

**FARKLI AZOT KAYNAKLARININ TOPRAKTA BİYOLOJİK YOLLA
DİZEL ARITIMI ÜZERİNDEKİ ETKİLERİ**

Bekir Fatih KAHRAMAN

**Bülent Ecevit Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında
Yüksek Lisans Tezi
Olarak Hazırlanmıştır**

ZONGULDAK

Haziran 2014

KABUL:

Bekir Fatih KAHRAMAN tarafından hazırlanan “FARKLI AZOT KAYNAKLARININ TOPRAKTA BİYOLOJİK YOLLA DİZEL ARITIMI ÜZERİNDEKİ ETKİLERİ” başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından değerlendirilerek, Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak oybirliğiyle kabul edilmiştir. 26/06/2014

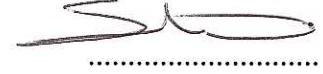
Başkan: Prof. Dr. Ahmet ALTIN
Bülent Ecevit Üniversitesi



Üye : Doç. Dr. Süreyya ALTIN
Bülent Ecevit Üniversitesi

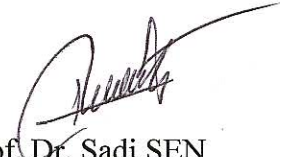


Üye : Yrd. Doç. Dr. Şevket ATA
Bülent Ecevit Üniversitesi



ONAY:

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım./..../2014



Prof. Dr. Şadi ŞEN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

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



Bekir Fatih KAHRAMAN

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

FARKLI AZOT KAYNAKLARININ TOPRAKTA BİYOLOJİK YOLLA DİZEL ARITIMI ÜZERİNDEKİ ETKİLERİ

Bekir Fatih KAHRAMAN

Bülent Ecevit Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ahmet ALTIN

Haziran 2014, 101 sayfa

Petrol hidrokarbonları kaynaklı toprak ve yeraltısuyu kirliliği önemli bir çevre sorunu haline gelmiştir. Bu tür kirlenmelerin arıtımı için uygulanabilen biyolojik arıtıma dayalı sistemler düşük maliyetli ve çevre dostu olmaları nedeniyle ön plana çıkmaktadır. Azot ve fosfor ile yapılan nütrient iyileştirmeleri biyolojik arıtım performansını artırmaktadır. Bu bağlamda, petrol hidrokarbonları kirliliği arıtım sürecini en verimli hale getiren azot formunun belirlenmesi bu çalışmanın temel amacını oluşturmaktadır. Ayrıca azot türlerinin alkan bileşiklerinin parçalanma süreci ile olan ilişkisinin ortaya konması hedeflenmiştir.

ÖZET (devam ediyor)

Çalışma kapsamında, laboratuvar ölçekli kesikli reaktörlerde dizel yakıtıyla kirletilmiş doğal toprak numunelerinin biyolojik arıtım süreci 15 gün boyunca izlenmiştir. Deneylede kirletici üzerindeki mikrobiyolojik aktivitenin takip edilmesi amacıyla sürekli oksijen ve karbondioksit ölçümleri yapılmıştır. Kirletici giderim sürecindeki değişimlerin izlenebilmesi için pH, heterotrofik bakteri sayımı, TPH ve C10 - C25 alkan analizleri yapılmıştır. Çalışma sonucunda elde edilen karbondioksit, oksijen, TPH ve n-alkan verilerinin tamamı, amonyum iyileştirmesi yapılan toprak numunesinde en verimli kirletici giderimi olduğunu göstermektedir. Ortalama TPH giderim değerlerine göre nitrat iyileştirmesi % 33 kirletici giderimi sağlarken, amonyum iyileştirmesi % 44 kirletici giderimiyle sonuçlanmıştır. Toplam n-alkan giderim değerlerine göre nitrat iyileştirmesi % 56 kirletici giderimi sağlarken, amonyum iyileştirmesi ile % 66 kirletici giderimine ulaşılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Petrol kirliliği, Toprak kirliliği, Dizel, Biyolojik arıtım, Azot

Bilim Kodu: 615.02.00

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

EFFECTS OF NITROGEN SOURCES ON THE BIOREMEDIATION OF DIESEL FUEL CONTAMINATED SOIL

Bekir Fatih KAHRAMAN

**Bulent Ecevit University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Environmental Engineering**

Thesis Advisor: Prof. Ahmet ALTIN

June 2014, 101 pages

Contamination of soil and groundwater by petroleum hydrocarbons has become an important environmental problem. Bioremediation is a low cost and environmentally friendly technology in order to cleanup soil and groundwater contamination. Nutrient enhancement with nitrogen and phosphorus increases bioremediation performance. In this context, the main goal of this study is the determination of nitrogen source that leads to most efficient petroleum hydrocarbon removal. In addition, it is aimed to reveal the effects of the nitrogen source on biodegradation of n-alkane compounds.

ABSTRACT (continued)

In the scope of this study, bioremediation of diesel fuel contaminated natural soil in lab scale batch reactors was monitored for 15 days. Carbondioxide and oxygen levels in the reactors were continuously recorded to monitor microbiological activity. Contaminant removal process is investigated by pH, heterotrophic plate count, TPH and C10-C25 n-alkane analyses. Carbondioxide, oxygen, TPH and C10-C25 n-alkane data showed that ammonium enhancement resulted in most efficient contaminant removal. Nitrate and ammonium enhancements caused % 33 and % 44 average TPH removal respectively. n – Alkane removal levels are % 56 for nitrate enhancement and % 66 for ammonium enhancement.

Keywords: Petroleum contamination, Soil pollution, Diesel, Bioremediation, Nitrogen

Science Code: 615.02.00

TEŞEKKÜR

Tez çalıőmam boyunca beni motive ederek bana guvenen, yol gustererek iőimi kolaylaőtiran ve her anlamda yalnız bırakmayan kıymetli danıőman hocam, Prof. Dr. Ahmet ALTIN'a sonsuz teşekkür ederim.

Tez süresi boyunca hem tez konum ile ilgili yardımlarını gördüğüm, hem de bana karşı iyi niyetli ve olumlu bir tutuma sahip olan Doç. Dr. Süreyya ALTIN, Yrd. Doç. Dr. şevket ATA, Yrd. Doç. Dr. Hasan ÇABUK, Arő. Gör. Gülçin DEMİREL, Arő. Gör. Emrah DAĞLI ve Arő. Gör. Ersin AYTAÇ'a teőekkürlerimi sunarım.

Beni okutup bu yaőa getirene kadar türlü cefalar çeken, hayatım boyunca arkamda büyük bir güç olarak hissettiğim aileme ve son olarak desteğini benden hiçbir zaman esirgemeyen eőime teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvii
EK AÇIKLAMALAR DİZİNİ.....	xix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xxi
BÖLÜM 1 GİRİŞ	1
1.1 SORUNUN TANIMI	1
1.2 ÇALIŞMANIN AMACI.....	2
1.3 ÇALIŞMANIN KAPSAMI	3
BÖLÜM 2 TOPRAK, TOPRAK KİRLİTİCİLERİ VE ARITIM YÖNTEMLERİ	5
2.1 TOPRAK VE YAPISI	5
2.2 TOPRAK KİRLİLİĞİNE NEDEN OLAN KİRLİTİCİLER	6
2.2.1 Petrol Hidrokarbonları	7
2.2.2.1 Alifatik Hidrokarbonlar	7
2.2.2.2 Mono-aromatik Hidrokarbonlar (BTEX'ler)	7
2.2.2.3 Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar (PAH'lar)	7
2.2.3 Poliklorlu Bifeniller (PCB'ler)	8
2.2.4 Uçucu Klorlu Organik Bileşikler	8
2.2.5 Trinitro-toluen (2,4,6 – TNT)	8

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
2.2.6 Ağır Metaller.....	9
2.3 TOPRAK VE YERALTISUYU KİRLİLİĞİ ARITIM YÖNTEMLERİ.....	9
2.3.1 Fiziksel ve Kimyasal Yöntemler.....	10
2.3.1.1 Toprak Buhar Ekstraksiyonu (Soil Vapor Extraction).....	10
2.3.1.2 Hava Enjeksiyonuyla Yeraltısuyunda Kirletici Arıtımı (Air Sparging).....	10
2.3.1.3 Toprağın Yıkanması (Soil Washing).....	11
2.3.1.4 Elektro-kinetik Arıtım.....	11
2.3.1.5 Kimyasal Oksidasyon.....	12
2.3.1.6 Termal Desorpsiyon.....	12
2.3.2 Kirleticinin Alıkonmasına Yönelik Yöntemler.....	13
2.3.2.1 Katılaştırma / Kararlı Hale Getirme (Solidification / Stabilization).....	13
2.3.2.2 Camlaştırma (Vitrification).....	14
2.3.3 Biyolojik Yöntemler.....	14
2.3.3.1 Doğal Azalma ile Arıtım (Bio-attenuation).....	14
2.3.3.2 İyileştirici Müdahalelerle Arıtım (Bio-stimulation).....	15
2.3.3.3 Özel Mikroorganizma Türleri ile Arıtım (Bio-augmentation).....	15
2.3.3.4 Arazi Düzenleme Yöntemi (Landfarming).....	16
2.3.3.4 Biyo-yığın (Bio-pile).....	17
2.3.3.5 Kompost.....	18
2.3.3.6 Hava Enjeksiyonuyla Doymamış Toprakta Kirletici Arıtım (Bioventing).....	18
2.3.3.7 Hava Enjeksiyonuyla Yeraltısuyunda Kirletici Arıtımı (Bio-sparging).....	19
2.3.3.8 Sulu Fazda Biyolojik Arıtım (Bio-slurry reactors).....	20
2.3.3.9 Bitkisel arıtım (Phyto-remediation).....	22
BÖLÜM 3 TOPRAK KİRLİLİĞİNDE PETROL HİDROKARBONLARININ BİYOLOJİK ARITIMI.....	 27
3.1 KİRLLETİCİ YAPISI VE ÖZELLİKLERİ.....	27
3.1.1 Kimyasal Yapı.....	27
3.1.2 Kirletici Derişimi.....	28
3.1.3 Biyo-elverişlilik.....	28

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
3.2 BİYOLOJİK FAKTÖRLER.....	29
3.3 ÇEVRESEL FAKTÖRLER	31
3.3.1 Nütrient İçeriği.....	31
3.3.2 Elektron Alıcılar.....	32
3.3.3 Sıcaklık	33
3.3.4 pH.....	34
3.3.5 Su İçeriği.....	34
3.3.6 Toprak Yapısı.....	34
3.4 ALKANLARIN BİYOLOJİK PARÇALANMA SÜREÇLERİ	35
3.5 TOPRAKTA PETROL HİDROKARBONLARININ ARITIMI VE AZOT İLİŞKİSİ ÜZERİNE ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	35
 BÖLÜM 4 MATERYAL VE YÖNTEM.....	 39
 4.1 NUMUNE ALMA	 39
4.2 LABORATUVAR ANALİZLERİ	40
4.2.1 pH.....	40
4.2.2 Su Tutma Kapasitesi	41
4.2.3 Nem İçeriği	41
4.2.4 Organik Madde	41
4.2.5 Heterotrofik Koloni Sayımı	41
4.2.6 Amonyak Azotu (NH ₄ – N) Tayini	42
4.2.7 Gravimetrik Toplam Petrol Hidrokarbonları (TPH).....	43
4.2.8 Gaz Kromatografisi (GC) ile C10-C25 Alkan İçeriğinin Tayini	43
4.2.8.1 Ultrasonik Ekstraksiyon	45
4.2.8.2 Yoğunlaştırma	45
4.2.8.3 Temizleme (Clean-up).....	45
4.2.8.4 C10 – C25 Alkan Grubunun Analizi	46
4.2.9 Elek Analizi	46
4.2.10 Hidrometre Analizi	47

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
4.2.11 Likit Limit.....	48
4.2.12 Plastik Limit.....	49
4.2.13 X – Işını Difraksiyonu (XRD)	50
4.2.14 X – Işını Floresan Spektroskopisi (XRF).....	50
4.2.15 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	50
4.2.16 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)	51
4.2.17 Eşzamanlı Enstrumental CHN(OS) Analizi.....	51
4.2.18 İndüktif Olarak Eşleştirilmiş Plazma-Kütle Spektroskopisi (ICP-MS).....	51
4.2.19 Toplam Organik Karbon – Toplam Azot (TOC-TN)	52
4.3 DENEYSEL DÜZENEGİN OLUŞTURULMASI.....	53
4.3.1 Toprağın dizel ile kirletilmesi aşamaları.....	53
4.3.2 Deneysel düzeneğin oluşturulması	53
4.3.3 Deneysel Programı	55
BÖLÜM 5 BULGULAR VE TARTIŞMALAR.....	57
5.1 KULLANILAN TOPRAĞIN YAPISAL ÖZELLİKLERİ	57
5.2 BİYOLOJİK ARITIMIN BELİRLENMESİNE YÖNELİK ÇALIŞMALAR.....	62
5.2.1 Herhangi Bir İyileştirici Müdahalede Bulunmadığı Durumda Biyolojik Arıtım .	62
5.2.2 Amonyum İyileştirmesinin Biyolojik Arıtım Verimine Etkisi	66
5.2.3 Nitrat İyileştirmesinin Biyolojik Arıtım Verimine Etkisi	69
5.3 AZOT TÜRLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI.....	72
BÖLÜM 6 SONUÇLAR.....	79
6.1 SONUÇLAR.....	79
KAYNAKLAR.....	81
EK A GAZ KROMATOĞRAFİSİ İLE ALKAN ANALİZLERİNİN KROMATOGRAMLARI.....	89
ÖZGEÇMİŞ	101

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>No</u>		<u>Sayfa</u>
2.1	Toprağı oluşturan bileşenler.	5
2.2	Doğal Azalma Süreçleri	15
2.3	Arazi Düzenleme (Landfarming) Yönteminin Uygulanışı.....	17
2.4	Biyo-yıgın (Biopile)	18
2.5	Hava Enjeksiyonuyla Doymamış Toprakta Kirletici Arıtım (Bioventing).....	19
2.6	Hava Enjeksiyonuyla Yeraltısuyunda Kirletici Arıtımı (Bio-sparging).	20
2.7	Sulu fazda biyolojik arıtım (Bio-slurry reactors).	21
2.8	Bitkisel arıtım yöntemleri.....	23
4.1	Numune alım noktası bulduru haritası.	39
4.2	Numune alma işlemi.....	40
4.3	Heterotrofik Koloni Sayımı.....	42
4.4	Gaz Kromatografisi cihazı.....	44
4.5	Örnek kromatogram (100 ppm DRO standardı).....	47
4.6	Likit limit (Casagrande) cihazı.....	48
4.7	Deney düzeneğinin şematik görünümü.	54
4.8	Kurulan deneysel düzenek ve veri okuma programına ait görünümler.....	54
4.9	Reaktörlerde gözlenen sızdırmazlık durumu ve okuma kararlılığı.	55
5.1	Toprak numunesinin granülometre eğrisi.....	57
5.2	Numunenin USDA üçgenine göre toprak sınıfı.	58
5.3	Toprak numunesinin XRD görüntüsü ve olası mineral içeriği.....	59
5.4	Numune içerisindeki temel mineral türlerine ait SEM görüntüleri ve EDAX sonuçları.	60
5.5	Toprak numunesinin FTIR spektrumu ve olası bağ yapıları.....	60
5.6	Sadece kirletme yapılan deney setinin reaktör içi CO ₂ derişimleri.....	62
5.7	Sadece kirletme yapılan deney setinin reaktör içi O ₂ derişimleri.....	63
5.8	Kirlenmiş topraktaki TPH'nın zamana bağlı değişimi.	64
5.9	İyileştirici müdahale yapılmamış topraktaki toplam alkan miktarının (C10-C25 arası) zamana bağlı değişimi.	64

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>		<u>Sayfa</u>
5.10	İyileştirici müdahale yapılmamış topraktaki C10-C25 alkan türleri analiz sonuçları.....	65
5.11	Amonyum iyileştirmesi yapılan deney setinin reaktör içi CO ₂ derişimleri.....	66
5.12	Amonyum iyileştirmesi yapılan deney setinin reaktör içi O ₂ derişimleri.	67
5.13	Amonyum iyileştirmesi yapılan topraktaki TPH'nın zamana bağılı değişimi.	67
5.14	Amonyum iyileştirmesi yapılan topraktaki toplam alkan miktarının (C10-C25 arası) zamana bağılı değişimi.	68
5.15	Amonyum iyileştirmesi yapılan topraktaki C10-C25 alkan türlerinin zamana bağılı değişimi.	68
5.16	Amonyum iyileştirmesi yapılan topraktaki amonyum miktarının zamana bağılı değişimi.	69
5.17	Nitrat iyileştirmesi yapılan deney setinin reaktör içi CO ₂ derişimleri.	70
5.18	Nitrat iyileştirmesi yapılan deney setinin reaktör içi O ₂ derişimleri.	70
5.19	Nitrat iyileştirmesi yapılan topraktaki TPH'nın zamana bağılı değişimi.	71
5.20	Nitrat iyileştirmesi yapılan topraktaki toplam alkan miktarının (C10-C25 arası) zamana bağılı değişimi.	72
5.21	Nitrat iyileştirmesi yapılan topraktaki C10-C25 alkan türlerinin zamana bağılı değişimi.	72
5.22	Reaktör içi CO ₂ ölçüm sonuçlarının karşılaştırılması.	73
5.23	Reaktör içi O ₂ ölçüm sonuçlarının karşılaştırılması.	75
5.24	Deney setlerinin ortalama TPH giderim yüzdelerinin karşılaştırılması.	75
5.25	Deney setlerinin C10-C25 alkan türlerinin 15 gün sonundaki ortalama giderim yüzdelerinin karşılaştırılması.....	76
5.26	Deney setlerinin C10-C25 alkan türlerinin 15 gün sonundaki derişimlerinin karşılaştırılması.....	77
5.27	Amonyum ve nitrat deney setlerinin heterotrofik bakteri sayım sonuçları.	77
5.28	Deney setlerinin pH ölçüm sonuçları.	78
A.1	Dizel ile kirletilmiş toprağın (9000 ppm TPH) n-alkan analizi kromatogramı.	93
A.2	Sadece kirletme deney seti 4. gün n-alkan analizi kromatogramı.	93
A.3	Sadece kirletme deney seti 8. gün n-alkan analizi kromatogramı.	94
A.4	Sadece kirletme deney seti 12. gün n-alkan analizi kromatogramı.	94
A.5	Sadece kirletme deney seti 15. gün n-alkan analizi kromatogramı.	95

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>		<u>Sayfa</u>
A.6	Amonyum iyileştirmesi deney seti 4. gün n-alkan analizi kromatogramı.....	95
A.7	Amonyum iyileştirmesi deney seti 8. gün n-alkan analizi kromatogramı.....	96
A.8	Amonyum iyileştirmesi deney seti 12. gün n-alkan analizi kromatogramı.....	96
A.9	Amonyum iyileştirmesi deney seti 15. gün n-alkan analizi kromatogramı.....	97
A.10	Nitrat iyileştirmesi deney seti 4. gün n-alkan analizi kromatogramı.....	97
A.11	Nitrat iyileştirmesi deney seti 8. gün n-alkan analizi kromatogramı.....	98
A.12	Nitrat iyileştirmesi deney seti 12. gün n-alkan analizi kromatogramı.....	98
A.13	Nitrat iyileştirmesi deney seti 15. gün n-alkan analizi kromatogramı.....	99

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Atmosferik hava ve toprak havasını oluşturan ana bileşenlerin hacimsel oranları	6
2.2. Yaygın olarak gözlenen toprak kirleticileri	9
4.1. GC sistemi özellikleri ve analiz koşulları.	44
4.2. Parçalama programı (1. Adım).....	52
4.3. Parçalama programı (2. Adım).....	52
4.4. Çalışmada kullanılan dizel yakıtının genel özellikleri.	53
4.5. Çalışmada gerçekleştirilen deney programı.	56
5.1. Toprak numunesi içerisindeki ağır metal içeriği.	61
5.2. Toprak numunesinin bazı fiziko-kimyasal parametreleri.....	61
A.1. C10 – C25 alkan türleri, kalibrasyon denklemleri ve R ² değerleri.	91
A.2. C10 – C25 alkan türlerinin alıkonma zamanları ve 100 ppm için pik alanları.	92

EK AÇIKLAMALAR DİZİNİ

No

Sayfa

Ek A Gaz Kromatografisi ile Alkan Analizlerinin Kromatogramları 147

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

C	:	Karbon
N	:	Azot
NH ₄ ⁺	:	Amonyum
NO ₃ ⁻	:	Nitrat
KNO ₃	:	Potasyum Nitrat
(NH ₄) ₂ SO ₄	:	Amonyum Sülfat
Ca	:	Kalsiyum
Na	:	Sodyum
K	:	Potasyum
PO ₄ ³⁻	:	Fosfat
Cl ⁻	:	Klorür
CO ₂	:	Karbondioksit
CH ₄	:	Metan
H ₂	:	Hidrojen
H ₂ S	:	Hidrojen Sülfür
CO	:	Karbonmonoksit
H ₂ O ₂	:	Hidrojen Peroksit
Hg	:	Cıva
m ²	:	Metrekare
Fe	:	Demir
O ₂	:	Oksijen
mmHg	:	Milimetre cıva
m ³	:	Metreküp
Ag	:	Gümüş
Cd	:	Kadmiyum
Co	:	Kobalt
Cr	:	Krom

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

Cu	:	Bakır
Mn	:	Mangan
Mo	:	Molibdenum
Ni	:	Nikel
Pb	:	Kurşun
Zn	:	Çinko
As	:	Arsenik
Se	:	Selenyum
m	:	Metre
mm	:	Milimetre
mA	:	Miliamper
P	:	Fosfor
NaNO ₃	:	Sodyum nitrat
NH ₃ NO ₃	:	Amonyum nitrat
K ₂ HPO ₄	:	di-Potasyum hidrojen fosfat
NH ₄ MgPO ₄	:	Magnezyum amonyum fosfat
U	:	Uranyum
g	:	Gram
mL	:	Mililitre
Na ₂ SO ₄	:	Sodyum sülfat
µm	:	Mikrometre
kV	:	Kilovolt
W	:	Vat
HNO ₃	:	Nitrik asit
HF	:	Hidroflorik asit
C ₁₆ H ₃₄	:	Hekzadekan
C _u	:	Üniformluk katsayısı
C _c	:	Eğrilik katsayısı
SiO ₂	:	Kuvars
CaCO ₃	:	Kalsit
NaAlSi ₃ O ₈	:	Albit

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

(NaPO ₃) ₆	:	Sodyum heksameta fosfat
S	:	Sülfür
Sr	:	Strontiyum
Ga	:	Galyum
Rb	:	Rubidyum
Y	:	Ytrium
Mg	:	Magnezyum
Al	:	Alüminyum
Ba	:	Baryum
Zr	:	Zirkonyum
La	:	Lantanum
Ni	:	Nikel
V	:	Vanadyum
cfu	:	Koloni oluşturuucu birim

KISALTMALAR

PAH	:	Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar
BTEX	:	Benzen, Toluen, Etil benzen ve Ksilenler
PCB	:	Poliklorlu Bifeniller
TCE	:	Trikloro-etilen
USEPA	:	Birleşik Devletler Çevre Koruma Örgütü
ABD	:	Amerika Birleşik Devletleri
PCE	:	Tetrakloro-etilen
TCA	:	Trikloro-etan
DCM	:	Dikloro-metan
TNT	:	Trinitro-toluen
MTBE	:	Metil tert bütül eter
ppm	:	Milyonda bir
GDO	:	Genetiği Değiştirilmiş Organizma
NAPL	:	Susuz faz sıvı

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

DNA	:	Deoksiribonükleik asit
DGGE	:	Denatüre Edici Gradyan Jel Elektroforez
DRO	:	Dizel aralığındaki organikler
FID	:	Alev iyonlaşma dedektörü
XRD	:	X – Işını difraksiyonu
XRF	:	X – Işını floresan spektroskopisi
SEM	:	Taramalı elektron mikroskobu
FTIR	:	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
ICP-MS	:	İndüktif Olarak Eşleştirilmiş Plazma-Kütle Spektroskopisi
TOC	:	Toplam organik karbon
TN	:	Toplam azot
TPH	:	Toplam petrol hidrokarbonları
USCS	:	Birleştirilmiş Zemin Sınıflama Sistemi
PL	:	Plastik limit
LL	:	Likit limit
PI	:	Plastisite indeksi
SM	:	İyi derecelenmiş siltli kum
USDA	:	Tarımsal zemin sınıflama sistemi

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 SORUNUN TANIMI

İnsanoğlunun tarım, endüstri, enerji ve teknoloji alanlarında gösterdiği hızlı ve kontrolsüz ilerlemeler ciddi çevresel sorunlara neden olmuştur. Bunun üzerine, çevresel sorunların tespit edilmesi, anlaşılması ve bu sorunlara çözüm üretilmesi yönünde emek harcanmaya başlanmıştır. Bu çerçevede, ortak varlık alanımız olan çevrenin, sürdürülebilir çevre ve sürdürülebilir kalkınma ilkeleri doğrultusunda korunması ilkesi (Resmi Gazete 1983) toplumlar tarafından benimsenmiştir.

Çevre kirliliğine sebep olan tüm kirleticiler başlangıçta su, hava veya toprak ortamlarından birine bırakılır. Kirleticilerin bu ortamlarda zamanla uğrayacakları fiziksel, kimyasal ve biyolojik değişimler onların nihai akıbetlerini belirler. Su kirliliği, hava kirliliği ve toprak kirliliği birbiriyle ilintili ve eşit derecede öneme sahip konular olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu nedenle çevre sorunlarının ele alınmasında bütüncül bir yaklaşım sergilenmesi gerekmektedir.

Toprak ve yeraltısuyu kaynaklarının korunması, üzerinde ciddiyetle durulması gereken bir konudur. Toprak, her şeyden önce canlılar için bir yaşam alanıdır. Hızla artan dünya nüfusunun besin ihtiyaçlarının karşılanması noktasında tarıma elverişli topraklar hayati önem arz etmektedir. Yerkürenin doğal dengesinde önemli bir yer tutan bitki örtüsünün ve özellikle orman kaynaklarının korunması gerekmektedir. Yeraltıları, toprak konusuyla beraber ele alınması gereken önemli doğal kaynaklar arasında sayılabilir. Toprak kirliliği ile yeraltısuyu kirliliği arasında ayrılmaz bir bağ vardır.

II. Dünya Savaşı'ndan sonra gerçekleşen hızlı sanayileşme sonucunda toprak ve yeraltısuyu kirliliği öne çıkan çevre sorunlarından biri haline gelmiştir. Endüstriyel faaliyetlerde petrol, kömür ve nükleer enerji kaynaklarının kullanımının yanı sıra üretilen ve kullanılan tehlikeli kimyasallar da bu sorunu derinleştirmiştir. Sanayi ve teknolojinin gelişimine paralel olarak kullanılmaya başlayan ve sonuçları öngörülemeyen bir takım modern tarım yöntemleri de toprak ve yeraltısuyu kaynaklarını tahrip etmiştir.

Ülkemizde, toprak kirliliği konusu diğer çevresel sorunlara nazaran daha geri planda ele alınmaktadır. Yasadışı deşarjlar, petrol boru hatlarında ve sanayi bölgelerinde meydana gelen sızıntılar, madencilik faaliyetleri, evsel ve endüstriyel atık depolama sahaları ülkemizde toprak kirliliğine neden olan başlıca kaynaklar olarak sıralanabilir. Toprak kirliliği ile ilgili konular “Toprak Kirliliğinin Kontrolü ve Noktasal Kaynaklı Kirlenmiş Sahalara Dair Yönetmelik” (2010) ile düzenlenmiştir. Ancak halen bir ulusal kirlenmiş saha envanteri bulunmamaktadır ve oluşturulması yönünde çalışmalar devam etmektedir. Türkiye genelinde kirlenmiş saha sayısının 1000 – 1500 civarında olduğu ve bunların yaklaşık % 5 – 10 gibi bir kısmının arıtıma ihtiyaç duyulan sahalar olduğu tahmin edilmektedir (Ünlü 2006).

1.2 ÇALIŞMANIN AMACI

Petrol ve türevlerinin neden olduğu toprak kirliliği günümüzün önemli çevre sorunlarından biridir. Dizel yakıtı nedeniyle oluşan kirlenmeler ise petrol ve türevlerinden meydana gelen toprak kirlenmelerinin önemli bir kısmını oluşturmaktadır.

Biyolojik arıtıma dayalı yöntemler dizel gibi organik kirleticilerle kirlenmiş toprak ve yeraltısularının arıtımında etkin şekilde kullanılmaktadır. Toprakta etkili bir biyolojik arıtımın gerçekleşmesi; kirletici derişimi, nem içeriği, ortam pH değeri, sıcaklık, elektron alıcı miktarı, nütrient içeriği gibi birçok faktöre bağlıdır. Biyolojik arıtımın iyileştirilmesi için yapılan uygulamalarda nütrient içeriğinin özel bir öneme sahip olduğu görülmüş ve aşırı hidrokarbon varlığında toprakta uygun karbon-azot oranının (C/N) sağlanabilmesi için azot takviyesi yapılması gerektiği belirlenmiştir. Bu durumda, kullanılacak olan azotun kaynağı, maliyeti artıracak gereksiz kimyasal kullanımının engellenmesi ve arıtım hızının artırılması açısından oldukça önem kazanmaktadır. Ancak farklı azot kaynaklarının biyolojik kirletici giderimi üzerine etkisi üzerine sınırlı sayıda yapılmış araştırmalarda net bir sonuca varılamamıştır.

Bu çalışmada farklı azot kaynağı kullanımının dizelle kirlenmiş toprağın biyolojik arıtım verimi üzerindeki etkilerinin belirlenmesi ve arıtım sırasında dizeli oluşturan bazı karbon bileşiklerinin parçalanma davranışı incelenerek arıtım üzerindeki rolünün ortaya konması amaçlanmıştır.

1.3 ÇALIşMANIN KAPSAMI

Çalışma kapsamında, laboratuvar ölçekli kesikli reaktörlerde dizel yakıtıyla suni olarak kirlenmiş doğal toprak numunelerinin biyolojik arıtımı gerçekleştirilmiştir. Çalışmada sabit derişimde dizel ile kirlenmiş bir toprakta NH_4^+ ve NO_3^- köklerinden oluşan farklı azot kaynaklarının (KNO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) nütrient kullanımında arıtım veriminin nasıl etkileneceği değerlendirilmiştir.

Deneyler sırasında reaktörlerdeki biyolojik aktivite; oksijen harcama hızı, karbondioksit üretim hızı, mikroorganizma sayısı ve pH parametreleriyle analiz edilmiştir. Proses verimi ise toplam petrol hidrokarbonları (TPH) miktarındaki azalma ile belirlenmiş ve prosesin arıtım mekanizması ise dizeli oluşturan bileşen gruplarından olan C10-C25 alkan türlerindeki değerimler üzerinden izlenmiştir.

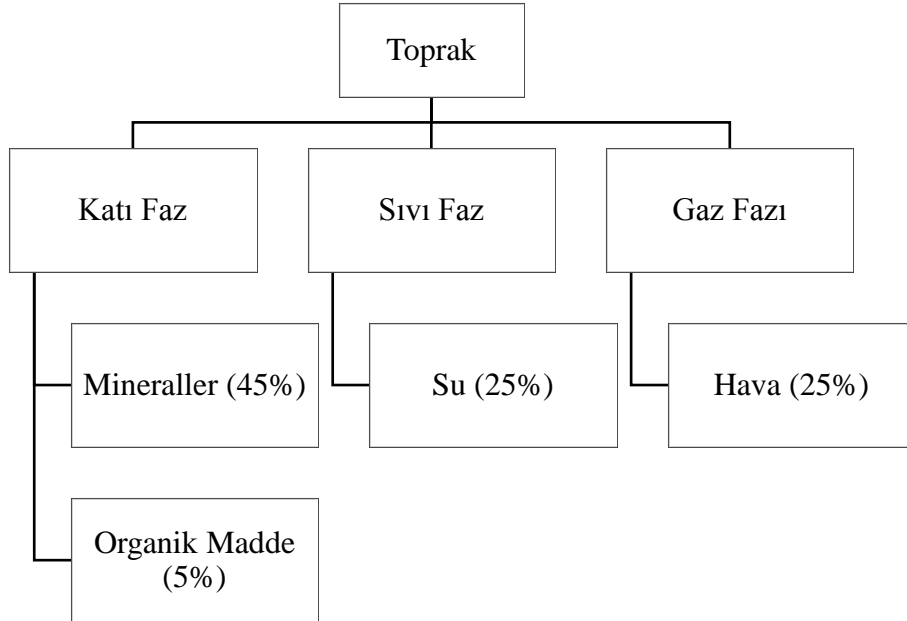
BÖLÜM 2

TOPRAK, TOPRAK KİRLLETİCİLERİ VE ARITIM YÖNTEMLERİ

2.1 TOPRAK VE YAPISI

Toprak, arzın yüzeyini ince bir tabaka halinde kaplayan, kayaların ve organik maddelerin türlü ayrışma ürünlerinin karışımından meydana gelen, içerisinde ve üzerinde geniş bir canlılar âlemi barındıran, bitkilere durak yeri ve besin kaynağı olan, belli oranlarda su ve hava içeren üç boyutlu bir varlık şeklinde tanımlanabilir (Akalan 1988).

Toprak katı, sıvı ve gaz fazlarından oluşan üç boyutlu bir sistemdir. Sıvı faz olarak su ve gaz fazı olarak hava, genel anlamda hacim olarak toprağın yaklaşık yarısına karşılık gelmektedir. Organik ve inorganik çeşitli maddeler ise toprağın katı bölümünü oluşturmaktadır.



Şekil 2.1. Toprağı oluşturan bileşenler.

Toprağın mineral yapısını büyük oranda oluştuğu kayaların yapısı ve içeriği belirlemektedir. Mineral yapıda tüm elementler yer alabilse de oksijen, silikon, alüminyum ve demir daha yüksek oranlarda bulunur. Toprağın organik içeriğini ise toprakta yaşayan canlı organizmalar ve ölü organik maddeler oluşturur. Ölü organik maddeler ayrıştırıcı organizmalar tarafından yapı taşlarına ayrıştırılır. Organik bileşiklerin tamamı biyolojik olarak parçalanamaz. Humus adı verilen ayrıştırılmayan kısım toprağın genel yapısı ile ilgili önemli bir parametredir.

Toprak suyunun kaynağı yağışlar ve yeraltı suyudur. Toprak suyunda çözülmüş veya askıda organik maddeler, mineraller ve gazlar bulunabilir. Bunlardan iyonik formdaki çözülmüş tuzlar (Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , NO_3^- , PO_4^{3-} , Cl^-) ve CO_2 genel olarak diğer maddelere oranla daha yüksek derişimde bulunabilmektedir.

Çizelge 2.1. Atmosferik hava ve toprak havasını oluşturan ana bileşenlerin hacimsel oranları

Sistem	İçerik (%)		
	Azot	Oksijen	Karbondioksit
Atmosferik hava	78	21	0,03
Toprak havası	78	15 - 20	0,25 - 5

Toprak içerisindeki hava yeraltısuyu tablası üzerinde ve toprak boşluklarında bulunan gaz karışımı olarak tanımlanır. Sıcaklık, basınç ve nem durumu toprak atmosferi üzerinde etkili olan faktörlerdir. Toprak atmosferi normal atmosferden farklı bir kompozisyona sahiptir. Bu farklılık oksijen – karbondioksit oranından ileri gelmektedir. Toprak havası atmosfere göre % 1 – 6 arasında daha az O_2 içerirken, 10 – 150 kat daha fazla CO_2 içermektedir. Ayrıca organik maddelerin parçalanması sonucunda açığa çıkan CH_4 , H_2 , H_2S , CO ve su buharı gibi bileşenler de atmosfer yapısını etkilemektedir (Mirsal 2008).

2.2 TOPRAK KİRLİLİĞİNE NEDEN OLAN KİRLLETİCİLER

Ham petrol, petrol hidrokarbonları (alifatik, aromatik, polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH)), benzen, toluen, etil benzen ve ksilenler (BTEX), klorlu hidrokarbonlar (PCB gibi), trikloro-etilen (TCE), nitro-aromatik bileşikler, organik fosforlu bileşikler, organik çözücüler, pestisitler ve ağır metaller toprak kirliliğine neden olan başlıca kirleticilerdir (Megharaj et al. 2011).

2.2.1 Petrol Hidrokarbonları

Ham petrol ve ham petrolden elde edilen benzin, dizel, fuel-oil gibi bir çok kirletici sayısız bileşenden oluşan kompleks kirleticilerdir. Petrol hidrokarbonları olarak adlandırılan hidrokarbon grupları bu kirleticilerin ana bileşenleridir. Ham petrol, % 82 – 97 oranında hidrokarbon bileşenlerinden oluşurken; eser miktarda ağır metal, sülfür ve azot bileşikleri de içermektedir (Filler et al. 2008). Bu bölümde temel hidrokarbon grupları olan alifatik hidrokarbonlar, mono-aromatik hidrokarbonlar ve poli-aromatik hidrokarbonlar (PAH'lar) hakkında bilgi verilecektir.

2.2.2.1 Alifatik Hidrokarbonlar

Alifatik hidrokarbonlar yapılarına ve doygunluk derecelerine göre sınıflandırılmaktadır. Yapılarına göre düz zincirli, dallanmış ve siklo-alkanlar (halkalı) olarak; C atomları arasındaki bağ sayısına göre ise alkan, alken ve alkin olarak gruplara ayrılmaktadır (GFEA 2006). Gaz (C1-C4), sıvı (C5-C16) veya katı (> C17) halde bulunabilirler. Kaynağına bağlı olarak değişmekle birlikte ham petrolün büyük bir kısmını (> % 50) alifatik hidrokarbonların oluşturduğu söylenebilir (Singh 2012).

2.2.2.2 Mono-aromatik Hidrokarbonlar (BTEX'ler)

Benzen, toluen, etil benzen ve ksilen izomerleri (BTEX'ler) yaygın kirleticilerdir. Suda çözünürlükleri yüksek olan bu kirleticiler özellikle yeraltısuyu kaynakları açısından büyük tehdit oluşturmaktadır. Amerikan Çevre Koruma Örgütü (USEPA) benzen, toluen, etil benzen ve ksilenin içme suyunda maksimum derişimlerini sırasıyla 0.05, 1, 0.7 ve 10 ppm olarak belirlemiştir (Farhadian et al. 2008).

2.2.2.3 Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar (PAH'lar)

Polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH'lar); fosil yakıtların yanması, kömürün gazlaşması ve sıvılaşması, çöplerin yakılması ve ahşap arıtma işlemleri gibi yollarla kirliliğe neden olabilmektedir. İlaç, boya, plastik ve pestisit üretiminde kullanılan bir kaç çeşidi haricinde endüstriyel kullanımları sınırlıdır. PAH çeşitleri canlılar üzerinde toksik ve mutajenik etkiler göstermektedir. Özellikle 5 ve 6 halkalı PAH gruplarının belirlenmiş karsinojenik özellikleri

nedeniyle tehlike arz ettiği bilinmektedir. Beş ve üzeri halkalı PAH grupları biyolojik parçalanmaya karşı dirençli (recalcitrant) olabilmektedir (Megharaj et al. 2011; Allard and Neilson 1997).

