



## Atık mineral yağ ile kirlenmiş topraklarda organik azot fraksiyonlarının belirlenmesi

Efsun Dindar<sup>\*ID</sup>, Neşe Cihan<sup>ID</sup>, Fatma Olcay Topaç Şağban<sup>ID</sup>, Hüseyin Savaş Başkaya<sup>ID</sup>

Uludağ Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 16059, Nilüfer, Bursa

### Ö N E Ç İ K A N L A R

- Organik azot fraksiyonları
- Azot mineralizasyonu
- Toprakta atık mineral yağ kirliliği

#### Makale Bilgileri

Geliş: 11.04.2016

Kabul: 30.05.2017

#### DOI:

10.17341/gazimmfd.337622

#### Anahtar Kelimeler:

Atık mineral yağ,  
azot,  
toprak,  
hidroliz,  
kontaminasyon

#### ÖZET

Atık mineral yağ kirliliği uzun vadede ciddi çevresel problemlere sebep olmaktadır. Bu durum organik madde bakımından zengin olan toprağın üst tabakasında besinlerin kullanılabilirliğini etkilemekte ve toprağa su ve oksijen girişini engellemektedir. Bu çalışmada, arıtma çamuru uygulaması yapılmış toprağa iki farklı dozda (%1 ve %5) atık mineral yağ uygulanmış ve 3 aylık bir inkübasyon çalışması yürütülmüştür. Örneklerde amonyum, nitrat ve toplam azot ile hidroliz olabilir azot formları (HO-amino, HO-amid, HO-heksozamin, HO-rest azotu) belirlenmiştir. Çalışma sonuçları, inkübasyon sonunda atık mineral yağ içeren toprakta toplam azot konsantrasyonlarının azaldığını göstermiştir. Yüksek dozda kirlenmiş toprakta azot mineralizasyonunun ve nitrifikasyonun inhibe olduğu belirlenmiştir. Hidroliz olabilir azot formlarının miktarı HO-amino-azot>HO-amid-azot=HO-rest-azot>HO-heksozamin-azot şeklinde bulunmuştur. Toplam azot içerisindeki hidroliz olabilir formlar %94-%96 arasında tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, aminoasitlerin hızlı mineralize olduğunu ve mineral azotun amid-N fraksiyonunda biriktiğini gösterirken, diğer yandan bu süreçte mineral yağ karbonunun da mikroorganizmalarca karbon kaynağı olarak tercih edildiği belirlenmiştir.

## Fractionation of soil organic nitrogen species in soils contaminated with waste mineral oil

### H I G H L I G H T S

- Design of a distillation column
- Physical criteria for designing a packed column
- Statistical analysis of packed column design models

#### Article Info

Received: 11.04.2016

Accepted: 30.05.2017

#### DOI:

10.17341/gazimmfd.337622

#### Keywords:

Contamination,  
hydrolysis,  
nitrogen,  
soil,  
waste mineral oil

#### ABSTRACT

Waste mineral oil pollution causes serious environmental damages in long term. It affects the availability of nutrients in top layer of soil which is rich in organic matter and prevents the entrance of water and oxygen to the soil. In this study, two different mineral oil (1% and 5%) doses were amended to soil-soil+wastewater sludge samples and then an incubation study was performed during three months. Ammonium nitrogen, nitrate nitrogen, total nitrogen and hydrolysable (H) nitrogen forms (HO-amino nitrogen, HO-amide nitrogen, HO-hexozamine nitrogen, HO-rest nitrogen) were analyzed in samples. The results of the study indicated that total nitrogen concentrations in mineral oil containing soils were decreased at the end of the incubation period. It is determined that nitrogen mineralization and nitrification processes were inhibited in soils contaminated with high doses of mineral oil. The magnitude of hydrolysable nitrogen forms was found to be as H-amino-nitrogen>H-rest nitrogen=H-amide-nitrogen>H-heksozamine nitrogen. It was found that the percentages of hydrolysable nitrogen in total nitrogen varied between 94% and 96%. The results have indicated the faster mineralization of amino acids and accumulation of mineral nitrogen as amid N fraction, as well as the preferential use of mineral oil C as carbon source by microorganisms during the process.

\* Sorumlu Yazar/Corresponding author: efsun@uludag.edu.tr/ Tel: +90 224 294 09 19

## 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Petrol ve petrol ürünleri ile toprak kirliliği çevresel bakımdan oldukça ciddi bir problemdir. Bu ürünlerin taşınması, toplanması ve depolanması esnasında yeterli tedbirler alınmadığında, atık petrol ürünlerinin bertarafı doğal çevrenin kirlenmesine yol açmaktadır [1, 2]. Atık mineral yağlar, düşük ve yüksek moleküler ağırlıklı alifatik hidrokarbonları (C<sub>15</sub>-C<sub>20</sub>), aromatik hidrokarbonları, klorlu bifenilleri, klorodibenzofuranları, yağ katkılarını, bozunmuş ürünleri ve ağır metalleri içeren bir karışımdır [3]. Motor yağı değişimi esnasında ve petrol istasyonlarında, araba servislerinde kontrolsüz boşaltılma sırasında büyük miktarda atık mineral yağlar çevreye yayılmaktadır [4]. Buna ilave olarak, araç emisyonları ve motor sızıntıları da bu kirliliğe katkıda bulunmaktadır [5, 6]. Atık mineral yağ toprak ekosistemine girer girmez, toprak yaşamı için istenmeyen şartlara sebep olacak bir dizi proses başlatmaktadır. Toprağın havalanmasını zayıflatarak toprak besin elementlerinin bloke olmasına ve toprak pH'sının düşmesine sebep olabilmektedir [7]. Toprak üst katmanında oluşan yağlı tabaka oksijen ve suyun toprak ortamına geçişini engellemekte ve oluşan anaerobik ortam kirleticinin toprakta uzun süre kalmasına neden olmaktadır [8]. Topraktaki mikrobiyal popülasyon, genellikle atık mineral ürünleri parçalayabilmek için bir adaptasyon süresine ihtiyaç duyar. Atık mineral yağ parçalanmaya başladıktan sonra, karbon kaynağı olarak kullanılır. Bu proses boyunca, toprağın biyokimyasal özellikleri önemli derecede değişikliğe uğramaktadır [9]. Tüm besin elementleri içerisinde en öncelikli olan azot, bitki büyümesinde ve ürün veriminde en önemli rolü oynamaktadır [10]. Bitkiler azotu genellikle amonyum (NH<sup>4+</sup>) ve nitrat (NO<sup>3-</sup>) halinde olmak üzere iki şekilde, suda erimiş iyonlar olarak alırlar. Bitkilerin kullanabileceği formlardaki bu azot topraktaki total azotun %2' si kadardır. Topraktaki azotun formu ve miktarı, biyokimyasal proseslere (mineralizasyon, nitrifikasyon, üre hidrolizi, amonyak kaybı, vb.) bağlı olarak sürekli değişmektedir. Toplam azotu oluşturan ve farklı mikrobiyal ayrışma (mineralizasyon) direncine ve yayılabilirlik derecesine sahip hidroliz olabilen (HO)-toplam azot, HO-amid azotu, HO-heksozamin azotu, HO-amino azotu, HO-

