



**HAM PETROLLE KİRLENMİŞ TOPRAKLARIN
TARIMSAL ATIKLAR KULLANILARAK
İYİLEŞTİRİLMESİ**

Omar ALAA KHALEEL AL-SHATHR

**2021
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ**

**Tez Danışmanı
Doç. Dr. Sakine UGURLU KARAAĞAÇ**

**HAM PETROLLE KİRLENMİŞ TOPRAKLARIN TARIMSAL
ATIKLAR KULLANILARAK İYİLEŞTİRİLMESİ**

Omar ALAA KHALEEL AL-SHATHR

**T.C.
Karabük Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında
Yüksek Lisans Tezi
Olarak Hazırlanmıştır**

**Tez Danışmanı
Doç. Dr. Sakine UGURLU KARAAĞAÇ**

**KARABÜK
Ağustos 2021**

Omar ALAA KHALEEL AL-SHATHR tarafından hazırlanan “ HAM PETROLLE KİRLENMİŞ TOPRAKLARIN TARIMSAL ATIKLAR KULLANILARAK İYİLEŞTİRİLMESİ ” başlıklı bu tezin Yüksek Lisans Tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

KABUL

Doç. Dr. Sakine UGURLU KARAAĞAÇ
Tez Danışmanı, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından Oy Birliği ile Metal Eğitimi Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir. 26/08/2021

<u>Ünvanı, Adı SOYADI (Kurumu)</u>	<u>İmzası</u>
Başkan : Prof. Dr. Savaş CANBULAT (KÜ)
Üye : Doç. Dr. Sakine UGURLU KARAAĞAÇ (KBÜ)
Üye : Dr. Öğr. Üyesi Songül KASKUN ERGANİ (KBÜ)

KBÜ Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulu, bu tez ile, Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Hasan SOLMAZ
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”

Omar ALAA KHALEEL AL-SHATHR

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

HAM PETROLLE KIRLENMİŞ TOPRAKLARIN TARIMSAL ATIKLAR KULLANILARAK İYİLEŞTİRİLMESİ

Omar ALAA KHALEEL AL-SHATHR

Karabük Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı:

Doç. Dr.Sakine UGURLU KARAAĞAÇ

Ağustos2021, 56 sayfa

Bu çalışma, çeşitli nedenlerle ham petrolle kirlenmiş toprakların tarımsal atıklar kullanılarak iyileştirilmesi amacıyla ele alınmıştır. Bu amaçla, toprakta ham petrol kirliliği laboratuvarında yapay olarak 10:1 oranında toprak ve ham petrol karıştırılarak oluşturulmuştur. Çalışmalarda ham petrol kirliliğinin giderilmesi amacıyla tarımsal atıklardan tavuk gübresi, pirinç kabuğu, ahır gübresi ve odun talaşı kullanılarak denemeler kurulmuştur. Denemelerin 0. Günü ve denemelerden 45 gün sonra ham petrol kirliliğinin göstergesi olan toplam petrol hidrokarbonlarının (TPH) % ayrışma miktarları ve bazı ağır metallerin (Zn, Cd ve Co) miktarı belirlenmiştir. Yapılan analizler sonucunda Toplam Petrol Hidrokarbonlarında (TPH) % ayrışma sağlayan tarımsal atıklar ve miktarları sırasıyla odun talaşı (30g), Tavuk Gübresi + Odun Talaşı (22,5 g +22,5g), tavuk gübresi (30g), ahır gübresi (30g) ve pirinç kabuğu (30g) olarak sıralanmaktadır. Ağır metallerdeki azalma en fazla çinko miktarında tespit edilmiştir.

Bu alışma ile tarımsal atıkların daha verimli bir şekilde kullanımları sağlanırken, diğer taraftan petrol hidrokarbonlarının parçalanmasında kullanılan fiziksel ve kimyasal yöntemler gibi pahalı uygulamalara alternatif olacak yöntemler araştırılmıştır. Aynı zamanda, ham petrolle kirlenerek tarımsal açıdan uygun olmayan toprakların tarıma elverişli hale getirilmesi hedeflenmiştir.

alışmalar, Karabük Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, evre Mühendisliği laboratuvarında yrtlmştir.

Anahtar Sözcükler : Ham petrol, toprak kirliliği, tarımsal atıkları, remediasyon, artım yöntemleri.

Bilim Kodu : 90321

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

BIOREMEDIATION OF CRUDE OIL CONTAMINATED SOILS

Sakine UGURLU KARAAĞAÇ

Karabük University

Institute of Graduate Programs

Department of Environmental Engineering

Thesis Advisor:

Assoc.Prof. Dr. Sakine UGURLU KARAAĞAÇ

August 2021, 56 pages

This study was undertaken with the aim of rehabilitating soils contaminated with crude oil by using agricultural wastes for various reasons. For this purpose, polluted soil was prepared on lab artificially mixing crude oil with ration 10:1. In this study, experiments were carried out using different chicken manure, rice husk, animal waste and sawdust from agricultural wastes in order to eliminate crude oil pollution in soil. The samples were analyzed on the 1st day and on the 45th day of the experiments, the percentage decomposition amounts of total petroleum hydrocarbons (TPH), which are indicators of crude oil pollution, and the amount of some heavy metals (Zn, Cd and Co) were tested. As a result of the analyzes made, agricultural wastes that provide decomposition percentage in Total Petroleum Hydrocarbons (TPH) and their amounts are sawdust (30g), Chicken Manure + Wood Sawdust (22.5 g +22.5g), chicken manure (30g), barn manure (30 g) and rice husk (30g). The change (decrease) in heavy metals was determined in the highest amount of zinc.

In this study, while providing a more efficient use of agricultural wastes, alternatives to commercial and expensive applications such as physical and chemical methods

used in the breakdown of petroleum hydrocarbons were investigated. Meanwhile, this study aimed to utilize different agricultural wastes in rehabilitating polluted soils with crude oil to be suitable for agriculture cultivation.

The study was carried out in the Environmental Engineering laboratory of Karabuk University Engineering Faculty.

Key Word : crude oil, soil pollution, agricultural waste, remediation methods, remediation methods.

Science Code : 90321

TEŞEKKÜR

Bu alıőmayı FYL-2020-2248 No'lu proje ile maddi olarak destekleyen, Karabük Üniversitesi, Proje Koordinasyon Birimine teşekkür ederim.

Bu tezalıőmasının planlanmasında, araőtırılmasında, yürütülmesinde ve oluşumunda ilgi ve desteğini esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, yönlendirme ve bilgilendirmeleriyle çalıőmamı bilimsel temeller ışığında őekillendiren sayın hocam Doç. Dr. Sakine UGURLU KARAAĞAÇ'a sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

Maddi ve manevi her türü yardımlarını esirgemedен bana destek olan sevgili aileme teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL.....	ii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiv
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ	1
1.1. PETROL HİDROKARBONLARININ DOĞASI VE BİLEŞİMİ.....	5
1.2. PETROL HİDROKARBONLARININ ÇEVREDEKİ AKİBETİ VE TAŞINMASI	5
1.3. PETROL HİDROKARBONLARININ TOKSİK ETKİLERİ	6
BÖLÜM 2	9
TOPRAK KİRLİLİK KAYNAKLARI.....	9
2.1. TOPRAĞIN KİRLENMESİ.....	9
2.2. TOPRAK KİRLİLİĞİ KAYNAKLARI.....	9
2.2.1. Organik Kirleticiler.....	10
2.2.2. Petrol Kirliliği.....	11
2.2.2.1. Petrol'ün Tarihi ve Gelişimi	11
2.2.2.2. Petrol Kimyası	12
2.3. KİRLENMİŞ TOPRAKLARIN ÖZELLİKLERİ	14
2.3.1. Fiziko Kimyasal Özellikleri.....	14
2.3.2. Biyolojik Özellikler	15
2.4. TOPRAK KİRLİLİĞİNİN ÇEVRESEL ETKİLERİ.....	16

	<u>Sayfa</u>
BÖLÜM 3	17
TOPRAKTAN PETROL GİDERİMİNDE KULLANILAN METODLAR.....	17
3.1. BİYOLOJİK İYİLEŞTİRME	17
3.1.1. Biyoremediasyon	17
3.1.2. Biyoattenüasyon	18
3.1.3. Biyostimülasyon	18
3.1.4. Bioaugmentation Biyobüyütme	19
3.1.5. Bioventing Biyo Havalandırma	19
3.1.6. Biosparging.....	19
3.1.7. Biyolojik Bulamaç	20
3.1.7.1. Başarılı Bir Biyoremediasyon İçin Bazı Değişiklikler Gerekir	20
3.2. FITOREMEDIASYON	22
3.3.1. Kimyasal Oksidasyon	24
3.3.2. Fenton Reaktifi	24
3.3.3. Ozon.....	25
3.3.4. Diğer Oksitleyiciler	26
3.4. ELEKTRO KİNETİK İYİLEŞTİRME	27
3.4.1. Elektro Kinetik İyileştirme için Avantajlar ve Sınırlamalar.....	27
BÖLÜM 4	28
MATERYAL VE METOT	28
4.1. MATERYAL.....	28
4.2. METOT	28
4.2.1. Toprak Hazırlığı.....	28
4.2.2. Toplam Hidrokarbon Analizleri	31
4.2.2.1. Ağır Metal Analizleri.....	31
BÖLÜM 5	32
SONUÇLAR VE TARTIŞMA	32
SONUÇ	41
KAYNAKLAR	42

ÖZGEÇMİŞ 56

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. Toprak kirliliği kaynakları	10
Şekil 3.1. Fitoremediasyon mekanizmaları	23
Şekil 4.1. Denemlerin yapıldığı silikat cam kavanozlar.	30
Şekil 5.1. Normal olasılık grafikleri (a), TPH için tahmin edilen ve gerçek giderim değerleri (b).	36
Şekil 5.2. TPH gideriminde kullanılan çeşitli faktörler için yüzey tepki grafikleri ...	37

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 5.1. Tavuk gübresi, pirinç kabuğu, ahır gübresi ve odun talaşından 30 gram alınarak toprak ve ham petrol karışımına ilave edilerek yapılan denemelerden 0. Gün ve 45. gün sonra belirlenen Toplam Petrol Hidrokarbon miktarları.	32
Çizelge 5.2. Farklı oranlarda karıştırılan Tavuk gübresi ve Odun talaşı ile yapılan denemelerden.	33
Çizelge 5.3. Farklı oranlarda karıştırılan Tavuk gübresi ve Odun talaşı ile yapılan denemelerden elde edilen verilere uygulanan istatistiksel analiz sonuçları.	35
Çizelge 5.4. Tavuk gübresi, pirinç kabuğu, ahır gübresi ve odun talaşından 30 gram alınarak toprak ve ham petrol karışımına ilave edilerek yapılan denemelerden 0. Gün ve 45. gün sonra belirlenen ağır metal miktarları.	39

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

TPH	: toplam petrol hidrokarbonlari
Zn	: çinko
Co	: kobalt
ABD	: Amerika Birleşik Devletleri
API	: American Petroleum Institute
BOİ	: biyokimyasal oksijen ihtiyaci
BTEX	: benzen, toluen, etilbenzen, ksilen
Cd	: kadmiyum
PAH	: poliaromatik hidrokarbon
RSM	: metodolojisi yanit yüzey

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Pek çok petrol ürünü modern toplumda önemli bir role sahiptir. Günümüzde kullanılan ham petrol ve petrol ürünlerinin miktarı ekolojik ve sağlık açısından önem taşıyan diğer kimyasallardan çok daha büyüktür. Benzin, dizel veya yağlayıcılar dahil petrol ürünleri kazalar, kontrollü dökülmeler yoluyla, endüstriyel, ticari veya özel faaliyetlerin istenmeyen yan ürünleri olarak çevreye salınabilir. İnsan sağlığını, su kaynaklarını, ekosistemleri ve diğer alıcıları etkileyen çok sayıda işletme ve çeşitli faaliyetler nedeniyle çevre kirliliği ortaya çıkabilir. Hidrokarbonlar tarafından kirletilen toprağın anlaşılması ve yönetilmesi için uygun bir risk değerlendirmesi gereklidir ve bu da uygun bir risk değerlendirme programı geliştirmemizi sağlar. Petrol sızıntıları çevre, ekonomi ve toplum üzerinde olumsuz etkilere neden olur [1-4].

Günümüzde toprağa ve kıyı şeridine petrol dökülmesine yönelik çoğu temizleme çabası, petrol kirleticilerinin giderilmesi için hızlı ve basit bir çözüm olabileceğinden bu konuda yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Bununla birlikte, bu yöntemlerle ilişkili birçok dezavantaj vardır. Örneğin, yağın yerini değiştirmek için yüksek basınçlı yıkamanın kullanılması mikrobiyal popülasyonları yok edebilir, bunlarda çevre kirliliğine yol açar. Petrol kaynaklı çevre kirliliğinde bozulmuş alanları kurtarmak için iyileştirme tekniklerinin kullanılması gerekir. Bu tekniklerin çoğu, kirliliğin büyüklüğü nedeniyle uygulanabilir değildir. Petrolle kirlenmiş toprak için farklı iyileştirme teknolojileri biyolojik, kimyasal, termal ve fizikokimyasal yöntemler olarak sınıflandırılabilir.

Toplumumuzun sürdürülebilir kalkınmasını sağlamak için çevreden kirleticileri ve atıkların bertarafı gerekmektedir [5]. Hidrokarbonla kirlenmiş topraklar, kirleticilerin hayvanlarda ve bitki dokularında birikmesi ile neslin ölümüne veya mutasyonuna

neden olabileceğinden, yerel ekosistemlere zarar vermektedir. Petrolün toksik bileşenleri, ekilebilir arazileri fakir topraklara dönüştürür ve toprak kirliliğine yol açar.

Petrol ve ürünlerinin artan küresel kullanımı, şiddetli toprak ve yeraltı suyu kirliliğine neden olmuştur [6]. Aslında, kirleticilerin çevre ve insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkileri çok çeşitlidir ve kirliliğin doğasına bağlıdır. Günümüz dünyasında, kentleşme, sanayileşme, nüfus artışı ve doğal kaynaklar üzerindeki baskı çevre sorunların doğasını ve boyutunu sürekli olarak değiştirmekte, yeni sorunlar meydana getirmekte ve bu sorunların giderilmesi için yeni ve daha uygun teknolojilerin geliştirilmesi için yeni talep oluşturmaktadır [7].

Hidrokarbonlar, dünyadaki en yaygın birincil enerji ve yakıt kaynakları olarak adlandırılır. Kazalarla arama ve dağıtım sırasındaki insan faaliyetleri genellikle kazara boşaltma veya dökülmeye neden olur. Bu nedenle hidrokarbon, toprak ve su için önemli bir kirleticidir [8]. Bakteriler, mantarlar, mikroalgler gibi mikroorganizmalar petrol hidrokarbonlarını parçalama potansiyeline sahiptir. Literatürde araştırmacıların hidrokarbon parçalanmasında farklı bakterilerin kullanıldığını tespit ettikleri bildirilmiştir [9]. Hidrokarbonların moleküler yapısı, mikrobiyal populasyon türleri ve kirleticilerin biyoyararlanımını artırmak için ideal çevresel koşullar, mikroorganizmaların kirleticileri parçalamada kullandığı değişkenler arasındadır [10]. Toksik ve tehlikeli maddelerin ortamdaki uzaklaştırılmasında biyoremediasyon teknolojisi kullanılmıştır. Biyoremediasyon, başlangıçtaki doğal ortamda daha fazla kirliliği eski haline getiren ve önleyen çevresel kirleticiler için bir teknolojidir [11].

Dizel yağlar, işletme, depolama ve nakliye kazalarının bir sonucu olarak yaygın bir çevre kirleticisini temsil eder. Kirlenmiş bir toprakta dizel yağların biyoremediasyonu, kirlenmiş araziye arıtmak için çevre açısından güvenli bir yaklaşım olarak görülmektedir. İyileştirme sürecinin etkinliği genellikle ekotoksikolojik etkiler dikkate alınmadan toplam petrol hidrokarbon (TPH) konsantrasyonunun azalmasıyla değerlendirilir [12]. Bununla birlikte, biyoremediasyon mikrobiyal bir işlemdir ve bu işlem için besinlerin yanı sıra diğer

sınırlayıcı faktörlerin de sağlanması gereklidir. Küçük gözenekler yoluyla havalandırmanın kolaylaştırılması, biyoremediasyonu artıran kümes hayvanı altlığı ve lif özü gibi organik atık maddelerin eklenmesiyle sağlanır. Biyoremediasyonla iyileştirmemantarlar, bakteriler ve bitkiler gibi toprak organizmaları tarafından hidrokarbon ve organik kirleticilerin parçalanmasını içermektedir. Kompleks veya basit kimyasal bileşikler, biyolojik ajanlar tarafından mutasyon yoluyla tehlikesiz formlara dönüştürülür. Petrol biyoremediasyonu, organik kirleticilerin ayrışmasını ve toprak organizmaları tarafından karbondioksit, su ve biyokütle gibi zararsız ürünlere dönüştürülmesini içerir [13].

Biyoremediasyon, mikroorganizmaların kullanımıyla petrole kirlenmiş alanların uygun maliyetle ve ekoloji ile dost bir şekilde işlenmesi olarak tanımlanmıştır [14]. Tek veya birçok mikroorganizma grubu, kirleticilerin bozunmasından sorumludur. Günümüzde, herhangi bir bölgede kirliliğin giderilmesinde yardımcı olan mikrofloranın varlığını doğrulamak için genellikle moleküler teknikler kullanılmaktadır. Ancak mikroorganizmalar tarafından bozunma, besinler, elektron alıcıları veya donörleri, pH ve sıcaklık gibi çeşitli fizyokimyasal ve ekolojik parametrelerden etkilenirler [15]. Ham petrole kirlenmiş toprağın iyileştirilmesi için, fiziksel ve kimyasal işlemler gibi diğer iyileştirici alternatifler arasında, biyoremediasyonun sağladığı avantajlar, maliyetinin düşük olması, çevre dostu olması ve proseslerin kullanım kolaylığı açısından önemlidir.

