

TOPRAK KİRLİLİĞİNİN BİYOLOJİK YÖNTEMLERLE İYİLEŞTİRİLMESİ

DERS NOTLARI

PROF. DR. AYTEN NAMLI

ANKARA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ANKARA

İÇİNDEKİLER

- GİRİŞ
- 1.1. Kirlilik Kaynakları
- 1.2. Mevcut Biyolojik İyileştirme Uygulamaları

1.3. Biyolojik İyileştirme Sistemleri ve Uygulamaları

1.3.1. İn Situ uygulamalar

1.3.2. Arazi Uygulamaları

1.3.3. Kompostlaştırma

1.3.4. Bioreaktörler

1.4. Biyolojik İyileştirmenin Yarar ve Zararları

1.5. Biyolojik İyileştirmeyi Etkileyen Faktörler

1.5.1. Çevresel Faktörler

1.5.2. Fiziksel Faktörler

1.5.3. Kimyasal Faktörler

2. TOPRAK ÇEVRESİ

2.1. Toprağı Oluşturan Unsurlar

2.2. Mineral Kısımlar

2.3. Toprak Organik Maddesi

2.4. Toprak Tekstürü

2.5. Toprak Strüktürü ve Agregasyon

2.6. Toprak Gazları

2.7. Toprak Nemi

3. KİRLETİCİLERİN TAŞINIMI VE AKİBETİ

3.1. Heterojen Bir Sistem Olarak Toprak

3.2. Kirleticilerin Topraktaki Hareketi

3.2.1. Adsorpsiyon

3.2.2. Çözünme

3.2.3. Bozulma ve Absorpsiyon

3.3. Kirleticilerin Dönüşümü

3.3.1. Biyolojik Ayrışma

3.3.1.1. Organik Bileşiklerin Biyolojik Dönüşümü

3.3.1.2. İnorganik İyon ve Bileşiklerin Dönüşümü

3.3.1.3. Biyolojik Ayrışma Oranları

3.3.1.4. Biyolojik Ayrışmayı Engelleyen Fiziksel Koşullar

4. MİKROBİYEL ENERJİ

4.1. Organizmaların Sınıflanması

4.1.1. Mikroorganizmaların Ana Grupları

4.1.2. Mikrobiyel Birlikler

- 4.1.3. Mikroorganizmaların Topraktaki Dağılımı
- 4.1.4. Mikrobiyel Beslenme ve Gelişme
- 4.1.5. Kirlenmiş Toprakların Mikrobiyel Sayı ve Aktiviteleri

4.2. Bakteri Hücresi

- 4.2.1. Hücrenin Kimyasal Bileşimi
- 4.2.2. Bakteriyel Gelişme
- 4.2.3. Biyolojik Ayrışmada Bakterilerin Rolü

5. MİKROBİYEL METABOLİZMA

- 5.1. Mikrobiyel Metabolik Yollar
- 5.2. Biyolojik İyileşme İçin Biyolojik Artım

5.3. Biyolojik İyileşme İçin Mikroorganizmaların Biyolojik

Mühendisliği

6. METABOLİZMA VE ENERJİ ÜRETİMİ

- 6.1. Enerji
- 6.2. Aktivasyon Enerjisi ve Enzimler
- 6.3. İndirgenme-Yükseltgenme Reaksiyonları
- 6.4. Organik Maddenin Metabolizması
- 6.5. İnorganik Maddenin Metabolizması
- 6.6. Fototrofik Metabolizma
- 6.7. Kometabolizma

7. SEÇİLMİŞ BİLEŞİKLERİN BİYOLOJİK AYRIŞMASI

- 7.1. Hidrokarbonların Biyolojik Ayrışması
- 7.2. Halojenlenmiş Alifatik Bileşiklerin Biyolojik Ayrışması
- 7.3. Halojenlenmiş Aromatik Bileşiklerin Biyolojik Ayrışması
- 7.4. Metallerin Biyolojik Ayrışması

8. YERİNDE (IN SITU) UYGULAMALAR

- 8.1. Toprağın İn Situ Biyolojik İyileştirilmesi
- 8.2. İn Situ Uygulamalarının Avantaj ve Dezavantajları

9. KATI FAZIN BİYOLOJİK İYİLEŞTİRİLMESİ

- 9.1. Araziye Uygulama
- 9.2. Kompostlaştırma
- 9.3. Her İki Yöntemin Avantaj ve Dezavantajları

10. DOYGUN TOPRAK KOŞULLARINDA BİYOLOJİK İYİLEŞTİRME

- 10.1. İşlem Tanımlaması

10.2. Ön Uygulama

10.3. Reaktör Seçimi

10.4. İşlem Parametrelerinin Kontrolü

10.5. Avantaj ve Dezavantajları

11. YENİLİKÇİ BİYOLOJİK İYİLEŞME YÖNTEMLERİ

11.1. İlerletilmiş Biyolojik İyileşme

11.2. İlerletilmiş Biyolojik İyileştirmede Oksijen Kısıtlamaları

11.3. Alternatif Oksijen Taşıyıcılar Olarak Nitrat ve Sülfat

TOPRAK KİRLİLİĞİNİ BİYOLOJİK YÖNTEMLERLE İYİLEŞTİRME ESASLARI

(2,2,0) 3

Toprak çevresi, biyolojik iyileştirmenin avantaj ve dezavantajları, biyolojik iyileştirmeyi etkileyen faktörler, kirlilik kaynakları, kirleticilerin taşınımı ve dönüşümü, organik bileşiklerin biyolojik dönüşümü, inorganik iyon ve bileşiklerin biyolojik dönüşümü, mevcut biyolojik iyileştirme uygulamaları, biyolojik iyileştirme sistemleri ve uygulamaları, yerinde uygulamalar, katı fazın biyolojik iyileştirilmesi, bioreaktörler, seçilmiş bileşiklerin biyolojik ayrışması, hidrokarbonların biyolojik ayrışması, metallerin biyolojik ayrışması

BIOREMEDIATION PRINCIPLES OF SOIL POLLUTION

(2,2,0) 3

The soil environment, advantages and disadvantages of bioremediation, factors influencing bioremediation, sources of contamination, fate and transport of contaminants, biotransformation of organic compounds, biotransformation of ions and compounds, current bioremediation practices, bioremediation systems and processes, in situ treatment, solid phase bioremediation, bioreactors, biodegradation of selected compounds, biodegradation of hydrocarbons, biodegradation of metals

TERİMLER:

Batch culture: Yarı sürekli akışkan biyoreaktörlerde kullanılan kültür.

