

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KLORLU ORGANİK BİLEŞİKLERLE KİRLETİLMİŞ
YERALTI SULARININ SIFIR DEĞERLİKLİ DEMİR İÇEREN
GEÇİRGEN REAKTİF BARIYERLERLE ARITILMASI**

SEVDA ELİBOL

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ANALİTİK KİMYA PROGRAMI**

**DANIŞMAN
YRD. DOÇ. DR. SEVGİ KOCAOBA**

İSTANBUL, 2011

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KLORLU ORGANİK BİLEŞİKLERLE KİRLETİLMİŞ YERALTI
SULARININ SIFIR DEĞERLİKLİ DEMİR İÇEREN GEÇİRGEN
REAKTİF BARIYERLERLE ARITILMASI**

Sevda ELİBOL tarafından hazırlanan tez çalışması 20.09.2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Yrd. Doç. Dr. Sevgi KOCAOBA
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Yrd. Doç. Dr. Sevgi KOCAOBA
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Feray AYDOĞAN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Neşe TÜFEKÇİ
İstanbul Üniversitesi

ÖNSÖZ

Tez çalışmalarım süresince ilgi ve yardımlarını esirgemeyen, bilgi ve önerileri ile beni yönlendiren tez danışmanım, değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Sevgi KOCAOBA'ya, Erasmus Öğreci Değişim Programı ile tez çalışmamın bir bölümünü yurtdışında yapma olanağı sağlayan AB Ofisi'ne, bana laboratuvarlarında özgürce çalışma fırsatı veren Roma 'La Sapienza' Üniversitesi ve Prof. Dr. Marco PETRANGELI PAPINI'ye, laboratuvar çalışmalarım sırasında arkadaşlık ve destekleri ile bana yardımcı olan Aslı Seyhan ÇİĞGIN ve Lucia PIERRO'ya, öğrenim hayatım boyunca bana destek olan ve bu çalışmam sırasında da maddi, manevi her zaman yanımda olan, moral vererek ilgilerini üzerimden eksik etmeyen aileme sonsuz teşekkürler ederim.

Ağustos, 2011

Sevda ELİBOL

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	ix
KISALTMA LİSTESİ	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ	xvi
ÖZET	xviii
ABSTRACT.....	xx
BÖLÜM 1	
GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti.....	1
1.1.1 Klorlu Alifatiklerin Arıtımı Üzerine Çalışmalar	2
1.1.2 Klorlu Alifatiklerin Sıfır Değerlikli Demir ile Arıtılması Üzerine Çalışmalar	10
1.2 Tezin Amacı.....	14
1.3 Hipotez.....	15
BÖLÜM 2	
GENEL BİLGİLER	17
2.1 Klorlu Organik Bileşikler	17
2.1.1 Klorlu Organik Bileşiklerin Fizikokimyasal Özellikleri	17
2.1.2 Klorlu Organik Bileşiklerin Endüstriyel Üretimi ve Kullanımı	19
2.1.3 Klorlu Organik Bileşiklerin Zararlı Etkileri	21
2.1.4 Klorlu Organik Bileşiklerin Degradasyon Reaksiyonları	23
2.1.4.1 Yer Değiştirme Reaksiyonları	24
2.1.4.2 Dehidrohalojenasyon Reaksiyonları	25
2.1.4.3 İndirgenme-Yükseltgenme Reaksiyonları	25
2.2 Giderilmesi İstenen Klorlu Organik Bileşikler	26
2.2.1 1,1,2,2-Tetrakloroetan.....	26
2.2.2 1,2-Dikloroetan	29
2.3 Kirletici Olarak Klorlu Organik Bileşikler	30
2.3.1 Toprakta Klorlu Organik Kirleticilerin Taşınması ve Dönüşümü	31
2.3.2 Toprağın Taşınmayı ve Dönüşümü Etkileyen Özellikleri	33
2.3.2.1 Katyon Değiştirme Kapasitesi.....	33
2.3.2.2 Kil Tipi	34
2.3.2.3 Etkili Gözeneklilik	34
2.3.2.4 Gerçek Geçirgenlik	34

2.3.2.5	Su İçeriği	34
2.3.2.6	Organik Madde İçeriği	34
2.3.2.7	Tanecik Boyutu	35
2.3.2.8	Gözeneklilik	35
2.3.2.9	Toprak Yapısı	35
2.3.3	Doygun Olmayan Zeminde DNAPL Hareketleri	35
2.3.4	Doygun Olan Zeminde DNAPL Hareketleri	36
2.4	Klorlu Organik Bileşiklerle Kirlenmiş Yeraltı Sularının İyileştirilmesinde Kullanılan Geleneksel Arıtma Teknolojileri.....	38
2.4.1	Pompala ve Arıt	38
2.4.2	Toprak Havalandırma	39
2.4.3	Kuyu İçi Havalandırma	40
2.4.4	Arazi İçi Basınçla Yıkama	41
2.4.5	Yerinde Kimyasal Oksidasyon	42
2.4.6	Termal Desorpsiyon.....	43
2.5	Klorlu Organik Bileşiklerle Kirlenmiş Yeraltı Sularının İyileştirilmesinde Kullanılan Yenilikçi Arıtma Teknolojisi Geçirgen Reaktif Bariyer (GRB).....	44
2.5.1	GRB Teknolojisinin Avantaj ve Dezavantajları	45
2.5.2	GRB Teknolojisinde Kullanılan Kirleticiler ve Reaktif Materyaller.....	45
2.5.3	Klorlu Organik Bileşikler ve Sıfır Değerlikli Demir	47
2.5.4	Teknolojinin Dizaynı	54
2.5.4.1	Reaktif Ortam.....	55
2.5.4.2	Bariyer Boyutlarının Belirlenmesi	56
2.5.4.3	Bariyer Yönünün Belirlenmesi.....	57
2.5.4.4	Bariyer Yerinin Belirlenmesi	58
2.5.4.5	Bariyer Konfigürasyonu	58
2.5.4.6	Emniyet Katsayısı	59
2.5.5	GRB Teknolojisinin Uygulanması.....	60
2.5.6	GRB Teknolojisinin Biyolojik İyileştirme Teknolojisi ile Birleştirilmesi.....	60
2.5.6.1	Yavaş Salımlı Karbon Kaynağı.....	61
2.5.6.2	Polihidroksibutirat (PHB)	62
2.6	Gaz Kromatografisi (GC)	65
2.6.1	Taşıyıcı Gaz	67
2.6.2	Numune Enjeksiyon Sistemi	67
2.6.3	Gaz Kromatografik Kolonlar	68
2.6.4	Sabit Faz	70
2.6.5	Gaz Kromatografisinde Yaygın Olarak Kullanılan Dedektörler	73
2.6.5.1	Alev İyonlaşma Dedektörü (FID)	73
2.6.5.2	Termal İletkenlik Dedektörü (TCD)	74
2.6.5.3	Kükürt Kemilüminesans Dedektörü (SCD)	74
2.6.5.4	Elektron Yakalama Dedektörü (ECD)	74

BÖLÜM 3

DENEYSEL KISIM.....	76
3.1 Kullanılan Cihazlar	76
3.2 Kullanılan Kimyasal Maddeler	76
3.2.1 Sıfır Değerlikli Demir	77

3.2.2	Polihidroksibutirat	78
3.3	Standart Çözeltilerin Hazırlanması	79
3.3.1	Multi Standart Çözeltilerinin Hazırlanması	79
3.3.2	Klorlu Organik Bileşiklerin Analizi için Standart Çözeltilerin Hazırlanması	80
3.3.3	Uçucu Yağ Asitlerinin Analizi için Standart Çözeltilerin Hazırlanması	80
3.3.4	Demir İyonlarının Analizi için Standart Çözeltilerin Hazırlanması	80
3.4	Orta Mineralli Suyun ve Ana Çözeltinin Hazırlanması	80
3.5	Kolonların Doldurulması	82
3.6	İzleme Testi	86
3.7	Kolonun Yüksekliğinden Faydalananarak Alıkonma Zamanlarının Bulunması	88
3.8	1,2-DCA İçin Klorsuzlaştırmayı Sağlayan Mikroorganizma Kültürünün Hazırlanması	89
3.9	Deney Düzeneklerinin Hazırlanması	92
3.10	Deneyisel Çalışma Yöntemi	92
3.11	Klorlu Organik Bileşiklerin Tayin Yöntemi	93
3.12	Uçucu Yağ Asitlerinin Tayin Yöntemi	94
3.13	Demir İyonlarının Tayin Yöntemi	95
3.14	Kolonlarda pH ve Demir İyonları Arasındaki İlişki	96
3.15	Kolonlarda Uçucu Yağ Asitleri (UYA) ve pH Arasındaki İlişki	99
3.16	Fe Kolonunda 1,1,2,2-TeCA'nın ve Degradasyon Ürünlerinin Klorsuzlaştırılması	105
3.16.1	Fe Kolonunda 1,1,2,2-TeCA'nın Klorsuzlaştırılması	107
3.16.2	Fe Kolonunda TCE'in Klorsuzlaştırılması	109
3.16.3	Fe Kolonunda cis-DCE ve trans-DCE'in Klorsuzlaştırılması	110
3.17	Fe-PHB Kolonunda 1,1,2,2-TeCA'nın ve Degradasyon Ürünlerinin Klorsuzlaştırılması	113
3.17.1	Fe-PHB Kolonunda 1,1,2,2-TeCA'nın Klorsuzlaştırılması	114
3.17.2	Fe-PHB Kolonunda TCE'in Klorsuzlaştırılması	116
3.17.3	Fe-PHB Kolonunda cis-DCE ve trans-DCE'in Klorsuzlaştırılması	118
3.18	Kolonlarda 1,2-DCA'nın Klorsuzlaştırılması	120
BÖLÜM 4		
SONUÇLAR VE TARTIŞMA		125
4.1	Kolonlarda pH ve Demir İyonları Arasındaki İlişki	125
4.2	Kolonlarda Uçucu Yağ Asitleri ve pH Arasındaki İlişki	126
4.3	Fe Kolonunda 1,1,2,2-TeCA'nın Ve Degradasyon Ürünlerinin Klorsuzlaştırılması	128
4.3.1	Fe Kolonunda 1,1,2,2-TeCA'nın Klorsuzlaştırılması	128
4.3.2	Fe Kolonunda TCE'in Klorsuzlaştırılması	129
4.3.3	Fe Kolonunda cis-DCE ve trans-DCE'in Klorsuzlaştırılması	129
4.4	Fe-PHB Kolonunda 1,1,2,2-TeCA'nın Ve Degradasyon Ürünlerinin Klorsuzlaştırılması	130
4.4.1	Fe-PHB Kolonunda 1,1,2,2-TeCA'nın Klorsuzlaştırılması	130
4.4.2	Fe-PHB Kolonunda TCE'in Klorsuzlaştırılması	131
4.4.3	Fe-PHB Kolonunda cis-DCE ve trans-DCE'in Klorsuzlaştırılması	131

4.5	Kolonlarda 1,2-DCA'nın Klorsuzlaştırılması.....	132
KAYNAKLAR		133
ÖZGEÇMİŞ		144

SİMGE LİSTESİ

A	Kolon tabanının yüzey alanı
α	Seçicilik faktörü
b	Suyun akış yönündeki bariyerin minimum kalınlığı
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece
C_0	GRB'ye giren kirletici konsantrasyonu
C_a	Adsorbe edilen madde konsantrasyonu
C_d	Çözeltideki denge konsantrasyonu
C_G	Buharlaştan madde konsantrasyonu
C_L	Çözünen madde konsantrasyonu
C_t	Belirli bir zamanda çözeltideki kirletici konsantrasyonu
cm	Santimetre
d	Yoğunluk
dak.	Dakika
E	Potansiyel
ϵ	Gözeneklilik
ΔG	Serbest entalpi değişimi
g	Gram
h	Çözeltinin kolondaki yüksekliği
ID	Internal Diameter
k	Reaksiyon hız sabiti
k^l	Alıkonma faktörü
K_d	Katı-sıvı dağılım katsayısı
K_H	Bileşiklere özgü Henry sabiti
k_{sa}	Yüzey alanına normalize edilmiş reaksiyon hız sabiti
M	Molar
mg	Miligram
μg	Mikrogram
μL	Mikrolitre
mL	Mililitre
μm	Mikrometre
mmHg	Milimetre civa
mN	Milinormal
MPa	Megapaskal
Ng	Nanogram
Q	Akış hızı

ppb	Milyarda bir kısım
psi	Birim alan başına düşen inch
s	Saniye
S	Çözünürlük
t_R	Alıkonma süresi
v	Bariyer boyunca yeraltı suyu akış hızı
V_0	Gözenek hacmi
V_C	Kolonun hacmi

KISALTMA LİSTESİ

BB	Buhar Basıncı
CA	Kloroetan
CFC-11	Trikloroflorometan
CFC-12	Diklorodiflorometan
CFC-113	1,2,2-Triklorotri-floroetan
cis-DCE	cis-Dikloroetilen
CT	Karbon tetraklorür
1,2-DCA	1,2-Dikloroetan
DNAPL	Yoğun susuz faz sıvıları
ECD	Elektron Yakalama Dedektörü
EPA	Environmental Protection Agency
FID	Alev İyonlaşma Dedektörü
FSOT	Erimiş Silisten Açık Borusal Kolonlar
GC	Gaz Kromatografisi
GLC	Gaz-Sıvı Kromatografisi
GSC	Gaz-Katı Kromatografisi
GRB	Geçirgen Reaktif Bariyer
HB	Hidroksibutirat
HCFC-22	klorodiflorometan
HLC	Henry Kanunun Sabiti
HRT	Hidrolik Alıkonma Süresi
IARC	International Agency for Research on Cancer
ITRC	Interstate Technology & Regulatory Council
MCL	Maksimum Kirlilik Seviyeleri
MBfR	Membran Biyofilm Reaktör
MMS 1	Kasyon değiştirici mikro membran
NAPL	Susuz faz sıvıları
N.R.C.	National Research Council
nZVI	Nano ölçekte sıfır değerlikli demir
PCE	Tetrakloroetilen
PHB	Polihidroksibutirat
PVC	Polivinilklorür
SCD	Kükürt Kemilüminesans Dedektörü
SCOT	Destek Kaplı Açık Borusal Kolon
SHE	Standart Hidrojen Elektrodu

1,1,2,2-TeCA	1,1,2,2-Tetrakloroetan
TCD	Termal İletkenlik Dedektörü
TCE	Trikloroetilen
THM	Trihalometan
TRB-1	Dimetil polisiloksan
trans-DCE	trans-Dikloroetilen
UASB	Yukarı Akışlı Anaerobik Reaktör
U.S.EPA	United States Environmental Protection Agency
USACE	United States Devletleri Army Corps of Engineers
UV	Ultraviyole Spektrofotometrisi
UYA	Uçucu Yağ Asitleri
VC	Vinilklorür
WCOT	Duvar Kaplı Açık Borusal Kolon
WHO	Dünya Sağlık Örgütü
ZVI	Sıfır değerlikli demir

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2. 1	1,1,2,2-TeCA'nın moleküler yapısı 27
Şekil 2. 2	1,1,2,2-TeCA'nın degradasyon yolu [78] 28
Şekil 2. 3	1,2-DCA'nın moleküler yapısı 29
Şekil 2. 4	Uçucu organiklerin topraktaki kirlетici etkisi [82] 31
Şekil 2. 5	Akiferdeki fazlar ve DNAPL arasındaki denge [84] 32
Şekil 2. 6	Klorlu solventlerin taşınması ve yayılması [85] 33
Şekil 2. 7	Pompala ve arıt teknolojisinin şematik gösterimi [89] 39
Şekil 2. 8	Toprak havalandırma sisteminin şematik gösterimi [90] 40
Şekil 2. 9	Kuyu içi havalandırma teknolojisinin şematik gösterimi [92] 41
Şekil 2. 10	Arazi içi basınçlı yıkama sisteminin şematik gösterimi [93] 42
Şekil 2. 11	Kimyasal oksidasyon teknolojisinin şematik gösterimi [92] 43
Şekil 2. 12	Termal desorpsiyon teknolojisinin şematik gösterimi [94] 43
Şekil 2. 13	Geçirgen reaktif bariyerlerin sahada uygulanışı [94] 44
Şekil 2. 14	Demir-su sistemi için Pourbaix diyagramı [97] 49
Şekil 2. 15	Anaerobik Fe^0 -H ₂ O sisteminde indirgenerek halojensizleştirme yolları [104] 52
Şekil 2. 16	TCE'nin degradasyon yolları 54
Şekil 2. 17	Kesintisiz duvar şeklinde GRB konfigürasyonu [95] 59
Şekil 2. 18	Huni-Kapı şeklindeki GRB konfigürasyonu [95] 59
Şekil 2. 19	PHB'nin degradasyon yolu 64
Şekil 2. 20	Bir gaz kromatografi cihazının şeması 67
Şekil 3. 1	Connelly-GPM firmasından temin edilen sıfır değерlikli demir (IRON AGGREGATE ETI CC-1004) 77
Şekil 3. 2	Çalışmada kullanılan PHB 79
Şekil 3. 3	Tedlarbag 81
Şekil 3. 4	Kolonun doldurulmadan önceki görünümü 82
Şekil 3. 5	Örneklemeyi sağlayan kapakçık 83
Şekil 3. 6	Kolonların çıkış sıvılarının aktif karbondan geçirilmesi 84
Şekil 3. 7	Doldurulma aşamasındaki kolon 85
Şekil 3. 8	Doldurulmuş kolon 85

Şekil 3. 9	Fe kolonunda klorür iyonlarının zamana karşı konsantrasyon değerleri ve verilerin doğrusal olmayan regresyonu.....	87
Şekil 3. 10	Fe-PHB içeren kolonda klorür iyonlarının zamana karşı konsantrasyon değerleri ve verilerin doğrusal olmayan regresyonu.....	87
Şekil 3. 11	1,2-DCA için klorsuzlaştırmayı sağlayan mikroorganizma kültürü.....	91
Şekil 3. 12	Fe kolonundaki Fe(II) iyonlarının alıkonma zamanına karşı konsantrasyon değerleri	97
Şekil 3. 13	Fe-PHB kolonundaki Fe(II) iyonlarının alıkonma zamanına karşı konsantrasyon değerleri	98
Şekil 3. 14	Çalışılan gün süresince Fe kolonunun P10 kapısındaki pH ve toplam Fe(II) iyonları konsantrasyonlarının değişimi	99
Şekil 3. 15	Çalışılan gün süresince Fe-PHB kolonunun P10 kapısındaki pH ve toplam Fe(II) iyonları konsantrasyonları değişimi	99
Şekil 3. 16	Çalışılan gün süresince Fe kolonunun P10 kapısındaki pH ve UYA'nın konsantrasyon değişimleri	100
Şekil 3. 17	Çalışılan gün süresince Fe-PHB kolonunun P10 kapısındaki pH ve UYA'nın konsantrasyon değişimleri	101
Şekil 3. 18	Çalışmanın 38, 45, 56, 73, 81, 118. günlerinde Fe kolonunda alıkonma zamanlarına göre butirik asitin konsantrasyon değişimleri	102
Şekil 3. 19	Çalışmanın 38, 45, 56, 73, 81, 118. günlerinde Fe-PHB kolonunda alıkonma zamanlarına göre butirik asidin konsantrasyon değişimleri....	103
Şekil 3. 20	Çalışmanın 38, 45, 56, 73, 81, 87.günlerinde Fe kolonunda alıkonma zamanlarına göre asetik asitin konsantrasyon değişimleri.....	104
Şekil 3. 21	Çalışmanın 38, 45, 56, 73, 81, 118.günlerinde Fe-PHB kolonunda alıkonma zamanlarına göre asetik asitin konsantrasyon değişimleri.....	105
Şekil 3. 22	Fe kolonunda, çalışılan gün süresince P1 kapısındaki 1,1,2,2- TeCA'nın ve onun degradasyon ürünlerinin konsantrasyon değişimleri.....	106
Şekil 3. 23	Fe kolonunda, çalışılan gün süresince P10 kapısındaki 1,1,2,2- TeCA'nın ve onun degradasyon ürünlerinin konsantrasyon değişimleri.....	106
Şekil 3. 24	Fe kolonunda, çalışılan gün süresince 1,1,2,2- TeCA'nın uzaklaştırılma yüzdesi	107
Şekil 3. 25	Fe kolonunda alıkonma zamanına karşı 1,1,2,2-TeCA konsantrasyon değerleri	108
Şekil 3. 26	Fe kolonunda alıkonma zamanına karşı TCE konsantrasyon değerleri..	110
Şekil 3. 27	Fe kolonunda alıkonma zamanına karşı cis-DCE konsantrasyon değerleri	111
Şekil 3. 28	Fe kolonunda alıkonma zamanına karşı trans-DCE konsantrasyon değerleri	112
Şekil 3. 29	Fe-PHB kolonunda, çalışılan gün süresince P1 kapısındaki 1,1,2,2- TeCA'nın ve onun degradasyon ürünlerinin konsantrasyon değişimleri	113

Şekil 3. 30	Fe-PHB kolonunda, çalışılan gün süresince P1 kapısındaki 1,1,2,2- TeCA'nın ve onun degradasyon ürünlerinin konsantrasyon değişimleri	114
Şekil 3. 31	Fe-PHB kolonunda, çalışılan gün süresince 1,1,2,2- TeCA'nın uzaklaştırılma yüzdesi.....	114
Şekil 3. 32	Fe-PHB kolonunda alıkonma zamanına karşı 1,1,2,2-TeCA konsantrasyon değerleri	116
Şekil 3. 33	Fe-PHB kolonunda alıkonma zamanına karşı TCE konsantrasyon değerleri	117
Şekil 3. 34	Fe-PHB kolonunda alıkonma zamanına karşı trans-DCE konsantrasyon değerleri	119
Şekil 3. 35	Fe kolonunda alıkonma zamanına karşı trans-DCE konsantrasyon değerleri	120
Şekil 3. 38	Kolonlardaki alıkonma zamanına karşı aşılamadan 2 gün sonra 1,2-DCA konsantrasyonlarındaki değişim	123
Şekil 3. 39	Kolonlardaki alıkonma zamanına karşı aşılamadan 5 gün sonra 1,2-DCA konsantrasyonlarındaki değişim	124

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2. 1 Klorlu organik bileşiklerin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	18
Çizelge 2. 2 Klorlu organik bileşiklerin endüstride başlıca kullanım alanları.....	19
Çizelge 2. 3 Klorlu solventlerin Amerika, Avrupa ve dünya çapında endüstriyel yayılımı [36]	20
Çizelge 2. 4 WHO tarafından 1992’de belirlenen önemli alifatik hidrokarbonların sınır değerleri ve IARC ve U.S.EPA sınıflandırmaları.....	22
Çizelge 2. 5 Halojenlenmiş alifatik hidrokarbonların biyotik ve abiyotik reaksiyonları [76].....	24
Çizelge 2. 6 GRB uygulamasında, arıtma işlemi, kullanılan materyaller ve arıtılabilir kirleticiler [85]	47
Çizelge 2. 7 Dizaynın belirlenmesi için gereken parametrelerin özeti	55
Çizelge 2. 8 Gaz-sıvı kromatografi için bazı yaygın sabit fazlar [134]	72
Çizelge 3. 1 Kullanılan kimyasal maddeler	77
Çizelge 3. 2 Demirin granül yapısı	78
Çizelge 3. 3 Demirin elementer kompozisyonu.....	78
Çizelge 3. 4 Multi standart çözeltisi için gerekli hacimler	79
Çizelge 3. 5 1 L distillenmiş suya eklenen orta mineralli suyun içerdiği bileşen miktarları.....	81
Çizelge 3. 6 Klorür iyonunun kromatografik analizinin uygulama koşulları	86
Çizelge 3. 7 Reaktif ortamın bileşenleri.....	90
Çizelge 3. 8 1 L distillenmiş suda hazırlanan vitamin çözeltisinin bileşenleri	91
Çizelge 3. 9 1 L distillenmiş suda hazırlanan metal çözeltisinin bileşenleri	91
Çizelge 3. 10 Klorürlü eten ve etanların enstrümantal analiz koşulları.....	94
Çizelge 3. 11 Uçucu yağ asitlerinin enstrümantal analiz koşulları.....	95
Çizelge 3. 12 Fe(II) iyonlarının çalışmanın 38, 45, 56, 73, 81, 118. günlerinde Fe kolonunda alıkonma zamanlarına göre konsantrasyon değişimleri.....	97
Çizelge 3. 13 Fe(II) iyonlarının çalışmanın 38, 45, 56, 73, 81, 118. günlerinde Fe-PHB kolonunda alıkonma zamanlarına göre konsantrasyon değişimleri.....	98
Çizelge 3. 14 Çalışmanın 38, 45, 56, 73, 81, 118. günlerinde Fe kolonunda alıkonma zamanlarına göre butirik asitin konsantrasyon değişimleri	101
Çizelge 3. 15 Çalışmanın 38, 45, 56, 73, 81, 118. günlerinde Fe-PHB kolonunda alıkonma zamanlarına göre butirik asidin konsantrasyon değişimleri....	102
Çizelge 3. 16 Çalışmanın 38, 45, 56, 73, 81, 87. günlerinde Fe kolonunda alıkonma zamanlarına göre asetik asitin konsantrasyon değişimleri.....	103

Çizelge 3. 17 Çalışmanın 38, 45, 56, 73, 81, 118.günlerinde Fe-PHB kolonunda alıkonma zamanlarına göre asetik asitin konsantrasyon değişimleri.....	104
Çizelge 3. 18 Fe kolonunda alıkonma zamanına karşı 1,1,2,2-TeCA konsantrasyon değerleri	108
Çizelge 3. 19 Fe kolonunda alıkonma zamanına karşı TCE konsantrasyon değerleri .	109
Çizelge 3. 20 Fe kolonunda alıkonma zamanına karşı cis-DCE konsantrasyon değerleri	111
Çizelge 3. 21 Fe kolonunda alıkonma zamanına karşı trans-DCE konsantrasyon değerleri	112
Çizelge 3. 22 Fe-PHB kolonunda alıkonma zamanına karşı 1,1,2,2-TeCA konsantrasyon değerleri	115
Çizelge 3. 23 Fe-PHB kolonunda alıkonma zamanına karşı TCE konsantrasyon değerleri	117
Çizelge 3. 24 Fe-PHB kolonunda alıkonma zamanına karşı trans-DCE konsantrasyon değerleri	118
Çizelge 3. 25 Fe-PHB kolonunda alıkonma zamanına karşı trans-DCE konsantrasyon değerleri	119
Çizelge 3. 26 Kolonlardaki alıkonma zamanına karşı aşılamadan önce 1,2-DCA konsantrasyonlarındaki değişim	121
Çizelge 3. 27 Kolonlardaki alıkonma zamanına karşı aşılamadan 2 gün sonra 1,2-DCA konsantrasyonlarındaki değişim	122
Çizelge 3. 28 Kolonlardaki alıkonma zamanına karşı aşılamadan 5 gün sonra 1,2-DCA konsantrasyonlarındaki değişim	123

ÖZET

KLORLU ORGANİK BİLEŞİKLERLE KİRLETİLMİŞ YERALTI SULARININ SIFIR DEĞERLİKLİ DEMİR İÇEREN GEÇİRGEN REAKTİF BARIYERLERLE ARITILMASI

Sevda ELİBOL

Kimya Bölümü Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Sevgi KOCAOBA

Çeşitli endüstrilerden, tarım ve temizlik işlemlerinden kaynaklanan halojenli organikler, çoğunlukla yeraltı ve yüzeysel sulara ciddi ve dirençli bir kirliliğe neden olmaktadır. Kanserojen oldukları düşünülen bu bileşikler, su ortamında kolayca çözünerek, form değiştirirler, fakat doğal yollarla kolayca parçalanıp sudan uzaklaşmazlar. Maalesef, ülkemizdeki yönetmelikler, yeraltı ve yüzeysel sularından temin edilen içme sularında bu dirençli kirleticilerin, izlenmesini gerekli kılmamaktadır. İnsan vücuduna özellikle içme suyu ile giren bu organiklerin yol açabilecekleri tehlikeler göz önünde bulundurulduğunda, su ortamından mutlaka uzaklaştırılmaları gerekmektedir.

Halojenli organiklerin en sorunluları trikloroeten (TCE), tetrakloroeten (PCE), trikloroetan (TCA), kloroform (CF), tetrakloroetan (TeCA) ve dikloroetan (DCA) gibi klorlu bileşikler olarak düşünülmektedir. Uygun bir elektron verici kullanılırsa bu bileşikler indirgenerek halojensizleştirilebilirler. Klorlu organik bileşiklerle kirlenmiş yeraltı sularının arıtılmasında, sıfır değerlikli demir (ZVI) yaygın olarak kullanılan elektron vericilerdendir.

Bu çalışmada, sentetik besleme suyundaki 10 mg/L 1,1,2,2-TeCA ve 1,2-DCA'ın arıtımında iki seri anaerobik bariyer sistemi kurulmuştur. Birinci kolondaki reaktif bariyer sıfır değerlikli demir ve adsorban olmayan silika kum ile doldurulmuş ve Fe kolonu olarak adlandırılmış; ikinci kolon ek olarak yavaş salınımlı karbon kaynağı olan polihidroksibutirat (PHB) ile doldurulmuş ve Fe-PHB kolonu olarak adlandırılmıştır.

Sistemlerin ortalama alıkonma zamanı, klorür içeren izleme çözeltisi ile Fe kolonunda 578,91 dak., Fe-PHB kolonunda 781,25 dak.; kolonların hızları sırasıyla 1,33 mL/dak., 1,13 mL/dak; gözenek hacimleri 769,95 mL, 882,81 mL; gözeneklilikleri ise sırasıyla 0,39 ve 0,45 olarak belirlenmiştir. Her iki kolonun ilk 20 günde 1,1,2,2-TeCA'nın uzaklaştırılma oranı yaklaşık % 99 iken, daha sonra Fe kolonunda bu oran hızla azalarak 50. günden sonra % 45'in altına düşmüştür. Demir yüzeyinde pasivasyonun oluşmasından kaynaklı 60. günden itibaren uzaklaştırılma oranı % 5 ile % 40 arasında değişkenlik göstermiştir. Fe-PHB kolonunda ise 20 ile 60. günler arasında bu oran % 70-90 arasında değişkenlik göstermiş ve uzaklaştırılma oranındaki düşüş Fe kolonundaki kadar hızlı gerçekleşmemiştir. Bunun sebebi demir yüzeyinde pasifleşmenin daha geç ve yavaş meydana gelmesidir. Böylece 80 ile 200. günler arasında 1,1,2,2-TeCA'nın uzaklaştırılma oranı ortalama % 60 olarak gözlenmiştir. 1,1,2,2- TeCA'nın degradasyonu sonucunda, TCE, cis-DCE, trans-DCE degradasyon ürünleri olarak gözlenmiştir; ancak bu degradasyon ürünleri amaçlandığı şekilde tamamen giderilememiş, indirgenerek halojensizleştirmesinin son ürünü olan etilen ve etan belirlenememiştir. Bu yüzden kolonların çıkış çözeltisi, kirleticilerin tutulması için aktif karbondan geçirilmiştir. Aynı zamanda çalışmada klorosuzlaştırma üzerinde, PHB ve onun degradasyon ürünleri olan uçucu yağ asitlerinin (UYA) etkileri araştırılmıştır. Ayrıca abiyotik degradasyona karşı direnç gösteren 1,2-DCA için klorosuzlaştırmayı sağlayan mikroorganizma kültürü hazırlanmış ve kolonlara aşılama yapılmıştır. Bunun sonucunda 140 gün süreyle ZVI'e direnç gösteren 1,2-DCA mikrobiyolojik degradasyona uğramış ve konsantrasyonunda azalma gözlenmiştir.

Sonuç olarak, kolon deneylerinde 1,2-DCA'nın mikroorganizmalar olmaksızın sadece ZVI ile degradasyonunun gerçekleşmediği gösterilmiş ayrıca kolon çalışmaları ile 1,1,2,2-TeCA'nın indirgenerek klorosuzlaştırma olarak adlandırılan degradasyon süreçleri onaylanmış ve PHB ile ZVI'nin uyumlu bir sistem oluşturduğu doğrulanmıştır. Böylece ZVI'in, polimer varlığında da klorlu solventlerle kirlenmiş suların arıtılması için kullanılabilirliğini göstermiştir. Kolonda yapılan deneyler süresince elde edilen veriler PHB ile zenginleştirilen sistemin daha uzun vadede performans gösterdiğini doğrulamıştır.

Anahtar Kelimeler: İndirgenerek halojensizleştirme; Sıfır değerlikli demir, Klorlu organik bileşikler, Yeraltı suyu, Polihidroksibutirat, Geçirgen reaktif bariyerler

ABSTRACT

TREATMENT OF CHLORINATED ORGANIC COMPOUNDS CONTAMINATED GROUNDWATER WITH IRON-BASED PERMEABLE REACTIVE BARRIER

Sevda ELİBOL

Department of Chemistry

MSc. Thesis

Advisor: Assist. Prof. Dr. Sevgi KOCAOBA

Halogenated organics resulting from the fields of industry, agriculture, and cleaning operations cause usually serious and persistent contamination in ground and surface waters. They are suspected carcinogenic compounds. They easily dissolve and may vary their forms in water medium, but are not easily biodegraded under natural conditions. Unfortunately, it is not required to monitor these pollutants in drinking water supplied from ground and surface water due to no standards in Drinking Water Regulation in Turkey. These compounds, which can enter into human bodies by drinking water, should be removed from water due to their potential dangers.

The most troublesome of the halogenated organics are the chlorinated solvents, such as trichloroethene (TCE), tetrachloroethane (PCE), trichloroethane (TCA), chloroform (CF), tetrachloroethan (TeCA) and dichloroethan (DCA) They can be reductively dehalogenated when an appropriate electron donor is supplied. Zero valent iron (ZVI) is used commonly as an electron donor for the treatment of chlorinated organic compounds contaminated groundwater.

In this study two anaerobic barrier systems were set to threat of 10 mg/L of 1,1,2,2-TeCA and 1,2-DCA in the synthetic feeding water. The first column called column of Fe, was filled with ZVI and silica sand which does not adsorb; the second column called column of Fe-PHB, was additionally filled polyhydroxybutyrate (PHB) was known slow release carbon and hydrogen source. Average residence times of systems was detected

578.91 min and 781.25 min respectively for the column of Fe and the column of Fe-PHB using by a chloride tracer test and also the flow rates of the columns were indicated as 1.33 mL/min and 1.13 mL/min; the pore volumes of the columns 769.95 mL and 882.81 mL; the porosities of the columns were 0.39 ve 0.45 respectively. For the first 20 days of the both columns' removal rate of 1,1,2,2-TeCA was about 99 % but later after the 50th day the Fe column the rate rapidly decreased below 45 %. Because of passivation on iron surface after the 60th day removal rate shows variability between 5 % to 40 %. But in the column of Fe-PHB this rate shows variability at 70-90 % between 20th day and 60 th day and this removal rate is not as rapid as Fe column. Because of the passivation on iron surface, occurred slower and later than the other column. So that removal rate of 1,1,2,2-TeCA was observed as 60 % between 80th and 100th day. Result of degradation of 1,1,2,2-TeCA; TCE, cis-DCE, trans-DCE was indicated as products of degradation. However, these products were not reduced completely as desired. The last products of reductive dehalogenation, ethylene and ethane, were not indicated. Because of that, the final solutions of the columns were filtered using activated carbon. Also the effects of PHB and its degradation products, volatile fatty acids (VFA) on dechlorination were searched. Furthermore the culture of microorganism providing the dechlorination of 1,2-DCA was prepared and inoculated in the columns. As a result of that 1,2-DCA being recalcitrant to the ZVI was degraded biotically and its concentration reduced.

Consequently, the experiments in the columns degradation of 1,2-DCA was not occur only by using ZVI without microorganism and also the degradation pathway, called reductive dehalogenation of 1,1,2,2-TeCA was confirmed moreover it was verified compatibility of the system with PHB and ZVI. This showed ZVI could use also for treatment groundwater contaminated with chlorinated solvents when polymer is present in the system. The data obtained from the columns showed the column added PHB had long life performance than the other column.

Key Words: Reductive dechlorination, Zero Valent Iron, Chlorinated Organic Compounds, Groundwater, Polyhydroxybutyrate, Permeable Reactive Barriers

1.1 Literatür Özeti

Dünyada yaygın bir şekilde yeraltı sularında bulunan ve zararları kısmen belirlenmiş kanserojen özelliklere sahip olan klorlu halojenler ilk kez 1864 yılında E. Fischer tarafından bulunmuştur [1]. Daha sonraları Almanya'da 1912 yılında tekstil, çamaşırhane ve yağlı greslerin ayrışmasıyla oluşan bu bileşiklerin etkileri gözlenmiştir. Klorlu organik bileşiklerin üretimi ise Amerika Birleşik Devletleri'nde 1920'lerde başlamıştır. Bu bileşiklerin endüstriyel işlemlerde kullanımı 1960'larda artmış ve bununla birlikte çevreye daha fazla zarar vermeye başlamışlardır. 1970'lerde ise üretimi en üst seviyelere ulaşmıştır.

U.S.EPA (United States Environmental Protection Agency) tarafından 1975 yılında yapılan çalışmada 114 tane organik kirletici listelenmiştir ve bunlardan 22 tanesi klorlu alkenlerdir [2]. Gerek dünyada gerek Türkiye' de önem taşıyan ve insan vücuduna içme suyu ile giren klorlu organik bileşiklerin trikloroeten (TCE), tetrakloroeten (PCE), trikloroetan (TCA) ve kloroform (CF) vd. yol açabilecekleri tehlikeler göz önünde bulundurulduğunda, su ortamından mutlaka uzaklaştırılmaları gerekmektedir.

Klorlu organik bileşikler yapılarındaki klor atomlarının yerine hidrojen atomlarının bir ya da birkaçının değiştiği hidrokarbonların bir üyesidir ve bu bileşikler çeşitli uygulamalar için ideal çözümlerdir. Günümüzde yaygın olarak kullanılması ve düzensiz deşarjı kirliliğe neden olmaktadır. Doğada bulunduklarında bu bileşiklerin ve ara ürünlerinin toksik ve kanserojen etkileri vardır, suda zor çözünürler, reaksiyona girme eğilimleri ve buharlaşma hızları fazla olan organik bileşiklerdir.

Bu bileşiklerden bazıları ise son on yıllık süreçte yeraltı sularında büyük miktarlarda bulunmakta ve kalıcı kirliliğe neden olmaktadır. Bunların arasında TCE en sık rastlanan klorlu bileşiktir. Klorlu organik bileşikler genellikle saf bir sıvı faz oluşturur ve sudan daha yoğun sıvı faz olarak bilinir. Kısaca DNAPL (yoğun susuz faz sıvıları) olarak adlandırılır. DNAPL, jeolojik bir engel tarafından durdurulmadıkça ve toprak gözenekleri ya da kaya çatlakları içinde hapsedilmedikçe yeraltının derinliklerine doğru süzölmeye devam eder [3]. Bu sebeple klorlu solventlerin yerlerini belirlemek ve kirletici kaynağı yok etmek pek mümkün değildir. Bu şekilde klorlu solventler yıllarca genişleyen bir kirli su kümesi oluşturmaya devam edebilir. Geleneksel iyileştirme teknolojileri, pompala ve arıt gibi daha çok, yayılan kirli su kümesi üzerinde etkisini gösteren, ancak kirletici kaynak üzerinde etkisi olmayan yöntemlerdir. Bu yüzden oldukça uzun süren çalışma periyotları gerektirir ve sonuç olarak maddi açıdan pahalı teknolojilerdir.

Kısaca GRB olarak adlandırılan geçirgen reaktif bariyerler; özellikle, kirletici kaynak uzun vadeliyse ve DNAPL gibi kirletici ayrı bir faz oluşturuyorsa, kirlenmiş yeraltı sularının iyileştirilmesinde kullanılan geleneksel teknolojilere ekonomik olarak alternatif ve gelecek vadeden bir iyileştirme teknolojisidir. Günümüzde, elde edilen veriler, bu bariyerlerin reaktif ortamının yenilenmesi gerekmeden yıllarca fonksiyon gösterebildiğini vurgulamaktadır [4]. Yeraltısularında kirliliğe yol açan klorlu alifatik hidrokarbonların GRB sisteminin gerçek ölçekte uygulanması ile giderilmesinde, sıfır değerlikli demir (ZVI) oldukça tercih edilen bir materyaldir. Bu tip çalışmalara öncülük eden Gillham vd. [5] teki çalışmada klorlu organik bileşiklerle kirlenmiş yeraltısularının ZVI kullanılarak yerinde iyileştirilmesini amaçlamışlardır. ZVI üzerinde klorlu eten ve etanların büyük ölçüde indirgendiği ispatlanmıştır [6], [7].

Degredasyon süreci abiyotik indirgenerek klorusuzlaştırma olarak bilinmekte ve ZVI'in yüzeysel korozyonunu içeren bu süreç, anodik ve katodik reaksiyonların toplamı olarak reaksiyon (1.1)'deki genel stokiyometri ile gösterilmiştir [6].



1.1.1 Klorlu Alifatiklerin Arıtımı Üzerine Çalışmalar

Bouwer ve McCarty'ye göre [8] de klorlu organik bileşikler yeraltı suyunda, atıksuda ve içme suyunda görölmüş ve doğal yollarla ayrıştırılması tamamen gerçekleşmemiştir.

Ayrıca arıtımındaki en önemli çevresel faktörün elektron alıcılar olduğu bildirilmiştir. 10 µg/L klorlu benzen konsantrasyonu, aerobik koşullar altında biyolojik olarak parçalanamamıştır [9]. Ancak bu bileşikler metanojenik koşullar altında indirgenerek halojensizleşmemiştir [10]. Bouwer vd. tarafından yapılan [9] daki çalışmada ise, 1-2 karbonlu alifatik bileşiklerin düşük konsantrasyonda metanojenik koşullar altında form değiştirebildikleri fakat bu bileşiklerin aerobik koşullar altında biyolojik degradasyonunun gerçekleşemediği bildirilmiştir. Bouwer ve McCarty tarafından [8] de, denitrifikasyon koşulları altında halojenli organik bileşiklerin arıtılabilirliği çalışılmıştır. Çalışmalarda, elektron alıcı olarak nitrat kullanıldığında, halojenli alifatik bileşikler anoksik (çözünmüş oksijen konsantrasyonunun, belirli bazı mikroorganizma gruplarının elektron alıcısı olarak oksitlenmiş durumdaki azot, sülfür ve karbonu tercih etmesine yol açacak derecede az olduğu durum) koşullar altında ara ürünlerine dönüşmüştür. Denitrifikasyon koşulları altında halojenli organik bileşiklerin indirgenerek halojensizleştirilmesinin gerçekleştiği bildirilmiştir.

Vogel ve McCarty tarafından [11] de yapılan çalışmada, sürekli akışlı reaktör kullanılarak PCE'in % 99'u giderilmiştir; fakat VC'nin tamamen giderimi gerçekleşmemiştir. VC'nin derişimi başlangıçta artmış, PCE kaybolduktan sonra ise düşmüştür. Böylece az miktarda VC'e dönüşüm olmuştur. Bruin vd., tarafından yapılan [12] deki çalışma ise daha başarılı olmuştur. Çalışmada bir sürekli akış sütunu kullanılmış, 1,5 mg/L PCE'in etilen ve etana tamamen indirgendiği bildirilmiştir. Vogel ve McCarty tarafından [11] de kullanılan reaktörlerdeki biyokütle birkaç yıl süreyle işlem görmüştür. Periyodik olarak değişik organik atıksular arıtılmıştır. Bruin vd. tarafından [12] de gerçekleştirilen çalışmada biyokütle, nehir sedimenti ile anaerobik granüler çamurun kombinasyonundan oluşmuştur. Bu iki çalışma arasındaki son ürün farklılığı, [12] de kullanılan aşının [11] de kullanılabildiğine göre daha fazla bakteri türü bulundurmasına dayandırılmıştır. Bu nedenle daha fazla mikroorganizma grubunun ortamda olmasının PCE'in zararsız son ürün olan etene dönüştürülmesinde etkili olduğu düşünülmüştür.

Fogel vd. [13] de, metan kullanan karışık kültür ile klorlu etenlerin degradasyonunu araştırmışlardır. Çalışmaya göre PCE, TCE, DCE, VC gibi klorlu etenlerin içme suyu akiferinde 100 ng/mL olduğu tespit edilmiştir. Halojensizleştirme dönüşümünün, anaerobik toprak örneklerinin uzun inkübasyonlarından sonra metanojenlerle ilgili

olduğu belirlenmiştir. Bu zamana kadar yapılan çalışmalarda DCE'in dönüşümü gerçekleştirilememiştir. Ayrıca VC birikiminin olmadığı bildirilmiştir.

Bouwer ve McCarty [14]; Bouwer vd. [9]; Hill vd. [15]; Pearson ve McConnell [16]; Wilson vd. [17] de yapılan çalışmalarda klorlu bileşiklerin aerobik koşullar altında biyolojik indirgenmesi hakkında hiçbir kanıt bulunamamıştır. Buna ters düşen sonuçlarda olmuştur. Tabak vd. tarafından yapılan [18] deki çalışmada başlangıç substratı olarak maya özütü ve çamurun aşılınması ile birlikte bir haftada 10 µg/mL PCE, TCE ve DCE'nin % 50'sinin aerobik ortamda kaybolduğu bildirilmiştir. Bu çalışmada sıvı kültür içerisinde metan kullanan bakterilerin TCE'ni CO₂'e dönüştürme özelliği ile diğer halojenlere dönüşümü araştırılmıştır. % 57 oranında TCE, CO₂'e dönüşmüştür. Ayrıca ortamda VC'e kadar biyolojik olarak ayrışma gözlenmiştir.

Freedman ve Gossett tarafından [19] da PCE'in etilene dönüşümü rapor edilmiştir; fakat ara ürün olan VC tamamen yok olmamıştır. Benzer sonuçlar Distefano vd. tarafından [20] deki çalışmada da elde edilmiştir. Bu durumda, yeterince yüksek derişimlerde PCE metanojenik koşullarda giderilmiştir. Ancak, PCE'in kabul edilebilir son ürünlerine tamamen dönüştüğünü bildiren tek rapor Bruin vd. tarafından [12] sunulmuştur. 16 günlük test süresinden sonra etilenin, serum şişelerinde bulunan tek son ürün olduğu bildirilmiştir. Freedman ve Gossett [19] da, anaerobik karışık kültür kullanmışlardır. Freedman ve Gossett [19] da ve Distefano vd. [20] de biyokütleyi, laboratuarda anaerobik inkübatörde elde etmişlerdir; fakat Bruin vd. [12] de nehir sedimenti ile granüler anaerobik çamurun karışımını kullanmışlardır. [19] ve [20] de elektron vericisi olarak metanol kullanılırken, [12] de laktat kullanılmıştır. Bu çalışmaların üçünde de son ürün olan etene dönüşüm gerçekleşmiştir.

Kastner tarafından [21] de aerobik ortamdan anaerobik koşullara transfer edilen TCE ve PCE'in indirgenerek halojensizleştirmesine etkisi araştırılmıştır. 1980'lerin başında PCE ve TCE su ortamında inatçı ve mikrobiyal degridasyona karşı dayanıklı olduğu düşünülmüştür [22]. [21] de aerobik ortamda zenginleştirilmiş kültür PCE ve TCE ile 4 gün bekletilmiştir. Daha sonra anaerobik ortama transfer edilmiştir. DCE oluşumu gözlenirken metan oluşmamıştır. Sülfid miktarında artış olmuştur. Bu artış ile redoks potansiyeli 0'dan 150 mV'a yükselmiştir. Sülfidin, cis-DCE hariç diğer DCE izomerlerinin abiyotik oluşumuna liderlik ettiği bildirilmiştir. Ortamda oksijen ya da nitratın elektron alıcı olarak bulunduğu koşullarda PCE, TCE'e indirgenmiştir. Sistem

anaerobik olduğunda halojensizleştirmede artış olmadığı bildirilmiştir. 15 günlük işletim periyodunda aerobik koşullar altında 10. günde cis-DCE oluşumları gözlenmiştir. Denitrifikasyon koşullarında, başlangıç PCE konsantrasyonu 6,98 mg/L'dir. 10. günde cis-DCE oluşumları gözlenmiştir. 14. günde cis-DCE 7,1 mg/L olarak ölçülmüştür. Ortamda uzun süre TCE gözlenmemiştir. Ayrıca denitrifikasyon koşulları olduğundan ilk 6 günde nitrat tamamen giderilmiştir. Başlangıçta pH 6,9 iken 14. günde pH 8'e yükselmiştir. Ortamda klorür tayini yapılmıştır. 4. gün klorür artışı olduğu bildirilmiştir.

Skeen vd. [23] te elektron verici olarak metanol kullanıldığında PCE'in biyolojik olarak indirgenme basamaklarını araştırılmışlardır. Genelde PCE, TCE, DCE, VC ile çalıştırılan bireysel testlerde sadece ilk degradasyon basamakları gözlenmiştir. Atıkta eten ya da etilen oluşumları görülmemiştir.

Christiansen vd. [24] te yukarı akışlı anaerobik reaktör kullanarak(UASB) PCE'in biyodegradasyonunu sadece anaerobik mikroorganizmaların gerçekleştirdiğini bildirilmişlerdir. Anaerobik koşullarda PCE; TCE, cis-DCE, VC ve etene sırasıyla indirgenmiştir. PCE'nin klorlu yapısı bozularak klorlu bileşik özelliğinin değiştiği çalışmaların olduğu bildirilmiştir [19], [12]. Hril ve Irvin tarafından yapılan [25] deki çalışmada metanol kullanıldığında, DCE'nin tamamı ayrılmamış ve TCE ve cis-DCE birikimi olduğu bildirilmiştir.

Gao vd. [26] da anaerobik koşullar altında PCE'in indirgenmesinde farklı elektron vericilerinin etkisini araştırmışlardır. Çalışmada elektron verici olarak, metanol, format, süktroz, asetat, laktat kullanılmıştır. Ortamda sülfat indirgeyiciler, asetojenler, fermentatif ve metanojenler bulunmuştur. Ortamda belli bir süreçten sonra cis-DCE ve VC oluşumları görülmüştür. Metanol ve laktat ilave edilen sedimentte % 40 oranında halojensizleştirme olurken format, asetat ve süktrozda % 1 oranında PCE giderimi olduğu bildirilmiştir.

Yang ve McCarty'e göre [27] de; PCE, TCE, cis-DCE ve VC'ün anaerobik koşullar altında mikroorganizmalar tarafından indirgenmesinin her bir basamağında farklı klorlu bileşik oluşmuştur. Bu proses sonunda halojensizleştirme tamamlandığında eten oluşmuştur. Klorlu etenlerin halojensizleştirilmesinde anaerobik koşullar altında oksitlenmiş bölgelerin iyileştirilmesi için kullanışlı bir metot olarak tanımlanmıştır. Bu metodun da engellendiği noktaların mevcut olduğu bildirilmiştir; çünkü PCE'den etene

dönüşüm tamamlanamamıştır. PCE'den cis-DCE'ye kadar indirgenme hızı genellikle yüksek ve sonradan gelen cis-DCE, VC ve eten indirgenme basamakları daha yavaş olduğu bildirilmiştir. Ayrıca elektron verici için gerekli ihtiyacın diğerlerine göre küçük olduğu belirtilmiştir. Böylece daha fazla elektron vericiye, indirgenme için ihtiyaç duyulmuştur. Hidrojeni kullanan diğer proseslerde, klorlu bileşiklerin halojensizleştirilmesinde uygun bir hidrojen seviyesinin kullanımı gerekmiştir.

Quast vd. [28] de PCE'lerin toksisitesi, karakterizasyonunu araştırmış ve kloroform, vinil klorit ve metilen kloritin kansere sebep olduğunu bildirilmişlerdir.

Prakash ve Grupta tarafından yapılan [29] daki çalışmada PCE'lerin UASB reaktör kullanılarak giderimi araştırılmıştır. PCE içerikli atıksuda UASB reaktörün potansiyelini değerlendirmek ve 2 mg/L PCE'in bulunduğu ortamda granüler çamur geliştirilmiştir. Çalışmada UASB reaktörde granüler çamur kullanılarak halojensizleştirme çalışmaları denenmiştir. Prakash ve Grupta'ya göre [29] da aerobik prosesler aktif çamur prosesleri gibi atık sudaki uçucu organik bileşiklerin gideriminde çok etkili olduğunu fakat klorlu bileşiklerin gideriminde bu proseslerin yeterli olmadığı düşünülmüştür. UASB kullanılan ve anaerobik koşullar altında bazı mikrobiyal grupların sülfat, nitrat ve metanojen indirgeyen bakterilerin PCE ve TCE'i klorsuzlaştırma özelliği olduğunu bildirmişlerdir. PCE konsantrasyonu 5-50 mg/L'den 0,23 mg/L'ye düşmüş ve % 98,5 giderim sağlanmıştır. Ayrıca çalışmada kararlı koşullar altında farklı hidrolik alıkonma süresi (HRT) ve işletim periyodu da araştırılmıştır. Çalışmaya göre optimum HRT 8 saat olup işletim süresinin 20 gün olduğu bildirilmiştir.

Chen tarafından [30] da PCE gibi klorlu bileşiklerin yüksek oksidasyon özelliğinden dolayı indirgenerek halojensizleştirmeye eğilimli olduğu bildirilmiştir. Yeraltı ortamında biyolojik dönüşümleri önemli bir doğal dehalojenasyon süreci olarak tanımlanmıştır [31], [32]. PCE ve TCE'in aerobik koşullar altında halojensizleştiğini bildirmelerine rağmen yüksek klorlu bileşiklerin, aerobik koşullar altında indirgenerek halojensizleştirmelerinin zor gerçekleştiği bildirilmiştir. Klorlu bileşiklerin anaerobik dönüşümleri indirgenerek klorsuzlaştırma (hidrojenle birlikte klorür oluşumu), dehidroklorinasyon (klorür eliminasyonu ile HCl oluşumu), dikloroeliminasyon (Cl_2 formunun klorüre eliminasyonu) olarak bilinen indirgenerek halojensizleştirme formları diğer abiyotik ya da kataliz reaksiyonlar gibi genellikle büyümeyi desteklemiştir. Anaerobik koşullar altında indirgenerek halojensizleştirmede hidrojenin büyük bir rol

oynadığı bildirilmiştir. Lee ve Batchelor'a göre [33] de bileşiklerin klorsuzlaştırılma hızları sırası ile TCE>PCE>DCE>VC olarak verilmiştir. Temel olarak klorlu etenler elektron alıcı ve hidrojen ise elektron verici olarak halojensizleştirme boyunca kullanılmıştır.