Çevre kirliliği günümüzün önemli bir konusudur. Hava, su ve toprak benzer şekilde kirlenmektedir. Toprak, çevre kirliliğinin en büyük yükünü taşımaktadır. Toprak verimliliğini korumak ve verimliliği artırmak için toprak kirliliğinin kontrol altına alınması gereklidir. Kirlilik, insan yaşamını, diğer yararlı canlı bitki ve hayvanların yaşamlarını, endüstriyel gelişmeyi, yaşam koşullarını ve kültürel varlıkları etkileyen hava, su ve toprağın fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerinde istenmeyen bir değişiklik olarak tanımlanabilir. Kirleticilerin çoğu çevreye genellikle kanalizasyon, atık, kazara deşarj yoluyla girer veya bunlar, faydalı bir ürün üretiminden kaynaklanan yan ürünler veya kalıntılar olabilir. Bu nedenle hava, su ve toprak gibi değerli doğal kaynaklarımız kirlenmektedir. Tarımın temeli topraktır. İnsan gıdası ve hayvan yemi olan tüm ürünler toprağa bağlıdır.

Tek tek hidrokarbon bileşenlerinin sayısı oldukça fazla olduğundan çevreye giren petrol hidrokarbon kaynaklarının sayısı da oldukça fazladır. Petrolün kasıtlı veya kontrolsüz olarak insan kaynaklı salınımı farklı yollardan olmaktadır. Bunlar petrol ve gaz arama ve üretim, nakliye ve depolama, tank sızıntılarından kaynaklanan hidrokarbonlu kirlleticiler, yükleme ve boşaltma sırasında kazara meydana gelen dökülmeler, balastlama ve balast boşaltma, bunker, petrol tankeri kazaları, petrokimya endüstrisi atık deşarjı, kaçak emisyonlar, eskimiş yer altı boru hatlarında patlama, savaş ve siyasi kriz, sabotaj ve doğal afetler şeklinde olabilir. Petrol kirliliği karasal ve deniz ortamlarında populasyon dinamiklerinin değişmesi, ekosistemdeki etkileşim ve doğal canlı topluluğunun yapısının bozulması yoluyla etkilenen çevredeki tüm yaşam biçimleri için doğrudan ve dolaylı olarak sağlık riski oluşturmaktadır [16-21].

Topraktaki petrol hidrokarbonları, toprak dokusunu sıkıştırma, yapısal durum, penetrasyon direnci, doymuş hidrolik iletkenlik gibi toprağın fiziksel özelliklerini ve mineral ve ağır metal konsantrasyonu içeriği gibi toprağın kimyasal özelliklerini etkileyebilir [22].

Kirliliğin birçok nedeni olabilir, ancak etkileri ve sonuçları aynıdır. İç ve derin deniz keşiflerinden gelen doğal petrol yataklarından kaynaklanan sızıntı, petrol hidrokarbon kirleticilerinin toprak ve deniz ortamlarına girmesinin ana yolları arasındadır [23,24]. Amerikan Çevre Koruma Ajansı (EPA) toksik salınım envanter raporu (2005), ham petrol endüstrisinin petrol hidrokarbon kirleticilerini çevreye salan başlıca kaynaklar arasında olduğunu belirtmiştir. İnsan hataları ve denizde meydana gelen petrol tankeri olaylarından kaynaklanan salımlardan, küresel olarak yılda yaklaşık 1,7–8,8 milyon metrik ton petrol hidrokarbonunun deniz ortamına salındığı tahmin edilmektedir [25,26]. ABD Ulusal Bilim Akademisi (NRC) 2002 Ulusal Araştırma Konseyi, yılda 8,4 milyon tonun okyanus sularına karıştığını bildirirken, toplam girdiye katkıda bulunan ana kaynaklar şu şekilde kaydedildi: doğal sızıntılar % 46, kara kaynaklı kaynaklar % 37, kaza sonucu dökülmeler % 12 ve petrol çıkarma % 3 olarak kaydedilmiştir. Petrol tankeri dökülme istatistikleri (2016), 1970-2016 yılları arasında deniz ortamında 6 milyon metrik ton petrol

hidrokarbonunun kaybolduğunu, doğal petrol yağı kaçağının ise yılda 600.000 metrik ton olarak kaydedildiğini bildirmiştir [27].

Okyanus sularındaki toplam girdinin toplam sayısına rağmen, büyük kaza sonucu petrol tankeri dökülmeleri hala düzenli aralıklarla meydana gelmektedir. Dünya çapında okyanus sularına döküntüler, her yıl kaybedilen tüm petrol sızıntısının yaklaşık yüzde 10-15'ini oluşturmaktadır [28].

1.1. PETROL HİDROKARBONLARININ DOĞASI VE BİLEşİMİ

Çeşitli hidrokarbonların basitten karmaşığa karışımını içeren, genellikle fosil yakıt olarak bilinen petrol ham petrol alifatik doymuş bileşikler veya parafinler formundaki düz ve dallı zincirli alkanlar dahil bileşikler, sikloalkanlar, doymamış alkenler, alkinler; polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH'lar) gibi aromatikler naftalen olarak, benzen, toluen, etilbenzen, ksilen (BTEX) gibi monoaromatik; fenoller dahil asfaltenler, yağ asitleri, ketonlar, esterler, porfirinler; piridinler, kinolinler, kardaksoller, sülfonatlar, amidler dahil reçinelerdir [29-32]. Petrol yağının hidrokarbon olmayan bileşenleri sülfidler gibi kükürt bileşiklerinden oluşur. Tioller, siklik sülfidler, disülfidler, dibenzotiofen, benzotiofen ve naftobenzotiofen; oksijen bileşikleri alkoller, karboksilik asitler, esterler, eterler, ketonlar ve furanlar; ve nitrojen bileşikleri arasında pirol, piridin, indol, benzo (a) karbazol, karbazol, benzo (f) kinolon, nitriller, indolin ve kinolin içermektedir [33]. Ayrıca bazı metaller bulunabilir ve bu hetero-bileşikler çoğunlukla petrol hidrokarbonlarının uçucu olmayan bileşeninde bulunur [34, 35].

1.2. PETROL HİDROKARBONLARININ ÇEVREDEKİ AKİBETİ VE TAşINMASI

Petrol hidrokarbonları çevreye girdiğinde bileşenler çeşitli işlemlerden geçer. Mikroorganizmalar ve metabolik yollarla etkileşim yoluyla abiyotik süreçler, kimyasal ve biyolojik değişiklikler toplu olarak ayrışma olarak bilinir [36] [37]. Atmosferik koşullar altında çeşitli petrol hidrokarbon bileşenlerinin ayrışma seviyesi büyük ölçüde aşağıdakilere bağlıdır: Hidrokarbonların doğası, bileşimi ve

fiziksel ve kimyasal özellikleri. Ayırışma süreci şunları içermektedir: toprak partiküllerine ve organik maddelere adsorpsiyon, atmosferde buharlaşma ve suda çözünme [38- 40].

Alifatik hidrokarbonlar uçucu olma eğilimindedir. Moleküler yapısından dolayı aromatik hidrokarbonlardır. Eğer buharlaşma ana ayırışma süreci ise, daha düşük moleküler ağırlıklı alifatik hidrokarbonların kaybı, kirlenmiş bölgede hava kirliliğine neden olan başlıca hava kirleticileri olabilecek petrol hidrokarbonundaki en baskın değişiklik olacaktır. Karasal ortamda, petrol hidrokarbonları, doymamış petrolün içinden yeraltı sularına ulaşana kadar dikey olarak aşağıya doğru nüfuz eder ve yanlamasına veya yanal olarak yayılır [41]. Pek çok petrol hidrokarbonunun organik maddeye afinitesi yüksektir ve hidrofobikliklerinden dolayı organik maddelere kolayca adsorbe olabilir ve toprağa ve tortuya yapışabilir [42].

1.3. PETROL HİDROKARBONLARININ TOKSİK ETKİLERİ

Bileşik fraksiyonlarının kimyasal yapısı, bileşimi ve nitelikleri, maruz kalma yolu, maruz kalma miktarı ve maruz kalma süresi, tümü petrol hidrokarbonlarının ne kadar zehirli ve ölümcül olduğunu etkiler. Kirleticiler, hemotoksisite (kırmızı kan hücrelerinin yok edilmesi), kanserojenlik (kansere neden olma yeteneği veya eğilimi), genotoksisite (DNA hasarına neden olma yeteneği), mutajenite (kanser oluşturma kapasitesi) teratojenisite (embriyo veya fetüsün malformasyonunun indüklenmesi), sitotoksisite (hücreler için toksik olma yeteneği), nörotoksisite (beyine ve sinir sistemine zarar), immünotoksisite (bağışıklık sistemini baskılama kapasitesi), nefrotoksisite (böbrek hasarı), hepatotoksisite (karaciğere zarar verme yeteneği), kardiyotoksisite (kalp kaslarına zarar verme kapasitesi) ve oküler toksisite (göz bozukluklarına neden olma yeteneği) dahil olmak üzere insanlarda ve hayvanlarda çeşitli toksikolojik sağlık sorunlarına neden olabilir [43-51]. Ayrıca, bitkiler üzerinde su ve mineral tuz alımını engellediğinden veya azalttığından büyüme engelleyici etkileri vardır. Bu da bitkinin metabolik süreçlerinin bozulmasına, klorofil ve besin eksikliğine neden olur. Bunun sonucunda bitkilerde zararlılara ve hastalıklara karşı direncinde düşüş ve büyümesinde yavaşlama görülür. Bitkilerde klorozlu ve nekrozlu deforme olmuş kökler, yapraklar ve çiçekler ve

bodur büyüme, deforme olmuş kökler, yapraklar ve klorozlu ve nekrozlu çiçekler oluşur [52-57].

Son yıllarda yapılan birçok çalışma, endüstriyel faaliyetlerden kaynaklanan farklı kirleticilerle kirlenmiş ortamların analizini içermektedir. En çok çalışılan kirleticiler arasında pestisitler, klorofenoller ve ağır metaller ve petrol kirliliği yer almaktadır [58-62]. Petrol hem evsel hem de endüstriyel faaliyetlerde kullanılan ana ürünler olduğundan, teknolojik gelişme ve sermaye birikimine bağlı olarak dünya ticaretinde genişleme ve petrol ve türevlerine bağımlılık meydana gelmiştir [63-64]. Petrol, alifatik, aromatik ve heterosiklik hidrokarbonların karmaşık bir karışımından oluşur [65], biyojeokimyasal süreçlerle oluşur ve toprak altında değişen derinliklerde bulunur. Kaynağına bağlı olarak, bileşenlerinin çoğu (%60'dan %90'a kadar) biyolojik olarak parçalanabilir olarak sınıflandırılır ve küçük bir kısmı (%10'dan %40'a kadar) biyolojik olarak parçalanamaz, bu da çevreden kaybolmayı geciktirir. Petrolün çevreye atılmasıyla ilgili yaygın sorunlar, hidrokarbonların yeraltı yataklarında, dağıtım borularında veya rafinaj süreçlerinde taşınması, yönetimi veya depolanması sırasında kazara dökülmelerini içerir [66, 67]. Bu rafinerilerin çevresinde ve ulaşım tesislerinin yakınında, petrol üretim zincirini yönetme konusunda bir sorun oluşturmaktadır [68-70]. Petrol sızıntıları yeraltı sularına ulaşınca kadar, toprağın gözeneklerini doldurmakta ve toprak parçacıkları tarafından hızla emilerek, yerçekimi kuvvetiyle dikey olarak hareket ederek, toprağın kimyasal, fiziksel ve biyolojik bileşimini değiştirdiği bildirilmektedir. Oksijen, petrol hidrokarbonlarının bozunmasını uyaran bir elektron alıcı molekül olduğundan, oksijenin mevcudiyetinde bir başlangıç modifikasyonu meydana gelir [71]. Oksijeni azaltılmış veya oksijensiz koşullarda, kirlenmiş toprakta bulunan aerobik mikroorganizmaların metabolizmaları kısmen kesintiye uğrar, bu da mikrobiyal aktiviteye doğrudan müdahale eder, böylece ekosistemleri etkiler ve toksik özelliklerinden dolayı olumsuz etkilere neden olur [72]. Farklı ekosistemler üzerindeki olumsuz etkiler, esas olarak habitat kaybına ve biyolojik çeşitlilik üzerindeki olumsuz sonuçları yansıtan, değişen biyotik ve abiyotik koşulların bozulmasına neden olur [73]. En yaygın etkiler, çevrede petrolün varlığı ile ilgili olarak ısı, oksijen yetmezliği, oksidatif ve ozmotik stresler gibi abiyotik stresler yer alır [74]. Toprağın kimyasal bileşimindeki değişimin ve düşük besin mevcudiyetinin

bir sonucu olarak toprak mikrobiyal bileşimindeki değişiklikler ve aktivitenin engellendiği de bildirilmiştir [75,76]. Bitkilerde olumsuz etkiler büyüme ve gelişme aşamalarında yani tohum çimlenmesinden üremeye kadar olan evrelerde ortaya çıkar. Toprakta petrolün varlığı, büyümeyi azaltan ve yaprak deformasyonuna ve doku nekrozuna neden olan oksidatif stresi indükler, ayrıca oksijene reaktif türlerin metabolik yollarının sinyalizasyonunda ve patojenlere karşı savunma ile ilgili tepkilerde bozulmalara neden olur [73]. Hayvanlar, yaşam ortamlarına zarar verilmesi nedeniyle de zarar görmektedir. Bu durum kanser ve diğer hastalıkların gelişmesine ve besin zincirindeki dengesizliklere yol açabilmektedir. Besin zincirinde biyokimyasal ve fizyolojik süreçleri bozacak düzeyde üreme kapasitesi ve biyobirikim yetersizliği de rapor edilmektedir. Bu çevresel dengesizliklerin toplamı petrol kirliliğinin yüksek toksisiteye ve kanserojen, mutajenik ve teratojenik potansiyele sahip olduğundan, doğrudan veya dolaylı olarak insan sağlığına zarar vermektedir [77]. Petrol kirliliğinin insanlara birçok zararı vardır ve bu zararlardan belki de en önemlisi sinir sistemini zayıflatması ve gözlerin mukoza zarının tahriş olmasıdır [78-80].

Petrol kirliliği sonucu oluşan yukarıda sayılan olumsuzluklardan kurtulmak, toprak verimliliğinin korunması, ekolojik dengenin korunmasını sağlamak, petrolün toprağa verdiği zararı azaltmak, toprağın içerdigi en önemli elementlerin ve ağır minerallerin korunması kirlenmiş toprakların çeşitli yöntemlerle temizlenmesi gerekmektedir. Bunlar yöntemler içerisinde bazı özelliklerinden dolayıbiyolojik yöntemler uygun yöntemlerden biridir. Ucuz ve kullanımı kolaydır .Diğer yöntemlere göre uzun vadede çevreye verdiği zararlar az olduğu için çevre dostu yöntemlerden biri olarak kabul edilir. Bazıları bir çeşit gübre olarak kullanılabilir ve sonuçta toprağın en önemli elementlerini korur ve arttırlar.

BÖLÜM 2

TOPRAK KİRLİLİK KAYNAKLARI

2.1. TOPRAĞIN KİRLENMESİ

Yeryüzünün kayalık yüzeyini kaplayan organik ve inorganik elementlerin ince tabaka halinde kaplaması toprak olarak bilinir. Ayrışmış bitki ve hayvan kalıntılarından oluşan organik kısım, üst toprağın en karanlık tabakasında yoğunlaşmıştır. Anakayanın fiziksel ve kimyasal ayrışması, binlerce yıl boyunca kaya parçalarından oluşan inorganik kısmı oluşturmuştur [81]. Toprak kirliliği, bitki gelişimi ve hayvan sağlığı üzerinde olumsuz etkisi olan kalıcı toksik maddeler, kimyasallar, tuzlar, radyoaktif elementler veya hastalığa neden olan maddelerin toprakta birikmesi olarak tanımlanmaktadır[82] [83]. Toprak kirliliğine neden olan en yaygın kimyasallar petrol hidrokarbonları, ağır metaller, tarım ilaçları ve çözücüler olarak sıralanmaktadır. Toprak kirliliği çeşitli şekillerde ortaya çıkabilir. Bunlardan bazıları aşağıda verilmiştir:

- Çöplüklerdensızan sızıntı suları.
- Endüstriyel atıkların toprağa deşarjı.
- Kirlenmiş suyun toprağa sızması.
- Yeraltı depolama tanklarının delinmesi.
- Pestisit, herbisit veya gübrenin aşırı uygulanması.
- Katı atıkların sızıntıları.
- Petrol arama faaliyetleri, petrolün işletilmesi ve kazalar.

2.2. TOPRAK KİRLİLİĞİ KAYNAKLARI

Toprağı kirleten kaynaklar iki yönlüdür: Tarımsal kaynaklar ve tarım dışı kaynaklar. Tarımsal kaynaklar: Toprak kirliliği, tarım ve hayvancılık dahil olmak üzere farklı

Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar (PAH'ler)

Polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH'ler) her yerde bulunan kirleticilerdir. 100 den fazla farklı PAH bileşiği vardır. PAH'lar çoğunlukla organik maddelerin eksik yanması ile oluşur ve ilaçlarda ve boya, plastik ve pestisit üretiminde kullanılan birkaç PAH dışında nadiren endüstriyel kullanımdadır [84]. Kanserojen ve mutajenik potansiyelleri nedeniyle organizmalar için oldukça toksiktirler. Düşük suda çözünürlükleri ve hidrofobiklikleri nedeniyle, yüksek moleküler ağırlıklı PAH'ların bozunmasının özellikle yavaş olduğu sedimanlarda adsorbe olma ve birikme eğilimindedirler [85]. On altı ayrı PAH bileşiği, Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı tarafından öncelikli kirleticiler olarak sınıflandırılmıştır.