Bioaugmentation: Biyolojik artış

Bioavailable : Biyolojik alınabilirlik, yararlanılabilirlik

Biodegradation: Biyolojik ayrışma

Bioreclamation: Biyolojik ıslah

Bioremediation: Biyolojik iyileştirme

Bioaugmentation: Biyolojik uyarım

Biotransformation: Biyolojik değişim

Bioturbation: Mikrofauna tarafından toprağın biyolojik olarak karışması işlemi

Catechol: Aromatik hidrokarbonların ayrışma reaksiyonlarında ortaya çıkan bir ürün

Cycloheximide ve nystatin: Protozoa seçici antibiyotikler

Deklorinasyon: Klor giderimi

Dimetilasyon: Metil giderimi

Exponential: Mikroorganizmaların üst düzey gelişimi

Freeze dry: Dondurularak kurutulmuş bakteri kültürü

Hydraulic fracturing : Hidrolik kırılma

İn situ: Yerinde uygulama

Lag phase : Mikroorganizmaların geri kalma evresi

Metilasyon: Metil oluşumu

Obligate anaerobes: Yavaş gelişen mikroorganizmalar

Zymogenous (Simojen): Besin maddelerinin varlığına hızlı reaksiyon gösteren mikroorganizmalar

KISALTMALAR

- AMO : Amonyak monooksigenoz
CT : Karbon tetraklorit
DAPI : 4', 6' – diamidino – 2 – phenylindole
DCE : Dikloretilen
DF : Difenol
MMO : Metan monooksigenoz
NAPL : Sulu olmayan sıvı faz
PAH : Polinükleer aromatik hidrokarbonlar
PCB : Polikloratlı bifeniller
PCE : Tetraklor etilen
PCP : Pentaklorofenol
TCA : 1, 1, 1 – Trikloretan
TCE : Trikloretilen

TOPRAK KİRLİLİĞİNİ BİYOLOJİK YÖNTEMLERLE İYİLEŞTİRME ESASLARI

Bugüne kadar çevre kirliliği kapsamında hava ve su kirliliği konularında pek çok metodoloji geliştirilmiş ve mühendislik uygulamaları yapılmıştır. Son 10 yıldır toprak ve yer altı aküferlerinin temizlenmesinde mikrobiyolojik metotların yer aldığı çalışmalar hem teorik hem de pratik önem kazanmıştır. Zararlı atıkların biyolojik yöntemlerle iyileştirilmesi nispeten yeni bir konu olmakla birlikte çevre yönetimi içinde özellikle tehlikeli atık yönetimi alanında hızlı bir şekilde büyümektedir. Biyolojik iyileştirme yöntemlerinin gelişimi için en önemli faktör atık gideriminin atık kullanımından daha geçerli olduğunu gösteren çevre tüzük ve kanunlarını içeren bir yasanın oluşturulmasıdır. Kirlenmiş alanların temizlenmesi ile ilgili kullanılan metotlar 1970 yılından beri uygulanmakta olup, biyolojik metotların kimyasal ve fiziksel metotlara göre çok daha ucuza mal olduğu ortaya konulmuştur. Biyolojik İyileştirmenin kirlenmiş bölgenin temizlenmesi için uygun olup olmadığına ve ayrıca kirleticilerin o bölgede mevcut olan veya sonradan ilave olunan mikroorganizmalar tarafından biyolojik parçalanmaya duyarlı olup olmadığına karar vermek en kritik faktördür. Kirlenmiş bölgenin Biyolojik İyileştirmeye uygun olup olmadığı sadece bileşenlerin biyolojik parçalanabilirliğine bağlı olmayıp, aynı zamanda bölgenin jeolojik ve kimyasal özelliklerine de bağlıdır.

Bu derste yukarıda belirtilen kirleticiler tarafından kirlenmiş toprakların Biyolojik İyileştirme (biyoremediasyon) Yöntemleri kullanılarak temizlenmesi yolları ve dünyada yaygın olarak uygulanan metodların yüksek lisans öğrencilerine tanıtımı ve öğretilmesi planlanmıştır. Planlanan ders içeriği ekte sunulmuştur. Derste işlenmek üzere hazırlanan bu tekstin hazırlanmasında Bioremediation principles Eveis Ergos, Chang Schroder, 1987, USA kitabından yararlanılmıştır.

GİRİŞ

Biyolojik ayrışmanın tek bir tanımı yoktur. **Biyolojik ayrışma**, organik bileşiklerin özellikle mikroorganizmalar tarafından CO₂, su ve metan oluşumu meydana getirecek şekilde ayrışmasını tanımlamaktadır. Biyolojik ayrışmanın alternatif bir tanımı ise, çevresel olarak zararlı özellikteki maddelerin yok edilmesidir. Organik bileşiklerin CO₂'e tam olarak parçalanması mineralizasyon olarak tanımlanır.

Biyolojik değişim (biotransformation) terimi, çoğu kez bir organik bileşiğin büyük moleküler yapıya dönüşmesini ya da moleküler komplekste bir azalma olmadan, maddenin bazı karakteristik özelliklerini kaybetmesini tanımlamak için kullanılır (Rochkind et al. , 1986). Biotransformasyonlar organik bileşiklerin zehirliliğini, formunu ve orijinal bileşiğin mobilitesini (hareket kabiliyetini) değiştirebilir. Tanım olarak, inorganik bileşikler biyolojik olarak ayrışmazlar ancak mikroorganizmalar tarafından gerek toksisite gerekse hareketlilik yönüyle özellikleri değiştirilebilir. Diğer bir deyimle, inorganik maddelerin bu özellikleri mikroorganizmalarca azaltılabilir veya artırılabilir.