Maillard [34] te kloroetenlerin toprakta, sedimentte ve akiferde kirlilik oluşturduğunu bildirmiştir. Kloroetenlerin biyolojik olarak indirgenmesinde organik kirleticiler elektron alıcı olarak görev yapmıştır. Tetrakloroetenlerin indirgenmesi çok güç ve yeraltı sularında bulunan kloroetenlerin indirgenmesinde oksijenin varlığının ya da yokluğunun indirgenmeyi etkileyen bir parametre olduğu bildirilmiştir. Bunun yanı sıra VC ve cis-DCE'nin anaerobik koşullar altında, [35] te belirtildiği üzere güçlü oksidasyonların (Fe (III), oksidaz gibi) varlığında gerçekleşmesine rağmen çoğu kloroetenlerin anaerobik koşullar altında indirgenerek halojensizleştirildiği bildirilmiştir.

Field ve Alvarez [36] da kloroetenleri düşük ve yüksek kloroetenler olmak üzere ikiye ayırmıştır. Düşük kloroetenler; PCE ve TCE ve yüksek kloroetenler; VC ve cis-DCE olarak bildirilmiştir. Düşük kloroetenlerin aerobik degradasyona, yüksek kloroetenlerin de anaerobik degradasyona daha eğimli oldukları belirtilmiştir.

Lee vd. tarafından [37] de PCE ve TCE'in çözelti olarak geniş kullanımı ve kontrolsüz boşaltımı sonucu, yeraltı sularında yaygın olarak bulunan çözeltiler olduğu belirtilmiştir. Yeraltı sularında cis-DCE ve VC'ün halojensizleştirilmesi tamamen meydana gelmemiştir. Kullanılan elektron verici hidrojen gazı olursa; hidrojen için, H₂ kullanan metanojenler ve halojensizleştirmeyi gerçekleştiren mikroorganizmalar arasında mikrobiyal rekabet olmuştur. Başlangıç H₂ konsantrasyonları halojensizleştirme ve hidrojen kullanan organizmalar için farklılık göstermiştir. Çalışmada üç farklı (glukoz, çözünmüş glukoz fermantasyon ürünleri, glukoz fermantasyonundan gelen biyokütle) elektron verici sisteme verilerek halojensizleştirme basamakları araştırılmıştır. Sonuç olarak [37] de elektron alıcının (glukoz, biyokütle ve çözünmüş glukoz fermantasyon ürünleri) PCE'in olduğu durumlarda % 24- 26'sı kullanılmıştır. Ayrıca glukoz, biyokütle ve çözünmüş glukoz fermantasyon ürünlerinin % 9- 16'sı cis-DCE basamağında kullanılmıştır. Fakat etene kadar indirgenerek halojensizleştirme gerçekleşmemiştir.

He vd. tarafından yapılan [38] deki çalışmada, U.S. EPA standartlarında maksimum konsantrasyon seviyeleri TCE, PCE için 5 ppb, cis-DCE için 70 ppb, trans-DCE için 100 ppb, 1,1-DCE için 7 ppb olarak verilmiştir. Ayrıca aralarında toksisitesi en çok olan VC için 2 ppb istenildiği belirtilmiştir.

Aulenta vd. tarafından yapılan [39] daki çalışmada, yüksek klorlu hidrokarbonlar PCE, TCE ya da CF yalnızca aerobik koşullarda mikrobiyal büyümeyi desteklememişlerdir; ancak bu kimyasalların bir kısmı daha düşük klorlu bileşiklere anaerobik olarak dönüşmüştür. Böylece PCE etene kadar indirgenmiştir. Her bir halojensizleştirme basamağında iki elektron gerekli ve bunu da elektron vericilerden sağlamak zorunda oldukları bildirilmiştir. Farklı elektron vericiler metanol, butirat, hidrojen, asetat, benzoat, laktat gibi elektron vericileri indirgenme için kullanılmıştır. Yapılan çalışmada maksimum VC oluşum hızı $1,5 \pm 1,4 \mu\text{mol/Lh}$ ve dehalojenasyon hızı $9,1 \pm 5,1 \mu\text{mol/Lh}$ olarak hesaplanmıştır. Böylece VC dehalojenasyon hızı oluşum hızından altı kez daha büyük olduğu bildirilmiştir.

Chung vd. tarafından yapılan [40] daki çalışmada, membran biyofilm reaktör (MBfR) kullanılarak TCE'in biyolojik indirgenmesi araştırılmıştır. TCE'in giderimi için metanojenik ve sülfat indirgeyen koşullar altında ya da elektron alıcı olarak klorlu bileşiklerin kullanıldığı koşullarda indirgenerek halojensizleşme gerçekleşmiştir. Ayrıca Chung vd. tarafından yapılan [41] deki çalışmada hidrojen gazı elektron verici olarak kullanılmıştır. Çünkü hidrojen gazının, genellikle indirgenerek halojensizleştirme için son elektron verici olduğu düşünülmüştür.

Volpe vd. [42] de son 14 yıldır uygulanan çalışmalarda klorlu etenlerin mikrobiyal degradasyonunu araştırılmışlardır. Yüksek oksidasyon alanlarıyla, kloroetenler aerobik degradasyona dirençlidir; fakat anaerobik koşullarda indirgenerek halojensizleştirilmiştir. Yüksek klorlu bileşiklerin halojensizleştirilmesinde ürünlerden düşük klorinat formları liderlik etmiş ve son ürün olarak etene dönüşüm olmuştur [43], [44]. Bazı bakteri türleri, halojenli solunum olarak bilinen büyümeyi destekleyen proseslerde elektron alıcıları olarak kloroetenleri kullanmıştır [45]. Sadece bir bakteri türü olan *Dehalococcodes sp.* tetrakloroetenleri etene tamamen indirgeyerek halojensizleştirmeyi gerçekleştirmiştir. PCE ve TCE'yi daha toksik olan cis-DCE'ye indirgeme özelliğine sahip bakteri türü olarak tanımlanmıştır. Kloroetenlerin degradasyonu, metajenik ve asetojenik bakterilerin anaerobik koşullarda metabolik

yollarla meydana gelmiştir [36]. Diğer bir deyişle; düşük klorlu bileşiklerin (DCE, VC) yükseltgenmesi, indirgenmesinden daha kolay olmuştur.

Chung vd tarafından yapılan [46] daki çalışmada, üç (TCA, TCE, CF) önemli klorlu organik bileşiğin MBfR sistemlerle ara ürünlerine indirgenerek eten, etan ve metana dönüşüm süre ve sistem koşulları araştırılmıştır. U.S.EPA'ya göre bu klorlu organik bileşiklerin yeraltı sularında maksimum bulunabileceği konsantrasyon 5µg/L olarak belirtilmiştir [47]. Yapılan çalışmada 0,98 mL/dak. nitrat (0,357 mM) ve sülfat (0,8mM) besleme çözeltisiyle sisteme ikincil elektron verici olarak mikroorganizmaların kometabolik faaliyetlerinin gerçekleştirilmesi için verilmiştir. Sistem üç haftada stabil hale getirildikten sonra 0,2 mL/dak. TCE (7,6 µM), TCA (7,5 µM) ve CF (8,4 µM) ilave edilerek eten, metan, etana dönüşüm süreleri incelenmiştir. 120 günde üç klorlu bileşiğin çözülmesi için istenen süre verilmiştir. Klorlu organik bileşiklerin biyolojik olarak tamamen indirgenmesi 100-120 gün arasında değişmiştir. 133. günden itibaren ara ürünlere dönüştüğü ve 180.günde etan, eten ve metan dönüşüm basamakları gözlenmiştir.

Yang vd. tarafından yapılan [48] deki çalışmada, anaerobik koşullar altında kometabolik (kometabolizm; bakterilerin kirleticiden enerji sağlamadan, kirleticinin degradasyonunu biyolojik olarak gerçekleştirmesi) substrat olarak metanolün elektron alıcı olarak kullanılarak PCE'in arıtılabilirliği çalışılmıştır. Çalışmada metanolün kometabolik substrat olarak kullanılması halinde halojensizleştirmeyi hızlandırdığı bildirilmiştir. 12. günde TCE'in gözlemlendiği ve 20. günde DCE oluştuğu bildirilmiştir. PCE'in biyolojik ayrışma hızının TCE'inkinden daha yüksek olduğu belirtilmiştir. Çalışmada başlangıç PCE konsantrasyonu 5,47 µmol iken toplam TCE ve DCE konsantrasyonu 2,29 µmol'dur. Geriye kalan konsantrasyon VC, etilen, metan ve karbondioksit dönüşmüştür. Bu çalışmada VC ve etilen aynı anda tespit edilememiştir. VC'ün dönüşümünün sınırlayıcı bir basamak olduğu düşünülmüştür [49], [50], [51]. Thomas vd. tarafından yapılan [51] deki çalışmada 3,5 µmol/L PCE için 320 µmol/L metanole ihtiyaç duyulmuştur; fakat [48] deki çalışmada 8,4 µmol/L PCE için 19,08 µmol/L metanole ihtiyaç olmuştur. Bu çalışmada metanol gerektiren miktar Aulenta vd. tarafından [52] de çalışılan konsantrasyondan daha fazla olmuştur. Sonuç olarak halojensizleştirmenin gerçekleşebilmesi ya da hızlı bir şekilde olabilmesi için ikincil bir

elektron alıcıya ihtiyaç duyulmuştur. Metanolün, PCE'in halojensizleştirilmesinde kometabolik rol oynadığı bildirilmiştir.

1.1.2 Klorlu Alifatiklerin Sıfır Değerlikli Demir ile Arıtılması Üzerine Çalışmalar

Matheson ve Tratnyek tarafından yapılan [6] daki çalışmada kirlenmiş yeraltı sularının iyileştirilmesinde indirgenme reaksiyonlarının faydalı olup olmadığını değerlendirmek üzere iyi karıştırılmış anaerobik kesikli sistemlerde, ince taneli demir tarafından klorlu solventlerin indirgenmesi üzerine çalışılmıştır. Demir basamaklı olarak karbon tetraklorürü kloroform aracılığıyla metilen klorüre halojensizleştirmiştir. Her reaksiyon basamağının başlangıç hızı sözde birinci derecedendir ve her halojensizleştirme basamağı ile daha da yavaşlamaktadır. Bu yüzden CCl_4 'ün degradasyonu genellikle birkaç saatte meydana gelir; fakat metilen klorürün indirgenmesi bir ay geçmesine rağmen önemli miktarlara ulaşamamıştır. Aynı zamanda, CCl_4 'ün degradasyonundan daha yavaş olmasına rağmen TCE de demir tarafından kloruzlaştırılabilmiştir. Demirin temiz olan yüzey alanının artması CCl_4 'ün halojensizleştirilmesini arttırmış; ancak pH değerinin artması indirgenme hızının hafifçe azalmasına neden olmuştur. Kesikli sistemde klorlu metanların indirgenmesinin, demir yüzeyinde meydana gelen korozyonla ilgili olduğu tespit edilmiştir.

Mackenzie vd. [53] te, performansı ve tanecikli demir ortamının yaşam süresini etkileyen iki faktör üzerinde odaklanmıştır. Bunlar; arıtım bölgesinin girişinde meydana gelen tıkanıklık ve demir ortamında oluşan çökelmelerdir. Sistem girişindeki tıkanıklık başlıca, sisteme giren yeraltı suyunun çözünmüş oksijen içeriğinden kaynaklanan mineral çökelmelerine bağlıdır ve daha çok aerobik akiferlerde gözlenmektedir. Oksijen içeriği yüksek yeraltı sularının arıtılmasında, tıkanıklığı minimize etmek için kullanılan dizaynlar daha geniş tanecikli demir kullanımı ile oluşturulur ve demir ile kıyaslanabilir büyüklükte kum tanecikleri ile karıştırılır. Giriş bölgesinin arkasında, anaerobik yeraltı suyu ve mineral çökelmeleri demir ortamında gözenekliliği azaltır ve bu durum arıtım bölgesine doğru olan akışı da azaltır. Mineral çökeltilerinin doğal yapısı ve mineral çökeltme miktarını etkileyen faktörler; izleme testlerini, sulu inorganik profilleri ve yüzey analitik teknikleri içeren çeşitli cihazlar kullanılarak test edilmiştir. Kısa arıtım sürelerinde, izleme testleri ile belirlenen gözeneklilik kayıpları büyük oranda $Fe(OH)_2$ çökelmelerine ve demir yüzeyinde biriken hidrojen gazından kaynaklanmaktadır. Uzun

vadede ise, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ çökelmeleri ve düşük karbonatlı sulardaki FeCO_3 ve yüksek karbonatlı sulardaki $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{CO})_3$ and $\text{Ca}(\text{CO})_3$ gözeneklilik kayıplarına neden olmaktadır. Demir ortamına FeS (demir(II)sülfür) eklenmesi ile kontrol edilen pH'nın, kalsiyum ve karbonat çökeltilerini önemli miktarda azaltmadığını göstermiştir.

Ferguson ve Pietari tarafından [54] te anaerobik koşullar altında klorlu organik bileşiklerin indirgenerek halojensizleştirilmesi $\text{Fe}(\text{II})$ ile sağlanmıştır.

Chen vd. tarafından [55] te 1,7-10 pH değerleri arasında kesikli reaktörlerde TCE'in yüzey normalize reaksiyon hız sabitleri (k_{sa}) ve ZVI değerleri hesaplanmıştır. TCE'in k_{sa} değeri, pH 3,8-8 aralığında 0,044'ten 0,009 L/hm^2 'ye doğrusal olarak azalmıştır; oysa pH 1,7'de k_{sa} değeri; pH 3,8'den bir derece daha yüksek tespit edilmiştir. pH değerleri 9 ve 10'da TCE'in degradasyonu gözlenmemiştir. pH 4,9-9,8 aralığında demir korozyonunun k_{sa} değeri, 0,092'den 0,018 L/hm^2 'ye doğrusal olarak azalmıştır; fakat pH 1,7 ve 3,8'de önemli derecede artmıştır. TCE'in k_{sa} değeri, literatürde belirtilenden 30-300 kez daha büyük bulunmuştur. Bu fark pH etkilerine ve demirhidroksit çökelmelerine dayandırılabilir. TCE degradasyonunun k_{sa} değeri ve demir korozyonu 6-10 mL'lik boşluklu (head space) reaktörlerde, boşluksuzların iki katı olarak tespit edilmiştir. Bu etki, ZVI üzerinde hidrojen baloncuklarının oluşmasına dayandırılmıştır. Bu baloncuklar, ZVI üzerindeki reaksiyon bölgeleri ve çözelti arasında TCE'in taşınmasına engel olduğu düşünülmüştür. Optimum TCE degradasyonu pH 4,9'da sağlanmıştır. Çözelti pH'sının azalması ile ZVI tarafından gerçekleşen TCE degradasyon hızının arttığı söylenemez aksine ZVI yüzey konsantrasyonunun azaldığı gözlenmiştir.

Arnold vd. tarafından [56] da 1,1,2,2-TeCA'nın indirgenmesi deneysel olarak araştırılmıştır. Deneysel çalışmalar ve literatürdeki veriler, 1,1,2,2-TeCA'nın β -eliminasyonu sonucu cis-DCE' in oluşum oranına trans-DCE'inin oluşum oranı 2:1 olarak gözlenmiştir ve bu oran demir metali hariç kullanılan indirgeyiciden bağımsızdır ve demir metali ile yapılan deneyler sonucunda cis-DCE'in, trans-DCE'e oluşum oranı 4,5:1 olarak tespit edilmiştir. Birinci elektron transferine bağlı olan 1,2,2-trikloroetil radikallerinin (1,1,2-TCA') oluşumu eş enerjilidir ve hızlıca dengeye ulaşmaktadır. Bu sebeple 1,1,2,2-TeCA'nın konformasyon çeşidinin sayısı ürün dağılımını belirlememektedir. Kullanılan Marcus teorisine göre, 2:1 olan cis ve trans konformasyonunun oluşum oranı; iki radikal konformasyonuna, olası iki elektron

transfer basamağının hızlarına bağlıdır. İndirgeyici olarak demir metalinin kullanıldığı deneylerde gözlenen ürün dağılımının farklı olması, organometalik bir ara ürün oluşmasının sonucudur. 1,1,2,2-TeCA'nın indirgenmesi toplamda iki elektron transferi ile gerçekleşmektedir. Aslında radikaller ikincil elektron transferinden daha hızlı bir şekilde dengeye ulaşır ki; bu durum indirgeyicilerin ayrılmış tek elektron transfer ajanı gibi davrandığını göstermektedir.

Schäfer vd. [57] de ZVI içeren kolonlar ile çalışmışlardır. TCE'in, cis-DCE'in ve bu iki bileşiğin birarada iken degradasyon davranışları, türler arası yarışı araştırmak amacıyla ölçülmüştür. Degradasyona uğrayan bazı maddeler arasında, demir yüzeyindeki reaktif bölgeler için yarış gözlenmiş ve bu durum beklendiği üzere deklorinasyon hızını azaltmıştır. TCE degradasyonu, cis-DCE'in varlığından etkilenmezken, TCE eklendiğinde cis-DCE degradasyonu önemli miktarda azalmıştır.

Lookman vd. tarafından [58] de bir seri kesikli deneyler yapılmış ve üç tip granüler ZVI kullanılarak akiferli ve akifersiz kirlenmiş yeraltı sularında TCA'nın indirgenmesi üzerine çalışılmıştır. İki çeşit demir tarafından, ara ürünlerin (1,2-DCA, CA) konsantrasyonlarında artma olmaksızın TCA'nın indirgenmesi tamamen gerçekleştirilmiştir. Bir diğer demir çeşidi ile indirgenme işlemi yavaş gerçekleşmiş ve ara ürünlerin konsantrasyonlarında artış gözlenmiştir. Ayrıca akiferli ve akifersiz yeraltı suları ile yapılan kesikli deneylerde ara ürünlerin oluşumunda farklılıklar gözlenmiştir. Akiferli yeraltı sularının iyileştirilmesi sırasında akifersiz kesikli sistemin aksine geçici olarak DCA'nın birikimi gözlenmiştir. 1,1-DCE'in (TCA'nın abiyotik degradasyon ürünü) indirgenmesi ise akifersiz kesikli sistemde akiferli sisteme kıyasla daha yavaş gerçekleşmiştir. Demir içermeyen akiferli kesikli sistemlerdeki redoks potansiyelleri aşamalı olarak azalmıştır. Sadece yeraltı suyunu içeren kesikli sistemlerde ise sabit yüksek redoks potansiyelinin korunduğu gözlenmiştir. Örneklerdeki adsorpsiyon işlemi ve mikrobiyolojik aktivite şu olgular ile açıklanmıştır: Polimeraz zincir reaksiyonu (PCR: Hedefe yönelik gen prob tekniği); *Dehalococcoides sp.* varlığında klorlu alifatik bileşiklerin bakteriyel degradasyonunun gerçekleştiği doğrulanmıştır. Ancak *Desulfobacterium autotrophicum* varlığında degradasyon gerçekleşmemiştir. DCA'nın indirgenme oranı; birinci derece yarı ömürleri 300-350 saat olarak gözlenmiştir. TCA bu saatler içinde tamamen uzaklaştırılmıştır. CA, sıfır değerlikli demir ile indirgenmeye

karşı direnç göstermiştir ancak kolayca hidrolize uğradığı bilinmektedir. Kesikli sistemlerde CA birikimi gözlenmemiştir.

Rosenthal vd. tarafından [59] da ZVI'in oksidasyonu ve kirletici olarak ortamda bulunan klorlu etenler ile enerji gereksinimlerini karşılayabilen bir karışık kültür ortamı hazırlanmıştır. Bu kültür ortamı, özel bir türün primerleri ile polimeraz zincir reaksiyonu tarafından belirlenen *Dehalococcoides* parçaları içermektedir. Uygulanan bir prosedür ile birbiri ardına sıralı iki *Dehalococcoides* zinciri tespit edilmiştir ve bunlardan biri klorlu etenler ile solunum yapan *Dehalococcoides ethenogenes* zinciri 195 adlı bakteri türüne benzer diğeri ise klorobenzen ve dioksinin anaerobik solunumunu gerçekleştiren *CBDB1* adlı bakteri türüne benzerlik göstermektedir. Bu karışık kültür, ZVI varlığında PCE'in etene deklorinasyonu üzerinde çalışmak için kullanılmıştır; çünkü ZVI ile PCE'in abiotik degradasyonu tamamlanamamaktadır. Bu karışık kültür ZVI'i elektron verici olarak kullanmış ve PCE'in etene deklorinasyonunu hızlı bir şekilde tamamlamıştır. Kültür ortamındaki *Dehalococcoides* zincirinin büyümesi için elektron verici olarak ZVI, elektron alıcı olarak da PCE kullanılmıştır.

Jiao vd. tarafından [60] da; pH 0,4 ile 14 aralığında, kararlı hal polarizasyon eğrileri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi kullanılarak, CT içeren ve içermeyen sulu çözeltilerde demirin elektrokimyasal korozyonu araştırılmıştır. CT'ün indirgenerek klorsuzlaştırılmasına yardımcı olan demir korozyonuna neden olan kuvvetli asidik çözeltilerde CT varlığında, hidrojen oluşum reaksiyonunun önemli miktarda hızlandığı belirlenmiştir. CT'ün klorsuzlaştırılması ile demirin korozyonu arasındaki bu ilişki CT'ün klorsuzlaştırılması için gerekli olan demirin korozyonu sırasında oluşan hidrojen atomlarının adsorplanmasına dayandırılmıştır. Sonuç olarak CT'ün uzaklaştırılma veriminin, farklı pH'lardaki sulu çözeltilerdeki demir korozyonunun miktarına bağlı olduğu belirlenmiştir.

Taghavy vd. [61] de; deneysel ve matematiksel modelleme çalışmaları yaparak, DNAPL olarak bilinen PCE'in degradasyonunda nZVI'in performansını araştırmışlardır. PCE'in minimum düzeyde yer değiştirmesi ve nZVI'in homojen dağılması için 20-30 mesh Ottawa kumu ve % 5,5 PCE içeren kolona 60 g/L nZVI süspansiyonu enjekte edilmiştir. Deneysel süreçte PCE'in yaklaşık % 30'u etene dönüşmüş, % 50'si ise ayrılmıştır. nZVI kolonunun sonuçlarını daha iyi anlayabilmek için çoklu faz dönüşüm modeli geliştirilmiştir. Bu model, sınırlı hızdaki PCE çözünmesi

ve nZVI ile olan reaksiyonları kapsamaktadır. Model en doğru şekilde, çıkış çözeltisindeki PCE'in ve etenin gözlenen konsantrasyonlarını ve bütün kütle dengesini sağlamıştır. Yapılan hassas analizler; akış hızındaki azalma, nZVI'nin yer değiştirmesi ve DNAPL kaynağının yeraltı suyuna eğimli olması ve uzaklığının azalması ile PCE'in dönüşüm miktarının arttığı gözlenmiştir.

Teerakun vd. tarafından yapılan [62] deki çalışmada, sentetik yeraltı suyundaki 500 mg/L TCE'in arıtımında üç seri bariyer sistemi kurulmuştur. Birinci kolondaki reaktif bariyer demir ile doldurulmuştur, demir temelli bariyer; ikinci kolon anaerobik çamur ile karıştırılmış, şeker kamışı ile doldurulmuş, anaerobik bariyer ve üçüncü kolon oksijen üzerine kaplanmış biyofilm ile doldurulmuş, aerobik bariyer olarak hazırlanmıştır. Bariyer sisteminin akışında, TCE'in ve metabolitlerinin uzaklaşma miktarını belirleyebilmek için sadece kum ile doldurulmuş bir kolon daha hazırlanmıştır. Sistemin alıkonma zamanı, bromür içeren izleme çözeltisi ile belirlenmiştir. Demir ile doldurulmuş bariyerde TCE'in uzaklaştırma verimi yaklaşık % 84, anaerobik ve aerobik bariyerlerde sırasıyla % 42 ve % 16 olarak belirlenmiştir. TCE degradasyonu sonucunda cis-DCE, VC, eten ve klorür iyonları TCE'in metabolitleri olarak gözlenmiştir. Kolon sisteminin çıkış çözeltisinde gözlenen klorür iyonları degradasyonun gerçekleştiğini göstermektedir. Ancak cis-DCE ve VC amaçlandığı şekilde tamamen giderilememiş bu yüzden aktif karbon ile adsorpsiyon gibi ek bir iyileştirme teknolojisi kullanılmıştır.

1.2 Tezin Amacı

Literatürde, çok sayıda klorlu organiklerin degradasyonu ile ilgili çalışmalar olmasına rağmen, bunların çoğu, degradasyon yolları iyi bilinen TCE ve PCE üzerinedir. Günümüzde ise hakkında daha az bilgiye sahip olunan 1,1,2,2- TeCA (1,1,2,2-Tetrakloroetan) gibi klorlu solventler üzerinde birkaç çalışma yapılmaktadır [56]. Oysa 1,1,2,2-TeCA, çevrede önemli konsantrasyonlarda ve çok geniş alanda kirlenmeye neden olmaktadır. Bu çalışmada, GRB sisteminde reaktif ortam olarak ZVI'in; 1,1,2,2- TeCA ile kirlenmiş yeraltı sularının iyileştirilmesinde uygulanabilirliği test edilmiştir. Aynı zamanda abiyotik degradasyona karşı direnç gösterdiği düşünülen 1,2-DCA'nın, aynı tip ZVI kullanılarak abiyotik degradasyona cevap vermediğinin ispatlanması ve ayrıca iki paralel kolon ile yürütülen çalışmada; indirgenerek

klorsuzlaştırma olarak adlandırılan, klorlu organik bileşiklerin degradasyonlarının kontrol edilmesi, GRB sisteminin reaktif ortamını etkileyen unsurların araştırılması da amaçlanmıştır. Yürütülen deneylerde; yüksek konsantrasyonlarda kirleticiler ve kolonda düşük yüzdelerde sıfır değerlikli demir kullanılmıştır. Bunun sebebi 1,1,2,2,-TeCA'nın degradasyon yollarını belirlemek ve kirletici kaynak olarak 1,1,2,2,-TeCA'nın kullanıldığı GRB sisteminin verimliliğini değerlendirmektir.

1.3 Hipotez

Yapılan çalışma ile sıfır değerlikli demir olarak kullanılan ticari Connelly-GPM'in, 1,1,2,2,-TeCA'nın degradasyonu üzerinde etkili olduğu kanıtlanmıştır.

Kolon deneylerinde indirgenerek klorsuzlaştırma olarak adlandırılan kirleticilerin degradasyon süreçleri onaylanmış ve aynı zamanda 1,2-DCA'nın mikroorganizmalar olmaksızın sadece ZVI içeren kolonda degradasyonunun gerçekleşmediği gösterilmiştir. Ayrıca kolon çalışmaları, PHB, yavaş salımlı karbon kaynağı ile sıfır değerlikli demirin uyumlu bir sistem oluşturduğunu doğrulamıştır. Böylece ZVI'in, GRB teknolojisi ile polimer varlığında da klorlu solventlerle kirletilmiş suların arıtılması için kullanılabileceğini göstermiştir.

Kolonda, doğal yollarla mikroorganizmalar tarafından gerçekleşen fermentasyon sonucu asit üretimi ve bunu takiben pH değerinde azalma meydana gelmiştir. Literatürdeki birkaç çalışmada gözlemlendiği üzere, sıfır değerlikli demirin reaktivitesi düşük pH değerlerinde daha yüksektir ve kolonda yürütülen deneyler bu sonucu desteklemektedir. Bu sebeple, PHB varlığında, sıfır değerlikli demirin reaktivitesinin daha yüksek olduğu gözlenmiştir.

Kolonda yapılan deneyler süresince elde edilen veriler Fe-PHB kolon sisteminin daha uzun vadeli performans gösterdiğini doğrulamıştır.

Gelecekteki çalışmalar PHB'nin morfolojik karakterinde modifikasyona gerek duyacaktır. Böylece daha yavaş biyolojik bozunma gerçekleşecek ve kolonun reaktif ortamında PHB daha uzun süre kullanılabilecektir. Bu da sistemin uzun vadede verimliliğini sağlayacaktır. Aynı zamanda, sisteme klorsuzlaşmayı gerçekleştiren mikroorganizmaların aşılınması kontrol edilerek sistemler 1,2-DCA'nın degradasyonu için elverişli hale getirilebilir.

Sonuç olarak; kontamine olmuş kirli su kümelerinin uzun vadeli arıtımı için biyolojik giderim ve GRB teknolojilerinin bir arada kullanılması ile en etkili yöntemi değerlendirmek gerekir.

BÖLÜM 2

GENEL BİLGİLER

2.1 Klorlu Organik Bileşikler

Klorlu organik bileşik, yapılarındaki klor atomlarının yerine hidrojen atomlarının bir ya da birkaçının değiştiği hidrokarbonların bir üyesidir ve nitrat (NO_3^-), nitrit (NO_2^-), perklorat (ClO_4^-), selenat, bromat, kromat, radyonüklidler gibi oksitlenmiş kirleticilerdir. Bu bileşikler çeşitli uygulamalar için ideal çözeltilerdir. Çeşitli endüstrilerden, tarım ve temizlik işlemlerinden, elbise, motor, elektronik parçalar ve diğer gresle kirlenmiş materyallerin temizlenmesinden kaynaklanan halojenli organikler, çoğunlukla yeraltı ve yüzeysel sularda ciddi ve dirençli bir kirliliğe neden olmaktadır [63], [64]. Doğada bulunduklarında, doğal yollarla kolayca parçalanıp sudan uzaklaşamazlar; bu bileşiklerin ve ara ürünlerinin toksik ve kanserojen etkileri vardır, suda zor çözünürler, reaksiyona girme eğilimleri ve buharlaşma hızları fazla olan organik bileşiklerdir. Bu bileşikler, patlayıcı ve kolay yanıcı olmadıklarından iyi bir hidrokarbon alternatiftir.

2.1.1 Klorlu Organik Bileşiklerin Fizikokimyasal Özellikleri

Klorlu bileşikler karakteristik özelliklerine göre şu şekilde sınıflandırılabilir [65].

- Fiziko-kimyasal özellikleri (moleküler ağırlık, uçuculuk, çözünübilirlik, biyolojik bozunabilirlik)
- Toksisiteleri, karsinojen özellikleri, hijyenik tehlikeleri
- Doğası ve kimyasal bileşimleri

Yaygın olarak kullanılan klorlu organik bileşiklerin fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 2.1’de gösterilmiştir. Bu bileşikler sudan daha yoğundur ve sulu faz içerisinde neredeyse hiç çözünmezler. Bu özelliklerinden dolayı akifer ile buluştukları noktalarda, ayrı bir faz oluştururlar. Kısaca bu tip, **yoğun susuz faz sıvılarına** DNAPL adı verilir.

Çizelge 2. 1 Klorlu organik bileşiklerin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Bileşik	Molekül Ağırlığı	Yoğunluk¹	Çözünürlük¹	Buhar Basıncı	Henry Sabiti²	K_d²
	g/mol (MA)	g/mL (d)	mg/L (S)	atm (BB)	atm-m ³ /mol (HLC)	L/kg
Vinil klorür	62,5	0,92	2.760	1,1900	0,0270	18,6
Diklorometan	85,0	1,33	13.000	0,3350	0,0022	11,7
trans-1,2-Dikloroetilen	96,9	1,26	6.300	0,6100	0,0094	52,5
cis-1,2- Dikloroetilen	96,9	1,28	3.500	0,1470	0,0041	35,5
1,1-Dikloroetilen	96,9	1,21	2.250	0,6060	0,0261	58,9
1,1- Dikloroetan	99,0	1,18	5.060	0,2870	0,0056	0,3
1,2- Dikloroetan	99,0	1,25	8.520	0,0842	0,0009	17,4
Trikloroetilen	131,4	1,46	1.100	0,0862	0,0103	166
1,1,2-Trikloroeten	133,4	1,44	4.420	0,0302	0,0009	50,1
1,1,1- Trikloroetan	133,4	1,34	1.330	0,1710	0,0172	110
Karbontetra klorür	133,4	1,59	793	0,1560	0,0304	174
Tetrakloroetilen	165,8	1,62	200	0,0222	0,0184	155
1,1,2,2-Tetra kloroetan	167,9	1,59	2.970	0,5950	0,0024	79

¹ [66]

² [67]

Klorlu organik bileşiklerin çoğu yüksek uçuculuğa sahiptir ve bu nedenle uçucu organik bileşikler olarak sınıflandırılır. Toprak altında, doymun olmayan akiferde bu uçuculuk özellikleri sayesinde ve ayrıca toprağın geçirgen gözeneklerinden faydalanarak var olan gaz faza kolayca geçerler.

Kirleticinin fizikokimyasal özelliklerinin belirlenmesi, biyolojik bozunma potansiyelinin belirlenmesi kadar, kirleticinin topraktaki yayılışı ve taşınma potansiyelinin belirlenmesinde de önemlidir. Bu özellikler kirleticinin özelliklerini karakterize etmekte kullanılmaktadır ve çevreye salınmadan önce potansiyel taşınma prensiplerini belirlemeye yardımcı olmaktadır.

2.1.2 Klorlu Organik Bileşiklerin Endüstriyel Üretimi ve Kullanımı

Klorlu organik bileşikler, yıllardır yağ çözücü olarak boya sanayi, ilaç sanayi, kuru temizleme gibi çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Bununla birlikte kimyasal reaksiyonlarda ara ürün olarak da sıkça kullanılır. Endüstride yaygın olarak kullanılan klorlu organik bileşikler ve başlıca kullanım alanları Çizelge 2.2’de gösterilmiştir.

Çizelge 2. 2 Klorlu organik bileşiklerin endüstride başlıca kullanım alanları

Klorlu organik bileşikler	Başlıca kullanım alanı
1,2-Dikloroetan	Vinilklorür üretimi, PVC, solvent
Vinilklorür	PVC üretimi, çeşitli klorlu solvent üretimi
Klorometan	Silikon üretimi
Triklorometan	Solvent, HCFC-22 üretimi
1,1,1-Trikloroetan	Solvent, kuru temizleme
Tetraklorometan	Solvent, CFC üretimi
Tetrakloroeten	Solvent, kuru temizleme
Trikloroetilen	Solvent, kuru temizleme, metallere yağ alma

Klorlu organik bileşiklerin üretimi, Amerika Birleşik Devletleri'nde 1920'lerde başlamıştır. Klorlu bileşiklerin endüstriyel işlemlerde kullanımı 1960'larda artmış ve bununla birlikte çevreye daha fazla zarar vermeye başlamıştır. 1970'lerde de üretimi en üst seviyelere ulaşmıştır. Klorlu solventlerin dünya, Amerika ve Avrupa çapında endüstriyel yayılımı Çizelge 2.3'te gösterilmiştir.

Çizelge 2. 3 Klorlu solventlerin Amerika, Avrupa ve dünya çapında endüstriyel yayılımı [36]

Bileşikler	Dünyada endüstriyel yayılımı		Amerika'da yayılımı			1997'de Avrupa'da 80 endüstride yayılımı	
	ton y ⁻¹	Yıl	Alan ton y ⁻¹	Su ton y ⁻¹	Yıl	Alan ton y ⁻¹	Su ton y ⁻¹
<u>Klorometanlar</u>							
Klorometan	10.000	1990	2.030	4,80	1996		
Diklorometan	584.000	1990	18.360	177,60	1998	810	3,40
Kloroform	73.000	1999	6.070	151	1993	430	16,20
Karbon Tetraklorür	90.000	1978-1985	130	51,80	2001	97	3,80
<u>Kloroetenler</u>							
1,1-Dikloroetilen			250	0,40	1999	3,460	23,80
Vinilklorür	679.000	1989	52.270	10,60	1992	0,200	0,60
Trikloroetilen			10.000-20.000		1979	164	2,20
<u>Epiklorhidrin</u>			130	0,40	1991		
3-Kloropropen	181.800	1982	460	0,10	1993	2,470	4,70
1,3-klorobutadien	241.400	1990	13.730	2,50	1993		
<u>Kloroflorokarbon</u>	366.200	1990	4.870	4,60	1993	230	2,90
¹ CFC-12	550.000	1990					
² CFC-11	440.000	1990					
³ HCFC-22	170.000	1990					
⁴ CFC-113	200.000	1990					

¹CFC-12: diklorodiflorometan

²CFC-11: trikloroflorometan

³HCFC-22: klorodiflorometan

⁴CFC-113: 1,2,2triklorotrifloroetan

2.1.3 Klorlu Organik Bileşiklerin Zararlı Etkileri

Yapılan bütün organizma testlerinde, klorlu organik bileşiklerin birçok toksik etkileri tespit edilmiştir. Bunların yüksek konsantrasyonu böbrekte, solunum sisteminde yıkıcı akut etkiye insan ve hayvanlarda ölümlere neden olmaktadır. Düşük konsantrasyonlarda da genetik etkileri olduğundan insan sağlığını tehdit etmektedir. Bilinen klorlu organik bileşiklerin tamamı mutajenik, karsinojenik ve teratojeniktir [68]. Bunun yanında klorlu hidrokarbonların biyolojik bozunması içerisindeki çalışmalar sadece teorik değil aynı zamanda pratik öneme de sahiptir. Elde edilen veriler; a) farklı araştırmacılar, orta ve uzun süreli sudaki konsantrasyonları 0,05-5 mg/L arasında olan diklorasetik ile [69], [70], b) farklı araştırmacılar, orta ve uzun süreli sudaki konsantrasyonları 0,05-5 mg/L arasında olan triklorasetik ile [69], [71], c) diğer bir araştırmacı ise iki farklı klor oranı ile (1,00 ve 2,4 mg/kg/gün) çalışmışlardır [72]. Bu araştırmalarda farelerde kanser ve tümör oluşumu tespit edilmiştir.

Doğada az miktarda bulunmaları bile ortamı ve insan sağlığını riske atmaya yeten klorlu organik bileşiklerin Danimarka'da maksimum kirlilik seviyeleri (MCL) her biri için 1µg/L ve sadece VC için 0,2 µg/L'dir [1]. Aralarında en toksik ve zararlı olan klorlu organik bileşik vinil klorür olarak belirlenmiştir; fakat U.S.EPA [73] te yeraltı sularında maksimum istenilen değeri her bir klorlu organik bileşik için ayrı ayrı sunmuştur. PCE ve trikloroetenler için 5 µg/L, cis-DCE için 70 µg/L ve VC için 2 µg/L iken, ülkemizde, yeraltı sularının klorlu halojenlerle kirlenip kirlenmediği konusunda yapılmış kapsamlı bir çalışma olmaması yanında, yönetmeliklerde yeraltı ve yüzeysel sularından temin edilen içme sularında bu dirençli kirleticilere ait herhangi bir kriter de yer almamaktadır. Klorlu halojenlerden kaynaklanan riskin oluşması çok kolay gerçekleşebileceğinden dolayı su kaynaklarının bu kirleticilere karşı korunması veya kirlenen su kaynaklarının bu kanserojen kirleticilerden arındırılması halk sağlığı açısından oldukça önemlidir. Çevre ve insan sağlığını korumak adına oluşturulmuş dünyaca ünlü iki önemli kuruluş IARC (International Agency for Research on Cancer) ve U.S.EPA, klorlu organik bileşikleri de içeren bir seri kimyasal bileşiği, karsinojen özellikleri bakımından sınıflandırmışlardır. Bu sınıflandırmalar ve WHO (World Health Organization) tarafından 1992'de belirlenen sınır değerleri Çizelge 2.4'te gösterilmiştir.

Çizelge 2. 4 WHO tarafından 1992’de belirlenen önemli alifatik hiidrokarbonların sınır değerleri ve IARC ve U.S.EPA sınıflandırmaları

Bileşik	WHO’92 Sınır Değerleri (µg/L)	IARC’87 ¹	U.S.EPA’90 ²
Karbontetraklorür	2	2B	B
Diklorometan	20	2B	B2
1,2 Dikloroetan	30	2B	B2
1,1,1 Trikloroetan	2000	3	D
Vinil klorür	5	1	A
1,1 Dikloroetilen	30	3	C
1,2 Dikloroetilen	50		D
Trikloroetilen	70	3	B2
Tetrakloroetilen	40	2B	B2

IARC ve U.S.EPA sınıflandırmaları :

• **IARC’ nin 1987’ de yaptığı sınıflandırma :**

2A : Büyük olasılıkla karsinojen

2B : Karsinojen olabilir

3 : Karsinojen olarak sınıflandırılmamış

4 : Büyük olasılıkla karsinojen değil

¹ [74] (* Geçici sınır değerleri)

² [75] (* Geçici sınır değerleri)

- **U.S.EPA'nın 1990' da yaptığı sınıflandırma :**

A : Karsinojenikliği epidemiyolojik olarak kanıtlanmış

B : Hayvanlar üzerinde yapılan deneyler sonucu, insanlar üzerinde karsinojenik etkisi olma ihtimali yüksek

B sınıflandırması ikiye ayrılır :

- ◆ **B₁ :** Karsinojenik etkisi epidemiyolojik kanıt ile sınırlı olanlar

- ◆ **B₂ :** Epidemiyolojik kanıtın yokluğu ve yetersizliği durumunda olanlar

C : Hayvanlar üzerinde yapılan deneyler sonucu, insanlar üzerinde karsinojenik etki gösterme ihtimali olan

D : Hayvanlar üzerinde yapılan deneyler sonucu, insanlar üzerinde karsinojenik etkisi olmayan

E : Yetersiz veri nedeni ile sınıflandırılmayan

Büyük bir tehlike oluşturduğu bilinen klorlu solventlerin çeşitli çevre ortamlarına yayılım ve ilerleyiş mekanizmalarının hatta kimyasal ve biyolojik reaktivitelerinin belirlenmesi gerektiği düşünülmüştür. Bu sebeple bu organik halojenli alifatik bileşiklerin çevrede izledikleri yol, yüksek uçuculukları nedeni ile atmosferdeki akıbetleri, toprağa adsorpsiyonları, sulu çevrede ve karasal organizmalarda biyobirikimleri, yeraltısuyu ile kirlenmiş olmaları gibi sorunlara çözüm niteliğinde birçok araştırma yapılmıştır. Bunların dışında, bu bileşiklerin olası kimyasal ve biyolojik reaksiyonları incelenmiş ve bu reaksiyonlar sonucunda oluşabilecek son ürünler üzerinde de araştırmalar yapılmıştır. Doğada abiyotik ya da biyotik olarak gerçekleşen bu reaksiyonlar birçok zararlı ürünün oluşmasına neden olur. Hatta bazı durumlarda son ürünler, başlangıçtaki bileşikten daha toksik olabilir. Bunların kontaminasyonu da ciddi çevre kirliliklerine neden olmaktadır.

2.1.4 Klorlu Organik Bileşiklerin Degradasyon Reaksiyonları

Çevreye yayılmış organik halojenli bileşiklerin olası reaksiyonları Çizelge 2.5'te gösterilmiştir.

Çizelge 2. 5 Halojenlenmiş alifatik hidrokarbonların biyotik ve abiyotik reaksiyonları [76]

Reaksiyon	Örnek
1. <u>SUBSTİTÜSYON</u>	
a) hidroliz	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{HBr}$
b) Nükleofilik Substitüsyon	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br} + \text{HS}^- \leftrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH} + \text{Br}^-$
2. <u>DEHİDROHALOJENASYON</u>	$\text{CCl}_3\text{CH}_3 \leftrightarrow \text{CCl}_2\text{CH}_2 + \text{HCl}$
3. <u>OKSİDASYON</u>	
a) α -hidroksilasyon	$\text{CH}_3\text{CHCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{CCl}_2\text{OH} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
c) Epoksidasyon	$\text{CHClCCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CHClOCCl}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
d) Biyohalojenasyon	$\text{CH}_2\text{CH}_2 + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{Cl} + \text{H}^+ + 2\text{e}^-$
4. <u>İNDİRGENME</u>	
a) Hidrojenoliz	$\text{CCl}_4 + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{CHCl}_3 + \text{Cl}^-$
b) Dihaloeliminasyon	$\text{CCl}_3\text{CCl}_3 + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{CCl}_2\text{CCl}_2 + 2\text{Cl}^-$
c) Dimerizasyon	$2\text{CCl}_4 + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{CCl}_3\text{CCl}_3 + 2\text{Cl}^-$

2.1.4.1 Yer Değiştirme Reaksiyonları

Bir organik molekülde bulunan bir atom veya grubu başka bir atom veya grupla değiştirme olayına **substitüsyon** denir. Ayrılan grup elektron çiftiyle ayrılır ve onun yerine elektron çifti içeren bir grup girerse, buna **nükleofilik substitüsyon reaksiyonu** denir; ayrılan grup elektron çiftini bırakarak ayrılır ve onun yerine elektron çifti eksik olan bir atom veya grup girerse, buna **elektrofilik substitüsyon reaksiyonu** denir; ayrılan grup tek elektronla yani radikal olarak ayrılıyor ve yerine yine radikal türde olan bir atom veya grup bağlanıyorsa, buna **radikal substitüsyon reaksiyonu** denir. Nükleofilik substitüsyon reaksiyonlarında, bir organik molekülden bir grup elektron çiftiyle birlikte ayrılır ve onun yerine elektron çifti içeren bir grup girer.

Organik halojenli bileşikler, sulu ortamda, biyokimyasal ya da inorganik bir katalizör olmadıkça substitüsyon reaksiyonlarına maruz kalır (Çizelge 2.5'te 1a ve 2b reaksiyonları). Genellikle bu reaksiyonlar çok yavaş meydana gelir. Yarılanma süreleri

yıllarca hatta yüzyıllarca sürebilir. Ancak bu reaksiyonların hızları biyolojik enzimler varlığında önemli derecede artar. Hidrolaz ve glutatyon-s-transferaz bu enzimlere örnek olarak verilebilir [76].

2.1.4.2 Dehidrohalojenasyon Reaksiyonları

Organik kimyada eliminasyon, ayrılma anlamındadır; organik bir molekülden iki grup ayrılarak doymamış bir bileşik ya da halkalı bir bileşik meydana gelebilir. Organik halojen bileşiklerinden hidrohalojen asidi (HX) ayrılması, dehidrohalojenasyon, baz katalizli bir reaksiyondur ve sonucunda bileşik, alkene dönüşür.

Sulu ortamda halojenli hidrokarbonlar, alken üretimi ile sonuçlanan, eliminasyon reaksiyonu verirler (Çizelge 2.5'te 2. reaksiyon). Bu reaksiyonlar halojenli karbondaki halojenin koparılması ve bu sırada komşu karbonun da bir proton (H^+) kaybetmesi ile meydana gelir. Bu iki koparılma eş zamanlı olarak bimoleküler eliminasyon (E2) ya da ardışık (katyonik bir ara ürün oluşması ile) monomoleküler eliminasyon, (E1) olarak gerçekleşir. Dehidrohalojenasyon reaksiyonu, normal şartlar altında (pH = 7) oldukça hızlı meydana gelir. Bu da bileşiğin kolay etkilenmesini sağlar. Bu reaksiyonun hızı, halojenli substituentin elektronegativitesiyle ters orantılıdır ve bu yüzden kopan halojenürün yük yoğunluğu ile de ters orantılıdır. Dikloro alkanlar, homologları dibromo alkanların aksine neredeyse reaktif değildir [76].

2.1.4.3 İndirgenme-Yükseltgenme Reaksiyonları

Organik bileşikler, elektron verici gibi davranarak oksitlenmelerine rağmen, halojenli alifatik hidrokarbonlar substituentlerinin yüksek elektronegativiteleri nedeni ile elektron alıcı gibi davranırlar ve indirgenirler. Halojenin doğası, molekülün stereokimyası, reaksiyon koşulları organik halojenli bileşiğin redoks reaksiyonunu belirler. Molekülde halojenli substituentlerin sayısı ne kadar fazla ise oksidasyon basamağı da o kadar yüksektir ve dolayısıyla çok daha kolay indirgenir [77]. Oksidasyon mekanizması, oksijen atomunun C-H bağıyla birleşmesi ile (Çizelge 2.5'te 3a reaksiyonu, α -hidroksilasyon) ile ya da karbonlar arasındaki çift bağı oksidasyonu ile gerçekleşebilir.

Halojenli alifatik hidrokarbonların indirgenme reaksiyonları; kobalt, krom, demir ve nikel gibi bazı geçiş metallerinin oluşturduğu kompleks bileşiklerin oksidasyonu ile eş zamanlı olarak gerçekleşir [76]. Bu metallerin çoğu aynı zamanda biyolojik enzimlerin

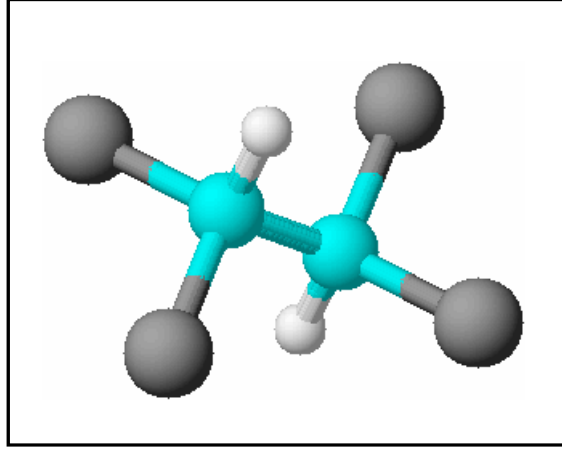
etkin bölgesini oluşturur. Bu yüzden halojenli hidrokarbonların indirgenmeleri hem abiyotik hem de biyotik olarak gerçekleşebilir. Geçiş basamağı, indirgenme reaksiyonlarına özgü alkil radikalleridir. Bu radikallerin oluşumu iki faktör tarafından kontrol edilir. Geçiş metale sahip kompleks bileşiğin indirgenmiş formundan, organik halojenli alifatik bileşiğe elektron geçişi bu iki bileşik arasındaki standart indirgenme potansiyel farkına bağlı olarak gerçekleşir. Aynı zamanda karbon ve halojen arasındaki bağın kuvveti de etkilidir. Organik halojenli bileşiklerin standart redoks potansiyeli yüksek negatif bir değere sahiptir ve düşük oluşum entalpisi, karbon ile halojen arasındaki bağın kuvveti ile doğru orantılıdır. Bu yüzden radikal oluşumu dolayısıyla indirgenme reaksiyonu daha hızlı olacaktır [76]. Hidrojenin eklenmesi ($H^+ + e^-$), biyolojik bir sistem varlığında hidrojenoliz ve indirgenerek halojensizleştirmeyi başlatır (Çizelge 2.5'te 4a reaksiyonu). Komşu karbondan radikal, diğer bir halojen atomu kaybı ile iki halojen daha az bir alken oluşumu sağlanır. Bu reaksiyona dihaloeliminasyon (Çizelge 2.5'te 4b reaksiyonu) adı verilir. İzlenen diğer bir yol ise dimerizasyon ya da kenetlenme reaksiyonlarıdır (Çizelge 2.5'te 4c reaksiyonu).

2.2 Giderilmesi İstenen Klorlu Organik Bileşikler

Bu çalışmada hedef klorlu bileşikler; 1,1,2,2-TeCA ve 1,2-DCA'dır. Bazı çalışmalarda, bu toksik bileşiklerin sıvı halde biyolojik olarak indirgenerek klorsuzlaştırılmasının olası bir arındırma metodu olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmada anaerobik şartlarda, bu bileşiklerin hem abiyotik hem de biyotik olarak indirgenerek klorsuzlaştırılması araştırılmıştır.

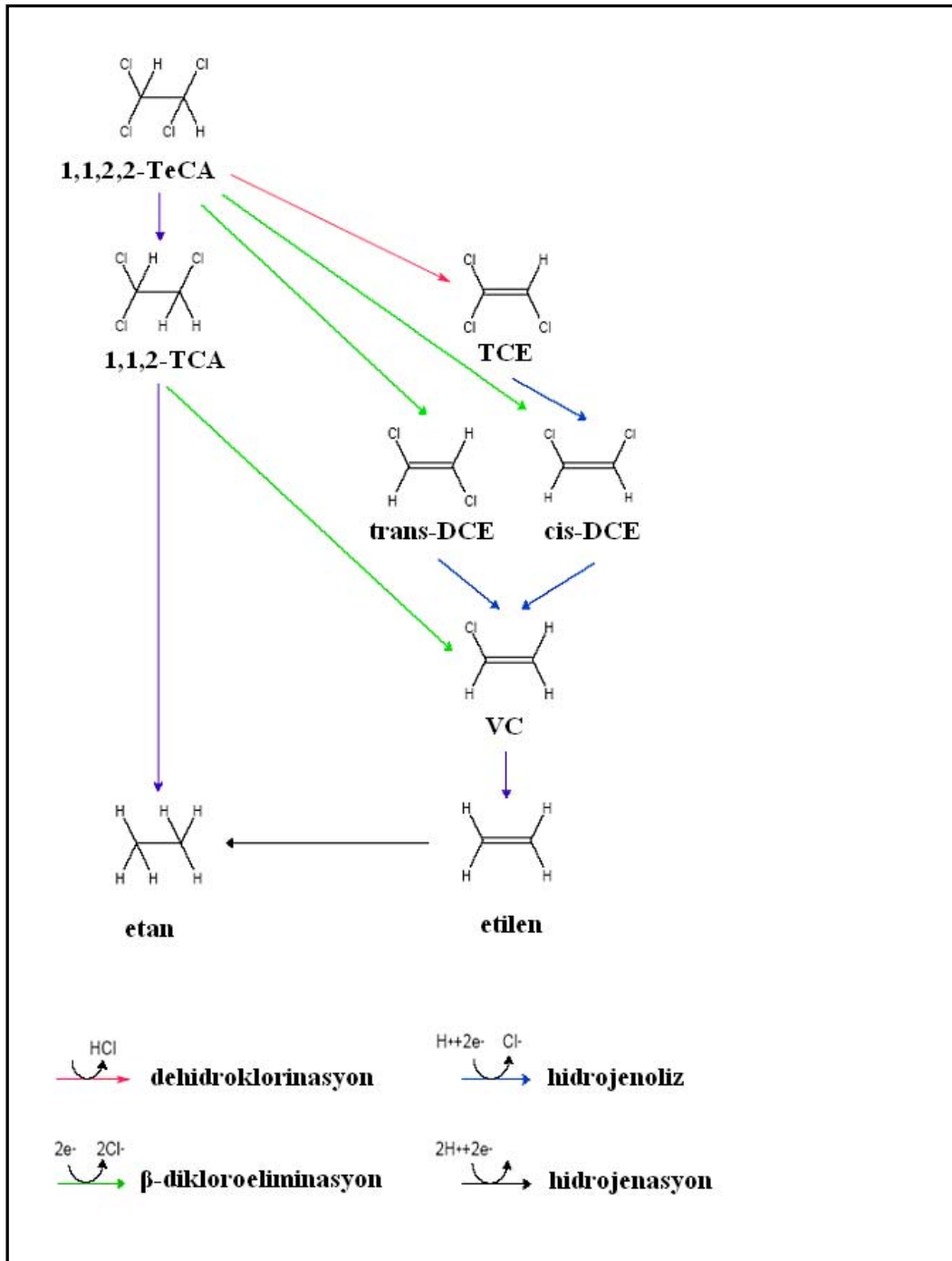
2.2.1 1,1,2,2-Tetrakloroetan

1,1,2,2-TeCA; kokusu kloroforma benzeyen, renksiz, uçucu, yanıcı olmayan, sentetik bir sıvıdır. Bileşiğin başlıca fiziksel ve kimyasal özellikleri diğer önemli klorlu bileşiklerle birlikte Çizelge 2.1'de, moleküler yapısı ise Şekil 2.1'de gösterilmiştir.