2.2.3 Poliklorlu Bifeniller (PCB'ler)

PCB'ler 1-10 arası klor içerebilen bifenil molekülleridir. Yüksek kaynama noktasına sahip, kimyasal olarak dirençli, iletkenlikleri düşük, kaygan sıvılardır (Tomotada and Masao, 2001). Hidrolik sıvılar, plastikleştiriciler, yapıştırıcılar, yağlama maddeleri, alev geciktiriciler ve trafoların dielektrik sıvıları kullanım alanlarıdır. Toksik, karsinojenik ve doğada yavaş parçalanan bileşikler olmaları nedeniyle çevresel açıdan büyük risk oluşturmaktadırlar (Megharaj et al. 2011). Bu nedenlerden dolayı 1977 yılında ABD'de, 1983 yılında ise Almanya'da üretimleri durdurulmuştur (GFEA 2006).

2.2.4 Uçucu Klorlu Organik Bileşikler

Uçucu klorlu organik bileşikler olarak adlandırılan organik bileşikler en az bir hidrojen atomunun yerini klor almış olan maddelerdir. Bu maddelerin başında PCE (Tetrakloro-etilen), TCE (Trikloro-etilen), 1,1,1-TCA (Trikloro-etan) ve DCM (Dikloro-metan) gelmektedir. Klorlu etanlar ve etenler çoğunlukla temizlik solventleri olarak ve kuru temizlemede kullanılırlar. Trikloroetilen (TCE) bunların arasında toksik özelliği ve yaygın olması nedeniyle önemlidir (Tomotada and Masao, 2001). TCE geniş ölçüde solvent ve yağ giderici madde olarak kullanılır. Düşük konsantrasyonları geniş su hacimlerini etkileyebilmektedir (Allard and Neilson, 1997).

2.2.5 Trinitro-toluen (2,4,6 – TNT)

Nitro-toluene, nitrat esterleri ve nitraminlerin de aralarında bulunduğu nitro bileşikler patlayıcı madde olarak kullanılmaktadır (Allard and Neilson, 1997). 2,4,6 – Trinitro-toluen (TNT), cephane üretilen, depolanan ve kullanılan hemen hemen her yerde bulunan askeri bir patlayıcıdır. Üretim ve bertaraf işlemleri sırasında birçok saha kirli kalmıştır (Tomotada and Masao 2001).

2.2.6 Ağır Metaller

Ağır metaller yaşam için gerekli elementlerdendir. Biyokimyasal olarak zaruri olan, enzim ve proteinlerin yapısına katılan demir, çinko gibi metallerin eksikliği canlı vücudunda ciddi işlev bozukluklarına yol açabilmektedir. Bunun yanında derişimi belli değerleri aştığında toksik etki gösteren arsenik, cıva, kurşun gibi tehlikeli ağır metaller ise insan sağlığını tehdit etmektedir.

Toprakta bulunan doğal ağır metal içeriği toprağı meydana getiren materyallerin cinsine ve kimyasına bağlıdır. İnsan kaynaklı ağır metal girdileri doğal konsantrasyonların çok üzerine çıkılmasına neden olmaktadır. Toprakta ağır metal kirliliğine neden olan başlıca kirleticiler kurşun, kadmiyum, kalay, bakır ve çinkodur (Mirsal 2008).

Çizelge 2.2. Yaygın olarak gözlenen toprak kirleticileri.

Yaygın Toprak Kirleticileri	
Alifatik Hidrokarbonlar <ul style="list-style-type: none">• Kısa zincirli• Uzun zincirli/Dallanmış• Siklo alkanlar	Pestisitler
Mono-aromatik Hidrokarbonlar	Dioksinler
Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar	İnorganik bileşikler <ul style="list-style-type: none">• Siyanür• Amonyum• Nitrat• Sülfat gibi
Klorlu alifatik hidrokarbonlar	Ağır metaller
Klorlu aromatik hidrokarbonlar	Radyoizotoplar
Nitro-aromatik bileşikler	

2.3 TOPRAK VE YERALTISUYU KİRLİLİĞİ ARITIM YÖNTEMLERİ

Kirlenmiş sahalarda toprak ve yeraltısuyu arıtımında kullanılacak yöntemler farklı şekillerde sınıflandırılabilir. En genel sınıflandırma aşağıda verilmiştir (Ünlü 2009).

- a) Kirliliğin yerinden (hafriyat, pompaj/ekstraksiyon ve benzeri şekilde) alınarak arıtılması ve/veya bertaraf edilmesine dayalı yöntemler (ex-situ)
- b) Yerinde yapılan arıtım, izolasyon ve/veya bertaraf işlemlerine dayalı yöntemler (in-situ)

Yukarıdaki yöntemlerin her birinde fiziksel, kimyasal, biyolojik veya termal proseslere dayalı teknolojiler kullanılabilir. Sahanın özelliklerine göre teknoloji ve proses seçeneklerinin tek başına veya farklı kombinasyonlar halinde birlikte kullanımı da mümkündür (Ünlü 2009). Bu tez çalışmasında toprak arıtım yöntemleri fiziksel ve kimyasal yöntemler, kirleticinin alıkonmasına yönelik yöntemler ve biyolojik yöntemler olarak detaylandırılmıştır.

2.3.1 Fiziksel ve Kimyasal Yöntemler

2.3.1.1 Toprak Buhar Ekstraksiyonu (Soil Vapor Extraction)

Toprak buhar ekstraksiyonu son 30 yılda ABD’de en sık kullanılan toprak arıtım yöntemidir. Bu yöntemde toprağa vakum uygulanmak suretiyle toprak içerisinde bir hava akımı sağlanarak kirleticilerin ekstraksiyon kuyularına ulaşması sağlanır ve atmosfere verilmeden önce gazların arıtımı gerçekleştirilir. Toprakta doymun olmayan tabakada bulunan uçucu veya yarı uçucu organik bileşiklerin giderimi için kullanılmaktadır. (Albergaria et al. 2012, Khan et al. 2004, Soares et al. 2010).

Yöntem homojen ve geçirgen olduğu topraklarda daha etkili olup, benzin gibi hafif ve uçucu petrol ürünleri için oldukça uygundur. Dizel, ısınma yakıtı (fuel oil) ve kerosen gibi daha ağır yakıtların giderimi bu yöntemle kolayca gerçekleştirilemez. Yöntemin avantajları arasında maliyetinin düşük olması ve arıtım sürecinin kısa olması sayılabilir. Ancak yöntem düşük geçirgenliğe sahip, yeraltısuyu tablasının 0.9 m’den daha düşük ve nem içeriği yüksek topraklar için uygun değildir (Khan et al. 2004, Qin et al. 2010).

2.3.1.2 Hava Enjeksiyonuyla Yeraltısuyunda Kirletici Arıtımı (Air Sparging)

Bu yöntem ile doymun bölgede bulunan yarı uçucu veya uçucu organik maddeler, kirlenmiş seviyenin altına pompalanan hava vasıtasıyla uzaklaştırılır. Yüze doğru çıkan hava kabarcıkları kirleticiyi de bünyesine alır. Yeryüzüne tekrar çekilen hava bir arıtma sistemiyle arıtılarak atmosfere verilebilir. Ayrıca sistemde kısmen biyolojik arıtım da gözlenmektedir. Yöntem yeraltısuyundaki hem klorlu ve hem de petrol hidrokarbonlarının arıtımında kullanılabilir (Altın 2004).

Sistemin uygulanacağı toprak tabakasının geçirimsizliği oldukça önemlidir. Düşük geçirimsizliğe sahip topraklarda yeterli hava akımı sağlanamaz ve sistemin verimi düşer. Bunun yanında dengeli bir hava akımının sağlanamaması kirleticinin farklı yerlere dağılmasına neden olabilir (Bhandari 2007).

2.3.1.3 Toprağın Yıkınması (Soil Washing)

Toprağın kirlenmiş kısmının topraktan çıkartılarak temizlendiği bir yöntemdir. Toprakta bulunan yarı uçucu organik bileşikler, pestisitler, metaller ve adsorbe olmuş inorganik kirleticilerin, yüzey aktif maddeler gibi tutucu maddelerle muamele edilerek ve su ile yıkanarak uzaklaştırılması işlemlerini kapsar. Ortaya çıkan atık suyun arıtılarak deşarj edilmesi gerekir (Ünlü 2009). Genellikle orta derecede kil içeriğine sahip topraklar için uygundur. Toprak yıkama sıvısının bileşiminin değiştirilmesi ile farklı kütleler ve farklı kirletici içerikleri için geniş bir uygulama potansiyeline sahiptir (Elgh-Dalgren et al. 2009).

Bu yöntem, diğer arıtım yöntemleri için bir ön arıtım aşaması olarak da kullanılabilir. Hidrokarbon türevlerinin genelde toprağın küçük yapılarına adsorblandığı bilinmektedir. Böylece bu yöntemde toprağın bu kısmının kaba kısımdan ayrılmasıyla temizlenecek toprak hacmi azaltılmış olur. Kirletici içeren toprak kısmı daha sonra farklı yöntemler ile temizlenir (Khan et al. 2004, Mirsal 2008, USEPA 1993).

2.3.1.4 Elektro-kinetik Arıtım

Özellikle ağır metallerin giderimi için uygulanan bir yöntemdir. Toprağa mA/cm² mertebesinde doğru akım uygulanarak kirliliğin giderilmesi sağlanır. Baskın giderim mekanizmaları elektrik alanın boşluk sıvı hareketini sağladığı elektro-ozmoz ve iyon hareketidir. Asit baz reaksiyonları, kompleksleşme ve çökeltme gibi diğer fiziko-kimyasal etkileşimler de görülebilmektedir (Altin and Degirmenci 2005, Gomes et al. 2012).

Elektro-kinetik arıtım özellikle düşük hidrolik iletkenlik ve geniş yüzey alanına sahip ince taneli zeminler için başarıyla uygulanabilen bir yöntemdir. Bu tip topraklardan ağır metal giderimi elektro-kinetik proseslerde en çok çalışılan konudur (Al-Hamdan and Reddy 2008; Lu et al. 2012). Bunun yanı sıra organik kirleticilerin ve ağır metallerin beraber giderilmesi

(Maturi and Reddy 2006), radyoaktifler (Agnew et al. 2011) ve klorlu birleşiklerin (Chang et al. 2006) gideriminde de kullanılan bir yöntemdir.

2.3.1.5 Kimyasal Oksidasyon

Kimyasal oksidasyon, son yıllarda geleneksel arıtma teknolojilerine alternatif olarak ön plana çıkmıştır. Ozon, H₂O₂, permanganat ve persülfat bu amaçla sıkça kullanılan oksidantlardır (Vicente et al. 2011). Yöntemde oksidantların kirlenmiş toprak veya yeraltısuyu bölgesine kuyular vasıtasıyla pompalanarak kirleticiyle karıştırılması ve reaksiyona girmesi sağlanır. H₂O₂, permanganat ve persülfat sıvı pompalanırken, ozon gaz olarak kullanıldığı için kullanımı zordur ve fazla tercih edilmez (USEPA 2012a). Kimyasal oksidasyon, özellikle biyolojik giderimi zor olan kirleticiler söz konusu olduğunda veya soğuk iklim koşullarının hüküm sürdüğü bölgelerde, biyolojik giderimle beraber veya bir alternatif olarak kullanılabilir (Kong et al. 1998).

Oksidasyon işleminden sonra kirletici derişiminde artış söz konusu olursa tekrar oksidant enjeksiyonu gerekir. Bu durum oksidantın kirleticinin tamamına ulaşmadığını veya yeterli gelmediğini gösterir. Hidrojeolojik şartlar ve toprak içeriği kimyasal oksidasyonun tercih edilmesinde önemli etkenlerdir. Düşük geçirgenliğe sahip toprak katmanları oksidantın kirleticiye ulaşmasını kısıtlamaktadır. Oksidantın kirletici yerine topraktaki organik maddeleri oksitlemesi aşırı oksidant kullanımına neden olarak maliyeti artırmaktadır (USEPA 2004).

2.3.1.6 Termal Desorpsiyon

Termal yöntemde ısı etkisiyle kirleticiler toprak yapısından uçurularak uzaklaştırılır. İşlem sırasında kirletici yakılmaz. Uçurulan kirleticiler emisyon kontrolü amacıyla çıkış gazı arıtma sistemiyle arıtılır. Uygulanan sıcaklıklara göre düşük sıcaklık (100-350 °C) ve yüksek sıcaklık (350-600 °C) değerlerinde kirleticilerin topraktan fiziksel olarak ayrılması sağlanırken, daha yüksek sıcaklıklarda (600-1000 °C) kirleticiler kimyasal değişimlere uğrar (Wang et al. 2012; Falciglia et al. 2011).

Uçucu organik bileşikler, yarı-uçucu organik bileşikler ve daha yüksek kaynama noktasına sahip kirleticiler (PCB, PAH, pestisitler) bile yeterli sıcaklıklarda termal desorpsiyon ile

arıtılabilir (Khan et al. 2004). İnorganik kirleticiler için etkili bir yöntem olmamakla birlikte bazı uçucu metaller (Hg gibi) yüksek sıcaklıklarda giderilebilir (Wang et al. 2012).

Termal desorpsiyon uygulanmadan önce toprak elekten geçirilerek büyük nesnelere ayrılır. Bu büyük parçalar kırma veya parçalama gibi işlemlerden geçirildikten sonra bertaraf edilebilir. Yeraltısuyu tablasının altından alınan toprak, yüksek nem oranı nedeniyle öncelikle susuzlaştırılmalıdır. Termal desorpsiyon işleminden çıkan toprak soğutulur, toz kontrolü için tekrar nemlendirilir ve bertaraf/geri kullanım için stabil hale getirilir. Arıtılmış toprak kütlesi tekrar araziye yerleştirilebilir, deponi alanlarında örtü malzemesi olarak veya asfalt yapımında kullanılabilir (USEPA 2004).

Termal desorpsiyon sistemleri yerleşik ve taşınabilir olarak tasarlanabilir. Taşınabilir üniteler toprağın sadece kazılarak çıkarıldıktan sonra taşınmadan yerinde arıtımını mümkün kılmaktadır. Taşınabilir termal desorpsiyon ünitesi ve arıtılacak toprağın yerleştirilmesi için yeterli alan (>2000 m²) gereklidir. Yerleşik ünitelere toprağın taşınması gerekmektedir ve bu işlem maliyeti önemli ölçüde artırmaktadır (USEPA 2004).

İşlem sırasında ortaya çıkan gazlar, gaz toplama ünitesi tarafından tutulur. Çoğunlukla içerisindeki toz gibi partiküllerin temizlenmesi için ön işlemden geçer. Geriye kalan organik buhar termal oksitleyici yardımıyla yüksek sıcaklıkta karbondioksit ve suya dönüştürülür. Yüksek konsantrasyonlarda organik buharla karşılaşılacak yerlerde buhar soğutulup yoğunlaştırılarak tekrar sıvı hale getirilir. Sıvılaştırılan organik bileşikler tekrar kullanım amaçlı değerlendirilebilir veya yakılır. Eğer kirletici konsantrasyonu çok düşükse ve toz problemi yoksa ortaya çıkan organik buhar herhangi bir işlemten geçirilmeden atmosfere bırakılabilir (USEPA 2012b).

2.3.2 Kirleticinin Alınmasına Yönelik Yöntemler

2.3.2.1 Katılaştırma / Kararlı Hale Getirme (Solidification / Stabilization)

Kirleticileri toprakta stabilize ederek veya farklı maddelerle hapsederek toprağa yayılımını azaltma ve önleme işlemidir. Katılaştırma işlemi, kirlenmiş toprağın yüksek dayanıma sahip maddelere hapsedilerek yayılımının önlenmesidir. Stabilizasyon işlemi ise kirleticinin daha az çözünür, hareketsiz ve daha az toksik bir forma dönüştürülmesidir. Kimyasal madde ilavesine

dayanan bu teknolojiler, kirleticinin katı bir matriks içinde enkapsüle olmasını ve kirleticinin hareketini azaltan kimyasal reaksiyonları içerir. Portland çimentosu, zift, polietilen ve diğer poli-olefinler, parafinler, sülfür çimentoları sık kullanılan maddeler arasındadır. Bu yöntemlerin hedef kirletici grubu genel olarak inorganik kirleticilerdir. Ancak yarı uçucu organik kirleticiler üzerinde de çalışmalar sürmektedir. (Conner 1990, Altın 2004).

2.3.2.2 Camlaştırma (Vitrification)

Camlaştırma yönteminde güçlü bir enerji kaynağı kullanılarak, yüksek sıcaklıkta (1600–2000 °C) toprak eritilmektedir. Bu durumda inorganik maddeler alıkonurken, organik kirleticiler de parçalanır. İşlem sonucunda kirleticilerin büyük kısmı buharlaşırken, kalanlar kimyasal olarak kararlı cam ve kristalize ürünlere dönüşür (Khan et al. 2004). Çoğunlukla ağır metaller ve radyoaktif elementler bu yöntem ile alıkonmaktadır. İşlem sonucunda kararlı ve dayanıklı bir yapının oluşması, hacmin azalması ve işlem gören maddenin tekrar kullanım imkânının bulunması yöntemin avantajlarıdır. Maliyetin yüksek olması ve işlem sonucunda açığa çıkan gazları arıtma ihtiyacı sistemin olumsuz yönleri olarak sayılabilir (Wang et al. 2012).

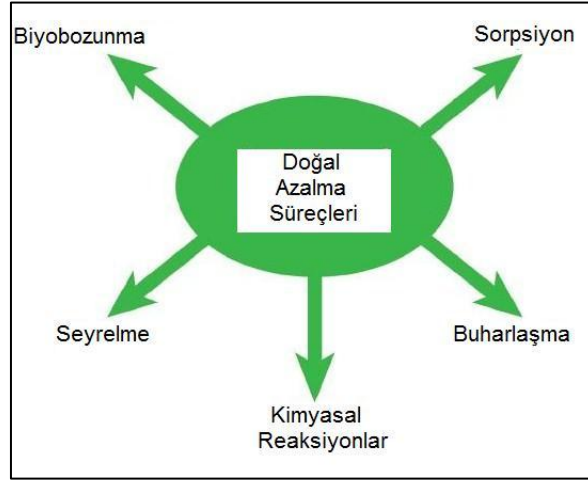
2.3.3 Biyolojik Yöntemler

Mikroorganizma veya bitkiler vasıtasıyla toprakta ve yeraltı suyunda bulunan kirleticilerin tamamen temizlendiği, farklı formlara dönüştürülerek daha az zararlı hale getirildiği veya sabitlendiği işlemler biyolojik yöntemler sınıfına girmektedir. Biyolojik yöntemler, canlı organizmaları kontrol altında tutmayı gerektirmesi ve heterojen bir yapı olan toprak ortamında gerçekleştirilmesi gibi yönleriyle çok karmaşık süreçlerdir. Bu yöntemlerin başarılı bir şekilde sonuçlandırılması, çok sayıda faktörün etkisi altındadır. Tüm bu zorluklara rağmen on yıllardır başarıyla uygulanan ve geliştirilmeye devam eden birçok biyolojik toprak ve yeraltısuyu arıtım yöntemi mevcuttur.

2.3.3.1 Doğal Azalma ile Arıtım (Bio-attenuation)

Kirlenmiş sahaya dışarıdan herhangi bir müdahale olmadan, saha için belirlenen arıtım hedeflerinin biyo-bozunma, sorpsiyon, seyrelme gibi doğal yollarla sağlanması olarak tarif edilebilir (Şekil 2.2). Süreç boyunca saha kontrol altında tutulur ve izlenir (USEPA 2004). Kirleticinin herhangi bir şekilde etrafa yayılarak çevresel bir tehdit oluşturmaması konusunda

tedbir alınmalıdır. Prosesin izlenmesi için kirletici konsantrasyonu, oksijen seviyesi, nitrat, sülfat, metan ve oluşan son ürünler takip edilmektedir (Bhandari 2007). Sisteme dışarıdan müdahalenin olduğu yöntemlerle kıyaslandığında arıtım süresinin kabul edilebilir değerlerde olması gerekir. Kirletici giderimi ağırlıklı olarak mikroorganizmalar tarafından gerçekleştirilse de, kimyasal ve fiziksel mekanizmalar da kirleticinin azalmasında etkilidir (Megharaj et al. 2011).



Şekil 2.2. Doğal Azalma Süreçleri (URL-1 2012).

2.3.3.2 İyileştirici Müdahalelerle Arıtım (Bio-stimulation)

Kirlenmiş sahada doğal olarak bulunan mikroorganizma popülasyonunun kirletici giderimine uygun türlerden oluşması ve yeterli sayıya ulaşabilmesi için uygun besin maddelerinin (nütrient) kullanılmasıdır. Özellikle karbon, azot, fosfor, potasyum, kalsiyum ve magnezyum gibi maddelerin ilavesi biyolojik faaliyeti önemli ölçüde hızlandırmaktadır (Bhandari 2005). Nütrient ilavesinin yanı sıra ko-metabolik kirletici giderimi sağlamak amacıyla metan, fenol, toluen gibi ikincil substratlar da kullanılabilir (Iwamoto and Nasu 2001).

2.3.3.3 Özel Mikroorganizma Türleri ile Arıtım (Bio-augmentation)

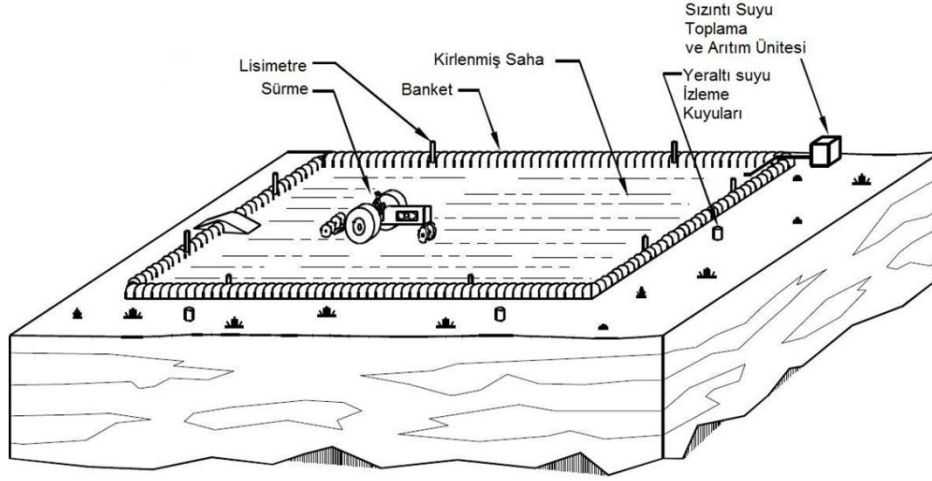
Doğal ortamlarından izole edilen ve belirli kirletici türlerini substrat olarak kullanan özel bakteri türlerinin kirlenmiş sahalara aşılması ile etkili biyolojik giderim sağlanabilir (Bhandari 2005). Aşılamanın başarılı olması bakterinin gelişimini engelleyici toprak koşullarına vereceği tepkiye bağlıdır. Bu tür bakterilerin doğal ortam koşullarına aniden

maruz kalması hayatta kalma ihtimallerini azaltır. Bu nedenle aşılama öncesi bakterinin hedef toprak ortamına adaptasyonunun sağlanması, bakterinin doğal ortamda tutunmasını ve çoğalmasını kolaylaştıracaktır (Megharaj et al. 2011). Bu tür uygulamalarda transfer edilen bakteri varlığının artırım işlemi sona erdikten sonra kaybolması ve doğal populasyon üzerinde uzun süreli bir etki göstermemesi dikkat edilmesi gereken bir noktadır (Iwamoto and Nasu 2001).

Moleküler biyoloji ve genetik alanında meydana gelen gelişmeler neticesinde genetiği değiştirilmiş organizmaların kirletici gideriminde kullanılması gündeme gelmiştir. Mikroorganizmalara genetik müdahaleler, canlılığın dayanıklılığının azalmasına ve yabancı genetik materyal nedeniyle hücre enerji ihtiyacının artmasına neden olmaktadır. Bunun yanında genetik materyalin çevreye kontrolsüz bir şekilde yayılarak istenmeyen organizmalar tarafından alınması da önemli bir risk oluşturmaktadır. Genetiği Değiştirilmiş Organizmaların (GDO) çevreye salınması konusunda sert yasal tedbirler bulunduğundan yöntemin saha uygulamaları çok az sayıdadır (Megharaj et al. 2011).

2.3.3.4 Arazi Düzenleme Yöntemi (Landfarming)

Arazi düzenleme kolay uygulanabilmesi ve düşük maliyeti ile hidrokarbon gideriminde öne çıkan bir teknolojidir (Morgan and Watkinson 1989). Bu yöntemde hava, nem ve besin ihtiyaçlarını karşılamak amacıyla klasik tarım yöntemleri olan sürme, sulama gibi yöntemler uygulanarak mikroorganizmalar için sınırlayıcı faktörler ortadan kaldırılır (Mohan et al. 2006) ve böylece etkili bir biyolojik giderim gerçekleşir (Şekil 2.3). Uygulanacak alanda kirleticiden dolayı yüksek karbon içeriği varsa gübreleme yoluyla azot ve fosfor içeriği artırılarak nütrient dengesi mikroorganizma büyümesini hızlandıracak şekilde artırılır (Peltola et al. 2006). Eğer kirlenmiş toprak tabakasının derinliği az ise (yüzeyden 0,9 m derinliğe kadar) istenen biyolojik aktiviteyi toprağın yerini değiştirmeden sağlamak mümkün olabilir. Derinlik 1,5 m'den fazla ise toprak tabakasının yerinden kazılıp yüzeye serilmesi gerekir. Aksi takdirde daha derin kısımlara oksijen transferi yetersiz olacağından istenen verim elde edilmeyebilir (USEPA 2004). Toprağın taşınması ve serilmesi için uygun arazilere ihtiyaç duyulması, yöntemin zor ve maliyeti artıran taraflarıdır (GFEA 2006). Ayrıca toprağın serileceği alanın tabanı sızma tehlikesine karşı kaplama malzemesi ile kaplanması, sızıntı suyu toplama ve arıtma sistemi kurulması da maliyeti arttıran unsurlardır (USEPA 2004).



Şekil 2.3. Arazi Düzenleme (Landfarming) Yönteminin Uygulanışı (USEPA 2004).

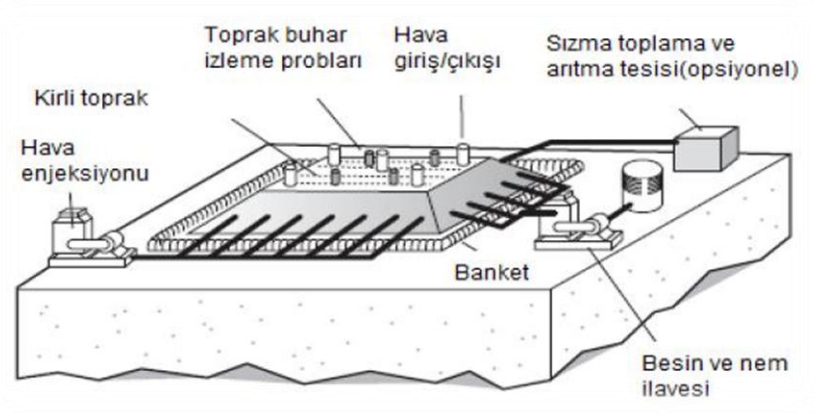
Arazi düzenleme petrol türevlerinin arıtımında etkili bir yöntemdir. Molekül ağırlığı fazla ve uçucu olmayan makine yağı gibi petrol türevlerinde biyolojik parçalanma baskın olan mekanizmadır. Kirleticinin uçuculuğu arttıkça, buharlaşma yoluyla da giderim gerçekleşir. Dizel ve kerosen gibi kirleticilerde de biyolojik parçalanma olmakla beraber, uçucu bileşenler içerdikleri için buharlaşma da olmaktadır. Uçuculuğu çok fazla olan benzinde buharlaşma oranı çok daha fazladır. Bu nedenle uçucu organik madde emisyonlarının kontrol edilmesi ve gerekirse arıtmadan geçirilerek atmosfere salınması gerekmektedir (USEPA 2004).

İklim şartları arazi düzenleme teknolojisinin işletilmesinde önemli bir faktördür. Arazinin üzeri kapatılmamış ise, sıcaklığın çok düşmesi ve toprağın donması durumlarında mikroorganizma faaliyeti durabilir. Yoğun yağışların ardından toprağın suya doyması oksijen transferini ve dolayısıyla biyolojik aktiviteyi yavaşlatacaktır. Aynı şekilde aşırı kurak mevsimlerde de nem oranının korunması önemlidir (GFEA 2006).

2.3.3.4 Biyo-yığın (Bio-pile)

Biyo-hücre, biyo-yığın, biyo-öbek ve kompost olarak da bilinen yöntem, daha çok petrol türevleriyle kirlenmiş topraklardaki organik bileşenlerin biyolojik yollarla azaltılması için kullanılır. Bu teknolojiye kirlenmiş toprak yığınları havalandırma, mineral ve nütrient ekleme ve nemlendirme gibi uygulamalarla mikrobiyal aktivite desteklenir. Mikrobiyal aktivitenin canlandırılmasıyla kirleticiler de hızla bozunmaya başlar (Şekil 2.4). Genellikle petrol türevleri için uygulanan bir yöntemdir. Arazi düzenlemesi yöntemine benzemekle birlikte,

arazi düzenlemesi yönteminde havalandırma sürme işlemi ile sağlanırken, bu yöntemde öbek boyunca yerleştirilen borulardan hava geçirilerek havalandırma gerçekleştirilir (Coulon et al. 2010; USEPA 2004; Wang 2012). Bu açıdan arazi düzenlemesi ve kompostun birleştirildiği hibrit bir yöntem olarak da düşünülebilir (Vidali 2001).



Şekil 2.4. Biyo-yığın (Biopile) (Dindar ve ark. 2010).

Mikrobiyal aktiviteyi inhibe ettiği için yüksek miktarda ağır metal içeren topraklarda uygulanması zordur. Düşük geçirgenliğe sahip topraklar havalandırma açısından bir dezavantaj olarak görülse de, işlem sırasında nem içeriğinin uzun süre korunabilmesi bir avantaj olarak değerlendirilebilir (USEPA 2004).

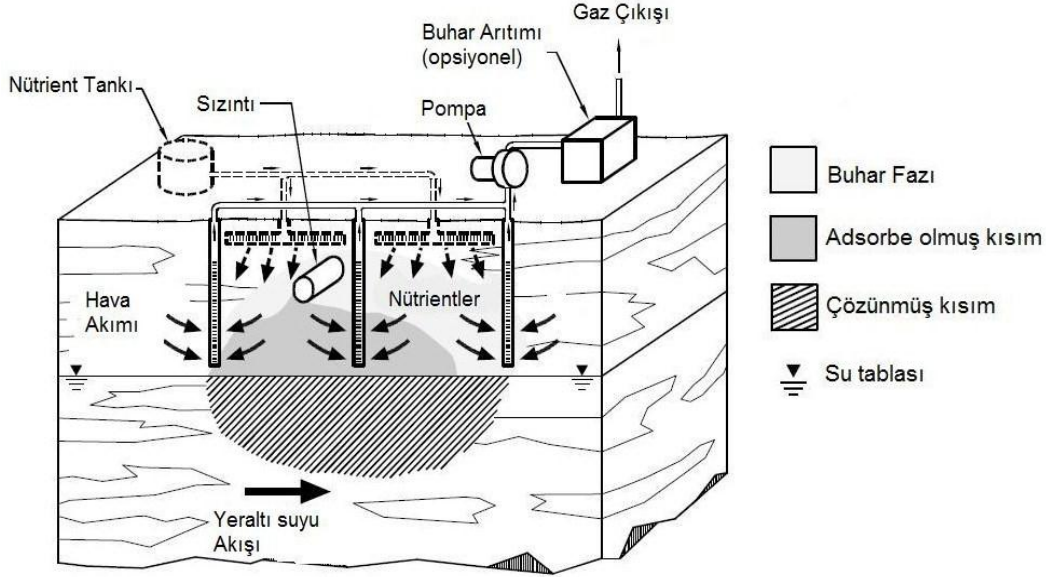
2.3.3.5 Kompost

Kompost yöntemi kontrollü aerobik parçalanma sonucunda kirleticinin stabil organik madde formuna dönüştürülmesi olarak tanımlanabilir. Proses sonucunda humus benzeri zararsız maddeler ortaya çıkar. Bu materyal proste şartlandırıcı olarak tekrar kullanılabilir (Juwarkar 2010). Yöntemde toprak biyolojik aktiviteyi artırıcı besin maddelerinin yanında, gözenek veya hacim artırıcı maddeler (turba yosunu, talaş, kepek vb.) (Megharaj et al. 2011) ile karıştırılarak vakum uygulayan delikli borular üzerine yığılır. Borulara hava verilerek ve vakumla hava çekilerek aerobik şartlar oluşturulur. Uçucu ve yarı-uçucu organikler (Petrol hidrokarbonları, PAH'lar), çözücüler ve pestisitler için uygulanan bir yöntemdir (Ünlü 2009).

2.3.3.6 Hava Enjeksiyonuyla Doymamış Toprakta Kirletici Arıtım (Bioventing)

Bu yöntemde atmosferik hava veya oksijen, mikroorganizmalara gerekli oksijeni sağlamak için doymamış zonda bulunan toprağa özel borular vasıtasıyla verilir (Şekil 2.5). Gerekli

oksijen derişimi pompalama veya ekstraksiyon ile sağlanabilir. Toprak buhar ekstraksiyonundan farklı olarak düşük hava debileri uygulanarak buharlaşma yerine biyolojik giderimin etkin olması istenir.



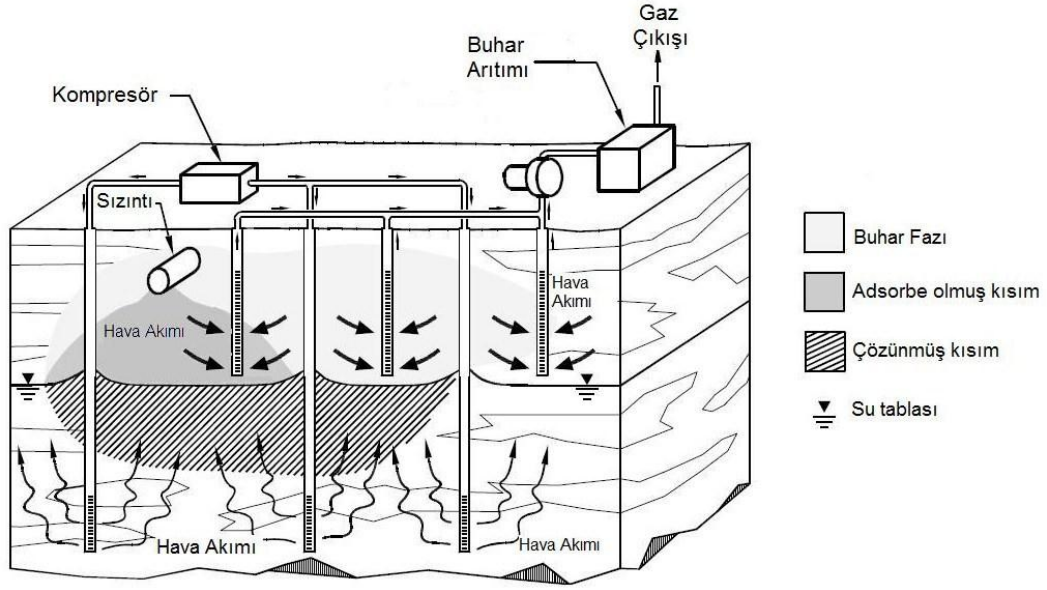
Şekil 2.5. Hava Enjeksiyonuyla Doymamış Toprakta Kirletici Arıtım (Bioventing) (USEPA 2004)

Biyolojik faaliyetin hızlandırılması amacıyla nütrient ilavesi de yapılabilir. Zemine enjeksiyonla verilen hava veya O_2 'nin biyolojik parçalanmaya yardımcı olmasının yanı sıra, burada bulunan uçucu organik maddeleri ve CO_2 'yi hava akımıyla birlikte yüzeye taşınması gibi bir işlevi de mevcuttur. Bu sistem özellikle petrol hidrokarbonları, klorlanmış çözücüler, bazı pestisitler, bitki koruyucuları ve diğer organik kimyasallarla kirlenmiş zeminlerin arıtımında başarıyla uygulanabildiği bilinmektedir. Bazı çalışmalar haricinde genel olarak inorganik kirleticiler için tavsiye edilmemektedir (Juwarkar 2010).

2.3.3.7 Hava Enjeksiyonuyla Yeraltısuyunda Kirletici Arıtımı (Bio-sparging)

Yeraltısuyunda bulunan organik kirleticilerin biyolojik olarak parçalanması için uygulanan bir yöntemdir. Yöntemde su tablasının altına hava veya oksijen pompalanarak biyolojik faaliyet hızlandırılır (Şekil 2.6). Hava enjeksiyonuyla arıtmadan (air sparging) farklı olarak, proste biyolojik dönüşümü hızlandırmak ve buharlaşmayı azaltmak için düşük hava debileri uygulanır (Vidali 2001). Sıcaklık, pH, oksijen derişim, nütrientler, mikroorganizma yoğunluğu sistemin verimini etkileyen faktörlerdir. Ayrıca Fe (II)'nin oksidasyon sonucu Fe (III)'e dönüşerek çökmesi toprak geçirimliliğini azaltarak hava geçişini yavaşlatabilir. Buhar

basıncı $> 0,5$ mmHg olan maddeler hava akımıyla buharlaşma eğilimindeyken, daha düşük buhar basıncı olanlar biyolojik parçalanmaya maruz kalırlar. Kaynama noktası $\leq 250 - 300$ °C olan kirleticiler buharlaşma ve biyolojik bozunmanın beraber yürüdüğü bir süreç sonucu giderilir. Yüksek molekül ağırlığa ve kaynama noktasına sahip kirleticiler daha yavaş parçalanır. Benzin ($40 - 225$ °C), kerosen ($180 - 300$ °C) ve dizel ($200 - 338$ °C), uçucu olmayan motor (makine) yağına göre daha kısa sürede biyolojik bozunmaya uğramaktadır. Buna göre uçuculuğu yüksek ve yarı uçucu organik kirleticilerin bu yöntemle daha etkili giderildiği söylenebilir (Bhandari 2007).



Şekil 2.6. Hava Enjeksiyonuyla Yeraltısuyunda Kirletici Arıtımı (Bio-sparging) (USEPA 2004).

