

7. ORGANİK KİRLİTİCİLERİN BİYOREMİDASYONU HİDROKARBONLAR, YAKITLAR VE DİĞER PETROL ÜRÜNLERİNİN BİYOLOJİK İYİLEŞTİRİLMESİ

Petrol ve Petrol Ürünlerinden Kaynaklanan Toprak Kirliliği

Geçtiğimiz yüzyılın son yarısından itibaren gelişen teknolojiyi arkasına alarak büyüyen sanayi ve endüstriyel atılımlar, daha fazla enerji talebini beraberinde getirince petrol gibi doğal enerji kaynaklarının tüketimi katlanarak artmıştır. Petrol vb ürünlere olan bu talep daha fazla oranda petrolün yeraltından çıkarılması, işlenmesi, ülkeleriçi veya ülkelerarası olarak bir yerden başka bir yere aktarılması ve taşınması faaliyetlerini gerektirmiştir. Bu nedenle petrol ve yan ürünleri günümüzde sadece enerji kaynağı olarak yüksek tüketimler sonucu küresel ısınmanın en önemli sebebi olarak görülen ve atmosferde sera koşulları yaratan karbondioksit gazı birikimi ile değil, işleme ve taşınma faaliyetleri sırasında da okyanus, deniz göl ve nehir gibi su ekosistemleri ile karasal ekosistemlere (tarım alanları ve tarım-dışı alanlar, çayır ve orman vs) bulaşarak da kirlilik unsuru oluşturmaktadır.

Petrol, yaşlı gezegenimizin binlerce yıl içinde saklayıp insanlığa sunduğu; çok uzun zaman önce yaşayan canlıların geçmişten geleceğe gönderdiği bir hediyedir. Hemen hemen her türlü motorlu taşıta can veren petrol ve yan ürünleri, sadece bir enerji kaynağı değil; aynı zamanda insanoğlunun günlük hayatında yer alan birçok endüstriyel ürünün vazgeçilmez bir ham maddesidir. Karşımıza çıktığı MÖ 450 yıllarından günümüze kadar uzanan zamanda önceleri hastalıklara karşı ilaç, ve su yalıtım malzemesi olarak kullanılan petrol tahribat gücü keşfedildikten sonra savaşlarda yakıcı madde olarak da kullanıldı. Yerin metrelerce altında gizlendiği rezervuarlar ilk defa 1700'lü yılların ortalarında bulundu ve işlenmesi ise bu tarihten yüz yıl sonra gerçekleşti. 19. yüzyıl ortalarına kadar üretimi ilkel yöntemlerle süren petrol, asfalt ve yağ olarak üretilip kullanıldı. Ancak I. Dünya Savaşından itibaren otomobil ve diğer motorlu araçların yaygınlaşmasıyla petrol ihtiyacı giderek önem kazandı.

Petrol sözcüğü, latince taş anlamına gelen "Petra" ile yağ anlamına gelen "oleum" sözcüklerinden oluşmuştur. Petrol denilince benzin, gazyağı veya dizel gibi belirli bir yakıt değil; genellikle doğal halde bulunan ve yer altından çıkartılan "ham petrol" kastedilmektedir. Ham petrol bir takım hidrokarbonların karışımından meydana gelmiş olup, belirli bir kimyasal bileşimi yoktur. Hidrokarbon, farklı sayıda karbon ve hidrojenin uygun bileşimleriyle meydana gelen metan, etan, propan ve butan gibi gaz bileşenlerdir ve sıvı hidrokarbona "ham petrol" denir. Petrolün yapısında bulunan farklı hidrokarbon bileşikleri çok basit olarak farklı sayıda karbondan oluşan zincir benzeri yapılar olarak ifade edilebilir. Zincir yapısında düşük sayıda