Şekil 2. 1 1,1,2,2-TeCA'nın moleküler yapısı

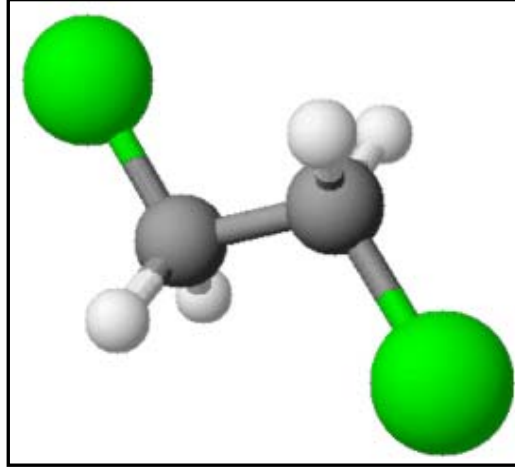
Geçmişte, bu bileşik yaygın olarak TCE, PCE ve 1,2-DCE gibi endüstriyel solventlerin üretimi için kullanılmıştır. Bunun yanı sıra temizleyici solvent olarak, metallerin yağını gidermede, boya imalatında, ağartıcı olarak temizlik sektöründe, fotoğraf filminde ve petrolün ekstraksiyonunda ajan olarak kullanılmıştır. 1,1,2,2-TeCA'nın üretimi, klorlu etenlerin üretimi için yeni yolların geliştirilmesi ile azalmıştır. 1,1,2,2-TeCA'nın endüstriyel olarak fazlaca kullanımı atmosfere ve yüzey sularına salınmasına neden olmuştur. Çevreye salınan 1,1,2,2-TeCA'nın büyük bir kısmı troposfere girer ve bu bileşik uzun mesafeli taşınımlar için oldukça kararlı bir yapıya sahiptir. Bu bileşiğin bir kısmı, hızlı bir şekilde fotodegradasyona uğrar ve stratosfere difüzyon yolu ile yayılır. Bu bileşiğin fotodegradasyonu sonucunda oluşan klorlu radikaller ise stratosferik ozon tabakasının giderek incelmesinden sorumlu tutulmaktadır. Yüzey sularına yayılan bileşiğin büyük bir kısmı yüksek uçuculukları nedeni ile buharlaşır, geriye kalan kısmı ise hidroliz reaksiyonu sayesinde degradasyona uğrar. Toprağa yayılan 1,1,2,2-TeCA'nın bir kısmı doymamış bölgeye doğru buharlaşır, geriye kalan kısmı ise yerin altına doğru süzülür. Bu bölgede yeraltısuyu mevcut ise kontaminasyon meydana gelir. Bu bileşiğin yeraltısularında gerçekleştirebileceği en önemli degradasyon reaksiyonları ise anaerobik biyodegradasyon ve hidrolizdir. Her iki reaksiyonda pH'ya karşı çok duyarlıdır. Bazik ve nötral koşullarda daha hızlı gerçekleşir ve yüksek oranda TCE bileşiğinin oluşumunu sağlar. Anaerobik degradasyon; TCE, 1,2-DCA ve VC'ün dehidrohalojenasyonu ile yürür. 1,1,2,2-TeCA'nın degradasyon yolu Şekil 2.2'de verilmiştir.



Şekil 2. 2 1,1,2,2-TeCA'nın degradasyon yolu [78]

2.2.2 1,2-Dikloroetan

1,2-DCA, kloroforma benzer bir kokuya sahip, renksiz, yağlı, sentetik bir bileşiktir. Solunum sistemine zarar veren yüksek yanıcılığa sahip, karsinojenik bir maddedir. Başlıca fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 2.2’de, moleküler yapısı ise Şekil 2.2’de gösterilmiştir.



Şekil 2. 3 1,2-DCA’nın moleküler yapısı

Önceleri 1,2-DCA, tetraetil kurşun ile tetikleme için yakıt olarak yaygın olarak kullanılmaktaydı. Günümüzde ise öncelikle PVC’nin ön maddesi olan VC’nin endüstriyel üretimi için kullanılmaktadır. Bunun dışında halokarbonlar, viniliden ve etilenoksit gibi kompleks moleküllerin ön maddelerini elde etmek için kullanılmaktadır. Fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle 1,2-DCA polar olmayan çok iyi bir çözücüdür ve endüstride yağ giderici ajan, boya çözücüsü ve reçine olarak ayrıca baskı makinalarında ve fotoğraf filmi üretiminde sıkça kullanılmaktadır. Aynı zamanda, tarımda gaz ile dezenfeksiyon işleminde kullanılır. 1,2-DCA’nın oda sıcaklığında buhar basıncı, suyun buhar basıncından daha yüksektir ve 78,9 mmHg’dır. Bu sebeple atmosfer gibi görünerek çevreye büyük zarar vermektedir. 1,2-DCA, yüksek hareketliliğe sahip toprağın doymamış bölgesine yayıldığında, gaz faz ile dolu olan çatlakların içinde buhar fazına geçmeye eğilimlidir. 1,2-DCA, uzun süre toprakta kalabilir. Yeraltı suları ile karışmış topraklarda biyodegradasyonu gerçekleşebilir ancak bu işlem her zaman 1,2-DCA’nın giderilmesi için yeterli olmaz; çünkü 1,2-DCA, bu tip mikroorganizmalara karşı oldukça dayanıklı bir yapıya sahiptir, yine de 1,2-DCA’nın mikroorganizmalarca degradasyonu mümkündür. 1,2-DCA yüzey sularında hidrolize uğrar ve bu yüzden balıklarda birikimi pek mümkün değildir, daha çok yüksek

uçuculuğu nedeni ile atmosfere salınır. Asıl bulunduğu yer ise troposferdir ve burada fotokimyasal reaksiyonlar geçirerek hidroksil radikallerini oluşturur. Bu bileşiğin foto-oksidadasyona maruz kalıp kalmadığı sabah erken saatlerde ve gece saatlerinde ölçülen konsantrasyonunun maksimum olduğu gözlenerek kanıtlanmıştır. 1,2-DCA yanarak kmrleştiği takdirde atmosfere, hidroklorik asit ve çok zehirli bir gaz olan fosgen salınmasına neden olur.

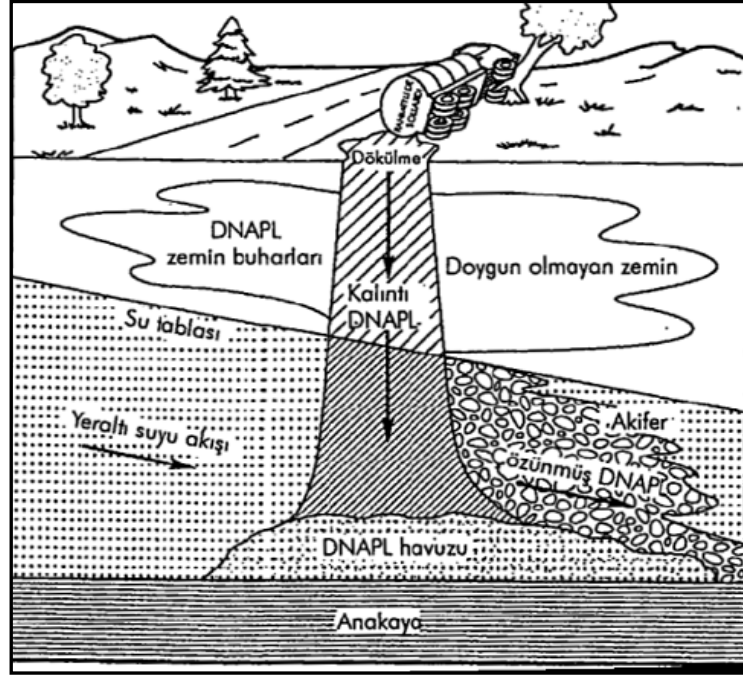
2.3 Kirletici Olarak Klorlu Organik Bileşikler

Su kirlenmesi, genel olarak kullanılan suyun niteliğinin, kullanım amaçlarını olumsuz yönde etkileyecek şekilde bozulması olarak tanımlanmaktadır. Su kirlenmesinin başlıca nedenleri, hızlı nüfus artışları ve kentleşme ile artan evsel kaynaklı atıksular, endüstrilerden çıkan atıksular, tarımda kullanılan gübre, ilaç kalıntılarını bulunduran sulamadan dönen sular, yağmur ve taşkın sularıdır. Bir atıksuyun kirlilik derecesi, deşarj edilecek kaynağın veya bölgenin özelliğine, suyun kaynağına ve niteliğine göre belirlenmektedir.

Suların dezenfeksiyonunda ve evlerde dezenfeksiyon amacıyla kullanılan klor kuvvetli bir oksitleyicidir. Bunun yanında klor ve kloraminler önemli ölçüde yer değiştirme reaksiyonları gerçekleştirirler. Yer değiştirme reaksiyonu veren bir dezenfektan, daha büyük miktarda klorlu bileşik konsantrasyonu oluşturur [79].

Dezenfeksiyon işleminde dozaj kontrolü yapılmadan hipoklorit uygulaması sonucu şebekenin bazı noktalarında, özellikle hipokloritin uygulandığı depo yakınlarında yüksek klor konsantrasyonlarına sahip kalıntılar bulunmuştur [80]. Klorlama proseslerinde oluşan trihalometan (THM) ve klorlu bileşiklerin önemli bir kısmının kaynağı, hümik maddelerdir ki bunlar, THM ve klorlu bileşiklerin oluşumuna yol açan nc maddelerdir [81].

İçme sularının klorlanması sırasında ve sonrasında, klorun sudaki organik maddelerle girdiği reaksiyonlar sonucu oluşan klorlu alifatik bileşikler, deşarj noktalarına kadar taşınabilmektedir. Suda az çözünen ve sudan ağır olan trikloroetilen gibi organik sıvılar bir kaza sonucu döküldüğü zaman şekil 2.4'te görüldüğü üzere akiferin tabanına kadar çökebilir .



Şekil 2. 4 Uçucu organiklerin topraktaki kirletici etkisi [82]

2.3.1 Toprakta Klorlu Organik Kirleticilerin Taşınması ve Dönüşümü

Toprak kirliliğinin çevre sağlığı açısından en önemli etkisi; topraktaki kirleticilerin bitki bünyesine geçerek bu bitkilerin ya doğrudan ya da bu bitkilerle beslenen hayvanların besin olarak tüketilmesi sonucu insan bünyesine geçmesidir. Bundan başka özellikle çiftçi (üretici) sağlığı açısından kirlenmiş toprakla derinin (el, ayak) temas etmesi, kirlenmiş toprak tozlarının yutulması, topraktan özellikle kuruma esnasında buharlaşan civa vb. kirleticilerin teneffüs edilmesi gibi tam olarak boyutları ve sonuçları yeterince araştırılmamış birçok muhtemel sağlık sorunu vardır.

Toprak kirliliğinin diğer önemli bir yönü toprakta oluşan kirliliğin, ikincil kirletici özelliğine de sahip olup özellikle su kirliliği açısından büyük önem taşımasıdır. Topraktaki kirleticiler sızarak yeraltı sularını, yüzey akışları ve erozyonla da yüzey su kaynaklarına taşınarak önemli ve ciddi sorunlara neden olmaktadır.

Klorlu solventler de sınıflandırılmış birçok kirlilik gibi toprak tarafından taşınır. Bu taşınım karmaşık bir işlemdir ve çoğunlukla ilgili bölgenin hidrojeolojik yapısına bağlıdır. McCarty ve Semprini [83] te bu işlemin, çeşitli mekanizmaların bir araya gelmesiyle oluştuğunu bildirmişlerdir. Bu mekanizmalar şunlardır:

a. **Konveksiyon:** Bir gaz veya sıvının ısınarak hafifleyip yükselmesi ve bir başka yerde soğuyup ağırlaşarak aşağı inmesi yani hidrolik potansiyelinde gerçekleşen değişimin etkisi altında çözülebilir bileşiklerin taşınması.

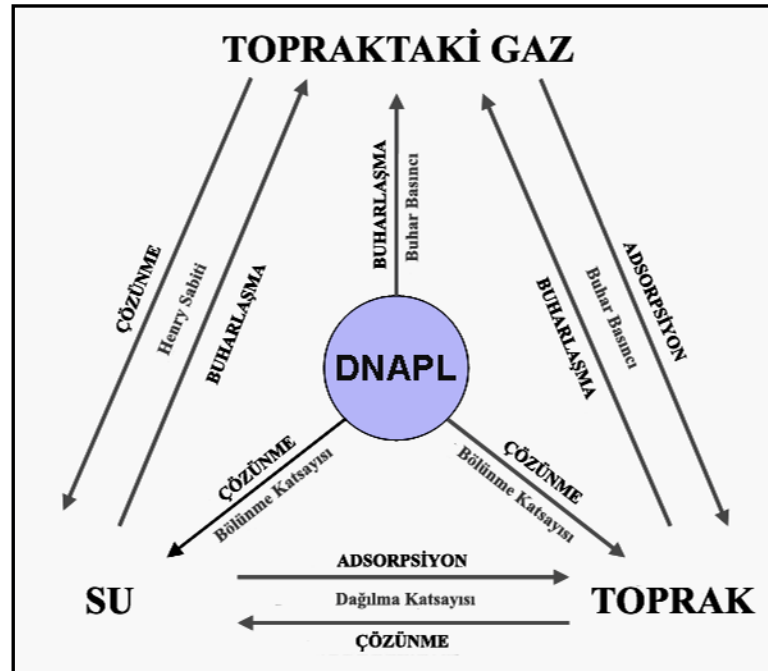
b. **Dispersiyon:** Gözenekli ortamdaki akış hızlarının farklılıklarına bağlı olarak konsantrasyonda meydana gelen değişimler.

c. **Adsorpsiyon:** Bileşiğin toprak yüzeyinde tutulması.

ç. **Birbiri ile karışmayan maddelerin taşınması:** Hareket eden sıvı fazın içinde çözünmeyen maddelerin ayrı bir faz olarak taşınması.

d. **Difüzyon:** Konsantrasyon değişiminin etkisi ile gözenekli veya katı matrikste çözülebilir molekülün göçü.

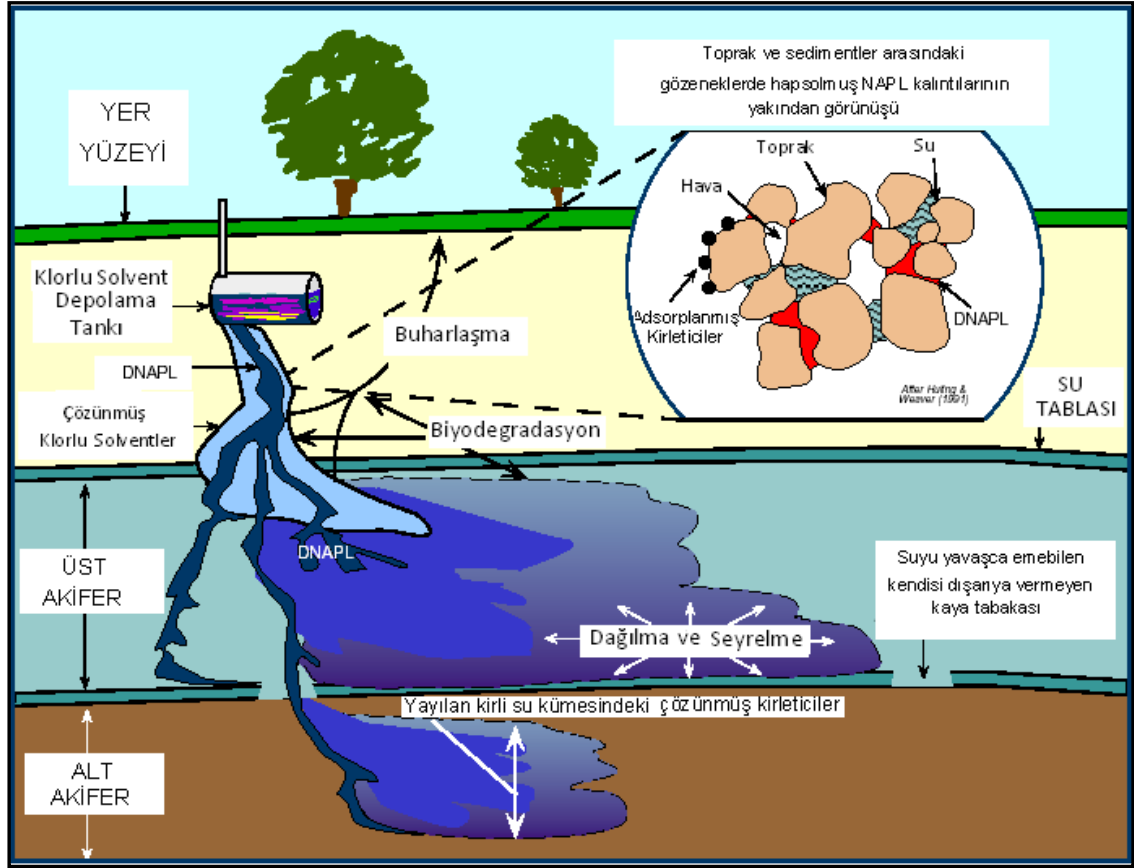
Taşınma, ilgili bölgenin hidrojeolojik yapısına bağlıdır. Buna ek olarak klorlu solventlerin kendilerine özgü fiziksel ve kimyasal özellikleri de taşınmayı etkiler. Özellikle, sudaki çözünürlükleri az olan, değişken buhar basıncına ve yüksek yoğunluğa sahip bu maddeler, yeraltı suları ile kirlenmiş olduklarında, dinamik dengeye göre katı matriks sıvı ve gaz faz arasında dağılıma uğrarlar. Akiferdeki fazlar ve DNAPL arasındaki denge Şekil 2.4'te gösterilmiştir.



Şekil 2. 5 Akiferdeki fazlar ve DNAPL arasındaki denge [84]

Ayrıca yukarıdaki paragrafta bahsedildiği gibi halojenli alifatik hidrokarbonlar sudan daha yoğundur ve viskoziteleri oldukça düşüktür. Bu iki özellik halojenli alifatik

hidrokarbonların toprağa ve yeraltı sularına a,b ve c mekanizmaları ile hızlı bir şekilde göç etmelerini sağlar. Klorlu solventler yeraltında DNAPL yani sudan daha yoğun sıvı olarak bulunur. Bu sebeple, yerçekiminin de etkisi ile su geçirmez bir tabakaya denk gelene kadar derinlere göç etmeye devam eder. Toprağa doğru bir şekilde deşarj edilememiş bir yer altı tankının dökülmesi ile klorlu solventlerin toprağa ve akifere kontaminasyonu sonucunda oluşabilecek senaryo Şekil 2.5'te gösterilmiştir.



Şekil 2. 6 Klorlu solventlerin taşınması ve yayılması [85]

2.3.2 Toprağın Taşınmayı ve Dönüşümü Etkileyen Özellikleri

Toprak özellikleri aynı bölgenin farklı boyutlarında ve farklı derinliklerinde de değişebilmektedir. Toprak karakteristiklerini belirleyen toprak özellikleri; katyon değiştirme kapasitesi, kil tipi, geçirgenlik su içeriği, organik madde içeriği, tanecik boyutu, pH, porozite (gözeneklilik) ve toprak yapısıdır.

2.3.2.1 Katyon Değiştirme Kapasitesi

İyon değişimi, çözelti içindeki iyonların toprak materyalinde tutunan iyonlar ile yer değiştğinde meydana gelir. Katyon değiştirme terimi, toprak yüzeyinde ve suda

Çözünmüş katyonların yüzey yükü ile dengelenmiş katyonların değışimi olarak ifade edilmektedir.

2.3.2.2 Kil Tipi

Killer, silikat mineralleri grubunun özellikle alüminyumun kompleks ve gevşek yapıda olanı olarak tanımlanmaktadır. Kaolin, montmorilonit ve illit grubu, mika ve klorinit grubuna bağı birçok kil birbiriyle yakın ilişkilidir.

2.3.2.3 Etkili Gözeneklilik

Su geçişı için mevcut toplam boşluk hacminin, toplam gözenek hacmine oranının yüzde olarak ifade edilmesidir.

2.3.2.4 Gerçek Geçirgenlik

Gözenekli ve suya doygun kayaaların, belirli bir hidrolik eğim altında suyu geçirme özelliğidir. Gerçek geçirgenlik, içinde sıvının hareket edeceğı açıklıklara bağı olan bir ortam özelliğidir.

2.3.2.5 Su İeriğı

Yeraltı suyu, doymuş bölge ve doymamış bölge olmak üzere iki farklı bölgede bulunabilmektedir. **Doymamış bölge**, yüzeyin hemen altında bulunmaktadır ve bünyesinde hem su hem de hava bulundurmaktadır. Birçok bölgede doymamış bölgenin altında, **doymuş bölge** bulunmaktadır. Bu bölge, bütün boşlukların su ile dolu olması ile karakterize edilmektedir. Doymuş ve doymamış bölge arasında yer alan bölge **kapiler saçak** olarak bilinmektedir. Bu bölgedeki su yüzey gerilimi tarafından tutulmaktadır.

2.3.2.6 Organik Madde İeriğı

Materyal içindeki karbon miktarı ile ilgilidir. Organik bileşiklerdeki karbon atomları hidrojen bağı ile bağlanmışlardır.

2.3.2.7 Tanecik Boyutu

Mineral tanelerinin, kayaların veya sedimentlerin içindeki taneciklerin ortalama hacmi veya çapıdır. Eleme, çökme hızı ve mikroskopik şekillerinin bulunmasıyla ölçülebilmektedir.

2.3.2.8 Gözeneklilik

Bir toprak ve kayanın içeriğindeki boşluklar, boşluk hacminin toplam kaya ve toprak hacmine yüzde olarak oranıdır.

2.3.2.9 Toprak Yapısı

Kum, silt (kilden daha büyük ve kumdan daha küçük taneli) ve kilin özelliğine bağlı olarak toprağın doğal yapısını ifade etmektedir.

2.3.3 Doygun Olmayan Zeminde DNAPL Hareketleri

Herhangi bir kaynaktan toprağa ulaşan klorlu solvent kitleleri yerçekiminin etkisi ile doymamış zemindeki akifere doğru baskın bir dikey hareket gerçekleştirir; fakat orta düzeydeki jeolojik heterojenlik ve şekil değişiklikleri bu hareketin kademeli olarak ilerlemesine neden olur. Bu yüzden kirlenmiş alanlar giderek artar. Aslında orta düzeydeki heterojen jeolojik yapı, yarı homojen yapıdan daha iyidir; çünkü kirleticinin daha derinlere nüfuz etmesini zorlaştırır. Doymamış zeminde, klorlu solventler çeşitli göç yolları ile taşınırlar. Yüksek uçuculuklarından dolayı uçucu organik bileşik olarak sınıflandırılan klorlu solventler bu zeminde toprak arasındaki boşluklara girme eğilimindedir. Ayrıca toprağın gözenekli yapısı sayesinde bu solventler ilerlemeye devam edebilir, toprak matrisini kaplayabilir ya da sağanak yağış sonrası toprak tarafından soğurulan suyun akışı ile ayrışabilir; çünkü DNAPL'ler yüksek hidrofobik arayüzeyler oluşturur. Bu yüzden bu solventler göç etme hareketinin etkisinde toprağın derin bölgelerine doğru giderek, kapiler saçağa ulaştığında, su ile olan temasını azaltarak suya karşı dayanıklılığını artırır ve kapiler saçağın üstesinden gelmeye çalışır [86]. Bunun sonucunda kirlenmiş olan kitle dikey bir kolon şeklinde büyür ve durgunlaşır. Kolonun oluşmasını sağlayan kaynak tükenmedikçe kolon yükselmeye ve genişlemeye devam eder. Boyutlardaki bu değişim, DNAPL'yi suya ulaşması için zorlayan kapiler basınç tarafından sarf edilen direncin üstesinden gelecek şiddete

ulaşabilir. Toprak matriksindeki heterojenlik; gözeneklerin üç boyutlu değişimleri, geçirgenlik ve tanecik boyutu ile ilgilidir. Bu zellikler, kapiler saçağın direncinin üstesinden gelmesi için DNAPL kolonunun yüksekliğini etkileyen faktörlerdir. Bu bileşiklerin suya ulaşmasında etkili olan faktörler :

- Yer altında serbest kalan solventlerin (kirleticilerin) hacmi
- Kirlilik kaynağının çeşidi (türü)
- İçeriye sızan miktarın büyüklüğü (yayılımı)
- Toprağın tutma kapasitesi

Toprağın doymamışlık derecesi ve yapısının bilinmesi kirliliğin suya ulaşmadan önce toprağın tutma kapasitesi ve böylece kirliliğin durdurulma olasılığı hakkında fikir verir.

2.3.4 Doygun Olan Zeminde DNAPL Hareketleri

Klorlu hidrokarbonlar bu bölgenin yüzey sularına ulaştığında, yarı doygun gözeneklerin içinde suyun yer değiştirmesi nedeniyle akış hızı aşağıya doğru azalır ve akışkan doymuş zemine yönelim gösterir. Su geçirmez materyallerden oluşan daha az geçirgenliğe sahip alt tabakalara ilerler. DNAPL'nin tabakalaşmasıyla oluşan geçirimsiz bir tabakaya varıldığında ve toprağın tutma kapasitesi aşılmışsa, kirletici solventler su geçirmez tabakaların üstünde yanal bir g oluşturur. Bu hareketler genelde kapiler saçağın yönünde gerçekleşir. Hidrokarbon kolonunun ağırlığına bağlı olan basınç kirliliği geçirimsiz tabakaya doğru iter. DNAPL'nin hareketleri son derece yavaştır. Bileşenlerin karakteristik özelliklerinden dolayı ayrışma kinetikleri çok yavaştır; ancak suya devamlı salınması sonucu tabakalaşma (katmanlaşma) oluşturabilir. nceki çalışmalarda yayılan kirliliğ su kümesinin oluşumu gözlenmiş ve yayılımın yeraltı suyu yönünde olduğu tespit edilmiştir. Hatta taşınma sırasında doymamış bölgede tanımlanan mekanizmalar gözlenmiş; fakat bu mekanizmalardan farklı olarak gaz faz içinde yayılım gözlenmemiştir çünkü; bu bölgedeki gözenekler tamamen sulu faz ile doludur.

Yeraltı suyunun akış yönü boyunca, akiferde var olan katı parçacıklardan dolayı hareket yavaşlar. Toprak parçacıkları üzerinde adsorpsiyon yapabilmesi için her bileşenin potansiyeli ve dolayısıyla toprak kaynaklı hareket kapasitesi, yeraltı suyunun akış hızının büyüklüğünü etkileyen faktördür. Akiferdeki suyun akış hızına bağlı olan bu parametre, ortalama yoğunluk, etkili gözeneklilik, su tablasında taşınan organik materyal fraksiyonu; suda ve topraktaki organik materyalin K_d (dağılım katsayısı) ile

orantılıdır. Organik materyal ile olan etkileşim fazlaysa, diğer tüm parametreler eşitken, söz konusu bileşik için gecikme faktörü daha büyük olacaktır [87].

Yukarıda bahsedilen mekanizmalara göre her basamaktaki klorlu solventlerin analizleri, matematiksel olarak gözlenebilir. Böylece toprakta ve toprağın altında bulunan klorlu solventlerin tahmini modellemeleri kullanılarak, solventlerin analizlerini tanımlamak ve tahmin etmek mümkün olmaktadır.

Bir kirleticinin sıvı fazdan atmosfere buharlaşma eğilimi Henry yasası ile değerlendirilmektedir. Henry yasası, bir çözelti çok seyreltik hale geldiğinde kirleticinin buhar basıncının, konsantrasyonu ile orantılı olacağını ileri sürmektedir. Buharlaşan madde konsantrasyonu (C_G) ile çözünen madde konsantrasyonu (C_L) arasındaki eşitlik, Henry yasası kullanılarak şu şekilde verilmiştir.

$$C_G = K_H * C_L \quad (2.1)$$

K_H : Bileşiklere özgü Henry sabitidir.

Bu terimin katkısı, bileşiğe özgü bir değer olduğu için genel dağılımı belirlemekte önemi az ya da çok olabilir (Çizelge 2.1). Toprağın gözenekleri tamamen su ile dolu olan doymuş zeminde, bu değer dağılıma katkısı yoktur.

Benzer şekilde adsorbe edilen madde konsantrasyonu (C_a) ile çözeltideki denge konsantrasyonu (C_d) arasında sıklıkla kullanılan adsorpsiyonun lineer modeli aşağıdaki eşitlikte gösterilmektedir.

$$C_a = K_d * C_d \quad (2.2)$$

K_d : Katı-sıvı dağılım katsayısı

Her bileşiğe özgü olan dağılım katsayısının değeri, deneyler sonucunda ya da toprağın karakteristik özellikleri düşünülerek ve literatürdeki veriler kullanılarak hesaplanır.

Şartlara bağlı olarak, klorlu solventler, topraktaki otokton (meydana geldiği yerde bulunan) bakteriler tarafından degradasyona uğrayabilir. Bu işlem, insan müdahalesi olmaksızın kendiliğinden meydana gelir. Bunun sonucunda kirletici kütlenin konsantrasyonu ya da hacmi ve dolayısıyla zararlı etkileri azalır. Buna “Natural Attenuation” (doğal sönümlenme) adı verilir. Kirleticilerin çevreye salınması ile ilgili risk değerlendirmesi yapabilmek ve uygun iyileştirme teknolojilerini belirleyebilmek için bu mekanizmaların anlaşılması önemlidir.

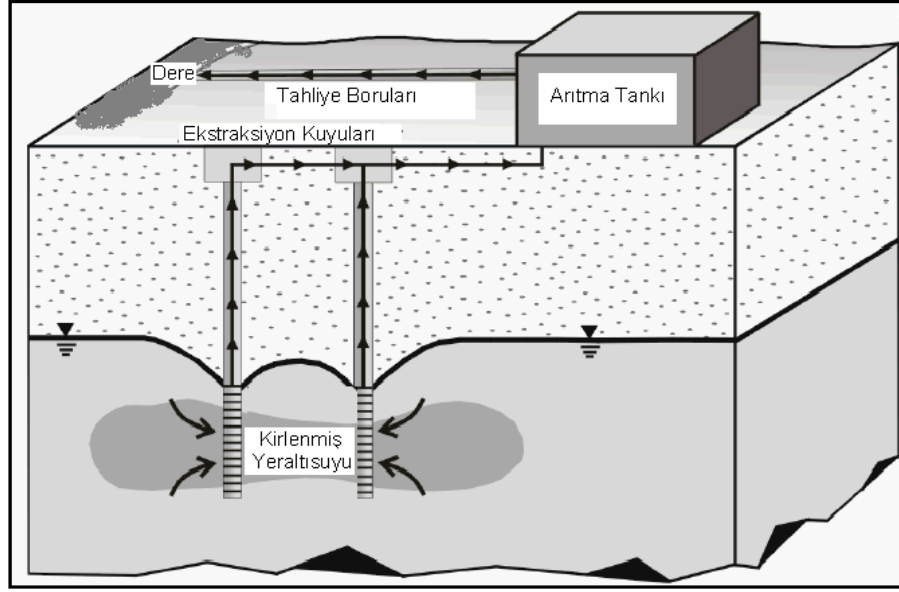
Klorlu solventlerin fiziksel ve kimyasal sönümleme mekanizmaları (dispersiyon, seyreltme, adsorpsiyon, buharlaşma) sadece göç hızını azaltır; ancak salınan toplam kirletici kütlelerini değiştirmez. Biyolojik sönümleme mekanizmaları ise bu bileşiklerin nitelik ve niceliklerinde önemli değişimler oluşturabilir. Aynı zamanda, degradasyonla oluşan ürünler başlangıç bileşiğinden daha toksik ve daha hareketli olabilir. Bu durumda çevreye salınan klorlu solventler daha fazla tehlike oluşturur. Örneğin başlangıç bileşiği TCE olan VC bileşiği çok daha toksik bir maddedir.

2.4 Klorlu Organik Bileşiklerle Kirlenmiş Yeraltı Sularının İyileştirilmesinde Kullanılan Geleneksel Arıtma Teknolojileri

2.4.1 Pompala ve Arıt

Bu arıtma teknolojisi, askıda katı madde, petrol ve makine yağ içeriği düşük olan atıksu ve yeraltı sularında bulunan aromatik bileşikler ve klorlu hidrokarbonları içeren çözünmüş organik kirleticilerin uzaklaştırılması için uygulanır [88]. Bu teknolojiye kirlenmiş yeraltı suları pompa yardımı ile yeraltından çıkarılır ve arıtılarak tekrar yeraltına deşarj edilir. Daha çok toprak havalandırma gibi teknolojilerle birleştirilerek uygulanır.

Kuyu dizaynı, pompalama sistemi ve arıtım bölgenin karakteristik yapısına ve kirleticinin türüne bağlıdır. Aynı anda, yeraltı sularının pompa ile yukarı çekilmesini sağlayan birden fazla kuyu kullanılabilir. Bu kuyuların etkinliği, farklı derinliklerde gözlemlenerek maksimize edilir. Şekil 2.6'da pompala ve arıt teknolojisinin şematik gösterimi verilmiştir.

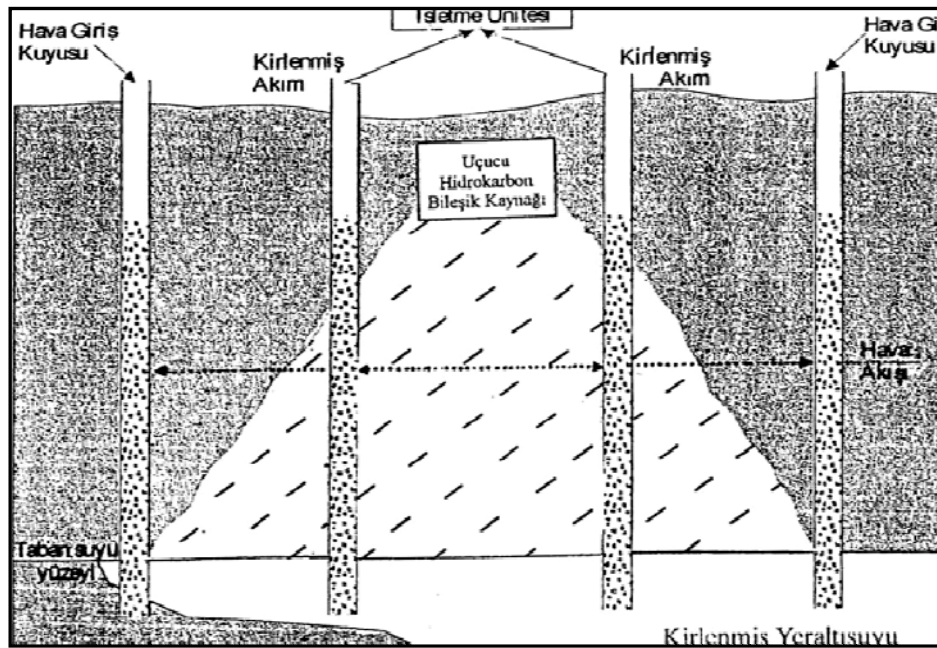


Şekil 2. 7 Pompala ve arıt teknolojisinin şematik gösterimi [89]

Yeraltı suyu çıkarma sistemleri için en önemli faktör, sistemin etkinliğini doğrulamayı sağlayan bir yeraltı suyu izleme programıdır. Bu izleme programı sayesinde yeraltında değişen koşullara göre sistem ayarlaması yapılır.

2.4.2 Toprak Havalandırma

Bu teknolojiye, toprak yapısının uçucu hidrokarbon bileşiklerden temizlenmesi ve iyileştirilmesi, kirlenmiş toprağa mekanik yollarla hava gönderilmesi suretiyle yapılmaktadır. Bu işlemde amaç; toprak gaz fazı ile toprak katı fazı arasındaki kirlenmenin termodinamik dengesinin değiştirilmesi suretiyle kirlenmeyi desorpsiyona zorlamaktır. Şekil 2.7’de toprak havalandırma sisteminin şematik gösterimi verilmiştir.

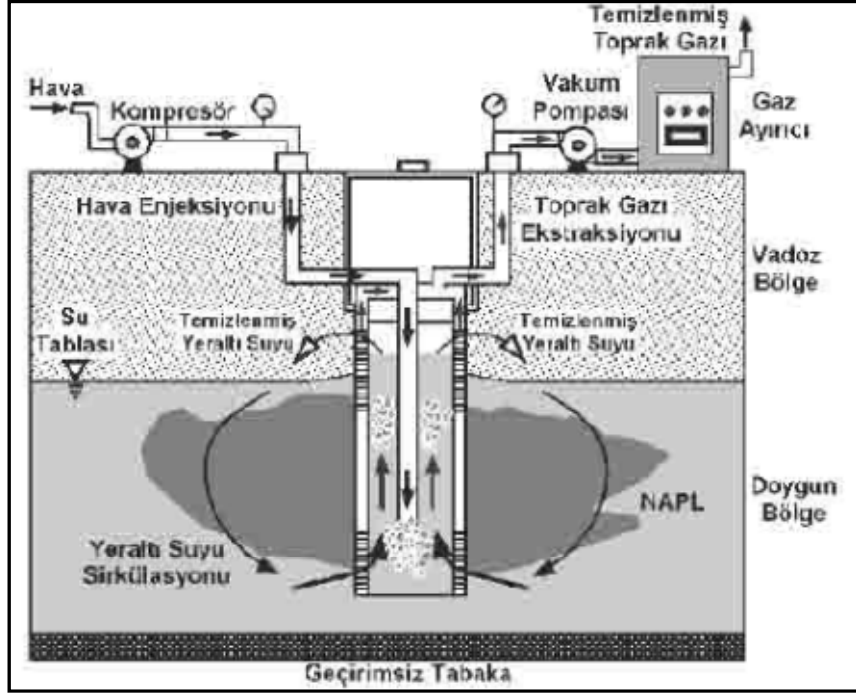


Şekil 2. 8 Toprak havalandırma sisteminin şematik gösterimi [90]

Sistemde hava akımı, alana basınç yardımıyla, toprağa açılan yatay ve dikey kuyulardan verilmektedir. Uçucu organik bileşikler, toprak gözeneklerinden verilen hava yardımıyla alınarak ekstraksiyon kuyularında toplanmakta ve yüzeyde gaz arıtım teknikleri ile giderilmektedir.

2.4.3 Kuyu İçi Havalandırma

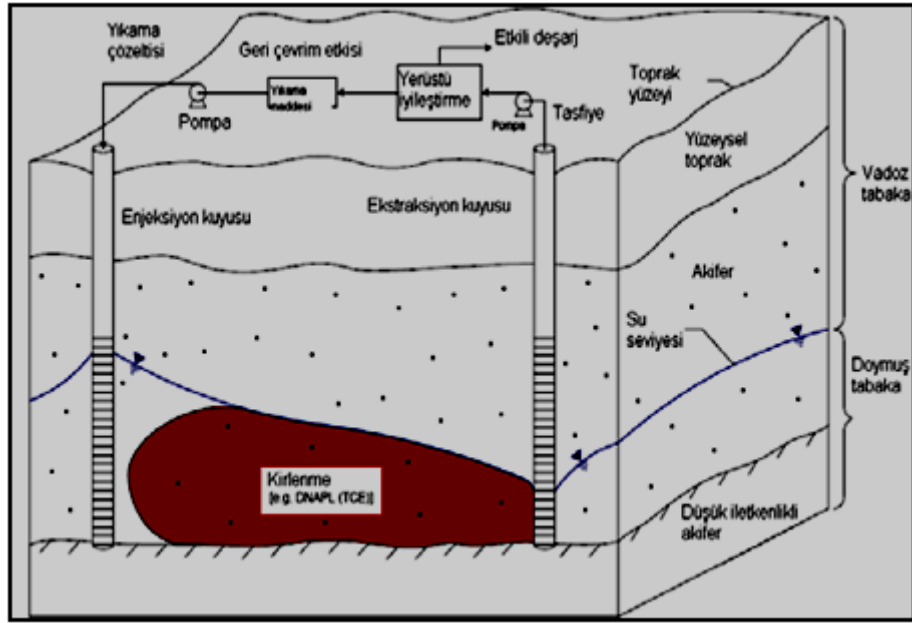
Bu yöntem, yeraltı suyunun üç boyutlu dolaşımı ilkesine dayanan yüzey altı iyileştirme yöntemidir [91]. Bu teknoloji, iki farklı derinlikte filtrelenmiş düşey bir kuyuya hava enjekte edilmesi prensibine dayanır. Üstteki filtre vadoz (doymamış) bölgede, alttaki filtre ise doymuş bölgede yer alır. Basınçlı hava, su tablası altındaki filtreden enjekte edilir ve su havalandırılır. Havalanmış su, kuyu içerisinde yükselir ve üstteki filtreden sistemin dışına atılır. Kirli su, alt filtre noktasından sisteme geri döner. Uçucu organik bileşikler, kuyu içerisinde yükselen hava kabarcıkları tarafından buharlaştırılarak vadoz bölgeye taşınırlar ve oluşan bu uçucu buhar fazı toprak gazı ekstraksiyonu sistemi ile uzaklaştırılır. Şekil 2.8’de kuyu içi havalandırma teknolojisinin uygulanışı şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2. 9 Kuyu içi havalandırma teknolojisinin şematik gösterimi [92]

2.4.4 Arazi İçi Basınçla Yıkama

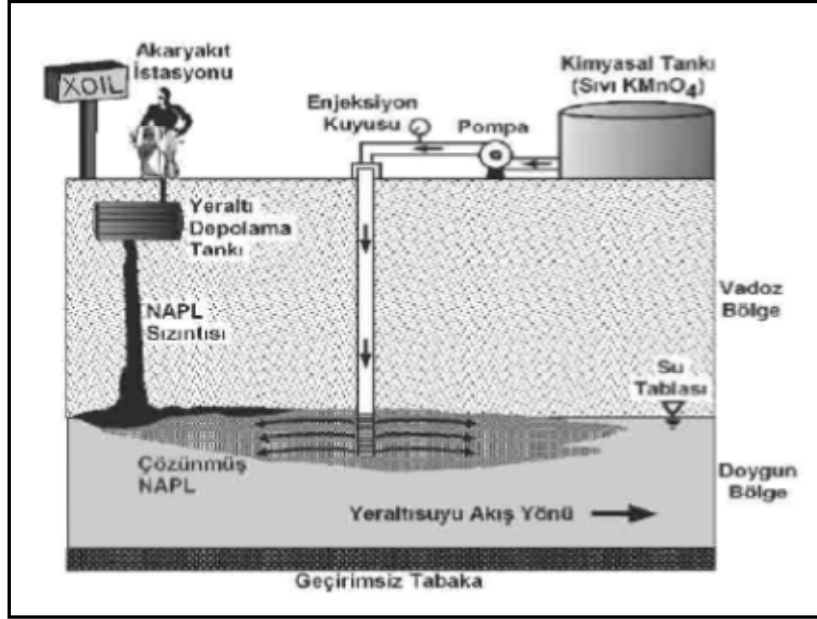
Arazi içi basınçla yıkamanın amacı, yıkama solüsyonlarının zemin içerisine pompalanmasıyla toprak üzerinde ve gözeneklerde bulunan kirleticinin taşınabilirliğini artırmak ve tekrar ileri bir noktadan ekstraksiyon kuyusundan arazi dışına arıtılmak üzere almaktır. İşlem, sulu bir solüsyonun genellikle dikey kuyular aracılığı ile kirli bölgeye enjeksiyonunu kapsar. Bu durum, vadoz bölge, doygun bölge veya her ikisi içinde de olabilir Arazi içi basınçlı yıkama sisteminin şematik gösterimi Şekil 2.9'da verilmiştir.



Şekil 2. 10 Arazi içi basınçlı yıkama sisteminin şematik gösterimi [93]

2.4.5 Yerinde Kimyasal Oksidasyon

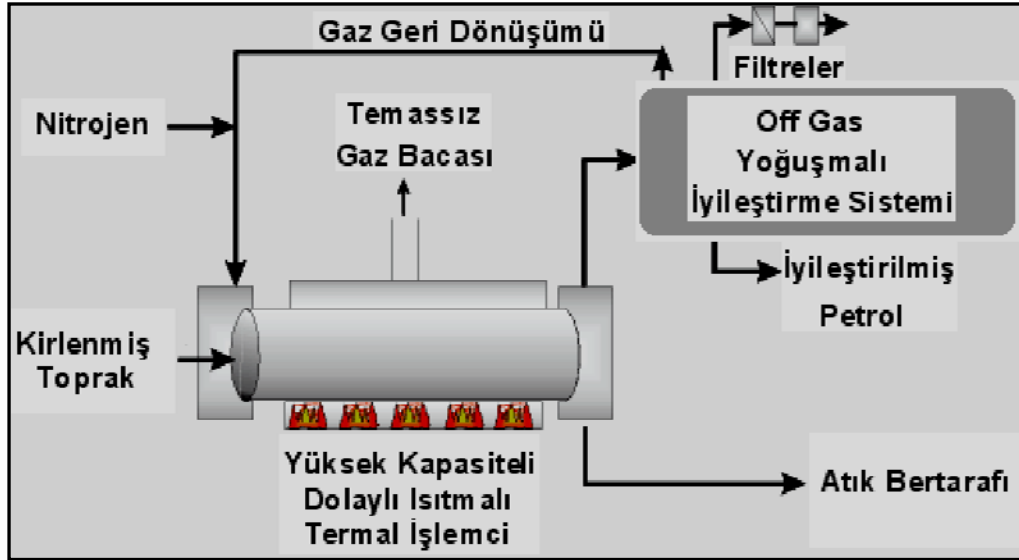
Bu teknoloji vadoz bölge ve/veya yeraltı suyu içerisine kimyasal oksitleyicilerin enjekte edilerek organik kirleticilerin oksitlenmesi ilkesine dayanmaktadır. Potasyum permanganat (KMnO_4), hidrojen peroksit (H_2O_2), sodyum hipoklorit (NaOCl), klordioksit (ClO_2) ve ozon (O_3) yaygın olarak kullanılan oksitleyici kimyasallardır. Kimyasal oksidasyon reaksiyonları tipik yükseltgenme-indirgenme reaksiyonlarıdır. Bu reaksiyonlar tehlikeli kirleticileri zararsız veya daha az toksik ürünlere dönüştürmektedir (CO_2 , H_2O ve inorganik Cl gibi). Açığa çıkan yeni ürünler daha hareketsiz ve daha az reaktiftirler. Kimyasal oksidasyon teknolojisi, ozon hariç sulu faz teknolojisidir ve oksitleyici, suya doymun veya doygunu yakın toprak matrikse uygulanmalıdır. Teknolojinin şematik gösterimi Şekil 2.10'da verilmiştir.



Şekil 2. 11 Kimyasal oksidasyon teknolojisinin şematik gösterimi [92]

2.4.6 Termal Desorpsiyon

Termal desorpsiyon teknolojisi kirleticilerin topraktan ayrılması esasına dayanır. Buharlaşması istenilen su, organik kirleticiler ve bazı metalleri içeren toprak kapalı bir yerde ısıtılır. Bir gaz ya da vakum sistemi, buharlaşmış su ve kirleticileri oksitlemeden buharlaştırır. Şekil 2.11’de termal desorpsiyon teknolojisi şematik olarak gösterilmiştir.



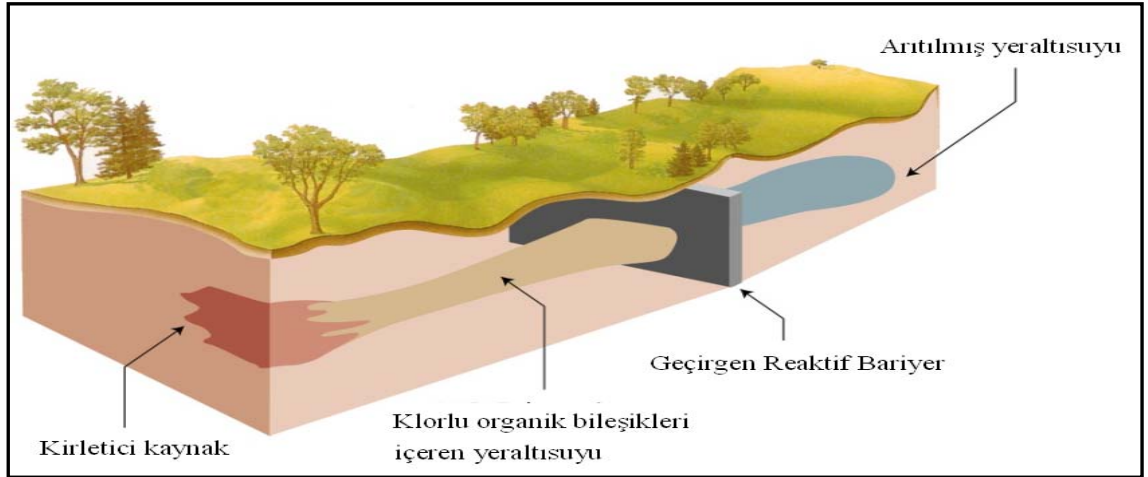
Şekil 2. 12 Termal desorpsiyon teknolojisinin şematik gösterimi [94]

2.5 Klorlu Organik Bileşiklerle Kirlenmiş Yeraltı Sularının İyileştirilmesinde Kullanılan Yenilikçi Arıtma Teknolojisi Geçirgen Reaktif Bariyer (GRB)

Geçirgen reaktif bariyer teknolojisi, son on yıllık süreçte, akiferlerin iyileştirilmesinde gelecek vadede en önemli iyileştirme teknolojisidir.

Geçirgen reaktif bariyer, yalnızca reaktif ortama doğru akışa izin veren, yayılan kirli su kümesini durdurmak üzere dizayn edilmiş reaktif bir materyal olarak bilinir ve kirleticilerin çevreye uygun formlara ve konsantrasyon değerlerine dönüşerek bariyeri terk etmelerini sağlar [95].

Geçirgen bariyer, kirleticiler için bariyer görevi görür ancak; akiferden daha geçirgendir. Suyun geçmesine izin verirken, reaktif ortam kirleticinin sudan çöktürme, adsorpsiyon, degradasyon ya da iyon değişimi gibi proseslerle kirleticinin giderilmesini sağlar. Arıtmayı sağlayan bölge doğrudan reaktif materyal kullanılarak oluşturulabileceği gibi dolaylı olarak kirleticileri fiziksel, kimyasal ya da biyolojik işlemlere maruz bırakacak şekilde tasarlanmış materyal de kullanılabilir. Aşağı meyilli kirletici kalıntılarına belli oranda etki edeceği düşünülen doğal sönümlenme ve diğer iyileştirme mekanizmaları ile birlikte Geçirgen reaktif bariyerler kirlenmiş yeraltı suyu kütesinin akışını azaltmak için çoğunlukla kirletici kaynağa yakın bir yere yüklenirler. Dolayısıyla; geçirgen reaktif bariyerler farklı bölgelerin spesifik özellikleri dikkate alınarak dizayn edilir. Şekil 2.12’de geçirgen reaktif bariyerlerin sahada uygulanışı şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2. 13 Geçirgen reaktif bariyerlerin sahada uygulanışı [94]

GRB'ler başlı başına bir arıtma teknolojisi olmasının yanı sıra aktif ve pasif iyileştirme ölçümleri ile bir araya getirilerek gelişen arıtım yaklaşımlarının bir parçası olarak da kullanılabilir [96].

2.5.1 GRB Teknolojisinin Avantaj ve Dezavantajları

GRB teknolojisinin avantaj ve dezavantajları şu şekilde özetlenmiştir:

Avantajları :

- Yayılan kirli su kaynağının yeri belirlenemeyecek olsa da GRB iyileştirmeyi sağlayabilir
- GRB'ler kirlenmiş yeraltı sularını, pompala ve arıt teknolojisinin aksine yüzeye çıkarmaksızın yerinde ayrıştırma sağlayabilir ya da kirleticiyi hareketsizleştirebilir
- GRB'ler kirleticilerin yeraltısuyunun doğal akışını kullanarak arıtıcı alana geldiği pasif bir arıtma teknolojisidir, dolayısıyla az ya da hiç enerji gideri olmadan uzun süreler kullanılabilirler
- Yüzey aktivitelerine olumsuz etkisi minimal düzeydedir ve tarım, ulaşım v.b. faaliyetleri etkilemez
- Aktif yerinde arıtma teknolojilerine göre daha az atık üretirler
- GRB sisteminde kullanılan reaktif materyaller, birçok kirleticinin aynı anda veya ayrı ayrı temizlenmesini sağlayabilir

Dezavantajları :

- Bu yöntemin etkin bir şekilde uygulanabilmesi için bariyer uygun derinlikteki geçirimsiz bir katman üzerine yerleştirilmelidir
- Bariyerin genişliği, derinliği ve hacmi maliyeti etkilemektedir
- Biyolojik aktivite veya kimyasal çökelme, pasif bariyerin geçirimsizliğini azaltabilir ve reaktif ortamın periyodik olarak yenilenmesi ya da temizlenmesi gerekebilir
- Özellikle enjeksiyon temelli sistemlerde reaksiyon ürünleri gözenekleri tıkayabilir

2.5.2 GRB Teknolojisinde Kullanılan Kirleticiler ve Reaktif Materyaller

GRB birçok farklı mekanizma ile oldukça fazla sayıda kirleticiyi arıtma kapasitesine sahiptir. Bu mekanizmalar aşağıdaki işlemleri içerir [85].

İndirgenerek Kloruzlaştırma: Kimyasal halojensizleştirme işlemleri, klorlu hidrokarbonların yapısında bulunan klor ile hidrojenin yer değiştirme reaksiyonuna

neden olan sıfır değerklikli demir varlığında, yüksek indirgeyici koşulların oluşmasını sağlar.

pH Kontrolü: Çözünabilirleri nedeni ile Cr, Zn, Cu ve Ni gibi çoğı inorganik kirleticinin hareketliliğı nötral ortamda ve hafif bazik pH değerklerinde azalır; çok asidik ve çok bazik pH değerklerinde artar. Asit maden drenajı gibi projelerin pH kontrol işlemleri GRB konseptinde yukarıda bahsedilen özelliğı başvurularak gerçekleştirilir.

İndirgenme-Yükseltgenme: Redoks reaksiyon mekanizması ile yürüyen GRB uygulamalarında E-pH (Pourbaix) gibi diyagramların kullanılması, redoksa duyarlı elementlerin redoks basamaklarının modifiye edilmesi ile redoks reaksiyonlarında değışiklik yapılması hedeflenir. Belirli jeokimyasal şartlar altında sulu fazdaki çeşitli türlerin beklenen konsantrasyon değerkleri için yeraltı su sistemlerini değerklendirmek kirlетici üzerinde hangi arıtım materyalinin etkili olabileceğini belirlemede önemlidir.

Sorpsiyon: GRB’de etkili sorpsiyon tekniğinin kullanımı için en önemli faktör hidrofobik ve çözünmez materyal seçimidir. Materyalin biyolojik olarak ayrışması ve suyu adsorplaması uygun seçenek olması için yeterli değildir. Aynı zamanda desorpsiyon etkileri ya da ters iyon değışimi gibi materyallerin tüm olası kullanımları düşünölmelidir.

