

## 6. DIŐARIDA (EXSITU) BİYOLOJİK İYİLEŞTİRME

### 1. Arazi Uygulamaları (Land farming)

Landfarming yüzyıllarca çiftçiler tarafından zararsız organik atıkların dekompozisyonu için kullanılan geleneksel bir yöntemdir. Metod basitçe atığın toprağa atılması ve sürülmesi ile toprağa karıştırılması ve havalanmanın sağlanarak mikrobiyal faaliyetin artması prensibine dayanmaktadır. Aynı sistem 1900 lü yılların başından itibaren zararlı bileşenlerin parçalanmasında kullanılmaktadır. 1950 li yıllarda zararlı atıkların giderilmesinde en popüler yöntem olan land farming 1970 li yıllarda sıkı çevre kurallarının gelmesiyle beraber landfarming sistemi ile giderilmeye çalışılan kirleticilerin taşınım ve kaderinin yeniden ele alınması gerekti. Landfarming, besin madde ilavesi (bazı durumlarda mikroorganizma ilavesi) ve periyodik su ilavesiyle nem içeriğinin kontrolü yollarıyla kirlenmiş toprakları karıştırma ve havalandırma işlemlerini kapsamaktadır. Zararlı organik bileşiklerin yüzeysel biyolojik parçalanmasında kullanılan en basit ve en ucuz teknolojidir. Prosesin en büyük avantajı toprağın 25 cm'lik yüzey kısmında toplam mikroorganizma miktarının %90'ının mevcut olmasıdır. Proses toprağın havalı üst kısmında olmaktadır ve toprağın tipi killi, siltli veya kumlu olabilir. Çoğu durumda kirlenmiş topraklar toprak kaymasını önlemek için yıkama bariyerleri kurulan yerlerde kazılırlar. Bazı durumlarda da kazma işlemine gerek duyulmayacak kadar yüzeyledir ve bu durumda biyolojik iyileştirme uygulaması etkili biçimde in situ olmalıdır. Landfarming sisteminde parçalama işlemi prensip olarak biyolojiktir. Fotokimyasal oksidasyon bazı durumlarda önemli olabilmektedir ancak kirletici emisyonlarının atmosfere uçması landfarming uygulamasının gerçekleştirilmesini sınırlamaktadır.

### **Landfarming uygulamasının başarılı olması için yapılması gerekenler:**

**1. Toprağın kontrolü:** Toprağın strüktürü (uygun sürüm derinliğinin saptanması ), C:N:P oranı, pH, nem içeriği, besin madde seviyesi, mikroorganizma sayı ve aktivitesinin kontrolü gerekmektedir.

**2. Toprak işleme:** Toprağın havalanması ve ileva edilen atığın iyice karışması için toprak işleme zorunludur. Toprağın işleme derinliği de etkili faktördür. Toprak işleme düzenli olarak yapılarak havalanma ve oksijen taşınımı korunmalıdır (genelde haftada bir kez).

**3. Besin madde ilavesi:** İnorganik besin madde ilavesinin aralıklı sürelerde yapılması gerekmektedir. Toprağın C:N:P oranı 300:10:1 'dir. Laboratuvar testleri sonucunda çok iyi bir biyolojik parçalanma olabilmesi için yüksek azot ve fosfor konsantrasyonu gerekmektedir. Fazla besin madde ilavesi biyolojik parçalanmayı artırmamasına rağmen 2 problem sözkonusudur. Birincisi maliyetin artması, 2. ise tuzluluk ve ozmotik basınç artışıdır. Ticari gübreler bu amaçla kullanılmaktadır. Nitratlı gübre kullanırken yıkama ile nitrat kayıplarına dikkat edilmelidir.

**4. Nem içeriği:** Landfarming de optimum nem içeriği TK'nin %60-80' i kadardır. Uygulama süresince nem içeriğini optimumda tutmak için sprey veya damlatma gibi yöntemlerle su ilavesi yapılmaktadır.