2.2.2. Petrol Kirliliği

2.2.2.1. Petrol'ün Tarihi ve Gelişimi

Petrolden ilk yararlananların Sümerler, Asurlular ve Babilliler olduğu düşünülmektedir. Askeri amaçlar için Araplar yanıcı bir madde olarak damıtılmış petrol kullanmışlardır. Petrol, 12. yüzyılda İspanya'nın Arap egemenliğinden sonra Avrupa'da aydınlatma için kullanılmıştır. İspanyol kaşifler, Küba, Meksika, Bolivya ve Peru'nun yerlilerinin petrolü ilaç olarak kullandıkları söylemişlerdir. Benzin, sanayi devriminden bu yana ucuz ve bol bir enerji kaynağı ve yağlayıcı olarak odun, turba ve kömürün yerini almıştır. 1859'da Pennsylvania, Titusville'de ilk gaz kuyusu açıldı. Petrol işi bir süre sonra birkaç ülkede büyüdü [86]. Yirminci yüzyılın başından beri, bilim adamları hidrokarbonların ve dolayısıyla petrol ve gazın yeraltında nasıl oluştuğunu araştırmışlar ve petrolün nasıl oluştuğuna dair çeşitli hipotezler ortaya atılmıştır. En önemlisi, tüm hidrokarbonların, ölen hayvanların atıkları denizler ve göller gibi durgun habitatların dibinde biriktiğinde ortaya çıktığını göstermektedir. Denizlerde, göllerde veya akarsularda boğulan bitki ve hayvan atıkları dibe çöker ve akarsuların bu ekosistemlere sunduğu kum, kil ve mineral parçacıkları ile yığılır. Dünyanın bilimsel katmanları milyonlarca yıl içinde değiştiğiçe, bu ham maddenin yerini karmaşık bir karbon-hidrojen karışımı aldı. Bu

karışım sıvı yağ ve gaz halinde doğal gaz üretir. Yakındaki kayalara sızarak açık havaya ulaşan petrol sızıntıları, milyonlarca yıl boyunca yerkabuğunda meydana gelen depremler sonucunda petrolün doğduğu deniz kayalarından kaçmasına neden olmuştur. Ancak, geçirimsiz sert kayalarla temas ettiğinde alttaki katmanlara sızarak stabilize olmuş ve yoğunluk sırasına göre yayılarak sünger gibi gözenekli kayalarda petrol birikintilerinin oluşmasına neden olmuştur [87].

Organik maddenin petrole dönüşümü zor bir süreçtir. Organik maddeleri değiştirerek biyolojik aktivite petrol oluşumunu başlatır. Su canlıları öldüğünde, çoğu ya diğer deniz canlılarına besin olur ya da bakterilerin yaşamaya devam ettiği dibe düşer. Alttaki su oksijen açısından zenginse, organik bileşikler oksitlenir ve suyla karbondioksit'e dönüştürülür. Oksitlenmeyen ve üzeri tortullarla kaplı organik bileşikler okyanusun dibine ulaşır ve gömülmeye başlar. Yükselen basınç ve sıcaklığın etkisi altında gömülü organik madde üç ana aşamadan geçer:

- Diyajenez
- Katajenez
- Metajenez

Boyutları mikroskobikten insan gözüyle görülebilene kadar değişen organik atıklar, bitkisel ve hayvansal kökenli malzemeleri oluşturmaktadır. Süreç, farklı bakteri türleri bu kirleticileri oksijenli ve oksijensiz ortamlarda mikrobiyal olarak bozduğunda başlar. Milyonlarca yıl süren bu çökme ve yığılma olayı sonucunda tüm tortul malzemenin kalınlığı artar. Ancak tortuların kalınlığı arttıkça tabana uyguladıkları ağırlık da artar. Çöken ve altta kalan kaya bileşenleri, sürekli artan üst ağırlığın etkisi ile sıkılmaya ve birbirine yapışmaya başlar. Organik atıklar da, yeraltı ısı, radyoaktif element radyasyonu, bakteri etkisi ve aşırı basınç gibi faktörlerin bir sonucu olarak kimyasal bozunmaya ve moleküler değişime uğradıkları çok küçük boşluklarda ve sıkıştırılmış katı partiküller arasında gözenek adı verilen çatlaklarda su ile tutulurlar. Engler'in Teorisine göre, bu bozulma yüzbinlerce yıl veya milyonlarca yıl sürer [88].

2.2.2.2. Petrol Kimyası

Petrol, küresel enerji ve hammadde kullanımı açısından son derece önemlidir. Ham petrol fraksiyonları öncelikle enerji sektöründe ve kimya endüstrisinde ana hammadde ve ara malzeme olarak kullanılmaktadır. Petrol fraksiyonlarının yapısını anlamak, verimsiz kullanımlarını, kaynak tüketimini ve kirliliği azaltmaya yardımcı olur. Petrol türü tamamen karbon ve hidrokarbonlardan oluşur, ancak bu iki element birleşerek çok çeşitli karmaşık yapılar oluşturur [86].

Çoğu ham petrol, bitmiş üründen çıkarılan tuz da içerir. Petrol, meydana geldiği organik formlar ile deniz suyu arasındaki bağlantı nedeniyle, deniz suyunda bulunan metal elementlerin çoğu dahil olmak üzere birçok metal elementi içerir. Vanadyum ve nikel en bol bulunan elementlerdir. Petroldeki asfalten miktarı (5-40g/ton) arttıkça, içindeki vanadyum ve nikel miktarının da (5-40g/ton) arttığı iyi bilinmektedir.

Ayrıca ham petrolde Fe, Co, Cr, Hg, As ve Sb gibi elementlerin kompleksleri bulunmuştur. Ham petrolde bu elementler organometalik bileşikler, asidik reçine tuzları, karışık kompleksler veya koloidal inorganik tuzlar (NaCl ve silikatlarda olduğu gibi) olarak bulunabilir [89]. Petrolün renk, özgül ağırlık ve akışkanlık gibi fiziksel nitelikleri, çeşitli kaynaklardan elde edilen kimyasal yapıya bağlı olarak büyük ölçüde dalgalanır. Petrol su ile karışmaz ve ondan daha hafif olduğu için üstüne çıkar. Ham petroler özgül ağırlık ve akışkanlıklarına göre bitümlü (katranlı) kumlar, ağır, orta ve hafif yağlar olarak sınıflandırılır. Bitümlü kumlardaki yağ akışkan değildir, bu nedenle kuyulardan dışarı akmaz. Amerikan Petrol Birliği tarafından geliştirilen uluslararası ham petrol yoğunluk ölçeği olan API ölçeği, saf suyun yoğunluğunu on olarak kabul etmektedir. Sıvı sudan hafif hale geldikçe bu sayı artar.

API yoğunluğu 20'den az olan yağlar ağır olarak kabul edilir, API yoğunluğu 20-25 olan yağlar orta olarak kabul edilir ve API yoğunluğu 25'ten fazla olan yağlar hafif olarak kabul edilir. Petrol kaynaklarından çıkarılan ham petrolde binlerce farklı hidrokarbon türü bulunabilir. En hafif bileşen, C_xH_y genel formülüne sahip metan (CH_4) gazıdır. Doğal gaz esas olarak metandan oluşur.

PIONA, hidrokarbonları beş kategoriye ayırır:

- Parafin, kullanılan bir mum türüdür (n-alkan)
- parafin izomeri
- Olefin
- Naften (sikloalkan)
- Aromatik

Petroldeki bileşenlerin toplu dağılımı aşağıdadır:

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

Ağır yağlarda karbon, nitrojen, kükürt ve oksijenin tümü artar, ancak hidrojen azalır. Tipik sıcaklık ve basınç ayarları altında, karbon molekülleri, moleküldeki karbon atomlarının miktarına ve konfigürasyonuna bağlı olarak gaz, sıvı ve katı fazlarda bulunur. Dört karbon atomu içeren gazlar, dört ila yirmi karbon atomu içeren sıvılar ve yirmiden fazla karbon atomu içeren katılar. Hidrokarbonlar, ham petrolün yaklaşık yüzde 55-98'ini oluşturur ve daha sonra çeşitli petrol ürünleri üretmek için parçalanır ve damıtılır. Karbon atomunun, onu diğer karbon atomlarına veya diğer elementlere bağlamak için kullanılabilen dört bağı vardır.[89].

2.3. KİRLENMİŞ TOPRAKLARIN ÖZELLİKLERİ

2.3.1. Fiziko Kimyasal Özellikleri

Toprak, çok çeşitli zararlı kirleticiler için ana havuzdur ve bu kirleticiler fiziksel, kimyasal ve toprağın biyolojik özellikleri. Ham petrol en önemli kolayca dağılılabilen ve emilebilen polisiklik aromatik hidrokarbonlar PAH kaynağı toprak parçacıklarının

içinde. Toprak, farklı kirleticilere karşı son derece hassastır ve davranışı farklı çevresel koşullar altında değişir. Toprağın özellikleri, karada meydana gelen farklı faaliyetlerden ve farklı kirletici türlerinden, ham petrolün kazara dökülmesinden ve sızıntısından vb. etkilenir. Daha uzun süreli kirlilik, zeminlerin biyolojik özelliklerini (biyokütle ve enzim aktivitesi) olduğu kadar geçirgenlik, hidrolik iletkenlik, mukavemet parametreleri, konsolidasyon, sıkıştırma ve kesme mukavemeti gibi jeoteknik özellikleri de etkileyebilir. Mikroplar, tehlikeli kirletici maddeleri parçalama yeteneğine sahip olduklarından, iyileştirme ve toprağın kendi kendini temizleme süreçlerinde yer alırlar. PAH'lar mikroplar için bile toksiktir ve kirlenmiş toprak, toprağın mikrobiyal aktivitesindeki azalma nedeniyle daha düşük kendi kendini arıtma kapasitesine sahiptir [90]. PAH'ın etkilerinin derecesi, toprak örneğinin bazı önemli parametreleri tarafından düzenlenir. Toprak parçacıklarının tane boyutu, organik karbon ile ilişkili ve bir dereceye kadar toprağın pH'ı. Bir dizi çalışma, PAH'ların bağlanması için tercih olarak daha ince tane boyutu, yani silt ve kil üzerinde gerçekleştiğini doğrulamıştır [91]. Kil parçacıkları daha fazla yüzey alanı ve sonuç olarak daha fazla bağlanma yeri PAH'ların toprağın daha ince kısımlarına sıkıca adsorpsiyonunda. İnce partiküller ayrıca daha az gözeneklilik ve dolayısıyla adsorbe edilen kirleticilerin zaman içinde daha az hareketi ile sonuçlanır, bu da kalıcı toksisite ve uzun vadeli etkiler ile sonuçlanır [92].

2.3.2. Biyolojik Özellikler

Biyolojik aktiviteler, yani toprağın mikrobiyal biyokütlesi ve enzimatik aktiviteleri, çevresel baskıya/parametrelere karşı oldukça hassastır [93]. Toprak kirliliği, toprağın mikrobiyal topluluğu/popülasyonu ve mikrobiyal aktivite/enzimatik aktivitelerini etkileyebilir. Petrol hidrokarbon (PAH'ler) kontaminasyonunun toprak mikroorganizmaları ve metabolik aktiviteler üzerindeki olumsuz etkisini araştırmak için kontrollü ortamlarda çeşitli deneyler yapılmıştır. Yüksek konsantrasyonda organik kirleticilerin mevcudiyeti nedeniyle mikrobiyal aktivite engellenebilir.

Ham petrol ile toprak kirlenmesi, toprak gözeneklerini tıkayarak toprakta anaerobic koşullar geliştirebilir ve bunun sonucunda toprağın mikrobiyal toplulukları üzerinde etkileri olabilir [94]. Toprağın petrol hidrokarbonu ile uzun süreli kirlenmesi ve

toplam petrol hidrokarbonlarının yüksek konsantrasyonunda, yüksek moleküler ağırlıklı hidrokarbonların neden olduğu toksisite nedeniyle mikrobiyal biyokütle ve toprak enzim aktivitesinde azalma olur, yani, PAH'lar (toprak enzimleri - dehidrojenaz ve üreaz), düşük petrol hidrokarbon konsantrasyonunda, mikrobiyal biyokütle ve enzimler üzerinde hiçbir etkisi yoktur [95, 96].

2.4. TOPRAK KİRLİLİĞİNİN ÇEVRESEL ETKİLERİ

Toprak kirliliğinin etkileri farklı şekillerde görülebilmektedir. Bunların başlıcaları tarımsal alanda; azaltılmış azaltılmış toprak verimliliği, azaltılmış nitrojen fiksasyonu, artan toprak ve besin kaybı, silt birikmesi, ürün veriminde azalma, toprak faunası ve florasındaki dengesizlik gibi etkilerle kendini göstermektedir.

Sanayi alanında; yeraltı sularına giren tehlikeli kimyasallar, ekolojik dengesizlik, kirletici gazların salınımı, sağlık sorunlarına neden olan radyoaktif ışınların salınması, artan tuzluluk ve azaltılmış bitki örtüsü olarak görülmektedir. Kentsel alanda; kanalizasyonların tıkanması, işyeri ve evlerin su altında kalması, halk sağlığı sorunları, içme suyu kaynaklarının kirlenmesi, kötü koku ve gaz salınımı olarak kendini göstermektedir.

Çevre açısından ele alındığında; toprak bitki yetiştirmek için kullanılamaz hale gelir. Bitki yetiştirmek için kirlenmiş toprak kullanıldığında, araziden genellikle daha düşük verim elde edilmektedir. Kirleticiler toprağın yapısını ve içinde yaşayan mikroorganizma türlerini değiştirecektir. Böylece toprak kirliliğinin tüm ekosistemleri değiştirmesi mümkündür [83].

BÖLÜM 3

TOPRAKTAN PETROL GİDERİMİNDE KULLANILAN METODLAR

3.1. BİYOLOJİK İYİLEŞTİRME

3.1.1. Biyoremediasyon

Bu metot, topraktaki kirleticilerin giderimi ve temizliği için kolay, çevre dostu, sürdürülebilir ve uygunmaliyetli bir yöntemdir. Bakteriler, mantarlar ve maya gibi hidrokarbonu parçalayan mikroorganizmalarla petrol hidrokarbon kirleticilerinin doğal bozunmasını içerir. Mikroorganizmalar tarafından besin kaynağı ve biyolojik aktiviteleri için sınırlayıcı faktörlerin optimizasyonu ile aerobik koşullar altında oksidasyon yoluyla topraktaki kirleticileri karbon (IV) oksit ve su gibi toksik olmayan veya daha basit bileşiklere giderir ve nötralize eder [97-101]. İyileştirme sürecinin etkinliğini etkili bir şekilde etkileyebilecek tüm sınırlayıcı parametreleri değerlendirmek önemlidir. Alifatik hidrokarbonlar mikroorganizmalar tarafından daha kolay parçalanırken, uzun zincirli ve dallı hidrokarbonlar veya siklik zincirli hidrokarbonlar biyoremediasyona karşıdahadirençlidir [138].

Hidrokarbonu parçalayan mikroorganizmalar, enerji, büyüme ve üreme kaynağı olarak karbon bileşiğini kullanır. Petrol hidrokarbon bozunması için seçilmiş mikroorganizmaların kullanıldığı biyoremediasyon, araştırmacıların ilgisini artırmaktadır. En yaygın olarak izole edilen petrol hidrokarbonu parçalayan bakterilerin bazıları, petrol hidrokarbonunu verimli bir şekilde daha basit bileşiklere indirgeyen pseudomonas cinsine aittir [101,103]. Ek olarak, Penicillium, Fusarium ve Rhizopus türleri gibi mantar türleri izole edilmiş ve petrol hidrokarbonla kirlenmiş toprak ve tortuların biyolojik olarak iyileştirilmesinde kullanılmıştır [104, 105]. Bununla birlikte, petrol hidrokarbonunun biyoremediasyonu 1940'tan beri

kullanılmaktadır, ancak 1980'de Exxon Valdez sızıntısından sonra popülerlik kazanmıştır [106].

3.1.2. Biyoattenüasyon

Bu, kirleticinin kütlesini, hacmini, konsantrasyonunu ve toksisitesini uzaklaştırmak, dönüştürmek, nötralize etmek ve azaltmak için çeşitli fiziksel ve biyokimyasal süreçleri içeren doğal olarak meydana gelen süreçlerin kullanılmasıdır. Proses, bir kaynaktan gelen kirleticiyi yönetmek için adveksiyon, dispersiyon, sorpsiyon, çözünme, uçuculaştırma, kimyasal dönüşüm, abiyotik ve biyolojik dönüşüm, stabilizasyon ve biyolojik bozunma yoluyla gerçekleşir [107-108]. Biyo zayıflatma, diğer iyileştirme yöntemlerinin uygulanamadığı, düşük konsantrasyonlu kirleticilere sahip kontamine alanlar için geçerlidir.

3.1.3. Biyostimülasyon

Bu, iyileştirme faaliyetleri için kirlenmiş topraktaki mikroorganizmaların mikrobiyal büyümesini ve enzimatik aktivitelerini geliştirmek ve desteklemek için herhangi bir uyarıcı materyal, hacim arttırıcı ajan, besin maddesi değişiklikleri, biyo-yüzey aktif maddeler, biyopolimerler ve yavaş salınan gübrelerin bir ilavesidir [109-111]. Biyostimülasyon, kirlenmiş toprakta çoğunlukla düşük konsantrasyonlarda bulunan nitrojen, fosfor, potasyum, karbon ve oksijen gibi çeşitli sınırlayıcı parametreler, mikrobeyinler ve elektron alıcılarının eklenmesi veya optimizasyonu ile elde edilir ve mikrobiyal performansı düşürür veya kısıtlar. Biyostimülasyon gereksinimleri arasında doğru mikroorganizmaların varlığı, hedef mikroorganizmaları uyarma yeteneği, besinleri verme yeteneği, dengeli büyüme için C:N:P-30:5:1 yer alır [111]. Petrol hidrokarbonla kirlenmiş toprağın biyolojik bozunmasını 18 aylık bir süre boyunca %99.9'luk bir giderme verimi elde etmek için bakteri konsorsiyumu ve besin karışımı kullanılarak araştırılmıştır [112,113].