karbon bulunan hidrokarbonlar kolayca parçalanabilen “uçucu hidrokarbonlar” dır. Benzin istasyonu veya endüstriyel alanlarda algılanan benzin-mazot vb petrol ürünlerinin kokusu insan burnunda yer alan koku seziciler tarafından algılanan uçucu hidrokarbonlardır. Diğer yandan zincirinde daha yüksek sayıda karbon atomu bulunan hidrokarbonlar “yarı-uçucu” veya “ağır hidrokarbonlar” olarak adlandırılırlar. Bu grupta yer alan hidrokarbonlar biyolojik ve kimyasal ayrışma olaylarına karşı daha dayanıklıdır. Asfalt veya zift olarak ifade edilen petrol ürünleri bu kategoride yer alır. Doğadaki ayrışma parçalanma süreçlerine karşı dayanıklı olduğundan bugün dünyanın hemen hemen bütün ülkelerinde otopan ve karayollarının inşasında yapı malzemesi olarak asfalt kullanılmaktadır. Petrol vb. maddelerin biyolojik ayrışması ile ilgili çalışmalarda petrolün tabiatını oluşturan farklı hidrokarbon bileşiklerinin ayrışma koşullarından nasıl etkilendiğini yalın olarak ortaya koyabilmek için petrol bileşenleri uçucu, yarı-uçucu ve ağır hidrokarbonlar olmak üzere bazı sınıflara bölünmektedir. Örneğin bir araştırmada uçucu yarı-uçucu ve ağır hidrokarbonlar için sırasıyla ‘C8–C11’, ‘C12–C21’, ‘C22–C31’ ve ‘C32–C40’ şeklinde bir sınıflamaya alınmıştır (Rahman ve ark (2003). Amerika Birleşik Devletlerinin farklı eyaletlerinde bulunan çevre kalite birimleri ise uçucu yarı-uçucu ve ağır hidrokarbon grupları için ‘benzin aralığı’ (C6-C12), ‘dizel aralığı’ (C12-C28) ve ‘ağır yağ aralığı’ (C28-C35) gibi sınıflar kullanmaktadır (<http://www.deq.state.ok.us/factsheets/land/TPH.pdf>). Dünyanın farklı bölgelerinde çıkarılan ham petrolün kimyasal özellikleri birbirinden farklı olmakla birlikte genel bir aralık vermek gerekirse ham petrolün C4-C50 arasında değişen hidrokarbonlardan oluştuğu söylenebilir.

Geride bıraktığımız yüzyılın sonlarından itibaren artan nüfusumuzun gereksinimlerinin karşılanması için gezegenimizin mevcut kaynakları hızla tüketilmiş ve bu nedenle çok geniş bir kullanım yelpazesine sahip petrolün tüketimi de katlanarak artmıştır. Bu noktada insanoğlunun karşılaştığı en büyük sıkıntı, tüketim alanındaki bu artışa bağlı olarak petrol vb. ürünlerin kullanımı esnasında geri kazanımı oldukça zor olan hava-su toprak kaynaklarının hızla kirlenmesidir. Karasal çevrelerde sorun yaratan en önemli petrol kirliliği sondaj sonrasında rafine etme, depolama ve taşıma gibi aşamalarda sızıntı, patlama ve kazalar yolu ile çevreye petrol bulaşmasıdır.

Petrol ve yan ürünlerinden kaynaklanan kirliliğin toprakta ne gibi değişikliklere neden olmaktadır? Petrol öncelikle toprağın içindeki gözenekleri doldurarak bitki kökleri ve yüzeye yakın katmanlarda yaşayan toprak canlıları için gerekli olan hava giriş-çıkışını engeller. Ayrıca toprağın yapısında bulunan kil ve humus toprağa dahil olan maddeleri adeta bir filtre gibi geçici veya sürekli olarak tutma görevi görür. Petrol ve türevleri kil ve humus yüzeylerini tamamen kaplayarak toprağın bu doğal filtrasyon özelliğini ortadan kaldırır. Bu değişimlere bağlı olarak

toprağın fiziksel niteliklerinde kayıplar meydana gelir. Yapısında yüksek molekül ağırlıklı bileşenler bulunan petrol ve benzeri ürünler suda çok düşük çözünürlük gösterirler. Böylece toprağa su girişini ve toprakta mevcut olan suyun hareketini de engeller ve bu nedenle toprakta yaşamın sürekliliği için gereken besin maddelerinin taşınması işlevi sekteye uğrar. Böylece fiziksel nitelik kaybına ek olarak toprağın kimyasal özelliklerinde de bir zararlı meydana gelmektedir.