**5. Sıcaklık kontrolü:** Su kontrolü aynı zamanda toprak sıcaklığını da kontrol etmektedir. Toprağın termal iletkenliği su ilavesiyle artmaktadır. Serpme sulama yöntemiyle kışın toprak donmaktan korunmakta yazında toprak soğumaktadır. Toprağın su tutma kapasitesini artırma yeteneğinde olan ve nem içeriğini kontrol etmek amacıyla ahır gübresi gibi malçlar kullanılmaktadır. Toprağın sıcaklığını düzenlemek amacıyla kullanılan malçlar ise kompost, odun talaşı, asfalt emülsiyonu, çakıl veya ezilmiş taş'dır. Bazı ekstrem koşullara sahip jeografik bölgelerde (yoğun yağış alan) sıcaklık ve nem kontrolü için malçlar yeterli olmaktadır.

**6. pH'nın kontrolü:** Pekçok toprak asit özellikte olduğu için biyolojik parçalanmayı artırmak için pH'nın ayarlanması gerekmektedir. pH'nın ayarlanması için toprağa kalsiyum veya magnezyum içeren bileşikler (CaO, CaOH, CaCO<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub>) ilave edilir. Bu işlem kireçleme olarak bilinmektedir. Yüksek pH derecelerinde kirletici miktarı artıyor veya kirleticiyi parçalayacak mikroorganizma alkali koşulda çalışıyor ve toprak asit ise bu seferde ortam kükürt içeren bileşiklerin ilavesiyle (sülfirik asit aleminyum sülfat, demir sülfat) asitleştirilmelidir.

**7. Kimyasal formda oksijen ilavesi:** Sürüm işlemlerini azaltmak amacıyla bazı ticari oksijen kaynakları bulunmaktadır (CaO<sub>2</sub> gibi) ancak bu hiçde ekonomik değildir.

Protokol yapılması: EPA (1993) landfarming ile Bİ de arazi büyüklüğünün (her bir ünite için) 4000 m<sup>2</sup> yi geçmemesi gerektiğini belirtmiştir. Her üniteden bir seferde örnekler alınmalı ve besin madde, mikroorganizma aktivitesi, pH, nem tayinleri yapılmalıdır. Uygulamanın sonunda her bir ünitedeki kirleticinin seviyesindeki azlama kontrol edilir.

## 2. Kompostlama

Kompostlamada kirlenmiş materyal ahır gübresi gibi organik ajanlarla karıştırılır. Organik bulk ajanlar poroziteyi artırır, hava akımı kolaylaştırır, periyodik olarak su ilave edilir ve kompost

yıǒınları düzenli aralıklarla (tipik olarak haftada bir) mekanik olarak karıştırlırlar. Sabit yıǒınlar (piles) organik bulk ajan, besin maddesi ve su ilave edilmiş kompost formudur. Sabit yıǒınlar karıştırlmaz ve sıcaklık çevre sıcaklığına yakındır. Organik bulk ajanlar genelde ahır gübresinden yapılırlar ki bunlar topraktan daha geniş mikrobiyal populusyona sahiptir ve inorganik besin madde kaynağıdır.

### 3. Biyoreaktörler

Biyoreaktör sıvı çamur faz (slurry phase) uygulamasıdır. Kirlenmiş toprak bir kaba (kova, fıç) yerleştirilir üzerine su ilave edilir, sürekli karıştırlılır. Gerekli miktarda oksijen ilave edilir. Uçucu organik bileşiklerin kaybını önlemek için çıkan gaz kontrolü (off gas control) yapılırlar. Off gas kontrolü gaz döngüsü ve mikrobiyal gaz temizlemeden (biofiltration) oluşur.

Biyoreaktörler ya gelişme ortamında ki serbest süspansiyon halinde ki mikrobiyal hücrelerden veya bir matris üzerine yapışmış hücrelerden oluşabilir. Toprak ortamındaki mikroorganizmaların çoǒu topraǒa tutunmuş oldukları için yer altı suyu kirleticilerinin buharlarını işleyen biyoreaktörlerin çoǒu hareketsiz hücre gelişiminde kullanılır. Hareketsiz hücreler genetik olarak daha duragan , hidrolik basınç ve biyolojik düşmanlarına karşı daha korunmalı ve serbest salınan gelişim kültürlerinde daha fazla hücre yoǒunluǒuna ulaşabilirler. Matrisler genellikle toprak , turba veya balık, aktif karbon, kok, plastik, selit ve cam boncuklar içinde olmak üzere edilgen yüzey hareketsizliǒi için kullanılırlar. Bu maddelerin bazıları sızdırma filitrelerinde ve atık su atan dnersel biyolojik arıtma sistemleri kullanılmaktadır. Sentetik mikro gözenekli veya çapraz baǒlı organik polimerler ve termosetting matrisler bakterilerin matris içinde hareketsizleşmesi için tasarlanmıştır. Polireten ve polivinil köpükler ( agar, potasyum karagenan, kalsiyum aljinat, poliakrilamid ve gultaraldehit / porotein) gibi termosetting matrisler genelde boncuk biçimindedirler.

