

T.C.
AYDIN ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
TOPRAK BİLİMİ VE BİTKİ BESLEME DOKTORA PROGRAMI
2022-DR-001

BİYOKÖMÜRÜN BİYOGAZ TESİSİ ATIKSULARININ
ARITIMINDA ADSORBAN ÖZELLİĞİNİN VE TARIMDA
KULLANIM OLANAKLARININ ARAŞTIRILMASI

Özlem ÜSTÜNDAĞ

DOKTORA TEZİ

DANIŞMAN

Dr. Öğr. Üyesi Selçuk GÖÇMEZ

Prof. Dr. Sonay SÖZÜDOĞRU OK

AYDIN-2022

TEŞEKKÜR

Çalışma konusunun belirlenmesi, araştırmanın yürütülmesi ve değerlendirilmesinde yol gösterici olan öğrencisi olmaktan gurur duyduğum tez danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Selçuk GÖÇMEZ başta olmak üzere, ikinci danışman hocam Ankara Üniversitesi Öğretim üyesi Prof. Dr. Sonay SÖZÜDOĞRU OK'a, tez savunma jüri üyesi hocalarım Prof. Dr. Gönül AYDIN, Prof. Dr. Nur OKUR, Prof. Dr. Bülent OKUR ve Doç. Dr. Saime SEFEROĞLU'na teşekkürü bir borç bilirim. Tez çalışmam sırasında ve yazım aşamasında yardımını esirgemeyen değerli hocam Dr. Öğr. Üyesi Levent ATATANIR'a ve her zaman yanımda olup destek veren Araş. Gör. Dr. Seçil KÜÇÜK KAYA'ya teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca materyal temini hususunda Efeler Biyogaz Tesisi'ne ve Zir. Yük. Müh. Burak Alp KANTIK'a, laboratuvar çalışmalarında yardımını esirgemeyen bölümümüz laborantı Ersin KARADEMİR'e ve proje desteği ile ÖYP koordinatörlüğüne teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Tüm eğitim öğretim hayatımda beni destekleyerek bugünlere gelmemi sağlayan, annem Halide KARAKAŞ, babam Halil KARAKAŞ, ablam Hatice ESENDEMİR'e, her koşulda yanımda olarak bana güç veren çok değerli eşim, meslektaşım Dr. Öğr. Üyesi Ahmet Önder ÜSTÜNDAĞ ile ailemizin minik üyesi biricik kızım Lidya ÜSTÜNDAĞ'a sonsuz sevgi ve şükranlarımı sunarım.

Özlem ÜSTÜNDAĞ

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY	i
TEŞEKKÜR	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
RESİMLER DİZİNİ	xiv
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xv
ÖZET	xviii
ABSTRACT	xx
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ.....	6
2.1. Biyogaz.....	6
2.1.1. Biyogazın Üretim Safhaları	7
2.2. Biyokömür (Biochar).....	8
2.2.1. Biyokömür Üretim Teknolojisi	10
2.2.1.1. Geleneksel Yöntemlerle Biyokömür Üretimi.....	10
2.2.1.2. Modern Yöntemlerle Biyokömür Üretimi	11
2.2.2. Dünya’da ve Türkiye’de Biyokömür Pazarı.....	13
2.2.3. Toprak Düzenleyici Olarak Biyokömür	13
2.2.4. Biyokömürün Toprağın Fiziksel ve Kimyasal Özelliklere Etkisi	15
2.2.5. Biyokömürün Toprakların Biyokimyasal Özellikleri Üzerine Etkisi.....	21
2.2.6. Mısır (<i>Zea Mays</i> L.) Bitkisi Yetiştiriciliğinde Biyokömür Uygulamaları.....	22
2.3. Adsorpsiyon.....	24
2.3.1. Adsorpsiyon İzotermi	26

2.3.1.1. Langmuir İzoterm Denklemi:	27
2.3.1.2. Freundlich İzoterm Denklemi:.....	27
2.3.1.3. Brunauer–Emmett–Teller (BET) İzoterm Denklemi:.....	28
2.3.2. Biyokömürün Fosfor Adsorpsiyonu Üzerine Etkileri	29
2.3.3. Biyokömürün Azot ((NH ₄) ⁺ ve (NO ₃) ⁻) Adsorpsiyonu Üzerine Etkileri	30
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	33
3.1. Materyal.....	33
3.1.1. Araştırmada Kullanılan Biyokömür Materyali.....	33
3.1.1.1. Adsorpsiyon Denemesinde Kullanılan Biyokömür	33
3.1.1.2. Sera Denemesinde Kullanılan Biyokömür	34
3.1.2. Toprak Materyali	34
3.1.3. Ahır Gübresi Materyali.....	35
3.1.4. Biyogaz Tesisi Atıksu (Gübre Şerbeti) Materyali	36
3.2. Yöntem	37
3.2.1. Toprakta Yapılan Fiziksel ve Kimyasal Analizler	43
3.2.2. Toprakta Yapılan Mikrobiyolojik ve Biyokimyasal Analizler.....	44
3.2.3. Biyokömür Analizleri	45
3.2.4. Su Analizleri	47
3.2.5. Bitki Analizleri	47
3.2.6. Gübre Analizleri	48
3.2.7. Sonuçların Değerlendirilmesi ve İstatistiksel Yöntemler	48
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	49
4.1. Biyokömürlere Ait Analiz Sonuçları	49
4.1.1. Farklı Piroлиз Sıcaklıklarında Biyokömürlerin Tanımlayıcı Özellikleri ve Temel Analiz Sonuçları.....	49
4.1.1.1 Biyokömürlerin Stabil Karbon İçeriği.....	49
4.1.1.2. Biyokömürlerin Uçucu Madde İçeriği.....	50

4.1.1.3. Biyokömürlerin Mineral Kül İçeriği	51
4.1.1.4. Biyokömür Verimi.....	52
4.1.2 Biyokömürlerin Elementel Analiz Sonuçları	53
4.1.3. Farklı Piroliz Sıcaklıklarına Sahip Biyokömürlere Ait Spektroskopik Analiz Sonuçları.....	56
4.1.3.1. Taramalı Elektron Mikroskobu Sonuçları	56
4.1.3.2. Biyokömürlerin Yüzey Alanı Sonuçları	65
4.1.4. Farklı Piroliz Sıcaklıklarına Sahip Biyokömürlerin Verimlilik Analizi Sonuçları	67
4.1.5. Farklı Piroliz Sıcaklıklarının Biyokömürün Su Tutma Kapasitesi Üzerine Etkisi.....	68
4.2. Adsorpsiyon İzotermi	70
4.2.1. Nitrat (NO ₃) Adsorpsiyon İzotermi.....	71
4.2.1.1. Piroliz Sıcaklığı 250°C Olan Biyokömüre Ait NO ₃ Adsorpsiyon İzotermi.....	72
4.2.1.2. Piroliz Sıcaklığı 450°C Olan Biyokömüre Ait NO ₃ Adsorpsiyon İzotermi.....	73
4.2.1.3. Piroliz Sıcaklığı 650°C Olan Biyokömüre Ait NO ₃ Adsorpsiyon İzotermi	74
4.2.2. Amonyum (NH ₄) Adsorpsiyon İzotermi	75
4.2.2.1. Piroliz Sıcaklığı 250°C Olan Biyokömüre Ait NH ₄ Adsorpsiyon İzotermi.....	76
4.2.2.2. Piroliz Sıcaklığı 450°C Olan Biyokömüre Ait NH ₄ Adsorpsiyon İzotermi.....	77
4.2.2.3. Piroliz Sıcaklığı 650°C Olan Biyokömüre Ait NH ₄ Adsorpsiyon İzotermi.....	78
4.2.3. Fosfor (P) Adsorpsiyon İzotermi.....	79
4.2.3.1. Piroliz Sıcaklığı 250°C Olan Biyokömüre Ait P Adsorpsiyon İzotermi.....	81
4.2.3.2. Piroliz Sıcaklığı 450°C Olan Biyokömüre Ait P Adsorpsiyon İzotermi.....	81
4.2.3.3. Piroliz Sıcaklığı 650°C Olan Biyokömüre Ait P Adsorpsiyon İzotermi.....	82
4.2.3. Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) Adsorpsiyon İzotermi	83
4.2.3.1. Piroliz Sıcaklığı 250°C Olan Biyokömüre Ait KOİ Adsorpsiyon İzotermi.....	84
4.2.4.2. Piroliz Sıcaklığı 450°C Olan Biyokömüre Ait KOİ Adsorpsiyon İzotermi.....	85
4.3. Biyokömür Materyallerinin Doyurulması ve Yüzde Giderim Grafikleri.....	87
4.3.1. Nitrat (NO ₃) Giderimi.....	87

4.3.2.Amonyum (NH ₄) Giderimi.....	89
4.3.4. Fosfor (P) Giderimi	90
4.3.5. Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) Giderimi.....	91
4.4. Biyokömürün Toprağın Fiziksel, Kimyasal ve Mikrobiyolojik Özellikleri Üzerine Etkileri	93
4.4.1. Biyokömürün Toprağın Bazı Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri Üzerine Etkisi.....	93
4.4.1.1. Toprak Reaksiyonu (pH) Üzerine Etkileri.....	93
4.4.1.2. EC (Elektriki İletkenlik) Değerleri Üzerine Etkileri	95
4.4.1.3. Organik Madde (O.M.) İçeriği Üzerine Etkileri.....	96
4.4.1.4. Katyon değişim Kapasitesi (KDK) Üzerine Etkileri	98
4.4.1.5. Azot İçeriği Üzerine Etkileri Etkileri	99
4.4.1.6. Alınabilir Fosfor (P) İçeriği Üzerine Etkileri	101
4.4.1.7. Alınabilir Potasyum (K) İçeriği Üzerine Etkileri	103
4.4.1.8. Alınabilir Sodyum (Na) İçeriği Üzerine Etkileri.....	104
4.4.1.9. Alınabilir Magnezyum (Mg) İçeriği Üzerine Etkileri	105
4.4.1.10. Alınabilir Kalsiyum (Ca) İçeriği Üzerine Etkileri.....	107
4.4.2. Biyokömür Uygulamalarının Toprakların Mikrobiyolojik Ve Biyokimyasal Özellikleri Üzerine Etkisi	108
4.4.2.1.Toprak Solunumu (CO ₂ Oluşumu) Üzerine Etkisi.....	108
4.4.2.2. Mikrobiyal Biyomas-C'u Üzerine Etkisi.....	112
4.4.2.3. Dehidrogenaz Enzim Aktivitesi Üzerine Etkisi.....	116
4.4.2.4. N- Mineralizasyonu Üzerine Etkisi	120
4.4.2.5. Üreaz Enzim Aktivitesi Üzerine Etkisi	124
4.4.2.6. Alkalın Fosfataz Enzim Aktivitesi Üzerine Etkisi	127
4.4.2.7. β-Glukozidaz Enzim Aktivitesi Üzerine Etkileri	130
4.5. Biyokömür Uygulamalarının Mısır Bitkisinin (<i>Zea Mays</i> L.) Kuru Madde ve Element Kapsamı Üzerine Etkileri	134

4.5.1. Makro Besin Elementi ve Kuru Madde Miktarı Üzerine Etkileri	134
4.5.2. Mikro Besin Elementi Üzerine Etkileri	136
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	139
KAYNAKLAR.....	142
ÖZGEÇMİŞ.....	168



SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

%	: Yüzde
dS m ⁻¹	: Desisimens/metre
meq.100g ⁻¹	: Miliekivalan/100 gram
µg g ⁻¹	: Mikrogram/gram
mg kg ⁻¹	: Miligram/kilogram
mg.ha ⁻¹	: Miligram/hektar
kg	: Kilogram
g/cm ³	: Gram/santimetreküp
µm	: Mikrometre
nm	: Nanometre
mm	: Milimetre
cm	: Santimetre
cm ²	: Santimetrekare
m ³	: Metreküp
t da ⁻¹	: Ton/dekar
t ha ⁻¹	: Ton/hektar
ppm	: Milyonda bir kısım (part per million)
dk	: Dakika
°C	: Cantigrat derece
H	: Hidrojen
O	: Oksijen
C	: Karbon
N	: Azot

P	: Fosfor
K	: Potasyum
Na	: Sodyum
Ca	: Kalsiyum
Mg	: Magnezyum
Fe	: Demir
Zn	: Çinko
Mn	: Mangan
Cl	: Klor
Cu	: Bakır
S	: Kükürt
Al	: Alüminyum
Pb	: Kurşun
Cd	: Kadmiyum
As	: Arsenik
CO	: Karbonmonoksit
CO ₂	: Karbondioksit
CH ₄	: Metan
N ₂ O	: Azot Oksit
NO ₃	: Nitrat
PO ₄	: Fosfat
MgO	: Magnezyum Oksit
Na ₂ CO ₃	: Sodyum Karbonat
HNO ₃	: Nitrik Asit
HClO ₄	: Perklorik Asit
C/N	: Karbon Azot Oranı

H/C : Hidrojen Karbon Oranı

O/C : Oksijen Karbon Oranı

NO₂⁻-N : Nitrit azotu

NO₃⁻-N : Nitrat azotu

NH₄⁺-N : Amonyum azotu

β : Beta

TWh : Terawatt saat

MW : Megawatt

rpm : Dakikada devir

Kısaltmalar

BC : Biyokömür

DHG : Dehidrogenaz

Opt. : Optimum

DTPA : Dietilen triamin pentaasetik asit

KDK : Katyon değişim kapasitesi

AEC : Anyon Değişim Kapasite4si

pH : Toprak reaksiyonu

SEM : Taramalı Elektron Mikroskobu

EDX : Enerji Yayılımlı X-Işını Analizi

ICP : İndüktif eşleşmiş plazma (Inductively Coupled Plasma)

EC : Elektriksel iletkenlik

IPCC : Hükümetler Arası İklim Değişikliği Paneli

OECD : Ekonomik Kalkınma ve İşbirliği Örgütü

BEPA : Türkiye Biyokütle Enerjisi Potansiyeli Atlası

CBS : Coğrafi Bilgi Sistemi

LFG : Land Fill Gas

KOI	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
KHP	: Potasyum Hidrojen Fitalat
IBI	: Uluslararası Biyokömür Girişimi
LCE	: Low Carbon Economy
HTC	: Hidrotermal Karbonizasyon
CAGR	: Bileşik Yıllık Büyüme Hızı
BET	: Brunauer, Emmett ve Teller Denklemi
RT	: Isıtma Süresi
ID	: İç Çap
LSD	: Least Significant Difference
TPF	: Trifenilformazan
TTC	: Trifenil tetrasolium klorür

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Türkiye’de illere göre biyokütle potansiyel dağılımı.....	2
Şekil 2.1. Anaerobik ayrışma basamakları.....	8
Şekil 2.2. Biyokömür teknolojisinin uygulanması için motivasyon kaynakları	10
Şekil 2.3. Van Krevelen diyagramı	18
Şekil 4.1. Biyokömür materyallerinin temel analiz sonuçları.....	49
Şekil 4.2. O/C oranına göre biyokömürleşme süreci	55
Şekil 4.3. Piroliz sıcaklığı 250°C olan biyokömüre ait SEM görüntüsü (200x).....	57
Şekil 4.4. Piroliz sıcaklığı 250°C olan biyokömüre ait SEM görüntüsü (500x).....	57
Şekil 4.5. Piroliz sıcaklığı 250°C olan biyokömüre ait SEM görüntüsü (1000x).....	58
Şekil 4.6. Piroliz sıcaklığı 250°C olan biyokömüre ait kimyasal içerik (SEM-EDX).....	59
Şekil 4.7. Piroliz sıcaklığı 450°C olan biyokömüre ait SEM görüntüleri (200x).....	60
Şekil 4.8. Piroliz sıcaklığı 450°C olan biyokömüre ait SEM görüntüleri (500x).....	60
Şekil 4.9. Piroliz sıcaklığı 450°C olan biyokömüre ait SEM görüntüleri (1000x).....	61
Şekil 4.10. Piroliz sıcaklığı 450°C olan biyokömüre ait kimyasal içerik (SEM-EDX).....	62
Şekil 4.11. Piroliz sıcaklığı 650°C olan biyokömüre ait SEM görüntüleri (200x).....	63
Şekil 4.12. Piroliz sıcaklığı 650°C olan biyokömüre ait SEM görüntüleri (500x).....	64
Şekil 4.13. Piroliz sıcaklığı 650°C olan biyokömüre ait SEM görüntüleri (1000x).....	64
Şekil 4.14. Piroliz sıcaklığı 650°C olan biyokömüre ait kimyasal içerik (SEM-EDX).....	65
Şekil 4.15. Proliz sıcaklığı 250°C olan biyokömürün NO ₃ Adsorpsiyon maksimum eğrisi (a), Langmuir izotermi (b), Freundlich izotermi (c).....	73
Şekil 4.16. Proliz sıcaklığı 450°C olan biyokömürün NO ₃ Adsorpsiyon maksimum eğrisi (a), Langmuir izotermi (b), Freundlich izotermi (c).....	74
Şekil 4.17. Proliz sıcaklığı 650°C olan biyokömürün NO ₃ Adsorpsiyon maksimum eğrisi (a), Langmuir izotermi (b), Freundlich izotermi (c).....	75
Şekil 4.18. Proliz sıcaklığı 250°C olan biyokömürün NH ₄ Adsorpsiyon maksimum eğrisi (a), Langmuir izotermi (b), Freundlich izotermi (c).....	77
Şekil 4.19. Proliz sıcaklığı 450°C olan biyokömürün NH ₄ Adsorpsiyon maksimum eğrisi (a), Langmuir izotermi (b), Freundlich izotermi (c).....	78

Şekil 4.20. Proliz sıcaklığı 650°C olan biyokömürün NH ₄ Adsorpsiyon maksimum eğrisi (a), Langmuir izotermi (b), Freundlich izotermi (c)	79
Şekil 4.21. Proliz sıcaklığı 250°C olan biyokömürün P Adsorpsiyon maksimum eğrisi (a), Langmuir izotermi (b), Freundlich izotermi (c)	81
Şekil 4.22. Proliz sıcaklığı 450°C olan biyokömürün P Adsorpsiyon maksimum eğrisi (a), Langmuir izotermi (b), Freundlich izotermi (c)	82
Şekil 4.23. Proliz sıcaklığı 650°C olan biyokömürün P Adsorpsiyon maksimum eğrisi (a), Langmuir izotermi (b), Freundlich izotermi (c)	83
Şekil 4.24. Proliz sıcaklığı 250°C olan biyokömürün KOİ Adsorpsiyon maksimum eğrisi (a), Langmuir izotermi (b), Freundlich izotermi (c)	85
Şekil 4.25. Proliz sıcaklığı 450°C olan biyokömürün KOİ Adsorpsiyon maksimum eğrisi (a), Langmuir izotermi (b), Freundlich izotermi (c)	86
Şekil 4.26. Proliz sıcaklığı 650°C olan biyokömürün KOİ Adsorpsiyon maksimum eğrisi (a), Langmuir izotermi (b), Freundlich izotermi (c)	87
Şekil 4.27. Biyokömürlere ait nitrat (NO ₃) giderim grafiği	88
Şekil 4.28. Biyokömürlere ait amonyum (NH ₄) giderim grafiği.....	89
Şekil 4.29. Biyokömürlere ait toplam fosfor (P) giderim grafiği.....	90
Şekil 4.30. Biyokömürlere ait kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) giderim grafiği.....	91
Şekil 4.31. Deneme süresince saptanan CO ₂ oluşumu miktarları ve % değişim oranları	112
Şekil 4.32. Deneme süresince saptanan mikrobiyal biyomas-C'u miktarları (mg Biomas-C/100 g K.T.) ve % değişim oranları	116
Şekil 4.33. Deneme süresince saptanan dehidrogenaz (DHG) enzim aktivitesi miktarları ve % değişim oranları.....	120
Şekil 4.34. Deneme süresince saptanan N- mineralizasyonu miktarları ve % değişim oranları.....	123
Şekil 4.35. Deneme süresince saptanan üreaz enzim aktivitesi miktarları ve % değişim oranları.....	126
Şekil 4.36. Alkalın fosfataz enzim aktivitesi miktarları (µg p-NP/gr K.T./h.) ve % değişim oranları.....	130
Şekil 4.37. Deneme süresince saptanan β-Glukozidaz enzim aktivitesi miktarları ve % değişim oranları.....	133

RESİMLER DİZİNİ

Resim 3.1. Efeler biyogaz tesisine ait görüntü.....	33
Resim 3.2. Piroliz ile elde edilen biyokömürlere ait görüntüler.....	34
Resim 3.3. Biyogaz tesisi seperetör çıkışı katı organik atığı.....	37
Resim 3.4. Doyurma düzeneğinden bir görüntü.....	38
Resim 3.5. Sera denemesinden genel bir görüntü.....	41
Resim 3.6. Sera denemesi toprak hazırlığından görüntüler a) Toprak, ahır gübresi ve biyokömür uygulamalarının homojen olarak karıştırılması, b) Toprak karışımlarının saksılara konması...42	42
Resim 3.7 Biyokimyasal analizler için toprak örnekleme Örnekleme silindirisinin çakılması (a), Örnekleme yapıldığı şekli (b).....	42
Resim 3.8. Biyokömürlerin su tutma kapasitesinin belirlenmesi	46
Resim 4.1. Biyokömürlerin renk adsorpsiyonu.....	70

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Farklı termokimyasal ön işlemlerin ürün verimleri açısından sınıflandırılması .	11
Çizelge 3.1. Deneme toprağının bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri	35
Çizelge 3.2. Ahır gübresinin kimyasal özellikleri	36
Çizelge 3.3. Ahır gübresinin kimyasal özellikleri	36
Çizelge 3.4. Deneme planı ve biyokömür uygulama dozları	43
Çizelge 4.1. Biyokömürlere ait sabit karbon oranları (%)	50
Çizelge 4.2. Biyokömürlere ait uçucu madde oranları (%)	51
Çizelge 4.3. Biyokömürlere ait mineral kül içerikleri (%)	52
Çizelge 4.4. Biyokömürlere ait biyokömür verimleri (%)	53
Çizelge 4.5. Biyokömür materyallerinin organik kısımlarına ait elementel analiz sonuçları ..	53
Çizelge 4.6. Biyokömür materyallerinin organik kısımlarına ait atomik oran sonuçları	55
Çizelge 4.7. Biyokömür materyallerinin BET (Brunauer-Emmett-Teller) analiz sonuçları	66
Çizelge 4.8. Biyokömür materyallerinin bazı verimlilik analiz sonuçları	67
Çizelge 4.9. Biyokömür materyallerinin bazı toplam mikro element analiz sonuçları	68
Çizelge 4.10. Biyokömür materyallerinin su tutma kapasitesi analiz sonuçları	69
Çizelge 4.11. Biyokömürlere ait NO ₃ adsorpsiyon parametreleri	72
Çizelge 4.12. Farklı piroliz sıcaklıklarında üretilen biyokömürlere ait NH ₄ adsorpsiyon parametreleri	76
Çizelge 4.13. Farklı piroliz sıcaklıklarında üretilen biyokömürlere ait P adsorpsiyon parametreleri	80
Çizelge 4.14 Farklı piroliz sıcaklıklarında üretilen biyokömürlere ait KOİ adsorpsiyon parametreleri	84
Çizelge 4.15. Biyokömürlere ait nitrat (NO ₃) giderim değerleri (%)	88
Çizelge 4.16. Biyokömürlere ait amonyum (NH ₄) giderim değerleri (%)	90
Çizelge 4.17. Biyokömürlere ait fosfor (P) giderim değerleri (%)	91
Çizelge 4.18. Biyokömürlere ait kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) giderim değerleri (%)	92
Çizelge 4.19. Biyokömür uygulamalarının toprağın pH değerleri üzerine etkisi	93
Çizelge 4.20. Biyokömür uygulamalarının toprağın EC (Elektriki İletkenlik) değerleri üzerine etkisi (dS m ⁻¹)	95

Çizelge 4.21. Biyokömür uygulamalarının toprağın organik madde (O.M) içeriği üzerine etkisi (%)	97
Çizelge 4.22. Biyokömür uygulamalarının KDK değerleri üzerine etkileri (meq.100g ⁻¹).....	98
Çizelge 4.23. Biyokömür uygulamalarının toplam azot (N) içeriği üzerine etkileri (%).....	100
Çizelge 4.24. Biyokömür uygulamalarının toprağın fosfor (P) içeriği üzerine etkileri (mg kg ⁻¹)	102
Çizelge 4.25. Biyokömür uygulamalarının toprağın potasyum (K) içeriği üzerine etkileri (mg kg ⁻¹)	103
Çizelge 4.26. Biyokömür uygulamalarının toprağın sodyum (Na) içeriği üzerine etkileri (mg kg ⁻¹)	105
Çizelge 4.27. Biyokömür uygulamalarının toprağın magnezyum (Mg) içeriği üzerine etkileri (mg kg ⁻¹)	106
Çizelge 4.28. Biyokömür uygulamalarının toprağın kalsiyum (Ca) içeriği üzerine etkileri (mg kg ⁻¹)	108
Çizelge 4.29. Biyokömür uygulamalarının toprak solunumu (CO ₂ oluşumu) (mg CO ₂ -C 100g ⁻¹ 7 gün ⁻¹ kuru toprak) üzerine etkileri	109
Çizelge 4.30. Biyokömür uygulamalarının toprakların mikrobiyal biyomas-C'ü üzerine etkileri (mg Biomas-C/100 g K. T).....	114
Çizelge 4.31. Biyokömür uygulamalarının toprakların dehidrogenaz (DHG) enzim aktivitesi (µg TPF/g K.T.) üzerine etkileri.....	118
Çizelge 4.32. Biyokömür uygulamalarının toprakların N-mineralizasyonu (µg NH ₄ -N/g K.T./gün) üzerine etkileri	122
Çizelge 4.33. Biyokömür uygulamalarının toprakların üreaz enzim aktivitesi (µg N/g K.T./2h) üzerine etkileri	125
Çizelge 4.34. Biyokömür uygulamalarının toprakların alkalın fosfataz enzim aktivitesi (µg p-NP/gr K.T./h.) üzerine etkileri.....	128
Çizelge 4.35. Biyokömür uygulamalarının toprakların β-Glukozidaz enzim aktivitesi (µg Saligenin/g.K.T/3h.) üzerine etkileri	131
Çizelge 4.36. Biyokömür uygulamalarının bitkinin makro element ve kuru madde içeriğine etkisi	135
Çizelge 4.37. Biyokömür uygulamalarının bitki mikro element içeriğine etkisi (mg kg ⁻¹) ...	137
Çizelge 4.38. Kuru madde içerikleri ve bitki besin elementleri korelasyon değerleri	138



ÖZET

BİYOKÖMÜRÜN BİYOGAZ TESİSİ ATIKSULARININ ARITIMINDA ADSORBAN ÖZELLİĞİNİN VE TARIMDA KULLANIM OLANAKLARININ ARAŞTIRILMASI

Özlem Ü. Aydın Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Anabilim Dalı, Doktora, Aydın, 2022.

Amaç: Bu çalışmada; yüksek organik yüke sahip hayvansal kaynaklı atıksuların arıtılmasında farklı piroliz sıcaklarından elde edilmiş biyokömürlerin adsorpsiyon kapasitesini izotermeler üzerinden belirlemek, topraklara azot ve fosforca doyurulmuş biyokömür uygulamalarının toprakların bazı fiziksel, kimyasal, mikrobiyolojik ve biyokimyasal özellikleri üzerine olan etkilerini incelemek amaçlanmıştır.

Materyal ve Yöntem: Biyogaz tesisi katı atıklarından 3 farklı piroliz sıcaklığında (250, 450, 650°C) biyokömür elde edilmiş, piroliz sıcaklığının biyokömürün adsorban özelliğine, elementel kompozisyonuna, spesifik yüzey alanına ve gözenekliliğine olan etkisi belirlenmiştir. Elde edilen biyokömürlerin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermelerinden yararlanılarak N ve P adsorpsiyon kapasiteleri belirlenmiştir. Biyokömürler, biyogaz tesisi atıksuları ile günlük olarak doyurularak NH₄, NO₃, P ve KOİ parametrelerine ait giderim grafikleri elde edilmiştir. Adsorpsiyon kapasitesine göre seçilen N ve P'ca doyurulmuş ve doyurulmamış biyokömürler 1, 2 ve 3 ton da⁻¹ olacak şekilde topraklara uygulanmıştır. 90 gün süre ile mısır (*Zea Mays L.*) bitkisi yetiştirilmiştir. Çalışma, sera koşullarında 3 tekerrürlü saksı denemesi olarak yürütülmüştür. Denemenin 20, 40, 60 ve 90. günlerinde alınan toprak örneklerinde CO₂ oluşumu, mikrobiyal biyomas, N-mineralizasyonu, dehidrogenaz, üreaz, alkalın fosfataz ve β-glukozidaz enzim aktiviteleri ile deneme başlangıcı ve 90. günlerdeki toprakların pH, EC, KDK, organik madde, N, P, K, Na, Ca, Mg miktarındaki değişimler belirlenmiştir. Sera denemesinin sonunda hasat edilen bitkilerde kuru madde, makro ve mikro besin elementi içerikleri tespit edilmiştir.

Bulgular: Piroliz sıcaklığı 250, 450, 650°C olan biyokömürlere ait spesifik yüzey alanı sırasıyla 1.77, 3.59, 5.72 m².g⁻¹ olarak tespit edilmiştir. Elde edilen izoterm parametrelerine

göre NO₃ ve P adsorpsiyonunun Langmuir izotermine, KOİ ve NH₄ adsorpsiyonunun Freundlich izotermine daha iyi sonuç verdiği tespit edilmiştir. Atıksu arıtımında piroliz sıcaklığı 650°C olan biyokömürün NO₃, P ve KOİ için, 450°C olan biyokömürün NH₄ için maksimum adsorpsiyon gösterdiği ve giderim yüzdelerinin daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Toprakların pH, EC, O.M ve makro element içerikleri artan biyokömür dozları ile artış göstermiştir. Biyokömürün uygulama dozlarındaki artışa bağlı olarak CO₂ oluşumu, mikrobiyal biyomas-C, N-mineralizasyonu, dehidrogenaz, alkalın fosfataz, üreaz ve β-glukozidaz enzim aktivitelerinde istatistiksel anlamda önemli bir artış tespit edilmiştir.

Sonuç: Biyogaz tesisi katı atıklarından üretilen ve piroliz sıcaklığı 650°C olan biyokömürün adsorban özelliğinin 250 ve 450°C'de üretilen biyokömürlere kıyasla daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Biyogaz tesisi atıksularının arıtımı esnasında N ve P'ca doyurulmuş biyokömürlerin, doyurulmamış biyokömüre kıyasla toprakların mikrobiyolojik ve biyokimyasal parametreleri üzerinde daha fazla etkili olduğu ve en iyi sonucun 3 ton da⁻¹ doymuş biyokömür uygulamasından elde edildiği tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Biyokömür, İzoterm, Adsorpsiyon, Piroliz, Toprak Enzim Aktivitesi

ABSTRACT

INVESTIGATION OF ADSORBENT PROPERTIES OF BIOCHAR IN THE TREATMENT OF WASTEWATER FROM BIOGAS PRODUCTION AND ITS USAGE POSSIBILITIES IN AGRICULTURE

Özlem, Ü. Aydın Adnan Menderes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences, Soil Science and Plant Nutrition Program, Doctorate Thesis, 2022.

Objective: In this research, it was aimed to determine the adsorption capacity of biochars obtained from different pyrolysis temperatures in the treatment of animal wastewaters with high organic load through isotherms and to examine the effects of biochar applications saturated with nitrogen and phosphorus on some physical, chemical, microbiological and biochemical properties of soils.

Materials and Methods: Biochars were produced at 3 different pyrolysis temperatures (250, 450, 650°C) from the solid digestate collected from biogas and it was determined that the effect of pyrolysis temperature on adsorbent properties, elemental composition, specific surface area and porosity of biochar. N and P adsorption capacities of biochars were determined by using Langmuir and Freundlich adsorption isotherms. Biochars were saturated with biogas plant wastewater daily and the removal graphs of NH₄, NO₃, P and COD parameters were obtained. Biochar, saturated and unsaturated with N and P, selected according to its adsorption capacity, was applied to the soil at 1, 2 and 3 tons da⁻¹ and maize (*Zea Mays* L.) plant was grown for 90 days. The experiment was carried out in the greenhouse as a pot experiment with 3 replications. CO₂ production, microbial biomass, N-mineralization, and the activities of dehydrogenase, urease, alkaline phosphatase and β-glucosidase were determined in soil samples which were taken on the 20th, 40th, 60th and 90th days of the experiment. In addition, the changes in pH, EC (electrical conductivity), CEC (cation exchange capacity), organic matter, and the amounts of N, P, K, Na, Ca, Mg in the soils taken at the beginning and on the 90th days of the experiment were determined. At the end of the experiment, the amounts of dry matter, macro and micro nutrient contents of the harvested plants were also determined.

Findings: The specific surface areas of biochars with pyrolysis temperatures of 250, 450, and 650°C were determined as 1.77, 3.59 and 5.72 m².g⁻¹, respectively. According to the obtained isotherm parameters, it was determined that the adsorption of NO₃ and P gave better results in the Langmuir isotherm, and the adsorption of COD and NH₄ in the Freundlich isotherm. In wastewater treatment, it was determined that biochar with pyrolysis temperature of 650°C showed maximum adsorption for NO₃, P and COD, while biochar at 450°C showed maximum adsorption for NH₄ and removal percentages were higher. The pH, EC, organic matter and macro element contents of the soils increased with increasing biochar doses. CO₂ production, microbial biomass-C, N-mineralization, dehydrogenase, alkaline phosphatase, urease and β-glucosidase enzyme activities significantly increased depending on the increase in the application doses of biochar.

Conclusion: It has been determined that the adsorbent property of biochar, which is produced from the solid digestate collected from biogas and has a pyrolysis temperature of 650°C, is higher than biochars produced at 250 and 450°C. The biochars saturated with N and P during the treatment of liquid biogas digestate were more effective on the microbiological and biochemical parameters of the soils compared to the unsaturated biochar, and the best result was obtained from the application of 3 ton da⁻¹ saturated biochar.

Keywords: Biochar, Isotherm, Adsorption, Pyrolysis, Soil Enzyme Activity

1. GİRİŞ

Dünya nüfusu ve sanayileşmedeki hızlı artış, besin ihtiyacını arttırırken çevre sorunlarını da beraberinde getirmiş ve dünyamız kısır bir döngü içine girmiştir. Yaşamın temelini oluşturan en önemli kaynak kuşkusuz ki topraktır. Yitip gittiğinde ya da kirlendiğinde yerine koymanın imkansız olduğu yegane ekosistem elemanıdır. İnsanoğlu besin ihtiyacını karşılamak ve yaşamını sürdürülebilir kılmak için minimum alandan maksimum verim alma arayışlarına girmiş ancak bu arayış çevremizin sürdürülebilirliğini tehdit eder hale gelmiştir.

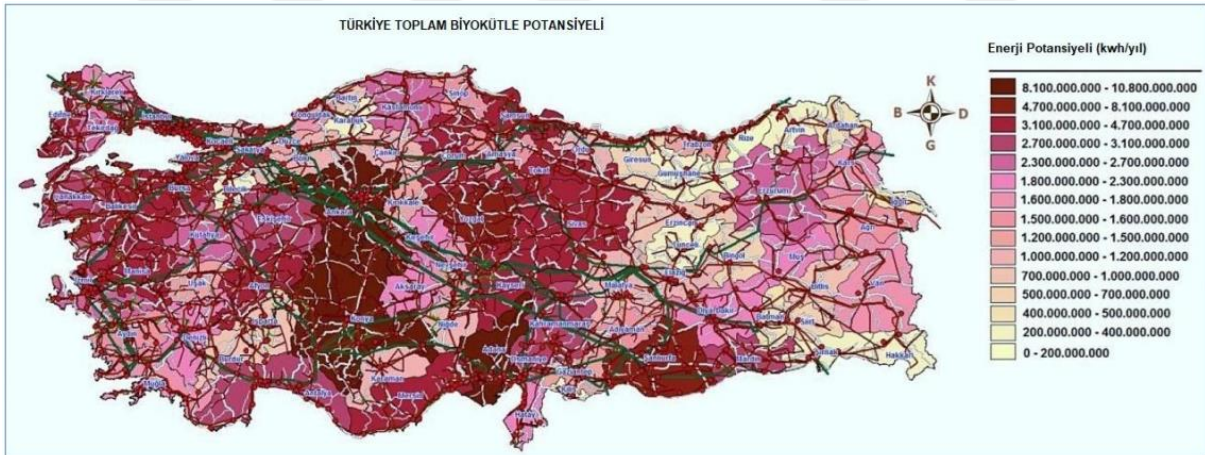
Kontrolsüzce uygulanan kimyasal gübreler, bilinçsiz yapılan toprak işleme, tarım arazilerinin amaç dışı kullanımı, çevre bilincinin gelişmemiş olması gibi nedenlerle verimli topraklarımız yok olmaya başlamış ve bir yandan da kirlenmiştir. Hızlı nüfus artışı ve sanayileşme beraberinde küresel ısınmayı getirmektedir. Organik madde toprakların ve bitkilerin beslenmesinde önemli paya sahiptir. Küresel ısınma neticesinde özellikle topraklardaki organik madde hızlı şekilde ayrışmakta bu da toprakların organik madde miktarlarının düşük olmasına sebep olmaktadır.

Atmosferik CO₂'den neredeyse dört kat daha fazla organik C topraklarda depolanır. Her 14 yılda bir, atmosferik CO₂'nin tamamı biyosferde bir kez dolaşır. Ayrıca, bitkiler tarafından yıllık CO₂ alımı, günümüzün antropojenik CO₂ emisyonlarından sekiz kat daha fazladır. Bu, büyük miktarlarda CO₂'nin atmosfer ve bitkiler arasında yıllık olarak döngüye girdiği ve dünyadaki organik C'nun çoğunun zaten toprakta depolandığı anlamına gelir. Bu büyük miktardaki C çevriminin sadece küçük bir bölümünü bile biyokömür çevrimine yönlendirmek, atmosferik CO₂ konsantrasyonlarında büyük bir fark yaratacaktır. Ancak küresel toprak C depolamasında çok az fark yaratacaktır. Yıllık net bitki alımının yalnızca yüzde 1'ini biyokömüre yönlendirmek, mevcut insan kaynaklı C emisyonlarının yaklaşık yüzde 10'unu azaltacaktır (Lehman, 2009).

Hükümetler Arası İklim Değişikliği Paneli (IPCC, 2006) tarafından yapılan tahminde, Türkiye'de sera gazı salınımı açısından hayvancılık sektörünün önemi belirtilmiştir. 2015 yılında 33,85 milyon ton CO₂ eşdeğeri salınım sadece enterik fermantasyon ve gübre yönetimi sisteminden yapılmıştır. Yapılan hesaplamalar neticesinde, gübrelerin anaerobik reaktörler kullanılacağı varsayımı ile 8,41 milyar m³, hayvan türüne göre değişen gübre geri kazanım oranlarıyla yapılan hesaplamayla ise 4,18 milyar m³ biyogaz üretilebileceği hesaplanmıştır. Bu

yolla Birleşmiş Milletlere sunulan Türkiye'nin Sera Gazı Envanteri'ne göre gübre yönetiminden kaynaklanan sera gazı salınımlarının %1,13 oranında azaltılabileceği bildirilmiştir (İllez, 2020).

Küresel atık üretiminin 2025 yılına kadar 6 milyon ton'un üzerine çıkması beklenmektedir. Ekonomik Kalkınma ve İşbirliği Örgütü'nü (OECD) oluşturan ülkelerde atık üretiminde 2050 yılında pik yapacağı, Doğu Asya ve Pasifik ülkelerinde ise bu seviyeye 2075 yılında ulaşılacağı bildirilmiştir. Küresel atık üretiminin 2100 yılında 11 milyon tona kadar çıkabileceği belirtilmiştir. Türkiye biyokütle enerjisi için hedef belirlemiş ve bunları strateji planlarına eylem ve kalkınma planlarına eklemiştir. Türkiye sahip olduğu coğrafi potansiyel nedeniyle biyokütle enerjisine bol miktarda kaynak sunabilmektedir. Ülkemizin biyokütle potansiyeli daha çok tarım, orman, hayvancılık, organik kentsel atık vb. maddelerden oluşmaktadır. Ülkemize ait biyokütle kaynaklarının enerji potansiyelinin dağılımı Şekil 1.1'de verilmiştir. Türkiye Biyokütle Enerjisi Potansiyeli Atlası (BEPA), nerede hangi biyokütle kaynağından ne kadar elektrik, ne kadar biyoyakıt üretme potansiyeli olduğunu, harita üzerinde grafiksel ve sayısal ifadeler ile dinamik olarak sunabilen Coğrafik Bilgi Sistemi (CBS) uygulaması olarak tanımlanmaktadır. Bu uygulama ile güncel olarak il ve ilçe bazında günlük veriler alınabilmektedir (İllez, 2020).



Şekil 1.1. Türkiye’de illere göre biyokütle potansiyel dağılımı

Tarımdan kaynaklanan hayvan ve mahsul atıklarının yönetimi, yeraltı ve yüzey sularının kirlenmesine yol açan önemli bir çevresel yük oluşturmaktadır. Piroliz ile beraber enerji üretiminin yanında hayvan atıklarının hacmi ve özellikle ağırlığı önemli ölçüde azaltılır. Aynı durum kentsel ve endüstriyel atıklar içinde geçerlidir. Ek olarak, organik atıkların uygun yönetimi, depolamadan kaynaklanan metan salınımlarını azaltarak dolaylı olarak iklim değişikliğinin hafifletilmesine yardımcı olur (Lehman, 2009).

Biyokömürün ekolojik sorunları çözme amacı ile kullanımı, farkındalığı artan bir konudur. Günümüzde dünya üzerindeki tüm sektörler devamlılıklarını sağlayabilmek için enerjiye ihtiyaç duyar. İhtiyaç duyulan bu enerjiyi karşılamada fosil yakıtlar ana enerji kaynağıdır. Ancak, CO₂'in artan çevre ve küresel enerji sorunları üzerindeki etkisi nedeniyle fosil yakıtların enerji kaynağı olarak kullanılabilirliği sorgulanmaya başlanmış ve yeni enerji kaynakları arayışına girilmiştir. Katı biyokütlenin ana bileşeni olan organik atık, biyokömür üretimi için yüksek bir potansiyele sahiptir. Biyokömür üretimi için kullanılan hammaddeler arasında tarım, ormancılık, belediye katı atıkları, gıda ve hayvan gübreleri vb. mahsul artıkları yer alır. Biyokömür, oksijenin sınırlı olduğu bir ortamda termal yanma kullanılarak biyokütleden üretilen oldukça zengin bir karbon kaynağıdır. Geniş yüzey alanı, yüksek gözenekli yapısı, içerdiği fonksiyonel gruplar, yüksek katyon değişim kapasitesi, kararlılık gibi özelliklerinin yanı sıra, hızlı ve kolay elde edilmesi, çevre dostu olması, yeniden kullanılabilirliği ve uygun maliyetli olması biyokömüre olan ilgiyi arttırmıştır (Yaashikaa vd., 2020). Ayrıca topraklara biyokömür uygulandığında toprağın fiziksel, kimyasal, biyolojik özellikleri iyileştirilirken, eş zamanlı olarak karbon (C) tutulumu da gerçekleşmektedir. Biyokömürdeki karbon bileşenleri oldukça karardır. Odundan elde edilen biyokömürün kararlılık sürelerinin 100 ila 1000 yıl olduğu rapor edilmiştir. Bu süre çoğu toprak organik maddesinden yaklaşık 10-1.000 kat daha fazladır. Bu nedenle, toprağa biyokömür ilavesi, C için potansiyel bir yutak vazifesi görebilir (Verheijen vd., 2010).

Piroliz, gazlaştırma ve kurutma dahil olmak üzere biyokömür eldesi için kullanılan farklı işlemler vardır. Bu işlemler sıcaklık, kalma süresi ve oksijen kullanılabilirliği açısından farklılık gösterir. Farklı süreçlerin avantaj ve dezavantajları olmasına rağmen, dünya çapındaki araştırmacılar, biyokütle bazlı yakıt, kimyasal ve biyokömür üretiminin kalite ve performansını iyileştirmek için biyokütle dönüşüm süreçlerini optimize etmeye ve değerlendirmeye çalışmaktadır. Her biyokömür ürününün özgün ve benzersiz özellikleri, hammadde olarak kullanılan biyokütlenin özelliklerine ve kullanılan üretim yöntemine bağlıdır. Sıcaklık ne kadar yüksek olursa, ortaya çıkan biyokömür o denli küçük parçacıklı ve gözenekli hale gelmektedir. Sonuç olarak, parçacık boyutunun küçülmesi nedeniyle daha fazla yüzey alanı oluşmaktadır (Evans vd., 2017).

Günümüzde giderek artan popülerliğinin yanı sıra çok da fazla bilgiye sahip olmadığımız biyokömürün Dünya'da toprak düzenleyici olarak kullanılabilirliğini ilk kez 1984 yılında Japonya onaylamıştır. Avrupa'ya baktığımızda İsviçre 2013 yılında resmi olarak biyokömürün tarımsal alanlarda kullanılmasını onaylayan ilk ülke olmuştur. Biyokömür günümüzde daha

yaygın biçimde toprak ve ekolojik düzenleyici olarak kullanılmaktadır (Saygan, 2017). Tarımsal ve çevresel uygulamalardaki potansiyel önemi nedeniyle bilim insanlarının büyük ilgisini çekmektedir. Yüksek özgül yüzey alanına, yüksek yoğunlukta negatif yüzey yüklerine ve karakteristik gözeneklerle birlikte yüzey fonksiyonel gruplarına sahiptir (Gai vd., 2014).

Azot ve fosfor canlı organizmaların yapısındaki temel elementlerdir. Ancak aşırı azot girişi ve fosforun su ortamlarına karışması ötrofikasyona neden olabilir, bu da alglerin çoğalmasıyla sonuçlanır. Bu durum, içme suyu güvenliği ve su ekosisteminde bulunan canlılar için istenmeyen bir özelliktir. Bu nedenle, sudan azot ve fosforu uzaklaştırmak için ekolojik, ekonomik bir yöntem bulmak, çevrenin sürdürülebilir olması açısından oldukça önemlidir. Hâlihazırda sudan azot ve fosforun uzaklaştırılması için fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler bulunmaktadır. Fiziksel yöntemler azot ve fosforun giderilmesinde etkili değildir. Kimyasal yöntem ekonomik olmayıp ikincil kirliliğe sebep olabilmektedir. Biyolojik yöntemlerin ise katı teknik gereklilikleri vardır. Adsorpsiyon yöntemi, düşük maliyeti ve yüksek verimliliği nedeniyle ağır metaller, antibiyotikler, fosfat ve diğer kirleticilerin uzaklaştırılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır (Feng vd. 2022).

Dünya üzerinde farklı teknolojiler ile birleştirilerek biyokömürün atık su arıtımında ve toprak düzenleyici olarak kullanımı ile ilgili bilgi havuzu oluşturulmaya başlanmışsa da ülkemizde bu konu ile ilgili halen yeterli araştırma bulunmamaktadır. Büyük bir tarım ülkesi olarak topraklarımızın organik madde içeriğinin genelde düşük olduğu ayrıca yer altı su kaynaklarımızın kirlenmeye başladığı göz önüne alındığında, bu konu ile ilgili çalışmalara ne kadar ihtiyaç duyduğumuz aşikardır.

Bu çalışmada biyokömürün;

1) Yüksek organik yüke sahip olan hayvansal atık suların arıtılmasında adsorban olarak kullanılabilirliğini izotermeler üzerinden ortaya koymak,

2) Biyogaz tesisi atık suları gibi organik kirlilik yükü fazla olan suların arıtımında kullanılıp kullanılmayacağını tespit etmek,

3) Farklı sıcaklık derecelerinin biyokömürün adsorban özelliğini nasıl etkilediğini tespit etmek,

4) Azot ve fosforca zenginleştirilmiş ve zenginleştirilmemiş biyokömür materyallerin toprakların bazı fiziksel, kimyasal, mikrobiyolojik ve biyokimyasal özellikleri üzerine olan etkilerini incelemek ve

5) Bitki gelişimi üzerine etkilerini gözlemleyerek daha sonraki çalışmalara bilgi kaynağı olarak katkıda bulunmak amaçlanmıştır. Bu çalışmanın ülkemizde ve hatta geniş çaplı

değerlendirildiğinde dünyada da amaçlanan niteliği ile önemli bir çıktı oluşturacağı ve elde edilen verilerle birlikte önemli boşluğu doldurarak referans bir çalışma olacağı düşünülmektedir.



2. KAYNAK ÖZETLERİ

Konu ile ilgili yapılmış olan çalışmalar, biyogaz, biyokömür ve adsorpsiyon başlıkları altında değerlendirilmiştir.

2.1. Biyogaz

Biyogaz üretimi, biyolojik arıtma sisteminin bir alternatifi olarak görülmesinin yanında, aynı zamanda küçük çaplı bir anaerobik arıtma sistemidir. Biyogaz üretiminde, hayvansal atıklar, mezbaha artıkları, bitkisel atıklar, bitkisel ürünlerin işlenmesi esnasında oluşan artıklar, orman ürünleri ve atıkları, organik içerikli şehir ve endüstri atıkları kullanılabilir (Koçer vd, 2006). Hammaddelerin çokluğu nedeniyle biyogaz eldesi diğer enerji üretimlerine göre daha kolaydır (Gao vd., 2019).

Kentsel atıklardan biyogaz üretimi yapılmak istendiğinde iki yöntem kullanılır. Birinci yöntem, biyometanizasyon olarak adlandırılan yöntemdir. Bu yöntem ile organik kısmın ayrıştırılması ve sonrasında anaerobik fermantasyon işlemi ile biyogaz üretimi yapılmaktadır. İkinci yöntem ise LFG (Land fill gas) olarak isimlendirilen biyogazın üretildiği kentsel atıkların depolama alanında biriktirilmesi ile elde edilen gazdır (Özcan vd, 2011).

Çevreci yaklaşıma uygun ve ucuz bir enerji kaynağı olmasının yanında biyogaz üretiminin pek çok avantajı bulunmaktadır. Biyogaz üretimi için kullanılan materyalin içerisinde patojen bakteriler bulunmasına rağmen elde edilen çürüme ürünü gübre olarak kullanılabilir. Gübre olarak uygulanan atıklar, toprağın bazı özelliklerini (su tutma kapasitesi, toprak mikrobiyal aktivitesi gibi.) iyileştirdiği için bitki yetiştiriciliği için olumlu etki yapmaktadır. Ayrıca anaerobik sindirim, dışkıda bulunan fecal coliform ve salmonella düzeylerini azaltmaktadır. (Gao vd., 2019).

İlk biyogaz üretimi, 1895 yılında İngiltere’de yapılmıştır. İngiltere’nin ardından Almanya ve Fransa’da küçük çaplı üretimler yapılmıştır. III. Dünya ülkeleri de bu enerji üretim şekline oldukça önem vermiştir. İlk üretim 1939 yılında Hindistan’da gerçekleşmiştir. Halen Hindistan’da 80.000’in üzerinde biyogaz üretim ünitesi bulunmaktadır (Koçer vd, 2006). Hayvan gübresinden üretim yapan biyogaz tesislerinin büyük kısmı Çin’dedir. Çin’in sahip olduğu pay %80 ile ilk sırada yer almakta ve onu %10 ile Hindistan izlemektedir. Dünya çapında enerji tüketim kaynaklarının en başında %15’lik pay ile biyokütle gelmektedir.

Özellikle gelişmekte olan ülkelerde kırsal alanlar enerji temini amacıyla kullanılmaktadır. Çin’de ev tipi biyoreaktörlerde bir yılda 2 milyar m³ biyogaz üretimi yapılmaktadır. Bu değer aile başına yılda 200-300 m³ biyogaz üretimi demektir. Evlerde enerji tüketimini azaltmak için iyileştirilmiş biyogaz ışık ve ısınma kaynakları kullanılmaktadır. Avrupa birliği ülkeleri incelendiğinde biyogazdan üretilen toplam elektrik enerjisi miktarı yıllık 60.6 TWh’dir. Üretilen bu enerji yıllık 13.9 milyon evin elektrik ihtiyacını karşılamaktadır. Türkiye’de ise elektrik enerjisi gücü 81.520,8 MW’tır. Bu enerjisinin %55,2’si termik, %33,2’si hidrolik ve %1,2’si jeotermal, %0.5’i biyokütle ve %7.6’sı rüzgâr enerjisinden üretilmektedir (Öztürk, 2021).

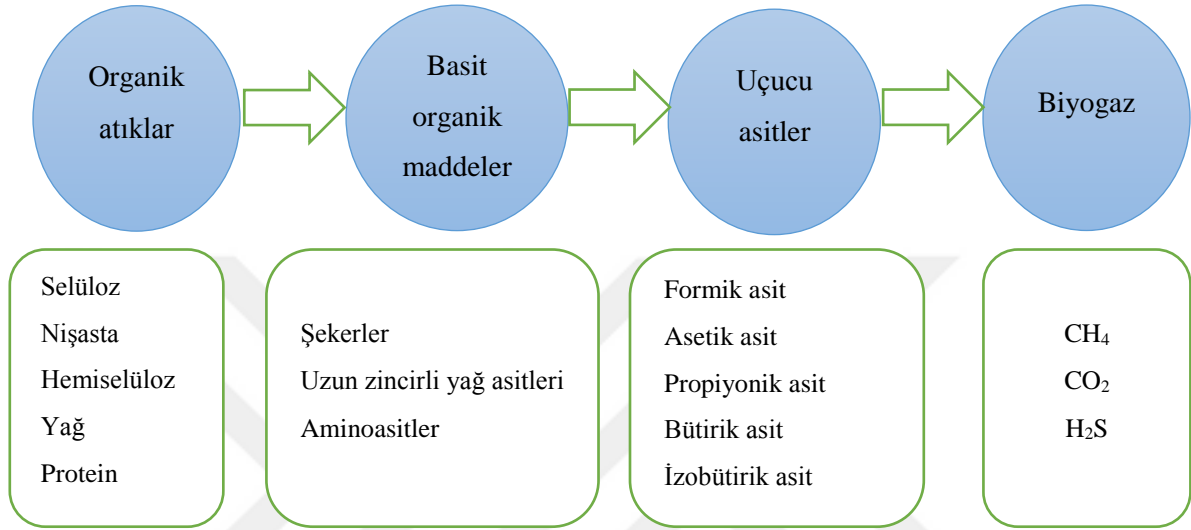
Ülkemizde biyogazla ilgili çalışmalar 1960’lı yıllarda "Toprak ve Gübre Araştırma Enstitüsü" ile "Eskişehir Bölge Toprak Su Araştırma Enstitüsü"nde başlamıştır. 1980’li yılların başında dünyada yaşanan petrol krizinin etkisiyle, ülkede biyogaz üretimini arttırmak amacıyla, Köy Hizmetleri Ankara Toprak Su Araştırma Enstitüsü’nde bir biyogaz birimi kurulmuştur (Koçer vd, 2006).

Biyogaz üretiminin üç farklı stratejik önemi vardır. Bunlar; “enerji tasarrufu, emisyon azaltımı ve kaynak kullanımı”dır. Biyogaz bulamacının ve biyogaz kalıntılarının toksik olmayan arıtımı ve kaynak kullanımı, doğrudan biyogaz tesislerinin sürdürülebilir işletimi ile ilgilidir. Biyogaz bulamacı, yüksek oranda amonyum (NH₄) ve Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) içeren tipik bir atık sudur. Biyogaz bulamacının gerekli tedbirler alınmadan kullanımı, su kaynaklarını ve toprağı kirletebilecek nitrat, fosfor ve ağır metallerin birikmesine neden olabilir. Bu nedenle, biyogaz bulamacı için, ekonomik olarak maliyeti düşük sistemlerin hayata geçirilmesi gerekmektedir. Biyogaz bulamacı arıtımında kullanılan yöntemlerden bazıları, kimyasal ters ozmoz, buharlaşma konsantrasyonu, elektrolitik, elektroozmoz, biyolojik ve adsorpsiyon yöntemlerini içerir. Bunlar arasında, kimyasal kataliz ve adsorpsiyon yöntemleri, düşük enerji tüketimi ve yüksek verim avantajları sunar; bununla birlikte, katalizörlerin ve adsorbanların yüksek maliyeti ve adsorpsiyon doyumluğundan sonraki başarısızlık bu yöntemin uygulanmasını sınırlar (Wang vd., 2021).

2.1.1. Biyogazın Üretim Safhaları

Biyogaz üretimi farklı mikroorganizmaların görev aldığı karmaşık bir biyokimyasal süreçtir. Bu süreçte görev alan farklı mikroorganizma grupları bulunmaktadır. Bunlar asit ve metan bakterileri olmak üzere ikiye ayrılırlar. Asit bakterileri bütirik ve propiyonik asit üretenler ve asetik asit üretenler olmak üzere ikiye ayrılır. Metan bakterileri, asetik asit kullananlar ve hidrojen kullananlar şeklinde ikiye ayrılır. Organik maddenin oksijensiz ortamda

ayrışması Şekil 2.1’de de görüldüğü gibi 3 aşamalı olarak ele alınır. Bunlar hidroliz safhası, asit üretim safhası ve metan üretim safhasıdır. Yüksek molekül ağırlıklı maddeler bakterilerin hücre dışı enzimleri sayesinde hidrolize olurlar. Hidroliz sonucunda ortaya çıkan daha düşük molekül ağırlıklı organik maddeler asit bakterileri sayesinde uçucu yağ asitleri ve asetik asite dönüştürülürler. Metan üretiminin gerçekleştiği son aşamada ise CO₂ ve H₂ senteziyle ya da asetik asitin parçalanmasıyla metan oluşur (Deviren vd, 2017).



Şekil 2.1. Anaerobik ayrışma basamakları (Deviren vd, 2017).

2.2. Biyokömür (Biochar)

Biyokömür, termokimyasal olarak türetilmiş stabil bir karbon olup, üretim koşullarına ve amaçlanan uygulamalara göre birden fazla tanıma sahiptir. Uluslararası Biyokömür Girişimi (IBI, 2012), **biyokömür** için "Biyokütlenin oksijenle sınırlı bir ortamda termo-kimyasal dönüşümünden elde edilen katı bir malzeme" olarak standartlaştırılmış bir tanım sağlamıştır.

Karbonca zengin, organik bir madde olan biyokömür, biyokütlenin oksijensiz veya düşük oksijenli ortamda (piroliz) 700°C’de yavaş ekzotermik bozunmasıyla elde edilmektedir (Lehmann ve Joseph, 2009).

İklim değişiklikleri, kaynakların kıtlığı ve tükenmesi, Düşük Karbon Ekonomisi “Low Carbon Economy” (LCE)’nin başlatılmasına yol açmaktadır. Temiz üretim, atık yönetimi ve sıfır atık gibi girişimler bu fikri önemli ölçüde desteklemektedir. Biyokütle, yerel bir kaynak olarak giderek daha fazla, ancak yine de çoğunlukla en basit, düşük teknolojiye yakma işlemlerinde kullanılmaktadır (Klinar, 2016).

Lehman ve Joseph (2009), biyokömürün iki farklı tanımını yapmışlardır. Biyokömür basit olarak ele alındığında, odun, gübre veya yapraklar gibi biyokütlenin kapalı bir kapta çok az veya hiç hava olmadan ısıtılmasıyla elde edilen karbonca zengin üründür. Daha teknik bir ifadeyle ise, sınırlı oksijen (O₂) kaynağı altında ve nispeten düşük sıcaklıklarda (<700°C) organik malzemenin termal bozunmasıyla üretilen bir üründür. Maden kömürü gibi siyah renkte olup, esasen maden kömüründen farklıdır. Çevre yönetimi için biyokömür kullanımına dört tamamlayıcı ve sinerjik hedefin motivasyon sağlayacağını bildirmiştir. Bunlar, toprak iyileştirme (artan verimlilik ve aynı zamanda azaltılmış kirlilik için); atık yönetimi; iklim değişikliğinin azaltılması ve enerji üretimi (Şekil 2.2), bireysel olarak veya birlikte, sosyal veya finansal bir faydaya veya her ikisine birden sahip olmalıdır.

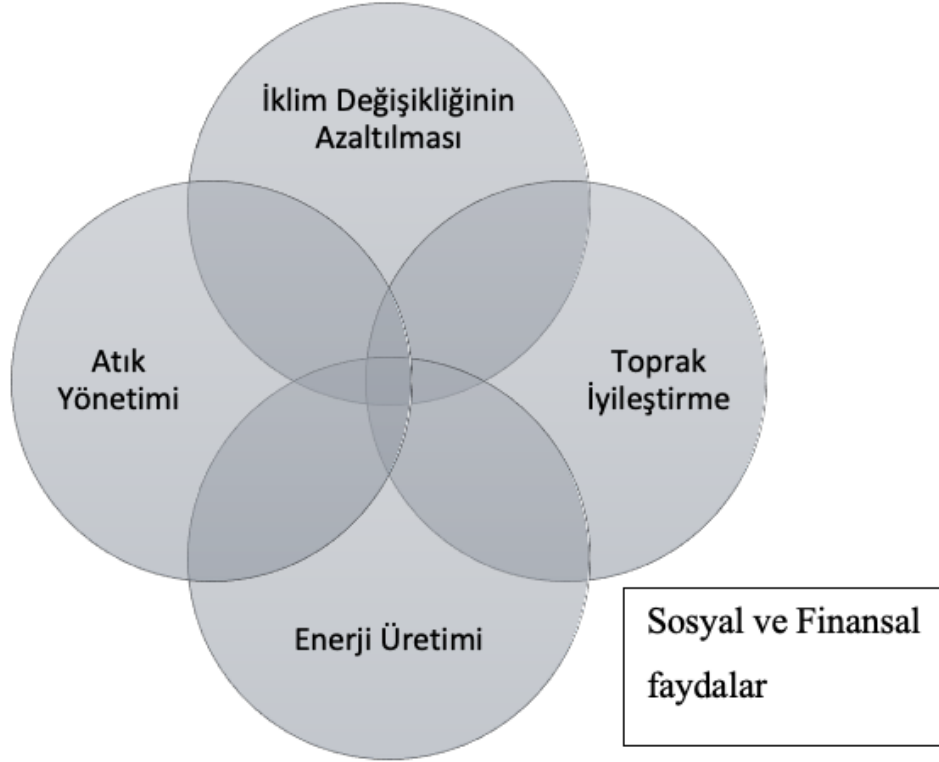
Biyokömür uygulamalarının sağladığı yararlar şu şekilde sıralanabilir:

- Karbon tutulumunu artırır.
- Toprak düzenleyici materyal olarak kullanılır.
- Toprak verimliliğini artırır.
- Mikrobiyal aktivite için habitat sağlar.
- Ağır metallerin hareketliliği ve biyoyararışlılığını azaltır.
- Pestisit sorpsiyonunu sağlar.

Ayrıca, topraktan ve dolaylı emisyonlardan kaynaklanan diğer sera gazı emisyonlarının azaltılmasına yardımcı olan, gübre içermeyen veya minimum düzeyde gübre içeren biyokömür kullanımı ile toprağın su tutma kapasitesi de artacağından sulama maliyetleri de azalacaktır (Mulabagal vd., 2017).

Biyokömür temel olarak nem, kararlı karbon ve kararsız karbondan oluşmaktadır (McLaughlin vd., 2009). Bu ana unsurların biyokömür içindeki oranı pirolizin yapıldığı sıcaklıkla, süresiyle ve biyokömür üretimi için kullanılan ham maddenin ne olduğuyla yakından ilgilidir. Bu anlamda, üretilecek bir biyokömür içerik veya fiziksel kompozisyonu bakımından bir diğerinin aynısı özellikte olmayacaktır (Spokas, 2010).

Biyokömür verimi, kül miktarı, boşluklar hacmi, spesifik yüzey alanı, elementel kompozisyonu gibi parametreler biyokömürün fizikokimyasal olarak karakterize etmede kullanılan parametrelerdir (Ahmed vd., 2016).



Şekil 2.2. Biyokömür teknolojisinin uygulanması için motivasyon kaynakları (Lehman, 2007)

Biyokömürlerin yoğunluğu, ham materyalin doğasına ve piroliz işleminin nasıl yapıldığına bağlıdır. Biyokömür yoğunluğu, artan piroliz sıcaklığı ve piroliz süresi ile doğru orantılıdır. Piroliz sıcaklığı ve piroliz süresi arttıkça biyokömür yoğunluğu da artar. Ayrıca daha düşük miktarda uçucu madde içeren biyokömür, daha yüksek katı yoğunluğa sahiptir (Lehman, 2007). Yoğunluk, ısıtma hızından bağımsız oluşmaktadır ve nihai piroliz sıcaklığına basit ve doğrudan bir bağımlılığı bulunmaktadır (Kercher ve Nagle, 2003; Brown vd., 2006).

Biyokömürlerin yüksek yüzey yük yoğunluğuna sahip olması kation değişimi yoluyla kationları tutmasını sağlar. Yüksek yüzey alanı, iç gözeneklilik ve hem polar hem de polar olmayan yüzey bölgeleri, besin maddelerini tutmasını sağlar Ek olarak, biyokömürler temel besinleri içerebilir ve daha sonra zamanla, bitkilerin faydalanması için yavaş yavaş salabilirler (Laird vd., 2010; Hale vd., 2013).

2.2.1. Biyokömür Üretim Teknolojisi

2.2.1.1. Geleneksel Yöntemlerle Biyokömür Üretimi

Son yıllarda organik atıkların geri dönüşümüne verilen önem hızla artmış ve bu konuda yapılan çalışmalara hız verilmiştir. Literatürde pek çok biyokömür üretim yöntemi mevcut olmasına rağmen, uygun sınıflandırma mevcut değildir. Bu nedenle, biyokömür üretimi için

farklı yaklaşımlar bulunmaktadır. Biyokömür üretim yöntemleri, ilerlemeleri ve modernizasyonları temelinde genel olarak geleneksel ve modern yaklaşımlar olarak sınıflandırılır (Gabhane, 2020). Biyokömür üretimi sırasında uygulanan farklı ön işlemler elde edilen ürün üzerinde büyük değişikliklere neden olmaktadır (Çizelge 2.2).

Geleneksel yöntem olarak nitelendirilen piroliz işleminin tarihi oldukça eskidir. Petrol doğalgaz, kömür gibi kaynakların oluşumu pirolize örnek olarak verilebilir. İnsanoğlu özellikle sanayi devrimine denk gelen 1800'lü yıllarda proses olarak pirolizin önemini anlamıştır. Piroliz işlemi sırasında biyokütle oksijenle sınırlı bir ortamda, yüksek ısıda yakılır. Bu sırada pirolize maruz kalan biyokütlenin kimyasal bağları bozulur. Piroliz sonucunda katı, sıvı ve gaz olmak üzere farklı yan ürünler elde edilir. Elde edilen bu ürünlerin, cinsi ve miktarı biyokütlenin cinsi ve piroliz işleminin gerçekleştiği ortam ve süreye bağlıdır. Geleneksel piroliz yöntemleri, yavaş, orta, hızlı ve olmak üzere 3 farklı gruba ayrılır. En bilinen piroliz yöntemi odun kömürü eldesi sırasında kullanılan **“yavaş piroliz”** dir. Sınırlı hava ortamında, odunların üst üste yığın haline gelerek yanması sonucunda odun parçalarının karbonlaşması sağlanır. Atmosfere salınan gazlar toplanacak olursa su ve düşük organik ağırlığa sahip organik kimyasallar elde edilir. Ayrıca ortamda yoğunlaşmadan kalan gazlar da bulunur (CO₂, CH₄, CO, H₂, N₂). Genel olarak uçucuların uzaklaştırılması ya da ön hazırlık için yapılan **“ıslı piroliz”** yönteminde, çeşitli organik asitler üretilir. **“Orta hızlı piroliz”** de katı sıvı ve gaz ürünler elde edilir. Elde edilen bu ürünlerin miktarı birbirlerine yaklaşık olarak eşittir. **“Hızlı piroliz”** yönteminde genellikle sıvı ürünler tercih edilir ve elde edilen ürünler fenol ve furfural türevleri açısından zengin ürünlerdir (Akgül, 2017).

Çizelge 2.1. Farklı termokimyasal ön işlemlerin ürün verimleri açısından sınıflandırılması (Kambo ve Dutta, 2015).