3.1.4. Bioaugmentation Biyobüyütme

Bu, bozunmayı artırmak veya bozunma oranını artırmak için kirletici maddeleri bozduğu kanıtlanmış ve uyarlanmış spesifik katabolik aktiviteye sahip eksojen mikrobiyal kültürlerin, otokton mikrobiyal toplulukların veya genetik olarak tasarlanmış mikropların eklenmesini içerir [114-118]. Hindistan, Gujarat'taki ONGC sahasının petrolle kirlenmiş sahasında, petrol hidrokarbon kirleticilerinin bozunması için altı bakteri izolatu içeren hidrokarbon kullanan bakteri konsorsiyumunu kullanarak yerinde biyo-büyütme göstermiş ve 75 günlük bir süre boyunca %83.7'lik bir temizleme verimliliği elde edilmiştir [119]. Ayrıca petrol hidrokarbonları ile kirlenmiş killi toprağı parçalamak için petrol hidrokarbonu ile kirlenmiş bir topraktan mantarları kullanarak biyo-büyütme ve 60 günlük sürenin ardından %79.7'lik giderim verimi elde edilmiştir [120].

3.1.5. Bioventing Biyo Havalandırma

Bu, yerinde bozulmayı artırmak ve atmosferdeki uçucu kirleticileri en aza indirmek için kirlenmiş toprağı hava (oksijen) enjeksiyonudur [121-122]. Toprağı hava eklenmesi, yerli mikroorganizmaların büyümesi için aerobik durumu uyarır ve artırır ve kirleticilerin katabolik aktivitesini artırır. Petrol hidrokarbonla kirlenmiş toprağın iyileştirilmesi için biyolojik havalandırma kullanılmıştır. [108] tarafından gösterilen bir çalışmada, 28 günlük bir süre boyunca organik ajan olarak bira fabrikası atıklarıyla tadil edilmiş dizel yağı ile kirlenmiş toprak üzerinde biyo havalandırma gerçekleştirildi ve % 91.5'lik bir giderme verimliliği elde edildi. Ayrıca dizelle kirlenmiş toprağın herhangi bir toprak değişikliği yapılmadan iyileştirilmesi için benzer bir değerlendirme yapmış ve 60 günlük sürenin ardından % 85'lik bir temizleme verimi elde etmiştir[123].

3.1.6. Biosparging

Bu, kirleticileri parçalamak için yerli mikroorganizmaların biyolojik aktivitelerini uyarmak için yeraltı suyu oksijen konsantrasyonunu artırmak için basınç altında doymuş bölgeye hava (oksijen) ve besin enjeksiyonunu içerir [124-126]. Kirleticiyi

azaltmak için biosparging kullanılır Toprağa adsorbe edilen konsantrasyon ve su tablasının üzerindeki kılcal saçak içinde ve ayrıca yeraltı suyunda çözülmüş kirleticiler. Biyolojik serpmenin etkinliği, toprak geçirgenliğine ve kirletici bozunabilirliğine bağlıdır [127]. Kao et al., [128] petrol sızıntısı alanında biyosparlamayı göstermişler ve 10 aylık iyileştirme süresi içinde BTEX için %70 temizleme verimliliği elde etmişlerdir. Biyospargingin sınırlaması, kirletici buharlaşmasını sağlamak ve bozulmayı teşvik etmek için yüksek hava akış hızına bağlı olduğundan, süreçteki hava akışının yönünü tahmin etmededir [129].

3.1.7. Biyolojik Bulamaç

Bu, kontamine olmuş toprağın ardışık kesikli, beslemeli kesikli, sürekli ve çok aşamalı biyoreaktörler gibi kontrollü biyoreaktörlerde işlenmesini içerir [130,131]. Arıtma sürecinde, kirleticileri parçalamak için mikrobiyal aktiviteleri geliştirmek için besinler eklenir. Reaktör, maksimum uzaklaştırma verimliliği elde etmek için sıcaklığın izlenmesi, kontrol edilmesi ve manipülasyonu, karıştırılması ve besin maddelerinin eklenmesini sağlamak için çeşitli proses kontrolleriyle tasarlanmıştır. Diğer avantajlar arasında daha hızlı reaksiyon kinetiği, emisyonların daha iyi kontrolü ve az yer gereksinimi yer alır. Kısıtlamalar arasında daha uzun arıtma süresi, toprak kazısı ve arıtma tesisine nakliye, bazen ön arıtma gerekliliği, suda kolayca dağılan gerekli malzemeler ve uçucu emisyonların gerekli kontrolü yer alır [41]. Bacillus cereus ve Pseudomonas putida'nın mikrobiyal konsorsiyumu ile Endonezya'daki Pertamina Petrochina'nın petrol sondaj sahasından elde edilen petrol hidrokarbonla kirlenmiş toprağın biyoslurrysini yürüten ve naftalin elde eden bir bulamaç biyoreaktörde 49 gün sonra %79.35-99.73 arasında giderim verimliliği sağlamıştır [132].

3.1.7.1. Başarılı Bir Biyoremediasyon İçin Bazı Değişiklikler Gerekir

Toprağın türü ile yüksek oranda ilişkili olan toprak çevre parametreleri, biyoremediasyon yönteminin performansı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Toprak, biyoremediasyonun gerçekleşeceği ortam olduğundan, özellikleri değerlendirilmelidir. Ham petrolün bozulması bir dizi toprak değişkeninden

etkilenir. Toprağın kirleticisinin biyolojik olarak bozunması, bu çevresel faktörleri etkili temizlik için optimum hale getirerek geliştirilebilir [133].

Toprak pH'sı

Toprağın pH'sı, 2.5 ila 11 arasında değişen oldukça değişkendir ve hidrokarbon biyobozunurluğu üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Biyoremediasyon için bir pH aralığının uygunluğu sahaya özgüdür ve organizma, kirleticiler ve toprak nitelikleri arasındaki karmaşık etkileşim tarafından belirlenir. Toprağın pH'ı, çözünürlüğü ve sonuç olarak çeşitli toprak elementlerinin mevcudiyetini etkileyerek büyük ölçüde değişir. Topraktaki pH 8'e yakın olduğunda, optimum bakteri aktivitesini destekler [24]. Hızlandırılmış kirletici bozunması için ideal pH genellikle pH 6,5-8,5 aralığındadır ve çok sayıda iyileştirme çalışmasına göre çoğu toprakta pH 7,8 neredeyse optimumdur [134]. Asitli toprakların pH'ını yükseltmek için kireç kullanılırken, alkali toprakların pH'ını düşürmek için alüminyum sülfat veya kükürt kullanılır [133].

Toprağın Nem İçeriği

Biyoremediasyonda toprağın nem içeriği kritiktir. Toprak iyileştirme araştırmalarında nem içeriğinin tahmin edilmesi ve ideal seviyede tutulması kritik önem taşır. Toprak karakterizasyonu sırasında toprağın depoladığı su miktarı ölçülür ve hava akışını düzenleyerek biyoremediasyon tekniğine etki eder [134]. Su, parçalanma için gerekli besinlerin ve diğer organik elementlerin mikrobiyal hücreye girdiği ve atık ürünlerin çıktığı kanaldır. İdeal aralıktaki bir toprak nem içeriğinde, restorasyon sürecine dahil olan mikroorganizmalar daha aktiftir [135]. Kirilenmiş toprak suya doyduğunda oksijen geçemez; Öte yandan, toprak kurduğunda mikrobiyal aktivite biyolojik bozunma sürecini yavaşlatır veya durdurur. Toprağın su tutma kapasitesinin yüzde 70 ila 80'i arasında istenen nem aralığı, mikrobiyal solunum için oksijenin akmasına izin verecektir [134].

Oksijen Kullanılabilirliği

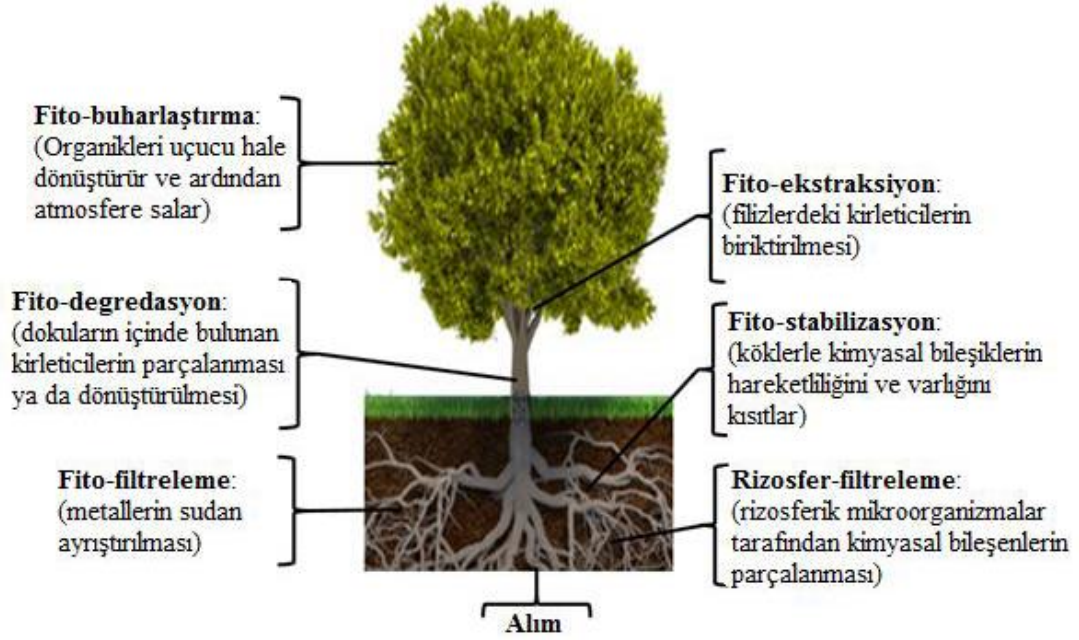
Biyodegradasyonun gerçekleşmesi için yeterli oksijen kaynağı gereklidir. Bir parça hidrokarbon, 3-4 parça çözülmüş oksijen kullanan bir mikroorganizma tarafından su ve karbondioksit oksitlenir. Bununla birlikte, hidrokarbonla kirlenmiş toprakların aerobik arıtımı sırasında oksijen yetersiz olduğunda, bozulma yine de meydana gelebilir. Toprak optimum seviyede su ile doygun hale geldiğinde, oksijen kaynağı sınırlıdır ve oksijen, doldurulabileceğinden daha hızlı harcanır ve bu da anaerobik koşullara neden olur. Topraktan kirleticilerin uzaklaştırılmasını artırmak için, hava sirkülasyonunu iyileştirmek için toprak sürülmelidir [133].

3.2. FİTOREMEDIASYON

Fitoremediasyon, kirlenmiş toprakları ve yeraltı suyunu temizlemek için bitkileri kullanır. Bu işlem, bitkilerin toprak ve su ortamlarında bulunan bileşenleri alma, biriktirme ve/veya parçalama yeteneğinden yararlanır [136]. Tüm bitkiler, besinler ve ağır metaller dahil olmak üzere gerekli bileşenleri bu ortamlardan çıkarır. Bazı bitkiler, işlevlerinde kullanılmayan bu metallerin büyük miktarlarını depolayabildikleri için hiperakümülatörler olarak adlandırılır. Bitkilerin ayrıca çeşitli organik maddeleri aldıkları ve bunları fizyolojik işlemlerde kullanılmak üzere parçaladıkları veya işlediği bilinmektedir [136-138]. Rizofiltrasyon, fitoekstraksiyon, fitotransformasyon, fitostimülasyon ve fitostabilizasyon, kapsanan beş temel fitoremediasyon sürecidir [139]. Şekil 3.2.'de gösterilen beş temel fitoremediasyon türü vardır:

- Rizofiltrasyon, kirleticilerin bitkinin kökleri tarafından alındığı bir su iyileştirme tekniği.
- Topraktan kirletici alımını içeren fitoekstraksiyon.
- Hem toprağa hem de suya uygulanabilen ve bitki metabolizması yoluyla kirleticilerin bozunmasını içeren fitotransformasyon.
- Fitostimülasyon veya kök bölgesindeki bitkilerin aktiviteleri yoluyla mikrobiyal bozulmanın uyarılmasını içeren bitki destekli biyoremediasyon.

- Kirleticilerin toprak ortamından geçişini azaltmak için bitkileri kullanan fitostabilizasyon.



Şekil 3.1. Fitoremediasyon mekanizmaları [140].

Fitoremediasyon teknolojisinin performansı ile ilgili önemli gözlemler şunlardır;

- İyileştirme, minimum çevresel rahatsızlık ile gerçekleştirilir.
- Estetik açıdan hoş ve pasif, güneş enerjisiyle çalışan bir teknolojidir.
- Çok çeşitli kirlenmiş maddeler üzerinde kullanılabilir.
- İkincil atık üretimi minimumdur.
- Organik kirlenmişler CO₂ ve H₂O'ya dönüştürülebilir toksisiteyi aktarmak yerine.
- Büyük kirlenmiş siteler için uygun maliyetlidir (düşük kirlenmiş konsantrasyonu ile).
- Üst toprak kullanılabilir durumda bırakılır ve tarımda kullanılabilir.
- Toprak, bertaraf edilmek veya izole edilmek yerine kirlenmiş yerin uzaklaştırılmasından sonra bir sahada kalabilir.
- Kirlenmiş yeraltı suyunun alınması, kirlenmiş yerin göçünü önleyebilir.
- İyileştirme genellikle birden fazla büyüme mevsimi gerektirir.

- Arıtma, yüzeyden bir metreden daha az olan topraklarla ve yüzeyden 3 metreden daha az yer altı suyuyla sınırlıdır.
- Sel ve kuraklık gibi iklim ve hidrolojik koşullar, bitki büyümesini ve kullanılabilir bitki türlerini kısıtlayabilir.
- Kirleticiler, bu projelerde kullanılan bitkileri yiyen hayvanlar aracılığıyla besin zincirine girebilir.
- Kullanılmış bitkilerin özel olarak atılmasını gerektirir [136]

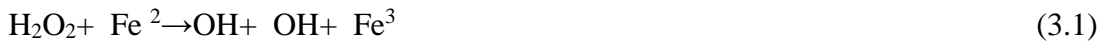
3.3. KİMYASAL İYİLEŞTİRME TEKNOLOJİLERİ

3.3.1. Kimyasal Oksidasyon

Hidrojen peroksit, Fenton reaktifi, persülfat, peroksimonosülfat, permanganat ve ozon dahil olmak üzere kimyasal oksidasyon reaksiyonları yoluyla petrolle kirlenmiş toprağın iyileştirilmesi için farklı oksidan türleri araştırılmıştır [141].

3.3.2. Fenton Reaktifi

Kimyasal oksidasyon iyileştirme, reaktif oksidan olarak hidrojen peroksit (H₂O₂) kullanır. H₂O₂, demir iyonları, Fe²⁺ (Eq. 1) gibi çözünen demir bileşikleriyle birleştiğinde oldukça reaktif serbest radikaller (OH•) üretir. Serbest radikaller daha sonra ya elektrofilik ekleme yoluyla organik bir ürüne dönüşebilen serbest radikali oluşturmak için doymamış organik kirletici ile oksitlenir (Eq. 2) veya hidrojen çıkarma yoluyla serbest radikal ve su oluşturmak için doymuş organik bileşikler (Eq. 3) [141].

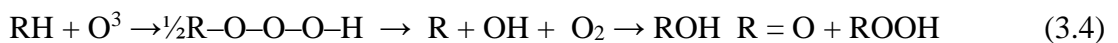


Hematit α -Fe₂O₃, goetit α -FeOOH, manyetit Fe₃O₄, ferrihidrit, MnO ve Al₂O₃ gibi doğal metal oksit mineralleri açısından zengin topraklar için çözünür demir katalizörünün ilavesine gerek olmadığını belirtmek ilginçtir. Son çalışmalarda, modifiye edilmiş Fenton işlemi, bir laboratuvar ölçekli sistemde Kanada Arktik'inden dizel yakıtla kirlenmiş organik madde bakımından zengin toprak üzerinde test edildi. Araştırmacılar, yalnızca toprak organik maddesine sahip reaktörlerin, şelatlama maddesi olarak EDTA eklenmiş reaktörlere kıyasla, hidrojen peroksit başına daha yüksek dizel yakıt oksidasyon verimliliği gösterdiğini bildirdirmişlerdir. Dizel giderme yüzdesi, sırasıyla 4 °C ve 72 saat reaksiyon sıcaklığında ve zamanında çalışılan tüm topraklar için %98'e kadardır [142].

Dizel yağının topraktan uzaklaştırılmasında Fe²⁺ ile katalize edildiğinde H₂O₂ oranının etkilerini araştırmıştır. H₂O₂/dizel oranı (% a/a) 2:1 olan dizel yağının katalize edilmemiş bozunması %95'lik bir bozunma verimi gösterirken, katalizör olarak az miktarda Fe⁺² ilavesi sadece dizelin çıkarılması için bozunma verimini 93'e kadar iyileştirmekle kalmadı aynı zamanda kullanılan H₂O₂ dozajını da %84 oranında azaltmıştır [143]. Tarafından yapılan bir başka çalışma, her 20 dakikada bir çok sayıda H₂O₂ (0.09-0.18 g/g dizel kirlenmiş toprak) ilavesinin %80'e varan yüksek iyileştirme verimleriyle sonuçlandığını göstermiştir [144].