Biyolojik parçalanma (biodegradation), biyolojik ıslah (bioreclamation) ya da biyolojik iyileştirim (bioremediation) kavramları daha yüksek ayrışabilirlik oranlarını sağlamak üzere çevresel faktörlerin optimizasyonu veya değiştirilmesini tanımlar. Toprak çevresel koşullarının optimizasyonu veya besin maddelerinin ilavesi çoğunlukla biyolojik uyarım (**biostimulation**) olarak tanımlanırken, ortama özel kirleticileri ayrıştırma yeteneği olan mikroorganizmaların ilavesi ise biyolojik artış (**bioaugmentation**) olarak tanımlanır (Mathewson and Grubbs, 1989; Zitrides, 1990).

Etkinliği çokça tartışılmakla birlikte, biyolojik artış atık suların arıtımında uzun süreden beri kullanılmaktadır. Atık suların arıtma tesisinde kullanılan bu yöntemde, sistemin çalışmaya başlamasında mikroorganizmaların katılması arıtmanın geliştirilmesine katkıda bulunmaktadır. Bu yöntemde mikroorganizmaların sisteme ilavesi arıtma düzeyini artırmakta veya bozabilmektedir. Tarımcılar da baklagil tohumlarına azot fikse etme yeteneğinde olan özel kök nodül bakteri soylarının katkı miktarı konusunda bilgi sahibidirler. Ancak laboratuarda geliştirilen bu bakteriler toprak yüzey altı sistemine verildiğinde beklenen başarıyı her zaman gösteremezler. Bazı araştırmacılar biyolojik artışın birçok alanda iyileştirme sorunlarını çözmeye gücüne sahip olduğunu söylerken diğerleri iyileştirme ortamlarına mikroorganizma ilavesinin yüksek fiyat ve çok düşük yarar sağlaması nedeniyle mühendislik sorunlarını arttıracaklarını belirtmektedirler.

Biyolojik artış ürünlerinin satıcılar yoluyla yaygınlaştırılması pozitif bir görüş noktasıdır. Atlas'ın 1991'de yayımladığı görüşlerine göre petrol kirliliğinin biyolojik ayrışması oksijen ve besin maddesi katılması yoluyla ilerletilmesini kabul etmekle birlikte, biyolojik artış yoluyla geliştirme hakkında somut bir yayın olmadığını ifade eder.

Biyolojik artış (Bioaugmentation), genellikle bakteri türünden çok sayıda mikroorganizmanın ortama katılması yoluyla biyolojik ayrışma aktivitesinin gelişmesini tanımlamaktadır. 1990 yazında Texas'ta meydana gelen petrol kirliliğinin giderilmesinde (tanker kazası) mililitresinde 10^{12} düzeyinde bakteri içeren bir aşılama yöntemi kullanılmıştır. Bu bakteri sayısı pratik olarak bir çay kaşığı hacminde olup, bu değer 10^6 x trilyon yani bir milyon kere trilyon bakteri hücrelerine eşdeğerdir.

Biyolojik artışın kullanılabilirliği uygulama yapılan ortamın doğasına ve ayrıştırılan kirletici çeşitlerine bağlıdır. Karasal çevreler, biyolojik artışa suda yaşayan sistemlerden daha az duyarlı olma eğilimindedir. Çünkü topraklar genellikle çevresel koşullar bakımından büyük değişkenlik gösteren, yüksek konsantrasyonda organik bileşikler ve çok sayıda mikroorganizmalar içerirler. (Bossert ve Bartha ; 1984; Horowitz ve Atlas, 1980). Eğer ortamda

kirlilik belirli bir zamandan beri mevcut ise ve yabancı değil ise (örneğin yakıtlar) bunlar muhtemelen zaten var olan , ancak uyarı bekleyen aktif bir mikrobiyal topluluktur. Yüzey veya yüzey altı toprağa çok sayıda mikroorganizma ilave edilmesi uygulama noktasının yakınındaki toprak gözeneklerinin de tıkanmasına neden olur.

Yabancı mikroorganizmaların topraktaki hareketi yaşam süreçleri boyunca dikkate alınmalıdır (Ramadan, 1990). Ortama verilen mikroorganizma soyları genellikle doğal organizmalarla yoğun bir rekabet içinde bulunur. Ancak kısa bir zaman içinde çok büyük sayıda mikroorganizma ilavesi yoluyla doğal mikrobiyal populasyonun biyolojik ayrıştırma özelliği engellenebilir. Buna ilaveten mikroorganizma bileşiminin hepsi kirliliğe karşı aktif olmayabilir. Yapay kültür ortamlarında titizlikle kültürlenerek çoğaltılan pek çok mikrop , tekrarlanan kültürlemeden sonra , ayrıştırıcı (degradative) alışkanlıklarını kaybederler (muhtemelen , genetik materyali içeren plasmidlerin saklama sırasında kaybolması nedeniyle) veya aşı hazırlanması sırasında meydana gelen streslere dayanamazlar. (Atlas, 1977,Chaudhry ve Chapalamus, 1991; Horowitz ve Atlas, 1980) Tanımlanan bu tür potansiyel sorunlar nedeniyle tarla uygulamalarından önce kontrollü denemeler yapılmalıdır. Özellikle uyarılmış doğal mikroflora ile mikrobiyal aşımın ayrıştırma potansiyeli uygulama alanının değişik kısımları kullanılarak kıyaslanmalıdır.