Piroliz Türü	Süre	Sıcaklık °C	Isıtma Hızı	Ürün Verimi (%)		
				Sıvı Ürün	Katı Ürün	Gaz Ürün
Yavaş Proliz	5 dk-12 saat	300-650	10-30°C/dk	25-35	20-30	25-35
Gazlaştırma	10-20 saniye	600-900	50-100°C/sn	<10	<5	>85
Kurutma- Kavurma (Dry-Torrefaction)	30 dk-4 saat	200-300	10-15°C/dk	60-80	-	20-40
HTC	5 dk-12 saat	180-260	5-10°C/dk	45-70	5-25	2-5

2.2.1.2. Modern Yöntemlerle Biyokömür Üretimi

Yirminci yüzyılın sonunda, biyokömür üretim yöntemlerinde çeşitli modifikasyonlar ve değişiklikler ortaya çıkmıştır. Sonunda, modern piroliz (flaş, vakum ve mikrodalga piroliz),

gazlaştırma, kavurma, hidrotermal karbonizasyon, elektro-değiştirilmiş teknikler vb. gibi biyokömür üretimi için çeşitli yaklaşımlar geliştirilmiştir. **“Gazlaştırma”**, syngas üretmek için kullanılan yaygın bir tekniktir. Diğer geleneksel yöntemler ile karşılaştırıldığında, gazlaştırmada daha fazla syngas üretilmektedir. Gazlaştırmada, yan ürün olarak biyokömür üretilir ve biyokütlenin enerji yakıtına dönüştürülmesi için etkili bir termokimyasal dönüşüm sürecidir. Organik fosil yakıtlardan elde edilen karbonlu malzemeler, gazlaştırma kullanılarak hidrojen, karbon monoksit ve karbon dioksit dönüştürülebilir. Bu süreçte, yüksek sıcaklıklarda ($> 700^{\circ}\text{C}$), kontrollü bir buhar ve oksijen kaynağı altında gerçekleştirilir. Biyokütlenin nispeten düşük sıcaklıklarda ($230\text{-}300^{\circ}\text{C}$) yakılması biyokütlenin özelliklerini iyileştirir ve yaygın olarak **“ıımlı piroliz (Torrefaction)”** olarak adlandırılır. Torrefaction, biyokütlenin yanma, gazlaştırma ve birlikte yakma amaçları için daha iyi performans göstermesini sağlar. **“Flaş piroliz”**, hızlı pirolizin geliştirilmiş ve değiştirilmiş bir şeklidir. Flaş pirolizde, biyokütle yüksek sıcaklıklarda, yani 1000°C 'nin üzerinde kısa bir süre içinde, çoğunlukla bir dakikadan kısa sürede ayrışır. Isıtma hızı bazen $1000^{\circ}\text{C sn}^{-1}$ 'den fazladır. Yüksek sıcaklık ve düşük kalma süresi, hızlı bir ısıtma hızı, yüksek biyo-yağ verimine yol açar. Flaş pirolizde, biyokömür verimi azalır. Flaş pirolizin endüstriyel uygulanabilirliği çok sınırlıdır. Çünkü akışkan yataklı reaktör yüksek sıcaklıkta ve son derece yüksek ısıtma hızında çalışmaktadır. **“Vakum pirolizi”**, oksijensiz ortamda, vakum veya düşük basınç altında biyokütlenin termal bozunmasıdır. Isıtma koşulu ve ısıtma hızı yavaş pirolize benzer olsa da buharın uzaklaştırılması sebebiyle elde edilen ürünler farklıdır. **“Hidrotermal karbonizasyon (HTC)”**, nem içeriği yüksek olan hammaddelerin biyokömüre dönüştürülmesi işleminde kullanılan yöntemdir. HTC ile elde edilen biyokömürün en önemli özelliği, toprak verimliliği açısından oldukça faydalı olacak olan azot (N) ve fosfor (P) gibi besin maddelerinin tutulmasıdır. Biyokömür üretimi için piroliz işlemine göre HTC işleminin avantajları vardır. Bunlar, O/C oranında önemli bir azalma sağlanması, artan kalorifik değeri, daha iyi öğütme kabiliyetine sahip olması ve geliştirilmiş hidrofobikliği içermesidir. **“Mikrodalga Piroliz”**, geleneksel olandan daha hızlı ve malzeme seçici bir ısıtma tekniğidir. Mikrodalga ısıtma yoluyla üretilen biyokömür, 200°C daha yüksek sıcaklıkta geleneksel yöntemle üretilen biyokömürle benzer kaliteye sahiptir. **“Elektro-modifiye Biyokömür”**, biyokömürün kimyasal işleme tabi tutulmasıyla modifiye biyokömür elde edilmesidir. Elektro-modifiye biyokömür üretme teknolojisi ile biyokömür, Fe, Mg veya Al içinde elektrik akımının olduğu bir ortamda 2 ila 12 saat boyunca karıştırılmaktadır. Biyokömürün adsorpsiyon kapasitesi, kirleticileri topraktan, sudan ve havadan uzaklaştırmak için ve besinlerin adsorbe edebilmesi açısından önemli bir parametredir. **“Manyetik biyokömür”**, sudan veya kirletici bölgeden tam ayırma ve geri kazanım yolu ile giderimde

oldukça iyi adsorpsiyon kapasitesi göstermektedir. Farklı hammaddelerden üretilen manyetik biyokömür, çeşitli üretim yöntemleri ile yüksek yüzey alanı ile iyi bir manyetik özellik göstermektedir. Geleneksel yöntemlerle üretilen biyokömür ile kıyaslandığında manyetik biyokömür, 3-4 kat daha fazla adsorpsiyon kapasitesi göstermektedir (Gabhane vd., 2020).

2.2.2. Dünya’da ve Türkiye’de Biyokömür Pazarı

“Global Biochar Market Forecast” raporuna göre, küreselleşen dünyada biyokömür pazarının, 2020-2028 tahmini döneminde gelir bazında %13.57 ve hacim olarak %11.22'lik bir CAGR (Bileşik Yıllık Büyüme Hızı) ile artış göstereceği tahmin edilmektedir. Pazarın 2028 yılına kadar yaklaşık 4064.50 milyon dolar gelir ve yaklaşık 980.26 kilo ton hacim elde etmesi beklenmektedir. Küresel biyokömür pazarının büyümesi çeşitli faktörlere bağlıdır. Bu faktörler, biyokömürün karbonu tutma yeteneği, çeşitli ve ucuz hammaddelerin kolay bulunabilirliği, güvenilir ve sürekli iş akışı ve son olarak geliştirilen çevre düzenlemeleridir. Biyokömür üretim pazarı için ana itici güç çevre düzenlemeleridir. Biyokömürün toprak iyileştirme ve karbon tutma gibi özellikleri, sera gazlarını azaltarak çevreyi olumlu yönde destekler. Bu özellikleriyle biyokömür gün geçtikçe üretim miktarı artan bir ürün halini almıştır.

Türkiye’de 2015 yılında tarımsal ve hayvansal üretim atıklarının biyokömüre dönüşme potansiyelinin 3.942.654 ton olarak bildirilmiştir. Hayvansal atıklar, biyokömür dönüşüm potansiyelinin büyük bir kısmını karşılamaktadır. İlk sırada yer alan hayvansal atıklar %77, bağ ve bahçe budama atıkları %22.5, tarla tarım atıkları ise biyokömür üretiminin %0.6’sını karşılamaktadır (Sümer vd., 2016).

2.2.3. Toprak Düzenleyici Olarak Biyokömür

Toprak düzenleyici olarak kullanılmak istendiğinde biyokömürün etkinliğini belirleyen faktörler, biyokömürün elde edildiği biyokütlenin özellikleri ve üretim koşullarıdır. Biyokömürün en önemli kalite ölçümleri yüksek katyon değişim kapasitesi, adsorpsiyon özelliği ve bileşenlerin düşük taşınabilirliğidir (Glaser vd., 2002). Sürdürülebilir biyokömür üretim modelinde, belediye atıkları, orman ve tarımsal atıklar yeşil atık hammaddesi olarak kullanılmaktadır (Dias vd., 2010).

Biyokömür, besin sağlayarak ve daha önemlisi bunları toprakta tutarak, ayrıca toprağın fiziksel ve biyolojik özelliklerini geliştirerek bitki büyümesini teşvik eden bir toprak düzenleyicisi gibi davranabilmektedir. Topraktaki bitki besin elementlerini tutar ve tarım topraklarının kimyasal gübreyle olan ihtiyacını azaltır. Geniş yüzey alanına sahip olması

sebebiyle toprağın su tutma kapasitesini arttırır. Karbonun yüzeyinde meydana gelen oksitlenme ve yüzeyine tutunan organik maddeler sonucu, toprağın birim yüzey alandaki kation değişim kapasitesi artmaktadır (Liang vd., 2006).

Kararlı karbon, oksidasyona ve enzimlere göreceli dayanıklı, yıkılması oldukça zor olan, dolayısıyla yüzlerce hatta binlerce yıl toprakta kalabilen güçlü yapılardır. Kararsız karbon birkaç yıl içerisinde ayrışıp atmosfere CO₂ olarak dönmektedir. Biyokömür içeriğindeki kül, bitkilere besin maddesi sağlayabilmekte ve toprak pH'sını arttırıcı etki yapmaktadır. İyi bir biyokömür, kararlı karbon oranı yüksek olandır. Biyokömür içindeki kararlı karbon, toprakta binlerce yıla kadar bozunmadan kalabilmektedir (McLaughlin vd., 2009).

Biyokömür, yüksek miktarda karbon içerdiğinden dolayı kömür gibi materyallerden çok daha yüksek enerji düzeyine sahiptir. Ayrıca piroliz işlemi esnasında oluşan mikro gözeneklerden dolayı büyük miktarda yüzey alanına sahiptir. Mikro gözeneklerinin yüksek olması kirleticilerin filtre edilmesi ve adsorpsiyonunda kullanılabilmesini mümkün kılmaktadır (Lee vd., 2013a). Üretim koşullarına bağlı olarak büyük değişkenlik gösteren biyokömürün kullanım etkinliği de önemli ölçüde birbirinden farklıdır. Farklı biyokömürlerin potansiyel adsorpsiyon kapasiteleri, biyokömür üretiminde kullanılan hammaddenin spesifik özelliklerine bağlı olarak büyük oranda değişkenlik göstermektedir (Yin vd., 2018).

Biyokömür toprakta organik maddece zengin olan agregat oluşumunu destekler ve yüzeyine tutulan organik karbonlarla CO₂ ve CH₄ salınımını azaltır (Thies ve Rillig, 2009). Bu açıdan bakıldığında, biyokömür, bir yandan verim artışına yönelik sahip olduğu potansiyel ile tarıma hizmet ederken, bir yandan da günümüzün en büyük problemlerinden olan ve iklim değişimine neden olarak gösterilen sera gazlarının atmosferde azalmasını sağlar (Lehmann ve Joseph, 2009).

Biyokömür üretimi sırasında sıcaklık uygulaması ile beraber yüzeyde çok sayıda mikrogözenek oluşmakta ve oluşan gözenekler biyokömürün yüzey alanını genişletmektedir. Yüksek yüzey alanına ve mikro gözeneklere sahip olması biyokömürü kirleticilerin filtre edilmesinde ve adsorpsiyonunda kullanılabilir olmasını sağlamaktadır (Yin vd., 2018). Biyokömür su ve topraktaki organik ve inorganik maddeler için iyi bir adsorbent olarak görev yapabilir (Lou vd., 2016). Lua vd. (2004), çeşitli fiziksel parametrelerin, Brunauer, Emmett ve Teller denklemi (BET) standart sapmalarını, yüzey alanı ve mikro gözenekli yüzey alanı ile verimi üzerine etkileri incelemişlerdir. Çalışmada, piroliz sıcaklığının en önemli etkiye sahip

olduğunu, ardından piroliz ısıtma hızının geldiğini, N₂ akış hızı ve bekletme süresinin en az etkiyi gösterdiğini bildirmişlerdir.

Biyokütlenin pirolizi sırasında hemiselülozun, selülozun ve ligninin termal bozunması ve karbonizasyonu ile beraber yapısal dönüşümler meydana gelir. Yüksek sıcaklık, aromatik ve grafit yapının oluşumuna ve amorf içeriğin azalmasına neden olan yüksek derecede karbonizasyona yol açar. Daha iyi adsorpsiyon elde etmek için buhar aktivasyonu ile yüzey alanını genişletmek biyokömür üretimi sırasında uygulanan yaygın bir uygulamadır. Ek olarak, buhar aktivasyonu, biyokömürün gözeneklerini tıkayan uçucu maddeleri serbest bırakarak ve ayrıca potansiyel olarak yüzey fonksiyonel gruplarını değiştirerek fonksiyonel gruplara erişimi kolaylaştırır (Lou vd., 2016).

Biyokömür uygulamasının toprak kalitesine ve çevreye faydaları arasında, kararlı organik C'nun daha fazla depolanması, azaltılmış CO₂ ve N₂O emisyonları ve toprakta inorganik N'un (NH₄, NO₃) tutulması yer alır. NH₃/NH₄'ü adsorbe ederek buharlaşma ile N kaybını azaltmak için toprak ıslah materyali olarak biyokömürün kullanılması gün geçtikçe uygulama alanı artan bir konu haline gelmiştir (Zhang vd., 2015a).

2.2.4. Biyokömürün Toprağın Fiziksel ve Kimyasal Özelliklere Etkisi

Biyokömürün fizikokimyasal özellikleri ve toprak üzerindeki etkileri hakkındaki çalışmalar yakın tarihte başlamıştır. Piroliz koşulları; özellikle ısıtma sıcaklığı, ısıtma süresi (RT) ve ham madde, biyokömürün özelliklerini büyük ölçüde etkiler. Biyokömürün özelliklerinde meydana gelen değişiklikler, esas olarak piroliz sıcaklığı tarafından kontrol edilen biyokütlenin termal bozunmasından kaynaklanmaktadır. Artan sıcaklıklarla birlikte pirolizin ilk aşaması, buharlaşma yoluyla nem kaybına ve ardından biyokütleden pirolitik uçucuların aşamalı olarak salınmasına yol açar. Uçucu organik bileşiklerin kaybıyla birlikte, C bakımından zengin külde mineral madde zenginleşir, bu da ana biyokütleye kıyasla daha yüksek P, K, Ca ve Mg içerikleri ile sonuçlanır (Figueiredo vd., 2018).

Biyokömürün toprakta kalma süresini ve ekosistem içindeki görevini, biyolojik ve kimyasal olarak karakterize etmek mümkün olsa da, biyokömürün toprak içindeki taşınmasını ve etkileşimlerini belirleyen fiziksel süreçler hakkında çok az şey bilinmektedir. Biyokömürün fiziksel özellikleri, biyokömürün toprak ile etkileşime girme ve toprak özelliklerini etkileme biçimleriyle doğrudan ve dolaylı olarak ilişkilidir. Biyokömürün bileşikleri adsorbe etme kapasitesi artan yüzey alanı ve gözeneklilik ile artar. Su tutma kapasitesi gibi toprak hidrolojik özellikleri, artan gözeneklilik ile artar ve artan yoğunluk ile azalır. Biyokömürün fiziksel

özelliklerini tanımlamak, onun toprak ile etkileşimini anlamak ve biyokömürün en verimli toprak uygulama yöntemini seçmek için esastır. Diğer biyokömür özellikleriyle karşılaştırıldığında, biyokömürün fiziksel özelliklerine ilişkin mevcut bilimsel verilerde hala çok büyük bir eksiklik bulunmaktadır (Aller, 2016).

Brewer vd. (2014), biyokömürün yoğunluğunun ve gözenekliliğinin, biyokömürün hareketliliğini, toprak hidrolojik döngüsü ile etkileşimini ve toprak mikroorganizmaları için ekolojik bir niş olarak uygunluğunu etkilediğini ortaya koymuşlardır. Tüm mikroorganizmalar bir niş işgal ederler. Niş, bir organizmanın içinde bulunduğu bu çevrede oynadığı rolü belirlemektedir. Bununla birlikte, geniş biyokömür gözenek boyutları yelpazesi, biyokömür gözeneklilik karakterizasyonunu karmaşıktırarak, yoğunluk ve gözenekliliğin temel fiziksel özelliklerini çevresel sonuçlara bağlamak için uygun yöntemleri bulmayı zorlaştırdığını öne sürmüşlerdir.

Yoğunluk ve gözeneklilik, biyokömürün arazide nasıl hareket ettiğini ve toprak hidrolojik süreçlerini, özellikle bitkinin mevcut su tutma kapasitesini değiştirmek için su ile nasıl etkileşim içinde olduğunu kontrol eden temel fiziksel özelliklerdir. Bu özellikler, örneğin mikroorganizmalar için büyüyen alan ve mikorizal funguslar için barınak sağlayarak ve daha sonra bu toprak mikroorganizmalarının görev aldığı önemli biyojeokimyasal döngülerde substratların ve besinlerin erişilebilirliğini etkileyerek biyokömürün ekolojik bir niş olarak hareket etme kapasitesini de etkiler (Brewer vd. 2014).

Gözenekler iç çapa (ID) göre 3 sınıfta incelenir: makro gözenekler ($ID > 50$ nm), mezo gözenekler ($2 \text{ nm} < ID < 50$ nm) ve mikro gözenekler ($ID < 2$ nm). Mikro gözenekler biyokömür yüzey alanına daha fazla katkıda bulunmakta olup, gazlar ve çözücüler gibi küçük moleküllerin yüksek adsorpsiyon kapasitelerinden sorumludur. Mezo gözenekler, sıvı-toprak adsorpsiyon sürecinde yer alır. Makro gözenekler ise, topraktaki biyokömür işlevinin anahtarı olup, havalandırma ve hidrolojiyi etkiler ve mikroorganizmalar için bir yaşam alanı sağlar (Lehmann ve Joseph, 2009).

Mikro gözenekler, biyokömürlerin yüzey alanının artmasında en çok katkıda bulunan gözenekler olup küçük boyutlu moleküller (gazlar, yaygın çözücüler gibi) için yüksek adsorpsiyon kapasitelerinden sorumludur (Rouquerol vd., 2013).

Sayğan (2017) yaptığı çalışmada, 400°C 'de elde edilen biyokömür'ün yüzey alanının ($120 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), 900°C 'de elde edilen biyokömürün yüzey alanından ($420 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) küçük olduğunu bildirmiştir. Yine aynı araştırmacı biyokömürün dış yüzey alanının iç yüzey alanından 7 kat

daha büyük olduğunu ileri sürmüştür. Sıcaklığın yüzey alanı üzerinde etkisinin bir sonucu olarak Xu vd. (2019a) yaptıkları çalışmada, çeltik samanından farklı sıcaklıklarda elde edilen biyokömürlerin amonyumu adsorbe etme kapasitelerinin farklı olduğunu ortaya koymuştur. Bu araştırmacılar, piroliz sıcaklığının özellikle spesifik yüzey alanı, pH ve zeta potansiyeli gibi bir kısım fizikokimyasal özellikler üzerine oldukça etkili olduğunu bildirmişlerdir. Bunun bir sonucu olarak, farklı piroliz sıcaklıklarında üretilen biyokömürlerin amonyumu adsorbe etme kapasitelerinin de farklılaştığı görülmüştür. En yüksek amonyum adsorpsiyonu 500°C'de üretilen çeltik samanı (4.2 mg/g) ve talaş tozu (3.3 mg/g) biyokömürlerinden elde edilirken, 300°'de üretilen biyokömürlerin amonyum adsorpsiyon kapasitelerinin daha düşük olduğu rapor edilmiştir.

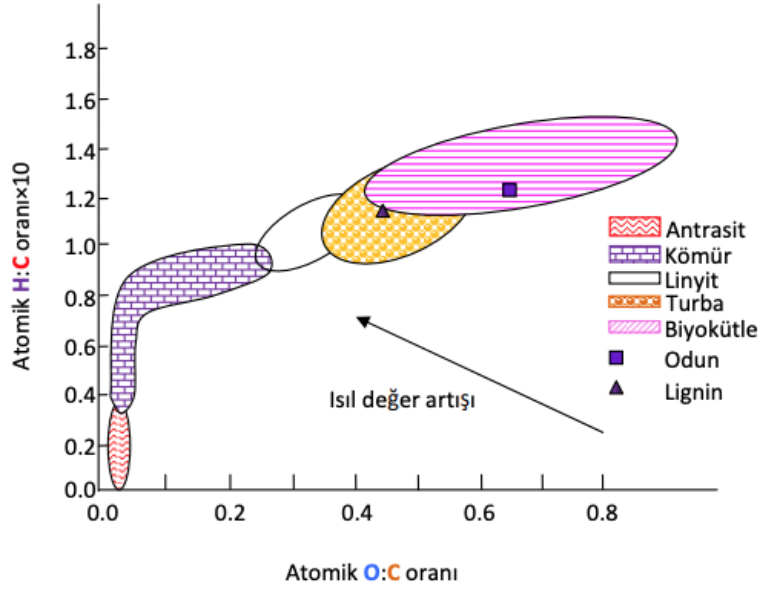
Biyokömürün kation değişim kapasitesi, onun bitki besin elementlerini adsorbe etme yeteneğini ifade eder. Bitki besin elementlerini tutup, yıkanmayı önler ancak bitki ihtiyaç duyduğunda bitki besin elementlerini serbest bırakarak bitkinin yararlanacağı hale gelmesini sağlar. biyokömürün kation değişim kapasitesi seviyesi, temel bitki makro besinleri olan değişebilir kationları, örneğin NH_4^+ ve Ca^{+2} 'yi tutabilen biyokömürde negatif yüklü bölgelerin yüksek miktarda olduğunun bir kanıtıdır. (Carrier vd., 2012).

Mekanik mukavemet, kullanım sırasında aşınma ve yıpranmaya dayanma kabiliyeti ile ilgili olduğu için aktif karbonun kalitesini tanımlamak için kullanılan bir özelliktir. Biyokömürün mekanik gücü, katı yoğunluğu ile doğrudan ilgilidir. Bu nedenle, piroliz sırasında biyokütlesinin artan moleküler düzeni, ona türetildiği biyokütle stoğundan daha yüksek bir mekanik güç verir (Lehman, 2007).

Organik materyalin pirolizinden kaynaklanan biyokömürün partikül boyutları, ham biyokütleye ait parçacık boyutlarına büyük ölçüde bağlıdır. Piroliz sırasındaki hem küçülme hem de aşınma nedeniyle, ham biyokütlenin partikül boyutlarının, elde edilen biyokömürden daha büyük olması beklenir. Bazı durumlarda parçacıklar topaklanabilir; bu nedenle, artan partikül boyutları da bulunmuştur (Cetin vd.,2004).

Yüksek piroliz sıcaklıkları, aromatik halkaların oluşumuna ve yüzey fonksiyonel gruplarının uzaklaştırılmasına yol açar. Elementel H/C ve O/C oranları karbon yapısının aromatiklik derecesini ölçmek için kullanılır. 500°C'den daha düşük sıcaklıklarda üretilen biyokömürlerin 0,5'ten büyük H/C oranlarına sahip olduğunu ve 500°C'den daha yüksek sıcaklıklarda üretilen biyokömürlerin H/C oranlarının ise 0,5'ten düşük olduğu ayrıca düşük H/C oranının aromatiklikte bir artışa neden olduğu bildirilmiştir (Edmunds, 2012).

O/C ve H/C atomik oranları, biyokütlenin enerji içeriği hakkında bilgi vermektedir. Bahsi geçen atomik oranlar ne kadar düşük olursa, materyalin enerji içeriği de o derece fazla olmaktadır (McKendry, 2002). O/C ve H/C atomik oranları kullanılarak elde edilen grafiğe “Van Krevelen diyagramı” denilmektedir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. Van Krevelen diyagramı (Kar, 2008).

Biyokömürün parçacık boyutu, şekli ve içyapısı, gözenek özelliklerini değiştirdiği için toprak su depolamasını kontrol etmede önemli roller oynar. Örneğin, biyokömür içinde gözeneklere (iç gözenekler) sahip olup, bu da partiküller arasındaki gözenek boşluğunun (ara boşluklar) ötesinde su depolaması için ek alan sağlar. Parçacık boyutu, bu parçacıkların bağlanabilirliği muhtemelen farklı olduğundan, farklı işlemler yoluyla hem iç gözenekler hem de ara gözenekleri etkiler. Ayrıca arazide uygulandığında biyokömür partikülleri toprak partiküllerine göre farklı boyut ve şekillerde olabilmektedir. Farklı şekil ve boyutlardaki bu biyokömür tanelerinin eklenmesi, toprağın gözenekler arası özelliklerini (boyut, şekil, bağlanabilirlik ve hacim) değiştirecek ve böylece su depolamasını ve hareketliliğini etkileyecektir. Örneğin, ince biyokömür parçacıkları, kaba toprak parçacıkları arasındaki gözenekleri doldurabilir, gözenek boyutunu azaltabilir ve gözenekler arası şekli değiştirebilir. Tersine, yüksek en-boy oranlı biyokömür parçacıkları, düşük en-boy oranlı toprak tanelerinin paketlenmesini engelleyebilir ve bu da artan interpor boyutlarına yol açabilir. Bu durumların her ikisinin de toprak su tutma özelliğini değiştirmesi beklenebilir (Liu vd., 2017).

Biyokömürlerin kimyasal özellikleri, hammadde bileşimine ve biyokömürün üretildiği piroliz koşullarına bağlı olarak oldukça değişkenlik gösterebilir. Örneğin, şalgam ve mısır hasat

atıklarından üretilen biyokömürler, odunsu malzemelerden üretilenlere göre daha düşük aromatik C içeriğine, ancak daha yüksek kül içeriğine sahiptir. Biyokömürlerin 700°C'den yüksek sıcaklıklarda buhara ve CO₂'e maruz kalması, uçucu bileşikleri uzaklaştırırken, yüzey alanlarını ve gözenekliliğini artırır. Bunun sonucunda, biyokömürün besin maddeleri ve suyu adsorplama ve tutma kapasitesi artmış olur. Biyokömür üretiminde kritik parametreler, yüksek piroliz sıcaklığı, sıcaklık artış hızı ve ısıtma periyodunun süresidir. Artan piroliz sıcaklığı ile biyokütlenin bileşenleri (240-350°C'de selüloz, 200-260°C'de hemiselüloz ve >280°C'de lignin) biyokömürlerin karakteristik aromatik C yapılarına dönüşür ve bu onların topraktaki stabilitesine etki eder (Sjöström, 1993; Zhang vd., 2015a). Aromatik C'a ek olarak, biyokömürler, yüksek piroliz sıcaklığına bağlı olarak değişen miktarlarda kararsız C içerir ve bu durum, biyokömür uygulanmış topraklarda CO₂ ve N₂O emisyonlarını etkiler. Biyokömürlerin değişen kimyasal özellikleri ve toprakla girdiği farklı etkileşimler nedeniyle, biyokömürün toprak biyolojik süreçleri üzerindeki etkilerini düzenleyen mekanizmalar henüz iyi çözümlenememiştir (Zhang vd.,2015a).

Kammann vd. (2012) Almanya'da yaptıkları çalışmada, yer fıstığı (*Arachis hypogaea* L.) gövdesinden biyokömür elde etmişler ve 50 mg.ha⁻¹ olacak şekilde Luvisol bir toprağa karıştırmışlardır. Araştırmacılar kontrollere kıyasla yer fıstığı biyokütle veriminde önemli artış gözlemlemişlerdir. Verimdeki artışın nedeni kesin olarak bilinmese de, denitrifikasyonda azalan N kaybının ve dolayısıyla biyokömür varlığında yetiştirilen bitkiler tarafından daha fazla N alımının bir sonucu olabileceği düşünülmüştür.

Biyokömür sorbent olarak da görev alabilmektedir. Liang vd. (2006), daha yüksek yüzey alanı, negatif yüzey yükü ve yük yoğunluğundan dolayı biyokömürün doğal organik maddeye oranla çok daha yüksek sorbent yeteneği olduğunu belirtmişlerdir. Lehmann (2007) ise birçok metal katyonu çözültiden uzaklaştırdığı gibi biyokömürün fosfat iyonu gibi anyon formundaki besin elementlerini de toprak çözültisinden uzaklaştırabileceğini göstermiştir. Ancak bu uzaklaşma olayı ile ilgili mekanizma yeterince açıklanamamıştır.

Biyokömürü, diğer organik maddelerden farklı kılan önemli bir özelliği, organik bileşiklerin emilmesi için yüksek afinitesi ve kapasitesi olmasıdır. Bu özelliğinden dolayı biyokömür kirlenmiş topraklarda organik kirleticilerin temizlenmesi için oldukça sık kullanılmaktadır (Dias vd., 2010). Ayrıca Braida vd. (2003), biyokömür adsorpsiyonunun diğer organik madde türlerinden daha az geri döndürülebilir olduğunu rapor etmişlerdir.

Van Noort vd. (2004), biyokömür ve benzeri materyallerin yüksek sorpsiyon afinitesi göstermelerine karşın, bu materyallerin emilim güçlerinin arasında elde edildikleri materyale göre değişen yüksek farklılıklar bulunduğunu bildirmişlerdir. Ayrıca, kurum, aktif karbon ve odun kömürünün sorpsiyon özelliklerini karşılaştırmışlar ve hem sorpsiyon afinitelerinin hem de sorpsiyon kapasitelerinin genellikle artan yüzey alanı ile arttığını tespit etmişlerdir.

Denitrifikasyon toprakta artan N₂O emisyonuna yol açan biyolojik süreçtir. Topraklarda artan mineral N, genellikle yüksek N₂O emisyonlarıyla ilişkilidir (Vaughan ve Lenton, 2011). Araştırmalar biyokömür ilave edilmiş topraklarda N₂O'da meydana gelen azalmanın denitrifikasyondaki azalmaya bağlı olduğunu göstermiştir. Denitrifikasyondaki azalma, muhtemelen mineral N bileşiklerinin biyokömür tarafından emilmesi ve kafes sistemine bağlanması ile meydana gelmektedir. Bu olay denitrifikasyon için ihtiyaç duyulan substratı azaltmaktadır (Taghizadeh-Toosi vd., 2011).

Nitrat (NO₃⁻) yıkanması topraklarda meydana gelen N kaybının en büyük sebebi olup, biyokömür gibi kömür materyalleri kullanılarak minimize edilebilir. Biyokömür, toprağın kimyasal, fiziksel ve biyolojik özelliklerine etki eden, doğal kimyasal ve fiziksel özelliklere ve anyon değişim noktalarına sahiptir (Glaser vd., 2002; Singh vd., 2010). Biyokömürün bu özellikleri yüzeylerindeki elektrostatik ve kılcal kuvvetler ile iyonların toprak çözeltisinden alınmasını kolaylaştırır. Böylece topraklarda meydana gelen yıkanmayı azaltır. Örneğin yüksek sıcaklıklarda üretilen ve daha yüksek sorpsiyon yeteneği olan biyokömürün düşük sıcaklıklarda üretilen biyokömüre göre NO₃ yıkanmasını daha belirgin bir şekilde azalttığı gözlemlenmiştir (Clough vd., 2013). Aynı şekilde, Yao vd. (2012) yaptıkları çalışmada biyokömür uygulamasının adsorpsiyon yoluyla NO₃ yıkanmasını %34 oranında azalttığını bildirmişlerdir.

Biyokömür'ün fiziksel ve kimyasal karakteristikleri NH₃ kaybının etkinliği üzerinde büyük rol oynar. Yüksek spesifik alana sahip biyokömür NH₃ tutulumunu gerçekleştirebilmektedir (Asada vd., 2002). Biyokömür, toprak azot (N) dönüşümlerini etkileyebilmektedir (Clough ve Condron 2010). Ayrıca, biyolojik azot fiksasyonu oranları üzerinde etkiye sahiptir (Rondon vd., 2007). NH₃'ın alkalın gaz olması durumunda, biyokömür üzerindeki asidik yüzey grupları, NH₃'ı protonlayarak NH₄'e çevirir, böylece biyokömür tarafından tutulan NH₃ daha sonra bitkiler tarafından kullanılabilir hale gelir (Taghizadeh-Toosi vd., 2011).

2.2.5. Biyokömürün Toprakların Biyokimyasal Özellikleri Üzerine Etkisi

Tito vd. (2021), kanatlı altlığından farklı dozlarda biyokömür ve organik kompost ile inkübe edilen toprak örneklerinde karbon mineralizasyonu incelenmiştir. Farklı dozlarda 0, 5, 10, 15 ve 20 t ha⁻¹ biyokömür ve organik kompost ile karıştırılmış 200 g toprağın 61 gün süreyle inkübe edilmesiyle açığa çıkan C-CO₂'nin ölçülmesiyle deneysel olarak değerlendirilmiştir. Toprak mikrobiyal aktivitesi ve sonuç olarak karbon mineralizasyonu, kanatlı altlığından biyokömür ve organik kompost dozlarının uygulanmasıyla artmıştır. En yüksek C-CO₂ mineralizasyonu organik kompost uygulanan uygulamalarda gözlenmiştir. En fazla salınan ve biriken C-CO₂ miktarı, kanatlı altlığından 15 ve 20 t ha⁻¹ organik kompost ile inkübe edilen toprakta gözlenmiştir. Biyokömür dozları, mineralize karbon içeriğini etkilememiştir.

Biyokömürün CO₂ oluşumu üzerindeki etkisini inceleyen Tasneem ve Shah (2017), 50 günlük inkübasyon denemesi sırasında siltli killi-tın bünyeli bir toprakta biyokömür uygulamasının toprak solunumu (CO₂ oluşumu), toprak pH'sı ve elektrik iletkenliği (EC) üzerindeki etkisini değerlendirmişlerdir. Sebze yetiştirmek için kullanılan bir bahçeden yüzey toprağı örneği (0-15 cm) alınmış ve araştırmada 4 doz (0, 5, 10 ve 20 t ha⁻¹) biyokömür kullanılmıştır. Numuneler 28 °C'de inkübe edilmiş ve 2, 5 ve 10 gün sonra CO₂ ölçümü ve 0, 5, 10 ve 50 günlük inkübasyon periyotlarından sonra EC ve pH ölçümü yapılmıştır. Biyokömür uygulamasıyla CO₂ oluşum hızının önemli ölçüde arttığı gözlemlenmiştir. İnkübasyonun ilk 2 günü boyunca, CO₂ oluşum hızının kontrole göre 5 t ha⁻¹ ile %13.1, 10 t ha⁻¹ ile %22.4 ve 20 t ha⁻¹ biyokömür ile %34.6 artmıştır. CO₂ oluşumundaki ilgili artışlar 5 gün boyunca 5 t ha⁻¹ ile %12.8, 10 t ha⁻¹ ile %23.3 ve 20 ton/ha⁻¹ biyokömür ile artmıştır. Kümülatif CO₂ üretimi için hemen hemen benzer bir eğilim gözlenmiştir. Tüm inkübasyon periyotları sırasında toprak EC ve pH da biyokömürde kontrol uygulamasından önemli ölçüde daha yüksek bulunmuştur. Bu sonuçlar, biyokömür uygulamasının toprak solunumunu, EC ve pH'yı artırdığını, ancak oluşan CO₂'nin toplam biyokömür C'nuna oranının genel olarak artan biyokömür seviyeleri ile azaldığını göstermiştir.

Yüksek biyokömür uygulama oranının mikrobiyal çeşitlilik üzerinde olumsuz etki yaratabileceğini bildiren Li vd. (2020), yüksek biyokömür uygulama oranının, mikrobiyal büyüme için uygun ortamı önemli ölçüde bozabileceğini bildirmiştir. Aynı zamanda yüksek biyokömür uygulama oranının bazı toprak mikroorganizmalarına zarar vererek toksik bileşenlere dirençli mikroorganizmaları teşvik edeceğini ve bununda toprakta bulunan mikrobiyal çeşitliliği olumsuz etkileyeceğini bildirmişlerdir. Ek olarak, biyokömürün

topraktaki C/N oranını yükselterek mikrobiyal karbon metabolizmasını sınırlandırabileceğini ve mikroorganizma sayısının azalabileceğini bildirmişlerdir.

Topraklara biyokömür ilavesiyle beraber aynı zamanda toprakta karbon tutulumu da gerçekleşmektedir. Bu sayede β -glukozidaz, alkalın fosfataz, üreaz gibi enzimlerin aktivitelerinde artış görülmektedir. Tarımsal kullanımda topraklara biyokömür ilavesiyle toprak organik maddesinin artmasına bağlı olarak enzim aktivitelerinin de arttığı tespit edilmiştir (Wardle vd., 2008).

2.2.6. Mısır (*Zea Mays* L.) Bitkisi Yetiştiriciliğinde Biyokömür Uygulamaları

Rodriguez vd., (2009) yaptıkları çalışmada, test bitkisi olarak mısır bitkisini kullanmışlardır. Bitkilerin boy uzunluğunun ölçüldüğü araştırmada, 40 gün sonunda kontrol grubunun boyu 27.1 cm olurken, biyokömür ilave edilen topraklarda yetiştirilen bitkilerde boy uzunluğu 53.4 cm'ye kadar yükselmiştir. Aynı çalışmada, bitki başına düşen kök biyokütlesi araştırılmış ve sonuçta uygulama yapılan saksılarda (38.4g) kök biyokütlesinde kontrol grubuna (10.1 g) göre artış gözlemlenmiştir.

Namgay vd. (2010), biyokömür uygulamasının mısır bitkisinin As, Cd, Cu, Pb ve Zn alımına etkisini araştırmak üzere yürüttükleri saksı denemesinde, 550°C'de aktive edilmiş biyokömürden 0, 5 ve 15 g kg⁻¹ uyguladıktan sonra toprağa 0, 10 ve 50 mg kg⁻¹ As, Cd, Cu, Pb ve Zn uygulayıp 10 hafta süreyle mısır bitkisi yetiştirmişlerdir. Biyokömür uygulamasının mısır bitkisinin kuru madde verimini etkilemediğini, ağır metal uygulamasının kuru madde verimini %10-93 arasında azalttığını tespit etmişlerdir. Pb ve Zn konsantrasyonunda düzenlilik olmamakla birlikte özellikle yüksek dozda biyokömür uygulamasının bitkinin ağır metal içeriğini azalttığı, hasattan sonra yapılan toprak analizlerine göre biyokömürün toprakta As ve Zn miktarını artırdığı, Cu içeriğini etkilemediği, Pb içeriğini azalttığı ve Cd içeriğinde önemli bir değişim olmadığını belirtmişlerdir.

Majeed vd. (2018) yaptığı çalışmada üç farklı biyokömür çeşidinin (çam, kavak ve meşe), dört biyokömür dozunun (0, %1, %2 ve %4) ve dört farklı azot dozunun (0, 70, 140 ve 210 mg/kg) toprak verimliliği ve mısır bitkisinin gelişimi, besin maddeleri alımı ve antioksidant enzim aktiviteleri üzerine olan etkilerini araştırmıştır. Çalışma sera koşullarında saksı denemesi olarak yürütülmüş ve test bitkisi olarak mısır (*Zea mays* L.) seçilmiştir. Biyokömür çeşidi toprak ve bitki parametrelerini önemli ölçüde etkilemiştir. Biyokömür uygulama dozu arttıkça toprakta bitki tarafından alınabilir P, K, Na ve Zn'nun yanında pH, EC ve organik madde artmış fakat kireç içeriği azalmıştır. Biyokömür uygulamaları ile bitki kuru maddesinde de artışlar

saptanmıştır. Azot uygulamaları ile yaprak N içeriği artmış ve en yüksek yaprak kuru madde ağırlığı 210 mg/kg azot dozu ile gerçekleşmiştir. Yaprak kuru madde miktarı baz alındığında en iyi interaksiyon; kavaktan elde edilen %2 biyokömür uygulaması ve 140 mg/kg N uygulamalarının bir kombinasyonu olarak ortaya çıkmıştır.

Biyokömür ve vermikompostun mısır bitkisinin kök bölgesindeki enzim aktiviteleri üzerine etkisinin araştırıldığı çalışmada, biyokömür ve vermikompost organik materyalleri çeşitli oranlarda (%100 Biyokömür, %100 Vermikompost, %75 Biyokömür + %25 Vermikompost, %25 Biyokömür + %75 Vermikompost, %50 Biyokömür + %50 Vermikompost) karıştırılmıştır. Deneme sonunda toprakların biyolojik ve biyokimyasal özellikleri araştırılmıştır. İnkübasyon denemesinde arilsülfataz enzim aktivitesi ve mikrobiyal biyomas değerleri üzerine biyokömür uygulamalarının istatistiksel olarak anlamlı etkisi görülmemiştir. Aynı şekilde saksı denemesinde de üreaz enzim aktivitesi ve mikrobiyal biyomas değerleri üzerine biyokömür uygulamalarının istatistiksel olarak anlamlı etkisi görülmemiştir. Sonuç olarak, mısır bitkisinin kök bölgesindeki enzim aktivitesi üzerine etkisi vermikompost ve biyokömürün örtü materyali olarak tek başına kullanılmasının yetersiz olduğunu bildirmiştir (Kurt, 2016).

Demirbaş ve Coşkan (2019) yaptıkları çalışmada, farklı dozlarda biyokömür (BC) ve kadmiyum (Cd) kullanımının mısır bitkisinin verim ve besin maddesi alımı üzerine etkisini araştırmışlardır. Sera koşullarında 3 kg saksılarda yürütülen çalışmada biyokömür (%0 ve %2 w/w) ve 4 farklı Cd dozu (0, 2, 4 ve 8 mg/kg) uygulanmıştır. Araştırmada P2088 mısır türü kullanılmış ve ekimden yaklaşık 60 gün sonra hasat edilmiş ve kuru madde üretimi, toprağın kadmiyum (Cd), azot (N), fosfor (P), potasyum (K), kalsiyum (Ca), magnezyum (Mg), demir (Fe) içeriği ve mısır bitkisinin demir (Fe), çinko (Zn), mangan (Mn) ve bakır (Cu) konsantrasyonları belirlenmiştir. En yüksek kuru madde üretimi 27.52 g/saksı ile %2 BC ve 4 mg/kg Cd uygulamasında elde edilmiştir. Ancak araştırmada, kontrole göre %0 BC uygulamasında artan Cd uygulaması ile kuru madde üretimi azalırken, %2 BC uygulamasında tüm Cd uygulamaları kuru madde üretimini arttırmıştır. Mısır bitkisinin en yüksek N (% 2.23) konsantrasyonu ise % 2 BC uygulamasında tespit edilmiştir.

Kara (2016), yaptığı çalışmada okaliptüs (*Eucalyptus deglupta*), kavak budama atıkları, pamuk hasat artığı ve pirina olmak üzere dört farklı organik materyalden biyokömür elde etmiştir. Üretilen biyokömürler dört farklı dozda (0 t/ha, 10 t/ha, 20 t/ha, 40 t/ha) mısır (*Zea mays* L.) ekili topraklara uygulanmıştır. Deneme sonucunda uygulamaların toprakların organik madde içerikleri ile alınabilir makro element içeriklerini artırdığı tespit edilmiştir.

Uygulamaların bitkilerin yüzde kuru madde değerlerinde önemli bir değişime yol açmadığı ve bitki boyu ile yaprak sayılarında artış sağladığı belirlenmiştir. Uygulamalar bitkilerin morfolojik özellikleri üzerinde kayda değer bir etki göstermemiştir.

Ali vd. (2017), üç faktörlü, biyokömür (0, 25 ve 50 ton ha⁻¹), çiftlik gübresi (5 ve 10 ton ha⁻¹) ve azot (75 ve 150 kg ha⁻¹) ve iki yıllık tarla denemesi olarak yürütülen ve mısır (*Zea mays* L.) yetiştirilen çalışmada; biyokömür uygulaması mısır yağı içeriğini (% 12, %29) yükseltmiştir. Biyokömür uygulanmış parsellerde protein içeriği kontrole göre %27'lik bir artış göstermiş ancak nişasta içeriğinde kontrole göre %11'lik bir azalma gözlenmiştir

Nurida (2021), Endonezya'da yaptığı bir çalışmada, üre/ürine ile beraber biyokömür ilavesinin toprağın kimyasal özellikleri ve mısır verimi üzerindeki etkisini değerlendirmiştir. Denemede 1) üre 2)biyokömür+üre 3) Biyokömür+çözünmüş üre 4) Biyokömür+ürine uygulamaları yapılmıştır. Sonuçlar, biyokömür ilavesinin toprağın kimyasal özellikleri üzerine olumlu etkisi olduğunu göstermiştir. Mısır bitkisinin yetiştirildiği denemede, en yüksek kuru tane ağırlığı biyokömür + üre (7.49 ton ha⁻¹) uygulamasında ölçülmüştür. Üre/ürine ile beraber uygulanan 15 t ha⁻¹ biyokömür uygulaması toprağın kimyasal özellikleri üzerine biyokömür ilavesiz gruplara göre olumlu yönde etki etmiştir. Biyokömür ve ürenin beraber uygulandığı gruplarda toplam azot %40 daha yüksek bulunmuştur.

2.3. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, bir yüzeydeki maddenin birikimi ve değişimini artırması olarak tanımlanabilir. Yüzeyde tutunan maddeye "**adsorplanan madde**" ve üzerinde adsorpsiyonun gerçekleştiği katıya ise "**adsorban**" denilmektedir. Adsorplanan maddenin yüzeydeki değişiminin azalması, ortama geri verilmesine ise "**Desorpsiyon**" denir. Desorpsiyon, adsorpsiyon'un tersidir (Şengül ve Küçükgül, 1995).

Adsorpsiyon, adsorban yüzeyinde biriken madde konsantrasyonu ve çözeltide kalan madde konsantrasyonu arasında dinamik bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Bu denge durumunda maddenin sıvı ve katı fazlardaki değişimler arasındaki orantı adsorpsiyon verimi açısından önem taşır. Adsorpsiyon işleminin verimini etkileyen temel faktörlerin başında adsorban ve adsorplanan maddenin fiziksel ve kimyasal özellikleri gelmektedir. Benzer şekilde adsorpsiyonun gerçekleştiği ortam karakteristikleri de adsorpsiyon verimini etkilemektedir. Adsorplanan maddenin özellikleri arasında; yüzey alanı, gözeneklerin yapısı ve gözenek büyüklüğü dağılımı, parçacık büyüklüğü ve etkileşim sırasında yüzeyde oluşan fonksiyonel gruplar sayılabilir. Adsorplanan maddenin toprak suyu içerisindeki çözünürlüğü, molekül

büyüklüğü, moleküldeki fonksiyonel gruplar ya da molekülün yapısı, taşınan elektrik yükünün çeşit ve derecesi gibi molekül ve iyon özellikleri de adsorpsiyonu etkilemektedir. Adsorpsiyon ortamının özellikleri arasında; ortamın sıcaklığı, pH ve ortamdaki diğer çözülmüş maddelerin konsantrasyonları sayılabilir. Bir maddenin etkili bir adsorbant olabilmesi için aranan özelliklerin başında adsorbantın sıvıdan uzaklaştırılmak istenen bileşiklerin ulaşabilecekleri yüksek bir iç hacme ve geniş bir iç ve dış aktif yüzey alanına sahip olup olmadığı konusu gelmektedir. Bir adsorbant için iç yüzey alanı $100-3000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ arasında olmalıdır. Bir çok adsorbant materyal kristal özellikler taşımaz (amorf) ve birbirine bağlanmış mikropor, mezopor ve makropor'un kompleks şebekelerini içerir (Dabrowski, 2001).

İçme suyu ve atıksu arıtımında maliyetinin düşük olması ve çevreci bir yaklaşıma sahip olması nedeniyle, aktif karbon, aktif silika, iyon değiştirici reçineler vb. malzemeler kullanılır (Şengül ve Küçükgül, 1990). Çevresel öneme sahip ana adsorbant türleri, karbon adsorbantları (aktif karbonlar, aktif nanomalzemeler), mineral adsorbantları (silika jeller, aktif alümina, metal oksitler, metal hidroksitleri, zeolitler, kil mineralleri, gözenekli kil heteroyapıları, inorganik nanomalzemeler) ve sentetik polimerler, metalorganik mikro gözenekli ve mezo gözenekli malzemeler, kompozit adsorbantlardır (Dabrowski, 2001).

Sudaki çeşitli kirleticileri gidermek için sıklıkla adsorbant olarak kullanılan biyokömür, aktif karbona benzeyen gözenekli yapısıyla, en yaygın kullanılan adsorbantlardan biridir. Ancak aktif karbondan farklı olarak, daha düşük maliyete ve daha yüksek verime sahiptir. Aktif karbon üretiminde aktivasyon süreci ve üretim sıcaklığı daha yüksektir. Biyokömür yenilenebilir bir kaynak olup, ekonomik ve çevresel faydaları nedeniyle su arıtma teknolojisi için ideal bir kaynaktır (Dai vd., 2019).

Biyokömürün ağır metal, polisiklik aromatik hidrokarbonlar veya pestisitler ile kirlenmiş topraklar için kullanımı, bunların toprakta immobilize hale getirilip bitkiler tarafından alınmasının engellenmesi prensibine dayanır. Biyokömür modifikasyonu ile ağır metal giderme mekanizmaları, elektrostatik etkileşimlere, metal komplekslerin çökmesi ve oluşumu prensibine dayanır. Organik kirleticilerin biyokömür ile giderilmesi ise yüzey adsorpsiyonuna dayanmaktadır (Moreira vd., 2017).

Fiziksel adsorpsiyon (Van der Waals adsorpsiyonu), kimyasal adsorpsiyon, biyolojik adsorpsiyon ve iyonik adsorpsiyon olmak üzere dört farklı çeşit adsorpsiyon vardır. **Fiziksel adsorpsiyon**, herhangi aktivasyon enerjisinin gerekmediği, elektrostatik kuvvetlerin eşlik ettiği bir adsorpsiyon çeşididir. Adsorplanan madde Van der Waals kuvvetleri ile yüzeyde tutunur.

Kimyasal adsorpsiyon, yüksek aktivasyon enerjisine ihtiyaç duyar. Fiziksel adsorpsiyona kıyasla daha kuvvetli güçler söz konusudur ve yüzeye tutunan maddenin geri dönüşümü yoktur, yani tersinmez bir reaksiyondur (Güneş, 2018). Adsorplanan moleküller ile adsorplayıcı yüzey molekülleri arasındaki kimyasal bağdan oluşur. Bu bağ sıcaklık artışı ile beraber daha da kuvvetlenir (Karaman, 2010). **İyonik adsorpsiyon**, çözültide çözülmüş halde bulunan iyonik karakterdeki maddeler, adsorbent yüzeyine elektrostatik kuvvetler ile bağlanırlar. **Biyolojik adsorpsiyon** açıklanırken iki kavram ile karşılaşılabilmektedir. Biyoakümüülasyon, canlı organizmalar ile gerçekleşen, biyosorpsiyon ise cansız veya inaktif biyokütleler ile meydana gelen arıtım şeklidir (Güneş, 2018).

2.3.1. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon bilimindeki en temel kavram, adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılan kavramdır. Adsorplanan materyalin miktarı ile sabit sıcaklıkta yığın sıvı fazındaki basınç veya konsantrasyon arasındaki denge ile ilişkisini ifade eder (Dabrowski, 2001).

Adsorban yüzeyindeki adsorbat miktarı ile dengedeki sulu çözültülerdeki adsorbat konsantrasyonu arasındaki ilişki genellikle sorpsiyon izotermi ile tanımlanır (Shang vd., 2018). Adsorpsiyon izotermi, tipik olarak, sabit sıcaklıkta konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak adsorbe edilen bir maddenin miktarını tanımlamak için kullanılır. Adsorpsiyon izotermi, adsorbatlar ve adsorbanlar arasındaki etkileşimi tanımladıkları için vazgeçilmez bir optimizasyon aracıdır (Vikrant vd., 2018).

Adsorpsiyon dengesini incelemek için çeşitli adsorpsiyon izotermi geliştirilmiştir. Adsorpsiyon izotermi matematiksel olarak en iyi ifade eden modeller aşağıdaki gibidir (Karaman, 2010).

- Langmuir izoterm denklemleri
- Freundlich izoterm denklemleri
- Brunauer–Emmett–Teller (BET) izoterm denklemleri
- Dubinin–Radushkevich–Kagener (DRK) izoterm denklemleri
- Polanyi denklemleri

Adsorpsiyon mekanizmasını açıklamak için en çok tercih edilen izoterm modelleri; Langmuir ve Freundlich izoterm modelleridir (Perez-Marin vd., 2009).

2.3.1.1. Langmuir İzoterm Denklemi:

Langmuir (1918), moleküllerin kinetiğine bağlı olan bir matematiksel modelleme geliştirmiştir. Langmuir izotermi, yüzeydeki adsoplamanın tek molekülle bir tabaka olduğunu ve maksimum doyma noktasına ulaşıldığında adsorplanan maddenin sabit olduğu varsayımına dayanmaktadır. Ayrıca, adsorpsiyon miktarının, adsorplanan maddenin başlangıç miktarı ile doğrudan ilişkili olduğunu ve başlangıç miktarı ile beraber lineer olarak arttığını ileri sürmüştür.

Langmuir izoterm denklemi aşağıdaki gibi ifade edilmektedir:

$$q_e = \frac{Q_{\max} a_L C_e}{1 + a_L C_e} \quad (2.1)$$

$$q_e = \frac{K_L C_e}{1 + a_L C_e} \quad (2.2)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \left(\frac{a_L}{K_L}\right) C_e \quad (2.3)$$

Bu eşitlikte;

C_e : Adsorplanan maddenin çözeltide kalan konsantrasyonu (mg/L)

q_e : m kütleli maddenin adsorpladığı madde miktarı (mg/g)

K_L : Adsorbatın adsorplanma kapasitesine bağlı olan sabit (L/g)

a_L : Adsorpsiyon enerjisine bağlı olan sabit (L/mg)

$q_{\max}(q_m)$: m kütleli adsorbanın adsorplayabildiği maksimum miktar (mg/g)

Langmuir izotermi için bir takım kabuller bulunmaktadır. Bu kabuller;

- İyonlar arasında hiçbir etkileşim söz konusu değildir.
- Adsorbanın yüzeyi homejen kabul edilir ve adsorplanan her madde için bağlanma gücü eşittir.

• Adsorplanacak maddenin adsorpsiyonu mono moleküler tabaka ile sınırlıdır.

• Her adsorpsiyon bölgesi sadece bir iyon tutabilir (Langmuir, 1918).

2.3.1.2. Freundlich İzoterm Denklemi:

Alman bilim adamı Herbert Max Finlay Freundlich tarafından ortaya konmuştur. Sıklıkla teorik temeli az olan ampirik bir denklem olarak sunulur (Skopp, 2009). Freundlich izoterminde, ana fikir olarak Langmuir izoterminden yola çıkılarak, bazı varsayımlar ve

geliştirmeler yapılarak eşitlik elde edilmiştir. Freundlich izotermi Langmuir adsorpsiyon izotermelerinin dağılımları toplamı olarak düşünülebilmektedir (Appel, 1973). Suda ve atıksu arıtımında meydana gelen adsorpsiyon olaylarını tanımlamak için sıklıkla kullanılır.

Freundlich, çözeltilerden maddelerin adsorpsiyonunu aşağıdaki eşitlik ile açıklamıştır.

$$q_{denge} = k(C_{denge})^{1/n}$$

Freundlich adsorpsiyon izotermi özellikle, orta ve düşük derişim aralığında gerçekleşen adsorpsiyonlarda iyi sonuç vermektedir. Elde edilen yukarıdaki denkleminin doğal logaritması grafiğe aktarılır. Sonuçta ortaya çıkan doğrunun kayma eğiminden k ve n sabitleri bulunur (Karaman, 2010).

$$\ln q_{denge} = \ln k + \frac{1}{n} \ln C_{denge}$$

C_{denge}: Adsorpsiyon bitiminde sıvı fazda kalan maddenin derişimi (mg/L)

q_{denge}: Birim adsorban faz üzerinde adsorplanan denge derişimi (mg/g)

k: Freundlich sabiti. Adsorplayıcı kapasitesinin birimi (L/g)

n: Freundlich sabiti. Adsorpsiyon yoğunluğu (birimsiz)

2.3.1.3. Brunauer–Emmett–Teller (BET) İzoterm Denklemi:

Brunauer - Emmett – Teller tarafından geliştirilen BET denklemi, fiziksel adsorpsiyonda daha çok kullanılır. Bu izoterm denklemi çok tabakalı adsorpsiyonları açıklamada kullanılır. Ayrıca bu denklem sıklıkla gözenekli katıların yüzey alanlarının hesap edilmesinde kullanılmaktadır.

Brunauer–Emmett–Teller (BET) izoterm denklemi aşağıda verilmiştir.

$$q_e = \frac{BCeQ_{max}}{(C_s - C_e) + (B + 1)(C_e / C_s)}$$

C_s: Çözünen doygunluk derişimi (mg/l),

B: Yüzeyle iç etkileşme enerjisini belirten bir sabit,

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltilerde kalan maddenin konsantrasyonu (mg/l),

q_e : Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g),

Q_{max}: Adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesi (mg/g).

Bir adsorpsiyonunun hangi izotermle açıklandığının bulunması için deneysel olarak alınan veriler bu üç izoterm denklemlerine uygulanıp grafiğe dökülür. Verilerin doğrusal grafik oluşturduğu izoterm çeşidi o adsorpsiyon için en uygundur. Bazen bir, bazen de birden fazla denklem verilerle uygunluk gösterebilir (Savcı, 2005).

2.3.2. Biyokömürün Fosfor Adsorpsiyonu Üzerine Etkileri

Biyokömürün fosforu atıksudan uzaklaştırma yeteneği, fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlıdır. Biyokömürün en önemli fizikokimyasal özelliklerinden bazıları (yapısal özellikler, elektriksel iletkenlik (EC), mineral bileşimi, pH, zeta potansiyeli, kation değişim kapasitesi (CEC) ve anyon değişim kapasitesi (AEC), hammadde tipinden piroliz sıcaklığından olduğu kadar etkilenmekte olup, P giderimi bu özelliklere bağlıdır. Fosforun uzaklaştırılması, rekabet halindeki iyonların varlığı ve toplu pH koşulları gibi su matrisi kimyasından da etkilenir (Nobaharan vd., 2021).

Fosfatın hem noktasal hem de noktasal olmayan kaynaklardan salınması çevre sağlığı üzerinde büyük bir tehdit oluşturmaktadır. Büyüme sınırlayan bir besin maddesi olan yüksek seviyeli fosfat, doğal su kaynaklarında fotosentetik sucul mikroorganizmaların aşırı üretimini teşvik edebilir ve nihayetinde birçok tatlı suyun ötrofikasyonunda önemli bir faktör haline gelebilir. Bu nedenle, yeraltı sularına ya da doğal su ortamlarına deşarj edilmeden önce sulu çözeltilerden fosfatı uzaklaştırmak için etkili teknolojiler geliştirmek çok önemlidir. Anaerobik olarak ayrıştırılmış şeker pancarı atıklarından elde edilen biyokömür ile sulu çözeltilerden fosfatın uzaklaştırılması incelenmiştir. İki heterojen izoterm modeli (Freundlich ve Langmuir–Freundlich), fosfat adsorpsiyonunun deneysel termodermini biyokömüre Langmuir adsorpsiyon modelinden daha iyi uymuştur. Sonuçları, anaerobik olarak ayrıştırılmış şeker pancarı atıklarından dönüştürülen biyokömürün, sudan fosfatı geri kazanmak veya gübrelenmiş topraklardan fosfat yıkanmasını azaltmak için kullanılabilen umut verici bir alternatif adsorbe edici olduğunu göstermektedir. Ek olarak, fosfat yüklü biyokömürün yeniden üretilmesine gerek bulunmamaktadır, çünkü fosfat yüklü biyokömür, toprak verimliliğini artırmak ve karbonu tutmak için yavaş salınan bir gübre olarak kullanılabilir çok sayıda değerli besin içerir (Yao vd., 2011).

En büyük antropojenik sulu fosfat kaynakları tarımsal sızıntı, atık su arıtma tesislerinden deşarj ve endüstriyel kaynaklı kullanımdır. Fosfatların sulu ekosistemlere salınma hızı, insan faaliyetlerindeki sürekli artışa paralel olarak artmıştır. Suda fosfatın giderimi ve toprağa biyokömür uygulaması, bilimsel araştırmalardan mühendislik uygulamalarına geçiş

yapmaktadır. Fosfatı hareketsiz hale getirmek için bir toprak düzenleyicisi olarak biyokömürün uygulanabilirliğini araştırmak için saksı deneylerindeki büyük artış, genel olarak biyokömürün avantajlı kullanımı için yeni yeşil metodolojilerin geliştirilmesine katkıda bulunmuştur. Bununla birlikte, fosfatın sudan giderilmesi ve bu amaç için biyokömür uygulaması yapılması arasında büyük bir araştırma boşluğu vardır. Sulu fosfatın biyokömürler üzerine adsorpsiyonunu simüle etmek için en yaygın olarak kullanılan izoterm modelleri, Langmuir, Freundlich ve Langmuir-Freundlich denklemleridir (Vikrant vd., 2018).

Laird vd. (2010) biyokömürün yıpranmış tropik topraklara uygulanmasının toprak kalitesini arttırdığı ve besinlerin yıkanmasını azalttığını yaptıkları çalışmada ortaya koymuşlardır. Biyokömürün etkisini görmek için 0, 5, 10 ve 20 g kg⁻¹ biyokömür uygulanmış topraklar 5 g kg⁻¹ domuz gübresi içeren ve içermeyen kolonlara yerleştirilmiş ve 45 hafta boyunca haftalık yıkama gerçekleştirilmiştir. Ölçümler, biyokömür oranları arttıkça gübre ile değiştirilmiş kolonlardan yıkanan toplam N, P, Mg ve Si miktarında önemli bir düşüş olduğunu göstermiştir. Gübre içeren kolonlar arasında, 20 g kg⁻¹ biyokömür uygulamaları toplam N ve toplam çözülmüş P yıkanmasını sırasıyla %11 ve %69 oranında azaltmıştır. Araştırmacılar orta batı ABD tarım toprağına biyokömür ilavesinin bitki besin maddesi yıkanmasını önemli ölçüde azalttığını ve tarımda bitki besin maddesi kayıplarını önlemek için etkin bir yöntem olabileceğini öne sürmüşlerdir.

Fermente edilmiş şeker pancarı atıklarından 600 °C'de piroliz yöntemi ile elde edilen biyokömür, yüzeyinde bulunan kolloidal ve nano boyutlu MgO partikülleri içeren bağlanma bölgelerinde (PO₄)⁻³ iyonlarını adsorbe edebilmektedir (Yao vd., 2011).

Mısır koçanı ve kakao kabuğundan 300-350 °C' de piroliz edilerek elde edilen biyokömürlerin PO₄-P sorpsiyon kapasiteleri ölçülmüştür. Sorpsiyona ek olarak yıkanmamış biyokömürlerde desorpsiyon değerleri de ölçülmüştür. Biyokömürler; (i) yıkanmamış, (ii) millipore suyla durulanmış ve (iii) millipore suyla yıkanmış olarak üç farklı grup altında incelenmiştir. Yıkanmamış veya durulanmış biyokömürlerde PO₄-P adsorpsiyonu tespit edilmemiştir. Ancak milipore su ile süzöldükten sonra kullanılan biyokömürlerin ikisinde de PO₄-P adsorpsiyonu gözlenmiştir (Hale vd., 2013).

2.3.3. Biyokömürün Azot ((NH₄)⁺ ve (NO₃)⁻) Adsorpsiyonu Üzerine Etkileri

Yedi farklı gıda bazlı atıktan (et, kemik, nişastalı maddeler, yapraklı saplı sebzeler, çay yaprakları, fasulye tortusu, meyve atıkları, fındık kabuğu) elde edilen biyokömür ile yapılan bir çalışmada, hammaddeler 300, 400, 500, 600 ve 700°C gibi farklı sıcaklıklarda yakılmıştır. Elde

edilen biyokömürler 2 saat ve 4 saat süreyle farklı amonyum azotu konsantrasyonlarında (5, 10, 20, 50, 100, 150 mg L⁻¹) muamele edilmiştir. Deneme sonunda amonyum azotu adsorpsiyon kapasitesine bakıldığında kinetik deneyler 25 °C'de 3 g L⁻¹'lık bir meyve perikarpinden elde edilen biyokömür dozajının %92.67'ye kadar amonyum azotunu tutabileceğini göstermiştir. 25°C'de 7.174 mg/g maksimum adsorpsiyon kapasitesi ile denge deneysel verileri Langmuir izotermine uyum sağlamıştır. Hammadde türü, biyokömür üretim sıcaklığı ve NH₄'da kalma süresinin azot adsorpsiyonu üzerine etkili olduğunu bildirdiği çalışmada, meyve perikarpi ve fındık kabuğunun amonyum adsorpsiyon kapasitesinin et, kemik ve nişasta bazlı maddelere göre daha fazla olduğunu bildirmişlerdir (Xue vd., 2019).

Wang vd. (2021) yaptıkları çalışmada, saman, domuz gübresi ve tavuk gübresinden elde edilen biyogaz üretim tesisinin atıklarından hazırlanan biyokömürü, yine aynı tesisin atık suyunda bulunan amonyum ve kimyasal oksijen ihtiyacını adsorbe ederek uzaklaştırmak için kullanmışlardır. Araştırmada biyokömürlerin adsorpsiyon kabiliyetlerinin piroliz sıcaklığı ile arttığı ve maksimum adsorpsiyona 550°C'de ulaştığı tespit edilmiştir. Tavuk gübresi biyogaz kalıntısından elde edilen biyokömür, güçlü NH₄-N (%20.3) ve KOİ (28.1) adsorpsiyon kapasitesi göstermemiştir. FeCl₃ modifikasyonu sayesinde, biyokömürün yüzeyindeki Fe içeriği artırılmış ve kimyasal adsorpsiyonun hakim olduğu biyokömürün adsorpsiyon verileri Langmuir modeli ile açıklanmıştır. Çalışmanın sonucunda, FeCl₃ ile modifiye edilmiş biyokömürün, NH₄-N (55.29 mg/g) ve KOİ (186.24 mg/g) maksimum adsorpsiyon kapasitesi gösterdiği belirtilmiştir. Çalışmanın sonunda araştırmacılar, biyogaz tesisi atığı olan bulamacın arıtılması ve geri dönüştürülmesi için biyokömürün potansiyel bir uygulama alanına sahip olabileceği ileri sürülmüştür.

Suların amonyumca kirlenmesi büyük bir endişe kaynağı olup, çevreye ve insan sağlığına etkileri büyüktür. Shang vd. (2018), ladin talaşından elde edilen biyokömürü, düşük maliyetli ve yüksek verimli bir adsorban elde etmek için HNO₃ ve Na₂CO₃ ile modifiye etmiştir. Çalışmada, sulu çözeltilerden amonyumun uzaklaştırılmasını etkileyen faktörleri, amonyumun modifiye edilmiş biyokömür tarafından adsorbe edildiği mekanizmaları ve adsorpsiyon sonrası biyokömürün etkili bir N-gübresi olarak kullanılıp kullanılmayacağını incelemişlerdir. pH ve mevcut olan iyonların, modifiye edilmiş biyokömürün amonyumu adsorbe etme kapasitesini etkilediği ve Freundlich adsorpsiyon modelinin amonyum adsorpsiyon verilerine uygun olduğu tespit edilmiştir. Çalışmanın sonucunda, modifiye edilmiş biyokömürün yüksek adsorpsiyon kapasitesi nedeniyle atık sudan amonyumun uzaklaştırılması için kullanılabilceğini,

adsorpsiyon sonrası biyokömürün, etkili bir N-gübresi olarak doğrudan toprağa geri döndürülebileceği ifade edilmiştir.

Biyokömürün kullanılması, besin maddelerinin ve azotun tutulmasına yardımcı olan sorpsiyon nitelikleri nedeniyle toprağın kalitesini iyileştirir (Ippolito vd., 2012). Kimyasal gübrelerin aşırı uygulanmasının neden olduğu tarım arazilerinden azotun yıkanması, yüzey ve yeraltı suyunun kalitesi için büyük bir tehdit oluşturarak ötrofikasyona neden olur. Bu durum, dünyadaki toplam N gübresinin yaklaşık üçte birini tüketen Çin'de özel bir endişe kaynağıdır. N'un yıkanmasını azaltmak için biyokömürün uygulanabilir bir malzeme olarak kabul edilebileceğine dair yayınlar bulunmaktadır. Bununla birlikte, biyokömür uygulamasının N yıkanması üzerindeki etkisi ile ilgili kafa karıştırıcı sonuçlar da bildirilmiştir. Örneğin, Ding vd. (2010), 20 cm toprak derinliğinde yaptıkları çalışmada biyokömür uygulaması ile beraber $\text{NH}_4\text{-N}$ 'unun yıkanmasında %15 oranında azalma kaydetmişlerdir. Laird vd. (2010), orta batı ABD tarım topraklarının, yüzey toprak tabakasında yaptıkları çalışmada biyokömür uygulamasının N yıkanmasını sadece %11 oranında azalttığını tespit etmişlerdir.

Bazı araştırmacılar, $\text{NH}_4\text{-N}$ 'unun tersine, biyokömürün $\text{NO}_3\text{-N}$ 'unu adsorbe etme yeteneğinin sınırlı olduğunu bulmuştur. Hollister vd. (2013) mısırdan (*Zea mays* L.) ve meşeden (*Quercus* spp.) elde edilen biyokömürde NO_3 adsorpsiyonun olmadığını saptamışlardır. Yao vd. (2012), on üç çeşit biyokömür ile yaptığı çalışmada, dokuzunun çok az NO_3 adsorpsiyon kabiliyetine sahip olduğunu ve hatta bazılarının su çözeltisine NO_3 saldıgını bildirmiştir (Gai vd., 2014).

Gai vd. (2014), buğday samanı (W-BC), mısır samanı (C-BC) ve yer fıstığı kabuğundan (P-BC) 400, 500, 600 ve 700°C piroliz sıcaklıklarında on iki farklı biyokömür elde ettikleri çalışmada, hammadde ve sıcaklığın biyokömürlerin özellikleri üzerindeki etkilerini ve amonyum N'u ($\text{NH}_4\text{-N}$) ile nitrat N'u ($\text{NO}_3\text{-N}$) adsorpsiyon yeteneklerini araştırmışlardır. Sonuçlar, piroliz sıcaklığı 400°C'den 700°C'ye yükseldikçe biyokömür verimi ile azot, hidrojen ve oksijen içeriğinin azaldığını, piroliz sıcaklığının artmasıyla kül, pH ve karbon içeriğinin arttığını göstermiştir. Tüm biyokömürler önemli miktarlarda $\text{NH}_4\text{-N}$ adsorbe edebilmiş ve sorpsiyon özellikleri Freundlich izoterm modeline iyi uyum sağlamıştır. Biyokömürlerin adsorpsiyon miktarı yüksek piroliz sıcaklığı ile azalmıştır. NH_4 ile karşılaştırıldığında, $\text{NO}_3\text{-N}$ 'u hiçbir NO_3 konsantrasyonunda biyokömüre adsorbe olmamıştır. Biyokömürlerin $\text{NH}_4\text{-N}$ (veya NH_3) kirliliğinin bir endişe kaynağı olduğu koşullar altında kullanılabilmesi, ancak biyokömürlerin $\text{NO}_3\text{-N}$ kirliliğini azaltmak amacıyla uygulanması için daha fazla araştırmaya ihtiyaç olduğu belirtilmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Araştırma Aydın ilinde hizmet veren biyogaz tesisi katı atıklarının 250°C - 450°C ve 650°C sıcaklıkta oksijensiz olarak karbonlaştırılarak (piroliz) biyokömür elde edilmesiyle gerçekleştirilmiştir. Elde edilen biyokömür materyalleri tesise ait atık suların (organik kirlilik yükü yüksek olan gübre şerbeti) arıtılmasında kullanılması ile doyurulma işleminden sonra, Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermine göre adsorban özelliği en yüksek olan biyokömür saksı denemesinde kullanılmıştır. Saksı denemesi ile biyokömür uygulamalarının toprakların bazı fiziksel, kimyasal, mikrobiyolojik ve biyokimyasal özelliklerinde meydana getirdiği değişimler ile mısır bitkisinin verimi üzerine etkileri belirlenmiştir.