Biyoremediasyon: Uçucu organik bileşikler gibi birincil kimyasalların çoğı, inorganik bileşenler ve radyoaktif maddeler GRB’de sağlanan biyolojik reaksiyonlar ile arıtılabilir ancak; önemli olan, hedeflenen konsantrasyon değerklerine ulaşılana kadar biyolojik reaksiyonlar için gerekli koşulların sürdürölebilirliğini sağlamaktır.

GRB uygulamasında kullanılan materyaller ve arıtılabilir kirlетiciler Çizelge 2.6’da verilmiştir.

Çizelge 2. 6 GRB uygulamasında, arıtma işlemi, kullanılan materyaller ve arıtılabilir kirleticiler [85]

Arıtma İşlemi	Arıtımı Sağlayan Materyaller	Arıtılabilir Kirleticiler
Organik bileşikler için indirgenerek kloruzlaştırma ile	Sıfır değerklikli metaller (Fe)	Klorlu etenler, etanlar, metanlar ve propanlar; pestisitler, freonlar ve nitrobenzen
Metal bileşenler için indirgenme ile	Sıfır değerklikli metaller (Fe), demiroksitler	Cr, U, As, Tc, Pb, Cd, Mo, U, Hg, P, Se, Ni
Sorpsiyon ve iyon değışimi ile	Sıfır değerklikli demir, granüler aktif karbon, apatit, zeolit, turba, humat(hümik asidin tuzu)	Klorlu solventler, benzen, toluen, etilbenzen, ksilen, U, Mo
pH kontrolü ile	Kireçtaşı, organik gübre, sıfır değerklikli demir	Cr, Mo, U, asidik su
Yerinde redoks uygulaması ile	Sodyum hidrosülfid, kalsiyum polisülfid	Cr, klorlu etenler
Biyolojik iyileştirmenin artması ile	Oksijen veren bileşikler, hidrojen veren bileşikler, karbonhidrat, laktat, sıfır değerklikli demir, organik gübre, turba, talaş, asetat	Klorlu etenler ve etanlar, nitrat, sülfat, perklorat, Cr, metil tersiyer bütıl eter, poliaromatik hidrokarbonlar

2.5.3 Klorlu Organik Bileşikler ve Sıfır Değerklikli Demir

Son birkaç yılda yapılan araştırmalarda TCE ve PCE gibi klorlu organik bileşiklerin ZVI yüzeyinde meydana gelen degradasyonları üzerinde odaklanılmıştır. Başlangıçta şüpheli bir yaklaşım izlenmesine rağmen degradasyon işlemi, günümüzde klorlu organik bileşikler vasıtasıyla ZVI'in korozyonunu içeren abiyotik indirgenenerek halojensizleştirme olarak kabul edilmiştir.

Korozyon metallerin çevresi ile yaptığı kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu metalik özelliklerini kaybetmesi olayıdır. Metaller doğada genellikle oksit ve sülfür bileşikleri halinde bulunur. Bu bileşikler metallerin en kararlı halidir. Metaller bu bileşikler halinde iken serbest enerjileri en düşük durumdadır. Mineraller, metalürjik fırınlarda enerji harcanarak metal haline dönüştürülür. Ancak metaller üretilirken almış oldukları bu enerjiyi geri vererek kendiliğinden doğada bulundukları hale dönmek eğilimindedir. Örneğin, demir doğada genellikle hematit ve manyetit gibi oksit mineralleri halinde bulunur. Bu minerallerden yüksek fırınlarda enerji harcanarak

üretilem demir metali, zamanla korozyona uğrayarak doğada bulunan demir oksit minerallerine benzer bileşimdeki **pası** oluşturur.

Yüksek sıcaklıkta yürüyen oksitlenme reaksiyonları dışındaki bütün korozyon olayları, biri anotta oksidasyon, diğeri katotta redüksiyon şeklinde aynı anda yürüyen iki elektrokimyasal reaksiyonlar ile gerçekleşir. Bu reaksiyonlar metal/elektrolit arayüzeyinde meydana gelir. İyonik iletken olan bütün çözeltiler, doğal sular, zeminler ve beton elektrolit olarak korozyona neden olabilir.

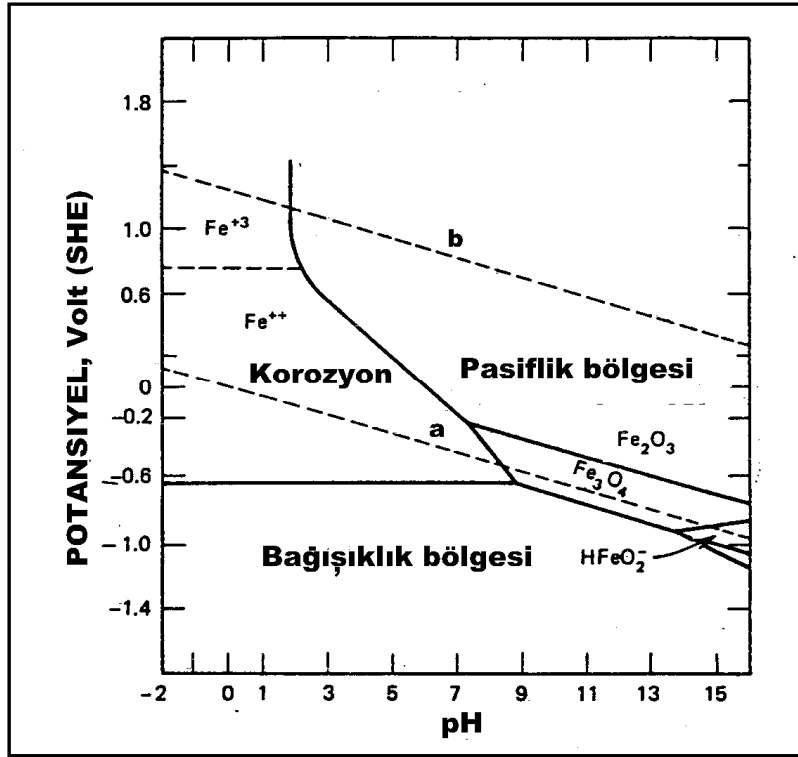
Bir metal ne derece aktif ise, yani iyon haline geçme isteğı ne derece yüksek ise, o metalin korozyona uğraması da o derece kolay olur. Standart elektrot potansiyelleri metallerin aktiflik durumu hakkında fikir verebilir. Standart elektrot potansiyeli daha pozitif olan metaller daha aktif sayılır. Ancak metal yüzeyinin pasifleşmesi nedeniyle bu kuraldan sapmalar olabilir.

Korozyon reaksiyonlarının yürütücü kuvveti reaksiyon sırasında açığa çıkan enerji, yani serbest entalpi azalışıdır. Termodinamik yasalarına göre, bir reaksiyonun kendiliğinden yürüyebilmesi için reaksiyon serbest entalpi değişimi (ΔG) negatif olmalıdır. Ancak termodinamik olarak mümkün olabilen reaksiyonların bazı kinetik engeller nedeniyle yürümediğı görülebilir. Bu nedenle söz konusu kuralın “serbest entalpi değişimi pozitif olan reaksiyonlar kendiliğinden yürüyemez” şeklinde ifadesi daha kesin ve anlamlıdır.

Termodinamik yöntemlerle bir metalin sulu çözeltiler içinde korozyon bakımından aktif veya pasif halde olduğı çözeltinin pH değeri ve metalin çözelti içindeki elektrot potansiyeli grafiğre geçirilerek kesin şekilde belirlenebilir. İlk olarak Marcel Pourbaix tarafından ortaya konulan bu (E - pH) diyagramları “Pourbaix Diyagramları” olarak bilinir. Bütün metaller için özel Pourbaix diyagramları hazırlanmıştır. Bu diyagramlar olası kimyasal reaksiyonlar göz önüne alınarak, her bir bileşenin kararlı halde olduğı bölgeler termodinamik yöntemlerle belirlenerek hazırlanır.

Pourbaix diyagramları, söz konusu olan metalin sulu çözeltiler içinde korozyona uğramadığı bölgeyi kesinlikle ortaya koyar. Metalin korozyona uğramasının mümkün olduğı bölgelerde ise, bazı halde korozyon olayı gözlenmeyebilir. Bu bölgelerde metalin termodinamik olarak stabil halde olmadığı bilinir, ancak korozyona uğrayıp uğramayacağı kesin olarak söylenemez. Korozyon hızı çok yavaş olabilir, veya korozyon reaksiyonunu fiziksel olarak engelleyen (örneğin pasifleşme veya kabuk

oluşması gibi) kinetik bir olay söz konusu ise, korozyon olayının gerçekleşmesi mümkün olamaz. Demir - su sistemi için hazırlanmış olan Pourbaix diyagramı Şekil 2.13'te görülmektedir.



Şekil 2. 14 Demir-su sistemi için Pourbaix diyagramı [97]

Demirin su içinde çözünen olası iyonları ve katı haldeki korozyon ürünleri şunlardır:

İyonlar : Fe²⁺, Fe³⁺, HFeO₂⁻

Katı ürünler : FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄, Fe(OH)₂, Fe(OH)₃

Demirin Pourbaix diyagramında, sulu çözeltiler içinde demirin korozyon durumunu belirleyen üç bölge vardır.

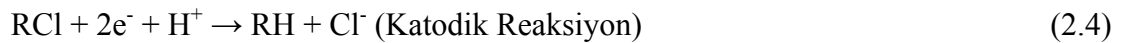
- I. Korozyon Bölgeleri:** Potansiyelin - 0,62 Volt'dan (SHE: Standart Hidrojen Elektrodu) daha pozitif ve pH'nın 9 dan küçük olduğu bölgede demir, Fe²⁺ ve Fe³⁺ iyonları oluşturarak korozyona uğrar. Bölgenin alt kısımlarında Fe²⁺, üst kısımlarında Fe³⁺ iyonları stabildir. Diğer korozyon bölgesi, potansiyelin -0,80 Volt ile -1,2 Volt arasında ve pH'nın 13 den büyük olduğu dar bir aralıktır. Bu bölgede demir aşağıdaki reaksiyon denklemine göre ferrit iyonu (HFeO₂⁻) halinde korozyona uğrar.

II. Bağışıklık Bölgesi: Demir -0,62 Volt'dan daha negatif potansiyelde iken termodinamik olarak stabil haldedir. Bu bölgede demir korozyona uğramaz. Potansiyel bu bölgede tutulabilirse demir katodik olarak korunmuş olur. Hidrojen elektroda göre -0,62 Volt olan bu potansiyel değeri doygun bakır/bakır sülfat referans elektrodu ile -0,850 Volt'a karşı gelir. Bu değer demir ve çeliğin katodik korumasında kriter olarak kullanılır.

III. Pasiflik Bölgesi: Bu bölgede de demir stabil değildir. Ancak korozyon sonucu Fe_3O_4 veya Fe_2O_3 oksitleri oluşur. Bunlar demirin “pasif” halde kalmasına neden olur. Oluşan oksit tabakasının bileşimi ve yapısı ortam koşullarına bağlıdır.

Pourbaix diyagramları yardımı ile hangi reaksiyonların gerçekleşeceğini önceden belirleyebilmek mümkün olmakla beraber, ayrıca korozyon hızının belirlenmesi için reaksiyon kinetiği ile ilgili ek bilgilere de ihtiyaç duyulur. Örneğin çözünmeyen korozyon ürünlerinin stabil olduğu bölge, pasiflik bölgesi olarak tanımlanır. Bu bölgede, pratik olarak korozyonun etkili olarak yürüyüp yürümeyeceği hakkında kesin bir karar verilemez. Korozyon ürünlerinin yüzeye yapışması ve sağlamlığı pasifliğin oluşmasında rol oynar. Pasif bölge korozyonun olmadığı değil, korozyon hızının çok yavaş olduğu bölgedir. Buna karşılık metalin stabil olduğu “bağışıklık” bölgesinde korozyonun olmayacağı kesin olarak söylenebilir.

Sulu sistemlerde gerçekleşen demir korozyonu üzerine birçok araştırma mevcut olmasına rağmen, oksitleyici ajan olarak hareket eden klorlu solventlerin seyreltik sulu faz konsantrasyonlarında demirin korozyonu araştırılmamaktaydı. Daha sonra yapılan araştırmalar sonucunda, $Fe(0)$ tarafından desteklenen indirgenerek halojensizleştirmenin net reaksiyonu belirlenmiş ve demir metal yüzeyinde gerçekleşen anodik (2.3) ve katodik (2.4) reaksiyonların toplamı olarak reaksiyon (2.5)'te verilmiştir.

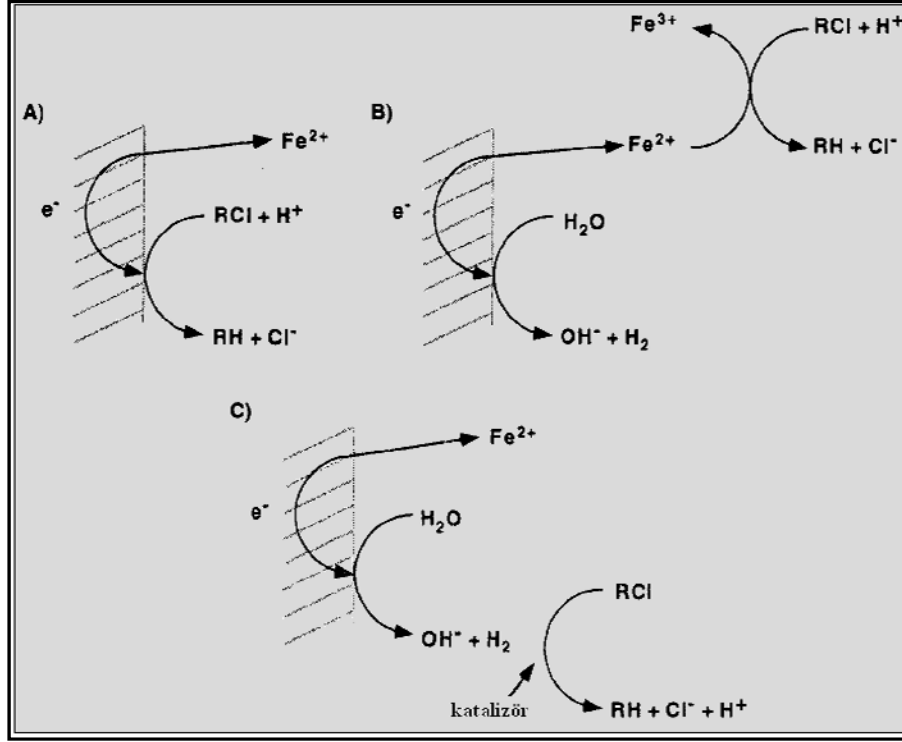


Aerobik koşullar altında çözünmüş oksijen genellikle ilk tercih edilen elektron alıcıdır ve klorlu organik bileşikler ile yarış halindedir. PCE ve CCl₄ gibi klorlu organik bileşikler O₂'e yakın bir oksitleme potansiyeline sahiptir [98]. Yeterli oksijen varlığında, reaksiyon (2.6)'da gösterildiği gibi Fe²⁺ oluşumu gerçekleşir ve daha fazla oksitleme ile de reaksiyon (2.7)'deki gibi Fe³⁺ oluşumu meydana gelir. Yüksek pH değerlerinde oluşan Fe³⁺ ferrihidroksitler ya da oksihidroksitler halinde reaksiyon (2.8)'de gösterildiği gibi çöker. Demirin korozyonu, reaktif ortamda ilave fiziksel ve kimyasal etkiler gösteren çok miktarda demiroksit ve oksihidroksit çökeltileri oluşturabilir [99], [100]. Kolon ya da bariyerde bulunan demir sistemine girişte, çözünmüş oksijenin hızlı tüketimi sistemin hidrolik performansını etkileyen özellikteki bu çökeltilerden kaynaklanmaktadır [101], [102].



Reaksiyon (2.9)'da gösterilen demirin sudaki anaerobik korozyonu oldukça yavaş ilerler. reaksiyon (2.4) ve reaksiyon (2.9), zayıf tamponlanmış sistemlerde pH değerinin artması ile sonuçlanır ve reaksiyon (2.10)'da gösterildiği gibi anaerobik sistemlerde demir(oksi)hidroksitleri oluşur. Demirin sulu fazdaki korozyonu sonucu demir ile su arayüzeyinde oksitler, hidroksitler ve oksihidroksitlerden kaynaklanan bir tabaka meydana gelir. Bu çökeltilerin oluşumu demir yüzeyini kaplar ve demirin indirgenme-yükseltgenme özelliklerini etkileyen bu tabaka magnetite (Fe₃O₄) dönüşebilir [103]. Magnetit demiri pasifleştirmeyen ve kirleticilerin degradasyonuna izin veren bir maddedir.

Yukarıdaki reaksiyonlardan görüldüğü üzere Fe⁰-H₂O sisteminde üç ana indirgeyici söz konusudur. Bunlar Fe⁰, Fe²⁺ ve hidrojenidir. Bu indirgeyiciler; üç genel yolla alkilhalidlerin halojensizleştirilmesine katkıda bulunurlar. Birinci yol (Şekil 2.14A) Fe⁰ içerir. Direk olarak demir yüzeyinden adsorplanmış alkilhalitlere elektron transferini içerir ve reaksiyon (2.5)'teki gibi gerçekleşir.



Şekil 2. 15 Anaerobik Fe⁰-H₂O sisteminde indirgenerek halojensizleştirme yolları [104]

Sıfır değerlikli demir ılımlı bir indirgeyicidir. Bu nedenle halojensizleştirme hızları, klorlu organik bileşiklerin çevreye olan ilgilerine göre çeşitlilik gösterir. Yapılan birçok çalışmada; degradasyon hızını belirleyici birinci faktör, spesifik yüzey alanı ya da gözeneklerde birikmiş suyun birim hacmi başına düşen demirin yüzey alanı olduğunu göstermiştir [104], [105]. Degradasyon hızı genellikle halojenli organik bileşikler için kaydırılmış birinci mertebedendir ve hız sabiti başlangıç konsantrasyonundan nispeten bağımsızdır. Yayınlanan çalışmalarda, klorlu organik bileşiklere özgü degradasyon hızı ile ilgili veriler göstermiştir ki; dönüşüm hızları demirin yüzey alanı ile doğru orantılıdır [106]. Organik bileşiklerin gözlenen hız sabitleri demirin yüzey alanına göre spesifik hız sabiti (k_{sa}) sağlamak için standartlaştırılabilir.

İkinci yol (Şekil 2.14B) ise Fe²⁺ iyonunu içerir. Fe²⁺ sulu fazda korozyon sonucu oluşan bir üründür ve reaksiyon (2.11)'de gösterildiği şekilde gerçekleşir.



Çözülmüş Fe²⁺ bazı alkilhalidleri halojensizleştirmek için kullanılan bir indirgeyicidir fakat; bu reaksiyonlar oldukça yavaş meydana gelir. Bu işlemin önemini sistemdeki

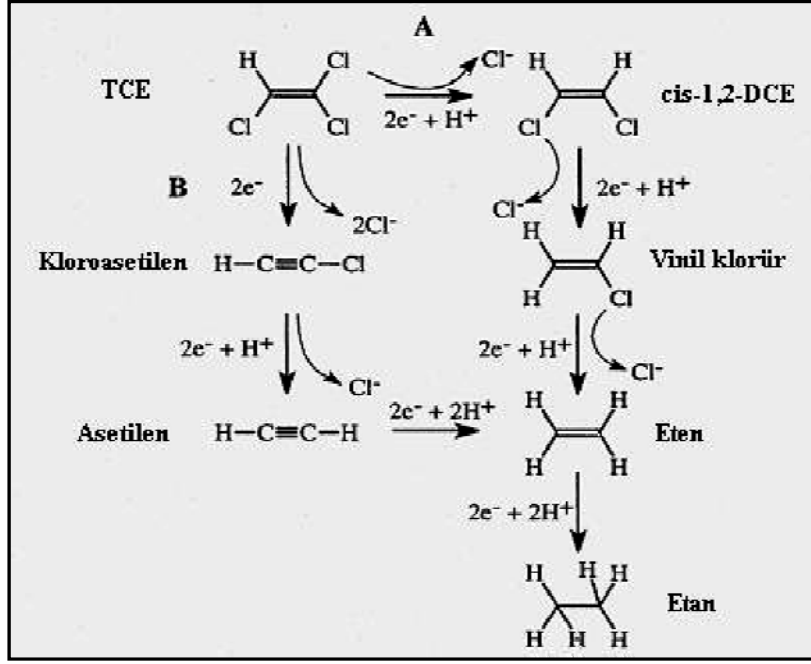
ligantlar belirler çünkü Fe^{2+} iyonunun türleşmesi indirgeyici kuvvetini önemli derecede etkiler.

Demir tarafından gerçekleştirilen indirgenerek halojensizleştirme için üçüncü yol, hidrojeni içerir. Dolayısıyla bu yol direk olarak halojensizleştirmeyi sağlamaz. Metal yüzeyinde aşırı H_2 birikimi korozyonun ve indirgenme reaksiyonlarının devam etmesine engel olur ancak etkili bir katalizör varsa H_2 ile hızlı bir halojensizleştirme mümkündür. Bu üç halojensizleştirme yolunu belirlemek demir temelli iyileştirme teknolojilerinin alan performanslarını tahmin etmek için önemlidir.

Demir aracılığı ile indirgenen halojenli organik bileşiklerin reaksiyon yolları, birkaç önemli klorlu organik bileşik grubu için belirlenmiştir. Bu tür bilgiler iyi bir GRB dizaynı için önemlidir; çünkü bazı durumlarda yüksek klorlu etenlerin klorsuzlaştırılması tamamlanamaz ve oluşan ara ürün, örneğin VC gibi, başlangıç bileşiğinden daha zararlıdır ve kalıcı kirliliğe neden olabilir. Hatta GRB’i terk eden sıvıda istenmeyen düşük konsantrasyondaki yan ürünlerden bile kaçınılmalıdır.

GRB’ler; başlangıç bileşiğinin oluşan bütün toksik ara ürünlerin degradasyonu için arıtım yapılacak reaktif ortamda yeterli sürede kalmasını sağlamak üzere dizayn edilir. Dizayn genellikle en düşük miktarda reaktif bileşen kullanılarak belirlenir. PCE gibi dört klor atomu içeren organik bileşikler daha az klor içeren türevlerine göre daha hızlı indirgenme eğilimindedirler ve aynı şekilde merkezdeki karbonu doymuş olan CCl_4 gibi bileşikler de TCE ya da VC gibi doymamış karbona sahip bileşiklere göre daha hızlı klorsuzlaştırmaya uğrarlar.

Kusursuz ürün kütle dengeleri; birkaç klorlu eten ve metanın dönüşümü için belirlenmiştir [107]. Bu kütle dengeleri çalışmaları; kolonun akış doğrultusunda, sorpsiyon etkileri minimize edilerek en iyi şekilde sonuçlanmıştır. Yeraltı suyu kirleticilerinden yaygın olarak bilinen TCE’in başlangıç miktarının % 5-10’undan daha az klorlu degradasyon ürünü oluşmaktadır. Bu ürünler, baskın olarak cis-DCE ve VC’dür. Şekil 2.15’te görüldüğü üzere sıfır değerlikli demir TCE’ni birbirine bağlı iki degradasyon yolu ile indirger. **A**; Ardışık hidrojenoliz, **B**; İndirgeyici β -eliminasyon [108].



Şekil 2. 16 TCE'nin degradasyon yolları

Degradasyon sonucu cis-DCE ve VC ara ürünleri, ardışık hidrojenoliz (C-H ve H-X bağı oluşturmak üzere bir M-X (X=O, S, N) bağının H_2 ile kırılması) yolu ile oluşur ve TCE'nin degradasyonundan daha yavaş gerçekleşir. Kloroasetilen ara ürünü ise β -eliminasyon yolu ile oluşur. Kloroasetilen oldukça kısa ömürlü bir ara üründür ve hızlı bir şekilde etene indirgenir. Degradasyonun β -eliminasyon yolu TCE'nin eten ve etana hızlı dönüşümünden sorumludur.

2.5.4 Teknolojinin Dizaynı

Reaktif ortam, bariyer boyutları, bariyerin oryantasyonu, bariyerin yerini belirleme, bariyer konfigürasyonu ve güvenlik faktörlerini içeren bir GRB dizaynını optimize etmek için dizayn parametreleri kontrol edilmelidir [109], [85]. Çizelge 2.7'de dizayn için gerekli olan parametreler özetlenmiştir.

Çizelge 2. 7 Dizaynın belirlenmesi için gereken parametrelerin özeti

Dizayn Parametreleri		Açıklama
Reaktif ortam	Kimyasal bileşim Yüzey alanı Tanecik boyutu Hidrolik iletkenlik Kuvvet	Reaktif ve GRB'in hidrolik iletkenliği için dizayn optimizasyonu oldukça önemlidir
Bariyer boyutları	Kalınlık Derinlik Genişlik	Alıkonma zamanı ve hıza bağlıdır
		Yayılan tüm kirli su sızıntısını alıkoymalıdır
Bariyerin yönü		Optimum dizayn için geniş ölçekte hidrolik şartlar benzer olmalıdır
Bariyerin yeri		
Bariyerin konfigürasyonu	Kesintisiz duvar Huni-kapı	
Emniyet katsayısı		Dizayn ile ilgili belirsizlikler hesaba katılmalıdır

2.5.4.1 Reaktif Ortam

Alanda yapılan uygulamalarda, kirleticinin arıtılabilirliğinin yanı sıra reaktif ortamın seçimi kimyasal bileşimin, tanecik boyutunun yüzey alanının, hidrolik iletkenliğin ve hidrolik kuvvetin belirlenmesini gerektirir.

Kimyasal bileşim yalnızca dizaynın reaktifliği açısından değil, zararlı olabilecek herhangi bir safsızlık riskine karşı da oldukça önemlidir. Reaktif materyalin geçirgenliği genel olarak tanecik boyutunun karesiyle doğru orantılıdır; fakat yüzey alanı, bundan dolayı reaksiyon derecesi, tanecik boyutu ile ters orantılıdır. İkincil mineral fazların çökmesi ya da kirlenmeden dolayı risk oluşturan bir yerin, GRB'in hidrolik performansı üzerindeki etkisi küçük tanecik boyutları için olumsuzdur. Bu nedenle dizayn reaktivite (daha küçük boyutlu tanecik), geçirgenlik (daha geniş boyutlu tanecik) ve tıkanmanın etkisi arasında uyum sağlanacak şekilde oluşturulur [96].

2.5.4.2 Bariyer Boyutlarının Belirlenmesi

Bariyerin boyutları; kalınlık, genişlik ve derinlik, bariyer dizaynının yapılabilmesi için gereklidir. Kalınlık ve derinliğin belirlenmesi, seçilen konfigürasyon (kesintisiz bariyer, huni-kapı şeklinde bariyer) ile kısmen bağlıdır.

Hedeflenen konsantrasyonlara degradasyonu için reaktif ortamda yeterli alıkonma süresini sağlayacak reaktif hücre kalınlığını belirlemek için, reaktif ortam ile temas halindeki kirleticilerin yarı ömürleri ve reaksiyon hızları gereklidir. Kolonlarda dinamik yeraltı suyu akışına yüksek oranda benzerlik gösteren ve süreklilik sağlayan testlerin yapılması bu verilerin elde edilmesinde bugüne kadar en yaygın kullanılan yöntemdir. Her kolon ve her hız için kirletici konsantrasyonlarının kolonda kat ettikleri uzaklıkların bir fonksiyonu olarak grafikleri oluşturulur ve akış hızı, her örnekleme kapısında, her kirleticiye ait profil için alıkonma süresini hesaplamak üzere kullanılır.

Kirleticinin degradasyonu, diğer bir deyişle ortadan kaybolması ile ilgili hız sabitler; giriş çözeltisindeki her kirletici için kinetik modeller kullanılarak hesaplanır. GRB’de bir kirleticinin yeterli alıkonma süresi, reaksiyon hızına ve kirletici konsantrasyonundaki gerekli indirgenmeye bağlıdır. Klorlu organik bileşikler için eşitlik (2.12)’de verilen birinci dereceden kinetik model kullanılır.

$$t_R = [\ln(C/C_0)] / -k \quad (2.12)$$

t_R : alıkonma süresi

C_0 : GRB’ye giren kirletici konsantrasyonu

C : Belirli bir zamanda çözeltideki kirletici konsantrasyonu

k : Birinci derece reaksiyon hız sabiti

Minimum bariyer kalınlığı ise eşitlik (2.13)’e göre hesaplanır [96]:

$$b = v.t \quad (2.13)$$

b : Suyun akış yönündeki bariyerin minimum kalınlığı

v : Bariyer boyunca yeraltı suyu akış hızı

Gerekli alıkonma süresi, kirleticinin reaksiyon hızına dayanarak belirlenmesine rağmen, bu eşitlikteki yeraltı suyu hızı, akiferdeki değil reaktif hücre boyunca olan hızdır. Bu reaktif hücredeki hız, göreceli gözeneklilik ve hidrolik iletkenliğe göre ayrıca konfigürasyondaki huninin uzunluğu ve huni ile kapı uzunlukları oranı ile de değişebilir

(bkz. Bölüm 2.5.4.5) Bu değişkenler kapının dizayn boyutlarını belirlemek için optimize edilir [109].

GRB'nin birincil fiziksel işlevi yeraltı suyunu alıkoymak ve beklenen iyileştirme hedeflerine ulaşmak için reaktif ortamda yeterli alıkonma süresini sağlamaktır. Bu nedenle, GRB dizaynı ile ilgili diğer parametre hidrolik tutma genişliğidir. Tutma bölgesinin genişliği; tutma bölgesinin altından ya da bariyerin etrafından değil, reaktif hücre veya kapıdan geçecek yeraltı suyu bölgesinin genişliği demektir. Tutma genişliği yeraltı suyu akış hızı ile doğru, alıkonma süresi ile ters orantılıdır. Dizayn; kirli suyu yakalamak üzere yeterli yakalama genişliğine ulaşma ve iyileştirme işlemi için yeterli alıkonma süresini temin etmek arasında bir denge kurmalıdır. Akiferdeki hidrolik iletkenliğe, reaktif ortamdaki hidrolik iletkenliğin oranı artarken, yakalama bölgesinin genişliği artar, bu oran azaldıkça yakalama bölgesinin genişliği azalır [96]. Etrafını saran akiferden daha büyük tanecik boyutu ve geçirgenliğe sahip olan reaktif ortam, yeterli hidrolik yakalamayı sağlayabilir [85]. Çeşitli dizayn parametreleri arasında seçim yapmak zorunda kalındığında, örneğin reaktif hücrede daha uzun kalma süresine karşılık artan hidrolik tutma genişliği gibi, bu seçimleri değerlendirmek üzere reaktif bariyer konfigürasyonları olan sürekli bariyer ve huni-kapı şeklindeki bariyer tiplerinin farklı genişlikleri denenerek GRB teknolojisi uygulanır.

2.5.4.3 Bariyer Yönünün Belirlenmesi

Yeraltı suyunun veya kirli su sızıntısının hedeflenen kısmını en etkili şekilde tutmasına olanak vererek, su akışına dik olacak şekilde bariyer oryantasyonu sağlanır. Bu senaryoda belirsiz olan yeraltı suyunun akış yönüdür. Özellikle eğimin olmadığı, düz arazilerde, yeraltı suyunun tam olarak yerini belirlemek zorlaşabilir. Akış yönü mevsimsel olarak da değişebilir. Bazı durumlarda bariyerin hala, yaklaşık aynı miktarda suyu tutmasına rağmen, yeraltı suyu akışı bariyere tamamen dik değildir ve bir kısım kirli su kümesi bariyerin etrafından akabilir. Bu zorlukların üstesinden gelmek için; akış yönündeki değişiklikleri belirlemek üzere mevsimsel yüksek akış ve düşük akış şartları altında suyun daha önceki seviyelerini incelemek gerekir. Buna ek olarak akış yönündeki beklenen mevsimsel değişiklikleri hesaplamak ve yeri belirlenememiş akıştaki beklenmeyen değişiklikleri hesaba katmak için çoklu hidrolik senaryoları modellemek gerekir [109].

2.5.4.4 Bariyer Yerinin Belirlenmesi

Hidrolojik, jeoteknik ve yönetimsel özelliklere bağlı olan bariyer için uygun yerin tespit edilebilmesi için hedeflenen kirli su sızıntısı üzerine ayrıntılı bir plan yapılır.

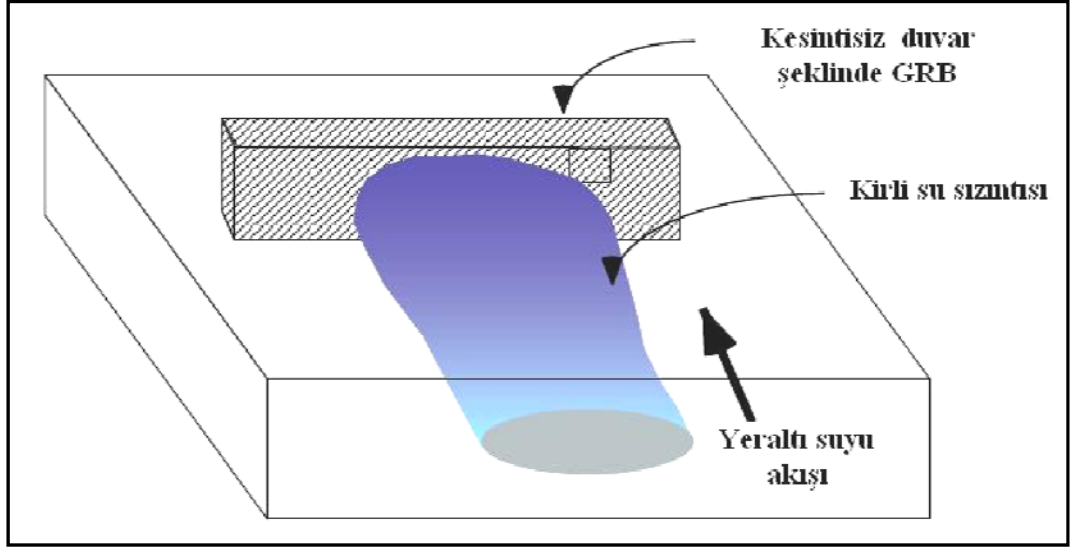
Genellikle hidrolojik özellikler bariyerin, ve kirli su kümesin kenarından aşağı doğru meyilli yerleőtirilmesini ve kirli su kümesini en etkili şekilde yakalamasını sağlamak için yeraltı suyu akışına dik olacak şekilde yönlendirilmesini gerektirir. Böylece bütün kirleticiler arıtılabilir ve kirli su kümesinin, başka potansiyel alıcılara doğru hareket etmesi engellenir. Kum kanalları gibi kirli su sızıntısının tercih edebileceği yolların varlığı da bariyerin yerini belirlemede yardımcı olur.

Bariyerin yerini belirlemede etkili olan jeoteknik hususlar, var olan yerleőtirme yerleri, kaya parçaları ve yüksek oranda sedimentleőtme ile ilgilidir. Bu faktörler bariyeri yerleőtirmeyi zorlaştırır. Binaların ya da diğer yapıların bulunduğu yerlerde ise bariyerin yerleőtirilmesi mümkün değildir.

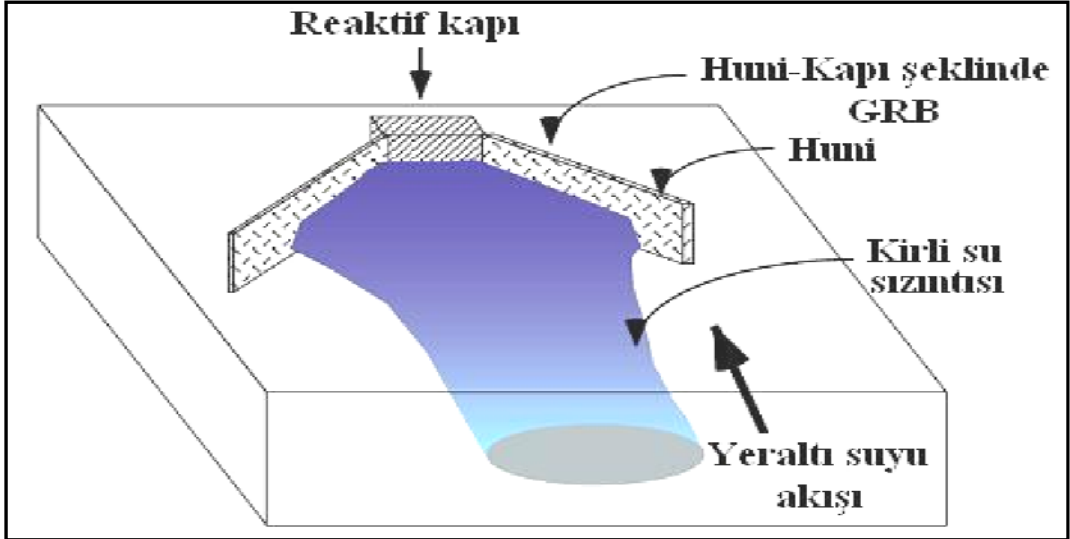
Bariyerin yerini belirlemekte etkili olan bir diğer özellik yönetimsel özelliktir. Yönetimsel zellikler ise mülkiyet sınırlarına hareket eden kirli su kümesi ile ilgilidir.

2.5.4.5 Bariyer Konfigürasyonu

GRB konfigürasyonu genellikle kesintisiz duvar şeklindeki bariyerler ya da huni-kapı şeklindeki bariyerler kullanılarak oluşturulur (Şekil 2.16 ve 2.17). Huni-kapı şeklindeki bariyerler, geçirgen olmayan bir huniyi ve geçirgen olan bir kapıyı içerir. Huni yakalanmıő yeraltısuyunu geçirgen olan kapıya doğru yönlendirir. Bu konfigürasyon ile reaktif hücrenin yerleőtirilmesi ve kirli su kümesinin yakalanması daha iyi kontrol edilebilir. Yeraltı suyu akışının bulunduğu yerler oldukça heterojendir ve huni-kapı şeklindeki bariyerler ile, reaktif hücreyi akiferin daha geçirgen kısımlarına yerleőtirmek daha kolaydır. Kirleticinin dağılımı da heterojendir ancak; huni-kapı şeklindeki bariyerler reaktif hücreye giren kirletici konsantrasyonunu daha iyi homojenize edebilir. Kesintisiz duvar şeklindeki bariyerler, geçirgen reaktif ortam içeren reaktif bir hücreden oluőtur [110]. Bu tekniklerin her ikisi de seçilen bölgede kazı gerektirir. Bu kazı derinlikleri 16 m ile 21 m aralığında olmalıdır.



Şekil 2. 17 Kesintisiz duvar şeklinde GRB konfigürasyonu [95]



Şekil 2. 18 Huni-Kapı şeklindeki GRB konfigürasyonu [95]

2.5.4.6 Emniyet Katsayısı

Emniyet katsayısı bariyerin belirsizliklere, diğer bir deyişle beklenmeyen değişikliklere karşı dayanma gücü gösterebilmesi için hesaplanan bir katsayıdır. İleride de kullanılabilir alıkonma süresini sağlamanın tek yolu, tasarlanmış akış kalınlığı içine emniyet katsayısını dahil etmektir. Yeraltısuyu akış hızı ve yönündeki mevsimsel ve uzun vadede oluşan değişiklikler, saha uygulamalarında farklılık gösteren sıkışmalara bağlı reaktif hücrenin kütle yoğunluğunun azalması ve saha ya da laboratuvar uygulamalarında sıcaklık farklarına bağlı reaksiyon hızındaki değişiklikler, emniyet katsayısının dahil edilmesini gerektiren beklenmeyen değişiklikler [109]. Bu

belirsizlikler nedeniyle, kabul edilebilir bir güvenlik faktörü kullanmak için akış kalınlığı aralığının, çoğu bölgede yaklaşık 2-3 kez hesaplanması yeterli olabilir [96].

2.5.5 GRB Teknolojisinin Uygulanması

GRB teknolojisini kullanarak kirlenmiş yeraltı sularının başarılı bir şekilde iyileştirmesini sağlamak için çizelge 2.19'da verilen aşamalar uygulanmalıdır. Bu aşamalar aşağıdaki maddelerin belirlenmesini gerektirir [109].

- GRB uygulaması için bölgenin uygunluğu
- Bariyer dizaynını etkileyen bölgenin karakterizasyonu
- Kirleticilerin reaksiyon hızları ve yarı ömürleri
- Bariyerin yeri, konfigürasyonu ve boyutları
- Bariyerin dayanıklılığı
- Sistemi izleme stratejisi

GRB uygulamasının yapılabilmesi için bölgenin uygunluğunun belirlenmesinden sonra, bölge karakterizasyonu ile ilgili gerekli veriler elde edilir. Dizaynın yapılmasına yardımcı olan bölge karakterizasyonu verileri ile yeraltı suyu akış sisteminin modeli bilgisayar ortamında oluşturulur. Bu aşamadan sonra, kirleticilerin kabul edilebilir konsantrasyon değerlerine degradasyonları için yeterli alıkonma sürelerini sağlayan reaktif hücre kalınlığını belirlemek üzere reaktif ortam ile temas halindeki kirleticilerin reaksiyon hızları ve yarı ömürleri gereklidir. Bariyerin yeri, konfigürasyonu, boyutları ve dayanıklılığı bölge karakterizasyonu esas alınarak oluşturulur. Sistemi izleme stratejisi ise izleme kuyu donanımları, örneğin toplanması, örneğin korunması ve sevkiyatı, analitik yöntemler ve bakım kontrol zincirleri ile sağlanır.

2.5.6 GRB Teknolojisinin Biyolojik İyileştirme Teknolojisi ile Birleştirilmesi

Bazı durumlarda GRB yüklemeleri akiferdeki kirliliklerin tamamen giderilmesinde, tipik bir bariyer sisteminin alıkonma zamanı bu bileşiklerin giderilmesi için yeterli olmayabilir; bunun sebebi, bazı bileşiklerin karakteristik özelliklerinden kaynaklı degradasyon kinetiklerinin yavaş olmasıdır. Bu durumun çözülebilmesi için teknik olarak uygun olan bariyer kalınlığından daha kalın bir GRB yüklemesinin yapılması gerekir (Bariyer kalınlığı teknik olarak 1,5 m'yi aşmamalıdır). Ayrıca iyileştirilmesi amaçlanan, akiferdeki karışık kirleticiler arasında reaktif ortama cevap vermeyerek

dayanıklılık gösteren bileşiklerin bulunma ihtimali unutulmamalıdır. Sıfır değerli demir içeren reaktif ortama karşı direnç göstererek degradasyona uğramayan kirleticiler için GRB teknolojisi diğer iyileştirme teknolojileri ile birleştirilerek kullanılabilir. Böylece bazı bileşiklerin degradasyon kinetiklerinin hızlanması ve reaktif ortama karşı direnç gösteren bileşiklerin de iyileştirilmesi sağlanabilir. Bazı çalışmalar; sıfır değerlikli demir içeren reaktif ortama dayanıklı 1,2-DCA bileşiğinin degradasyonunun, uygun mikroorganizma kültüründe mümkün olduğunu göstermektedir. Biyolojik bariyerler ya da bariyere mikroorganizma aşılması yapılarak uygulanan yerinde biyolojik iyileştirme biyolojik olarak degradasyona uğrayan kirleticilerin iyileştirilmesinde iyi bir çözüm olmaktadır.

Klorlu solventlerle ilgili [35], [111], [112], [113], [114], [115] gibi çalışmalarda görüldüğü üzere *Desulfitobacterium*, *Dehalobacter*, *Clostridium*, *Dehalospirillum*, ya da *Dehalococcoides* ailesine ait spesifik mikrobik zincirler kullanılarak seçilen klorlu bileşiklerin dehalojenasyonu gerçekleştirilerek, toksik olmayan etilen ve etan formlarına dönüşümü sağlanmıştır. İndirgeyici bir ortamı tercih eden ve spesifik şartlarda çalışılan bu mikroorganizmaların aynı zamanda, organik halojenli bileşiklerin indirgenerek kloruzlaştırılmasını gerçekleştirmek için elektron verici bir substrata ihtiyaçları vardır. GRB sistemi bu iki koşulu da sağlayabilmektedir. Fe(0)/ Fe(II) çifti, deklorasyonu gerçekleştirecek mikroorganizmaların büyümeleri için ideal ortamı oluşturacak güçlü indirgeme potansiyeline sahiptir. Ayrıca sulu ortamda demir yüzeyinde gerçekleşen korozyon sonucu yüksek miktarda hidrojen molekülü oluşmaktadır ve aşırı hidrojen molekülü üretimi gözeneklerde hidrojen gazının birikmesi nedeniyle sistemin geçirgenliğini azaltmaktadır. Bu durum GRB uygulamalarında karşılaşılan problemlerden biridir. Mikroorganizmalar büyümek için hidrojen molekülü gibi bir elektron vericiye ihtiyaç duyarlar, bu sebeple mikroorganizmaların kullanımı, GRB uygulamalarında karşılaşılan bu probleme karşı uygun ve ekonomik bir çözüm olarak düşünülmektedir.

2.5.6.1 Yavaş Salımlı Karbon Kaynağı

Daha önce bahsedildiği üzere, akiferin içerisine yerleştirilen elektron verici olarak kullanılan organik substrat çeşitleri ile uzun vadede biyolojik aktiviteyi destekleyecek çeşitli teknolojiler geliştirilmiştir. Literatürde bulunan çalışmalarda, hidrojen molekülü;

klorsuzlaştırmayı sağlayan mikroorganizmalar için doğrudan ulaşılan ya da diğer substratların fermentasyonu sonucu oluşan birincil elektron verici olarak tanımlanmıştır [116], [117], [118]. Yerinde indirgenerek klorsuzlaştırma, kolayca biyolojik olarak degradasyona uğrayan organik asitler (laktat, butirat, propanat) gibi çözünebilir elektron verici kaynaklar ile desteklenebilir. Bu bileşiklerin suda çözünmesi yeraltında akiferin doğal hareketi ile taşınmasına bağlıdır, bu yüzden uzun vadede indirgenerek klorsuzlaştırma reaksiyonlarını desteklemek için devamlı olarak yeraltına girmeleri gerekmektedir. Bu durum, biyolojik olarak yavaş degradasyona uğrayan ya da polilaktat, polialkol, polialkanoat gibi tamamen çözünmeyen polimerler içeren spesifik bir bölgeye akiferin girişi ile sağlanabilir. Bu polimerler sadece biyolojik enerji gereksinimini değil GRB ile biyolojik iyileştirme teknolojilerinin birleştirilmesini sağlamaktadır.

Polihidroksialkanoatlar üzerine yapılan çalışmalar, yavaş salınımlı karbon kaynağı olarak kullanılan polihidroksibutiratın biyolojik klorsuzlaştırmayı desteklediğini göstermektedir. Bu sonuçlar GRB ile biyolojik iyileştirme teknolojilerini birleştirme fikrini kuvvetlendirmektedir. Klorsuzlaştırmada kullanılan mikroorganizmalar üzerinde yapılan önceki deneyler ışığında PHB içeren biyolojik bir reaktif ortama sahip GRB sistemi geliştirilmeye çalışılmıştır.

2.5.6.2 Polihidroksibutirat (PHB)

Bakteriyel plastik veya biyoplastik de denilen ve petrokimyasal plastiklerin neden olduğu çevresel kirliliğe alternatif olarak ortaya çıkan poli- β -hidroksialkanatlar (PHA), geleneksel plastik potansiyeline sahip, mikrobiyal olarak üretilen polimerlerdir [119], [120]. PHA'ların bakterilerde, insandaki yağ veya bitkilerdeki nişasta gibi rol oynadığı bildirilmektedir [121], [122].

Birçok çeşidi bulunan PHA'lar, lineer, uzun, 3-hidroksi yağ asidi monomerlerinden ibaret, aktif mikrobiyal poliestерlerdir [119], [123]. Bunlar içinde yer alan poli-Beta-hidroksibütirat (PHB), PHA'ların en yaygın ve geniş kapsamlı olarak çalışılan tipidir ve polimerin bu sınıfına ticari ilginin doğmasına neden olan PHA'tır [123], [124].

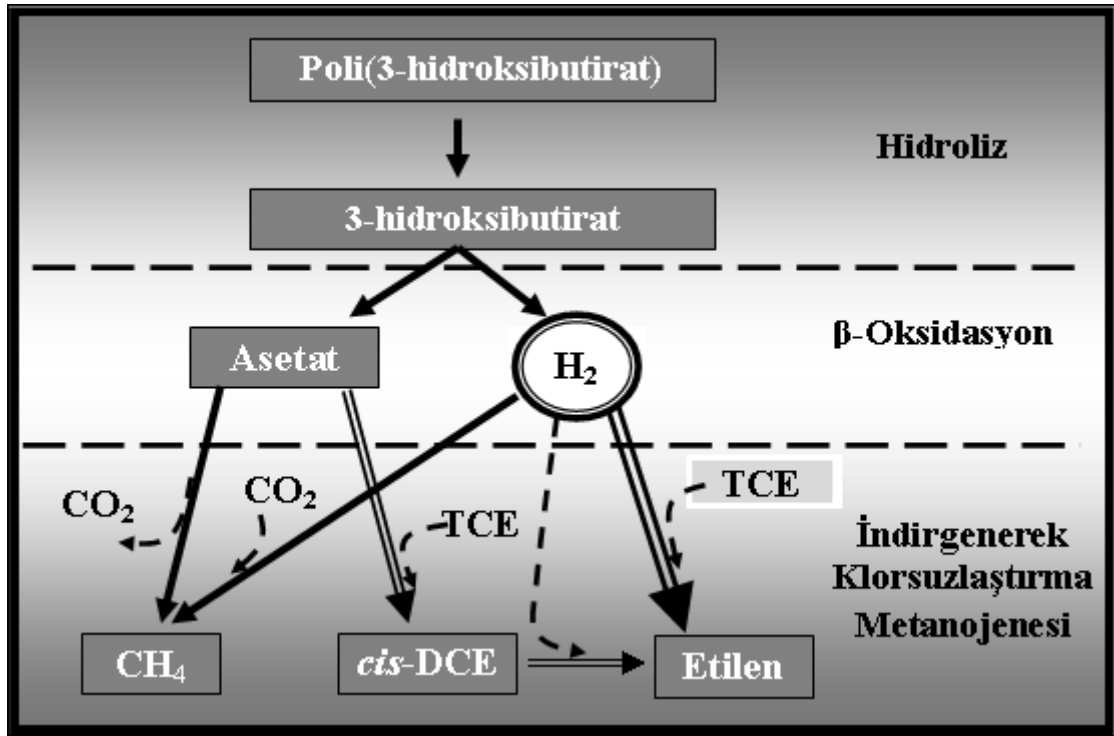
İlk kez, Lemoigne tarafından, 1920'li yıllarda, topraktan izole edilen *Bacillus megaterium* bakterisinde bilinmeyen bir materyalin parçalanması sonucu rastlanılan 3-hidroksibütirik asit, poli-3-hidroksibütirat homopoliesteri (PHB) olarak tanımlanmıştır.

Bu yıllarda İngiltere'de Imperial Kimya Endüstrisi birçok bakteriyel türü, potansiyel PHB üretimi açısından incelemiş ve endüstriyel üretimde, hücre kuru ağırlığının % 90'ı üzerinde PHB biriktiren *Alcaligenes eutrophus* bakterisini kullanmaya başlamıştır [123]. Daha sonraki yıllarda PHB ile ilgili çalışmalar *Pseudomonas*, *Azotobacter*, *Hydrogenomonas*, *ChromatiumBacillus* vb. bakteri cinsleriyle devam etmiş; PHB'nin fiziksel ve kimyasal özellikleri, moleküler ağırlığı, ekstraksiyon metodları, metabolizması, iç-dış parçalanması gibi çok yönlü özellikleri incelenmiştir [119], [125].

Araştırmacılar, PHB'nin birçok mikroorganizma tarafından, uygun olmayan üreme koşullarında oluşturulduğunu [126], [127] ve PHB birikiminin genellikle, fazlaca karbon kaynağı varlığında, ancak büyüme için gerekli nitrojen kaynağı, oksijen ve esansiyel elementler (N, P, S, Mg, K, Fe vb.) gibi besleyici maddelerin eksikliğinde gerçekleştiğini bildirmektedirler [119], [124], [126], [127], [128], [129], [130], [131].

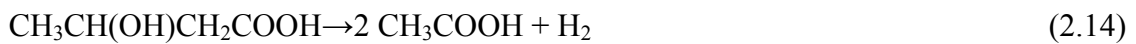
PHB yüksek biyobozunur özelliğe sahip bir organik polimerdir. Toprakta bulunan bakteri ve mantarlar gibi organizmalar, PHB'nin ve onun kopolimerlerinin degradasyonunu gerçekleştirebilir. Aslında PHB, mikroorganizmalar tarafından diğer enerji kaynaklarının yetersiz olduğu durumlarda kullanılmak üzere karbon ve enerji kaynağı olarak depolanır. PHB'nin biyosentezi asetoasetil –CoA oluşturmak üzere, asetil-CoA'nın iki molekülünün kondenzasyonu ile başlar ve sonra asetoasetil-CoA hidroksibutiril-CoA'ya indirgenir.

PHB'nin karbon ve enerji kaynağı olarak kullanılabilmesi için depolimerize olması gerekmektedir. PHB, aerobik ve anaerobik şartlarda mikroorganizmalar tarafından farklı hızlarda parçalanmaktadır ancak; bu parçalanma sırasında aynı ara ürün oluşmaktadır. PHB'nin aerobik ortamdaki parçalanma ürünleri karbondioksit ve su; anaerobik ortamdaki parçalanma ürünü ise karbondioksit ve metandır.



Şekil 2. 19 PHB'ın degradasyon yolu

Şekil 2.19'da PHB'ın anaerobik degradasyon reaksiyonları gösterilmektedir [132]. PHB'ın biyolojik parçalanması iki basamaktan oluşmaktadır. İlk basamak; PHB'ın hidroksibutirata (HB) hidrolizini içermektedir. Bu reaksiyon çok hızlı gerçekleştiği için UYA (uçucu yağ asitleri) analizi ile ara ürünü belirlemek oldukça zordur. İkinci basamak ise HB'nin asetat ve hidrojene β-oksidasyonunu içermektedir. Reaksiyon aşağıda gösterildiği şekilde gerçekleşmektedir.



Bu reaksiyon, anaerobik şartlar altında büyümek ve gelişmek için hidrojene bağımlı olan asetojenik mikroorganizmaların üremesine karşın meydana gelir. PHB'ın fermentasyonu klorsuzlaştırmayı sağlayan mikroorganizmaları doğrudan etkilemez ancak; polimerin parçalanma ürünleri elektron verici olarak kullanılır. Gerçek bir sistemde klorsuzlaştırmayı gerçekleştiren mikroorganizmalar ile metanojenler (metan üreten mikroorganizmalar) arasında hidrojen ve asetat için yarış mekanizmaları gelişebilir.