Bazı bölge özellikleri biyolojik artışı (bioaugmentation) çok daha uygun hale getirir. Ortamda klorlu hidrokarbonlar gibi birkaç yabancı veya dirençli kirleticinin varlığı biyolojik artış (bioaugmentation) için çok uygun olabilir. Özellikle seçilmiş ve uygulanmış mikrobiyal izolatlar yüksek veya düşük düzeydeki kirleticileri veya yüksek düzeyde ağır metal kirliliği içeren alanlarda ayrıştırmada çok başarılı olabilirler (Rosenberg ve arkadaşları 1975).

Bazı biyolojik ayrışma ve biyolojik değişim olayları belirli bir yerdeki kirletici moleküller üzerine hücum ederek (etkiyerek) faaliyet gösteren özel organizmaların geliştirilmesi yöntemleridir. Diğer mikrobiyal işlemler pek spesifik olmayıp, birçok farklı biyolojik katalizörlere (enzimler) çok fazla ihtiyaç gösteren ve mikroorganizmaların birlikte uyumlu çalışmaları sonucu oluşan bir işleyiş dizisidir.

Organik bir kirleticinin ayrışma özelliği çoğunlukla, ayrıştırma süreci boyunca izlenen özel bir yol ile belirlenebilir. Örneğin bu süreçte genelde insan yapımı yabancı bileşiklerde sık sık olduğu gibi bir son metabolik ürünle sonuçlanan ayrışma olaylarındaki spesifik metabolik yollar izlenerek bir organik kirleticinin ayrışma prosesleri kavranabilir.

Birçok kirleticinin hızlı ve tam biyolojik ayrışması yalnızca özel çevresel koşullara bağlı olmayıp aynı zamanda değişik bir mikrobiyal bileşime de gereksinim duyabilir. Bu örnek, özellikle yüksek ölçüde klorlanmış bileşikler için geçerli olabilir. İlk klor gruplarının

uzaklaştırılması için ilk başta redüktif deklorinizasyon gerekebilir. Bunu moleküler oksijen yokluğunda birikme eğilimi gösteren daha az klorlu bileşiklerin aerobik koşullarda ayrışması izler.

Mikrobiyal etkileşimler (interaksiyonlar) her ne kadar karmaşık iseler de; çevresel şartlardaki gerekli değişiklikler toprak sistemleri içinde doğal olarak oluşur. Örneğin, besin kaynakları ve solunabilir substratların azalması durumunda mikrobiyal işlevlerin uğradığı değişim gibi. Ancak bütün doğal değişimler orijinal kirleticilerin hızlı ve tam olarak ayrıştığı ve detoksikifiye olduğu anlamına gelmez.

Toprak Kirliliğinin Giderilmesinde Kullanılan Teknoloji ve Yaklaşımlar

Toprakların organik ve inorganik kirleticilerle kirlenmesinin önlenmesi amacıyla pek çok yaklaşım bulunmaktadır. Bu yaklaşımlardan en yaygın olarak kullanılanları;

1. Kirleticiyeye herhangi bir müdahalede bulunmadan kirlenmiş alanın kullanımını yasaklamak,
2. Kirleticiyeyi bölge içerisinde hareketsiz kılarak bölgeyi kontrol altına almak,
3. Kirlenmiş toprağı son bertaraf alanına taşıyarak depolamak,
4. Toprağı yerinde (in-situ) veya arazi dışında (ex-situ) arıtmak şeklindedir.

Arıtma çamurları, pesisitler, petrol ve petrol ürünleri vb organik kirleticiler ile ağır metaller gibi inorganik kirleticiler tarafından kirlenen toprakların temizlenmesinde (iyileştirilmesinde) pek çok yöntem kullanılmaktadır. Kirlenmiş toprakların arıtımı amacıyla kullanılan teknolojiler, kirlenmiş bölgenin boyutuna bağlı olarak yerinde (arazi içinde; in-situ) ve arazi dışında (ex-situ) olmak üzere ikiye ayrılır. Yerinde uygulanan temizleme teknolojileri; toprak yıkama, toprak buhar ekstraksiyonu, ısıyla arıtım ve biyolojik arıtım, arazi dışında uygulanan arıtım teknolojileri ise; toprak yıkama, kimyasal ekstraksiyon, piroliz, ısıl desorpsiyon ve kompostlaştırma yöntemleridir.

1. TOPRAK KİRLİLİĞİNİ BİYOLOJİK YÖNTEMLERLE İYİLEŞTİRME ESASLARI

Toprakta bulunan organik kirleticiler doğal yada antropojenik yolla meydana gelirler. Bitki ve hayvan dokularının çürümesi ile meydana gelen ve humik materyal olarak adlandırılan doğal organik kirleticiler toprakların normal bileşenleridir. Humik materyaller çok komplekstirler ve biyolojik değişimlere karşı oldukça dayanıklıdırlar. Antropojen kaynaklı kirleticilerin karakteristik özellikleri çok geniştir ve bunların toksisiteleri, çözünübilirlikleri, uçucu özellikleri ve biyolojik parçalanmaları önemlidir.

Biyolojik Parçalanabilirlik (Biodegradation): Organik bileşikler normalde toprak mikroorganizmaları tarafından kolaylıkla yükseltgenirler. Parçalanabilir bileşiklerce kirlenmiş toprakların biyolojik iyileştirilmesindeki temel problemler:

1. Mikrobiyal gelişim için gerekli olan inorganik besin elementlerinin sağlanması
2. Biyolojik parçalanma oranı ile ilave olunan oran arasındaki uyum
3. Aşırı mikrobiyal büyüme sonucu toprak boşluklarının tıkanmasını engellemek.

Biyolojik dönüşümlere (transformation) dayanıklı bileşiklerce kirlenmiş toprakların biyolojik yollarla iyileştirilmesi çok güçtür.