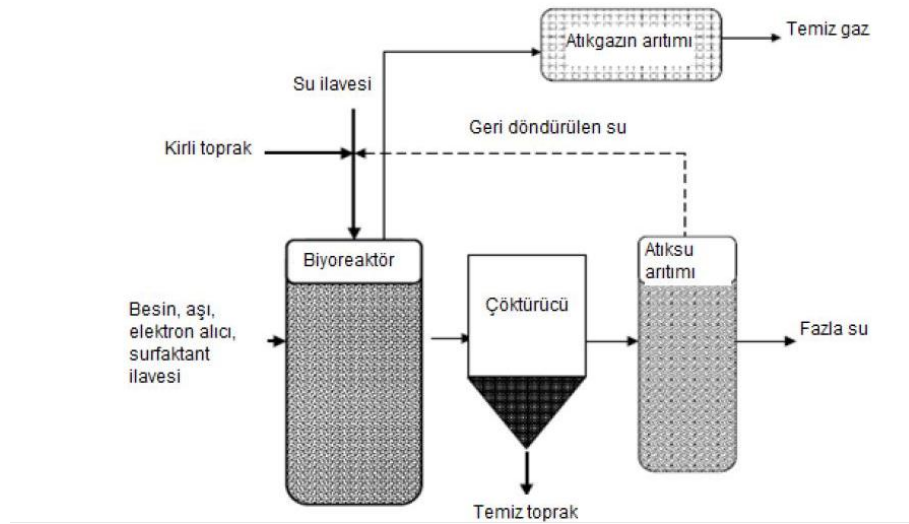
2.3.3.8 Sulu Fazda Biyolojik Arıtım (Bio-slurry reactors)

Bu yöntemde kullanılan reaktörler, toprak ve suyun bir karıştırıcı vasıtasıyla devamlı karıştırıldığı, hedef kirleticiye göre belirlenen mikroorganizmaların ihtiyaçlarının (hava, besin gibi) karşılanarak biyolojik giderim yapmalarının sağlandığı reaktörlerdir (Şekil 2.7). Proses üç ana adımdan oluşmaktadır. Bunlar;

- Büyük partiküllerin elenmesi, sulandırma ve reaktörün doldurulması
- Karıştırma ve havalandırma (reaksiyon basamağı)
- Reaktörün boşaltılması ve susuzlaştırma işlemi olarak sıralanabilir (Nano et al. 2003).

Proseste büyük lagünler düşük maliyetli reaktörler olarak kullanılabilir. Üretilen reaktörler 60 ile 1000 m³ arasında olmak üzere; 3-25 m çapa ve 4.5-8 m derinliğe sahip olabilir. Reaktörler genellikle kesikli çalıştırılmakla birlikte, yarı-sürekli ve sürekli de çalıştırılabilir. Bunun yanında kullanılan elektron alıcısına göre aerobik, anoksik veya anaerobik şartlarda çalışan reaktörler olarak da sınıflandırabiliriz. Yöntemde birden fazla elektron alıcısının beraber kullanılması da mümkündür (Robles-Gonzalez et al. 2008; Bhandari 2007).

Reaktördeki toprağın sulu karışım halinde mekanik veya pnömatik olarak karıştırılması kirletici-mikroorganizma temasını ve kütle transfer hızını artırmaktadır. Bu sayede yerinde arıtım tekniklerine göre yüksek giderim verimlerine kısa sürelerde ulaşmak mümkün olmaktadır. Uygun katı konsantrasyonu, toprağın özelliklerine ve laboratuvar veya pilot ölçekli çalışmalarda elde edilen biyolojik parçalanma hızlarına göre belirlenir (Robles-Gonzalez et al. 2008). Katı yüklemesi kirliliğin derecesine göre genellikle %10 ile %30 arasında ayarlanır. Karıştırma için gerekli enerji miktarı, sulu karışımın yoğunluğu arttıkça artış göstermektedir (Lens et al. 2005). Bio-slurry reaktörlerde sıcaklık, pH, çözülmüş oksijen, inorganik nütrient derişimi gibi işletme parametrelerinin yerinde arıtım tekniklerine göre daha etkili kontrol edilebilmesi, sistemin hızını ve verimliliğini artırmaktadır (Vidali 2001). Buna karşın toprağın kazılması, taşınması, şartlandırılması ve bio-reaktörlerin üretimi ve işletilmesi, sistemin uygulanmasını zorlaştıran ve maliyetini artıran aşamalardır.



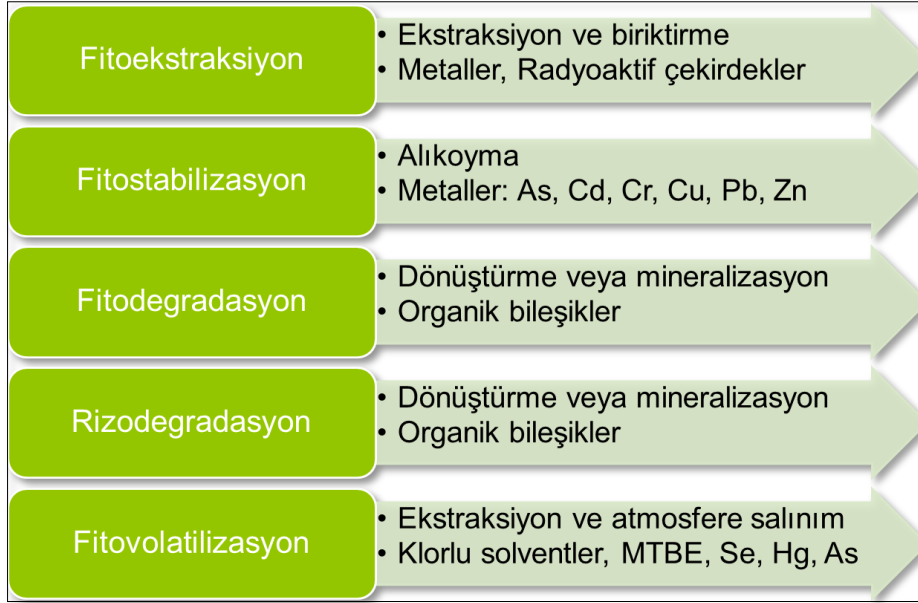
Şekil 2.7. Sulu fazda biyolojik arıtım (Bio-slurry reactors) (Dindar ve ark. 2010).

Literatürde PAH, pestisit, dizel, PCB ve patlayıcı maddeler gibi çeşitli kirleticilerin gideriminde bio-slurry bioreaktörlerin kullanıldığı birçok laboratuvar, pilot ve saha çalışmaları bulunmaktadır (Robles-González et al. 2008).

2.3.3.9 Bitkisel arıtım (Phyto-remediation)

Bitkisel arıtım topraktaki organik veya inorganik kirleticilerin giderilmesi, transferi ve stabilizasyonu amacıyla bitkilerin kullanıldığı prosestir (Khan et al. 2004). Bitki köklerindeki enzimler ve proteinlerin kirleticileri bağlayabilmesi, bitkilerin organik maddeleri kısmen veya tamamen biyolojik olarak giderebilmesi, bazı bitkilerin metalleri kök ve yapraklarında depolayabilmesi gibi özelliklerin kullanıldığı farklı bitkisel arıtım uygulamaları bulunmaktadır (Ghosh and Singh 2005). Kirletici türüne en uygun bitki türlerinin bulunması prosesin verimi açısından önem teşkil ederken, hedef kirleticiler arasında refrakter organik bileşikler ve ağır metaller de bulunmaktadır (Matsumoto et al. 2009).

Bitkisel ayırma (Phyto-extraction), kirleticilerin bitki kökleri tarafından alınması ve bitkinin diğer kısımlarına taşınması ile gerçekleşen bir bitkisel arıtım türüdür (Şekil 2.8). Bitki köklerinin ulaştığı derinlik etkili bitkisel ayırmanın olacağı derinliği belirler. Bitkiler yetiştikten sonra biçilir ve çeşitli şekillerde bertaraf edilir. Örneğin nütrient olarak değeri olan kirleticileri biriktiren bitkiler, biçildikten sonra gübreleme amacıyla kullanılabilir. Kirleticinin derecesi, bitkinin kirleticiye erişimi, bitkinin kirleticiyi tutma ve biriktirme özellikleri bitkisel ayırmayı etkileyen faktörlerdir (Ernst 1996).



Şekil 2.8. Bitkisel arıtım yöntemleri (USEPA 2000).

Birçok metal (Ag, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Zn), yarı metaller (As, Se) ve bazı radyoaktif maddeler bu yöntem ile arıtılabilir. Bitkilerde toksik seviyelerde metal birikebileceğinden, bitkilere diğer canlılar tarafından erişim kontrol altında tutulmalıdır ve bitki artıkları kontrollü bir şekilde bertaraf edilmelidir (EPA 2000). Doğada metal biriktirebilen bitkiler oldukça fazla olmakla birlikte, çoğu bitkinin metal biriktirme kapasitesi sınırlıdır. Ancak bazı türler çok daha fazla (kuru bitki ağırlığı olarak % 0.1'den fazla) metal biriktirebilirler. Bu tür bitkilerin kullanıldığı bitkisel ayırmaya hiper birikim (hyper accumulation) adı verilmektedir (Arthur et al. 2005).

Kirleticilerin bitki kökleri tarafından absorpsiyon ve biriktirme yoluyla alıkonulması veya kök bölgesinde çökmesi yöntemi bitkisel alıkoyma (phytostabilization) olarak adlandırılmaktadır. Kirleticilerin rüzgâr, su, sızma, toprak dispersiyonu gibi yollarla taşınımının bitki ve bitki kökleri yardımıyla engellenmesi de bu tanıma dâhil edilmektedir. Sorpsiyon, çökme, kompleksleşme ve metallerin indirgenmesi fitostabilizasyonun mekanizmalarıdır (EPA 2000, Ghosh and Singh 2005). Bu yöntem sonucunda bertaraf edilmesi gereken herhangi bir tehlikeli atık oluşmaması önemli bir avantajdır. Buna karşın kirleticinin serbest hale geçmesini engellemek için bitki ve toprak uzun süre bakım gerektirir. As, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb ve Zn gibi metaller üzerinde bitkisel alıkoyma uygulamaları vardır (EPA 2000).

Bitkisel parçalama (phyto-degradation) veya bitki kökleri ile parçalama (rhizo-degradasyon) toprakta organik kirleticilerin biyolojik olarak parçalanmasının bitkiler yardımıyla iyileştirilerek uygulanmasıdır. Biyolojik parçalanma köklerden kaynaklanan veya etkilenen mikroorganizmalar tarafından yapılıyorsa, bitki kökleri ile parçalama adını almaktadır (Arthur et al. 2005, EPA 2000). Kök bölgesindeki mantar, bakteri ve diğer mikroorganizmaların tamamı proseste etkilidir (Ghosh and Singh 2005). Kök sıvısı (root exudate), bitki köklerinden salgılanan ve şekerler, aminoasitler, organik asitler, yağ asitleri, büyüme faktörleri, steroller, nükleotitler, enzimler gibi birçok bileşik ihtiva eden sıvılardır. Bu sıvı rizosferdeki mikrobiyal aktiviteyi artırır ve organik kirletici giderimini hızlandırır. Kök sıvısının mikroorganizmalar tarafından kullanılması ko-metabolik kirletici giderimini de sağlayabilir. Ayrıca rizosfer yüzey alanını artırarak giderimi olumlu yönde etkiler. Kirletici bulunduğu bölgede parçalandığından, kirleticilerin bitki yapısına veya atmosfere taşınma ihtimali azdır. Yoğun kök bölgeleri oluşturmak kısa sürelerde gerçekleşmeyebilir. Rizosfer kökten sadece yaklaşık 1 mm uzandığı için giderim kök yoğunluğunun artmasıyla zamanla artar. Toprağın nemi ve fiziksel yapısı kök derinliğini sınırlayıcı özellikte olabilir. Bir diğer zorluk da kök sıvısının, istenen mikroorganizma türlerinin yanında farklı türlerin de çoğalmasını tetikleyebilmesidir (EPA 2007, Romantschuk 2000).

Bitkisel parçalama ise bitki kökleri ile parçalamadan farklı olarak, bitkinin salgıladığı enzimlerle kirleticiyi dış ortamda dönüşüme uğratması (EPA 2000) veya bünyesine alarak metabolik işlemlerle parçalaması olarak tanımlanmıştır (Ghosh and Singh 2005). Bitkinin kirleticiyi bünyesine alabilmesi kirleticinin hidro-fobik derecesine, çözünürlüğüne ve polaritesine, bitkinin türüne ve toprağın fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlıdır. Bitki dışında enzimlerle gerçekleşen fitoremediasyon özellikle yüksek kirletici derişimi nedeniyle mikroorganizma popülasyonu yok olmuş alanlarda kullanılabilir. Bu yöntemde de diğer biyolojik arıtma yöntemlerinde olduğu gibi zararlı ara ürünlerin oluşma tehlikesi vardır. Toplam petrol hidrokarbonları (TPH), polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH'lar), BTEX (benzen, toluen, etil benzen ve ksilen), klorlu hidrokarbonlar (poliklorlu bifeniller (PCB)), pestisitler ve yüzey aktif maddeler her iki yöntem için hedef kirleticilerdir (EPA 2000).

Bitkisel buharlaştırma (phytovolatilization), kirleticinin bitki tarafından alınarak terleme yoluyla dışarı atılması olarak tanımlanabilir. Kirletici doğrudan veya bitki tarafından dönüşüme uğratılarak atmosfere salınır (Vidali 2001). Bitkisel buharlaştırma, bitkisel parçalama ile bağlantılı mekanizmalardır ve eşzamanlı olarak gerçekleşebilirler. Klorlu

organik bileşiklerin (TCE, TCA, karbon tetraklorür gibi) bitkisel buharlaştırma yöntemi ile uzaklaştırılması ile ilgili çalışmalar vardır. Se ve Hg metalleri üzerinde de yüksek uçuculukları nedeniyle durulmaktadır. Ancak yaprak dokularından Hg salınımı, ışık şiddeti ve hava sıcaklığı gibi çevresel faktörlerden aşırı derecede etkilendiği için bu konuda sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır (Wang et al. 2012).

BÖLÜM 3

TOPRAK KİRLİLİĞİNDE PETROL HİDROKARBONLARININ BİYOLOJİK ARITIMI

3.1 KİRLLETİCİ YAPISI VE ÖZELLİKLERİ

3.1.1 Kimyasal Yapı

Petrol ve türevleri, sayısız farklı bileşen ihtiva eden çok kompleks karışımlardır. Petrol hidrokarbonları olarak adlandırılan bu bileşenler; doymuş (alifatik) hidrokarbonlar, aromatikler, asfaltenler ve reçineler olarak sınıflandırılmaktadır (Leahy and Colwell 1990).

Doymuş (alifatik) hidrokarbonlar; düz zincirli alkanlar, dallanmış alkanlar ve siklo-alkanlar (halkalı) olarak alt sınıflara ayrılmaktadır. Düz zincirli alkanlar genel olarak biyolojik olarak en kolay parçalanabilen bileşenlerdir. Buna karşın halkalı yapıdaki alkanlar zor parçalanabilen, dirençli bir yapıya sahiptir (Atlas 1981). Alifatik ve monoaromatik bileşikler daha yüksek molekül ağırlığa sahip kompleks bileşiklerden (PAH gibi) kolay parçalanmaktadır (Bhandari 2007). Biyolojik parçalanabilirlik dikkate alınarak yapılmış sıralama petrol hidrokarbonları için alkanlar > dallanmış alkanlar > düşük molekül ağırlıklı aromatikler > siklo-alkanlar şeklindedir. Yüksek molekül ağırlıklı aromatikler, asfaltenler ve reçineler biyolojik olarak parçalanması uzun süren yapılardır. Asfaltik yapıdaki hidrokarbonlar, biyolojik parçalanma mekanizması en az anlaşılmış olan bileşenlerdir (Atlas 1981). Asfaltenler ve reçinelerin biyolojik giderimi ko-metabolizma yoluyla gerçekleşmektedir (Leahy and Colwell 1990).

Farklı hidrokarbon içeriğine sahip karışımlarda, bileşenlerin biyolojik giderimi de farklı gerçekleşebilmektedir. Mulkins-Phillips ve Stewart (1974) Venezuela ham petrolünde bulunan alkanların, Arabistan ham petrolünde bulunanlara göre daha az parçalandığını belirlemiştir (Bhandari 2007). Kirleticinin parçalanması sonucu oluşan ara veya son ürünler toksik nitelikli ise biyolojik arıtım süreci durabilir. Bu duruma benzen oksidasyonu örnek

olarak gösterilebilir. Benzen oksidasyonu sonucu fenol ve hidrokinon ürünleri oluşur. Hidrokinon derişiminin artması biyolojik faaliyet üzerinde inhibisyona neden olmaktadır.

Petrolün toprağın alt tabakalarına sızması (infiltrasyon), mikroorganizmalar için toksik olan uçucu hidrokarbonların ortamdan uzaklaşmasını zorlaştırmaktadır. Uçucu organik hidrokarbonların toprakta bulunan partikül maddeler tarafından tutulması bu etkiyi azaltabilir. Fakat kirleticinin humik maddeler tarafından sorpsiyono uğraması arıtım süreçlerini zorlaştırmaktadır (Leahy and Colwell 1990).

3.1.2 Kirletici Derişimi

Biyolojik arıtım süreçlerinde kirleticinin mikroorganizmalar üzerinde toksik etki göstermeye başladığı eşik derişimler dikkat edilmesi gereken bir konudur. Petrol hidrokarbonları için 50000 ppm, çözünebilen ağır metaller için 2500 ppm'den yüksek derişimler biyolojik giderimi gerçekleştirecek olan mikroorganizma popülasyonu üzerinde toksik etki gösterebilmektedir. Özellikle toluen benzeri organik bileşikler hücre zarının yapısını bozarak mikroorganizmaları etkilemektedir. Bazı bakteri türleri bu tür çözücülere karşı direnç kazanmışlardır. Öte yandan çok düşük kirletici derişimleri de biyolojik aktiviteyi yavaşlatmaktadır. Genel olarak 0.1 ppm'den düşük kirletici derişimleri biyolojik yöntemlerle arıtlanamamaktadır. TPH gideriminde %95'in üzerinde giderim elde edebilmek parçalanmaya dirençli bileşenler nedeniyle çok güçtür (Bhandari 2007, Megharaj et al. 2011).

3.1.3 Biyo-elverişlilik

Kirleticinin biyo-elverişliliği sorpsiyon ve desorpsiyon, difüzyon ve çözünme gibi fiziko-kimyasal proseslerin etkisi altındadır. Biyo-elverişliliğin azalması veya ortadan kalkması, mikroorganizmaya madde transferinin yavaşladığını veya durduğunu gösterir. Biyo-elverişlilik aşağıdaki durumların gerçekleşmesiyle azalır:

- a) Kirleticinin kimyasal oksidasyon sonucu doğal organik maddeye dâhil olması,
- b) Küçük porlara difüzyon ve organik maddeye absorpsiyon,
- c) Susuz faz sıvı (NAPL) çevresinde madde transferini engelleyen dirençli film tabakası oluşması (Boopathy 2000)

Biyo-elverişlilik, kirleticinin türüne, toprak çeşidine ve su içeriği, sıcaklık gibi çevresel faktörlere de bağlıdır (Megharaj et al. 2011). Mikroorganizmanın kirleticiye erişimi konusunda iki farklı mekanizmanın işlediği düşünülmektedir:

- 1) Kirleticinin tutunduğu yüzeyden su fazına geçerek mikroorganizmaya ulaşması
- 2) Kirleticinin tutunduğu yüzeyde kalarak enzimler yardımıyla parçalanması (Bhandari 2007).

Yaşlanma (sequestration), organik bileşiklerin toprakta bulunan polimer yapısıyla bütünleşerek mikroorganizma tarafından kullanılamaz forma dönüşmesidir. Uzun süre boyunca kirliliğe maruz kalmış yerlerde bu nedenle biyo-elverişlilik azalarak önemli bir sorun oluşturmaktadır. Bu sorunun çözümü amacıyla yüzey aktif maddeler kullanılmaktadır (Allard and Neilson 1997).

Yüzey aktif maddeler hidrofilik ve hidrofobik kısımları olan amfifilik maddelerdir ve biyolojik arıtımda hidrofobik organik kirleticilerin kütle transferini arttırmak için kullanılmaktadır. En çok kullanılan Triton X-100, Tween 80 ve sodyum dodesil sülfat gibi yüzey aktif maddeler petrol ürünleridir. Yüzey aktif madde seçiminde; maddenin fiyatı, %3'ün altındaki derişimlerde olan etkinliği, toksik etkisi, toprağa tutunma ve yayılma özellikleri ve yüzey gerilimi göz önünde bulundurulmalıdır. Besin kaynaklı (T-MAZ 28, T-MAZ 10 ve T-MAZ 60), bitki kaynaklı ve doğal yüzey aktif maddeler (humik asit gibi) sentetiklere alternatif olabilir. Bu tür yüzey aktif maddelerin toksisitesi düşüktür ve doğada kolay parçalanırlar. Mikroorganizmaların ürettiği ve yüzey aktif madde özelliğine sahip maddeler de (gliko-lipidler, fosfo-lipidler, lipo-peptidler, lipo-proteinler ve lipopoli-sakkaritler) vardır. Yüzey aktif maddelerin kullanımında, mikroorganizmalar üzerinde toksik etkileri olmamasına ve sızıntı yoluyla yeraltısuyu kirliliği oluşturma ihtimaline dikkat edilmelidir. Bu noktada uygulanacak doğru strateji, hedef kirleticiyi parçalayabilen bakterinin aynı zamanda yüzey aktif madde üreten bir bakteri olarak seçilmesidir (Megharaj et al. 2011).

3.2 BİYOLOJİK FAKTÖRLER

Petrol hidrokarbonlarını parçalama yeteneğine sahip mikroorganizma grupları oldukça fazladır. Birçok bakteri ve fungi cinsinin yanında sınırlı sayıda olmakla beraber bazı siyano-bakteri ve alglerin de bu özelliği taşıdığı ortaya konmuştur (Atlas 1981, Leahy and Colwell

1990). Toprakta ve denizde en önemli hidrokarbon gideren bakteri cinsleri *Achromobacter*, *Acinetobacter*, *Alcaligenes*, *Arthrobacter*, *Bacillus*, *Flavobacterium*, *Nocardia* ve *Pseudomonas* olarak sıralanabilir (Vidali 2001, Leahy and Colwell 1990).

Hidrokarbon parçalayan bakteri türleri arasında *Pseudomonas* üzerinde fazla durulmuş ve birçok *Pseudomonas* türü izole edilmiş ve üzerinde genetik mühendisliği çalışmaları gerçekleştirilmiştir. ABD’de, başarılı bir genetik mühendisliği uygulaması sonucu elde edilen ilk patentli bakteri, hidrokarbon parçalayabilen ve petrol arıtımında kullanılmak üzere üretilen bir *Pseudomonas* türü olmuştur (Atlas 1981). Bakterilerin belirli kirleticileri giderme kabiliyetini kazanması dört farklı yolla sağlanabilir:

- 1) Ortamda bulunan mikroorganizma popülasyonu, gerekli genetik değişimleri geçirecek kadar uzun süre boyunca kirleticiye maruz kalmış olabilir. Bu çok yavaş işleyen bir süreçtir. Sonuç olarak, mikroorganizma gerekli yetenekleri kazanır ancak, yeterli hücre olmadığından veya aktivite seviyesi düşük olduğundan giderim yeterli seviyede olmaz.
- 2) Ortamda bulunan mikroorganizma popülasyonu kirleticiye maruz kaldıktan sonra genleri ve metabolik yolları dışarıdan ortama gelen mikroorganizmalardan alır. Genetik materyalin transferi konjugasyon, trans-düksiyon veya trans-formasyon yoluyla olabilir. Yavaş bir süreçtir ama hızlandırılabilir.
- 3) Gerekli genetik materyal, bakterinin bulması beklenmeden ortama verilebilir. Bu genetik materyal doğada bulunmuyorsa laboratuvarında üretilir.
- 4) Kirleticiyi gideren bir bakteri türü izole edilerek veya özel olarak bu amaçla üretilerek sahada kullanılabilir. Bakterinin doğal ortamda rekabet ederek hayatta kalabilmesi önemlidir (Romantschuk et al. 2000).

İlk defa hidrokarbon kirliliğine maruz kalan bir bölgede bulunan mikroorganizma popülasyonu, adaptasyon yoluyla hidrokarbon parçalama yeteneğini geliştirmektedir. Adaptasyon birbiriyle bağlantılı üç yöntemle gerçekleşebilir; belirli enzimlerin tetiklenmesi veya baskılanması, genetik değişimler sonucu yeni metabolik kabiliyetlerin oluşması, belirli bileşikler kullanabilen organizmaların çoğalması (seçici zenginleşme). Seçici zenginleşme en çok karşılaşılan mekanizmadır (Leahy and Colwell 1990). Yapılan çalışmalar geçmişte hidrokarbon kirliliğine maruz kalmış alanlarda hidrokarbon parçalayan mikroorganizma sayısının yüksek olduğunu göstermektedir. Herhangi bir kirliliğe maruz kalmamış alanlarda

hidrokarbon kullananlar mikroorganizma populasyonunun % 0.1'inden daha azını oluştururken, kirlilik yaşanan yerlerde bu oran %100'e kadar çıkabilmektedir (Atlas 1981).

Biyolojik giderimin hızının ve kapasitesinin artırılması amacıyla aşılama yapılması da bir seçenektir. Aşılama, kirliliğin olduğu ortamda bulunmayan, hidrokarbon giderme kapasitesi yüksek mikroorganizma türlerinin doğal popülasyona ekilmesidir. Bu uygulamada aşılama mikroorganizmanın uyum sağlayarak hayatta kalabilmesi önemlidir. Ortamda doğal olarak bulunan dirençli mikroorganizma popülasyonu rekabet edecek ve bunu zorlaştıracaktır. Bunun yanında hedef kirletici derişiminin düşük olması, sınırlayıcı maddeler, ortamda farklı organik maddelerin bulunması ve aşılama mikroorganizmalarının toprakta yeterince hareket etmemesi gibi etkenler aşılamanın başarı şansını azaltmaktadır. Kontrollü ve kapalı sistemlerde aşılama daha iyi sonuçlar vermektedir (Leahy and Colwell 1990). GDO'lar birkaç farklı amaç için kullanılabilirler:

- 1) Transfer edilen bakterilerin izlenmesi,
- 2) Kirletici biyo-elverişliliğinin tayini,
- 3) Geliştirilmiş giderim kapasitesine sahip bakterilerin kullanılması (Romantschuk et al. 2000).

Biyolojik giderim gerçekleştiren mikroorganizma popülasyonunun kompozisyonu ve faaliyeti; kültür yöntemleri ve moleküler yöntemler yardımıyla izlenebilir. Koloni sayımı ve en muhtemel sayı (EMS) yönteminin yanı sıra DNA odaklı denatüre edici gradyan jel elektroforez (DEGJE) yöntemi gibi moleküler yöntemler kullanılmaktadır. Kültür yöntemleri ise basit ve değerli veriler sunan yöntemlerdir. Fakat özellikle biyolojik parçalanma hızı takibinde, respirasyon verileri gibi farklı parametrelerle beraber değerlendirilmesi daha güvenilir sonuçlar verir (Diplock et al. 2009).

3.3 ÇEVRESEL FAKTÖRLER

3.3.1 Nütrient İçeriği

Kontrolsüz bir şekilde çevreye yayılan hidrokarbonlar, aşırı C/N ve C/P oranlarına sebep olarak mikroorganizma büyümesini sınırlandırmaktadır. Bu nedenle, biyolojik arıtım çalışmalarında toprağa azot ve fosfor ilave edilerek kirletici giderim verim ve hızının

artırılması üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Üre-fosfatın, N-P-K gübresi, amonyum ve fosfat tuzlarının toprakta petrol ve benzin gibi hidrokarbonların giderimini hızlandırdığı birçok çalışmada gözlenmiştir. Bu çalışmalar değerlendirildiğinde, azot ve fosforun çoğu durumda sınırlayıcı besin olduğu, özellikle aşırı kirletici derişimi olan durumlarda mikroorganizma büyümesini destekleyici bu besinlerin sürecin verim ve hızını artırdığı sonucuna ulaşılmıştır (Atlas 1981).

Kirletici giderimini hızlandırmak için gübre formunda veya suda çözülmüş halde KNO_3 , $NaNO_3$, NH_3NO_3 , K_2HPO_4 ve $MgNH_4PO_4$ gibi bileşikler eklenmektedir. Ayrıca yavaş salımlı (customblend, IBDU, max-bac) ve oleofilik (Inipol EAP22, F1, MM80, S200 gibi) gübreler de kullanılmaktadır. Petrol sızıntılarının arıtımında genel olarak petrolün ağırlıkça % 1-5'i kadar azot eklenmekte ve aynı zamanda N:P oranı 5-10:1 arasında tutulmaktadır. Vidali (2001), petrol hidrokarbonları arıtımı için optimum C:N:P oranını 100:10:1 olarak göstermiştir. Ancak bu oranlar farklı durumlar için geçerli olmayabilir. Bu nedenle biyolojik arıtım uygulamalarında arıtılacak olan arazi ve kirleticinin özel koşulları değerlendirilerek hareket edilmelidir (Megharaj et al. 2011).

3.3.2 Elektron Alıcılar

Oksijen derişimi, toprakta ve yeraltısuyunda petrol hidrokarbonları gideriminde hız sınırlayıcı parametre olarak belirlenmiştir. Vidali (2001), petrol hidrokarbonları arıtımı için optimum oksijen yüzdesi aralığını % 10–40 olarak vermiştir. Toprakta oksijen derişimini etkileyen faktörler mikroorganizma oksijen tüketim hızı, toprak cinsi, toprağın suya doymuş olup olmaması ve oksijen harcanmasına neden olabilecek maddelerin varlığı olarak sıralanabilir. (Leahy and Colwell 1990).

Sedimentler üzerinde yapılan çalışmalarda biyolojik karıştırmanın (bio-turbation) oksijen difüzyonunu artırarak biyolojik arıtımı iyileştirdiği anlaşılmıştır. Solucan gibi oyuklar ve delikler açarak havalandırma sağlayan canlıların hidrokarbon giderim hızı üzerinde olumlu etkisi olmaktadır (Romantschuk et al. 2000).

Yeraltısuyunda toprağa göre oksijen varlığı daha sınırlıdır. Ancak anaerobik şartlarda da farklı elektron alıcılar kullanan mikroorganizma türleri etkili olabilmektedir. Bu elektron alıcılar sülfat, nitrat, $Fe(+3)$ (ferrik demir), mangan, selenat, karbonat, klorat, $Cr(+6)$ ve $U(+4)$

olabilir (Allard and Neilson 1997, Van Stempvoort and Biggar 2008). Anaerobik biyo-dönüşüm; klorlu hidrokarbonlar, poliklorlu fenoller ve nitroaromatik bileşiklerin gideriminde etkilidir. Bu bileşikler aerobik parçalanmaya karşı dirençlidir. Bunun yanında karbon tetraklorür, tetrakloro-etilen (PCE) ve 1,1,1-trikloroetan (TCA) gibi poliklorlu hidrokarbonlar da yeraltısuyundan anaerobik şartlarda giderilebilir. Anaerobik biyo-dönüşüm, aerobik yöntemlere göre daha yavaş sonuç veren ve daha az biyo-kütlenin oluştuğu süreçlerdir (Bhandari 2007).

3.3.3 Sıcaklık

Biyolojik yolla hidrokarbon giderimi çok geniş bir sıcaklık aralığında gerçekleşebilmektedir. Günümüzde farklı sıcaklıklarda yaşayan ve hidrokarbon giderebilen mikroorganizmalar (psikotrofik (5 – 30 °C), mezofilik (10 – 45 °C) ve termofilik (40 – 75 °C)) izole edilerek 0 °C'nin altında ve 70 °C'nin üzerinde de hidrokarbon giderimi gerçekleştirilebilmiştir (Atlas 1981). Hidrokarbon giderim hızı genel olarak sıcaklıkla beraber düşmektedir. Bunun sebebi enzim faaliyetinin yavaşlaması veya Q10 etkisi olarak açıklanabilir. Bir T sıcaklığı için Q10; T+10 °C 'deki giderim hızının T sıcaklığındaki giderim hızına oranı olup, giderim hızının sıcaklıkla değişimini anlayabilmek için kullanılmaktadır. Atlas (1981) sıcaklığın etkisinin sadece Q10 değeriyle anlaşılacak kadar kompleks olduğunu söylemiştir (Van Stempvoort and Biggar 2008). Genel olarak 30 - 40 °C aralığına kadar sıcaklık artışı giderim hızını artırırken, daha yüksek sıcaklıklarda hücrelerdeki membran toksisitesini artırmaktadır (Leahy and Colwell 1990).

Hidrokarbon kirleticiler katı halde biyolojik parçalanmaya karşı daha dirençlidir. Bakterilerin sıvı aromatik hidrokarbonları su-hidrokarbon arakesitinde kullanabildikleri, buna karşın katı aromatik hidrokarbonlardan faydalanamadıkları belirlenmiştir. Benzer çalışmalarda elde edilen sonuçlar katı haldeki kirleticilerin mikrobiyolojik faaliyetleri durdurduğu veya yavaşlattığını göstermektedir. Buna göre sıcaklığın kirleticilerin fiziksel halini belirlemesi nedeniyle biyolojik giderim üzerindeki etkisini de arttırdığı söylenebilir (Atlas 1981).

Mevsimsel sıcaklık değişimlerine paralel olarak mikroorganizma popülasyonunun mahiyetinde değişimler olduğu gözlenmiştir (Atlas 1981). Örneğin kış aylarında arıtma işlevinde etkin olarak görev alan türler yerine düşük sıcaklıklarda yaşayabilen türler baskın hale geçmektedir. Bu kapsamda Kuzey Avrupa ve Kuzey Amerika gibi yılın büyük kısmında

toprak sıcaklığının çok düşük olduğu bölgelerde etkili biyolojik giderim gerçekleştirme güçtür denilebilir (Romantschuk et al. 2000).

3.3.4 pH

Su ekosistemlerinin aksine toprak pH değerleri çok değişken olabilmektedir. Alkali çöllerde 11 gibi yüksek değerlere rastlanırken, maden alanlarında pH değerleri 2.5'e kadar düşebilmektedir. Fungiler asidik koşullara daha toleranslı olmakla birlikte, genel olarak heterotrofik bakteri ve funguslar için nötral pH değerlerinin daha uygun olduğu söylenebilir. Bu yüzden aşırı yüksek veya düşük pH değerleri biyolojik hidrokarbon giderimini olumsuz etkilemektedir. Genel olarak petrol hidrokarbonlarının giderimi için 6.5 - 8 arası uygun pH aralığını temsil etmektedir (Leahy and Colwell 1990, Vidali 2001).

3.3.5 Su İçeriği

Toprak ortamında biyolojik hidrokarbon gideriminin gerçekleşebilmesi için su içeriği oldukça önemlidir. Yapılan çeşitli çalışmalarda sıvı fazdaki toprakta, katı toprağa göre daha verimli sonuçlar alındığı ortaya çıkmış, yüksek hidrokarbon parçalanma hızlarına % 30 - 90 su doygunluk oranlarında ulaşılmıştır. Petrol hidrokarbonları giderimi için toprağın su içeriği, su tutma kapasitesinin % 30 - 90'ı arasında seçilmelidir (Allard and Neilson 1997, Vidali 2001).

3.3.6 Toprak Yapısı

Toprağın yapısı; madde transferi, kirleticinin elverişliliği ve toprağın havalanması gibi önemli faktörleri etkilemektedir. Yüzey toprak tabakası yüksek organik madde içeriğine sahiptir. Bu nedenle yüksek sayıda ve çeşitlilikte mikroorganizmaya yaşama ortamı sağlar. Organik madde, karbon ve enerji kaynağı olarak önemli olmakla birlikte aynı zamanda mikroorganizmalar için azot, fosfor ve sülfür gibi nütrientlerin de kaynağıdır. Yüzeyaltı toprak tabakası ve yeraltısuyu sedimanı düşük miktarda organik madde içerir. Dolayısıyla mikroorganizma sayısı ve çeşitliliği azdır (Boopathy 2000).

Toprak geçirimsizliği toprağın sıvı iletme yeteneğinin bir ölçüsüdür. Dolayısıyla aerobik yöntemler için önemli olan oksijenin toprak tabakaları boyunca iletme hızı toprak geçirimsizliğine bağlıdır. 0,45 kg petrol hidrokarbonunun biyolojik olarak giderilebilmesi için

en az 1,36-2,27 kg oksijen gerekmektedir. Kum gibi büyük taneli toprakların kil ve silte göre geçirimsizliği daha yüksektir. Etkili biyolojik arıtım için geçirimsizlik 10^{-9} 'dan yüksek olmalıdır (Bhandari 2007).

3.4 ALKANLARIN BİYOLOJİK PARÇALANMA SÜREÇLERİ

Alifatik bileşikler parçalama kapasitesine sahip olan çok sayıda mikroorganizma cinsi belirlenmiştir. *Arthrobacter*, *Acinetobacter*, *Candida*, *Pseudomonas*, *Rhodococcus*, *Streptomyces*, *Bacillus* gibi mikroorganizmalar alifatik bileşikler karbon ve enerji kaynağı olarak kullanarak parçalama yeteneğine sahiptir (Singh 2012).

Alkanların aerobik parçalanması genellikle bir son metil grubunun oksidasyonu sonucu alkol oluşumuyla başlar. Alkol oksidasyon sonucu aldehide ve son olarak yağ asidine dönüşür. Önemli bir enerji kaynağı olan yağ asidi, β -oksidasyon süreci ile asetil-CoA oluşumuna katılır. Son ürün olarak CO_2 ve su oluşumuyla süreç tamamlanır (Rojo 2009, Cai et al. 2013).

Son yıllarda oksijensiz ortamda alkan türlerini karbon kaynağı olarak kullanan mikroorganizma türleri de belirlenmiştir. Bu mikroorganizmalar nitrat veya sülfatı elektron alıcı olarak kullanmaktadır. Aerobik alkan kullananlara göre büyüme hızları oldukça yavaştır. Alkanların anaerobik olarak parçalanması hidrokarbonların doğadaki dönüşümü açısından önemlidir (Rojo 2009).

3.5 TOPRAKTA PETROL HİDROKARBONLARININ ARITIMI VE AZOT İLİŞKİSİ ÜZERİNE ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Biyolojik arıtım süreçlerinin iyileştirilmesinde nütrient ilavesi ile biyolojik aktivitenin hızlandırılması sağlanmaktadır. Hidrokarbon kirliliği olan topraklarda karbon miktarı, azot ve fosfor gibi nütrientlerin miktarına nazaran genellikle oldukça yüksektir. Bu nedenle, arıtım işlemi sırasında sınırlayıcı nütrient konumunda çoğunlukla azot olmakta ve biyolojik aktivitenin hızlandırılması için azot ilavesi genel bir uygulama olarak karşımıza çıkmaktadır (Komilis et al. 2009). Azot ile yapılan yerinde müdahaleler, hücre büyüme hızını artırır, latent (lag) fazın süresini kısaltır, populasyonun yüksek aktivite seviyesinde kalmasını sağlar ve hidrokarbon giderim hızını artırır. Ancak azot ile iyileştirme konusunda yapılan çalışmaların önemli bir kısmında, azot ilavesinin iyileştirme tersine etki etmediği veya yüksek

miktarlarda kullanıldığında olumsuz sonuç verdiği gözlenmiştir (Filler et al. 2008). Bu noktada, uygun azot miktarının ve azot kaynağının belirlenmesi, arıtım işleminin hızı ve verimi açısından oldukça önem arz etmektedir.

Toprakta bulunan doğal mikroorganizma türlerinin geneli azotu inorganik formda nitrat veya amonyum olarak kullanırlar. Buna karşın azot toprakta daha çok organik azot formunda bulunur. Toprak içeriğinde bulunan organik azotun inorganik azot formlarına dönüştürülmesi amonifikasyon ve nitrifikasyon süreçleriyle gerçekleşir. Organik azotlu bileşiklerin çok çeşitli aerobik ve anaerobik heterotroflar tarafından amonyağa çevrilmesi amonifikasyon (Denklem 3.1) olarak adlandırılmaktadır. Nitrifikasyon ise, amonyumun ototrof bakteriler tarafından nitrate yükseltgenmesidir (Denklem 3.2 ve 3.3). Bu işlem iki aşamada gerçekleşir. İlk aşamada amonyum *Nitrosomonas* gibi türler tarafından nitrite (NO_2^-) dönüştürülür. Ardından *Nitrobacter* tarafından nitritin nitrate oksidasyonu gerçekleşir (Filler et al. 2008, Pepper and Gerba 2004).