rest azot, nitrat azotu ve amonyum azotu fraksiyonları toprak kullanım kapasitesi, toprak verimi ve bitkiye yayılabilirlik açısından önemli parametrelerdir [11]. Birçok çalışma, organik ve inorganik kirleticilerin toprak proseslerini olumsuz etkilediğini ve toprak verimliliğini düşürdüğünü göstermektedir [12, 13]. Atık yağ ile kirlenmiş toprakların biyokimyasal ve fizikokimyasal özellikleri bozulduğundan, topraktaki bazı azot dönüşüm prosesleri kısıtlanabilmektedir. Bu çalışmada, farklı dozda atık yağ ile kirlenmiş topraklarda organik azot ve fraksiyonlarının zamana bağlı nasıl bir değişime uğradığı ortaya konmaktadır.

## 2. MATERYAL VE METOT (MATERIALS AND METHOD)

### 2.1. Materyaller (Materials)

Toprak örnekleri uzun yıllardır tarım alanı olarak kullanılan arazinin 0-20 cm yüzeyinden, Bursa-Balabancık köyü (Enlem, 40° 15' 55.18'' N; Boylam, 28° 47' 07.55'' E) mevkiinden alınmıştır. Toprak tekstürü %11,9 kil, %20 silt ve %68,1 kumdan oluşmaktadır [14]. Atık mineral yağ örneği ise tarımsal amaçlı kullanılan araçtan temin edilmiştir. Atık yağın genel özellikleri; özgül ağırlığı 0,96, viskozitesi 120 cs (25°C), yoğunluğu 0,9 (20°C), toplam kükürt içeriği %0,35 (wt), vanadyum içeriği <5 ppm, nikel içeriği 1,8 ppm ve toplam azot içeriği %0,02 (wt) şeklindedir. Çalışmada kullanılan arıtma çamuru örnekleri gıda endüstrisi atık su arıtma tesisinden temin edilmiştir. Çamur örneğinin alındığı dönemde tesiste biber, karnabahar, ayva, pırasa ve brokoli işlenmiştir. Arıtma tesisinde proses suları, evsel atık sularla birlikte aktif çamur sistemi kullanılarak arıtılmaktadır. Toprak ve arıtma çamuru örneklerinin genel özellikleri Tablo 1'de verilmektedir.

### 2.2. İnkübasyon çalışması (Incubation study)

İnkübasyon denemesinde atık madeni yağ, arıtma çamuru uygulanmış toprak karışımlarına uygulanmıştır. İlave edilecek atık yağ miktarları %1 ve %5 olarak belirlenmiştir. İnkübasyon denemesinde 3 konulu olmak üzere (%0, %1, %5 atık yağ uygulamalı toprak+arıtma çamuru) 3 tekrarlı ve

**Tablo 1.** Gıda endüstrisi arıtma çamurunun ve toprağın genel özellikleri  
(General characteristics of canned food industry sludge and soil)

Özellikler	Değerler	
	Arıtma çamuru	Toprak
pH (1:5 saf su)	6,58	7,76
EC <sub>25°C</sub> (1:5 saf su, µS/cm)	3280	230
Toplam-N, (mg kg <sup>-1</sup> kuru ağırlık)	19743	756
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N (mg kg <sup>-1</sup> kuru ağırlık)	264	24,1
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N (mg kg <sup>-1</sup> kuru ağırlık)	87	24,1
Mineral-N (mg kg <sup>-1</sup> kuru ağırlık)	352	48,2
HO-Toplam Azot (mg kg <sup>-1</sup> kuru ağırlık )	17448	657
HO-Amid Azotu (mg kg <sup>-1</sup> kuru ağırlık)	3310	176
HO-Amino Azotu (mg kg <sup>-1</sup> kuru ağırlık )	4759	259
HO-Heksozamin Azotu (mg kg <sup>-1</sup> kuru ağırlık )	483	89,8
HO-Rest (Kalıntı) Azot (mg kg <sup>-1</sup> kuru ağırlık)	8896	133

90 günlük inkübasyon dönemini kapsayacak şekilde (3 konulu x 3 tekrarlı x 2 zamanlı=18 adet toprak uygulama) araştırma yürütülmüştür. Arıtma çamuru uygulama dozu 100 ton/ha olacak şekilde seçilmiştir. Belirlenen dozlarda atık mineral yağ ilave edilen toprak ve toprak+arıtma çamuru karışımları plastik kaplara konularak tarla kapasitesinin %60'ı oranında nemlendirilmiş ve 20 °C'ye ayarlanmış inkübatörde inkübasyona alınmıştır. Topraklardaki nem miktarının sabit kalmasına özen gösterilmiştir. Nem oranını sabit tutmak için gün aşırı inkübasyon kapları tartılarak ağırlık kaybından azalan su miktarı bulunmuştur. Eksilen miktar saf su ile tamamlanmıştır. İnkübasyon süresi sonunda inkübasyona alınan plastik kaplardan örnekler alınmış, havada kurutulmuş ve analize hazır hale getirilmiştir. Hazır hale getirilen örneklerde toplam azot, nitrat ve amonyum azotu, hidroliz olabilir organik azot formları (HO-toplam azot, HO-amino azotu, HO-amid azotu, HO-heksozamin azotu, HO-rest azot) belirlenmiştir.

### 2.3. Kimyasal Analizler (Chemical Analyses)

Toplam azot ve inorganik azot fraksiyonları: Toprak örneklerinin toplam azot içeriğinin belirlenmesi için Kjeldahl yöntemiyle yakma yapılmış ve toplam azot konsantrasyonu su buharı distilasyonu ile belirlenmiştir [15]. Nitrat ve amonyum azotu miktarlarının belirlenmesi için örnekler 2 M KCl (Merck, Germany) çözeltisi ile ekstrakte edilmiş ve 0,5 gr etüvde kurularak nemi alınmış MgO (Merck, Germany) ve 0,3 gr Devarda (Merck, Germany) alaşımı kullanılmak suretiyle su buharı distilasyonu yöntemi uygulanmıştır [16].