Kutuplaşma (polarity) ve çözünebilirlik (solubility): Kutupsal olmayan bileşikler (nonpolar) hidrofobiğe meyillidir ve toprakta bulunan organik materyaller içinde konsantre olurlar. Genellikle kutupsal olmayan bileşikler toprakta ve suda az hareketlidirler. Yer altı suyu akiferlerinde kutupsal olmayan bileşiklerin yayılımı kutupsal olanlardan yavaştır. Pratik olarak, kirlenmiş bölgeden kuyu yakınına kutupsal olmayan bileşiğin ulaşması kutupsal bileşikten daha uzun zaman alır. Çözünebilirlik kutupsallık kadar öneme sahiptir fakat direkt olarak akışkan fazda bileşiğin potansiyel alınabilirliği ile ilişkilidir. Biyolojik iyileştirme mikroorganizmalar tarafından yürütülür (özellikle bakteri ve mantar) ve kirlenmiş transfer işleminin meydana gelebilmesi için çözelti halinde olmalıdırlar.

Buharlaşma (uçuculuk-volatility): Buharlaşabilen bileşikler buhar fazı içinde bölünmeye meyillidirler ve toprak ve sudan stripping (dar şerit) yolu ile uzaklaştırılırlar. Kirlenmiş buhar daha sonra yüzey üzerinde muamele edilir. Buharlaşabilen bileşiklerin hemen hepsi sature olmamış topraklarda hareketlidirler emisyonlar hafriyat (kazı) boyunca veya kirlenmiş bölgelerde tehlike oluşturabilirler ve kirlenmiş maddenin buharlaşma özelliği de giderilmesinde önemlidir.

Toksisite: Kirlenmiş toprak ve yer altı suyunun iyileştirilmesi için ihtiyaç duyulan anahtar faktör insan toksisitesidir. Toksik kimyasalların topraktan uzaklaştırılması pekçok problemi beraberinde getirir. Çünkü,

1. Toksik materyaller biyolojik parçalanmaya dayanıklıdırlar,

2. Su kaynaklarındaki toksik materyalin maksimum konsantrasyon limit değeri çok düşük olduğundan su kaynakları için risk daha yüksektir.

3. Toprak çevresindeki materyallerin taşınımı ve (nihayetinin) akibetinin kontrolü çok zordur.

Tarımsal atıklar sıklıkla toprak ıslahında kullanılırlar ve araziye yığılma (land disposal) hem tarımda hem de endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. Yer altı suyunun kirliliği land disposal kullanımını ile ilişkilidir, öncelikle nitrat ve inorganik iyonlardan dolayı. Kirleticilerin iyileştirilmesi özel toksik kimyasalların su kaynaklarında müsaade edilen çok düşük konsantrasyonları gereklidir. Su kaynaklarındaki toksik bileşiklerin maksimum konsantrasyon limit değerleri (MCL) Tablo 1.1 'de verilmiştir.

Tablo 1.1. İçme Suyunda Bazı Bileşiklerin Maksimum Konsantrasyon Limit Değerleri

Bileşik	Ampirik Formül	Molekül Ağırlığı	Çözünübilirlik* mg/l	MCL mg/l
Benzene	C ₆ H ₆	78.1	1.800	0.005
Toluene	C ₇ H ₈	92.2	500	2
Xylenes	C ₈ H ₁₀	106.2	198	10
Ethylbenzene	C ₈ H ₁₀	106.2	150	0.7
Pentachlorophenol	C ₆ OHCl ₅	266.3	20	0.2
Carbon tetrachloride	CCl ₄	153.8	800	0.005
Trichloroethylene	C ₂ HCl ₃	131.4	1.1	0.005
Methylene chloride	H ₂ HCl ₃	84.9	20.000	0.005
Ethylenedibromide (EDB)	CH ₂ Cl ₂	187.9	4.000	0.00005
Polychlorinated biphenyls (PCBs)	C ₂ H ₄ Br ₂	Değişken	Değişken	0.0005
Tetrachlorodibenzo (p)dioxin	C ₁₂ H ₂ O ₂ Cl ₄	322	2.792	0.00000005
Vinyl chloride	C ₂ H ₃ Cl	62.5		0.002

* 20 santigrat derecede suda.

Kirletic Kaynakları:

Kirleticilerin geniş bir miktarı yer altı depolama tanklarından, atıklarla elden çıkmış göllerden ve arazi dolgularından sızma yoluyla toprağa girerler. Genellikle sızdırma oranı küçüktür ve bunu ölçmek çok zordur. Toksik kirleticilerin küçük miktarları su kalitesini önemli

miktarlarda bozarlar. Arazi dolgularında kaynaklanan kirleticiler arazinin altında toplanan sıvılardan bir hat boyunca taşınımı sonucu oluşurlar.

Toprak ve yer altı suyu ile ilgili ciddi problemler toksik atık materyallerin dökülüp saçılması sonucu ortaya çıkar. Örneğin, kimyasalların taşınımı süresince oluşan kazalar, küçük alanlar üzerine geniş miktarlarda saf ürünlerin dökülüp yayılmasına neden olur. Herhangi bir işlem yapmadan bu şekilde arazide kalan kimyasallar toprağa sızabilir ve sonuçta yer altı suyu kirliliğine neden olurlar.

Atık yağlar ve yıkamada kullanılan çözücüler, arazi üzerinde kalan tarımsal kimyasal kalıntılar ve havaalanlarında kullanılan toz, boya ve yıkama malzemeleri toprak üzerine boşaltılırlar veya özel alanlarda yakılırlar. Kırsal bölgelerde üretim fabrikaları sıklıkla atık materyallerini elden çıkarırlar. Buna bir örnek vermek gerekirse, Kaliforniya’da Latropun adlı küçük bir işletmede dibromochloro propane (DBCP) araziye bırakıldı. Yer altı suyunda yapılan belirlemelerde 1700 mg/l karsinojen özellikli DBCP belirlendi. Toksik materyallerin yanlış kullanımı Missouri’de Times plajında olduğu gibi toprak kirliliğine neden olmaktadır. Burada kimyasal atık karışımı ve yağlar asfalt ve asfalt olmayan bölgeye döküldü. 1971’de sayısız hayvan ölümlerini takiban toprakta yüksek konsantrasyonda tetra chloro dibenzo(p)dioksin (TCDD) belirlendi. Toprağın üst kısmının uzaklaştırılması sonucu arzu edilmeyen bir durum ortaya çıktı ve sonunda buradaki halk tahliye edildi.