3.1. Materyal

3.1.1. Araştırmada Kullanılan Biyokömür Materyali

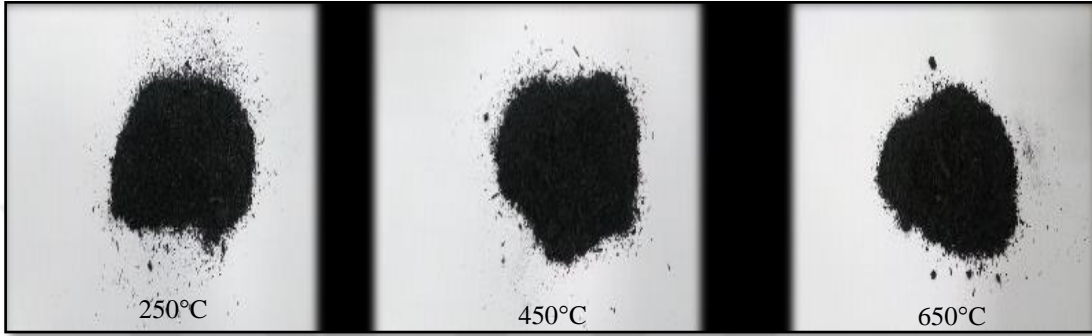
3.1.1.1. Adsorpsiyon Denemesinde Kullanılan Biyokömür

Denemede, Aydın ilinde hizmet vermekte olan Efeler Biyogaz Tesisi'nden temin edilen seperatör çıkışı katı biyogaz tesisi organik atığı kullanılmıştır. Tesis, ham maddesinin büyük çoğunluğunu her gün ortalama 300 ton, yılda ortalama 110.000 ton gübre çıkaran Efeler Çiftliğinden temin etmektedir (Resim 3.1). Katı organik atıkların, 250°C – 450°C ve 650°C sıcaklıkta oksijensiz olarak yakılmasıyla (piroliz) biyokömür elde edilmiştir.



Resim 3.1. Efeler biyogaz tesisine ait görüntü

Tesisten temin edilen separatör çıkışı katı organik atığı ilk önce 65°C etüvde 24 saat süreyle kurutulmuştur. Ardından iyice karıştırılan biyokütleden örnek alınmış ve yüksek ısıya dayanıklı malzemedan özel olarak üretilen yakma kutusunda her bir sıcaklık değeri için ayrı ayrı piroliz işlemi gerçekleştirilmiştir. Tüm sıcaklık dereceleri için piroliz süresi sabit tutulmuş ve 6 saat süreyle piroliz işlemi gerçekleştirilmiştir. Biyokömür üretiminde fırının sıcaklığı dakikada 10°C olacak şekilde arttırılmıştır. Elde edilen biyokömür materyalleri 2 mm'lik eleklerden elenerek uygulamaya hazır hale getirilmiştir (Resim 3.2).



Resim 3.2. Piroliz ile elde edilen biyokömürlere ait görüntüler

3.1.1.2. Sera Denemesinde Kullanılan Biyokömür

Laboratuvar koşullarında yapılan, yıkama ve adsorpsiyon denemeleri sonrasında, en yüksek adsorpsiyon kapasitesi gösteren 650°C'de 6 saat piroliz ile elde edilen biyokömür materyali kullanılmıştır.

3.1.2. Toprak Materyali

Aydın Adnan Menderes Üniversitesi Ziraat Fakültesi Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Bölümü seralarında kurulan denemede, Ziraat Fakültesi deneme arazisinden alınan topraklar kullanılmıştır. Toprak, 0-20 cm derinlikten Jackson (1958)'nın belirlediği toprak örneği alma prensiplerine sadık kalınarak alınmıştır.

Denemede kullanılan toprağın fiziksel ve kimyasal özellikleri değerlendirildiğinde, toprağın hafif alkali, kumlu tın, tuzsuz ve kireçli sınıfta yer aldığı, organik madde, azot, fosfor ve potasyum içeriğinin düşük, sodyum ve kalsiyum içeriğinin ise orta seviyede olduğu belirlenmiştir. (Çizelge 3.1).

Çizelge 3.1. Deneme toprağının bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri

<i>Parametre</i>	<i>Birim</i>	<i>Değer</i>
<i>pH</i>	-	7.75
<i>EC</i>	dS m ⁻¹	0.22
<i>Tuz</i>	%	0.01
<i>Kireç</i>	%	2.86
<i>Bünye</i>	-	Kumlu tın
<i>Organik Madde</i>	%	1.46
<i>KDK</i>	meq.100g ⁻¹	5.60
<i>Toplam N</i>	%	0.09
<i>Sıcak Suda Er. B.</i>	mg kg ⁻¹	0.42
<i>Alınabilir P</i>	mg kg ⁻¹	6.60
<i>Alınabilir K</i>	mg kg ⁻¹	121.00
<i>Alınabilir Na</i>	mg kg ⁻¹	64.00
<i>Alınabilir Ca</i>	mg kg ⁻¹	1570
<i>Alınabilir Mg</i>	mg kg ⁻¹	62.00

3.1.3. Ahır Gübresi Materyali

Çalışmada sera denemesi için kullanılan ahır gübresi, Aydın Adnan Menderes Üniversitesi Ziraat Fakültesi Çiftliğinden temin edilmiştir. Kullanılan materyal olgunlaştırılmış büyük baş hayvan gübresidir. Sera denemesinde “Kontrol” grubu hariç tüm uygulamalara ilave edilen (1 ton/da) ahır gübresine ait kimyasal analiz sonuçları Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çalışmada kullanılan ahır gübresinin pH’sı 7.98, elektriksel iletkenlik değeri 2.91 dSm⁻¹ tir. Organik madde kapsamı %51.32, toplam N içeriği %1.29 ve C/N oranı 23.08 olarak belirlenmiştir.

Çizelge 3.2. Ahır gübresinin kimyasal özellikleri

<i>Parametre</i>	<i>Birim</i>	<i>Değer</i>
<i>pH</i>	-	7.98
<i>EC</i>	dS m ⁻¹	2.91
<i>Organik Madde</i>	%	51.32
<i>Org-C</i>	%	29.77
<i>C:N</i>	-	23.08
<i>Toplam N</i>	%	1.29
<i>Toplam P₂O₅</i>	%	2.16
<i>Toplam K₂O</i>	%	1.89
<i>Toplam Ca</i>	mg kg ⁻¹	15947
<i>Toplam Mg</i>	mg kg ⁻¹	6310
<i>Toplam Na</i>	mg kg ⁻¹	1934

3.1.4. Biyogaz Tesisi Atıksu (Gübre Şerbeti) Materyali

Çalışmada biyokömürlerin azot ve fosforca doyurulma işlemi için aynı biyogaz tesisinin biyogaz prosesi neticesinde oluşan ve yüksek organik yükü nedeni ile arıtılmayan atıksu (gübre şerbeti) kullanılmıştır. Atıksu' ya ait analiz sonuçları Çizelge 3.3'de verilmiştir.

Çalışmada kullanılan atıksuyun pH'sı 8.08, elektriksel iletkenlik değeri 2.31 dSm⁻¹ tir. Organik madde kapsamı %28.84, toplam N içeriği %1.03 ve C/N oranı 16.24 olarak belirlenmiştir.

Çizelge 3.3. Ahır gübresinin kimyasal özellikleri

<i>Parametre</i>	<i>Birim</i>	<i>Değer</i>
<i>pH</i>	-	8.08
<i>EC</i>	dS m ⁻¹	2.31
<i>Organik Madde</i>	%	28.84
<i>Org-C</i>	%	16.72
<i>C:N</i>	-	16,24
<i>Toplam N</i>	%	1.03
<i>Toplam P₂O₅</i>	%	0.30
<i>Toplam K₂O</i>	%	0.12
<i>Toplam Ca</i>	mg kg ⁻¹	5800
<i>Toplam Mg</i>	mg kg ⁻¹	1400
<i>Toplam Na</i>	mg kg ⁻¹	764

3.2. Yöntem

Yürütülen çalışma 4 aşamadan meydana gelmektedir.

Aşama I: Biyokömürün elde edilmesi

Çalışmada, Aydın ilinde faaliyet gösteren ve hayvansal atıklardan elektrik üretimi yapan özel bir biyogaz tesisinden separatör çıkışı katı organik atığı kullanılmıştır (Resim 3.3). Bu organik atıklardan 250–450–650°C’de piroliz yöntemi ile biyokömür elde edilmiştir. Elde edilen biyokömürler homojenliği bozmamak adına 2 mm’lik elekten elenmiştir.

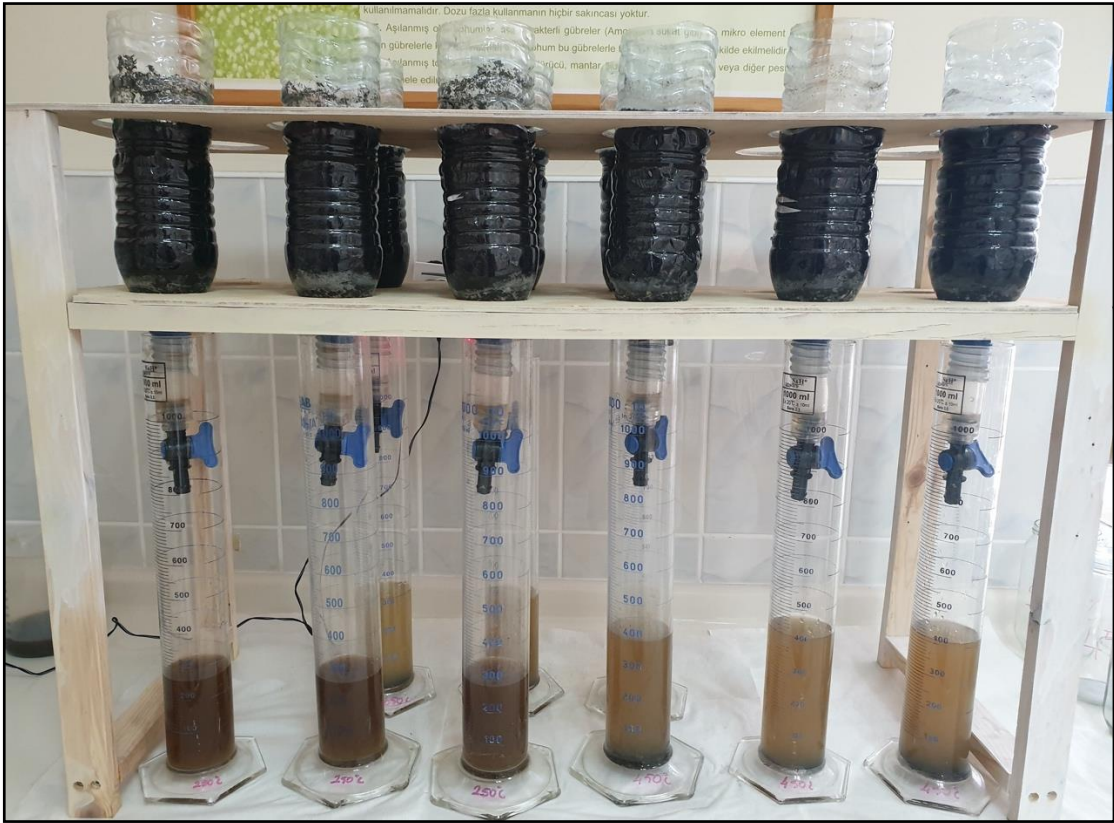


Resim 3.3. Biyogaz tesisi seperatör çıkışı katı organik atığı

Aşama II: Biyokömür materyalinin doyurulması ve yüzde giderim grafiklerinin çizilmesi

Denemenin bu aşaması laboratuvar şartlarında yürütülmüştür. Boyu 280 mm, eni 80 mm silindirik şekilli kolonlar ters şekilde yıkama askı düzeneğine yerleştirilmiştir. Süzülmenin gerçekleşeceği kolonun en alt kısmına iri çakıl ve ince çakıl sırası (seyreltilmiş asitle ve deiyonize su ile yıkanmış) ile yerleştirilmiştir. En alt kısma ise 0.15 cm delikli tüller konulmuştur. Kolonların ağız kısmına 5 cm boyunda hortumlar takılıp kelepçe ile sabitlenmiştir (Resim 3.4). Ayrıca hortumların ucuna yerleştirilen musluk sayesinde su akışı kontrol edilmiştir. Farklı sıcaklıklarda (250 – 450 – 650°C) elde edilen biyokömür 450 g tartılarak doyurma kolonlarının içerisine yerleştirilmiştir. Deneme üç tekerrürlü olarak planlanmıştır. Biyokömürlerin tutabileceği su miktarı hesaplanmış, günlük yıkama yapılacak gübre şerbeti

miktarına karar verilmiştir. Günlük düzenli olarak yapılacak yıkama (doyurma) işlemi için yine aynı biyogaz tesisin üretim sonucunda oluşan ve yüksek organik yükü nedeni ile arıtılmayan çıkış suyu (gübre şerbeti) kullanılmıştır. Her gün düzenli olarak 150 ml gübre şerbeti kolonlara ilave edilmiştir. Adsorpsiyon işleminin sabit sürede gerçekleşmesi için musluklar 16 saat süreyle kapalı tutulmuştur. Daha sonra musluklar açılarak günlük analizler için süzükler elde edilmiştir. Bu aşamada biyokömür maksimum doyum seviyesine ulaşana kadar yıkama işlemine devam edilmiştir. Giren atık suda ve çıkış suyunda günlük Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ), NO₃, NH₄, toplam P, analizleri ilk 6 saat içinde yapılmıştır.



Resim 3.4. Doyurma düzeneğinden bir görüntü

Aşama III: Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi

Denemenin bu aşaması laboratuvar şartlarında 3 tekerrürlü olarak gerçekleştirilmiştir. Üç farklı sıcaklık derecesinde piroliz yöntemi ile elde edilen biyokömürler (250 – 450 – 650°C) deiyonize su ile 24 saat çalkalandıktan sonra süzölmüş ve 65°C’de alüminyum nem kapları içerisinde etüvde kurutulmuştur. Biyokömürlerin her biri için ayrı ayrı Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi hesaplanmış ve grafikleri çizilmiştir.

Fosfor adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesi:

Kurutulmuş ve 2 mm'lik elekten elenmiş biyokömür örneğinden 50 ml'lik santrifüj tüplerinin içerisine 1'er gr tartılmıştır. Üzerine 0, 25, 50, 100, 200, 400 mg l⁻¹ P içeren 20 ml KH₂PO₄ çözeltisi eklenmiştir. Hazırlanan örnekler 25°C'de 24 saat süreyle 170 rpm'de çalkalanmıştır. Çalkalamanın ardından sabit sıcaklıkta (25°C) 24 saat dengeye gelmesi beklenen örnekler 3000 devir/dakika 10 dakika santrifüjlenerek sıvı faz ayrılmıştır.

Ekstraktların fosfor konsantrasyonları askorbik asit yöntemine göre analiz edilmiştir. Adsorbe edilen fosfor miktarı, ilave edilen fosfor miktarı ile denge çözeltisindeki fosfor miktarı arasındaki fark hesap edilerek bulunmuştur.

$$S = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{w}$$

S: adsorbe edilen miktar (mg kg⁻¹)

C₀: P'un başlangıç konsantrasyonu (mg L⁻¹),

C_e: P'un denge konsantrasyonu (mg L⁻¹),

V: Çözeltinin hacmi,

W: adsorbanın ağırlığı (g)' dir.

Elde edilen değerler, Langmuir ve Freundlich denklemlerine yerleştirilmiş ve grafikler elde edilmiştir.

Langmuir izoterminde; aşağıdaki formül kullanılmıştır,

$$S = \frac{S_{max} KC}{1 + KC}$$

S_{max}: maksimum adsorpsiyon (mg kg⁻¹)

K: Langmuir bağlanma enerjisi ile ilgili katsayıdır.

Freundlich izoterminde; aşağıdaki formül kullanılmıştır,

$$S = K_f C^n$$

K_f: Freundlich bağlanma enerjisi katsayısı

n : toprağa özgü sabit sayı (adsorbanın P'a ilgisinin derecesinin gösterir)

Amonyum adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesi:

Kurutulmuş ve 2 mm'lik elekten elenmiş biyokömür örneğinden 50 ml'lik santrifüj tüplerinin içerisine 1'er gr tartılmıştır. Üzerine 0, 20, 40, 60, 80, 100, 120 mg l⁻¹ NH₄ içeren 20 ml NH₄Cl çözeltisi eklenmiştir. Hazırlanan örnekler 25°C'de 24 saat süreyle 170 rpm'de

çalkalanmıştır. Çalkalamanın ardından sabit sıcaklıkta (25°C) 24 saat dengeye gelmesi beklenen örnekler 3000 devir/dakika 10 dakika santrifüj sıvı faz ayrılmıştır.

Ekstraktların amonyum konsantrasyonları modifiye edilmiş Bertholet reaksiyonu (salisilat metodu) ile saptanmıştır (Keeney, 1982).

Adsorbe edilen amonyum miktarı, ilave edilen amonyum miktarı ile denge çözeltisindeki amonyum miktarı arasındaki fark hesap edilerek bulunmuştur.

Amonyum adsorpsiyon verileri Langmuir ve Freundlich denklemlerine yerleştirilmiş ve grafikler elde edilmiştir.

Nitrat adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesi:

Kurutulmuş ve 2 mm'lik elekten elenmiş biyokömür örneğinden 50 ml'lik santrifüj tüplerinin içerisine 1'er gr tartılmıştır. Üzerine 0, 20, 40, 60, 80, 100, 120 mg l⁻¹ NO₃ içeren 20 ml KNO₃ çözeltisi eklenmiştir. Hazırlanan örnekler 25°C'de 24 saat süreyle 170 rpm'de çalkalanmıştır. Çalkalamanın ardından sabit sıcaklıkta (25°C) 24 saat dengeye gelmesi beklenen örnekler 3000 devir/dakika 10 dakika santrifüjlenerek sıvı faz ayrılmıştır. Ekstraktların nitrat konsantrasyonları Standart metot-4500-NO₃-B. Ultraviyole spektrofotometrik yöntemle belirlenmiştir.

Adsorbe edilen nitrat miktarı, ilave edilen nitrat miktarı ile denge çözeltisindeki nitrat miktarı arasındaki fark hesap edilerek bulunmuştur.

Nitrat adsorpsiyon verileri Langmuir ve Freundlich denklemlerine yerleştirilmiş ve grafikler elde edilmiştir.

Kimyasal oksijen ihtiyacı adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesi:

Kurutulmuş ve 2 mm'lik elekten elenmiş biyokömür örneğinden 50 ml'lik santrifüj tüplerinin içerisine 1'er gr tartılmıştır. Üzerine 0, 50, 100, 200, 250, 500, 750 mg l⁻¹ -KOİ içeren 20 ml KHP (Potasyum Hidrojen Fitalat) çözeltisi eklenmiştir. Hazırlanan örnekler 25°C'de 24 saat süreyle 170 rpm'de çalkalanmıştır. Çalkalamanın ardından sabit sıcaklıkta (25°C) 24 saat dengeye gelmesi beklenen örnekler 3000 devir/dakika 10 dakika santrifüjlenerek sıvı faz ayrılmıştır. Ekstraktların nitrat konsantrasyonları Standart Metod-5220-D Kapalı reflux, kolometrik yöntemiyle belirlenmiştir

Adsorbe edilen KHP miktarı, ilave edilen KHP miktarı ile denge çözeltisindeki KHP miktarı arasındaki fark hesap edilerek bulunmuştur.

KHP adsorpsiyon verileri Langmuir ve Freundlich denklemlerine yerleştirilmiş ve grafikler elde edilmiştir.

Aşama IV: Sera denemesinin kurulması

Aydın Adnan Menderes Üniversitesi Ziraat Fakültesi Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Bölümü seralarında kurulan deneme için toplam 24 saksı kullanılmıştır (Resim 3.5). Sera denemesinde, projenin II. aşaması sonrasında adsorpsiyon kabiliyeti daha yüksek olduğu için 650°C'de üretilen biyokömür kullanılmıştır. Deneme 3 tekerrürlü olarak yürütülmüş olup, her saksıda 12 kg toprak kullanılmıştır. Kontrol grubu hariç tüm saksılara optimum N-P-K gübrelerinin %50 azaltılmış uygulaması ile 1 ton da⁻¹ olacak şekilde ahır gübresi uygulanmıştır (Resim 3.6). Denemenin ana konularını oluşturan Doymuş ve Doymamış biyokömür dozları Çizelge 3.4'te verildiği gibi her saksıya uygulanmıştır. Saksılar tarla kapasitesi noktasına kadar nemlendirilmiş, her saksıya 4 adet PR31G98 çeşidi silajlık mısır tohumu ekilmiştir. Bitki çıkışı gözlemlendikten sonra 2 bitkiye seyreltilmiştir. 90. gün sonunda bitkiler hasat edilmiştir. Denemenin 20, 40, 60 ve 90. günlerde biyokimyasal analizler için toprak örnekleri alınmıştır. Örnek alırken homojenliği sağlamak, bitki köklerine zarar vermemek için 10 cm çapında PVC borular topraklara çakılmış ve içerisinde kalan alandan toprak örnekleri alınmıştır (Resim 3.7).



Resim 3.5. Sera denemesinden genel bir görüntü



Resim 3.6. Sera denemesi toprak hazırlığından görüntüler a) Toprak, ahır gübresi ve biyokömür uygulamalarının homojen olarak karıştırılması, b) Toprak karışımlarının saksılara konması



Resim 3.7 Biyokimyasal analizler için toprak örnekleme. Örnek alma silindirin çıkılması (a), Örneklemenin yapılış şekli (b)

Çizelge 3.4. Deneme planı ve biyokömür uygulama dozları

KONTROL	
Optimum NPK (%50) + 1 ton / da ahır gübresi	
DOYMUŞ BİYOKÖMÜR	1 ton da ⁻¹ + Optimum NPK (%50) + 1 ton / da ahır gübresi
	2 ton da ⁻¹ + Optimum NPK (%50) + 1 ton / da ahır gübresi
	3 ton da ⁻¹ + Optimum NPK (%50) + 1 ton / da ahır gübresi
DOYMAMIŞ BİYOKÖMÜR	1 ton da ⁻¹ + Optimum NPK (%50) + 1 ton / da ahır gübresi
	2 ton da ⁻¹ + Optimum NPK (%50) + 1 ton / da ahır gübresi
	3 ton da ⁻¹ + Optimum NPK (%50) + 1 ton / da ahır gübresi

3.2.1. Toprakta Yapılan Fiziksel ve Kimyasal Analizler

Toprakta yapılacak olan fiziksel ve kimyasal analizler için örnekleme, mısır ekim dönemi öncesinde ve mısır hasadı sonrasında olmak üzere 2 dönemde yapılmıştır.

Bünye: Hidrometre metodu kullanılarak tespit edilen % kum, % kil ve % mil içerikleri bünye analiz üçgenine uygulanarak toprakların bünye sınıfları tespit edilmiştir (Bouyoucos, 1962).

Suda Çözünebilir % Total Tuz: Saf su ile satüre edilmiş toprak macununda Conductivity Bridge Cihazı ile elektriki direnç ölçümüne dayanan yöntem ile belirlenmiştir (Richards, 1954).

Toprak Reaksiyonu (pH): Toprak 1:2.5 oranında saf su ile çalkalanarak elde edilen süspansiyonda pH değeri belirlenmiştir. Elde edilen karışım yatay çalkalayıcıda 5 dakika çalkalandıktan sonra pH metre okuması ile sonuç elde edilmiştir (Kacar, 1996).

Organik madde: Walkey - Black yöntemi kullanılarak, organik maddenin potasyum dihidrojen fosfat ile oksidasyonu sağlanmış daha sonra titrasyonda harcanan amonyum ferrosülfat miktarı ile gerekli formüller kullanılarak organik madde içeriği bulunmuştur (Walkey ve Black, 1934).

Alınabilir Fosfor: Toprağın 0.5 M sodyum bikarbonat ile reaksiyonu sonucu bitki tarafından alınabilir fosfor tayin edilmiştir. Yöntemin prensibi, topraktaki alınabilir fosforun çözeltiliye geçirilmesi ve bundan belli hacimde alınarak askorbik asitle mavi renk intensitesinin spektrofotometrede ölçülmesi esasına dayanmaktadır (Olsen, 1954).

Ekstrakte Edilebilir Potasyum, Kalsiyum, Sodyum, Magnezyum: Toprağın 1 N amonyum asetat (pH=7) ile beraber 30 dakika 160 rpm'de yatay çalkalayıcıda çalkalanarak

çözeltiye geçen K, Na, Ca, miktarı flama fotometrede, Mg ise Atomik Absorbsiyon Spektrofotometrede belirlenmiştir (Richards, 1954).

Toplam azot: Kjeldahl yöntemi ile yakılmış, destile edildikten sonra titrasyon yapılarak analiz edilmiştir (Kacar, 1996).

Kasyon Değişim Kapasitesi (KDK): Toprak örnekleri ilk önce 1N sodyum asetat ile çalkalanarak Na ile doyurulmuş daha sonra %95'lik etil alkolle yıkanmış ve 1 N amonyum asetat ile çalkalanarak, toprak tarafından adsorbe edilen sodyumun amonyum ile yer değiştirmesi sağlanmıştır. Elde edilen süzükte sodyum okuması flama fotometrede yapılmıştır (Jackson, 1958).

Sıcak Suda Eriyebilir Bor: Toprak - su oranı 1:2 olacak şekilde kaynatılarak ekstrakte edilen toprak örneklerinde, Dianthrimid yöntemi ile kolorimetrik olarak tayin edilmiştir (Riehm, 1957).

3.2.2. Toprakta Yapılan Mikrobiyolojik ve Biyokimyasal Analizler

Analizler sera denemesinin 20–40–60–90. günlerinde alınan toprak örneklerinde yapılmıştır. Örnekleme mikrobiyolojik ve biyokimyasal analizlere uygun olarak yapılmıştır.

CO₂ Oluşumu: 0,1 N KOH çözeltisi kullanılarak ve 27°C'de 7 günlük bir inkübasyon süresi sonunda saptanmıştır (Isermeyer, 1952).

Mikrobiyal Biyomas-C'u: Su tutma kapasitesinin %55-60'ı kadar nemlendirilmiş toprak örneklerinde aerob organizmaların glikozu ayrıştırması esasına dayalı 25°C'de 4 saatlik inkübasyondan sonra ortaya çıkan CO₂ ölçülerek belirlenmiştir (Anderson ve Domsch, 1978).

N-Mineralizasyonu: Su ile doymun hale getirilen örnekler 40°C'de 7 gün inkübasyonda bırakıldıktan sonra açığa çıkan NH₄-N'u modifiye edilmiş Bertholet reaksiyonu ile saptanmıştır (Keeney, 1982).

Dehidrogenaz Enzim Aktivitesi: TTC (trifeniltetrasolium klorür) çözeltisi ilave edilen toprak örneklerinin 16 h 25°C'de inkübasyonundan sonra oluşan TPF (trifenilformazan)'nin 546 nm'de fotometrik ölçümü ile belirlenmiştir (Thalman, 1968).

Üreaz Enzim aktivitesi: Substrat olarak ürenin kullanıldığı örnekler 37°C'de 90 dakika inkübe edildikten sonra ortaya çıkan amonyum 2 M KCl ile ekstrakte edildikten sonra modifiye edilmiş Bertholet reaksiyonu ile tespit edilmiştir (Kandeler ve Gerber, 1988).

Alkalin Fosfotaz Enzim Aktivitesi: Tamponlanmış p-nitrofenil fosfat çözeltisi ilaveli örneklerin 1 h 37°C’de inkübasyonundan sonra ortaya çıkan fosfomonoesterazların NaOH ile renklendirilmesi sonucu 400 nm’de fotometrik olarak ölçülmesi ile saptanmıştır (Tabatabai ve Bremmer, 1969; Eivazi ve Tabatabai, 1977).

β-Glukozidaz Enzim aktivitesi: Substrat olarak β-glucosido-saligenin (salicin)’in kullanıldığı topraklar 37°C’de 90 dakika inkübe edildikten sonra ortaya çıkan saligenin’in 2,6-dibromchinon-4-chloromide ile renklendirilmesi sonucu 578 nm’de fotometrik olarak ölçülmesi ile saptanmıştır (Hoffmann ve Dedeken, 1966).

3.2.3. Biyokömür Analizleri

pH: Biyokömür, 1:20 oranında saf su ile sulandırılarak süspansiyon elde edilmiştir. Elde edilen karışım yatay çalkalayıcıda 30 dakika çalkalandıktan sonra pH metre ile okuması sonucu elde edilmiştir (Kacar, 1996).

Suda çözünebilir % total tuz: 1:20 oranında saf su ile süspansiyon edilmiş biyokömür örneğinde Conductivity Bridge Cihazı saptanmıştır (Richards, 1954).

Toplam azot: Kjeldahl yöntemi ile yakma yapılarak analiz edilmiştir (Kacar, 1996).

Fosfor: HNO₃ + HClO₄ asit karışımı ile yaş yakılmış biyokömür toplam P vanadomolibdofosforik sarı renk yöntemine göre yapılmıştır (Kacar ve Kovancı, 1982).

Organik kısmın elementel içeriği: Biyokömürün C, H, N ve S içerikleri elementel analiz cihazı (LECO 932) kullanılarak belirlenmiştir.

Spesifik Yüzey Alanı: ISO 9277’e (BET Cihazı Yüzey Alanı Ölçümü- Çok Noktalı + Gözenek Dağılımı) göre belirlenmiştir (Brunauer Emmett-Teller, 1938).

SEM (Taramalı Elektron Mikroskop): Quanta 400F Field Emission cihazı yardımıyla biyokömürün porozitesi ve fiziksel morfolojisi yüksek çözünürlükte belirlenmiştir (Angin, 2013).

Biyokömür Verimi: Amerikan Test ve Malzemeler Derneği’ne (ASTM, 2007) göre aşağıdaki formül yardımıyla hesaplanmıştır;

$$\% \text{Biyokömür Verimi} = \frac{\text{Tartılan Biyokömür Miktarı (g)}}{\text{Biyokütlenin Fırın Kuru Ağırlığı (g)}} \times 100$$

Mineral Kül İçeriği: Amerikan Test ve Malzemeler Derneği'ne (ASTM, 2007) göre aşağıdaki formül yardımıyla hesaplanmıştır;

$$\% \text{ Mineral Kül} = \frac{m_a}{m_b} \times 100$$

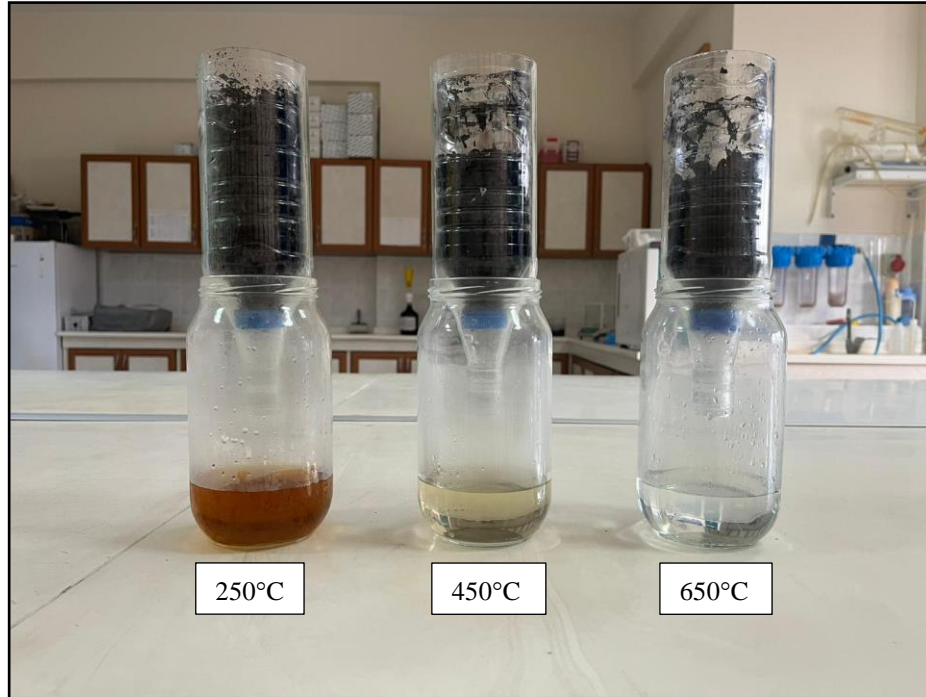
Uçucu madde ve sabit karbon yüzdesi: E872-82 standardına göre analiz edilmiştir. Nemi uçurulmuş örnekler 600°C'de 6 dakika ve sonrasında 950°C'de 6 dakika tutulmuştur. Örnekler daha sonra desikatöre alınıp soğutulmuş ve ağırlık kayıplarına bakılmıştır. Uçucu madde miktarı ilk ve son ağırlık değerinin farkından hesaplanmıştır. Sabit karbon ise aşağıdaki formül yardımıyla bulunmuştur (ASTM, 2013).

$$\% \text{ Sabit Karbon} = 100 - (\% \text{ Mineral Kül İçeriği} + \% \text{ Uçucu Madde})$$

Su tutma Kapasitesi: DIN EN ISO 14238, annex A. yönteminde belirtildiği gibi analiz edilmiştir. 2mm'lik elekten elenmiş biyokömür materyalleri 24 saat süreyle su ile sature hale getirilmiştir (Resim 3.8). Daha sonra biyokömür tarafından tutulmayan serbest su uzaklaştırılmıştır. Sature hale gelmiş biyokömür ağırlığı alınmış ve 105°C'de sabit ağırlığa gelene kadar kurutulmuştur.

Aşağıdaki formül yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\text{Su tutma Kapasitesi (\%)} = \frac{\text{Sature haldeki ıslak ağırlık (g)} - \text{Kuru ağırlığı (g)}}{\text{Kuru ağırlık (g)}} \times 100$$



Resim 3.8. Biyokömürlerin su tutma kapasitesinin belirlenmesi

3.2.4. Su Analizleri

Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ): Standart Metod-5220-D Kapalı reflux, kolometrik yöntemiyle belirlenmiştir (APHA-AWWA-WPCF, 1995).

Nitrat Azotu (NO₃-N): Standart metot – 4500-NO₃- B. Ultraviyole spektrofotometrik yöntemle belirlenmiştir (APHA-AWWA-WPCF, 1995).

Amonyum Azotu (NH₄-N): NH₄-N'u modifiye edilmiş Bertholet reaksiyonu (salisilat metodu) ile saptanmıştır (Keeney, 1982).

Toplam Fosfor: Standart metot – 4500 – P C vanadomolybdophosphoric asit kolorimetrik yöntemiyle belirlenmiştir (APHA-AWWA-WPCF, 1995).

3.2.5. Bitki Analizleri

Sera denemesi sonrasında hasat edilen bitki örnekleri laboratuvara getirilmiş ve iki kez çesme suyu, iki kez saf sudan geçirildikten sonra, kaba kurutma kâğıdı ile nemi alınmış ve sabit ağırlığa gelene kadar hava sirkülasyonlu etüvde 65°C'de kurutulmuştur. Bitki örnekleri kuruduktan sonra özel bitki öğütücü ile öğütülmüş ve analize hazır hale getirilmiştir.

Analize hazır hale gelen yaprak örneklerinden 0.25 gr hassas terazide tartılmıştır. 4 kısım nitrik asit, 2 kısım perklorik asit (HNO₃/HClO₄) olacak şekilde asit ilave edilerek çeker ocak içerisinde yaş yakma yapılmıştır. Daha sonra ekstraktlar sıcak su ile 5-6 kez yıkanmış ve mavi bantlı filtre kâğıtlarından süzülerek balon jodelere aktarılmıştır (Kacar ve İnal, 2008). Elde edilen süzüklerde P, K, Ca, Mg ve Na, element analizleri yapılmıştır.

Toplam Azot İçeriği: Bitki örneklerinin toplam azot analizinde modifiye edilmiş Kjeldahl yöntemi kullanılmıştır. 0.25 gr bitki örneği yakma ünitesinde yakılmış ve soğuduktan sonra destilasyon ünitesinde destile edilmiştir. Elde edilen ekstrakt 0.1 N HCl ile titre edilmiştir. Renk yeşilden pembeye döndüğü noktada titrasyona son verilmiştir. Sonuçlar % olarak ifade edilmiştir (Kacar ve İnal, 2008).

Toplam Fosfor İçeriği: 0.25 gr örnek alınıp nitrik asit, perklorik asit (HNO₃/HClO₄) ile yaş yakma yapıldıktan sonra elde edilen süzüklerde, vanadomolibdofosforik sarı renk yöntemine göre analiz edilmiştir. Okumalar spektrofotometre cihazında (UV-160 A Shimadzu) yapılmıştır (Kacar ve İnal, 2008).

Toplam Potasyum, Kalsiyum ve Magnezyum İçeriği: Nitrik asit, perklorik asit (HNO₃/HClO₄) ile yaş yakma yapılan bitki örneklerinin K, Ca içerikleri flamefotometre

cihazında, Mg içeriği ise Atomik Absorpsiyon spektrofotometre cihazında belirlenmiştir (Kacar ve İnal, 2008).

3.2.6. Gübre Analizleri

pH: Gübre örneği, 1:20 oranında saf su ile karıştırılarak süspansiyon elde edilmiştir. Elde edilen karışım yatay çalkalayıcıda 30 dakika çalkalandıktan sonra pH metre ile okuması sonucu elde edilmiştir (Kacar, 1996).

EC: 1:20 oranında gübre- su süspansiyonu elde edilmiş ve Conductivity Bridge Cihazı ile elektriki direnç ölçülerek saptanmıştır (Richards, 1954).

Toplam azot içeriği: Değiştirilmiş Kjeldahl yöntemi ile yakma yapılmış, daha sonra destilasyona tabi tutulmuş ve titrasyonla beraber toplam azot içeriği yüzde (%) olarak tespit edilmiştir (Kacar, 1996).

Toplam Fosfor içeriği: $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ karışımı ile yaş yakılmış örneklerde toplam P, vanadomolibdofosforik sarı renk yöntemi ile belirlenmiştir (Kacar ve Kovancı, 1982).

Toplam makro ve mikro element içeriği: $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ asit karışımı ile yaş yakılan gübre örneklerinde potasyum (K), kalsiyum (Ca), sodyum (Na) flamefotometre ile magnezyum (Mg), demir (Fe), Çinko (Zn), Mangan (Mn), Bakır (Cu) atomik adsorpsiyon spektrofotometresi (AAS) ile belirlenmiştir (Kacar ve İnal, 2008).

Organik madde: Kuru yakma ($70^\circ\text{C} - 550^\circ\text{C}$) yöntemine göre yanma kaybından hesaplanmıştır. (AOAC, 1990).

3.2.7. Sonuçların Değerlendirilmesi ve İstatistiksel Yöntemler

Elde edilen tüm analizlerin sonuçlarının istatistiksel değerlendirilmesi “SPSS 22.0” istatistik paket programı kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen veriler varyans analizine tabi tutulmuş ve uygulamaların incelenen parametreler üzerine etkileri LSD testi ile değerlendirilmiştir. Verilere ait ortalamalar $p < 0.01$ ve $p < 0.05$ güven aralığında karşılaştırılmıştır. 3 tekerrürlü yürütülen sera denemesinde incelenen parametreler arasındaki korelasyonlar da aynı paket program uygulanarak değerlendirilmiştir (Yurtsever, 1984; İkiz vd., 2000). Adsorpsiyon verilerinin hangi izoterme uygun olduğu ise regresyon analizi ile değerlendirilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

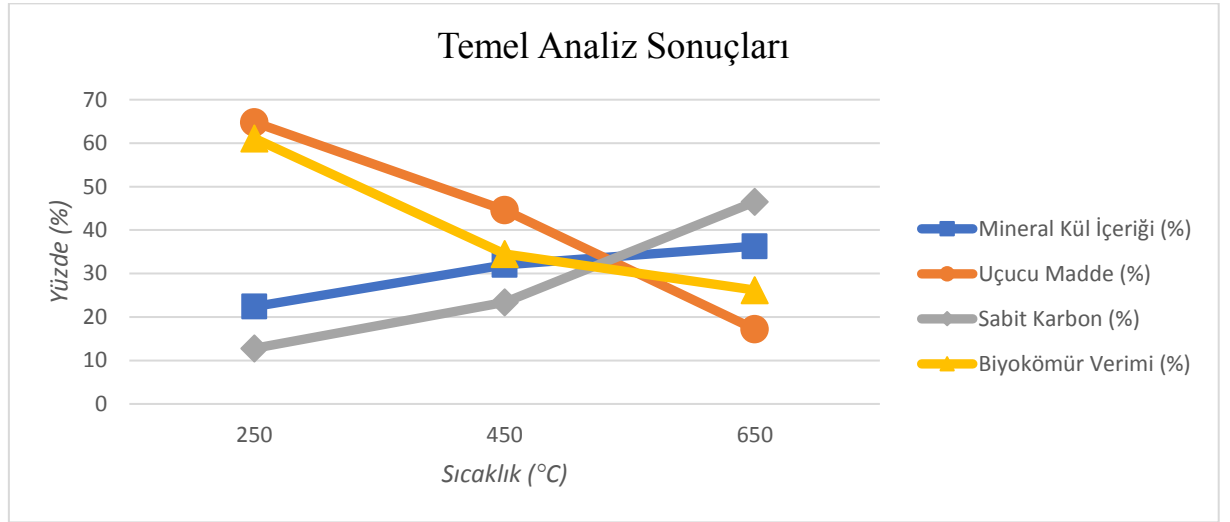
Çalışma kapsamında elde edilen analiz sonuçları alt başlıklar halinde değerlendirilmiş ve tartışılmıştır.

4.1. Biyokömürlere Ait Analiz Sonuçları

Biyokömürlerin karakterizasyonu için, temel analiz, elementel analiz, verimlilik analiz sonuçları ve taramalı elektron mikroskop görüntüleri kullanılmıştır.

4.1.1. Farklı Piroliz Sıcaklıklarında Biyokömürlerin Tanımlayıcı Özellikleri ve Temel Analiz Sonuçları

Çalışmada piroliz sıcaklığında meydana gelen artış ile beraber biyokömüre ait mineral kül içeriği (%) ve sabit karbon (%) değeri artarken, biyokömür verimi (%) ve uçucu madde (%) değerleri azalmıştır (Şekil 4.1). Biyokömürün piroliz sıcaklığı biyokömürün temel analiz sonuçlarını doğrudan etkilemektedir. Artan piroliz sıcaklığı ile beraber, mineral kül içeriği ve sabit karbon yüzdesi artarken biyokömür verimi ve uçucu madde yüzdesi azalmaktadır (Enders vd., 2012).



Şekil 4.1. Biyokömür materyallerinin temel analiz sonuçları

4.1.1.1 Biyokömürlerin Stabil Karbon İçeriği

Biyokömürü tanımlarken sahip olduğu karbonun ne kadarının uzun süreler boyunca kararlı olduğunu belirlemek önemlidir (Zhao vd., 2013). Biyokömürün stabilitesini belirlemek için sabit karbon içeriğinden faydalanılmaktadır. Sabit karbon içeriği, O:C ve H:C oranları ile

doğrudan ilişkilidir. Piroliz sıcaklığı ve stabilite göstergeleri arasında güçlü bir ilişki bulunmaktadır (Crombie vd., 2013). Artan piroliz sıcaklığı ile beraber sabit karbon değeri artmaktadır (Chen vd., 2013).

Yaptığımız çalışmada elde ettiğimiz % sabit karbon değerleri, 250°C’de üretilen biyokömürde %12.8, 450°C’de üretilen biyokömürde %23.4 ve 650°C’de üretilen biyokömürde %46.5 bulunmuştur (Çizelge 4.1). Elde ettiğimiz sonuçlar daha önce yapılan çalışmalar ile uyum içerisindedir (Enders vd., 2012; Chen vd., 2013).

Çizelge 4.1. Biyokömürlere ait sabit karbon oranları (%)

<i>Piroliz Sıcaklığı</i>	<i>250°C</i>	<i>450°C</i>	<i>650°C</i>
<i>Sabit Karbon (%)</i>	12.8	23.4	46.5

Daha önce yapılan çalışmada, çiftlik gübresinden 300°C’de elde edilen biyokömürün sabit karbon değeri %3.2, 450°C’de elde edilen biyokömürün sabit karbon değeri %40.8, 600°C’de elde edilen biyokömürün sabit karbon değeri %41.7 olarak bulunmuştur (Enders vd., 2012). Bununla birlikte artan piroliz sıcaklığı ile kanatlı altlığı biyokömürünün karbon içeriğinin azaldığını bildirmiştir. Elde edilen bulgular Cantrell vd. (2012) bulduğu sonuçlar ile çelişki içerisindedir.

4.1.1.2. Biyokömürlerin Uçucu Madde İçeriği

Uçucu madde içeriği, biyokömürün elementel bileşimi ile yakından ilişkili ve kolay ölçülebilen bir parametredir. Yüksek uçucu madde içeren biyokömürlerin yüksek alifatik ve aromatik parçalar ve karbonhidrat bozunma ürünleri oluşturduğu bilinmektedir (Meszaros vd., 2007).

Çalışmada piroliz sıcaklığında meydana gelen artış ile beraber, uçucu madde (%) değerinde azalış meydana gelmiştir. Elde edilen uçucu madde değerleri, 250°C’de üretilen biyokömürde %64.8, 450°C’ de üretilen biyokömürde %44.6 ve 650°C’de üretilen biyokömürde %17.2 bulunmuştur (Çizelge 4.2). Piroliz sıcaklığının artması ile uçucu madde değerinde meydana gelen azalış, yüksek piroliz sıcaklığı ile daha fazla gözeneğin oluşmasına ve daha fazla uçucu madde salınımının gerçekleşmesine bağlanmaktadır (Shaaban vd., 2014). Crombie vd. (2013), piroliz sıcaklığının artması ile beraber, salınan uçucu madde konsantrasyonlarının arttığını bildirmiştir. Bunun sonucu olarak, biyokömüre ait uçucu madde yüzdesi azalmakta ve biyokömürün sabit C içeriği artmaktadır. Aynı araştırmacı, piroliz sıcaklığının 350°C’den 650°C’ye yükselmesiyle beraber uçucu madde miktarının %55.4’ten

%14.8'e düştüğünü bildirmişlerdir. Yaptığımız çalışmada % uçucu madde değerleri sıcaklık artışıyla azalmıştır. Elde edilen sonuçlar daha önce yapılan çalışmalar ile uyum içerisindedir (Enders vd., 2012; Crombie vd. 2013; He vd., 2018; Chaves vd., 2020).

Çizelge 4.2. Biyokömürlere ait uçucu madde oranları (%)

<i>Piroliz Sıcaklığı</i>	<i>250°C</i>	<i>450°C</i>	<i>650°C</i>
<i>Uçucu Madde (%)</i>	64.8	44.6	17.2

Odunsu malzemelerden (findık, meşe, çam) üretilen biyokömürler, uçucu madde bakımından yüksek varyasyona sahiptir (örneğin, meşe için %28-61). Hayvan gübrelere (büyük baş, kanatlı) üretilen biyokömürlerde ise uçucu madde içeriği daha az çeşitlilik göstermektedir. Biyokömür stabilitesini belirlerken, uçucu madde, inorganik C ve H:C oranlarından yararlanılmaktadır. Uçucu madde içeriği, materyalin stabilitesini, N mevcudiyetini ve bitki büyümesi üzerindeki etkilerini anlamak için bilgilendirici olabilmektedir (Enders vd., 2012). Uçucu madde içeriği bitki büyümesini iki şekilde etkileyebilmektedir. Birincisi, fenol gibi toksik bileşikler kök büyümesini engelleyebilmekte, ikincisi ise, ilk aşamada üretilen oligosakkaritlerin mikrobiyal ayrışma için kararsız karbon görevi görebilmesidir (Fernandes ve Brooks, 2003). Biyokömürün uçucu madde içeriği azaldıkça, adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır. Çünkü uçucu maddeler, biyokömürlerin yüzeyinde hakim olan mikro gözenekleri doldurmakta ve daha yüksek üretim sıcaklıklarında gözeneklerden salınarak biyokömür materyalinin yüzeyini iyonlara erişilebilir hale getirmektedir (Mukherjee vd., 2011).

4.1.1.3. Biyokömürlerin Mineral Kül İçeriği

Mineral kül içeriği, biyokömürün pH, elektriksel iletkenlik ve kimyasal kompozisyonu ile yakından ilişkilidir. Piroliz sıcaklığında meydana gelen artış ile beraber mineral kül içeriği artmaktadır (Akça, 2020).

Çalışmada piroliz sıcaklığında meydana gelen artış ile beraber, mineral kül (%) içeriğinde artış meydana gelmiştir. Elde edilen mineral kül içerikleri (%), 250°C'de üretilen biyokömürde %22.4, 450°C'de üretilen biyokömürde %32.0 ve 650°C'de üretilen biyokömürde %36.3 bulunmuştur (Çizelge 4.3). Artan piroliz sıcaklığı ile beraber, karbon, oksijen ve biyokömür verimi değerlerinin düşmesine bağlı olarak, mineral kül içeriğinin arttığı düşünülmektedir.

Cantrell vd. (2012), çiftlik gübresinin 350°C'de ve 700°C'de pirolizi ile elde ettikleri biyokömürlerin verimini sırasıyla %24.2-39.5, kanatlı altlığının 350°C'de ve 700°C'de pirolizi

ile elde edilen biyokömürlerin verimini sırasıyla %30.7-46.2 olarak tespit etmişlerdir. Yapılan bu çalışmada, mineral kül içeriği değerleri %22.4 ile %36.3 arasında değişmektedir (Çizelge 4.3). Elde edilen bulgular Cantrell vd. (2012)'de yaptıkları çalışma ile uyum içerisindedir.

Çizelge 4.3. Biyokömürlere ait mineral kül içerikleri (%)

<i>Piroliz Sıcaklığı</i>	<i>250°C</i>	<i>450°C</i>	<i>650°C</i>
<i>Mineral Kül (%)</i>	22.4	32.0	36.3

Zhao vd. (2018a) on iki farklı biyokütle (hayvan atıkları, bitki atıkları, gıda atıkları vb.) kullanarak biyokömür elde etmişlerdir. Biyokömürün mineral kül içeriği de dâhil olmak üzere, birçok özelliğinin ham madde seçiminden etkilendiğini belirtmişlerdir. Brewer vd. (2011) yaptıkları çalışmada, mısır gibi bitkilerden elde edilen biyokömürün, benzer sıcaklıkta üretilen odunsu atıklardan elde edilen biyokömürlere göre daha düşük aromatik C ve yüksek kül içeriğine sahip olduğunu bildirmişlerdir. Shinogi ve Kanri (2003), dört farklı çiftlik gübresi kullanarak biyokömür elde ettikleri çalışmada, küspe ve çeltik kavuzundan elde edilen biyokömürlerde, sıcaklık artışı ile beraber kül içeriğinde artış tespit etmişlerdir. Ancak çiftlik gübresinden elde ettikleri biyokömürlerin mineral kül verimini tarımsal atıklardan daha yüksek bulmuşlardır. Bunun nedeni, gübreden elde edilen biyokömürlerde, muhtemelen kalsit ve kuvars gibi minerallerin varlığı olabileceğini öne sürmüşlerdir.

4.1.1.4. Biyokömür Verimi

Yüksek piroliz verimi, nispeten yüksek kül içeriği ve düşük uçucu madde içeriği ile ilgili olduğu gibi, biyokütlenin yüksek inorganik bileşenleri içerdiğinin de bir göstergesidir. (Keiluweit vd., 2010).

Yapılan çalışmada, biyokömürlere ait verim değerleri (%), 250°C'de üretilen biyokömürde %61.1, 450°C'de üretilen biyokömürde %34.5 ve 650°C'de üretilen biyokömürde %26.2 bulunmuştur (Çizelge 4.4). Sonuçlar daha önce yapılan çalışmalar ile uyum içerisindedir. Artan piroliz sıcaklığıyla birlikte verimde meydana gelen azalmanın nedeni, biyokömür üretiminde oluşan yan ürünlerdeki toplam kimyasal enerjinin giderek daha fazlasının piroliz gazlarında ve sıvılarında toplanması ve artan sıcaklıkla beraber, sıvı ve gaz ürünlerin verimi artmakta iken, katı ürün verimi azalmasının olabileceği düşünülmektedir (Masek vd., 2013).

McBeath vd. (2015), biyokömür verimindeki düşüşün, selüloz ve hemiselülozun termal ayrışmasından ve ardından artan piroliz sıcaklığı ile diğer organik materyallerin

dönüştürülmesinden kaynaklandığını bildirmişlerdir. Bunun sebebi, biyokütle ayrışmasını artıran yüksek piroliz sıcaklığıdır. Öte yandan biyokömürün karbon içeriği, artan biyokömür verimine ters bir eğilim izlemektedir.

Çizelge 4.4. Biyokömlere ait biyokömür verimleri (%)

<i>Piroliz Sıcaklığı</i>	<i>250°C</i>	<i>450°C</i>	<i>650°C</i>
<i>Biyokömür Verimi (%)</i>	61.1	34.5	26.2

Demirbaş (2004), mısır koçanı ve zeytin küspesinden farklı piroliz sıcaklıkları kullanarak biyokömür elde etmiş ve biyokömür verimlerini incelemiştir. Zeytin küspesi kullanılarak üretilen biyokömlerde verimi %19.4-44.5, mısır koçanı kullanılarak üretilen biyokömlerde ise verimi %5.7-30.6 arasında tespit etmişlerdir. Elde edilen sonuçlar daha önce yapılan çalışmalar ile uyum içerisindedir.

4.1.2 Biyokömlerin Elementel Analiz Sonuçları

Biyokömleri oluşturan ana element karbon (C) olmakla beraber, yapısında hidrojen (H), oksijen (O), kül, az miktarda (N) ve kükürt (S) bulundurmaktadır. Biyokömlerin elementel kompozisyonu, elde edildiği biyokütle ve piroliz sıcaklığına göre değişiklik göstermektedir (Liu vd., 2018).

Biyokömürün C, H, N, S içerikleri elementel analiz cihazı (LECO 932) kullanılarak analiz edilmiştir. Biyokömüre ait "O" içeriği C, H, N, S ve % mineral kül verimi değerleri kullanılarak aşağıdaki formül ile hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 4.5'de verilmiştir.

$$\%O = 100 - (\%C + \%H + \%N + \%S - \%Mineral\ Kül)$$

Çizelge 4.5. Biyokömür materyallerinin organik kısımlarına ait elementel analiz sonuçları

<i>Piroliz Sıcaklığı</i>	<i>C (%)</i>	<i>H (%)</i>	<i>N (%)</i>	<i>S (%)</i>	<i>O (%)</i>
<i>250°C</i>	30.80	3.62	2.58	1.15	39.46
<i>450°C</i>	42.17	1.28	1.89	0.94	21.72
<i>650°C</i>	46.42	0.31	0.80	0.90	15.27

Yapılan çalışmada, piroliz sıcaklığının 250°C'den 650°C'ye yükselmesi ile beraber karbon değeri %30.8'den %46.42'ye yükselmiştir. Hidrojen değeri %3.62'den %0.31'e, azot değeri %1.15'den %0.8'e, kükürt değeri %1.15'den %0.9'a ve oksijen değeri %39.46'dan %15.27'ye düşmüştür. Karbon miktarı sıcaklık ile artmaya başlamaktadır. Bunun nedeni

sıcaklıkta meydana gelen artışla beraber mineral kül içeriğinin artması ve organik bileşenlerin ayrışmaya başlamasıdır. H, N ve O karbon zincirinden koparak CO₂ ve H₂O'yu oluşturmaktadır. Bu durum H ve O'nin azalmasına neden olmaktadır. Organik bileşenlerin ayrışması CO, N₂, H₂ gibi gazların oluşmasına neden olur. Bu durum ve yüzeydeki fonksiyonel grup ve fonksiyonel grup elemanlarında bozulmalara neden olmaktadır (Zhao vd., 2017; Liu vd., 2018).

Atomik oranları (H/C, O/C ve N/C) hesaplamak için aşağıdaki formüller kullanılmaktadır.

$$O/C = (\%O / (O'nin atom ağırlığı)) / \%C / (C'un atom ağırlığı)$$

$$H/C = (\%H / (H'nin atom ağırlığı)) / \%C / (C'un atom ağırlığı)$$

$$O/C = (\%C / (C'nin atom ağırlığı)) / \%N / (N'un atom ağırlığı)$$

Biyokömür materyallerinde elementel analiz ile elde edilen bu oranlar materyalin bazı özellikleri hakkında bilgi vermektedir. Örneğin; O/C stabilite ve polarite hakkında bilgi edinmek için kullanılmakta (Chen vd., 2008), C/N oranı ise potansiyel N immobilizasyonu hakkında bilgi vermekte (Novak vd., 2009a) ve H/C oranı ise adsorpsiyon mekanizması (Wei vd., 2020) ve aromatiklik derecesi hakkında bilgi vermektedir (Chen vd., 2008).

Çalışmada 250, 450 ve 650°C'de piroliz edilen biyokömürlerin C/N oranları sırasıyla 1.95, 26.02 ve 67.67 olarak bulunmuştur (Çizelge 4.6). Piroliz sıcaklığında meydana gelen artışa bağlı olarak azot (N) içeriğinde meydana gelen azalma ve karbon (C) değerinde meydana gelen artış, C/N oranının düşmesine neden olmuştur.

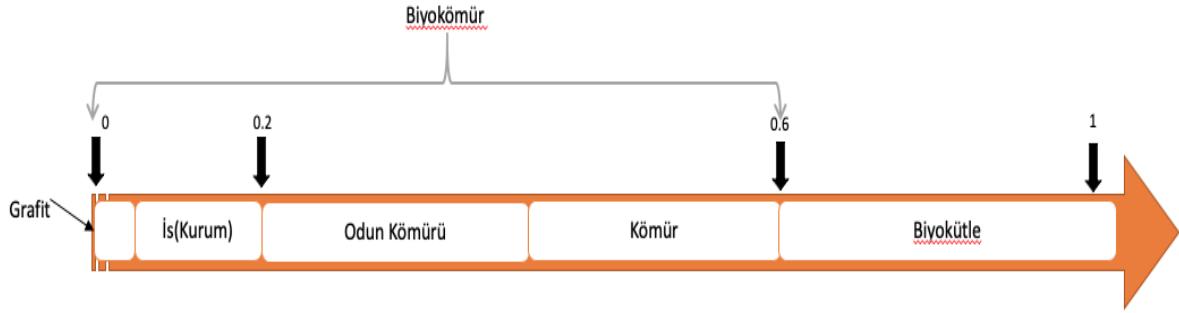
Odunsu biyokütle, yüksek C içeriğine ve düşük N içeriğine sahiptir, bu da yüksek C/N oranına sahip bir biyokömür oluşumunu sağlamaktadır. Düşük N içeriğine ve dolayısıyla yüksek C/N oranına (>30) sahip biyokömürler, topraklardan N₂O emisyonlarının azaltılması için daha etkindirler (Brassard vd., 2017).

Piroliz sıcaklığı 250°C olan biyokömürün O/C atomik oranı 0.96, 450°C olan biyokömürün 0.39, 650°C olan biyokömürün ise 0.25 olarak tespit edilmiştir. Piroliz sıcaklığında meydana gelen artışla beraber O/C oranında meydana gelen düşüş, sıcaklıkla beraber karbon zincirinden O'nin kopması ve O miktarının azalması olarak bildirilmektedir (Liu vd., 2018).

Çizelge 4.6. Biyokömür materyallerinin organik kısımlarına ait atomik oran sonuçları

<i>Piroliz Sıcaklığı</i>	<i>O/C</i>	<i>H/C</i>	<i>C/N</i>
<i>250°C</i>	0.96	1.40	13.95
<i>450°C</i>	0.39	0.36	26.02
<i>650°C</i>	0.25	0.08	67.67

Spokas (2010), biyokömürü pirolizden sonra elde edilen materyalin kömürleşme süreci sonunda sahip olduğu O/C atomik orana göre sınıflandırmıştır (Şekil 4.2). Bu çalışmada 250°C’de piroliz edilen materyalin O/C oranı 0.96’dır. Bu değer 0.6’nın üzerinde olduğuna göre biyokömür olarak değil “biyokütle” olarak tanımlanmaktadır. Piroliz sıcaklığı 450°C ve 650°C olan biyokütle için O/C atomik oranı sırasıyla 0.39 ve 0.25’tir. Bu değerler ≤ 0.6 olduğu için, bu iki sıcaklıkta elde edilen materyaller “biyokömür” olarak isimlendirilmektedir. Piroliz sıcaklığı 650°C olan biyokömürün yarılanma ömrünün 250 ve 450°C’de piroliz ile elde edilen biyokömürlerden daha uzun olması beklenmektedir.



Şekil 4.2. O/C oranına göre biyokömürleşme süreci (Spokas, 2010)

Biyokömürlerde elde edilen genel olarak 0.2’den daha düşük bir O/C atomik oranı, 1000 yıldan daha fazla ortalama ayrışma süresi (mineralize olma durumu) sağlamaktadır. O/C oranı 0.2 -0.6 arasında olduğunda bu oran 100-1000 yıl, O/C oranı > 0.6 ise 100 yıldan daha az sürede olduğu belirtilmiştir. Oksijenin karbona molar oranının (O/C) üretim sıcaklığının bir fonksiyonu olduğu ve aynı zamanda üretim sonrası yapılan oksidasyondan etkilendiği bildirilmiştir (Spokas, 2010). Bu nedenle, O/C’nun biyokömürün stabilitesini öngörmeye yardımcı madde yüzdesine göre daha doğru bir gösterge olduğu belirtilmiştir (Spokas, 2010; Akça, 2020).

Biyokömürlere ait H/C oranlarının piroliz sıcaklıklarındaki artışla beraber azaldığı tespit edilmiştir. Piroliz sıcaklığı 250°C’den 650°C’ye çıkmasıyla H/C oranı 1.40’dan 0.08’e düşmüştür. Piroliz işlemi esnasında, hammaddenin dehidrasyonu nedeniyle yüzey fonksiyonel

grupları OH gruplarını kaybetmektedir. Sıcaklıktaki artışın devam etmesi ile çekirdek yapısında meydana gelen bozulma C'a bağlı O ve H atomları kaybolmaktadır (Antal ve Gronli, 2003). Çalışmada elde edilen sonuçlar daha önce yapılan çalışmalar ile uyum içerisindedir (Novak vd., 2009b; Mukome vd. 2013).

H/C değeri > 0.5 olduğunda, biyokömürün adsorpsiyon mekanizması yüzey kimyasal bağı tarafından domine edilirken, H/C değeri < 0.5 olduğunda gözenek doldurma önemli bir rol oynamaktadır. Ayrıca, H/C ve O/C oranları, kimyasal kompozisyon ve karbonizasyon derecesi için göstergeler olarak kabul edilmektedir (Wei vd., 2020). Kuhlbusch ve Crutzen (1995), biyokömürü karakterize etmek için atomik oranları kullanmıştır ve aktif karbonu tanımlamak için H/C oranının ≤ 0.2 olması gerektiğini bildirmiştir.

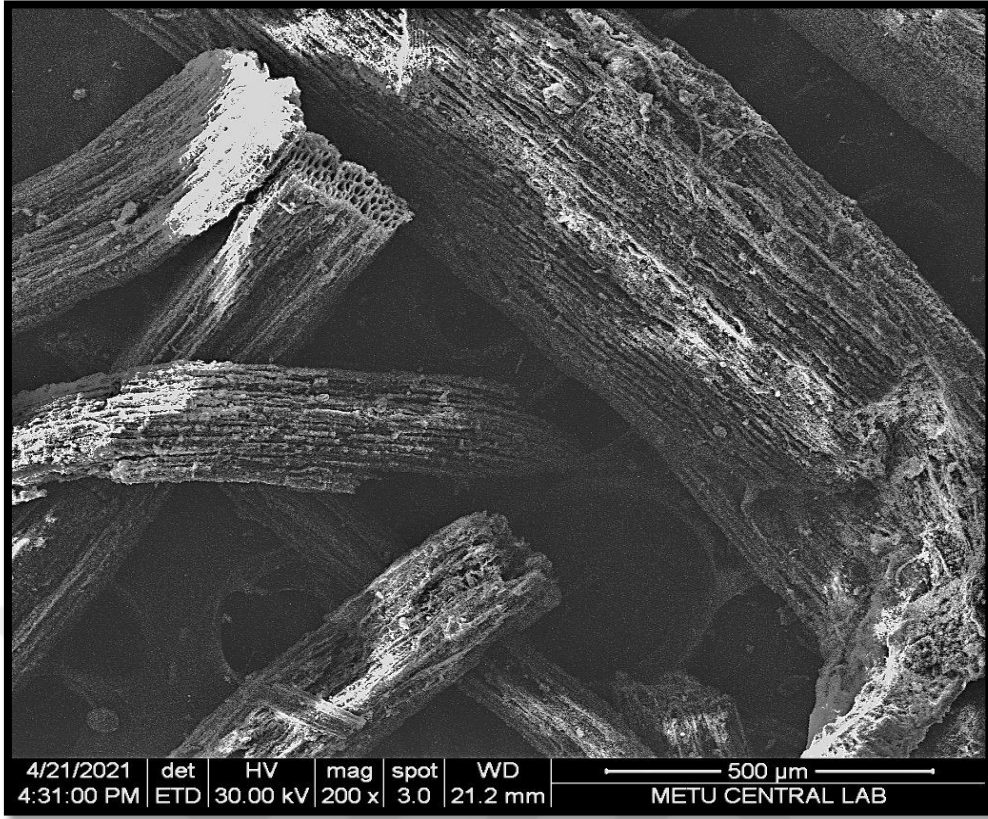
4.1.3. Farklı Piroliz Sıcaklıklarına Sahip Biyokömürlere Ait Spektroskopik Analiz Sonuçları

Farklı piroliz sıcaklıklarında elde edilen biyokömür materyallerinin morfolojisini belirlemek için Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ile görüntüleme yapılmıştır. Aynı anda kimyasal özelliklerini yarı kalitatif olarak belirlemek için Enerji Yayılımlı X-Işını Analizi (EDX) yapılmıştır.

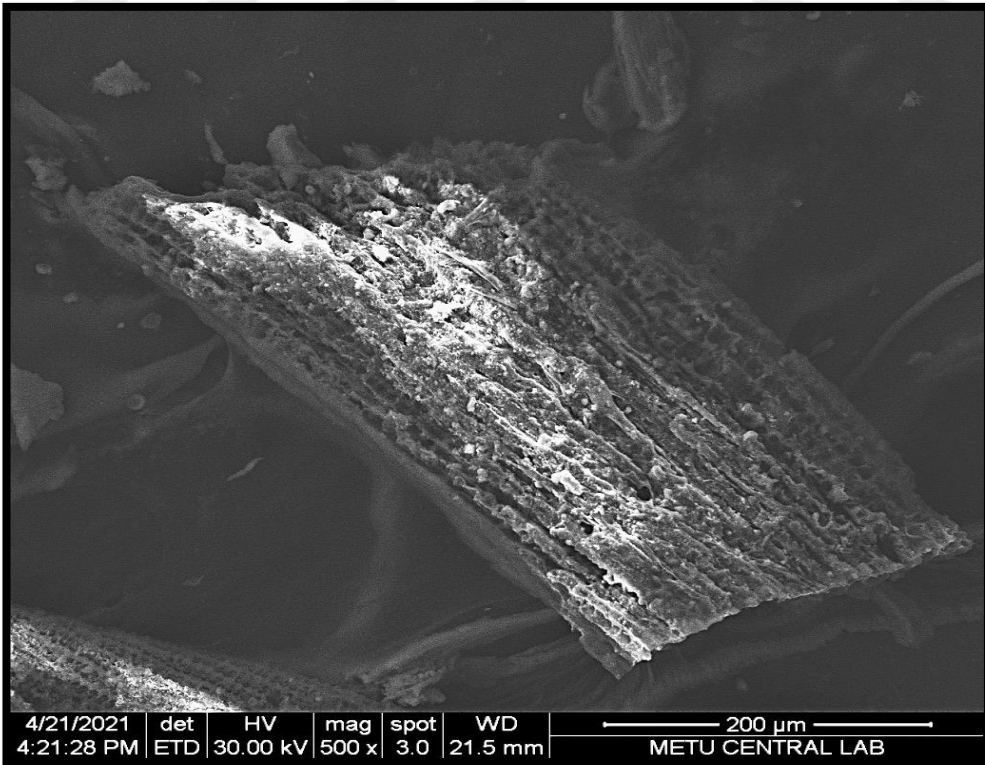
4.1.3.1. Taramalı Elektron Mikroskopu Sonuçları

Biyokömürün yüzeyinde ve morfolojisinde meydana gelen değişimleri belirlemek için SEM-EDX analizi etkili bir yöntemdir. Üç biyokömür için üç farklı büyüklükte ($100\mu\text{m}$ - $200\mu\text{m}$ - $500\mu\text{m}$) görüntüler elde edilmiştir ve bu şekilde gerçek, yüksek çözünürlüklü ve üç boyutlu yüzey özellikleri gözlemlenmiştir.

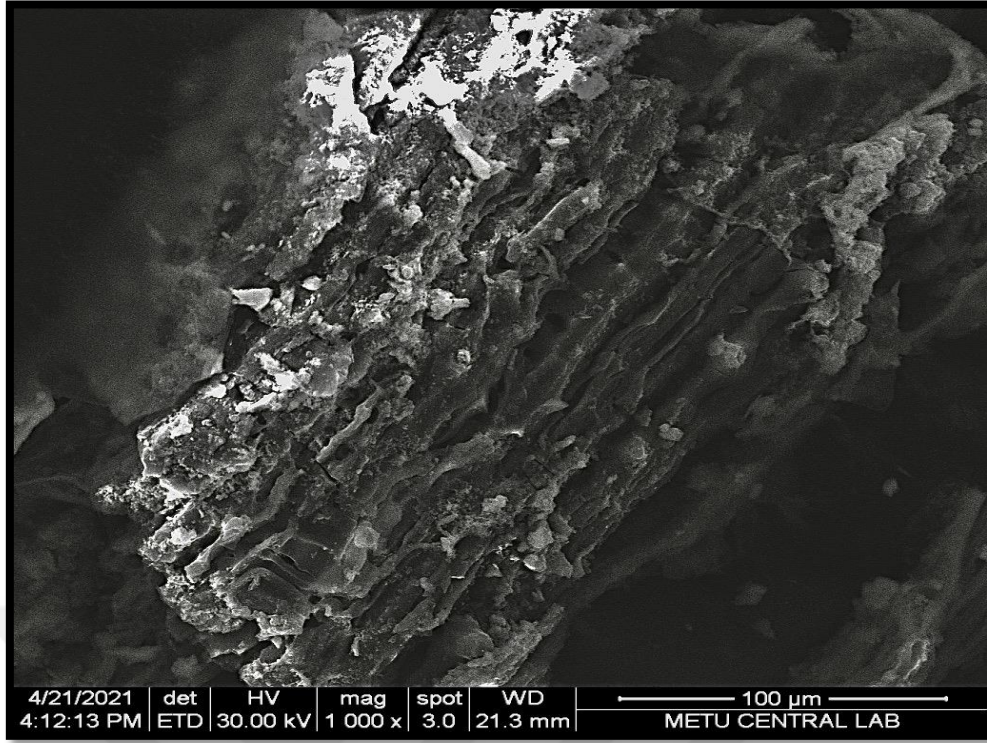
Piroliz sıcaklığı 250°C olan biyokömür için, yüzey yapısının oldukça belirgin ve çubuk benzeri bir yapıda olduğu, dış yüzeyde aşınmalar olmakla beraber ana yapının korunduğu görülmektedir (Şekil 4.3, 4.4, 4.5).