Ayrıca ham petrol polisilik aromatik hidrokarbonlar, benzen ve türevleri, siklo-alkan zincirleri gibi oldukça yüksek konsantrasyonlarda birçok öldürücü bileşik içerir. Bu nedenle petrol ve yan ürünlerinin doğal kaynaklara karıştığı veya bulaştığı durumlar her zaman kritik çevre ve sağlık sorunlarına neden olmuştur. Örneğin petrolün yapısında karsinojen (kanserojen) etkiye sahip olmalarından dolayı biyolojik yaşam açısından son derece tehlikeli ve kısaca BTEX¹ ve PAH² olarak ifade edilen spesifik hidrokarbon grupları bulunmaktadır. Bu tip hidrokarbonlar toprak içindeki ve üzerindeki yaşam açısından tehlike arz ettiği iklimsel (sıcaklık ve yağış) ve çevresel (coğrafik koşullar ve toprak özellikleri) etmenlerin etkisi ile yatay ve/veya düşey yönde hareket ederek yeraltı ve –üstü su kaynaklarına ulaşabilir ve daha büyük ölçekte sağlık sorunlarına neden olabilirler. Kil ve humusun az olduğu kumlu topraklarda ise petrolün tutulabileceği ortamlar bulunmadığı için petrol hızla yer altı su kaynaklarına karışarak daha uzak mesafelere taşınabilir.

Kısaca, canlı yaşamının devam etmesi açısından gerekli olan koşulların sağlama yeteneğindeki üst toprak, petrol ve benzeri maddelere bağlı kirlenmeler sonucunda fiziksel, kimyasal ve biyolojik niteliklerini yitirerek bu vasfını uzun süreli olarak kaybeder. Petrol ve türevlerinin topraktaki başka zarar şeklide yağ parçacıklarının toprak aracılığı ile bitkilere, su ile de insanlara ve hayvanlara ulaşabilmesidir.

Petrol vb ürünlerin çıkarılması, işlenmesi ve taşınması sırasında meydana gelen sızıntı ve kazalara bağlı toprak kirliliği sorunları Ülkemizde de yaşanmaktadır. Türkiyede petrol ve yan ürünlerinden kaynaklanan kirlilikle ilgili kaygılar önceki yıllarda deniz kirliliği üzerinde olmuştur. Yıllarca İstanbul ve Çanakkale Boğazlarından büyük gemilerle geçirilen petrol ürünleri büyük bir risk oluşturmuştur. Mersin, İskenderun ve Antalya limanları petrol taşımacılığı açısından deniz trafiğine maruz kalan diğer bölgelerimizdir. Akdeniz'in en geniş sığ alanı İskenderun Körfezidir. Mersin'deki petrol rafinerisi ve İskenderun Körfezi'ndeki iki

¹ BTEX: Uçucu hidrokarbonlar grubunda yer alan ve insan sağlığı açısından tehlikeli olan 'benzen', 'toluen', 'ethyl-benzene', 'xylene' isimli hidrokarbonlarının kısa adı.

² PAH (polycyclic aromatic hydrocarbons): polisiklik aromatik hidrokarbonlar olarak ifade edilen insan sağlığı açısından tehlikeli bir dizi hidrokarbonun kısa adı. Örneğin nafatalen bir PAH'dır.

adet petrol boru hattı terminali petrole bağı kirlilik olayları açısından risk taşıyan önemli unsurlardır.