PHB'nin Özellikleri

- Suda çözünmez ve nispeten hidrolitik bozunmaya karşı dayanıklıdır. Bu özelliği ile PHB, diğer neme hassas ve suda çözünen biyobozunur plastiklerden ayrılır
- Oksijen geçirgenliği yüksektir
- UV direnci yüksektir ancak; asit ve baza karşı direnci düşüktür
- Kloroform ve diğer klorlu hidrokarbonlar içinde çözünebilir
- Biyouyumludur ve bu nedenle tıbbi uygulamalar için uygundur
- Erime noktası 175°C ve camsı geçiş sıcaklığı 15°C'dir
- Çekmeye karşı dayanımı polipropilene çok yakın olup 40 MPa' dır
- Polipropilenin suda yüzmesine karşın PHB suda batar. Bu özelliği sedimentlerde anaerobik biyolojik bozunmayı kolaylaştırır
- Toksik değildir

2.6 Gaz Kromatografisi (GC)

Kromatografi, kompleks karışımlarda bulunan birbirine yakın özellikteki maddeleri ayırmak için kullanılan birçok farklı yöntemi içerir; bu ayırmaların başka yöntemlerle yapılamamaktadır. Bütün kromatografik ayırmalarda numune gaz, sıvı ya da bir süperkritik akışkan olan hareketli faz ile taşınır. Bu hareketli faz, bir kolonda ya da bir katı yüzeyde sabitleştirilmiş kendisi ile karışmayan bir sabit faz içinden geçmeye zorlanır. Bu iki faz numune bileşenlerinin hareketli ve sabit fazlarda farklı oranlarda dağılacığı oranlarda seçilir. Sabit faz tarafından kuvvetli tutulan numune bileşenleri, hareketli fazın akışıyla çok yavaş hareket ederler. Buna karşılık durgun faz tarafından zayıfça tutulan bileşenler hızlı hareket ederler. Bu hareket hızlarının farklılığı sonucu numune, bileşenleri birbirinden kalitatif ve/ veya kantitatif olarak analizlenebilen farklı bantlar veya bölgeler şeklinde ayrılırlar.

Kromatografi birden fazla şekilde sınıflandırılabilir; ancak bunlardan en temel olanı sabit ve hareketli fazların tipleri ve fazlar arasında madde aktarımının sağlayan dengelerin cinslerine göre yapılır. Bu anlamda sınıflandırma üç genel başlıktan oluşmaktadır: Sıvı Kromatografisi, Gaz Kromatografisi, Süperkritik Akışkan Kromatografisi.

Bu çalışmada, tayin yöntemi olarak gaz kromatografik yöntemler kullanıldığı için, bu bölümde gaz kromatografisi üzerinde durulmuştur.

Gaz kromatografisinde numune buharlaştırılır ve kromatografi kolonunun girişine enjekte edilir. İnert bir hareketli gaz faz ile elüsyon yapılır. Diğer kromatografik yöntemlerin aksine gaz faz analitin molekülleri ile etkileşmez; gazın tek işlevi analiti kolon boyunca taşımaktır. Gaz kromatografisi iki türe ayrılır: Gaz-sıvı kromatografisi (GLC), gaz-katı kromatografisi (GSC).

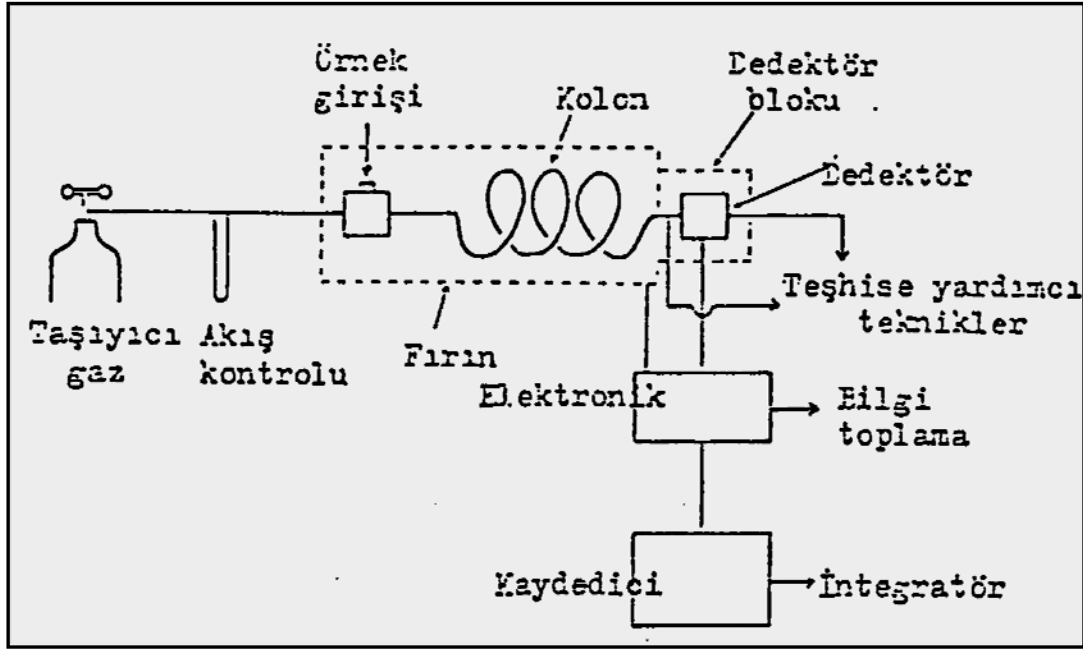
Gaz-sıvı kromatografi analitin gaz haldeki hareketli faz ile bir katının yüzeyine tutturulmuş sabit sıvı faz arasında dağılımı üzerine kurulmuştur.

Gaz-katı kromatografi katı bir sabit faz üzerinde fiziksel adsorpsiyon sonucu analitlerin alıkonmasını temel alır. Gaz-katı kromatografisi iki nedenle sınırlı uygulama alanı bulur; polar moleküllerin kalıcı denebilecek alıkonma problemi ve adsorpsiyon olayının doğrusal olmayışı nedeni ile kuyruklanmanın aşırı oranda meydana gelmesidir. Bu nedenlerle yöntem küçük mol kütleli moleküllerin ayrılmasının dışında fazla bir uygulama alanı bulamamıştır.

GC sistemi;

- Taşıyıcı gazın basıncını ve akışını ayarlayan kısım,
- Numune enjeksiyon sistemi,
- Gaz kromatografik kolonlar ve sabit fazlar
- Dedektör
- Kaydedici,

olmak üzere beş ana bölümde incelenir [133]. Bir gaz kromatografisinin temel bileşenleri Şekil 2.20’de gösterilmiştir.



Şekil 2. 20 Bir gaz kromatografi cihazının şeması

2.6.1 Taşıyıcı Gaz

Kimyaca inert olması gereken taşıyıcı gaz, genelde helyum, hidrojen ve azottur ancak; gaz seçimi, kullanılan dedektör tipine göre yapılmaktadır. Taşıyıcı gaz tüpüne bağlı halde, basınç ayarlayıcılar, göstergeler ve akış sayaçları bulunmaktadır. Bunlara ek olarak, su veya diğer safsızlıkları gidermek için gaz sisteminde çoğu zaman moleküler elek bulunmaktadır.

Akış hızı kontrolü, normal olarak gaz silindirine bağlı iki basamaklı basınç regülatörleri ve kromatografa bağlı akış regülatörleri ile yapılmaktadır. Giriş basınçları genelde 10-50 psi arasında değişmektedir ve dolgulu kolonlarda 25-150 mL/dak., açık boru tipi kılcal kolonlarda ise 1-25 mL/dak. akış hızlarına ulaşılabilir. Genel olarak, giriş basıncının sabit kalması halinde akış hızının değişmeyeceği varsayılmaktadır. Akış hızı kolon başına monte edilen bir rotametre ile ayarlanabilmektedir. Ancak istenildiği kadar doğru sonuç vermemektedir. Modern ticari kromatograflar akış hızını istenilen değerlere ayarlayabilen ve kontrol eden elektronik cihazlarla donatılmıştır.

2.6.2 Numune Enjeksiyon Sistemi

Kolon verimi, numunenin uygun miktarda ve buhar halinde bir defada verilmesini gerektirmektedir. Yavaş enjeksiyon veya fazla miktarda numune verilmesi, pik

genişlemesine ve düşük ayırma gücüne neden olmaktadır. Sıvı veya gaz numune enjeksiyonunda, en yaygın yöntem sızdırmaz enjektör kullanımıdır. Enjeksiyon, bir silikon lastik diyaframdan veya bir septumdan yapılmaktadır. Septumun hemen arkasında, kolonun giriş ucunda hızlı buharlaştırıcı bölme bulunmaktadır. Enjeksiyonun yapıldığı bu kısım numune içinde kaynama noktası en büyük maddenin kaynama noktasından 50°C daha yüksek sıcaklığa kadar ısıtılmaktadır. Normal analitik amaçlar için enjeksiyon hacmi, 0,1-20 µL arasında olabilmektedir. Kılcal kolonlarda ise daha küçük miktarlar enjekte edilebilmektedir. Bunun için kolon girişine bir bölücü yerleştirilmektedir. Bölücü enjekte edilen numunenin bir kısmının kolona gitmesini sağlamakta, diğer kısım ise dışarı atılmaktadır.

2.6.3 Gaz Kromatografik Kolonlar

Gaz kromatografide iki tür kolon kullanılmaktadır; dolgulu ve kılcal (açık boru) kolonlar. Bugüne kadar çalışmaların büyük bir çoğunluğu dolgulu kolonlar ile gerçekleştirilmiştir. Ancak son zamanlarda durum hızla değişmektedir ve görüldüğü kadarı ile dolgulu kolonlar, bazı özel uygulamalar hariç, yerlerini daha verimli ve hızlı kılcal kolonlara terk etmektedirler.

Kromatografik kolonların boyları 2-50 m veya daha büyük olabilmektedir. Paslanmaz çelikten, camdan, erimiş silisten veya Teflondan kolonlar yapılabilir. Bu kolonları ısı kontrolü yapabilen bir fırına yerleştirebilmek için 10-30 cm çapında spiraller haline getirmek gerekmektedir.

En az hata ile çalışabilmek için, 0,1 °C duyarlılıkla kontrol edilmesi gereken bir başka parametre kolon sıcaklığıdır. Bu nedenle kolon, sıcaklığı kontrol edilebilen bir bölmeye yerleştirilmektedir. Optimum kolon sıcaklığı numunenin kaynama sıcaklığına ve istenen ayırma verimine bağlıdır. Kabaca, numunenin ortalama kaynama sıcaklığının biraz üstünde bir sıcaklıktaki kolonda maddelerin elüsyon zamanı 2-30 dakika arasında değişebilmektedir. Çok geniş bir kaynama noktası aralığındaki numuneler için sıcaklık programlaması yapmak gerekmektedir. Sıcaklık programlamasında kromatografik ayırım devam ederken kolon sıcaklığı sürekli veya basamaklar halinde arttırılmaktadır.

Açık Borusal Kolonlar

Açık borusal veya diğer adıyla kılcal kolonlar, iki türdür: duvar-kaplı açık borusal kolon (WCOT) ve destek kaplı açık borusal kolon (SCOT). Duvar-kaplı kılcal kolonlarda kolon duvarı, sıvı faz ile ince bir film halinde kaplanmaktadır. Destek-kaplı kolonlarda kolon duvarı 30 µm kadar kalınlıkta diatome toprağı gibi bir destek maddesi ile kaplanmaktadır. Bu kolonlara diğerlerine göre daha fazla sıvı faz konulabilmekte ve böylece kolon kapasitesi yükselmektedir. SCOT kolonlarının ayırma verimi WCOT'lardan daha düşüktür ancak dolgulu kolonlardan daha verimlidir.

İlk WCOT kolonlar paslanmaz çelikten, alüminyumdan bakırdan veya plastikten yapılmaktaydı, ayrıca cam da kullanılmaktaydı. Cam iç yüzeyi çoğu zaman, gaz halde veya derişik hidroklorik asit veya potasyum hidrojen florür ile aşındırılarak daha pürüzlü bir yüzey yaratılmakta ve durgun fazın daha güçlü tutulması sağlanmaya çalışılmaktaydı. 1979'da görülen ilk WCOT kolonlar erimiş silisten açık borusal kolonlardır (FSOT). Erimiş silis kolonlar, içinde minimum düzeyde metal oksitler içeren silisten çekilmektedir. Bunlar, cam kapilerlere göre daha ince duvara sahiptirler ve çekim sırasında dışarıdan kaplanan poliimid kaplama ile sağlamlaştırılmaktadırlar. Bu şekilde yapılan kolonlar daha esnektir ve 5-10 cm çapında halka sarımlar haline getirilebilmektedirler. Silis açık borusal kolonların birçok üstünlüğü vardır: fiziksel dayanıklılık, numune bileşenlerine karşı inertlik, yüksek esnekliktir. Birçok uygulamada normal WCOT cam kolonların yerini almaktadırlar.

Dolgulu Kolonlar

Bugün kullanılmakta olan dolgulu kolonlar cam, paslanmaz çelik, bakır, alüminyum veya Teflon gibi malzemelerden yapılmaktadır. Boyları 2-3 m, iç çapları 2-4 mm arasında değişmektedir. Bu kolonlar, ince (0,05-1 µm) bir durgun sıvı faz ile kaplanmış, homojen ve ince taneli bir katı (destek katısı) ile iyice doldurulmaktadır. Bunlar, sıcaklığı ayarlanabilen fırına kolayca yerleştirilebilmeleri için 15 cm çaplı sarımlar haline getirilmektedirler.

Katı Destek Maddeleri

Dolgulu kolonlardaki katı destek maddeleri, kaplanmış sıvı-sabit fazı sabit tutarak, hareketli faza büyük temas yüzeyi sağlamak için kullanılmaktadır. İdeal bir taşıyıcı

küçük, küresel, homojen, mekanik dayanıklılığı yüksek ve yüzey alanları en az 1 m²/g olan taneciklerden oluşmalıdır. Ayrıca bu katılar, yüksek sıcaklıklarda inert ve sıvı faz ile ısıtılabilir olmalıdır. Kuşkusuz bütün bu özellikleri taşıyan bir madde bulmak imkansızdır.

Günümüzde, hemen hemen tüm destek maddeleri doğal olarak bulunan diatome toprağından yapılmaktadır. Bunlar göl ve denizlerde çağlar boyu yaşamış ve ölmüş tek-hücreli (diatom) bitkilerin iskeletlerinin jeolojik süreçlerle dönüşümünden oluşmaktadırlar. Bu canlılar, besinlerini iskeletlerindeki gözeneklerinden moleküler difüzyonla almakta ve aynı yolla atıkları dışarı bırakmaktaydılar. Bunun sonucu olarak da, moleküler difüzyonun esas olduğu gaz kromatografi için uygun bir yapı meydana getirmişlerdir.

Taşıyıcıların Tanecik Boyutları

Gaz kromatografik kolonun verimi, taşıyıcının tanecik boyutu azaldıkça, hızla artar. Diğer taraftan gaz akış hızının aynı düzeyde kalmasını sağlayan basınç farkı, tanecik boyutunun karesi ile orantılıdır. Basınç farkının 50 psi'den büyük olması uygun olmadığı için gaz kromatografide tanecik boyutunun alt sınırı vardır. Sonuç olarak 260-170 µm veya 170-149 µm tanecik çapına sahip taşıyıcılar kullanılmaktadır.

2.6.4 Sabit Faz

Gaz- sıvı kromatografi kolonlarındaki durgun sıvı fazdan beklenen özellikler:

- Yüksek kaynama sıcaklığı (kaynama noktası kolon çalışma sıcaklığının en az 100°C üstünde olmalı)
- Termal kararlılık
- Kimyaca inertlik
- Alıkonma faktörü (k') ve seçicilik faktörü (α)'nün, ayrılacak maddeler için uygun aralıkta olmasını sağlayabilir özellikte çözücü özellikleri

Bir maddenin kolondaki alıkonma süresi dağılma sabitine ve dolayısıyla sabit fazın kimyasal yapısına bağlıdır. Maddelerin kolonda birbirlerinden ayrılabilmesi için sıvı fazda farklı dağılma sabitlerine sahip olmaları gerekir. Bu sabitler ne çok büyük ne de çok küçük olmalıdırlar. Çok büyük dağılma sabitleri alıkonma zamanlarının çok büyük

olmasına neden olurken, küçük alıkonma zamanları da ayırımın başarısız olması demektir.

Kolonda makul bir alıkonma zamanına ulaşabilmek için, ayrılacak maddeler sabit faz ile uyumlu (çözünebilir) olmalıdır. Burada ‘benzer benzeri çözer’ ilkesi geçerlidir. Benzer kelimesi, analitin ve sıvı fazın polarlıklarını karşılaştırmak amacıyla kullanılmıştır. Polarlık molekülün etrafının etkileyen elektriksel alandır ve dipol momenti ile ölçülmektedir. Polar durgun fazlarda $-\text{CN}$, $-\text{CO}$ ve $-\text{OH}$ gibi fonksiyonel gruplar bulunmaktadır. Hidrokarbon türü sıvılar ve dialkil siloksanlar apolar sıvı fazlara, poliester tipi sıvılar ise çok polar fazlara örnektir. Alkoller, asitler ve aminler polar, eterler, ketonlar ve aldehitler orta derece polar, doymuş hidrokarbonlar da apolar sıvı fazlardır. Genellikle, kromatografik çalışmada madde ve sıvı fazın birbirine yakın olması istenmektedir. Bu durumda alıkonma süresi, maddelerin kaynama noktalarına bağlıdır.

Çizelge 2.8’de dolgulu ve kılcal kolonlarda kullanılan durgun fazlar artan polarlıklarına göre sıralanmıştır. Bu altı sıvı ile kromatografik ayırmaların % 90 kadarı başarılabilmektedir.

Çizelge 2. 8 Gaz-sıvı kromatografi için bazı yaygın sabit fazlar [134]

Sabit Faz	Ticari Adı	Maksimum Sıcaklık °C	Yaygın Uygulamalar
Polidimetil siloksan	OV-1, SE-30	350	Genel amaçlı apolar faz; hidrokarbonlar, poliaromatikler, ilaçlar, steroidler, PCB'ler
Poli(fenilmetildimetil) siloksan(%10 fenil)	OV-3, SE-52	350	Yağ asidi metil esterleri, alkaloidler, ilaçlar, halojenli bileşikler
Poli(fenilmetil) siloksan (%50 fenil)	OV-17	250	İlaçlar, steroidler, pestisitler, glikoller
Poli(trifloropropildimetil) siloksan	OV-210	200	Klorlu aromatikler, nitroaromatikler, alkil-substitue, benzenler
Polietilen glikol	Carbowax 20M	250	Serbest asitler, alkoller, eterler, eteri yağlar, glikoller
Poli(disiyanoallildimetil)siloksan	OV-275	240	Polidoymamış yağ asitleri, reçine asitleri, serbest asitler, alkoller

Çizelgedeki maddelerin beş tanesi, genel yapısı Şekil 2.8'de gösterilen polidimetil siloksandan oluşmaktadır. Çizelgedeki ilk durgun faz (polidimetil siloksan), –R yerine –CH₃ içermektedir ve apolar bir yapı oluşturmaktadır. Diğer polisiloksanlardametil grupları fenil (–C₆H₅), siyano-propil (–C₃H₆CN) vetrifloropropil (–C₃H₆CF₃) gibi fonksiyonel gruplarla yer değiştirmiştir. Çizelgede gösterilen yüzde değerleri metil grubu yerine diğerlerinin geçme oranını vermektedir. Örneğin % 5 fenil polidimetil siloksan, polimerdeki silisyum atomlarına % 5 oranında fenil grubunun bağlandığını göstermektedir. Fonksiyonel gruplar, sıvının polarlığını belirli oranlarda arttırmaktadır.

2.6.5 Gaz Kromatografisinde Yaygın Olarak Kullanılan Dedektörler

Gaz kromatografisinde kullanılan ideal dedektörlerden istenen özellikler şunlardır:

- Yeterli duyarlık. Genel olarak, bugünün dedektörlerinin duyarlılıkları 10⁻⁸ ile 10⁻¹⁵ g madde /s arasında değişmektedir.
- İyi bir kararlılık ve tekrarlanabilirlik
- Geniş bir doğrusal çalışma aralığı
- 400°C'a kadar varan sıcaklık aralığı
- Akış hızından bağımsız küçük cevap zamanı
- Yüksek güvenilirlik ve kullanım kolaylığı
- Her türden analite benzer cevap vermeli veya belirli sınıf maddelere karşı tahmini kolay ve seçici cevap verme özelliği olmalı
- Numuneyi parçalamamalı

Gaz kromatografide yaygın olarak kullanılan dedektörler şunlardır:

1. Alev iyonlaşma dedektörü (FID)
2. Termal iletkenlik dedektörü (TCD)
3. Kükürt kemilüminesans dedektörü (SCD)
4. Elektron-yakalama dedektörü (ECD)

2.6.5.1 Alev İyonlaşma Dedektörü (FID)

Alev iyonlaşma dedektörü, gaz kromatografide en yaygın biçimde kullanılan dedektördür. Kolondan gelen gaz, hidrojen ve hava ile karıştırılıp elektrik çakmağı ile tutuşturularak alev meydana getirilir. Hidrojen/ hava alevinde yakılan organik bileşiklerin birçoğu iyon ve elektronlar meydana getirir. Bunlar alevden elektrik akımının geçmesine yardımcı olurlar.

Karbon bileşiklerinin alevde iyonlaşma olayları henüz tam olarak anlaşılmış değildir. Ancak deneyler, oluşan iyon sayısının alevde indirgenen karbon atomları sayısı ile orantılı olduğunu göstermektedir. Alev iyonlaşma dedektörü, dedektöre birim zamanda giren karbon sayısına cevap verdiği, yani dedektör sinyali, aleve giren maddenin derişimiyle değil verdiği karbon atomları sayısı ile orantılı olduğu için, kütle duyarlı dedektördür.

Karbonil, alkol, halojen ve amin gibi fonksiyonel gruplar alevde hiç iyon vermez, ya da çok az iyon verirler. Ayrıca yanmayan H₂O, CO₂, SO₂ ve NO_x gibi gazlara da duyarlı değildir. Bu özellikler alev iyonlaşma dedektörünü, su ve azot veya kükürt gazları ile kirlenmiş birçok organik maddenin tayininde çok uygun bir dedektör haline getirmektedir. Alev iyonlaşma dedektörünün suya karşı duyarlı olmayışı bu dedektörü özellikle doğal sulardaki kirleticilerin tayininde yararlı hale getirmektedir.

2.6.5.2 Termal İletkenlik Dedektörü (TCD)

Termal iletkenlik dedektörü, kolondan geçmekte olan gazın, içinde analit molekülleri bulunması halinde ısı iletkenliğinde meydana gelen değişime dayanmaktadır. Dedektörde elektriksel olarak ısıtılan bir termal cismin sıcaklığı, etrafından geçmekte olan gazın ısı iletkenliğine bağlı olarak değişir. Bu cisim platin, altın veya tungsten tel olabilir. Telin direnci gazın termal iletkenliğinin ölçüsüdür. Helyum ve hidrojenin ısı iletkenlikleri birçok organik bileşiğin ısı iletkenliğinin altı-on katı kadar büyüktür. Bu nedenle çok küçük miktardaki organik maddenin varlığında dahi, kolonu terk eden gazın iletkenliğinde büyük bir değişim meydana gelir. Buna bağlı olarak da dedektör sıcaklığı değişim gösterir. Organik gazların termal iletkenlikleri birbirine yakın olduğundan termal iletkenlik dedektöründe iyi duyarlık için helyum veya hidrojen kullanmak uygundur.

2.6.5.3 Kükürt Kemilüminesans Dedektörü (SCD)

Dedektörün temeli, bazı kükürt bileşikleriyle ozonun verdiği reaksiyona dayanır. Reaksiyon sonrası oluşan ışının şiddeti kükürt derişimi ile orantılıdır. Dedektör özellikle kükürt içeren kirleticilerin, örneğin merkaptanların tayininde yararlıdır. Kükürt kemilüminesans dedektörlerinde kolondan gelen gazlar, hidrojen ve hava ile karıştırılarak alev iyonlaşma dedektöründe olduğu gibi yakılır. Oluşan gazlar ozon ile karıştırılıp oluşan ışının şiddeti ölçülür. Bu dedektör süperkritik akışkan kromatografide de kullanılmaktadır.

2.6.5.4 Elektron Yakalama Dedektörü (ECD)

Kolondan çıkan gazlar beta ışınması yapan radyoizotop yerleştirilmiş bir bölmeden geçirilir. β ışınları ile etkileşen moleküller iyonlaşır ve iyonlaşma sonucu açığa çıkan

elektronlar pozitif yüklü bir elektroda doğru çekilerek elektrik akımı oluşturulur. Taşıyıcı gaz ve beraber geçirilen kolay iyonlaşan metan gazından oluşan elektronlar organik moleküller tarafından yakalanır ve pozitif yüklü elektronlar kadar elektroda hızlı erişemezler ve elektrik akımı azalır. Bu dedektör, yapılarında elektron çekici gruplar (halojen, nitro) içeren moleküllere duyarlı olup, doymuş hidrokarbonlara duyarlı değildir. Isısal iletkenlik dedektöründen 100 kez daha duyarlıdır.

BÖLÜM 3

DENEYSEL KISIM

3.1 Kullanılan Cihazlar

- İyon kromatografisi (DIONEX 2000I IC).
- Otomatik numune cihazı (Dionex AS40).
- Gaz kromatograf (Dani GC 1000).
- Headspace otomatik numune cihazı (Dani HSS 86.50)
- Gaz Kromatograf (Perkin-Elmer 8140)
- İntegratör (Perkin-Elmer LCL 100)
- UV absorpsiyon spektrofotometresi (Varian DMS 90)
- Peristaltik pompa (Masterflex L/S)
- pH-metre (Crison GLP 22)
- Analitik terazi (METTLER AE 260 DeltaRange)

3.2 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Kullanılan kimyasal maddeler Çizelge 3.1’de verilmiştir. Bütün kimyasallar Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir.

Çizelge 3. 1 Kullanılan kimyasal maddeler

Okzalik asit ($C_2O_4H_2 \cdot 2H_2O$)	Amonyum klorür (NH_4Cl)	Fenantrolin ($C_{12}H_8N_2$)	1,1,2,2- TeCA	Sıfır Değerlikli Demir (ZVI)	Sodyum sülfür (Na_2S)
Propiyonik asit (CH_3CH_2COOH)	Dipotasyum fosfat (K_2HPO_4)				
Asetik asit (CH_3COOH)	Magnezyum klorür hekzahidrat ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$)	Hidroksil amonyum klorür ($NH_2OH \cdot HCl$)	1,2-DCA	Polihidroksibutirat (PHB)	Sodyum bikarbonat ($NaHCO_3$)
Butirik asit ($CH_3CH_2CH_2COOH$)	Kalsiyum klorür dihidrat ($CaCl_2 \cdot 2H_2O$)				

3.2.1 Sıfır Değerlikli Demir

Bu çalışmada ticari IRON AGGREGATE CC-1004 sıfır değerlikli demir olarak kullanılmış ve Şekil 3.1’de gösterilmiştir.



Şekil 3. 1 Connolly-GPM firmasından temin edilen sıfır değerlikli demir (IRON AGGREGATE ETI CC-1004)

Literatürde birkaç çalışmada aynı tip demir kullanılmıştır [135], [136]. Bu sebeple demirin yüzey alanı, bu çalışmalar referans alınarak $1,51 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak kabul edilmiştir. Çizelge 3.2 ve 3.3’te sırasıyla demirin granül yapısı ve elementel kompozisyonu verilmiştir.

Çizelge 3. 2 Demirin granül yapısı

% Reaktif Materyalin Ağırlığı	Elek Boyutu (mm)
100	4,75
95-100	2,36
75-90	1,18
25-45	0,60
0-10	0,30
0-5	0,15

Çizelge 3. 3 Demirin elementer kompozisyonu

Bileşik	% Ağırlıkça
Metalik Fe	89,82
Toplam Karbon	2,85
Mangan	0,60
Kükürt	0,11
Fosfor	0,13
Silikon	1,85
Nikel	0,05-0,21
Krom	0,03-0,17
Vanadyum	0,00
Molibden	0,15
Titanyum	0,01
Bakır	0,15-0,20
Alüminyum	eser miktarda
Kobalt	0,01

3.2.2 Polihidroksibutirat

Çalışmada toz halinde PHB ve ağırlıkça % 12 polihidroksivalerat içeren polihidroksibutirat-polihidroksivalerat kopolimeri pellet halinde kullanılmıştır; kullanılan bileşikler Sigma Aldrich'ten temin edilmiştir. Şekil 3.2'de çalışmada kullanılan toz halindeki PHB gösterilmiştir.



Şekil 3. 2 Çalışmada kullanılan PHB

3.3 Standart Çözeltilerin Hazırlanması

3.3.1 Multi Standart Çözeltisinin Hazırlanması

Deney süresince cihazların kalibrasyonunu sağlamak için standart çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan ana çözeltidir. Bu çözeltide her bir klorlu organik bileşik, yaklaşık 100 mg/L konsantrasyon değerindedir. Çözelti; net hacmi 11,2 mL olan ve etanol ile tamamen doldurulmuş, önce Teflon kaplı butil kauçuk tıpa ile sonra alüminyum halka ile sıkıca kapatılmış bir vial (borosilikattan yapılmış küçük serum şişesi) içerisinde hazırlanmıştır. Çözeltinin su yerine etanol kullanılarak hazırlanmasının sebebi, klorlu bileşiklerin zamanla suda degradasyona uğramasıdır. Klorlu bileşiklerin saf haldeki çözeltilerinden, Çizelge 3.4’te verilen yoğunlukları kullanılarak yaklaşık 100 mg/L konsantrasyon değerini elde etmek için alınması gereken hacimler hesaplanmıştır.

Çizelge 3. 4 Multi standart çözeltisi için gerekli hacimler

Klorlu Organik Bileşikler	Yoğunluk g/mL	Alınan Hacimler μ L
1,1,2,2 TeCA	1,59	9
1,1,2 TCA	1,44	10
TCE	1,46	10
cis-DCE	1,28	11
trans-DCE	1,25	11
1,1-DCE	1,21	11
1,2 DCA	1,25	11

Toplam hacim değeri olan 73 µL kadar etanol mikrolitrelik şırınga yardımı ile vialden çıkarılmış ve hesaplanan hacimlerdeki klorlu organik bileşikler bu hacmin yerine tek tek enjekte edilmiştir.

3.3.2 Klorlu Organik Bileşiklerin Analizi için Standart Çözeltilerin Hazırlanması

Üç adet vial içlerine 1 mL distile su konularak, önce Teflon kaplı butil kauçuk tıpa ile sonra alüminyum halka ile sıkıca kapatılmış ve multi standart çözeltisinden her ölçüm öncesinde 20, 50 ve 100 µL hacimler alınarak yaklaşık 30, 60 ve 100 mg/L konsantrasyon değerlerinde standart çözeltiler hazırlanmıştır.

3.3.3 Uçucu Yağ Asitlerinin Analizi için Standart Çözeltilerin Hazırlanması

Her ölçümden önce, asetik asit, propiyonik asit ve butirik asit için ayrı ayrı altı adet standart çözelti, deney tüplerinde orta mineralli su kullanılarak hazırlanmıştır. Birinci standart çözelti; 1 mL orta mineralli su, safsızlıkları gidermek için 100 µL okzalik asit (0,33 M) ve iç standart çözeltisi olarak kullanılan 100 µL akrilik asit (2 g/L) çözeltisi ile hazırlanmıştır. Diğer standart çözeltiler; birinci standart çözeltiden farklı olarak aynı miktarlarda akrilik asit ve okzalik asit çözeltileri üzerine 30, 70, 120, 180 ve 240 mg/L konsantrasyon değerlerinde olacak şekilde 0,1 M'lık asetik asit, propiyonik asit ve butirik asit çözeltilerinden gerekli hacimler alınarak hazırlanmıştır.

3.3.4 Demir İyonlarının Analizi için Standart Çözeltilerin Hazırlanması

Her ölçümden önce, balon jojelerde 100 mL'lik üç adet standart çözelti hazırlanmıştır. 200 µL o-fenantrolin üzerine 500 mg/L konsantrasyon değerine sahip Fe²⁺ çözeltisinden 1,5 mg/L, 4,5 mg/L, 9 mg/L konsantrasyon değerleri elde edilecek şekilde gerekli hacimler alınarak orta mineralli su ile 100 mL'ye tamamlanmıştır.

3.4 Orta Mineralli Suyun ve Ana Çözeltinin Hazırlanması

Aulenta vd. tarafından yapılan [137] deki çalışmada, mikrobiyal büyüme için uygun mineral ortamı sağlayacak bir seri reaktif madde belirlenmiştir. Orta mineralli su olarak bilinen bu çözeltinin 1 L distillenmiş suya eklenen bileşen miktarları Çizelge 3.5'te verilmiştir.

Çizelge 3. 5 1 L distillenmiş suya eklenen orta mineralli suyun içerdiği bileşen miktarları

Bileşen	Miktar (g)
NH ₄ Cl	0,50
K ₂ HPO ₄	0,40
MgCl ₂ . 6H ₂ O	0,10
CaCl ₂ .2H ₂ O	0,05

20 L'lik orta mineralli su için bütün bileşenlerin 10 katı alınarak iki kez 10 L orta mineralli su hazırlanmıştır. Kolonlarda oksijen konsantrasyonunun minimum olması için, lastik kapaklı ve aşağısında musluğu olan bir kaba konulan çözeltinin içinden 30 dakika süreyle azot gazı geçirilmiştir. Böylece çözünmüş oksijen konsantrasyonu minimize edilmiştir. Bu işlem bir kere de 10 L çözelti için uygulanmıştır. Hazırlanmış olan 10 L orta mineralli su çözeltisinin bulunduğu kabın musluğu ve Şekil 3.1'de gösterilen Tedlarbag'in (uçucu organik bileşikler için özel gaz sızdırmaz torba) tıpası bir hortum ile birbirine bağlanmış, aynı zamanda plastik bir kapağa sahip orta mineralli suya, şırınga yardımı ile azot gazı verilmeye devam edilmiştir. Meydana gelen basınç farkından dolayı aktarım sağlanmış ve aktarım tamamlandığında Tedlarbag'in tıpası kapatılarak hortum çıkarılmıştır. Aynı işlem diğer 10 L çözelti için de uygulanmış ve Tedlarbag içine toplamda 20 L çözelti aktarılmıştır.



Şekil 3. 3 Tedlarbag

Tedlarbag (Şekil 3.3) içine aktarılan 20 L orta mineralli suya, yoğunlukları sırasıyla 1,59 g/mL ve 1,25 g/mL olan saf 1,1,2,2-TeCA ve 1,2-DCA çözeltilerinden,

konsantrasyonları yaklaşık 10 mg/L olacak şekilde, önceden hesaplanmış hacimlerde farklı iki şırınga ile, Tedlarbag'in tıpası açılarak, hızlı bir şekilde enjekte edilmiştir. Yukarıdaki işlemler, yaklaşık 20 günde bir ana çözeltinin tükenmesi ile tekrar edilmiştir.

3.5 Kolonların Doldurulması

Kolon deneylerinde polimetilmetakrilattan oluşan, yüksekliği 46 cm, dış çapı 10 cm, iç çapı 7,50 cm ve duvar kalınlığı 1,25 cm olan silindirik kolonlar kullanılmıştır. Kolonun alt ve üst kapakları 1 cm kalınlığında olup, kolonların doldurulabilir yüksekliği 44 cm'dir. Kolonun kapanmasını sağlayan alt tabaka kolonun içindeki sıvı fazın homojen dağılmasını sağlamak için kanallar ve deliklere sahiptir.

Kolonların sağ ve sol yanlarında örnekleme kapıları bulunmaktadır. Her kolon için toplam örnekleme kapı sayısı 10'dur. Her kapı arasındaki uzaklık ise 4 cm'dir. Doldurulmaya başlandıktan sonra, aşağıdan yukarıya kapıların uzaklığı 4, 8, 12, 16, 20, 24, 28, 32, 40 cm'dir ve bu sıraya göre her kapıya verilen ad P1, P2, P3, P4, P5, P6, P7, P8, P9, P10'dur. Şekil 3.4'te kolonun doldurma işleminden önceki görünümü verilmiştir.



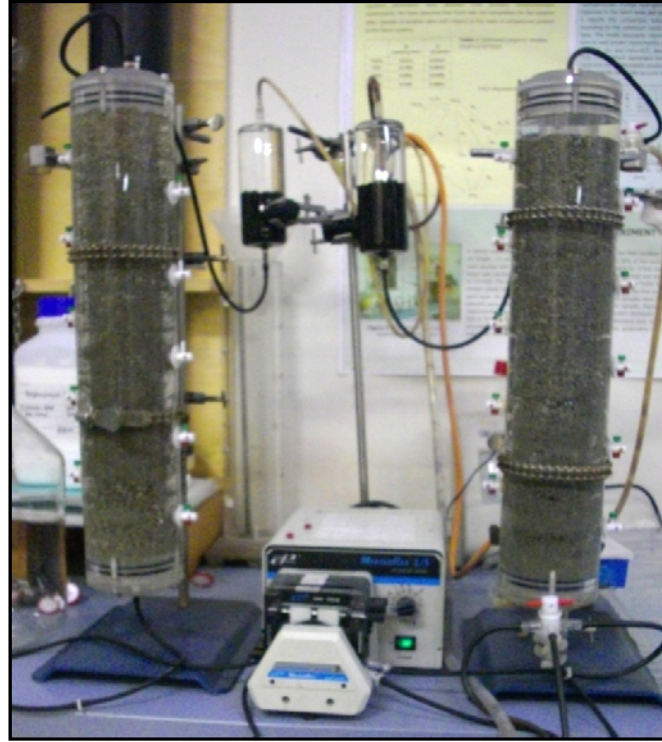
Şekil 3. 4 Kolonun doldurulmadan önceki görünümü

Her kapı, örnekleme için açılır kapanır özellikte Miniert Teflon bir kapakçığa sahiptir. Bu kapakçık kolonun içine yerleştirilen bir iğne ile bağlantılıdır. Bu iğnenin uzunluğu 8,50 cm ve çapı 0,20 mm'dir. İğnenin üzerinde kolondan sıvı fazda örnek alınımını sağlayan düzenli küçük çatlaklar mevcuttur. Örneklemeyi sağlayan bu kapakçık Şekil 3.5'te gösterilmiştir.



Şekil 3. 5 Örneklemeyi sağlayan kapakçık

Kolonun sağ ve sol yanlarında bulunan kapıların yanı sıra kolonun altında ve üstünde olmak üzere iki kapısı daha mevcuttur. Alttaki kapı, klorlu çözeltinin kolona girdiği; üstteki kapı, klorlu çözeltinin kolondan çıktığı kapıdır. Kolonların giriş kapısı klorlu çözeltilerle devamlı olarak beslenmesini sağlayan peristaltik pompaya bağlıdır. Kolonların çıkış kapısı ise kolonları terk eden sıvılarda var olan toksik bileşiklerin aktif karbon ile filtrelenerek adsorplanmasını sağlayan tüpe bağlıdır. Kolonların çıkış sıvılarının aktif karbondan geçirilmesi Şekil 4.6'da gösterilmiştir. Düzenekte bu bağlantıları sağlamak için viton (florokarbon kauçuk) malzemeden yapılmış hortumlar kullanılmıştır. Viton malzeme sayesinde hortumun iç yüzeyinde kirleticilerin adsorplanması minimum düzeye çekilebilmektedir.



Şekil 3. 6 Kolonların çıkış sıvılarının aktif karbondan geçirilmesi

Kolonun alt kısmını kapatmayı sağlayan kapağın iç yüzeyi, doldurulan materyal ile temas halinde olacağı ve üzerindeki kanal ve deliklerin kum taneleri tarafından tıkanmaması için dokuma ya da örgü olmayan disk şeklinde bir tekstil ürünü (nonwoven disk) ile kaplanır. Bu diskin kullanılması ile, hem ana çözeltinin reaktif bölgeye mümkün olduğunca homojen bir şekilde girmesi hem de sistemin, suyun akışına eğimli gerçek bir GRB uygulamasına benzetilmesi amaçlanmıştır. Ayrıca bu disk örnekleme iğnesinin üzerindeki çatlakların tıkanmaması için her örnekleme iğnesinin öncesinde ve sonrasında ve kumla doldurulan ilk 6 cm'den sonra, kumu reaktif bölgeden ayırmak için de kullanılmıştır.

Birinci kolon, Fe kolonu olarak adlandırılmış ve ilk ve son 6 cm'lik bölümü sırasıyla 447,90 g ve 438,10 g adsorplama yapmayan silika kum ile doldurulmuştur. Bu kum taneleri 250 µm ile 2000 µm aralığında karakterize edilmiştir. Kolonun kalan 32 cm'lik bölümü ağırlıkça % 5 sıfır değerlikli demir ve silika kum karışımı ile doldurulmuştur. Toplam olarak 2386,10 g karışım ve 119,30 g demir kullanılmıştır. Demir taneleri 250 µm ile 1000 µm aralığında karakterize edilmiştir.

İkinci kolon, Fe-PHB kolonu olarak adlandırılmış ve ilk ve son 6 cm'lik bölümü sırasıyla 510,20 g ve 501 g aynı tip silika kum ile doldurulmuştur. Kolonun kalan 32

cm'lik bölümü ağırlıkça % 5 sıfır değerlikli demir, ağırlıkça % 5 PHB ve kum karışımı ile doldurulmuştur. Karışımın toplam ağırlığı 1973,10 g, kullanılan sıfır değerlikli demirin ağırlığı 98,66 g ve kullanılan PHB'nın ağırlığı 98,66 g'dır.

Kolonun doldurulması sırasında, ortamda tercihli yolların oluşumunu sınırlandırmak için; mümkün olduğunca homojen gözenekli bir ortam oluşturulmaya çalışılmıştır. Doldurulma aşamasındaki kolon Şekil 3.7'de ve doldurulmuş kolon Şekil 3.8'de gösterilmiştir.



Şekil 3. 7 Doldurulma aşamasındaki kolon



Şekil 3. 8 Doldurulmuş kolon

Kolonun içindeki boşluklara dolan havanın yer değiştirmesini sağlamak için kolon, yaklaşık 4 saat CO₂ akışına maruz bırakılmıştır, böylece CO₂ havada bulunan N₂ ve O₂ gazlarının yerine geçer. Bir sonraki aşamada ise kolonun dengeye gelmesini sağlamak için kolona 1 mL/dak. akış hızı ile distile su verilmiştir. CO₂ suda iyi çözünür özellikle olduğundan bu aşamada kolayca kolondan uzaklaşır.

3.6 İzleme Testi

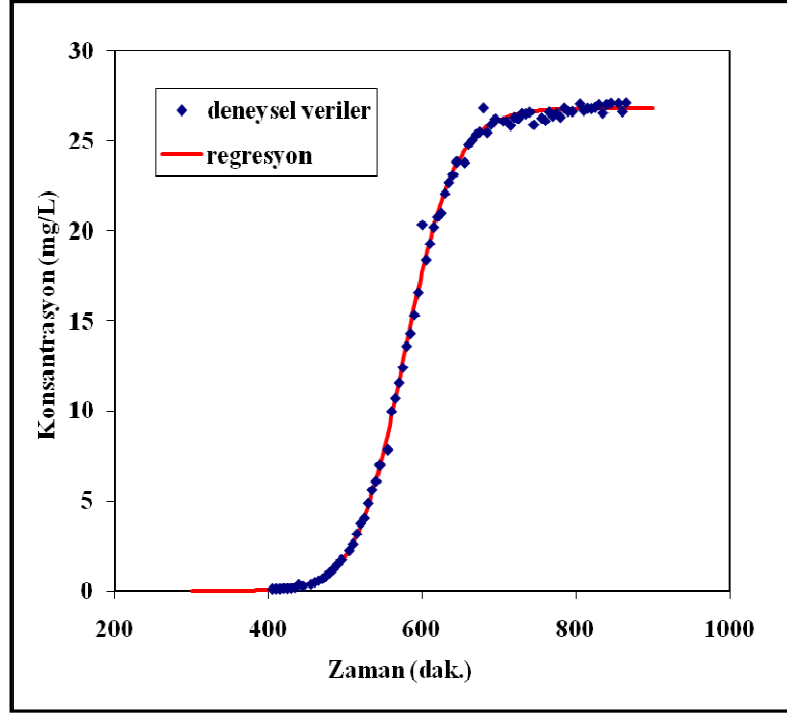
Klorlu organik bileşiklerin, kolondaki yüksekliklerinin bir fonksiyonu olarak alıkonma sürelerinin hesaplanabilmesi için öncelikle kolonun gözenekliliğinin bilinmesi gerekir. Kolonun gözenekliliği (C) ise eşitlik (3.2)'de gösterildiği gibi gözenek hacminin (V₀) tüm kolonun hacmine oranıdır. Bu nedenle klorür iyonu içeren bir izleme çözeltisi kullanılarak her iki kolon için gözenek hacmi ve gözeneklilik parametreleri hesaplanmıştır.

Her iki kolon da 1 mL/dak. akış hızı ile 250 mg/L konsantrasyonda sodyum klorür çözeltisi ile beslenmiştir. Çözeltinin kolonları terk ettiği kapılara, örnek toplamak üzere numune toplayıcı yerleştirilmiştir. Kesit toplarda her biri 3 dakikada 3 mL örnek çözeltisi ile dolan 300 adet toplama tüpü bulunmaktadır. Toplanmış olan bu örneklerdeki klorür iyonu konsantrasyonu iletkenlik detektörü ve DIONEX AS40 otomatik numune cihazına sahip DIONEX 2000I iyon kromatografisi cihazı ile analiz edilmiştir. Konsantrasyon değerleri uygun standartlarla kalibrasyon eğrisi oluşturularak belirlenmiştir. Analizin uygulandığı koşullar Çizelge 3.6'da verilmiştir. Zamanın bir fonksiyonu olarak elde edilen klorür iyonunun konsantrasyonları ise Şekil 3.9 ve 3.10'da gösterilmiştir.

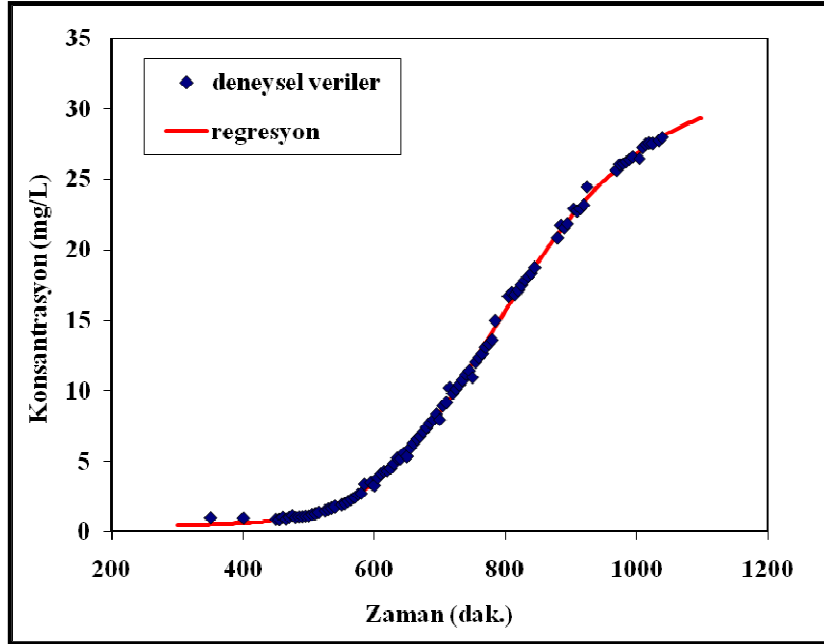
Çizelge 3. 6 Klorür iyonunun kromatografik analizinin uygulama koşulları

Kolon ve ön kolon	Anyonlar için AS15 ve AG14 (4mm)
Detektör	İletkenlik detektörü
Baskılayıcı	MMS 1 ¹
Eluent Bileşimi	4,8 mM Na ₂ CO ₃ + 0,6 mM NaHCO ₃
Akış	1,5 mL/dak.
Rejenerasyonu sağlayan bileşim	H ₂ SO ₄ 50 mN
Akış	10/15 mL/dak.

¹ Katyon değiştirici mikro membran



Şekil 3. 9 Fe kolonunda klorür iyonlarının zamana karşı konsantrasyon değerleri ve verilerin doğrusal olmayan regresyonu



Şekil 3. 10 Fe-PHB içeren kolonda klorür iyonlarının zamana karşı konsantrasyon değerleri ve verilerin doğrusal olmayan regresyonu

İzleme testi sonucunda elde edilen verilerin doğrusal olmayan regresyonu yapılarak, eğrilerin dönüm noktaları belirlendi. Bu dönüm noktalarının ara değer kestirimi yapılarak da klorür iyonunun her iki kolondaki ortalama alıkonma süreleri hesaplanmıştır. Fe kolonunda ortalama alıkonma süresi 578,91 dakika; Fe-PHB kolonunda ortalama alıkonma süresi 781,25 dakika olarak hesaplanmıştır. İzleme çözeltisi sisteme 1 mL/dak. akış hızıyla verilmiştir ancak kolonun gözenekli yapısından dolayı akış hızı değişmektedir. Deneylere başlamadan önce kolonlardaki gerçek akış hızlarını belirlemek için kronometre ayarlanarak çıkış çözeltileri 30 dakika kadar mezürde biriktirilmiştir. Biriken hacimler, zamana bölünerek gerçek akış hızları belirlenmiştir. Bu işlem kolon deneyleri süresince tekrarlanmıştır. Fe kolonunun akış hızı 1,33 mL/dak, Fe-PHB kolonunun akış hızı ise 1,13 mL/dak olarak hesaplanmıştır. Alıkonma zamanları ve akış hızları kullanılarak eşitlik (3.1)'e göre gözenek hacimleri hesaplanmıştır.

$$V_0 = t_R \cdot Q \quad (3.1)$$

V_0 : Gözenek hacmi
 t_R : Alıkonma süresi
 Q : Akış hızı

Fe kolonunda gözenek hacmi 769,95 mL; PHB-Fe kolonunda gözenek hacmi 882,81 mL olarak hesaplanmıştır. Bu veriler ile eşitlik (3.2)'ye göre kolonların gözenekliliği hesaplanmıştır.

$$\epsilon = V_0 / V_C \quad (3.2)$$

ϵ : Gözeneklilik
 V_C : Kolonun hacmi

Fe kolonunda gözeneklilik 0,39; Fe-PHB kolonunda gözeneklilik 0,45 olarak hesaplanmıştır.

3.7 Kolonun Yüksekliğinden Faydalanarak Alıkonma Zamanlarının Bulunması

Deneyler sonucunda elde edilen verilerin grafiği, kolonun reaktif bölgesindeki sıvı fazın alıkonma sürelerine karşı çizilmiştir. İzleme testinden elde edilen kolonun gözenekliliğiyle ilgili veriler ve kolonun akış hızının bilinmesi, kolondan örnek almak için kullanılan kapıların giriş yüksekliklerinin, bileşiklerin reaktif bölgedeki alıkonma

zamanlarına dönüştürülmesini sağlamıştır. Eşitlik (3.1), eşitlik (3.2)'de yerine yazılarak eşitlik (3.3) elde edilmiştir.

$$C = (t_0.Q) / V_C \quad (3.3)$$

Eşitlik (4.3)'te alıkonma zamanı (t_0) çekilip, kolonun hacim formülü yerine yazıldığında ise alıkonma zamanının kolonun yüksekliğine bağlı olarak değiştiği eşitlik (3.4) elde edilmiştir.

$$t_0 = (C.S.h) / Q \quad (3.4)$$

S: Kolon tabanının yüzey alanı
h: Çözeltilin kolondaki yüksekliği

Çalışma süresince, her deneyden önce kolonların gerçek akış hızları ölçülmüştür. Bu değerler ve eşitlik (3.4) kullanılarak alıkonma zamanları hesaplanmıştır.

Kolonların ilk 6 cm'lik bölümü sadece kum ile doldurulmuştur ve reaktif bölge değildir. Bu yüzden sadece kumdan oluşan bu bölgenin grafikte alıkonma zamanı olarak gösterilmemesi için bu zaman dilimi, negatif olarak verilmiştir. Matematiksel hesaplamalar, çözeltilin kolondaki reaktif bölge ile temasından sonra elde edilen alıkonma zamanları dikkate alınarak yapılmıştır.

3.8 1,2-DCA İçin Klorsuzlaştırmayı Sağlayan Mikroorganizma Kültürünün Hazırlanması

Kolonlarla eş zamanlı olarak, sıfır değerlikli demire karşı direnç gösteren 1,2-DCA için spesifik klorsuzlaştırmayı sağlayan mikroorganizma kültürü geliştirilmiştir. Bu konsorsiyum, farklı koşullarda, kirleticilerin gerçek senaryolardaki davranışları dikkate alınarak ve yüksek konsantrasyonları kullanılarak çalışılmıştır.

1 L orta mineralli suya Çizelge 3.7'deki bileşenler eklenerek 1,2-DCA üzerinde klorsuzlaştırma etkisi olan mikroorganizma kültürünün seçimi için gerekli çözelti, Şekil 3.11'de görülen ve 24 saat boyunca 100°C'ye ayarlı fırında bekletilmiş, ağzı lastik septa ile kapatılmış 2 L'lik şişenin içine 30 mL'lik şırıngalarla enjekte edilmiştir. Daha sonra bu kapalı sisteme 50 dakika süresince, % 30'u CO₂ ve % 70'i azot olan bir gaz karışımı (AzoCarbo) verilerek sistemdeki hava uzaklaştırılmış ve İtalya'nın kuzeydoğusundaki Marghera Limanı'ndan kaynaklanan klorlu solventlerle kirlenmiş topraktan alınan

örnekten geliştirilerek 5 yıl süreyle TCE degradasyonu sağlamış mikroorganizma kültüründen 500 mL aşı yapılmıştır. Aşıdan sonra sisteme 30 dakika süreyle tekrar AzoCarbo verilmiştir. Daha sonra sisteme tampon çözelti olarak hacimce % 10'luk NaHCO_3 eklenmiş ve sistemde 1 mL örnek alınarak pH ölçülmüştür. Optimum pH değeri 7-7,5 arasındadır. Bu değer sağlanana kadar bikarbonat eklenmeye devam edilmiştir. Ayrıca hacimce % 5'lik 5 mL Na_2S , 10'ar mL'lik Çizelge 3.8'deki bileşenleri içeren vitamin çözeltisi ve Çizelge 3.9'daki bileşenleri içeren metal çözeltisi, 5 mL hidrojen gazı, asetik asit ve son olarak da yaklaşık 10 mg/L konsantrasyon değerinde olacak şekilde 1,25 g/mL saf 1,2-DCA enjekte edilmiştir. Mikroorganizmaların ortama uyum sağlama sürecinden sonra haftada bir defa sistemden 300 mL çözelti çekilmiş ve yerine aynı miktar taze orta mineralli su, yukarıdaki bileşiklerden de aynı oranda azaltılarak eklenmiştir.