Daimi akışlı sistemler iki farklı gruptan oluşabilir. Bunlardan bir tanesi fikse edilmiş biyoreaktörler ( sabit filmliler biyoreaktörler), diǒeri ise sıvı bir ortam içindeki hareketli matrisler (akışkan yataklı bioreaktrler) dir ( Cooksey, 1991).

Gövde ya da boncuk byklğindeki partiküller son ürün daǒılımı ve giriş ürünlerinin oksijen içinde yayılım mesafesini belirler. Bu da parçalanma hızlarını kontrol etmek için önemli bir etmendir. Son olarak yenilemiş metotlar şunlardır:

- a) Hareketsiz boncukların orta kısmını oksijen olan yere boncuk algileriyle veya
- b) Sisteme düşük konsantrasyon da hidrojen peroksit ve
- c) Onun ayrışma enzimi katalaz ilave etmek gibi .

Bu işlemler henüz arazi kullanımları için tarla yüzeyinde gerçekleşmemiştir.

Oksidasyonu artıran bir başka yaklaşım, içinde akış olan bioreaktör içindeki gaz ve sıvı akıntılarını ayıran silikon veya polieterimit makroporlarla polimerlerden oluşan gaz geçiren zarları kullanmaktadır. Zar kaynaklarını bakteriyel kolonileştirilmesi onların membran içerisine veya kapillar tüplerine oksijen sağlar ve buda sıvı fazdan kirleticilere yayılan oksijen demektir. Hem hidrofilik hem de hidrofobik bileşenli matriksler suda çözünebilir. Ana maddeleri parçalayan hidrofobik kimyasalları iyileştirmek içinde geliştirilmişlerdir. Bu matrikslerden biri polidimitil siloksan ve kalsiyum alginast karışımıdır. Kok kömürü, akışkan yatak bioreaktörlerinde kullanılabilir aktif karbon için toksik, ucuz bir seçenektir (Cooksey, 1991).

Buhar fazlı bioreaktörler Batı Avrupa da 10 yıldır kullanılmakta fakat, şimdi sadece Birleşik Devletler de yeni yeni geliştirilmektedir. Bioreaktörler toprak havalandırmada ve kirlenmiş yer altı suyundan giden buharların arıtımında kullanılır.

Hareketli sıvı faz biyoreaktör en iyi olarak, klorlu organik bileşenleri arıtımında çalışan, hidroklorik asit ve bu sistemin sürekli ve ara bileşenleri olarak salınır.

Bir **bioreaktör** ters çalışan hava akışlı bir sistem gibi tasarlanabilir. Su, gövdeden aşağı akarken buhar katı bir mikrobiyal matriks sistem yukarı çıkmaya zorlanır. Böylece çözünebilir toksik ara ve son ürünler giderilebilir. Temel fark, buharların mikroorganizmalar tarafından parçaladığı katı gövde tarafından tutulmasıdır. Polistren boncuk ile karıştırılmış ve organik kompost karışımından oluşmuş bir matriksin çok iyi iş gördüğü saptanmıştır (Diks ve Ottengraf, 1991). Ancak, eğer anaerobik olarak parçalanmış klorlu organiklerde olduğu gibi ko metabolizma olayı gerekiyorsa fazladan ko substrat gibi davranan madde eklemek gereklidir. Böyle bir işlem henüz deneme aşamasındadır.