20. yüzyılın başlarına kadar çevre mühendisleri ve bilimciler tüketim amaçlı temizlik, güvenilirlik ve estetik açıdan arzu edilen su koşullarını ve insan sağlığını korumak için atıksu arıtımından su ve hava çevresini korumak ve son yıllarda da kirlenmiş toprak ve yer altı suyu aküferlerini iyileştirmeye kadar görüş açılarını genişlettiler. Çevresel koruma amaçlı tehlike teşkil eden maddelerin iyileştirilmesi konusu Rachael Carson’un Silent springs (1962) adlı kitabının yayınlanması ile toplumun ilgisini uyandırdı. Bu kitabın yayınlamasından önce teknik komiteden birkaç kişi alg patlaması sonucu estetik zararlanma, balık ölümleri, balıkçılar üzerine akut etkilerin ötesinde atıkların serbest bırakılmasının ekolojik etkileri ile ilgilenmişlerdi. 1962’ye kadar mühendisler bilim adamları ve genel halk çevrede toksik materyallerin kronik patlaması sonucu bütün yaşam biçimini ve nispeten küçük bölgelerde çevre zararlanmalarının potansiyel küresel (global) etkileri konusunda iyi bir şekilde eğitildiler. Çevre ile iyi bir işbirliğinin öneminin halk tarafından anlaşılması amacıyla son 39 yılda dikkate değer yayın yapıldı. Wilson’un “the diversity of life (1992)” gibi okul kitapları yayımlandı. Kloroflorokarbon emisyonları sonucu strotosforik ozonun delinmesinin anlaşılması popüler basında büyük ilgi gördü ve yaygın araştırma programları ve yasal kontrol gibi pek çok konu ele alındı. Aynı dönem boyunca, kazaren yada bilinçli olarak kimyasalların toprağa akıtılması

ve depolanması sonucu yer altı suyu aküferlerinin kirlendiği veya insan yada diğer yaşam biçimlerine yaygın etkilerde bulunduğu ortaya konuldu.

Toprak ve yer altı su kirliliği ile ilgili problemler modern endüstriyel toplumun gelişiminin direk sonucudur. Atık üretimi modern hayatın her bir ögesi ile yakından ilgilidir. Üretim, doğal kaynakların (mineraller, orman ürünleri ve petrol) işlenmesi ve çıkarılmasına gereksinim duyar. Kaynakların çıkartılması (ekstraksiyon) genellikle geniş miktarlarda atık materyalin üretimi ile sonuçlanmaktadır. Terkedilmiş ekstraksiyon bölgeleri yaygın kirletici kaynak olmuştur. Nispeten yakın bir zamana kadar mineral çıkarılması ve kereste hasatı ile ilişkili olan atıklar bölgede depolanır veya göl yada nehirlere bırakılırdı. Atıkların yok edilmesi ile ilgili seçeneklerin seçiminde işlemin ücreti birinci faktördü. Sonunda olaylara tepki ve müsaade edilmeyen koşullara karşı kontrol ve düzenlemeler yapıldı. 1900'e kadar organik kimyasalların üretimi hızlı bir şekilde arttı. Bileşiklerin üretim şekillerinin değişimi ve bu kimyasalların kullanımı ise çok daha önemlidir.

20. yüzyılın başlarında tarımda kullanılan kimyasallar hayvan atıklarından, bitki kalıntılarından ve minerallerden elde edilirdi. Bugün, yaygın petrol çeşitleri ve bileşikleri pestisit ve herbisit olarak kullanılmaktadır. Pek çok bileşiğin yaygın bir şekilde kullanımından sonra yaban hayatı ve balıklar için (DDT gibi) toksik olduğu, memeliler için çok toksik (parathin gibi pestisitler) olduğu veya polychlorinate bipheyls ve dibromochloro propane gibi halojenli bileşiklerin karsinojenik olduğu belirlendi. Ekosistemin kompleks oluşu kimyasal kullanımının etkilerini belirlemeyi zorlaştırmaktadır. Kısmi zararlanmayı kontrol için kimyasalların kullanımı süresince populasyon dengesindeki karışıklık diğer organizmaların arzu edilmeyen artışına sebep olabilmektedir. Petrol ürünleri iyi bir örnek teşkil etmekle birlikte, başlıca petrol kullanımı yakıttır. Buna karşın, modern toplumda kimyasallara bağlı olarak petrol kullanım sırası plastikler, ilaç sanayi, pestisitler, herbisitler ve deterjanlardır. Kirlenmiş topraklar fiziksel, kimyasal ve biyolojik metotlarla temizlenebilmektedir. Biyolojik iyileştirmede organik ve inorganik materyaller mikroorganizmalar tarafından topraktan uzaklaştırılabilir. Toprakta depolanmış pek çok kirletici materyal normal veya çevre koşulları altında kirlenmemiş duruma geçerler. Örneğin, eğer bir bardak portakal suyu toprak yüzeyine dökülürse, pek çok organik bileşen kısa bir süre içerisinde doğal olarak meydana gelen toprak bakterileri tarafından parçalanacaktır.

Biyolojik İyileştirme Prensipleri:

Biyolojik İyileştirme (bioremediation), organik kimyasalların mikroorganizmalar kullanılarak parçalanması olarak tanımlanmaktadır.