3.3.3. Ozon

Doymamış hidrokarbonla kirlenmiş toprağın iyileştirilmesi için kimyasal oksidasyon teknolojisinde ozonun (O³) kullanımı umut verici sonuçlar göstermiştir. Gaz halindeki doğası nedeniyle, ozon, arıtma için kirlenmiş vadoz bölgesine kolayca iletilirken, toprak yüzeyinde goetit, MnO ve Al₂O₃ gibi doğal metal oksitlerin varlığı, ozonun hidroksil radikallerine (OH) ayrışmasını katalize etmeye yardımcı olur [145,146]. Ozon, denklemde gösterildiği gibi daha sonra bozunma ürünlerine dönüştürülmeden önce, yağ molekülü içindeki karbon-hidrojen bağımlı geçici bir ara madde olan hidrojen oksit (R-O-O-O-H) aracılığıyla bölerek yağ moleküllerini ayrıştırır [146].



ozon, toplam petrol hidrokarbonlarının (TPH'ler) kumdan uzaklaştırılmasının etkinliğini test etmek için kullanıldı [145]. Yazarlar, Fenton işleminin %48'lik ozonlama yoluyla oksidasyona kıyasla %87.5'lik daha yüksek verimlilik gösterdiğini bildirdi. Ozon kullanılarak düşük giderimin, dizel desorpsiyon hızının sınırlandırılması ve yüksek miktarda eklenen ozon tüketen yüksek organik madde içeriği nedeniyle olduğu öne sürülmüştür.

Dizelin topraktan uzaklaştırılması için 20 saat ozonlama uygulanan dizelin (25 g/kg) bozunması üzerine toprak tane büyüklüğü ve su içeriğinin etkisi araştırılmıştır. Dizelin ince kum tane boyutundan uzaklaştırma veriminin %92, kaba kuma göre yaklaşık 1.2 faktör daha yüksek olduğu ve %77 olduğu tespit edilmiştir. Bu, ince kum için ozon ve kum parçacıkları arasındaki temas için mevcut olan daha yüksek yüzey alanına atfedilir. Ek olarak, ozonlama veriminin %18 w/w'den daha düşük toprak su içeriğinden etkilenmediği bulunmuştur, bu da ozonlama yönteminin hem ıslak hem de kuru kum koşullarında verimli olacağını düşündürmektedir [147].

3.3.4. Diğer Oksitleyiciler

Önceki iki oksidanın toprağın doğal zayıflaması üzerindeki olumsuz etkilerinden dolayı oksidasyon için alternatif oksidanlar tedarik edilmektedir. Fenton benzeri oksidasyon, genellikle, iyileştirme etkinliğini artırmak için farklı katalizörleri dahil etmek için Fenton reaktifinin modifikasyonu olarak tanımlanır [148]. Petrol hidrokarbonla kirlenmiş toprağın iyileştirilmesi için Fenton oksidasyonunu arttırmak için bir katalizör olarak uygulanan atık bazik oksijen fırını cürufu (BOF) cürufu. α -Fe₂O₃ (amorfe demir) ve α -FeOOH (çözünür demir) gibi BOF cürufunda bulunan ana metal oksit bileşikleri, Fenton benzeri oksidasyon için demir havuzu görevi görür. Bu nedenle, BOF cürufunun kullanımı, akaryakıt kirlenmiş toprak için bildirilen %96'lık bir giderme verimliliği ile Fenton benzeri oksidasyon için potansiyel bir katalizör olabilir.

3.4. ELEKTRO KİNETİK İYİLEŞTİRME

Elektro kinetik iyileştirme, cihazın her iki tarafına yerleştirilmiş uygun şekilde dağıtılmış elektrotlar (anotlar ve katotlar) arasında düşük seviyelerde doğru elektrik akımı kullanan bir yerinde iyileştirme yöntemidir. Petrolle kirlenmiş toprak kütlesi, alanı boyunca bir elektrik alanı oluşturuyor. Tipik olarak, ağır metaller ve tuzlar gibi iyonik yüklü kirleticiler bu mekanizma yoluyla uzaklaştırılır.

3.4.1. Elektro Kinetik İyileştirme için Avantajlar ve Sınırlamalar

Bu iyileştirme yönteminin avantajı, toprak ıslahı durumunda daha hızlı yanıt süresi ve daha düşük işletme maliyeti sağlayan elektro kinetik iyileştirmenin yerinde gerçekleştirilebilmesidir. Elektro kinetik iyileştirmenin kullanımı ayrıca sulu fazın ve kirletici maddelerin heterojen topraklar boyunca hareketinin daha hassas bir şekilde kontrol edilmesini sağlar. Ek olarak, elektrotlar arasında durgun bölgelere yol açabilecek daha uzun göç yolu nedeniyle, elektro kinetik işlem düşük kirletici konsantrasyonlarında etkili değildir[141].

BÖLÜM 4

MATERYAL VE METOT

4.1. MATERYAL

Denemelerde kullanılacak ham petrol Ankara TÜPRAŞ TÜRKİYE PETROL RAFİNERİLERİ A.Ş.'den temin edilmiştir. Tarımsal atıklardan pirinç kabuğu pirinç değirmenlerinin bulunduğu Edirne ilinden (Pirinç Üreticileri Derneği) temin edilmiştir. Tavuk gübresi ve ahır gübresi Karabük civarında bulunan çiftliklerinden temin edilmiştir. Deneylerde kullanılacak diğer sarf malzemeler ilgili firmalarından satın alınmıştır. Metil alkol ve aseton İSOLAB firmasından temin edilmiştir. Ham petrolle kirletilecek toprak örnekleri, Karabük Üniversitesi civarında bulunan temiz alanlardan 30 cm derinlikten alınarak laboratuvara getirilmiştir.

Toprak dokusunu kontrol etmek için 1 mm'lik elek kapları, simülasyon ortamı olarak borasilikat cam kavanozlar, toprak numunelerinin ağırlığının kontrolünde terazi ve toprağın asitlik seviyesini ölçmek için pH metre kullanılmıştır.

Mekanik çalkalama ekstraksiyon yöntemi sırasında topraktan petrolü çıkarmak için çözücü olarak 180 ml aseton kullanılmıştır. Kullanılan diğer cihaz ve ekipmanlar konik şişeler ve beherler kullanılmıştır.

4.2. METOT

4.2.1. Toprak Hazırlığı

Denemeler Adams vd [149] ve Hamoudi-Belarbi vd. [150] tarafından kullanılan metotlar modifiye edilerek yürütülmüştür. Yaklaşık 500 g toprak, ağırlıkça yaklaşık 10:1 oranında 50ml ham petrolle bulaştırıldı. Bu karışıma, atıklardan tavuk gübresi,

ahır gübresi, pirinç kabuğu ve odun talaşından 30 g tartılarak eklendi ve nemi sağlayacak kadar saf su ilave edilerek denemeler kuruldu. Denemelerde, 10:1 oranında toprak ve ham petrol bulaştırılmış toprak kontrol olarak kullanıldı. Kurulan denemelerden 0. Gün örneklerini oluşturacak bir deneme seti analiz için ayrıldı. Toprak ve ham petrol karışımı ve diğer karışımlar pH ve nem açısından takip edilerek ve 20-25 °C'de laboratuvar koşullarında 6 hafta süre ile tutuldu. Denemeler 3 tekerrürlü olarak yapılmıştır.

Deneme I

Kontrol : 500 g toprak + 50 ml ham petrol + 100 ml saf su (Kontrol grubu)

Deneme 1. 500 g toprak + 50 ml ham petrol + 30g Tavuk Gübresi + 100 ml saf su

Deneme 2. 500 g toprak + 50 ml ham petrol + 30 g Prinç Kabuğu + 100 ml saf su

Deneme 3. 500 g toprak + 50 ml ham petrol + 30 g Ahır gübresi + 100 ml saf su

Deneme 4. 500 g toprak + 50 ml ham petrol + 30 g odun talaşı + 100 ml saf su

Altı hafta sonunda (45 gün) yapılan analiz sonuçlarına göre, en fazla Toplam petrol hidrokarbonları (TPH) ayrışma yüzdesine sahip olan tavuk gübresi ve talaştan farklı oranlarda kullanılarak 2. Deneme kurulmuştur.

Deneme 2

Kontrol : 500 g toprak + 50 ml ham petrol + 100 ml saf su (Kontrol grubu)

Deneme 1: 500 g toprak + 50 ml ham petrol + 15g Tavuk Gübresi + 100 ml saf su

Deneme 2: 500 g toprak + 50 ml ham petrol + 45g Tavuk Gübresi + 100 ml saf su

Deneme 3: 500 g toprak + 50 ml ham petrol + 15 g Odun Talaşı + 100 ml saf su

Deneme 4: 500 g toprak + 50 ml ham petrol + 45 g Ahır gübresi + 100 ml saf su

Deneme 5: 500 g toprak + 50 ml ham petrol + 15g Tavuk Gübresi + 30 g Talaş +100 ml saf su

Deneme 6: 500 g toprak + 50 ml ham petrol + 30 g Tavuk Gübresi + 15 g Talaş+ 100 ml saf su

Deneme 7: 500 g toprak + 50 ml ham petrol + 22.5 g Tavuk Gübresi +22.5 g Talaş+ 100 ml saf su

Toprak ve ham petrol karışımı ve diğer karışımlar pH ve nem açısından takip edilerek ve 20-25 °C'de laboratuvar koşullarında 6 hafta süre ile bekletilmiştir. Bu süre sonunda topraklar analiz edilerek Toplam Petrol Hidrokarbonlarının ayrışma yüzdesi aşağıdaki formülle hesaplanmıştır.

$$\%TPH = (TPH \text{ Sıfırıncı gün} - TPH \text{ 45. Gün}) / (TPH \text{ Sıfırıncı gün}) \times 100$$



Şekil 4.1. Denemlerin yapıldığı silikat cam kavanozlar.

4.2.2. Toplam Hidrokarbon Analizleri

Analizlerde mekanik çalkalama, etkili ve hızlı toprak çözücü ekstraksiyon yöntemi olarak kabul edilir. Mekanik alkalama sırasında, her bir toprak numunesinden 3 g konik şişeye konulur ve 20 ml aseton ile karıştırılır ve solvent kaybını önlemek için alüminyum folyo kağıdı ile kaplanır. Karışımlar 30 dakika çalkalanır ve daha sonra kağıt filtreler kullanılarak süzülür. Süzüntüler, sırasıyla zaman içinde toplam petrol hidrokarbon azalmasını, başlangıç ve nihai hidrokarbon içeriğini kontrol etmek için IR Spektrometre, GC / MS ve AA Spektroskopu kullanılarak analiz edilir.

4.2.2.1. Ağır Metal Analizleri

Toprakta ağır metallerden çinko, kadmiyum ve kobalt miktarları denemenin sıfırını günü ve 45. gün sonra belirlenmiştir.

BÖLÜM 5

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Ham petrole kirlenmiş toprakların iyileştirilmesi için tarımsal atıkların kullanılabilirliğinin araştırıldığı bu çalışmada tavuk gübresi, pirinç kabuğu, ahır gübresi ve odun talaşı kullanılmıştır. Tavuk gübresi, pirinç kabuğu, ahır gübresi ve odun talaşından 30 gram alınarak toprak ve ham petrol karışımına ilave edilmesiyle yapılan denemelerden 0. Gün ve 45. gün sonra elde edilen Toplam Petrol Hidrokarbon (TPH) miktarları Çizelge 5.1.de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Tavuk gübresi, pirinç kabuğu, ahır gübresi ve odun talaşından 30 gram alınarak toprak ve ham petrol karışımına ilave edilerek yapılan denemelerden 0. Gün ve 45. gün sonra belirlenen Toplam Petrol Hidrokarbon miktarları.

Deneme			TPH (0. Gün)	TPH (45.Gün)	Ayrışma yüzdesi %TPH
1	Kontrol		30,9	27,5	11,0
2	Tavuk Gübresi	30 g		20,5	33,7
3	Pirinç Kabuğu	30 g		26,7	13,6
4	Ahır Gübresi	30 g		22,3	27,8
5	Odun Talaşı	30 g		11,3	65,0

Farklı tarımsal atıklar kullanılarak yapılan denemeler sonucunda Çizelge 5.1.' de görüldüğü gibi 0.gün ve 45. gün sonra TPH miktarlarında azalma tespit edilmiştir. 45 günlük inkübasyon süresinden sonra en fazla azalmanın sırasıyla odun talaşı, ahır gübresi, tavuk gübresi ve pirinç kabuğu olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte kontrol grubunda da azalmanın olduğu yani doğal iyileşme olduğu görülmektedir. Kontrol denemesinde, yüksek giderim oranının sağlanması doğal toprak

mikroorganizmalarının petrol hidrokarbonlarını parçalama yeteneğine sahip olduğunu göstermektedir.

Tarımsal atıklardan 30 g alınarak yapılan denemelerde odun talaşı için en yüksek ayrışma yüzdesi hesaplanırken en düşük ayrışma yüzdesi pirinç kabuğunda tespit edilmiştir.

Tarımsal atıklardan 30 g alınarak yapılan denemeler sonucunda en fazla % ayrışma sağlayan talaş (%65) ve tavuk gübresinin (% 33,7) 15 ve 45g 'lık alt ve üst dozları ile farklı oranlarda karışımları ile yapılan ikinci denemeden elde edilen sonuçlar Çizelge 5.2'de verilmiştir.

Çizelge 5.2. Farklı oranlarda karıştırılan Tavuk gübresi ve Odun talaşı ile yapılan denemelerden.

Deneme			TPH (0. Gün)	TPH (45.Gün)	Ayrışmayüzdesi % TPH
Kontrol			30,9	27,5	11,0
1	TavukGübresi	15 g		20,5	33,7
2	Tav.güb	30 g		20,5	13,6
3	TavukGübresi	45 g		28,8	6,8
4	Oduntalaşı	15 g		30,5	1,2
5	Oduntala	30		11,3	65
6	TavukGübresi + OdunTalaşı	30 g + 15 g		28,2	8,7
7	TavukGübresi + OdunTalaşı	22,5g + 22,5g		18,7	39,5

Farklı oranlarda tavuk gübresi ve odun talaşı kullanılarak yapılan çalışmada en yüksek yüzde ayrışma oranı 22,5g + 22,5g oranında tavuk gübresi ve odun talaşı kullanılan denemeden elde edilmiştir.

Bu çalışmada, ham petrolle kirlenmiş toprakların iyileştirilmesi amacıyla kullanılan tarımsal atıklardan toplam petrol hidrokarbonlarının (TPH) en yüksek ayrışmasını

sağlayan atıklar sırasıyla, odun talaşı (30g), Tavuk Gübresi + Odun Talaşı (22,5 g +22,5g), tavuk gübresi (30g), ahır gübresi(30 g) ve pirinç kabuğu (30g) olarak sıralanmaktadır.

Toplam petrol hidrokarbonlarının 45 gün sonra doğal ayrışma oranı ise %11 olarak belirlenmiştir.

Çizelge 5.3. tahmin edilen yanıt yüzeyi kuadratik modellerinin regresyon parametrelerinin varyans analizini (ANOVA) ve TPH'nin giderilmesi için diğer istatistiksel parametreleri göstermektedir.

Bu tabloda verilen veriler, P değerlerinin 0,05'ten küçük olduğu göz önüne alındığında, tüm modellerin %5 güven sınırlarında anlamlı olduğunu göstermektedir. Bu çalışmada TPH giderimi için elde edilen belirleme katsayısı ($R^2 = 0.99$) değerleri 0.80'den yüksektir. İyi bir model uyumu için, belirleme katsayısı minimum 0.80 olmalıdır. 1'e yakın yüksek bir R^2 değeri, deney aralığında hesaplanan ve tahmin edilen sonuçlar arasında iyi bir uyum olduğunu göstermektedir ve düzeltilmiş R^2 ile arzu edilen ve makul bir uyumun olduğunu göstermektedir [151, 152].

Modelin Yeterli Hassasiyet (AP) oranı, model için yeterli bir sinyal olan 1877'dir. 4'ten yüksek AP değerleri arzu edilir ve tahmin edilen modellerin CCD tarafından tanımlanan alanda gezinmek için kullanılabileceğini onaylar. Varyans katsayısı C.V. 0.23'tür. 10'dan düşük C.V değeri arzu edilmektedir.

Çizelge 5.3. Farklı oranlarda karıştırılan Tavuk gübresi ve Odun talaşı ile yapılan denemelerden elde edilen verilere uygulanan istatistiksel analiz sonuçları.

Kaynak	Kareler Toplamı	DF	Ortalama Kare	F	Prob> F	
				Değeri	*	
Model	9434.71	7	1347.82	4.436E+005	< 0.0001	significant
A	0.34	1	0.34	111.90	< 0.0001	significant
B	0.18	1	0.18	58.18	< 0.0001	significant
C	0.13	1	0.13	43.73	< 0.0001	significant
D	0.10	1	0.10	33.55	< 0.0001	significant
E	0.70	1	0.70	229.35	< 0.0001	significant
F	0.14	1	0.14	47.55	< 0.0001	significant
G	0.40	1	0.40	130.56	< 0.0001	significant
Residual	0.039	13	3.038E-003			
Standart Sapma.:0.055		R²: 0.99				
Ortalama: 24.01		Düzeltilmiş R²: 0.987				
C.V.:0.23		Tahmin edilen R²: 0.986				
PRESS: 0.27		Uygunluk Katsayısı: 1877.231				

*P<0.0001 ise sonuç anlamlı bulunmuştur.