Elektriksel iletkenlik ve pH: Elektriksel iletkenlik 1:5 toprak su ekstraktında iletkenlik ölçer cihazı (Mettler Toledo AG 8603,Switzerland) kullanılarak belirlenmiştir. pH değerleri 1:5 toprak su ekstraktında potansiyometrik olarak cam elektrodlu pH-metre (Mettler Toledo Seven Compact pH/Ion S220) ile belirlenmiştir.

Toprak hidroliz örneklerinin hazırlanması: Hidroliz olabilir organik azot fraksiyonları 6 N HCl ile geri akışlı soğutucu altında 12 saat hidroliz edilmiştir. Bu işlemin ardından hidroliz ekstraktı süzülerek pH'sı 0,1 M olan NaOH çözeltisi ile pH 6,5'e getirilmiştir [17].

a) Hidroliz olabilir toplam azot fraksiyonu, hidroliz ekstraktından 5 ml alınıp üzerine 5 ml sülfürik asit ve yakma katalizörü ilave edildikten sonra Kjeldahl balonuna konularak yakılmasını takiben su buharı distilasyonu ve sülfürik asit titrasyonu ile belirlenmektedir.

b) Hidroliz olabilir amid azotu fraksiyonu, hidroliz ekstraktından 10 ml alınıp üzerine MgO ilave edilip destile edilmesi ve sülfürik asitle titrasyon yapılması suretiyle belirlenmektedir.

c) Hidroliz olabilir heksozamin azotu fraksiyonunun tek başına tayini mümkün değildir. Amonyum+heksozamin azotu fraksiyonu şeklinde tayin edilerek amonyum azotu

fraksiyonunun çıkartılması neticesinde belirlenmektedir. Amonyum+heksozamin azotu fraksiyonunun belirlenmesinde hidroliz ekstraktından alınan 10 ml'lik örnek üzerine 10 ml fosfat-borat tamponu (pH=11,2) ilave edilerek destile edilmesi ve sülfürik asit ile titre edilmesi yöntemi uygulanmaktadır.

d) Hidroliz olabilir amino azotu fraksiyonu, amonyum+heksozamin+amino azotu miktarının tayininden amonyum+heksozamin azotu miktarının çıkarılması suretiyle belirlenmektedir. Amonyum+heksozamin+amino azotu miktarının tayininde öncelikle 10 ml hidroliz ekstraktı destilasyon balonuna alınır. Üzerine 100 mg sitrat tamponu ilave edilerek su banyosuna alınır. Üzerine 0,1 gr ninhidrin (Merck, Germany) ilave edilir ve 10 dakika sıcak su banyosunda tutulduktan sonra çıkarılan ve soğuyan örnekler 10 ml fosfat-borat tamponu ilave edilerek buhar destilasyonu yapılır ve sülfürik asitle titre edilir.

e) Hidroliz olabilir rest (kalıntı) azot, hidroliz olabilir toplam azot fraksiyonundan tayin edilen diğer hidroliz olabilir azot fraksiyonlarının çıkartılması sonucunda sayısal olarak belirlenmektedir.

### 2.4. İstatistiksel Analiz (Statistical Analyses)

Belirlenen parametreler üzerine, atık yağ dozunun ve zamanın etkisi 2 yönlü ANOVA varyasyon testi ile belirlenmiştir (Tablo 2). Arıtma çamurunun etkisi ise tek yönlü ANOVA testi ile çalışılmıştır. 90 günlük inkübasyon süresinin sonunda parametreler arasındaki farklılıklar Tukey HSD çoklu kıyaslama yöntemleriyle yapılmıştır. Bütün istatistiksel hesaplamalar STATISTICA 6.0 yazılımı (Statsoft, USA) ile yapılmıştır.

## 3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

İnkübasyon sonunda toplam azot, amonyum ve nitrat azotlarında meydana gelen değişimler Şekil 1'de verilmiştir. Toplam azot konsantrasyonlarının inkübasyon süresince zamana bağlı olarak azalma gösterdiği tespit edilmiştir. Başlangıç (0.gün) toprak örneklerinde en yüksek toplam azot değeri 1356 mg/kg olarak bulunmuştur. En düşük toplam azot değeri ise %5 yağ ilaveli toprak örneğinde 788 mg/kg olarak tespit edilmiştir. Tayin edilen toplam azot konsantrasyonları için zaman ve kirlenici dozu faktörleri istatistiksel olarak önemli bulunmuştur (p<0,05). Üç aylık inkübasyon sürecinde toplam azot muhtemelen gaz halinde kayıpla yaklaşık %40 azalmıştır. Kirlilik düzeylerinin azot kayıplarını az da olsa farklı etkilediği görülmüştür. İdeal inkübasyon koşulları altında (20-28°C sıcaklık ve %60-70 nem) ve mineralizasyon kapasitesi yüksek organik azotun bulunduğu alkali ortamlarda azot kayıpları yaşanabilmektedir [18]. Nitrat azotu konsantrasyonları, başlangıç konsantrasyonlarına kıyasla inkübasyon sonunda daha yüksektir. Bunun sebebinin, arıtma çamurundaki organik azotun mineralizasyonu olduğu aşıkardır. Bunun yanı sıra, kirlilik artışının nitrifikasyonu olumsuz etkilediği

görülmektedir. Nitrifikasyon sürecinin olumsuz ortam koşullarına çok duyarlı olduğu literatürden de bilinmektedir [19,20]. 0. günde tespit edilen nitrat azotu 27 mg/kg'dir. En yüksek nitrat azotu konsantrasyonları yağ ile kirlenmemiş toprak örneklerinde tespit edilmiştir. Yağ ilavesi arttıkça nitrat azotu konsantrasyonu zamanla azalmıştır [21]. Nitrat azotu konsantrasyonları için zaman faktörü istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ( $p<0,05$ ). Nitrat azotu konsantrasyonunun gösterdiği eğilimden yola çıkarak, mineral bazlı atık yağ kirliliğinin zamanla organik azot mineralizasyonunu inhibe ettiği söylenebilir. Kirleticinin yüksek dozlarında inhibisyon daha kısa sürede etkisini göstermektedir [22]. Amonyum azotu düzeyleri, inkübasyon başlangıç konsantrasyonlarına kıyasla inkübasyon sonunda