Biyolojik İyileştirme'nin başlıca amacı, kirleticileri mineralize etme, yani zararlı bileşikleri karbondioksit, inorganik madde, su veya diğer gazlar gibi zararsız bileşenlere çevirmektir. Biyolojik iyileştirme terimi pek çok mühendislik sistemlerinde organik kimyasalların mikroorganizmalar tarafından kullanılarak parçalanması olarak tanımlanmaktadır. Son zamanlarda biyolojik arıtma sistemleri toprak, su ve buharda meydana gelen kirleticilerin uzaklaştırılması için kullanılmaktadır. Literatürde biyolojik iyileştirme toprak ve su uygulamalarında kullanılan sistemleri ifade etmekte, biyolojik iyileştirmeden farklı olan biyolojik filitreleme (biofiltration) ise kirlenmiş buhar uygulamalarını ifade etmektedir. Biyolojik filitreleme içinden buhar akışının olabileceği ve etkin mikrobiyal topluluğun tutunabileceği durağan sıvı faz ya da sabit yataklı gözenekli malzemenin bulunduğu yerlerde yapılan işlemler için kullanılan bir terimdir. Etkin biyolojik filitre işlemi şu faktörlere bağlıdır:

- a) Taşıyıcı sıvıyla biyolojik filitre gövdesinin kirletici ile olan interaksiyonuna ve
- b) Paketlenmiş yatak sistemi (poroz ortam) onun strüktürü ve sıcaklığına bağlıdır

(Dicks ve Ottengraf, 1991).

Biyolojik İyileştirme de en önemli prensip, zararlı bileşikleri parçalamak veya onları daha az zararlı formlara çevirmek üzere özellikle bakteri olmak üzere mikroorganizmaları kullanmaktır.

Mikroorganizmalar daha fazla hücre yapımı için gerekli enerji ve besin maddesi meydana getirmeye yardım eden çeşitli materyal ve bileşiklerin geçişine izin verildiği zaman kirleticilere karşı hareket ederler. Kirlenmiş bölgelerde doğal koşullar mikroorganizmalar için gerekli materyali geniş miktarlarda sağlamaktadır ve biyolojik iyileştirme insan müdahalesi olmadan meydana gelebilir buna **yerli biyolojik iyileştirme** (intrinsic bioremediation) denir. Biyolojik iyileştirme mikroorganizma büyümesini teşvik edici materyalleri sağlayan mühendislik sistem yapısına da gereksinim duyar buda **müdahaleli (mühendislik) biyolojik iyileştirme** (engineered bioremediation) olarak adlandırılır. Müdahaleli (Engineered) biyolojik iyileştirme daha fazla organizma büyümesini destekleyerek organizmaların detoksifikasyon reaksiyonlarını yürüteceği çevrenin optimizasyonunu sağlayarak arzu edilen biyolojik parçalanmanın hızlanacağına inanmaktadır.

Biyolojik iyileştirme'nin bölgenin temizlenmesi için uygun olup olmadığına kirleticinin o bölgede bulunan veya sonradan ilave olunan organizmalar tarafından biyolojik parçalanmaya hassas olup olmadığına karar vermek en kritik faktördür. Kirlenmiş bölgenin Biyolojik İyileştirmeye uygun olup olmadığı sadece bileşenlerin biyolojik parçalanabilirliğine bağlı olmayıp, aynı zamanda bölgenin jeolojik ve kimyasal özelliklerine de bağlıdır. Biyolojik

iyileştirme için uygun olan bölge koşulları yerli ve müdahaleli biyolojik iyileştirme için farklı farklıdır.

Yerli (İntrinsic) Biyolojik İyileştirme'de bölgenin anahtar karakteristikleri sezon boyunca yer altı suyu akışı, pH değişimlerini engelleyen minerallerin varlığı ve yüksek oksijen, nitrat, sülfat veya demir konsantrasyonudur.

Müdahaleli (Engineered) Biyolojik İyileştirme için bölgenin anahtar özellikleri ise akışkanlık için yer altı permeabilitesi (10.000 mg/kg katıdan az) ve katı faz kirleticilerinin nispeten düşük kalıntı konsantrasyonu.

Bölgenin Biyolojik İyileştirme için uygun olup olmadığına karar verildiğinde bölgenin tek bir özelliğinin o bölgedeki tüm kirleticilerin Biyolojik iyileştirme için uygun olmayacağı gerçeği göz ardı edilmemelidir. Örneğin belirli bileşikler sadece oksijen yokluğunda parçalanabilirler, fakat diğerlerinin parçalanmasında oksijen varlığı zorunludur. Buna ilaveten, mükemmel olarak kabul edilmeyen koşullar altında Biyolojik iyileştirme sisteminin nasıl yapılabileceği göz önüne alınmalıdır.

Mevcut mikroorganizmalar çok geniş miktarda kirleticiyi detoksifiye edebilmesine rağmen, bazı bileşikler diğerlerinden daha kolay parçalanırlar. Genel olarak, yer altında kolaylıkla parçalanabilen bileşikler petrol hidrokarbonlarıdır, fakat yaygın oranda diğer bileşenleri parçalamak için organizma büyümesini teşvik eden teknolojiler meydana çıkmıştır ve başarılı tarla denemeleri yapılmıştır.

Pek çok mikroorganizma oksijeni yükseltgenme için kullanır ve organik maddeyi biyolojik olarak parçalar (aerobik parçalama), diğerleri ise nitrat, sülfat, metan veya diğer elektron alıcılarını kullanırlar (aneorobik parçalanma). Geçmişte, genellikle pek çok kirletici aerobik koşullar altında kolaylıkla parçalandığından ayrıca anaerobik parçalanma genelde daha düşük oranlarda meydana gelmesinden dolayı ve biyolojik iyileştirme prosesleriyle anaerobik koşulları muhafaza etmek daha güç olduğundan pek çok biyolojik iyileştirme işlemi aerobik olarak yapılmaktaydı. Aneorobik işlemler anaerob koşullar altında kolaylıkla parçalanabilen belirli kirletici gruplar için uygundur, yüksek klorinli bileşikler gibi. Son yıllarda, tehlikeli atık yönetim alanında biyolojik iyileştirmenin önemi artmıştır.