Çizelge 3. 7 Reaktif ortamın bileşenleri

Bileşik	Ağırlıkça %
Metalik Fe	89,82
Toplam karbon	2,85
Mangan	0,60
Sülfür	0,11
Fosfor	0,13
Silikon	1,85
Nikel	0,05-0,21
Krom	0,03-0,17
Vanadyum	0,00
Molibden	0,15
Titanyum	0,01
Bakır	0,15-0,20
Alüminyum	eser
Kobalt	0,01



Şekil 3. 11 1,2-DCA için klorsuzlaştırmayı sağlayan mikroorganizma kültürü

Çizelge 3. 8 1 L distillenmiş suda hazırlanan vitamin çözeltisinin bileşenleri

Bileşik	Kütle (mg)
Biyotin	20
Folat	20
Pirosin	100
Tiamin	50
Riboflavin	50
Nikotinik asit	50
Pantotenik asit	50
B-12 Vitamin	2
P-Aminobenzoik asit	50

Çizelge 3. 9 1 L distillenmiş suda hazırlanan metal çözeltisinin bileşenleri

Çözelti	Konsantrasyon (g/L)
Nitrilotriasetik asit	4,50
FeSO ₄ 7H ₂ O	0,56
MnSO ₄ H ₂ O	0,09
CoCl ₂ 6H ₂ O	0,17
ZnSO ₄ 7H ₂ O	0,21
H ₃ BO ₃	0,02
NiCl ₂	0,002
Sodyum molibdat	0,01

3.9 Deney Düzeneginin Hazirlanmasi

Kolonlar, 10 mg/L 1,1,2,2-TeCA ve 10 mg/L 1,2-DCA içeren ana çözelti ile beslenmiştir. Ana çözeltinin bulunduğu, Tedlarbag viton malzemeden yapılmış bir hortum ile 3 yollu bir valfa, valfin diğer iki yolu ise aynı tip hortumlar ile önce peristaltik pompaya bağlanmıştır. Pompadan çıkan bu iki hortumdan biri Fe kolonunun giriş kapısına, diğeri ise Fe-PHB kolonun giriş kapısına bağlanarak kolonların beslenmesi sağlanmıştır. Ana çözelti kolonlara bağlandıktan sonra örnekleme yapılabilmesi için en az dört gözenek hacmi kadar çözeltinin kolondan geçmesi beklenir. Önceki çalışmalar kolonda kararlılık halinin sağlanması için bu miktarın yeterli olacağını göstermiştir.

3.10 Deneyisel Çalışma Yöntemi

Kolon boyunca klorlu organik bileşiklerin konsantrasyonlarındaki değişimi izlemek için her kapıdan alınan örneklerle oluşturulan çalışmaya profil adı verilmiştir. Her iki kolonun profili 6-10 gün aralıklarla yapılmıştır. Bunun için kolonun yan yüzeylerinde bulunan her kapıdan yukarıdan aşağıya doğru, şırınga vasıtasıyla dakikada 0,50 mL olmak üzere toplamda 1 mL örnek alınmıştır. Alınan bu örnekler, önce Teflon kaplı butil kauçuk tıpa ile sonra alüminyum halka ile kapatıldıktan sonra içerisinden 1 mL hava çekilerek hazırlanan 10 mL viallere hızlı bir şekilde enjekte edilmiştir. Ayrıca kolonların P1 ve P10 kapılarından aynı yöntemle günlük örnekler alınmış ve klorlu organik bileşiklerin günlük konsantrasyon değerlerindeki değişim izlenmiştir. P1 kapısının bulunduğu bölüm sadece kum içeren bölümdür. Reaktif ortam, kolonun ilk 6 cm'lik bölümünden sonra başladığı için bu bölgede klorsuzlaştırma gerçekleşmemektedir. Bu sebeple P1 kapısındaki çözelti kolona henüz giren ana çözeltiye eşdeğerdedir. P10 kapısı ise kolonun son 6 cm'lik sadece kum içeriğine sahip bölümüdür. Dolayısıyla bu bölümde de klorsuzlaştırma işlemi gerçekleşmemektedir ve P10 kapısı da kolonu terk eden sıvıya eşdeğerdedir. Kolonun P1, P2, P3, P4, P5, P6, P7, P8, P9 ve P10 kapılarındaki klorlu organik bileşiklerin konsantrasyon değerleri gaz kromatografi cihazı kullanılarak belirlenmiş ve böylece kolon boyunca bileşiklerin konsantrasyon değişimleri gözlenmiştir.

Aynı kapılardan alınan örnek çözeltilerdeki pH değişimini izlemek için aynı yöntemle her kapıdan filtrelenerek 2 mL örnek alınmış ve deney tüplerine konulmuştur. pH değerleri pH-metre ile aynı gün içerisinde ölçülerek kaydedilmiştir.

Aynı kapılardan, aynı yöntemle deney tüplerine alınan diğer 2 mL'lik örnek çözeltilerdeki demir iyonlarının konsantrasyon değişimleri aynı gün içerisinde UV spektrofotometresi ile tayin edilmiştir. Örnek çözeltilerdeki Fe(II) ve Fe(III) iyon derişimlerinin hesaplanma yöntemi Bölüm 3.12'de 'Demir İyonlarının Tayin Yöntemi' başlığı altında anlatılacaktır.

Çalışmanın 140. gününde, kolona ana çözeltinin giriş çıkışı engellendikten sonra kolon üzerinde bulunan kapılardan P1'den P10'a doğru, hazırlanan mikroorganizma kültüründen alınan 30'ar mL'lik örnekler enjekte edilerek aşılama yapılmıştır. Her iki sistemde durdurularak, birkaç saat kapalı bırakılmış ve sistemlerde mikroorganizmaların homojen dağılması ve tutunması için beklenmiştir. Daha sonra sistemler tekrar ana çözelti ile beslenmeye devam edilmiştir. Mikroorganizmaların kolonda tutunabilmesi için iki gün beklendikten sonra daha önce anlatıldığı şekilde örnek alımına devam edilmiştir.

Kolon yöntemiyle yürütülen çalışmalarda reaktif ortam olarak sadece sıfır değerlikli demir ve sıfır değerlikli demir ile PHB'ı birlikte içeren iki sistem kullanılmıştır. 1,1,2,2-TeCA ve 1,2-DCA degradasyonları ve degradasyon üzerinde etkili olduğu düşünülen uçucu yağ asitlerinin oluşumu ile pH arasındaki ilişki ve aynı zamanda pH ile demir iyonları arasındaki ilişki araştırılmış, iki sistem arasındaki degradasyon farkları karşılaştırılmıştır. Veriler, kolonların yaklaşık iki yüz günlük bir çalışma periyodunda izlenmesi sonucu elde edilmiştir.

3.11 Klorlu Organik Bileşiklerin Tayin Yöntemi

Kolonlarda alınan örneklerdeki 1,1,2,2-TeCA, 1,2-DCA, TCE, 1,1,2-TCA, cis-DCE, tran-DCE ve 1,1-DCA konsantrasyonlarının tayini, kapiler kolonun kullanıldığı, alev iyonlaştırma detektörüne ve Dani HSS 86.50 Headspace otomatik numune cihazına sahip Dani GC 1000 ile kapalı örnek şişelerinin boş kısımlarından alınan gaz fazların gaz kromatografik analizi ile sağlanmıştır. Konsantrasyon değerleri; Bölüm 3.3'te bahsedilen standart çözeltilerin hazırlanması ile R^2 değerleri yaklaşık 0,99 olan

kalibrasyon eğrileri oluşturularak belirlenmiştir. Enstrümantal analizin gerçekleştirildiği koşullar Çizelge 3.10’da verilmiştir.

Çizelge 3. 10 Klorürlü eten ve etanların enstrümantal analiz koşulları

Gaz fazındaki örneğin hacmi	100 µl; split oranı 1:1
Kolon	Cam kapiler kolon; 0,53 mm ID
Kolonun uzunluğu	30 m
Sabit faz	TRB 1 (Dimetil polisiloksan)
İnkübasyon sıcaklığı	10 dakika için 80 °C
Enjektör sıcaklığı	180 °C
Taşıyıcı Gaz	Helyum
Akış	20 mL/dak.
Kolonun başlangıç sıcaklığı	2 dakika için 50 °C
Sıcaklık artışı	30 °C/dak.
Kolonun son sıcaklığı	180 °C
Detektör	FID
Detektör sıcaklığı	250 °C

3.12 Uçucu Yağ Asitlerinin Tayin Yöntemi

Kolonlardan alınan örneklerdeki uçucu yağ asitlerinin konsantrasyonlarının tayini, alev iyonlaştırma detektörüne sahip Perkin-Elmer 8410 model gaz kromatografi cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Dedektörden çıkan sinyal, kromatogramın elde edilmesi için gerekli programa sahip Perkin-Elmer LCL 100 model integratöre gönderilir. Her analiz için; 1 mL örnek alınarak 100 µL okzalik asit çözeltisi (0,33 M) ve iç standart olarak 100 µL akrilik asit çözeltisi (2 g/L) hazırlanmış ve ölçümler 1 µL çözelti enjekte edilerek yapılmıştır. Konsantrasyon değerleri; Bölüm 3.33’te ‘Uçucu Yağ Asitleri için Standart Çözeltilerin Hazırlanması’ başlığı altında bahsedildiği üzere iç standart yöntemi ile R^2 değerleri yaklaşık 0,99 olan kalibrasyon eğrileri oluşturulmuştur. Bu yöntemle oluşturulan kalibrasyon eğrileri, örneğin konsantrasyon değerlerine karşı analit sinyalinin iç standart sinyaline oranı, yani standart çözeltisindeki, gaz kromatografik analiz sonrasında okunan, UYA’lerinin konsantrasyonlarının akrilik asit konsantrasyonlarına oranı kullanılarak çizilmiştir. Analiz koşulları Çizelge 3.11’de verilmiştir.

Çizelge 3. 11 Uçucu yağ asitlerinin enstrümantal analiz koşulları

Gaz fazındaki örneğin hacmi	100 µl; split oranı 1:1
Kolon	cam, 8 ft. 1/8 inch
Sabit faz	Carbograph ¹ 1 AL 80/120
Kolonun sıcaklığı	175 °C izoterm
Enjeksiyon sıcaklığı	20 °C
Taşıyıcı gaz	Azot
Taşıyıcı basıncı	300 kPa
Dedektör	FID
Dedektör sıcaklığı	200 °C
Hava basıncı	150 kPa
Hidrojen basıncı	120 kPa

3.13 Demir İyonlarının Tayin Yöntemi

Kolonlardan alınan örneklerdeki Fe(II) ve Fe(III) iyonlarının tayini için o-fenantrolin ve hidroksilamin kullanılmıştır. Fe(II), o-fenantrolin (1,10-fenantrolin, C₁₂H₈N₂) varlığında kararlı ve turuncu-kırmızı renkte bir kompleks $[(C_{12}H_8N_2)_3Fe]^{2+}$ oluşturur. Bu kompleks 510 nm’de absorpsiyon spektrumu verir. Fe(III) ise kompleks oluşturmaz.

Deney tüplerine daha önceden konulmuş 200 µL o-fenantrolin üzerine kolonlardan alınan 1 mL örnek eklenmiştir. Analiz, kompleks oluşumunun tamamlanması için yaklaşık 20 dakika beklendikten sonra yapılmıştır. Örnekteki Fe(II) iyonlarının konsantrasyon değerleri çift ışın kaynaklı Varian DMS 90 model UV spektrofotometre cihazı ile 510 nm dalgaboyunda ölçülmüştür. Bazı durumlarda, tayin edilebilir ve kararlı bir absorpsiyon değeri elde etmek için örnek çözeltisini seyreltmek gerekmiştir. Bu absorpsiyon değerleri doğrudan örnek çözeltisindeki Fe(II) iyonları ile orantılıdır. Fe(II) ölçümleri tamamlandıktan sonra aynı çözeltilere 100 µL asidik hidroksilamin hidroklorid çözeltisi eklenmiştir. Hidroksilamin hidroklorid, örnek çözeltisindeki Fe(III) iyonlarının Fe(II) iyonlarına indirgenmesini sağlamaktadır. İndirgenen Fe(II) iyonları da

¹Carbograph: Grafitlenmiş karbon

ortamda bulunan o-fenantrolin ile kompleks oluşturur. İndirgenmenin tamamlanması için 10 dakika beklendikten sonra ölçüm tekrarlanmıştır. Bu şekilde çözeltideki toplam Fe(II) iyon konsantrasyonları, Bölüm 3.3.4'te 'Demir İyonlarının Analizi İçin Standart Çözeltilerin Hazırlanması' başlığı altında bahsedildiği üzere R^2 değerleri yaklaşık 0,99 olan kalibrasyon eğrileri oluşturularak elde edilmiştir. Elde edilen iki ölçüm arasındaki farktan örnek çözeltisindeki Fe(III) iyonlarının konsantrasyon değerleri hesaplanmıştır.

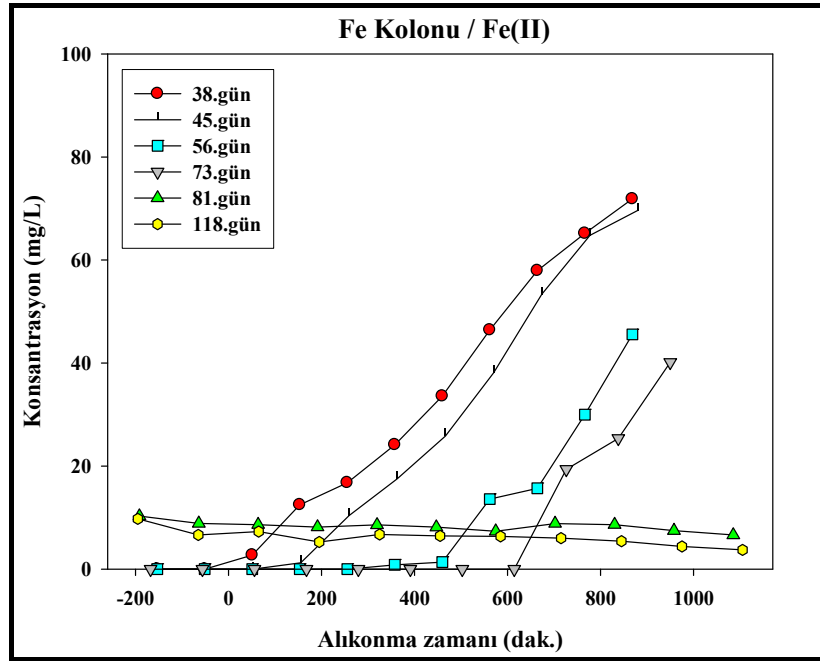
3.14 Kolonlarda pH ve Demir İyonları Arasındaki İlişki

Çözeltideki pH değişimini izlemek için aynı yöntemle her kapıdan 2 mL örnek alınmış ve filtrelenerek deney tüplerine konulmuştur. Kolondan alınan bu örneklerin pH değerlerinin ölçümleri, seramik diyafram ve Ag/AgCl kapsüllü referans elektrodu ile cam içinde mikroelektroda sahip Crison GLP 22 pH metre ile belirlenmiştir.

Kolonlarda pH ile demir iyonları arasındaki ilişkinin reaktif ortam üzerindeki etkisi incelenmiştir. Yukarı akışlı kolon sisteminin, yan yüzeylerinde bulunan P1, P2, P3, P4, P5, P6, P7, P8, P9, P10 kapılarından, çalışmanın temsili olarak seçilen 38, 45, 56, 73, 81, 118. günlerinde 2 mL'lik filtrelenmiş örnekler alınmış ve bunun 1 mL'si ile Bölüm 3.12'de 'Demir İyonlarının Tayin Yöntemi' başlığı altında anlatıldığı şekilde demir iyonlarının konsantrasyon değişimleri, UV-Görünür Bölge spektrofotometresi kullanılarak belirlenmiştir; diğer 1 mL ile de pH değerleri pH-metre kullanılarak belirlenmiştir. Kolonlarda alıkonma sürelerine karşı, klorsuzlaştırmayı gerçekleştirdiği düşünülen Fe(II) iyonlarının yukarıda belirtilen günlerde, Fe kolonundaki konsantrasyon değişimleri, Çizelge 3.12'de ve Şekil 3.12'de ve Fe-PHB kolonundaki konsantrasyon değişimleri, Çizelge 3.13'de ve Şekil 3.13'te; ayrıca pH ile demir iyonları arasındaki ilişkiyi gözlemleyebilmek adına çalışılan gün süresince Fe kolonunun P10 kapısındaki pH ve toplam Fe(II) iyonları konsantrasyonları değişimi Şekil 3.14'te; Fe-PHB kolonunun P10 kapısındaki pH ve toplam Fe(II) iyonları konsantrasyonları değişimi Şekil 3.15'te verilmiştir.

Çizelge 3. 12 Fe(II) iyonlarının çalışmanın 38, 45, 56, 73, 81, 118. günlerinde Fe kolonunda alıkonma zamanlarına göre konsantrasyon değişimleri

Fe Kolonu / Fe(II)											
38.gün		45.gün		56.gün		73.gün		81.gün		118.gün	
t _R dak.	C mg/L	t _R dak.	C mg/L	t _R dak.	C mg/L	t _R dak.	C mg/L	t _R dak.	C mg/L	t _R dak.	C mg/L
-153,25	0	-155,47	0	-153,25	0	-167,62	0	-191,57	10,27	-195,05	9,75
-51,08	0	-51,82	0	-51,08	0	-55,87	0	-63,85	8,85	-65,01	6,64
51,08	2,71	51,82	0	51,08	0	55,87	0	63,85	8,61	65,01	7,27
153,25	12,48	155,47	1,23	153,25	0	167,62	0	191,57	8,17	195,05	5,27
255,42	16,77	259,13	10,38	255,42	0	279,37	0	319,28	8,57	325,09	6,71
357,59	24,12	362,78	17,53	357,59	0,83	391,12	0	446,99	8,13	455,12	6,44
459,77	33,59	466,43	25,83	459,77	1,37	502,87	0	574,71	7,34	585,16	6,34
561,94	46,41	570,08	38,12	561,94	13,58	614,62	0	702,42	8,83	715,19	6,01
664,11	57,94	673,73	53,36	664,11	15,69	726,37	19,39	830,14	8,62	845,23	5,41
766,28	65,18	777,39	64,80	766,28	29,99	838,12	25,39	957,85	7,46	975,27	4,39
868,45	71,88	881,04	69,67	868,45	45,57	949,87	40,15	1085,57	6,62	1105,30	3,71
970,62		984,69		970,62		1061,62		1213,28		1235,34	

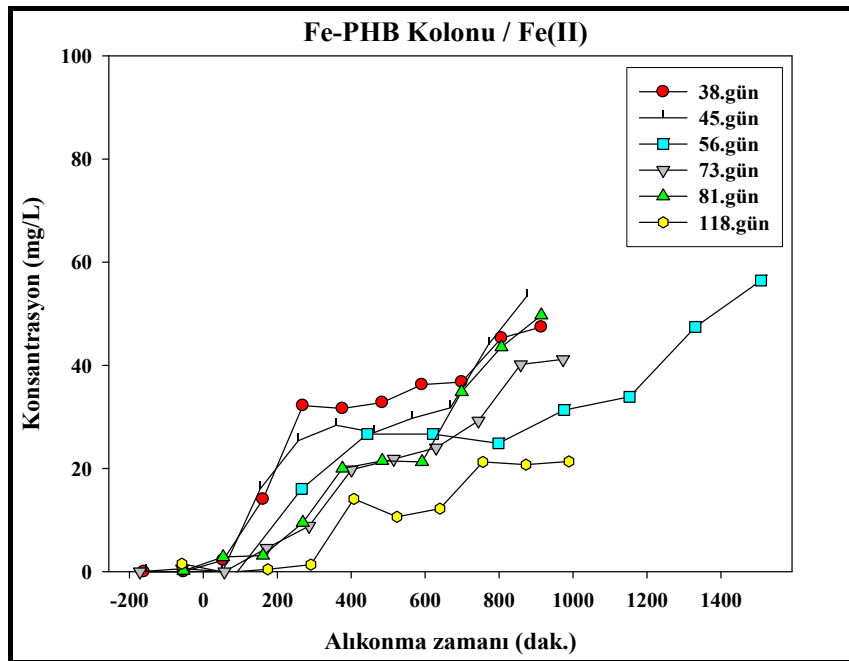


Şekil 3. 12 Fe kolonundaki Fe(II) iyonlarının alıkonma zamanına karşı konsantrasyon değerleri

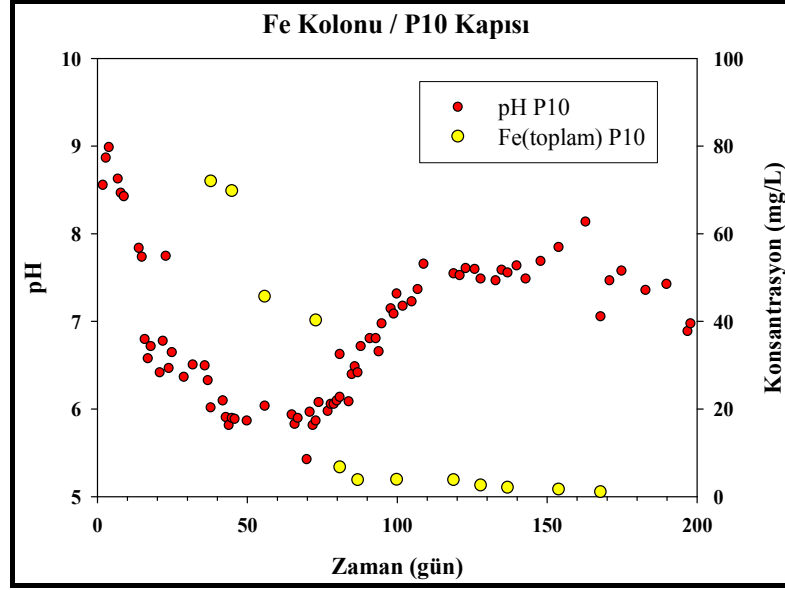
* Çizelgedeki boşluklar, örneklemeden veya enstrümantal hatadan dolayı veri elde edilememesinden kaynaklanmaktadır.

Çizelge 3. 13 Fe(II) iyonlarının çalışmanın 38, 45, 56, 73, 81, 118. günlerinde Fe-PHB kolonunda alıkonma zamanlarına göre konsantrasyon değişimleri

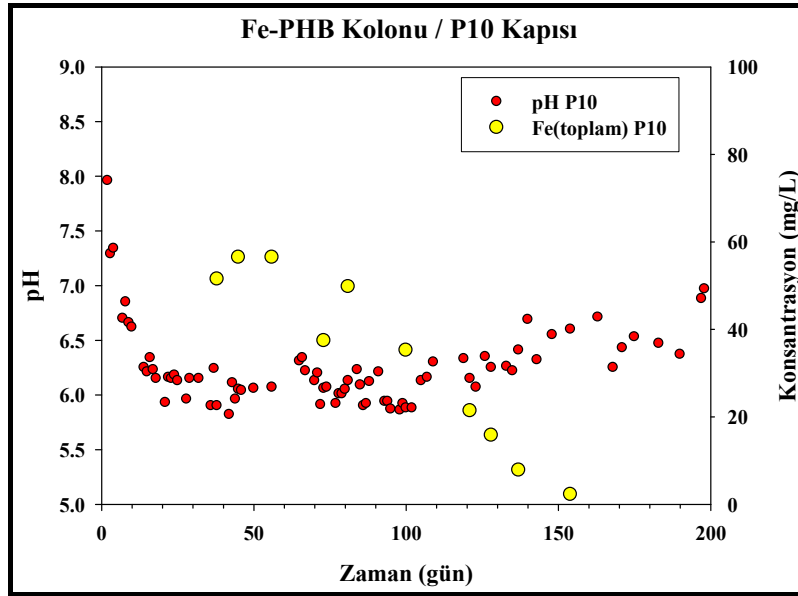
Fe-PHB Kolonu / Fe(II)											
38.gün		45.gün		56.gün		73.gün		81.gün		118.gün	
t _R dak.	C mg/L	t _R dak.	C mg/L	t _R dak.	C mg/L	t _R dak.	C mg/L	t _R dak.	C mg/L	t _R dak.	C mg/L
-161,27	0	-154,26	0	-266,10		-171,68	0	-161,27		-174,49	
-53,75	0	-51,42	0	-88,70	-1,21	-57,22	0,56	-53,75	0,17	-58,16	1,53
53,75	2,21	51,42	0	88,70	-0,31	57,22	0	53,75	2,83	58,16	-0,13
161,27	14,04	154,26	16,04	266,10	16,04	171,68	4,55	161,27	3,12	174,49	0,44
268,79	32,21	257,10	25,41	443,51	26,68	286,13	8,83	268,79	9,47	290,82	1,36
376,31	31,61	359,95	28,37	620,91	26,68	400,59	19,77	376,31	20,00	407,15	14,10
483,82	32,79	462,79	26,99	798,31	24,88	515,04	21,82	483,82	21,50	523,48	10,61
591,34	36,25	565,63	29,75	975,72	31,33	629,49	24,00	591,34	21,28	639,81	12,20
698,86	36,76	668,47	31,76	1153,12	33,88	743,95	29,23	698,86	34,85	756,14	21,28
806,38	45,29	771,32	44,04	1330,53	47,43	858,40	40,17	806,38	43,52	872,47	20,75
913,90	47,42	874,16	53,36	1507,93	56,43	972,86	41,13	913,90	49,71	988,81	21,36
1021,41		977,00		1685,34		1087,31		1021,41		1105,14	



Şekil 3. 13 Fe-PHB kolonundaki Fe(II) iyonlarının alıkonma zamanına karşı konsantrasyon değerleri



Şekil 3. 14 Çalışılan gün süresince Fe kolonunun P10 kapısındaki pH ve toplam Fe(II) iyonları konsantrasyonlarının değişimi

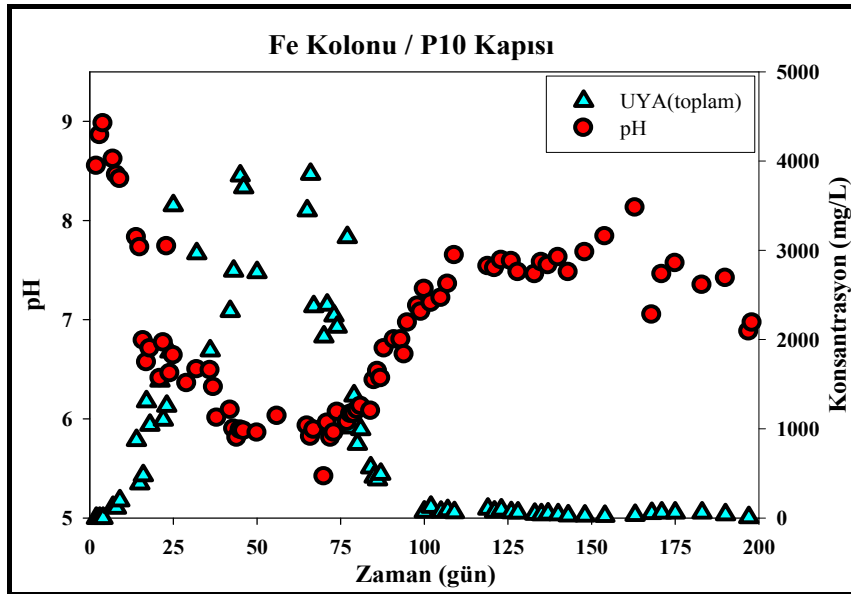


Şekil 3. 15 Çalışılan gün süresince Fe-PHB kolonunun P10 kapısındaki pH ve toplam Fe(II) iyonları konsantrasyonları değişimi

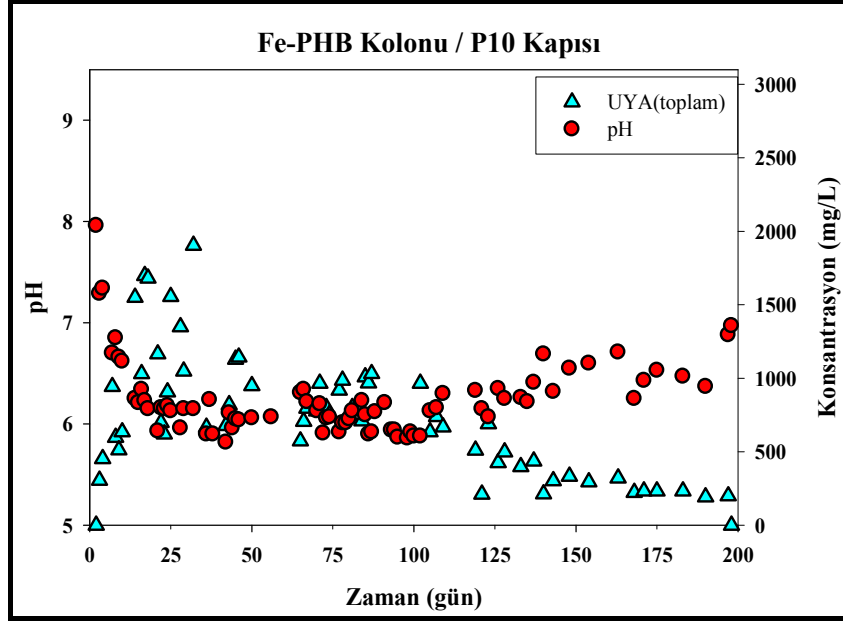
3.15 Kolonlarda Uçucu Yağ Asitleri (UYA) ve pH Arasındaki İlişki

UYA ve pH arasındaki ilişkinin reaktif ortam üzerindeki etkisi incelenmiştir. Yukarı akışlı kolon sisteminin, ana çözeltinin bağlı olduğu giriş kapısına en yakın olan P1 kapısından ve kolonun çıkış kapısına en yakın olan P10 kapısından, çalışma süresince kolonlardaki asit değişimlerini ve ayrıca çalışmanın 38, 45, 56, 73, 81, 87, 118.

günlerinde kolon boyunca alıkonma sürelerine karşı asetik asit ve butirik asit konsantrasyon değişimlerini inceleyebilmek için 1'er mL'lik örnekler alınmış ve Bölüm 3.11'de 'Uçucu Yağ Asitlerinin Tayini' başlığı altında anlatıldığı şekilde konsantrasyon değişimleri gaz kromatografi cihazında belirlenmiştir. Çalışılan gün süresince Fe kolonunun P10 kapısındaki pH ve UYA'nın konsantrasyon değişimleri Şekil 3.16'da, Fe-PHB kolonunun P10 kapısındaki pH ve UYA'nın konsantrasyon değişimleri Şekil 3.17'de verilmiştir. Fe kolonunda alıkonma zamanlarına göre UYA'lerinin fermentasyon ürünleri olan butirik asit konsantrasyon değerleri Çizelge 3.14'te ve Şekil 3.18'de; Fe-PHB kolonunda alıkonma zamanlarına göre butirik asit konsantrasyon değerleri ise Çizelge 3.15'te ve Şekil 3.19'da verilmiştir. Bir diğer fermentasyon ürünü olan asetik asitin Fe kolonunda alıkonma zamanlarına göre konsantrasyon değerleri Çizelge 3.16'da ve Şekil 3.20'de; Fe-PHB kolonunda alıkonma zamanlarına göre asetik asit konsantrasyon değerleri ise Çizelge 3.17'de ve Şekil 3.21'de verilmiştir.



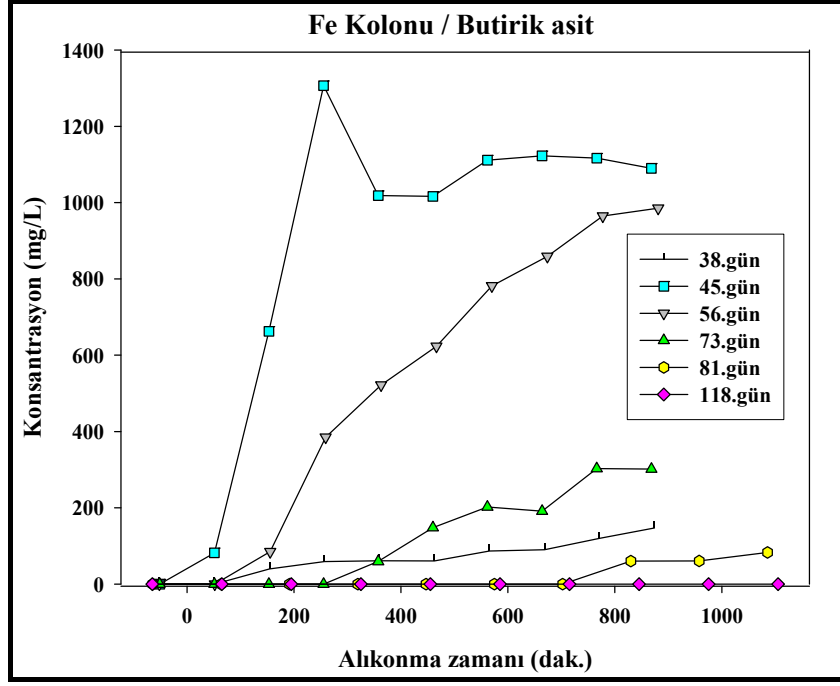
Şekil 3. 16 Çalışılan gün süresince Fe kolonunun P10 kapısındaki pH ve UYA'nın konsantrasyon değişimleri



Şekil 3. 17 Çalışılan gün süresince Fe-PHB kolonunun P10 kapısındaki pH ve UYA'nın konsantrasyon değişimleri

Çizelge 3. 14 Çalışmanın 38, 45, 56, 73, 81, 118. günlerinde Fe kolonunda alıkonma zamanlarına göre butirik asitin konsantrasyon değişimleri

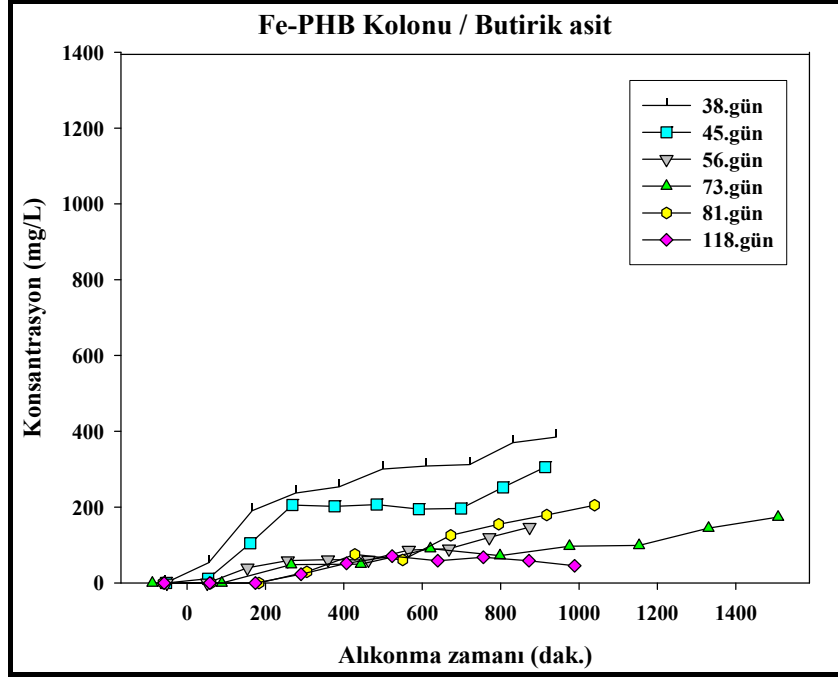
Fe Kolonu / Butirik asit											
38.gün		45.gün		56.gün		73.gün		81.gün		118.gün	
t _R dak.	C mg/L	t _R dak.	C mg/L	t _R dak.	C mg/L	t _R dak.	C mg/L	t _R dak.	C mg/L	t _R dak.	C mg/L
-154,26		-153,25		-155,47		-153,25		-191,57		-195,05	
-51,42	0	-51,08	0	-51,82	0	-51,08	0	-63,85	0	-65,01	0
51,42	0	51,08	81,89	51,82	0	51,08	0	63,85	0	65,01	0
154,26	39,62	153,25	662,39	155,47	84,92	153,25	0	191,57	0	195,05	0
257,10	59,05	255,42	1306,50	259,13	385,04	255,42	0	319,28	0	325,09	0
359,95	61,11	357,59	1018,51	362,78	521,87	357,59	59,17	446,99	0	455,12	0
462,79	60,57	459,77	1016,40	466,43	623,39	459,77	148,06	574,71	0	585,16	0
565,63	86,74	561,94	1111,34	570,08	781,72	561,94	202,03	702,42	0	715,19	0
668,47	90,10	664,11	1122,54	673,73	858,88	664,11	191,13	830,14	60,42	845,23	0
771,32	120,03	766,28	1116,68	777,39	964,61	766,28	302,72	957,85	60,56	975,27	0
874,16	147,10	868,45	1089,97	881,04	985,33	868,45	301,67	1085,57	82,88	1105,30	0
977,00		970,62		984,69		970,62		1213,28		1235,34	



Şekil 3. 18 Çalışmanın 38, 45, 56, 73, 81, 118. günlerinde Fe kolonunda alıkonma zamanlarına göre butirik asitin konsantrasyon değişimleri

Çizelge 3. 15 Çalışmanın 38, 45, 56, 73, 81, 118. günlerinde Fe-PHB kolonunda alıkonma zamanlarına göre butirik asidin konsantrasyon değişimleri

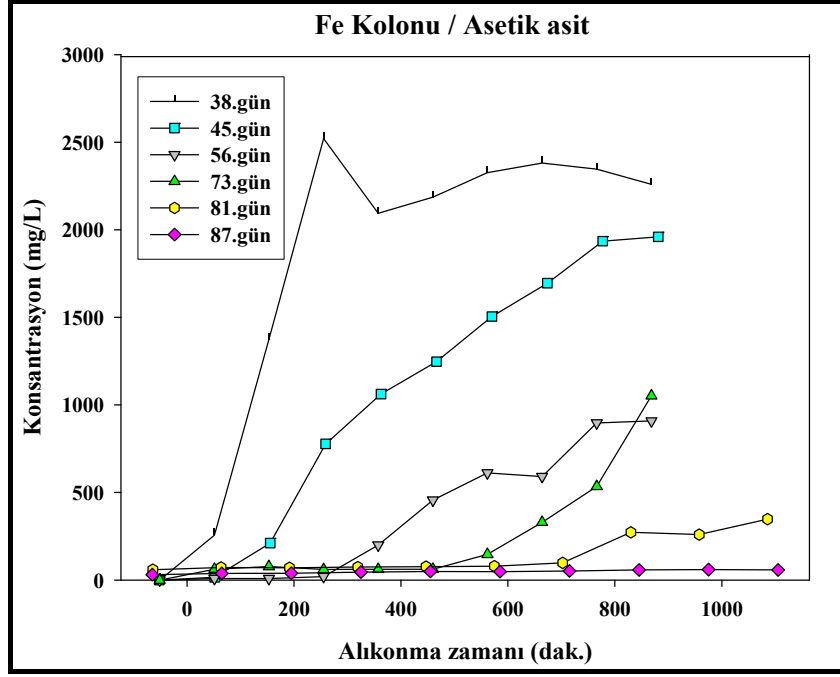
Fe-PHB Kolonu / Butirik asit											
38.gün		45.gün		56.gün		73.gün		81.gün		118.gün	
t _R dak.	C mg/L	t _R dak.	C mg/L	t _R dak.	C mg/L	t _R dak.	C mg/L	t _R dak.	C mg/L	t _R dak.	C mg/L
-166,31		-161,27		-154,26		-266,10		-183,52		-174,49	
-55,43	0	-53,75	0	-51,42	0	-88,70	0	-61,17	0	-58,16	0
55,43	53,05	53,75	11,00	51,42	0	88,70	0	61,17	0	58,16	0
166,31	190,46	161,27	104,48	154,26	39,62	266,10	48,12	183,52	0	174,49	0
277,19	236,99	268,79	205,44	257,10	59,05	443,51	49,52	305,86	29,23	290,82	22,91
388,07	253,50	376,31	201,90	359,95	61,11	620,91	90,40	428,21	75,58	407,15	51,56
498,94	300,40	483,82	206,74	462,79	60,57	798,31	71,72	550,56	60,66	523,48	70,85
609,82	308,37	591,34	194,53	565,63	86,74	975,72	96,86	672,91	125,42	639,81	58,66
720,70	312,25	698,86	196,14	668,47	90,10	1153,12	98,67	795,26	154,93	756,14	67,66
831,58	369,79	806,38	252,12	771,32	120,03	1330,53	144,74	917,60	179,18	872,47	58,64
942,46	384,82	913,90	305,19	874,16	147,10	1507,93	173,56	1039,95	205,04	988,81	45,08
1053,33		1021,41		977,00		1685,34		1162,30		1105,14	



Şekil 3. 19 Çalışmanın 38, 45, 56, 73, 81, 118. günlerinde Fe-PHB kolonunda alıkonma zamanlarına göre butirik asidin konsantrasyon değişimleri

Çizelge 3. 16 Çalışmanın 38, 45, 56, 73, 81, 87. günlerinde Fe kolonunda alıkonma zamanlarına göre asetik asitin konsantrasyon değişimleri

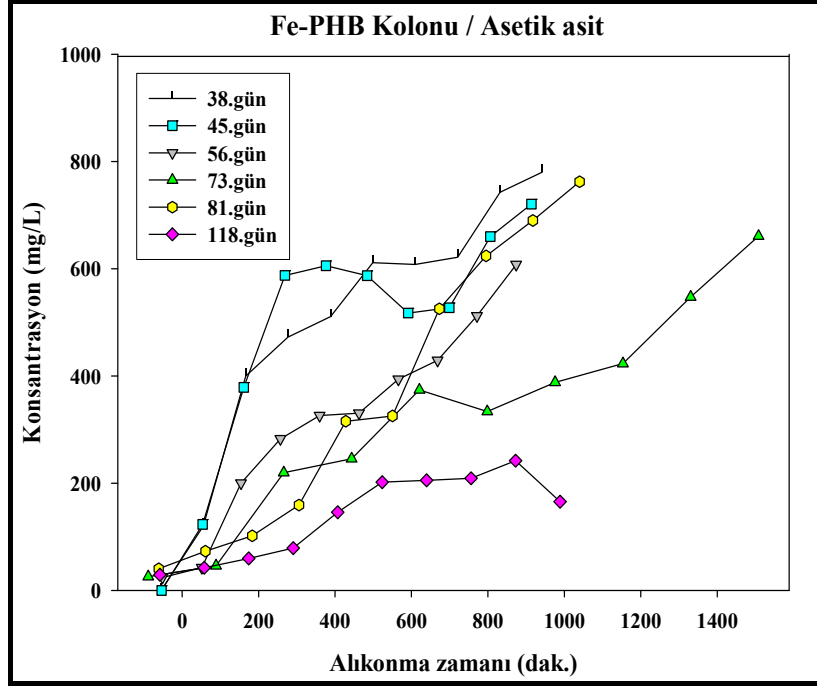
Fe Kolonu / Asetik asit											
38.gün		45.gün		56.gün		73.gün		81.gün		87.gün	
t _R dak.	C mg/L	t _R dak.	C mg/L	t _R dak.	C mg/L	t _R dak.	C mg/L	t _R dak.	C mg/L	t _R dak.	C mg/L
-153,25		-155,47		-153,25		-153,25		-191,57		-195,05	
-51,08	0	-51,82	0	-51,08	0	-51,08	0	-63,85	59,14	-65,01	30,45
51,08	256,11	51,82	15,85	51,08	8,07	51,08	61,79	63,85	71,61	65,01	38,18
153,25	1372,44	155,47	210,56	153,25	8,19	153,25	77,32	191,57	69,47	195,05	38,73
255,42	2519,74	259,13	777,19	255,42	19,97	255,42	60,21	319,28	73,80	325,09	45,49
357,59	2093,82	362,78	1061,79	357,59	199,41	357,59	61,10	446,99	75,98	455,12	48,86
459,77	2185,86	466,43	1247,02	459,77	456,15	459,77	61,71	574,71	79,24	585,16	48,30
561,94	2325,73	570,08	1504,03	561,94	611,29	561,94	146,57	702,42	98,15	715,19	51,46
664,11	2380,20	673,73	1694,65	664,11	590,94	664,11	329,49	830,14	272,52	845,23	57,29
766,28	2345,46	777,39	1934,89	766,28	896,32	766,28	534,26	957,85	259,24	975,27	60,00
868,45	2258,60	881,04	1959,55	868,45	908,11	868,45	1052,41	1085,57	347,83	1105,30	57,62
970,62		984,69		970,62		970,62		1213,28		1235,34	



Şekil 3. 20 Çalışmanın 38, 45, 56, 73, 81, 87.günlerinde Fe kolonunda alıkonma zamanlarına göre asetik asitin konsantrasyon değişimleri

Çizelge 3. 17 Çalışmanın 38, 45, 56, 73, 81, 118.günlerinde Fe-PHB kolonunda alıkonma zamanlarına göre asetik asitin konsantrasyon değişimleri

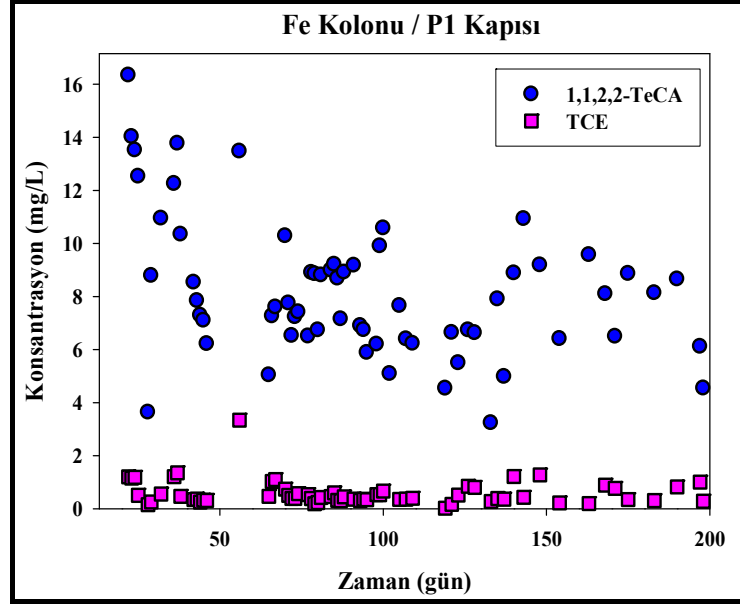
Fe-PHB Kolonu / Asetik asit											
38.gün		45.gün		56.gün		73.gün		81.gün		118.gün	
t _R dak.	C mg/L	t _R dak.	C mg/L	t _R dak.	C mg/L	t _R dak.	C mg/L	t _R dak.	C mg/L	t _R dak.	C mg/L
-166,31		-161,27		-154,26		-266,10		-183,52		-174,49	
-55,43	0	-53,75	0	-51,42	24,26	-88,70	25,73	-61,17	40,50	-58,16	29,28
55,43	119,98	53,75	123,19	51,42	42,50	88,70	45,93	61,17	73,28	58,16	42,34
166,31	399,77	161,27	378,58	154,26	200,37	266,10	219,46	183,52	101,98	174,49	59,69
277,19	472,40	268,79	587,48	257,10	282,68	443,51	245,69	305,86	159,34	290,82	78,95
388,07	510,62	376,31	605,63	359,95	326,09	620,91	373,95	428,21	315,55	407,15	145,73
498,94	611,10	483,82	587,08	462,79	330,70	798,31	333,53	550,56	325,42	523,48	202,03
609,82	608,01	591,34	517,43	565,63	393,92	975,72	388,19	672,91	525,42	639,81	205,32
720,70	621,52	698,86	527,36	668,47	429,15	1153,12	423,10	795,26	623,94	756,14	209,17
831,58	742,69	806,38	659,91	771,32	512,08	1330,53	547,19	917,60	690,08	872,47	242,00
942,46	780,22	913,90	720,54	874,16	607,74	1507,93	660,80	1039,95	762,40	988,81	165,47
1053,33		1021,41		977,00		1685,34		1162,30		1105,14	



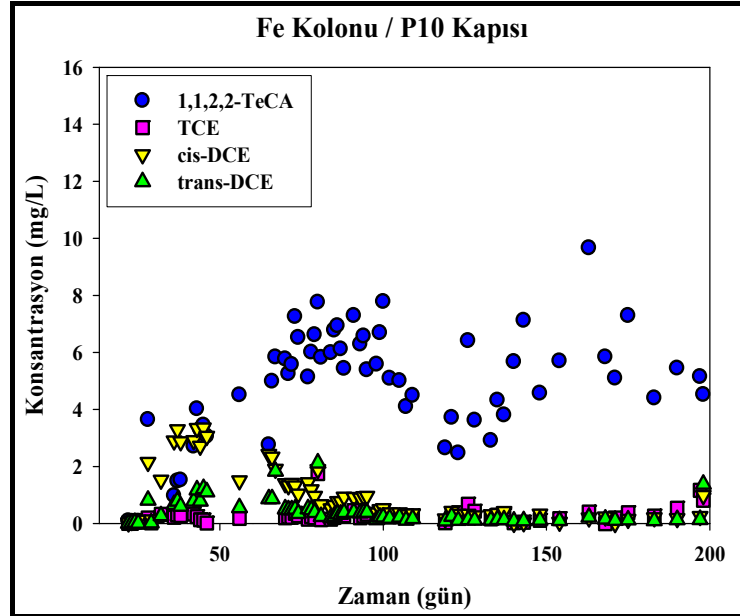
Şekil 3. 21 Çalışmanın 38, 45, 56, 73, 81, 118.günlerinde Fe-PHB kolonunda alıkonma zamanlarına göre asetik asitin konsantrasyon değişimleri

3.16 Fe Kolonunda 1,1,2,2-TeCA'nın ve Degradasyon Ürünlerinin Kloruzlaştırılması

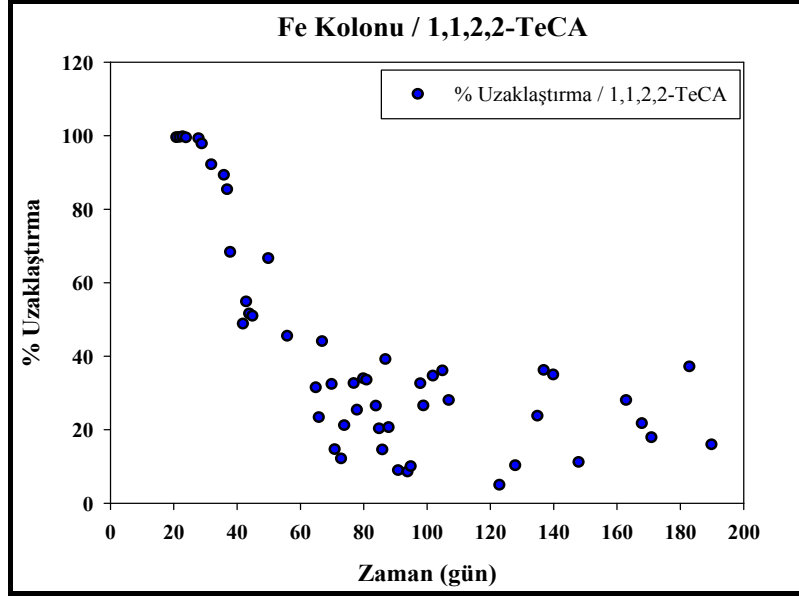
Fe kolonunun 1,1,2,2-TeCA'nın ve degradasyon ürünlerinin kloruzlaştırılmasındaki etkisi incelenmiştir. Yukarı akışlı kolon sisteminin, ana çözeltinin bağlı olduğu giriş kapısına en yakın olan P1 kapısından ve kolonun çıkış kapısına en yakın olan P10 kapısından gün aşırı 1'er mL'lik örnekler alınmış ve konsantrasyon değişimleri Bölüm 3.10'da 'Klorlu Organik Bileşiklerin Tayini' başlığı altında gaz kromatografi cihazına bağlı otomatik numune cihazı ile belirlenmiştir. Fe kolonunda, çalışılan gün süresince P1 ve P10 kapılarındaki 1,1,2,2- TeCA'nın ve onun degradasyon ürünlerinin konsantrasyon değişimleri sırasıyla Şekil 3.22 ve Şekil 3.23'te gösterilmiştir. Ayrıca çalışılan gün süresince P1 kapısından elde edilen konsantrasyonlarla, P10 kapısındaki konsantrasyon farkından kolondaki 1,1,2,2-TeCA konsantrasyonunun yüzde uzaklaştırılma miktarı hesaplanmıştır ve Şekil 3.24'te verilmiştir.



Şekil 3. 22 Fe kolonunda, çalışılan gün süresince P1 kapısındaki 1,1,2,2- TeCA'nın ve onun degradasyon ürünlerinin konsantrasyon değişimleri



Şekil 3. 23 Fe kolonunda, çalışılan gün süresince P10 kapısındaki 1,1,2,2- TeCA'nın ve onun degradasyon ürünlerinin konsantrasyon değişimleri



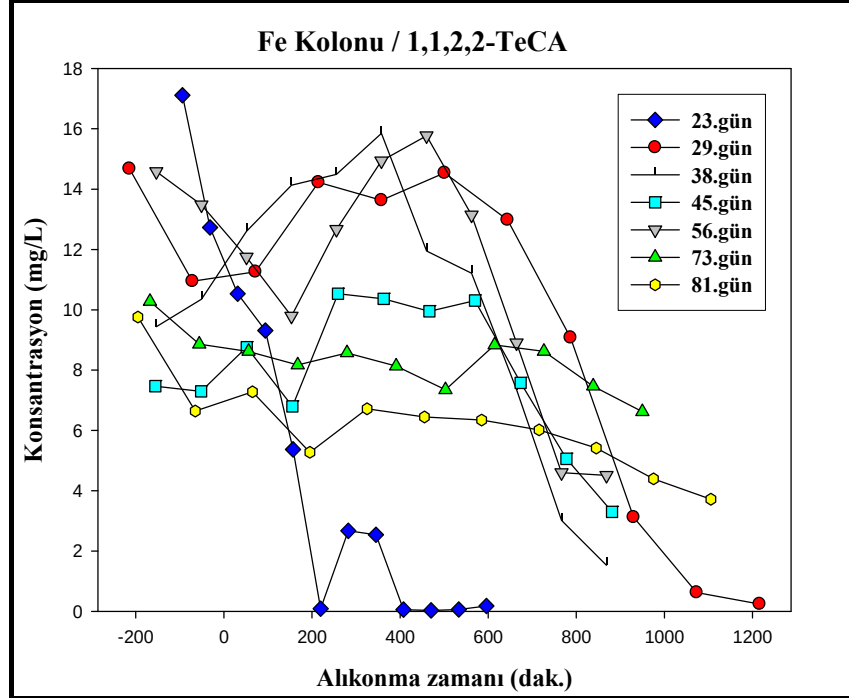
Şekil 3. 24 Fe kolonunda, çalışılan gün süresince 1,1,2,2- TeCA'nın uzaklaştırılma yüzdesi

3.16.1 Fe Kolonunda 1,1,2,2-TeCA'nın Klorosuzlaştırılması

Yukarı akışlı kolon sisteminin, yan yüzeylerinde bulunan P1, P2, P3, P4, P5, P6, P7, P8, P9, P10 kapılarından, çalışmanın 29, 38, 45, 56, 73, 81. günlerinde 1 mL'lik örnekler alınmış ve konsantrasyon değişimleri Bölüm 3.10'da 'Klorlu Organik Bileşiklerin Tayini' başlığı altında bahsedildiği gibi gaz kromatografi cihazına bağlı otomatik numune cihazı ile belirlenmiştir. Fe kolonunda alıkonma zamanına karşı 1,1,2,2-TeCA konsantrasyon değerleri Çizelge 3. 18 ve Şekil 3.25'te verilmiştir.