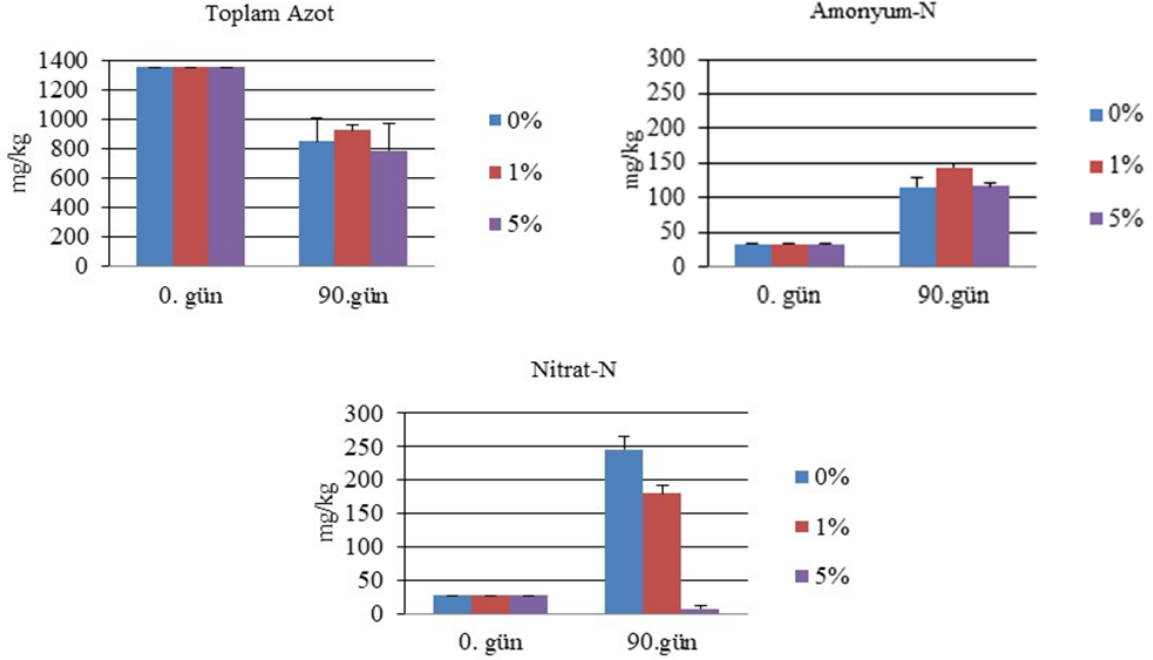
daha yüksek olmakla birlikte, kirlilik artışının mineralizasyonu olumsuz etkilediği görülmektedir. Amonyum azotu konsantrasyonları için zaman faktörü  $p<0,05$  düzeyinde istatistiki olarak önemli bulunmuştur. 0. günde amonyum azotu konsantrasyonu 33 mg/kg olarak tespit edilmiştir. En yüksek amonyum azotu konsantrasyonu %1 kirletici dozunda belirlenmiştir. Bu durum yüksek afineden dolayı, kirlenmiş toprakta bulunan amonyum oksitleyici bakterilerin hidrokarbon ilavesinden doğrudan etkilenmediğini göstermektedir [23].

Amonyum ve nitrat azotu konsantrasyonlarının seyrine bakılarak söylenebilir ki, inkübasyon süresince nitrifikasyon prosesi inhibe olmuştur.

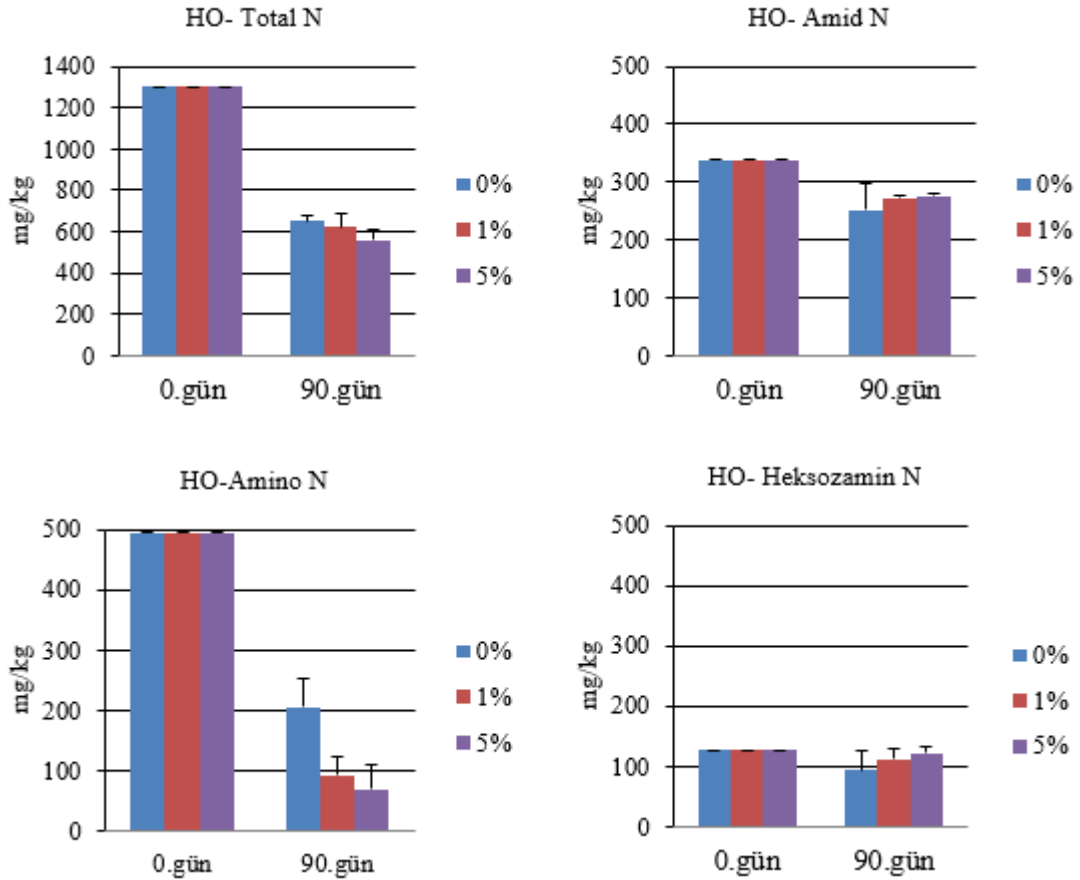
**Tablo 2.** Atık madeni yağ ile kirlenmiş topraklarda azot formlarının ANOVA sonuçları  
(Results of ANOVA for the nitrogen forms in soils contaminated with waste mineral oil)