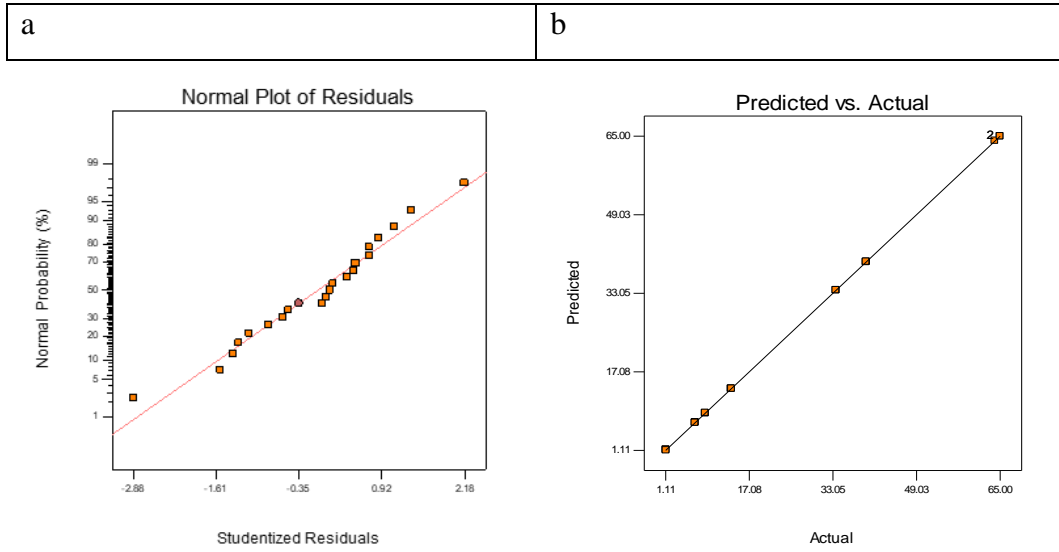
Yapılan analiz sonucunda farklılıklar anlamlı bulunmuştur.

Seçilen modelin gerçek sistem için yeterli bir yaklaşım sağlayıp sağlamadığını doğrulamak için, öğrenilen artıkların normal olasılık çizimleri ve tanılama, Design Expert 6.0.7 yazılımı tarafından sağlanır. Normal olasılık grafikleri, modelleri karar vermemize yardımcı olmuştur. (Şekil 5.1.A) TPH giderimi için öğrenciye ayrılmış artıkların normal olasılık çizimlerini gösterir. Normal bir olasılık grafiği, eğer artıklar Şekil 5.1.A.'da gösterildiği gibi normal bir dağılım izlerse, noktaların her durum için düz bir çizgi izleyeceğini gösterir. Bununla birlikte, normal verilerde bile bir miktar saçılma beklenmektedir. Buna göre, veriler muhtemelen belirli modellerin yanıtlarında normal olarak dağılmış olarak kabul edilebilir. Şekil 5.1. B, modelden

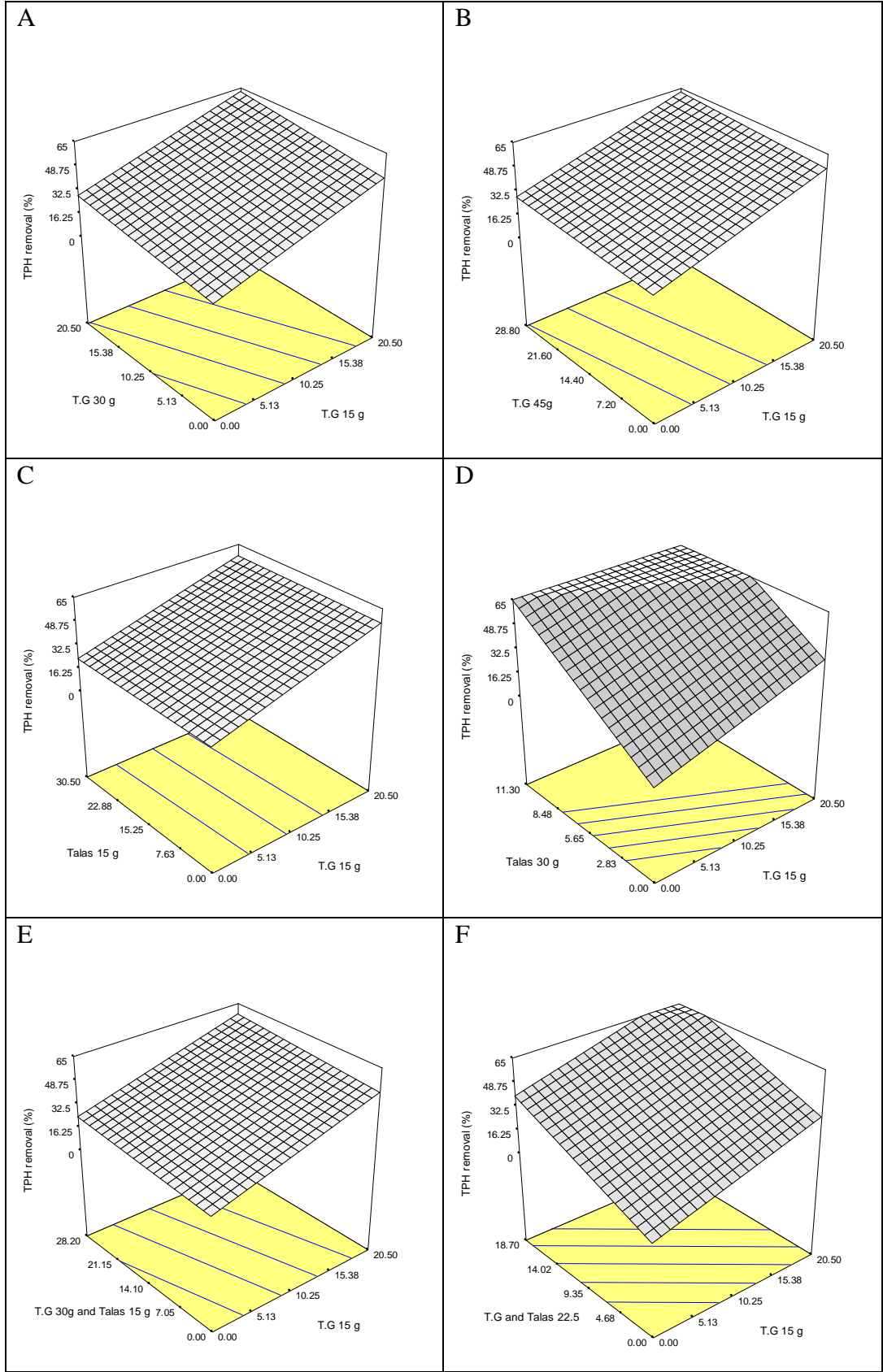
elde edilen TPH giderim veriminin tahmin edilen değerleri ile gerçek deneysel verilerin iyi bir uyum içinde olduğunu göstermektedir.

Kodlanmış Faktörlerle Son Denklem (Final Equation in Terms of Coded Factors):

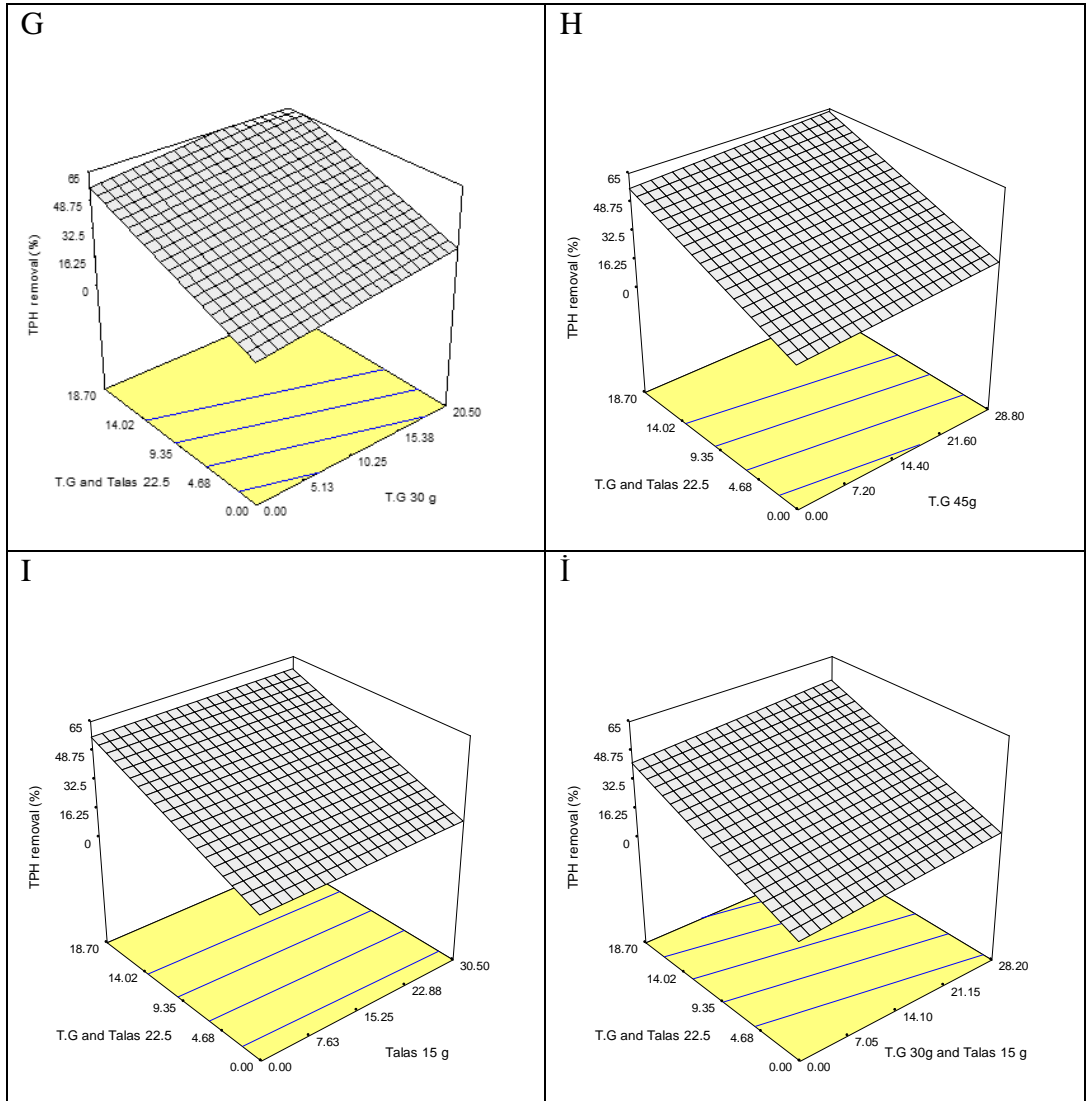
$$\text{TPH removal (\%)} = +179.53 + 35.90 A + 25.89 B + 22.47 C + 19.68 D + 51.55 E + 23.38 F + 38.79 G$$



Şekil 5.1. Normal olasılık grafikleri (a), TPH için tahmin edilen ve gerçek giderim değerleri (b).



Şekil 5.2. TPH gideriminde kullanılan çeşitli faktörler için yüzey tepki grafikleri.



Şekil 5.2. (devam ediyor).

Çizelge 5.4. Tavuk gübresi, pirinç kabuğu, ahır gübresi ve odun talaşından 30 gram alınarak toprak ve ham petrol karışımına ilave edilerek yapılan denemelerden 0. Gün ve 45. gün sonra belirlenen ağır metal miktarları.

Denemeler	Ağır metaller (mg/kg)	0. Gün (mg/kg)	45. Gün (mg/kg)
Kontrol	Çinko (Zn)	65,4	44,1
	Kadmiyum (Cd)	<0,25	0,3
	Kobalt (Co)	27,5	3,0
Tavuk Gübresi	Çinko (Zn)	109,0	70,3
	Kadmiyum (Cd)	< 0,25	0,3
	Kobalt (Co)	3,6	3,2
Pirinç Kabuğu	Çinko (Zn)	71,7	51
	Kadmiyum (Cd)	< 0,25	0,3
	Kobalt (Co)	4,2	3,4
Ahır Gübresi	Çinko (Zn)	65,3	53,8
	Kadmiyum (Cd)	< 0,25	<0,24
	Kobalt (Co)	4,5	4,0
Talaş	Çinko (Zn)	65,3	55,4
	Kadmiyum (Cd)	< 0,25	0,50
	Kobalt (Co)	4,5	3,63

Tarımsal atıklardan (tavuk gübresi, pirinç kabuğu, ahır gübresi ve odun talaşı) 30 gram alınarak toprak ve petrol karışımına ilave edilmesiyle yapılan denemelerden 0. Gün ve 45. Gün sonra elde edilen veriler Çizelge 5.3.' te verilmiştir.

Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde de, deneme kapsamında elde edilen verilerin bu çalışmalara uyumlu ve destekleyici özellikte olduğunu ortaya koymaktadır. Yapılan çalışmada, ham petrolle bulaştırılmış toprakların iyileştirilmesinde ahır gübresi ve tavuk gübresinin kullanılabileceğini gösterilmiştir [153].

Yapılan bir çalışmada TPH konsantrasyonu 11004 mg/kg olan kumlu bir toprakta 10 hafta sonra konsantrasyonun 282 mg/kg'a düştüğü tespit edilmiştir [154].

Sarkar ve ark. [155] tarafından yapılan çalışmada, %5 ve %10 arıtma çamuru uygulanmış ve su tutma kapasitesi %60'ı oranında nemlendirerek 22 °C de inkübasyona bırakılmıştır. İlk hafta sonunda düşük oranda arıtma çamuru uygulanmış örnekte %91, yüksek oranda arıtma çamuru uygulanmış örnekte ise %90,4 oranında TPH giderimi bulmuşlardır. Arıtma çamuru uygulanmamış kontrol denemesinde ise %84,4 oranında giderim olduğunu bildirmişlerdir. Kontrol denemesinde, yüksek giderim oranının sağlanması doğal toprak mikroorganizmalarının petrolhidrokarbonlarını parçalama yeteneğine sahip olduğunu göstermektedir.

Dibble ve Barta [156] petrol hidrokarbonlarının biyolojik olarak ayrışması için makro ve mikro besin elementlerinin varlığına ihtiyaç duyulmakta olduğunu bildirmişlerdir. Makro besin elementleri, genellikle azot ve fosfor biyolojik ayrışma için başlıca sınırlayıcı olduğu ve bu besin maddelerinin ilave edilmesinin doğrudan doğruya topraklarda petrol ayrışmasını teşvik edebileceğini ya da uzun süreli inkübasyona gerek duyacağı belirtilmiştir.

Sandvik et al. [157] yaptıkları 9 aylık biyoremediasyon çalışmasında %45 petrolparçalanması gerçekleştiğini bildirmişlerdir.

Ttoprakta mikroorganizmalar tarafından petrolün parçalanmasının ardından son ürün olarak CO₂ çıkışı ve H₂O olduğu ortaya konulmuştur [158].

SONUÇ

Petrol, yapısında karmaşık organik yapıları bulundurmaktadır. Bu karmaşık yapı, çevresel açıdan zararlara neden olmaktadır. Petrol kirliliği ortamdaki canlı hayatının tehlikeye girmesine, bazı türlerin yok olmasına, yer altı ve yer üstü kaynaklarının kirlenmesine neden olmakta, yapısında bulunan uçucu bileşenlerin buharlaşması ile yangın tehlikesine yol açabilmekte ve böylece doğanın ekolojik dengesini bozmaktadır. Bu nedenle bulaştığı alanların temizlenmesi önem kazanmaktadır.

Çalışma kapsamında seçilen tarımsal atık türleri ve dozları, deneme süresinin orijinal nitelikte olması literatüre önemli bir katkı sağlamıştır.

Bu çalışma ile yeterince kullanım alanı bulunmayan ve uygun şekilde kullanıldığında çevre ve insan sağlığı açısından riski olmayan pirinç kabukları, tavuk gübresi, ahır gübresi ve odun talaşı gibi tarımsal atıklar kullanım alanı bulurken, diğer taraftan da kirlilik nedeniyle tarımsal üretim yapılamayan ham petrolle kirlenmiş alanların ekonomik bir şekilde temizlenmesi sağlanacaktır. Tarımsal atıkların daha verimli bir şekilde kullanımları sağlanırken, diğer taraftan petrol hidrokarbonlarının parçalanmasında kullanılan fiziksel ve kimyasal yöntemler gibi pahalı uygulamalara alternatif olacak yöntemler ortaya konacaktır. Aynı zamanda da kirlenerek tarımsal açıdan uygun olmayan topraklar tarıma elverişli hale getirilecektir.

KAYNAKLAR

- [1] Pinedo, J., Ibáñez, R., Lijzen, J. P. A., & Irabien, A. Assessment of soil pollution based on total petroleum hydrocarbons and individual oil substances. *Journal of environmental management*, 130, 72-79 (2013).
- [2] ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). Toxicological Profile for Total Petroleum Hydrocarbons (TPH). U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, *Atlanta, Georgia, USA*.(1999).
- [3] Weisman, W. (Ed.). Analysis of Petroleum Hydrocarbons in Environmental Media. Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group Series, vol. 1. Amherst Scientific Publishers, *Amherst, Massachusetts, USA*(1998).
- [4] Park, I.S., Park, J.W. Determination of a risk management primer at petroleum-contaminant sites: developing new human health risk assessment strategy. *J. Hazard. Mater.* 2-3, 1374-1380 (2011).
- [5] Varjani, S. J. (2017). Microbial degradation of petroleum hydrocarbons. *Bioresource Technology*, 277–286 (2017). doi:10.1016/j.biortech.2016.10.037.
- [6] Lim, Mee Wei, Ee Von Lau, and Phaik Eong Poh. "A comprehensive guide of remediation technologies for oil contaminated soil—Present works and future directions." *Marine pollution bulletin* 109.1 :14-45(2016).
- [7] Dindar, E., Sagban, F. O. T., & Bas, Kaya, H. S. Bioremediation of petroleum contaminated soil. *Journal of Biological and Environmental Sciences*, 7,39–47 (2013).
- [8] Abbasian, F., Lockington, R., Mallavarapu, M., & Naidu, R. A comprehensive review of aliphatic hydrocarbon biodegradation by bacteria. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 176, 670–699(2015). doi:10.1007/s12010-015-1603-5.
- [9] Andreolli, M., Lampis, S., Brignoli, P., & Vallini, G. Bioaugmentation and biostimulation as strategies for the bioremediation of a burned woodland soil contaminated by toxic hydrocarbons: A comparative. study. *Journal of Environmental Economics and Management*, 153, 121–131. doi:10.1016/j.jenvman.02.007.(2015).
- [10] Rizzo, A. C. D. L., Dos Santos, R. D. M., Dos Santos, R. L., Soriano, A. U., da Cunha, C. D., Rosado, A. S., ... Leite, S. G. Petroleum-contaminated soil remediation in a new solid phase bioreactor. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 85, 1260–1267 (2010). doi:10.1002/jctb.v85:9.