Çizelge 3. 18 Fe kolonunda alıkonma zamanına karşı 1,1,2,2-TeCA konsantrasyon değerleri

Fe Kolonu / 1,1,2,2-TeCA													
23.gün		29.gün		38.gün		45.gün		56.gün		73.gün		81.gün	
t _R dak.	C mg/L	t _R dak.	C mg/L	t _R dak.	C mg/L	t _R dak.	C mg/L	t _R dak.	C mg/L	t _R dak.	C mg/L	t _R dak.	C mg/L
-94,10	17,11	-214,55	14,67	-153,25	9,43	-155,47	7,46	-153,25	14,58	-167,62	6,68	-195,05	9,75
-31,36	12,73	-71,51	10,94	-51,08	10,35	-51,82	7,29	-51,08	13,47	-55,87	6,52	-65,01	6,64
31,36	10,53	71,51	11,26	51,08	12,60	51,82	8,76	51,08	11,74	55,87	7,25	65,01	7,27
94,10	9,31	214,55	14,22	153,25	14,13	155,47	6,79	153,25	9,79	167,62	5,57	195,05	5,27
156,84	5,37	357,59	13,63	255,42	14,49	259,13	10,53	255,42	12,66	279,37	6,53	325,09	6,71
219,57	0,09	500,63	14,53	357,59	15,85	362,78	10,36	357,59	14,93	391,12	4,86	455,12	6,44
282,31	2,67	643,67	12,98	459,77	11,94	466,43	9,95	459,77	15,77	502,87	7,06	585,16	6,34
345,05	2,54	786,71	9,07	561,94	11,21	570,08	10,30	561,94	13,14	614,62	7,45	715,19	6,01
407,78	0,05	929,75	3,12	664,11	7,35	673,73	7,57	664,11	8,90	726,37	6,94	845,23	5,41
470,52	0,03	1072,79	0,62	766,28	3,01	777,39	5,06	766,28	4,59	838,12	5,12	975,27	4,39
533,26	0,06	1215,83	0,24	868,45	1,52	881,04	3,30	868,45	4,51	949,87	5,57	1105,30	3,71
595,99	0,18	1358,87		970,62		984,69		970,62		1061,62		1235,34	



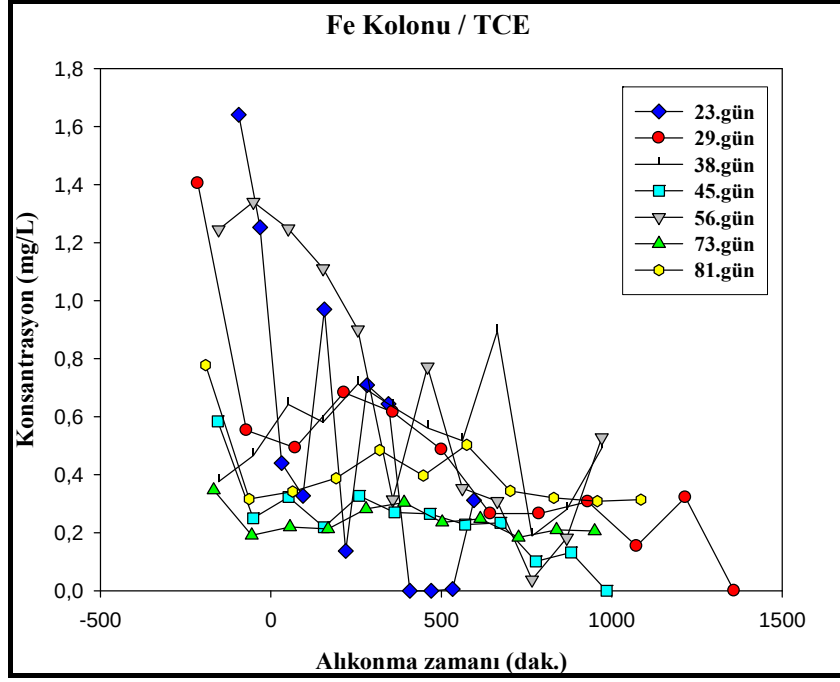
Şekil 3. 25 Fe kolonunda alıkonma zamanına karşı 1,1,2,2-TeCA konsantrasyon değerleri

3.16.2 Fe Kolonunda TCE'in Klorsuzlaştırılması

Yukarı akışlı kolon sisteminin, yan yüzeylerinde bulunan P1, P2, P3, P4, P5, P6, P7, P8, P9, P10 kapılarından, çalışmanın 23, 29, 38, 45, 56, 73, 81. günlerinde 1 mL'lik örnekler alınmış ve konsantrasyon değişimleri Bölüm 3.10'da 'Klorlu Organik Bileşiklerin Tayini' başlığı altında anlatıldığı şekilde gaz kromatografi cihazına bağlı otomatik numune cihazı ile belirlenmiştir. Fe kolonunda alıkonma zamanına karşı TCE konsantrasyon değerleri Çizelge 3.19 ve Şekil 3.26'da verilmiştir.

Çizelge 3. 19 Fe kolonunda alıkonma zamanına karşı TCE konsantrasyon değerleri

Fe Kolonu / TCE													
23.gün		29.gün		38.gün		45.gün		56.gün		73.gün		81.gün	
t _R dak.	C mg/L	t _R dak.	C mg/L	t _R dak.	C mg/L	t _R dak.	C mg/L	t _R dak.	C mg/L	t _R dak.	C mg/L	t _R dak.	C mg/L
-94,10	1,64	-214,55	1,40	-153,25	0,37	-155,47	0,58	-153,25	1,24	-167,62	0,34	-191,57	0,77
-31,36	1,25	-71,51	0,55	-51,08	0,46	-51,82	0,25	-51,08	1,34	-55,87	0,19	-63,85	0,31
31,36	0,44	71,51	0,49	51,08	0,64	51,82	0,32	51,08	1,24	55,87	0,22	63,85	0,34
94,10	0,32	214,55	0,68	153,25	0,58	155,47	0,21	153,25	1,11	167,62	0,21	191,57	0,38
156,84	0,97	357,59	0,61	255,42	0,71	259,13	0,32	255,42	0,90	279,37	0,28	319,28	0,48
219,57	0,13	500,63	0,48	357,59	0,63	362,78	0,27	357,59	0,31	391,12	0,30	446,99	0,39
282,31	0,70	643,67	0,26	459,77	0,56	466,43	0,26	459,77	0,77	502,87	0,23	574,71	0,50
345,05	0,64	786,71	0,26	561,94	0,51	570,08	0,22	561,94	0,35	614,62	0,24	702,42	0,34
407,78	0,00	929,75	0,30	664,11	0,89	673,73	0,23	664,11	0,30	726,37	0,18	830,14	0,32
470,52	0,00	1072,79	0,15	766,28	0,18	777,39	0,10	766,28	0,03	838,12	0,21	957,85	0,30
533,26	0,00	1215,83	0,32	868,45	0,28	881,04	0,13	868,45	0,18	949,87	0,20	1085,57	0,31
595,99	0,31	1358,87	0,00	970,62	0,49	984,69	0,00	970,62	0,52	1061,62		1213,28	



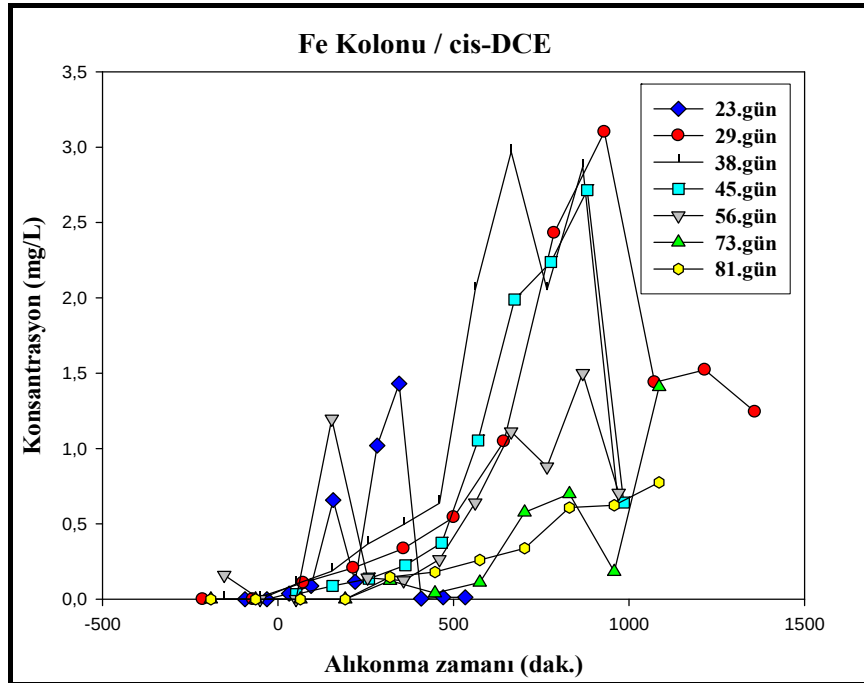
Şekil 3. 26 Fe kolonunda alıkonma zamanına karşı TCE konsantrasyon değerleri

3.16.3 Fe Kolonunda cis-DCE ve trans-DCE'in Kloruzlaştırılması

Yukarı akışlı kolon sisteminin, yan yüzeylerinde bulunan P1, P2, P3, P4, P5, P6, P7, P8, P9, P10 kapılarından, çalışmanın 23, 29, 38, 45, 56, 73, 81. günlerinde 1 mL'lik örnekler alınmış ve konsantrasyon değişimleri 'Klorlu Organik Bileşiklerin Tayini' başlığı altında gaz kromatografi cihazına bağlı otomatik numune cihazı ile belirlenmiştir. Fe kolonunda alıkonma zamanına karşı cis-DCE konsantrasyon değerleri Çizelge 3.20 ve Şekil 3.27'de verilmiştir. Fe kolonunda alıkonma zamanına karşı trans-DCE konsantrasyon değerleri ise Çizelge 3.21 ve Şekil 3.28'de verilmiştir.

Çizelge 3. 20 Fe kolonunda alıkonma zamanına karşı cis-DCE konsantrasyon değerleri

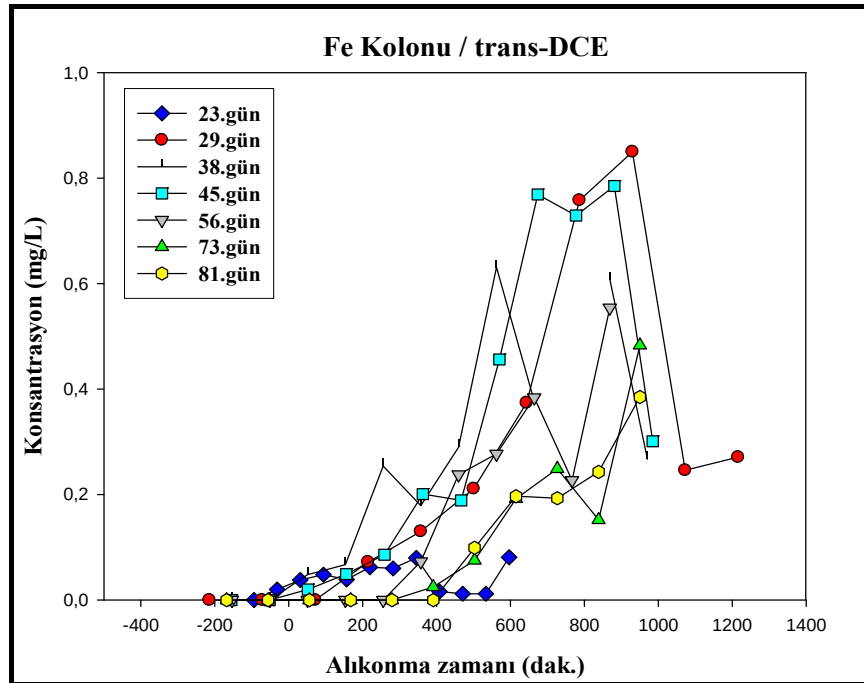
Fe Kolonu / cis-DCE													
23.gün		29.gün		38.gün		45.gün		56.gün		73.gün		81.gün	
t _R dak.	C mg/L	t _R dak.	C mg/L	t _R dak.	C mg/L	t _R dak.	C mg/L	t _R dak.	C mg/L	t _R dak.	C mg/L	t _R dak.	C mg/L
-94,10	0,00	-214,55	0,00	-153,25	0,00	-155,47		-153,25	0,16	-191,57	0,00	-191,57	0,00
-31,36	0,00	-71,51	0,00	-51,08	0,00	-51,82		-51,08	0,00	-63,85	0,00	-63,85	0,00
31,36	0,03	71,51	0,10	51,08	0,10	51,82	0,03	51,08	0,00	63,85	0,00	63,85	0,00
94,10	0,08	214,55	0,20	153,25	0,18	155,47	0,08	153,25	1,19	191,57	0,00	191,57	0,00
156,84	0,65	357,59	0,33	255,42	0,36	259,13	0,13	255,42	0,14	319,28	0,12	319,28	0,14
219,57	0,11	500,63	0,54	357,59	0,49	362,78	0,22	357,59	0,12	446,99	0,04	446,99	0,18
282,31	1,02	643,67	1,04	459,77	0,63	466,43	0,37	459,77	0,26	574,71	0,11	574,71	0,26
345,05	1,43	786,71	2,43	561,94	2,05	570,08	1,05	561,94	0,64	702,42	0,57	702,42	0,33
407,78	0,01	929,75	3,10	664,11	2,97	673,73	1,98	664,11	1,11	830,14	0,69	830,14	0,60
470,52	0,01	1072,79	1,43	766,28	2,05	777,39	2,23	766,28	0,88	957,85	0,18	957,85	0,62
533,26	0,01	1215,83	1,52	868,45	2,87	881,04	2,71	868,45	1,50	1085,56	1,40	1085,56	0,77
595,99		1358,87	1,24	970,62	0,60	984,69	0,64	970,62	0,70	1213,28		1213,28	



Şekil 3. 27 Fe kolonunda alıkonma zamanına karşı cis-DCE konsantrasyon değerleri

Çizelge 3. 21 Fe kolonunda alıkonma zamanına karşı trans-DCE konsantrasyon değerleri

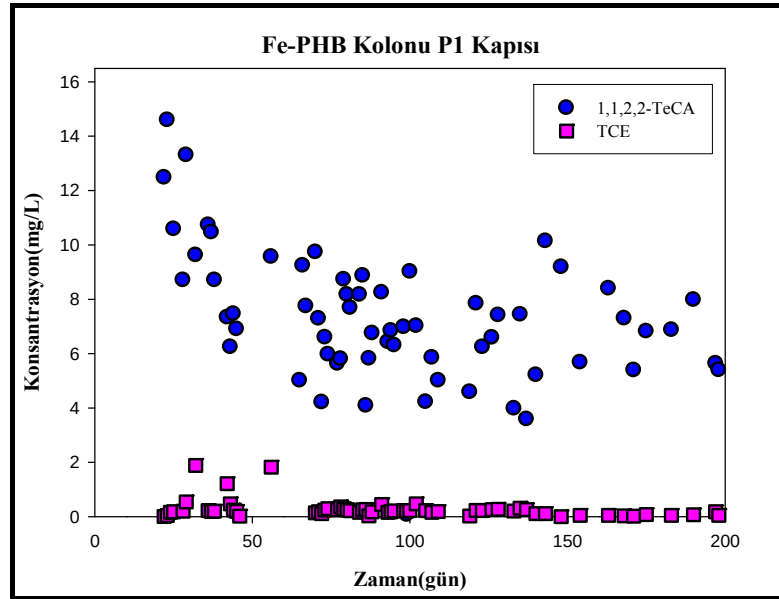
Fe Kolonu / trans-DCE													
23.gün		29.gün		38.gün		45.gün		56.gün		73.gün		81.gün	
t _R dak.	C mg/L	t _R dak.	C mg/L	t _R dak.	C mg/L	t _R dak.	C mg/L	t _R (dak.)	C mg/L	t _R dak.	C mg/L	t _R dak.	C mg/L
-94,10	0	-214,55	0	-153,25	0	-155,47	0	-153,25	0	-167,62	0	-167,62	0
-31,36	0,02	-71,51	0	-51,08	0	-51,82	0	-51,08	0	-55,87	0	-55,87	0
31,36	0,03	71,51	0	51,08	0,04	51,82	0,02	51,08	0	55,87	0	55,87	0
94,10	0,04	214,55	0,07	153,25	0,06	155,47	0,04	153,25	0	167,62	0	167,62	0
156,84	0,03	357,59	0,13	255,42	0,25	259,13	0,08	255,42	0	279,37	0	279,37	0
219,57	0,06	500,63	0,21	357,59	0,17	362,78	0,20	357,59	0,07	391,12	0,02	391,12	0
282,31	0,06	643,67	0,37	459,77	0,29	466,43	0,18	459,77	0,23	502,87	0,07	502,87	0,09
345,05	0,08	786,71	0,75	561,94	0,63	570,08	0,45	561,94	0,27	614,62	0,19	614,62	0,19
407,78	0,01	929,75	0,85	664,11	0,37	673,73	0,76	664,11	0,38	726,37	0,24	726,37	0,19
470,52	0,01	1072,79	0,24	766,28		777,39	0,72	766,28	0,22	838,12	0,15	838,12	0,24
533,26	0,01	1215,83	0,27	868,45	0,60	881,04	0,78	868,45	0,55	949,87	0,48	949,87	0,38
595,99	0,08	1358,87		970,62	0,26	984,69	0,30	970,62		1061,62		1061,62	



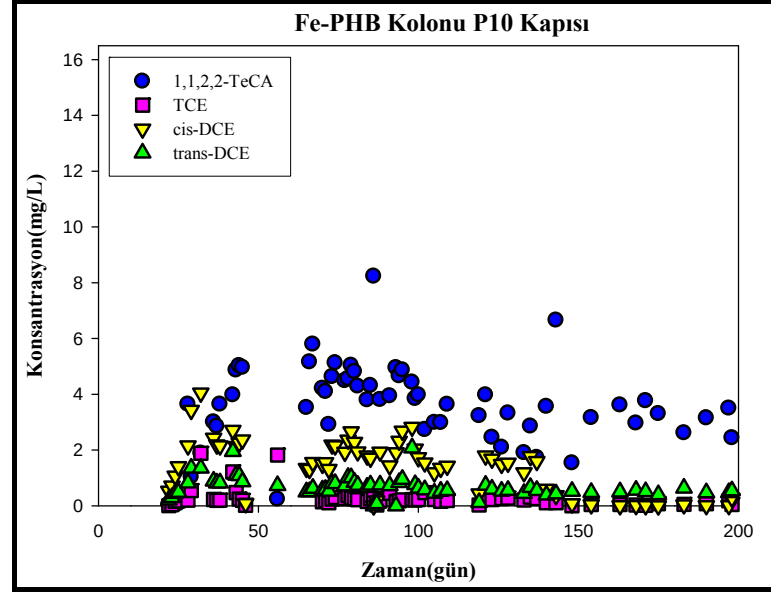
Şekil 3. 28 Fe kolonunda alıkonma zamanına karşı trans-DCE konsantrasyon değerleri

3.17 Fe-PHB Kolonunda 1,1,2,2-TeCA'nın ve Degradasyon Ürünlerinin Klorsuzlaştırılması

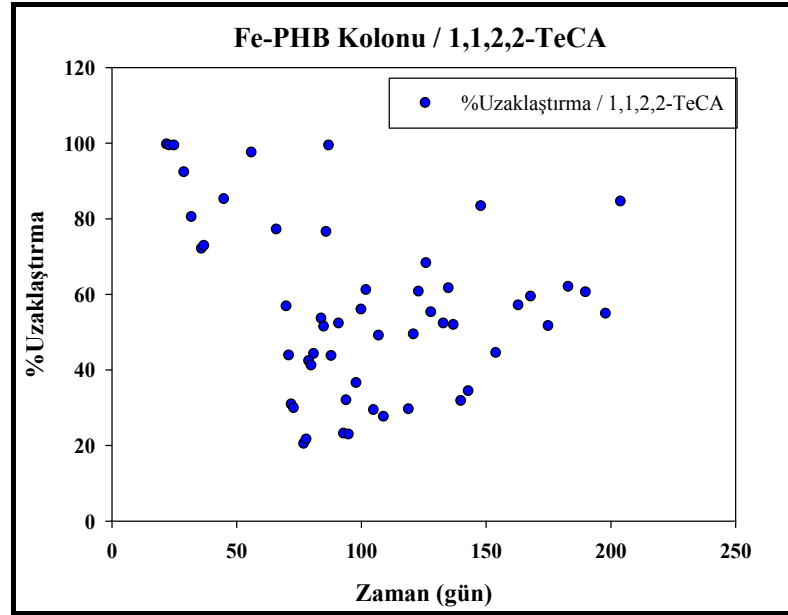
Fe-PHB kolonunun 1,1,2,2-TeCA'nın ve degradasyon ürünlerinin klorsuzlaştırılmasındaki etkisi incelenmiştir. Yukarı akışlı kolon sisteminin, ana çözeltinin bağlı olduğu giriş kapısına en yakın olan P1 kapısından ve kolonun çıkış kapısına en yakın olan P10 kapısından gün aşırı 1'er mL'lik örnekler alınmış ve konsantrasyon değişimleri Bölüm 3.10'da 'Klorlu Organik Bileşiklerin Tayini' başlığı altında anlatıldığı üzere gaz kromatografî cihazına bağlı otomatik numune cihazı ile belirlenmiştir. Fe-PHB kolonunda, çalışılan gün süresince P1 ve P10 kapılarındaki 1,1,2,2- TeCA'nın ve onun degradasyon ürünlerinin konsantrasyon değişimleri sırasıyla Şekil 3.29 ve Şekil 3.30'da gösterilmiştir. Ayrıca çalışılan gün süresince P1 kapısından elde edilen konsantrasyonlarla, P10 kapısındaki konsantrasyon farkından kolondaki 1,1,2,2-TeCA konsantrasyonunun yüzde uzaklaştırılma miktarı hesaplanmıştır ve Şekil 3.31'de verilmiştir.



Şekil 3. 29 Fe-PHB kolonunda, çalışılan gün süresince P1 kapısındaki 1,1,2,2-TeCA'nın ve onun degradasyon ürünlerinin konsantrasyon değişimleri



Şekil 3. 30 Fe-PHB kolonunda, çalışılan gün süresince P1 kapısındaki 1,1,2,2-TeCA'nın ve onun degradasyon ürünlerinin konsantrasyon değişimleri



Şekil 3. 31 Fe-PHB kolonunda, çalışılan gün süresince 1,1,2,2- TeCA'nın uzaklaştırılma yüzdesi

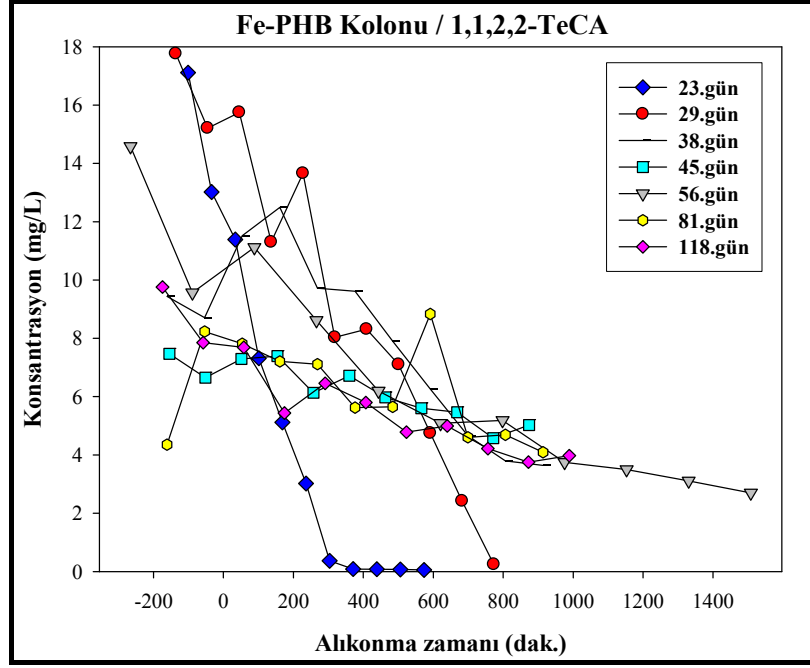
3.17.1 Fe-PHB Kolonunda 1,1,2,2-TeCA'nın Kloruzlaştırılması

Yukarı akışlı kolon sisteminin, yan yüzeylerinde bulunan P1, P2, P3, P4, P5, P6, P7, P8, P9, P10 kapılarından, çalışmanın 23, 29, 38, 45, 56, 81 ve 118. günlerinde 1 mL'lik örnekler alınmış ve konsantrasyon değişimleri Bölüm 3.10'da 'Klorlu Organik

Bileşiklerin Tayini' başlığı altında anlatıldığı üzere gaz kromatografi cihazına bağlı otomatik numune cihazı ile belirlenmiştir. Fe-PHB kolonunda alıkonma zamanına karşı 1,1,2,2-TeCA konsantrasyon değerleri Çizelge 3.22 ve Şekil 3.32'de verilmiştir.

Çizelge 3. 22 Fe-PHB kolonunda alıkonma zamanına karşı 1,1,2,2-TeCA konsantrasyon değerleri

Fe-PHB Kolonu / 1,1,2,2-TeCA													
23.gün		29.gün		38.gün		45.gün		56.gün		81.gün		118.gün	
t _R dak.	C mg/L	t _R dak.	C mg/L	t _R dak.	C mg/L	t _R dak.	C mg/L	t _R dak.	C mg/L	t _R dak.	C mg/L	t _R dak.	C mg/L
-101,20	17,11	-136,46	17,76	-161,27	9,43	-154,26	7,46	-266,11	14,58	-161,28	4,35	-174,49	9,76
-33,73	13,01	-45,48	15,21	-53,75	8,71	-51,42	6,64	-88,70	9,57	-53,76	8,23	-58,17	7,85
33,73	11,38	45,48	15,74	53,75	11,51	51,42	7,29	88,70	11,12	53,76	7,82	58,17	7,69
101,20	7,31	136,46	11,30	161,27	12,49	154,26	7,38	266,11	8,61	161,28	7,21	174,49	5,44
168,67	5,11	227,44	13,66	268,79	9,71	257,10	6,13	443,52	6,19	268,79	7,11	290,83	6,46
236,15	3,01	318,41	8,03	376,31	9,61	359,95	6,71	620,92	5,09	376,31	5,62	407,16	5,79
303,62	0,36	409,39	8,31	483,82	7,90	462,79	5,97	798,32	5,18	483,83	5,65	523,49	4,78
371,09	0,08	500,37	7,10	591,34	6,26	565,63	5,60	975,72	3,75	591,35	8,84	639,82	4,99
438,56	0,08	591,34	4,75	698,86	4,65	668,47	5,46	1153,13	3,50	698,87	4,60	756,15	4,22
506,03	0,07	682,32	2,42	806,38	3,79	771,32	4,57	1330,53	3,11	806,38	4,69	872,48	3,75
573,50	0,05	773,30	0,24	913,90	3,64	874,16	5,02	1507,94	2,69	913,90	4,09	988,81	3,97
640,98		864,27		1021,41		977,00		1685,34		1021,42		1105,14	



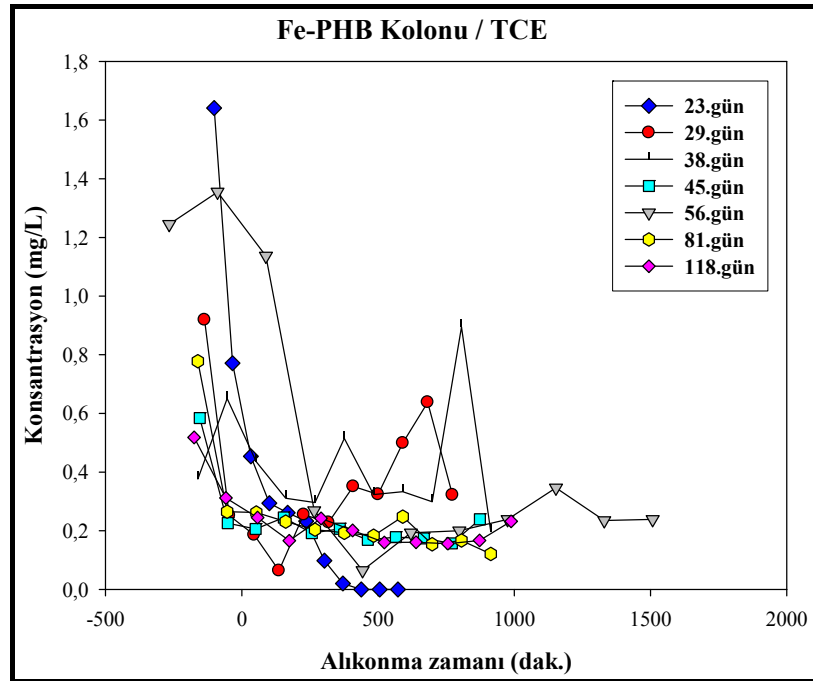
Şekil 3. 32 Fe-PHB kolonunda alıkonma zamanına karşı 1,1,2,2-TeCA konsantrasyon değerleri

3.17.2 Fe-PHB Kolonunda TCE'in Kloruzlaştırılması

Yukarı akışlı kolon sisteminin, yan yüzeylerinde bulunan P1, P2, P3, P4, P5, P6, P7, P8, P9, P10 kapılarından, çalışmanın 23, 29, 38, 45, 56, 81 ve 118. günlerinde 1 mL'lik örnekler alınmış ve konsantrasyon değişimleri Bölüm 3.10'da 'Klorlu Organik Bileşiklerin Tayini' başlığı altında anlatıldığı şekilde gaz kromatografi cihazına bağlı otomatik numune cihazı ile belirlenmiştir. Fe-PHB kolonunda alıkonma zamanına karşı TCE konsantrasyon değerleri Çizelge 3.23 ve Şekil 3.33'te verilmiştir.

Çizelge 3. 23 Fe-PHB kolonunda alıkonma zamanına karşı TCE konsantrasyon değerleri

Fe-PHB Kolonu / TCE													
23.gün		29.gün		38.gün		45.gün		56.gün		81.gün		118.gün	
t _R dak.	C mg/L	t _R dak.	C mg/L	t _R dak.	C mg/L	t _R dak.	C mg/L	t _R dak.	C mg/L	t _R dak.	C mg/L	t _R dak.	C mg/L
-101,20	1,64	-136,46	0,91	-161,27	0,37	-154,26	0,58	-266,10	1,24	-161,28	0,78	-174,49	0,52
-33,73	0,77	-45,48	0,25	-53,75	0,65	-51,42	0,22	-88,70	1,35	-53,76	0,27	-58,17	0,31
33,73	0,45	45,48	0,18	53,75	0,43	51,42	0,20	88,70	1,13	53,76	0,26	58,17	0,25
101,20	0,29	136,46	0,06	161,27	0,31	154,26	0,24	266,10	0,26	161,28	0,23	174,49	0,17
168,67	0,26	227,44	0,25	268,79	0,29	257,10	0,19	443,51	0,06	268,79	0,20	290,83	0,24
236,15	0,23	318,41	0,22	376,31	0,51	359,95	0,20	620,91	0,19	376,31	0,19	407,16	0,20
303,62	0,09	409,39	0,35	483,82	0,32	462,79	0,16	798,31	0,20	483,83	0,18	523,49	0,16
371,09	0,02	500,37	0,32	591,34	0,33	565,63	0,17	975,72	0,23	591,35	0,25	639,82	0,16
438,56	0,00	591,34	0,49	698,86	0,29	668,47	0,17	1153,12	0,34	698,87	0,15	756,15	0,16
506,03	0,00	682,32	0,63	806,38	0,89	771,32	0,15	1330,53	0,23	806,39	0,17	872,48	0,17
573,50	0,00	773,30	0,32	913,90	0,19	874,16	0,23	1507,93	0,23	913,90	0,12	988,81	0,23
640,98		864,27		1021,41		977,00		1685,34		1021,42		1105,14	



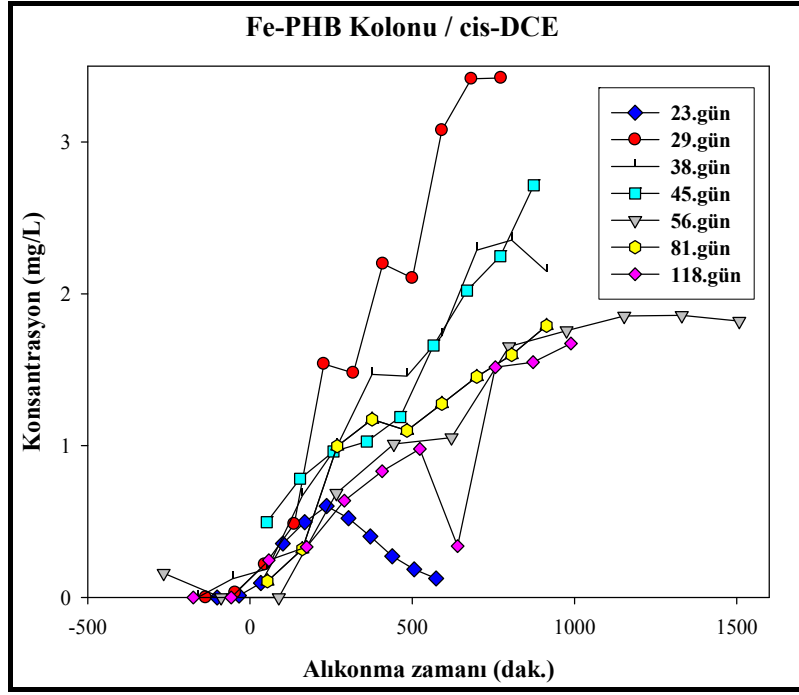
Şekil 3. 33 Fe-PHB kolonunda alıkonma zamanına karşı TCE konsantrasyon değerleri

3.17.3 Fe-PHB Kolonunda cis-DCE ve trans-DCE'in Klorsuzlaştırılması

Yukarı akışlı kolon sisteminin, yan yüzeylerinde bulunan P1, P2, P3, P4, P5, P6, P7, P8, P9, P10 kapılarından, çalışmanın 23, 29, 38, 45, 56, 81 ve 118. günlerinde 1 mL'lik örnekler alınmış ve konsantrasyon değişimleri 'Klorlu Organik Bileşiklerin Tayini' başlığı altında gaz kromatografi cihazına bağlı otomatik numune cihazı ile belirlenmiştir. Fe kolonunda alıkonma zamanına karşı cis-DCE konsantrasyon değerleri Çizelge 3.24 ve Şekil 3.34'te verilmiştir. Fe kolonunda alıkonma zamanına karşı trans-DCE konsantrasyon değerleri ise Çizelge 3.25 ve Şekil 3.35'te verilmiştir.

Çizelge 3. 24 Fe-PHB kolonunda alıkonma zamanına karşı trans-DCE konsantrasyon değerleri

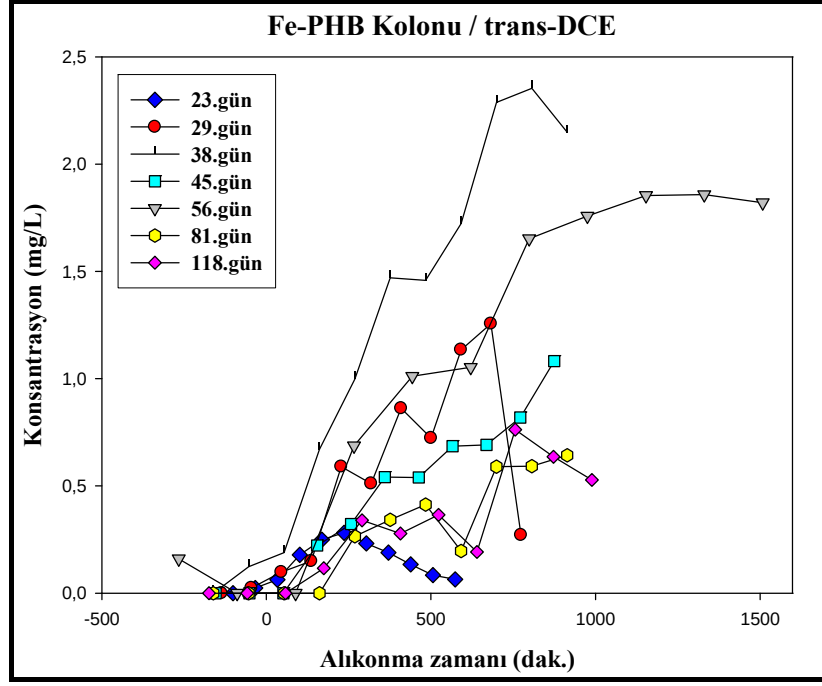
Fe-PHB Kolonu / cis-DCE													
23.gün		29.gün		38.gün		45.gün		56.gün		81.gün		118.gün	
t _R dak.	C mg/L	t _R dak.	C mg/L	t _R dak.	C mg/L	t _R dak.	C mg/L	t _R dak.	C mg/L	t _R dak.	C mg/L	t _R dak.	C mg/L
-101,20	0	-136,46	0,0000	-161,27	0	-154,26		-266,10	0,16	-161,28		-174,49	0
-33,73	0,01	-45,48	0,0320	-53,75	0,12	-51,42		-88,70	0	-53,76		-58,17	0
33,73	0,09	45,48	0,2170	53,75	0,19	51,42	0,49	88,70	0	53,76	0,1070	58,17	0,25
101,20	0,36	136,46	0,4840	161,27	0,67	154,26	0,78	266,10	0,69	161,28	0,3190	174,49	0,33
168,67	0,49	227,44	1,5380	268,79	0,99	257,10	0,96	443,51	1,01	268,79	0,9960	290,83	0,64
236,15	0,60	318,41	1,4790	376,31	1,47	359,95	1,03	620,91	1,05	376,31	1,1730	407,16	0,83
303,62	0,52	409,39	2,1980	483,82	1,46	462,79	1,19	798,31	1,65	483,83	1,0990	523,49	0,98
371,09	0,40	500,37	2,1040	591,34	1,72	565,63	1,66	975,72	1,76	591,35	1,2760	639,82	0,34
438,56	0,27	591,34	3,0780	698,86	2,29	668,47	2,02	1153,12	1,85	698,87	1,4540	756,15	1,52
506,03	0,19	682,32	3,4160	806,38	2,35	771,32	2,25	1330,53	1,86	806,39	1,5980	872,48	1,55
573,50	0,13	773,30	3,4220	913,90	2,15	874,16	2,72	1507,93	1,82	913,90	1,7900	988,81	1,67
640,98		864,27		1021,41		977,00		1685,34		1021,42		1105,14	



Şekil 3. 34 Fe-PHB kolonunda alıkonma zamanına karşı trans-DCE konsantrasyon değerleri

Çizelge 3. 25 Fe-PHB kolonunda alıkonma zamanına karşı trans-DCE konsantrasyon değerleri

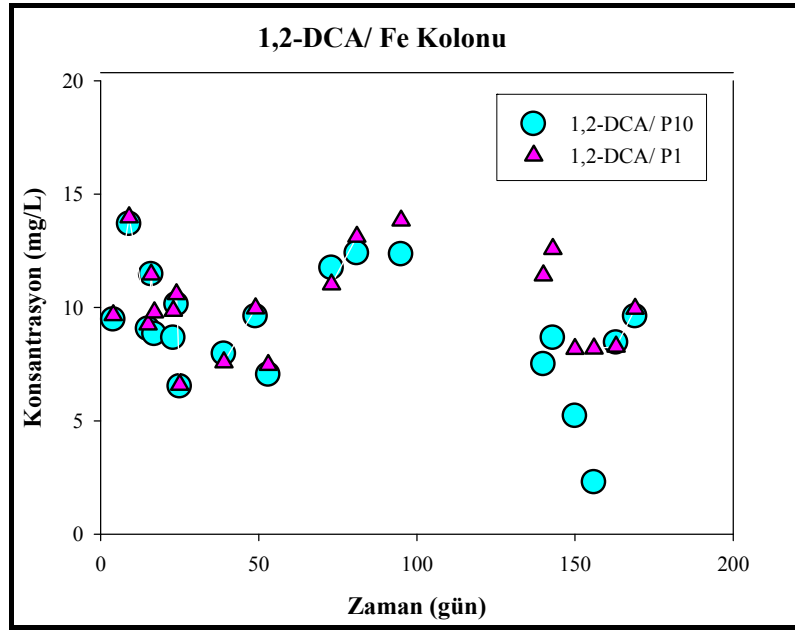
Fe-PHB Kolonu / trans-DCE													
23.gün		29.gün		38.gün		45.gün		56.gün		81.gün		118.gün	
t _R dak.	C mg/L	t _R dak.	C mg/L	t _R dak.	C mg/L	t _R dak.	C mg/L	t _R dak.	C mg/L	t _R dak.	C mg/L	t _R dak.	C mg/L
-101,20	0	-136,46	0	-161,27	0	-154,26	0	-266,10	0,16	-161,28	0	-174,49	0
-33,73	0,00	-45,48	0,02	-53,75	0,12	-51,42	0	-88,70	0	-53,76	0	-58,17	0
33,73	0,00	45,48	0,09	53,75	0,19	51,42	0	88,70	0	53,76	0	58,17	0
101,20	0,18	136,46	0,15	161,27	0,67	154,26	0,22	266,10	0,69	161,28	0	174,49	0,12
168,67	0,25	227,44	0,59	268,79	0,99	257,10	0,32	443,51	1,01	268,79	0,27	290,83	0,34
236,15	0,28	318,41	0,51	376,31	1,47	359,95	0,54	620,91	1,05	376,31	0,34	407,16	0,28
303,62	0,23	409,39	0,86	483,82	1,46	462,79	0,54	798,31	1,65	483,83	0,41	523,49	0,37
371,09	0,19	500,37	0,72	591,34	1,72	565,63	0,69	975,72	1,76	591,35	0,19	639,82	0,19
438,56	0,13	591,34	1,14	698,86	2,29	668,47	0,69	1153,12	1,85	698,87	0,59	756,15	0,76
506,03	0,08	682,32	1,26	806,38	2,35	771,32	0,82	1330,53	1,86	806,38	0,59	872,48	0,64
573,50	0,06	773,30	0,27	913,90	2,15	874,16	1,08	1507,93	1,82	913,90	0,64	988,82	0,53
640,98		864,27		1021,41		977,00		1685,34		1021,42		1105,14	



Şekil 3. 35 Fe kolonunda alıkonma zamanına karşı trans-DCE konsantrasyon değerleri

3.18 Kolonlarda 1,2-DCA'nın Klorsuzlaştırılması

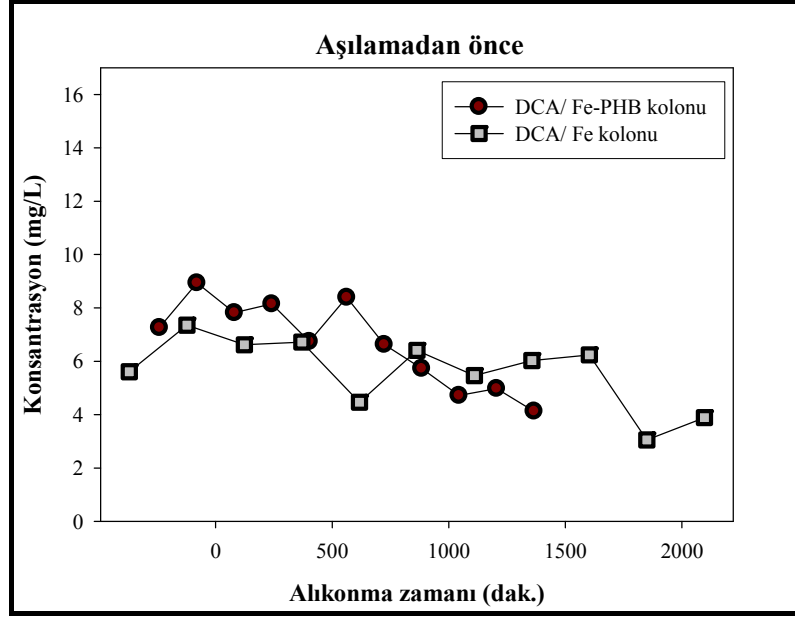
Çalışılan gün süresince Fe kolonun P1 ve P10 kapılarından ve ayrıca 140. gündeki aşılamaadan önce her iki kolonun, yan yüzeylerinde bulunan P1, P2, P3, P4, P5, P6, P7, P8, P9, P10 kapılarından, 1 mL'lik örnekler alınmış ve konsantrasyon değişimleri Bölüm 3.10'da 'Klorlu Organik Bileşiklerin Tayini' başlığı altında bahsedildiği gibi gaz kromatografi cihazına bağlı otomatik numune cihazı ile belirlenmiştir. Çalışılan gün süresince Fe kolonunun P1 ve P10 kapılarındaki 1,2-DCA değişimi Şekil 3.36'da, kolonlardaki alıkonma zamanına karşı aşılamaadan önce 1,2-DCA konsantrasyonlarındaki değişim Çizelge 3. 26 ve Şekil 3.37'de verilmiştir.



Şekil 3. 36 Çalışılan gün süresince Fe kolonunun P1 ve P10 kapılarındaki 1,2-DCA konsantrasyonundaki değişimi

Çizelge 3. 26 Kolonlardaki alıkonma zamanına karşı aşılamadan önce 1,2-DCA konsantrasyonlarındaki değişim

Fe Kolonu		Fe-PHB Kolonu	
t_R (dak.)	C (mg/L)	t_R (dak.)	C (mg/L)
-369,93	5,61	-240,97	7,26
-123,31	7,36	-80,33	8,94
123,31	6,62	80,33	7,82
369,93	6,72	240,97	8,15
616,55	4,46	401,62	6,74
863,17	6,41	562,27	8,39
1109,79	5,46	722,92	6,63
1356,41	6,03	883,57	5,73
1603,03	6,24	1044,22	4,72
1849,65	3,05	1204,87	4,98
2096,27	3,89	1365,52	4,13
2342,89		1526,17	

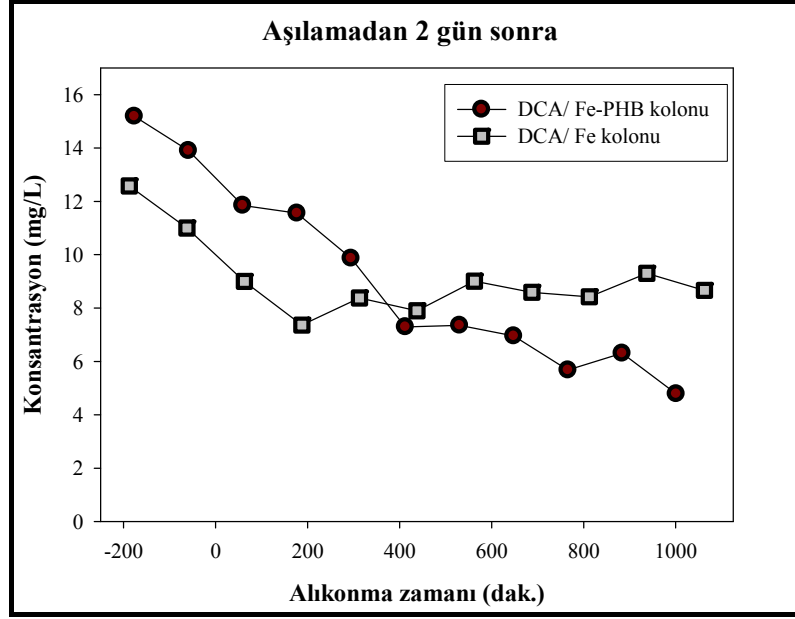


Şekil 3. 37 Kolonlardaki alıkonma zamanına karşı aşılardan önce 1,2-DCA konsantrasyonlarındaki değişim

140. günden sonra kolonlara, hazırlanan mikroorganizma kültüründen Bölüm 3.9’da anlatıldığı şekilde mikroorganizma aşılması yapılmıştır. Kolonlardaki alıkonma zamanına karşı aşılardan 2 gün sonra 1,2-DCA konsantrasyonlarındaki değişim Çizelge 3.27’de ve 3.38’de; aşılardan 5 gün sonra 1,2-DCA konsantrasyonlarındaki değişim Çizelge 3.28’de ve 3.39’da verilmiştir.

Çizelge 3. 27 Kolonlardaki alıkonma zamanına karşı aşılardan 2 gün sonra 1,2-DCA konsantrasyonlarındaki değişim

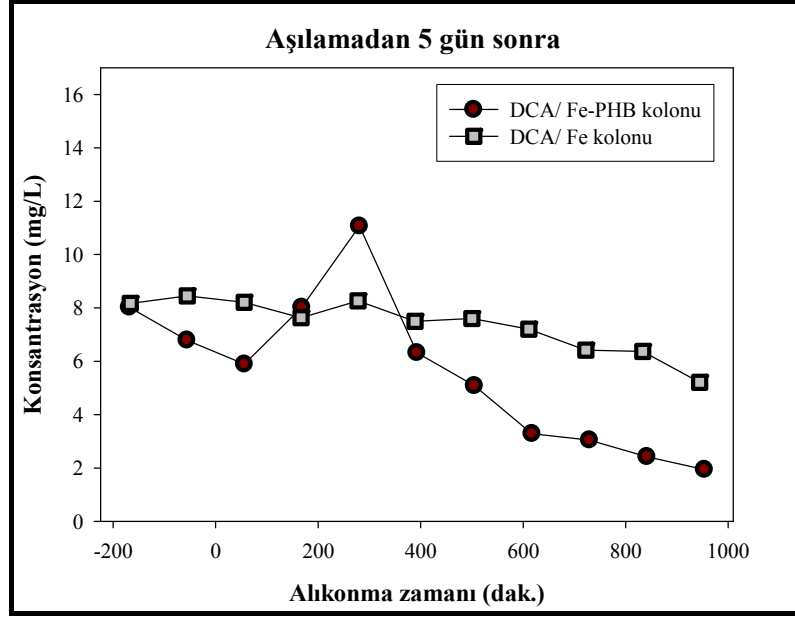
Fe Kolonu		Fe-PHB Kolonu	
t_R (dak.)	C (mg/L)	t_R (dak.)	C (mg/L)
-187,49	12,58	-176,72	15,18
-62,49	11,00	-58,91	13,91
62,49	9,00	58,91	11,85
187,49	7,36	176,72	11,56
312,48	8,38	294,52	9,87
437,47	7,90	412,33	7,29
562,46	9,01	530,14	7,35
687,45	8,58	647,95	6,95
812,44	8,43	765,76	5,68
937,43	9,30	883,57	6,30
1062,43	8,66	1001,38	4,78
1187,42		1119,19	



Şekil 3. 38 Kolonlardaki alıkonma zamanına karşı aşılardan 2 gün sonra 1,2-DCA konsantrasyonlarındaki değişim

Çizelge 3. 28 Kolonlardaki alıkonma zamanına karşı aşılardan 5 gün sonra 1,2-DCA konsantrasyonlarındaki değişim

Fe Kolonu		Fe-PHB Kolonu	
t_R (dak.)	C (mg/L)	t_R (dak.)	C (mg/L)
-166,66	8,17	-168,29	8,02
-55,55	8,45	-56,09	6,79
55,55	8,21	56,09	5,89
166,66	7,63	168,29	8,03
277,76	8,27	280,49	11,07
388,86	7,49	392,69	6,32
499,97	7,61	504,90	5,09
611,07	7,21	617,09	3,29
722,17	6,42	729,29	3,05
833,27	6,37	841,50	2,43
944,38	5,21	953,69	1,94
1055,48		1065,90	



Şekil 3. 39 Kolonlardaki alıkonma zamanına karşı aşılamadan 5 gün sonra 1,2-DCA konsantrasyonlarındaki değişim

BÖLÜM 4

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1 Kolonlarda pH ve Demir İyonları Arasındaki İlişki

İndirgenerek halojensizleştirme ve sulu ortamda demir yüzeyinde gerçekleşen korozyondan kaynaklı çözünmüş olan Fe(II) ve Fe(III) iyonları; kolondaki ana çözeltinin doğal akışı ile kolon içinde daha uzak yerlere taşınır ve bu iyonlar oksitleri ve oksihidroksitleri şeklinde Bölüm 2.5.3'te anlatıldığı gibi, sistemin bazik pH değerlerinde, yüzeyde çökme eğilimindedir. Demirin hidroksit ve oksihidroksitlerinin oluşturduğu bu çökeltiler, iletken olmayan tabakaların oluşumuna neden olur. Bu tabakalar demirin aktif yüzeyini ve dolayısıyla indirgenerek halojensizleştirme reaksiyonlarına karşı etkinliğini azaltmaktadır. Her iki deney düzeneği için de her kapıdan alınan örneklerle çözeltideki Fe(II) ve Fe(III) konsantrasyonları izlenmiş ve oluşturulan profiller bu sonuçları doğrulamıştır.

Şekil 3.12'de görüldüğü üzere Fe kolonundaki Fe(II) iyonlarının konsantrasyonları 56.günden 118.güne kadar hızla azalmış, ayrıca daha geç alıkonma zamanlarında tespit edilmiştir. Bunun sebebi ise oluşan çökeltilerin yerçekiminin etkisi ile kolonun alt bölgelerinde birikmeleri ile reaktif ortamın pasifleşmesidir. Şekil 3.13'te göre Fe-PHB kolonunda ise Fe kolonunun aksine 118. günde çözeltideki Fe(II) iyonları düşük alıkonma sürelerinden itibaren artış göstermeye devam etmiştir.

Çalışmanın ilk zamanlarında Şekil 3.14'te gösterildiği gibi Fe kolonunun P10 kapısındaki pH değerleri bazikten asidiğe doğru; 50. günden sonra da asidikten baziğe doğru hızlı bir geçiş yapmıştır. pH değerinin yaklaşık 7,5'e kadar artması ile başlangıçta oldukça yüksek olan toplam demir iyonları konsantrasyonları 50. günden sonra demir

iyonlarının oksitleri ve oksihidroksitleri şeklinde çökmesi nedeniyle hızla azalmıştır (Şekil 3.13). Fe-PHB kolonunda ise Şekil 3.15'e göre, bu azalış 100. günden itibaren gözlenmiştir. Bu sonuç; PHB'nin demirin reaktivitesi üzerinde olumlu bir etki göstermesine, demir yüzeyinde çökeltilerin birikerek pasifleşmeyi geciktirmesine dayandırılmıştır. Demir iyonlarının analizi sonucunda çözeltideki toplam demir iyonları, sadece Fe(II) iyonları olarak belirlenmiştir (Şekil 3.15). Çözeltideki Fe(II) iyonlarının artışı, sistemde daha az kararlı olan Fe(III) iyonları ile doğal olarak gelişen redoks potansiyeline dayandırılmaktadır.