Varyasyon kaynağı	df	F	p
Bağımlı değişken: Total-N			
Kirletici dozu	3	90,7228	<0,001
Zaman	1	260,8559	<0,001
Zaman x kirletici dozu	3	90,7228	<0,001
Hata	16		
Bağımlı değişken: Amonyum-N			
Kirletici dozu	3	2,2003	0,1277
Zaman	1	308,6845	<0,001
Zaman x kirletici dozu	3	2,2003	0,1277
Hata	16		
Bağımlı değişken: Nitrat-N			
Kirletici dozu	3	0,200	0,8950
Zaman	1	62,815	<0,001
Zaman x kirletici dozu	3	0,200	0,8950
Hata	16		
Bağımlı değişken: HO Total-N			
Kirletici dozu	3	1,885	0,1727
Zaman	1	1445,829	<0,001
Zaman x kirletici dozu	3	1,885	0,1727
Hata	16		
Bağımlı değişken: HO Amino-N			
Kirletici dozu	3	3,233	<0,05
Zaman	1	389,089	<0,001
Zaman x kirletici dozu	3	3,233	<0,05
Hata	16		
Bağımlı değişken: HO Amid-N			
Kirletici dozu	3	2,121	0,1376
Zaman	1	41,247	<0,001
Zaman x kirletici dozu	3	2,121	0,1376
Hata	16		
Bağımlı değişken: HO Hekzosamin-N			
Kirletici dozu	3	0,1181	0,9481
Zaman	1	2,3103	0,1480
Zaman x kirletici dozu	3	0,1181	0,9481
Hata	16		
Bağımlı değişken: HO Rest-N			
Kirletici dozu	3	1,6337	0,2211
Zaman	1	269,4227	<0,001
Zaman x kirletici dozu	3	1,6337	0,2211
Hata	16		

\* $p<0,05$  olarak hesaplanan değerler, istatistiksel olarak anlamlı farklılık olduğunu göstermektedir.



Şekil 1. Toplam ve inorganik azot formlarının kirlenici dozuna bağlı değişimleri (Variations of total and inorganic nitrogen forms related to contaminant dose)



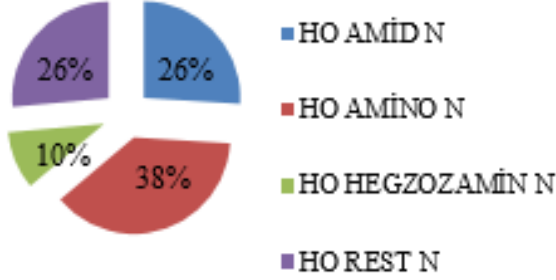
Şekil 2. Hidroliz olabilir azot formlarının değişimi (Variations of hydrolyzable nitrogen fractions)

Yağ ile kirlenmemiş ve %1 yağ ilaveli toprak örneklerinde arıtma çamurundan gelen organik azotun mineralize olduğu ancak artan yağ dozunda (%5) mineralizasyonun da inhibe olduğu görülmüştür. Atık yağın içerisinde bulunan toksik bileşenler ve ağır metal içeriğinin bu inhibisyona neden olduğu düşünülmektedir [24]. Amonyum azotu konsantrasyonlarından yola çıkarak toplam azotun amonifike olduğu söylenebilir. Hidroliz olabilir formdaki azot fraksiyonlarının gösterdiği değişim Şekil 2’de verilmektedir. Deneme koşullarında “Hidroliz Olabilir Toplam azot” konsantrasyonları tüm kirlilik düzeylerinde zamanla azalma yönünde eğilim göstermektedir. 90 günlük inkübasyon sürecinde hidroliz olabilir toplam azot miktarının yaklaşık %50’sinin gaz halinde kaybolduğu düşünülmektedir. Kirlilik düzeylerinin bu fraksiyondaki azot kayıplarını az da olsa farklı etkilediği görülmüştür. İdeal inkübasyon koşulları altında ve mineralizasyon kapasitesi yüksek organik azotun bulunduğu alkali ortamlarda, azot kayıplarının daha ziyade hidroliz olabilir (=nispeten kolay mineralize olan) formlarda kendini belli etmesi mantıklı görülmektedir [25].

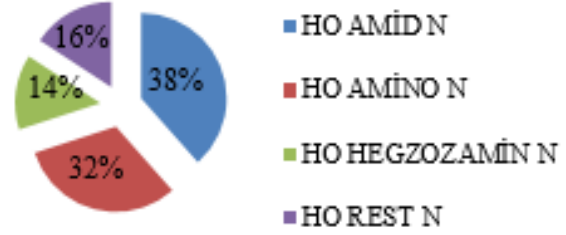
En yüksek HO-toplam azot konsantrasyonu 0. günde 1303 mg/kg olarak hesaplanmıştır. En düşük konsantrasyon %5 yağ ilaveli toprakta 558 mg/kg olarak tespit edilmiştir. Hidroliz olabilir azot fraksiyonları için zaman faktörü  $p < 0,05$  düzeyinde istatistiksel olarak önemli tespit edilmiştir. “Hidroliz Olabilir Amid Azotu” konsantrasyonlarının, tüm kirlilik konularında başlangıç konsantrasyonlarına kıyasla inkübasyon sonunda daha düşük düzeye indiği görülmüştür. Bu azalmanın HO-Toplam N deki kadar çok fazla olmamasının (%10-20 civarında) nedeni muhtemelen mineralizasyon sonunda oluşan ve kil minerallerinden kopartılan amonyum iyonlarının da bu fraksiyon içerisinde belirlenmesidir [26]. HO-amid azotu konsantrasyonunun kirlenme dozu artışından istatistiksel olarak önemli ölçüde etkilenmediği gözlenmiştir. “Hidroliz Olabilir Amino Azotu” konsantrasyonlarının, tüm kirlilik konularında başlangıç konsantrasyonlarına kıyasla 90. günde daha düşük düzeye indiği görülmüştür. Bu fraksiyonda inkübasyon sonunda görülen azalma, diğer fraksiyonlardaki azalmalara kıyasla en fazladır. %5 kirlenme düzeyinde, 90 günlük inkübasyon sürecinde Amino-N konsantrasyonu yaklaşık %90 azalmıştır. İnkübasyon sonundaki aşırı düşüş eğilimi kirlilik düzeyleri arasında da farklılık göstermekte olup, kirlenme arttıkça Amino-N konsantrasyonundaki düşüşün de arttığı görülmektedir. Bu bulgunun en olası yorumu; aminoasitlerin mineralizasyonları sürecinde atık mineral yağ karbonunun mikroorganizmalarca karbon kaynağı olarak öncelikle kullanıldığı varsayımdır [27]. İstatistiksel olarak değerlendirildiğinde HO-amino azotu konsantrasyonunun zaman ve kirlenme dozundan önemli ölçüde etkilendiği belirlenmiştir. “Hidroliz Olabilir Heksozamin Azotu” konsantrasyonlarının, tüm kirlilik konularında başlangıç konsantrasyonlarına kıyasla 90. günde minimal azaldığı görülmüştür. Topraklardaki organik azot formları arasında genellikle en düşük konsantrasyona sahip olan bu formun da inkübasyon sürecindeki mineralizasyon proseslerinden fazla etkilenmediği anlaşılmaktadır. İnorganik azot formlarındaki