Türkiye'nin jeopolitik konumu, aslında düşünce olarak yeni olmasa da Ülkemizde son yıllarda giderek yayılan yeni bir taşımacılık anlayışını, 'petrol boru hattı' projelerini gündeme getirmiştir ve boru hatları bugün bir ağ gibi yayılmaktadır. Boru Hatları ile Petrol Taşıma A.Ş (BOTAŞ) tarafından hazırlanan Türkiye Ham Petrol Boru Hatları Haritası (<http://www.botas.gov.tr/haritalar/>) incelendiğinde yeraltı petrol kaynaklarınca zengin olmasa da ham petrol taşımacılığı ve işleme açısından ülkemizin giderek yükselen bir grafik çizdiği görülmektedir. Bu bakımdan özellikle Doğu ve Güney Doğu Anadolu bölgesi petrolün taşıma faaliyetleri boyunca oluşabilecek dökülme, sızıntı ve sabotajlar açısından potansiyel bir tehlike barındırmaktadır. Örneğin, Güneydoğu Anadolu Bölgesi Şanlıurfa İl Sınırları içinde 2005 ve 2008 yıllarında BOTAŞ boru hatlarında meydana gelen sızıntılar sonrasında büyük çaplı toprak ve su kirliliği sorunları yaşanmıştır. Gelecekte devreye girmesi düşünülen Samsun-Ceyhan Petrol Boru Hattı Projesi gibi yeni düşünceler bu tehlike potansiyelinin sınırlarını daha da artırmaktadır.

Rafine yağlar ve yakıtlar birkaç yüz bireysel organik bileşikten oluşmuştur. Benzin %50 alkil-benzen ile benzen ve toluen içerir. Aromatik olmayan çoğu bileşik 4'ten 10'a kadar karbon atomu içeren (C₄' ten C₁₀' a kadar) dallı zincir alkanlarıdır (Meyers ve arkadaşları, 1975 ; Sveers ve Maynard ,1968). Dizel, kerosen ve jet yakıtları (JP-4 , JP-5 , JP-8) gibi orta destilasyon yakıtları genelde %5 -%12 alkil-benzen içerir ve C₅' ten C₁₆' ya kadar düz-zincir bazıları da dallı-zincir alkan hidrokarbonunu oluşturur. (Simith ve arkadaşları, 1981). Yakıtlar içindeki aromatikler alkanlardan daha çok çözünebilme eğiliminde olup fakat çözünebilirlikleri Alkil (substituent)lerin eklenmesiyle büyük ölçüde azalır (Yaws ve Yang ,1990; Yaws ve arkadaşları, 1990).

Petrol Ürünlerinin Kullanım Alanları

- a) Mumlarda ve cilalarda (parafin),
- b) Parfümler, kozmetik ürünler ve hatta peynirin bozulmasını önleyen bazı maddeler petrol yağlarından hazırlanır.
- c) Böceklere karşı kullanılan ilaçlarda,
- d) Etilen (Domatesleri yapay olarak olgunlaştırmak için de bu madde kullanılır) ve yapay ipek ya da tırnak cilası yapımında kullanılan aseton gibi ürünler arıtma işleminden elde edilen gazlardan üretilir.
- e) Yapay kauçuk, plastikler ve sıvı deterjan yapımında,

- f) Pek çok ilaç ve boya, hatta sakız ve güçlü patlayıcılar gibi maddeler petrol ürünleri içerebilir.
- g) Petrol gazları soğutularak ve sıkıştırılarak sıvılaştırılıp tüplere doldurulur (propan ve bütan gibi),
- h) Benzen, naftalin, antresen gibi maddeler boyarmadde, patlayıcı ve parfümeri sanayiinde kullanılır.

PETROL HİDROKARBONLARI

Hidrokarbonlar, karbon ve hidrojen içeren bileşiklerdir. Birçoğu petrolde ve doğalgazlar içinde yer almakta olup, sayıları onbinlerle ifade edilecek kadar çoktur. Bunların bir kısmı oda sıcaklığında gaz, bir kısmı sıvı ve bir kısmı da katıdır. Hidrokarbonların bu fiziksel durumları içerdikleri "C" sayısı ile yakından ilgilidir.

Karbon sayısı 1-4 arasında olanlar oda sıcaklığında gaz, karbon sayısı 5 ve daha yakın olanlar sıvı veya katı halde bulunabilir, fakat çok sayıda karbon içeren bileşik genelde katıdır.