Şekil 4.3. Piroliz sıcaklığı 250°C olan biyokömüre ait SEM görüntüsü (200x)

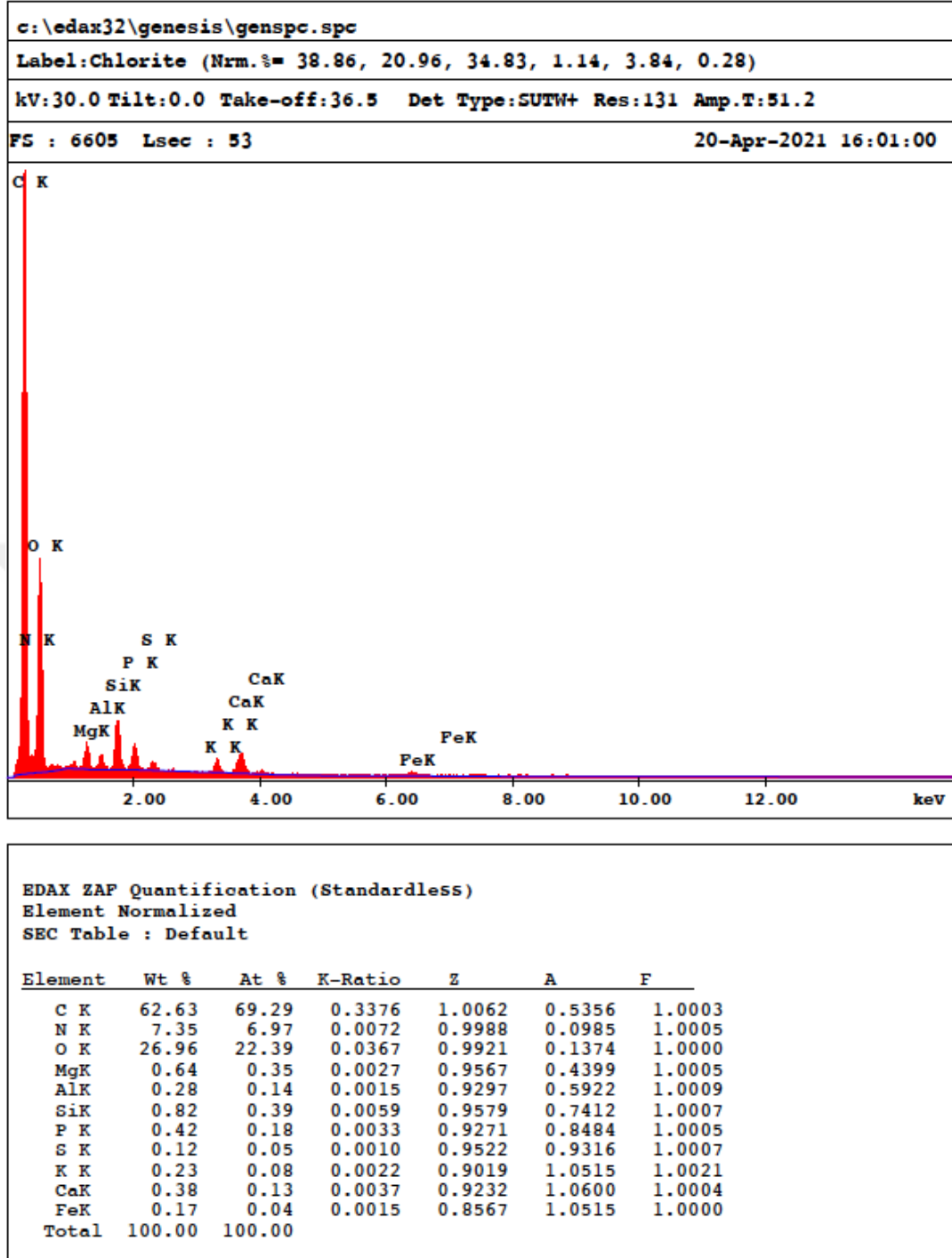


Şekil 4.4. Piroliz sıcaklığı 250°C olan biyokömüre ait SEM görüntüsü (500x)



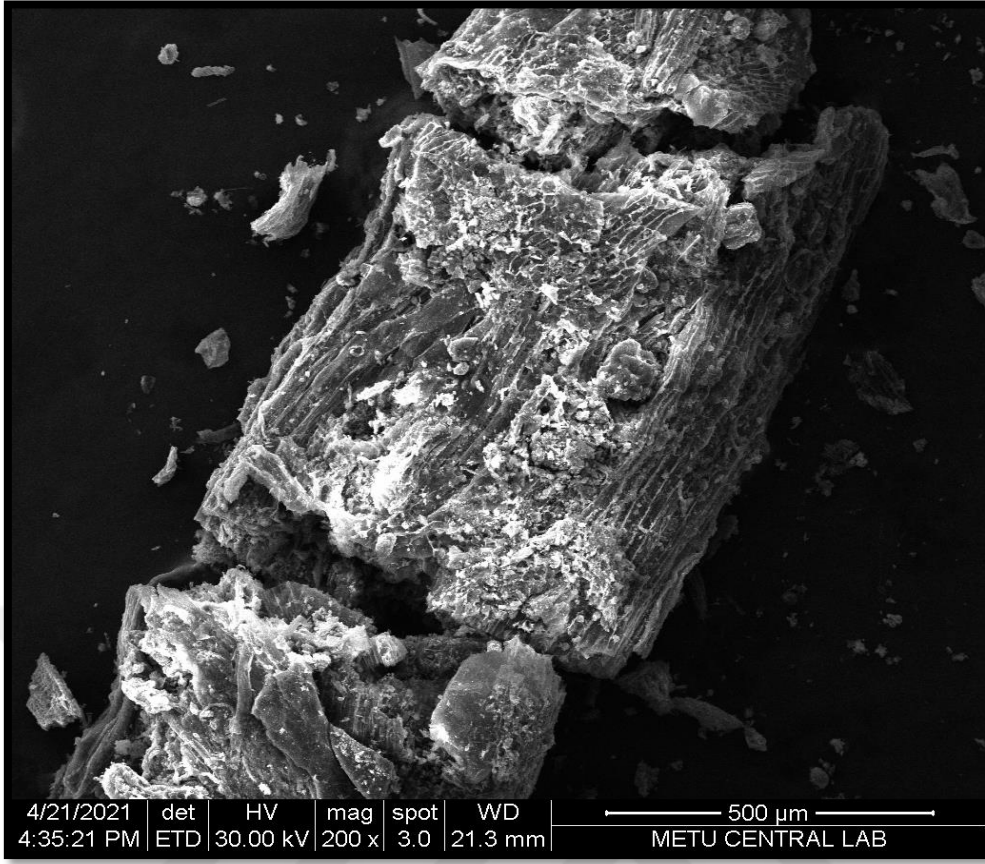
Şekil 4.5. Piroliz sıcaklığı 250°C olan biyokömüre ait SEM görüntüsü (1000x)

Biyokömüre ait yüzeylerde yapılan Enerji Yayımlı X-Işını Analizi sonuçlarına göre, piroliz sıcaklığında meydana gelen artış ile beraber biyokömürlere ait yüzeylerde O içeriği azalmıştır. Piroliz sıcaklığının 250°C'den 450°C'ye çıkması ile beraber O içeriği %26.96'dan %10.53'e düşmüştür. Biyokömürlere ait C içerikleri incelendiğinde 250°C'den 450°C'ye çıkması ile beraber C içeriği %62.63'den %84.30'a yükselmiştir. Yine sıcaklığın artması ile beraber N içeriğinde düşüş tespit edilmiştir. Piroliz sıcaklığı 250°C olan biyokömüre ait Azot değeri 7.35 iken, 450°C ve 650°C'de üretilen biyokömür yüzeylerinde N'ye rastlanmamıştır. Elde edilen sonuçlar literatür ile uyum içerisindedir. Liu vd. (2018) yaptıkları çalışmada, piroliz sıcaklığının artmasıyla biyokömürde H, O ve N içerikleri kademeli olarak azaldığını ve C'nun ise kademeli olarak birikmeye başladığını bildirmişlerdir (Şekil 4.6, 4.10, 4.14).

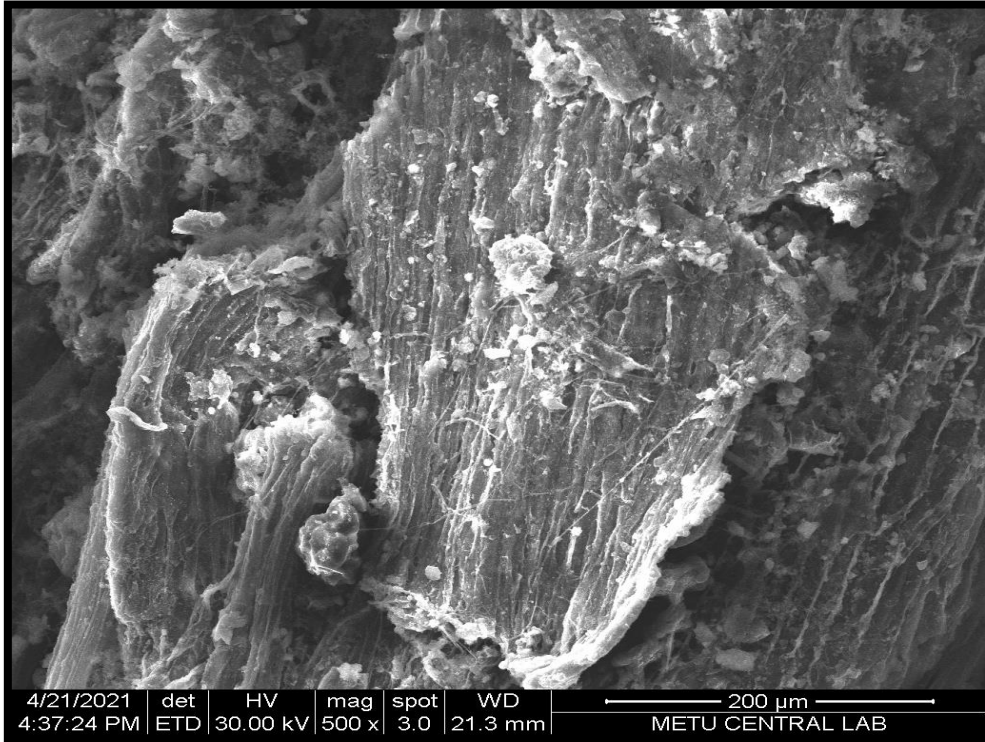


Şekil 4.6. Piroliz sıcaklığı 250°C olan biyokömüre ait kimyasal içerik (SEM-EDX)

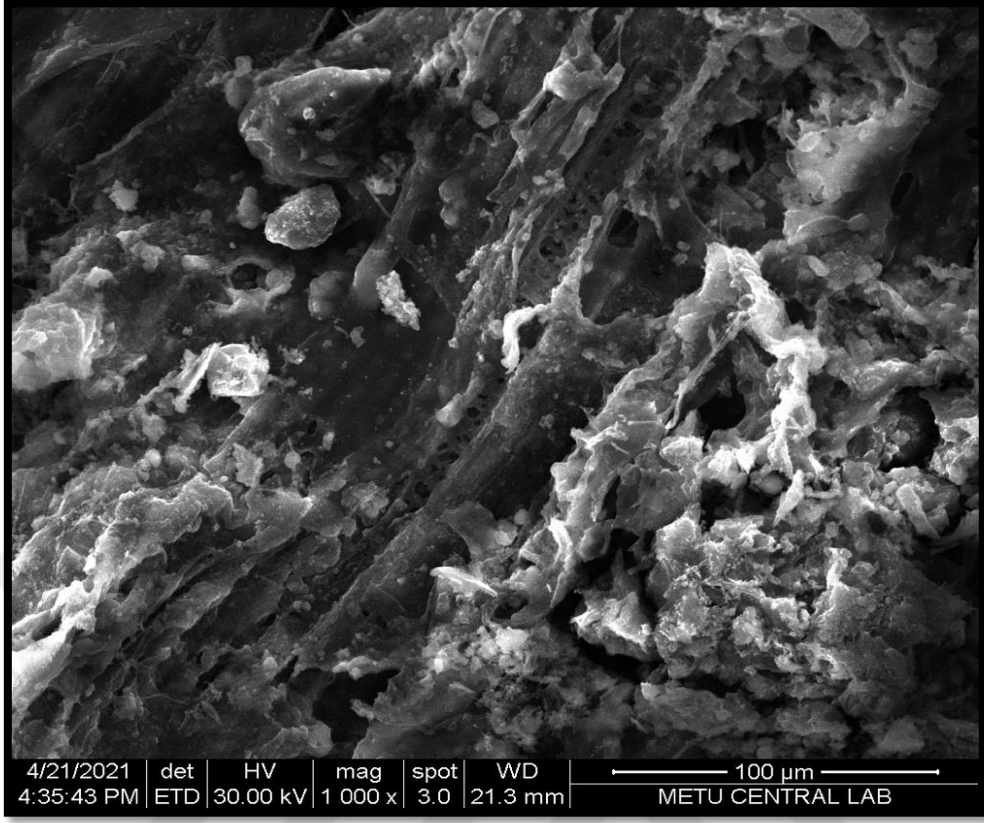
Biyokömürlerin yüzey özellikleri piroliz sıcaklığından önemli ölçüde etkilenmektedir. Çalışmada kullanılan biyokömürlerin piroliz sıcaklığının 250°C'den 450°C'ye çıkması ile yüzey yapısının parçalanmaya başladığı, mevcut yapının korunması ile beraber çubuk benzeri yapıda kopmalar olduğu görülmektedir (Şekil 4.7 ve Şekil 4.8). Ayrıca yüzeyde çökmeler meydana gelmeden önce örümcek ağı yapısının oluştuğu gözlemlenmektedir (Şekil 4.8) (Nartey ve Zhao, 2014).



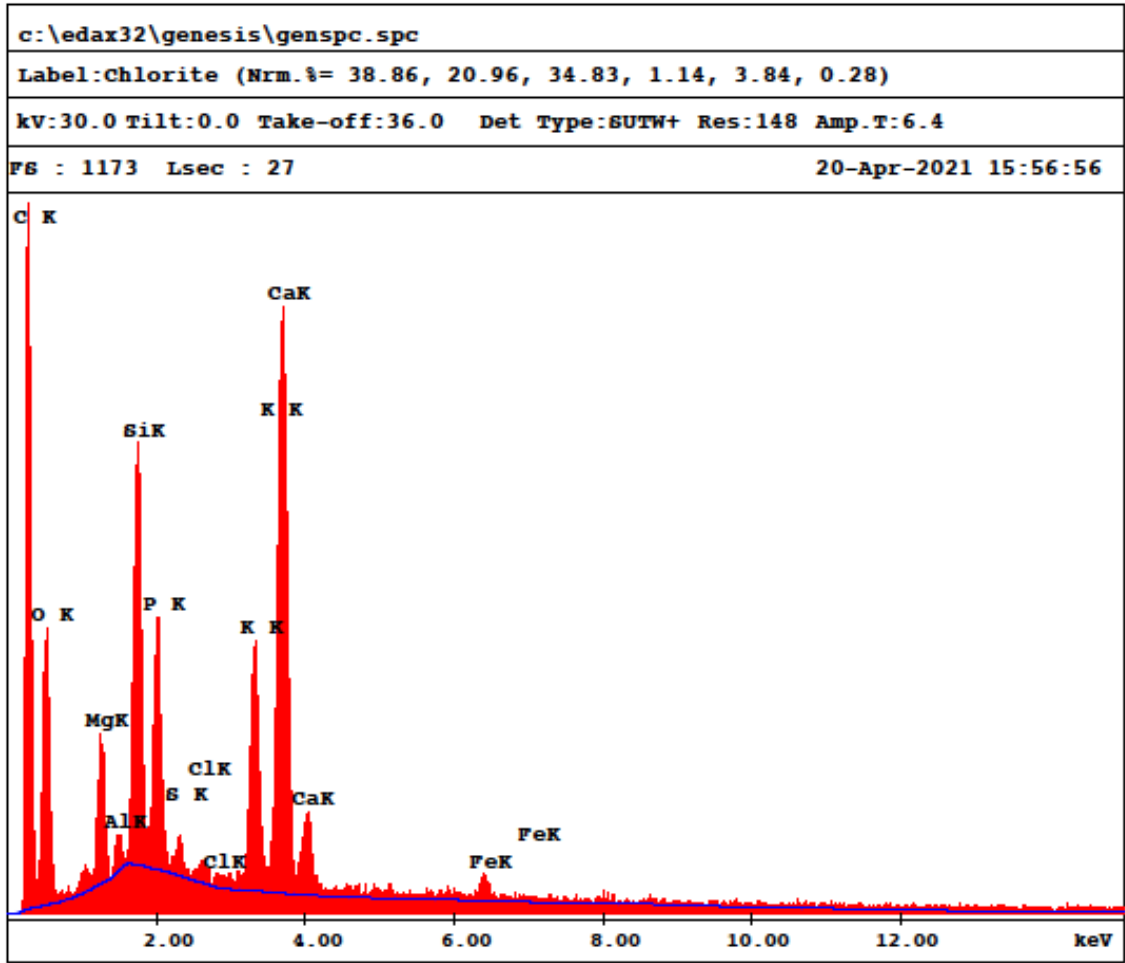
Şekil 4.7. Piroliz sıcaklığı 450°C olan biyokömüre ait SEM görüntüleri (200x)



Şekil 4.8. Piroliz sıcaklığı 450°C olan biyokömüre ait SEM görüntüleri (500x)



Şekil 4.9. Piroliz sıcaklığı 450°C olan biyokömüre ait SEM görüntüleri (1000x)



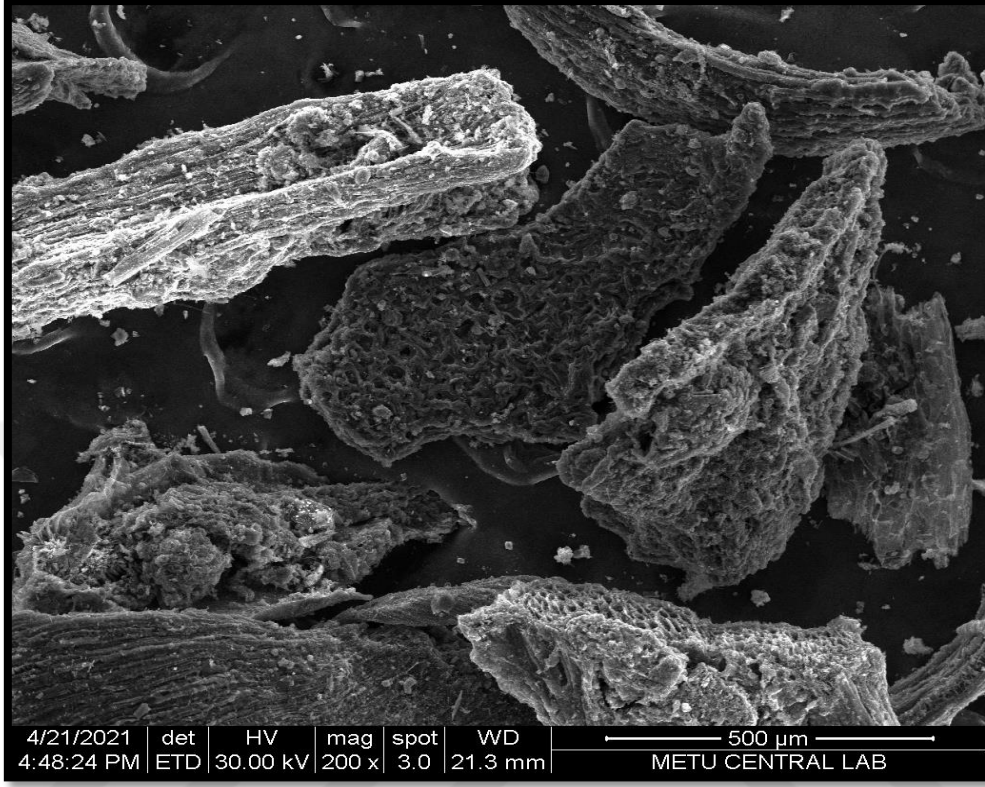
EDAX ZAF Quantification (Standardless)
Element Normalized
SEC Table : Default

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	60.04	71.99	0.2146	1.0143	0.3523	1.0002
O K	22.78	20.50	0.0296	1.0000	0.1301	1.0001
MgK	2.01	1.19	0.0086	0.9643	0.4404	1.0023
AlK	0.36	0.19	0.0019	0.9370	0.5685	1.0043
SiK	3.58	1.84	0.0248	0.9654	0.7148	1.0042
P K	2.28	1.06	0.0165	0.9344	0.7723	1.0042
S K	0.30	0.14	0.0024	0.9596	0.8360	1.0067
ClK	0.16	0.07	0.0014	0.9193	0.9104	1.0111
K K	2.26	0.83	0.0210	0.9108	1.0006	1.0196
CaK	5.79	2.08	0.0539	0.9322	0.9992	1.0005
FeK	0.45	0.12	0.0039	0.8642	1.0225	1.0000
Total	100.00	100.00				

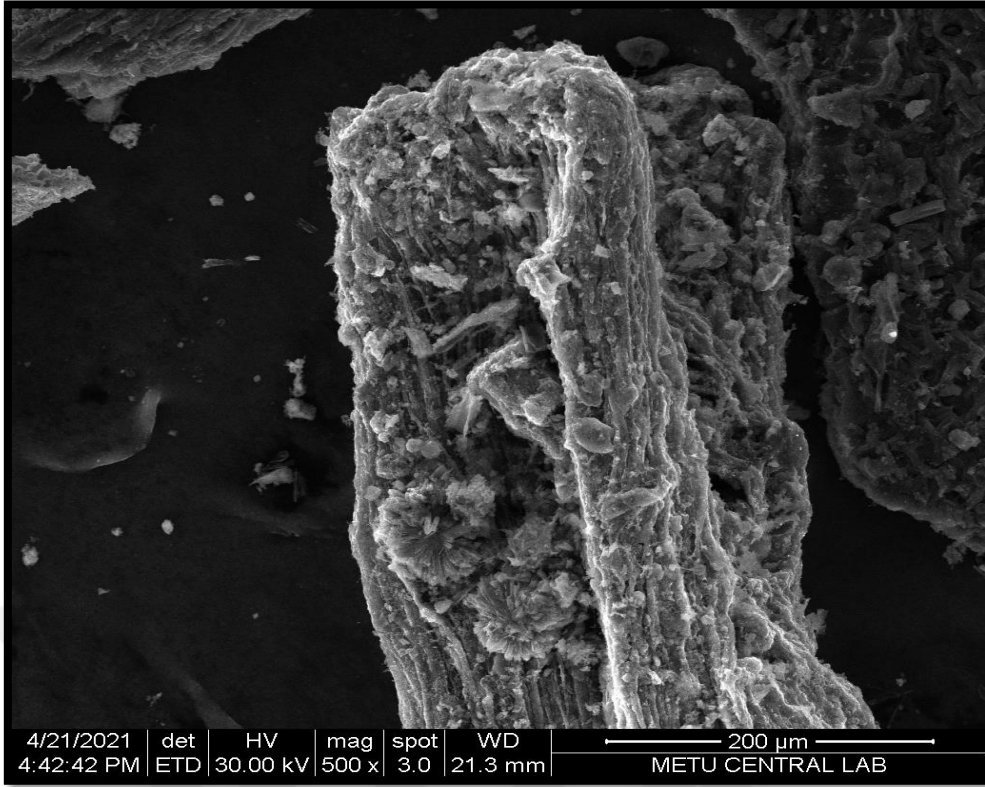
Şekil 4.10. Piroliz sıcaklığı 450°C olan biyokömüre ait kimyasal içerik (SEM-EDX)

Piroliz sıcaklığının 450°C'den 650°C'ye çıkması ile beraber parçalanmaya başlayan yapının çöktüğü ve çubuk benzeri yapının yok olmaya başladığı görülmektedir (Şekil 4.11, 4.12, 4.13). Ayrıca örümcek ağı yapısının bozulmaya başladığı ve yüzey gözenekliliğinin giderek arttığı gözlemlenmektedir (Şekil 4.11, 4.12, 4.13). Mikro gözeneklerin dışarıya doğru genişleyerek daha büyük bir hal almaya başlamaktadır (Şekil 4.9 ve Şekil 4.13). Küme benzeri

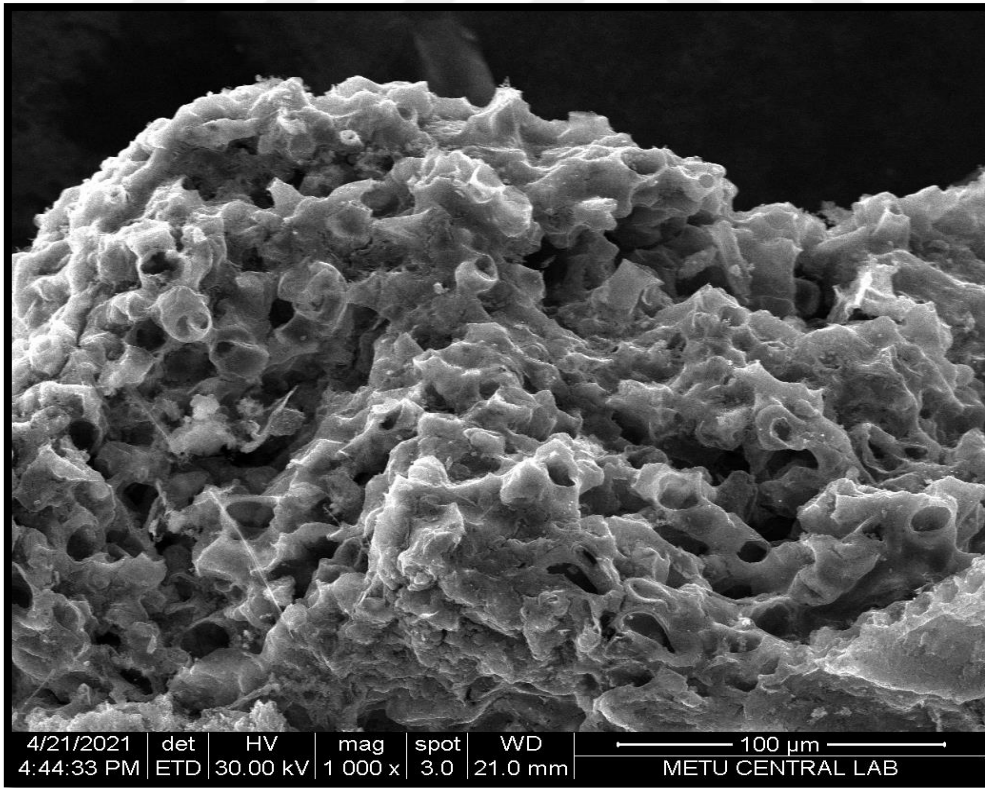
bir yüzey yapısı meydana gelmektedir (Şekil 4.3, 4.7, 4.11). Ayrıca, piroliz sıcaklığının artmasıyla biyokömür yüzeyindeki çatlak ve yarıkların daha belirgin olduğu görülmektedir. Elde edilen sonuçlar Tan vd. (2018) ile uyum göstermektedir.



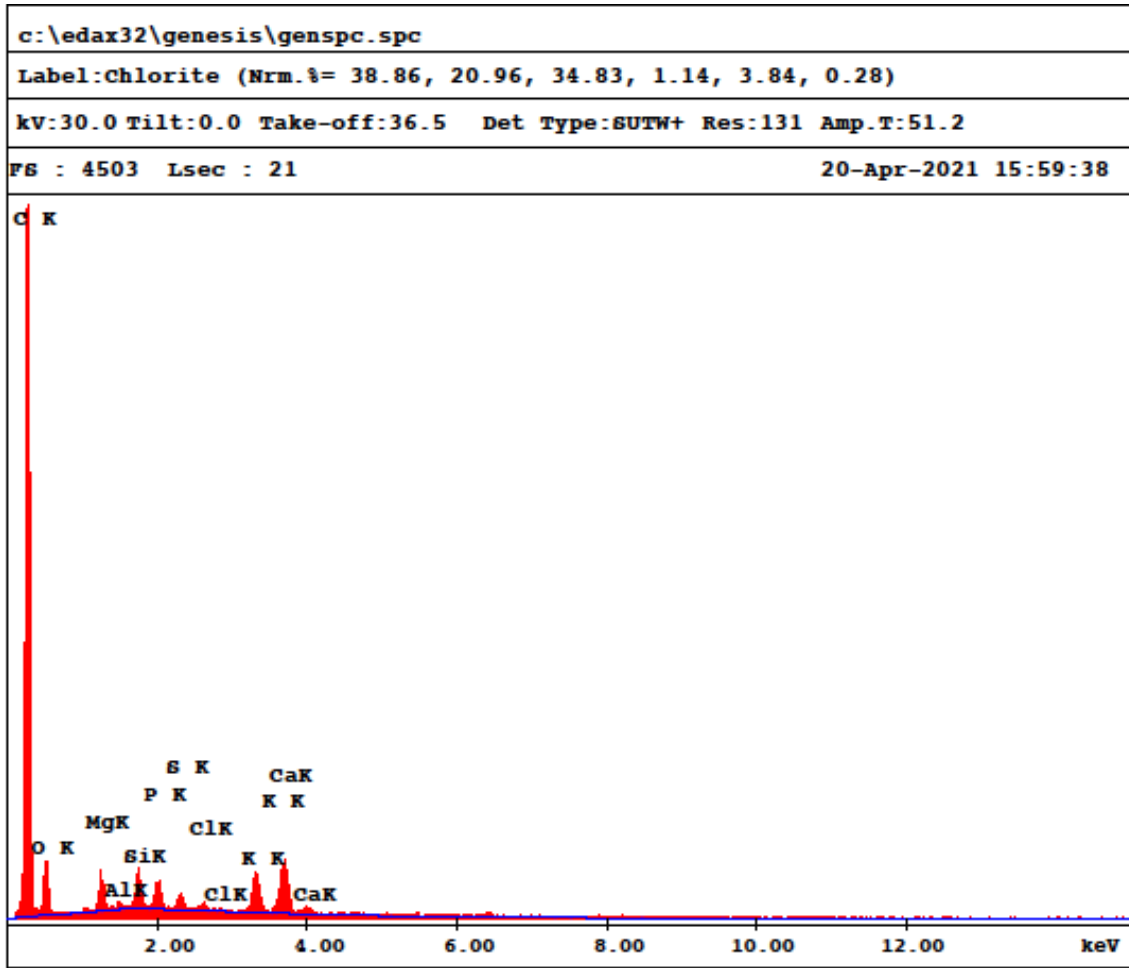
Şekil 4.11. Piroliz sıcaklığı 650°C olan biyokömüre ait SEM görüntüleri (200x)



Şekil 4.12. Piroliz sıcaklığı 650°C olan biyokömüre ait SEM görüntüleri (500x)



Şekil 4.13. Piroliz sıcaklığı 650°C olan biyokömüre ait SEM görüntüleri (1000x)



EDAX ZAF Quantification (Standardless)
Element Normalized
SEC Table : Default

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	84.30	89.55	0.5189	1.0047	0.6126	1.0001
O K	10.53	8.40	0.0123	0.9906	0.1178	1.0000
MgK	1.00	0.52	0.0049	0.9553	0.5144	1.0008
AlK	0.10	0.05	0.0006	0.9283	0.6663	1.0014
SiK	0.71	0.32	0.0056	0.9564	0.8148	1.0018
P K	0.54	0.22	0.0045	0.9258	0.9111	1.0022
S K	0.31	0.12	0.0029	0.9507	0.9779	1.0031
ClK	0.13	0.05	0.0012	0.9109	1.0222	1.0050
K K	0.99	0.32	0.0096	0.9003	1.0665	1.0072
CaK	1.40	0.44	0.0137	0.9215	1.0620	1.0000
Total	100.00	100.00				

Şekil 4.14. Piroliz sıcaklığı 650°C olan biyokömüre ait kimyasal içerik (SEM-EDX)

4.1.3.2. Biyokömürlerin Yüzey Alanı Sonuçları

Biyokömürlerin spesifik yüzey alanı, BET (Brunauer–Emmett–Teller) yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. BET (Brunauer–Emmett–Teller) yöntemi, 77 K'de azot gazı adsorpsiyon eğrileri ile spesifik yüzey alanını hesaplamak için yaygın olarak kullanılmaktadır.

Yüzey alanı ve gözeneklilik, biyokömürün önemli fiziksel özelliklerinden olup, atık su arıtma, toprak iyileştirme gibi birçok biyokömür uygulamasında önemli rol oynamaktadır (Leng vd., 2021). Genellikle yüksek spesifik yüzey alanı, yüksek yüzey fonksiyonel grup içeriği, pH ve gözeneklilik ile karakterize edilmektedir (Lehmann vd., 2011).

Çalışmada kullanılan biyokömürlere ait spesifik yüzey alanı değerleri Çizelge 4.7’de verilmiştir. Piroliz sıcaklığı arttıkça (250, 450, 650°C), spesifik yüzey alanı sırasıyla 1.77, 3.59 ve 5.72 m²/g olarak tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar daha önce yapılan çalışmalar ile uyum içerisindedir (Bonelli vd., 2007; Peng vd., 2017; Lee vd., 2013a; Zhao vd., 2018b; Kloss vd., 2012). Genel olarak piroliz sıcaklığı arttıkça spesifik yüzey alanında artış beklenmektedir. Bunun nedeni, organik hammaddenin ayrışması ve mikro gözenek oluşumunun başlamasıdır. Ayrıca, alifatik alkollerin ve ester gruplarının yok edilmesi ve aromatik lignin çekirdeğinin daha yüksek piroliz sıcaklıklarına maruz kalması, yüzey alanının artmasına neden olabilmektedir (Chen ve Chen 2009).

Çizelge 4.7. Biyokömür materyallerinin BET (Brunauer-Emmett-Teller) analiz sonuçları

<i>Piroliz Sıcaklığı</i>	<i>Spesifik Yüzey Alanı (m²/g)</i>
<i>250°C</i>	1.77
<i>450°C</i>	3.59
<i>650°C</i>	5.72

Lee vd. (2013b), yaptıkları çalışmada 300, 400, 450, 500, 600, 700°C’de piroliz edilen biyokömürlerin spesifik yüzey alanlarını sırasıyla 0.49, 3.11, 21.93, 180.96, 293.04, 368.98 m²/g olarak tespit etmişlerdir. Yaptığımız çalışmada piroliz sıcaklığı 650°C olan biyokömürün spesifik yüzey alanının beklenildiği kadar yüksek olmaması, Yakout vd. (2015) bildirdiği gibi, bazı mikro ve mezo gözeneklerin tahrip olması ya da Leng vd. (2021), bildirdiği gibi, yüksek sıcaklıklarda biyokömürün daha fazla inorganik mineral (daha fazla kül) içermesi ve büyük miktarda gözenek tıkanmasının meydana gelmesi, özellikle mikro gözeneklerin tıkanması ve bunun sonucunda daha düşük yüzey alanına sahip biyokömür oluşmasından kaynaklandığına atfedilebilir. Aynı zamanda Joseph vd. (2007), yüksek sıcaklık ile beraber gözenek yapısının bozulabileceğini veya biyokömüre ait gözeneklerin katran ile bloke edilebileceğini bildirmişlerdir. Yakout vd. (2015), yaptıkları çalışmada artan spesifik yüzey alanı ve gözenekliliğin etkisinin 650°C’ye kadar sürdüğünü ancak 650°C’nin üstü sıcaklıkta (750°C) mikro gözeneklerin ve bazı mezo gözeneklerin tahrip olmasından dolayı spesifik yüzey alanının azaldığını bildirmişlerdir. Çalışmalarında 550°C üretilen biyokömürün spesifik yüzey alanını

71 m²/g, 650°C üretilen biyokömürün spesifik yüzey alanını 76 m²/g ve 750°C üretilen biyokömürün spesifik yüzey alanını ise 63 m²/g olarak tespit etmişlerdir.

Pan vd. (2019), tavuk gübresinden 350, 450 ve 550°C’de piroliz ile elde ettikleri biyokömürlerde spesifik yüzey alanlarını sırasıyla 4, 7 ve 6 m²/g olarak bulmuşlardır. Tavuk gübresinden elde edilen biyokömürlerin düşük yüzey alanına sahip olmasının nedeni olarak, tavuk gübresinin az lignin ve selüloz içermesi ve aromatik yapının yavaş büyümesi bu nedenle de istenmeyen (gözenekliliğin az olması) biyokömür yapısının oluşması olduğunu belirtmektedirler.

4.1.4. Farklı Piroliz Sıcaklıklarına Sahip Biyokömürlerin Verimlilik Analizi Sonuçları

Piroliz sıcaklığı 250°C olan biyokömüre ait pH değeri 7.12, 450°C olan biyokömüre ait pH değeri 9.58 ve 650°C olan biyokömüre ait pH değeri 9.82 olarak bulunmuştur. EC değerleri incelendiğinde sıcaklıktaki artış ile beraber EC değerinin 2.61 dS/m’den 3.32 dS/m’ye çıktığı tespit edilmiştir. Piroliz sıcaklığının 250°C’den 650°C’ye çıkmasıyla katyon değişim kapasitesinde (KDK) değeri 43.48 meq.100g⁻¹’den 25.90 meq.100g⁻¹’a düşmüştür. Toplam N sonuçları değerlendirildiğinde, piroliz sıcaklığı 250°C olan biyokömürün toplam N değeri %0.54, 450°C olan biyokömürün %0.26 ve 650°C olan biyokömürün %0.13 olarak bulunmuştur. Biyokömürlere ait bazik katyonların miktarı sıcaklık artışıyla beraber artmıştır (Çizelge 4.8).

Çizelge 4.8. Biyokömür materyallerinin bazı verimlilik analiz sonuçları

<i>Piroliz Sıcaklığı</i>	<i>pH</i> (1:20)	<i>EC</i> (dS/m)	<i>KDK</i> (meq.100g ⁻¹)	<i>Top. N</i> (%)	<i>P</i> (%)	<i>K⁺</i> (%)	<i>Na⁺</i> (%)	<i>Ca⁺⁺</i> (%)	<i>Mg⁺⁺</i> (%)
250°C	7.12	2.61	43.48	0.54	1.81	1.23	1.89	4.22	1.32
450°C	9.58	2.93	34.17	0.26	2.24	1.75	2.68	6.88	1.74
650°C	9.82	3.32	25.90	0.13	2.73	2.34	3.34	8.46	2.32

Piroliz sıcaklığındaki artışa bağlı olarak pH değerleri artmıştır. Bu durum, asidik reaksiyona giren fonksiyonel grupların çoğunun, karbonizasyon işleminde oldukça erken salındığının bir göstergesidir (Weber ve Quicker, 2018). Ayrıca, artan sıcaklıkla beraber karbonatlar, oksitler ve hidroksit gibi alkali türlerle reaksiyona girebilecek bazik katyonların fazlalaşması, pH’yı artırıcı etki gösterebilmektedir (Yuan vd., 2011).

Katyon değişim kapasitesindeki (KDK) azalma, yüzey fonksiyonel gruplarının uzaklaştırılması ve aromatik karbonların oluşmasından kaynaklanmaktadır (Joseph vd., 2010). Yapılan çalışmalarda, artan piroliz sıcaklığı ile biyokömürün katyon değişim kapasitesinin

(KDK) azaldığı bildirilmiştir. Elde edilen sonuçlar daha önce yapılan çalışmalar ile uyum içerisinde (Mukherjee vd., 2011; Song ve Guo 2012; Yao vd., 2012; Gai vd., 2014).

Piroliz sıcaklığında artışın meydana gelmesiyle toplam azot değerinde düşüş tespit edilmiştir. Çünkü yüksek sıcaklıkta azot kayıpları daha fazla olmaktadır (Maguire ve Agblevor, 2010, Zhang vd., 2015b).

Yapılan çalışmada biyokömlere ait mikro element içerikleri Çizelge 4.9'da verilmiştir. Piroliz sıcaklığında meydana gelen artış ile beraber Cu içeriğinde artış belirlenmiş ancak Zn içeriğinde azalış tespit edilmiştir. Biyokömlere ait Fe ve Mn içeriklerinde ise düzenli bir artış ya da azalıştan söz edilememekle beraber dalgalanmalar mevcuttur. Mikro elementi içeriğinin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak artan sıcaklıktan etkilendiği bildirilmiştir. Benzer şekilde Ippolito vd. (2020), farklı sıcaklıklarda piroliz edilen biyokömlere ait mikro element içeriklerinde sıcaklıktaki artışla beraber dalgalanmalar olduğunu bildirmektedirler.

Çizelge 4.9. Biyokömür materyallerinin bazı toplam mikro element analiz sonuçları

<i>Piroliz Sıcaklığı</i>	<i>Fe (ppm)</i>	<i>Cu (ppm)</i>	<i>Mn (ppm)</i>	<i>Zn (ppm)</i>
<i>250°C</i>	805	96	169	101
<i>450°C</i>	1979	138	242	98
<i>650°C</i>	1919	154	209	97

4.1.5. Farklı Piroliz Sıcaklıklarının Biyokömürün Su Tutma Kapasitesi Üzerine Etkisi

Mao vd. (2019), toprağa biyokömür ilavesi ile toprağın su tutma kapasitesinin önemli ölçüde artabileceğini bildirmişlerdir. Biyokömür uygulamaları toprak nemini artırarak kuraklığı azaltma yeteneğine sahiptir (Lorenz vd., 2007).

Çalışmada kullanılan biyokömlere ait su tutma kapasitesi değerleri Çizelge 4.10'da verilmiştir. Piroliz sıcaklığına göre sırasıyla (250, 450, 650°C) su tutma kapasiteleri %254.12, %326.30 ve %374.89 olarak tespit edilmiştir. Piroliz sıcaklığının artmasıyla biyokömürlerin su tutma kapasitesinin de arttığı belirlenmiştir. Piroliz sıcaklığının artmasıyla beraber, biyokömürün yüzey alanı ve gözenekliliğinde meydana gelen artış su tutma kapasitesinin artmasına neden olmuştur. Elde edilen sonuçlar daha önce yapılan çalışmalar ile benzerlik göstermektedir (Marshall vd., 2019; Novak vd., 2009b; Yu vd., 2013; Shafie vd., 2012).

Çizelge 4.10. Biyokömür materyallerinin su tutma kapasitesi analiz sonuçları

<i>Piroliz Sıcaklığı</i>	<i>Su Tutma Kapasitesi (%)</i>
<i>250°C</i>	254.12
<i>450°C</i>	326.30
<i>650°C</i>	374.89

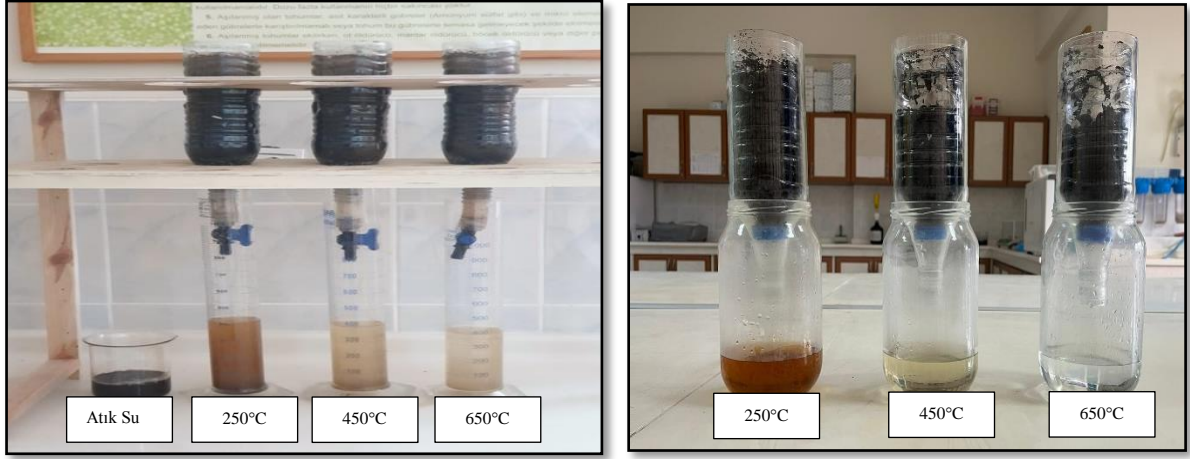
Yu vd. (2013), yaptıkları çalışmada 400°C’de piroliz edilen sarıçam biyokömürünün su tutma kapasitesinin kendi kütlesinin 2,7 katından (%270) fazla olduğunu tespit etmişlerdir. Yu vd. (2017) yapılan bir diğer çalışmada, sustalı çimi biyokömüründen elde edilen biyokömürün kendi kütlesinden 4.4 (%448.69), baldıran otundan elde edilen biyokömürün ise kendi kütlesinden 2.6 (%268.34) kat fazla su tutabildiğini tespit etmişlerdir.

Shafie vd. (2012), meyve kabuğu atıklarından üç farklı piroliz (300, 350, 400°C) sıcaklığında biyokömür elde etmişlerdir. Biyokömürler farklı oranlarda (100g kum bünyeli toprak+100ml su+1g biyokömür, 50g kum bünyeli toprak+50ml su+ 0.5g biyokömür, 25g kum bünyeli toprak+25ml su+0.25g biyokömür) su ve toprak ile karıştırılarak su tutma kapasiteleri hesaplanmıştır. Tüm karışım oranlarında en yüksek su tutma kapasitesi 400°C’de piroliz edilen biyokömürde tespit edilmiştir.

Resim 4.1’ de biyogaz tesisi atıksuyunun (gübre şerbeti) üç farklı sıcaklıkta (250, 450, 650°C) piroliz edilmiş biyokömürler ile filtre edildikten sonra renginde meydana gelen değişim görülmektedir. Piroliz sıcaklığı arttıkça biyokömürlerin renk adsorbe özelliğinin arttığı ve rengin daha iyi giderildiği tespit edilmiştir.

Ateş ve Un (2013) yaptıkları çalışmada, gürgen talaşından 500, 600, 700 ve 800°C’de pirolizi ile biyokömür elde etmişlerdir. Biyokömürler boya (DO30) giderimi için kullanılmıştır. Piroliz sıcaklığında meydana gelen artış ile beraber boya giderim veriminde artış meydana gelmiştir. En yüksek boya giderim verimi 800°C’de piroliz edilen biyokömürde tespit edilmiştir.

Wu vd. (2020), boyaların atık sudan yüksek verimli şekilde uzaklaştırılması için biyokömür kullandıkları çalışmada, sulu çözeltilerden boyar madde giderimi için biyokömürün etkili bir adsorban olduğunu tespit etmişlerdir. Ek olarak adsorpsiyonun H-bağları, gözenek doldurma ve elektrostatik etki ile ilgili olabileceğini bildirmişlerdir.



Resim 4.1. Biyokömürlerin renk adsorpsiyonu

4.2. Adsorpsiyon İzotermeleri

Adsorpsiyon, çevre koruma çalışmalarında yaygın olarak kullanılan en etkili teknolojilerden biri olarak kabul edilmektedir. Deneysel adsorpsiyon izoterm verilerinin modellenmesi, adsorpsiyon mekanizmalarını tahmin etmenin önemli bir yoludur (Chen, 2015). Adsorpsiyon izotermeleri, sıcaklığın ve çözelti reaksiyonunun sabit olduğu koşullarda, adsorbent üzerine adsorplanan madde miktarı ile çözelti içerisinde adsorplanmadan kalan madde konsantrasyonu arasındaki denge durumunu ifade etmektedir. İzotermeler hazırlanırken, bilinen miktardaki adsorbent ve farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış çözeltiler kullanılmaktadır (Okumuş ve Doğan, 2019).

Genel olarak, biyokömürler üzerine iyon adsorpsiyonunu tanımlamak için 4 ana mekanizma vardır. Bunlar; yüzey çökeltme (tuz çökeltme), kimyasal adsorpsiyon (yüzey fonksiyonel grupları ile kimyasal reaksiyon), fiziksel adsorpsiyon (iç gözeneklerde hapsolme) ve elektrostatik olarak adsorpsiyondur (Noel vd., 2007).

İzoterm verilerinin Langmuir modeline en iyi uyumu, tek tabakalı adsorpsiyonun baskın olduğunu gösterirken, Freundlich modeli heterojen bir yüzey üzerinde adsorpsiyon olduğunu tanımlamak için kullanılmaktadır. Langmuir sabiti (K_L), adsorblanan ile adsorbent arasındaki bağlama enerjisini temsil etmektedir. Freundlich sabiti, çok katmanlı durumlarda adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili, n ise adsorpsiyon yoğunluğu ile ilgili parametredir (Lou vd., 2016). Adsorpsiyon bölgelerinin dağılımı ile ' n ' parametresi arasında niteliksel bir ilişki bulunmakta, n değeri 1'e eşit olduğunda tüm enerji adsorpsiyon bölgeleri eşdeğer olmaktadır. Bu değerlere sahip materyaller için Langmuir modeli daha uygundur. Ancak, $n \neq 1$ olduğunda, enerji bölgelerinin dağılımı adsorpsiyon yoğunluğu ile değişme eğilimindedir. Böylece, n değeri ne

kadar yüksek olursa, adsorpsiyon bölgelerinin heterojenliği o kadar büyük olmaktadır (Meroufel vd., 2013).

4.2.1. Nitrat (NO₃) Adsorpsiyon İzotermi

Piroliz sıcaklığının NO₃ adsorpsiyonu üzerindeki etkisini incelemek için, Langmuir ve Freundlich izotermine ait parametreler Varyans analizine tabi tutulmuş ve istatistiki olarak önemli gruplar LSD_{0,01} testi uygulanarak saptanmıştır.

Varyans analiz sonuçlarına göre, piroliz sıcaklığının Smax, KL, KF, n üzerine etkisi istatistiki olarak P<0.01 seviyesinde önemli bulunmuştur.

Biyokömlere ait NO₃ adsorpsiyon parametreleri değerlendirildiğinde maksimum adsorpsiyon (3.727 mg/g) 650°C piroliz edilen biyokömürde Langmuir modeli tarafından hesaplanmıştır. Adsorpsiyon kapasitesi en düşük (1.238 mg/g) materyal ise 250°C'de piroliz edilen biyokömüre aittir (Çizelge 4.11). NO₃ giderimi amacıyla biyokömür kullanımında 650°C'de piroliz edilen biyokömür kullanımının daha etkili olacağı tespit edilmiştir. Yapılan bu çalışmada, Wang vd. (2020) yaptıkları çalışma ile benzer sonuçlar elde edilmiştir. Wang vd. (2020), elde ettikleri biyokömürün NO₃ adsorpsiyon kapasitesini 18.8 mg/g'ın üzerinde bulmuşlardır. Zhao vd., (2018b), farklı piroliz sıcaklıklarında (300, 450, 600°C) farklı hammadde (fıstık kabuğu, mısır koçanı ve pamuk sapı) kullanarak biyokömür elde etmişlerdir. NO₃ adsorpsiyon kapasitelerini değerlendirdikleri çalışmada, en yüksek adsorpsiyon kapasitesi 600°C'de piroliz edilen mısır koçanı biyokömüründe tespit edilmiştir. Piroliz sıcaklığına bağlı olarak NO₃ adsorpsiyonunda artış olduğu bildirilmiştir.

Langmuir izotermi ile uyumluluk daha önce yapılan çalışmalar ile de paralellik göstermekte ve NO₃ adsorpsiyonun homojen yüzey üzerinde tek katmanlı bir süreç olarak kabul edilebileceğini göstermektedir (Wang vd., 2021).

Elde edilen sonuçlar bazı literatürler ile uyumlu olsa da bazı literatürler ile de çelişki içindedir. Hale vd. (2013), yaptıkları çalışmada kakao kabuğu ve mısır koçanı biyokömürünün NO₃'ü adsorbe etmediğini ve bazen NO₃'ün çevreye salınımını artırdığını bildirmişlerdir.

Nitrat adsorpsiyonunda ana mekanizma kimyasal adsorpsiyondur (Ho, 2006).

Biyokömürün NO₃ adsorbe etme kapasitesi genellikle biyokömürün fiziksel (yüksek yüzey alanı ve porozite) ve kimyasal (negatif ve pozitif yüklü fonksiyonel gruplar) özelliklerine atfedilmektedir (Fidel vd., 2018). Esas olarak, elektrostatik etkileşim ve iyonik değişim nitrat adsorpsiyon mekanizmasını oluşturmaktadır (Chintala vd., 2013). Adsorpsiyon

mekanizmalarından hangisinin baskın olduğu yada ne zaman gerçekleşeceği konusunda fikir birliği bulunmamaktadır (Fidel vd., 2018). Biyokömür ilavesi ile beraber artan oksidasyon sonucu fonksiyonel gruplar, pozitif yüklü mineraller için köprü bağları kurarak, NO₃ adsorpsiyonunu sağlamaktadır (Haider vd., 2016). Piroliz sıcaklığı ve biyokömür kaynağı NO₃ adsorpsiyonunda oldukça önemli yer tutmaktadır. Piroliz sıcaklığında meydana gelen artış ile beraber NO₃ adsorpsiyonu artmaktadır (Yang vd., 2017)

Çizelge 4.11. Biyokömürlere ait NO₃ adsorpsiyon parametreleri

Piroliz Sıcaklığı	Langmuir			Freundlich		
	S _{max}	K _L	R ²	n	K _F	R ²
250°C	2.441 B	0.026 C	0.643	1.238 C	19.200 A	0.845
450°C	2.398 C	0.050 A	0.881	1.715 A	6.286 B	0.825
650°C	3.727 A	0.042 B	0.783	1.535 B	5.354 C	0.775
	**	**	-	**	**	-

S_{max}: maksimum adsorpsiyon değeri

K_L: bağlanma enerjisi ile ilgili katsayı

R²: regresyon katsayısı

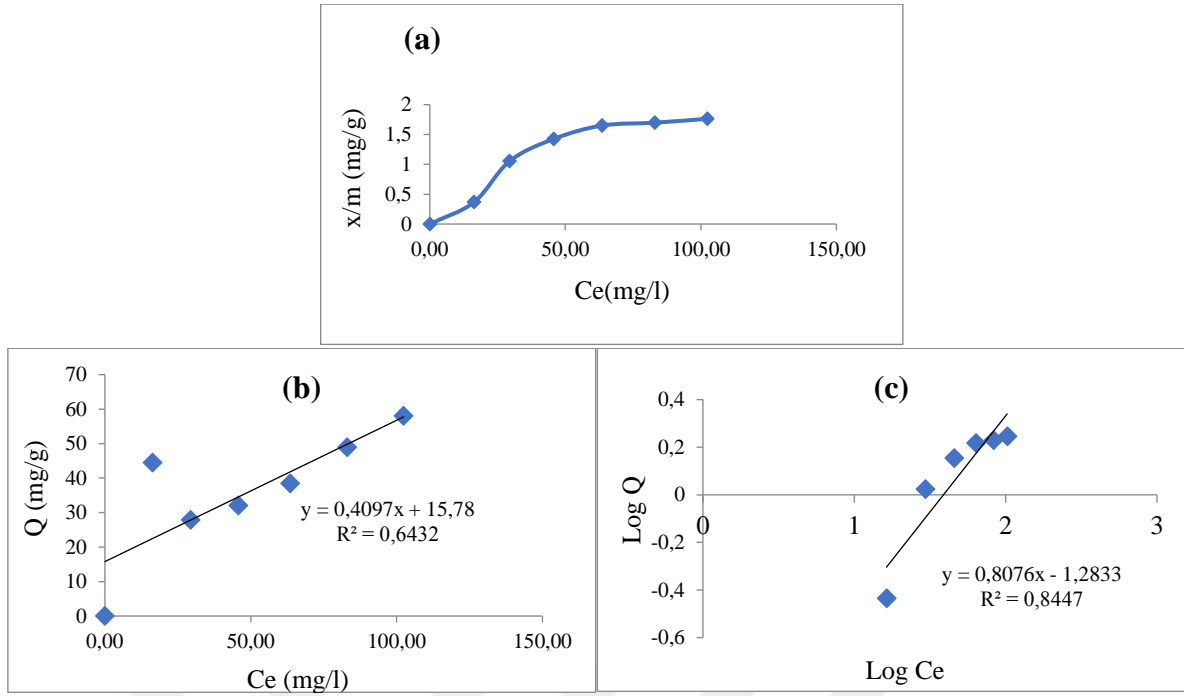
*P<0.05, **P<0.01 ö.d.:önemli değil

n: adsorplanma gücü

K_F: bağlanma enerjisi

4.2.1.1. Piroliz Sıcaklığı 250°C Olan Biyokömüre Ait NO₃ Adsorpsiyon İzotermi

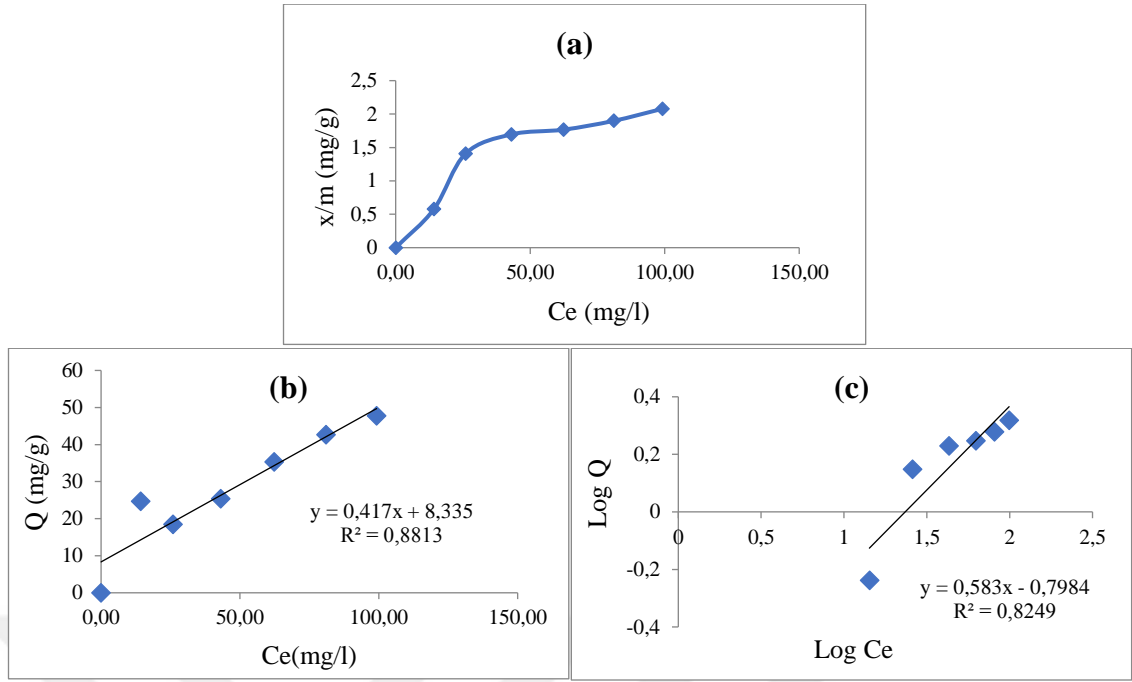
Piroliz sıcaklığı 250°C olan biyokömüre ait adsorpsiyon parametreleri incelendiğinde Langmuir izotermi için regresyon katsayısı R²=0.643, Freundlich izotermine göre ise regresyon katsayısı R²=0.845 olarak bulunmuştur. Elde edilen regresyon katsayıları değerlendirildiğinde piroliz sıcaklığı 250°C olan biyokömürün için NO₃ adsorpsiyonu Freundlich izoterminde daha iyi sonuç vermektedir. Freundlich izoterm eğrisi incelendiğinde adsorpsiyon yoğunluğu n=1.238 ve adsorpsiyon kapasitesi K_F=19.20 olarak belirlenmiştir. Langmuir izoterminin adsorpsiyon maksimum değeri S_{max}=2.441 mg/g ve bağlanma enerjisi K_L=0.026 olarak belirlenmiştir (Çizelge 4.11, Şekil 4.15).



Şekil 4.15. Proliz sıcaklığı 250°C olan biyokömürün NO₃ Adsorpsiyon maksimum eğrisi (a), Langmuir izotermi (b), Freundlich izotermi (c)

4.2.1.2. Piroliz Sıcaklığı 450°C Olan Biyokömüre Ait NO₃ Adsorpsiyon İzotermi

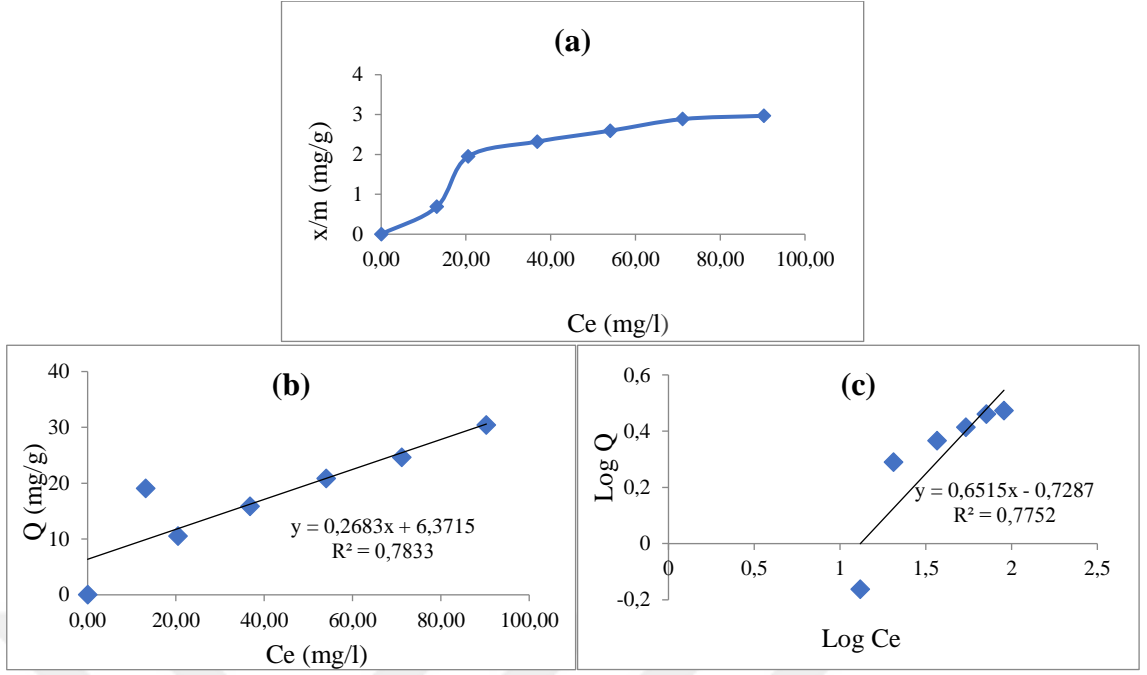
Piroliz sıcaklığı 450°C olan biyokömüre ait adsorpsiyon parametreleri incelendiğinde Langmuir izotermi için regresyon katsayısı $R^2=0.881$, Freundlich izotermine göre ise regresyon katsayısı $R^2=0.825$ olarak bulunmuştur. Elde edilen regresyon katsayıları değerlendirildiğinde piroliz sıcaklığı 450°C olan biyokömür için NO₃ adsorpsiyonu Langmuir izoterminde daha iyi sonuç vermektedir. Langmuir izoterm eğrisi incelendiğinde, adsorpsiyon maksimum değeri $S_{max}=2.398$ mg/g ve bağlanma enerjisi $K_L=0.050$ olarak belirlenmiştir. Freundlich adsorpsiyon izotermi incelendiğinde ise adsorpsiyon yoğunluğu $n=19.988$ ve adsorpsiyon kapasitesi $K_F=6.286$ olarak belirlenmiştir. (Çizelge 4.11, Şekil 4.16).



Şekil 4.16. Proliz sıcaklığı 450°C olan biyokömürün NO₃ Adsorpsiyon maksimum eğrisi (a), Langmuir izotermi (b), Freundlich izotermi (c)

4.2.1.3. Piroliz Sıcaklığı 650°C Olan Biyokömüre Ait NO₃ Adsorpsiyon İzotermi

Piroliz sıcaklığı 650°C olan biyokömüre ait adsorpsiyon parametreleri incelendiğinde Langmuir izotermi için regresyon katsayısı $R^2=0.783$, Freundlich izotermine göre ise regresyon katsayısı $R^2=0.775$ olarak bulunmuştur. Elde edilen regresyon katsayıları değerlendirildiğinde piroliz sıcaklığı 650°C olan biyokömür için NO₃ adsorpsiyonu Langmuir izoterminde daha iyi sonuç vermektedir. Langmuir izoterm eğrisi incelendiğinde, adsorpsiyon maksimum değeri $S_{max}=3.727$ mg/g ve bağlanma enerjisi $K_L=0.042$ olarak belirlenmiştir. Freundlich adsorpsiyon izotermi incelendiğinde ise adsorpsiyon yoğunluğu $n=1.535$ ve adsorpsiyon kapasitesi $K_F=5.354$ olarak belirlenmiştir. (Çizelge 4.11, Şekil 4.17).



Şekil 4.17. Proliz sıcaklığı 650°C olan biyokömürün NO₃ Adsorpsiyon maksimum eğrisi (a), Langmuir izotermi (b), Freundlich izotermi (c)

4.2.2. Amonyum (NH₄) Adsorpsiyon İzotermi

Biyokömür; elde edildiği hammaddelere, kullanılan piroliz teknolojilerine ve piroliz koşullarına bağlı olarak farklı fizikokimyasal özelliklere sahiptir. Bu özellikler, biyokömürün kirleticilerin uzaklaştırılması için etkili bir materyal olmasını mümkün kılmaktadır (Tan ve vd., 2015).

Piroliz sıcaklığının NH₄ adsorpsiyonu üzerindeki etkisini incelemek için, Langmuir ve Freundlich izotermine ait parametreler Varyans analizine tabi tutulmuş ve istatistiki olarak önemli gruplar LSD_{0,01} testi uygulanarak saptanmıştır.

Varyans analiz sonuçlarına göre, piroliz sıcaklığının S_{max}, KL, KF, n üzerine etkisi istatistiki olarak P<0.01 seviyesinde önemli bulunmuştur.

Çalışmada kullanılan biyokömürlere ait NH₄ adsorpsiyon parametreleri değerlendirildiğinde, piroliz sıcaklığının S_{max} üzerinde istatistiki olarak anlamlı fark yarattığı tespit edilmiştir. Maksimum adsorpsiyon (5.995 mg/g) gösteren biyokömür 450°C piroliz edilen, minimum adsorpsiyon (3.052 mg/g) gösteren materyal ise 250°C'de piroliz edilen biyokömürdür (Çizelge 4.12). Bu sonuçlar ışığında, NH₄ giderimi amacıyla biyokömür kullanımında 450°C'de piroliz edilen biyokömür kullanımının daha etkili sonuçlar doğuracağı düşünülmektedir. Fidel vd. (2018), piroliz sıcaklığındaki artışa bağlı olarak NH₄

adsorpsiyonunun azaldığını bildirmişlerdir. 450°C’de piroliz edilen biyokömürün adsorpsiyon kapasitesinin 650°C’de piroliz edilen biyokömürden yüksek olması buna atfedilebilir. Bu durumda 250°C’de piroliz edilen biyokömürün adsorpsiyon kapasitesinin daha yüksek olması beklenmektedir ancak, elde edilen bu materyalin O/C oranı >0.6 olduğu için biyokömür sınıfına girmemektedir (Spokas, 2010).

Çizelge 4.12. Farklı piroliz sıcaklıklarında üretilen biyokömlere ait NH₄ adsorpsiyon parametreleri

Model	Langmuir			Freundlich		
	S _{max}	K _L	R ²	n	K _F	R ²
250°C	3.052 C	0.046 C	0.879	1.591 C	6.005 A	0.926
450°C	5.995 A	0.069 B	0.908	1.706 B	2.067 B	0.952
650°C	4.792 B	0.112 A	0.969	2.531 A	1.185 C	0.991
	**	**	-	**	**	-

S_{max}: maksimum adsorpsiyon değeri
K_L: bağlanma enerjisi ile ilgili katsayı
R²: regresyon katsayısı
*P<0.05, **P<0.01 ö.d.:önemli değil

n: adsorplanma gücü
0,025K_F: bağlanma enerjisi

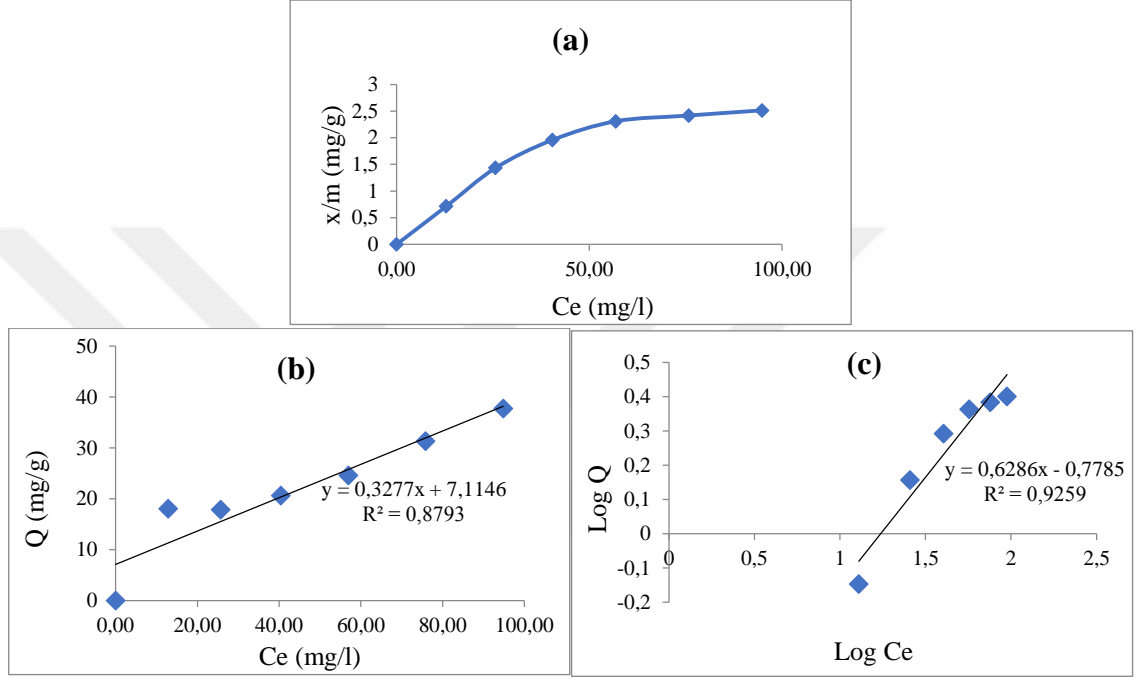
Spesifik yüzey analizi (BET) sonuçlarına 450°C’de piroliz edilen biyokömür 650°C’de piroliz edilen biyokömüre göre daha düşük yüzey alanına sahiptir. Buna rağmen daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Bu da BET yüzey alanının amonyum adsorpsiyonunda ana faktör olmadığı anlamına gelmektedir. Daha önce yapılan çalışmalar incelendiğinde, adsorpsiyon kapasitesinin spesifik yüzey alanı dışında biyokömürün mineral kül içeriği, gözenek yapısı ve karbon içeriğinden etkilendiği bildirilmiştir (Yu vd., 2016). Ayrıca, biyokömürün yüzeyindeki fonksiyonel grupların da adsorpsiyonda önemli rol oynadığı bildirilmiştir (Wang vd., 2021).