azalma HO-rest ve HO-amino azottaki azalmalara paraleldir. Artan yağ dozlarında yağın mikroorganizmalarca parçalanabildiği, ortaya çıkan azot ihtiyacının HO-rest azot ve HO-amino azot’tan sağlandığı ve artan N miktarının HO-amid azotu olarak ortamda biriktiği görülmüştür. Bu durum inkübasyon süresinin sonunda mineralizasyonun olduğunu göstermektedir [28]. Farklı oranlarda atık madeni yağ uygulanan topraklardaki “Hidroliz Olabilir Azot Fraksiyonlarının” “Hidroliz Olabilir Toplam azot” içerisindeki oransal dağılımları Şekil 3’te verilmektedir. Başlangıçta kirlenmemiş ve arıtma çamuru katılmış topraktaki hidroliz olabilen (HO) toplam azotun %26’sı HO-Amid-N, %38’si HO-Amino-N, %10’u HO-Heksozamin-N ve %26’sı HO-Rest-N den oluşmaktadır. Bu dağılım literatür ile uyumlu değerler göstermektedir [10]. İnkübasyon sürecinin sonunda ise kirlenmemiş ve arıtma çamuru katılmış topraktaki hidroliz olabilen toplam azotun %38’sinin HO-Amid-N, %32’sinin HO-Amino-N, %14’ünün HO-Heksozamin-N ve %16’sının HO-Rest-N den oluştuğu görülmüştür. Bu durum özellikle HO-Amino asit azotunun toplam kolay ayrışabilir azot içerisindeki katkısının açıkça azaldığını göstermektedir. HO-Amino-N oranı azalırken, HO-Amid-N oranı ise inkübasyon sonunda artış göstermiştir. Mineralizasyon sonucunda oluşan amonyum iyonlarının da Amid-N fraksiyonu içerisinde belirlendiği düşünülürse, amino asitlerin mineralizasyonu ile oluşan mineral azotun bir bölümü muhtemelen gaz halinde uzaklaşırken önemli bir bölümü de mineral azot ( $\text{NH}_4^+$  iyonları) halinde ortamda birikmiştir. Başlangıçta çok düşük düzeyde belirlenen nitrat konsantrasyonunun, inkübasyon süreci sonundaki bariz artışı, Amid-N fraksiyonundaki bir kısım amonyum iyonlarının da nitrifiye olduğunu göstermektedir. Aynı ortamdaki HO-Heksozamin-N fraksiyonunun oranında görülen artış, bu fraksiyonun aynı süreçte nispeten zor(az) mineralize olduğunu göstergesidir. Şekil 3 incelendiğinde, özellikle 3 tip HO-formunun (HO-Amid-N, HO-Amino-N, HO-Heksozamin-N) oranlarının belli bir düzen içerisinde azalma/artış eğiliminde oldukları dikkati çekmektedir. Diğer bir ifade ile topraklardaki mineral yağ kirliliği artarken (%1 den %5’e), aynı inkübasyon süresinde HO-Amid-N (%44’den %49’a) ve HO-Heksozamin-N (%18’den %22’ye) oranları yükselmekte, HO-Amino-N oranı ise giderek (%15’den %12’ye) düşmektedir. Bu bulgu bir yandan özellikle aminoasitlerin hızlı mineralizasyonunu ve mineral azotun Amid-N fraksiyonunda biriktiğini (transfer olduğunu) gösterirken, bu süreçte mineral yağ karbonunun da mikroorganizmalarca karbon kaynağı olarak tercih edildiği ve kullanıldığını da göstermektedir. Bu durum inkübasyon başlangıcında ve sonunda çekilen kirlenmiş toprağa ait mineral yağ elektron mikroskopunda (SEM) çekilmiş parçalanma görüntülerinden anlaşılmaktadır (Şekil 4). Zira, mineral yağ katkısız kontrol örneğinde 90 günlük inkübasyon sonunda Amino-N oranı hala %32 iken, bu oran %1 ve %5 yağla kirlenilen örneklerde sırasıyla %15 ve %12 ye düşmüştür. Ayrıca; deneme koşullarında kirlilik oluşturan yüksek (%5) düzeydeki mineral yağ konsantrasyonunun, düşük (%1) düzeydeki mineral yağ konsantrasyonuna (karbon oranına) göre mineralizasyonu daha da hızlandırabildiği görülmektedir.

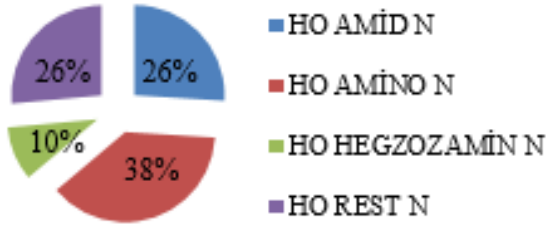
0. GÜNDE HO- N FORMLARININ YÜZDE DAĞILIMI (YAĞ DOZU (%0))



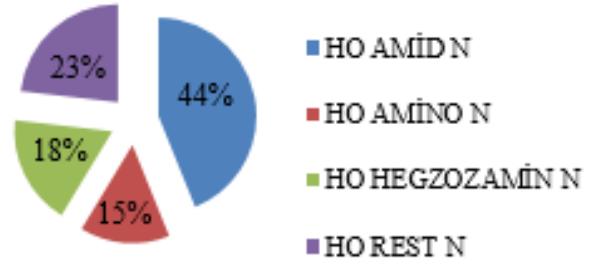
90.GÜNDE HO- N FORMLARININ YÜZDE DAĞILIMI (YAĞ DOZU (%0))