Dünyada 2 milyar ton petrol üretilmekte ve bunu büyük miktarları çevreye yayılıp kirlilik yaratmaktadır (Bartha, 1986). Petrol hidrokarbonları çok fazla biyolojik OLARAK parçalanabilir ve çok fazla çevreye yabancı (rekalsitran) maddelerdir. Ham petrol olan hidrokarbonlar alkanlar, aromatikler, polisilik arOmatikler, asfaltlar ve reçinelerdir.

Petrol türevleri < 12 ve >40 C içeren aromatik karakterli bileşiklerdir. Yeraltından çıkarılan ham petrol binlerce hidrokarbon ve organik bileşiği içeren bir karışımdır. Ham petrol örneği, % 48 C, % 12 H₂, % 40 kükürt vb. maddeleri içerir.

Petrolün yanmasından bilinen gazlar dışında anorganik bileşiklerle birlikte organik bileşikler de oluşur. Yanma sıcaklığında, gaz halindeki hidrokarbon, asetilen meydana getirir. Ortamdaki asetilen ve poliasetilen molekülleri halka oluşumuyla kanserojenik, polisiklik bileşik olan benzopiren de dahil olmak üzere yeni organik bileşikler oluşturur.

Ham petrol kükürt, oksijen ve azot içeren, geniş oranlı hidrokarbon karışımından oluşmuş bir komplekstir ve her sınıf çözünürlük, buharlaşma, ağırlık, toksisite, sitereo kimyasal ve bu nedenle de biyolojik ayrışabilirlik açısından kendi karakteristik özelliklerine sahiptir.

Petrolün ana bileşenleri alkanlar (düz, dallı ve halkalı), alkenler, monoaromatikler (benzen, toluen, etilbenzen ve xylene genellikle BTEX olarak gruplandırılır) ve poli-aromatik bileşikler ile onların türevleridir. Bu bileşiklerin nispi biyolojik ayrışabilirliği genel olarak n-alkanlar > dallı alkanlar > düşük molekül ağırlıklı aromatikler > halkalı alkanlar > yüksek moleküler ağırlıklı aromatikler ve polar bileşikler şeklinde sıralanır. Petrolün çevresel unsurlara

maruz kalması ayrışma olarak bilinmekte ve petrolün içeriğinde önemli değişmelerle sonuçlanmaktadır.

Gazolin, fuel oil, alkoller, ketonlar ve esterler Bİ prosesleriyle başarılı biçimde parçalanabilmektedir. Gazolin bileşilerinden BTEX'ler (Benzen, Toluen, Etilbenzen, Xylen) aşağıda belirtilen sebeplerden ötürü kolaylıkla biyolojik olarak parçalanabilirler:

1. Doğada yaygın olarak bulunan bakterilere birincil elektron verici olarak hizmet verirler.
2. Diğer kirleticilere nazaran nispeten daha hızlı parçalanırlar.
3. Eğer ortamda oksijen varsa BTEX'leri parçalayan organizmalar çok hızlı gelişirler.
4. BTEX'ler diğer yaygın kirleticiler ile diğer gazolin bileşiklerine göre daha fazla çözünebilirlerdir.

Çoğu durumda eter bağları kimyasal kararlılığa sahiptir ve mikrobiyal atıklara karşı dayanıklıdır. Cresotes ve bazı PAH'lar gibi yüksek molekül ağırlığına sahip bileşikler kompleks yapılarından, düşük çözünürlük özelliklerinden ve kuvvetli tutunma özelliklerinden dolayı yavaş metabolize olurlar. Bu nedenle petrol türevlerinin bir kısmı için Bİ teknikleri hala deneme aşamasındadır (emerging).

Hidrokarbonlar alifatik ve aromatik olmak üzere ikiye ayrılır.

1. Alifatik Hidrokarbonlar: Benzen çekirdeği içermezler. Örneğin; metan, etan, propan, etilen, asetilen gibi.

Alkanlardan metan, etan, propan, pentan, hegzan gibi gazlar petrolde ve doğalgazlarda bulunur. Etilen petrolün rafinerilerde parçalara ayrılması (kraking) sırasında ortaya çıkar. Asetilen doğal halde bulunmaz, sanayide üretilir.