Amonifikasyon:

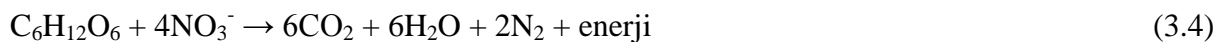


Nitrifikasyon:



Denitrifikasyon, nitratın anaerobik koşullarda bakteriler tarafından N_2O veya N_2 gazına indirgenmesi olarak tanımlanabilir. Denitrifikasyon bakterileri fakültatif anaerob bakterilerdir. Bu türlerden biri olan *Pseudomonas denitrificans* organik substratları enerji kaynağı olarak kullanarak denitrifikasyonu gerçekleştirir (Denklem 3.4) (Pepper and Gerba 2004).

Denitrifikasyon:



Hidrokarbon gideriminde kullanılacak azot miktarının belirlenmesi ve ifade edilmesinde C:N oranı literatürde sıkça kullanılmaktadır. Optimum C:N oranının belirlenmesi ile ilgili birçok çalışma yapılmış olmakla birlikte çok farklı görüşler mevcuttur. Optimum C:N oranı olarak

2.9:1'den yaklaşık 80:1'e kadar değişen rakamlar verilmiştir (Komilis et al. 2009). Alexander'e (1999) göre ise giderim hızını maksimum seviyeye çıkaracak azot miktarının belirlenmesinde C:N oranı yaklaşımının kullanılması uygun değildir.

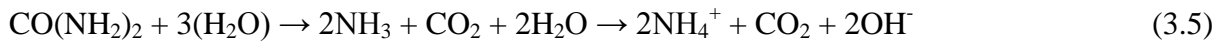
Literatür incelendiğinde, biyolojik arıtım sürecinin iyileştirilmesinde kullanılacak olan azotun hangi formda (türde) olacağı konusunun, azotun miktarı konusu kadar ele alınmadığı ortaya çıkmaktadır. Yapılan sınırlı sayıdaki çalışmalarda ise farklı görüşler öne sürülmüştür. Biyolojik arıtım esnasında azot mikroorganizmalar tarafından hücre büyümesinde (NH_4^+ ve NO_3^- formunda) veya alternatif elektron alıcısı olarak (NO_3^- formunda) kullanılmaktadır (Liebeg and Cutright 1999). Literatürde genellikle azot formu olarak amonyum tuzları kullanılsa da üre ve nitrat tuzlarının denendiği çalışmalar da bulunmaktadır (Komilis et al. 2009). Bu kapsamda amonyum azotu, indirgenmiş formda bulunması ve daha az enerji gerektirdiği için hücreler tarafından tercih edilmesi ile ön plana çıkmaktadır. (Komilis et al. 2009; Shewfelt et al. 2005). Örneğin, amonyum azotu kullanımının dizel (Brook et al. 2001), PAH (Liebeg and Cutright 1999), ham petrol (Foght et al. 1999; Jin and Fallgren 2007) ve benzin (Shewfelt et al. 2005) giderimini hızlandırdığı belirlenmiştir. Öte yandan bu çalışmaların bazılarında amonyum azotunun ortam pH'ını düşürerek biyolojik parçalanmanın engellenmesine neden olabileceği de belirtilmiştir (Foght et al. 1999; Shewfelt et al. 2005). Bazı araştırmacılar bunun nedeninin nitrifikasyon veya amonyum toksisitesi olmadığı, mikroorganizma metabolizmasından kaynaklan bir pH düşmesi olduğu sonucuna varmıştır (Aislabie et al. 2001; Foght et al. 1999). Bu pH düşmesinin önüne geçmek için Foght ve arkadaşları (1999) tarafından deniz suyundan ham petrol giderimi üzerine yapılan bir çalışmada sisteme besin olarak eklenen fosfat derişimi artırılarak, sistemde aynı zamanda tampon oluşumu gerçekleştirilmiş ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Petrol rafinerisi atığı ile kirlenmiş toprak üzerinde yapılan bir başka çalışmada da yine nitrat tuzlarının biyolojik giderimi amonyumdan daha fazla artırdığı sonucuna varılmıştır (Rasiah et al. 1992).

Nitrat azotu, amonyumun aksine pH'tan bağımsız olduğu için arıtım işleminde alternatif bir azot formu olarak görülmektedir. Örneğin, KNO_3 veya NH_4NO_3 ilavesiyle yapılan hidrokarbon giderimi çalışmalarında $\text{NO}_3\text{-N}$ 'nin tek başına veya NH_4 ile ortak etkisi incelenmiştir (Braddock et al. 1997, Brook et al. 2001, Foght et al. 1999, Shewfelt et al. 2005). Örneğin Foght ve arkadaşları (1999), diğer çalışmaların aksine nitrat azotu ile daha yüksek verimler elde etmiş, ancak mikroorganizma alışma evresinin uzun ve giderim hızının yavaş olduğu sonucuna ulaşmıştır. Bunun yanında Brook ve arkadaşları (2001) amonyuma

benzer şekilde nitrat türlerinin de inhibisyona neden olabileceği konusunda bulgular elde etmiş ve bu inhibisyonun derecesinin ve hangi derişimlerde gerçekleştiğinin araştırılması gerektiğini belirtmiştir.

Üre, yüksek azot içeriği ve azotu yavaş bırakma özelliğiyle (Jin and Fallgren 2007) biyolojik arıtımın iyileştirilmesinde kullanılabilir bir diğer azot kaynağıdır. Çözünürlüğü yüksek olmasına rağmen hücre tarafından kullanılabilmesi için üreaz enzimi tarafından hidrolize olarak amonyum formuna dönüşmelidir (Denklem 3.5).

Üre Hidrolizi:



Petrol türevlerinin üreaz aktivitesini yavaşlatarak ürenin etkinliğini azalttığı yönünde bilgiler bulunmaktadır (Filler et al. 2008). Üre kullanımının arıtma verimi üzerine etkileri konusunda tartışmalı sonuçlar vardır. Örneğin; Brook ve arkadaşları (2001) toprakta biyolojik dizel giderimi için en yüksek hız sabitlerini üre ve amonyum sülfat ilavesi durumlarında elde etmiştir. Jin ve Fallgren (2007) ise petrol türevlerinden oluşan kirletici gideriminde ürenin yavaşlatıcı etkisiyle karşılaşmış ve üre kullanımının her arazi için farklı sonuçlar verebileceğini belirtmiştir.

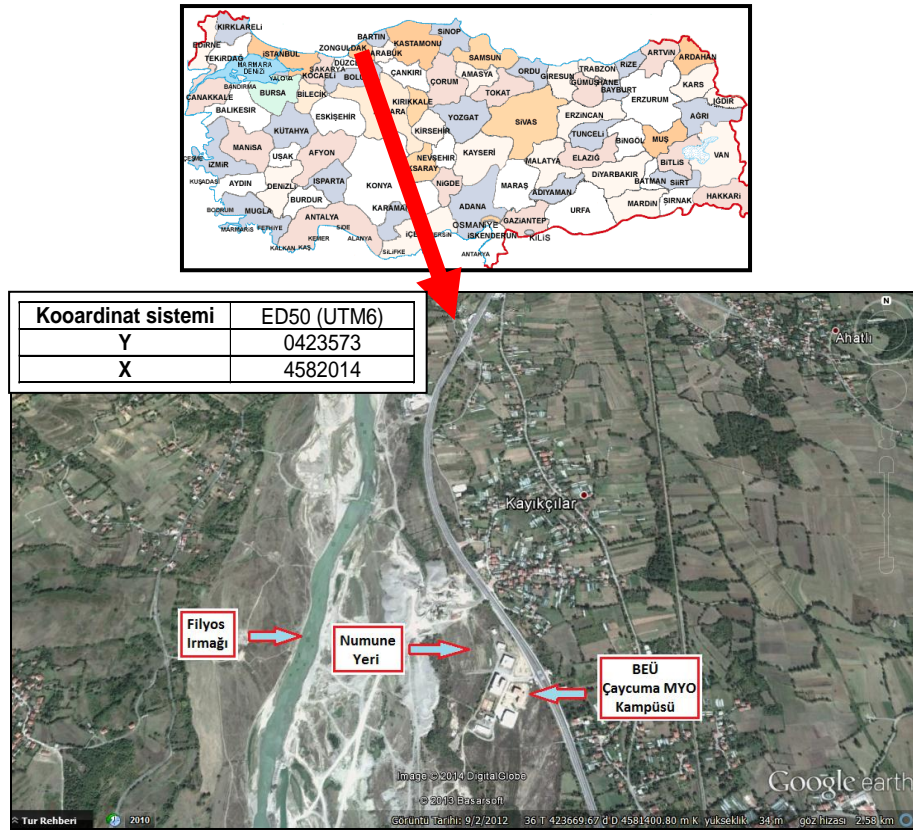
Yukarıda verilen literatür özeti incelendiğinde, petrol türevlerinin biyolojik arıtımında yüksek verimlere ulaşılabilmesi için kullanılması gereken azot kaynağının türü ve miktarı konusunda farklı görüşler olduğu ortaya çıkmaktadır. Bu belirsizlikte, söz konusu çalışmaların farklı ortamlarda (su, toprak) gerçekleştirilmesi, çalışmalarda farklı kirletici türlerinin denenmesi ve farklı işletme parametrelerin kullanılması gibi faktörlerin payı bulunmaktadır. Bu belirsizliğin giderilmesi ve kesin yargıya ulaşılabilmesi için uygun azot kaynağının belirlenmesi üzerine yoğunlaşmış daha detaylı ve sistematik çalışmalara ihtiyaç olduğu açıktır. Ayrıca literatürde farklı azot kaynaklarının dizel bileşenleri üzerindeki etkilerini konu edinen bir çalışmaya da rastlanmamıştır. Bu çalışmada, toprak kirliliğinin biyolojik arıtımında arıtım veriminin iyileştirilmesi için sıkça kullanılan nürient amaçlı azot ilavesinin (NH_4 , NO_3) dizelle kirlenmiş topraklardaki etkileri incelenerek bu konuyla ilgili yukarıda ifade edilen belirsizliklerin giderimine katkı sağlanacaktır.

BÖLÜM 4

MATERYAL VE YÖNTEM

4.1 NUMUNE ALMA

Çalışma kapsamında sentetik olarak dizel ile kirletilecek toprağın doğal toprak örneği olması planlanmıştır. Bu kapsamda, örneklem yeri olarak daha önce tarım amaçlı kullanılmamış ve yerleşimden uzak olan Bülent Ecevit Üniversitesi Çaycuma Meslek Yüksekokulu kampüsü arazisi seçilmiştir (Şekil 4.1).



Şekil 4.1. Numune alım noktası bulduru haritası.

Toprak numunesi 21/01/2014 tarihinde yüzeyden yaklaşık 20 cm derinlikten ve 4 parça halinde alınmıştır. Numune alımı öncesinde arazi yüzeyindeki bitki kalıntıları ve organik maddece daha zengin 5 cm kadarlık kısım sıyrılmıştır.



Şekil 4.2. Numune alma işlemi.

Alınan toprak laboratuvarında havada kurutulup karıştırılarak homojen hale getirilmiş ve 2 mm açıklığa sahip elekten geçirilmiş, ardından deneylerde kullanılmak üzere plastik torbalarda oda sıcaklığında muhafaza edilmiştir.

4.2 LABORATUVAR ANALİZLERİ

4.2.1 pH

Toprak numunelerinin pH değerleri USEPA 9045D (URL-2 2004) yöntemine göre belirlenmiştir. Ölçümlerde öncelikle 20 g toprak numunesine 20 mL saf su eklenerek 5 dakika karıştırılmıştır. Daha sonra elde edilen süspansiyon santrifüj cihazı (Nüve NF200 marka santrifüj) yardımıyla 4000 rpm hızda, 10 dakika süre ile santrifüj edilmiş ve süzüntü suyunun pH değeri (Thermo-Orion 5 Star marka pH metre) ölçülmüştür.

4.2.2 Su Tutma Kapasitesi

Su tutma kapasitesinin belirlenmesi için, içine bir miktar toprak doldurulan kolona su ilave edilerek toprağın suya doyması sağlanmış, yerçekimi etkisiyle topraktan su akıntısının durduğu noktada su içeriği ölçülerek su tutma kapasitesi hesaplanmıştır (Gök 2012).

4.2.3 Nem İçeriği

Toprak örneklerinin kurutulacağı boş kaplar 105 °C’de 2 saat bekletilip desikatörde soğutulduktan sonra tartılmıştır. Daha sonra yaklaşık 5 gram numune konulan bu kaplar 105 °C’de 4 saat bekletilmiş, sabit tartıma getirildikten sonra nem içeriği gravimetrik olarak hesaplanmıştır (Pansu et al. 2006). Kurutma işlemleri sırasında Termal marka etüv, Precisa marka hassas terazi kullanılmıştır.

m_0 = Boş kap ağırlığı (105 °C de 2 saat bekletildikten sonra)

m_1 = Yaklaşık 5 g toprak kaba konduktan sonraki ağırlık

m_2 = Kuruduktan sonraki ağırlık

$$\% \text{ Nem içeriği} = 100 \times \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \quad (4.1)$$

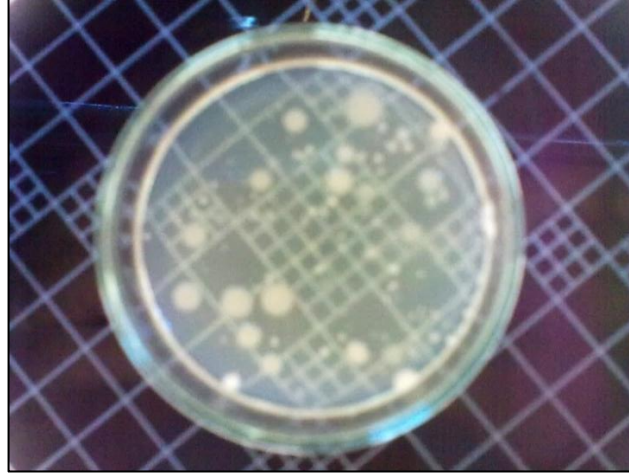
4.2.4 Organik Madde

550 ± 50 °C’de 2 saat süre ile yakılan önceden nem içeriği ölçülmüş kuru numunelerin başlangıç ve son ağırlıkları farkından organik madde içeriği tespit edilir. Yakma işleminde Nüve MF140 marka fırın kullanılmıştır (Gök 2012).

4.2.5 Heterotrofik Koloni Sayımı

Deneyler öncesinde ve sonrasındaki heterotrofik bakteri sayımı işlemi Pepper ve diğerleri (2004) tarafından verilen yöntem ile gerçekleştirilmiştir. Yöntemde besiyerinin hazırlanması için, 23 g nütrient agar 1 L ultra saf suda kaynar vaziyette çözündürülmüş ve 15 dakika 121 °C de Nüve Steamart OT32V marka otoklav ile autoklavlanmıştır. Daha sonra 20 mL besiyeri petrilere dökülmüş ve ters şekilde 30 °C de 24 saat süresince nemi alınmıştır.

Ekstraksiyon için 10 g kuru toprak 95 mL suda 20 dk süresince karıştırılmış ve bir süspansiyon oluşturulmuştur. Daha sonra 1 mL süspansiyon alınmış ve üzerine 9 mL su eklenmiştir. Bu işlem her seferinde tekrar edilerek 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} g toprak/mL seyreltmeleri elde edilmiştir. 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} g toprak/mL olan örneklerden 0,1 mL alınarak daha önce hazırlanmış olan petrilere ekim yapılmıştır. 25 °C de 5 gün ters şekilde inkübe edildikten sonra sayım işlemi gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.3).



Şekil 4.3. Heterotrofik Koloni Sayımı.

4.2.6 Amonyak Azotu ($\text{NH}_4 - \text{N}$) Tayini

Amonyak azotu tayinleri su ve atıksu analizleri için standard amonyak tayin yöntemi olan 4500-B Distilasyon ve 4500-C Titrasyon yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir. Yöntem amonyak derişimi 5 mg/L'nin üzerindeki numuneler içindir. Distilasyon işlemi girişim yapan maddelerden ayrılmayı sağlamaktadır. Amonyum iyonları, pH > 7 olduğu durumlarda amonyağa dönüşmektedir. pH = 9.5 değerinde ise amonyum iyonları 100 % oranında amonyağa dönüşmektedir. Distilasyon işleminde borat tamponu eklenen numune, borik asit çözeltisi içerisinde distile edilir. Buhar fazına geçen amonyak borik asitte toplanır. Titrasyon işlemi sadece distilasyon işleminden geçmiş numunelere uygulanır. Distilattaki amonyak 0.02 N H_2SO_4 titrasyon çözeltisi ile açık leylak rengine kadar titre edilir (Franson et al. 1998).

4.2.7 Gravimetrik Toplam Petrol Hidrokarbonları (TPH)

Petrol kaynaklı hidrokarbon sınıfının tamamını tayin etmek için genel bir yöntem bulunmamaktadır. Yöntemlerin ölçtüğü alt sınıflar arasında; ekstraksiyon, temizleme (cleanup) ve ölçüm aşamalarındaki farklılıklar nedeniyle uyumsuzluklar olmaktadır. Aynı numunenin TPH değeri, farklı yöntemlerle ölçüldüğünde farklı çıkabilmektedir. Bu nedenle hangi TPH tayin yönteminin kullanıldığı mutlaka dikkate alınmalıdır.

TPH ölçüm yöntemleri; gaz kromatografisi, infrared spektrometrisi, gravimetrik ve immunoassay yöntemleri olarak sınıflandırılmaktadır. Bu yöntemler arasında gravimetrik yöntemler basit, ucuz ve hızlı sonuç veren yöntemlerdir. Fakat hassasiyetleri düşüktür ve bileşenler hakkında bilgi vermemektedir. Kullanılan solventin ekstrakte ettiği tüm maddeler analiz sonucunu etkilediği için özellikle biyolojik organizma artıkları gibi materyaller (bitkisel ve hayvansal yağlar, wax, sabun vb.) yöntemin hassasiyetini düşürmektedir. Ayrıca 70 – 85 °C ve altında uçan hafif hidrokarbonlar da bu yöntemle belirlenememektedir (Weismann 1998).

Deneyleerde toplam petrol hidrokarbonları analizi için gravimetrik yöntem kullanılmıştır. Bu yöntem yarı uçucu olan veya uçucu olmayan organik maddelerin topraktan ultrasonik ekstraksiyon metodu olan USEPA Metot 3550C'nin (URL-3 2007) değiştirilmiş halidir ve hızlı TPH ölçümleri yapmaya uygun niteliktedir.

Yöntemde 5 g numune, 5 g Na₂SO₄ ile karıştırılır. Üzerine 20 mL hekzan eklenerek ultrasonik banyoda (Daihan WiseClean WUC-D06H) 20°C ve % 70 güç ayarında 10 dakika ekstrakte edilir. Ekstrakteden 10 mL çekilir ve darası alınmış bir cam kaba alınır. Su banyosunda 50 °C'de ortamdaki hekzan uçurulduktan sonra tartım yapılarak ağırlık farkı bulunur (Gök 2012).

4.2.8 Gaz Kromatografisi (GC) ile C10-C25 Alkan İçeriğinin Tayini

Gaz kromatografisi karışımlardaki bileşenlerin birbirlerinden ayrılması esasına dayanan bir enstrümental analiz yöntemidir. Gaz kromatografisinde, buharlaştırılan örnekteki maddeler, bir kolon içindeki sabit faz ile hareketli bir gaz fazı arasında dağılarak birbirinden ayrılırlar. Bu sayede her bir madde tanımlanabilir ve miktarları belirlenebilir. Gaz kromatografisinde sabit faz katı bir maddedir; bu nedenle de dağılma işlemi gaz adsorbsiyon dengesine göre olur

(Sawyer et al. 2002). Taşıyıcı gazlar kolon içerisinde devamlı olarak geçen kimyasal olarak inert gazlardır. Helyum, azot veya hidrojen bu amaçla kullanılabilir. Gaz fazına geçen numune bileşenleri, kolon içerisindeki sabit faz içerisinde tutunma özelliklerine göre farklı zamanlarda dedektöre ulaşırlar. Dedektör, kolondan çıkan maddeleri süratle ve hassasiyetle algılayabilir (Orhun 1968).

Bu çalışmada C10-C25 alkan içeriği Thermo Trace GC Ultra Marka gaz kromatografi cihazı kullanılmıştır (Şekil 4.4). Çalışmalar sırasında kullanılan analiz koşulları ve cihaza ait diğer özellikler Çizelge 4.1’de özetlenmiştir.



Şekil 4.4. Gaz Kromatografisi cihazı.

Çizelge 4.1. GC sistemi özellikleri ve analiz koşulları.

Marka/Model	Thermo Trace GC Ultra
Dedektör	Flame Ionization Detector (FID)
Kolon	TR-5MS (30 m x 0,25 mm iç çap x 0,25 µm film kalınlığı)
Yazılım	Chromquest
Taşıyıcı Gaz	Helyum
Akış	1,2 ml/dk (Split oranı 10)
Sıcaklık programı	40 °C (2 dk bekleme) 10 °C/dk ile 330 °C (10 dk bekleme)
Enjeksiyon bloğu sıcaklığı	280 °C
Dedektör sıcaklığı	330 °C
Program süresi	41 dk

4.2.8.1 Ultrasonik Ekstraksiyon

Analizi yapılmak istenen maddelerin topraktan çözücü fazına geçirilmesi işlemidir. Bu işlem için USEPA 3550C ultrasonik ekstraksiyon yöntemi kullanılmıştır. Analizler sırasında 2 g toprak numunesi 2 g Na₂SO₄ ile karıştırılmış, çözücü olarak 5 mL dikloro-metan (DCM) eklendikten sonra 5 dakika süreyle 20 °C'de ultrasonik banyoda (Daihan WiseClean WUC-D06H) ekstraksiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Ardından çözücü santrifüj ile ayrılarak işlemler tekrarlanmıştır. Toplanan çözücüler birleştirilerek yoğunlaştırma (konsantre hale getirme) aşamasına geçilmiştir.

4.2.8.2 Yoğunlaştırma

Ekstraksiyon aşamasında elde edilen ekstraktın hacminin azaltılması işlemi Heidolph marka döner buharlaştırıcı cihaz (evaporatör) ile yapılmıştır. Deneylerde, numune hacmine uygun yuvarlak bir balona konulup, balon sıkıştırma klempsi ile motor ünitesine tutturulmuştur. Su banyosu 50 °C sıcaklığa ayarlanmış ve balon su banyosuna daldırılmıştır. Döndürme motoru 20 rpm hıza ayarlanıp, soğutucunun suyu açılmıştır. Vakum ünitesi çalıştırılıp, yavaş ve dikkatli bir şekilde sistem havaya kapatılarak vakum sağlanmıştır. Numune içerisindeki çözücü buharlaşarak balondan soğutucu kısmına geçirilmiş, burada yoğunlaşan çözücü toplama balonunda biriktirilmiştir. Numune hacmi 1 mL'nin altına indiğinde vakum kapatılmış ve içeride oluşan vakumu dışarı atmak için yoğunlaştırıcı üzerindeki vana açılmıştır. Balon su banyosundan çıkarılmış ve numune balondan alınmıştır.

4.2.8.3 Temizleme (Clean-up)

Ekstraksiyon sırasında organik çözücüye geçen farklı türden organik maddelerin ve istenmeyen safsızlıkların ortamdaki uzaklaştırılması, kromatografik performansın artırılması veya ekstraksiyonla organik çözücüye alınan farklı türden organik maddelerin fraksiyonlara ayrılması amacıyla, kromatografik analiz öncesinde temizleme basamağına ihtiyaç duyulmaktadır. Bu amaçla temizleme basamağında en çok kolon kromatografisi tekniği uygulanmaktadır (Çabuk 2009).

Temizleme aşaması USEPA Metot 3630C Silika Jel ile Temizleme yöntemi esas alınarak yapılmıştır. Deneylerde 250 mm x 10 mm boyutlarındaki kromatografi kolonunun tabanına

cam yünü yerleştirilmiş, 10 g silika jel, kullanılacak olan çözücü ile süspansiyon haline getirilerek kolona boşaltılmıştır. Silika jelin kolon içerisinde oturması sağlandıktan sonra çözücü boşaltılmış, silika jelin üstüne ortamdaki suyun uzaklaştırılması amacıyla susuz sodyum sülfat (Na_2SO_4) eklenmiştir. Sodyum sülfatın 1-2 cm 'lik bir tabaka olması yeterlidir. Son olarak kolondan 20 mL daha solvent geçirilerek dolgu maddelerinin oturması sağlanmıştır (URL-4 1996).

4.2.8.4 C10 – C25 Alkan Grubunun Analizi

Gaz kromatografisi analizleri, Thermo Scientific Trace GC Ultra Gaz Kromatografi cihazında gerçekleştirilmiştir. Kullanılan GC kolonu Thermo Scientific TR-5MS (30 m x 0,25 mm iç çap x 0,25 µm film kalınlığı) ve dedektör Alev İyonlaşma Dedektörü (FID)'dür. Analizler için USEPA 8015B Halojenli Olmayan Organikler için GC/FID metodu (URL-5 2003) esas alınmıştır.

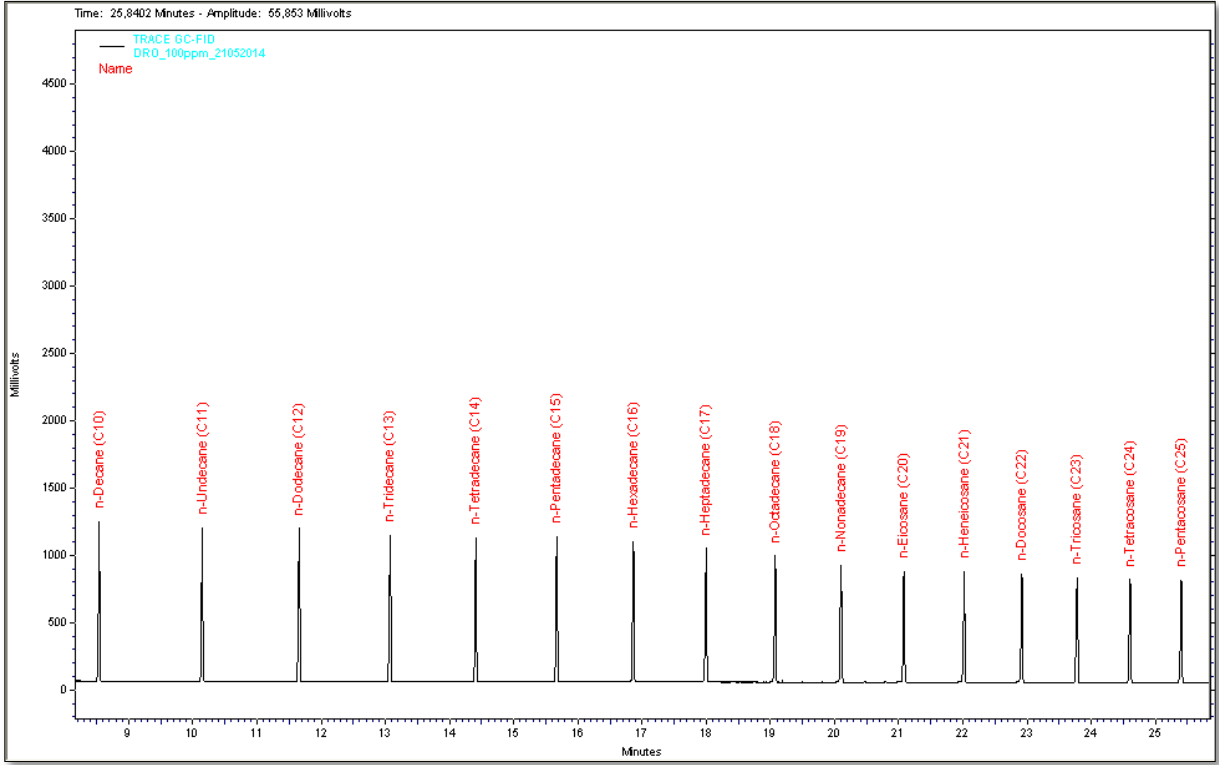
Alkan grubunun tayini için öncelikle GC cihazı üzerinde, “dizel aralığındaki organikler” için standart kalibrasyon çözeltisi (Restek, Diesel Range Organics (DRO) Mix (TENN/MISS), 1000 µg/mL) yardımıyla kalibrasyon oluşturulmuştur. Kalibrasyon aralığı 1 – 100 ppm olarak seçilmiş ve her bileşen için 6 noktalı kalibrasyon grafikleri elde edilmiştir. Her bir alkan türü için kalibrasyon sırasında bulunan kalibrasyon denklemleri, alıkonma zamanları EK-A'da sunulmuştur. Çalışma sırasında çekilen örnek bir kromatogram Şekil 4.5'de, diğer kromatogramlar ise yine EK-A'da verilmiştir.

4.2.9 Elek Analizi

Elek analizi, bir zeminde ince kum ve daha iri boyuttaki danelerin, dane çapı dağılımının hesaplanması amacıyla yapılır. İçinde silt ve kil oranı çok düşük olan numuneler için uygulanmalıdır.

Çalışma sırasında elek analizi işlemlerinde TS 1900-1 Zemin Laboratuvar Deneylemi yöntemi kullanılmıştır. Analiz sırasında öncelikle 2 kg numune, 105 °C'de 24 saat etüvde kurutulup sabit tartıma getirilmiş, daha sonra kuru numune 0,01 g doğrulukla tartılmıştır. En büyük gözlü eleğe (20 mm) bir tava takılmış, numune eleğe boşaltılmış ve elenmiştir. Elekte kalan malzeme bir havan içinde ovulduktan sonra yeniden elenmiş ve en son elekte kalan miktar tartılmıştır. Alt

kapta kalan malzeme, metal bir tepsiye aktarılmış ve sıradaki eleğe boşaltılmıştır. İşlemler deneyde kullanılan bütün elekler için tekrarlanmıştır (TS 1900-1 2006).



Şekil 4.5. Örnek kromatogram (100 ppm DRO standardı).

4.2.10 Hidrometre Analizi

Tane çapı 0.075 mm den küçük veya 200 nolu elekten geçen zeminler için ıslak analiz (hidrometre) yapılmaktadır. 10 nolu elek altına geçen kum, silt ve kil boyutundaki taneler birbirinden tam olarak ayrılabilir durumda değildir. Bunun için çözücü kullanılarak tanelerin birbirinden ayrılması sağlanır.

Hidrometre deneylerinde TS 1900-1 Zemin Laboratuvar Deneyleri standardı esas alınmıştır. Deney aşamasında ilk önce numunenin 50-100 g'ı alınmış ve 125 mL % 4'lük $(NaPO_3)_6$ numune içerisine dökülmüştür. Numune bu çözelti içerisinde bekletilerek kil ve silt boyutundaki tanelerin tamamen ayrışması sağlanmıştır. 16 saat sonunda çözelti karıştırılmış, 1000 ml'lik süspansiyon silindirene dökülmüş ve saf su ile 1000 ml'ye tamamlanmıştır. Daha sonra silindirin ağzına elin içi kapatılarak, 1 dakika süre ile çalkalanmış ve tam süspansiyon haline getirilmiştir. Silindir daha önceden hazırlanmış olan 20°C deki sabit sıcaklıktaki su

banyosu içerisine yerleştirilmiştir. Bu işlemden hemen sonra; hidrometre süspansiyon silindiri içerisine daldırılarak 15.saniyede ilk okuma yapılmıştır. Bu şekilde 30.saniye; (1, 2, 4, 8, 15, 30. dakikalar) ve (1, 2, 4, 8, 12, 24.saatler) de yapılan hidrometre okumaları kaydedilmiştir. (TS 1900-1 2006).

4.2.11 Likit Limit

Likit limit, zeminin likit limit deneyi ile ölçülen, plâstik durumdan akıcı duruma geçtiği andaki su muhtevası olarak tanımlanabilir. Likit limit deneyinde TS 1900-1 Zemin Laboratuvar Deneyleri standardı esas alınmıştır.

Deney aşamasında numuneden 400 mikronluk elekten geçen malzemeden en az 200 g ağırlığında numune alınmıştır. Numune karıştırma kabına konduktan sonra, damıtık su katılarak pek ve homojen bir hamur durumuna gelinceye kadar spatula ile iyice karıştırılmıştır. Daha sonra bu karışım suyun numunenin her tarafına işlenmesini sağlamak amacıyla hava geçirmez bir kap içerisinde 24 saat süreyle bekletilmiştir. 24 saat sonunda numune kaptan çıkartılmış ve en az 10 dakika süreyle yeniden karıştırılmıştır. Elde edilen zemin-su karışımından bir miktar alınarak likit limit cihazının kabı içine konulmuştur (Şekil 4.6).



Şekil 4.6. Likit limit (Casagrande) cihazı.

Oluk açma bıçağı, menteşenin ortasından geçen çap boyunca kap içinde hareket ettirilerek, numune ikiye bölünmüştür. Böylece numunenin ortasında V kesitli bir oluk açılmış olur.

Krank kolu saniyede 2 devirlik bir hızla çevrilerek iki yanda kalan zemin oluğun dip kısmında 13 mm boyunca birbirine değinceye kadar kap kaldırılıp düşürülmüştür. Temasının sağlandığı kesimin uzunluğu cetvelle ölçülmüş ve oluktaki bu kapanmayı sağlayan düşüş sayısı kaydedilmiştir. Oluğun kapanmış olan kesiminin çevresinden palet bıçağıyla alınan yaklaşık olarak 10 g ağırlığında bir numune deney kabına konmuş ve su içeriği belirlenmiştir. Aynı numune kullanılarak ve su içeriği artırılarak işlemler tekrarlanmıştır.

Her denemede elde edilen su içeriğine karşı düşüş sayısı, yarı logaritmik bir grafik kâğıdı üzerine işaretlenmiştir. Bu işlem için su içeriği değerleri aritmetik düzey ekseninde, düşüş sayısı ise logaritmik olarak yatay eksene işaretlenmiştir. Elde edilen noktalardan geçen en iyi doğru çizilmiş ve bu akış doğrusu üzerinde 25 düşüş karşısındaki su içeriği likit limit değeri olarak kaydedilmiştir (TS 1900-1 2006).

4.2.12 Plastik Limit

Plâstik limit, kurumakta olan bir zeminin plâstik limit deneyi ile ölçülen, plâstik özelliğini yitirerek yarı katı hale dönüştüğü andaki su muhtevasıdır. Plastik limit deneyinde TS 1900-1 Zemin Laboratuvar Deneyleri standardı esas alınmıştır.

Likit limit deneyi için hazırlanan, 425 µm'lik elekten geçen malzemedan yaklaşık 20 g numune alınmıştır. Numunenin 425 µm elekten geçen kısmının yüzdesi kaydedilmiştir. Numune homojen bir duruma gelene ve küçük bir top biçimini alabilecek kadar plâstik olana kadar, cam plâka üzerinde, damıtık su ile iyice karıştırılıp yoğrulmuştur. Numune yaklaşık olarak iki eşit parçaya bölünmüş, bunlardan bir tanesi, 3 mm çapında silindirik bir çubuk şeklini alana kadar cam plâka ile el ayası arasında yuvarlanmıştır. Numunenin çapı yaklaşık 3 mm olduğu anda çatlama ve kopma olup olmadığı kontrol edilmiştir. Çatlama veya kopma olmamışsa numune tekrar topak haline yoğrulmuş ve yeniden yumrulanmıştır. Çap tam 3 mm'ye indiği anda, yuvarlanan zeminde çatlayıp dağılmalar görülene değin bu işlem sürdürülmüştür. Daha sonra numunenin dağılan parçaları toplanıp bir numune kabına konmuş ve su muhtevası ölçülmüştür. Ölçüm için alınan numunenin yaş haldeki kütlesi en az 10 g olmalıdır (TS 1900-1 2006).

4.2.13 X – Işını Difraksiyonu (XRD)

X – Işını difraksiyonu, kristal örgüsü su içeriğine göre değişen ve kimyasal yapısı genellikle netleştirilemeyen küçük kil minerallerinin belirlenmesinde son derece verimli bir analiz yöntemidir. Bu enstrümental yöntemde kristal yapıdaki atomların, uygun dalga boyundaki monokromatik X ışınlarını yansıtması, sistemin çalışma prensibidir (Pansu et al. 2006).

Bu çalışma sırasında toprak örnekleri için XRD analizleri, 3D piksel yarı iletken dedektör ile çalışan, Panalytical Empyrean (Hollanda) X-ışını difraktometresi (voltaj 45 kV, akım 40 mA, $\lambda = 1.54056\text{\AA}$) ile yapılmıştır. Toz numuneler 3 °/dk hızla 10 – 90° arasında taranmıştır.

4.2.14 X – Işını Floresan Spektroskopisi (XRF)

Katı fazda doğrudan element analizi yapılmasına imkân veren X – ışını floresan spektroskopisinde numune yüksek enerjili X ışınına maruz bırakılır. Işın atomun iç kabuğundan bir elektronu yerinden çıkartıp, atomu temel durumdan yüksek enerji seviyesine getirir. Yüksek enerji seviyelerine çıkan elektronlar başlangıç seviyelerine dönerken enerji açığa çıkartırlar. Açığa çıkan enerji karakteristik floresan ışınıdır. Karakteristik ışınların dalgaboyları sabittir ve her element için karakteristiktir. Bu sayede kimyasal analiz gerçekleştirilir (Pansu et al. 2006).

ED-XRF analizi Panalytical Epsilon 5 (Hollanda) XRF spektrometresi ile yapılmıştır. Gd-anot X-ışını tüpü 25–100 kV voltaj aralığında ve 0.5–24 mA akım (maksimum güç 600 W) değerlerinde kullanılmıştır. Algılama yüksek çözünürlüklü PAN-32 Ge dedektörü (<165 eV Mn Ka) tarafından yapılmıştır.

4.2.15 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Mikroskop analizleri toprağın kökeninin belirlenmesi ve minerallerin karakterizasyonu gibi işlemlerde kullanılan önemli yöntemlerdir. Bu amaçla özellikle taramalı elektron mikroskobu çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Taramalı elektron mikroskobunda görüntü, bir elektron demeti tarafından yüzeyin taranması ile oluşturulur. Işık mikroskobunun aksine aydınlatma kaynağı olarak ışık yerine vakum içinde hızlandırılmış elektron demeti kullanılır. Görüntünün

kalitesi, netliği ve detay zenginliği rezolüsyona bağlıdır ki ışık mikroskobunun rezolüsyon gücü 0.5-1 mikron iken SEM’de bu oran 2-20 angströmdür (Terim Kapakin 2006).

Çalışmada numunelerin SEM analizi FEI Quanta FEG 450 ile EDS analizi ise EDAX SDD Apollo X cihazı ile yapılmıştır. Numuneler altın film ile kaplanmış ve SEM görüntüleri İkincil Elektron Dedektörü (SED) ile elde edilmiştir. Cihaz 15 – 25 kV arasındaki enerji değerlerinde çalıştırılmıştır.