- [11] Zhao, J., Gui, L., Wang, Q., Liu, Y., Wang, D., Ni, B. J., ... Yang, Q. Aged refuse enhances anaerobic digestion of waste activated sludge. *Water Research*, 123, 724–733 (2017). doi:10.1016/j.watres.2017.07.026
- [12] Khudur, L. S., Shahsavari, E., Miranda, A. F., Morrison, P. D., Nuggeoda, D., & Ball, A. S. Evaluating the efficacy of bioremediating a diesel-contaminated soil using ecotoxicological and bacterial community indices. *Environmental Science and Pollution Research*, 22, 14809–14819(2015). doi:10.1007/s11356-015-4624-2.
- [13] Ron, E. Z. and Rosenberg, E. (2014). Enhanced bioremediation of oil spills in the sea. *Current Opinion in Biotechnology*, 27, 191–194 (2014).
- [14] Gaur, N., Flora, G., Yadav, M., and Tiwari, A. (2014). A review with recent advancements on bioremediation-based abolition of heavy metals. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 16(2), 180–193(2014). doi:10.1039.
- [15] Klimek, B., Sitarz, A., Choczynski, M., and Niklinska, M. The effects of heavy metals and total petroleum hydrocarbons on soil bacterial activity and functional diversity in the upper silesia industrial region (Poland). *Water, Air, and Soil Pollution*, 2, 227–265 (2016).
- [16] Sajna, K.V., Sukumaran, R.K., Gottumukkala, L.D. and Pandey, A. Crude oil biodegradation aided by bio-surfactants from *Pseudozyma* sp. NII 08165 or its culture broth. *Bioresour. Technol.* 191, 133–139 (2015).
- [17] Souza, E.C., Vessoni-Penna, T.C. and de Souza Oliveira, R.P. Biosurfactant enhanced hydrocarbon bioremediation: an overview. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 89, 88–94 (2014).
- [18] Bejarano, A.C. and Michel, J. Large-scale risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in shoreline sediments from Saudi Arabia: environmental legacy after twelve years of the gulf war oil spill. *Environ. Pollut.* 158 (5), 1561–1569(2010).
- [19] Deppe, U., Richnow, H.H., Michaelis, W. and Antranikian, G., Degradation of crude oil by *an arctic microbial consortium*. *Extremophiles* 9 (6),461–470(2005).
- [20] Margesin, R., Labbe, D., Schinner, F., Greer, C.W. and Whyte, L.G. Characterization of hydrocarbon-degrading microbial populations in contaminated and pristine alpine soils. *Appl. Environ. Microbiol.* 69 (6), 3085–3092(2003).
- [21] Belousova, N., Baryshnikova, L. and Shkidchneko, A., Selection of microorganisms capable of degrading petroleum and its products at lowtemperatures. *Appl. Biochem. Microbiol.* 38, 437–440(2001).

- [22] Hreniuc, Marcela, Mirela Coman, and B. Cioru. "Considerations Regarding The Soil Pollution With Oil Products in S ă Cel-Maramure Ţ." *Scientific Research & Education in the Air Force-AFASES 2* (2015).
- [23] Ron, Eliora Z. and Rosenberg, E. (2014). "Enhanced bioremediation of oil spills in the sea." *Current Opinion in biotechnology* 27: 191-194(2014).
- [24] Atlas, Ronald M.. "Microbial degradation of petroleum hydrocarbons: an environmental perspective." *Microbiological reviews* 45,1: 180-209 (1981).
- [25] Dadrasnia, A. "Bioremediation and phytoremediation of diesel fuel contaminated soil using organic wastes/Arezoo Dadras Nia." PhD diss., *University of Malaya* (2013).
- [26] Zhu, H. "Global analysis of protein activities using proteome chips." *science* 293.5537: 2101-2105 (2001).
- [27] Kvenvolden, K.A. and Cooper, C.K. Natural seepage of crude oil into the marine environment. *Geo-mar. Lett.* 23 (3–4), 140–146 (2003).
- [28] Clark, R.B. Marine Pollution, *fourth ed Oxford University press*, p. 161(1999).
- [29] Moubasher, H.A., Hegazy, A.K., Mohamed, N.H., Moustafa, Y.M., Kabiell, H.F. and Hamad, A.A. Phytoremediation of soils polluted with crude petroleum oil using *Bassia scoparia* and its associated rhizosphere microorganisms. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 98, 113–120(2015).
- [30] Speight, J.G.. The Chemistry and Technology of Petroleum, fifth ed. CRC press, Boca Raton, *Florida, USA* (2014).
- [31] Riazi, M.R. Characterization and Properties of Petroleum Fractions, first ed. *American Society for Testing and Material (ASTM), West Conshohocken, PA* (2005).
- [32] Speight, J.G. The Chemistry and Technology of Petroleum, Vol. 114. CRC, Taylor and Francis, Boca Raton, *Florida, U.S.A* (2007).
- [33] Potter, T.L., Simmons, K.E.. Composition of Petroleum Mixtures: Amherst, Mass. In: Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group Series, vol. 2, *Amherst Scientific Publishers*, p. 102 (1998).
- [34] Speight, J.G. Handbook of Petroleum Analysis. John Wiley, *New York* (2001).
- [35] Costa, A.S., Romao, L.P., Araujo, B.R., Lucas, S.C., Maciel, S.T., Wisniewski, Jr., A., Alexandre, M.R., 2012. Environmental strategies to remove volatile aromatic fractions (BTEX) from petroleum industry wastewater using biomass. *Bioresour. Technol.* 105, 31–39 (2012).

- [36] Abdel-Shafy, H.I., Mansour, M.S. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: source, environmental impact, effect on human health and remediation. Egypt. *J. Petrol.* 25, 107–123 (2016).
- [37] Hassanshahian, M. and Cappello, S. Crude Oil Biodegradation in the Marine Environments, Biodegradation - *Engineering and Technology*. InTech,(2013). <http://dx.doi.org/10.5772/55554>.
- [38] Esbaugh, A.J., Mager, E.M., Stieglitz, J.D., Hoenig, R., Brown, T.L., French, B.L., Linbo, T.L., Lay, C., Forth, H., Scholz, N.L., John, P., Incardona, J.P., Morris, J.M., Benetti, D.D. and Grosell, M. The effects of weathering and chemical dispersion on Deepwater Horizon crude oil toxicity to mahi-mahi (*Coryphaena hippurus*) early life stages. *Sci. Total Environ.* 543, 644–651(2016).
- [39] Mishra, A.K. and Kumar, G.S. Weathering of oil spill: modeling and analysis. *Aquat. Procedia* 4, 435–442 (2015).
- [40] Barakat, A.O., Quian, M., Kim, Y. and Kennicutt, M.C. Chemical characterization of naturally weathered oil residues in arid terrestrial environment in Al-Alamein. *Egypt Environ. Int.* 27 (4), 291–310 (2001).
- [41] Banerji, S.K. Bioremediation of soils contaminated with petroleum hydrocarbons using bio-slurry reactors. In: Installation Restoration Research Programme. *Miscellaneous Paper IRRP-95-2* (1995).
- [42] Clay, S.L. Identifying the fate of petroleum hydrocarbons released into the environment and their potential biodegradation using stable carbon isotopes and microbial lipid analysis (*Dissertation*). *McMaster University*(2014).
- [43] Lawal, A.T. Polycyclic aromatic hydrocarbons. *A review. Cogent Environ. Sci.* 3, 1339841(2017).
- [44] Gutzkow, K.B. Genetotoxicity, Mutagenicity and Carcinogenicity and Reach. ICAW. *Norwegian Institute of Public Health*.(2015).
- [45] Azeez, O.M., Anigbogu, C.N., Akhigbe, R.E. and Saka, W.A. Cardiotoxicity induced by inhalation of petroleum products. *J. Afr. Assoc. Physiol. Sci.* 3 (1), 14–17 (2015).
- [46] Ogunneye, A.L., Omoboyowa, D.A., Sonibare, A.L., Adebusuyi, A.J. and Faniran, T.P. Hepatotoxicity and nephrotoxic effects of petroleum fumes on petrol attendants in Ibadan, Nigeria. *Niger. J. Basic Appl. Sci.* 22 (3&8), 57–62 (2014).
- [47] Zheng, M., Ahuja, M., Bhattacharya, D., Clement, T.P., Hayworth, J.S. and Dhanasekaran, M. Evaluation of differential cytotoxic effects of the oil spill dispersant Corexit 9500. *Life Sci.* 95, 108–117 (2014).

- [48] Sriram, K., Lin, G.X., Jefferson, A.M., Goldsmith, W.T., Jackson, M. and McKinney, W. Neurotoxicity following acute inhalation exposure to the oil dispersant COREXIT EC9500A. *J. Toxicol. Environ. Health A* 74, 1405–1418 (2011).
- [49] Omoti, A.E., Waziri-Erameh, J.M. and Enock, M.E.. Ocular disorders in a petroleum industry in Nigeria. *Eye* 22, 925–929 (2008).
- [50] Cajaraville, M.P., Marigomez, J.A. and Angulo, E. Automated measurement of lysosomal structure alterations in oocytes of mussels exposed to petroleum hydrocarbons. *Arch. Environ. Contamination Toxicol.* 21, 395–400 (1991).
- [51] **World Health Organization** [WHO],. In, Immunotoxicology: Development of Predictive Testing for Determining the Immunotoxic Potential of Chemicals. **United Nations Environment Programme International Labor Office**, Report of a Technical Review Meeting, **WHO Press, London, U.K.**(1986).
- [52] Rusin, M., Gospodarek, J., Nadgórska-Socha, A. The effect of petroleum-derived substances on the growth and chemical composition of *Vicia faba* L. *Pol. J. Environ. Stud.* 24 (5), 2157–2166 (2015).
- [53] Shan, B.Q., Zhang, Y.T., Cao, Q.L.,. Growth responses of six leguminous plants adaptable in Northern Shaanxi to petroleum-contaminated soil. *Environ. Sci.* 35, 1125–1130 (2014).
- [54] Zhu, W., 2010. Petroleum Polluted Soil and Sludge Bio-Treatment Technology. *China petrochemical press, Beijing*, pp. 26–29 (2010).
- [55] Mendez-Natera, J.R., Roque, C., Zapata, K., Otahola-Gómez, V.,. Effect of concentration and time of soil contamination by oil on germination of maize seeds (*Zea mays* L.) Cv. Himeca 95. *Rev. UDO Agric.* 4, 66–71 (2004).
- [56] Adam, G., Duncan, H.J.,. Influence of diesel fuel on seed germination. *Environ. Pollut.* 120, 363–370 (2002).
- [57] Vavrek, M.C., Campbell, W.J.,. Contribution of seed banks to freshwater wetland vegetation recovery. In: Louisiana Applied and Educational Oil Spill Research and Development Program, **OSRADP. Technical Report Series**, pp. 0–12(2002).
- [58] Pi, Y., Meng, L., Bao, M., Sun, P., Lu, J. Degradation of crude oil and relationship with bacteria and enzymatic activities in laboratory testing. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 106: 106-116 (2016).
- [59] Shahi, A., Aydin, S., Ince, B., Ince, O. Evaluation of microbial population and functional genes during the bioremediation of petroleum-contaminated soil as an effective monitoring approach. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 125: 153-160 (2016).

- [60] Shekoohiyani, S., Moussavi, G., Naddafi, K.. The peroxidase-mediated biodegradation of petroleum hydrocarbons in a H₂O₂-induced SBR using in-situ production of peroxidase: biodegradation experiments and bacterial identification. *J. Hazard Mater.* 313; 170-178 (2016).
- [61] Venkidusamy, K., Megharaj, M., Marzorati, M., Lockington, R., Naidu, R. Enhanced removal of petroleum hydrocarbons using a bioelectrochemical remediation system with pre-cultured anodes. *Sci. Total Environ.* 539:61-69(2016).
- [62] Zhang, H., Tang, J., Wang, L., Liu, J., Gurav, R.G., Sun, K.. A novel bioremediation strategy for petroleum hydrocarbon pollutants using salt tolerant *Corynebacterium variabile* HRJ4 and biochar. *J. Environ. Sci.* 47, 7-13 (2016).
- [63] Carneiro, D.A., Gariglio, L.P. A biorremediaç~ao como ferramenta para a descontaminaç~ao de ambientes terrestres e aqu_aticos. *Revista Tecer* 3: 82-95(2010).
- [64] Andrade, J.A., Augusto, F., Jardim, I.C.S.F. Biorremediaç~ao de solos contaminados por petr_oleo e seus derivados. *Ecl_etica Quím.* 35, 17-43 (2010).
- [65] Falkova, M., Vakh, C., Shishov, A., Zubakina, E., Moskvina, A., Moskvina, L., Bulatov, A. Automated IR determination of petroleum products in water based on sequential injection analysis. *Talanta* 148, 661-665 (2016).
- [66] Das, N., Chandran, P. Microbial degradation of petroleum hydrocarbon contaminants: an overview. *Biotechnol. Res. Int* 2011, 1-13 (2010).
- [67] Smith, E., Thavamani, P., Ramadas, K., Naidu, R., Srivastava, P., Megharaj, M. Remediation trials for hydrocarbon-contaminated soils in arid environments: evaluation of bioslurry and biopiling techniques. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 101: 56-65 (2015).
- [68] Olajide, P.O., Ogbeifun, L.B. Hydrocarbon biodegrading potentials of a *Proteus vulgaris* strain isolated from fish samples. *Am. J. Appl. Sci.* 7, 922-928(2010).
- [69] Vaziri, A., Panahpour, E., Beni, M.H.M. Phytoremediation, a method of treatment of petroleum hydrocarbon contaminated soils. *Int J Farm Alli Sci.* 2,909-913(2013).
- [70] Mena, E., Villase~nor, J., Rodrigo, M.A., Ca~nizares, P. Electrokinetic remediation of soil polluted with insoluble organics using biological permeable reactive barriers: effect of periodic polarity reversal and voltage gradient. *Chem. Eng. J.* 299, 30-36(2016).

- [71] Ramir_ ez-P_ erez, A.M., Blas, E., García-Gil, S., 2015. Redox processes in pore water of anoxic sediments with shallow gas. *Sci. Total Environ.* 538, 317-326 (2015).
- [72] Chen, M., Xu, P., Zeng, G., Yang, C., Huang, D., Zhang, J. Bioremediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons, petroleum, pesticides, chlorophenols and heavy metals by composting: applications, microbes and future research needs. *Biotechnol. Adv.* 33, 745-755 (2015).
- [73] Nardeli, S.M., Saad, C.F., Rossetto, P.B., Caetano, V.S., Ribeiro-Alves, M., Paes, J.E.S., Danielowski, R., Maia, L.C., Oliveira, A.C., Peixoto, R.S., Reinert, F., Alves- Ferreira, M. Transcriptional responses of *Arabidopsis thaliana* to oil contamination. *Environ. Exp. Bot.* 127: 63-72 (2016).
- [74] Gargouri, B., Mhiri, N., Karray, F., Fathi, A., Sayadi, S. Isolation and characterization of hydrocarbon-degrading yeast strains from petroleum contaminated industrial wastewater. *Biomed. Res. Int.*, (2015).
- [75] Abbasian, F., Lockington, R., Megharaj, M., Naidu, R., 2016. The biodiversity changes in the microbial population of soils contaminated with crude oil. *Curr. Microbiol.* 72: 663-670 (2016).
- [76] Andreolli, M., Lampis, S., Brignoli, P., Vallini, G. Bioaugmentation and biostimulation as strategies for the bioremediation of a burned woodland soil contaminated by toxic hydrocarbons: a comparative study. *J. Environ. Manage* 153, 121-131 (2015).
- [77] REIN, Arno, et al. Impact of bacterial activity on turnover of insoluble hydrophobic substrates (phenanthrene and pyrene)—model simulations for prediction of bioremediation success. *Journal of hazardous materials*, 306: 105-114 (2016).
- [78] Bezza, F.A., Chirwa, E.M.N. Biosurfactant from *Paenibacillus dendritiformis* and its application in assisting polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) and motor oil sludge removal from contaminated soil and sand media. *Process Saf. Environ. Protect.* 98: 354-364 (2015).
- [79] Ameen, F., Moslem, M., Hadi, S., Al-Sabri, A.E. Biodegradation of diesel fuel hydrocarbons by mangrove fungi from Red Sea Coast of Saudi Arabia. *Saudi J. Biol. Sci.* 23: 211-218 (2016).
- [80] Bastida, F., Jehmlich, N., Lima, K., Morris, B.E.L., Richnow, H.H., Hern_andez, T. The ecological and physiological responses of the microbial community from a semiarid soil to hydrocarbon contamination and its bioremediation using compost amendment. *J. Proteomics* 135: 162-169 (2016).