Alifatik olanlarda ikiye ayrılır:

- Doymuş Hidrokarbonlar,
- Doymamış Hidrokarbonlar,

Doymuş Hidrokarbonlarda, her "C" atomu 4 başka atomla bağ oluşturur. Doymamış hidrokarbonlarda ise, her "C" atomu 2 veya 3 başka atomla bağ oluşturabilir (etilen, asetilen gibi). Yani doymamış hidrokarbonlar, iskeletinde 2 "C" atomu arasında en az bir çift veya üçlü bağ içeren maddelerdir.

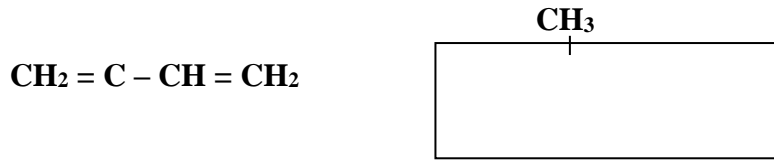
C = C veya C ≡ C gibi

2. **Aromatik Hidrokarbonlar:** Bir veya birden fazla benzen çekirdeği içerirler. Örneğin; benzen, toluen, naftalin gibi. Aromatik Hidrokarbonlar taşkömürünün damıtılmasıyla elde edilen katrandan ya da çizgisel hidrokarbonlardan sanayide üretilirler. Alifatik hidrokarbonlar naftalinden daha fazla ayrışmaya uğrarlar aromatikler ise en az ayrışmaya uğrayan hidrokarbonlardır. Aromatik hidrokarbonları ayrıştıran bazı mikroorganizmalar oldukça limit değerlerdedir. Fakat bazı pseudomonas ve nocardia türleri bu komponentler üzerinde hızla gelişmektedirler. n-alkanlar, büyük oranlarda mikroorganizmalar tarafından ayrıştırılırlar. Pseudomonas kullanılarak yürütülen bir çalışmada, n-alkanların en hızlı ayrışmaya uğradığı, aromatik hidrokarbonların mikrobiyel aktivite için en düşük duyarlılığa sahip olduğu ve çoğu durumlarda gerçekten dirençli olduğu belirtilmiştir (*Douglas. J. ve ark. 1983*).

Hidrokarbonlar, tabii olan ve olmayan kaynaklardan yayılırlar.

Tabii Kaynaklar

Vejetasyonun yaydığı tabii terpen gibi hidrokarbonlardır. Bitkiler tarafından yılda atmosfere 3×10^{14} kg monoterpen veya izopren (2-metil-1,3 butadien) yayılmaktadır.



İzopren doğal koşullarda kauçuğun ana maddesidir. Terpenler yağ şeklinde maddelerdir ve bitkilerde glikolizin ara devrelerinde asetil CoA'dan sentezlenirler. Suda erimezler.

Tabii Olmayan Kaynaklar

Patlamalı motorlar, endüstriyel bölgelerden, meskenlerden, biyolojik reaksiyonlardan (mikrobiyel bozulmalar, mayalardan buharlaşma ile) kömür yatakları, petrol ve doğalgaz yatakları, otomobillerin egzozlarından yayılmaktadır. Bir otomobil motoru çalıştığı zaman km.'de 30 gr. CO ve 4 gr. NO₂'nin yanısıra ortalama olarak havaya 2 gr. hidrokarbon vermektedir (*Akman ve ark. 2000*).

Mikrobiyel Gelişimi ve Biyolojik İyileştirmeyi Etkileyen Çevresel Faktörler

Çevrenin doğası biyolojik iyileştirmenin uygulanabilirliği üzerine doğrudan etkilidir. Hidrokarbon ayrıştıran mikroplar yüksek basınç, petrol sızıntılarının olduğu düşük oksijenli

derin deniz hidrotermal delikleri gibi ekstremeleri içeren çeşitli çevrelerde de yaşamaya adapte olmuştur.

Hidrokarbonların mikroorganizmalar tarafından ayrıştırılmasında etkili olan ortam koşulları şunlardır;

- Sıcaklık,
- Oksijen,
- Besin maddeleri (gübreleme, organik madde),
- pH,
- Toprak tekstürü,
- Mikroorganizmaların interaksyonu.