4.2.16 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

Kızıl ötesi radyasyonun absorpsiyonu ile kimyasal bağların titreşiminin ölçülmesi prensibine dayanmaktadır. Kızıl ötesi radyasyonu, kimyasal bağların gerilme, büzülme ve bükülme gibi farklı titreşim hareketleri ile absorbe edilir. Kızıl ötesi bölgesinde kimyasal bağların titreşimlerindeki değişim ve absorpsiyon özellikleri spektral piklerin oluşmasını sağlar. Her fonksiyonel grup kendine özgü titreşim sıklığına sahiptir ve her kızıl ötesi ışık dizisi (spectrum) özgüdür (Kılıç ve Karahan 2010).

Analizlerde ATR sistem 2000 FT-IR spektrometresi (Perkin-Elmer SCIEX Instruments, Kanada) kullanılmıştır. Spektral aralık $500-4000\text{ cm}^{-1}$ ve çözünürlük 4 cm^{-1} ’dir.

4.2.17 Eşzamanlı Enstrumental CHN(OS) Analizi

Tam otomatik bir elementel analiz cihazında kuru yakma yöntemiyle eşzamanlı olarak C, N, H ve ayrıca uygun işletme şartlarında O ile S tayini gerçekeştirilebilmektedir. Bu çalışmada toprakta organik ve toplam karbon tayininde standart yöntem olarak ISO 10694:1995 kullanılmıştır. Analizler TruSpec CHN (LECO Cooperation; ABD) cihazı ile doğrudan yakma ve kızılötesi algılama sistemi kullanılarak gerçekeştirilmiştir.

4.2.18 İndüktif Olarak Eşleştirilmiş Plazma-Kütle Spektroskopisi (ICP-MS)

Analizlerde PerkinElmer Nexion 300 D (Perkin-Elmer SCIEX Instruments, Kanada) İndüktif Olarak Eşleştirilmiş Plazma-Kütle Spektrometresi kullanılmıştır. Ön işlem olarak toprak numunelerine parçalama işlemi uygulanmıştır. Parçalama işlemi mikrodalga fırın (Berghof

Microwave MWS-4, Almanya) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kullanılan programlar Çizelge 4.3 ve Çizelge 4.4 'de verilmiştir.

Ön işlem sırasında önce numuneden 0.5 g alınmış ve teflon parçalama kabına konmuş, üzerine 6 mL % 65'lik HNO₃ ve 2 ml % 40'lık HF eklenerek dikkatli bir şekilde karıştırılmıştır ve mikrodalga cihazında Çizelge 4.2'de verilen 3 aşamalı işlemle parçalanmıştır.

Çizelge 4.2. Parçalama programı (1. Adım).

Aşama	1	2	3
T (°C)	140	160	175
Güç	75	85	90
Zaman (dakika)	5	5	20

İlk parçalama işlemi tamamlandıktan sonra, parçalama kapları cihazdan çıkarılıp oda sıcaklığına kadar soğutulmuş, sonra 20 mL borik asit çözeltisi ile söndürme işlemi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra numunelere Çizelge 4.3'te verilen ikinci bir mikrodalga parçalama işlemi uygulanmıştır.

Çizelge 4.3. Parçalama programı (2. Adım).

Aşama	1	2
T (°C)	160	100
Güç	80	70
Zaman (dakika)	15	15

4.2.19 Toplam Organik Karbon – Toplam Azot (TOC-TN)

Numunelerin toplam organik karbon (TOC) ve toplam azot değerleri (TN) yüksek sıcaklıkta (680-720 °C) katalitik yakma yöntemine göre çalışan bir TOC-TN analizörü (Shimadzu TOC-L-TNM-L, Japonya) ile ölçülmüştür.

4.3 DENEYSEL DÜZENEGİN OLUŞTURULMASI

4.3.1 Toprağın dizel ile kirletilmesi aşamaları

Deneyler için seçilen kirletici türü dizel yakıttır. Yaygın bir petrol türevi kirletici olması, deneysel çalışma şartları gözönünde bulundurularak uçuculuğunun benzine göre daha az olması gibi nedenlerle seçilmiştir. Deneylerde yerel bir akaryakıt istasyonundan satın alınan Shell Vpower Dizel kullanılmıştır. Yakıtın genel özellikleri Çizelge 4.4 'de sunulmuştur.

Çizelge 4.4. Çalışmada kullanılan dizel yakıtının genel özellikleri.

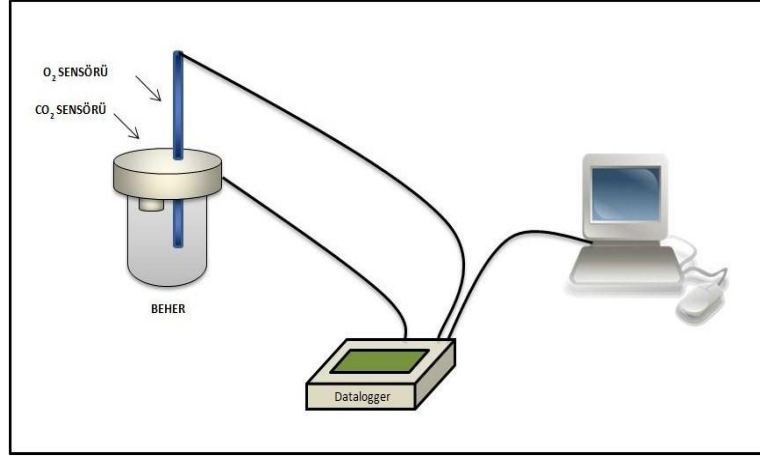
Tanım	Karbon numaraları başlıca C9 ila C25 aralığında olan parafinler,sikloparafinler, aromatik ve olefinik hidrokarbonlardan oluşan kompleks hidrokarbon karışımı
Görünüm	Renksiz ila sarımsı
İlk kaynama noktası ve kaynama aralığı	170 - 390 °C
Parlama noktası	> 55 °C
Yoğunluk	0,845 g/cm ³ (15 °C'de)
Kinematik vizkosite	2 - 4,5 mm ² /s (40 °C'de)

Toprak kirletme işlemleri başlangıç kirletici derişimi 10000 ppm olacak şekilde yapılmıştır. Kirletme işleminde kullanılacak olan dizel miktarının hesaplanmasında dizeli temsilen hekzadekan (C₁₆H₃₄) kullanılmıştır. Kirletme işleminde öncelikle kullanılacak toprak 2 mm elekten geçirilmiştir. 12.5 mL dizel 150 mL petrol eterinde çözülerek elde edilen çözelti ile 1000 g toprak yavaşça karıştırılmış ve kirleticinin homojen olarak dağılması sağlanmıştır. Elde edilen karışım bir tepsi üzerine yayılarak petrol eterinin buharlaşması için 12 saat çeker ocakta oda sıcaklığında bekletilmiştir (Gök 2012).

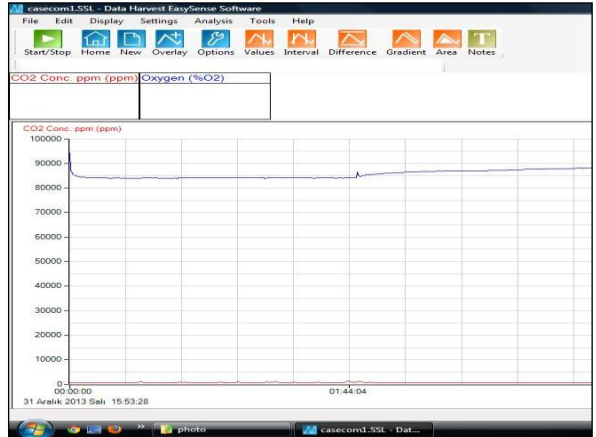
4.3.2 Deneysel düzeneğin oluşturulması

Çalışmada biyolojik dizel arıtımı respirometrik yöntemle izlenmiştir. Bu kapsamda planlanan deney düzeneği O₂ ve CO₂ sensörleriyle anlık okuma yapılabilen 1 L kapasiteli reaktörlerden ve ölçüm sonuçlarının anlık olarak kaydedildiği bir veri okuma setinden oluşmaktadır (Şekil

4.7, Şekil 4.8). Deney düzeneğinde sensör olarak Dataharvest SmartQ marka oksijen ve karbondioksit sensörleri, veri okuyucu olarak ise Easysense 3Link marka veri okuma cihazı kullanılmıştır. Veri okuyucu tarafından kaydedilen verilerin analizi, sisteme bağlı olan bilgisayardaki yazılım yardımıyla yapılmıştır.

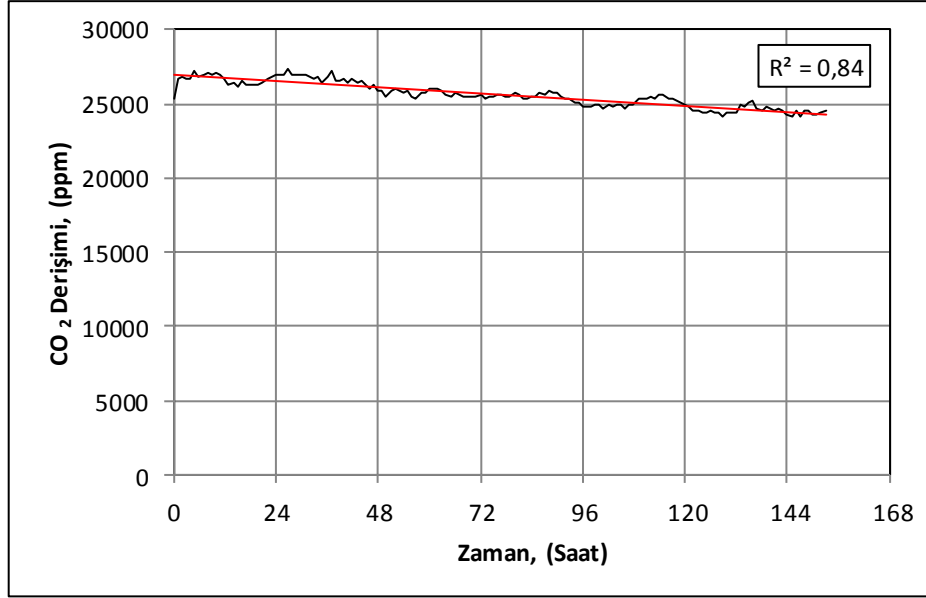


Şekil 4.7. Deney düzeneğinin şematik görünümü.



Şekil 4.8. Kurulan deneysel düzenek ve veri okuma programına ait görünümler.

Kurulan reaktörlerin sızdırmazlığı ve sensörlerin okuma kararlılığı deney sonuçlarının güvenilirliği açısından önemlidir. Bu nedenle reaktörlerin sızdırmazlık ve okuma kararlılığının belirlenmesine ilişkin bir ön deneme yapılmış ve elde edilen CO₂ okuma sonuçları Şekil 4.9'da sunulmuştur.



Şekil 4.9. Reaktörlerde gözlenen sızdırmazlık durumu ve okuma kararlılığı.

Şekil 4.9'dan da görüleceği üzere, çalışmalar sırasında uygun yalıtım malzemesi (Blu-tack türü malzemeler) kullanılarak karbondioksit sensörü ile reaktör arasındaki yeterli sızdırmazlık sağlanabilmektedir. Reaktörde gözlenen CO₂ derişimi azalması 6 gün sonrasında % 5 dolayında olup, değişim de lineerdir. Bu durum okuma sonuçlarında düzeltme yapılabilmesine olanak tanımaktadır.

4.3.3 Deney Programı

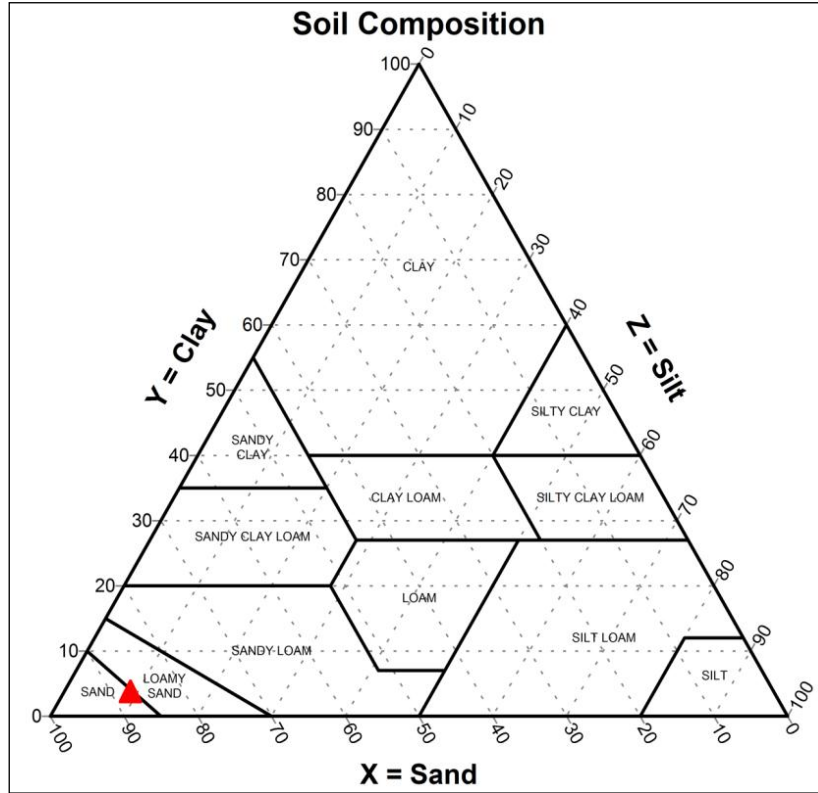
Optimum azot türünün belirlenmesi amacıyla her azot türü için 6 reaktörde 15 gün süren deneyler gerçekleştirilmiştir. Deney programı Çizelge 4.5'de verilmiştir. Deney setlerinin ilki azot iyileştirmesi yapılmadan, toprağın doğal davranışının tespit edilmesi ve topraktaki mikroorganizma popülasyonunun kirletici giderimi gerçekleştirebilme yeteneğinin tesbiti amacıyla planlanmıştır. Diğer deney setlerinde ise farklı azot formları kullanılarak biyolojik aktivitenin iyileştirilmesi hedeflenmiş, elde edilen verilerin ışığında optimum azot türünün belirlenmesi amaçlanmıştır. Her deney setinde reaktörlerden birincisi steril kontrol reaktör

olarak abiotik kayıpların belirlenmesi amacıyla kullanılmıştır. İkinci reaktöre herhangi bir nütrient ilavesi yapılmayarak toprakta doğal şartlarda gerçekleşecek giderim takip edilmiştir. Diğer reaktörlere ise azot formları için ((NH₄)₂SO₄ ve KNO₃) yapılacak deneylerde C/N=10:1 olacak şekilde azot ilavesi yapılmıştır. Bu oranlara karşılık gelen azot miktarlarının hesaplamalarında hegzadekan (C₁₆H₃₄) dizeli temsil eden bileşik olarak kullanılmıştır. Nem içeriği su tutma kapasitesinin %50'si olacak şekilde ayarlanmıştır. Deneyler 25 °C sabit sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. 15 gün süren deneylerde sürekli oksijen ve karbondioksit ölçümleri devam ederken, deney süresince 4., 8., 12., ve 15. günlerde reaktörlerden bir tanesi devreden çıkarılarak pH, NH₃, toplam heterotrofik bakteri sayımı, TPH ve C10 - C25 alkan analizleri için toprak numuneleri alınmıştır.

Çizelge 4.5. Çalışmada gerçekleştirilen deney programı.

Reaktör No	Reaktör 1	Reaktör 2	Reaktör 3	Reaktör 4	Reaktör 5	Reaktör 6
Deney Seti 1	Steril toprak (15 gün)	Temiz toprak (15 gün)	Kirli toprak (4 gün)	Kirli toprak (8 gün)	Kirli toprak (12 gün)	Kirli toprak (15 gün)
Deney Seti 2 (Amonyum iyileştirmesi)	Steril toprak (15 gün)	Temiz toprak (15 gün)	Kirli toprak (4 gün)	Kirli toprak (8 gün)	Kirli toprak (12 gün)	Kirli toprak (15 gün)
Deney Seti 3 (Nütrat iyileştirmesi)	Steril toprak (15 gün)	Temiz toprak (15 gün)	Kirli toprak (4 gün)	Kirli toprak (8 gün)	Kirli toprak (12 gün)	Kirli toprak (15 gün)

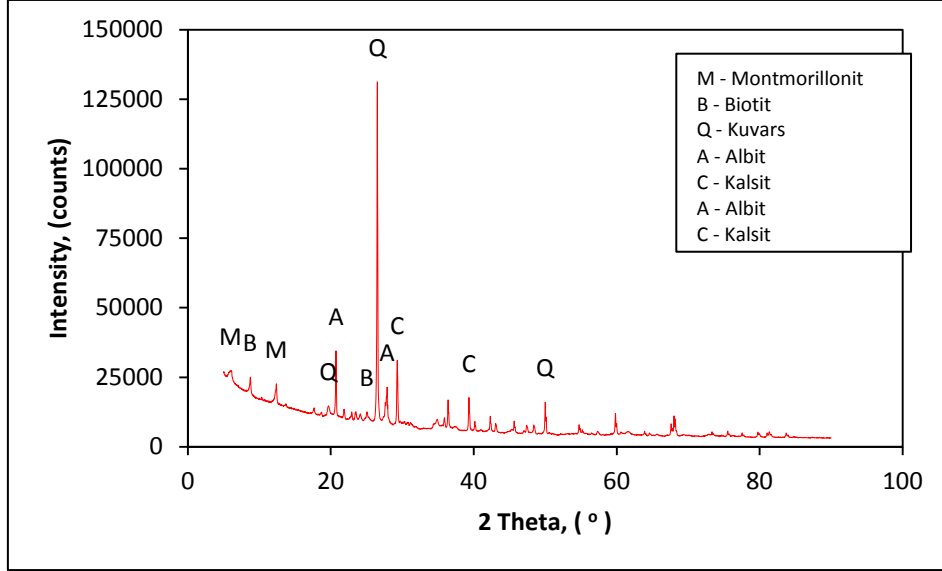
Zeminin Şekil 5.1 'deki granülometre eğrisi incelendiğinde $C_{60} = 0.90$ mm, $C_{30} = 0.18$ mm, C_{10} (efektif çap) = 0.022 mm, C_u (üniformluk katsayısı) = 40.91 ve C_c (eğrilik katsayısı) = 1.64 olarak bulunabilir. Bu durumda toprağın %50'sinden fazlasının kumdan oluştuğu bilindiğinden, $C_u > 6$ için zeminin iyi derecelenmiş olarak değerlendirilmesi mümkündür. Bununla birlikte numune üzerinde yapılan Atterberg Limitleri deneyleri sonucunda Plastik Limit (PL) = 32.3, Likit Limit (LL) = 39.0 ve Plastisite İndeksi (PI) = 6.7 bulunmuştur. Bu durumda ilgili zemin, Birleştirilmiş Zemin Sınıflama Sistemine göre iyi derecelenmiş siltli kum (SM) olarak değerlendirilebilir. Bununla birlikte, tarımsal zemin sınıflaması (USDA Sınıflaması) kullanıldığında örneğin kum-lemli kum olarak tanımlanması da mümkündür (Şekil 5.2).



Şekil 5.2. Numunenin USDA üçgenine göre toprak sınıfı.

Filyos ırmağı akarsu yatağından alınması nedeniyle toprak alüvyal özellik göstermekte ve yüksek oranda kum ve silt içermektedir. Bununla birlikte bünyesinde az miktarda da olsa kil bulunmaktadır. Ancak kil içeriği şişme kapasitesi yüksek çok tabakalı kil minerallerinden meydana gelmektedir. Bu kapsamda örneğin minerolojik yapısının belirlenebilmesi için XRD analizi yapılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 5.3'de sunulmuştur.

Şekil 5.3'den de görüleceği üzere örnek içerisinde kuvars (SiO_2) ve kalsit (CaCO_3) mineralleri baskın durumdadır. Bunun yanısıra örnek içerisinde albit ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) gibi feldispat mineralleri ile biyotit ($\text{K}(\text{Mg},\text{Fe})_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{F},\text{OH})_2$) gibi mika mineralleri bulunmaktadır.



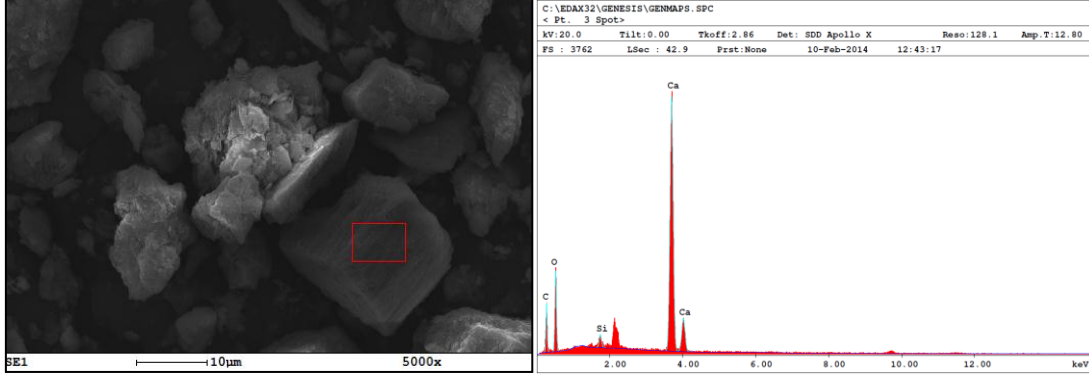
Şekil 5.3. Toprak numunesinin XRD görüntüsü ve olası mineral içeriği.

Ayrıca örnek içerisinde Simektit grubunda yer alan Montmorillonit ($(\text{Na},\text{Ca})_{0.33}(\text{Al},\text{Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) türü kil mineralleri gözlenmektedir. XRD spektroskopisinde elde edilen bulgular Şekil 5.4'de verilen SEM ve EDAX çekimleriyle de doğrulanmış olup, kalsit, feldispat ve kil gibi mineral yapılarına bu analizlerde de rastlanmıştır. Örnek içerisinde yukarıda ifade edilen minerallerin yanı sıra az miktarda karbonlu madde de bulunmaktadır. Karbonun inorganik kısmının kalsit türü alkali minerallerden geldiği düşünülmekte ve bu durum Şekil 5.4'de verilen EDAX spektrumundan açıkça izlenebilmektedir.

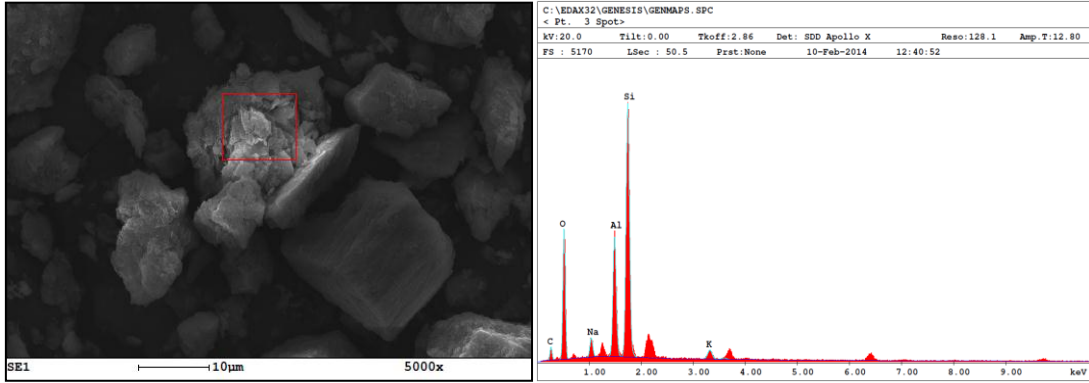
Toprak numunesi içerisindeki karbonun önemli oranının muhtemelen çürümüş bitkisel atıklardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu amaçla örnek toprak numunesi içerisindeki organik yapıların türünün tespiti için FTIR analizi yapılmıştır (Şekil 5.5). Şekil 5.5'ten de görüleceği üzere organik yapılar henüz mineralize olmamış, yapısal olarak bozunması nispeten daha güç aromatik ve organo-halojenli yapılardan oluşmaktadır.

Çalışmada kullanılan toprak örneğinin ICP-MS analizleriyle belirlenen metal derişimleri Çizelge 5.1'de verilmiştir. Şekil 5.4'teki EDAX analizlerinden de görüleceği gibi Ca, Mg, Na,

K ve Fe ana kayaç metalleri olarak toprak matriksinde bulunmaktadır. Buna karşın Çizelge 5.1’de verilen ve toprakta metal kirliliğinden söz edilmesine neden olabilecek diğer metallerin derişimleri ise oldukça düşüktür.

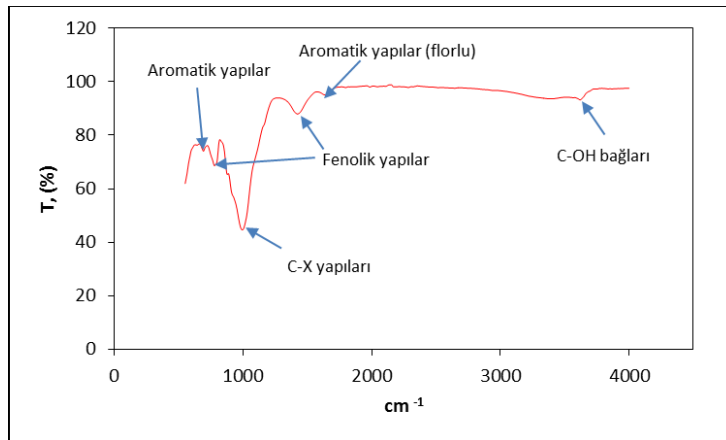


a) Kalsit türü mineraller



b) Kil türü mineraller

Şekil 5.4. Numune içerisindeki temel mineral türlerine ait SEM görüntüleri ve EDAX sonuçları.



Şekil 5.5. Toprak numunesinin FTIR spektrumu ve olası bağ yapıları.

Çizelge 5.1. Toprak numunesi içerisindeki ağır metal içeriği.

Metal	Derişim (ppb)	Metal	Derişim (ppb)
As	4.6	Pb	7.9
Co	17.0	Bi	0.3
Cu	28.8	Cr	79.3
Zn	63.1	Sn	2.6
Se	>0.003	Hg	0.2
Sr	188.9	Ni	37.4
Mo	2.3	Ti	0.2
Ag	0.3	V	88.5
Cd	0.4	Sb	0.5
Ba	180.3	Br	17.0
Na	20.35	Ca	57.30
K	14.55	Mn	0.83
Fe	38.56		

Toprak örneği üzerinde yapılan diğer kimyasal analizler ve sonuçları ise Çizelge 5.2’de sunulmuştur. Çizelge 5.2’de verilen sonuçlar incelendiğinde toprak örneğinin hafif alkali içeriğe sahip olduğu ve C/N oranının 100/19,45 dolaylarında olduğu anlaşılmaktadır. Toprak numunesinin TPH kirliliği ise son derece düşüktür. Tüm analiz sonuçları değerlendirildiğinde deneysel çalışmalarda kullanılacak toprak numunesinin hem organik ve hem de inorganik açıdan antropojenik bir kirlenmeye maruz kalmadığı söylenebilir.

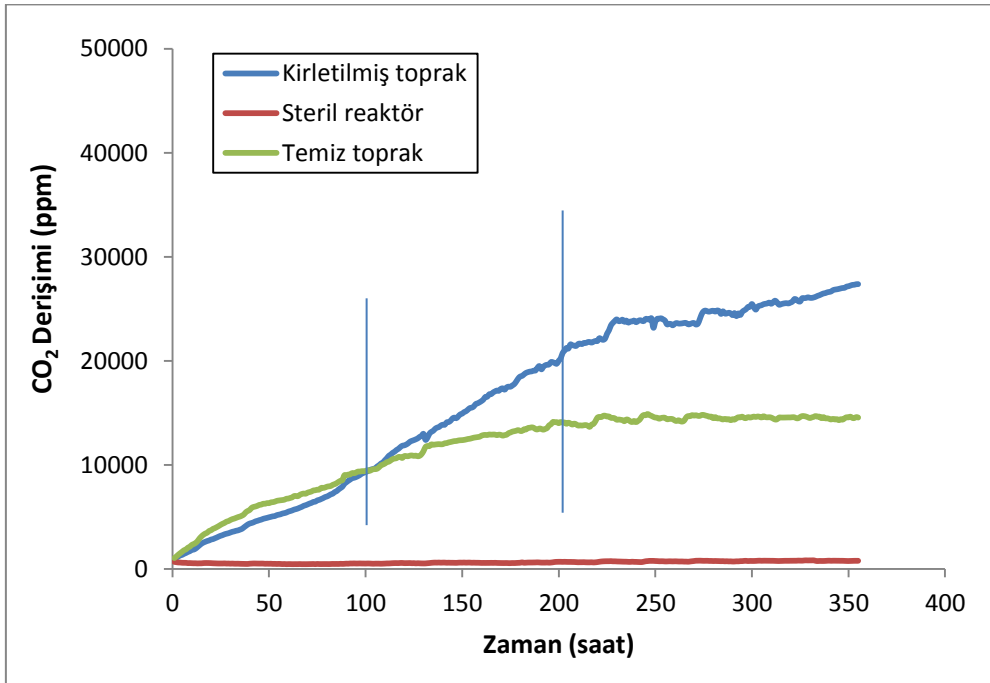
Çizelge 5.2. Toprak numunesinin bazı fiziko-kimyasal parametreleri.

Analiz	Sonuç
Su Tutma Kapasitesi, (%)	38.9
pH	7.9
İletkenlik ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	166.6
Toplam Karbon, (mg/g kuru toprak)	0.343
Toplam Azot, (mg/g kuru toprak)	0.033
Toplam Hidrojen, (mg/g kuru toprak)	0.072
Toplam Kükürt, (mg/g kuru toprak)	1.1
Organik Madde, (mg/g kuru toprak)	0.680
Bakteri Sayımı (cfu/g kuru toprak)	7.4×10^8
Toplam Petrol Hidrokarbonları (TPH), (mg/g kuru toprak)	0.280
Amonyum, (mg/g kuru toprak)	< 0.025

5.2 BİYOLOJİK ARITIMIN BELİRLENMESİNE YÖNELİK ÇALIŞMALAR

5.2.1 Herhangi Bir İyileştirici Müdahalede Bulunulmadığı Durumda Biyolojik Arıtım

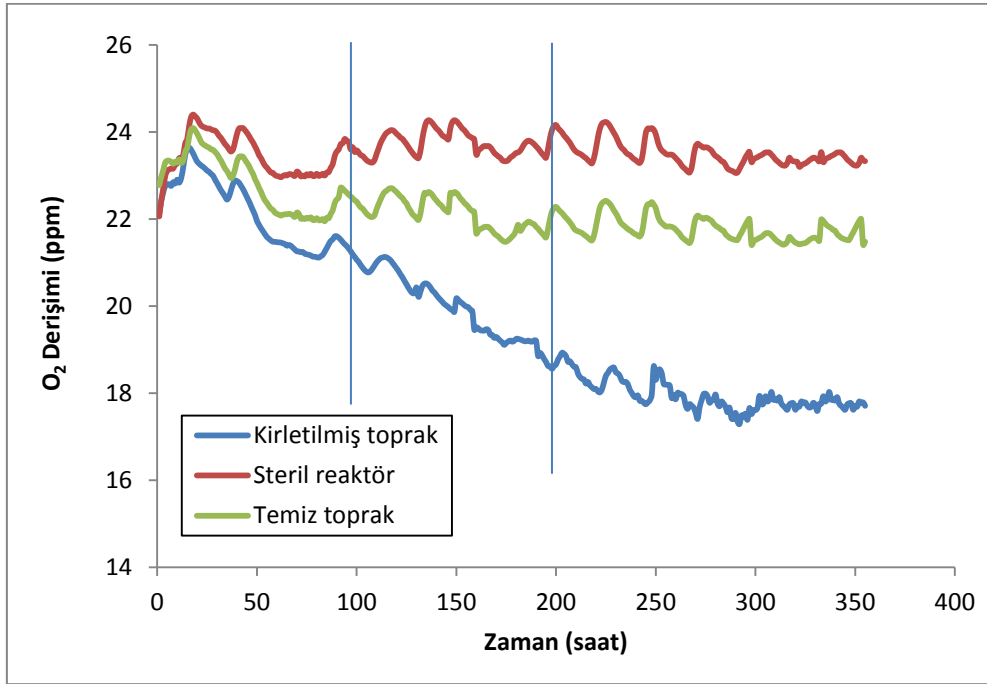
Toprak kirliliğinin arıtılmasına yönelik planlanan çalışmalarda çalışılan toprağın doğal flora ve faunasının biyolojik olarak aktiviteye sahip olup olmadığının ve reaktörde bu aktivitenin nasıl belirleneceğinin iyi planlanması gereklidir. Bu amaçla, reaktörde biyolojik aktivite kirlenmemiş, herhangi bir iyileştirici müdahalede bulunulmadan sadece dizel ile kirlenmiş ve steril edilmiş durumlar için 15 gün süreyle biyolojik arıtım gerçekleştirilmiş ve deneyler süresince reaktörlerdeki CO₂ ve O₂ değişimleri ölçülmüştür (Şekil 5.6 ve Şekil 5.7).



Şekil 5.6. Sadece kirlenme yapılan deney setinin reaktör içi CO₂ derişimleri.

Şekil 5.6 'dan da görüleceği gibi dizel ile kirlenilen toprağın bulunduğu reaktör atmosferindeki CO₂ seviyesi hiçbir iyileştirici müdahale olmamasına rağmen 250. saate kadar lineer olarak artmış 23000 ppm dolayına çıkmıştır. Bu süre sonrasında CO₂ üretim hızı bir miktar yavaşlamış olsa da artış devam etmiş ve 360. saat sonunda 27000 ppm'in üzerine çıkmıştır. Kirlenmemiş toprağın bulunduğu kontrol reaktöründe ise CO₂ derişimi 100. saate kadar kirlenmiş reaktörden bir miktar daha hızlı biyolojik aktivite göstermiştir. Bu süre sonunda aktivite hızı logaritmik şekilde azalmış ve 200. saatte 14500 ppm seviyelerinde dengeye ulaşmıştır. Benzer durum O₂ tüketim hızında da gözlemlenmiş, özellikle 100. saat sonrasında

kirlenmiş reaktör atmosferindeki O₂ hızla azalmış ve %23'lerden %17 dolaylarına gerilemiştir.

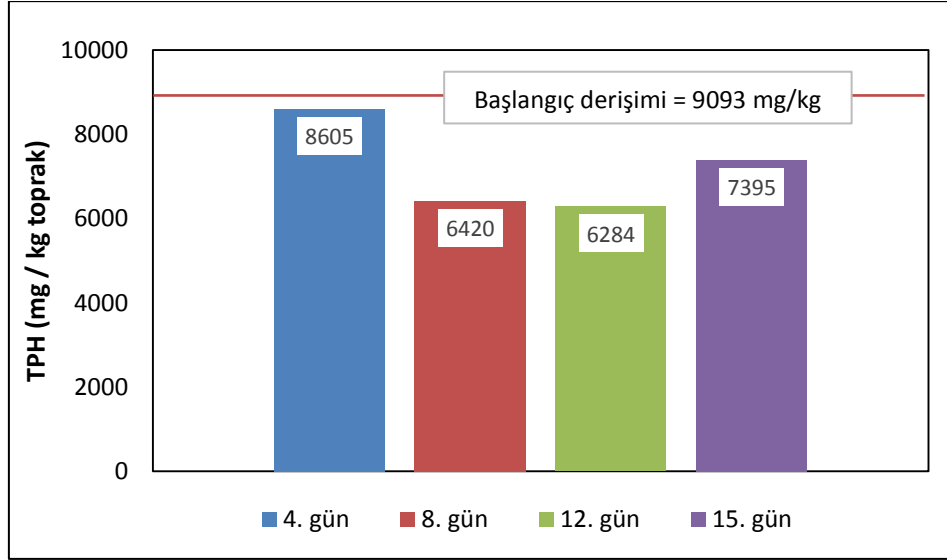


Şekil 5.7. Sadece kirlenme yapılan deney setinin reaktör içi O₂ derişimleri.

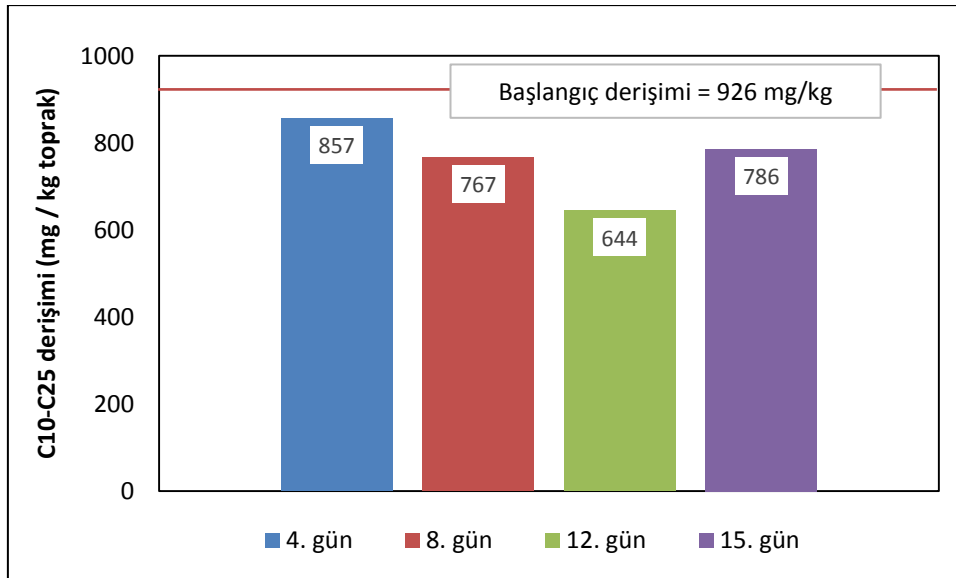
Bu durum kirlenmemiş toprakta bulunan organik maddenin kolay parçalanabilen kısımlarının arıtımın ilk zamanlarında hızla tüketilmesini ve sonrasında içsel solunum fazına geçildiğini işaret etmektedir. Kirlenmiş toprağın bulunduğu reaktördeki CO₂ derişiminin artmaya devam etmesi ise mikroorganizma popülasyonunun karbon kaynağı olarak kirleniciyi kullandığını göstermektedir. Biyolojik kaynaklı olmayan kirlenici kayıplarının tespit edilmesi amacıyla oluşturulmuş steril reaktördeki CO₂ ve O₂ seviyelerinde ise dikkat çekici bir derişime rastlanmamıştır.

DeneySEL çalışmalar sırasında kirlenmiş reaktördeki dizel kirliliğinin toplam petrol hidrokarbonu (TPH) ve C10-C25 alkan türleri cinsinden zamana bağlı derişimi de belirlenmiş ve elde edilen sonuçlar sırasıyla Şekil 5.8 ve Şekil 5.9'da sunulmuştur. Şekil 5.8'den de görüleceği üzere 8, 12 ve 15. günlerde açılan reaktörlerde bulunan numunelerin hepsinde TPH derişimi 9093 mg/kg'dan, 7400 mg/kg'ın altına inmiş ve % 18.7 ile %30.1 arasında derişen oranlarda bir artım sağlanmıştır. Toplam C10-C25 alkan türleri için de benzer bir azalma eğilimi sözkonusu olup artım veriminin %15.1 ile %30.5 arasında deriştiği gözlenmiştir. Ancak bu azalmalar zamana bağlı olarak düzenlilik göstermemektedir. Bu durumun nedeni,

zamana bağılı değişimin gözlenmesi için farklı reaktörlere bölünen toprağın organik madde, kirletici ve mikroorganizma içeriğinin yeterince homojen olmaması olabilir. Özellikle kirletme işleminde homojen dağılımı sağlamak her zaman mümkün olmamaktadır. Buna rağmen elde edilen sonuçlar reaktörlerde kirletici giderimi olduğunu işaret etmektedir.