- [81] Belluck, D.A., Benjamin, S.L., Baveye, P., Sampson, J., Johnson, B. Widespread arsenic contamination of soils in residential areas and public spaces: an emerging regulatory or medical crisis. *International Journal of Toxicology* 22: 109-128 (2003).
- [82] Okrent D. On intergenerational equity and its clash with intragenerational equity and on the need for policies to guide the regulation of disposal of wastes and other activities posing very long time risks. *Risk Analysis* 19: 877-901 (1999).
- [83] Ashraf, Muhammad Aqeel, Mohd Jamil Maah, and Ismail Yusoff. "Soil contamination, risk assessment and remediation." *Environmental risk assessment of soil contamination* 1: 3-56 (2014).
- [84] US-EPA Great Lakes National Program Office, Realizing Remediation: A *Summary of Contaminated Sediment Remediation Activities in the Great Lakes Basin*, (1998).
- [85] J.W. Readman, R.F.C. Mantoura, M.M. Rhead, L. Brown, Aquatic distribution and heterotrophic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in the Tamar estuary, Estuar. Coas. *Shelf Sci.* 14 :369–389 (1982).
- [86] Uysal, A. 2006. Ham Petrol Fraksiyonlarının Biyolojik Bozunma Sonrası Fizikokimyasal Özelliklerinin Değişimi, *Yüksek Lisans tezi, Isparta* (2006).
- [87] Anonim, 2012. Ham Petrolün Destilasyonu. Kimya Teknolojisi, 524KI0295, Millî Eğitim Bakanlığı, *Ankara* (2012).
- [88] Beşergil, B. Rafineri Prosesleri. *Ege Üniversitesi Yayınları, İzmir* (2009a).
- [89] Beşergil, B. Petrol ve Petrol Kimyası, ISBN 978-975-483-795-7, *İzmir* (2009b).
- [90] Hreniuc M, Coman M, Cioruța B (2015) Consideration regarding the soil pollution with oil products in Sacel-Maramures. In: *International conference of scientific paper AFASES, Brasov*, 28–30 (2015).
- [91] Magi E, Bianco R, Ianni C, Carro MD Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the Adriatic Sea. *Environ Pollut* 119:91–98 (2002).
- [92] Singh, S. K., and A. K. Haritash. "Polycyclic aromatic hydrocarbons: soil pollution and remediation." *International Journal of Environmental Science and Technology* 16.10 : 6489-6512 (2019).
- [93] Labud V, Garcia C, Hernandez T .Effect of hydrocarbon pollution on the microbial properties of a sandy and a clay soil. *Chemosphere* 66:1863–1871 (2007).

- [94] Sutton NB, Maphosa F, Morillo JA, Abu Al-Soud W, Langenhoff AA, Grotenhuis T, Rijnaarts H, Smidt H Impact of long-term diesel contamination on soil microbial community structure. *Appl Environ Microbiol* 79(2):619–630 (2013).
- [95] Verrhiest GJ, Clement B, Volat B, Montuelle B, Perrodin Y .Interactions between a polycyclic aromatic hydrocarbon mixture and the microbial communities in a natural freshwater sediment. *Chemosphere* 46(2):187–196 (2002).
- [96] Lipińska A, Kucharski J, Wyszowska J ,.The effect of polycyclic aromatic hydrocarbons on the structure of organotrophic bacteria and dehydrogenase activity in soil. *Polycycl Aromat Compd* 34(1):35–53 (2014).
- [97] Dzionek, A., Wojcieszńska, D., Guzik, U. Natural carriers in bioremediation: A review. *Electron. J. Biotechnol.* 23, 28–36 (2016).
- [98] Kostka, J.E., Prakash, O., Overholt, W.A., Green, S.J., Freyer, G., Canion, A., Delgardio, J., Norton, N., Hazen, T.C., Huettel, M. Hydrocarbondegrading bacteria and the bacterial community response in Gulf of Mexico beach sands impacted by the deepwater horizon oil spill. *Appl. Environ. Microbiol.* 77, 7962–7974 (2011).
- [99] Yanti, M.D. Bioremediation of petroleum contaminated soil: A review. IOP Conf. Ser. *Earth Environ. Sci.* 118 (2018).
- [100] Wu, M., Li, W., Dick, W.A., Ye, X., Chen, K., Kost, D., Chen, L. Bioremediation of hydrocarbon degradation in a petroleum contaminated soil and microbial population and activity determination. *Chemosphere* 169, 124–130 (2017).
- [101] Chaillan, F., Le Flèche, A., Bury, E., Phantavong, Y., Grimont, P., Saliot, A., Oudot, J., Identification and biodegradation potential of tropical aerobic hydrocarbon-degrading microorganisms. *Res. Microbiol.* 155, 587–595 (2004).
- [102] Stroud, J.L., Paton, G.I., Semple, K.T. Microbe-aliphatic hydrocarbon interactions in soil: implications for biodegradation and bioremediation. *J. Appl. Microbiol.* 102, 1239–1253 (2007).
- [103] Wongsas, P., Tanaka, M., Ueno, A., Hasanuzzaman, M., Yumoto, I., Okuyama, H. Isolation and characterization of novel strains of *Pseudomonas aeruginosa* and *Serratia marcescens* possessing high efficiency to degrade gasoline, kerosene, diesel oil, and lubricating oil. *Curr. Microbiol.* 49, 415–422 (2004).

- [104] Mancera-López, M. E., Esparza-García, F., Chávez-Gómez, B., Rodríguez-Vázquez, R., Saucedo-Castaneda, G., and Barrera-Cortés. et al. "Bioremediation of an aged hydrocarbon-contaminated soil by a combined system of biostimulation–bioaugmentation with filamentous fungi." *International Biodeterioration & Biodegradation* 61.2: 151-160 (2008).
- [105] Potin, O., Rafin, C., Veignie, E., 2004. Bioremediation of an aged polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)-contaminated soil by filamentous fungi isolated from the soil. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 54, 45–52 (2004).
- [106] Hoff, R.Z., 1993. Bioremediation: an overview of its development and use for oil spill cleanup. *Mar. Pollut. Bull.* 26, 476–481 (1993).
- [107] Abatenh, E., Gizaw, B., Tsegaye, Z., Wassie, M. Application of microorganisms in bioremediation - review. *J. Environ. Microbiol.* 1 (1), 2–9 (2017).
- [108] Agarry, S., Latinwo, G.K. Biodegradation of diesel oil in soil and its enhancement by application of bioventing and amendment with brewery waste effluents as biostimulating-bioaugmentation agents. *J. Ecol. Eng.* 16 (2), 82–91(2015).
- [109] Wu, M., Dick, W.A., Li, W., Wang, X., Yang, Q., Wang, T., Xu, L., Zhang, M., Chen, L., 2016. Bioaugmentation and biostimulation of hydrocarbon degradation and the microbial community in a petroleum contaminated soil. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 107, 158–164 (2016).
- [110] Adams, G.O., Fufeyin, P.T., Okoro, S.E., Ehinomen, I. Bioremediation, biostimulation and bioaugmentation: A review. *Int. J. Environ. Bioremediat. Biodegrad.* 3 (1), 28–39 (2015).
- [111] Hazen, T. C. "92 Biostimulation." *Springer-Verlag Berlin Heidelberg*(2010).
- [112] Singh, B., Bhattacharya, A., Channashettar, V.A., Jeyaseelan, C.P., Gupta, S., Sarma, P.M., Mandal, A.K., Lal, B.,. Biodegradation of oil spill by petroleum refineries using consortia of novel bacterial strains. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 89, 257–262 (2012a)
- [113] Singh, S.N., Kumari, B., Mishra, S.,. Microbial degradation of alkanes. In: Singh, S.N. (Ed.), *Microbial Degradation of Xenobiotics*. In: *Environmental Science and Engineering*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-23789-8_17 (2012b).
- [114] Nwankwegu, A.S., Onwosi, C.O. Bioremediation of gasoline contaminated agricultural soil by bioaugmentation. *Environ. Technol. Innov.* 7, 1–11 (2017).

- [115] Poi, G., Aburto-Medina, A., Mok, P.C., Ball, A.S., Shahsavari, E. Large-scale bioaugmentation of soil contaminated with petroleum hydrocarbons using a mixed microbial consortium. *Ecol. Eng.* 102, 64–71 (2017).
- [116] Kästner, M., Miltner, A.. Application of compost for effective bioremediation of organic contaminants and pollutants in soil. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 100, 3433–3449 (2016).
- [117] Nzila, A., Razzak, S.A., Zhu, J. Bioaugmentation: An emerging strategy of industrial wastewater treatment for reuse and discharge. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 13, 846 (2016).
- [118] Abdulsalam, S., Bugaje, I., Adefila, S., Ibrahim, S. Comparison of biostimulation and bioaugmentation for remediation of soil contaminated with spent motor oil. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 8, 187–194 (2011).
- [119] Varjani, S.J., Rana, D.P., Jain, A.K., Bateja, S., Upasani, V.N. Synergistic ex situ biodegradation of crude oil by halotolerant bacterial consortium of indigenous strains isolated from on shore sites of Gujarat, India. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 103, 116–124 (2015).
- [120] Covino, S., D’Annibale, A., Stazi, S.R., Cajthami, T., Cvancarova, M., Stella, T., Petruccioli, M. Assessment of degradation potential of aliphatic hydrocarbons by autochthonous filamentous fungi from a historically polluted clay soil. *Sci. Total Environ.* 505, 545–554 (2015).
- [121] Trulli, E., Morosini, C., Rada, E.C., Torretta, V. Remediation in situ of hydrocarbons by combined treatment in a contaminated alluvial soil due to an accidental spill of LNAPL. *Sustainability* 8, 1086 (2016).
- [122] Camenzuli, D., Freidman, B.L., 2015. On-site and in situ remediation technologies applicable to petroleum hydrocarbon contaminated sites in the Antarctic and Arctic. *Polar Res.* 34.1: 24492 (2015).
- [123] THOMÉ, Antônio, et al. Review of nanotechnology for soil and groundwater remediation: Brazilian perspectives. *Water, Air, & Soil Pollution*, 226.4: 1-20 (2015).
- [124] Azubuike, Christopher Chibueze; Chikere, Chioma Blaise; Okpokwasili, Gideon Chijioke. Bioremediation Techniques—classification based on site of application: principles, advantages, limitations and prospects. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 32(11): 1-18 (2016).
- [125] Singh, S.P., Garima, T. Application of bioremediation on solid waste management: A review. *Environ. Sci. Indian J.* 10 (1) (2015).
- [126] COSTE, Andreea, et al. Study on the in-situ bioremediation techniques applicable for soils contaminated with petroleum products. *ProEnvironment Promediu*, 6.14 (2013).

- [127] Philp, J.C., Atlas, R.M.. Bioremediation of contaminated soils and aquifers. In: Atlas, R.M., Philp, J.C. (Eds.), *Bioremediation: Applied Microbial Solutions for Real-world Environmental Cleanup. American Society for Microbiology (ASM) Press, Washington, pp.* 139–236 (2005).
- [128] Kao, C.M., Chen, C.Y., Chen, S.C., Chien, H.Y., Chen, Y.L. Application of in situ biosparging to remediate a petroleum hydrocarbon spill site: Field and microbial evaluation. *Chemospher* 70, 1492–1499 (2007).
- [129] Ossai, I. C., Ahmed, A., Hassan, A., and Hamid, F. S. Remediation of soil and water contaminated with petroleum hydrocarbon: A review. *Environmental Technology & Innovation*, 17: 100526 (2020).
- [130] Megharaj, M., Naidu, R. Soil and brownfield bioremediation. *Microb. Biotechnol.* 10 (5), 1244–1249 (2017).
- [131] Zappi, M.E., Bajpai, R., Hernandez, R., Taconi, K., Gang, D. Reclamation of smaller volumes of petroleum hydrocarbon contaminated soil using an innovative reactor system: A case study evaluation of the design. *Agric. Sci.* 8, 600–615 (2017).
- [132] Tuhuloula, A., Altway, A., Juliastuti, S.R., Suprpto, S. Biodegradation of soils contaminated with naphthalene in petroleum hydrocarbons using bioslurry reactors. IOP Conf Ser. *Earth Environ. Sci.* 175, 012014 (2014).
- [133] OKOH, E., et al. Clean-up of crude oil-contaminated soils: bioremediation option. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 17.2: 1185-1198 (2020).
- [134] BEN, B. Aerobic biodegradation of oily wastes: a field guidance book for federal on-scene coordinators. *US Environmental Protection Agency (EPA), Tulsa*, 2003.
- [135] Song J, Paul F, Terry B .Bioremediation of petroleum hydrocarbons in heterogeneous soils. *University of Wyoming, Laramie* (2006).
- [136] Khan, Faisal I.; Husain, Tahir; Hejazi, Ramzi. An overview and analysis of site remediation technologies. *Journal of environmental management*, 71.2: 95-122 (2004).
- [137] Erickson, L.E., Banks, M.K., Davis, L.C., Schwab, A.P., Muralidharan, N., Reilley, K., Tracy, J.C. Using Vegetation to Enhance In Situ Bioremediation, Center for Hazardous Substances Research, *Kansas University, Manhattan, KA*(1999).

- [138] Vouillamoz, J.; Milke, M. W. Effect of compost in phytoremediation of diesel-contaminated soils. *Water Science and Technology*, 43.2: 291-295 (2001).
- [139] Barter, M.A.,. Phytoremediation—an overview. *Journal of New England Water Environment Association* 33(2), 158–164 (1999).
- [140] Çelebi Toprak, F., Kara, Y., Alan, A.R., Kara, İ ve Toprak, S. Eco-Biyoteknoloji Akademik Ders *Biyoremediasyonda Gelişmeler* (2014). ECO-Center 2014-1-BG01-KA204-001645
- [141] Lim, Mee Wei, Ee Von Lau, and Phaik Eong Poh. "A comprehensive guide of remediation technologies for oil contaminated soil—Present works and future directions." *Marine pollution bulletin* 109.1 :14-45(2016).
- [142] Sherwood, M.K., Cassidy, D.P. Modified Fenton oxidation of diesel fuel in arctic soils rich in organic matter and iron. *Chemosphere* 113, 56–61(2014).
- [143] Goi, A., Trapido, M., Kulik, N. Contaminated soil remediation with hydrogen peroxide oxidation. *World Acad. Sci. Eng. Technol.* 52, 185–189 (2009).
- [144] Villa, R.D., Trovó, A.G., Nogueira, R.F.P. Diesel degradation in soil by Fenton process. *J. Braz. Chem. Soc.* 21, 1088–1095 (2010).
- [145] Shin, K.H., Jung, H., Chang, P., Choi, H., Kim, K.W. Earthworm toxicity during chemical oxidation of diesel-contaminated sand. *Environ. Toxicol. Chem.* 24, 1924–1929 (2005).
- [146] Yu, D.-Y., Kang, N., Bae,W., Banks, M.K. Characteristics in oxidative degradation by ozone for saturated hydrocarbons in soil contaminated with diesel fuel. *Chemosphere* 66, 799–807 (2007).
- [147] Li, X., Cao, X.,Wu, G., Temple, T., Coulon, F., Sui, H. Ozonation of diesel-fuel contaminated sand and the implications for remediation end-points. *Chemosphere* 109, 71–76 (2014).
- [148] Tsai, T., Kao, C. Treatment of petroleum-hydrocarbon contaminated soils using hydrogen peroxide oxidation catalyzed by waste basic oxygen furnace slag. *J. Hazard. Mater.* 170, 466–472 (2009).
- [149] Adams, F.A. Niyomugaba, A, Sylvester,O.P. Bioremediation of Crude Oil Contaminated Soil Using Agricultural Wastes. *Procedia Manufacturing* 7, 459–464 (2017).
- [150] Hamoudi-Belarbi, L., Hamoudi, S., Belkacemi, K., Nouri, L., Bendifallah, L., Khodja, M. Bioremediation of Polluted Soil Sites with Crude Oil Hydrocarbons Using Carrot Peel Waste. *Environments*, 5, 124, (2018).

- [151] Joglekar, A.M. and May, A.T. (1987) Product Excellence through Design of Experiments. *Cereal Foods World*, 32, 857-868.
- [152] Nordin, A., Schmidt, I.K. and Shaver, G.R. Nitrogen uptake by arctic soil microbes and plants in relation to soil nitrogen supply. *Ecology* 85(4):955-962 (2004) . DOI:10.1890/03-0084
- [153] Olawale, O., Obayomi, K.S., Dahunsi, S.O. and O. Folarin, O. Bioremediation of artificially contaminated soil with petroleum using animal waste: cow and poultry dung, *Cogent Engineering*, 7:1, 1721409 (2020).
- [154] Ebuehi, O.A.T., Abibo, I.B., Shekwolo, P.D., Sigismund, K.I., Adoki, A., and Okoro, I.C. Remediation of crude oil contaminated soil by enhanced natural attenuation technique. *Journal of Applied Sciences and Environmental Management* Vol. 9(1): 103-106 (2005).
- [155] Sarkar K, Shi WT, Chatterjee D, Forsberg F. Characterization of ultrasound contrast microbubbles using in vitro experiments and viscous and viscoelastic interface models for encapsulation. *J Acoust Soc Am* (2005) (in press).
- [156] Dibble, J.T. and Barta, R. 1979. Effect of Environmental parameters on the biodegradation of oil sludge. *Applied and Environmental Microbiology*. 37 (4) p: 729-739 (1979).
- [157] Sandvik, S., Lode, A., Pederson, T.A., 1986. Biodegradation of oily sludge in Norwegian soils. *Appl. Microbial. Biotechnol.*23, 297–301 (1986).
- [158] Atlas, R. M., and Bartha, R. Hydrocarbon biodegradation and oil-spill bioremediation. In: Marshall, K. C. (ed.). *Advances in Microbial Ecology*. Plenum Press, New York. 12, 287-338 (1992)

ÖZGEÇMİŞ

Omar Alaa KhaleelAL-SHATHR2 2012 yılında Bağdat Üniversitesi Ziraat Mühendisliği'nden mezun oldum ve 2014 yılında Türkiye'ye geldim ve 2019 yılında Karabük Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'ne kabul edildim.