Sıcaklık :Dikkate alınan birinci husustur ve soğuk çevreler genellikle daha az veya yavaş biyolojik iyileştirme gösterirler. Bunun nedeni hidrokarbonların yüksek viskozitesi, azalan buharlaşmanın kısa (daha toksik) alkanların varlığı ile sonuçlanması ve soğuk çevreyle ilişkili olarak azalan enzimatik aktivitedir.

Hidrokarbon ayrışmasında, -2 ile $+70$ °C gibi geniş sıcaklık değerlerinin ayrışma üzerindeki etkisi konusunda değişik görüşler bulunmaktadır. Pek çok araştırmacı $10-30$ ° sıcaklıkta ayrışmanın etken olduğunu savunurken bazıları da -1 ile $+5$ °C'de ayrışmanın olduğunu rapor etmişlerdir. Ayrışmanın genellikle iki ayda tamamlandığı fakat ayrışmanın büyük çoğunluğunun ilk haftada gerçekleştiği belirtilmektedir. Sıcaklık arttıkça ayrışmanın hızlandığı, fakat sadece düşük sıcaklığın ayrışmayı yavaşlatmadığı bunun yanısıra buharlaşabilen hidrokarbonların yavaş buharlaşmasının ve gecikmiş mikrobiyel büyümenin de ayrışmayı yavaşlattığı belirlenmiştir.

Oksijen : Oksijen optimal ayrışmayı sınırlamaktadır, bu yüzden onun dağılımı biyolojik iyileştirme için kilit noktadır. Oksijen, substrat olarak kullanılan hidrokarbonları ayrıştıran reaksiyonları mümkün kılmak için etkili bir elektron alıcı olarak rol oynamaktadır. Aerob koşullarda hidrokarbonlar, anaerob koşullara nazaran daha çabuk ayrışmaktadırlar. Sahil gibi çevreler bir aküferden daha iyi havalanmakta ve ince killi alanlar çok az yarıyışlı oksijene sahiptirler. Bu gibi yerlerde anaerobik ayrışmada su, substratların parçalanması için gereksinilen reaksiyonların çoğunda bir oksijen kaynağı olarak rol oynamakta ve nitrat gibi alternatif elektron alıcıların dağılımı önem taşımaktadır.

Besin Maddeleri : Hidrokarbonları ayrıştıran mikroorganizmaların gereksinim duyduğu besin maddelerinin, özellikle N ve P'un ortamdaki miktarları da ayrışmada önemlidir.

Laboratuar çalışmaları sonucunda, ortama fosfat ve nitrat azotu (NO₃-N) ilave edildiğinde hidrokarbon ayrışmasının arttığı gözlenmiştir. Hidrokarbonlu kirleticilerde nitrat ve fosfor, karbon kaynağına kıyasla düşük düzeyde bulunmaktadır.

Topraklara yüksek düzeyde ve uygun oranda N ve P'lu gübre katılmasıyla ayrışma hızı ve miktarı artış göstermektedir. Özellikle karbon sayısı 12'den aşağı olan petrol türevlerinin tamamen ayrıştığı, karbon zinciri 20 olanlarda da önemli bir ayrışma olduğu çeşitli araştırmalarla saptanmıştır. Daha uzun zincir yapısına sahip bileşiklerde ise nispi zenginleşmeler saptanmıştır. Bu da hidrokarbonların kimyasal bileşiminin, ayrışmalarında önemli olduğunu göstermektedir.

Mikroorganizmaların daha aktif olarak hidrokarbonları ayrıştırmada rol alabilmesi için topraklara organik madde ilave edilmelidir. Araştırmalarda N ve P ile birlikte toprağa ahır gübresi verilmesiyle mineralizasyonun hızlandığı saptanmıştır.

pH : Yüksek biyolojik ayrışma oranları genelde nötral pH yakınlarında gözlenmiştir. Çevreye bağlı olarak dikkate alınacak tuzluluk ve basınç gibi başka hususlarda vardır, fakat genelde derin deniz bölgeleri gibi özel durumlarda önemlidirler.