NH₄⁺-N adsorpsiyonu öncelikle kimyasal adsorpsiyon tarafından kontrol edilmektedir (Yu vd., 2018). Bununla birlikte, adsorpsiyon hızı, biyokömürün gözenekliliği ile kontrol edilmektedir. Parçacık içi difüzyon modeli için, eğrilerin orijinden geçmemesi, adsorpsiyon oranını etkileyen tek faktörün partikül içi difüzyon olmadığını göstermektedir. Bu da sıvı membran difüzyonu gibi başka adsorpsiyon süreçlerinin var olabileceğini göstermektedir (Xiong vd., 2017).

4.2.2.1. Piroliz Sıcaklığı 250°C Olan Biyokömüre Ait NH₄ Adsorpsiyon İzotermi

Piroliz sıcaklığı 250°C olan biyokömüre ait adsorpsiyon parametreleri incelendiğinde Langmuir izotermi için regresyon katsayısı R²=0.879, Freundlich izotermine göre ise regresyon

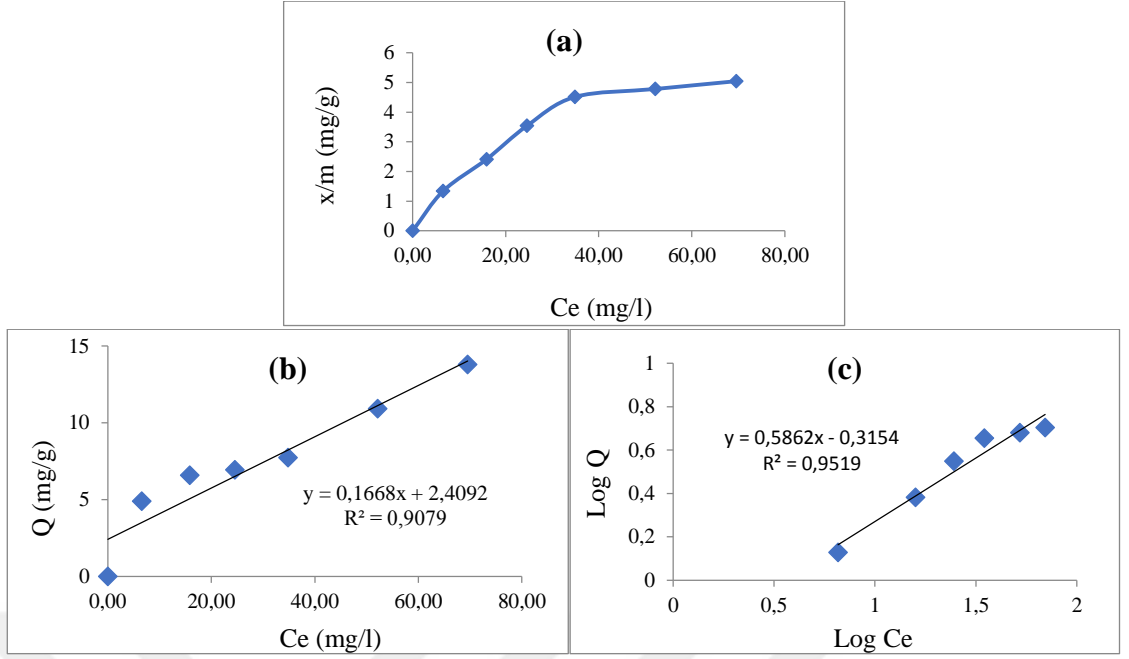
katsayısı $R^2=0.926$ olarak bulunmuştur. Elde edilen regresyon katsayıları değerlendirildiğinde piroliz sıcaklığı 250°C olan biyokömür NH_4 adsorpsiyonu Freundlich izotermine daha iyi sonuç vermektedir. Langmuir izoterm eğrisi incelendiğinde, adsorpsiyon maksimum değeri $S_{\text{max}}=3.052$ mg/g ve bağlanma enerjisi $K_L=0.046$ olarak belirlenmiştir. Freundlich adsorpsiyon izotermi incelendiğinde ise adsorpsiyon yoğunluğu $n=1.591$ ve adsorpsiyon kapasitesi $K_F=6.005$ olarak belirlenmiştir (Çizelge 4.12, Şekil 4.18).



Şekil 4.18. Proliz sıcaklığı 250°C olan biyokömürün NH_4 Adsorpsiyon maksimum eğrisi (a), Langmuir izotermi (b), Freundlich izotermi (c)

4.2.2.2. Piroliz Sıcaklığı 450°C Olan Biyokömüre Ait NH_4 Adsorpsiyon İzotermi

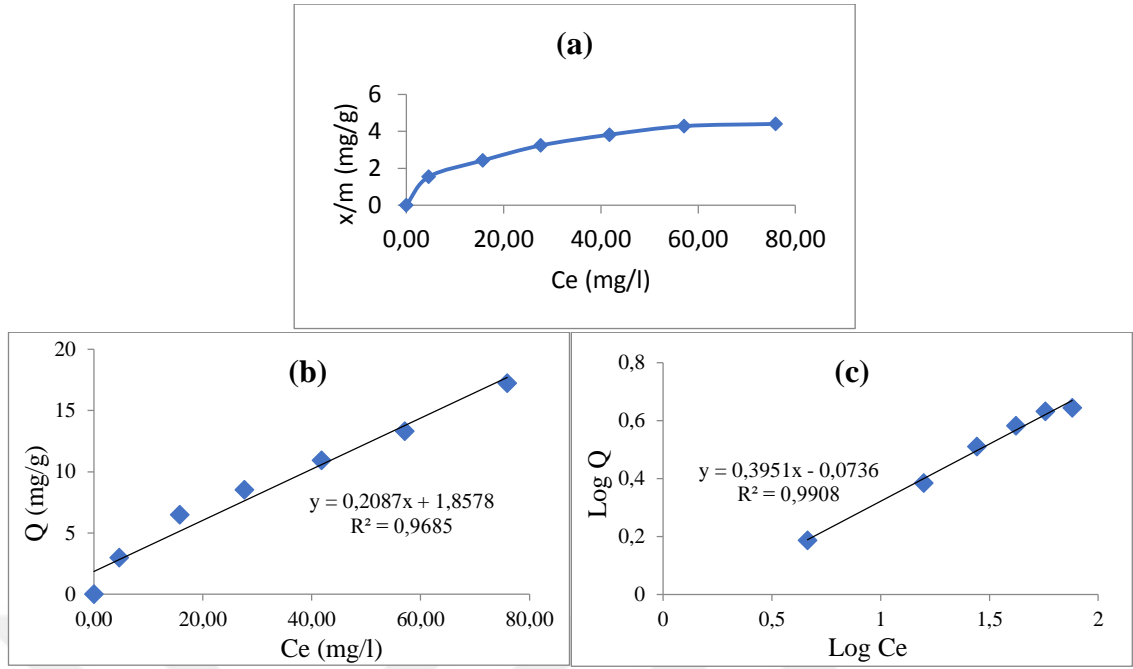
Piroliz sıcaklığı 450°C olan biyokömüre ait adsorpsiyon parametreleri incelendiğinde Langmuir izotermi için regresyon katsayısı $R^2=0.908$, Freundlich izotermine göre ise regresyon katsayısı $R^2=0.952$ olarak bulunmuştur. Elde edilen regresyon katsayıları değerlendirildiğinde piroliz sıcaklığı 450°C olan biyokömür için NH_4 adsorpsiyonu Freundlich izotermine daha iyi sonuç vermektedir. Langmuir izoterm eğrisi incelendiğinde, adsorpsiyon maksimum değeri $S_{\text{max}}=5.995$ mg/g ve bağlanma enerjisi $K_L=0.069$ olarak belirlenmiştir. Freundlich adsorpsiyon izotermi incelendiğinde ise adsorpsiyon yoğunluğu $n=1.706$ ve adsorpsiyon kapasitesi $K_F=2.067$ olarak belirlenmiştir. (Çizelge 4.12, Şekil 4.19).



Şekil 4.19. Proliz sıcaklığı 450°C olan biyokömürün NH₄ Adsorpsiyon maksimum eğrisi (a), Langmuir izotermi (b), Freundlich izotermi (c)

4.2.2.3. Piroliz Sıcaklığı 650°C Olan Biyokömüre Ait NH₄ Adsorpsiyon İzotermi

Piroliz sıcaklığı 650°C olan biyokömüre ait adsorpsiyon parametreleri incelendiğinde Langmuir izotermi için regresyon katsayısı $R^2=0.969$, Freundlich izotermine göre ise regresyon katsayısı $R^2=0.991$ olarak bulunmuştur. Elde edilen regresyon katsayıları değerlendirildiğinde piroliz sıcaklığı 650°C olan biyokömür için NH₄ adsorpsiyonu Freundlich izotermine daha iyi sonuç vermektedir. Langmuir izoterm eğrisi incelendiğinde, adsorpsiyon maksimum değeri $S_{max}=4.792$ mg/g ve bağlanma enerjisi $K_L=0.112$ olarak belirlenmiştir. Freundlich adsorpsiyon izotermi incelendiğinde ise adsorpsiyon yoğunluğu $n=2.531$ ve adsorpsiyon kapasitesi $K_F=1.185$ olarak belirlenmiştir. (Çizelge 4.12, Şekil 4.20).



Şekil 4.20. Proliz sıcaklığı 650°C olan biyokömürün NH₄ Adsorpsiyon maksimum eğrisi (a), Langmuir izotermi (b), Freundlich izotermi (c)

4.2.3. Fosfor (P) Adsorpsiyon İzotermi

Piroliz sıcaklığının P adsorpsiyonu üzerindeki etkisini incelemek için, Langmuir ve Freundlich izotermine ait parametreler Varyans analizine tabi tutulmuş ve istatistiki olarak önemli gruplar LSD_{0,01} testi uygulanarak saptanmıştır.

Varyans analiz sonuçlarına göre, piroliz sıcaklığının S_{max}, K_F ve n parametreleri üzerine istatistiki olarak P<0.01 seviyesinde, K_L üzerine etkisi ise istatistiki olarak P<0.05 seviyesinde önemli bulunmuştur.

Çalışmada kullanılan biyokömlere ait P adsorpsiyon parametreleri değerlendirildiğinde maksimum adsorpsiyon (12.225 mg/g) 650°C piroliz edilen biyokömürde Langmuir modeli tarafından hesaplanmıştır. Adsorpsiyon kapasitesi en düşük (2.251 mg/g) materyal ise 250°C’de piroliz edilen biyokömüre aittir (Çizelge 4.13). Bu sonuçlar ışığında, P giderimi amacıyla biyokömür kullanımında 650°C’de piroliz edilen biyokömür kullanımının daha etkili sonuçlar doğuracağı tespit edilmiştir.

Çizelge 4.13. Farklı piroliz sıcaklıklarında üretilen biyokömürlere ait P adsorpsiyon parametreleri

Model	Langmuir			Freundlich		
	S _{max}	K _L	R ²	n	K _F	R ²
250°C	2.251 C	0.031 B	0.984	2.390 B	4.925 A	0.855
450°C	7.686 B	0.041 A	0.990	2.568 A	1.169 C	0.972
650°C	12.225 A	0.031 B	0.974	2.005 C	1.283 B	0.950
	**	*	-	**	**	-

S_{max}: maksimum adsorpsiyon değeri

K_L: bağlanma enerjisi ile ilgili katsayı

R²: regresyon katsayısı

*P<0.05, **P<0.01 ö.d.:önemli değil

n: adsorplanma gücü

K_F: bağlanma enerjisi

Üç farklı piroliz sıcaklığı değeri içinde Langmuir izoterminin uygunluk göstermesi, fosfor adsorpsiyonunun tek tabakalı olduğunu göstermektedir (Li vd, 2017). Yani adsorbe edilen maddelerin doygunluğa ulaşmak için adsorbanın yüzeyinde eşit olarak dağıldığı anlamına gelmektedir. (Reguyal ve Sarmah, 2018). Çalışmamızda elde ettiğimiz sonuçlar daha önce yapılan çalışmalar ile uyum içerisindedir (Liv d., 2017).

Fosfor adsorpsiyonu öncelikle kimyasal adsorpsiyon tarafından kontrol edilmektedir (Yu vd., 2018). Bununla birlikte, adsorpsiyon hızı, biyokömürün gözenekliliği ile kontrol edilmektedir. Parçacık içi difüzyon modeli için, eğrilerin orijinden geçmemesi, adsorpsiyon oranını etkileyen tek faktörün partikül içi difüzyon olmadığını göstermektedir. Bu da sıvı membran difüzyonu gibi başka adsorpsiyon süreçlerinin var olabileceğini göstermektedir (Xiong vd., 2017).

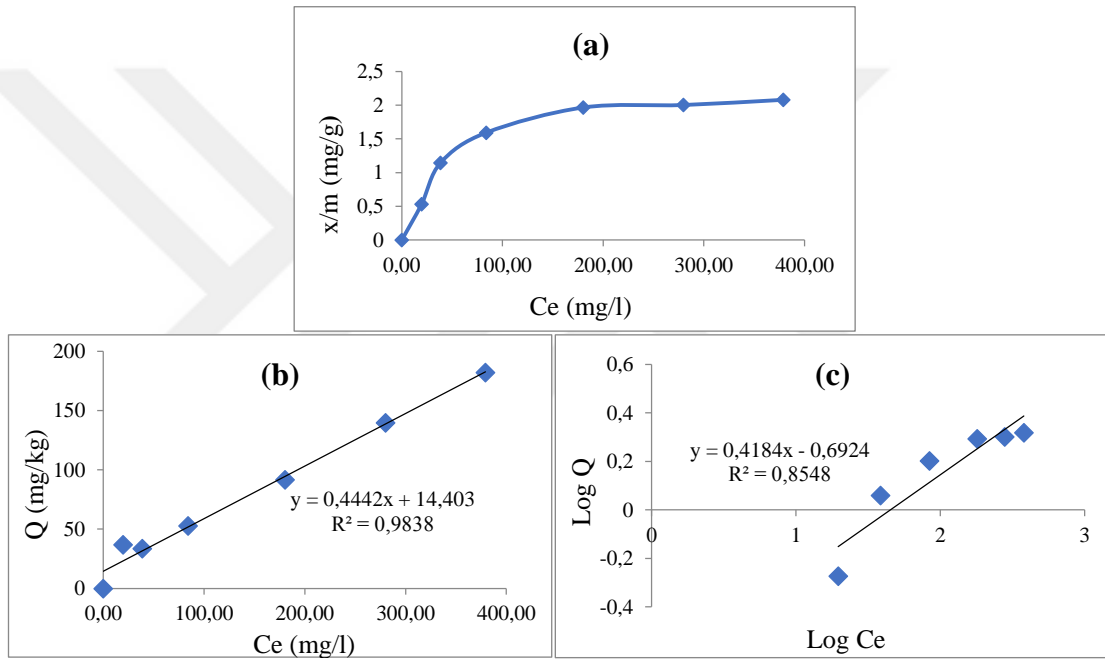
Chintala vd. (2014), P adsorpsiyonunun çözeltideki ilk P konsantrasyonundan önemli ölçüde etkilendiğini bildirmişlerdir. Novais vd. (2018), büyük miktarda fenolik ve karboksilik gruplar ve yüksek oranda fulvik-hümik asitler içerdiğinden dolayı biyokömürlerin önemli miktarlarda fosfat adsorbe edemediğini bildirmişlerdir. Öte yandan farklı piroliz sıcaklıklarının P adsorpsiyonunu nasıl etkilediği ile ilgili sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır.

Fosfor adsorpsiyon sürecinde biyokömürler, yüzey adsorpsiyon mekanizması ve diğer mikroskobik mekanizmalardan etkilenmektedirler. Yüzey adsorpsiyon mekanizması fosfor adsorpsiyonunda ana mekanizmadır. Çözeltideki fosfor konsantrasyonu, temas süresi, spesifik yüzey alanı, reaksiyonun gerçekleştiği sıcaklık ve pH adsorpsiyon mekanizmasını etkilemektedir. Fosfor adsorpsiyonu ile azot adsorpsiyonundan arasında farklar bulunmaktadır. Fosfor adsorpsiyonu biyokömürün Ca, Mg, Fe, Al içeriğinden ve yüzeyinde bulunan diğer

maddelerden etkilenmektedir. Bunun nedeni Biyokömür yüzeyindeki katyonların fosfat ile birleşerek çözünemez forma geçmesi ve çökmesidir (Dai vd., 2020).

4.2.3.1. Piroliz Sıcaklığı 250°C Olan Biyokömüre Ait P Adsorpsiyon İzotermi

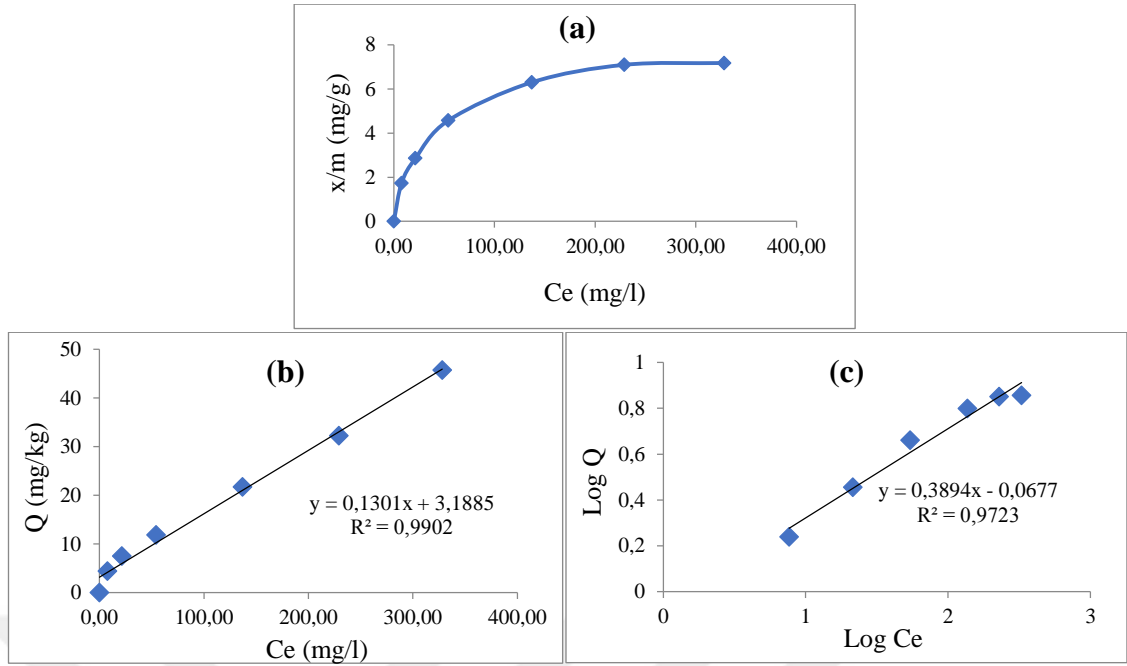
Piroliz sıcaklığı 250°C olan biyokömüre ait adsorpsiyon parametreleri incelendiğinde Langmuir izotermi için regresyon katsayısı $R^2=0.984$, Freundlich izotermine göre ise regresyon katsayısı $R^2=0.855$ olarak bulunmuştur. Langmuir izoterm eğrisi incelendiğinde, adsorpsiyon maksimum değeri $S_{max}=2.251$ mg/g ve bağlanma enerjisi $K_L=0.031$ olarak belirlenmiştir. Freundlich adsorpsiyon izotermi incelendiğinde ise adsorpsiyon yoğunluğu $n=2.390$ ve adsorpsiyon kapasitesi $K_F=4.925$ olarak belirlenmiştir. (Çizelge 4.13, Şekil 4.21).



Şekil 4.21. Proliz sıcaklığı 250°C olan biyokömürün P Adsorpsiyon maksimum eğrisi (a), Langmuir izotermi (b), Freundlich izotermi (c)

4.2.3.2. Piroliz Sıcaklığı 450°C Olan Biyokömüre Ait P Adsorpsiyon İzotermi

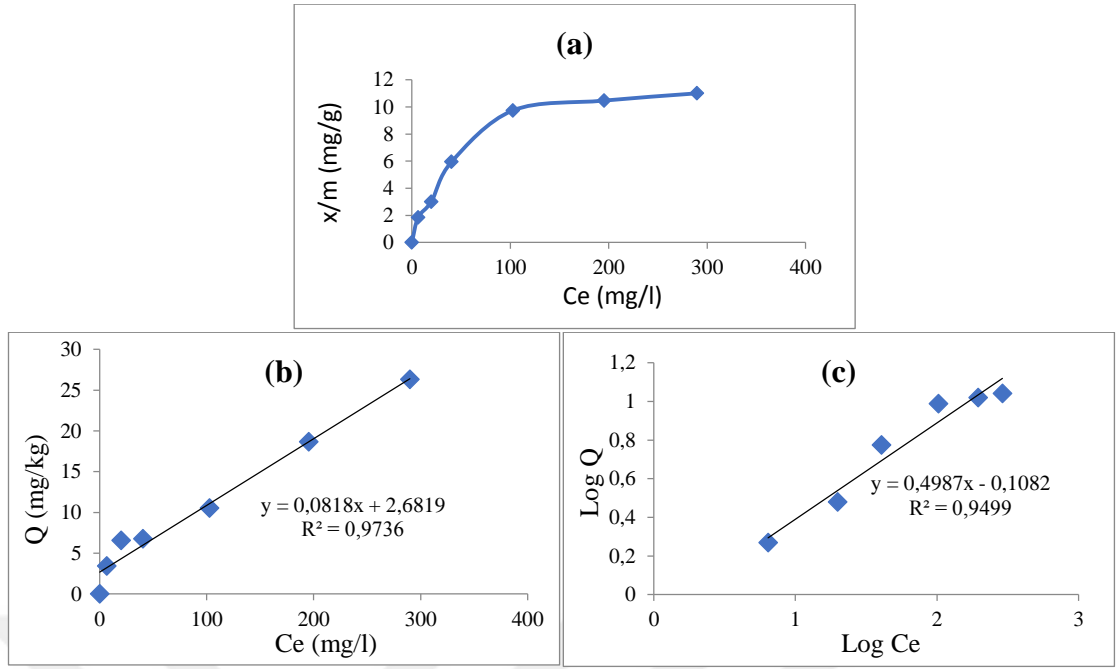
Piroliz sıcaklığı 450°C olan biyokömüre ait adsorpsiyon parametreleri incelendiğinde Langmuir izotermi için regresyon katsayısı $R^2=0.990$, Freundlich izotermine göre ise regresyon katsayısı $R^2=0.972$ olarak bulunmuştur. Elde edilen regresyon katsayıları değerlendirildiğinde piroliz sıcaklığı 650°C olan biyokömür için P adsorpsiyonu Langmuir izoterminde daha iyi sonuç vermektedir. Langmuir izoterm eğrisi incelendiğinde, adsorpsiyon maksimum değeri $S_{max}=7.686$ mg/g ve bağlanma enerjisi $K_L=0.041$ olarak belirlenmiştir. Freundlich adsorpsiyon izotermi incelendiğinde ise adsorpsiyon yoğunluğu $n=2.568$ ve adsorpsiyon kapasitesi $K_F=1.169$ olarak belirlenmiştir. (Çizelge 4.13, Şekil 4.22).



Şekil 4.22. Proliz sıcaklığı 450°C olan biyokömürün P Adsorpsiyon maksimum eğrisi (a), Langmuir izotermi (b), Freundlich izotermi (c)

4.2.3.3. Piroliz Sıcaklığı 650°C Olan Biyokömüre Ait P Adsorpsiyon İzotermi

Piroliz sıcaklığı 650°C olan biyokömüre ait adsorpsiyon parametreleri incelendiğinde Langmuir izotermi için regresyon katsayısı $R^2=0.974$, Freundlich izotermine göre ise regresyon katsayısı $R^2=0.950$ olarak bulunmuştur. Elde edilen regresyon katsayıları değerlendirildiğinde piroliz sıcaklığı 650°C olan biyokömür için P adsorpsiyonu Langmuir izoterminde daha iyi sonuç vermektedir. Langmuir izoterm eğrisi incelendiğinde, adsorpsiyon maksimum değeri $S_{max}=12.25$ mg/g ve bağlanma enerjisi $K_L=0.031$ olarak belirlenmiştir. Freundlich adsorpsiyon izotermi incelendiğinde ise adsorpsiyon yoğunluğu $n=2.005$ ve adsorpsiyon kapasitesi $K_F=1.283$ olarak belirlenmiştir. (Çizelge 4.13, Şekil 4.23).



Şekil 4.23. Proliz sıcaklığı 650°C olan biyokömürün P Adsorpsiyon maksimum eğrisi (a), Langmuir izotermi (b), Freundlich izotermi (c)

4.2.3. Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) Adsorpsiyon İzotermi

İnorganik ve organik kirleticiler, su kütlelerinde büyük problemler oluşturmaktadır. Böyle problemlerin üstesinden gelmek için biyokömür, aktif karbon, zeolit ve kireç taşı gibi düşük maliyetli kompozit adsorban materyallerden yararlanılmaktadır (Halim vd., 2012).

Piroliz sıcaklığının KOİ adsorpsiyonu üzerindeki etkisini incelemek için, Langmuir ve Freundlich izotermine ait parametreler Varyans analizine tabi tutulmuş ve istatistiki olarak önemli gruplar $LSD_{0,01}$ testi uygulanarak saptanmıştır.

Varyans analiz sonuçlarına göre, piroliz sıcaklığının S_{max} , K_L , K_F ve n üzerine etkisinin istatistiki olarak $P < 0.01$ seviyesinde önemli bulunmuştur. Biyokömürlere ait kimyasal oksijen ihtiyacı adsorpsiyon parametreleri değerlendirildiğinde maksimum adsorpsiyon (66.670 mg/g) 650°C piroliz edilen biyokömürde Langmuir izotermine bulunmuştur. Adsorpsiyon kapasitesi en düşük (43.290 mg/g) materyal ise 450°C'de piroliz edilen biyokömüre aittir (Çizelge 4.14). Bu sonuçlar ışığında, KOİ giderimi amacıyla biyokömür kullanımında 650°C'de piroliz edilen biyokömür kullanımının daha etkili sonuçlar doğuracağı tespit edilmiştir.

Çizelge 4.14 Farklı piroliz sıcaklıklarında üretilen biyokömürlere ait KOİ adsorpsiyon parametreleri

Model	Langmuir			Freundlich		
	S _{max}	K _L	R ²	n	K _F	R ²
250°C	62.112 B	0.001 C	0.198	1.016 C	14.534 A	0.998
450°C	43.290 C	0.008 A	0.856	1.432 A	1.660 C	0.974
650°C	66.670 A	0.005 B	0.547	1.219 B	2.365 B	0.995
	**	**	-	**	**	-

S_{max}: maksimum adsorpsiyon değeri

K_L: bağlanma enerjisi ile ilgili katsayı

R²: regresyon katsayısı

*P<0.05, **P<0.01 ö.d.:önemli değil

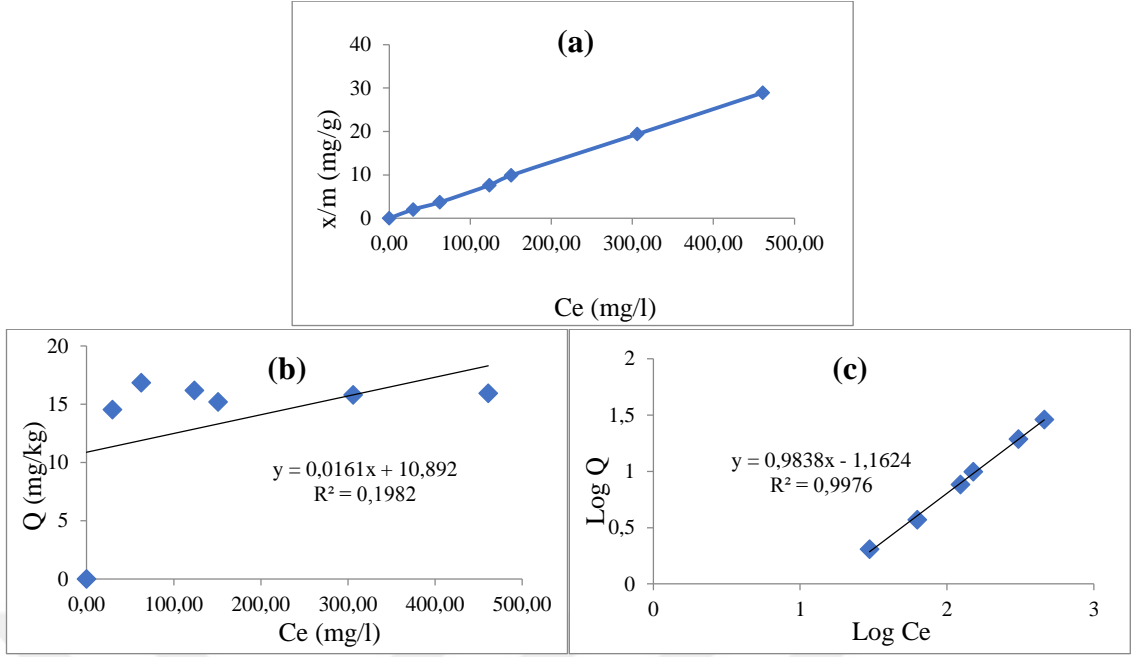
n: adsorplanma gücü

K_F: bağlanma enerjisi

Adsorpsiyon parametreleri incelendiğinde 3 farklı piroliz değeri için Freundlich adsorpsiyon izoterminin regresyon katsayısı daha yüksek çıkmıştır. Bu da Freundlich izoterminin KOİ adsorpsiyonunu açıklamak için daha uygun olduğunu göstermektedir. Halim vd. (2012) yaptıkları çalışmada kullandıkları karbon içeriği yüksek malzeme ile KOİ adsorpsiyonunun hem Langmuir hem de Freundlich izotermi tarafından uygun olduğunu belirtmişlerdir. Bununla birlikte, Langmuir izotermi, regresyon katsayısı açısından kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) için daha uygun olduğu belirtilmektedir. Langmuir modeline göre KOİ'nın adsorpsiyon kapasitesi değeri 22.99 mg/g bulunmuştur. Wang vd. (2021), yaptıkları çalışmada hayvan gübresinden elde edilen biyogaz atığı biyokömürünü KOİ gideriminde kullanmışlardır. KOİ adsorpsiyonun çözeltinin başlangıç konsantrasyonu ile beraber arttığını ve Langmuir izotermi ile daha yüksek uygunluk gösterdiğini bildirmişlerdir.

4.2.3.1. Piroliz Sıcaklığı 250°C Olan Biyokömüre Ait KOİ Adsorpsiyon İzotermi

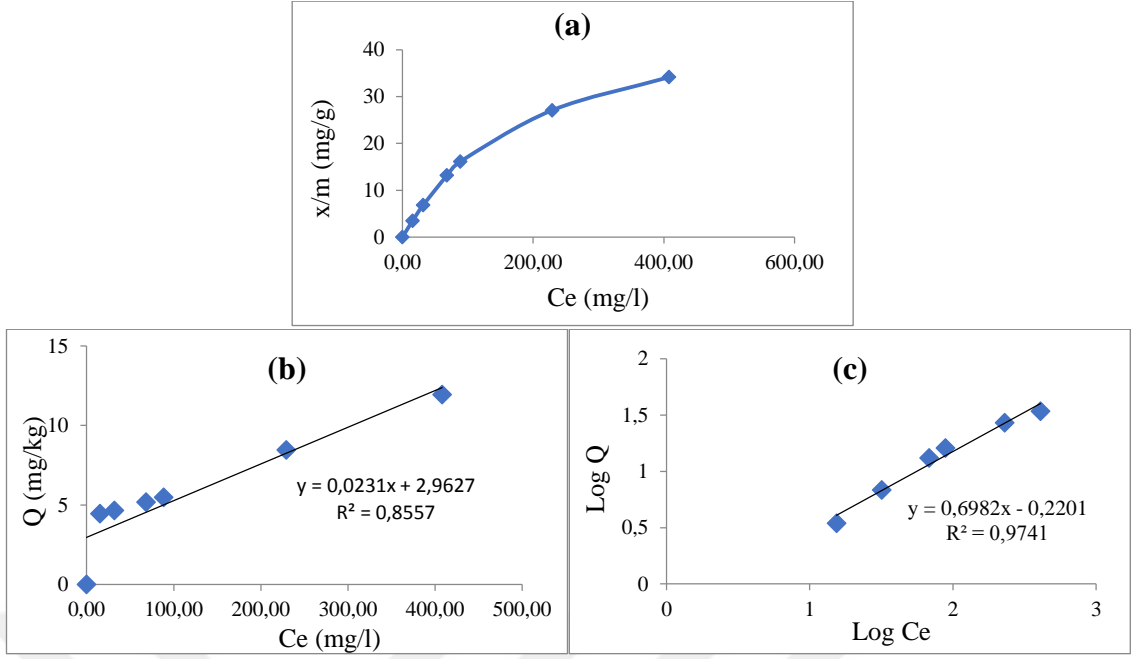
Piroliz sıcaklığı 250°C olan biyokömüre ait adsorpsiyon parametreleri incelendiğinde Langmuir izotermi için regresyon katsayısı R²=0.198, Freundlich izotermine göre ise regresyon katsayısı R²=0.998 olarak bulunmuştur. Elde edilen regresyon katsayıları değerlendirildiğinde piroliz sıcaklığı 250°C olan biyokömür için KOİ adsorpsiyonu Freundlich izotermiinde daha iyi sonuç vermektedir. Bu da bize heterojen bir yüzey üzerinde adsorpsiyonun gerçekleştiğini göstermektedir. Langmuir izoterm eğrisi incelendiğinde, adsorpsiyon maksimum değeri S_{max}=62.112 mg/g ve bağlanma enerjisi K_L=0.001 olarak belirlenmiştir. Freundlich adsorpsiyon izotermi incelendiğinde ise adsorpsiyon yoğunluğu n=1.016 ve adsorpsiyon kapasitesi K_F=14.534 olarak belirlenmiştir (Çizelge 4.14, Şekil 4.24).



Şekil 4.24. Proliz sıcaklığı 250°C olan biyokömürün KOİ Adsorpsiyon maksimum eğrisi (a), Langmuir izotermi (b), Freundlich izotermi (c)

4.2.4.2. Piroliz Sıcaklığı 450°C Olan Biyokömüre Ait KOİ Adsorpsiyon İzotermi

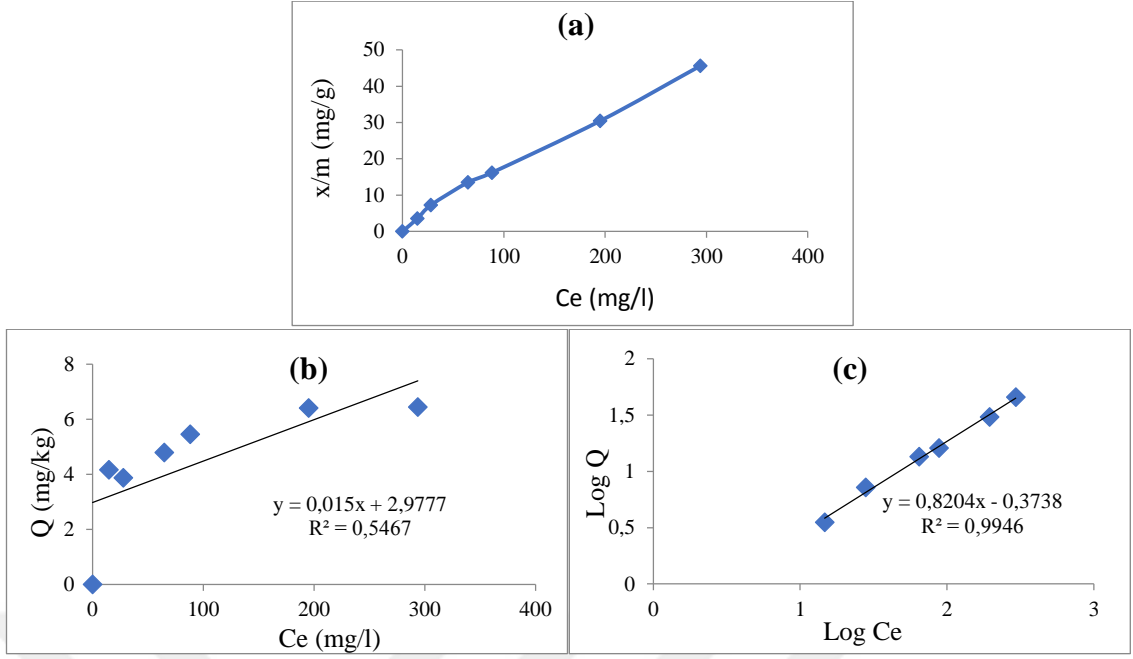
Piroliz sıcaklığı 450°C olan biyokömüre ait adsorpsiyon parametreleri incelendiğinde Langmuir izotermi için regresyon katsayısı $R^2=0.856$, Freundlich izotermine göre ise regresyon katsayısı $R^2=0.974$ olarak bulunmuştur. Elde edilen regresyon katsayıları değerlendirildiğinde piroliz sıcaklığı 450°C olan biyokömür için KOİ adsorpsiyonu Freundlich izotermine daha iyi sonuç vermektedir. Bu da adsorpsiyonun heterojen bir yüzey üzerinde gerçekleştiğini göstermektedir. Langmuir izoterm eğrisi incelendiğinde, adsorpsiyon maksimum değeri $S_{max}=43.290$ mg/g ve bağlanma enerjisi $K_L= 0.008$ olarak belirlenmiştir. Freundlich adsorpsiyon izotermi incelendiğinde ise adsorpsiyon yoğunluğu $n=1.432$ ve adsorpsiyon kapasitesi $K_F=1.660$ olarak belirlenmiştir (Çizelge 4.14, Şekil 4.25).



Şekil 4.25. Proliz sıcaklığı 145°C olan biyokömürün KOİ Adsorpsiyon maksimum eğrisi (a), Langmuir izotermi (b), Freundlich izotermi (c)

4.2.4.3. Piroiliz Sıcaklığı 650°C Olan Biyokömüre Ait KOİ Adsorpsiyon İzotermi

Piroiliz sıcaklığı 650°C olan biyokömüre ait adsorpsiyon parametreleri incelendiğinde Langmuir izotermi için regresyon katsayısı $R^2=0.547$, Freundlich izotermine göre ise regresyon katsayısı $R^2=0.995$ olarak bulunmuştur. Elde edilen regresyon katsayıları değerlendirildiğinde piroliz sıcaklığı 650°C olan biyokömür için KOİ adsorpsiyonu Freundlich izotermine daha iyi sonuç vermektedir. Bu da adsorpsiyonun heterojen bir yüzey üzerinde gerçekleştiğini göstermektedir. Langmuir izoterm eğrisi incelendiğinde, adsorpsiyon maksimum değeri $S_{max}=66.670$ mg/g ve bağlanma enerjisi $K_L=0.005$ olarak belirlenmiştir. Freundlich adsorpsiyon izotermi incelendiğinde ise adsorpsiyon yoğunluğu $n=1.219$ ve adsorpsiyon kapasitesi $K_F=2.365$ olarak belirlenmiştir (Çizelge 4.14, Şekil 4.26).



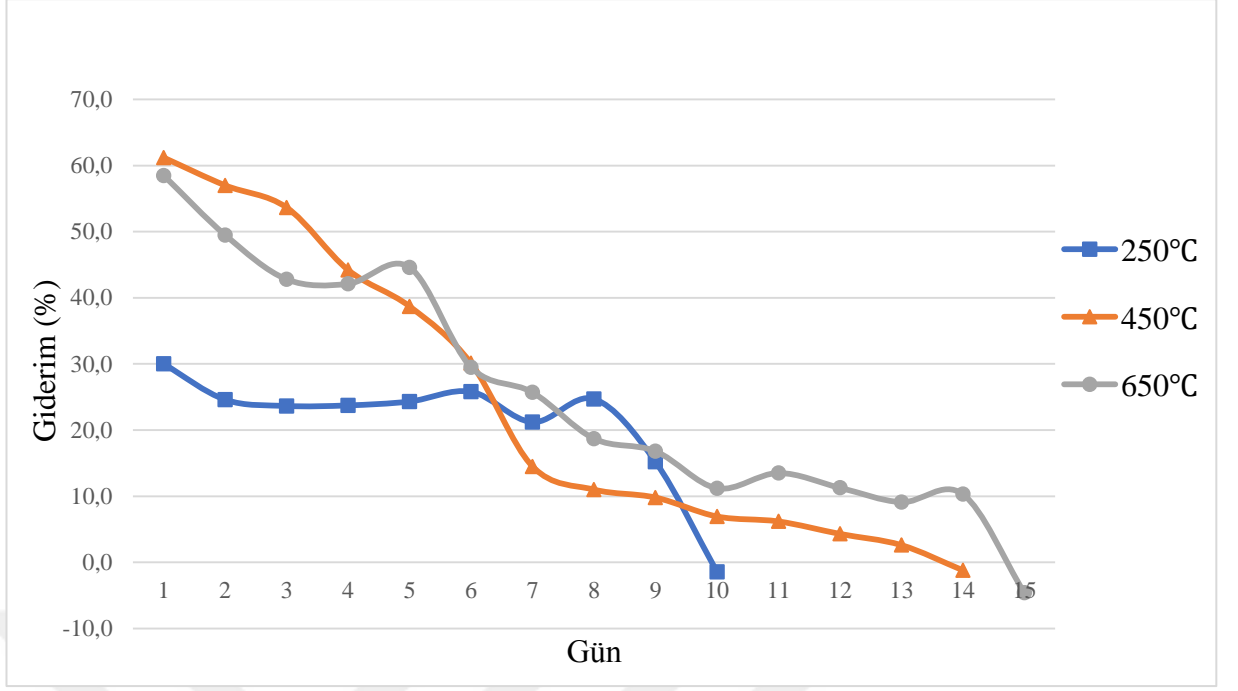
Şekil 4.26. Proliz sıcaklığı 650°C olan biyokömürün KOİ Adsorpsiyon maksimum eğrisi (a), Langmuir izotermi (b), Freundlich izotermi (c)

4.3. Biyokömür Materyallerinin Doymulması ve Yüzde Giderim Grafikleri

Yapılan çalışmada, biyogaz tesisi katı atıklarından farklı piroliz sıcaklıklarında elde edilen biyokömürler, biyogaz tesisi atıksuyu (gübre şerbeti) ile günlük olarak doymulmuştur. Bu sayede, bir yandan biyokömürlerin azot (N) ve fosforca (P) doymulması sağlanırken bir yandan da yüksek organik yükü nedeni ile arıtılmayan biyogaz tesisi çıkış suyunun kısmen arıtılması sağlanmıştır.

4.3.1. Nitrat (NO₃) Giderimi

Biyogaz tesisi atıksuyunun (gübre şerbeti) içeriğinde bulunan (giriş suyu olarak nitelendirilen) NO₃-N'u ile çıkış suyunda bulunan NO₃-N'u arasındaki farkın yüzde ile oranlanmasıyla bulunan NO₃-N'u giderim değerleri ait grafik Şekil 4.27'de verilmiştir.



Şekil 4.27. Biyokömürlere ait nitrat (NO₃) giderim grafiği

Piroliz sıcaklığı 250, 450, 650°C olan biyokömürlere ait ilk gün giderim değerleri sırasıyla %30, %61.2 ve %58.5 olarak tespit edilmiştir (Çizelge 4.15). Doyurma gün sayısı arttıkça adsorbe edilen nitrat yüzdesi azalmaktadır. Piroliz sıcaklığı 250°C olan biyokömür 9. günde, piroliz sıcaklığı 450°C biyokömür 13. günde, 650°C biyokömür ise 15. günde doyum noktasına ulaşmakta ve desorpsiyona geçmektedir. İlk günler 450°C’de üretilen biyokömüre ait giderim değerleri yüksek olmakla beraber toplam tutulan miktarlara bakıldığında 650°C’de üretilen biyokömür daha yüksek giderim sağlamaktadır. Yapılan çalışmada, 250, 450, 650°C’de piroliz edilen biyokömürlere ait spesifik yüzey alanı değerleri sırasıyla 1.77, 3.59, 5.72 m²/g olarak tespit edilmiştir (Çizelge 4.7). Giderim değerlerine bakıldığında 650°C’de piroliz edilen biyokömürün % giderimi 450 ve 250°C’de üretilen biyokömüre göre daha yüksektir. Adsorpsiyon deneyleri neticesinde 650°C’de piroliz edilen biyokömüre ait maksimum adsorpsiyon kapasitesi 3.727 mg.kg⁻¹ ile en yüksek değerdedir (Çizelge 4.11). Elde edilen sonuçlar bir önceki bölümde incelenen adsorpsiyon izotermi çalışmaları ile doğrulanmaktadır.

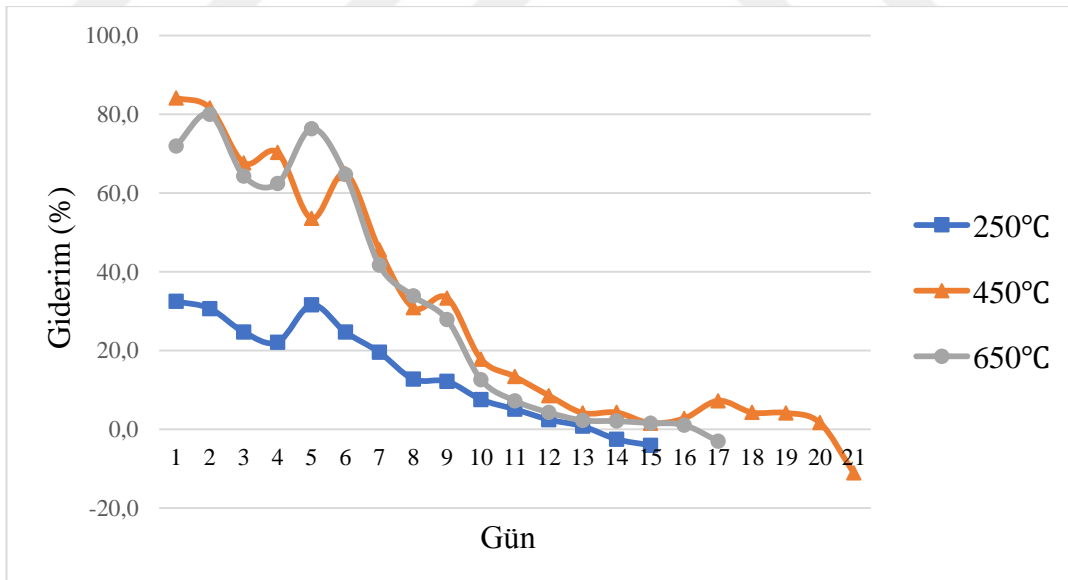
Çizelge 4.15. Biyokömürlere ait nitrat (NO₃) giderim değerleri (%)

Piroliz Sıcaklığı	Günlük Giderim (%)														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
250 °C	30,0	24,6	23,7	23,7	24,3	25,8	21,2	24,7	15,2	-1,4	-	-	-	-	-
450 °C	61,2	57,0	53,7	44,2	38,7	30,1	14,5	11,0	9,8	6,9	6,2	4,3	2,6	-1,2	-
650 °C	58,5	49,5	42,8	42,1	44,6	29,5	25,7	18,7	16,8	11,2	13,5	11,3	9,1	10,3	-4,6

4.3.2.Amonyum (NH₄) Giderimi

Biyogaz tesisi atıksuyunun (gübre şerbeti) içeriğinde bulunan (giriş suyu olarak nitelendirilen) NH₄-N'u ile çıkış suyunda bulunan NH₄-N'u arasındaki farkın yüzde ile oranlanmasıyla bulunan NH₄-N'u giderim değerleri ait grafik Şekil 4.28'de verilmiştir.

Piroliz sıcaklığı 250, 450, 650°C olan biyokömüre ait ilk gün giderim değerleri sırasıyla %33, 84, 72 olarak tespit edilmiştir (Çizelge 4.16). Yıkama gün sayısı arttıkça adsorbe edilen amonyum yüzdesi azalmaktadır. Piroliz sıcaklığı 250°C olan biyokömür 14. günde, piroliz sıcaklığı 450°C biyokömür 21. günde, 650°C biyokömür ise 17. günde doyum noktasına ulaşmakta ve sonrasında desorpsiyona geçmektedir. Piroliz sıcaklığı 450°C' de olan biyokömür daha yüksek giderim sağlamaktadır. Yapılan çalışmada, 250, 450, 650°C de piroliz edilen biyokömlere ait spesifik yüzey alanı değerleri sırasıyla 1.77, 3.59, 5.72 m²/g olarak tespit edilmiştir (Çizelge 4.7). Giderim değerlerine bakıldığında 450°C de piroliz edilen biyokömürün % giderimi 650 ve 250°C' de üretilen biyokömüre göre daha yüksektir. Adsorpsiyon deneyleri neticesinde 450°C de piroliz edilen biyokömüre ait maksimum adsorpsiyon kapasitesi 5.995 mg.kg⁻¹ ile en yüksek değerdedir. En düşük maksimum adsorpsiyon oranı ise 250°C de piroliz edilen biyokömürde tespit edilmiştir (Çizelge 4.12).



Şekil 4.28. Biyokömlere ait amonyum (NH₄) giderim grafiği

Yapılan çalışmada NH₄-N ve NO₃-N arasında farklı adsorpsiyon mekanizmalarının gerçekleştiği sonucuna varılmıştır. Biyokömürün yüzeyinde negatif iyonlar baskın olarak bulunur. Biyokömürün, sahip olduğu negatif yükler sayesinde daha fazla pozitif değerlikli molekülleri tutabilmektedir. Ayrıca iyon rekabeti (sırasıyla H⁺ ve OH⁻ ile) ve/veya yüzey

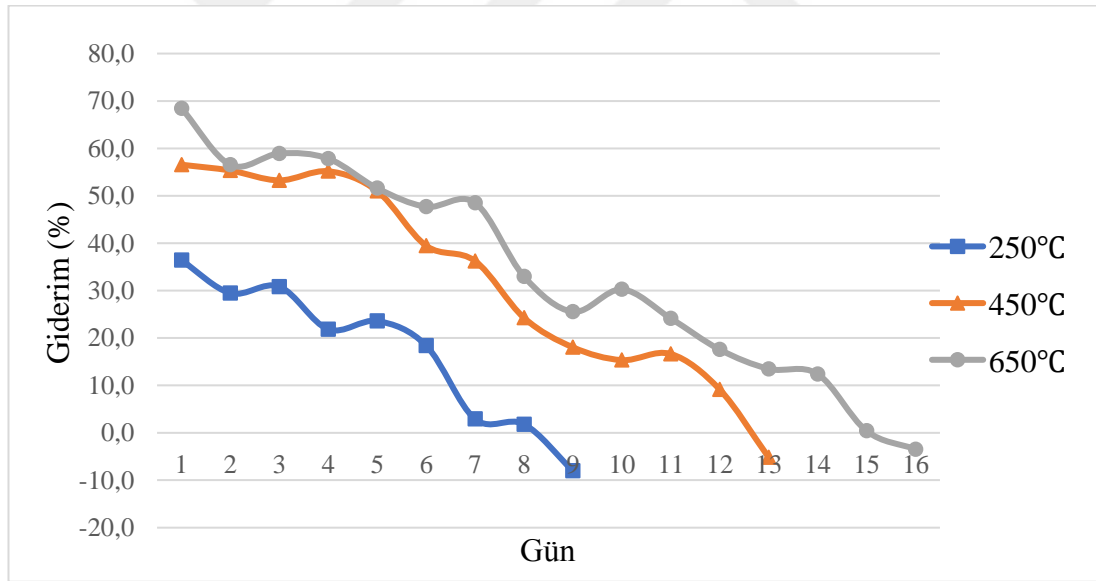
yükündeki değişiklikler ve rekabetçi elektrostatik iyon değişim mekanizmaları nedeniyle NO_3^- absorpsiyonunun daha az olduğu düşünülmektedir. NH_4^+ ve NO_3^- sorpsiyonu, biyokömür piroliz sıcaklığı ve pH'a göre zıt eğilimler sergilemektedir. Artan piroliz sıcaklığı ve azalan pH ile NH_4^+ sorpsiyonu azalırken NO_3^- sorpsiyonu artmaktadır (Fidel vd., 2018).

Çizelge 4.16. Biyokömlere ait amonyum (NH_4) giderim değerleri (%)

Piroliz Sıcaklığı	Günlük Giderim (%)																				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
250°C	32,5	30,7	24,7	22,2	31,6	24,7	19,6	12,8	12,2	7,6	5,1	2,5	0,8	-2,5	-4,0	-	-	-	-	-	-
450°C	84,1	81,6	67,7	70,3	53,6	64,9	45,6	30,9	33,4	17,8	13,4	8,6	4,2	4,3	1,6	2,8	7,3	4,3	4,2	1,7	-11
650°C	72,0	80,0	64,3	62,4	76,4	64,7	41,7	33,9	27,9	12,6	7,3	4,3	2,3	2,1	1,6	1,1	-3,0	-	-	-	-

4.3.4. Fosfor (P) Giderimi

Biyogaz tesisi atıksuyunun (gübre şerbeti) içeriğinde bulunan (giriş suyu olarak nitelendirilen) Toplam P ile çıkış suyunda bulunan Toplam P arasındaki farkın yüzde ile oranlanmasıyla bulunan Toplam P giderim değerleri ait grafik Şekil 4.29'da verilmiştir.



Şekil 4.29. Biyokömlere ait toplam fosfor (P) giderim grafiği

Piroliz sıcaklığı 250, 450, 650°C olan biyokömüre ait ilk gün giderim değerleri sırasıyla %36,4, 56,6, 68,5 olarak tespit edilmiştir (Çizelge 4.17). Yıkama gün sayısı arttıkça adsorbe edilen fosfor yüzdesi azalmaktadır. Piroliz sıcaklığı 250°C olan biyokömür 9. günde, piroliz sıcaklığı 450°C biyokömür 13. günde, 650°C biyokömür ise 16. günde doyum noktasına ulaşmaktadır. Piroliz sıcaklığı 650 °C' de olan biyokömür daha yüksek giderim sağlamaktadır. Çalışmada elde edilen adsorpsiyon izotermeleri incelendiğinde, fosfor için maksimum

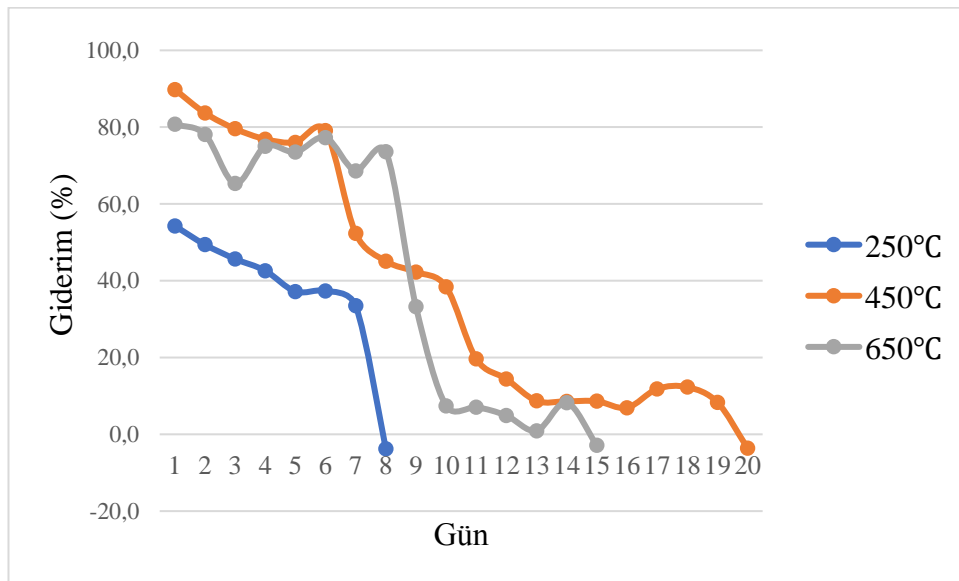
adsorpsiyon kapasitesini 650°C'de piroliz edilen biyokömür göstermektedir (12.23 mg/g). Piroliz sıcaklığı 250°C olan biyokömür en düşük P adsorpsiyon kapasitesine sahiptir (2.251 mg.g⁻¹) (Çizelge 4.13). Elde edilen sonuçlar belirlenen adsorpsiyon kapasiteleri ile uyum içerisindedir. Piroliz sıcaklığının biyokömürün fizyokimyasal özellikleri üzerindeki etkisinin hammaddeye göre değiştiği bilinmektedir. Bitki atıklarından elde edilen biyokömürler, sınırlı P adsorpsiyona sahiptir. Hatta bazı biyokömürlerin fosfor salınımı gerçekleştirdiği bilinmektedir. Bunun yanı sıra P adsorpsiyon kapasitesinin piroliz sıcaklığı ile arttırılabileceği bildirilmektedir (Zhou vd., 2019).

Çizelge 4.17. Biyokömürlere ait fosfor (P) giderim değerleri (%)

Piroliz Sıcaklığı	Günlük Giderim(%)															
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	
250°C	36,4	29,5	30,8	21,8	23,6	18,4	2,9	1,8	-8,0	-	-	-	-	-	-	
450°C	56,6	55,3	53,3	55,2	51,0	39,5	36,2	24,3	18,0	15,3	16,6	9,1	-5,2	-	-	
650°C	68,5	56,5	58,9	57,8	51,6	47,7	48,5	33,0	25,5	30,3	24,1	17,6	13,5	12,4	0,4	

4.3.5. Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) Giderimi

Biyogaz tesisi atıksuyunun (gübre şerbeti) içeriğinde bulunan (giriş suyu olarak nitelendirilen) Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) değeri ile çıkış suyunda bulunan Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) değeri arasındaki farkın yüzde ile oranlanmasıyla bulunan Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) giderim değerleri ait grafik Şekil 4.30'da verilmiştir.



Şekil 4.30. Biyokömürlere ait kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) giderim grafiği

Piroliz sıcaklığı 250, 450, 650°C olan biyokömüre ait ilk gün giderim değerleri sırasıyla %54.3, 89.8, 80.7 olarak tespit edilmiştir (Çizelge 4.18). Yıkama gün sayısı arttıkça adsorbe edilen KOİ konsantrasyonu azalmaktadır. Piroliz sıcaklığı 250°C olan biyokömür 8. günde, piroliz sıcaklığı 450°C biyokömür 19. günde, 650°C biyokömür ise 15. günde doyum noktasına ulaşmaktadır. Piroliz sıcaklığı 450°C’de olan biyokömür daha yüksek giderim sağlamaktadır. Daha önce yapılan adsorpsiyon çalışmaları değerlendirildiğinde, maksimum adsorpsiyon kapasitesi piroliz sıcaklığı 650°C olan biyokömürde tespit edilmiştir (%66.67). En düşük adsorpsiyon kapasitesi ise 450°C’de piroliz edilen biyokömürde tespit edilmiştir (Çizelge 4.14).

Artan piroliz sıcaklığı ile artan KOİ giderimi, artan biyolojik aktiviteye ve dolayısıyla daha derin filtre bölgelerinde organik maddenin daha verimli biyolojik bozunmasına ve ayrıca biyokömür yüzeyinde iyileştirilmiş bir partikül tutulmasına işaret etmektedir. Kolonlarda KOİ daha yüksek uzaklaştırma verimliliği, biyokömürün elektron transferi, gelişmiş kolonizasyon ve tamponlama kapasitesi veya inhibitörlerin adsorpsiyonu gibi anaerobik bozunma süreçleri üzerindeki olumlu etkileri ile açıklanabilmektedir (Chen vd., 2014).

Gupta vd. (2016), 5 günlük hidrolik tutumun gerçekleştiği sulak alan çalışmasında biyofiltrasyon malzemesi olarak biyokömür kullanmışlar ve 5 gün sonunda KOİ konsantrasyonunda %91.3'lük bir azalma bildirmişlerdir.

Manyuchi vd. (2018), belediye atık sularının arıtımında biyokömür kullanmışlardır. Belediye atık suyundaki KOİ konsantrasyonu biyokömür ile muamele edildikten sonra %90 azalma göstermiştir. KOİ'nda ki azalma, biyokömürün adsorpsiyon özelliklerinin yanı sıra yüksek spesifik yüzey alanından kaynaklanmaktadır. Atıksular biyokömürden geçerken sahip oldukları biyokirleticiler biyokömür tarafından tutulmaktadır. Biyokömürlerin yüksek gözenekli yüzey alanı onların atıksu arıtımında biyofiltre olarak kullanımına olanak sağlamaktadır. Bir yandan kirletici faktörlerin giderimi sağlanırken bir yandan da atıksudaki besinlerin geri kazanımı sağlanmış olmaktadır.

Çizelge 4.18. Biyokömürlere ait kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) giderim değerleri (%)

		Günlük Giderim(%)																	
Piroliz Sıcaklığı	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
250°C	54,3	49,4	45,7	42,6	37,2	37,4	33,5	-3,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
450°C	89,8	83,7	79,6	76,9	76,1	79,1	52,3	45,1	42,3	38,4	19,6	14,4	8,7	8,6	8,6	6,9	11,8	12,3	
650°C	80,7	78,1	65,3	75,0	73,5	77,3	68,6	73,6	33,3	7,4	7,1	4,9	0,9	8,2	-2,8	-	-	-	

4.4. Biyokömürün Toprağın Fiziksel, Kimyasal ve Mikrobiyolojik Özellikleri Üzerine Etkileri

Biyogaz tesisi atıksularıyla biyokömürün N ve P ile doyurma işlemi neticesinde elde edilen doyurulmuş biyokömürün farklı dozları sera denememesinde toprağa uygulanmıştır. Topraklara biyokömür uygulama dozlarının ve doyurma uygulamasının toprakların fiziksel, kimyasal ve mikrobiyolojik özellikleri üzerine etkileri incelenmiştir.

4.4.1. Biyokömürün Toprağın Bazı Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri Üzerine Etkisi

4.4.1.1. Toprak Reaksiyonu (pH) Üzerine Etkileri

Farklı biyokömür uygulama dozlarının toprakların pH'larında meydana getirdiği değişimler saksı denemesinin başında ve denemenin 90. gününde belirlenmiştir. Biyokömür uygulaması sonucunda toprakların pH değişimleri Çizelge 4.19'da verilmiştir.

Çizelge 4.19. Biyokömür uygulamalarının toprağın pH değerleri üzerine etkisi

Uygulama	Başlangıç	90. Gün	Ortalama	Doyurma Etkisi
Kontrol	7.75 C	7.81 E	7.78 E	
Opt. NPK(%50)	7.71 C	7.73 F	7.72 D	
DOYMUS	1 ton/da	7.92 B	8.01 D	7.96 C
	2 ton/da	7.98 A	8.12 AB	8.05 AB 8.03 A
	3 ton/da	8.01 A	8.15 A	8.08 A
DOYMAMIS	1 ton/da	7.89 B	8.03 CD	7.96 C
	2 ton/da	7.91 B	8.05 CD	7.98 C 7.99 B
	3 ton/da	7.99 A	8.07 BC	8.03 B
P*	**	**	**	**
Ortalama	7.89 B	8.00 A		

VARYANS ANALİZ TABLOSU

Kaynak	Ser. Der.	Kareler Top.	F Değeri	Olasılık (%5)
Doz	7	0.69	99.88	<0.001**
Zaman	1	0.12	121.01	<0.001**
Doz * Zaman	7	0.02	3.04	0.0143*
Hata	32	0.03		
Toplam	47	0.87		

x: Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen ortalamalar arasında anlamlı fark bulundu (* P ≤0.05, ** P ≤0.01, ö.d. önemli değil).

Uygulama ve zaman faktörünün toprak reaksiyonu üzerine etkisi, yapılan varyans analizi ile belirlenmiştir (Çizelge 4.19). İstatistiki olarak önemli bulunan gruplar ise LSD_{0,01} testi uygulanarak saptanmıştır.

Varyans analizi sonuçlarına göre, toprak reaksiyonu (pH) üzerine toprağa uygulanan biyokömür dozunun ve örnek alma zamanının (zaman) etkisi istatistiki olarak $P < 0.01$ seviyesinde önemli bulunmuştur. Bunun yanında, her iki faktörün (zaman x uygulama) interaksiyonu da $p < 0.05$ seviyesinde önemli bulunmuştur.

İstatistiki olarak ilk grubu 90. gün (8.0) toprak örnekleri oluşturmakta olup, ilk gün (7.89) toprak örnekleri ikinci istatistiki grubu oluşturmaktadır (Çizelge 4.19).

Buna göre, 3 ton da^{-1} Doymuş Biyokömür (8.08) uygulaması ilk istatistiki grubu, 3 ton da^{-1} Doymamış Biyokömür (8.03) uygulaması ikinci istatistiki grubu oluşturmaktadır. En düşük pH Kontrol (7.78) uygulamasında tespit edilmiş ve son istatistiki grubu oluşturmuştur (Çizelge 4.19).

Biyokömürü azot ve fosforca zenginleştirmek amacı ile Biyogaz Tesisi Sıvı Atığı (Gübre Şerbeti) ile yapılan doyurma işleminin, pH üzerine etkisi istatistiki açıdan $p < 0,05$ seviyesinde önemli bulunmuştur. Doymuş biyokömür (8.03) uygulaması ilk istatistiki grubu, Doymamış Biyokömür (7.99) uygulaması ikinci istatistiki grubu oluşturmuştur.

Sonuçlar, biyokömür uygulamasının, uygulamadan hemen sonra (0. günde) toprak pH'ında önemli bir artışa neden olduğunu göstermektedir. Toprak pH'ı, artan biyokömür seviyeleri ile artmaktadır (Tasnem ve Shah, 2017). Biyokömürün kendisi alkali bir malzemedir. Çünkü piroliz sırasında karbonat içeriği artmakta ve biyokömür yüzeyinde çok çeşitli ek fonksiyonel gruplar ($-COO$ ve O) oluşmaktadır (Ahmad vd., 2014). Biyokömürün pH değeri hammadde ve piroliz koşullarına bağlı olarak 3.1 ile 12.00 arasında değişmektedir (Xie vd., 2015). Karbonizasyon sırasında asit karakterli fonksiyonel gruplar uzaklaşmakta ve alkali ve alkaline tuzlar zenginleşmektedir (Fuertes vd., 2010). Bu tuzlar, karbonatları, az çözünür metal oksitleri ve hidroksitleri, silikatları içermektedir (Wang vd., 2015). Kül oranı düşük (odunsu materyaller) biyokömürler, kül oranı yüksek çiftlik gübrelerinden daha düşük pH değerlerine sahiptir (Lehman vd., 2011).

Abdul-Azız (2020), yaptığı çalışmada farklı hammaddeler kullanarak biyokömür elde etmiş ve $300-500^{\circ}C$ 'de piroliz etmiştir. Topraklara biyokömür uygulamasından sonra pH değerlerinde 0.06 ile 0.15 birim arasında artış tespit etmiştir. Yapılan çalışmada elde edilen sonuçlar daha önce yapılan çalışmalar ile uyum içerisinde.

4.4.1.2. EC (Elektriki İletkenlik) Değerleri Üzerine Etkileri

Bir biyokömür çözeltisindeki çözünür tuzların miktarının anlaşılması oldukça önemlidir, çünkü toprağa yüksek oranda biyokömür uygulaması tuza duyarlı bitkileri olumsuz etkileyebilmektedir (Joseph vd. 2009).

Uygulama ve zaman faktörünün elektriksel iletkenlik (EC) üzerine etkisi, yapılan varyans analizi ile belirlenmiştir (Çizelge 4.20). İstatistiki olarak önemli bulunan gruplar ise LSD_{0,01} testi uygulanarak saptanmıştır.

Varyans analizi sonuçlarına göre, elektriksel iletkenlik (EC) üzerine toprağa uygulanan biyokömür dozunun ve örnek alma zamanının (zaman) etkisi istatistiki olarak P<0.01 seviyesinde önemli bulunmuştur. Bunun yanında, her iki faktörün (zaman x uygulama) interaksiyonu da p<0.01 seviyesinde önemli bulunmuştur.

Çizelge 4.20. Biyokömür uygulamalarının toprağın EC (Elektriki İletkenlik) değerleri üzerine etkisi (dS m⁻¹)

Uygulama	Başlangıç	90. Gün	Ortalama	Doyurma Etkisi
Kontrol	0.22 _E	0.19 _E	0.20 F	
Opt. NPK(%50)	0.25 _D	0.27 _{CD}	0.26 E	
DOYMUS	1 ton/da	0.31 _C	0.26 _D	0.28 D
	2 ton/da	0.35 _B	0.36 _A	0.35 B 0.35 A
	3 ton/da	0.38 _A	0.36 _A	0.37 A
DOYMAMIS	1 ton/da	0.37 _A	0.29 _C	0.33 C
	2 ton/da	0.38 _A	0.32 _B	0.35 B 0.29 B
	3 ton/da	0.36 _B	0.34 _{AB}	0.35 B
P*	**	**	**	**
Ortalama	0.33 A	0.30 B		

VARYANS ANALİZ TABLOSU

Kaynak	Ser. Der.	Kareler Top.	F Değeri	Olasılık (%5)
Doz	7	0.136	41.04	<0.001**
Zaman	1	0.010	20.87	<0.001**
Doz * Zaman	7	0.013	11.93	<0.001**
Hata	32	0.004		
Toplam	47	0.165		

x: Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen ortalamalar arasında anlamlı fark bulundu (* P ≤0.05, ** P ≤0.01, ö.d. önemli değil).