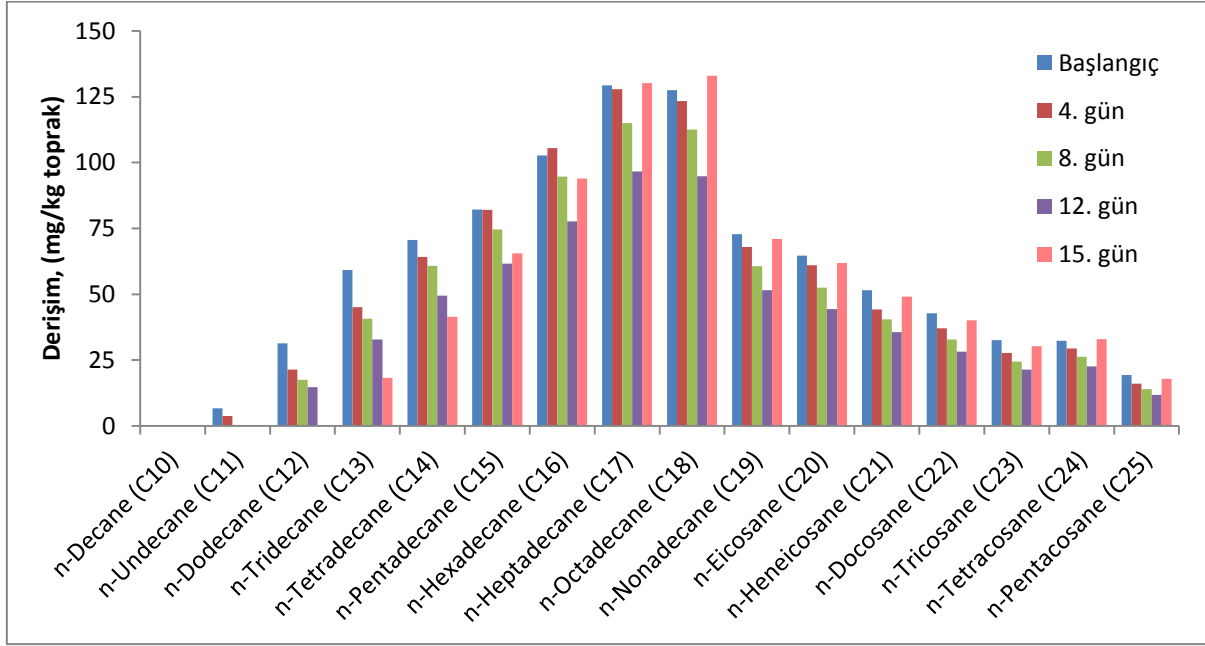
Şekil 5.8. Kirlenmiş topraktaki TPH'nın zamana bağılı değişimi.



Şekil 5.9. İyileştirici müdahale yapılmamış topraktaki toplam alkan miktarının (C10-C25 arası) zamana bağılı değişimi.

Temiz ve steril kontrol reaktörlerin TPH içeriğinde ise 15 günün ardından ciddi bir değişim meydana gelmediği gözlenmiştir. Özellikle steril reaktörde değişim olmaması biyolojik faktörlerin dışındaki giderim mekanizmalarının (buharlaşıma gibi) ihmal edilebilecek düzeyde

olduğunu göstermiştir. Deneylerde kullanılan kirlenmiş toprağın deney öncesinde havalandırılması ve deney süresince reaktörlerin karanlık ortamda tutulması, buharlaşma ve ışık ile giderim mekanizmalarının etkisini zaten ihmal edilebilir düzeye indirmiştir. C10-C25 alkan türlerinin zamana bağlı derişimleri Şekil 5.10'da verilmiştir. Şekil 5.10'dan da görüleceği üzere, alkanın karbon sayısı arttıkça giderim verimi de azalmıştır. Bu durum alkanların literatürde verilen biyobozunma potansiyelleriyle örtüşmektedir.

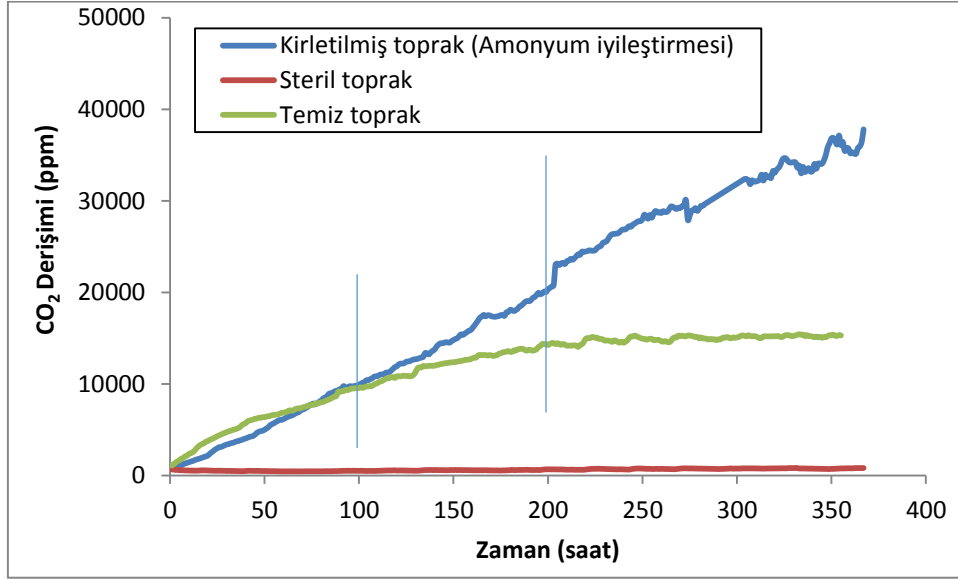


Şekil 5.10. İyileştirici müdahale yapılmamış topraktaki C10-C25 alkan türleri analiz sonuçları.

Özellikle 15. gün sonuçlarına bakıldığında, yüksek karbon sayısına sahip bileşenlerde (17 karbonludan büyük alkanlar) giderim veriminin sifıra yaklaştığı veya ortama yeni yüksek karbonlu alkan girişinin olduğu görülmektedir. 15. günde görülen farklılığın sebebi, ölçümü yapılmayan daha uzun zincirli bileşenlerin (25 karbonludan büyük alkanlar) parçalanarak 25 karbonludan daha düşük karbona sahip ara ürünlerin ortaya çıkması olabilir. Deneysel çalışmalar sırasında 10 ve 11 karbonlu bileşenlerin derişimleri çoğunlukla cihaz ölçüm hassasiyetinin altında kalmıştır. Bu durum söz konusu bileşenlerin ara mikroorganizmalar ile en kolay parçalanan alkan türleri olmasından kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte ilgili türlerin uçuculuklarının fazla olması da bir miktar madde kaybına neden olmuş olabilir.

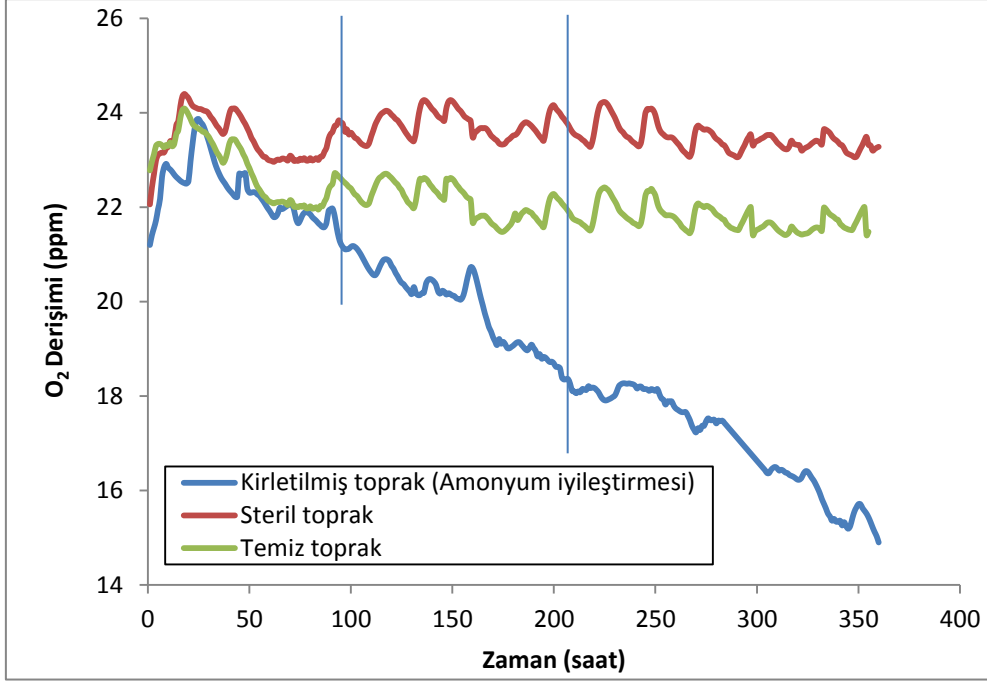
5.2.2 Amonyum İyileştirmesinin Biyolojik Arıtım Verimine Etkisi

Deneyel çalışmaların ikinci kısmında dizelle kirlenmiş toprakların biyolojik arıtımında azot bileşenlerinin etkisinin incelenmesine yönelik bir deney programı uygulanmıştır. Bu kapsamda öncelikle reaktörlere yerleştirilen 10000 ppm dizel ile kirlenmiş toprak numunelerine C:N oranı 10:1 olacak şekilde $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ilave edilmiştir.



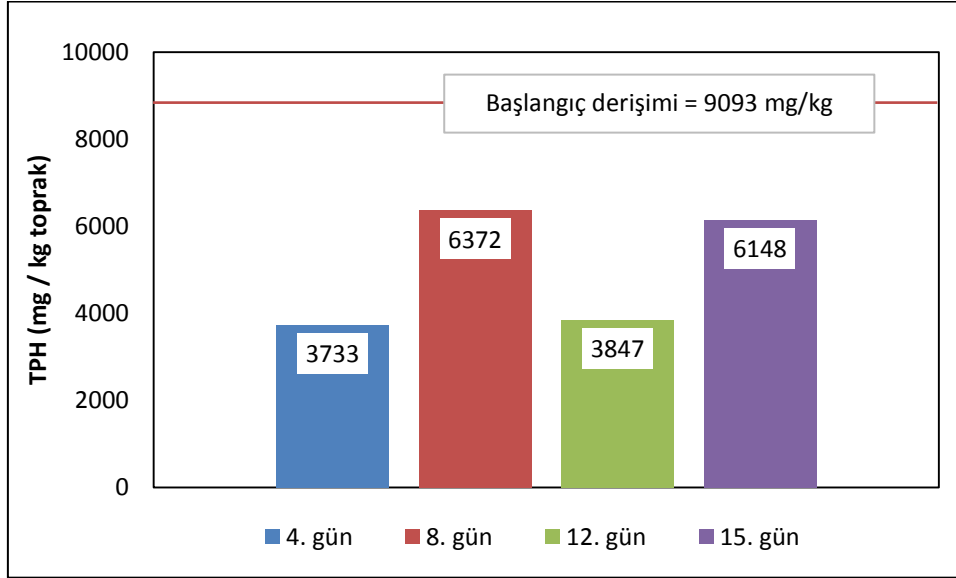
Şekil 5.11. Amonyum iyileştirmesi yapılan deney setinin reaktör içi CO₂ derişimleri.

Amonyum iyileştirmesi yapılan deney setinin reaktör atmosferi CO₂ ve O₂ seviyeleri Şekil 5.11 ve Şekil 5.12’de verilmiştir. Şekil 5.11’de görüldüğü üzere biyolojik aktivitenin bir sonucu olarak dizel ile kirlenilen reaktörde CO₂ derişimi temiz topraktan çok daha fazla artmış ve 360 saat sonrasında CO₂ derişimi 35000 ppm’in üzerine çıkmıştır. Bununla birlikte herhangi bir iyileştirici müdahale yapılmayan deneylerde elde edilen sonuçlara (Bkz. Şekil 5.6) benzer şekilde ilk 100 saatte temiz topraktan görülen biyolojik aktivite nispeten daha yüksek olmuştur. Buna karşın 250. saatte Şekil 5.6’da kirlenmiş toprak için gözlenen biyolojik aktivitedeki yavaşlama amonyum iyileştirmesi yapılan deneyde gözlemlenmemiştir. Benzer sonuçlar reaktör atmosferindeki O₂ seviyelerinde de karşımıza çıkmış ve hücrel solunumda kullanılan oksijen azot takviyesinin de etkisiyle % 15 seviyelerine kadar inmiştir.



Şekil 5.12. Amonyum iyileştirmesi yapılan deney setinin reaktör içi O₂ derişimleri.

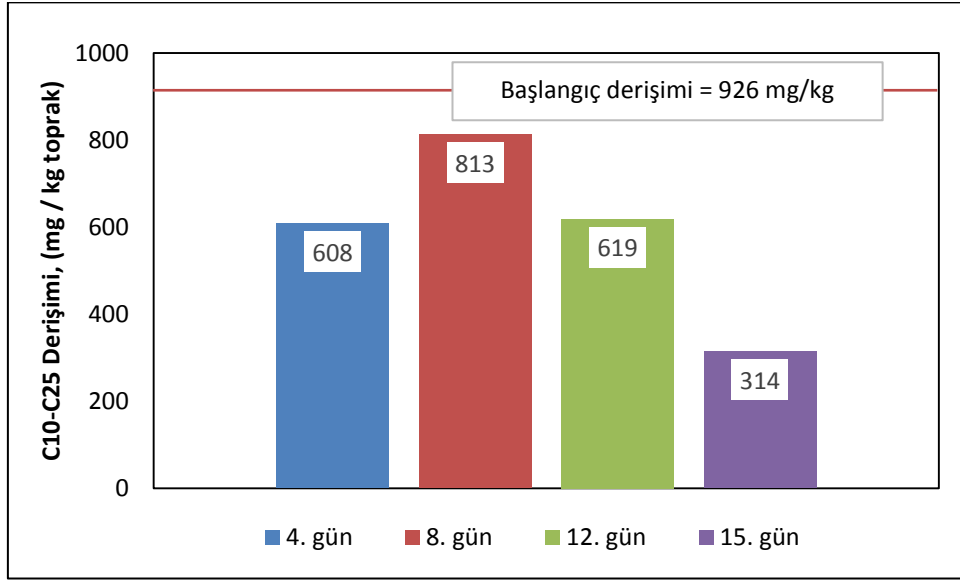
Amonyum iyileştirmesi setinin TPH analiz sonuçları Şekil 5.13’de verilmiştir.



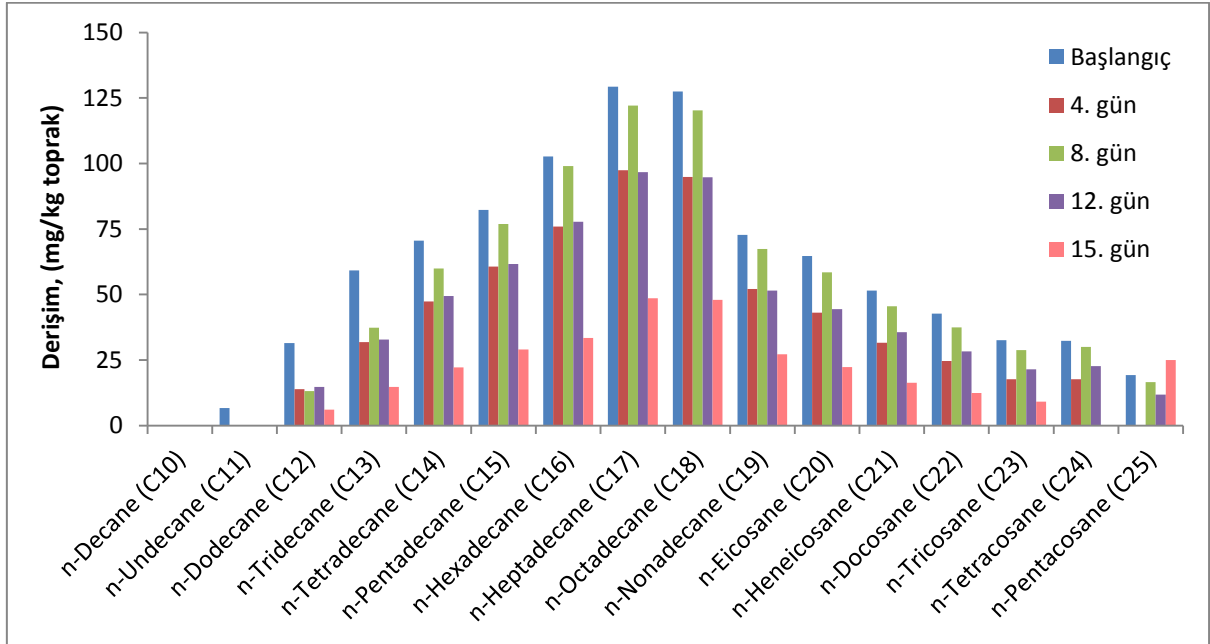
Şekil 5.13. Amonyum iyileştirmesi yapılan topraktaki TPH’nın zamana bağılı değışimi.

Şekil 5.13’ten de görüleceğı gibi, kirli toprak numunelerinin bulunduğu reaktörlerin ise hepsinde TPH derişimi 6500 ppm’in altında gözlenmiş, %30.0 ile % 58.9 arasında değışen oranlarda arıtım sağlanmıştır.

Şekil 5.14 ve Şekil 5.15’de deneylerde 10 ile 25 karbonlu alkanların, toplam ve her bir alkan türü için amonyum iyileştirmesi ile ilgili sonuçları sunulmuştur. Şekil 5.14’ten de görüleceği gibi toplam n-alkan derişimi 15 gün sonunda 926 ppm’den 314 ppm’e kadar düşmüş, arıtım verimi %66.1’e ulaşmıştır. Alkan türlerinin azalma oranları ise genel olarak karbon sayısından bağımsız olarak birbirine yakın gerçekleşmiştir.

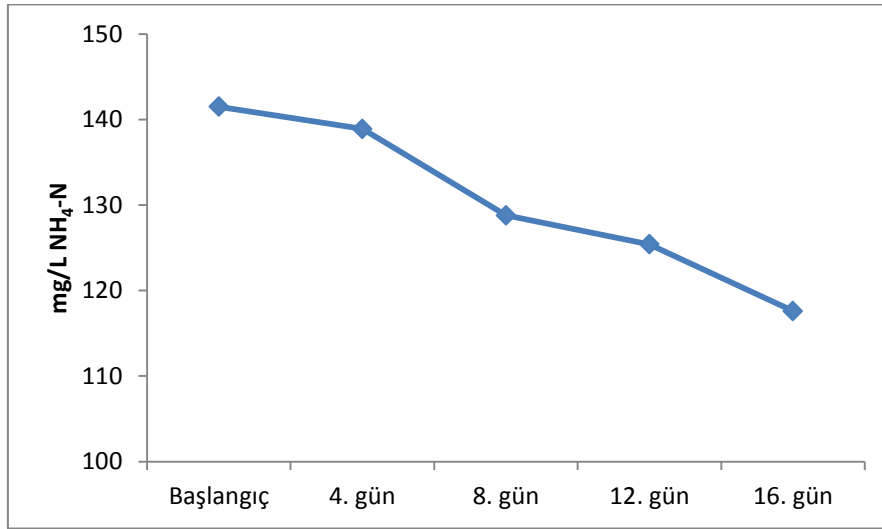


Şekil 5.14. Amonyum iyileştirmesi yapılan topraktaki toplam alkan miktarının (C10-C25 arası) zamana bağılı değişimi.



Şekil 5.15. Amonyum iyileştirmesi yapılan topraktaki C10-C25 alkan türlerinin zamana bağılı değişimi.

Deneyisel çalışmalar sırasında mikroorganizma popülasyonunun azot kullanımının tespit edilmesi amacıyla reaktörlerdeki toprak numunelerinin amonyum içeriği analiz edilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 5.16’da sunulmuştur. Analiz sonuçlarına göre reaktördeki amonyum içeriği 15. gün sonunda %16.9 azalmıştır (yaklaşık 23.9 mg/L $\text{NH}_4\text{-N}$). Amonyak buharlaşması ve nitrifikasyon – denitrifikasyon süreçleri göz önüne alındığında kaybolan azotun tamamının biyolojik faaliyette kullanıldığı söylenemez. Buna karşın reaktördeki toprak pH’ı hafif alkali nitelikli olduğundan amonyak buharlaşmasını sınırlandırıcı bir etkiye sahiptir. Brook (2001) tarafından yapılan bir çalışmada da benzer etkenlerden bahsedilmiş ve petrol kirliliği olan topraklardan temiz topraklara göre daha hızlı azot kaybedildiği belirtilmiştir.



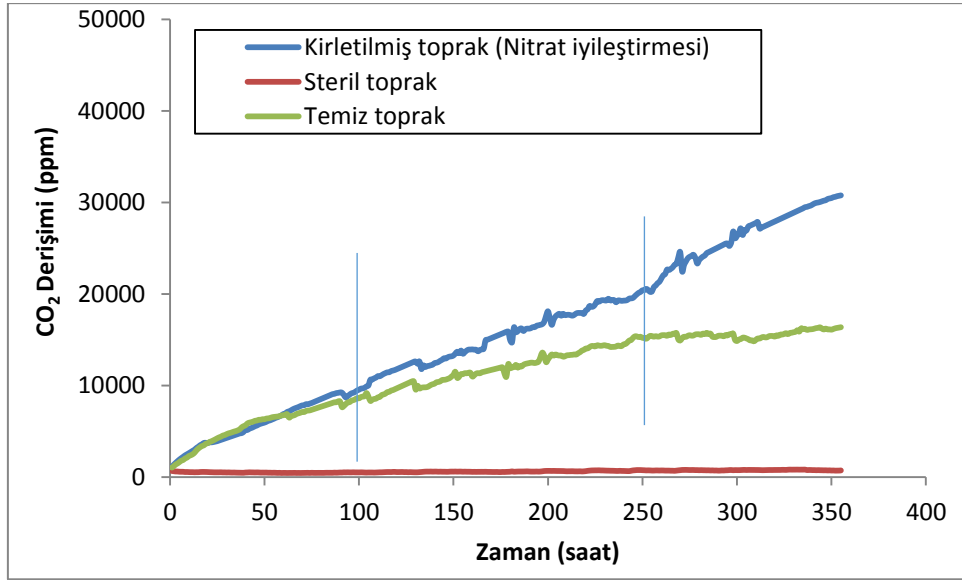
Şekil 5.16. Amonyum iyileştirmesi yapılan topraktaki amonyum miktarının zamana bağlı değişimi.

5.2.3 Nitrat İyileştirmesinin Biyolojik Arıtım Verimine Etkisi

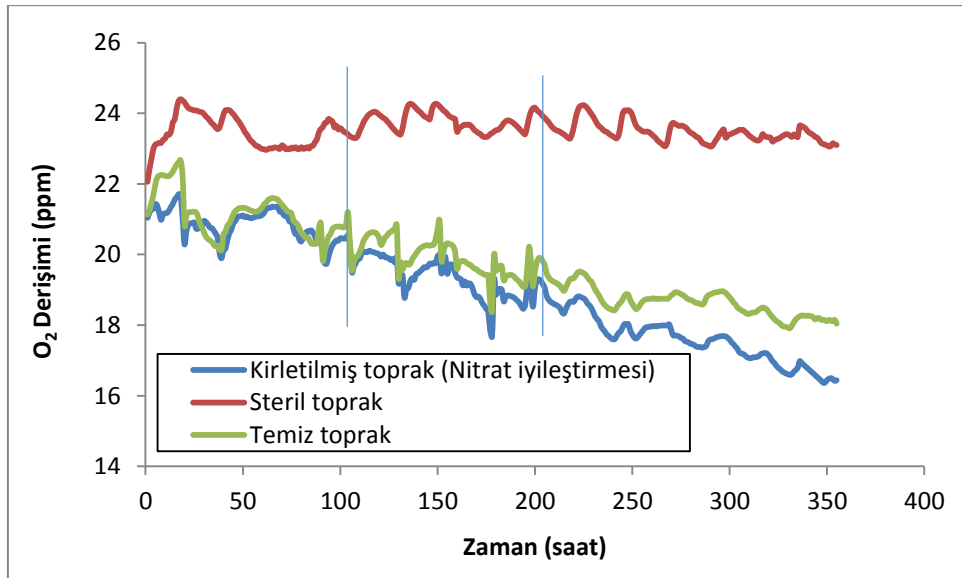
Çalışmanın üçüncü aşamasında nitrat iyileştirmesine yönelik deneyler planlanmış ve reaktörlere yerleştirilen 10000 ppm dizel ile kirlenmiş toprak numunelerine C:N oranı 10:1 olacak şekilde KNO_3 ilave edilmiş ve biyolojik arıtım işlemi gerçekleştirilmiştir. Deneyisel çalışmalar sonucunda nitrat iyileştirmesi yapılan reaktörlerdeki atmosferde gözlenen CO_2 ve O_2 seviyeleri Şekil 5.17 ve Şekil 5.18’de sunulmuştur.

Şekil 5.17’den de görüleceği üzere, nitrat iyileştirmesi yapılan reaktördeki CO_2 üretimi ilk 100 saat süresince kirlenmemiş toprak bulunan reaktördeki üretime benzer nitelikte olmuştur.

Ancak 100. saatten sonra nitrat iyileştirilmesi yapılan reaktörde biyolojik aktivite hızlanmış ve CO₂ üretimi kirlenmemiş toprak bulunan reaktörden farklılaşmıştır. 360 saat sonunda temiz toprağın bulunduğu reaktörde yaklaşık 16000 ppm CO₂ birikirken, nitrat ilavesi yapılmış toprağın bulunduğu reaktörde CO₂ seviyesi 30000 ppm'i geçmiştir.



Şekil 5.17. Nitrat iyileştirilmesi yapılan deney setinin reaktör içi CO₂ derişimleri.



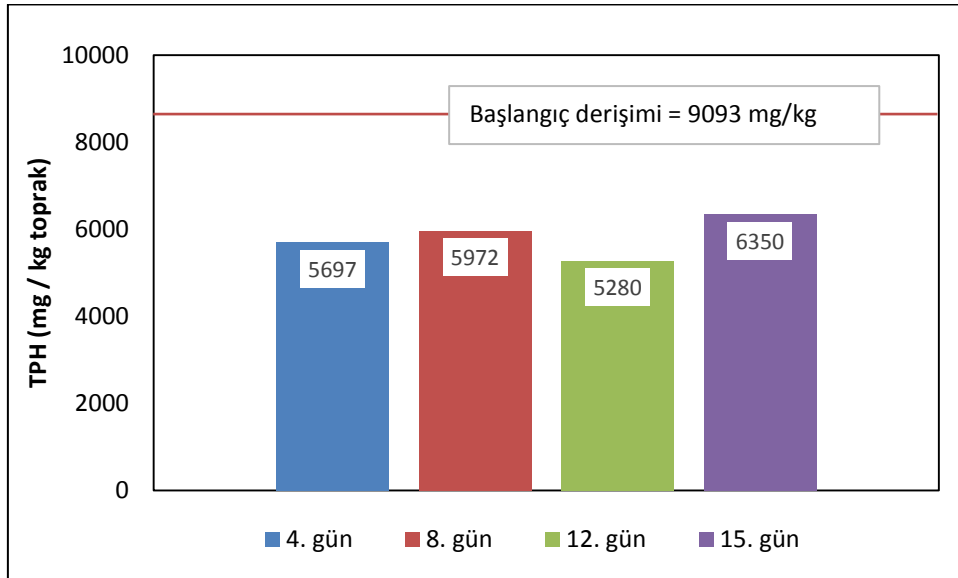
Şekil 5.18. Nitrat iyileştirilmesi yapılan deney setinin reaktör içi O₂ derişimleri.

Şekil 5.18'de verilen reaktör atmosferindeki O₂ tüketim oranları incelendiğinde, nitrat ilave edilmiş toprağın bulunduğu reaktördeki O₂'nin hızla azalarak % 16.5 seviyesine indiği

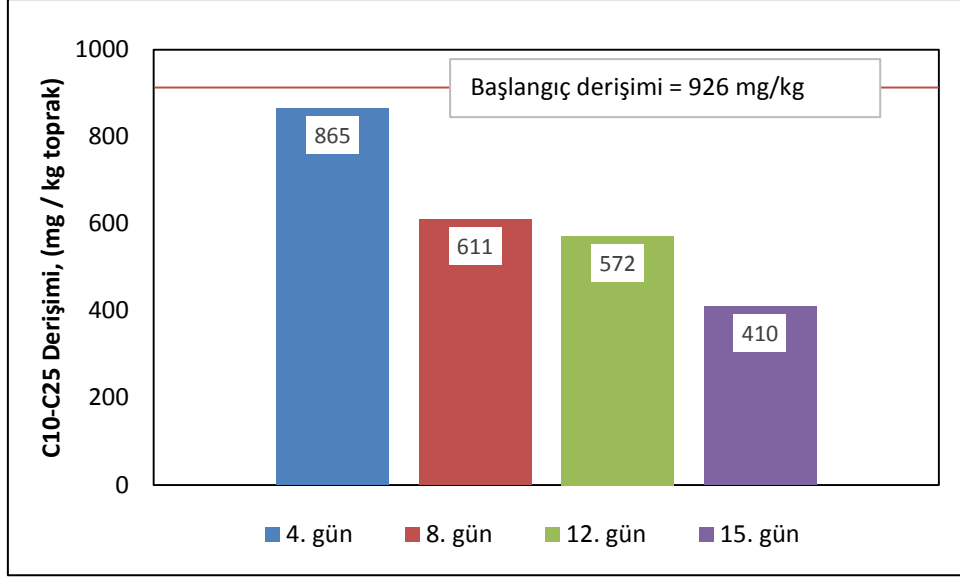
belirlenmiştir. Ancak biyolojik aktivite kaynaklı CO₂ üretim ve O₂ tüketim hızı verileri amonyum ilavesi ile elde edilen verilerden daha düşüktür. Bu durum nitrat iyileştirmesinde biyolojik aktivitenin daha yavaş ilerlediğini göstermektedir.

Nitrat iyileştirmesi deneylerinde gözlenen TPH analiz sonuçları Şekil 5.19’da verilmiştir. Şekil 5.19’a göre, reaktörlerin hepsinde kirletici derişimi 7000 ppm’in altında olduğu ve en hızlı arıtımın deneylerin ilk 4 gününde meydana geldiği ve daha sonra TPH arıtım hızının yavaşladığı söylenebilir. Reaktördeki zaman bağı TPH giderim verimi ise %30.2 ile %41.9 arasında değişmektedir. Arıtım verimi toplam alkan türleri (C1-C25 arası) için %34.0 ile %55.7 arasında gözlenmiştir.

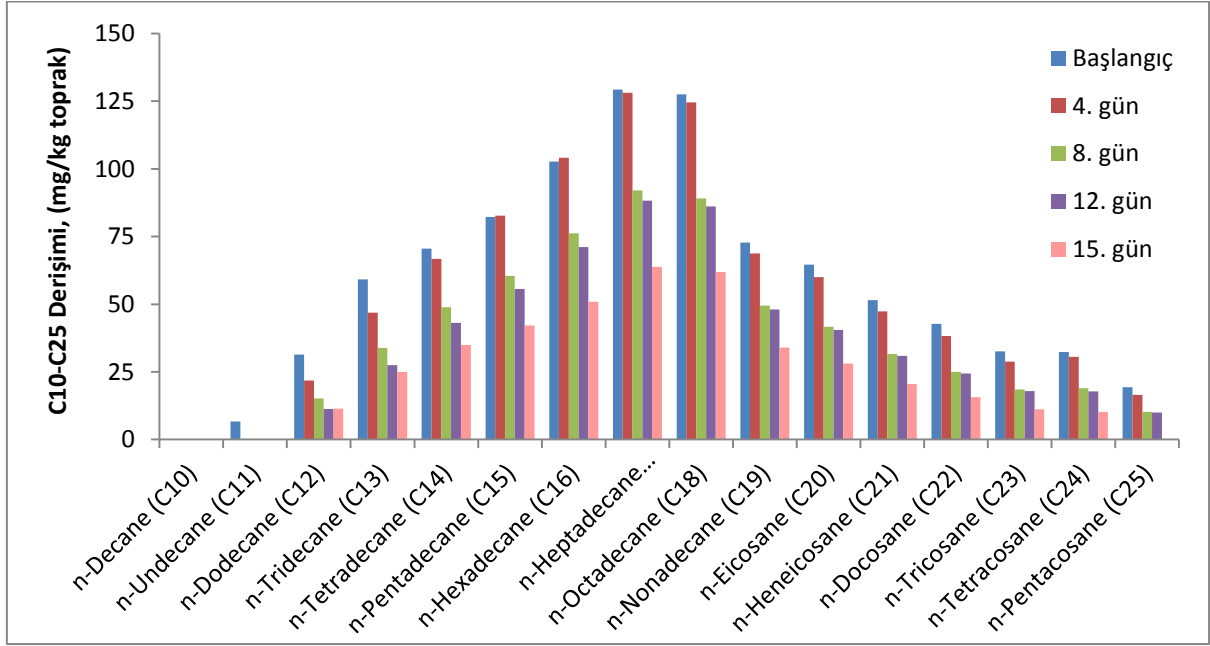
Çalışmada alkan türlerinin ayrı değerlendirilmesi durumunda yukarıdaki bulgularla paralellik gösterdiği anlaşılmıştır (Şekil 5.21). İlk 4 günde arıtım işlemi 14 karbonlu alkanlardan daha düşük olanlarında hissedilmiş, özellikle 8. günden itibaren arıtım verimi önemli ölçüde artmış ve hemen hemen tüm alkan derişimlerinde önemli azalmalar meydana gelmiştir.



Şekil 5.19. Nitrat iyileştirmesi yapılan topraktaki TPH'nın zamana bağı değişimi.



Şekil 5.20. Nitrat iyileştirmesi yapılan topraktaki toplam alkan miktarının (C10-C25 arası) zamana bağlı değişimi.

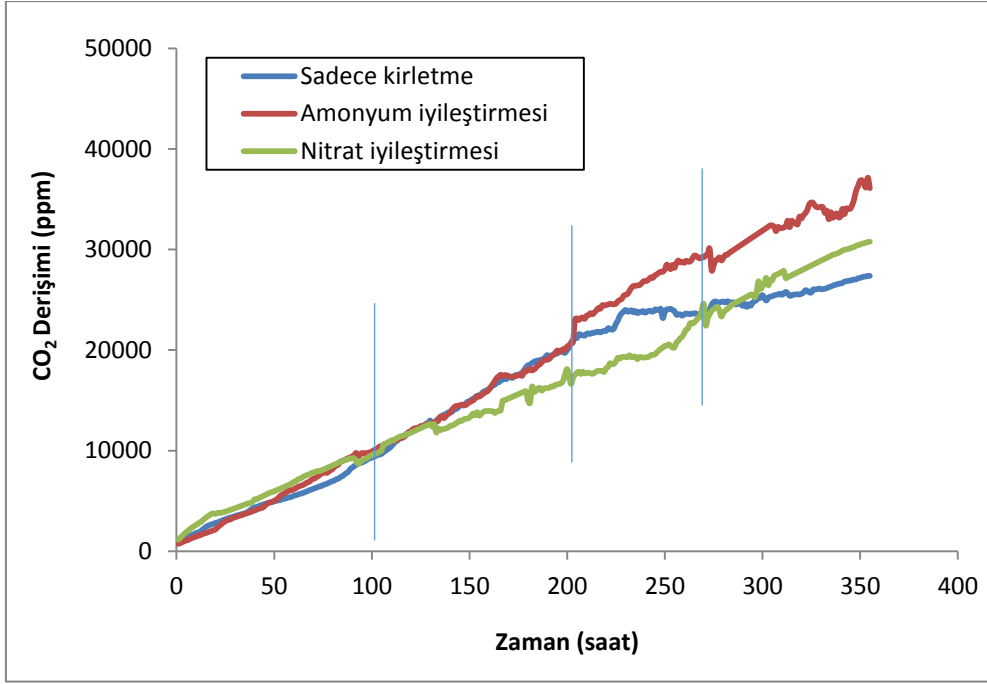


Şekil 5.21. Nitrat iyileştirmesi yapılan topraktaki C10-C25 alkan türlerinin zamana bağlı değişimi.

5.3 AZOT TÜRLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI

Bu bölümde amonyum ve nitrat iyileştirmesi yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar karşılaştırılmış ve her iki uygulama için arıtım sırasında gözlenen farklılıklar tespit edilmiştir. Çalışmada tüm reaktör atmosferinde izlenen CO₂ ölçüm sonuçları Şekil 5.22’de verilmiştir. Şekil 5.22’den de görüleceği gibi, ilk 100 saatte kirlenmemiş reaktördeki CO₂ üretim hızı bir

miktar fazla olsa da diğer reaktörlerdeki hızlarla benzer özellik göstermektedir. 130. saat sonrasında başlayan ayrışmalar toprakta doğal olarak var olan organik içeriğin kolay parçalanabilen kısmının tükenmesi ve mikroorganizma popülasyonunun kirleticiye adaptasyonunun tamamlanması ile açıklanabilir.

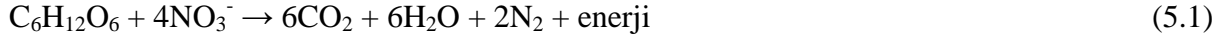


Şekil 5.22. Reaktör içi CO₂ ölçüm sonuçlarının karşılaştırılması.

Deneylerin 200. saatinden itibaren, herhangi bir iyileştirme yapılmamış reaktördeki CO₂ artış hızının diğer reaktörlere göre yavaşladığı tespit edilmiştir. Deney süresi sonunda en az CO₂ birikimi yine azot ilave edilmeyen reaktörde (27300 ppm) olmuştur. Bu sonuçlar hem amonyum ve hem de nitrat türevli azot iyileştirmesinin biyolojik giderimi beklendiği gibi hızlandırdığını göstermektedir.

Amonyum ve nitrat iyileştirme deney setlerinin deney süresi sonundaki CO₂ ölçüm sonuçları sırasıyla 36096 ve 30772 ppm'dir. Her iki deney setinin verileri karşılaştırıldığında 140 – 150 saatin ardından, amonyum iyileştirme yapılan reaktörlerde CO₂ artışının hızlandığı ve deney süresi sonuna kadar nitrat iyileştirmesinin önünde seyrettiği anlaşılmaktadır. Bu durumda sadece CO₂ üretim verileri değerlendirildiğinde amonyum iyileştirmesinin kirletici giderimi üzerindeki etkisinin nitrata göre daha pozitif olduğu söylenebilir.