Toprak Tekstürü : Toprak tekstüründe hidrokarbon ayrışmasında önemli role sahiptir. Killi topraklarda hidrokarbonlar, kumlu topraklara nazaran daha hızlı ayrışmaktadır.

Mikroorganizmaların İnteraksiyonu : Düşük organik karbon içeriğine sahip, yakın zamanda kirlenmiş bir toprağın kullanıldığı ve mantarların aşılacağı deneylerde PAH'ların zamanla toprak partikülleri ve organik maddeye daha sıkı bağlanma eğilimi gösterdiği kaydedilmiştir (*Mahro B. ve ark. 1994; Manilal VB. ve ark. 1994; McCarty JF. ve ark 1985; Weissenfels WD. ve ark. 1992*). Bu durum, aşılana mantarlar ile onların türe özgü olmayan enzim sistemleri, belki de kirlenmiş topraklara adaptasyon ihtiyacı göstermiyor oluşları (yerli mikroorganizmalara zıt olarak) ile ilgilidir. Bu durum bu sistemlerde fungal ayrışma için koşulların uygun olduğu anlamına gelmektedir.

Bu çalışmada toprağa buğday samanı ilave edildiğinde koloni ünitelerinin arttığı bulunmuştur. Ancak, bulunan değerlerin görelisi olduğu açıktır; bir canlı sayım sonucu toplam mikrofloranın yalnızca bir bölümünü temsil etmektedir ve bu hiçbir suretle topraktaki mikroorganizma sayısı için doğru ölçü değildir (*Jensen V. 1962*).

Yapılan bu çalışmada saman *P. chrysosporium* mantarıyla aşılacağına, hücre canlılığının yalnızca saman ilavesi durumuna göre daha düşük olduğu saptanmıştır. Bu durum saman ilavesinin topraktaki canlı organizma sayısına olan olumlu etkisinin, aşılana mantarlar tarafından engellendiğini göstermektedir. Pleurotus türleriyle aşılana toprakta 9,10-anthracendione ve benz(a) anthracene-7.12-dione'un ayrıştırılmadan biriktiği belirtilmektedir.

Bu durum *P. ostreatus*'un bakteriyel hücrelere bağlanma ve onları çözme (lysis) yeteneğinde olduğunu göstermektedir (*Barron GL 1988*). Ayrıca nematodlar gibi yüksek organizmaların bu mantarlar tarafından etkisiz bırakıldığı ve yok edildiği belirtilmiştir. (*Barron GL ve ark. 1987*). Dione akümüasyonu bu mantarların saldırgan davranışı nedeniyle olabilmekte, yerli mikrofloranın dionları ayrıştırması engellenebilmektedir. Bir araştırmada ise beyaz çürükçül mantar ile bakteriler arasında sinerjistik bir etkileşimin varlığında ayrışmanın gerçekleştiği ve bakterilerin PAH ile kirlenmiş toprakların biyolojik iyileştiriminde bulunabildiği ileri sürülmüştür (*Brodkorb TS. ve ark. 1992*).

Akvatik sistemlerde petrol su yüzeyi üzerine yatay olarak yayılmaktadır. Bu durum yüzey dökülmelerinde buharlaşma ve mikropların etki edebilmesi için büyük bir alan sunmaktadır. Toprak kirlenmesi ile birlikte altta bulunan suya dikey kirletici akışı meydana gelmektedir. Kirlenmiş topraklarda buharlaşma düşük olup, hidrokarbonlar toprak partiküllerince adsorbe edilmektedirler. Bu immobilizasyon buharlaşma gibi toksisiteyi de azaltmakta fakat kirleticinin uzun ömürlülüğünü artırmaktadır. Topraktaki petrol hidrokarbonları çok daha komplikedirler ve dört faza ayrılırlar; bunlar su içermeyen sıvı faz (NAPL), adsorbe edilen faz, buhar fazı ve çözülen faz'dır.

(Doç. Dr Oğuz Can Turgay ders notlarından yararlanılmıştır).