Anaerobik biyoreaktörler klor ile yer değiştirebilen organikler gibi bazı kirleticilerin iyileştirilmesi için geliştirilmiştir. (örneğin tetrakloretilen , karbontetraklorit ve petaklorofenol). Şimdilerde bu reaktörlerin bir çoğu, bakteriyel destek için çeşitli cam ve plastik ortam kullanan paketlenmiş yatak ya da sıvılı yatak sistemlerinden oluşmaktadır.

İndirgeyici koşulları sağlayan bir başka yöntemde arıtma reaktörlerinden önce bakteriyel bir aşırı ön kolonda kullanılmaktadır. Bir ön kolon , oksijenin biyolojik olarak kullanımı yoluyla anaerobik koşulları sağlar (Freedman ve Gosset, 1991). Ön kolonda, örneğin metan ve oksijeni indirgeyici ve oksitleyicilerde uygun  $E_h$  seviyelerine ulaşmak için iyileştirmede istenendir (Kastner,1991). Bu sistemler sadece küçük ölçekli uygulamalar için uygundur. Geniş ölçekli ön kolon reaktörlerde kullanılıyor olsa da hem kapalı hem de

sürekli –akış yöntemlerinin her ikisinde de kullanılmaktadır. Bu biyoreaktörler henüz geliştirme aşamasında oldukları için maliyetleri çıkarılmamıştır.

İndirgeyici koşullarda klor giderim işlevi en iyi olarak sülfat indirgeyici , fermantasyon veya metanojenik koşullar altında olduğu gibi düşük  $E_h$  seviyesinde olmaktadır. (Cobb ve Bouwer, 1991; Criddle ve arkadaşları,1990 b). Denitritleyici koşullarda bu olay işlemez (Cobb ve Bouwer, 1991; Klecka et al .,1990). Burada dikkate değer bir istisna, toksik ara bileşenlerin birikmediği karbon tetrakloritin parçalanmasıdır (Criddle ve arkadaşları,1990 a). Bu parçalanmanın biyoreaktör gelişimine uygulanabilirliğinin araştırılması gerekmektedir.

Vinil klorit ve dikloretilen gibi mono ve diklorürlü alkenlerin anaerobik parçalanması denitritleyici koşullar altında gerçekleşir. Çünkü bunların parçalanması indirgeyici koşullarda klor giderimini gerektirmez (Barrio-Lage ve arkadaşları, 1990; Distefano ve arkadaşları, 1991). Ama bazı mono ve diklorürlü aromatikler birkaç değişik yolla parçalanırlar. Bazıları başlangıçta indirgeyici bir klor giderimine gereksinirler (Genthner ve arkadaşları,1989 a). Son laboratuvar çalışmalarında edinilen bunun tersi bilgiler göstermektedir ki , halojenli bileşenlerin parçalandığı biyoreaktörlerin pratik kullanımı gelecekte olanaklı olacak ve özgül mikroorganizma ve mikrobiyal bileşimler gerektirecektir.

***Mikrobiyal gaz temizleme:*** Biyofiltreler denilen mikrobiyal yataklar boyunca kirlenmiş havanın geçmesi işlemidir. Gözenekli yataklarda kullanılan ambalaj ya kompost karışımı veya hareketsiz organik bulk ajanlardan veya gözenekli seramik masketlerden yapılmıştır. Mikrobiyal topluluk ambalaj yüzeyinde yapışmış olarak gelişir. Gerekli olan sıvı film (tabaka) satire edilmiş hava buharının korunması yoluyla veya yatağa subuharı ilavesiyle sağlanır. Mikrobiyal büyüme için gerekli olan besin elementleri periyodik olarak ilave edilir. Mikrobiyal gaz temizleme şeması Şekil 5.15

Mikrobiyal gaz uygulaması uçucu organik bileşiklerin (VOCs) off gas biyolojik iyileştirme prosesinden uzaklaştırmada kullanılır.