Çalışmada hidrokarbon gideren baskın mikroorganizma popülasyonu olarak doğada yaygın olarak bulunan ve hidrokarbon parçalama kapasitesine sahip aerobik heterotrof mikroorganizma türlerinin olması hedeflenmiştir. Buna karşın anoksik koşullarda nitratı elektron alıcı olarak kullanarak hidrokarbon gideren türler de mevcuttur. Bu sürece örnek olarak *Pseudomonas denitrificans* türünün gerçekleştirdiği heterotrofik denitrifikasyon (Denklemler 5.1) örnek olarak verilebilir (Pepper and Gerba 2004):



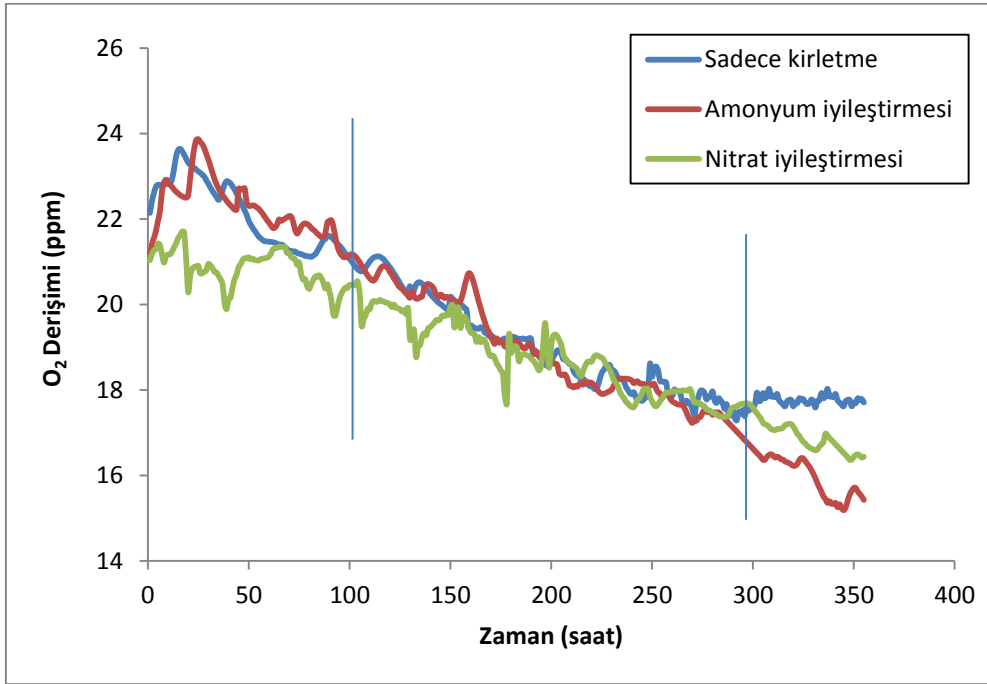
Benzer aktiviteler CO₂ içeriğini artırarak O₂ değerleriyle uyumsuzluk oluşturabilir. Aerobik oksidasyon sonucu oluşan CO₂ değerlerinde ilave artışa neden olabilecek anoksik koşullar reaktörlerde oluşmamıştır. Oksijen seviyeleri, en hızlı dizel gideriminin sağlandığı atmosfer koşulları (% 21) ile % 15 (Widrig and Manning 1995) arasında seyretmiştir. Bu nedenle söz konusu etkiler ihmal edilebilir düzeydedir.

CO₂ ve O₂ seviyeleri konusunda dikkate alınması gereken bir diğer aktivite nitrifikasyondur. Oksijen kullanarak amonyum ve nitriti yükseltgeyen kemoototrof nitrosomonas ve nitrobakter türleri, aynı zamanda CO₂'i de kullanarak azalmasına neden olabilir (Filler et al. 2008). Bu durumun özellikle amonyum iyileştirmesi yapılan reaktörlerde etkisini göstermiş olması muhtemeldir.

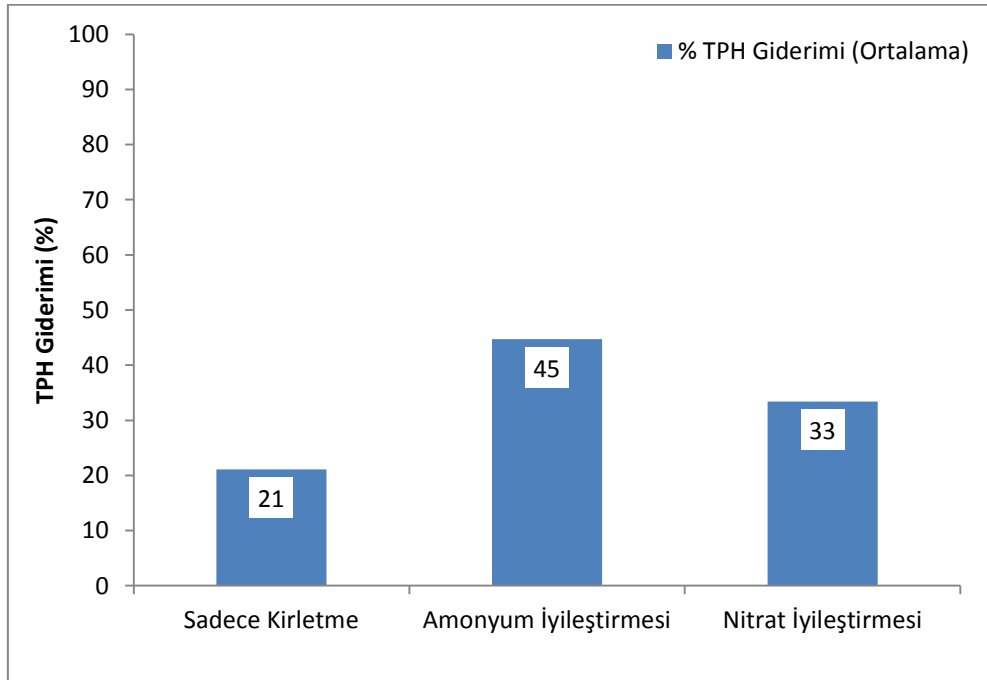
Deneysel çalışmalardaki reaktör atmosferi O₂ ölçüm sonuçları Şekil 5.23'de verilmiştir. Şekil 5.23'ten de görüleceği üzere, 360 saat sonunda iyileştirme yapılmamış, nitrat ve amonyum iyileştirmesi yapılmış reaktörlerin O₂ içerikleri sırasıyla %17.7, %16.4 ve %15.4 olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlar CO₂ sonuçlarıyla birebir örtüşmese de 300 saat sonrasında farklılaşmalar başlamış ve en çok O₂ tüketimi amonyum ilavesi yapılan toprak numunesinde gerçekleşmiştir. Bu durum CO₂ verilerinden elde edilen bulguları doğrulamaktadır.

Deney setlerinin TPH giderim miktarlarının karşılaştırılması amacıyla her deney setindeki 4, 8, 12 ve 15. günlerde bozulan reaktörlerden elde edilen TPH analiz sonuçlarından yüzde giderim oranları hesaplanarak ortalamaları alınmıştır ve Şekil 5.24'te sunulmuştur. Buna göre iyileştirme yapılmamış, amonyum ve nitrat iyileştirmesi yapılmış deney setlerinin ortalama TPH giderim oranları sırasıyla %21.1, %44.7 ve %33.4 olarak hesaplanmıştır. En yüksek giderimin amonyum iyileştirmesi setinde gerçekleşmesi, CO₂ ve O₂ verileriyle örtüşmekte ve

amonyumun biyolojik aktivite üzerindeki iyileştirici etkisinin nitrattan daha fazla olduğunu doğrulamaktadır.

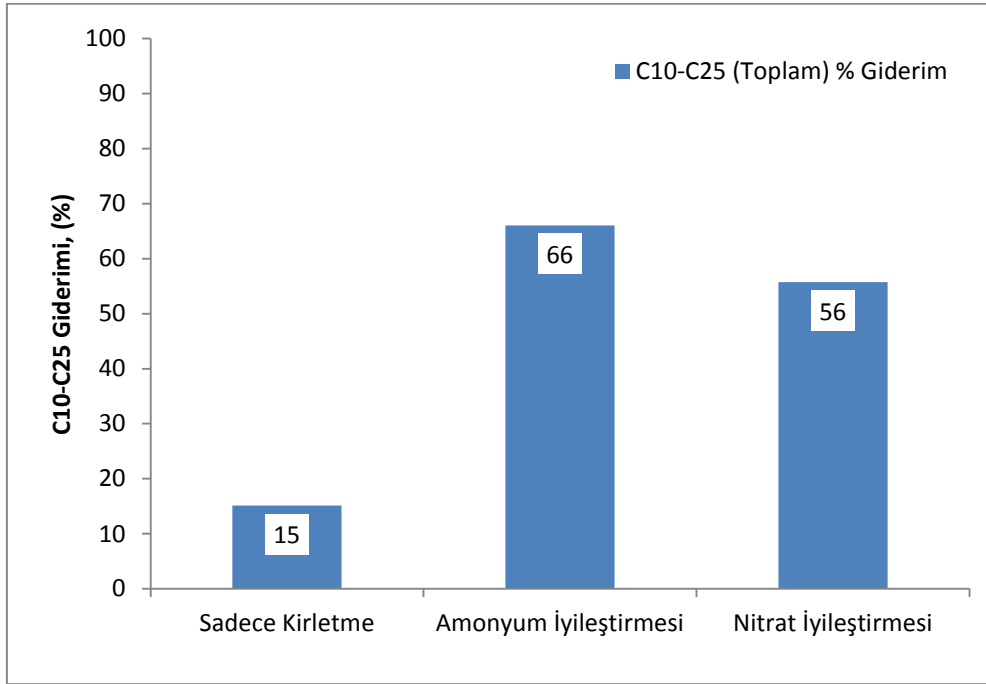


Şekil 5.23. Reaktör içi O₂ ölçüm sonuçlarının karşılaştırılması.



Şekil 5.24. Deney setlerinin ortalama TPH giderim yüzdelerinin karşılaştırılması.

Arıtım çalışmaları sonunda alkan türleri için 15. gün sonunda meydana gelen toplam giderim verimlerini gösterir sonuçlar Şekil 5.25’de verilmiştir.



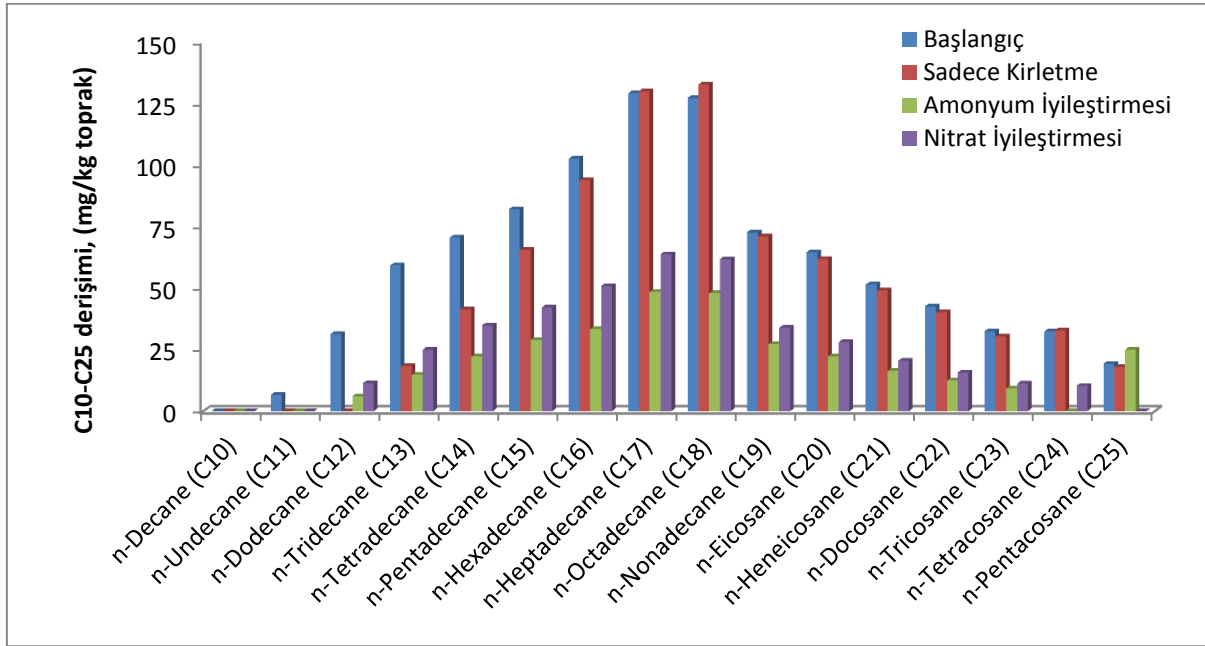
Şekil 5.25. Deney setlerinin C10-C25 alkan türlerinin 15 gün sonundaki ortalama giderim yüzdelerinin karşılaştırılması.

Şekil 5.25’te verildiği üzere; iyileştirme yapılmamış, amonyum ve nitrat iyileştirmesi yapılmış deney setlerinin giderim oranları sırasıyla %15.1, %66.0 ve %55.8 olarak hesaplanmıştır. Buna göre elde edilen toplam alkan giderimi sonuçları azot iyileştirmesinin olumlu etkisini TPH sonuçlarına göre daha belirgin olarak ortaya koyduğu söylenebilir.

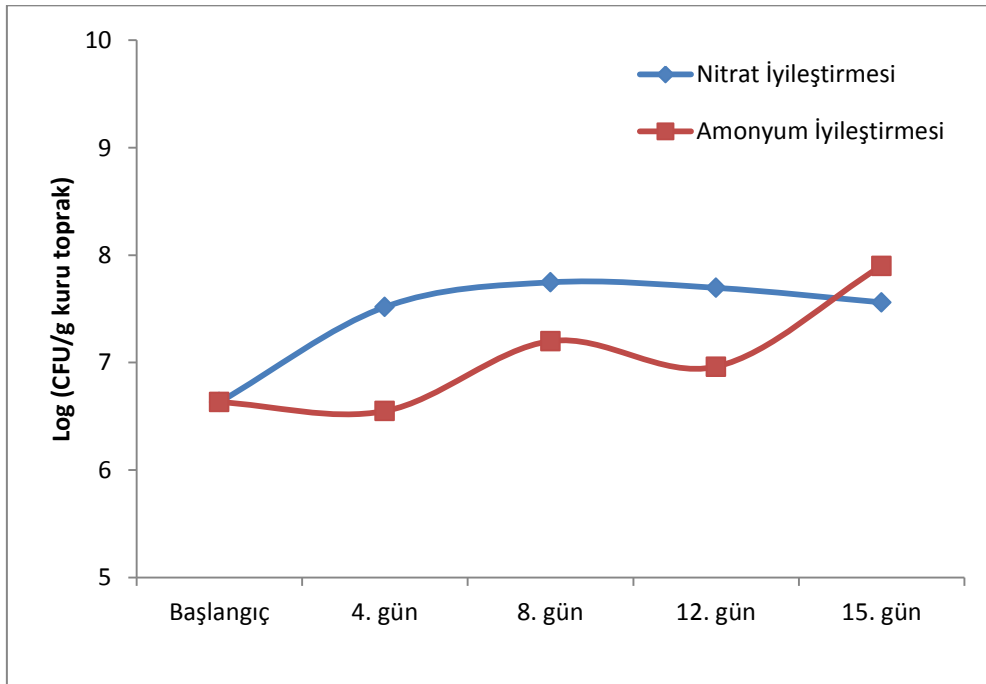
Alkan türlerinin 15. gün sonundaki azalma miktarlarının ayrı olarak değerlendirildiği sonuçlar Şekil 5.26’da verilmiştir. Şekil 5.26’e göre, amonyum ve nitrat iyileştirmesi sonuçlarında 12 bileşen için amonyum ilavesinin daha fazla arıtıma neden olduğu, yüksek karbonlu alkanlarda aradaki farkın azaldığı hatta daha yüksek verimler elde edilebileceği anlaşılmıştır.

Şekil 5.27’de amonyum ve nitrat iyileştirmesi setlerinin deney başlangıcında ve bozulan reaktörlerden çıkan numunelere yapılan heterotrofik bakteri sayım sonuçları verilmiştir. Her iki deney setinde de başlangıç değerlerine göre artışlar olsa da populasyon miktarlarında ciddi bir sıçrama göze çarpmamıştır. Benzer sonuçlar Mariano et al. (2007) ve Bento et al. (2003)

tarafından yapılan çalışmalarda da gözlenmiş ve toplam mikroorganizma miktarının biyolojik artım potansiyelini belirlemede zayıf bir parametre olabileceği ifade edilmiştir.

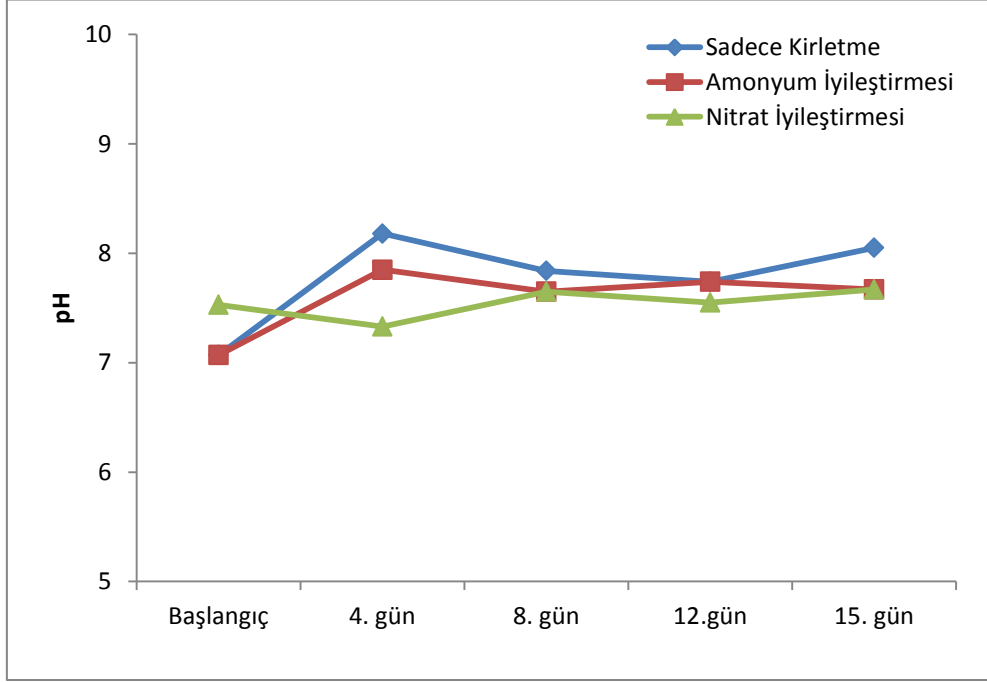


Şekil 5.26. Deney setlerinin C10-C25 alkan türlerinin 15 gün sonundaki derişimlerinin karşılaştırılması.



Şekil 5.27. Amonyum ve nitrat deney setlerinin heterotrofik bakteri sayım sonuçları.

Şekil 5.28’de tüm deney setlerinde yapılan pH ölçümlerine ait sonuçlar verilmiştir. Sonuçlar değerlendirildiğinde, iyileştirme yapılmamış ve amonyum iyileştirmesi yapılmış deneylerde başlangıç aşamasında hafif alkali koşulların meydana geldiği ve daha sonra nötral pH değerlerinde dengelendiği anlaşılmıştır. Nitrat ilavesinde ise kayda değer bir pH değişimi yaşanmamıştır. Bu sonuçlar ışığında ortamdaki pH değerlerinin biyolojik aktiviteyi yavaşlatacak veya durduracak değişimlere sahip olmadığı söylenebilir.



Şekil 5.28. Deney setlerinin pH ölçüm sonuçları.

BÖLÜM 6

SONUÇLAR

6.1 SONUÇLAR

Bu çalışmada biyolojik toprak arıtımının iyileştirilmesi amacıyla kullanılan farklı azot bileşiklerinin arıtma performansı üzerindeki etkileri incelenerek, arıtma performansını en çok artıran azot formunun belirlenmesi amaçlanmıştır. Öncelikle toprakta bulunan doğal mikroorganizma popülasyonunun dizel giderim süreci incelenmiş, daha sonra amonyum ve nitrat bileşikleri kullanılarak arıtma performansının artırılması hedeflenmiştir. Son olarak elde edilen veriler ışığında biyolojik dizel gideriminin iyileştirilmesinde en olumlu etkiye sahip olan azot formu belirlenmiştir.

Çalışma için alınan toprak numunesinde bulunan doğal mikroorganizma popülasyonunun hidrokarbon giderme potansiyeline sahip olduğu belirlenmiştir. Bu potansiyel, çalışmada gerçekleştirilen azot iyileştirmeleriyle artırılmıştır. Çalışma sonucunda elde edilen CO₂ ve O₂ ölçümleri ile TPH ve n-alkan analiz sonuçlarının tamamı, amonyum iyileştirmesi yapılan toprak numunesinde en verimli kirletici giderimi olduğunu göstermektedir. Ortalama TPH giderim değerlerine göre nitrat iyileştirmesi % 33 kirletici giderimi sağlarken, amonyum iyileştirmesi % 44 kirletici giderimiyle sonuçlanmıştır. Toplam n-alkan giderim değerlerine göre nitrat iyileştirmesi % 56 kirletici giderimi sağlarken, amonyum iyileştirmesi ile % 66 kirletici giderimine ulaşılmıştır. Buna karşın mikroorganizma sayım sonuçlarında her iki azot formu için dikkat çekici bir değişim gözlenmemiştir. Deney setlerinin pH değerleri de biyolojik hidrokarbon giderim süreci için normal seviyelerde seyretmiştir.

Çalışmada uygulanan deney süresi, hidrokarbon giderim sürecinin tamamının yorumlanması için kısa olarak değerlendirilebilir. Bu nedenle çalışmanın daha uzun deney süreleriyle tekrarlanarak biyolojik arıtım sürecinin daha ileri safhaları için de sonuçların doğrulanması önerilebilir.

KAYNAKLAR

- Agnew K, Cundy A B, Hopkinson L, Croudace I W, Warwick P E and Purdie P** (2011) Electrokinetic remediation of plutonium-contaminated nuclear site wastes: Results from a pilot-scale on-site trial, *J Hazard Mater*, 186(2–3):1405-1414.
- Aislabie J, Fraser R, Duncan S and Farrell R L** (2001) Effects of oil spills on microbial heterotrophs in Antarctic soils. *Polar Biol*, 24(5):308-313.
- Akalan İ** (1988) *Toprak Bilgisi*. Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları, Ankara, 346 s.
- Albergaria J T, Alvim-Ferraz M d C M and Delerue-Matos C** (2012) Remediation of sandy soils contaminated with hydrocarbons and halogenated hydrocarbons by soil vapour extraction, *J Environ Manage*, 104(0):195-201.
- Alexander M** (1999) *Biodegradation and Bioremediation*. Academic Press, San Diego, 453 p.
- Al-Hamdan A Z and Reddy K R** (2008) Transient behavior of heavy metals in soils during electrokinetic remediation, *Chemosphere*, 71(5):860-871.
- Altın A** (2004) Yeraltısuyu ve Toprak Kirliliği Artımında Kullanılan Yöntemler, 1. Ulusal Çevre Kongresi, 13-15 Ekim, 173-182, Sivas.
- Altın A and Degirmenci M** (2005) Lead (II) removal from natural soils by enhanced electrokinetic remediation, *Sci Total Environ*, 337(1–3):1-10.
- Allard A S and Neilson A H** (1997) Bioremediation of organic waste sites: A critical review of microbiological aspects. *Int Biodeter Biodegr*, 39(4):253-285.
- Arthur E L, Rice P J, Rice P J, Anderson T A, Baladi S M, Henderson K L D and Coats J R** (2005) Phytoremediation—An Overview, *Crit Rev Plant Sci*, 24(2):109-122.
- Atlas R M** (1981) Microbial Degradation of Petroleum Hydrocarbons: an Environmental Perspective, *Microbiol Rev*, 45(1):180-209.
- Bento F M, Camargo F A O and Okeke B** (2003) Bioremediation of soil contaminated by diesel oil. *Braz J Microbiol*, 34:65-68.
- Bhandari A, Surampalli R Y, Champagne P, Ong S K, Tyagi R D and Lo I M C** (2007) *Remediation Technologies for Soils and Groundwater*, American Society of Civil Engineers, USA, 443 p.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Boopathy R** (2000) Factors limiting bioremediation technologies, *Bioresour Technol*, 74(1): 63-67.
- Braddock J F, Ruth M L, Catterall P H, Walworth J L and McCarthy K A** (1997) Enhancement and Inhibition of Microbial Activity in Hydrocarbon-Contaminated Arctic Soils: Implications for Nutrient-Amended Bioremediation. *Environ Sci Technol*, 31(7):2078-2084.
- Brook T R, Stiver W H and Zytner R G** (2001) Biodegradation of Diesel Fuel in Soil Under Various Nitrogen Addition Regimes. *Soil Sediment Contam*, 10(5):539-553.
- Cai M, Yao J, Yang H, Wang R and Masakorala K** (2013) Aerobic biodegradation process of petroleum and pathway of main compounds in water flooding well of Dagang oil field. *Bioresour Technol*, 144(2013):100-106.
- Chang J H, Qiang Z and Huang C P** (2006) Remediation and stimulation of selected chlorinated organic solvents in unsaturated soil by a specific enhanced electrokinetics, *Colloid Surface A*, 287(1-3):86-93.
- Conner J R** (1990) *Chemical Fixation and Solidification of Hazardous Wastes*, Van Nostrand Reinold, New York, 692 p.
- Coulon F, Whelan M J, Paton G I, Semple K T, Villa R and Pollard S J T** (2010) Multimedia fate of petroleum hydrocarbons in the soil: Oil matrix of constructed biopiles, *Chemosphere*, 81(11):1454-1462.
- Çabuk H** (2009) Zonguldak Atmosferindeki Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların Dağılımları, Mevsimsel Değişimleri ve Kaynakları, Doktora Tezi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, Zonguldak.
- Dindar E, Topaç Sağban F O ve Başkaya H S** (2010) Kirlenmiş toprakların biyoremediasyon ile ıslahı. *Uludağ Üni. Müh-Mim. Fak. Dergisi*, 15(2):123-137.
- Diplock E E, Mardlin D P, Killham K S and Paton G I** (2009) Predicting bioremediation of hydrocarbons: laboratory to field scale. *Environ Pollut*, 157(6):1831-1840.
- Elgh-Dalgren K, Arwidsson Z, Camdzija A, Sjöberg R, Ribé V, Waara S, Allard B, Von Kronhelm T and Van Hees P A W** (2009) Laboratory and pilot scale soil washing of PAH and arsenic from a wood preservation site: Changes in concentration and toxicity, *J Hazard Mater*, 172(2-3):1033-1040.
- Ernst W H O** (1996) Bioavailability of heavy metals and decontamination of soils by plants, *Applied Geochem*, 11(1-2):163-167.
- Falciglia P P, Giustra M G and Vagliasindi F G A** (2011) Low-temperature thermal desorption of diesel polluted soil: Influence of temperature and soil texture on contaminant removal kinetics, *J Hazard Mater*, 185(1):392-400.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Farhadian M, Vachelard C, Duchez D and Larroche C** (2008) In situ bioremediation of monoaromatic pollutants in groundwater: a review. *Bioresour Technol*, 99(13):5296-5308.
- Filler D M, Snape I and Barnes D L** (2008) *Bioremediation of Petroleum Hydrocarbons in Cold Regions*. Cambridge University Press, USA, 273 p.
- Foght J, Semple K, Gauthier C, Westlake D W S, Blenkinsopp S, Sergy G, Wang Z and Fingas M** (1999) Effect of Nitrogen Source on Biodegradation of Crude Oil by a Defined Bacterial Consortium Incubated under Cold, Marine Conditions. *Environ Technol*, 20(8):839-849.
- Franson M A H, Greenberg A E, Clesceri L S and Eaton A D** (1998) *Standard Methods for the examination of water and wastewater*. American Public Health Association, Washington.
- GFEA** (2006) *Manual for Biological Remediation Techniques*. German Federal Environmental Agency, International Center for Soil and Contaminated Sites, Dessau, Germany, 79 p.
- Ghosh M and Singh S P** (2005) A review on phytoremediation of heavy metals and utilization of its byproducts, *Appl Ecol Env Res*, 3(1):1-18.
- Gomes H I, Dias-Ferreira C and Ribeiro A B** (2012) Electrokinetic remediation of organochlorines in soil: Enhancement techniques and integration with other remediation technologies, *Chemosphere*, 87(10):1077-1090.
- Gök G** (2012) The Factors Effecting The Remediation Of Non-aqueous Phase Liquid (NAPL) Contaminants In Soils, Doctor of Philosophy, Dokuz Eylül University, Environmental Engineering, İzmir.
- Iwamoto T and Nasu M** (2001) Current bioremediation practice and perspective, *J Biosci Bioeng*, 92(1):1-8.
- Jin S and Fallgren P H** (2007) Site-Specific Limitations of Using Urea as a Nitrogen Source in Biodegradation of Petroleum Wastes in Soil. *Soil Sediment Contam*, 16(5):497-505.
- Juwarkar A A, Singh S K and Mudhoo Ackmez** (2010) A Comprehensive overview of elements in bioremediation, *Rev Environ Sci Biotechnol*, 9:215-218.
- Khan F I, Husain T and Hejazi R** (2004) An overview and analysis of site remediation technologies, *J Environ Manage*, 71(2):95-122.
- Kılıç G B ve Karahan A G** (2010) Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi ve laktik asit bakterilerinin tanısında kullanılması. *Gıda*, 35(6) : 445 – 452.
- Komilis D P, Vrohidou A-E K and Voudrias E A** (2009) Kinetics of Aerobic Bioremediation of a Diesel-Contaminated Sandy Soil: Effect of Nitrogen Addition. *Water, Air, and Soil Pollution*, 208(1-4):193-208.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Kong S H, Watts R J and Choi J H** (1998) Treatment of petroleum-contaminated soils using iron mineral catalyzed hydrogen peroxide, *Chemosphere*, 37(8):1473-1482.
- Leahy J G and Colwell R R** (1990) Microbial-Degradation of Hydrocarbons in the Environment, *Microbiol Rev*, 54(3):305-315.
- Lens P, Grotenhuis T, Malina G and Tabak H** (2005) *Soil and Sediment Remediation: Mechanisms, Technologies & Applications*, IWA Publishing, London, 523 p.
- Liebeg E W and Cutright T J** (1999) The investigation of enhanced bioremediation through the addition of macro and micro nutrients in a PAH contaminated soil. *Int Biodeter Biodegr*, 44(1):55-64.
- Lu P, Feng Q, Meng Q and Yuan T** (2012) Electrokinetic remediation of chromium- and cadmium-contaminated soil from abandoned industrial site, *Sep Purif Technol*, 98(0):216-220.
- Mariano A P, Kataoka A, de Angelis D D and Bonotto D M** (2007) Laboratory study on the bioremediation of diesel oil contaminated soil from a petrol station. *Braz J Microbiol*, 38:346-353.
- Matsumoto E, Kawanaka Y, Yun S J and Oyaizu H** (2009) Bioremediation of the organochlorine pesticides, dieldrin and endrin, and their occurrence in the environment, *Appl Microbiol Biotechnol*, 84(2):205-216.
- Maturi K and Reddy K R** (2006) Simultaneous removal of organic compounds and heavy metals from soils by electrokinetic remediation with a modified cyclodextrin, *Chemosphere*, 63(6):1022-1031.
- Megharaj M, Ramakrishnan B, Venkateswarlu K, Sethunathan N and Naidu R** (2011) Bioremediation approaches for organic pollutants: a critical perspective, *Environ Int*, 37(8):1362-1375.
- Mirsal I** (2008) *Soil pollution: origin, monitoring & remediation*, Springer Publishing, Germany, 312 p.
- Mohan S V, Kisa T, Ohkuma T, Kanaly R A and Shimizu Y** (2006) Bioremediation technologies for treatment of PAH-contaminated soil and strategies to enhance process efficiency, *Rev Environ Sci Biotechnol*, 5(4):347-374.
- Morgan P and Watkinson R J** (1989) Hydrocarbon degradation in soils and methods for soil biotreatment, *Crit Rev Biotechnol*, 8(4):305-333.
- Mulkins-Phillips G J and Stewart J E** (1974) Effect on environmental parameters on bacterial degradation of Bunker C oil, crude oils and hydrocarbons, *Appl Microbiol*, 28:915-922.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Nano G, Borroni A and Rota R** (2003) Combined slurry and solid-phase bioremediation of diesel contaminated soils, *J Hazard Mater*, 100(1–3):79-94.
- Orhun F** (1968) Gaz kromatografisi, taşıyıcı gazın akış hızının tesirleri üzerinde tecrübi araştırmalar ve metodun Türkiye'deki bazı tabii gazların hidrokarbon analizlerine tatbiki. *MTA Dergisi*, 70:143-177.
- Pansu M and Gautheyrou J** (2006) *Handbook of Soil Analysis*. Springer, Netherlands, 993 p.
- Peltola R, Salkinoja-Salonen M, Pulkkinen J, Koivunen M, Turpeinen A-R, Aarnio T and Romantschuk M** (2006) Nitrification in polluted soil fertilized with fast- and slow-releasing nitrogen: A case study at a refinery landfarming site, *Environ Pollut*, 143(2):247-253.
- Pepper I L and Gerba C P** (2004) *Environmental Microbiology: A Laboratory Manual*. Elsevier Academic Press, USA, 209 p.
- Qin C, Zhao Y, Zheng W and Li Y** (2010) Study on influencing factors on removal of chlorobenzene from unsaturated zone by soil vapor extraction, *J Hazard Mater*, 176(1–3):294-299.
- Rasiah V, Voroney R P and Kachanoski R G** (1992) Biodegradation of an oily waste as influenced by nitrogen forms and sources. *Water Air Soil Pol*, 65(1-2):143-51.
- Resmi Gazete** (1983) *Çevre Kanunu*, Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, No:2872
- Robles-Gonzalez I V, Fava F and Poggi-Varaldo H M** (2008) A review on slurry bioreactors for bioremediation of soils and sediments, *Microb Cell Fact*, 7: 5.
- Rojo F** (2009) Degradation of alkanes by bacteria, *Environ Microbiol*, 11(10):2477-2490.
- Romantschuk M, Sarand I, Petänen T, Peltola R, Jonsson-Vihanne M, Koivula T, Yrjälä K and Haahtela K** (2000) Means to improve the effect of in situ bioremediation of contaminated soil: an overview of novel approaches, *Environ Pollut*, 107(2):179-185.
- Sawyer C N, McCarty P L and Parkin G F** (2002) *Chemistry for Environmental Engineering and Science*. McGraw-Hill, USA, 768 p.
- Shewfelt K, Lee H and Zytner R G** (2005) Optimization of nitrogen for bioventing of gasoline contaminated soil. *J Environ Eng Sci*, 4(1):29-42.
- Soares A A, Albergaria J T, Domingues V F, Alvim-Ferraz M d C M and Delerue-Matos C** (2010) Remediation of soils combining soil vapor extraction and bioremediation: Benzene, *Chemosphere*, 80(8):823-828.
- Singh S. N. (ed.)** (2012) *Microbial Degradation of Xenobiotics*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, London, 500 p.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Terim Kapakin K A** (2006) Scanning Electron Mikroskobu. *YYÜ Vet Fak Derg*, 17(1-2):55-58.
- Tomotada I and Nasu M** (2001) Current bioremediation practice and perspective. *J Biosci Bioeng*, 92(1):1 – 8.
- TS 1900-1** (2006) *İnşaat Mühendisliğinde Zemin Laboratuvar Deneyleri - Bölüm 1: Fiziksel Özelliklerin Tayini*. Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- URL-1** (2012) http://www.clu-in.org/download/citizens/a_citizens_guide_to_monitored_natural_attenuation.pdf (Erişim tarihi 11.06.2014)
- URL-2** (2004) <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/9045d.pdf> (Erişim tarihi 11.06.2014)
- URL-3** (2007) <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3550c.pdf> (Erişim tarihi 11.06.2014)
- URL-4** (1996) <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3630c.pdf> (Erişim tarihi 11.06.2014)
- URL-5** (2003) http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/pdfs/8015d_r4.pdf (Erişim tarihi 11.06.2014)
- USEPA** (1993) *Innovative Site Remediation Technology: Soil Washing/Soil Flushing*, Washington DC.
- USEPA** (2000) Introduction to Phytoremediation. National Risk Management Research Laboratory, Cincinnati, Ohio, EPA 600-R-99-107, 72 p.
- USEPA** (2004) *How to Evaluate Alternative Cleanup Technologies for Underground Storage Tank Sites*, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, EPA 510-R-04-002.
- USEPA** (2012a) *A Citizen's Guide to In Situ Chemical Oxidation*. Technology Innovation and Field Services Division, USA, EPA 542-F-12-011
- USEPA** (2012b). *A Citizen's Guide to Thermal Desorption*. Technology Innovation and Field Services Division, USA, EPA 542-F-12-020
- Ünlü K** (2009) Kirlenmiş Saha Temizleme ve İzleme Teknik Rehberi, T.C Çevre ve Orman Bakanlığı, Ankara, 63 s.
- Van Stempvoort D and Biggar K** (2008) Potential for bioremediation of petroleum hydrocarbons in groundwater under cold climate conditions: A review. *Cold Reg Sci Technol*, 53(1):16-41.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Vicente F, Rosas J M, Santos A and Romero A** (2011) Improvement soil remediation by using stabilizers and chelating agents in a Fenton-like process, *Chem Eng J*, 172(2-3):689-697.
- Vidali M** (2001) Bioremediation An overview, *Pure Appl Chem*, 73:1163-1172.
- Wang J X, Feng X B, Anderson C W N, Xing Y and Shang L H** (2012) Remediation of mercury contaminated sites - A review, *J Hazard Mater*, 221: 1-18.
- Wang X, Wang Q, Wang S, Li F and Guo G** (2012) Effect of biostimulation on community level physiological profiles of microorganisms in field-scale biopiles composed of aged oil sludge, *Bioresource Technol*, 111(0):308-315.
- Weismann, W(ed)** *Analysis of petroleum hydrocarbons in environmental media: Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group Series Volume 1*. Amherst Scientific Publishers, Massachusetts, 98 p.
- Widrig D L and Manning J F Jr** (1995) Biodegradation of no.2 diesel fuel in the vadose zone: a soil column study. *Environ Toxicol Chem*, 4(11):1813-1822

EK A

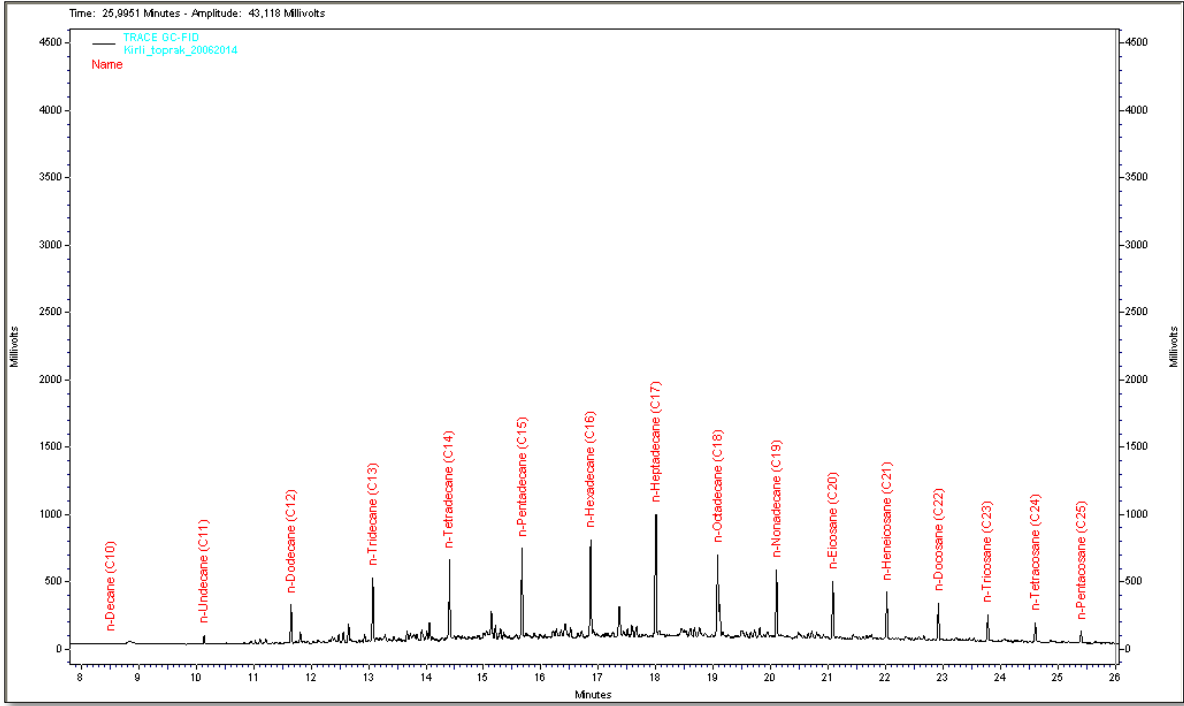
GAZ KROMATOĞRAFİSİ İLE ALKAN ANALİZLERİNİN KROMATOĞRAMLARI

Çizelge A.1. C10 – C25 alkan türleri, kalibrasyon denklemleri ve R² değerleri.