Biyolojik İyileştirme için hedeflenen materyaller organik bileşenler, ağır metaller ve cıyanid ve nitrat gibi potansiyel toksik iyonlardır. Biyolojik İyileştirmenin hedef aldığı diğer bileşikler Trichloroethylene ve Polychlorine biphenyls (PCBs) gibi özel chlorine türleri içeren ve parçalanmaya karşı dirençli olan bazı kimyasalların laboratuvar koşulları altında biyolojik parçalanabilirliği belirlenmiştir. Aseton ve alkol gibi çözücüler, benzen, toluen, ethylbenzen ve

xylene (toplucu BTEX olarak bilinen) veya Poli Aromatik Hidrokarbonlar (PAHs), chlorobenzen, nitro ve chlorophenols ve pestisitleri içermektedir.

Yaygın olarak toprakta karşılaşılan kirleticiler BTEX gibi PAH'lar, endüstride kullanılan tetrachloroethylene veya perchloroethylene (PEE), trichloroethylene (TCE) ve 1,1,1-trichloroethane gibi alifatik chlorinatlardır.

Biyolojik iyileştirme genç bir teknolojik alandır ve bu gerçek literatür okurken ve bu konu ile ilgili bilgi toplanırken akıldan çıkarılmamalıdır. Biyolojik iyileştirme alanında yayınlanmış olan literatürlerin hepsi başarıyla sonuçlanmıştır ve başarısızlıkla sonuçlanan bir uygulamaya rastlanmamıştır. Literatürde biyolojik iyileştirme başarısı toprak ve yer altı suyundaki kirletici konsantrasyonunun indirgenme yüzdesi ile ölçülmüştür.

Minesota, Bemidji Bölgesinde Yapılan Yerli (Intrincik) Biyolojik İyileştirme İle İlgili Örnek Çalışma:

1979 yılının Ağustos ayında Minesota yakınlarında Bemidji bölgesinde petrol hatının yanması sonucunda 100 bin galon petrol toprak ve yeraltı su kaynaklarına yayılmıştır. US Geological Survey (USGS) de çalışan araştırmacılar 1983 yılında bölgede inceleme başlatmışlardır. Ham petrol bileşenlerinin başlangıçta kısa bir mesafede hareket ettiğini belirleyen araştırmacılar petrolü parçalama yeteneğinde olan mikroorganizmaların kirleticilerin yeraltı suyuna taşınmasına engel olduklarını tespit etmişlerdir. İnsan müdahalesi olmadan işlev gören mikroplar göstermiştir ki yerli mikroorganizmalar petrol kirliliğinin yayılmasında etkilidirler. Petrol dökülmesinden bir yıl sonra ham petrolün bir kısmının yeraltı suyunda çözündüğü ve dökülme bölgesinden 200 m derinlikteki su kaynaklarına taşındığı saptanmıştır. Çözünmemiş ham petrolün ise yeraltı suyu akışı boyunca 30 metre mesafeye taşındığı ve ham petrol buharlarını da toprak hattı boyunca 100 metre mesafeye taşındığı belirlenmiştir. 1987 yılında kirleticilerin toprakta yayılımının durduğunu tespit eden araştırmacılar bunu yerli Bİ'ye bağlamışlardır. Araştırmacıları ham petrolün kontrol altına alınmasında yerli Bİ'den kaynaklandığına inandıran 3 tip delil mevcuttur. Birincisi, model çalışmaları sonucunda eğer ham petrol biyolojik olarak parçalanmasaydı dökülme bölgesinden 500-1000 metre mesafeye kadar petrol yayılabilirdi. İkincisi, Toluen gibi bileşikler parçalama yeteneğinde olan anaerob mikroorganizma aktivitelerindeki artışın saptanmış olması ve oksijen yokluğunda Fe²⁺ ve CH₄ artışının saptanması. Üçüncüsü, Ham petrol bileşiklerinden benzen ve etilbenzen konsantrasyonlarının (bu bileşikler anaerob ortamda az, aerob ortamda çok parçalanırlar) anaerobik bölgelerde sabit kalması ve su ile (oksijen) karıştırıldıklarında aerobik parçalanmanın meydana gelmesi.

Sonuç olarak yerli Bİ'nin hızlı gerçekleştiği hidrolojik düzen mevcut olduğunda toprakta mevcut yerli organizmalar insan müdahalesi olmadan kirleticilerin yayılmasını önleyebilmektedirler. Fakat kirletici yayılımının tamamen durduğunun belirlenmesi için uzun süreli gözlem çalışmaları yapılmalıdır. Bazı bölgelerde kirleticilerin yayılımının tamamen durdurulmasında yerli Bİ yeterli gelmeyebilir bu durumda müdahaleli Bİ'ye başvurulur. Minnesota Bemidji bölgesinde farklı mesafelerde toluen, benzen ve etilbenzen konsantrasyonları Şekil 1.1.'de gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere kirleticilerin toprağa döküldüğü yerde konsantrasyonları oldukça yüksek ancak 100 metre derinliğe indikçe konsantrasyonlarda çok önemli azalmalar olmuştur. Eğer burada yerli Bİ sözkonusu olmasaydı derinlik boyunca kirletici konsantrasyonu artacaktı.

Kalifornia Moffett Naval Hava İstasyonunda Klorinli Solventlerin Müdahaleli Biyolojik İyileştirilmesi İle İlgili Tarla Deneme Çalışması

Stanford Üniversitesi araştırmacıları klorofenol solventleri için kometabolizm yerinde Bİ yönteminin potansiyel kullanımını ortaya koymak amacıyla tarla denemesi kurmuşlardır. Araştırma bölgesine klorin solventi araştırma bölgesi dışına taşınmamasına çok özen gösterilerek dikkatle yayılmıştır. Klorinli solventler kendi başlarına mikrobiyal büyümeyi destekleyememekte ancak metan ilave edildiğinde (metanotroflar klorinli bileşiklerini kometabolizme edebilirler) özel mikroorganizmalar kirleticileri parçalayabilmektedir. Burada araştırmacılar yerli mikropları teşvik etmek amacıyla toprağa metan ve oksijen ilave etmişlerdir. Araştırma sonucunda çok büyük miktarlarda klorinli solventin parçalandığı belirlenmiştir.