Zamanın elektriksel iletkenlik üzerine olan etkisi istatistiki olarak p<0.01 seviyesinde önemli bulunmuştur. İstatistiki olarak ilk grubu ilk gün (0.33) toprak örnekleri oluşturmakta olup, 90. gün (0.30) toprak örnekleri ikinci istatistiki grubu oluşturmaktadır (Çizelge 4.20).

Tüm deneme boyunca, elektriksel iletkenlik (EC) üzerine dozların etkileri incelendiğinde dozlar arasındaki fark istatistiki olarak $p < 0,01$ seviyesinde önemli bulunmuştur. Buna göre, 3 ton da^{-1} Doymuş Biyokömür (0.37) uygulaması ilk istatistiki grubu oluşturmaktadır. İkinci istatistiki grubu 3 ton da^{-1} Doymamış Biyokömür (0.35) uygulaması, 2 ton da^{-1} Doymamış Biyokömür (0.35), 2 ton da^{-1} Doymuş Biyokömür (0.35) uygulamaları oluşturmaktadır ve aynı sınıf içinde yer almaktadırlar. En düşük Elektriksel İletkenlik (EC) Kontrol (0.20) uygulamasında tespit edilmiş ve son istatistiki grubu oluşturmuştur (Çizelge 4.20).

Biyokömürü azot ve fosforca zenginleştirmek amacı ile Biyogaz Tesisi Sıvı Atığı (Gübre Şerbeti) ile yapılan doyum işlemi, EC üzerine etkisi istatistiki açıdan $p < 0,01$ seviyesinde önemli bulunmuştur. Doymuş biyokömür (0.35) uygulaması ilk istatistiki grubu, Doymamış Biyokömür (0.29) uygulaması ikinci istatistiki grubu oluşturmuştur.

Yapılan çalışmada, biyokömür uygulamaları ile elektriksel iletkenlikte (EC) artış tespit edilmiştir. Daha önce yapılan çalışmalar, topraklara biyokömür uygulanması ile biyokömür yüzeyinde tutulan K^+ , Ca^{+2} ve Mg^{+2} gibi katyonların besin çözeltisinde çözünerek toprak elektriksel iletkenliğini arttırdığı bildirilmiştir (Van-Zwieten vd., 2010). Ayrıca Lehmann (2007), yaptığı çalışmada, elektriksel iletkenliğin (EC) artan biyokömür seviyeleri ile arttığını bildirmiştir. Kara (2016) yaptığı çalışmada, toprağa karasuyu ve biyokömür uygulaması ile elektriksel iletkenliğin (EC) $626 \mu s/cm$ 'den $1695 \mu s/cm$ 'e yükseldiğini tespit etmiştir. Elde edilen sonuçlar daha önce yapılan çalışmalar ile uyum içerisindedir (Kara, 2016; Van-Zwieten vd., 2010; Lehman 2007).

4.4.1.3. Organik Madde (O.M.) İçeriği Üzerine Etkileri

Uygulama ve zaman faktörünün toprak organik madde miktarı üzerine etkisi, yapılan varyans analizi ile belirlenmiştir (Çizelge 4.21). İstatistiki olarak önemli bulunan gruplar ise $LSD_{0,01}$ testi uygulanarak saptanmıştır.

Varyans analizi sonuçlarına göre, organik madde (O.M.) içeriği üzerine toprağa uygulanan biyokömür dozunun etkisi istatistiki olarak $P < 0,01$ seviyesinde önemli bulunmuştur. Bunun yanında, örnek alma zamanının (zaman) etkisi ve her iki faktörün (zaman x uygulama) etkisi $p < 0,01$ seviyesinde önemli farklar bulunmamaktadır.

Zamanın organik madde üzerine olan etkisi istatistiki olarak $p < 0,01$ seviyesinde önemli bulunmuştur. İstatistiki olarak ilk grubu ilk gün (% 1.79) toprak örnekleri oluşturmakta olup, 90. gün (% 1.76) toprak örnekleri ikinci istatistiki grubu oluşturmaktadır (Çizelge 4.21).

Tüm deneme boyunca, organik madde (O.M) içeriği üzerine dozların etkileri incelendiğinde dozlar arasındaki fark istatistiki olarak $p < 0,01$ seviyesinde önemli bulunmuştur. Buna göre, 2 ton da^{-1} Doymuş Biyokömür (%1.88) ve 3 ton da^{-1} Doymuş Biyokömür (%1.85) uygulamaları ilk istatistiki grubu oluşturmaktadırlar. İkinci istatistiki grubu 1 ton da^{-1} Doymuş Biyokömür (%1.71) uygulaması oluşturmaktadır. En düşük organik madde içeriği Kontrol (%1.32) uygulamasında tespit edilmiş ve son istatistiki grubu oluşturmuştur (Çizelge 4.21).

Biyokömürü azot ve fosforca zenginleştirmek amacı ile Biyogaz Tesisi Sıvı Atığı (Gübre Şerbeti) ile yapılan doyurma işleminin, O.M. üzerine etkisi istatistiki açıdan $p < 0,01$ seviyesinde önemli bulunmuştur. Doymuş biyokömür (%1.91) uygulaması ilk istatistiki grubu, Doymamış Biyokömür (%1.78) uygulaması ikinci istatistiki grubu oluşturmuştur.

Çizelge 4.21. Biyokömür uygulamalarının toprağın organik madde (O.M) içeriği üzerine etkisi (%)

Uygulama	Başlangıç	90. Gün	Ortalama	Doyurma Etkisi
Kontrol	1.46 C	1.44 C	1.45 E	
Opt.NPK(%50)	1.68 BC	1.69 B	1.69 D	
DOYMUŞ	1 ton/da	1.83 AB	1.79 B	1.81 BC
	2 ton/da	1.96 AB	1.83 B	1.89 B 1.91 A
	3 ton/da	2.01 A	2.03 B	2.02 A
DOYMAMIŞ	1 ton/da	1.74 ABC	1.76 B	1.75 CD
	2 ton/da	1.79 AB	1.77 B	1.78 BCD 1.78 B
	3 ton/da	1.89 AB	1.74 B	1.82 BC
P*	**	**	**	**
Ortalama	1.80 A	1.76 A		

VARYANS ANALİZ TABLOSU

Kaynak	Ser. Der.	Kareler Top.	F Değeri	Olasılık (%5)
Doz	7	1.15	16.77	<0.001**
Zaman	1	0.02	1.88	0.1874
Doz * Zaman	7	0.04	0.61	0.7630
Hata	32	0.29		
Toplam	47	1.53		

x: Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen ortalamalar arasında anlamlı fark bulundu (* $P \leq 0.05$, ** $P \leq 0.01$, ö.d. önemli değil).

Biyokömür uygulamaları ile birlikte toprak organik maddesinde artışlar görülmüştür. Organik maddedeki bu artışın nedeni toprağa biyokömür uygulaması ile beraber ilave edilen organik C olduğu düşünülmektedir. Biyokömür uygulaması ile toprağın C deposu hızlı bir şekilde iyileşmektedir (Laird vd., 2010). Jing vd. (2020), yaptıkları çalışmada artan dozlarda biyokömür uygulamasının organik madde mineralizasyonu ve toprak verimliliğini arttırdığını

tespit etmişlerdir. Yaptıkları çalışmada, toprağa farklı atıklardan elde edilen biyokömür uygulamışlardır. Denemede kullanılan toprağın O.M.'si %1.66 iken, tütün atığından elde edilen biyokömür uygulanması ile %2.16 ya yükseldiğini, badem atığından elde edilen biyokömür uygulanması ile %2.07' ye yükseldiğini tespit etmişlerdir. Yapılan diğer bir çalışmada, Kontrol uygulamasına ait O.M. değeri %1.46 iken, yapılan biyokömür uygulamaları ile %1.97'ye yükselmektedir (Çelik vd., 2019). Elde ettiğimiz sonuçlar daha önce yapılan çalışmalar ile paralellik göstermektedir (Laird vd., 2010; Jing vd., 2020).

4.4.1.4. Katyon değişim Kapasitesi (KDK) Üzerine Etkileri

Uygulama ve zaman faktörünün katyon değişim kapasitesi (KDK) üzerine etkisi, yapılan varyans analizi ile belirlenmiştir (Çizelge 4.22). İstatistiki olarak önemli bulunan gruplar ise LSD_{0,01} testi uygulanarak saptanmıştır.

Varyans analizi sonuçlarına göre, katyon değişim kapasitesi (KDK) üzerine toprağa uygulanan biyokömür dozunun ve örnek alma zamanının (zaman) etkisi istatistiki olarak P<0.05 seviyesinde önemli bulunmuştur. Bunun yanında, her iki faktörün (zaman x uygulama) interaksiyonu p<0.01 seviyesinde önemli farklar bulunmamaktadır.

Çizelge 4.22. Biyokömür uygulamalarının KDK değerleri üzerine etkileri (meq.100g⁻¹)

Uygulama	Başlangıç	90. Gün	Ortalama	Doyurma Etkisi	
Kontrol	5.60	5.59	5.59 C		
Opt. NPK(%50)	5.62	5.64	5.63 C		
DOYMUŞ	1 ton/da	5.66	5.68	5.67 BC	
	2 ton/da	5.63	5.61	5.71 ABC	5.66
	3 ton/da	5.69	5.71	5.78 AB	
DOYMAMIŞ	1 ton/da	5.66	5.61	5.64 BC	
	2 ton/da	5.73	5.60	5.71 ABC	5.66
	3 ton/da	5.70	5.69	5.85 A	
P*	ö.d.	ö.d.	*	ö.d.	
Ortalama	5.74 A	5.66 B			

VARYANS ANALİZ TABLOSU

Kaynak	Ser. Der.	Kareler Top.	F Değeri	Olasılık (%5)
Doz	7	0.29	2.72	0.0124*
Zaman	1	0.08	5.20	0.0198*
Doz * Zaman	7	0.09	0.84	0.4604
Hata	32	0.40		
Toplam	47	0.96		

x: Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen ortalamalar arasında anlamlı fark bulundu (* P ≤0.05, ** P ≤0.01, ö.d. önemli değil).

Zamanın KDK üzerine olan etkisi istatistiki olarak $p < 0.05$ seviyesinde önemli bulunmuştur. İstatistiki olarak ilk grubu ilk gün ($5.74 \text{ meq.}100\text{g}^{-1}$) toprak örnekleri oluşturmakta olup, 90. gün ($5.66 \text{ meq.}100\text{g}^{-1}$) toprak örnekleri ikinci istatistiki grubu oluşturmaktadır (Çizelge 4.22).

Tüm deneme boyunca, katyon değişim kapasitesi üzerine dozların etkileri incelendiğinde dozlar arasındaki fark istatistiki olarak $p < 0,05$ seviyesinde önemli bulunmuştur. Buna göre, 3 ton da^{-1} Doymamış Biyokömür ($5.85 \text{ meq.}100\text{g}^{-1}$) uygulaması ilk istatistiki grubu oluşturmaktadır. İkinci istatistiki grubu 3 ton da^{-1} Doymuş Biyokömür ($5.78 \text{ meq.}100\text{g}^{-1}$) uygulaması oluşturmaktadır (Çizelge 4.22).

Biyokömürü azot ve fosforca zenginleştirmek amacı ile Biyogaz Tesisi Sıvı Atığı (Gübre Şerbeti) ile yapılan doyurma işleminin, KDK üzerine etkisi istatistiki açıdan $p < 0,01$ seviyesinde önemli fark bulunmamıştır.

Yapılan çalışmada topraklara uygulanan biyokömürün piroliz sıcaklığı 650°C piroliz sıcaklığındaki KDK değeri $25.9 \text{ meq.}100\text{g}^{-1}$ dir. Uygulama dozlarına bağlı olarak meydana gelen artış, katyonların tutulumunu arttırarak besin maddelerin yararlılığını arttırması beklenmektedir (Atkinson vd., 2010).

4.4.1.5. Azot İçeriği Üzerine Etkileri Etkileri

Azot, bitki gelişmesinde önemli yere sahip bir makro besin elementidir. Bitkiler tarafından topraktan alınan bitki besin elementleri içerisinde en çok gereksinim duyulanı azottur. Azot protein, amino asit, klorofil gibi organik bileşiklerin yapısında bulunmaktadır (Müftüoğlu ve Demirer, 1998).

Uygulama ve zaman faktörünün toplam azot (N) içeriği üzerine etkisi, yapılan varyans analizi ile belirlenmiştir (Çizelge 4.23). İstatistiki olarak önemli bulunan gruplar ise $\text{LSD}_{0,01}$ testi uygulanarak saptanmıştır.

Varyans analizi sonuçlarına göre, toplam N üzerine toprağa uygulanan biyokömür dozunun ve örnek alma zamanının (zaman) etkisi istatistiki olarak $P < 0.01$ seviyesinde önemli bulunmuştur. Bunun yanında, her iki faktörün (zaman x uygulama) interaksyonu $p < 0.01$ seviyesinde istatistiki önemli fark bulunmamıştır.

Zamanın toplam N üzerine olan etkisi istatistiki olarak $p < 0.01$ seviyesinde önemli bulunmuştur. İstatistiki olarak ilk grubu ilk gün (0.21%) toprak örnekleri oluşturmakta olup, 90. gün (0.17%) toprak örnekleri ikinci istatistiki grubu oluşturmaktadır (Çizelge 4.23).

Tüm deneme boyunca, toplam N üzerine dozların etkileri incelendiğinde dozlar arasındaki fark istatistiki olarak $p < 0,01$ seviyesinde önemli bulunmuştur. Buna göre, 3 ton da^{-1} Doymuş Biyokömür (%0.35) uygulaması ilk istatistiki grubu oluşturmaktadır. İkinci istatistiki grubu 2 ton da^{-1} Doymuş Biyokömür (%0.30) uygulaması ve 1 ton da^{-1} Doymuş Biyokömür (%0.28) uygulamaları oluşturmakta ve aynı sınıf içinde yer almaktadırlar. En düşük toplam N değeri Kontrol (%0.09) uygulamasında tespit edilmiştir ve son istatistiki grubu oluşturmuştur (Çizelge 4.23).

Çizelge 4.23. Biyokömür uygulamalarının toplam azot (N) içeriği üzerine etkileri (%)

Uygulama	Başlangıç	90. Gün	Ortalama	Doyurma Etkisi
Kontrol	0.10 _C	0.08 _E	0.09 D	
Opt. NPK(%50)	0.13 _{BC}	0.12 _C	0.12 CD	
DOYMUŞ	1 ton/da	0.29 _A	0.28 _B	0.28 B
	2 ton/da	0.32 _A	0.28 _B	0.30 B
	3 ton/da	0.36 _A	0.33 _A	0.35 A
DOYMAMIŞ	1 ton/da	0.14 _{BC}	0.09 _D	0.13 C
	2 ton/da	0.17 _B	0.08 _{DE}	0.13 C
	3 ton/da	0.18 _C	0.09 _{DE}	0.12 CD
P*	**	**	**	**
Ortalama	0.21A	0.17 B		

VARYANS ANALİZ TABLOSU

Kaynak	Ser. Der.	Kareler Top.	F Değeri	Olasılık (%5)
Doz	7	0.43	64.40	<0.001**
Zaman	1	0.02	22.82	<0.001**
Doz * Zaman	7	0.01	1.72	0.1097
Hata	32	0.03		
Toplam	47	0.50		

x: Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen ortalamalar arasında anlamlı fark bulundu (* $P \leq 0.05$, ** $P \leq 0.01$, ö.d. önemli değil).

Biyokömürü azot ve fosforca zenginleştirmek amacı ile Biyogaz Tesisi Sıvı Atığı (Gübre Şerbeti) ile yapılan doyurma işleminin, toplam N üzerine etkisi istatistiki açıdan $p < 0,01$ seviyesinde önemli bulunmuştur. Doymuş biyokömür (%0.24) uygulaması ilk istatistiki grubu, Doymamış Biyokömür (%0.19) uygulaması ikinci istatistiki grubu oluşturmaktadır.

Doymamış biyokömür uygulamaları ile meydana gelen artış doymuş biyokömür uygulamalarından azdır. Bunun nedeni doymuş biyokömürlerin günlük ortalama %0.3 toplam N içeren gübre şerbeti ile doyurulması olduğu düşünülmektedir.

Yapılan çalışmada biyokömür uygulamaları ile beraber toprakların azot içeriklerinde artış meydana gelmektedir. Toprağa biyokömür ilaveleri ile toprakların katyon değişim kapasitesinin artması ve dolayısıyla besin tutma kapasitesi ve N'un yararlılığını arttırmaktadır. Ayrıca toprağa biyokömür ve organik gübre uygulamalarının muhtemelen, rizosferde bitki kökleri için kullanılabilir formda besin depolamasını artırdığı düşünülmektedir (Singh vd. 2010; Lehmann vd., 2011). Elde edilen sonuçlar daha önce yapılan çalışmalar ile uyum içerisinde (Hossain vd., 2007; Fowles 2007). Ayrıca, biyokömürü doymak için günlük verilen gübre şerbeti (%0.3) içerdiği azot dolayısıyla, doymuş biyokömür uygulamalarının doymamış biyokömür uygulamalarına kıyasla toprakların N içeriklerine daha fazla etki ettiği görülmektedir.

Biyokömür uygulamasından sonra toprakta azotun tutulması için üç önemli mekanizma bulunmaktadır. Bu mekanizmalar; (1) biyokömürün KDK'si nedeniyle $\text{NH}_4\text{-N}$ adsorpsiyonu, (2) toprağın su tutma kapasitesinin artması nedeniyle $\text{NO}_3\text{-N}$ yıkanmasının azalması ve (3) kararsız C girişi ile toprakta azotun artan mikrobiyal immobilizasyonu (Schofield vd., 2019).

4.4.1.6. Alınabilir Fosfor (P) İçeriği Üzerine Etkileri

Fosfor, karasal bir ekosistemde ana kaya materyalindeki minerallerin ayrışmasıyla ortaya çıkan ve toprak organik maddesinde bulunan önemli bir elementtir (Lajtha ve Jarrell., 1999).

Uygulama ve zaman faktörünün toprakların alınabilir fosfor içeriği üzerine etkisi, yapılan varyans analizi ile belirlenmiştir (Çizelge 4.24). İstatistiki olarak önemli bulunan gruplar ise $\text{LSD}_{0,01}$ testi uygulanarak saptanmıştır.

Varyans analizi sonuçlarına göre, alınabilir fosfor içeriği üzerine toprağa uygulanan biyokömür dozunun ve örnek alma zamanının (zaman) etkisi istatistiki olarak $P < 0.01$ seviyesinde önemli bulunmuştur. Bunun yanında, her iki faktörün (zaman x uygulama) etkisi de $p < 0.01$ seviyesinde önemli bulunmuştur.

Zamanın alınabilir fosfor içeriği üzerine olan etkisi istatistiki olarak $p < 0.01$ seviyesinde önemli bulunmuştur. İstatistiki olarak ilk grubu ilk gün (13.16 mg kg^{-1}) toprak örnekleri oluşturmakta olup, 90. gün (12.37 mg kg^{-1}) toprak örnekleri ikinci istatistiki grubu oluşturmaktadır (Çizelge 4.24).

Tüm deneme boyunca, dozların etkileri incelendiğinde dozlar arasındaki fark istatistiki olarak $p < 0,01$ seviyesinde önemli bulunmuştur. Buna göre, 3 ton da^{-1} Doymuş Biyokömür (24.15 mg kg^{-1}) uygulaması ilk istatistiki grubu oluşturmaktadır. İkinci istatistiki grubu 2 ton da^{-1} Doymuş Biyokömür (15.23 mg kg^{-1}) uygulaması oluşturmaktadır. En düşük fosfor içeriği

Kontrol (6.27 mg kg⁻¹) uygulamasında tespit edilmiş ve son istatistiki grubu oluşturmuştur (Çizelge 4.24).

Çizelge 4.24. Biyokömür uygulamalarının toprağın fosfor (P) içeriği üzerine etkileri (mg kg⁻¹)

Uygulama	Başlangıç	90. Gün	Ortalama	Doyurma Etkisi
Kontrol	5.95 _H	6.60 _H	6.27 H	
Opt. NPK(%50)	7.82 _G	7.72 _G	7.77 G	
DOYMUS	1 ton/da	12.02 _E	10.34 _E	11.18 E
	2 ton/da	16.80 _B	13.66 _C	15.23 B 16.85 A
	3 ton/da	24.11 _A	24.18 _A	24.15 A
DOYMAMIŞ	1 ton/da	9.87 _F	9.14 _F	9.51 F
	2 ton/da	14.16 _D	13.20 _D	13.68 D 12.50 B
	3 ton/da	14.52 _C	14.10 _B	14.31 C
P*	**	**	**	**
Ortalama	13.16 B	12.37 A		

VARYANS ANALİZ TABLOSU

Kaynak	Ser. Der.	Kareler Top.	F Değeri	Olasılık (%5)
Doz	7	1314.00	4943.65	<0.001**
Zaman	1	7.50	197.44	<0.001**
Doz * Zaman	7	14.70	55.29	<0.001**
Hata	32	1.20		
Toplam	47	1337.41		

x: Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen ortalamalar arasında anlamlı fark bulundu (* P ≤0.05, ** P ≤0.01, ö.d. önemli değil).

Biyokömürü azot ve fosforca zenginleştirmek amacı ile Biyogaz Tesisi Sıvı Atığı (Gübre Şerbeti) ile yapılan doyumma işleminin, alınabilir P üzerine etkisi istatistiki açıdan p<0,01 seviyesinde önemli bulunmuştur. Doymuş biyokömür (16.85 mg kg⁻¹) uygulaması ilk istatistiki grubu, Doymamış Biyokömür (12.50 mg kg⁻¹) uygulaması ikinci istatistiki grubu oluşturmuştur.

Yapılan çalışmada, biyokömür dozlarına bağlı olarak fosfor içeriğinde artış sağlanmıştır. Bunun nedeni biyokömürün yapısında bulunan fosfor olduğu düşünülmektedir. Ayrıca azot ve fosforca zenginleştirmek açısından yapılan doyumma işleminin etkisi de açıkça görülmektedir. Doyurulmuş biyokömür uygulamalarının alınabilir fosfor içeriği üzerine etkisi, doymamış biyokömür uygulamalarına göre % 34.8 daha fazladır.

Çalışma sonunda toprakların alınabilir fosfor içerikleri azalmıştır. Daha önce yapılan çalışmalarda, biyokömürün yüksek pH'sı nedeni ile topraklarda kireçleme etkisi ile pH'nın yükselmesine neden olduğunu bunun da fosfor (P) gibi besin elementlerinin alınımını

engelleyebileceği düşünülmektedir (Glaser ve Lehr., 2019). Ayrıca yetiştirilen mısır bitkisinin topraktan kaldırdığı besin miktarı ile ilgili olabileceği düşünülmektedir.

4.4.1.7. Alınabilir Potasyum (K) İçeriği Üzerine Etkileri

Uygulama ve zaman faktörünün toprakların alınabilir potasyum (K) içeriği üzerine etkisi, yapılan varyans analizi ile belirlenmiştir (Çizelge 4.25). İstatistiki olarak önemli bulunan gruplar ise LSD_{0,01} testi uygulanarak saptanmıştır.

Varyans analizi sonuçlarına göre, alınabilir potasyum içeriği üzerine toprağa uygulanan biyokömür dozunun ve örnek alma zamanının (zaman) etkisi istatistiki olarak P<0.01 seviyesinde önemli bulunmuştur. Bunun yanında, her iki faktörün (zaman x uygulama) interaksyonu da p<0.01 seviyesinde önemli bulunmuştur.

Çizelge 4.25. Biyokömür uygulamalarının toprağın potasyum (K) içeriği üzerine etkileri (mg kg⁻¹)

Uygulama	Başlangıç	90. Gün	Ortalama	Doyurma Etkisi
Kontrol	121.33 _D	101.33 _D	111.33 E	
Opt. NPK(%50)	121.00 _D	155.33 _C	138.17 D	
DOYMUS	1 ton/da	175.00 _C	171.00 C	
	2 ton/da	197.67 _B	203.17 AB	195.22
	3 ton/da	221.67 _A	211.50 A	
DOYMAMIŞ	1 ton/da	186.67 _{BC}	177.83 C	
	2 ton/da	215.33 _A	196.50 B	194.39
	3 ton/da	219.33 _A	208.83 A	
P*	**	**	**	ö.d
Ortalama	182.25 A	172.33 B		

VARYANS ANALİZ TABLOSU

Kaynak	Ser. Der.	Kareler Top.	F Değeri	Olasılık (%5)
Doz	7	54748.25	137.52	<0.001**
Zaman	1	1180.08	20.75	<0.001**
Doz * Zaman	7	5343.58	13.42	<0.001**
Hata	32	1281.83		
Toplam	47	63091.92		

x: Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen ortalamalar arasında anlamlı fark bulundu (* P ≤0.05, ** P ≤0.01, ö.d. önemli değil).

Zamanın alınabilir potasyum içeriği üzerine olan etkisi istatistiki olarak p<0.01 seviyesinde önemli bulunmuştur. İstatistiki olarak ilk grubu ilk gün (182.25 mg kg⁻¹) toprak örnekleri oluşturmakta olup, 90. gün (172.33 mg kg⁻¹) toprak örnekleri ikinci istatistiki grubu oluşturmaktadır (Çizelge 4.25).

Tüm deneme boyunca, dozların etkileri incelendiğinde dozlar arasındaki fark istatistiki olarak $p < 0,01$ seviyesinde önemli bulunmuştur. Buna göre, 3 ton da^{-1} Doymuş Biyokömür ($211.50 \text{ mg kg}^{-1}$) uygulaması ve 3 ton da^{-1} Doymamış Biyokömür ($208.83 \text{ mg kg}^{-1}$) uygulaması ilk istatistiki grubu oluşturmaktadır. İkinci istatistiki grubu 2 ton da^{-1} Doymuş Biyokömür ($203.17 \text{ mg kg}^{-1}$) uygulaması oluşturmaktadır. En düşük potasyum içeriği Kontrol ($111.33 \text{ mg kg}^{-1}$) uygulamasında tespit edilmiş ve son istatistiki grubu oluşturmuştur (Çizelge 4.25).

Biyokömürü azot ve fosforca zenginleştirmek amacı ile Biyogaz Tesisi Sıvı Atığı (Gübre Şerbeti) ile yapılan doyumma işleminin, alınabilir potasyum (K) üzerine istatistiki anlamda bir etkisi ortaya çıkmamıştır.

Çiftlik gübresi atıklarından elde edilen biyokömürlerin yüksek oranda yarayırlı potasyum içerdikleri rapor edilmiştir (Zornoza vd., 2016). Biyokömürün değişebilir K^+ içeriğinin yüksek olması, uygulanan dozdaki artışa paralel olarak alınabilir potasyum içeriğinde artışa neden olmuş olabileceği düşünülmektedir. Daha önce yapılan birçok çalışmada aynı sonuç rapor edilmiştir (Kongthod vd., 2015; Kara 2016).

4.4.1.8. Alınabilir Sodyum (Na) İçeriği Üzerine Etkileri

Uygulama ve zaman faktörünün toprakların alınabilir sodyum (Na) içeriği üzerine etkisi, yapılan varyans analizi ile belirlenmiştir (Çizelge 4.26). İstatistiki olarak önemli bulunan gruplar ise $LSD_{0,01}$ testi uygulanarak saptanmıştır.

Varyans analizi sonuçlarına göre, alınabilir sodyum (Na) içeriği üzerine toprağa uygulanan biyokömür dozunun ve örnek alma zamanının (zaman) etkisi istatistiki olarak $P < 0.01$ seviyesinde önemli bulunmuştur. Bunun yanında, her iki faktörün (zaman x uygulama) etkisi $p < 0.01$ seviyesinde önemli bulunmuştur.

Zamanın alınabilir fosfor içeriği üzerine olan etkisi istatistiki olarak $p < 0.01$ seviyesinde önemli bulunmuştur. İstatistiki olarak ilk grubu ilk gün (84.95 mg kg^{-1}) toprak örnekleri oluşturmakta olup, 90. gün (72.48 mg kg^{-1}) toprak örnekleri ikinci istatistiki grubu oluşturmaktadır (Çizelge 4.26).

Çizelge 4.26. Biyokömür uygulamalarının toprağın sodyum (Na) içeriği üzerine etkileri (mg kg⁻¹)

Uygulama	Başlangıç	90. Gün	Ortalama	Dozurma Etkisi
Kontrol	64.25 _F	57.25 _E	60.75 F	
Opt. NPK(%50)	74.67 _E	66.27 _D	70.47 F	
DOYMUŞ	1 ton/da	91.52 _B	76.34 _B	83.93 C
	2 ton/da	91.46 _B	71.97 _C	81.71 C
	3 ton/da	96.27 _A	79.41 _C	87.84 A
DOYMAMIŞ	1 ton/da	91.78 _B	78.90 _B	85.34 B
	2 ton/da	88.33 _C	66.27 _D	77.30 D
	3 ton/da	81.30 _D	83.43 _A	82.37 C
P*	**	**	**	ö.d
Ortalama	84.95 A	72.48 B		

VARYANS ANALİZ TABLOSU

Kaynak	Ser. Der.	Kareler Top.	F Değeri	Olasılık (%5)
Doz	7	3416.47	293.77	<0.001**
Zaman	1	1865.89	1123.09	<0.001**
Doz * Zaman	7	641.96	55.20	<0.001**
Hata	32	53.16		
Toplam	47	5977.48		

x: Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen ortalamalar arasında anlamlı fark bulundu (* P ≤0.05, ** P ≤0.01, ö.d. önemli değil).

Tüm deneme boyunca, dozların etkileri incelendiğinde dozlar arasındaki fark istatistiki olarak p<0,01 seviyesinde önemli bulunmuştur. Buna göre, 3 ton da⁻¹ Doymuş Biyokömür (87.84 mg kg⁻¹) uygulaması ilk istatistiki grubu oluşturmaktadır. İkinci istatistiki grubu 2 ton da⁻¹ Doymamış Biyokömür (85.34 mg kg⁻¹) uygulaması oluşturmaktadır. En düşük sodyum (Na) içeriği Kontrol (57.25 mg kg⁻¹) uygulamasında tespit edilmiş ve son istatistiki grubu oluşturmuştur (Çizelge 4.26).

Biyokömürü azot ve fosforca zenginleştirmek amacı ile Biyogaz Tesisi Sıvı Atığı (Gübre Şerbeti) ile yapılan dozurma işleminin, alınabilir Na üzerine istatistiki anlamda bir etkisi ortaya çıkmamıştır.

4.4.1.9. Alınabilir Magnezyum (Mg) İçeriği Üzerine Etkileri

Uygulama ve zaman faktörünün toprakların alınabilir Magnezyum (Mg) içeriği üzerine etkisi, yapılan varyans analizi ile belirlenmiştir (Çizelge 4.27). İstatistiki olarak önemli bulunan gruplar ise LSD_{0,01} testi uygulanarak saptanmıştır.

Çizelge 4.27. Biyokömür uygulamalarının toprağın magnezyum (Mg) içeriği üzerine etkileri (mg kg⁻¹)

Uygulama	Başlangıç	90. Gün	Ortalama	Dozurma Etkisi	
Kontrol	262.33 E	261.33 CD	261.83 C		
Opt. NPK(%50)	271.00 D	263.67 BCD	267.33 C		
DOYMUŞ	1 ton/da	283.67 BC	266.00 BCD	274.83 B	
	2 ton/da	285.33 BC	267.00 BC		283.33
	3 ton/da	295.00 A	303.00 A		
DOYMAMIŞ	1 ton/da	277.00 CD	255.33 D	266.17 C	
	2 ton/da	283.00 BC	273.00 B		280.11
	3 ton/da	286.00 B	306.33 A		
P*	**	**	**	ö.d.	
Ortalama	280.42 A	274.46 B			

VARYANS ANALİZ TABLOSU

Kaynak	Ser. Der.	Kareler Top.	F Değeri	Olasılık (%5)
Doz	7	7782.31	12.80	0.0011**
Zaman	1	426.02	33.42	<0.01**
Doz * Zaman	7	2198.81	9.44	<0.01**
Hata	32	1064.67		
Toplam	47	11471.81		

x: Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen ortalamalar arasında anlamlı fark bulundu (* P ≤0.05, ** P ≤0.01, ö.d. önemli değil).

Varyans analizi sonuçlarına göre, alınabilir Magnezyum (Mg) içeriği üzerine toprağa uygulanan biyokömür dozunun ve örnek alma zamanının (zaman) etkisi istatistiki olarak P<0.01 seviyesinde önemli bulunmuştur. Bunun yanında, her iki faktörün (zaman x uygulama) etkisi de p<0.01 seviyesinde önemli bulunmuştur.

Zamanın alınabilir Magnezyum (Mg) içeriği üzerine olan etkisi istatistiki olarak p<0.01 seviyesinde önemli bulunmuştur. İstatistiki olarak ilk grubu ilk gün (280.42 mg kg⁻¹) toprak örnekleri oluşturmakta olup, 90. gün (274.46 mg kg⁻¹) toprak örnekleri ikinci istatistiki grubu oluşturmaktadır (Çizelge 4.27).

Tüm deneme boyunca, dozların etkileri incelendiğinde dozlar arasındaki fark istatistiki olarak p<0,01 seviyesinde önemli bulunmuştur. Buna göre, 3 ton da⁻¹ Doymuş Biyokömür (283.33 mg kg⁻¹) uygulaması ve 3 ton da⁻¹ Doymamış Biyokömür (296.17 mg kg⁻¹) uygulamaları ilk istatistiki grubu oluşturmaktadır. İkinci istatistiki grubu sırasıyla, 2 ton da⁻¹ Doymamış Biyokömür, 2 ton da⁻¹ Doymuş Biyokömür, 1 ton da⁻¹ Doymuş Biyokömür (278.00, 276.17, 274.83 mg kg⁻¹) uygulamaları oluşturmaktadır.

Ippolito vd. (2016) biyokömürün yüzeyinde sahip olduğu fonksiyonel gruplar nedeniyle topraktaki katyonik (kalsiyum, magnezyum ve potasyum gibi) aktiviteyi ve tarımsal üretim verimliliğini arttırdığını bildirmiştir. Chan vd (2007) yaptıkları çalışmada, yeşil atıklardan elde ettikleri biyokömürü 10 t/ha olacak şekilde uygulamışlar ve toprakların alınabilir Mg içeriklerinin arttığını tespit etmişlerdir. Yapılan çalışmada biyokömür uygulamaları ile Mg içeriği artmıştır. Ancak gübre şerbeti ile doyurma işleminin toprakların Mg içeriklerine etkisi istatistiki açıdan önemli bulunmamıştır.

4.4.1.10. Alınabilir Kalsiyum (Ca) İçeriği Üzerine Etkileri

Uygulama ve zaman faktörünün toprakların alınabilir kalsiyum (Ca) içeriği üzerine etkisi, yapılan varyans analizi ile belirlenmiştir (Çizelge 4.28). İstatistiki olarak önemli bulunan gruplar ise LSD_{0,01} testi uygulanarak saptanmıştır.

Varyans analizi sonuçlarına göre, alınabilir Ca içeriği üzerine toprağa uygulanan biyokömür dozunun ve örnek alma zamanının (zaman) etkisi istatistiki olarak P<0.01 seviyesinde önemli bulunmuştur. Bunun yanında, her iki faktörün (zaman x uygulama) etkisi de p<0.01 seviyesinde önemli bulunmuştur.

Zamanın alınabilir Ca üzerine olan etkisi istatistiki olarak p<0.01 seviyesinde önemli bulunmuştur. İstatistiki olarak ilk gruba ilk gün (2189.67 mg kg⁻¹) toprak örnekleri oluşturmakta olup, 90. gün (1879.20 mg kg⁻¹) toprak örnekleri ikinci istatistiki gruba oluşturmaktadır (Çizelge 4.28).

Tüm deneme boyunca, dozların etkileri incelendiğinde dozlar arasındaki fark istatistiki olarak p<0,01 seviyesinde önemli bulunmuştur. Buna göre, 3 ton da⁻¹ Doymuş Biyokömür (2581.83 mg kg⁻¹) ve 2 ton da⁻¹ Doymuş Biyokömür (2435.50 mg kg⁻¹) uygulamaları ilk istatistiki gruba oluşturmaktadır. İkinci istatistiki gruba 1 ton da⁻¹ Doymuş Biyokömür (2176.17 mg kg⁻¹) uygulaması oluşturmaktadır. En düşük Ca içeriği Kontrol (6.27 mg kg⁻¹) uygulamasında tespit edilmiş ve son istatistiki gruba oluşturmuştur (Çizelge 4.28).

Biyokömürü azot ve fosforca zenginleştirmek amacı ile Biyogaz Tesisi Sıvı Atığı (Gübre Şerbeti) ile yapılan doyurma işleminin, alınabilir Ca üzerine etkisi istatistiki açıdan p<0,01 seviyesinde önemli bulunmuştur. Doymuş biyokömür (2381.17 mg kg⁻¹) uygulaması ilk istatistiki gruba, Doymamış Biyokömür (1926.50 mg kg⁻¹) uygulaması ikinci istatistiki gruba oluşturmıştır.

Çizelge 4.28. Biyokömür uygulamalarının toprağın kalsiyum (Ca) içeriği üzerine etkileri (mg kg⁻¹)

Uygulama	Başlangıç	90. Gün	Ortalama	Doyurma Etkisi	
Kontrol	1570.33 E	1627.33 D	1598.83 D		
Opt. NPK(%50)	1799.00 DE	1708.33 D	1753.67 CD		
DOYMUŞ	1 ton/da	2289.33 BC	2063.00 B	2176.17 B	
	2 ton/da	2587.33 AB	2283.67 A	2435.50 A	2381.17 A
	3 ton/da	2835.33 A	2228.33 A	2531.83 A	
DOYMAMIŞ	1 ton/da	1829.67 DE	1622.33 D	1726.00 C	
	2 ton/da	2093.33 CD	1662.00 D	1877.67 C	1926.50 B
	3 ton/da	2513.00 AB	1838.67 C	2175.83 D	
P*	**	**	**	**	
Ortalama	2189.67 A	1879.20 B			

VARYANS ANALİZ TABLOSU

Kaynak	Ser. Der.	Kareler Top.	F Değeri	Olasılık (%5)
Doz	7	5019766.31	32.93	<0.001**
Zaman	1	1156612.52	53.11	<0.001**
Doz * Zaman	7	654066.98	4.29	0.0019**
Hata	32	680623.50		
Toplam	47	7527297.81		

x: Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen ortalamalar arasında anlamlı fark bulundu (* P ≤0.05, ** P ≤0.01, ö.d. önemli değil).

Denemenin 90. gününde Ca değerlerinde ciddi düşüşler görülmektedir. Toprağa biyokömür ile beraber ilave edilen ekstra Ca, toprağın agregat oluşumunu artırarak değişebilir Ca'un azalmasına neden olmuş olabilir. Ayrıca kalsiyumun toprak organik maddesine bağlanmış olabileceği de düşünülmektedir (Glaser vd., 2002). Tüm bunların yanında saksılarda yetiştirilen mısır bitkisinin de topraktan Ca' u kaldırmış olabileceği akla gelmektedir.

4.4.2. Biyokömür Uygulamalarının Toprakların Mikrobiyolojik Ve Biyokimyasal Özellikleri Üzerine Etkisi

4.4.2.1. Toprak Solunumu (CO₂ Oluşumu) Üzerine Etkisi

Toprak solunumu karbon döngüsü açısından ve toprak kalitesini göstermesi bakımından oldukça önemlidir. Toprakta bulunan organik karbonun mineralizasyonu hakkında önemli bilgiler veren toprak solunumu, mikroorganizmaların organik maddeleri ayrıştırdığı ve karbondioksit (CO₂) formunda karbon ürettiği mikrobiyolojik bir süreçtir. Topraklarda CO₂ oluşumunda meydana gelen artış; daha verimli, mikrobiyal aktivitenin yüksek, bitki gelişiminin ve her türlü toprak yaşamını daha fazla desteklediğinin bir göstergesidir (Das ve Varma, 2010).

C-mineralizasyonu, sera denemesinin 20, 40, 60 ve 90. günlerinde alınan toprak örneklerinde CO₂ oluşum miktarları analiz edilerek belirlenmiştir. Yöntemde, farklı oranlarda doymuş ve doymamış biyokömür uygulanan toprak örnekleri içerisindeki organik karbonun heterotrof mikroorganizmalar tarafından kullanılması sonucu meydana gelen CO₂ miktarı temel alınarak C- mineralizasyonu hakkında bilgi edinilmeye çalışılmıştır.

Uygulama ve zaman faktörünün toprak solunumu üzerine etkisi, yapılan varyans analizi ile belirlenmiştir (Çizelge 4.29). İstatistiki olarak önemli bulunan gruplar ise LSD_{0,01} testi uygulanarak saptanmıştır.

Varyans analizi sonuçlarına göre, topraklardaki CO₂-oluşumu üzerine toprağa uygulanan biyokömür dozunun ve örnek alma zamanının (zaman) etkisi istatistiki olarak P<0.01 seviyesinde önemli bulunmuştur. Bunun yanında, her iki faktörün (zaman x uygulama) etkisi de p<0.01 seviyesinde önemli bulunmuştur.

Çizelge 4.29. Biyokömür uygulamalarının toprak solunumu (CO₂ oluşumu) (mg CO₂-C 100g⁻¹ 7 gün⁻¹ kuru toprak) üzerine etkileri

Uygulama	20. Gün	40. Gün	60. Gün	90. Gün	Ortalama	% Değişim	Doyurma etkisi
Kontrol	13.67 _F	12.87 _F	6.30 _D	6.68 _D	9.88 F	-	
Opt. NPK(%50)	18.57 _E	16.83 _E	9.58 _C	9.30 _{CD}	13.57 E	37.35	
DOYMUS	1 ton/da	24.28 _C	23.01 _D	12.75 _B	13.97 _{AB}	18.50 C	87.25
	2 ton/da	28.95 _B	31.72 _B	15.89 _A	13.22 _{AB}	22.45 B	127.23 22.44 A
	3 ton/da	37.04 _A	35.61 _A	16.84 _A	15.99 _A	26.37 A	166.90
DOYMAMIŞ	1 ton/da	21.89 _D	22.73 _D	9.76 _C	10.55 _{BC}	16.23 D	64.27
	2 ton/da	24.94 _C	26.53 _C	9.23 _C	11.66 _{BC}	18.09 C	83.10 18.60 B
	3 ton/da	27.81 _B	27.72 _C	17.69 _A	12.73 _{ABC}	21.49 B	117.51
P*	**	**	**	*	**	**	**
Ortalama	24.64 A	24.63 A	12.25 B	11.76 B			

VARYANS ANALİZ TABLOSU

Kaynak	Ser. Der.	Kareler Top.	F Değeri	Olasılık (%5)
Doz	7	2281.72	151.44	<0.001**
Zaman	3	3829.26	578.90	<0.001**
Doz * Zaman	21	472.69	9.54	<0.001**
Hata	64	150.98		
Toplam	95	6734.64		

x: Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen ortalamalar arasında anlamlı fark bulundu (* P ≤0.05, ** P ≤0.01, ö.d. önemli değil).

Zamanın CO₂-oluşumu üzerine olan etkisi istatistiki olarak p<0.01 seviyesinde önemli bulunmuştur. İstatistiki olarak ilk grubu 20. gün (24.64 mg CO₂/g k.t./7 gün) ve 40. gün

(24.63 mg CO₂/g k.t./7 gün) toprak örnekleri oluşturmakta olup, aynı grupta yer almışlardır. İkinci istatistiki grubu ise 60. gün (12.25 mg CO₂/g k.t./7 gün) ve 90. Gün (11.76 mg CO₂/g k.t./7 gün) toprak örnekleri oluşturmuş ve aynı grupta yer almışlardır (Çizelge 4.29).

Biyogaz tesisi sıvı atığı (gübre şerbeti) ile doyurulmuş ve doyurulmamış biyokömürün topraklara uygulanması sonucunda Kontrol ve Optimum NPK uygulamalarına göre toprak solunumunda (CO₂ oluşumu) meydana gelen değişimler uygulamaların 20, 40, 60 ve 90. günlerinde alınan toprak örneklerinde belirlenmiştir. Denemenin 20. gününde uygulamalar arasında istatistiki olarak p<0.01 seviyesinde önemli farklar bulunmuştur. Buna göre, ilk istatistiki grubu 3 ton da⁻¹ Doymuş Biyokömür (37.04 mg CO₂/g k.t./7gün) uygulaması oluşturmuştur. Bunu sırasıyla; 2 ton da⁻¹ Doymuş Biyokömür ve 3 ton da⁻¹ Doymamış Biyokömür (28.95, 27.81 mg CO₂/g k.t./7gün) uygulamaları izlemiş, ikinci istatistiki grubu oluşturmuşlardır. Kontrol ve Opt. NPK uygulamaları ise sırasıyla son iki istatistiki grubu oluşturmuşlardır (Çizelge 4.29).

Denemenin 40. gününde uygulamalar arasında istatistiki olarak p<0.01 seviyesinde önemli farklar bulunmuştur. Buna göre, ilk istatistiki grubu 3 ton da⁻¹ Doymuş Biyokömür (35.61 mg CO₂/g k.t./7gün) uygulaması oluşturmuştur. Bunu 2 ton da⁻¹ Doymuş Biyokömür (31.72 mg CO₂/g k.t./7gün) uygulaması izlemiş ve ikinci istatistiki grubu oluşturmuştur. Uygulama dozu arttıkça CO₂ oluşumunda artış saptanmıştır. Kontrol ve Opt. NPK uygulamaları ise sırasıyla son iki istatistiki grubu oluşturmuşlardır (Çizelge 4.29).

Denemenin 60. gününde uygulamalar arasında istatistiki olarak p<0.01 seviyesinde önemli farklar bulunmuştur. Buna göre, ilk istatistiki grubu sırasıyla 3 ton da⁻¹ Doymamış Biyokömür, 3 ton da⁻¹ Doymuş Biyokömür ve 2 ton da⁻¹ Doymuş Biyokömür (17.69, 16.84 ve 15.89 mg CO₂/g k.t./7gün) uygulamaları oluşturmuş ve aynı istatistiki grup içerisinde yer almışlardır. İkinci istatistiki grubu 1 ton da⁻¹ Doymuş Biyokömür (12.75 mg CO₂/g k.t./7gün) uygulaması izlemiştir. Kontrol uygulaması son istatistiki grubu oluşturmuştur (Çizelge 4.29).

Denemenin 90. Gününde uygulamalar arasında istatistiki olarak p<0.05 seviyesinde önemli farklar bulunmuştur. Buna göre, ilk istatistiki grubu 3 ton da⁻¹ Doymuş Biyokömür, (15.99 mg CO₂/g k.t./7gün) uygulaması oluşturmuştur. İkinci istatistiki grubu sırasıyla 1 ton da⁻¹ Doymuş Biyokömür ve 2 ton da⁻¹ Doymuş Biyokömür (13.97 ve 13.22 mg CO₂/g k.t./7gün) uygulamaları oluşturmuş ve aynı istatistiki grup içerisinde yer almışlardır. Kontrol uygulaması son istatistiki grubu oluşturmuştur (Çizelge 4.29).

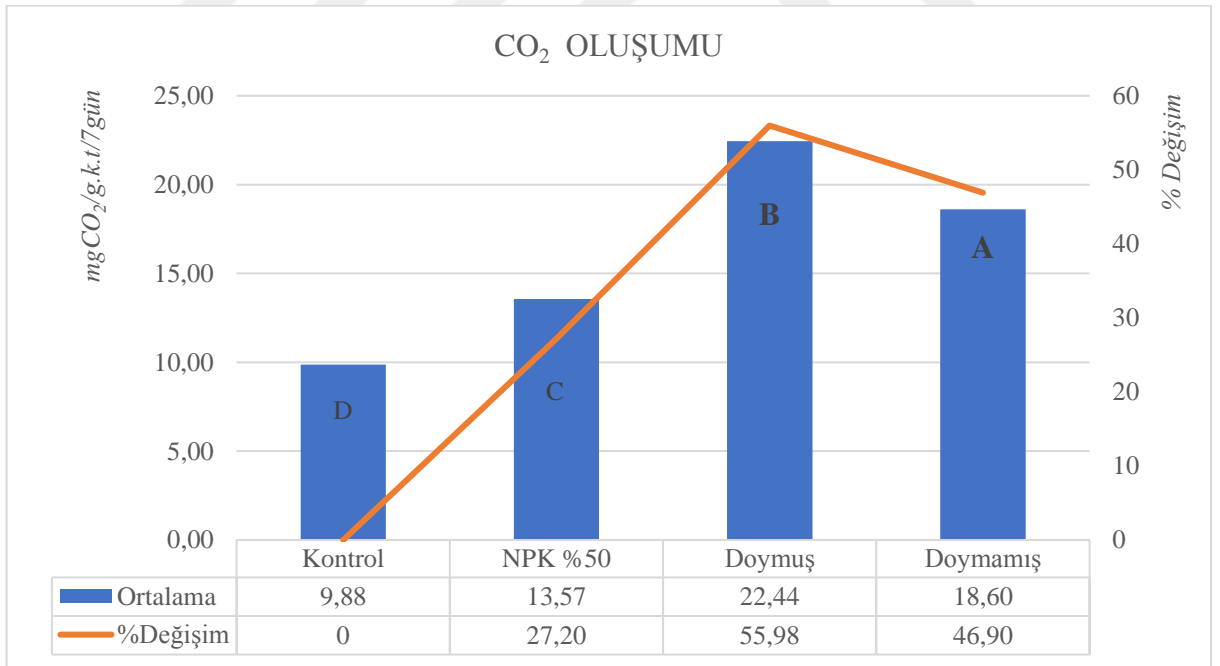
Tüm deneme dönemi boyunca, CO₂ oluşumu üzerine dozların etkileri incelendiğinde dozlar arasındaki fark istatistiki olarak $p < 0,01$ seviyesinde önemli bulunmuştur. Buna göre, 3 ton da⁻¹ Doymuş Biyokömür (26.37 mg CO₂/g k.t./7gün) uygulaması ilk istatistiki grubu, 2 ton da⁻¹ Doymuş Biyokömür (22.45 mg CO₂/g k.t./7gün) uygulaması ve 3 ton da⁻¹ Doymamış Biyokömür (21.49 mg CO₂/g k.t./7gün) uygulaması ikinci istatistiki grubu oluşturmaktadır. Üçüncü istatistiki grup ise 1 ton da⁻¹ Doymuş Biyokömür (18.50 mg CO₂/g k.t./7gün) uygulaması ve 2 ton da⁻¹ Doymamış Biyokömür (18.09 mg CO₂/g k.t./7gün) uygulamalarında saptanmıştır. En düşük CO₂ oluşumu Kontrol (9.88 mg CO₂/g k.t./7gün) uygulamasında tespit edilmiştir (Çizelge 4.29).

Çizelge 4.29'da CO₂-oluşumunda zamana bağlı olarak düşüşler gözlenmiştir. İnkübasyon süresindeki artış ile beraber CO₂-oluşum miktarının birbirlerine yaklaştığı ve istatistiki açıdan anlamlı sınıfların azaldığı görülmüştür. Zamana bağlı olarak CO₂ oluşumunun azalışının sebebinin, çalışmada doyurma materyali olarak kullanılan biyogaz tesisi sıvı atığı olan gübre şerbetinin C/N oranının dar olmasıdır. Çalışmada, sıvı biyogaz atığı içerisindeki heterotrof mikroorganizmalar tarafından C kaynağı olarak kullanılan çabuk ayrışabilir karbonlu bileşiklerin 40. gün sonunda tükenmeye başladığı düşünülmektedir. Çalışma bulgularına benzer şekilde, Mukherjee vd. (2016) biyokömür ve kompost karışımlarında yaptıkları çalışmada, C mineralizasyonunun dinamikleri inkübasyonun ilk dönemlerinde hızlı ayrıştığını, daha sonra ayrışmanın nispeten sabit bir aşamada kademeli olarak yavaşladığını bildirmişlerdir. Benzer şekilde, Wardle vd (2008), yaptıkları çalışmada biyokömürün karbon tutma potansiyelinin toprak solunumunda geçici artışlara yol açan doğal toprak organik maddesi üzerine kısa süreli bir etkiye sahip olduğunu bildirmiştir. Tasneem ve Zahir (2017)'in yapmış oldukları çalışmada biyokömür ilavesinin kısa süreli inkübasyon döneminde CO₂ oluşumunu arttırdığını, eklenen biyokömürde toprakta mikrobiyal aktivitenin teşvik edilmesi için bir enerji kaynağı olarak hizmet eden kararsız C havuzunun mevcudiyetini ortaya koyduğunu göstermiştir. Bununla birlikte, Liu vd. (2016) yaptıkları çalışmada biyokömür ilavesinin toprak solunumu üzerine herhangi bir etkisi olmadığını bildirmişlerdir. Castaldi vd. (2011), tarla koşullarında, organik maddenin makro agregatlarda fiziksel olarak tutulabileceğini ve/veya topraktaki mineral kısma sıkı bir şekilde tutunarak, toprak mikroorganizmaları için elverişsiz hale gelebileceğini bildirmişlerdir. Elde ettiğimiz sonuçlar yapılan bu çalışmalar ile uyum içerisindedir.

Biyokömür ilavesine takiben toprak solunumunda artış literatürde sıklıkla rapor edilmiştir (Liu vd., 2016; Sagrilo vd., 2015,; Lu vd., 2007). Sagrilo vd. (2015) yüksek toprak solunumunu son derece yüksek uygulama dozu (480 t.ha⁻¹) ile ilişkilendirmiştir. Stewart vd (2013),

biyokömürün 100 t.ha⁻¹ uygulandığında toprak solunumunu %35 üzerinde arttırdığı ancak 25 ton ha⁻¹ uygulandığında bu artışın çok az (%8-1) olduğunu bildirmişlerdir. Toprak solunumu üzerine biyokömür ilavesinin ancak çok yüksek dozlarda etki ettiğini ve bu şekilde kullanımın artan maliyet nedeniyle çiftçiler tarafından hayata geçirilmesinin pratik olmayacağını bildirmişlerdir (Clare vd., 2014).

Biyokömürü azot ve fosforca zenginleştirmek amacı ile Biyogaz Tesisi Sıvı Atığı (Gübre Şerbeti) ile yapılan doyumma işleminin, CO₂ oluşumu üzerine etkisi istatistiki açıdan p<0,01 seviyesinde önemli bulunmuştur. Doymuş biyokömür (22.44 mg CO₂/g k.t./7gün) uygulaması ilk istatistiki grubu, Doymamış Biyokömür (18.60 mg CO₂/g k.t./7gün) uygulaması ikinci istatistiki grubu oluşturmuştur. Topraklara biyokömür uygulamalarının CO₂ oluşumunda kontrole göre değişim oranları Doymuş Biyokömür uygulamalarında %87.25 ile %166.90 arasında, Doymamış Biyokömür uygulamalarında %64.27 ile %117,51 arasında gerçekleşmiştir. En düşük CO₂ oluşumu Kontrol (9.88 mg CO₂/g k.t./7gün) uygulamasında gerçekleşmiştir. Denemenin CO₂ oluşumlarının kontrole göre % değişimleri incelendiğinde ise en yüksek artış %55.98 ile Doymuş Biyokömür uygulamasında belirlenmiştir. Bunu Doymamış Biyokömür (%46.90) uygulamaları takip etmiştir (Çizelge 4.29; Şekil 4.31).



Şekil 4.31. Deneme süresince saptanan CO₂ oluşumu miktarları ve % değişim oranları

4.4.2.2. Mikrobiyal Biyomas-C'u Üzerine Etkisi

Mikrobiyal biyomas miktarı, toprağın mikrobiyolojik yapısını karakterize etmede son yıllarda sıkça kullanılan bir yöntemdir. Mikrobiyal biyomas kavramı topraktaki canlı

mikroorganizma ağırlığı anlamına gelmekte olup C, N, S ve P gibi besin maddelerinin yarıyışlı bir deposu ve toprak organik maddesindeki dönüşümlerin göstergesidir (Jenkinson ve Ladd, 1981).

Denemede kullanılan biyokömürün ve kullanım miktarlarının topraklardaki Mikrobiyal Biyomas-C'ü üzerine etkisini belirlemek için her bir dönemin (20. gün, 40. gün, 60. gün ve 90. gün) sonunda örnek alınarak mikrobiyal biyomas miktarları saptanmıştır. Araştırma topraklarında saptanan mikrobiyal biyomas miktarları Çizelge 4.30'da verilmiştir.

Uygulama ve zaman faktörünün toprak mikrobiyal biyomas-C üzerine etkisi, yapılan varyans analizi ile belirlenmiştir (Çizelge 4.30). İstatistiki olarak önemli bulunan gruplar ise LSD_{0,01} testi uygulanarak saptanmıştır.

Varyans analiz sonuçlarına göre, toprak mikrobiyal biyomas-C'ü üzerine toprağa uygulanan biyokömür dozunun ve örnek alma zamanının (zaman) etkisi istatistiki olarak etkisi istatistiki olarak P<0.01 seviyesinde önemli bulunmuştur. Bunun yanında, her iki faktörün (zaman x uygulama) interaksyionuda p<0.01 seviyesinde önemli bulunmuştur.

Zamanın mikrobiyal biyomas-C'ü üzerine olan etkisi istatistiki olarak p<0.01 seviyesinde önemli bulunmuştur. İstatistiki olarak ilk grubu 40. gün (39.03 mg Biyomas-C/100 g K.T) toprak örnekleri oluşturmuştur. İkinci istatistiki grubu 60. gün (35.94 mg Biyomas-C/100 g K.T), son istatistiki grubu ise 90. gün (29.74 mg Biyomas-C/100 g K.T) toprak örnekleri oluşturmuştur (Çizelge 4.30).

Biyogaz tesisi sıvı atığı (gübre şerbeti) ile doyurulmuş ve doyurulmamış biyokömürün topraklara uygulanması sonucunda Kontrol ve Optimum NPK uygulamalarına göre toprak Biyomas – C'da meydana gelen değişimler uygulamaların 20, 40, 60 ve 90. günlerinde alınan toprak örneklerinde belirlenmiştir. Denemenin 20. gününde uygulamalar arasında istatistiki olarak p<0.01 seviyesinde önemli farklar bulunmuştur. Buna göre, ilk istatistiki grubu 3 ton da⁻¹ Doymuş Biyokömür (40.67 mg Biyomas-C/100 g K.T) uygulaması oluşturmuştur. Bunu 2 ton da⁻¹ Doymuş Biyokömür (37.58 mg Biyomas-C/100 g K.T) içeren toprak örnekleri izlemiş ve ikinci istatistiki grubu oluşturmuştur. Kontrol ve Opt. NPK uygulamaları ise sırasıyla son iki istatistiki grubu oluşturmuşlardır (Çizelge 4.30).

Çizelge 4.30. Biyokömür uygulamalarının toprakların mikrobiyal biyomas-C’u üzerine etkileri (mg Biomas-C/100 g K. T)

Uygulama	20. Gün	40. Gün	60. Gün	90. Gün	Ortalama	% Değişim	Doyurma etkisi
Kontrol	19.27 _F	17.79 _E	20.54 _E	15.00 _D	18.15 G	-	
Opt. NPK(%50)	25.27 _E	31.76 _D	30.8 _D	17.35 _D	26.30 F	44.90	
DOYMUŞ	1 ton/da	29.73 _{DE}	38.7 _C	35.7 _C	31.19 _{BC}	33.83 E	86.39
	2 ton/da	37.58 _{AB}	44.52 _B	43.97 _A	40.64 _A	41.68 B	129.64
	3 ton/da	40.67 _A	49.98 _A	46.27 _C	39.29 _A	44.05 A	142.70
DOYMAMIŞ	1 ton/da	31.62 _{CD}	42.22 _{BC}	35.59 _C	29.61 _C	34.76 DE	91.52
	2 ton/da	35.81 _{ABC}	43.47 _B	39.47 _B	30.40 _C	37.29 C	105.45
	3 ton/da	32.88 _{ABCD}	43.85 _B	35.17 _C	34.48 _B	36.59 CD	101.60
P*	**	**	**	**	**	*	
Ortalama	31.60 C	39.03 A	35.94 B	29.74 D			

VARYANS ANALİZ TABLOSU

Kaynak	Ser. Der.	Kareler Top.	F Değeri	Olasılık (%5)
Doz	7	5864.12	145.6	<0.001**
Zaman	3	1270.82	73.63	<0.001**
Doz * Zaman	21	418.09	3.46	0.004**
Hata	64	368.23		
Toplam	95	7921.25		

x: Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen ortalamalar arasında anlamlı fark bulundu (* P ≤0.05, ** P ≤0.01, ö.d. önemli değil).

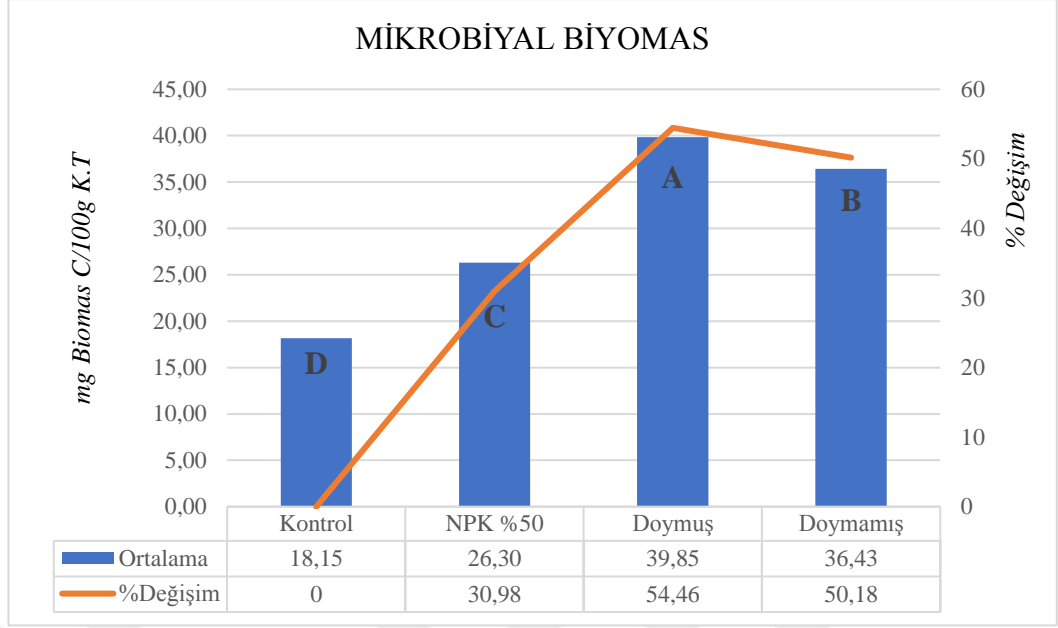
Denemenin 40. gününde uygulamalar arasında istatistiki olarak p<0.01 seviyesinde önemli farklar bulunmuştur. Buna göre, ilk istatistiki grubu 3 ton da⁻¹ Doymuş Biyokömür (49.98 mg Biyomas-C/100 g K.T) uygulaması oluşturmuştur. Bunu sırasıyla 2 ton da⁻¹ Doymuş Biyokömür, 3 ton da⁻¹ Doymamış Biyokömür, 2 ton da⁻¹ Doymamış Biyokömür (44.52, 43.85, 43.47 mg Biyomas-C/100 g K.T) uygulamaları izlemiş ve ikinci istatistiki grubu oluşturmuşlardır. Uygulama dozu arttıkça mikrobiyal biyomas-C’unda artış saptanmıştır. Kontrol ve Opt. NPK uygulamaları ise sırasıyla son iki istatistiki grubu oluşturmuşlardır (Çizelge 4.30).

Denemenin 60. gününde uygulamalar arasında istatistiki olarak p<0.01 seviyesinde önemli farklar bulunmuştur. İlk istatistiki grubu 2 ton da⁻¹ Doymuş Biyokömür (43.97 mg Biyomas-C/100 g K.T) uygulaması oluşturmuştur. İkinci istatistiki grubu 2 ton da⁻¹ Doymamış Biyokömür (39.47 mg Biyomas-C/100 g K.T) uygulaması izlemiş, Kontrol uygulaması son istatistiki grubu oluşturmuştur (Çizelge 4.30).

Denemenin 90. Gününde uygulamalar arasında istatistiki olarak $p < 0.01$ seviyesinde önemli farklar bulunmuştur. Buna göre, ilk istatistiki grubu sırasıyla 2 ton da^{-1} Doymuş Biyokömür ve 3 ton da^{-1} Doymuş Biyokömür (40.64 ve 39.29 mg Biyomas-C/100 g K.T) uygulamaları oluşturmuş ve aynı grup içinde yer almışlardır. İkinci istatistiki grubu 3 ton da^{-1} Doymamış Biyokömür (34.48 mg Biyomas-C/100 g K.T) uygulaması oluşturmuştur. Kontrol uygulaması son istatistiki grubu oluşturmuştur (Çizelge 4.30).

Tüm deneme dönemi boyunca, mikrobiyal biyomas-C'ü üzerine dozların etkileri incelendiğinde dozlar arasındaki fark istatistiki olarak $p < 0.01$ seviyesinde önemli bulunmuştur. Buna göre, 3 ton da^{-1} Doymuş Biyokömür (44.05 mg Biyomas-C/100 g K.T) uygulaması ilk istatistiki grubu, 2 ton da^{-1} Doymuş Biyokömür (41.68 mg Biyomas-C/100 g K.T) uygulaması ikinci istatistiki grubu oluşturmaktadır. Üçüncü istatistiki grup ise 2 ton da^{-1} Doymamış Biyokömür (37.29 mg Biyomas-C/100 g K.T) uygulamasında saptanmıştır. En düşük mikrobiyal biyomas-C'ü Kontrol (18.15 mg Biyomas-C/100 g K.T) uygulamasında tespit edilmiştir (Çizelge 4.30).

Biyokömürü azot ve fosforca zenginleştirmek amacı ile Biyogaz Tesisi Sıvı Atığı (Gübre Şerbeti) ile yapılan doyurma işleminin, mikrobiyal biyomas-C'ü üzerine etkisi istatistiki açıdan $p < 0.05$ seviyesinde önemli bulunmuştur. Doymuş biyokömür (39.85 mg Biyomas-C/100 g K.T) uygulaması ilk istatistiki grubu, Doymamış Biyokömür (36.21 mg Biyomas-C/100 g K.T) uygulaması ikinci istatistiki grubu oluşturmuştur. Topraklara biyokömür uygulamalarının mikrobiyal biyomas-C'ü Kontrole göre değişim oranları Doymuş Biyokömür uygulamalarında %86.39 ile %142.70 arasında, Doymamış Biyokömür uygulamalarında %91.52 ile %101.60 arasında gerçekleşmiştir. En düşük mikrobiyal biyomas-C'ü Kontrol (18.15 mg Biyomas-C/100 g K.T) uygulamasında gerçekleşmiştir. Denemenin mikrobiyal biyomas-C'ü oluşumlarının kontrole göre % değişimleri incelendiğinde ise en yüksek artış %54.46 ile Doymuş Biyokömür uygulamasında belirlenmiştir. Bunu Doymamış Biyokömür (%50.18) uygulamaları takip etmiştir (Çizelge 4.30; Şekil 4.32).



Şekil 4.32. Deneme süresince saptanan mikrobiyal biyomas-C’u miktarları (mg Biomaz-C/100 g K.T.) ve % değişim oranları

Uygulanan biyokömür dozu arttıkça mikrobiyal biyomas miktarı da artmıştır. Li vd. (2020) yılında yaptıkları çalışmada, yüksek biyokömür uygulama dozlarının bazı toprak mikroorganizmalarına zarar verirken, toksik bileşenlere dirençli mikroorganizmaların gelişimini teşvik edebileceğini ve bunun da toprakta bulunan mikrobiyal çeşitliliği olumsuz etkileyeceğini bildirmişlerdir. Ek olarak, biyokömürün topraktaki C/N oranını yükselterek mikrobiyal biyomas karbonu metabolizmasını sınırlandırabileceğini ve mikroorganizma sayısının azalabileceğini bildirmişlerdir. Elde ettiğimiz veriler Liu vd. (2020b) ile çelişirken, Zhang vd. (2018) yapmış olduğu çalışma ile paralellik göstermektedir. Ayrıca, yüksek C içeriğine sahip organik katkı maddeleri uygulamaları, mikrobiyal biyokütleyi olumlu yönde teşvik ettiğini söyleyen Shukla ve Varma (2010) ile de benzer sonuçlar elde edilmiştir. Biyokömür uygulamasının toprağın mikrobiyal biyokütlesi üzerine farklı etkileri bulunmaktadır. Mikrobiyal biyokütlenin üç yıl sonra yaklaşık %100 arttırdığını bildiren çalışmalar olduğu gibi, bazı çalışmalarda biyokömürün topraktaki mikroorganizma varlığı üzerine çok az ya da hiç etkisi olmadığını bulmuştur. Ortaya çıkan bu farklılıkların nedeni, toprak verimliliğindeki farklılıklar, biyokömürün üretim koşulları ve elde edildiği biyokütle, bitki çeşidi ve iklim koşullarındaki farklılıklar ile açıklanmaktadır (Abdul-Aziz, 2020).

4.4.2.3. Dehidrogenaz Enzim Aktivitesi Üzerine Etkisi

Bir solunum enzimi olan dehidrogenaz (DHG) aktivitesinin ölçülmesiyle çeşitli dehidrogenaz enzimlerinin topraktaki miktarı hakkında bilgi sahibi olunabilmektedir. Ayrıca

dehidrogenaz enzim aktivitesi, solunum kademelerinde organik bileşiklerden hidrojen açığa çıkarabilen ve onu bir hidrojen tutucu maddeye taşıyabilen, aerob ve fakültatif anaerob yaşamlı organizmaların bir göstergesidir (Çengel, 2006). Serra-Wittling vd. (1995) dehidrogenaz enzim aktivitesinin, topraklardaki mikrobiyal aktivitenin göstergesi olduğunu belirtmişlerdir. Mikrobiyal yaşamı etkileyen birçok toprak, iklim faktörleri ve farklı tarım uygulamaları dehidrogenaz enzim aktivitesini etkilemektedir.

Sera denemesinde kullanılan biyokömürlerin ve kullanım miktarlarının topraklardaki dehidrogenaz (DHG) enzim aktivitesi üzerine etkisini belirlemek için her bir dönemin (20. gün, 40. gün, 60. gün ve 90. gün) sonunda örnek alınarak araştırma topraklarındaki dehidrogenaz (DHG) enzim aktivitesi miktarları saptanmıştır.

Uygulama ve zaman faktörünün toprak dehidrogenaz (DHG) enzim aktivitesi üzerine etkisi, yapılan varyans analizi ile belirlenmiştir (Çizelge 4.31). İstatistiki olarak önemli bulunan gruplar ise LSD_{0,01} testi uygulanarak saptanmıştır.