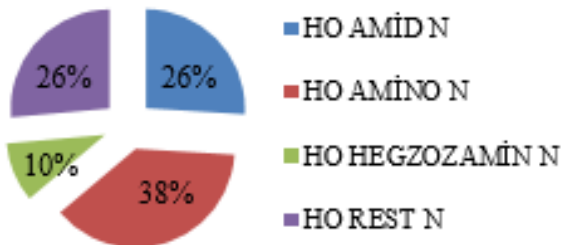
0. GÜNDE HO-N FORMLARININ YÜZDE DAĞILIMI (YAĞ DOZU (%1))



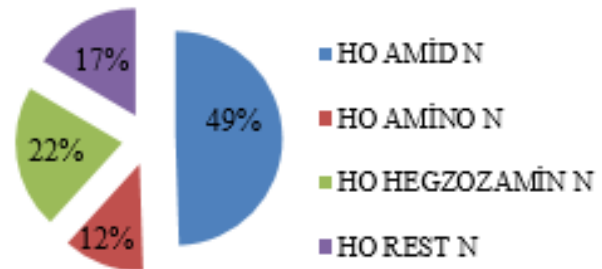
90.GÜNDE HO-N FORMLARININ YÜZDE DAĞILIMI (YAĞ DOZU (%1))



0. GÜNDE HO- N FORMLARININ YÜZDE DAĞILIMI (YAĞ DOZU (%5))

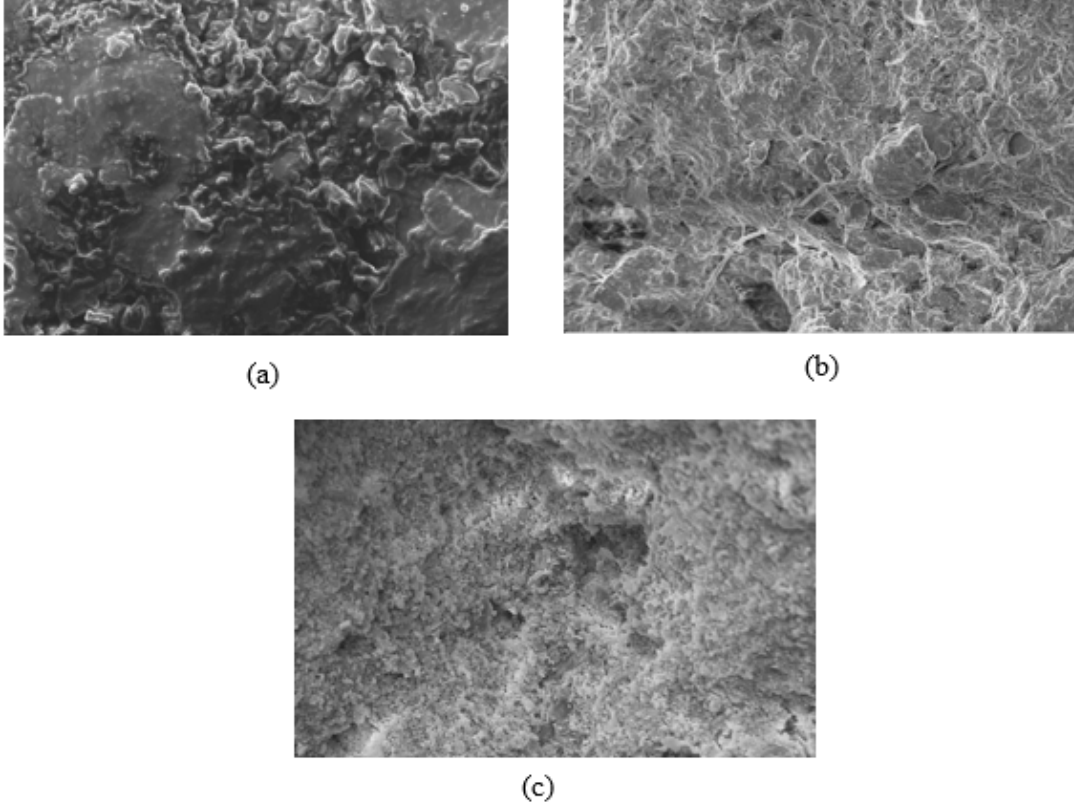


90.GÜNDE HO- N FORMLARININ YÜZDE DAĞILIMI (YAĞ DOZU (%5))



Şekil 3. Farklı oranlarda atık madeni yağ uygulanan topraklardaki hidroliz olabilir azot fraksiyonlarının "Hidroliz Olabilir Toplam azot" içerisindeki oransal dağılımları  
(Distribution of hydrolysable nitrogen fractions in "Hydrolysable Total Nitrogen" in soil contaminated with different rates of mineral oil)





**Şekil 4.** Atık madeni yağ ile kirlenmiş toprakların a) inkübasyon başlangıcında b) inkübasyon sonunda c) kontrol SEM görüntüleri (SEM images of soil contaminated with waste mineral oil a) at day 0 b) at day 90 c) control soil)

#### 4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Yürütülen çalışma ile, atık mineral yağların sebep olduğu kirliliğin topraktaki azot dönüşüm proseslerini önemli derecede etkilediği ve kirlenen topraklardaki azot formlarında kirliliğe bağlı olarak çeşitli farklılıkların olduğu izlenimi edinilmiştir. Elde edilen sonuçlar, atık yağ kirliliğinin toprakta gerçekleşen nitrifikasyon prosesini olumsuz yönde etkilediğini, amonifikasyon prosesinin ise kirlilikten pek etkilenmediğini göstermiştir. Atık yağ kirliliğinin hidroliz olabilir organik azot formlarındaki dağılıma etkisi incelendiğinde ise, en belirgin farklılığın HO-Amino-N formunda görüldüğü tespit edilmiştir. Atık mineral yağ ile kirlenmiş topraklarda daha düşük konsantrasyonlarda belirlenen HO-Amino-N, mevcut kirlilik şartlarında aminoasitlerin hızlıca mineralize olduğunu göstermektedir. Diğer taraftan, çalışma sonuçları mineral atık yağla kirlenmiş toprakların organik azotça (özellikle Amino-N gibi kolay mineralize olabilen azotça) zengin atık organik materyalle (örneğin kentsel arıtma çamuru ile) karıştırılıp, uygun mineralizasyon koşullarının sağlanması ile mineral atık yağ kökenli kirliliğin giderilmesine önemli katkıda bulunulacağını da göstermiştir. Ancak karbonlu bileşiklerin, mikroorganizmalar tarafından yıkımı sırasında toksik ara ürünlerin ortaya çıkması söz konusu olabilmektedir. Özellikle aromatik hidrokarbonların yıkımı neticesinde ortaya çıkabilecek olası etkileri değerlendirmek için çeşitli analizlerin yapılması çalışmaların ileri boyutlara taşınmasına katkı sağlayacaktır.

#### KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Dindar E., Petrol ve petrol ürünleriyle kirlenmiş toprakların ıslahı, Doktora Tezi, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa, 2014.
2. Sekmen Y., Şen S., Biodiesel production from anchovy (*engraulis encrasicolus*) oil and its effect on diesel engine performance and emissions, Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University, 31,1, 19-27, 2016.
3. ATSDR, Agency for toxic substances and disease registry. Annual Report, U.S. Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, Georgia, 1997.
4. Şen N., Madeni yağla çeşitli oranlarda kirlenmiş bir toprakta azot formlarının zamana bağlı değişimi, Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa, 2012.
5. Anoliefo G.O., Edegbai B.O., Effect of spent engine oil as a soil contaminant on the growth of two egg plant species, *Solanum melongena* (L.) and *S. incanum* (L.), J. Agric. For. Fish., 1, 21-25, 2000.
6. Osobor C.C., Anoliefo G.O., Inhibitory effect of spent lubricating oil on the growth and respiratory function of *Arichis hypogaea* L., Benin Sci. Dig., 1, 73-79, 2003.
7. Flora A.V., Covelo E.F., Reigosa M.J., Andrade M.L., Degradation of fuel oil in salt marsh soils affected by the Prestige oil spill, Journal of Hazardous Materials, 166, 1020-1029, 2009.



8. Chaineau C.H., Yepremian C., Vidalie J.F., Ducreux J., Ballerini D., Bioremediation of a crude oil polluted soil: biodegradation leaching and toxicity assessments, *Water, Air and Soil Pollution*, 144, 419-440, 2001.
9. Dindar E., Şağban Topaç, F.O., Başkaya, H.S., Variations of soil enzyme activities in petroleum-hydrocarbon contaminated soil. *International Biodeterioration & Biodegradation* 105, 268-275, 2015.
10. Zhang J.B., Zhu T.B., Cai Z.C., Qin S.W., Müller C., Effects of long-term repeated mineral and organic fertilizer applications on soil nitrogen transformations. *European Journal of Soil Science*, 63, 75–85, 2012.
11. Contreras-Ramos S.M., Alvarez-Bernal D., Dendooven L., Characteristics of earthworms (*Eisenia fetida*) in PAHs contaminated soil amended with sewage sludge or vermicompost, *Appl. Soil Ecol.*, 41, 269-276, 2009.
12. Karnez E., İbrikçi B., Çetin M., Ryan J., Dingil M., Oztekin M.E., Korkmaz K., Implications of profile mineral nitrogen in an irrigated project area of Southern Turkey, *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 44, 1-4, 2013.
13. Topaç F.O., Dindar E., Ucaroglu S., Baskaya H.S., Effect of a sulfonated azo dye and sulfanilic acid on nitrogen transformation processes in soil, *Journal of Hazardous Materials*, 170, 1006–1013, 2009.
14. Bouyoucos G.J., A recalibration of the hydrometer for marking mechanical analysis of soil. *Agronomy Journal* 43, 434-437, 1951.
15. Bremner J.M., Mulvaney C.S., Nitrogen-Total, Methods of Soil Analysis, Part 2. Chemical and Microbiological Properties. *Agronomy Monograph No:9( 2<sup>nd</sup> ed.) ASA-SSSA. Madison, Wisconsin. USA, 595-622, 1982.*
16. Keeney D.R., Nelson D.W., Nitrogen-Inorganic Forms, Methods of Soil Analysis, Part 2. Chemical and Microbiological Properties. *Agronomy Monograph No:9(2<sup>nd</sup> ed.) ASA-SSSA. Madison, Wisconsin, USA, 643-693, 1982.*
17. Bremner J.M., Organic forms of nitrogen, Methods of Soil Analysis, Madison-Wisconsin USA, American Society Of Agronomy, Inc. Publisher, 1238-1255, 1965.
18. Kelley K.R., Stevenson F.J., Organic forms of N in soils, Editor: Piccolo, A. *Humic substances in terrestrial ecosystems. Amsterdam, Elsevier*, 10, 407-427, 1996.
19. Lang M., Li P., Han X.Z., Qiao Y.F., Miao S.J., Gross nitrogen transformations in black soil under different land uses and management systems. *Biol. Fertil. Soils* 52, 233–241, 2016.
20. Osanai Y., Flittner A., Janes J.K., Theobald P., Pendall E., Newton P.C.D., Hovenden M.J., Decomposition and nitrogen transformation rates in a temperate grassland vary among cooccurring plant species, *Plant and Soil*, 350, 365-378, 2012.
21. Kucharski J., Tomkiel M., Boros E., Wyszowska J., The effect of soil contamination with diesel oil and petrol on the nitrification process, *J. Elementol.*, 15,1, 111–118, 2010.
22. Jurgensen K.S., Puustinen J., Suortti A.M., Bioremediation of petroleum hydrocarbon-contaminated soil by composting in biopiles, *Environmental Pollution* 107, 245-254, 2000.
23. Deni J., Penninckx M.J., Nitrification and autotrophic nitrifying bacteria in a hydrocarbon-polluted soil, *Appl. Environ. Microbiol.*, 65, 4008–4013, 1999.
24. Juliastuti S.R., Baeyens J., Creemers C., Bixio B., Lodewyckx E., The inhibitory effects of heavy metals and organic compounds on the net maximum specific growth rate of the autotrophic biomass in activated sludge, *Journal of Hazardous Materials*, 100, 1, 271-283, 2003.
25. Mulvaney R.L., Khan S.A., Hoelt R.G., Brown H.M., A soil organic nitrogen fraction that reduces the need for nitrogen fertilization, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 65, 1164–1172, 2001.
26. Başkaya H.S., Topraktaki organik azot bileşikleri, belirlenmeleri ve bitkilere yararlılıkları, *Doğa T.U. Kim. Dergisi*, 1987.
27. Kucharski J., Jastrzëbska E., Wyszowska J., Effects of some oil products on the course of ammonification and nitrification, *Acta Agr. Silv. ser. Agr.*, 42, 249-255, 2004.
28. Niewolaka S., Kozięffo M., Intensity of some nitrogen transformations in soils experimentally contaminated with crude oil, *Pol. J. Environ. Stud.*, 7 (3), 161-168, 1998.