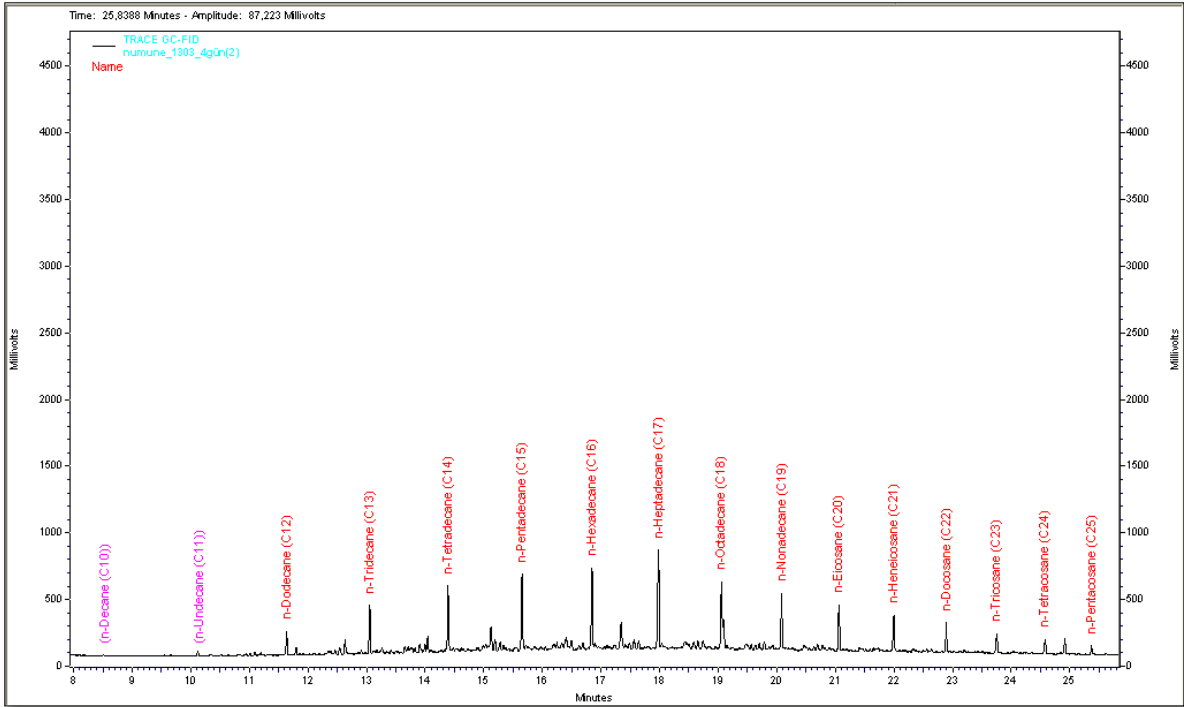
Bileşen	Kalibrasyon Denklemi (1-100 ppm)	R ² Değeri
n-Decane (C10)	$y = (6,07 \cdot 10^6)x + 0,399$	0,9955
n-Undecane (C11)	$y = (6,08 \cdot 10^6)x + 0,375$	0,9954
n-Dodecane (C12)	$y = (6,05 \cdot 10^6)x + 0,347$	0,9953
n-Tridecane (C13)	$y = (6,15 \cdot 10^6)x + 0,275$	0,9952
n-Tetradecane (C14)	$y = (6,15 \cdot 10^6)x + 0,245$	0,9951
n-Pentadecane (C15)	$y = (6,19 \cdot 10^6)x + 0,192$	0,9948
n-Hexadecane (C16)	$y = (6,29 \cdot 10^6)x + 0,087$	0,9946
n-Heptadecane (C17)	$y = (6,48 \cdot 10^6)x - 0,144$	0,9930
n-Octadecane (C18)	$y = (6,82 \cdot 10^6)x - 0,527$	0,9905
n-Nonadecane (C19)	$y = (7,18 \cdot 10^6)x - 0,817$	0,9895
n-Eicosane (C20)	$y = (7,60 \cdot 10^6)x - 1,01$	0,9892
n-Heneicosane (C21)	$y = (7,78 \cdot 10^6)x - 0,969$	0,9899
n-Docosane (C22)	$y = (7,91 \cdot 10^6)x - 0,780$	0,9909
n-Tricosane (C23)	$y = (7,95 \cdot 10^6)x - 0,582$	0,9918
n-Tetracosane (C24)	$y = (7,93 \cdot 10^6)x - 0,341$	0,9924
n-Pentacosane (C25)	$y = (7,984 \cdot 10^6)x - 0,172$	0,9927

Çizelge A.2. C10 – C25 alkan türlerinin alıkonma zamanları ve 100 ppm için pik alanları.

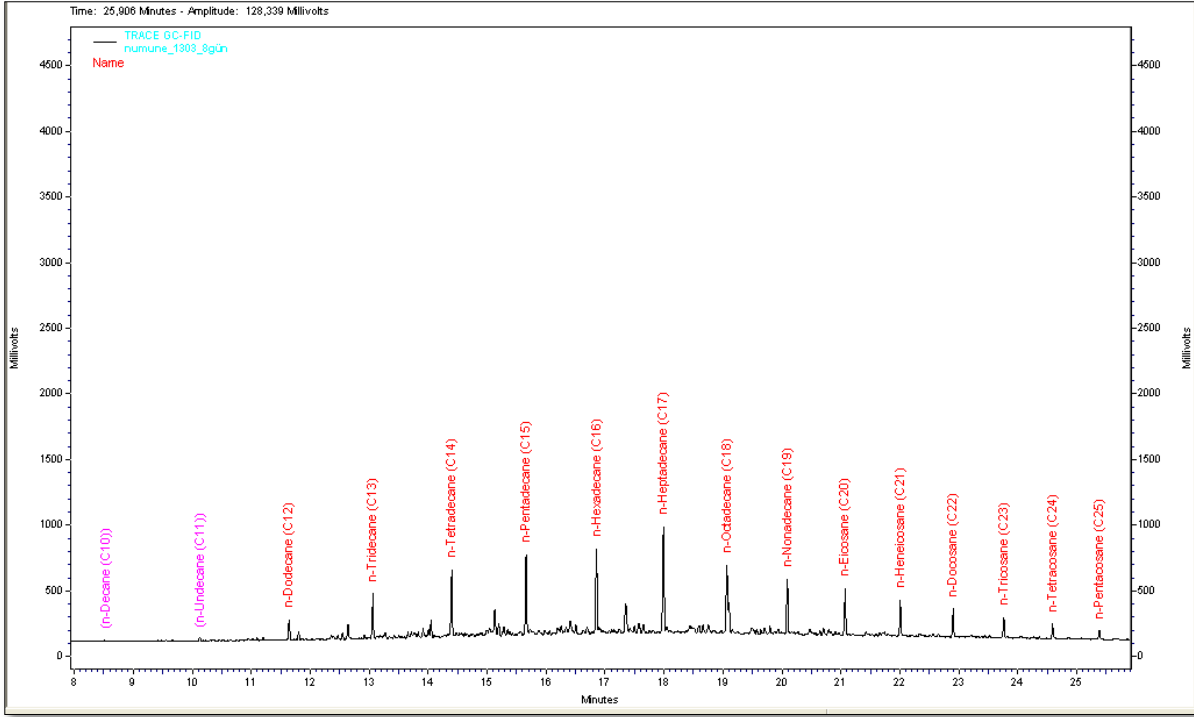
Bileşen	Pik alanı (100 ppm)	Alıkonma zamanı, dk
n-Decane (C10)	16006650	8,538
n-Undecane (C11)	15970967	10,147
n-Dodecane (C12)	16055785	11,657
n-Tridecane (C13)	15791423	13,075
n-Tetradecane (C14)	15785260	14,410
n-Pentadecane (C15)	15662330	15,672
n-Hexadecane (C16)	15424673	16,865
n-Heptadecane (C17)	14909413	17,998
n-Octadecane (C18)	14095115	19,075
n-Nonadecane (C19)	13305061	20,103
n-Eicosane (C20)	12653449	21,083
n-Heneicosane (C21)	12431942	22,020
n-Docosane (C22)	12231929	22,918
n-Tricosane (C23)	12176013	23,780
n-Tetracosane (C24)	12204574	24,608
n-Pentacosane (C25)	12117057	25,403



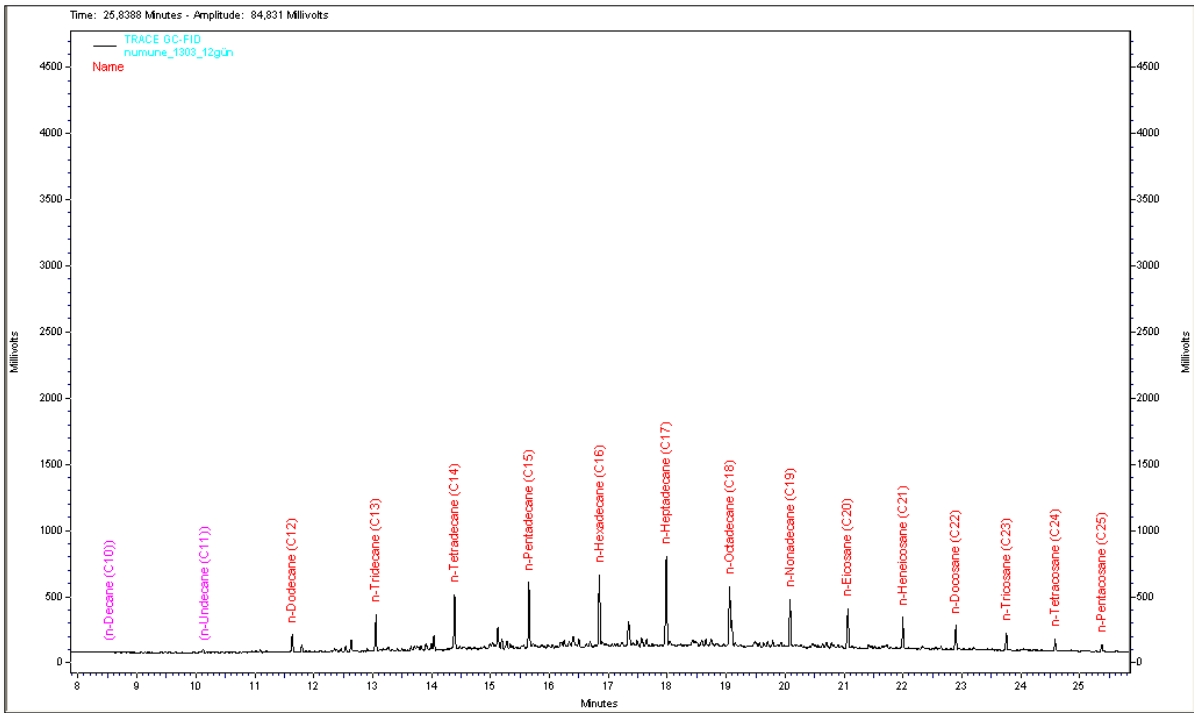
Şekil A.1. Dizel ile kirlenmiş toprağın (9000 ppm TPH) n-alkan analizi kromatogramı.



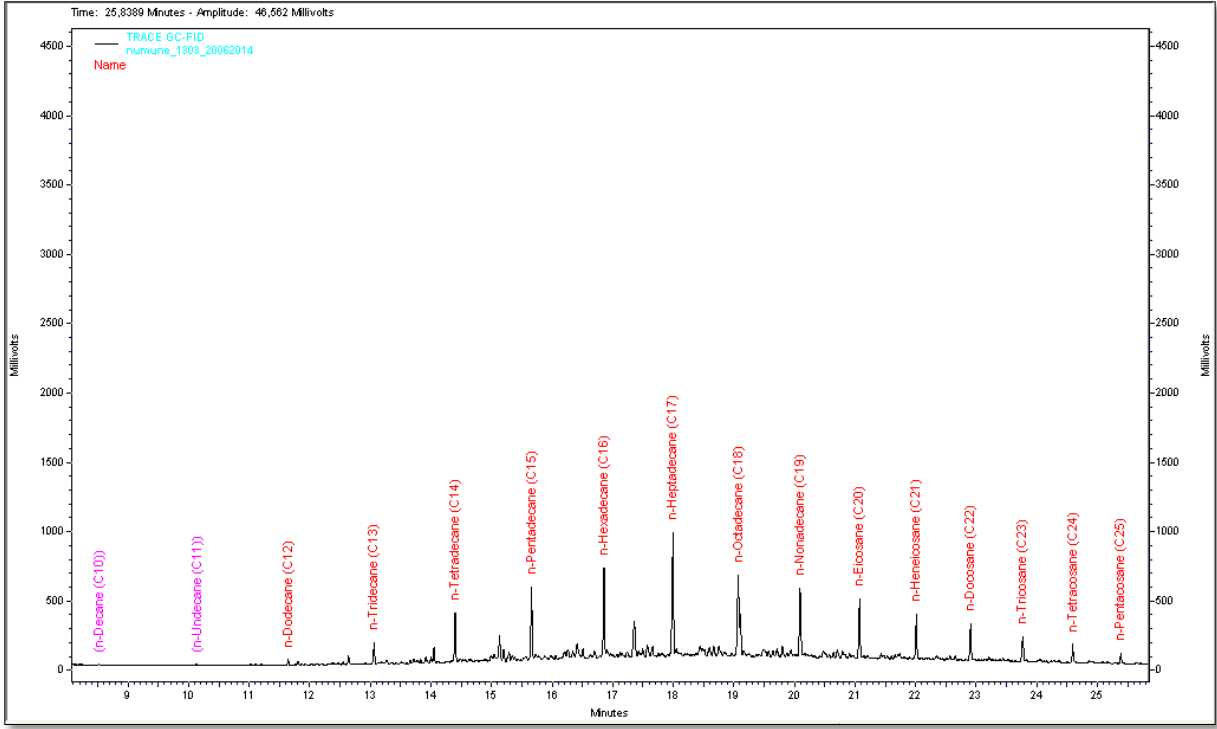
Şekil A.2. Sadece kirlenme deney seti 4. gün n-alkan analizi kromatogramı.



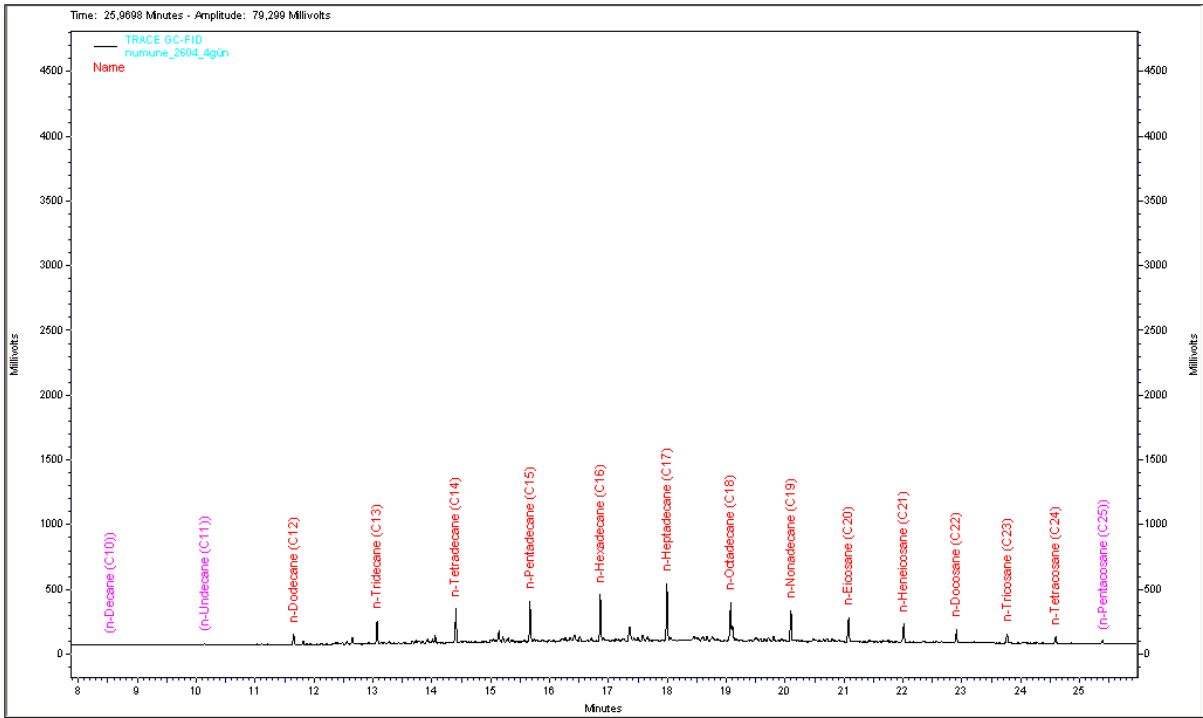
Şekil A.3. Sadece kirlenme deney seti 8. gün n-alkan analizi kromatogramı.



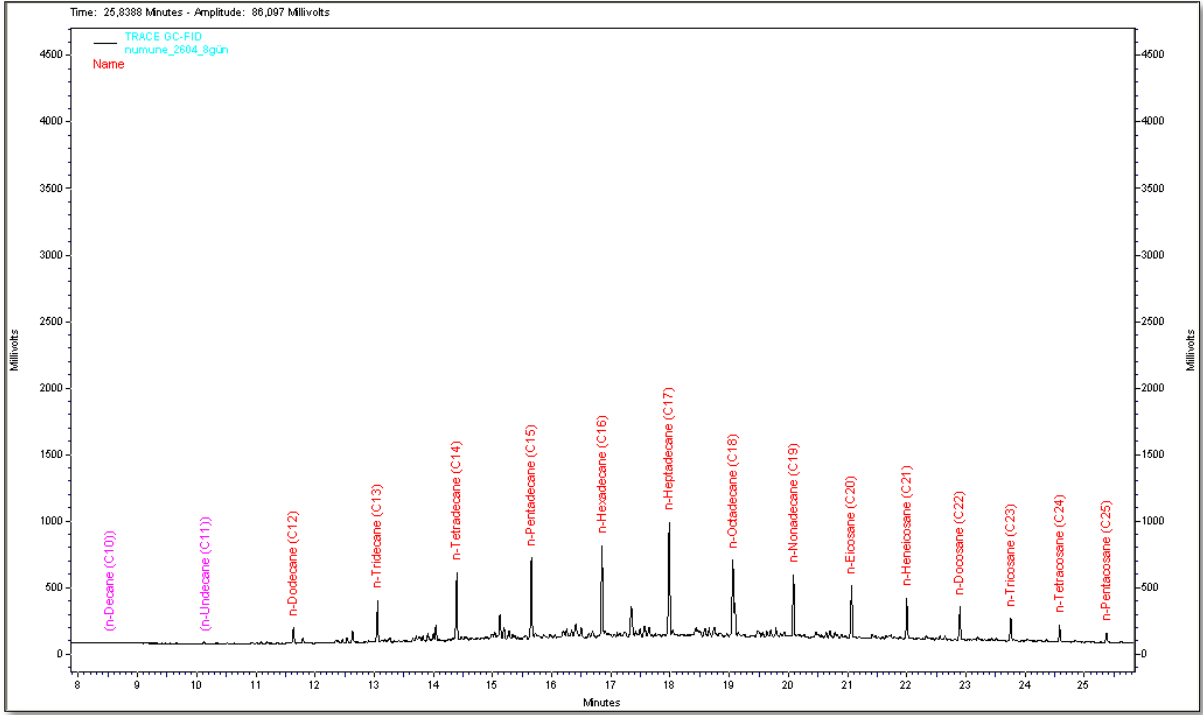
Şekil A.4. Sadece kirlenme deney seti 12. gün n-alkan analizi kromatogramı.



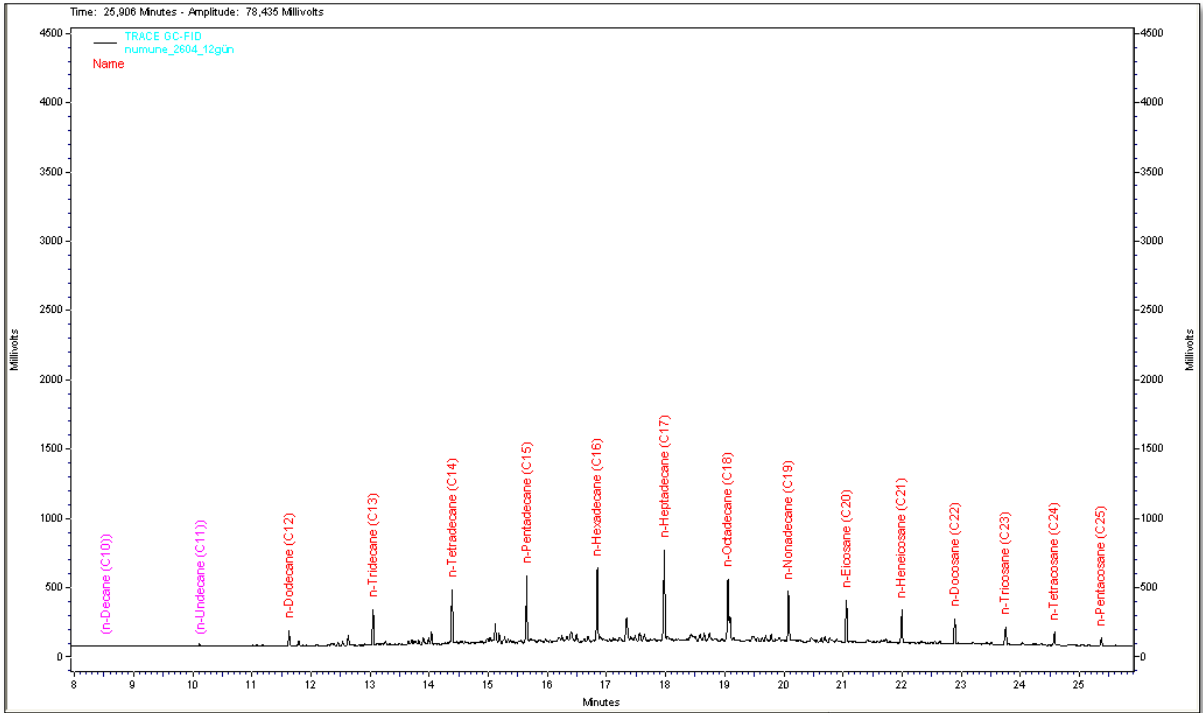
Şekil A.5. Sadece kirlenme deney seti 15. gün n-alkan analizi kromatogramı.



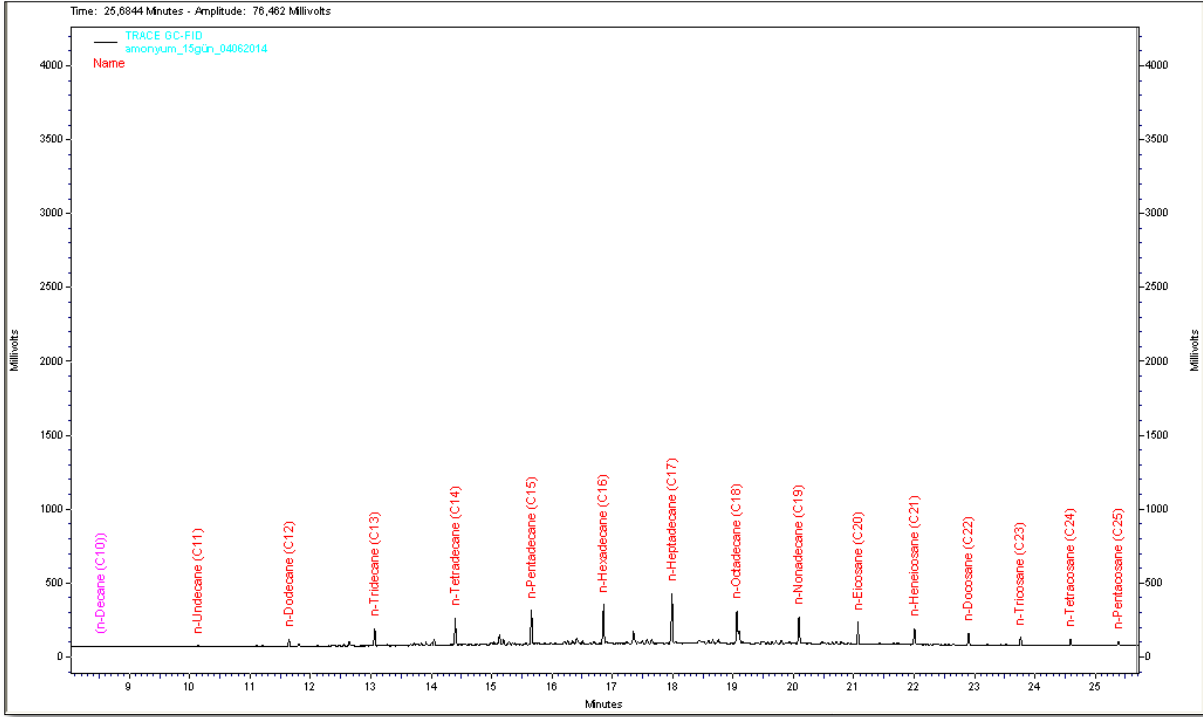
Şekil A.6. Amonyum iyileştirme deney seti 4. gün n-alkan analizi kromatogramı.



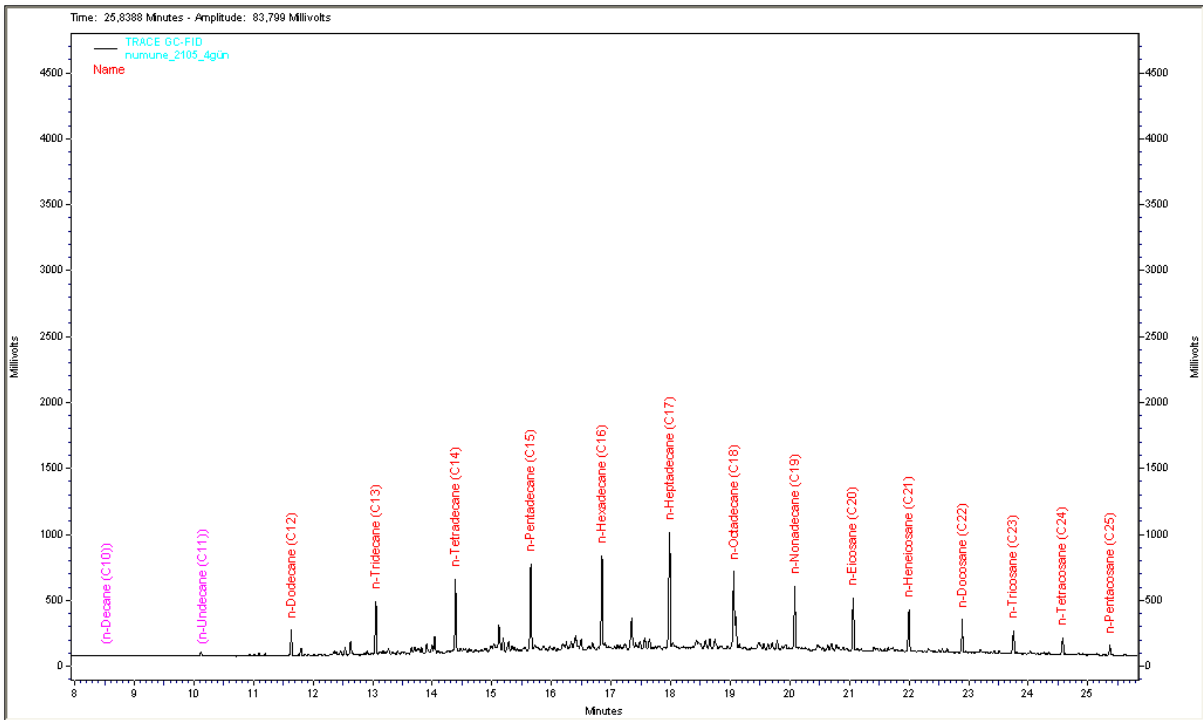
Şekil A.7. Amonyum iyileştirme deney seti 8. gün n-alkan analizi kromatogramı.



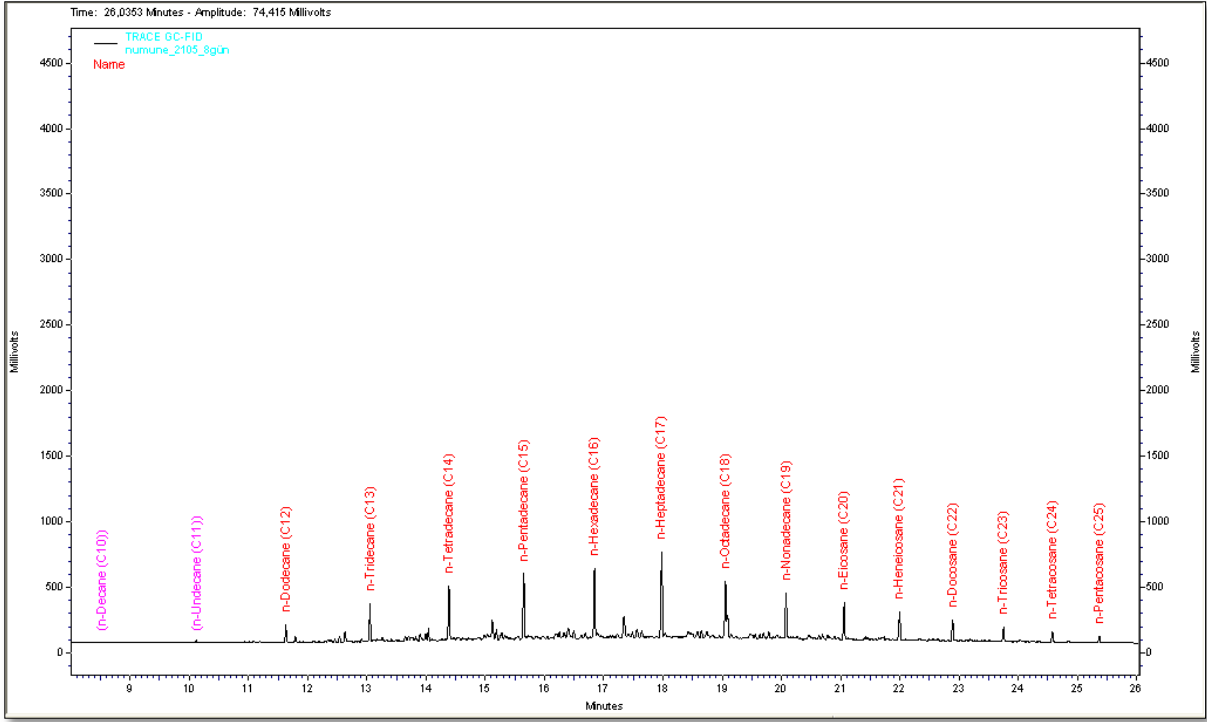
Şekil A.8. Amonyum iyileştirme deney seti 12. gün n-alkan analizi kromatogramı.



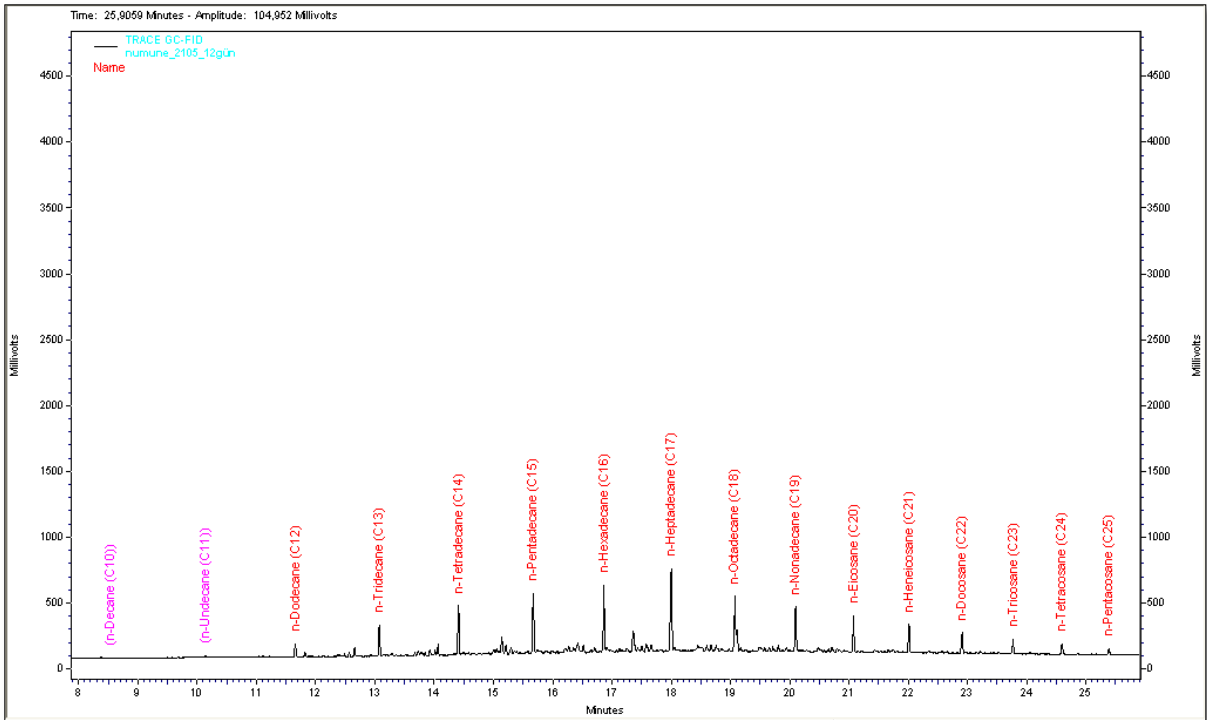
Şekil A.9. Amonyum iyileştirme deneyi seti 15. gün n-alkan analizi kromatogramı.



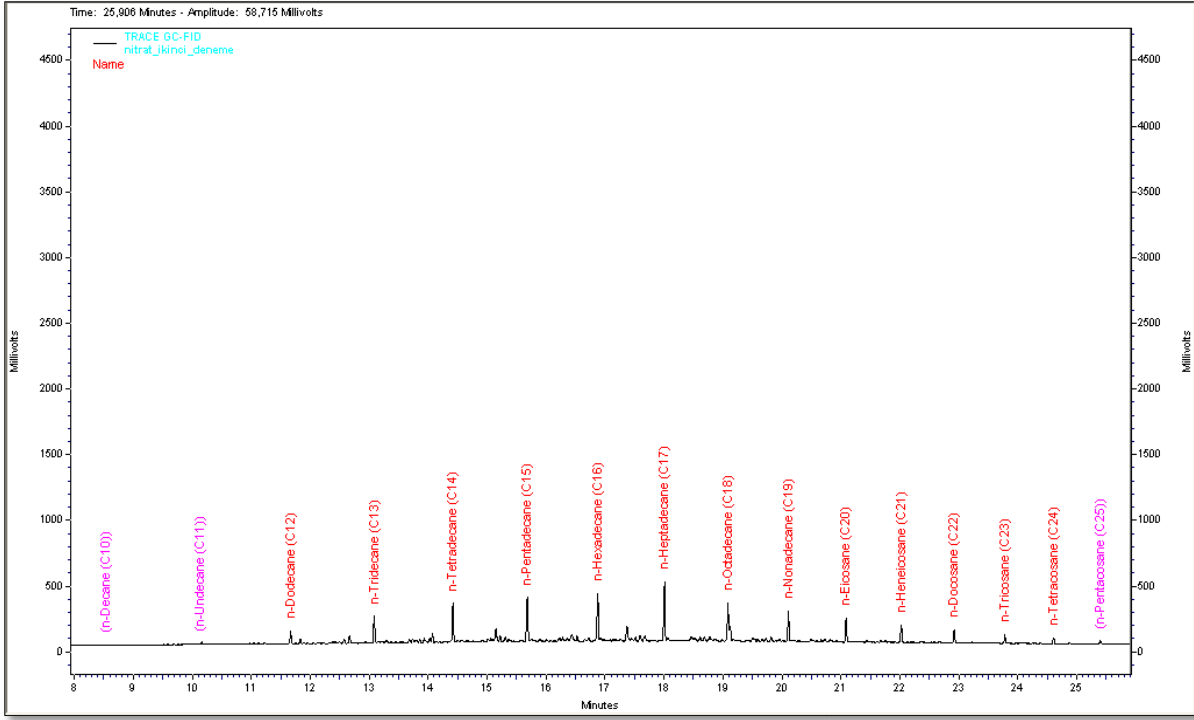
Şekil A.10. Nitrat iyileştirme deneyi seti 4. gün n-alkan analizi kromatogramı.



Şekil A.11. Nitrat iyileştirme deney seti 8. gün n-alkan analizi kromatogramı.



Şekil A.12. Nitrat iyileştirme deney seti 12. gün n-alkan analizi kromatogramı.



Şekil A.13. Nitrat iyileştirme deney seti 15. gün n-alkan analizi kromatogramı.

ÖZGEÇMİŞ

Bekir Fatih KAHRAMAN, 1987 yılında Ankara Yenimahalle’de doğdu. İlkokul, ortaokul ve lise öğrenimini Osmaniye’de tamamladı. 2011 yılında Marmara Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü’nden mezun oldu. 2011 yılından bu yana Bülent Ecevit Üniversitesi’nde araştırma görevlisi olarak görev yapmaktadır.

ADRES BİLGİLERİ

Adres : Fatih Mahallesi, Vatan Caddesi, Geredeli Apartmanı
A Blok, 26/11, Kozlu/ZONGULDAK

Tel : (544) 404 53 99

E-posta : b.fatihkahraman@beun.edu.tr