Varyans analizi sonuçlarına göre, topraklardaki dehidrogenaz (DHG) enzim aktivitesi üzerine toprağa uygulanan biyokömür dozunun ve örnek alma zamanının (zaman) etkisi istatistiki olarak $P < 0.01$ seviyesinde önemli bulunmuştur. Bunun yanında, her iki faktörün (zaman x uygulama) interaksyonda $p < 0.01$ seviyesinde önemli bulunmuştur.

Zamanın dehidrogenaz (DHG) enzim aktivitesi üzerine olan etkisi istatistiki olarak $p < 0.01$ seviyesinde önemli bulunmuştur. İstatistiki olarak ilk grubu 20. Gün (722.74 $\mu\text{g TPF/g K.T.}$) toprak örnekleri oluşturmaktadır. İstatistiki olarak ikinci grubu 40. gün (704.59 $\mu\text{g TPF/g K.T.}$) toprak örnekleri oluşturmaktadır. İstatistiki olarak üçüncü grubu ise 60. gün (663.80 $\mu\text{g TPF/g K.T.}$) toprak örnekleri oluşturmakta olup, istatistiki olarak son grubu ise 90. gün (654.14 $\mu\text{g TPF/g K.T.}$) toprak örnekleri oluşturmaktadır (Çizelge 4.31).

Biyogaz tesisi sıvı atığı (gübre şerbeti) ile doyurulmuş ve doyurulmamış biyokömürün topraklara uygulanması sonucunda Kontrol ve Optimum NPK uygulamalarına göre dehidrogenaz (DHG) enzim aktivitesinde meydana gelen değişimler uygulamaların 20, 40, 60 ve 90. günlerinde alınan toprak örneklerinde belirlenmiştir. Denemenin 20. gününde uygulamalar arasında istatistiki olarak $p < 0.01$ seviyesinde önemli farklar bulunmuştur. Buna göre, ilk istatistiki grubu 3 ton da^{-1} Doymuş Biyokömür (817.11 $\mu\text{g TPF/g K.T.}$) uygulaması oluşturmuştur. Bunu sırasıyla 2 ton da^{-1} Doymuş Biyokömür ve 1 ton da^{-1} Doymuş Biyokömür (797.34, 784.47 $\mu\text{g TPF/g K.T.}$) uygulamaları izlemiş ve ikinci istatistiki grubu

oluşturmuşlardır. Kontrol ve Opt. NPK uygulamaları ise sırasıyla son iki istatistiki grubu oluşturmuşlardır (Çizelge 4.31).

Çizelge 4.31. Biyokömür uygulamalarının toprakların dehidrogenaz (DHG) enzim aktivitesi ($\mu\text{g TPF/g K.T.}$) üzerine etkileri

Uygulama	20. Gün	40. Gün	60. Gün	90. Gün	Ortalama	% Değişim	Doyurma etkisi
Kontrol	610.44 _F	619.94 _F	610.15 _F	560.48 _E	600.25 G	-	
Opt. NPK(%50)	658.63 _E	651.63 _E	626.48 _E	601.16 _D	634.47 F	5.70	
DOYMUŞ	1 ton/da	784.47 _B	681.90 _D	663.82 _C	694.25 _B	706.11 C	17.64
	2 ton/da	797.34 _B	739.91 _B	690.87 _B	720.92 _B	737.26 B	22.83
	3 ton/da	817.11 _A	785.34 _A	738.04 _A	761.24 _A	775.43 A	29.18
DOYMAMIŞ	1 ton/da	681.51 _D	671.34 _{DE}	638.82 _D	624.31 _{CD}	653.99 E	8.95
	2 ton/da	707.20 _C	713.78 _C	647.54 _D	629.62 _C	674.53 D	12.37
	3 ton/da	725.23 _C	772.91 _A	694.70 _B	641.12 _C	708.49 C	18.03
P*	**	**	**	**	**	**	**
Ortalama	722.74 A	704.59 B	663.80 C	654.14 D			

VARYANS ANALİZ TABLOSU

Kaynak	Ser. Der.	Kareler Top.	F Değeri	Olasılık (%5)
Doz	7	272376.06	250.34	<0.001**
Zaman	3	76874.58	164.86	<0.001**
Doz * Zaman	21	40216.93	12.32	<0.001**
Hata	64	9947.59		
Toplam	95	399415.17		

x: Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen ortalamalar arasında anlamlı fark bulundu, (* P ≤ 0.05, ** P ≤ 0.01, ö.d. önemli değil).

Denemenin 40. gününde uygulamalar arasında istatistiki olarak $p < 0.01$ seviyesinde önemli farklar bulunmuştur. Buna göre, ilk istatistiki grubu 3 ton da^{-1} Doymuş Biyokömür ($785.34 \mu\text{g TPF/g K.T.}$) ve 3 ton da^{-1} Doymamış Biyokömür ($772.91 \mu\text{g TPF/g K.T.}$) uygulamaları oluşturmuştur. Bunu 2 ton da^{-1} Doymuş Biyokömür ($739.91 \mu\text{g TPF/g K.T.}$) uygulaması izlemiş ve ikinci istatistiki grubu oluşturmuştur. Uygulama dozu arttıkça Dehidrogenaz (DHG) enzim aktivitesinde artış saptanmıştır. Kontrol ve Opt. NPK uygulamaları ise sırasıyla son iki istatistiki grubu oluşturmuşlardır (Çizelge 4.31).

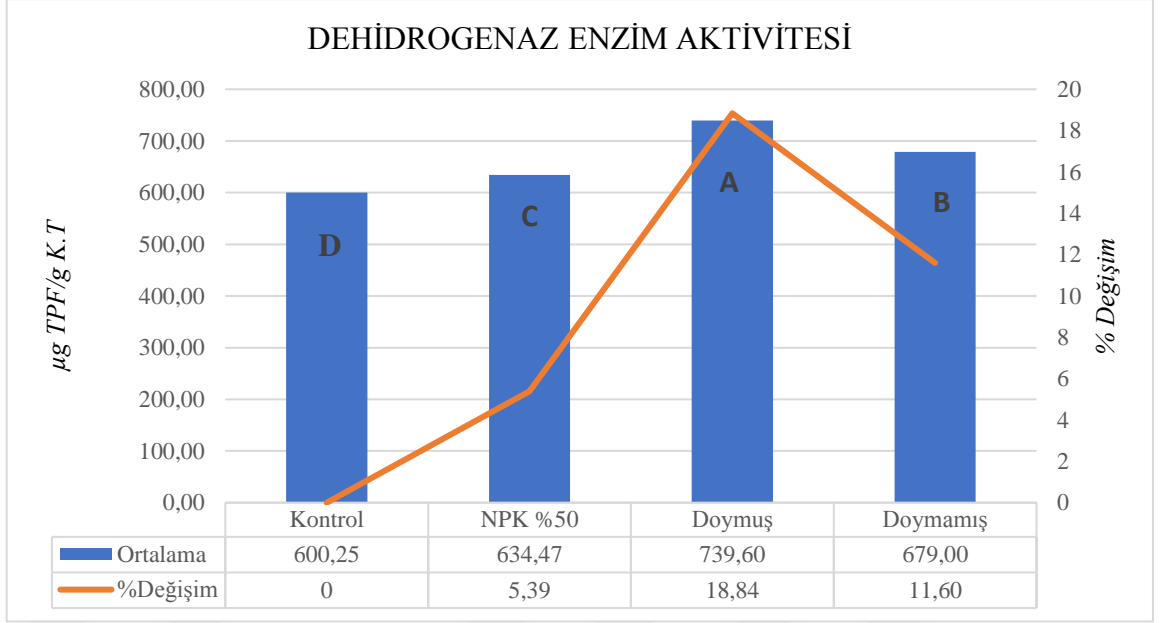
Denemenin 60. gününde uygulamalar arasında istatistiki olarak $p < 0.01$ seviyesinde önemli farklar bulunmuştur. Buna göre, ilk istatistiki grubu 3 ton da^{-1} Doymuş Biyokömür ($738.04 \mu\text{g TPF/g K.T.}$) uygulaması oluşturmuştur. İkinci istatistiki grubu sırasıyla 3 ton da^{-1} Doymamış Biyokömür ve 2 ton da^{-1} Doymuş Biyokömür ($694.70, 690.87 \mu\text{g TPF/g K.T.}$)

uygulamaları oluşturmuştur. Kontrol ve Opt. NPK uygulamaları ise sırasıyla son iki istatistiki grubu oluşturmuşlardır (Çizelge 4.31).

Denemenin 90. gününde uygulamalar arasında istatistiki olarak $p<0.01$ seviyesinde önemli farklar bulunmuştur. Buna göre, ilk istatistiki grubu 3 ton da^{-1} Doymuş Biyokömür (761.24 μg TPF/g K.T.) uygulaması oluşturmuştur. İkinci istatistiki grubu sırasıyla 2 ton da^{-1} Doymuş Biyokömür ve 1 ton da^{-1} Doymuş Biyokömür (720.92, 694.25 μg TPF/g K.T.) uygulamaları oluşturmuştur. Kontrol ve Opt. NPK uygulamaları ise sırasıyla son iki istatistiki grubu oluşturmuşlardır (Çizelge 4.31).

Tüm deneme dönemi boyunca, dehidrogenaz (DHG) enzim aktivitesi üzerine dozların etkileri incelendiğinde dozlar arasındaki fark istatistiki olarak $p<0.01$ seviyesinde önemli bulunmuştur. Buna göre, 3 ton da^{-1} Doymuş Biyokömür (775.43 μg TPF/g K.T.) uygulaması ilk istatistiki grubu ve 2 ton da^{-1} Doymuş Biyokömür (737.26 μg TPF/g K.T.) uygulaması ikinci istatistiki grubu oluşturmaktadır. Üçüncü istatistiki grup ise 3 ton da^{-1} Doymamış Biyokömür ve 1 ton da^{-1} Doymuş Biyokömür (708.49 ve 706.11 μg TPF/g K.T.) uygulamalarında saptanmıştır. 1 ton da^{-1} Doymuş Biyokömür (706.11 μg TPF/g K.T.) uygulaması istatistiki olarak üçüncü grubu oluşturmaktadır. En düşük dehidrogenaz (DHG) enzim aktivitesi Kontrol (600.25 μg TPF/g K.T.) uygulamasında tespit edilmiştir (Çizelge 4.31).

Biyokömürü azot ve fosforca zenginleştirmek amacı ile Biyogaz Tesisi Sıvı Atığı (Gübre Şerbeti) ile yapılan doyurma işleminin, dehidrogenaz (DHG) enzim aktivitesi üzerine etkisi istatistiki açıdan $p<0,01$ seviyesinde önemli bulunmuştur. Doymuş biyokömür (739.60 μg TPF/g K.T.) uygulaması ilk istatistiki grubu, Doymamış Biyokömür (679.01 μg TPF/g K.T.) uygulaması ikinci istatistiki grubu oluşturmuştur. Topraklara biyokömür uygulamalarının dehidrogenaz (DHG) enzim aktivitesi kontrole göre değişim oranları Doymuş Biyokömür uygulamalarında %17.64 ile %29.18 arasında, Doymamış Biyokömür uygulamalarında %8.95 ile %18.03 arasında gerçekleşmiştir. Denemedeki dehidrogenaz (DHG) enzim aktivitesinin % değişimleri incelendiğinde ise en yüksek artış %18.84 ile Doymuş Biyokömür uygulamasında belirlenmiştir. Bunu Doymamış Biyokömür (%11.60) uygulamaları takip etmiştir (Çizelge 4.31; Şekil 4.35).



Şekil 4.33. Deneme süresince saptanan dehidrogenaz (DHG) enzim aktivitesi miktarları ve % değişim oranları

4.4.2.4. N- Mineralizasyonu Üzerine Etkisi

Topraklarda N-mineralizasyonu, biyolojik N döngüsü ve topraktaki C-dinamiği ile yakından ilişkilidir. Organik azotlu bileşiklerin inorganik formlara dönüşümü olan N-mineralizasyonu, toprakta farklı fizyolojik özelliklere sahip mikroorganizmalar tarafından yürütülmektedir. Mikrobiyal biyomas, gerek dönüşümü sağlayan bir ajan ve gerekse N-kaynağı olarak toprağın azot döngüsünde önemli bir role sahiptir (Göçmez, 2006).

Uygulama ve zaman faktörünün N-mineralizasyonu üzerine etkisi, yapılan varyans analizi ile belirlenmiştir (Çizelge 4.32). İstatistiki olarak önemli bulunan gruplar ise LSD_{0,01} testi uygulanarak saptanmıştır.

Varyans analizi sonuçlarına göre, topraklardaki N-mineralizasyonu üzerine toprağa uygulanan biyokömür dozunun ve örnek alma zamanının (zaman) etkisi istatistiki olarak P<0.01 seviyesinde önemli bulunmuştur. Bunun yanında, her iki faktörün (zaman x uygulama) interaksiyonunda p<0.01 seviyesinde önemli bulunmuştur.

Zamanın N-Mineralizasyonu üzerine olan etkisi istatistiki olarak p<0.01 seviyesinde önemli bulunmuştur. İstatistiki olarak ilk grubu 40. gün (8.02 µg NH₄-N/g K.T./gün) toprak örnekleri oluşturmuştur. İkinci istatistiki grubu 20. gün (6.65 µg NH₄-N/g K.T./gün) toprak örnekleri oluşturmuştur. Son iki istatistiki grubu ise sırasıyla 60. ve 90. günler (5.25, 3.30 µg NH₄-N/g K.T./gün) oluşturmuştur (Çizelge 4.32).

Biyogaz tesisi sıvı atığı (gübre şerbeti) ile doyurulmuş ve doyurulmamış biyokömürün topraklara uygulanması sonucunda Kontrol ve Optimum NPK uygulamalarına göre N-Mineralizasyonunda meydana gelen değişimler uygulamaların 20, 40, 60 ve 90. günlerinde alınan toprak örneklerinde belirlenmiştir. Denemenin 20. gününde uygulamalar arasında istatistiki olarak $p < 0.01$ seviyesinde önemli farklar bulunmuştur. Buna göre, ilk istatistiki grubu 3 ton da^{-1} Doymuş Biyokömür ($9.71 \mu g NH_4-N/g K.T./gün$) uygulaması oluşturmuştur. Bunu 2 ton da^{-1} Doymuş Biyokömür ($8.59 \mu g NH_4-N/g K.T./gün$) uygulaması izlemiş ve ikinci istatistiki grubu oluşturmuştur. Kontrol ve Opt. NPK uygulamaları ise sırasıyla son iki istatistiki grubu oluşturmuşlardır (Çizelge 4.32).

Denemenin 40. gününde uygulamalar arasında istatistiki olarak $p < 0.01$ seviyesinde önemli farklar bulunmuştur. Buna göre, ilk istatistiki grubu 3 ton da^{-1} Doymuş Biyokömür ($11.26 \mu g NH_4-N/g K.T./gün$) uygulaması oluşturmuştur. Bunu 2 ton da^{-1} Doymuş Biyokömür ($10.27 \mu g NH_4-N/g K.T./gün$) uygulaması izlemiş ve ikinci istatistiki grubu oluşturmuştur. Uygulama dozu arttıkça N-mineralizasyonunda artış saptanmıştır. Kontrol ve Opt. NPK uygulamaları ise son istatistiki grubu oluşturmuştur (Çizelge 4.32). Stanford ve Smith (1972); standart koşullar altında her toprağın N mineralize etmek için doğal bir potansiyeli olduğu ve çevre koşullarında veya toprağa giren C-miktarındaki kısa süreli değişikliklerin N-mineralizasyonu üzerinde çok az bir etkiye sahip olduğunu ileri sürmüşlerdir. Hassen vd., (1998) ise; toprağa farklı kökenli organik madde uygulandığında, ilk ayda mikrobiyal popülasyonun yeni koşullara adaptasyonundan dolayı önemli bir N-tüketiminin (immobilizasyon) gerçekleştiğini, daha sonraki aylarda ise N-mineralizasyonunun ve mikrobiyal aktivitenin arttığını saptamışlardır. Bizim çalışmamızda da N-mineralizasyonundaki 20. günden sonra artışın meydana gelmesi ve daha sonra tekrar düşüşe geçmesi böyle benzer durumun olabileceğini akla getirmektedir.

Denemenin 60. gününde uygulamalar arasında istatistiki olarak $p < 0.01$ seviyesinde önemli farklar bulunmuştur. Buna göre, ilk istatistiki grubu 3 ton da^{-1} Doymuş Biyokömür ($7.85 \mu g NH_4-N/g K.T./gün$) uygulaması oluşturmuştur. İkinci istatistiki grubu sırasıyla 2 ton da^{-1} Doymuş Biyokömür, 1 ton da^{-1} Doymuş Biyokömür (6.52 ve $6.45 \mu g NH_4-N/g K.T./gün$) uygulamaları oluşturmuş ve aynı istatistiki grup içerisinde yer almışlardır. Üçüncü istatistiki grubu sırasıyla 3 ton da^{-1} Doymamış Biyokömür ve 2 ton da^{-1} Doymamış Biyokömür (5.15 ve $5.03 \mu g NH_4-N/g K.T./gün$) uygulamaları oluşturmuş olup ve aynı istatistiki grup içerisinde yer almışlardır. Kontrol uygulaması son istatistiki grubu oluşturmuştur (Çizelge 4.32).

Çizelge 4.32. Biyokömür uygulamalarının toprakların N-mineralizasyonu ($\mu\text{g NH}_4\text{-N/g K.T./gün}$) üzerine etkileri

Uygulama	20. Gün	40. Gün	60. Gün	90. Gün	Ortalama	% Değişim	Doyurma etkisi
Kontrol	4.57 _E	5.85 _F	2.27 _F	1.56 _F	3.56 G	-	
Opt. NPK(%50)	5.62 _D	6.09 _F	4.17 _E	2.14 _E	4.51 F	26.69	
DOYMUŞ	1 ton/da	6.47 _C	9.22 _C	6.45 _B	3.91 _B	6.51 C	82.87
	2 ton/da	8.59 _B	10.27 _B	6.52 _B	3.95 _B	7.18 B	101.69
	3 ton/da	9.71 _A	11.26 _A	7.85 _A	6.47 _A	8.82 A	147.75
DOYMAMIŞ	1 ton/da	6.03 _{CD}	6.49 _E	4.57 _D	2.74 _D	4.96 E	39.33
	2 ton/da	6.09 _C	7.48 _D	5.03 _C	3.11 _C	5.43 D	52.53
	3 ton/da	6.12 _C	7.53 _D	5.15 _C	3.19 _C	5.48 D	53.93
P*	**	**	**	**	**		**
Ortalama	6.65 B	8.02 A	5.25 C	3.30 D			

VARYANS ANALİZ TABLOSU

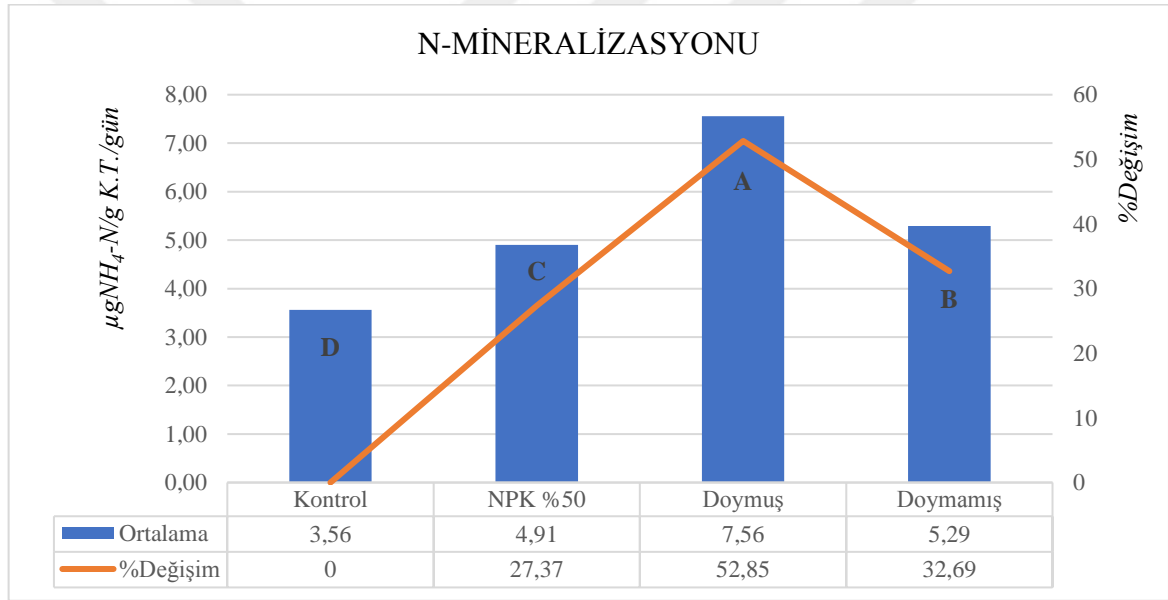
Kaynak	Ser. Der.	Kareler Top.	F Değeri	Olasılık (%5)
Doz	7	230.15	858.91	<0.001**
Zaman	3	293.13	2552.55	<0.001**
Doz * Zaman	21	20.04	24.93	<0.001**
Hata	64	2.45		
Toplam	95	545.77		

x: Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen ortalamalar arasında anlamlı fark bulundu (* $P \leq 0.05$, ** $P \leq 0.01$, (ö.d. önemli değil).

Denemenin 90. gününde uygulamalar arasında istatistiki olarak $p < 0.01$ seviyesinde önemli farklar bulunmuştur. Buna göre, ilk istatistiki grubu 3 ton da^{-1} Doymuş Biyokömür ($6.47 \mu\text{g NH}_4\text{-N/g K.T./gün}$) uygulaması oluşturmuştur. İkinci istatistiki grubu sırasıyla 2 ton da^{-1} Doymuş Biyokömür, 1 ton da^{-1} Doymuş Biyokömür (3.95 ve $3.91 \mu\text{g NH}_4\text{-N/g K.T./gün}$) uygulamaları oluşturmuş ve aynı istatistiki grup içerisinde yer almışlardır. Üçüncü istatistiki grubu sırasıyla 3 ton da^{-1} Doymamış Biyokömür ve 2 ton da^{-1} Doymamış Biyokömür (3.19 ve $3.11 \mu\text{g NH}_4\text{-N/g K.T./gün}$) uygulamaları oluşturmuş olup aynı istatistiki grup içerisinde yer almışlardır. Kontrol uygulaması son istatistiki grubu oluşturmuştur (Çizelge 4.32).

Tüm deneme dönemi boyunca, N-mineralizasyonu üzerine dozların etkileri incelendiğinde dozlar arasındaki fark istatistiki olarak $p < 0.01$ seviyesinde önemli bulunmuştur. Buna göre, 3 ton da^{-1} Doymuş Biyokömür ($8.82 \mu\text{g NH}_4\text{-N/g K.T./gün}$) uygulaması ilk istatistiki grubu, 2 ton da^{-1} Doymuş Biyokömür ($7.18 \mu\text{g NH}_4\text{-N/g K.T./gün}$) uygulaması ikinci istatistiki grubu oluşturmaktadır. Üçüncü istatistiki grup ise 1 ton da^{-1} Doymuş Biyokömür ($6.51 \mu\text{g NH}_4\text{-N/g K.T./gün}$) uygulamasında saptanmıştır. En düşük N-mineralizasyonu Kontrol ($3.56 \mu\text{g NH}_4\text{-N/g K.T./gün}$) uygulamasında tespit edilmiştir (Çizelge 4.32).

Biyokömürü azot ve fosforca zenginleştirmek amacı ile Biyogaz Tesisi Sıvı Atığı (Gübre Şerbeti) ile yapılan doyum işlemi, N-mineralizasyonu üzerine etkisi istatistiksel açıdan $p < 0.01$ seviyesinde önemli bulunmuştur. Doymuş biyokömür ($7.55 \mu\text{g NH}_4\text{-N/g K.T./gün}$) uygulaması ilk istatistiksel grubu, Doymamış Biyokömür ($5.29 \mu\text{g NH}_4\text{-N/g K.T./gün}$) uygulaması ikinci istatistiksel grubu oluşturmuştur. Topraklara biyokömür uygulamalarının N-mineralizasyonunu kontrole göre değişim oranları Doymuş Biyokömür uygulamalarında %82.87 ile %147.75 arasında, Doymamış Biyokömür uygulamalarında %39.33 ile %53.93 arasında gerçekleşmiştir. Denemenin N- mineralizasyonunun Kontrolle göre % değişimleri incelendiğinde ise en yüksek artış %52.85 ile Doymuş Biyokömür uygulamasında belirlenmiştir. Bunu Doymamış Biyokömür (%32.69) uygulamaları takip etmiştir (Çizelge 4.32; Şekil 4.33).



Şekil 4.34. Deneme süresince saptanan N- mineralizasyonu miktarları ve % değişim oranları

Ameloot vd., (2015), yaptıkları çalışmada, kanatlı altlığı ve çam yongalarından biyokömür elde etmişlerdir. Biyokömür uygulaması yaptıkları topraklarda 14 hafta inkübasyon süresi sonucunda N mineralizasyonu değerlerini karşılaştırmışlardır. Kanatlı altlığından elde edilen biyokömürün uygulandığı topraklarda N mineralizasyonu artarken, çam yongasından elde edilen biyokömür uygulanan topraklarda N immobilizasyonu tespit edilmiştir. Nelson vd., (2011), özellikle gübre bazlı biyokömürlerin bitkiler için N kaynağı olabileceğini belirtmişlerdir. Yüksek N içeriğine sahip gübre bazlı biyokömür ilavesi net N mineralizasyonu ile sonuçlanmaktadır (Schouten vd., 2012). Bizim yaptığımız çalışmada da N mineralizasyonu

biyokömür uygulama dozlarına bağlı olarak artmaktadır. Ayrıca biyokömürü doyum işlemine de N mineralizasyonu üzerine artırıcı etki ettiği tespit edilmiştir.

Çalışmanın ilk 40 günü N mineralizasyonu değerinde artış tespit edilmiş ancak 60. ve 90. günlerde düşüş eğilimi göstermiştir. Denemenin son iki döneminin, ilk iki döneme kıyasla daha sıcak olması ve toprak neminin de buna bağlı olarak azalması, bu düşüşün nedeni olarak düşünülmektedir. Ayrıca mısırın monokültür olarak yetiştirilmesi ve biyokömürün yaşlanmasının etkisi de bu sonucu doğrulamaktadır.

4.4.2.5. Üreaz Enzim Aktivitesi Üzerine Etkisi

Ürenin CO₂ ve amonyağa hidrolize olmasını katalize eden üreaz, yüksek bitkilerde ve mikroorganizmalarda (özellikle bakterilerde) yaygın bir şekilde bulunan bir enzimdir. Üreaz önemli bir azotlu gübre olan ürenin topraktaki ayrışmasını ve bitkiye yararlılığını büyük ölçüde etkileyen tek enzimdir (Göçmez, 2006).

Uygulama ve zaman faktörünün üreaz enzim aktivitesi üzerine etkisi, yapılan varyans analizi ile belirlenmiştir (Çizelge 4.33). İstatistiki olarak önemli bulunan gruplar ise LSD_{0,01} testi uygulanarak saptanmıştır.

Varyans analizi sonuçlarına göre, topraklardaki üreaz enzim aktivitesi üzerine toprağa uygulanan biyokömür dozunun ve örnek alma zamanının (zaman) etkisi istatistiki olarak P<0.01 seviyesinde önemli bulunmuştur. Bunun yanında, her iki faktörün (zaman x uygulama) etkisi istatistiki olarak önemli bulunmamıştır.

Zamanın üreaz enzim aktivitesi üzerine olan etkisi istatistiki olarak p<0.01 seviyesinde önemli bulunmuştur. İstatistiki olarak ilk grubu 60. gün (39.29 µg N/g K.T./2h) ve 40. gün (36.75 µg N/g K.T./2h) toprak örnekleri oluşturmakta olup aynı istatistiki grupta yer almışlardır. İkinci istatistiki grubu ise 20. gün (29.62 µg N/g K.T./2h) ve 90. gün (29.32 µg N/g K.T./2h) toprak örnekleri oluşturmuş ve aynı istatistiki grupta yer almışlardır (Çizelge 4.33).

Biyogaz tesisi sıvı atığı (gübre şerbeti) ile doyurulmuş ve doyurulmamış biyokömürün topraklara uygulanması sonucunda Kontrol ve Optimum NPK uygulamalarına göre üreaz enzim aktivitesinde meydana gelen değişimler uygulamaların 20, 40, 60 ve 90. günlerinde alınan toprak örneklerinde belirlenmiştir. Denemenin 20. gününde uygulamalar arasında istatistiki olarak fark bulunmamıştır (Çizelge 4.33).

Denemenin 40. gününde uygulamalar arasında istatistiki olarak $p < 0.01$ seviyesinde önemli farklar bulunmuştur. Buna göre, ilk istatistiki grubu 3 ton da^{-1} Doymamış Biyokömür ($47.27 \mu g N/g K.T./2h$) uygulaması oluşturmuştur. Bunu 3 ton da^{-1} Doymuş Biyokömür ($45.98 \mu g N/g K.T./2h$) uygulaması izlemiş ve ikinci istatistiki grubu oluşturmuştur. Uygulama dozu arttıkça üreaz enzim aktivitesinde artış saptanmıştır. Kontrol uygulaması ise istatistiki olarak son grubu oluşturmuştur (Çizelge 4.33).

Denemenin 60. gününde uygulamalar arasında istatistiki olarak $p < 0.01$ seviyesinde önemli farklar bulunmuştur. Buna göre, ilk istatistiki grubu 3 ton da^{-1} Doymuş Biyokömür ve 2 ton da^{-1} Doymuş Biyokömür ($49.71, 46.63 \mu g N/g K.T./2h$) uygulamaları oluşturmuştur. Bunu sırasıyla 3 ton da^{-1} Doymamış Biyokömür, 1 ton da^{-1} Doymuş Biyokömür ($42.59, 42.24 \mu g N/g K.T./2h$) uygulamaları izlemiş ve ikinci istatistiki grubu oluşturmuşlardır. Kontrol uygulaması ise istatistiki olarak son grubu oluşturmuştur (Çizelge 4.33).

Çizelge 4.33. Biyokömür uygulamalarının toprakların üreaz enzim aktivitesi ($\mu g N/g K.T./2h$) üzerine etkileri

Uygulama	20. Gün	40. Gün	60. Gün	90. Gün	Ortalama	% Değişim	Dozurma etkisi
Kontrol	15.25	22.06 E	25.59 D	18.47 E	20.34 F	-	
Opt. NPK(%50)	24.29	32.89 D	29.91 CD	19.25 DE	26.59 E	30.73	
DOYMUŞ	1 ton/da	26.97	34.99 D	42.24 AB	29.62 BC	33.45 D	64.45
	2 ton/da	33.19	41.03 BC	45.63 B	35.99 AB	38.96 BC	91.54
	3 ton/da	42.73	45.98 AB	49.71 A	40.20 A	44.65 A	119.52
DOYMAMIŞ	1 ton/da	25.01	33.41 D	38.76 BC	23.31 CDE	30.12 DB	48.08
	2 ton/da	33.91	36.36 CD	39.84 B	27.42 CD	34.38 CD	69.03
	3 ton/da	35.61	47.27 A	42.59 AB	40.33 A	41.45 AB	103.79
P*	ö.d	**	**	**	**		ö.d
Ortalama	29.62 B	36.75 A	39.29 A	29.32 B			

VARYANS ANALİZ TABLOSU

Kaynak	Ser. Der.	Kareler Top.	F Değeri	Olasılık (%5)
Doz	7	5400.945	19.51	<0.001**
Zaman	3	1830.57	15.43	<0.001**
Doz * Zaman	21	445.80	0.54	0.9432
Hata	64	2530.57		
Toplam	95	10207.90		

x: Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen ortalamalar arasında anlamlı fark bulundu, (* $P \leq 0.05$, ** $P \leq 0.01$, ö.d. önemli değil).

Denemenin 90. gününde uygulamalar arasında istatistiki olarak $p < 0.01$ seviyesinde önemli farklar bulunmuştur. Buna göre, ilk istatistiki grubu 3 ton da^{-1} Doymamış Biyokömür ve 3 ton da^{-1} Doymuş Biyokömür (40.33 ve $40.20 \mu g N/g K.T./2h$) uygulamaları

oluşturmuşlardır. Bunu 2 ton da⁻¹ Doymuş Biyokömür (35.99 µg N/g K.T./2h) uygulaması izlemiş ve ikinci istatistiki grubu oluşturmuştur. Kontrol ve Opt. NPK uygulamaları ise sırasıyla son iki istatistiki grubu oluşturmuşlardır (Çizelge 4.33).

Tüm deneme dönemi boyunca, üreaz enzim aktivitesi üzerine dozların etkileri incelendiğinde dozlar arasındaki fark istatistiki olarak p<0,01 seviyesinde önemli bulunmuştur. Buna göre, 3 ton da⁻¹ Doymuş Biyokömür (44.65 µg N/g K.T./2h) uygulaması ilk istatistiki grubu, 3 ton da⁻¹ Doymamış Biyokömür (41.45 µg N/g K.T./2h) uygulaması ikinci istatistiki grubu oluşturmaktadır (Çizelge 4.33). Üçüncü istatistiki grubu ise 2 ton da⁻¹ Doymuş Biyokömür (38.96 µg N/g K.T./2h) uygulaması oluşturmaktadır. En düşük üreaz enzim aktivitesi Kontrol (20.34 µg N/g K.T./2h) uygulamasında tespit edilmiştir.



Şekil 4.35. Deneme süresince saptanan üreaz enzim aktivitesi miktarları ve % değişim oranları

Biyokömürü azot ve fosforca zenginleştirmek amacı ile Biyogaz Tesisi Sıvı Atığı (Gübre Şerbeti) ile yapılan doyurma işleminin, üreaz enzim aktivitesi üzerine etkisi p<0.05 seviyesinde istatistiki olarak önemli bulunmamıştır. Topraklara biyokömür uygulamalarının Üreaz enzim aktivitesinde Kontrole göre değişim oranları Doymuş Biyokömür uygulamalarında %64.45 ile %119.52 arasında, Doymamış Biyokömür uygulamalarında %48.08 ile %103.79 arasında gerçekleşmiştir. Denemenin üreaz enzim aktivitesinin Kontrole göre % değişimleri incelendiğinde ise en yüksek artış %47.87 ile Doymuş Biyokömür uygulamasında belirlenmiştir. Bunu Doymamış Biyokömür (%42.40) uygulamaları takip etmiştir (Çizelge 4.33; Şekil 4.34).

Biyokömür uygulama dozlarına ve doyurma işlemine bağlı olarak üreaz enzim aktivitesinde artış tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar daha önce yapılan çalışmalar ile uyum içerisindedir (Xu vd., 2019b; Lopes vd., 2021). İlk üç dönemde de üreaz enzim aktivitesi bir önceki döneme göre artmış ancak son dönem (90. gün) bir önceki döneme göre düşüş tespit edilmiştir. Özellikle toprak çözeltisinde H⁺ birikimine bağlı olarak biyokömürün yaşlanması bunun sebebi olmuş olabilir (Gul vd., 2015). Son dönem yükselen pH değeri, pH 6 ile 7 arasında optimum çalışma gösteren üreaz enziminin aktivitesini düşürmüş olabilir. Ek olarak, alınabilir inorganik azot kullanımının biyokömür uygulamaları için en yüksek seviyeye ulaşması son dönem meydana gelen azalışın sebebi olabilir. Sonuçlar, inkübasyon süresinin uzamasıyla toprak üreaz aktivitesinde azalan bir eğilimin görüldüğünü tespit eden diğer çalışmalar ile uyum içerisindedir (Abdul-Aziz, 2020; Chang vd., 2015).

4.4.2.6. Alkalın Fosfataz Enzim Aktivitesi Üzerine Etkisi

Bitkiler tarafından fosforun alınımı, fosfataz enzimleri tarafından organik fosfor bileşiklerinin ortofosfata mineralizasyonu ile gerçekleşmektedir. Fosfatazlar düşük fosfor varayışlılığının olduğu koşullar altında dominant olarak üretilen enzimlerdir (Göçmez, 2006). Topraklarda, alkalın fosfataz enzimi P döngüsünde kritik roller oynar, bitki büyümesi ve P stresi ile yakından ilişkilidir (Shukla ve Varma, 2010).

İnkübasyon denemesinde kullanılan organik materyallerin ve kullanım miktarlarının topraklardaki Alkalın Fosfataz Enzim Aktivitesi üzerine etkisini belirlemek için her bir dönemin (20, 40, 60 ve 90. gün) sonunda örnek alınarak araştırma topraklarındaki Alkalın Fosfataz Enzim Aktivitesi saptanmıştır.

Uygulama ve zaman faktörünün alkalın fosfataz enzim aktivitesi üzerine etkisi, yapılan varyans analizi ile belirlenmiştir (Çizelge 4.34). İstatistiki olarak önemli bulunan gruplar ise LSD_{0,01} testi uygulanarak saptanmıştır.

Varyans analizi sonuçlarına göre, topraklardaki alkalın fosfataz enzim aktivitesi üzerine toprağa uygulanan biyokömür dozunun ve örnek alma zamanının (zaman) etkisi istatistiki olarak P<0.01 seviyesinde önemli bulunmuştur. Bunun yanında, her iki faktörün (zaman x uygulama) interaksyonu P<0.05 seviyesinde önemli bulunmuştur.

Zamanın alkalın fosfataz enzim aktivitesi üzerine olan etkisi istatistiki olarak p<0.01 seviyesinde önemli bulunmuştur. İstatistiki olarak ilk grubu 40. gün (391.24 µg p-NP/gr K.T./h.) toprak örnekleri oluşturmaktadır. İstatistiki olarak ikinci grubu 20. gün

(378.60 µg p-NP/gr K.T./h.) ve 60. gün (374.80 µg p-NP/gr K.T./h.) toprak örnekleri oluşturmakta olup aynı istatistiki grupta yer almışlardır (Çizelge 4.34).

Biyogaz tesisi sıvı atığı (gübre şerbeti) ile doyurulmuş ve doyurulmamış biyokömürün topraklara uygulanması sonucunda Kontrol ve Optimum NPK uygulamalarına göre alkalın fosfataz enzim aktivitesi meydana gelen değişimler uygulamaların 20, 40, 60 ve 90. günlerinde alınan toprak örneklerinde belirlenmiştir. Denemenin 20. gününde uygulamalar arasında istatistiki olarak $p < 0.05$ seviyesinde önemli farklar bulunmuştur. Buna göre, ilk istatistiki grubu 3 ton da^{-1} Doymuş Biyokömür ve 2 ton da^{-1} Doymuş Biyokömür (461.37 ve 450.04 µg p-NP/gr K.T./h.) uygulamaları oluşturmuşlardır. Bunu 1 ton da^{-1} Doymuş Biyokömür (414.70 µg p-NP/gr K.T./h.) uygulaması izlemiş ve ikinci istatistiki grubu oluşturmuştur. Kontrol ve Opt. NPK uygulamaları ise sırasıyla son iki istatistiki grubu oluşturmuşlardır (Çizelge 4.34).

Çizelge 4.34. Biyokömür uygulamalarının toprakların alkalın fosfataz enzim aktivitesi (µg p-NP/gr K.T./h.) üzerine etkileri

Uygulama	20. Gün	40. Gün	60. Gün	90. Gün	Ortalama	% Değişim	Doyurma etkisi	
Kontrol	243.61 _F	324.37 _C	283.74 _F	228.65 _D	270.09 E	-		
Opt. NPK(%50)	324.18 _E	369.43 _{BC}	320.55 _E	298.49 _C	328.16 D	21.50		
DOYMUS	1 ton/da	414.70 _B	383.76 _B	379.87 _C	368.97 _B	386.82 B	43.22	
	2 ton/da	450.04 _A	442.93 _A	424.30 _B	418.39 _A	433.92 A	60.66	423.35 A
	3 ton/da	461.37 _A	450.70 _A	445.95 _A	439.22 _A	449.31 A	66.36	
DOYMAMIS	1 ton/da	356.98 _D	370.27 _{BC}	363.24 _D	346.82 _B	359.83 C	33.23	
	2 ton/da	384.91 _C	392.43 _{AB}	389.12 _C	356.81 _B	380.82 B	41.00	375.17 B
	3 ton/da	393.05 _{BC}	396.02 _{AB}	391.65 _C	360.79 _B	385.38 B	42.69	
P*	*	*	*	*	**		**	
Ortalama	378.60 B	391.24 A	374.80 B	352.27 C				

VARYANS ANALİZ TABLOSU

Kaynak	Ser. Der.	Kareler Top.	F Değeri	Olasılık (%5)
Doz	7	272578.81	84.79	<0.001**
Zaman	3	18985.66	13.78	<0.001**
Doz * Zaman	21	17635.40	1.83	0.0340*
Hata	64	29393.53		
Toplam	95	338593.41		

x: Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen ortalamalar arasında anlamlı fark bulundu (* $P \leq 0.05$, ** $P \leq 0.01$, ö.d. önemli değil).

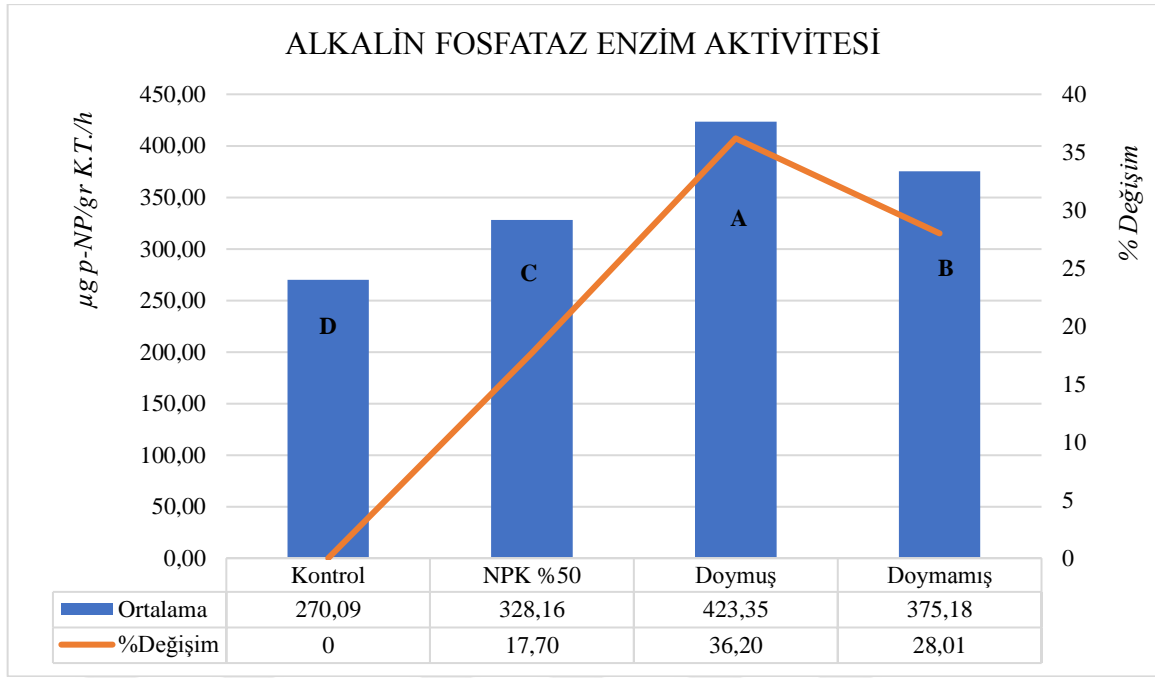
Denemenin 40. gününde uygulamalar arasında istatistiki olarak $p < 0.05$ seviyesinde önemli farklar bulunmuştur. Buna göre, ilk istatistiki grubu 3 ton da^{-1} Doymuş Biyokömür

(450.70 µg p-NP/gr K.T./h.) ve 2 ton da⁻¹ Doymuş Biyokömür (442.93 µg p-NP/gr K.T./h.) uygulamaları oluşturmuştur. Bunu 1 ton da⁻¹ Doymuş Biyokömür (383.76 µg p-NP/gr K.T./h.) uygulaması izlemiş ve ikinci istatistiki grubu oluşturmuştur. Uygulama dozu arttıkça alkalın fosfataz enzim aktivitesinde artış saptanmıştır. Kontrol uygulaması ise son istatistiki grubu oluşturmuştur (Çizelge 4.34).

Denemenin 60. gününde uygulamalar arasında istatistiki olarak p<0.05 seviyesinde önemli farklar bulunmuştur. Buna göre, ilk istatistiki grubu 3 ton da⁻¹ Doymuş Biyokömür (445.95 µg p-NP/gr K.T./h) uygulaması oluşturmuştur. Bunu 2 ton da⁻¹ Doymuş Biyokömür (424.30 µg p-NP/gr K.T./h.) uygulaması izlemiş ve ikinci istatistiki grubu oluşturmuştur. Kontrol ve Opt. NPK uygulamaları ise sırasıyla son iki istatistiki grubu oluşturmuşlardır (Çizelge 4.34).

Denemenin 90. gününde uygulamalar arasında istatistiki olarak p<0.05 seviyesinde önemli farklar bulunmuştur. Buna göre, ilk istatistiki grubu 3 ton da⁻¹ Doymuş Biyokömür (439.22 µg p-NP/gr K.T./h.) ve 2 ton da⁻¹ Doymuş Biyokömür (418.39 µg p-NP/gr K.T./h.) uygulamaları oluşturmuştur. Bunu sırasıyla 1 ton da⁻¹ Doymuş Biyokömür, 3 ton da⁻¹ Doymamış Biyokömür, 2 ton da⁻¹ Doymamış Biyokömür, 1 ton da⁻¹ Doymamış Biyokömür (368.97, 360.70, 356.81, 346.82 µg p-NP/gr K.T./h.) uygulamaları izlemiş ve ikinci istatistiki grubu oluşturmuşlardır. Kontrol uygulaması ise son istatistiki grubu oluşturmuştur (Çizelge 4.34).

Tüm deneme dönemi boyunca, alkalın fosfataz enzim aktivitesi üzerine dozların etkileri incelendiğinde dozlar arasındaki fark istatistiki olarak p<0,05 seviyesinde önemli bulunmuştur. Buna göre, 3 ton da⁻¹ Doymuş Biyokömür (449.31 µg p-NP/gr K.T./h.) uygulaması ve 2 ton da⁻¹ Doymuş Biyokömür (433.92 µg p-NP/gr K.T./h.) uygulamaları ilk istatistiki grubu oluşturmaktadırlar. İkinci istatistiki grubu 1 ton da⁻¹ Doymuş Biyokömür (386.82 µg p-NP/gr K.T./h.), 3 ton da⁻¹ Doymamış Biyokömür (385.38 µg p-NP/gr K.T./h.) ve 2 ton da⁻¹ Doymamış Biyokömür (380.82 µg p-NP/gr K.T./h.) uygulamaları oluşturmaktadırlar. Üçüncü istatistiki grup ise 1 ton da⁻¹ Doymamış Biyokömür (359.83 µg p-NP/gr K.T./h.) uygulaması oluşturmaktadır. En düşük alkalın fosfataz enzim aktivitesi miktarı Kontrol (270.09 µg p-NP/gr K.T./h.) uygulamasında tespit edilmiştir (Çizelge 4.34, Şekil 4.36).



Şekil 4.36. Alkalın fosfataz enzim aktivitesi miktarları ($\mu\text{g p-NP/gr K.T./h}$) ve % değişim oranları

Lignoselülozik açıdan zengin hammaddelerden (odun gibi) elde edilen biyokömürün toprak mikroorganizmaları üzerine olan etkisi (≥ 60 gün), hayvan gübresi ve bitki atıkları gibi hammaddelerinden üretilen biyokömürlerden daha fazladır (Gul vd. 2015). Biyokömürün elde edildiği hammaddenin alkalın fosfataz aktivitesini etkilemesi muhtemeldir. Farklı çalışmalar biyokömürün alkalın fosfataz aktivitesi üzerinde olumlu ve olumsuz etkileri olduğunu göstermiştir (Jin vd., 2016). Foster vd. (2016), çamdan elde edilen biyokömürün tın bünyeli bir toprakta fosfataz aktivitesini önemli oranda düşürdüğünü bildirmişlerdir. Biyokömür uygulamalarının alkalın fosfataz aktivitesini azalttığı veya etkisinin görülmediği çalışmalarda normal toprak pH'ının nispeten yüksek olduğu görülmektedir.

4.4.2.7. β -Glukozidaz Enzim Aktivitesi Üzerine Etkileri

β -Glukozidaz, topraklarda yaygın olarak görülen bir enzimdir. Selülozun glukoza tamamen ayrışmasında önemli bir rol oynayan β -glukozidazlar toprakta C-döngüsünde yer alan önemli bir enzimdir (Göçmez, 2006). β -Glukozidaz, hidrolize ettiği bağın tipine göre adlandırılır. Son ürünü, glikozdur. Glikoz, topraktaki mikroorganizmalar için C ve enerji kaynağıdır. β -Glukozidaz enzim aktivitesi, pH'da meydana gelen değişimlere ve toprak yönetimi uygulamalarına oldukça duyarlıdır. Bazı ağır metal (Cu) kontaminasyonu tarafından inhibe edilebilirler (Shukla ve Varma, 2010).

Uygulama ve zaman faktörünün β -Glukozidaz enzim aktivitesi üzerine etkisi, yapılan varyans analizi ile belirlenmiştir (Çizelge 4.35). İstatistiki olarak önemli bulunan gruplar ise $LSD_{0,01}$ testi uygulanarak saptanmıştır.

Varyans analizi sonuçlarına göre, topraklardaki β -Glukozidaz enzim aktivitesi üzerine toprağa uygulanan biyokömür dozunun ve örnek alma zamanının (zaman) etkisi istatistiki olarak $P < 0.01$ seviyesinde önemli bulunmuştur. Bunun yanında, her iki faktörün (zaman x uygulama) etkisi de $p < 0.01$ seviyesinde önemli bulunmuştur.

Zamanın β -Glukozidaz enzim aktivitesi üzerine olan etkisi istatistiki olarak $p < 0.01$ seviyesinde önemli bulunmuştur. İstatistiki olarak ilk grubu 90. gün (37.61 μg Saligenin/g.K.T/3h.) toprak örneği oluşturmaktadır. İstatistiki olarak ikinci grubu 60. gün (30.05 μg Saligenin/g.K.T/3h) toprak örnekleri oluşturmaktadır. İstatistiki olarak son grubu 40. gün (21.99 μg Saligenin/g.K.T/3h.) toprak örnekleri oluşturmaktadır (Çizelge 4.35).

Çizelge 4.35. Biyokömür uygulamalarının toprakların β -Glukozidaz enzim aktivitesi (μg Saligenin/g.K.T/3h.) üzerine etkileri

Uygulama	20. Gün	40. Gün	60. Gün	90. Gün	Ortalama	% Değişim	Dozurma etkisi
Kontrol	16.86 _F	12.82	27.41 _E	18.27 _D	16.51 F	-	
Opt. NPK(%50)	22.22 _E	17.52	18.11 _{CD}	30.94 _C	24.52 E	48.52	
DOYMUS	1 ton/da	26.44 _{CD}	24.01	29.75 _{BC}	34.34 _{BC}	28.63 D	73.41
	2 ton/da	29.40 _{BC}	25.54	28.47 _{BC}	39.16 _B	30.64 C	85.58
	3 ton/da	37.54 _A	26.69	40.43 _A	55.24 _A	39.97 A	142.10
DOYMAMIS	1 ton/da	25.31 _{DE}	18.69	28.63 _D	31.10 _C	25.93 E	57.06
	2 ton/da	30.14 _B	25.86	31.51 _{BC}	39.21 _B	31.68 C	91.88
	3 ton/da	34.68 _A	24.82	36.09 _{BC}	52.58 _A	37.04 B	124.35
P*	**	ö.d	**	**	**		ö.d.
Ortalama	27.83 C	21.99 D	30.05 B	37.61 A			

VARYANS ANALİZ TABLOSU

Kaynak	Ser. Der.	Kareler Top.	F Değeri	Olasılık (%5)
Doz	7	4551.88	204.54	<0.001**
Zaman	3	3002.31	132.90	<0.001**
Doz * Zaman	21	840.60	8.18	<0.001**
Hata	64	313.15		
Toplam	95	8707.95		

x: Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen ortalamalar arasında anlamlı fark bulundu (* $P \leq 0.05$, ** $P \leq 0.01$, ö.d. önemli değil).

Biyogaz tesisi sıvı atığı (gübre şerbeti) ile doyurulmuş ve doyurulmamış biyokömürün topraklara uygulanması sonucunda Kontrol ve Optimum NPK uygulamalarına göre

β -Glukozidaz enzim aktivitesinde meydana gelen değişimler uygulamaların 20, 40, 60 ve 90. günlerinde alınan toprak örneklerinde belirlenmiştir. Denemenin 20. gününde uygulamalar arasında istatistiki olarak $p<0.01$ seviyesinde önemli farklar bulunmuştur. Buna göre, ilk istatistiki grubu sırasıyla 3 ton da^{-1} Doymuş Biyokömür ve 3 ton da^{-1} Doymamış Biyokömür (37.54, 34.68 μg Saligenin/g.K.T/3h) uygulamaları oluşturmuşlardır. Bunu 2 ton da^{-1} Doymamış Biyokömür (29.40 μg Saligenin/g.K.T/3h) uygulaması izlemiş ve ikinci istatistiki grubu oluşturmuştur. Kontrol ve Opt. NPK_{%50} uygulamaları ise sırasıyla son iki istatistiki grubu oluşturmuşlardır (Çizelge 4.35).

Denemenin 40. gününde uygulamalar arasında istatistiki olarak $p<0.01$ seviyesinde fark bulunmamıştır. Denemenin 60. gününde uygulamalar arasında istatistiki olarak $p<0.01$ seviyesinde önemli farklar bulunmuştur. Buna göre, ilk istatistiki grubu 3 ton da^{-1} Doymuş Biyokömür (40.43 μg Saligenin/g.K.T/3h) uygulaması oluşturmuştur. Kontrol uygulaması (27.41 μg Saligenin/g.K.T/3h) ise son istatistiki grubu oluşturmuştur (Çizelge 4.35).

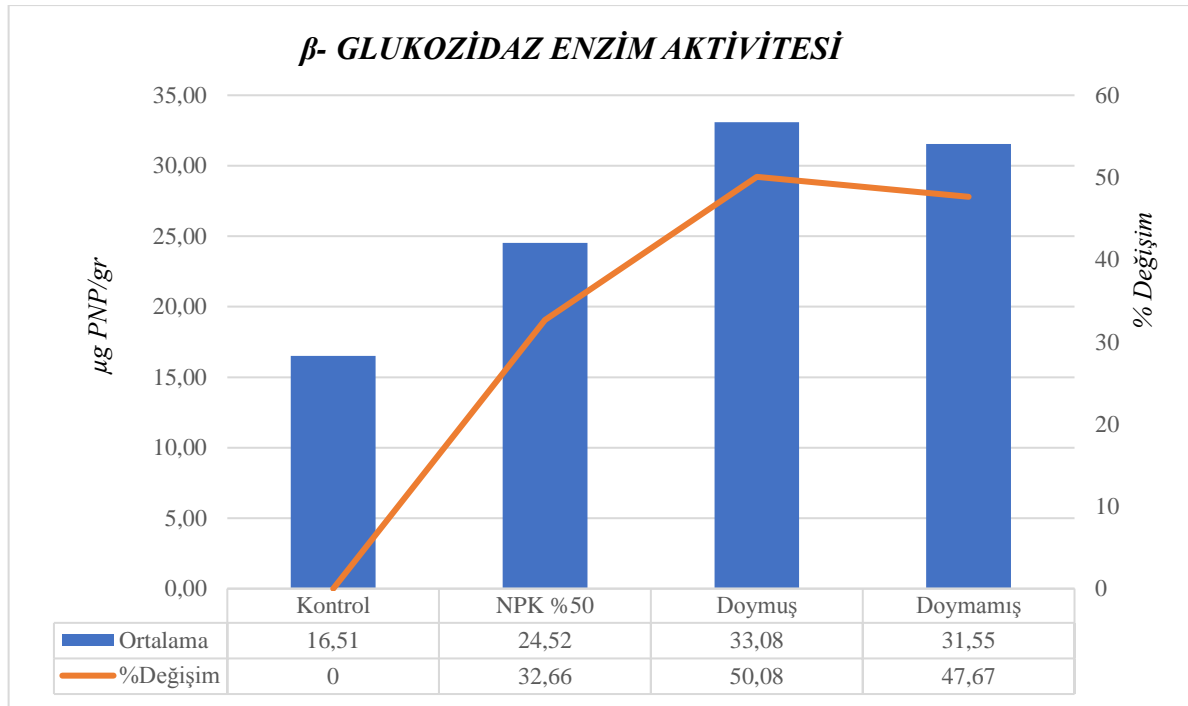
Denemenin 90. gününde uygulamalar arasında istatistiki olarak $p<0.01$ seviyesinde önemli farklar bulunmuştur. Buna göre, ilk istatistiki grubu sırasıyla 3 ton da^{-1} Doymuş Biyokömür, 3 ton da^{-1} Doymamış Biyokömür (55.24 ve 52.58 μg Saligenin/g.K.T/3h) biyokömür uygulamaları oluşturmuştur. Bunu sırasıyla 2 ton da^{-1} Doymamış Biyokömür, 2 ton da^{-1} Doymuş Biyokömür, (39.21 ve 39.16 μg Saligenin/g.K.T/3h) uygulamaları izlemiş ve ikinci istatistiki grubu oluşturmuşlardır. Kontrol uygulaması ise son istatistiki grubu oluşturmuştur (Çizelge 4.35). Zamandaki artış ile beraber β -Glukozidaz enzim aktivitesi değerlerinin birbirlerine yaklaştığı ve istatistiki açıdan anlamlı sınıfların azaldığı görülmüştür. Zamana bağlı olarak biyokömür uygulama dozlarındaki etkinin zayıflamaya başladığı sonucuna ulaşılmıştır.

Tüm deneme dönemi boyunca, β -Glukozidaz enzim aktivitesi üzerine dozların etkileri incelendiğinde dozlar arasındaki fark istatistiki olarak $p<0,01$ seviyesinde önemli bulunmuştur. Buna göre, 3 ton da^{-1} Doymuş Biyokömür (39.97 μg Saligenin/g.K.T/3h.) uygulaması ilk istatistiki grubu, 3 ton da^{-1} Doymamış Biyokömür (37.04 μg Saligenin/g.K.T/3h.) uygulaması ikinci istatistiki grubu oluşturmaktadır (Çizelge 4.35). Üçüncü istatistiki grubu ise 2 ton da^{-1} Doymamış Biyokömür (31.68 μg Saligenin/g.K.T/3h.) ve 2 ton da^{-1} Doymuş Biyokömür (30.64 μg Saligenin/g.K.T/3h.) uygulamaları oluşturmuştur.

Çalışmada biyokömür uygulama dozlarındaki artışa paralel olarak, toprakların β -Glukozidaz enzim aktivitesinin de arttığı tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar daha önce

yapılan çalışmalar ile uyum içerisinde. Leiros vd. (2000), toprağa uygulanan organik maddenin artışına bağlı olarak topraktaki β -Glukozidaz enzim aktivitesinin arttığını bildirilmiştir. Abdul-Aziz, (2020), yaptığı çalışmada biyokömür uygulamaları ile kontrolden daha yüksek β -glukozidaz aktivitesi elde etmiştir.

Biyokömürü azot ve fosforca zenginleştirmek için yapılan doyurma işleminin, β -Glukozidaz enzim aktivitesi üzerine etkisi istatistiki olarak fark bulunmamaktadır. Ancak topraklara biyokömür uygulamalarının β -Glukozidaz enzim aktivitesi miktarında kontrole göre değişim oranları, doymuş biyokömür uygulamalarında %73.41 ile %142.10 arasında, doymamış biyokömür uygulamalarında %57.06 ile %124.35 arasında olduğu bulunmuştur.



Şekil 4.37. Deneme süresince saptanan β -Glukozidaz enzim aktivitesi miktarları ve % değişim oranları

Sera denemesi boyunca doymuş ve doymamış biyokömür uygulamalarının doz seviyelerinin ortalamaları alınarak yapılmış karşılaştırma Şekil 4.37' de verilmiştir. Buna göre en yüksek β -Glukozidaz enzim aktivitesi miktarı doymuş biyokömür uygulamasında (33.08 $\mu\text{g Saligenin/g.K.T/3h.}$) belirlenmiştir. Doymamış biyokömür (31.55 $\mu\text{g Saligenin/g.K.T/3h.}$) uygulaması onu takip etmiştir. En düşük β -Glukozidaz enzim aktivitesi miktarı Kontrol (16.51 $\mu\text{g Saligenin/g.K.T/3h.}$) uygulamasında gerçekleşmiştir. Denemenin β -Glukozidaz enzim aktivitesi miktarının kontrole göre % değişimleri incelendiğinde ise en yüksek artış %50.08 ile

doymuş biyokömür uygulamasında belirlenmiştir. Bunu doymamış biyokömür (%47.67) uygulamaları takip etmiştir.

Çalışmada doymamış biyokömür uygulamalarına kıyasla doymuş biyokömür uygulamalarının β -Glukozidaz enzim aktivitesini daha fazla arttırdığı tespit edilmiştir. Bunun nedeni, doymuş biyokömür uygulamaları ile toprağa daha fazla azot ile fosfor ilave edilmesi ve bununda fosfor mineralizasyonu döngülerine katılan enzimleri uyararak β -Glukozidaz enzim aktivitesini arttırması olarak düşünülmektedir. Elde edilen sonuçlar daha önce yapılan çalışmalar ile uyum içerisindedir (Johnson vd., 2010).

4.5. Biyokömür Uygulamalarının Mısır Bitkisinin (*Zea Mays L.*) Kuru Madde ve Element Kapsamı Üzerine Etkileri

4.5.1. Makro Besin Elementi ve Kuru Madde Miktarı Üzerine Etkileri

Uygulama dozlarının ve doyurma faktörünün bitki yapraklarının makro element içeriği üzerine etkisi, yapılan varyans analizi ile belirlenmiştir. İstatistiki olarak önemli bulunan gruplar ise $LSD_{0,01}$ testi uygulanarak saptanmıştır.

Bitki örneklerinin % N içeriklerine uygulama dozlarının etkileri incelendiğinde, dozlar arasındaki fark istatistiki olarak $p < 0,05$ seviyesinde önemli bulunmuştur. Kuru madde, P, K, Ca (%), içeriklerine uygulama dozlarının etkileri incelendiğinde dozlar arasındaki fark istatistiki olarak $p < 0,01$ seviyesinde önemli bulunmuştur. Uygulamaların % Mg içeriğine etkisi istatistiki olarak $p < 0,05$ seviyesinde önemli bulunmuştur (Çizelge 4.36).

Biyokömürü azot ve fosforca zenginleştirmek amacı ile Biyogaz Tesisi Sıvı Atığı (Gübre Şerbeti) ile yapılan doyurma işleminin, bitkilerin %K, Ca ve Mg içerikleri üzerine etkisi istatistiki açıdan $p < 0,01$ önemli bulunmamıştır (Çizelge 4.36).

Bitkilere ait en düşük yüzde kuru madde içeriği 1 ton da^{-1} Doymamış biyokömür (%16.99) uygulamasında gözlemlenmiştir. Biyokömürü azot ve fosforca zenginleştirmek amacıyla yapılan doyurma işlemi önemli bir farka sebep olmamıştır. Diğer uygulamalar kontrole kıyasla önemli bir değişime sebep olmamıştır. Bazı saksılarda (1 ton da^{-1} doymuş ve doymamış biyokömür) oransal kuru madde içeriklerinde düşüşler tespit edilmiştir. Bunun sebebinin, sera koşullarında özellikle hasat dönemine yakın son periyotta sıcaklık değerlerinin yükselmesi olarak düşünülmektedir.

Çizelge 4.36. Biyokömür uygulamalarının bitkinin makro element ve kuru madde içeriğine etkisi

Uygulama	N	P	K	Ca	Mg	Kuru madde	
Kontrol	2.21 _D	0.13 _E	1.09 _F	0.11 _D	0.26	17.14 _{CD}	
Opt.NPK(%50)	2.27 _{CD}	0.15 _E	1.51 _E	0.11 _D	0.27	17.91 _{AB}	
DOYMUŞ	1 ton/da	2.42 _B	0.20 _C	2.15 _D	0.14 _C	0.28	17.43 _{CD}
	2 ton/da	2.31 _{BCD}	0.25 _B	2.23 _{BC}	0.17 _{ABC}	0.29	18.14 _A
	3 ton/da	2.55 _A	0.28 _A	2.19 _{CD}	0.19 _A	0.28	18.25 _A
DOYMAMIŞ	1 ton/da	2.31 _{BCD}	0.17 _D	2.35 _A	0.16 _{BC}	0.27	16.99 _D
	2 ton/da	2.32 _{BCD}	0.20 _C	2.31 _D	0.16 _{BC}	0.28	17.06 _A
	3 ton/da	2.38 _{BC}	0.20 _C	2.11 _D	0.18 _{AB}	0.26	18.25 _A
Uygulamannın Etkisi	**	**	**	**	*	**	
Dozurma Etkisi	*	**	**	ö.d.	*	*	

Çalışmanın üçüncü aşamasında yapılan adsorpsiyon deneyi, biyokömürün maksimum Azot (NH₄+NO₃) adsorpsiyon kapasitesinin 25.983 mg g⁻¹ olduğunu göstermektedir. Doymuş biyokömür uygulaması topraktaki kullanılabilir N’u doymamış biyokömür uygulamalarına göre %26 daha fazla arttırmaktadır. Bitki örneklerinin % N içerikleri de biyokömür uygulamalarından etkilenmekte ve bu etkinin doyurulmuş biyokömür uygulamalarında daha yüksek (%2.71) olduğu görülmektedir.

Langmuir izotermi biyokömürün maksimum P adsorpsiyon kapasitesinin 12.25 mg g⁻¹ olduğunu göstermektedir. Doyurulmuş biyokömür uygulaması ile doymamış biyokömür uygulamalarına nazaran, alınabilir P (%35) arttırmaktadır. Bitki örneklerinin % P içerikleri de biyokömür uygulamalarından etkilenmekte ve bu etkinin doyurulmuş biyokömür uygulamalarında daha yüksek (%0.20) olduğu görülmektedir.

Biyokömür, bitki büyümesini önemli ölçüde etkileyen bitki besin elementlerini içermektedir. Diğer ticari gübrelerle birlikte artan dozlarda biyokömür uygulamaları ile mısır bitkisinin verimi ve besin maddesi alımı önemli ölçüde artmaktadır (Steiner vd., 2007)

Biyokömürün bitki büyümesi açısından kaynak görevi gördüğünü bildiren çalışmalar olduğu gibi son yıllarda, biyokömürün bitki büyümesi veya verimi üzerinde önemli bir etkisi olmadığını (Al-Wabel vd., 2018) hatta bazen biyokömürün bitki verimi üzerine olumsuz etki ettiği bildirilmektedir (Cui vd., 2017).

Özellikle 3 ton da⁻¹ Doymuş Biyokömür uygulamaları ile N, P, K, P, Ca ve Mg elementlerinin varlığı artmıştır. Major vd., (2010) yaptıkları çalışmada biyokömür

uygulamaları ile P, K, Ca ve Mg'nin mevcudiyetinin arttığını bildirmişlerdir. Biyokömür uygulamaları ile artan azot varlığı Liang vd. (2014) tarafından bildirilmiştir. Özellikle çiftlik gübresinden üretilen biyokömürler bitkiye doğrudan besin sağlayabilir (Rajkovich vd., 2012).

Yapılan çalışmada biyokömürün doyurulmasının bitki kuru madde içeriği ve besin elementi içeriğini olumlu etkilediği görülmektedir. Daha önce yapılan çalışmalar, elde edilen sonuçları destekler niteliktedir. Van Zwieten vd. (2010), biyokömür ile birlikte N uygulamasının bitki büyümesini olumlu etkilediğini öne sürmektedir. Benzer sonuçlar hem sera hem de tarla koşullarında yapılan çalışmalarda da elde edilmiştir.

Azot, bu çalışmada deneysel bir faktör olarak eklenmiştir. Çünkü önceki araştırmalar, biyokömür ile birlikte N uygulamasının bitki büyümesini olumlu etkilediğini öne sürmüştür (Van Zwieten vd., 2010).

Kuru madde içeriği ve N, P, K, Ca gibi bitki besin elementlerinde artış görülmüştür. Biyokömürün yoğunluğunun ($<0.9 \text{ cm}^3$) düşük olması nedeniyle toprağın fiziksel koşullarını iyileştirdiği, sahip olduğu fonksiyonel gruplar ve yüksek KDK sayesinde bitki besin elementlerinin yıkanmasının önüne geçtiği, bitki besin elementleri için depo görevi gördüğü düşünülmektedir. Benzer sonuçlar çeşitli çalışmalarda rapor edilmiştir (Abbas vd., 2018; Liu vd., 2020a; Martos vd., 2020).

Biyokömür bitki besin elementlerinin hareketliliğini artırarak toprak verimliliğini ve mahsul verimini arttırmaktadır. Ayrıca biyokömür, iyon değişim kapasitesini artırarak bitki besin elementi kaybını azaltır (Deluca vd., 2015). Biyokömür, toprağın mikrobiyal aktivitesini artırarak besin döngülerini desteklemektedir. Biochar, toprağın mikrobiyal topluluk bileşimini değiştirebilir (Ducey vd., 2013). Sonuç olarak biyokömürü, bitki besin elementlerinin bitkiler tarafından alınımını olumlu yönde etkilemektedir (Hossain vd., 2020).

4.5.2. Mikro Besin Elementi Üzerine Etkileri

Uygulama ve doyurma faktörünün bitki yapraklarının mikro element içeriği üzerine etkisi, yapılan varyans analizi ile belirlenmiştir. İstatistiki olarak önemli bulunan gruplar ise $\text{LSD}_{0,01}$ testi uygulanarak saptanmıştır.

Bitki örneklerinin Fe, Zn, Mn içeriklerine uygulama dozlarının etkileri incelendiğinde, dozlar arasındaki fark istatistiki olarak $p < 0,01$ seviyesinde önemli bulunmuştur. Cu içeriklerine uygulama dozlarının etkileri incelendiğinde dozlar arasındaki fark istatistiki olarak $p < 0,05$ seviyesinde önemli bulunmuştur (Çizelge 4.37).

Mikro element içeriklerinde meydana gelen değişiklikler biyokömür dozlarına paralel bir artış sergilememektedir. Elde edilen sonuçlar daha önce yapılan çalışmalar tarafından desteklenmektedir (Brantley vd., 2016; Noyce vd., 2017; Li ve Shangguan 2018).