***Uçucu organik bileşik (VOCs) emisyonları;*** VOCs'lar biyoreaktörlerin yüklenmesi sırasında bölgedeki uçucu materyal üretimi sonucunda meydana gelebilir. Arazi uygulaması (landfarming) veya sabit yığın uygulamasında (static piles) uçucular kirlenmiş toprakların organik bulk ajanlarla karıştırılması sırasında yok olabilirler. Sulu çamur faz uygulamalarında (slurry phase) VOCs lar karıştırma ve havalandırma sırasında yok edilebilirler. VOCs üretimi mevcut bileşiklerin parçalanması sonucunda (özellikle bölgesel anaerobik koşullar mevcut olduğunda) veya toprak çalkalandığı zaman gaz oluşumuyla meydana gelebilir. Biyolojik parçalanma süresince uçucu olmayan bileşiklerden VOCs'ların üretimi teorik olarak bir sorundur fakat en azından aerobik işlemler için çok az pratik öneme sahiptir. VOCs'ların daha fazla uçucu bileşiklere mikrobiyal değişimi (dönüşümü) aerobik koşullarda meydana gelebilir.

Çoğu biyolojik iyileştirme prosesi aerobik olarak dizayn edilmiştir ve bundan ötürü VOCs emisyonları bölgede tespit edilen bileşikler tarafından sınırlandırılır. Burada sözü edilen bileşikler (toprak mikroorganizmaları tarafından kolaylıkla parçalanırlar) zorluk çekmeden metabolize edilirler. Örneğin basit alkoller (etanol, metanol, propanol gibi) kolaylıkla biyolojik okside olabilen VOCs grubundandır. Şekil 1.16 da görüldüğü gibi toprak partiküllerine tutulan VOCs lar uçabilir veya biyolojik olarak parçalanabilirler. Kolaylıkla metabolize olan bileşiklerle kirlenmiş topraklarda emisyonlar meydana gelebilir.

### **Biyolojik İyileştirme İçin Protokol ve Stratejiler**

1. Bölge: Herhangi bir bölgenin Bİ yapılmadan önce fiziksel, kimyasal, biyolojik ve hidrolojik olarak değerlendirilmesinin yapılması gerekmektedir.
2. Mikroorganizmalar: Bİ için hem yerli hemde aşılınmış bakteri kullanılabilir. Aşılamayla bölgede mevcut kirlenmeyi parçalama yeteneğinde olan mikroorganizmalar ilave edildiğinden yerli mikroorganizmalara nazaran daha etkin olmaktadır.
3. Çevresel parametreler: Nem içeriği, pH, mikrobiyal büyüme için gerekli besin madde miktarı ve iz element miktarı bölgenin çevresel parametrelerinin Bİ yapılmadan ölçülmesi gerekmektedir.
4. Biyolojik taşıma koşulları: PCBs ler gibi klorinli bileşiklerin biyolojik temizlenmesinde aerob ve anaerob biyolojik taşımalara gerek duyulur. Bölgeye bağlı olarak aerob ve anaerob proses süreleri değişebilmektedir. Laboratuvar koşullarında anaerobik prosesler için 2 ay gerekirken aerobik prosesler için 2-3 hafta yeterli olmaktadır. Ancak tarla koşullarında bu sürelerin her iki prosesde de daha uzun olacağı akıldan çıkarılmamalıdır.
5. Ko substrat desteği: Ko substratlar özellikle aerobik proseslerde gereklidir. Bifenil ve naftalin PCBs'lerin Bİ için gerekli ko substratlardır ve terpenes lerinde tarla denemeleri sonucu iyi bir ko substrat olduğu belirlenmiştir. Pek çok bitki yaprağı bu bileşiği içermektedir.
6. Hedef bileşiğin parçalanma oranı: Parçalanma oranı Bİ uygulama süresini ve ücretini belirler.
7. Mühendislik faktörleri: Projenin hazırlanma süresi, uygulanabilirliği, proses kontrolü, kalite kontrolü, ilave edilen kimyasalın toksisitesi, ve abiyotik kayıplar gibi mühendislik faktörleri de Bİ 'yi etkiler.
8. Ücret: Herhangi bir Bİ'de birinci faktör daima ücrettir.

Proses izleme: Bütün iyileştirme proseslerinde izleme çok önemlidir. Ani besin madde artışı, mikroorganizma aktivitesinin durması gibi faktörler biyolojik parçalanma reaksiyonlarını durdurabilir. Uzun dönemli gözlem çalışmaları daha sağlıklı Bİ için zorunludur.