4.2 Kolonlarda Uçucu Yağ Asitleri ve pH Arasındaki İlişki

PHB, mikroorganizmalarca diğer enerji kaynaklarının yetersiz olduğu durumlarda kullanılmak üzere karbon ve enerji kaynağı olarak depolanır. Fe kolonunda, Fe-PHB kolonundaki gibi ek bir organik karbon ve hidrojen kaynağı olmadığı için, kolondaki mikroorganizmalar bünyelerindeki bu kısıtlı kaynağı hızlı bir şekilde parçalamaya başlamışlardır ve Şekil 3.16'da da görüldüğü üzere çalışmanın yaklaşık 50. gününde UYA'lerinin konsantrasyonları maksimuma ve kolondaki pH değerleri de minimuma ulaşmıştır.

Şekil 3.16 ve 3.17'de PHB'nin fermentasyon ürünü olan UYA'lerinin konsantrasyonlarındaki artış, kolonlarda biyolojik aktivitenin olmadığı kısa bir ölü zamandan sonra mikroorganizmaların doğal yollarla üremeye başladıklarını göstermiştir. PHB'nin parçalanması sonucu ürün olarak UYA'lerinden asetik asit oluşumu, HB'nin β -oksidasyonuna ek olarak, farklı mikroorganizmalara karşı diğer bir reaksiyonun meydana gelmesine öncülük eder. Bu reaksiyon HB'nin butirata indirgenmesi ile eşitlik (4.1)'de gösterildiği şekilde ve ortamda önemli miktarda H_2 varlığında gerçekleşmektedir [132].



Bu reaksiyon, anaerobik şartlar altında büyümek ve gelişmek için hidrojene bağımlı olan uçucu yağ asitlerini asetik asite dönüştüren asetojenik mikroorganizmaların üremesine karşın meydana gelir. Şekil 3.18 ve Şekil 3.19'da görüldüğü üzere kolonlarda yüksek konsantrasyonlara ulaşan butirik asit konsantrasyonları, ortamda farklı mikroorganizma türlerinin varlığını ve ayrıca fermentasyon ürünlerine karşı birbirleri ile yarış halinde olduklarını göstermektedir.

Halojensizleştirme genellikle anaerobik koşullar altında daha etkili olduğu için ortamda metan üreten metanojenik bakteri türlerinin olduğu düşünülmektedir ve metan üreten bakteriler pH 'ya oldukça duyarlıdır. Bu nedenle verimli bir arıtım için sistem pH'sının 6,4- 8,2 arasında olması önerilir [139]. Sistemde optimum şartların olmaması halinde, asit üreten (asidojenik) bakteriler metan bakterilerini tüketebileceğinden dolayı daha çok UYA üretebilirler. Şekil 3.18 ve 3.19'da görüldüğü üzere, 45.günde Fe kolonundaki maksimum butirik asit konsantrasyonu 1306,50 mg/L iken Fe-PHB kolonundaki butirik asit konsantrasyonu bu değere göre oldukça düşük ve 305,19 mg/L olarak belirlenmiştir. Bu durumda, Fe kolonunda pH anaerobik arıtım için elverişsiz seviyelere düşer. Belirli bir düşük pH değerinde ise üretim tamamen durmaktadır. Bu yüzden Fe kolonunda 50. günden sonra UYA üretimi hızla azalmış ve 100. günde sonra üretim sona ermiştir ve pH değerleri 7'nin üzerine çıkmıştır (Şekil 3.16). Daha önce bahsedildiği üzere pH'nın hızlı artışı sistemde demirin oksit ve hidroksitleri şeklinde çökerek demir yüzeyinde birikmesine ve dolayısıyla Fe kolonunun etkinliğini diğer kolona kıyasla erken kaybetmesine neden olmuştur.

Fe-PHB kolonunda bulunan yavaş salınımlı organik karbon ve hidrojen kaynağı olan PHB'nin ortamdaki rekabeti azaltarak, asidojenik bakterilerin metan bakterilerini tüketmesini ve dolayısıyla daha yüksek konsantrasyonlarda UYA üretimine engel olduğu düşünülmektedir (Şekil 3.17). Bu şekilde sistemin pH değerleri yaklaşık 125. güne kadar, 6-7 arasında sabit kalabilmiştir. Bu durum, sistemde demirin oksit ve hidroksit çökeltilerinin oluşmasına engel olmuş ve Fe-PHB kolonunda, sıfır değerlikli demirin daha uzun süre etkinliğini korumasını sağlamıştır. Ayrıca Şekil 3.20 ve 3.21 karşılaştırıldığında görüldüğü üzere, Fe kolonunda asetik asit konsantrasyonu 38. ve 45. günlerde erken alıkonma zamanlarında, yüksek konsantrasyon değerlerinde görülmüş ve 45.günden sonra hızlı bir azalma ile 87. günde tamamıyla tükenmiştir. Bu durum Fe kolonunda gerçekleşen fermantasyonun, Fe-PHB kolonuna kıyasla daha hızlı gerçekleştiğini göstermektedir.

4.3 Fe Kolonunda 1,1,2,2-TeCA'nın Ve Degradasyon Ürünlerinin Klorsuzlaştırılması

4.3.1 Fe Kolonunda 1,1,2,2-TeCA'nın Klorsuzlaştırılması

Şekil 3.22'de, P1 kapısında görülen TCE konsantrasyonundaki değişimler, çalışma süresince ana çözeltinin sürekli taze tutulamamasından kaynaklanmaktadır. Hazırlanan 20 L'lik ana çözelti, kolonun yaklaşık iki hafta beslenmesini sağlamaktadır. Bu süre zarfında 1,1,2,2-TeCA'nın önemli bir miktarı dehidrohalojenasyon reaksiyonları sonucu TCE'e dönüşebilmektedir. Ana çözeltinin taze hazırlanarak kolona bağlanmasından kısa bir süre sonra yapılan örneklemelerde bu durum gözlenmemiştir.

Şekil 3.23'te P10 kapısında 1,1,2,2-TeCA'nın ve degradasyon ürünlerinin (TCE, cis-DCE, t-DCE) zamanın(gün) bir fonksiyonu olarak konsantrasyon değişimleri verilmiştir. Çalışma süresince, cis-DCE ve trans-DCE'nin indirgenerek halojensizleştirmesinin son ürünü olan etilen ve etan belirlenememiştir.

Şekil 3.24'te görüldüğü üzere ilk 20 günde 1,1,2,2-TeCA'nın uzaklaştırılma oranı yaklaşık % 99 iken; daha sonra bu oran hızla azalarak 50. günden sonra % 45'in altına düşmüştür. Demir yüzeyinde pasivasyonun oluşmasından kaynaklı 60. günden itibaren uzaklaştırılma oranı % 5 ile % 40 arasında değişkenlik göstermiştir.

Şekil 3.25'te görülen 1,1,2,2-TeCA profilleri ile sırasıyla Şekil 3.16, 3.18 ve 3.20'de görülen kolonda alıkonma sürelerine karşı asetik asit, butirik asit konsantrasyon değişimleri ve toplama UYA'nın pH değerleri ile değişim grafikleri karşılaştırıldığında polimer tüketimin artması ile reaktif ortamın etkinliğinin kaybolduğu gözlenmiştir. PHB'nin tükenmesi ile, uçucu yağ asitlerinin konsantrasyonları giderek azalmış ve bunun sonucunda kolonun alt tabakalarından başlayarak bölgesel pH değerleri artmaya başlamıştır. Fe kolonunda, çalışmanın 56.gününden sonra uçucu yağ asitleri kolonun ilk tabakasında, yaklaşık 600. alıkonma zamanlarına kadar çok düşük konsantrasyonlarda olduğu için sistemin pH'sı artık tamponlanmamaktadır ve sistem ana çözeltinin pH'sına eğilim göstermektedir. Şekil 3.25'te aynı tabakalarda, 200 ile 600. alıkonma zamanları arasında 45.günden itibaren 1,1,2,2-TeCA konsantrasyon profili düz bir çizgi oluşturmuş ve 1,1,2,2-TeCA'nın degradasyonu neredeyse hiç gerçekleşmemiştir. Bu durum reaktif ortamın etkisiz olduğunu göstermektedir. 73. ve 81.günlerdeki profillere bakıldığında ise 1,1,2,2-TeCA konsantrasyonu 800. alıkonma zamanlarına kadar hemen

hemen sabit kalmıştır. Bunun sebebi daha önce de belirtildiği üzere, kolonda meydana gelen demirin oksit ve hidroksit çökeltilerinin kolonun alt tabakalarından başlayarak demir yüzeyinde birikmeye neden olması ve zamanla pasifleşme olgusunun reaktif bölgeden yukarıya doğru genişlemesidir. Bu durum, 1,1,2,2-TeCA'nın degradasyonunun kolonda daha yüksek alıkonma sürelerine doğru yer değiştirmesinden anlaşılmıştır. Bu günlerde, kolonun verimi ise % 20'lere kadar düşmüştür.

Bu çalışmada, demirin reaktif bölgenin ağırlığının sadece % 5'i kadar düşük konsantrasyonlarda olduğunu vurgulamak önemlidir. GRB'in alan uygulamalarında reaktif bölgede kullanılan demir miktarı oldukça yüksektir.

4.3.2 Fe Kolonunda TCE'in Klorsuzlaştırılması

Şekil 3.22'de, P1 kapısında görülen TCE konsantrasyonundaki değişimler, çalışma süresince ana çözeltinin sürekli taze tutulamamasından kaynaklanmaktadır. Hazırlanan 20 L'lik ana çözelti kolonun yaklaşık iki hafta beslenmesini sağlamaktadır. Bu süre zarfında 1,1,2,2-TeCA'nın önemli bir miktarı dehidrohalojenasyon reaksiyonları sonucu TCE'e dönüşebilmektedir. Ana çözeltinin taze hazırlanarak kolona bağlanmasından kısa bir süre sonra yapılan örneklemelerde bu durum gözlenmemiştir.

Şekil 3.26'da Fe kolonunda, alıkonma sürelerinin bir fonksiyonu olarak TCE konsantrasyonundaki değişimler temsili seçilmiş yedi farklı günde karşılaştırılmıştır. Çalışma süresince TCE konsantrasyonlarında fazla bir değişim gözlenmemiştir ve kolon boyunca yaklaşık 0,4 mg/L konsantrasyon değerinde sabit kalmıştır.

4.3.3 Fe Kolonunda cis-DCE ve trans-DCE'in Klorsuzlaştırılması

Fe kolonunun P10 kapısında zamanın(gün) bir fonksiyonu olarak cis-DCE ve trans-DCE konsantrasyonları uçucu yağ asitleri ve pH (Şekil 3.15) ile uyum göstererek yaklaşık 30 ile 45.günler arasında, Şekil 3.27 ve 3.28'de görüldüğü üzere, kolonda maksimum konsantrasyon değerlerine ulaşmıştır. Daha önce de belirtildiği üzere uçucu yağ asitlerinin yüksek konsantrasyonlarda oluşumu, pH değerlerinin düşmesine ve düşük pH değerleri ise sıfır değerlikli demirin etkinliğini artırarak birincil kirleticilerin degradasyon kinetiğinin hızlanmasını sağlamaktadır. 1,1,2,2-TeCA'nın degradasyon kinetiğinin hızlı olması daha düşük alıkonma sürelerinde ve yüksek konsantrasyonlarda cis-DCE ve trans-DCE oluşmasını sağlamıştır. Bu sebeple 29, 38, 45. günlerde 1,1,2,2-

TeCA'nın degradasyonu, ilerleyen günlere kıyasla yüksek oranda gerçekleştiği için, aynı günlerdeki cis-DCE ve trans-DCE konsantrasyonu 500. alıkonma zamanından itibaren kolonda maksimum konsantrasyonlarına ulaşmıştır. Ancak birincil kirleticinin giderek daha yüksek alıkonma zamanlarında meydana gelen degradasyonu nedeni ile bu bileşikler kolonda birikme eğilimi göstermiştir.

Fe kolonunun P10 kapısında, 50.günden sonra uçucu yağ asitlerinin konsantrasyonları azalmıştır (Şekil 3.16). Dolayısıyla pH, bazik değerlere yükselmiştir ve demir etkinliğini kaybetmeye başlamıştır. Bu sebeple 1,1,2,2-TeCA degradasyonu azalır ve degradasyon ürünleri daha yavaş bir kinetik ile oluşur. Bu durum, kolonda cis-DCE ve trans-DCE konsantrasyonlarının azalmasına neden olmuştur (Şekil 3.27 ve 3.28).

Fe kolonunda birincil kirleticinin degradasyonu tamamlanamadığı için cis-DCE konsantrasyonları oldukça düşüktür. 81. günde Fe kolonunun çıkış çözeltisinde 1 mg/L'nin altındadır. trans-DCE'in kolondaki davranışı cis-DCE'e çok benzerdir, ancak konsantrasyon değerleri cis-DCE'inkinden bir nebze daha düşüktür (Şekil 3.28).

4.4 Fe-PHB Kolonunda 1,1,2,2-TeCA'nın Ve Degradasyon Ürünlerinin Klorsuzlaştırılması

4.4.1 Fe-PHB Kolonunda 1,1,2,2-TeCA'nın Klorsuzlaştırılması

Şekil 3.29'de, Fe-PHB kolonunun P1 kapısında görülen TCE konsantrasyonundaki değişimler, diğer kolonda da gözlemlendiği üzere çalışma süresince ana çözeltinin sürekli taze tutulamamasından kaynaklanmıştır.

Şekil 3.30'da P10 kapısında 1,1,2,2-TeCA'nın ve degradasyon ürünlerinin (TCE, cis-DCE, trans-DCE) zamanın(gün) bir fonksiyonu olarak konsantrasyon değişimleri verilmiştir. Çalışma süresince, diğer kolonda da olduğu gibi cis-DCE ve trans-DCE'nin indirgenerek halojensizleştirmesinin son ürünü olan etilen ve etan tayin sınırları içinde tespit edilememiştir.

Şekil 3.31'de görüldüğü üzere ilk 20 günde 1,1,2,2-TeCA'nın uzaklaştırılma oranı Fe kolonuna benzerlik göstermiş ve yaklaşık % 99 iken; 20 ile 60. günler arasında bu oran % 70-90 arasında değişkenlik göstermiştir. Uzaklaştırılma oranındaki düşüş Fe kolonundaki kadar hızlı gerçekleşmemiştir. Bunun sebebi demir yüzeyinde

pasifleşmenin daha geç ve yavaş meydana gelmesidir. Böylece 80 ile 200. günler arasında 1,1,2,2-TeCA'nın uzaklaştırılma oranı ortalama % 60 olarak gözlenmiştir.

Şekil 3.32'de Fe-PHB kolonunun 29 ve 38. günlerinde Fe kolonuna benzer olarak 1,1,2,2-TeCA'nın tam arıtımı sağlanmıştır. Ancak sonraki günlerde Fe kolonunda meydana gelen 200 ile 600. alıkonma zamanları arasında demirin hidroksit ve oksihidroksitleri şeklinde çökmesinden kaynaklanan profillerde gözlenen düzleşme, Fe-PHB kolonunda 118. güne kadar belirgin olarak gözlenmemiştir. Bu durum Fe-PHB kolonunda PHB'nin fermentasyonu sonucunda UYA'lerinin üretiminin devam etmesi ve ortam pH'sı için 200. güne kadar tampon görevi görmesine dayandırılmıştır.

4.4.2 Fe-PHB Kolonunda TCE'in Klorsuzlaştırılması

Şekil 3.33'te Fe-PHB kolonunda, temsili seçilmiş yedi farklı günde alıkonma sürelerinin bir fonksiyonu olarak izlenen TCE konsantrasyonundaki değişimler, Fe kolonuna benzer olarak ve kolon boyunca çok büyük değişim göstermemiştir. Ancak Fe kolonundaki ortalama 0,4 mg/L konsantrasyona kıyasla Fe-PHB kolonunda TCE konsantrasyonu ortalama 0,2 mg/L ile bir nebze daha düşük olarak belirlenmiştir. Çalışma süresince TCE konsantrasyonlarında fazla bir değişim gözlenmemiştir ve kolon boyunca yaklaşık 0,4 mg/L konsantrasyon değerinde sabit kalmıştır.

4.4.3 Fe-PHB Kolonunda cis-DCE ve trans-DCE'in Klorsuzlaştırılması

Fe-PHB kolonunun P10 kapısında zamanın(gün) bir fonksiyonu olarak Şekil 3.34'e göre cis-DCE ve trans-DCE konsantrasyonları, Fe kolonuna kıyasla daha yüksek konsantrasyonlarda gözlenmiştir. Fe kolonuna benzer olarak yaklaşık 30 ile 45.günler arasında, birincil kirleticinin degradasyon kinetiğinin yüksek olması nedeni ile Fe-PHB kolonunda cis-DCE, 4 mg/L ile maksimum konsantrasyon değerlerine ulaşmış ve daha sonra azalan kinetik ile 2 mg/L'lik konsantrasyon değerine düşmüş; ancak Fe kolonunun aksine ile 125. güne kadar kolonda oluşmaya devam etmiştir (Şekil 3.30). Daha önce de belirtildiği üzere uçucu yağ asitlerinin yüksek konsantrasyonlarda oluşumu, pH değerlerinin düşmesine ve düşük pH değerleri ise sıfır değerlikli demirin dah geç ve yavaş pasifleşmesini sağlayarak hatta pasifleşen demiri yeniden etkin hale getirerek birincil kirleticilerin degradasyon kinetiğinin hızlanmasını sağlamaktadır. 1,1,2,2-TeCA'nın degradasyon kinetiğinin hızlı olması daha düşük alıkonma sürelerinde

ve yüksek konsantrasyonlarda cis-DCE ve trans-DCE oluşmasını sağlamıştır. Bu sebeple Şekil 3.34'te görüldüğü gibi Fe-PHB kolonunda, diğer kolona kıyasla sadece 29, 38, 45. günler değil 118. günde dahil olmak üzere cis-DCE konsantrasyonları daha düşük alıkonma sürelerinde yüksek konsantrasyonlarda gözlenmiştir. trans-DCE'in kolondaki davranışı cis-DCE'e çok benzerdir, ancak Şekil 3.35'ten anlaşılabileceği gibi konsantrasyon değerleri cis-DCE'inkinden bir nebze daha düşüktür.

Her iki kolonda da cis-DCE ve trans-DCE'in zararsız etilen ve etana dönüşümü gözlenememiştir. Kolondan çıkan bu kirleticilerin, kolonların çıkış çözeltisi aktif karbon ile filtrelenerek adsorplanması sağlanmıştır. Bir miktar etilen ve etan olduğu varsayılmakta ancak; bu değerlerin tayin sınırları altında olduğu düşünülmüştür.

4.5 Kolonlarda 1,2-DCA'nın Klorsuzlaştırılması

Şekil 3.36'da görüldüğü üzere 1,2-DCA'nın, Fe kolonunun P1 ve P10 kapılarındaki konsantrasyon değerleri arasında bir değişim gözlenmemiş ve Şekil 3.37'de her iki kolondan elde edilen 140. gündeki profilden de görüldüğü üzere kolonlara mikroorganizma kültürü ile aşılama yapılmadan önce 1,2-DCA, sıfır değerlikli demire karşı direnç göstermiştir. Çalışmanın son aşamasında, abiyotik indirgenerek klorsuzlaştırma ile biyolojik iyileştirme yöntemleri GRB sistemi içinde birleştirilmiş ve aynı periyotta oluşturulan mikroorganizma kültüründen kolonlara aşılama yapılmıştır. Böylece GRB sisteminin uygulama alanı ve performansının artırılabilceği düşünülmüştür. Bunun için kolonlara laboratuvar koşullarında oluşturulmuş 1,2-DCA'nın klorsuzlaştırılmasını sağlayan mikroorganizma kültüründen 140. günden başlanarak aşılama yapılmıştır. Bu durumda PHB'nin fermentasyon ürünleri mikroorganizmaların gelişebilmeleri için hidrojen ve organik karbon kaynağı olarak kullanılmıştır. Şekil 3.18'de görüldüğü üzere kolonların 140. gününde Fe-PHB kolonunda henüz PHB tüketilmemiş ve UYA mevcuttur, ancak Fe kolonda neredeyse bitmiştir. Bunun sonucunda 140 gün süreyle sıfır değerlikli demire direnç gösteren 1,2-DCA, aşılama 2 gün sonra Şekil 3.38'de ve aşılama 5 gün sonra Şekil 3.39'da görüldüğü üzere Fe-PHB kolonunda büyük oranda mikrobiyolojik degradasyona uğramış ve konsantrasyonunda azalma gözlenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Ullmann (2005). Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, John Wiley & Sons, Inc.
- [2] Patterson, J.M. (1985). Industrial Wastewater Treatment Technology, Butterworth, Boston, Mass., 305-306.
- [3] U.S.EPA, (2004). "Site Characterization Technologies for DNAPL Investigations" EPA/542/R-04/017, Office of Solid Waste and Emergency Response (5102G) September 2004 <http://www.epa.gov/tio> <http://clu.in.org>
- [4] Gillham, W. ve O'Hannesin, S.F. (1998). "Long-Term Performance of an In Situ Iron Wall for Remediation of VOCs", Ground Water, 36(1): 164-170.
- [5] Gillham, W., O'Hannesin, S.F., Sudicky, E.A., Johnson, R.L. ve Myrand, D. (1992). "Diffusion of Volatile Organic Compounds in Natural Clay Deposits: Laboratory Tests", Journal of Contaminant Hydrology, 10(2): 159-177.
- [6] Matheson, L.J. ve Tratnyek, P.G. (1994). "Reductive Dehalogenation of Chlorinated Methanes by Iron Metal", Environmental Science and Technology, 28(12): 2045-2053.
- [7] Burris, D.R., Campbell, T.J. ve Manoranjan, V.S. (1995). "Sorption of Trichloroethylene and Tetrachloroethylene in a Batch Reactive Metallic Iron-Water System", Environmental Science and Technology, 29: 2850-2855.
- [8] Bouwer, E.J. ve Mccarty, P.L. (1983). "Transformations of 1- and 2-Carbon Halogenated Aliphatic Organic Compounds Under Methanogenic Conditions", Applied and Environmental Microbiology, 5: 1286-1294.
- [9] Bouwer, E. J., Rittmann, B.E. ve Mccarty, P.L. (1981). "Anaerobic Degredation of Halogenated 1- and 2- Carbon Orgaic Compounds", Environmental Science and Technology, 15: 596-599.
- [10] Rittmann, B.E., Bouwer, E.J., SchreiNer, J.E. ve Mccarty, P.L. (1980). "Biodegradation of Trace Organic Compounds in Ground Water Systems", Technical Report No: 255, Department of Civil Engineering, Stanford University, Stanford, Calif.
- [11] Vogel, T.M. ve Mccarty, P.L. (1985). "Biotransformation of Tetrachloroethylene to Trichloroethylene, Vinyl Chloride and Carbon Dioxide under Methanogenic Conditions", Applied and Environmental Microbiology, 49: 1080- 1083.

- [12] Bruin, W.P., Kotterman, D.E., Posthumus, M.J.J., Schraa, M.A. ve Zehnder, G. (1992). "Complete Biological Reductive Transformation of Tetrachloroethene to Ethane", *Applied and Environmental Microbiology*, 58: 1996-2000.
- [13] Fogel, M.M., Taddeo, A.R. ve Fogel, S. (1986). "Biodegradation of Chlorinated Ethenes by a Methane-Utilizing Mixed Culture", *Applied and Environmental Microbiology*, 720- 724.
- [14] Bouwer, E.J. ve Mccarty, P.L. (1982). "Removal of Trace Chlorinated Organic Compounds by Activated Carbon and Fixedfilm Bacteria", *Environmental Science and Technology*, 16: 836-843.
- [15] Hill, J.I., Kollig, H.P., Paris, D.F., Wolfe, N.L., Zep, R.G. (1976). "Dynamic Behavior of Vinyl Chloride in Aquatic Ecosystems", U.S. Environmental Protection Agency Publication, Epa- 600/3-76-001, National Technical Information Service, Springfield.
- [16] Pearson, C.R. ve Mcconnell, G. (1975). "Chlorinated C, and C2 Hydrocarbons in the Marine Environment", *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences*, London, 189: 305- 332.
- [17] Wilson, J.T., McNabb, J.F., Wilson, B.H. ve Noonan, M.J. (1983). "Biotransformation of Selected Organic Pollutants in Ground Water", *Developments in Industrial Microbiology*, 24: 225- 233.
- [18] Tabak, H.H., Quave, S.A., Mashni, C.I. ve Barth, E.F. (1981). "Biodegradability Studies with Organic Priority Pollutant Compounds", *Journal of the Water Pollution Control Federation*, 53: 1503- 1518.
- [19] Freedman, D.L. ve Gossett, J.M. (1989). "Biological Reductive Dechlorination of Etrachloroethylene and Trichloroethylene to Ethylene under Methanogenic Conditions", *Applied and Environmental Microbiology*, 55: 2144- 2151.
- [20] Distefano, T.D., Gossett, J.M. ve Zinder, S.H. (1991). "Reductive Dehalorination of High Concentrations of Tetrachloroethene to Ethane by an Anaerobic Enrichment Culture in the Absence of Methanogenesis", *Applied and Environmental Microbiology*, 57: 2287- 2292.
- [21] Kastner, M. (1991). "Reductive Dechlorination of Tri- and Tetrachloroethylenes Depends on Transition from Aerobic to Anaerobic Conditions", *Applied and Environmental Microbiology*, 2039- 2046.
- [22] Infante, P.F. ve Tsongas, T.A. (1982). "Mutagenic and Oncogenic Effects of Chloromethanes, Chloroethanes, and Halogenated Analogs of Vinyl Chloride", *Environmental Science Research*, 25: 301- 327.
- [23] Skeen, R., Gao, J. ve Hooker, B. (1995). "Kinetics of Chlorinated Ethylene Dehalogenation under Methanogenic Conditions", *Biotechnology and Bioengineering*, 48: 655- 659.
- [24] Christiansen, N., Christiansen, S., Arvin, E. ve Ahring, B. (1997). "Transformation of Tetrachloroethene in a Up- Flow Anaerobic Sludgeblanket Reactor", *Applied Microbiology and Biotechnology*, 47: 91- 94.

- [25] Hirl, P. ve Irvine, R. (1997). "Reductive Dechlorination of Perchloroethylene Using Anaerobic Sequencing Batch Biofilm Reactors (AnSBBR)", *Water Science and Technology*, 35: 49- 56.
- [26] Gao, J.W., Skeen, R.S., Hooker, B.S. ve Quesenberry, R.D. (1997). "Effects of Several Electron Donors on Tetrachloroethylene Dechlorination in Anaerobic Soil Microcosms", *Water Research*, 31: 2479–2486.
- [27] Yang, Y. ve McCarty, P.L. (1998). "Competition for Hydrogen within a Chlorinated Solvent Dehalogenating Anaerobic Mixed Culture" *Environmental Science and Technology*, 32(22): 3591-3597.
- [28] Quast, C.L. Fisher, M.G. ve Roughton, A.H. (1999). "Site Characterization/Risk Assesment of Tetrachloroethene (PCE)-Contaminated Site", *Proceedings of the 1999 Conference on Hazardous Waste Research*.
- [29] Prakash, S.M. ve Gupta, S.K. (1999). "Biodegradation of Tetrachloroethylene in Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor", *Bioresource Technology*, 72: 47-54.
- [30] Chen, G. (2004). "Reductive Dehalogenation of Tetrachloroethylene by Microorganisms: Current Knowledge and Application Strategies", *Applied Microbiology and Biotechnology*, 63: 373– 377.
- [31] Enzien, M.V., Picardal, F.W., Hazen, T.C., Arnold, R.G. ve Fliermans, C.F. (1994). "Reductive Dechlorination of Trichloroethylene and Tetrachloroethylene under Aerobic Conditions in a Sediment Column", *Applied and Environmental Microbiology*, 60: 2200- 2204.
- [32] Shim, H., Ryoo D., Barbieri, P. ve Wood, K. (2001). "Aerobic Degredation of Mixtures of Tetrachloroethylene, Trichloroethylene, Dichloroethylenes and Vinyl Chloride by Toluene-*O*-Xylene Monooxygenase of *Pseudomonas Stutzeri Oxl*", *Applied Microbiology and Biotechnology* 56: 1-5.
- [33] Lee, W. ve Batchelor, B. (2003). "Abiotic Reductive Dechlorination of Chlorinated Ethylene by Iron-Bearing Soil Minerals", 2. Green Rust, *Environmental Science and Technology*, 36: 5348–5354.
- [34] Maillard, J. (2004). "Molecular Characterization of Key Enzymes Involved in Dehalorespiration with Tetrachloroethene Total Nitrogen Removal in a Completely Mixed Membrane Biofilm Reactor for Nitrification and Denitrification", Jennifer Cowman, *Environmental Engineering Undergraduate*, Northwestern University.
- [35] Holliger, C., Hahn, D., Harmsen, H., Ludwig, W., Schumacher, W., Tindall B., Vazquez, F., Weiss, N. ve Zehnder, A.J.B. (1998). "*Dehalobacter Restrictus* Gen. Nov. and Sp. Nov., A Strictly Anaerobic Bacterium that Reductively Dechlorinates Tetra- and Trichloroethene in an Anaerobic Respiration", *Archives of Microbiology*, 169(4): 313-21.
- [36] Field, J. ve Sierra Alvarez, R. (2004). "Biodegradability of Chlorinated Solvents and Related Chlorinated Aliphatic Compounds", *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 3(3): 185-254.
- [37] Lee, I.S., Bae, J.H., Yang, Y. ve McCarty, P.L. (2004). "Simulated and Experimental Evaluation of Factors Affecting the Rate and Extend of Reductive

- Dehalogenation of Chloroethenes with Glucose”, *Journal of Contaminant Hydrology*, 74(1-4): 313-331.
- [38] He, J., Sung, Y., Krajmalnik-Brown, R., Ritalahti, K.M. ve Löffler, F.E. (2005). “Isolation and Characterization of *Dehalococcoides Sp. Strain Fl2*, A Trichloroethene (TCE)- and 1,2-Dichloroethene-Respiring Anaerobe”, *Environmental Microbiology*, 7: 1442–1450.
 - [39] Aulenta, F., Tomassi, C.D., Cupo, C., Papini, M.P. ve Majone, M. (2006). “Influence of Hydrogen on the Reductive Dechlorination of Tetrachloroethene (PCE) to Ethene in a Methanogenic Biofilm Reactor: Role of Mass Transport Phenomena”, *Chemical Technology and Biotechnology*, 81: 1520–1529.
 - [40] Chung, J. ve Rittmann, B.E. (2007). “Bio-Reductive Dechlorination of 1,1,1-Trichloroethane and Chloroform Using a Hydrogen-Based Membrane Biofilm Reactor”, *Biotechnology and Bioengineering*, 97: 52- 60.
 - [41] Chung, J., Rittmann, B.E., Wright, W.F. ve Bowman, R.H. (2007). “Simultaneous Bio-Reduction of Nitrate, Perchlorate, Selenate, Chromate, Arsenate and Dichromocloropropane Using a Hydrogen-Based Membrane Biofilm Reactor”, *Biodegradation*, 18: 199- 209.
 - [42] Volpe, A., Del Moro, G., Rossetti, S., Tandoi, V. ve Lopez, A. (2007). “Remediation of PCE-Contaminated Groundwater From an Industrial Site In Southern Italy”, *Process Biochemistry*, 42: 1498-1505.
 - [43] Holliger, C., Regard, C. ve Diekert, G. (2003). “Dehalogenation by Anaerobic Bacteria. In: Haggblom Mh, Bossert Id Editors”, *Dehalogenation: Microbial Processes and Environmental Applications*, Boston, Kluwer Academic Press, 115-157.
 - [44] Middeldorp, P.J.M., Luijten, M.L.G.C., Van De Pas, B.A., Van Eekert, M.H.A., Kengen, S.W.M., Schraa, G. ve Stams, A.J.M. (1999). “Anaerobic Microbial Reductive Dehalogenation of Chlorinated Ethenes”, *Bioremediation*, 3: 151-169.
 - [45] Mccarty, P.L. (1997). “Microbiology - Breathing with Chlorinated Solvents”, *Science*, 276: 1521-1522.
 - [46] Chung, J., Brown, K.R. ve Rittmann, B. (2008). “Bioreduction of Trichloroethene Using a Hydrogen-Based Membrane Biofilm Reactor”, *Environmental Science and Technology*, 42: 477–483.
 - [47] Bagley, D. M., Lalonde, M., Kaseros, V., Stasiak, K.V. ve Sleep, B.E. (2000). “Acclimation of Anaerobic Systems to Biodegrade Tetrachloroethene in the Presence of Carbon Tetrachloride and Chloroform”, *Water Research* 34: 171-178.
 - [48] Yang, Q., Shang, H.T., Li, H.D., Xi, H.B. ve Wang, J.L. (2008). “Biodegradation of Tetrachloroethylene Using Methanol as Co-Metabolic Substrat”, *Biomedical and Environmental Sciences*, 21: 98-102.
 - [49] Thomas, D.D. (1999). “The Effect of Tetrachloroethene on Biological Dechlorination of Vinyl Chloride: Potential Implication for Natural Bioattenuation”, *Water Research*, 33(7): 1688-1694.

- [50] Valter, T., Tomas, D.D. ve Patrick, A.B. (1994). "Reductive Dehalogenation of Chlorinated Ethylenes and Halogenated Ethanes by a High-Rate Anaerobic Enrichment Culture", *Environmental Science and Technology*, 28: 973-979.
- [51] Thomas, D.D., James, M.G. ve Stephen, H.Z. (1991). "Reductive Dechlorination of High Concentrations of Tetrachloroethene to Ethylene by an Anaerobic Enrichment Culture in the Absence of Methanogenesis", *Applied and Environmental Microbiology*, 57(8): 2287-2292.
- [52] Aulenta, F., Majone, M. ve Paolo, V. (2002). "Completedechlorination of Tetra Chloroethene to Ethylene in Presence of Methanogenesis and Acetogenesis by an Anaerobic Sediment Microcosm", *Biodegradation*, 13: 411- 424.
- [53] Mackenzie, P.D., Horney, D.P. ve Sivavec, T.M. (1999). "Mineral Precipitation and Porosity Losses in Granular Iron Columns", *Journal of Hazardous Materials*, 68(1-2): 1-17.
- [54] Ferguson, J.F., Pietari, J.M.H. (2000). "Anaerobic Transformations and Bioremediation of Chlorinated Solvents", *Environmental Pollution*, 107: 209–215.
- [55] Chen, J.L., Al-Abed, S.R., Ryanb, J.A. ve Li, Z. (2001). "Effects of pH on Dechlorination of Trichloroethylene by Zero-Valent Iron", *Journal of Hazardous Materials*, 83(3): 243-254.
- [56] Arnold, W.A., Winget, P. ve Cramer, C.J. (2002). "Reductive Dechlorination of 1,1,2,2-Tetrachloroethane", *Environmental Science and Technology*, 36: 3536-3541.
- [57] Schäfer, D., Köber, R. ve Dahmke, A. (2003). "Competing TCE and *Cis*-DCE Degradation Kinetics by Zero-Valent Iron-Experimental Results and Numerical Simulation", *Journal of Contaminant Hydrology*, 65(3-4): 183-202.
- [58] Lookman, R., Bastiaens, L., Borremans, B., Maesen, M., Gemoets, J. ve Diels, L. (2004). "Batch-Test Study on the Dechlorination of 1,1,1-Trichloroethane in Contaminated Aquifer Material by Zero-Valent Iron", *Journal of Contaminant Hydrology*, 74: 133–144.
- [59] Rosenthal, H., Adrian, L., Steiof, M. (2004). "Dechlorination of PCE in the Presence of Fe⁰ Enhanced by a Mixed Culture Containing Two *Dehalococcoides* Strains", *Chemosphere*, 55(5): 661-669.
- [60] Jiao, Y., Qiu, C.Q., Huang, L., Wu, K., Houyi Ma, H., Chen, S., Ma, L. ve Wu, D. (2009). "Reductive Dechlorination of Carbon Tetrachloride by Zero-Valent Iron and Related Iron Corrosion", *Applied Catalysis B: Environmental*, 91(1-2): 434-440.
- [61] Taghavy, A., Jed Costanza, J., Pennell, K.D. ve Abriola, L.M. (2010). "Effectiveness of Nanoscale Zero-Valent Iron for Treatment of a PCE–DNAPL Source Zone", *Journal of Contaminant Hydrology*, 118(3-5): 128-142.
- [62] Teerakun, M., Reungsang, A., Lin, C.J. ve Liao, C.H. (2011). "Coupling of Zero Valent Iron and Biobarriers for Remediation of Trichloroethylene in Groundwater", *Journal of Environmental Sciences*, 23(4): 560-567.

- [63] N.R.C. (National Research Council), (2000). Natural Attenuation for Groundwater Remediation, National Academy Press, Washington, D.C. 205, Aliphatic Compounds, Reviews in Environmental Science and Biotechnology, 3: 185-254.
- [64] Odabasi, M. (2008). "Halogenated Volatile Organic Compounds from the Use of Chlorine-Bleach-Containing Household Products" Environmental Science and Technology, 42(5): 1445- 1451.
- [65] Berbenni, P., Cavallaro, A. ve Mori, B. (1993). "The Groundwater Pollution in Lombardy (North Italy) Caused by Organo-Halogenated Coumpounds", Annali dell'Istituto Superiore di Sanità, 29(2): 253-262.
- [66] Barton, A.F.M. (2001). Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters, CRC Press. Inc., Second Edition.
- [67] U.S.EPA Soil Screening Guidance (1996) Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, DC 20460, Publication 9355, 4-23 July 1996.
- [68] Davidson, W.F., Sumner, D.D. and Parker, J.C. (1982). "Chloroform : A Review of Its Metabolism, Teratogenic, Mutagenic and Carcinogenic Potential", Drug Chemical Toxicology, 5: 81-87.
- [69] Daniel, F., Meier, J. ve DeAngelo, A. (1993). "Advences in Research on Carcinogenic and Genotoxic by-Products of Chlorine Disinfection: Chlorinated Hydroxyfuranonesand Chlorinated Acetic Acids" Annali Dell'Istituto Superiore di Sanità, 29: 279-291.
- [70] Herren-Freund, S., Pereira, M., Khoury, M. ve Olson, G. (1987). "The Carcinogenicity of Trichloroethylene and Its Metabolites, Trichloroacetic Acid and Dichloroacetic Acid in Mouse Liver", Toxicology and Applied Pharmacology, 90: 183-189.
- [71] Ferreira-Gonzalez, A., DeAngelo, A., Nasim, S. ve Garrett, C.T. (1995). "Ras Oncogene Activation During Hepatocarcinogenesis in B6C3F1 Male Mice by Dichloroacetic and Trichloroacetic Acids", Carcinogenesis, 16: 495-500.
- [72] Chen, C.W. (2000). "Biologically Based Dose-Response Model for Liver Tumors Induced by Trichloroethylene", Enviroinmental Health Perspectives Supplements, 108: 335-342.
- [73] U.S.EPA., (2004). "Office of Water, National Primary Drinking Water Regulations: Maximum Contaminant Levels for Organic Contaminants", Washington, DC: United States Environmental Protection Agency. Code of Federal Regulations 40 CFR 14161 (<http://www.epa.gov/epahome/cfr40.htm>).
- [74] Berbenni, P. (1994). "La Contaminazione delle Acque Sotterranee da Parte di Composti Organici ed Inorganici", Inquinamento, 5: 50-59.
- [75] Funari, E. ve Bottoni, P. (1992). "Evaluation of Pesticide-Soil System Interactions as a Function of Soil Properties: Criteria for Evaluting the Impact of Pesticides on Groundwater Quality", Science of the Environment, 123-124: 581-590

- [76] Vogel, T.M., Criddle, C.S. ve McCarty, P.L. (1987). "Transformation of Halogenated Aliphatic Compounds", *Environmental Science and Technology*, 21(8): 722-736.
- [77] Vogel, T.M. (1994). *Handbook of Bioremediation*, Ed. Kerr R. S., CRC Press, 10: 201-225.
- [78] Molinari, M.G. (2008). "Materiali Innovativi per La Bonifica di Acque di Falda Mediante Barriere Permeabili Reattive" Tesi di laurea in Chimica Industriale, "La Sapienza" Roma.
- [79] Johnson, J.D. ve Jensen, J.N. (1986). "THM and TOX Formation: Routes, Rates and Precursors", *Journal of the American Water Works Association*, 78: 156-162.
- [80] Toprak, H. (1996). İzmir Kenti İçme Suyu Şebekesinde Uygulanan Klor ile Dezenfeksiyon İşleminin İncelenmesi, Uludağ Çevre Mühendisliği Sempozyumu, Bursa, 21-30.
- [81] Tıncılık, N. (1987). "On Dokuz Mayıs Üniversitesi Gölet ve İçme suyunda Kirlilik Araştırması ve Klorlu Organik Bileşiklerden Trikloroetilenin Gaz Kromatografisi ile Tayini." On Dokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Samsun.
- [82] Ünsal, N. (2001). İnşaat Mühendisleri için Jeoloji ISBN No: 9755070893, Alp Yayınevi, Ankara, 36-40.
- [83] McCarty, P. L. ve Semprini, L. (1994). Ground-Water Treatment for Chlorinated Solvents, *Handbook of Bioremediation*, R. S. Kerr, Ada, 87-116.
- [84] Huling, S.G. ve Weaver, J.W. (1991). Groundwater Issue: Dense Nonaqueous Phase Liquids. EPA Office of Solid Waste and Emergency Response, Office of Research and Development, Washington, D.C. EPA/540/4-91-002, March 1991.
- [85] ITRC (2005). Permeable Reactive Barriers: Lessons Learned/New Directions, PRB-4, Washington, D.C., Interstate Technology & Regulatory Council, Permeable Reactive Barriers Team, (www.itrcweb.org).
- [86] Cohen, R. M. ve Mercer, J. W. (1993). DNAPL Site Evaluation, CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida.
- [87] Guzzella, L. (1993). "Le Falde Sotterranee della Padania: La Qualità delle Acque e La Diffusione degli Inquinanti", *Acqua-Aria*, 6: 644-647.
- [88] EPA (1991). "Technology Evaluation Report, SITE Program Demonstration Tests, HAZCON Solidification", NATO/CCMS, (North Atlantic Treaty Organization / Component content management system) Final Report, Volume II.
- [89] Grossman, E. ve McGuire J., *Groundwater Remediation*, <http://oceanworld.tamu.edu/resources/environment-book/groundwaterremediation.html>, (2009).
- [90] Bostancı, A., (1998). "Toprak Kirleticilerinin Doymamış Topraktaki Hareketi ve Sorpsiyonu", Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

- [91] Gönen, O., Gvirtzman, H., (1997). “ Laboratory Scale Analysis of Aquifer Remediation by in-Well Air Sparging: 1”, Laboratory Results, Journal of Contaminant Hydrology, 29: 23-39.
- [92] Güler, C. Ve Alpaslan, M., (2006). Petrol Türevleri Tarafından Kirlenmiş Akiferlerde Uygulanan Yerde İyileştirme Yöntemleri, Jeoloji Mühendisliği Dergisi, 30(2): 33-50.
- [93] Roote, D. S., P. G. (1997). In Situ Flushing, Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center, Pittsburgh.
- [94] Hydrocarbon Recycling Services,
http://www.americanecology.com/hydrocarbon_recycling_services.htm, (2001).
- [95] U.S.EPA (1998). “Permeable Reactive Barrier Technologies for Contaminant Remediation” EPA/600/R-98/125.
- [96] Environment Agency (2002). “Guidance on the Use of Permeable Reactive Barriers for Remediating Contaminated Groundwater” National Groundwater & Contaminated Land Centre Report, NC/01/51.
- [97] Yalçinkaya, S. (2008). Poli(Pirol-Ko-O-Toluidin)’in Elektrokimyasal Sentezi Karakterizasyonu ve Demirli Malzemeler Üzerinde Korozyon Performansının Belirlenmesi, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- [98] Archer, W. L. and Harter, M. K. (1978). “Reactivity of Carbon Tetrachloride with a Series of Metals.”, Corrosion-National Association of Corrosion Engineers (NACE) 34(5): 159-162.
- [99] Powell, R. M. (1994). “Geochemical Effects on Chromate Reduction and Remediation Utilizing the Thermodynamic”, Instability of Zero-Valence-State Iron, The University of Oklahoma, Norman, Oklahoma.
- [100] Powell, R. M., Puls, R. W., Hightower, S. K. and Sabatini, D. A. (1995). “Coupled Iron Corrosion and Chromate Reduction: Mechanisms for Subsurface Remediation.”, Environmental Science and Technology, 29(8): 1913-1922.
- [101] MacKenzie, P. D., Baghel, S. S., Eykholt, G. R., Horney, D. P., Salvo, J. J. ve Sivavec, T. M. (1995). “Pilot Scale Demonstration of Chlorinated Ethene Reduction by Iron Metal: Factors Affecting Iron Lifetime.”, Emerging Technologies in Hazardous Waste Management VII, Special Symposium of the American Chemical Society, Atlanta, Georgia, 59-62.
- [102] Mackenzie, P. D., Sivavec, T. M. ve Horney, D. P. (1997). “Mineral Precipitation and Porosity Losses in Iron Treatment Zones.” ACS National Meeting, American Chemical Society, Division of Environmental Chemistry, Preprints of Extended Abstracts, 37(1): 154-157.
- [103] Odziemkowski, M. S. ve Gillham, R. W. (1997). “Surface Redox Reactions on Commercial Grade Granular Iron (steel) and Their Influence on the Reductive Dechlorination of Solvent. Micro Raman Spectroscopic Studies.” 213th ACS National Meeting, San Francisco, California.

- [104] Matheson, L. ve Tratnyek, P. (1994). "Reductive Dehalogenation of Chlorinated Methanes by Iron Metal." *Environmental Science and Technology*, 28: 2045-2053.
- [105] Sivavec, T. M. ve Horney, D. P. (1995). "Reductive Dechlorination of Chlorinated Ethenes by Iron Metal." 209th ACS National Meeting, Anaheim, California.
- [106] Johnson, T. I., Scherer, M. M. ve Tratnyek, P. G. (1996). "Kinetics of Halogenated Organic Compound Degradation by Iron Metal", *Environmental Science and Technology*, 30(8): 2634-2640.
- [107] Orth, W. S. ve Gillham, R. W. (1996). "Dechlorination of Trichloroethene in Aqueous Solution Using Fe⁰.", *Environmental Science and Technology*, 30: 66-71.
- [108] Roberts, A. L., Totten, L. A., Arnold, W. A., Burris, D. R. ve Campbell, T. J. (1996). "Reductive Elimination of Chlorinated Ethylenes by Zero-Valent Metals.", *Environmental Science and Technology*, 30(8): 2654-2659.
- [109] Gavaskar, A., (1999). "Design and Construction Techniques for Permeable Reactive Barriers.", *Journal of Hazardous Materials*, 68: 41-71.
- [110] U.S.ACE, (1997). (U.S. Army Corps of Engineers), "Design Guidance for the Application of Permeable Barriers to Remediate Dissolved Chlorinated Solvents.", CEMP DG 1110-345-117, U.S. Department of Army, Washington, DC.
- [111] Scholz-Muramatsu, H., Neumann, A., Meßmer, M., Moore, E. ve Diekert, G. (1995). "Isolation and Characterization of *Dehalospirillum Multivorans* Gen. Nov., Sp. Nov., A Tetrachloroethene-Utilizing, Strictly Anaerobic Bacterium", *Archives of Microbiology*, 163: 48-56.
- [112] Gerritse, J., Renard, V., Pedro Gomes, T. M., Lawson, P.A., Collins, M. D. ve Gottschal, J. C. (1996). "*Desulfitobacterium* Sp. Strain PCE1, an Anaerobic Bacterium that Can Grow by Reductive Dechlorination of Tetrachloroethene or Ortho-Chlorinated Phenols", *Archives of Microbiology*, 165: 132-140.
- [113] Wild, A., Hermann, R. ve Leisinger, R. (1996). "Isolation of an Anaerobic Bacterium which Reductively Dechlorinates Tetrachloroethene and Trichloroethene", *Biodegradation*, 7: 507-511.
- [114] Maymò-Gatell, X, Chien, Y.T., Gosset, J.M. ve Zinder, S.H. (1997). "Isolation of a Bacterium that Reductively Dechlorinates Tetrachloroethene to Ethane", *Science*, 276: 1568-1571.
- [115] Chang, Y.C., Hatsu, M., Jung, K. Yoo, Y.S. ve Takamizawa, K. (2000). "Isolation and Characterization of a Tetrachloroethylene Dechlorinating Bacterium, *Clostridium Bifermentans* DPH-1", *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 89: 489-491.
- [116] Di Stefano, T.D., Gossett, J.M. ve Zinder, S.H. (1992). "Hydrogen as an Electron Donor for Dechlorination of Tetrachloroethene by an Anaerobic Mixed Culture", *Applied and Environmental Microbiology*, 58: 3622-3629.

- [117] Smatlak, C.R., Gosset, J.M., Zinder, S.H. (1996). "Comparative Kinetics of Hydrogen Utilization for Reductive Dechlorination of Tetrachloroethene and Methanogenesis in an Anaerobic Enrichment Culture", *Environmental Science and Technology*, 30: 2850-2858.
- [118] Komatsu, T., Momonoi, K., Matsuo, T. ve Hanaki, K. (1994). "Biotransformation of Cis-1,2-Dichloroethylene to Ethylene and Ethane under Anaerobic Conditions", *Water Science and Technology*, 30: 75-84.
- [119] Anderson, A., Dawes, E. (1990). "Occurrence, Metabolism, Metabolic Role, and Industrial Uses of Bacterial Polyhydroxyalkanoates", *Microbiological Reviews*, 54(4): 450-472.
- [120] Loosdrecht, M. C. M., Pot, M. A. ve Heijnen, J. J. (1997). "Importance of Bacterial Storage Polymers in Bioprocesses", *Water Science and Technology*, 35(1): 41-47.
- [121] Department of Bacteriology, University of Wisconsin Madison, <http://www.bact.wisc.edu/ScienceEd/BacterialPlastics.html>, (2007).
- [122] Pool, R., (1989). In Search of The Plastic Potato, *Science*, 245: 1187-1189.
- [123] Madison, L. L. ve Huisman, G. W. (1999). "Metabolic Engineering of Poly(3-Hydroxyalkanoates): From DNA to Plastic", *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 63: 21-53.
- [124] Gilmore, F. G., Environmental Biology of Arkansas State University <http://www.clt.astate.edu/dgilmore/Research%20students/phas.html>, (2008).
- [125] Braunegg, G., Lefebvre, G. ve Genser, K. L. (1998). "Polyhydroxyalkanoates, Biopolyesters from Renewable Resources: Physiological and Engineering Aspects", *Journal of Biotechnology*, 65: 127-161.
- [126] Lafferty, R. M., Korsatko, B. ve Korsatko, W. (1988). "Microbial Production of Poly-B-Hydroxybutyric Acid", *Biotechnology*, edited by H. J. Rehm and G. Reed, Volume 6b, Special Microbial Processes, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim.
- [127] Jan, S., Roblot, C., Courtois, J., Courtois, B., Barbotin, J. N. ve Seguin, J. P., 1996, "¹H NMR Spectroscopic Determination of Poly 3-Hydroxybutyrate Extracted from Microbial Biomass", *Enzyme and Microbial Technology*, 18: 195-201.
- [128] Findlay, R. H. ve White, D. C. (1983). "Polymeric Beta-Hydroxyalkanoates From Environmental Samples and *Bacillus Megaterium*", *Applied and Environmental Microbiology*, 45(1): 71-78.
- [129] McCool, G. J., Fernandez, T., Li, N. ve Cannon, M. C. (1996). "Polyhydroxyalkanoate Inclusion Body Growth and Proliferation in *Bacillus Megaterium*", *Federation of European Microbiological Societies Microbiology Letters*, 138: 41-48.
- [130] Valentin, H. E., Lee, E. Y., Choi, C. Y. ve Steinbüchel, A. (1994). "Identifications of 4-Hydroxyhexanoic Acid as a New Constituent of Biosynthetic polyhydroxyalkanoic Acids from Bacteria", *Applied Microbiology and Biotechnology*, 40: 710-716.

- [131] Brandl, H., Gross, R. A., Lenz, R. W., Lloyd, R. ve Fuller, R. C. (1991). "The Accumulation of Poly(3-Hydroxyalkanoates) in *Rhodobacter Sphaeroides*", Archives of Microbiology, 155: 337-340.
- [132] Aulenta, F., Fuoco, M., Canosa, A., Petrangeli Papini, M. ve Majone, M. (2008). "Use of Poly-B-Hydroxy-Butyrate as a Slow-Release Electron Donor for the Microbial Reductive Dechlorination of TCE", Water Science and Technology, 57(6): 921-925.
- [133] Hışıl, Y. (1994). Enstrümental Gıda Analizleri Cilt II, E. Ü. Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü, İzmir.
- [134] Skoog, D. A., Holler, F. J. ve Nieman, T. A. (2007). Enstrümental Analiz İlkeleri, 1.Baskı.
- [135] Burris, D. R., Campbell, T. J. ve Manoranjan, V. S. (1995). "Sorption of Trichloroethylene and Tetrachloroethylene in a Batch Reactive Metallic Iron-Water System", Environmental Science and Technology, 29: 2850-2855.
- [136] VanStone, N., Przepiora, A., Vogan, J., Lacrampe-Couloume, G., Powers, B., Perez, E., Mabury, S. ve Sherwood Lollar, B. (2004). "Monitoring Trichloroethene Remediation at an Iron Permeable Reactive Barrier Using Stable Carbon Isotopic Analysis", Journal of Contaminant Hydrology, 78(4): 313-325.
- [137] Aulenta, F., Fina, A., Potalivo, M., Petrangeli Papini, M., Rossetti, S. ve Majone, M. (2005). "Anaerobic Transformation of Tetrachloroethane, Perchloroethylene and Their Mixtures by Mixed-Cultures Enriched from Contaminated Soils and Sediments", Water Science and Technology, 52(1-2): 357-362.
- [138] Janssen, P. H. ve Shink, B. (1993). "Pathway of Anaerobic Poly-B-Hydroxybutyrate Degradation by *Ilyobactere Delafieldii* Biodegradation", 4: 179-185.
- [139] Speece, R. E. (1995). Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewaters, Vanderbilt University, Stander, South Africa.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Sevda ELİBOL
Doğum Tarihi ve Yeri : 03.10.1984 / Kırşehir
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : sevdaelibol@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Analitik Kimya	Yıldız Teknik Üniversitesi	2011
Lisans	Kimya	Yıldız Teknik Üniversitesi	2008
Lise	Fen Bilimleri	Gazi Anadolu Lisesi	2002