Biyokömürü azot ve fosforca zenginleştirmek amacı ile Biyogaz Tesisi Sıvı Atığı (Gübre Şerbeti) ile yapılan doyumma işleminin, bitkilerin Zn içeriğine etkisi incelendiğinde dozlar arasındaki fark istatistiki olarak $p<0,01$ seviyesinde önemli bulunmuştur. Fe, Mn ve Cu içeriklerinde istatistiki olarak $p<0,01$ seviyesinde önemli fark bulunmamaktadır.

Çizelge 4.37. Biyokömür uygulamalarının bitki mikro element içeriğine etkisi (mg kg^{-1})

Uygulama	Fe	Zn	Mn	Cu	
Kontrol	142.20 _D	20.37 _C	123.63 _D	12.34 _B	
Opt. NPK(%50)	153.10 _C	22.33 _G	132.13 _C	12.51 _B	
DOYMUŞ	1 ton/da	130.47 _E	30.70 _{AB}	111.02 _E	13.13 _{AB}
	2 ton/da	171.12 _A	29.90 _{AB}	151.53 _A	13.49 _A
	3 ton/da	132.07 _E	26.45 _{BC}	111.87 _E	13.50 _A
DOYMAMIŞ	1 ton/da	162.20 _B	34.69 _A	141.43 _B	13.57 _A
	2 ton/da	148.50 _{CD}	30.97 _{AB}	128.42 _{CD}	13.53 _A
	3 ton/da	148,00 _{CD}	32.27 _{AB}	127.40 _{CD}	13.52 _A
Uygulama Etkisi	**	**	**	*	
Doyurma Etkisi	ö.d	**	ö.d	ö.d	

Yapılan çalışmada bitki besin elementleri ve kuru madde arasındaki ilişkiler korelasyon analizi ile belirlenmiştir. Bazı parametrenin birbiriyle pozitif veya negatif ilişki içinde olduğu görülmektedir. Bitkilerin kuru madde içerikleri, P ve Mg ile pozitif korelasyon içinde olup, birbirlerine pozitif yönde bağlıdır. Bitkilerin N içerikleri P ve K içeriği ile pozitif ilişki içindedir. Bununla birlikte P besin elementinin K, Ca, Mg ile K besin elementinin Mg ile pozitif ilişki içinde olduğu görülmektedir. Mikro elementlerden Zn ile Cu arasında da pozitif ilişki bulunmaktadır. Bununla birlikte N, Fe ve Mn arasında negatif ilişki bulunmaktadır (Çizelge 4.38).

Çizelge 4.38. Kuru madde içerikleri ve bitki besin elementleri korelasyon değerleri

	Kuru madde	N	P	K	Ca	Mg	Fe	Zn	Mn
N	0,25								
P	0,58*	0,68**							
K	0,22	0,44*	0,6**						
Ca	0,32	0,73	0,76**	0,72					
Mg	0,49*	0,24	0,49*	0,52*	0,39				
Fe	0,02	-0,46	-0,08	0,18	-0,01	0,16			
Zn	-0,06	0,17	0,32	0,86	0,54**	0,28	0,2		
Mn	-0,01	-0,47	-0,08	0,16	-0,02	0,13	0,1	0,19	
Cu	0,21	0,27	0,51*	0,72	0,61**	0,26	0,19	0,59**	0,17

(* P ≤0.05, ** P ≤0.01)

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yürütülen doktora tez çalışması dört aşamadan oluşmuştur. Birinci aşama; farklı piroliz sıcaklıkları kullanılarak biyokömür eldesi, ikinci aşama; biyokömür materyalinin biyogaz tesisi sıvı atığı (gübre şerbeti) ile doyurulması ve yüzde giderim grafiklerinin hazırlanması, üçüncü aşama; adsorpsiyon izotermelerinin oluşturulması, dördüncü aşama; sera denemesinin kurulması ve yönetilmesidir.

Bu amaçla; biyogaz tesisi katı atıkları 250, 450, 650°C’de piroliz işlemi ile biyokömür elde edilmiştir. Biyokömürleri karakterize etmek için elementel analiz, verimlilik analizleri ve spektroskopik analizler yapılmıştır. Elde edilen biyokömürler kolonlara konularak, biyogaz tesisi atıksuyunu (gübre şerbeti) arıtmak amacıyla azot ve fosforca doyması sağlanmıştır. Doyurma işlemi desorpsiyon gözlemlenene kadar devam etmiştir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda biyogaz tesisi atıksuyuna (gübre şerbeti) ve kolonlardan alınan süzüntü sularına ait NO₃, NH₄, P, KOİ adsorpsiyon miktarları belirlenmiştir. Bu miktarlar üzerinden NO₃, NH₄, P, KOİ için yüzde giderim grafikleri hazırlanmıştır. Farklı piroliz sıcaklıklarından elde edilen biyokömürlere ait adsorpsiyon parametreleri Langmuir ve Freundlich izotermeleri ile ortaya koyulmuştur. Projenin son aşamasında sera denemesi için saksılara farklı dozlarda (1, 2, 3 ton da⁻¹) N ve P ile doyurulmuş/doyurulmamış biyokömür uygulanmış ve mısır bitkisi yetiştirilmiştir. Sera denemesinin 20, 40, 60 ve 90. günlerinde alınan toprak örneklerinde bazı mikrobiyolojik ve biyokimyasal parametreler incelenmiştir. Sera denemesinin başında ve sonunda toprakların bazı fiziksel, kimyasal özellikleri ve denemenin sonunda hasat edilen mısır bitkilerinde besin elementi içeriği tespit edilmiştir.

Biyokömürün karakterizasyon çalışmaları sonucunda;

- Piroliz sıcaklığının artması ile biyokömür verimi ve uçucu madde içeriğinin azaldığı,
- 250°C’de piroliz edilen biyokömürün O/C atomik oranının 0.96 olduğu ve bu nedenle biyokömür olarak değil biyokütle olarak adlandırılmasının daha doğru bir yaklaşım olacağı,
- Piroliz sıcaklığında meydana gelen artışla beraber C/N oranının arttığı bu sayede yüksek piroliz sıcaklıklarında elde edilen biyokömürlerin toprakta çok daha uzun yıllar ayrışmadan kalacağı,

- 650°C’de piroliz edilen biyokömürün, 250°C’de piroliz edilen biyokömüre göre 3.23, 450°C’de piroliz edilen biyokömüre göre ise 1.59 kat daha fazla spesifik yüzey alanına sahip olduğu,

- Piroliz sıcaklığının artması ile biyokömürün pH değerinin arttığı ve bu nedenle özellikle alkali karakterli tarım topraklarında dikkatli kullanılması gerektiği,

- Piroliz sıcaklığının artması ile katyon değişim kapasitesinin azaldığı,

- Piroliz sıcaklığında meydana gelen artış ile beraber su tutma kapasitesinin arttığı ve 250°C’de piroliz edilen biyokömürün kendi ağırlığının 2.5, 450°C’de piroliz edilen biyokömürün kendi ağırlığının 3.3 ve 650°C’de piroliz edilen biyokömürün kendi ağırlığının 3.8 katı suyu tutabildiği tespit edilmiştir.

Yüzde giderim çalışmaları sonucunda;

Biyokömürleri N ve P’ca zenginleştirmek amacıyla biyogaz tesisi atıksuyu (gübre şerbeti) ile hergün doyurulmuştur. Bu işlem ile birlikte biyokömürler N, P ve organik C’ca zenginleştirilirken bir yandan da organik yükü fazla olan atıksuyun arıtılması sağlanmıştır. Elde edilen veriler doğrultusunda; piroliz sıcaklığı 450°C olan biyokömürün NH₄, KOİ parametreleri, piroliz sıcaklığı 650°C olan biyokömürün ise NO₃, P parametreleri için maksimum giderim sağladığı tespit edilmiştir. Piroliz sıcaklığı 250°C olan biyokömürün giderim kapasitesinin en düşük materyal olduğu tespit edilmiştir.

Adsorpsiyon izotermi çalışmaları sonucunda;

- Nitrat adsorpsiyonunda maksimum adsorpsiyon kapasitesine sahip materyalin 650°C’de piroliz edilen biyokömür olduğu ve Langmuir adsorpsiyon izoterminde daha iyi sonuç verdiği,

- Amonyum adsorpsiyonunda maksimum adsorpsiyon kapasitesine sahip materyalin 450°C’de piroliz edilen biyokömür olduğu ve Freundlich adsorpsiyon izoterminde daha iyi sonuç verdiği,

- Fosfor adsorpsiyonunda maksimum adsorpsiyon kapasitesine sahip materyalin 650°C’de piroliz edilen biyokömür olduğu ve Langmuir adsorpsiyon izoterminde daha iyi sonuç verdiği,

- Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) giderimi için maksimum adsorpsiyon kapasitesine sahip materyalin 650°C’de piroliz edilen biyokömür olduğu ve Freundlich adsorpsiyon izoterminde daha iyi sonuç verdiği tespit edilmiştir.

Sera denemesi neticesinde;

- Farklı piroliz sıcaklıklarında elde edilen biyokömürlerin biyogaz tesisi atıksuyu (gübre şerbeti) ile doyurma işleminin toprakların pH, EC, organik madde, N, P, K, Ca içeriğinde istatistiksel olarak anlamlı etkiye sahip olduğu ve genel olarak en büyük etkiyi 3 ton da⁻¹ doymuş biyokömür uygulamasında gerçekleştirdiği belirlenmiştir. Biyokömürlerin biyogaz tesisi atıksuyu (gübre şerbeti) ile doyurma işlemi sonucunda toprakların Na ve Mg içeriğinde istatistiksel olarak önemli bir değişim belirlenmemiştir.

- Biyokömürlerin biyogaz tesisi atıksuyu (gübre şerbeti) ile doyurma işleminin özellikle 3 ton da⁻¹ doymuş biyokömür uygulamasında toprakların CO₂ oluşumu, mikrobiyal biyomas-C, N-mineralizasyonu, dehidrogenaz ve alkalın fosfataz enzim aktiviteleri üzerinde istatistiksel olarak önemli etkiye sahip olduğu tespit edilmiştir. Ancak doyurma işleminin üreaz ve β-glukozidaz enzim aktiviteleri üzerinde istatistiksel olarak önemli bir etkiye sahip olmadığı belirlenmiştir.

- Topraklara biyokömür uygulama dozlarının pH, EC, KDK, organik madde, N, K, P, Ca, Mg üzerinde ve CO₂ oluşumu, mikrobiyal biyomas-C, N-mineralizasyonu, dehidrogenaz, üreaz, alkalın fosfataz, β-glukozidaz enzim aktiviteleri üzerinde istatistiksel olarak önemli bir etkiye sahip olduğu belirlenmiştir. İstatistiksel olarak en büyük etkinin 3 ton da⁻¹ doymuş biyokömür uygulamasında gerçekleştirdiği tespit edilmiştir.

- Biyokömür uygulama dozlarındaki artışa paralel olarak mısır bitkisinin N, P, K, Ca, Mg, Fe, Zn, Mn ve Cu içeriğinde istatistiksel olarak önemli artış tespit edilmiş ve en büyük artışın 3 ton da⁻¹ doymuş biyokömür uygulamasında olduğu tespit edilmiştir. Biyokömürlerin biyogaz tesisi atıksuyu (gübre şerbeti) ile doyurma işleminin mısır bitkisinin kuru madde, N, P, Mg, Zn, içeriklerini attırdığı ve istatistiksel olarak en önemli etkinin 3 ton da⁻¹ doymuş biyokömür uygulamasında olduğu tespit edilmiştir.

Sonuç olarak, küresel iklim değişikliğinin iyice hissedilmeye başladığı günümüzde toprakların organik madde ve karbon içeriğinin korunabilmesi/sürdürülebilirliğinin sağlanması amacıyla biyokömür uygulaması önemli bir alternatif uygulama olarak karşımıza çıkmaktadır. Özellikle biyokömürlerin evsel ve hayvansal kaynaklı atıksuların arıtımında adsorban olarak kullanılması ve elde edilen yeni ürünün tarımsal arazilerde hem toprak düzenleyici, hem de N, P ve C kaynağı olarak kullanımının desteklenmesi tarım topraklarının sürdürülebilirliği ve atık yönetimi açısından önem oluşturmaktadır.

KAYNAKLAR

- Abbas, T., Rizwan, M., Ali, S., Adrees, M., Zia-ur-Rehman, M., Qayyum, M.F., ... Murtaza, G. (2018). Effect of biochar on alleviation of cadmium toxicity in wheat (*Triticum aestivum* L.) grown on Cd-contaminated saline soil. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(26), 25668-25680.
- Abdul-Aziz A., (2020). *Biyokömürün toprağın biyolojik özellikleri üzerine etkilerinin incelenmesi* Doktora Tezi, Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Antalya.
- Ahmad, M., Rajapaksha, A.U., Lim, J.E., Zhang, M., Bolan, N., Mohan, D., ... Ok, Y.S. (2014). Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review. *Chemosphere*, 99, 19-33.
- Ahmed, A., Kurian, J., Raghavan, V. (2016). Biochar influences on agricultural soils, crop production, and the environment: a review. *Environmental Reviews*, 24(4), 495-502.
- Akça, M.O. (2020). *Çeltik sapından elde edilen biyokömür uygulamalarının çeltik yetiştiriciliğinde kadmiyum biyoyararlılığına etkisi* Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Akgül, G. (2017). *Biyokömür: Üretimi ve Kullanım Alanları*. Selçuk Üniversitesi Mühendislik, *Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 5(4), 485-499.
- Al- Wabel, M.I., Hussain, Q., Usman, A.R., Ahmad, M., Abduljabbar, A., Sallam, A.S., Ok, Y.S. (2018). Impact of biochar properties on soil conditions and agricultural sustainability: A review. *Land Degradation & Development*, 29(7), 2124-2161.
- Ali, K., Arif, M., Shah, F., Shehzad, A., Munsif, F., Mian, I.A., Mian, A.A. (2017). Improvement in maize (*Zea mays* L) growth and quality through integrated use of biochar. *Pakistan Journal of Botany*, 49(1), 85-94.
- Aller, M.F. (2016). Biochar properties: Transport, fate, and impact. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 46(14-15), 1183-1296.
- Ameloot, N., Sleutel, S., Das, K.C., Kanagaratnam, J., De Neve, S. (2015). Biochar amendment to soils with contrasting organic matter level: effects on N mineralization and biological soil properties. *Gcb Bioenergy*, 7(1), 135-144.

- Anderson, T.H., Domsch, K.H. (1978). A physiological method for the quantitative measurement of microbial biomass in soil. *Soil Biology and Biochemistry*, 10(3), 215-221.
- Angin, D. (2013). Effect of pyrolysis temperature and heating rate on biochar obtained from pyrolysis of safflower seed press cake. *Bioresource Technology*, 128, 593-597.
- Antal, M.J., Gronli, M. (2003). The art, science, and technology of charcoal production. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42(8), 1619-1640.
- AOAC, (1990). *Official methods of analysis*. In: K. Helrich (ed) Association of official analytical chemists. AOAC, Washington, D.C.
- APHA-AWWA-WPCF, (1995). *Standard methods for examination of water and wastewater*. 19th Edition. Washington.
- Appel, J. (1973). Freundlich's adsorption isotherm. *Surface Science*, 39(1), 237-244.
- Asada, T., Ishihara, S., Yamane, T., Toba, A., Yamada, A., Oikawa, K. (2002). Science of bamboo charcoal: study on carbonizing temperature of bamboo charcoal and removal capability of harmful gases. *Journal of Health Science*, 48(6), 473-479.
- ASTM, D1762-84. (2007). Standard test method for chemical analysis of wood charcoal. Conshohocken, PA: *American Society for Testing and Materials*.
- ASTM E872-82. (2013). Standard test method for volatile matter in the analysis of particulate wood fuels. *Annual Book of ASTM Standard, American Society for Testing and Materials*.
- Ates, F., Un, U.T. (2013). Production of char from hornbeam sawdust and its performance evaluation in the dye removal. *Journal of Analytical and Applied pyrolysis*, 103, 159-166.
- Atkinson, C.J., Fitzgerald, J.D., Hipps, N.A. (2010). Potential mechanisms for achieving agricultural benefits from biochar application to temperate soils: a review. *Plant and Soil*, 337(1), 1-18.
- Bonelli, P.R., Buonomo, E.L., Cukierman, A.L. (2007). Pyrolysis of sugarcane bagasse and co-pyrolysis with an Argentinean subbituminous coal. *Energy Sources, Part A*, 29(8), 731-740.
- Bouyoucos, G.J. (1962). A recalibration of the hydrometer methods for making mechanical analysis of soils. *Agronomy Journal*, 43, 434-438.

- Brantley, K.E., Savin, M.C., Brye, K.R., Longer, D.E. (2016). Nutrient availability and corn growth in a poultry litter biochar- amended loam soil in a greenhouse experiment. *Soil Use and Management*, 32(3), 279-288.
- Braida, W.J., Pignatello, J.J., Lu, Y., Ravikovitch, P.I., Neimark, A.V., Xing, B. (2003). Sorption hysteresis of benzene in charcoal particles. *Environmental Science and Technology*, 37(2), 409-417.
- Brassard, P., Godbout, S., Raghavan, V., Palacios, J.H., Grenier, M., Zegan, D. (2017). The production of engineered biochars in a vertical auger pyrolysis reactor for carbon sequestration. *Energies*, 10(3), 288.
- Brewer, C.E., Unger, R., Schmidt-Rohr, K., Brown, R.C. (2011). Criteria to select biochars for field studies based on biochar chemical properties. *Bioenergy Research*, 4(4), 312-323.
- Brewer, C.E., Chuang, V.J., Masiello, C.A., Gonnermann, H., Gao, X., Dugan, B., Davies, C. A. (2014). New approaches to measuring biochar density and porosity. *Biomass and Bioenergy*, 66, 176-185.
- Brown, R.A., Kercher, A.K., Nguyen, T.H., Nagle, D.C., Ball, W.B. (2006). Production and characterization of synthetic wood chars for use as surrogates for natural sorbents. *Organic Geochemistry*, 37, 321-333.
- Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American chemical society*, 60(2), 309-319.
- Cantrell, K.B., Hunt, P.G., Uchimiya, M., Novak, J.M., Ro, K.S. (2012). Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar. *Bioresource Technology*, 107, 419-428.
- Carrier, M., Hardie, A.G., Uras, Ü., Görgens, J., Knoetze, J.H. (2012). Production of char from vacuum pyrolysis of South-African sugar cane bagasse and its characterization as activated carbon and biochar. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 96, 24-32.
- Castaldi, S., Riondino, M., Baronti, S., Esposito, F.R., Marzaioli, R., Rutigliano, F.A., ... Miglietta, F. (2011). Impact of biochar application to a Mediterranean wheat crop on soil microbial activity and greenhouse gas fluxes. *Chemosphere*, 85(9), 1464-1471.
- Cetin, E., Moghtaderi, B., Gupta, R., Wall, T.F. (2004). Influence of pyrolysis conditions on the structure and gasification reactivity of biomass chars. *Fuel*, 83(16), 2139-2150.

- Chan, K.Y., Van Zwieten, L., Meszaros, I., Downie, A., Joseph, S. (2007). Agronomic values of greenwaste biochar as a soil amendment. *Soil Research*, 45(8), 629-634.
- Chang, J., Luo, X., Li, M., Wang, Z., Zheng, H. (2016). Short-Term Influences of Peanut-Biochar Addition on Abandoned Orchard Soil Organic N Mineralization in North China. *Polish Journal of Environmental Studies*, 25(1).
- Chaves Fernandes, B.C., Ferreira Mendes, K., Dias Junior, A.F., da Silva Caldeira, V.P., da Silva Teofilo, T.M., Severo Silva, T., ... Valadao Silva, D. (2020). Impact of pyrolysis temperature on the properties of eucalyptus wood-derived biochar. *Materials*, 13(24), 5841.
- Chen, B., Zhou, D., Zhu, L. (2008). Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures. *Environmental Science & Technology*, 42(14), 5137-5143.
- Chen, B., Chen, Z. (2009). Sorption of naphthalene and 1-naphthol by biochars of orange peels with different pyrolytic temperatures. *Chemosphere*, 76(1), 127-133.
- Chen, J., Liu, X., Zheng, J., Zhang, B., Lu, H., Chi, Z., ... Yu, X. (2013). Biochar soil amendment increased bacterial but decreased fungal gene abundance with shifts in community structure in a slightly acid rice paddy from Southwest China. *Applied Soil Ecology*, 71, 33-44.
- Chen, S., Rotaru, A.E., Shrestha, P.M., Malvankar, N.S., Liu, F., Fan, W., ... Lovley, D.R. (2014). Promoting interspecies electron transfer with biochar. *Scientific Reports*, 4(1), 1-7.
- Chen, X. (2015). Modeling of experimental adsorption isotherm data. *Information*, 6(1), 14-22.
- Chintala, R., Mollinedo, J., Schumacher, T.E., Papiernik, S.K., Malo, D.D., Clay, D.E., ... Gulbrandson, D.W. (2013). Nitrate sorption and desorption in biochars from fast pyrolysis. *Microporous and Mesoporous Materials*, 179, 250-257.
- Chintala, R., Schumacher, T.E., McDonald, L.M., Clay, D.E., Malo, D.D., Papiernik, S.K., ... Julson, J.L. (2014). Phosphorus sorption and availability from biochars and soil/Biochar mixtures. *Clean–Soil, Air, Water*, 42(5), 626-634.
- Clare, A., Barnes, A., McDonagh, J., Shackley, S. (2014). From rhetoric to reality: farmer perspectives on the economic potential of biochar in China. *International Journal of Agricultural Sustainability*, 12(4), 440-458.

- Clough, T.J., Condon, L.M. (2010). Biochar and the nitrogen cycle: introduction. *Journal of Environmental Quality*, 39(4), 1218-1223.
- Clough, T.J., Condon, L.M., Kammann, C., Müller, C. (2013). A review of biochar and soil nitrogen dynamics. *Agronomy*, 3(2), 275-293.
- Crombie, K., Mašek, O., Sohi, S. P., Brownsort, P., Cross, A. (2013). The effect of pyrolysis conditions on biochar stability as determined by three methods. *Gcb Bioenergy*, 5(2), 122-131.
- Cui, X., Hao, H., Zhang, C., He, Z., Yang, X. (2016). Capacity and mechanisms of ammonium and cadmium sorption on different wetland-plant derived biochars. *Science of the Total Environment*, 539, 566-575.
- Cui, Y.F., Jun, M., Wang, Q.X., Zhang, W.M., Cheng, X.Y., Chen, W.F. (2017). Effects of straw and biochar addition on soil nitrogen, carbon, and super rice yield in cold waterlogged paddy soils of North China. *Journal of Integrative Agriculture*, 16(5), 1064-1074.
- Çelik, A., İnan M., Sakin, E. (2019). Toprağa uygulanan tütün ve badem atıklarından elde edilen biyokömürlerin elementel analizleri ve SEM özelliklerinin karşılaştırılması. *Harran Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi*, 23(4), 500-510.
- Çengel, M. (2006). *Toprak mikrobiyolojisi*. No:558, 2. Baskı. İzmir: Ege Üniversitesi Basım Evi.
- Dabrowski, A. (2001). Adsorption-from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, 93(1-3), 135-224.
- Dai, Y., Zhang, N., Xing, C., Cui, Q., Sun, Q. (2019). The adsorption, regeneration and engineering applications of biochar for removal organic pollutants: a review. *Chemosphere*, 223, 12-27.
- Dai, Y., Wang, W., Lu, L., Yan, L., Yu, D. (2020). Utilization of biochar for the removal of nitrogen and phosphorus. *Journal of Cleaner Production*, 257, 120573.
- Das, S.K., Varma, A. (2010). Role of enzymes in maintaining soil health. *In Soil enzymology* (pp. 25-42). Springer, Berlin, Heidelberg.

- Deluca, T.H., Gundale, M.J., MacKenzie, M.D., Jones, D.L. (2015). Biochar effects on soil nutrient transformations. *Biochar For Environmental Management: Science, Technology and Implementation*, 2, 421-454
- Demirbaş, A. (2004). Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 72(2), 243-248.
- Demirbaş, A., Coşkan, A. (2019). The Effects of Biochar and Cadmium Applications on Yield and Nutrient Uptake of Maize Plant. *Turkish Journal of Agriculture-Food Science and Technology*, 7(sp2), 109-114.
- Deviren, H., İlkılıç, C., Aydın, S. (2017). Biyogaz üretiminde kullanılabilen materyaller ve biyogazın kullanım alanları. *Batman Üniversitesi Yaşam Bilimleri Dergisi*, 7(2/2), 79-89.
- Dias, B.O., Silva, C.A., Higashikawa, F.S., Roig, A., Sánchez-Monedero, M.A. (2010). Use of biochar as bulking agent for the composting of poultry manure: effect on organic matter degradation and humification. *Bioresource Technology*, 101(4), 1239-1246.
- Ding, Y., Liu, Y.X., Wu, W.X., Shi, D.Z., Yang, M., Zhong, Z.K. (2010). Evaluation of biochar effects on nitrogen retention and leaching in multi-layered soil columns. *Water, Air, & Soil Pollution*, 213(1), 47-55.
- Ducey, T.F., Ippolito, J.A., Cantrell, K.B., Novak, J.M., Lentz, R.D. (2013). Addition of activated switchgrass biochar to an aridic subsoil increases microbial nitrogen cycling gene abundances. *Applied Soil Ecology*, 65, 65-72.
- Edmunds, C.W (2012). *The effects of biochar amendment to soil on bioenergy crop yield and biomass composition* Master's. Tennessee, University of Tennessee.
- Eivazi, F., Tabatabai, M.A. (1977). Phosphatases in soils. *Soil Biology and Biochemistry*, 9, 167-172.
- Enders, A., Hanley, K., Whitman, T., Joseph, S., Lehmann, J. (2012). Characterization of biochars to evaluate recalcitrance and agronomic performance. *Bioresource Technology*, 114, 644-653.
- Evans, M.R., Jackson, B.E., Popp, M., Sadaka, S. (2017). Chemical properties of biochar materials manufactured from agricultural products common to the Southeast United States. *Horttechnology*, 27(1), 16-23.

- Feng, Q., Chen, M., Wu, P., Zhang, X., Wang, S., Yu, Z., Wang, B. (2022). Simultaneous reclaiming phosphate and ammonium from aqueous solutions by calcium alginate-biochar composite: Sorption performance and governing mechanisms. *Chemical Engineering Journal*, 429, 132166.
- Fernandes MB., Brooks P. (2003) Characterization of carbonaceous combustion residues: II. Nonpolar organic compounds. *Chemosphere* 53:447–458.
- Fidel, R.B., Laird, D.A., Spokas, K.A. (2018). Sorption of ammonium and nitrate to biochars is electrostatic and pH-dependent. *Scientific Reports*, 8(1), 1-10.
- Figueiredo, C., Lopes, H., Coser, T., Vale, A., Busato, J., Aguiar, N., ... Canellas, L. (2018). Influence of pyrolysis temperature on chemical and physical properties of biochar from sewage sludge. *Archives of Agronomy and Soil Science*, 64(6), 881-889.
- Foster, E.J., Hansen, N., Wallenstein, M., Cotrufo, M.F. (2016). Biochar and manure amendments impact soil nutrients and microbial enzymatic activities in a semi-arid irrigated maize cropping system. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 233, 404-414.
- Fowles, M. (2007). Black carbon sequestration as an alternative to bioenergy. *Biomass and Bioenergy*, 31(6), 426-432.
- Fuertes, A.B., Arbestain, M.C., Sevilla, M., Maciá-Agulló, J.A., Fiol, S., López, R., ... Macías, F. (2010). Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by pyrolysis and hydrothermal carbonisation of corn stover. *Soil Research*, 48(7), 618-626.
- Gabhane, J.W., Bhange, V.P., Patil, P.D., Bankar, S.T., Kumar, S. (2020). Recent trends in biochar production methods and its application as a soil health conditioner: a review. *SN Applied Sciences*, 2(7), 1-21.
- Gai, X., Wang, H., Liu, J., Zhai, L., Liu, S., Ren, T., Liu, H. (2014). Effects of feedstock and pyrolysis temperature on biochar adsorption of ammonium and nitrate. *Plos One*, 9(12), e113888.
- Gao, M., Wang, D., Wang, Y., Wang, X., Feng, Y. (2019). Opportunities and challenges for biogas development: a review in 2013–2018. *Current Pollution Reports*, 5(2), 25-35.
- Glaser, B., Lehmann, J., Steiner, C., Nehls, T., Yousaf, M., Zech, W. (2002, May). Potential of pyrolyzed organic matter in soil amelioration. In *12th ISCO conference*. Beijing (Vol. 421, p. 427).

- Glaser, B., Lehr, V.I. (2019). Biochar effects on phosphorus availability in agricultural soils: A meta-analysis. *Scientific reports*, 9(1), 1-9.
- Global Biochar Market Forecast (2020-2028). <https://inkwoodresearch.com/reports/global-biochar-market>. [Erişim Tarihi: 28.10.2021]
- Göçmez, S. (2006) *Menemen Ovası topraklarında İZSU kentsel arıtma çamuru uygulamalarının mikrobiyal aktivite ve biyomas ile bazı fiziksel ve kimyasal toprak özellikleri üzerine etkisi* Doktora Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Gul, S., Whalen, J. K., Thomas, B. W., Sachdeva, V., Deng, H. (2015). Physico-chemical properties and microbial responses in biochar-amended soils: mechanisms and future directions. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 206, 46-59.
- Gupta, P., Ann, T.W., Lee, S.M. (2016). Use of biochar to enhance constructed wetland performance in wastewater reclamation. *Environmental Engineering Research*, 21(1), 36-44.
- Güneş, S. (2018) *Artık materyal kullanılarak adsorpsiyon yöntemi ile atıksulardan kurşun giderimi* Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli.
- Haider, G., Steffens, D., Müller, C., Kammann, C. I. (2016). Standard extraction methods may underestimate nitrate stocks captured by field- aged biochar. *Journal of Environmental Quality*, 45(4), 1196-1204.
- Hale, S.E., Alling, V., Martinsen, V., Mulder, J., Breedveld, G.D., Cornelissen, G. (2013). The sorption and desorption of phosphate-P, ammonium-N and nitrate-N in cacao shell and corn cob biochars. *Chemosphere*, 91(11), 1612-1619.
- Halim, A.A., Aziz, H.A., Johari, M.A.M., Ariffin, K.S., Bashir, M.J. (2012). Semi-aerobic landfill leachate treatment using carbon–minerals composite adsorbent. *Environmental Engineering Science*, 29(5), 306-312.
- Hassen, A., Jedidi, N., Cherif, M., M'Hiri, A., Boudabous, A., Van Cleemput, O. (1998). Mineralization of nitrogen in a clayey loamy soil amended with organic wastes enriched with Zn, Cu and Cd. *Bioresource Technology*, 64(1), 39-45.
- He, X., Liu, Z., Niu, W., Yang, L., Zhou, T., Qin, D., ... Yuan, Q. (2018). Effects of pyrolysis temperature on the physicochemical properties of gas and biochar obtained from pyrolysis of crop residues. *Energy*, 143, 746-756.

- Ho, Y.S. (2006). Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials*, 136(3), 681-689.
- Hoffmann, G., Dedekam, M. (1966). A method for the colorimetric determination of Glucosidase activity in soils. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*, 108, 195-201.
- Hollister, C.C., Bisogni, J.J., Lehmann, J. (2013). Ammonium, nitrate, and phosphate sorption to and solute leaching from biochars prepared from corn stover (*Zea mays* L.) and oak wood (*Quercus* spp.). *Journal of Environmental Quality*, 42(1), 137-144.
- Hossain, M. K., Strezov, V., Nelson, P. (2007). Evaluation of agricultural char from sewage sludge. *Proceedings International Agrichar Initiative*, 1167-1171.
- Hossain, M.Z., Bahar, M.M., Sarkar, B., Donne, S.W., Ok, Y.S., Palansooriya, K.N., ... Bolan, N. (2020). Biochar and its importance on nutrient dynamics in soil and plant. *Biochar*, 2(4), 379-420.
- Hsu, D., Lu, C., Pang, T., Wang, Y., Wang, G. (2019). Adsorption of ammonium nitrogen from aqueous solution on chemically activated biochar prepared from sorghum distillers grain. *Applied Sciences*, 9(23), 5249.
- IBI, I. (2012). *Standardized product definition and product testing guidelines for biochar that is used in soil*. International Biochar Initiative, 47.
- IPCC., (2006). *Intergovernmental panel on climate change (IPCC) Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories*, IPCC.
- Ippolito, J.A., Laird, D.A., Busscher, W.J. (2012). Environmental benefits of biochar. *Journal of Environmental Quality*, 41(4), 967-972.
- Ippolito, J.A., Ducey, T.F., Cantrell, K.B., Novak, J.M., Lentz, R.D. (2016). Designer, acidic biochar influences calcareous soil characteristics. *Chemosphere*, 142, 184-191.
- Ippolito, J. A., Cui, L., Kammann, C., Wrage-Mönnig, N., Estavillo, J.M., Fuertes-Mendizabal, T., ... Borchard, N. (2020). Feedstock choice, pyrolysis temperature and type influence biochar characteristics: a comprehensive meta-data analysis review. *Biochar*, 2(4), 421-438.

- Isermeyer, H. (1952). Eine einfache Methode zur Bestimmung der Bodenatmung und der Karbonate im Boden. *Zeitschrift für Pflanzenernährung, Düngung, Bodenkunde*, 56(1-3), 26-38.
- İkiz, F., Püskülcü, H. ve Eren, Ş., (2000). *İstatistiğe Giriş*. İzmir: Barış Yayınları.
- İllez Bülent. (2020). *Türkiyede Biyokütle Enerjisi. Türkiye Enerji Görünümü 2020*. TMMOB Makine Mühendisleri Odası, Oda Raporu. Syf:317-346.
- Jackson, M.L. (1958). *Soil chemical analysis*. Prentice HallInc. Englewood Cliffs, New Jersey, USA.
- Jenkinson D.S.,Ladd J.N. (1981). Microbial biomass in soil: Measurement and turnover.In *Soil Biochemistry*, Eds. E.A. Paul and J.N Ladd. pp 415–471. Marcel Dekker, New York.
- Jin, Y., Liang, X., He, M., Liu, Y., Tian, G., Shi, J. (2016). Manure biochar influence upon soil properties, phosphorus distribution and phosphatase activities: a microcosm incubation study. *Chemosphere*, 142, 128-135.
- Jing, Y., Zhang, Y., Han, I., Wang, P., Mei, Q., Huang, Y. (2020). Effects of different straw biochars on soil organic carbon, nitrogen, available phosphorus, and enzyme activity in paddy soil. *Scientific Reports*, 10(1), 1-12.
- Johnson, J. F., Allmaras, R. R., Reicosky, D. C. (2006). Estimating source carbon from crop residues, roots and rhizodeposits using the national grain- yield database. *Agronomy Journal*, 98(3), 622-636.
- Joseph, S.D., Downie, A., Munroe, P., Crosky, A., Lehmann, J. (2007, December). Biochar for carbon sequestration, reduction of greenhouse gas emissions and enhancement of soil fertility; a review of the materials science. In *Proceedings of the Australian combustion symposium* (pp. 130-133).
- Joseph, S., Peacocke, C., Lehmann, J., Munroe, P. (2009) B. Developing a biochar classification and test methods. *Biochar for Environmental Management: Science and Technology*, 1, 107-126.
- Joseph, S.D., Camps-Arbestain, M., Lin, Y., Munroe, P., Chia, C.H., Hook, J., ... Amonette, J. E. (2010). An investigation into the reactions of biochar in soil. *Soil Research*, 48(7), 501-515.

- Kacar, B., Kovancı, İ. (1982). *Bitki, toprak ve gübrelerde kimyasal fosfor analizleri ve sonuçlarının değerlendirilmesi* No: 354, Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları, İzmir.
- Kacar, B. (1996). *Bitki ve toprağın kimyasal analizleri: III. Toprak analizleri*. Ankara: Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Eğitim, Araştırma ve Geliştirme Vakfı Yayınları .
- Kacar, B., İnal, A. (2008). *Bitki analizleri içinde* (1.bs., ss:63). Nobel Yayın No: 1241. Fen Bilimleri, Ankara.
- Kambo, H. S., Dutta, A. (2015). A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 45, 359-378.
- Kammann, C., Ratering, S., Eckhard, C., and Müller, C. (2012). Biochar and hydrochar effects on greenhouse gas (carbon dioxide, nitrous oxide, methane) fluxes from soils. *Journal of Environmental Quality*, 41: 1052– 1066 (this issue).
- Kandeler, E., Gerber, H. (1988). Short-term assay of soil urease activity using colorimetric determination of ammonium. *Biology and Fertility of Soils*, 16, 249-254.
- Kar, Y. (2008) *Çörekotu (Nigella sativa L.) tohumunun doğal antioksidan ve alternatif enerji kaynağı olarak incelenmesi* Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Kara, R.S. (2016) *Farklı organik materyallerden elde edilen biyokömürün fiziksel ve kimyasal özellikleri ile biyokömür ve biyokömürle birlikte artılmış karasu uygulamasının bitkisel üretimde kullanım olanakları* Yüksek Lisans Tezi. Ege Ünivesitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Karaman, İ. (2010) *Soma linyitinin fiziksel aktivasyonu ve aktiflenmiş ürüne boyarmadde adsorpsiyonu* Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Keeney, D.R. (1982). Nitrogen-availability indices. In: A.L. Pagei, R.H. Miller, D.R. Keeney (eds), *Methods of soil analysis*, Part 2 içinde (pp. 711-730). American Society of Agronomy and Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin.
- Keiluweit M., Nico P.S., Johnson M.G., Kleber M. (2010). Dynamic molecular structure of plant-derived black carbon (biochar). *Environmental Science and Technology*, 44:1247–1253.

- Kercher, A.K., Nagle, D.C. (2003). Microstructural evolution during charcoal carbonization by X-ray diffraction analysis. *Carbon*, 41(1), 15-27.
- Kizito, S., Wu, S., Kirui, W.K., Lei, M., Lu, Q., Bah, H., Dong, R. (2015). Evaluation of slow pyrolyzed wood and rice husks biochar for adsorption of ammonium nitrogen from piggery manure anaerobic digestate slurry. *Science of the Total Environment*, 505, 102-112.
- Klinar, D. (2016). Universal model of slow pyrolysis technology producing biochar and heat from standard biomass needed for the techno-economic assessment. *Bioresource Technology*, 206, 112-120.
- Kloss, S., Zehetner, F., Dellantonio, A., Hamid, R., Ottner, F., Liedtke, V., ... Soja, G. (2012). Characterization of slow pyrolysis biochars: effects of feedstocks and pyrolysis temperature on biochar properties. *Journal of Environmental Quality*, 41(4), 990-1000.
- Knicker, H. (2010). "Black nitrogen"—an important fraction in determining the recalcitrance of charcoal. *Organic Geochemistry*, 41(9), 947-950.
- Koçer, N.N., Öner, C., Sugözü, İ. (2006). Türkiye’de Hayvancılık Potansiyeli ve Biyogaz Üretimi. *Fırat Üniversitesi Doğu Araştırmaları Dergisi*, 4(2), 17-20.
- Kongthod T., Thanachit S., Anusontpornperm S., Wiriyaakitnatekul W. (2015). Effects of biochars and other organic soil amendments on plant nutrient availability in an Ustoxic Quartzipsamment. *Pedosphere*, 25:790–798.
- Kuhlbusch, T.A.J., Crutzen, P.J. (1995). Toward a global estimate of black carbon in residues of vegetation fires representing a sink of atmospheric CO₂ and a source of O₂. *Global Biogeochemical Cycles*, 9(4), 491-501.
- Kurt, S. (2016) *Biyokömür ve vermikompostun mısır bitkisinin (Zea Mays L.) kök bölgesindeki enzim aktiviteleri üzerine etkisi* Yüksek Lisans Tezi, Ordu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ordu.
- Laird, D., Fleming, P., Wang, B., Horton, R., Karlen, D. (2010). Biochar impact on nutrient leaching from a Midwestern agricultural soil. *Geoderma*, 158, 436-442.
- Lajtha, K., Jarrell, W.M. (1999). Soil phosphorus. *Standard soil methods for long-term Ecological Research*. Oxford University Press, New York, 115-142.

- Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40, 1361-1403.
- Lee, Y., Park, J., Ryu, C., Gang, K.S., Yang, W., Park, Y.K., ... Hyun, S. (2013a). Comparison of biochar properties from biomass residues produced by slow pyrolysis at 500 °C. *Bioresource Technology*, 148, 196-201.
- Lee, Y., Ryu, C., Park, Y.K., Jung, J.H., Hyun, S. (2013b). Characteristics of biochar produced from slow pyrolysis of Geodae-Uksae 1. *Bioresource Technology*, 130, 345-350.
- Lehmann, J. (2007). Bio-energy in the black. Richard L. Wallace (Eds.) *Frontiers in Ecology and the Environment* içinde (5 bs., ss. 381-387). America.
- Lehmann, J. (2009). Terra Preta Nova Where to From Here?. W.I. Woods, W. Teixeira, J. Lehmann, C. Steiner, A. WinklerPrins, (Eds), *Amazonian dark earth: Wim Sombroek vision içinde* (pp.473-486). Springer, Berlin.
- Lehmann, J., Joseph, S. (2009). Biochar for environmental management. Lehmann, J. ve Joseph, S. (Eds.) *An introduction, Biochar for Environmental Management içinde: Science and Technology*. Earthscan, London.
- Lehmann J., Rillig M.C., Thies J., Masiello C.A., Hockaday W.C., Crowley D. (2011). Biochar affects on soil biota—a review. *Soil Biology and Biochemistry*, 43, 1812–1836.
- Leiros M.C., Trasar-Cepeda C.L., Socorro G.F. (2000). Biochemical properties of acid soils under climax vegetation (Atlantic oakwood) in an area of the European temperate-humid zone (Galicia, NW Spain): General parameters. *Soil Biology and Biochemistry*., 32: 733-745.
- Leng, L., Xiong, Q., Yang, L., Li, H., Zhou, Y., Zhang, W., ... Huang, H. (2021). An overview on engineering the surface area and porosity of biochar. *Science of The Total Environment*, 763, 144204.
- Li, S., Shanguan, Z. (2018). Positive effects of apple branch biochar on wheat yield only appear at a low application rate, regardless of nitrogen and water conditions. *Journal of Soils and Sediments*, 18(11), 3235-3243.
- Li, H., Hu, J., Meng, Y., Su, J., Wang, X. (2017). An investigation into the rapid removal of tetracycline using multilayered graphene-phase biochar derived from waste chicken feather. *Science of the Total Environment*, 603, 39-48.

- Li, X., Wang, T., Chang, S.X., Jiang, X., Song, Y. (2020). Biochar increases soil microbial biomass but has variable effects on microbial diversity: A meta-analysis. *Science of the Total Environment*, 749, 141593.
- Liang, B., Lehmann, J., Solomon, D., Kinyangi, J., Grossman, J., O'Neill, B., Skjemstad, J.O., Thies, J., Luizao, F.J., Petersen, J., Neves, E.G. (2006). Black carbon increases cation exchange capacity in soils. *Soil Science Society of America Journal*, 70, 1719-1730.
- Liang X-Q, Ji Y-J, He M-M, Su M-M, Liu C, Tian G-M. (2014). Simple N Balance Assessment for Optimizing the Biochar Amendment Level in Paddy Soils, *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 45:9, 1247-1258.
- Liu, X., Zheng, J., Zhang, D., Cheng, K., Zhou, H., Zhang, A., Pan, G. (2016). Biochar has no effect on soil respiration across Chinese agricultural soils. *Science of the Total Environment*, 554, 259-265.
- Liu, Z., Dugan, B., Masiello, C.A., Gonnermann, H. M. (2017). Biochar particle size, shape, and porosity act together to influence soil water properties. *Plos One*, 12(6), e0179079.
- Liu Z.X., Niu W.J., Chu H.Y., Niu Z.Y. (2018). Process optimization for straws pyrolysis and analysis of biochar physiochemical properties. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering* 34(5):196–203.
- Liu, D., Feng, Z., Zhu, H., Yu, L., Yang, K., Yu, S., ... Guo, W. (2020a). Effects of corn straw biochar application on soybean growth and alkaline soil properties. *Bio Resources*, 15(1), 1463-1481.
- Liu, S., Pu, S., Deng, D., Huang, H., Yan, C., Ma, H., Razavi, B.S. (2020b). Comparable effects of manure and its biochar on reducing soil Cr bioavailability and narrowing the rhizosphere extent of enzyme activities. *Environment International*, 134, 105277.
- Lopes, É.M.G., Reis, M.M., Frazão, L.A., da Mata Terra, L.E., Lopes, E. F., dos Santos, M.M., Fernandes, L.A. (2021). Biochar increases enzyme activity and total microbial quality of soil grown with sugarcane. *Environmental Technology & Innovation*, 21, 101270.
- Lorenz, K., Lal, R., Preston, C.M., Nierop, K. G. (2007). Strengthening the soil organic carbon pool by increasing contributions from recalcitrant aliphatic bio (macro) molecules. *Geoderma*, 142(1-2), 1-10.

- Lou, K., Rajapaksha, A.U., Ok, Y.S., Chang, S.X. (2016). Pyrolysis temperature and steam activation effects on sorption of phosphate on pine sawdust biochars in aqueous solutions. *Chemical Speciation & Bioavailability*, 28(1-4), 42-50.
- Lu, Z., Pan, G., Zheng, J. (2007). Change in CO₂ production potential by soil respiration from a paddy soil under aerobic incubation by using differently disturbed samples. *Ecol. Environ*, 16(3), 987-993.
- Lua, A.C., Yang, T., Guo, J. (2004) Effects of pyrolysis conditions on the properties of activated carbons prepared from pistachio-nut shells, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 72, 279–287.
- Maguire, R., Agblevor, F.A. (2010). *Biochar in agricultural systems*. Virginia.
- Majeed, A.J., Dikici, H., Demir, Ö.F. (2018). Effect of biochar and nitrogen applications on growth of corn (*Zea mays* L.) plants. *Turkish Journal of Agriculture-Food Science and Technology*, 6(3), 346-351.
- Major J., Rondon M., Molina D., Riha S.J., Lehmann J. (2010). Maize Yield and Nutrition During 4 Years After Biochar Application to a Colombian Savanna Oxisol. *Plant and Soil*, 333 (1-2): 117-128.
- Manyuchi, M.M., Mbohwa, C., Muzenda, E. (2018). Potential to use municipal waste bio char in wastewater treatment for nutrients recovery. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 107, 92-95.
- Mao, J., Zhang, K., Chen, B. (2019). Linking hydrophobicity of biochar to the water repellency and water holding capacity of biochar-amended soil. *Environmental Pollution*, 253, 779-789.
- Marshall, J., Muhlack, R., Morton, B.J., Dunnigan, L., Chittleborough, D., Kwong, C.W. (2019). Pyrolysis temperature effects on biochar–Water interactions and application for improved water holding capacity in vineyard soils. *Soil Systems*, 3(2), 27.
- Martos, S., Mattana, S., Ribas, A., Albanell, E., Domene, X. (2020). Biochar application as a win-win strategy to mitigate soil nitrate pollution without compromising crop yields: a case study in a Mediterranean calcareous soil. *Journal of Soils and Sediments*, 20(1), 220–233.
- Masek, O., Brownsort, P., Cross, A., Sohi, S. (2013). Influence of production conditions on the yield and environmental stability of biochar. *Fuel*, 103, 151-155.

- McBeath, A.V., Wurster, C.M., Bird, M.I. (2015). Influence of feedstock properties and pyrolysis conditions on biochar carbon stability as determined by hydrogen pyrolysis. *Biomass and Bioenergy*, 73, 155-173.
- McKendry, P. (2002). Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresource Technology*, 83(1), 37-46.
- McLaughlin, H., Anderson, P.S., Shields, F.E., Reed, T.B. (2009, August). *All biochars are not created equal, and how to tell them apart*. In Proceedings, North American Biochar Conference, Boulder, Colorado (pp. 1-36).
- Meroufel, B., Benali, O., Benyahia, M., Benmoussa, Y., Zenasni, M.A. (2013). Adsorptive removal of anionic dye from aqueous solutions by Algerian kaolin: Characteristics, isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *Journal Materials and Environmental Science*, 4(3), 482-491.
- Meszaros, G. (2007). *xUnit test patterns: Refactoring test code*. Addison-Wesley, Pearson Education.
- Moreira, M.T., Noya, I., Feijoo, G. (2017). The prospective use of biochar as adsorption matrix—A review from a lifecycle perspective. *Bioresource Technology*, 246, 135-141.
- Mukherjee A., Zimmerman A.R., Harris W. (2011) Surface chemistry variations among a series of laboratory-produced biochar. *Geoderma*, 163:247–255.
- Mukherjee, S., Weihermueller, L., Tappe, W., Vereecken, H., Burauel, P. (2016). Microbial respiration of biochar-and digestate-based mixtures. *Biology and Fertility of Soils*, 52(2), 151-164.
- Mukome, F.N., Zhang, X., Silva, L.C., Six, J., Parikh, S.J. (2013). Use of chemical and physical characteristics to investigate trends in biochar feedstocks. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61(9), 2196-2204.
- Mulabagal V., Baah D.A., Egiebor N.O., Chen WY. (2017). Biochar from Biomass: A Strategy for Carbon Dioxide Sequestration, Soil Amendment, Power Generation, and CO₂ Utilization. In: Chen WY., Suzuki T., Lackner M. (Eds.) *Handbook of Climate Change Mitigation and Adaptation*. Springer, Cham.
- Müftüoğlu, N.M., Demirer, T. (1998). Toprakta azot bilançosu. *Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 29(1).

- Namgay, T., Singh, B., Singh, B.P. (2010). Influence of biochar application to soil on the availability of As, Cd, Cu, Pb, and Zn to maize (*Zea mays* L.). *Soil Research*, 48(7), 638-647.
- Nartey, O.D., Zhao, B. (2014). Biochar preparation, characterization, and adsorptive capacity and its effect on bioavailability of contaminants: an overview. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2014.
- Nelson, N.O., Agudelo, S.C., Yuan, W., Gan, J. (2011). Nitrogen and phosphorus availability in biochar-amended soils. *Soil Science*, 176(5), 218-226.
- Nobaharan, K., Bagheri Novair, S., Asgari Lajayer, B., van Hullebusch, E.D. (2021). Phosphorus removal from wastewater: The potential use of biochar and the key controlling factors. *Water*, 13(4), 517.
- Noel, J.D., Biswas, P., Giammar, D.E. (2007). Evaluation of a sequential extraction process used for determining mercury binding mechanisms to coal combustion byproducts. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 57(7), 856-867.
- Novais, S.V., Zenero, M.D.O., Tronto, J., Conz, R.F., Cerri, C.E.P. (2018). Poultry manure and sugarcane straw biochars modified with MgCl₂ for phosphorus adsorption. *Journal of Environmental Management*, 214, 36-44.
- Novak, J.M., Busscher, W.J., Laird, D. L., Ahmedna, M., Watts, D.W., Niandou, M.A. (2009a). Impact of biochar amendment on fertility of a southeastern coastal plain soil. *Soil Science*, 174(2), 105-112.
- Novak, J.M., Lima, I., Xing, B., Gaskin, J.W., Steiner, C., Das, K.C., Ahmedna, M., Rehrh, D., Watts, D.W., Busscher, W.J. ve Schmobert, H. (2009b). Characterization of designer biochars produced at different temperatures and their effects on a loamy sand. *Annals of Environmental Science*, 3, 195–206.
- Noyce, G.L., Jones, T., Fulthorpe, R., Basiliko, N. (2017). Phosphorus uptake and availability and short-term seedling growth in three Ontario soils amended with ash and biochar. *Canadian Journal of Soil Science*, 97(4), 678-691.
- Nurida, N. L. (2021, February). Addition of biochar to urea and urine fertilizer for improving soil chemical properties and maize yield in acid upland, East Lampung. *In IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* Vol. 648, No. 1, p. 012147. IOP Publishing.

- Okumuş, Z.Ç., Doğan, T.H. (2019). Biyodizeldeki suyun reçine ile uzaklaştırılması: adsorpsiyon izotermi, kinetiği ve termodinamik incelemesi. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (15), 561-570.
- Olsen, S.R. (1954). *Estimation of available phosphorus in soils by extraction with sodium bicarbonate* (No. 939). US Department of Agriculture.
- Özcan, M., Öztürk, S., Yıldırım, M. (2011). Türkiye'nin farklı kaynak tiplerine göre biyogaz potansiyellerinin belirlenmesi, *IV.Enerji verimliliği ve kalitesi Sempozyumu*, 12-13.
- Öztürk, M. (2021). Çevre ve Şehircilik Bakanlığı. Hayvan gübresinden biyogaz üretimi. Ankara. http://www.cevresehirkutuphanesi.com/assets/files/slider_pdf/UWDntXjXQmfS.pdf. [Erişim Tarihi: 03.10.2021]
- Pan, J., Ma, J., Liu, X., Zhai, L., Ouyang, X., Liu, H. (2019). Effects of different types of biochar on the anaerobic digestion of chicken manure. *Bioresource Technology*, 275, 258-265.
- Peng, H., Gao, P., Chu, G., Pan, B., Peng, J., Xing, B. (2017). Enhanced adsorption of Cu (II) and Cd (II) by phosphoric acid-modified biochars. *Environmental Pollution*, 229, 846-853.
- Perez Marin, A.B., Aguilar, M.I., Meseguer, V.F., Ortuno, J.F., Saez, J., Llorens, M. (2009). Biosorption of chromium (III) by orange (*Citrus cinensis*) waste: batch and continuous studies. *Chemical Engineering Journal*, 155, 199-206.
- Rajkovich S., Enders A., Hanley K., Hyland C., Zimmerman A.R., ve Lehmann J. (2012). Corn growth and nitrogen nutrition after additions of biochars with varying properties to a temperate soil. *Biology Fertility of Soils*, 48:271–284.
- Reguyal, F., Sarmah, A.K. (2018). Site energy distribution analysis and influence of Fe₃O₄ nanoparticles on sulfamethoxazole sorption in aqueous solution by magnetic pine sawdust biochar. *Environmental Pollution*, 233, 510-519.
- Richards, L.A. (1954). *Diagnosis and improvement of saline and alkali soils*. Washington: Government Printing Office.
- Riehm, H. (1957). Untersuchungen über die in Augustenberg ausgearbeitete Methode zur Bestimmung des heisswasser-löslichen Bors in Böden nach Berger und Trough. *Agrochemica*, 1(2), 91-106.

- Rodriguez, L., Salazar, P., Preston, T.R. (2009). Effect of biochar and biodigester effluent on growth of maize in acid soils. *Livestock Research for Rural Development*, Volume 21, Article 110.
- Rondon, M.A., Lehmann, J., Ramírez, J., Hurtado, M. (2007). Biological nitrogen fixation by common beans (*Phaseolus vulgaris* L.) increases with bio-char additions. *Biology and fertility of soils*, 43(6), 699-708.
- Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K.S.W, Llewellyn P., Maurin G. (2013). *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*, Second Edition Academic Press, London, UK.
- Sagrilo, E., Jeffery, S., Hoffland, E., Kuyper, T.W. (2015). Emission of CO₂ from biochar-amended soils and implications for soil organic carbon. *GCB Bioenergy*, 7(6), 1294-1304.
- Savcı, S. (2005) *Basic blue 41 boyar maddesinin canlı ve inaktif sucul bitki myriophyllum spicatum tarafından adsorblanabilirliğinin incelenmesi* Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Sayğan, E.P. (2017) *Biyokömürün (biochar) toprak düzenleyicisi olarak kullanım potansiyellerinin belirlenmesi* Doktora Tezi, Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.
- Schofield, H.K., Pettitt, T.R., Tappin, A.D., Rollinson, G.K., Fitzsimons, M.F. (2019). Biochar incorporation increased nitrogen and carbon retention in a waste-derived soil. *Science of the Total Environment*, 690, 1228-1236.
- Schouten, S., van Groenigen, J.W., Oenema, O., Cayuela, M.L. (2012). Bioenergy from cattle manure? Implications of anaerobic digestion and subsequent pyrolysis for carbon and nitrogen dynamics in soil. *GCB Bioenergy*, 4(6), 751-760.
- Sengül, F., Küçükgül, E.Y. (1995). *Çevre mühendisliğinde fiziksel-kimyasal temel işlemler ve süreçler*. DEÜ Mühendislik Fakültesi Basım Ünitesi, İzmir, 253.
- Serra-Wittling, C., Houot, S., Barriuso, E. (1995). Soil enzymatic response to addition of municipal solid-waste compost. *Biology and Fertility of Soils*, 20(4), 226-236.
- Shaaban A., Se S.M., Dimin M.F., Juoi J.M., Husin M.H., Mitan N.M.M. (2014). Influence of heating temperature and holding time on biochars derived from rubber wood sawdust via slow pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 107:31–39.

- Shafie, S.T., Salleh, M.M., Hang, L.L., Rahman, M., Ghani, W.A.W.A.K. (2012). Effect of pyrolysis temperature on the biochar nutrient and water retention capacity. *Journal of Purity, Utility Reaction and Environment*, 1(6), 293-307.
- Shang, L., Xu, H., Huang, S., Zhang, Y. (2018). Adsorption of ammonium in aqueous solutions by the modified biochar and its application as an effective N-fertilizer. *Water, Air, Soil Pollution*, 229(10), 1-15.
- Shinogi, Y., Kanri, Y. (2003). Pyrolysis of plant, animal and human waste: physical and chemical characterization of the pyrolytic products. *Bioresource Technology*, 90(3), 241-247.
- Shukla, G., Varma, A. (Eds.). (2010). *Soil enzymology* (Vol. 22). Springer Science & Business Media.
- Singh, B.P., Hatton, B.J., Singh, B., Cowie, A.L., Kathuria, A. (2010). Influence of biochars on nitrous oxide emission and nitrogen leaching from two contrasting soils. *Journal of environmental quality*, 39(4), 1224-1235.
- Sjostrom, E. (1993). *Wood chemistry: fundamentals and applications*. Gulf professional publishing.
- Skopp, J. (2009). Derivation of the Freundlich adsorption isotherm from kinetics. *Journal of chemical education*, 86(11), 1341.
- Song, W., Guo, M. (2012). Quality variations of poultry litter biochar generated at different pyrolysis temperatures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 94, 138-145.
- Spokas K.A. (2010). Review of the stability of biochar in soils: predictability of O:C molar ratio, *Carbon Management*, 1(2), 289-303.
- Stanford, G., Smith, S.J. (1972). Nitrogen mineralization potentials of soils. *Soil Science Society of America Journal*, 36(3), 465-472.
- Steiner, C., Teixeira, W. G., Lehmann, J., Nehls, T., de Macêdo, J. L. V., Blum, W. E., Zech, W. (2007). Long term effects of manure, charcoal and mineral fertilization on crop production and fertility on a highly weathered Central Amazonian upland soil. *Plant and Soil*, 291(1), 275-290.

- Stewart, C.E., Zheng, J., Botte, J., Cotrufo, M.F. (2013). Co-generated fast pyrolysis biochar mitigates green-house gas emissions and increases carbon sequestration in temperate soils. *Gcb Bioenergy*, 5(2), 153-164.
- Sümer, S.K., Kavdır, Y., Çiçek, G. (2016). Türkiye’de tarımsal ve hayvansal atıklardan biyokömür üretim potansiyelinin belirlenmesi. *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Doğa Bilimleri Dergisi*, 19(4), 379-38.
- Tabatabai, M.A., Bremner, J.M. (1969). Soil Enzymes. In: Page, A.L., Miller, R.H., Keeney, D.R. (eds), *Methods of soil analysis*, Part 2 (pp. 903-947). Wisconsin: American Society of Agronomy and Soil Science Society of America.
- Taghizadeh-Toosi, A., Clough, T.J., Condrón, L.M., Sherlock, R.R., Anderson, C.R., Craigie, R.A. (2011). Biochar incorporation into pasture soil suppresses in situ nitrous oxide emissions from ruminant urine patches. *Journal of Environmental Quality*, 40(2), 468-476.
- Tan, X., Liu, Y., Zeng, G., Wang, X., Hu, X., Gu, Y., Yang, Z. (2015). Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. *Chemosphere*, 125, 70-85.
- Tan, Z., Zou, J., Zhang, L., Huang, Q. (2018). Morphology, pore size distribution, and nutrient characteristics in biochars under different pyrolysis temperatures and atmospheres. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 20(2), 1036-1049.
- Tasneem, S., Zahir, S. (2017). Soil respiration, pH and EC as influenced by biochar. *Soil and Environment*, 36(1), 77-83.
- Thalman, A. (1968). Zur methodik der bestimmung der dehydrogenase aktivität im bodenmittels triphenyltetrazolium chlorid (TTC). *Land wirtsch Forsch*, 21: 249-258.
- Thies, J.E., Rillig, M.C. (2009). Characteristics of biochar: biochar properties. In J. Lehmann and S. Joseph (eds), *Biochar for Environmental Management: Science and Technology* pp. 85-105. Earthscan, London.
- Tito, G.A., Fernandes, J.D., Chaves, L.H.G., Guerra, H.O.C., Dantas, E.R.B. (2021). Organic carbon mineralization of the biochar and organic compost of poultry litter in an Argisol. *Semina: Ciências Agrárias*, 42(6), 3167-3184.
- Van Noort, P.C.M., Jonker, M.T.O., Koelmans, A.A. (2004). Modeling maximum adsorption capacities of soot and soot-like materials for PAHs and PCBs, *Environmental Science and Technology*, vol 38, pp3305–3309.

- Van Zwieten L., Kimber S., Downie A., Morris S., Petty S., Rust J, Chan K.Y. (2010). A Glasshouse Study on the Interaction of Low Mineral Ash Biochar With Nitrogen in a Sandy Soil. *Australian Journal of Soil Research*, 48(7): 569-576.
- Vaughan, Naomi E., Timothy M. Lenton. (2011). A review of climate geoengineering proposals. *Climatic change*, 109.3-4 745-790.
- Verheijen, F., Jeffery, S., Bastos, A.C., Van der Velde, M., Diafas, I. (2010). Biochar application to soils. *A critical scientific review of effects on soil properties, processes, and functions*. EUR, 24099, 162.
- Vikrant, K., Kim, K.H., Ok, Y.S., Tsang, D.C., Tsang, Y.F., Giri, B.S., Singh, R.S. (2018). Engineered/designer biochar for the removal of phosphate in water and wastewater. *Science of the Total Environment*, 616, 1242-1260.
- Walkey, A., Black, L.A. (1934). An examination of the degitijareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Science*, 37, 29-38.
- Wang, S., Gao, B., Zimmerman, A.R., Li, Y., Ma, L., Harris, W.G., Migliaccio, K.W. (2015). Physicochemical and sorptive properties of biochars derived from woody and herbaceous biomass. *Chemosphere*, 134, 257-262.
- Wang, T., Liu, H., Duan, C., Xu, R., Zhang, Z., She, D., Zheng, J. (2020). The eco-friendly biochar and valuable bio-oil from *Caragana korshinskii*: Pyrolysis preparation, characterization, and adsorption applications. *Materials*, 13(15), 3391.
- Wang, M., Wang, G., Qian, L., Yong, X., Wang, Y., An, W., ... Zhou, J. (2021). Biochar production using biogas residue and their adsorption of ammonium nitrogen and chemical oxygen demand in wastewater. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1-12.
- Wardle, D. A., Nilsson, M. C., Zackrisson, O. (2008). Fire-derived charcoal causes loss of forest humus. *Science*, 320(5876), 629-629.
- Weber K., Quicker P., (2018). Properties of biochar. *Fuel* 217:240–261.
- Wei, L., Huang, Y., Huang, L., Li, Y., Huang, Q., Xu, G., ... Liu, Z. (2020). The ratio of H/C is a useful parameter to predict adsorption of the herbicide metolachlor to biochars. *Environmental Research*, 184, 109324.

- Wu, J., Yang, J., Feng, P., Huang, G., Xu, C., Lin, B. (2020). High-efficiency removal of dyes from wastewater by fully recycling litchi peel biochar. *Chemosphere*, 246, 125734.
- Xie, T., Reddy, K.R., Wang, C., Yargicoglu, E., Spokas, K. (2015). Characteristics and applications of biochar for environmental remediation: a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 45(9), 939-969.
- Xiong, X., Iris, K.M., Cao, L., Tsang, D.C., Zhang, S., Ok, Y.S. (2017). A review of biochar-based catalysts for chemical synthesis, biofuel production, and pollution control. *Bioresource Technology*, 246, 254-270.
- Xu, D., Cao, J., Li, Y., Howard, A. Yu, K. (2019a). Effect of pyrolysis temperature on characteristics of biochars derived from different feedstocks: A case study on ammonium adsorption capacity. *Waste Management*, 87, 652-660.
- Xu, Y.X., He, L.L., Liu, Y.X., Lyu, H.H., Wang, Y.Y., Chen, J. Y., Yang, S.M. (2019b). Effects of biochar addition on enzyme activity and fertility in paddy soil after six years. *Ying Yong Sheng tai xue bao= The Journal of Applied Ecology*, 30(4), 1110-1118.
- Xue, S., Zhang, X., Ngo, H.H., Guo, W., Wen, H., Li, C., ... Ma, C. (2019). Food waste based biochars for ammonia nitrogen removal from aqueous solutions. *Bioresource Technology*, 292, 121927.
- Yaashikaa, P.R., Kumar, P.S., Varjani, S., Saravanan, A. (2020). A critical review on the biochar production techniques, characterization, stability and applications for circular bioeconomy. *Biotechnology Reports*, e00570.
- Yang, J., Li, H., Zhang, D., Wu, M., Pan, B. (2017). Limited role of biochars in nitrogen fixation through nitrate adsorption. *Science of the Total Environment*, 592, 758-765.
- Yakout, S.M., Daifullah, A.E.H.M., El-Reefy, S.A. (2015). Pore structure characterization of chemically modified biochar derived from rice straw. *Environmental Engineering & Management Journal (EEMJ)*, 14(2).
- Yao, Y., Gao, B., Inyang, M., Zimmerman, A.R., Cao, X., Pullammanappallil, P., Yang, L. (2011). Removal of phosphate from aqueous solution by biochar derived from anaerobically digested sugar beet tailings. *Journal of Hazardous Materials*, 190(1-3), 501-507.

- Yao, Y., Gao, B., Zhang, M., Inyang, M., Zimmerman, A.R. (2012). Effect of biochar amendment on sorption and leaching of nitrate, ammonium, and phosphate in a sandy soil. *Chemosphere*, 89, 146–1471.
- Yin, Q., Wang, R., Zhao, Z. (2018). Application of Mg–Al-modified biochar for simultaneous removal of ammonium, nitrate, and phosphate from eutrophic water. *Journal of Cleaner Production*, 176, 230-240.
- Yu, O.Y., Raichle, B., Sink, S. (2013). Impact of biochar on the water holding capacity of loamy sand soil. *International Journal of Energy and Environmental Engineering*, 4(1), 1-9.
- Yu, Q., Xia, D., Li, H., Ke, L., Wang, Y., Wang, H., Li, Q. (2016). Effectiveness and mechanisms of ammonium adsorption on biochars derived from biogas residues. *RSC Advances*, 6 (91), 88373-88381.
- Yu, O.Y., Harper, M., Hoepfl, M., Domermuth, D. (2017). Characterization of biochar and its effects on the water holding capacity of loamy sand soil: Comparison of hemlock biochar and switchblade grass biochar characteristics. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 36(5), 1474-1479.
- Yu, J., Jiang, C., Guan, Q., Ning, P., Gu, J., Chen, Q., ... Miao, R. (2018). Enhanced removal of Cr (VI) from aqueous solution by supported ZnO nanoparticles on biochar derived from waste water hyacinth. *Chemosphere*, 195, 632-640.
- Yuan, J.H., Xu, R.K., Zhang, H. (2011). The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures. *Bioresource Technology*, 102(3), 3488-3497.
- Yurtsever, N., (1984). *Deneysel İstatistik Metotları*. Ankara: Tarım Orman ve Köyişleri Bakanlığı Köy Hizmetleri Genel Müdürlüğü Toprak ve Gübre Araştırma Enstitüsü Yayınları.
- Zhang, J., Liu, J., Liu, R. (2015a). Effects of pyrolysis temperature and heating time on biochar obtained from the pyrolysis of straw and lignosulfonate. *Bioresource Technology*, 176, 288-291.
- Zhang, H., Voroney, R.P. Price, G.W. (2015b). Effects of temperature and processing conditions on biochar chemical properties and their influence on soil C and N. *Soil Biology and Biochemistry*, 83, 19-28.

- Zhang, L., Jing, Y., Xiang, Y., Zhang, R., Lu, H., (2018). Responses of soil microbial community structure changes and activities to biochar addition: a meta-analysis. *Science of the Total Environment*, 643, 926–935.
- Zhao, L., Cao, X., Mašek, O., Zimmerman, A. (2013). Heterogeneity of biochar properties as a function of feedstock sources and production temperatures. *Journal of Hazardous Materials*, 256, 1-9.
- Zhao, S.X., Ta, N., Wang, X.D. (2017). Effect of temperature on the structural and physicochemical properties of biochar with apple tree branches as feedstock material. *Energies*, 10(9), 1293.
- Zhao, B., O'Connor, D., Zhang, J., Peng, T., Shen, Z., Tsang, D.C., Hou, D. (2018a). Effect of pyrolysis temperature, heating rate, and residence time on rapeseed stem derived biochar. *Journal of Cleaner Production*, 174, 977-987.
- Zhao, H., Xue, Y., Long, L., Hu, X. (2018b). Adsorption of nitrate onto biochar derived from agricultural residuals. *Water Science and Technology*, 77(2), 548-554.
- Zhou, L., Xu, D., Li, Y., Pan, Q., Wang, J., Xue, L., Howard, A. (2019). Phosphorus and nitrogen adsorption capacities of biochars derived from feedstocks at different pyrolysis temperatures. *Water*, 11(8), 1559.
- Zornoza, R., Moreno-Barriga, F., Acosta, J.A., Muñoz, M.A., Faz, A. (2016). Stability, nutrient availability and hydrophobicity of biochars derived from manure, crop residues, and municipal solid waste for their use as soil amendments. *Chemosphere*, 144, 122-130.

T.C.

AYDIN ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİLİMSEL ETİK BEYANI

‘Biyokmürün Biyogaz Tesisi Atıksularının Arıtımında Adsorban Özelliğinin ve Tarımda Kullanım Olanaklarının Araştırılması’ başlıklı Doktora tezindeki bütün bilgileri etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada, bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiz atıf yaptığımı bildiririm. İfade ettiklerimin aksi ortaya çıktığında ise her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

Özlem ÜSTÜNDAĞ

01/02/2022