T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İÇME SULARINDAN NİTRAT VE PERKLORATIN ELEMENTEL KÜKÜRT BAZLI OTOTROFİK SÜREÇLERLE GİDERİMİ

Betül GÖNCÜ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ŞANLIURFA
2015

T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İÇME SULARINDAN NİTRAT VE PERKLORATIN ELEMENTEL KÜKÜRT BAZLI OTOTROFİK SÜREÇLERLE GİDERİMİ

Betül GÖNCÜ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ŞANLIURFA
2015

Prof. Dr. Sinan UYANIK danışmanlığında, Betül GÖNCÜ'nün hazırladığı "**İçme Sularından Nitrat ve Perkloratın Elementel Kükürt Bazlı Ototrofik Süreçlerle Giderimi**" konulu bu çalışma 02/07/2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

İmza

Danışman : Prof. Dr. Sinan UYANIK ……...

Üye : Yrd. Doç. Dr. Selim DOĞAN ……..……

Üye : Yrd. Doç. Dr. Hakkı GÜLŞEN ..…..……..

Bu Tezin Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında Yapıldığını ve Enstitümüz Kurallarına Göre Düzenlendiğini Onaylarım.

Prof. Dr. Sinan UYANIK
Enstitü Müdürü

Bu Çalışma TÜBİTAK Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No: 113Y023

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir..

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET i
ABSTRACT ii
TEŞEKKÜR iii
ŞEKİLLER DİZİNİ iv
ÇİZELGELER DİZİNİ v
1. GİRİŞ 1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR 6
2.1. Biyolojik Perklorat Giderimi 11
2.1.1. Heterotrofik perklorat giderimi 12
2.1.2. Ototrofik perklorat giderimi 13
2.1.2.1. Hidrojen 15
2.1.2.2. Demir 20
2.1.2.3. Sülfür ve sodyum sülfit 23
2.1.2.4. Kükürt 24
2.1.2.4.1. Kükürt bazlı ototrofik perklorat giderimi 26
3. MATERYAL ve YÖNTEM 30
3.1. Sabit Yataklı Kolon Reaktör Kullanılarak Ototrofik Koşullarda Farklı Alkalinite Kaynakları Kullanarak Nitrat Giderimi (Sürekli reaktör-R1 ve R2) 31
3.2. Nitrat Giderim Aktivitesinin Kesikli Reaktörlerde Araştırılması 33
3.3. Nitrat ve Perkloratın Birlikte Arıtılabilirliğinin Kesikli Reaktörlerde Araştırılması - KinetikTestleri 34
3.4. Nitrat ve Perkloratın Birlikte Arıtılabilirliğinin Sülfür Bazlı Ototrofik Reaktörlerde Farklı Alkalinite Kaynakları Kullanılarak Araştırılması 36
3.5. Analitik Yöntemler 37
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA 38
4.1. Sabit Yataklı Kolon Reaktör Kullanılarak Farklı Alkalinite Kaynakları ile İşletilen Reaktörlerde Nitrat Giderimi 38
4.2. Nitrat Giderim Aktivitesinin Kesikli Reaktörlerde Araştırılması 44
4.3. Nitrat ve Perkloratın Birlikte Arıtılabilirliğinin Kesikli Reaktörlerde Araştırılması 46
4.4. Nitrat ve Perkloratın Birlikte Arıtılabilirliğinin Sülfür Bazlı Ototrofik Reaktörlerde Farklı Alkalinite Kaynakları Kullanılarak Araştırılması 54
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER 64
KAYNAKLAR 67
ÖZGEÇMİŞ 73

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

İÇME SULARINDAN NİTRAT VE PERKLORATIN ELEMENTEL KÜKÜRT BAZLI OTOTROFİK SÜREÇLERLE GİDERİMİ

Betül GÖNCÜ

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Sinan UYANIK
Yıl: 2015, Sayfa: 80

Perklorat (ClO_4^-), perklorik asitten elde edilen tuzlardır. Füze–roket üretimi, otomotiv endüstrisi ve ilaç endüstrisi faaliyetleri sonucunda yeraltı sularına karışabilmektedir. Amonyum perklorat, sudaki yüksek çözünürlüğü ve düşük adsorpsiyon eğilimi nedeniyle kullanım alanından içme sularına kolaylıkla karışabilmektedir. Nitrat, yüzeysel ve yeraltı sularında en çok karşılaşılan kirleticilerden biri olup, en önemli kaynakları tarımsal gübre kullanımı ve ileri arıtma yapılmadan deşarj edilen evsel ve endüstriyel nitelikli atıksulardır. Nitrat ve perklorat yeraltı sularında birlikte bulunabilen kirleticilerdir. Bu tez çalışmasında içme sularında bulunabilen nitrat ve perkloratın elementel kükürt bazlı ototrofik denitrifikasyon prosesi kullanılarak eş zamanlı giderim koşulları araştırılmıştır. ClO_4^- indirgenmesi ClO_3^- ve ClO_2^- ara ürünlerini oluşturarak Cl^- ve O_2 üretir. Farklı alkalinite kaynaklarının sistem performansı üzerine etkisi tez kapsamında çalışılan iki farklı sürekli sistemde (paket yataklı yukarı akışlı biyoreaktörlerde) ve bu sistemlerden alınan aşı çamur ile kurulmuş kesikli reaktörlerde araştırılmıştır. Alkalinite ihtiyacı, reaktörlerden birinde (R1) reaktör malzemesine eklenen kireç taşıyla sağlanırken diğer reaktörde (R2) giriş suyuna $NaHCO_3$ (sodyum bikarbonat) eklenmesi ile sağlanmıştır. Her iki reaktör 150 gün boyunca hidrolik bekleme süresi (HRT: Hydraulic Retention Time) 12 saatte 25 mg/L giriş nitrat (NO_3^--N) konsantasyonunda 30 ºC'de işletilerek %100'lük nitrat indirgemesi sağlanmıştır. Bu sürecin ardından reaktörlerde HRT kademeli olarak 2 saate indirilmiş ve perklorat sisteme 50 µg/L başlangıç konsantrasyonunda eklenmiş, kademeli olarak 1000 µg/L'ye arttırılmıştır. Perkloratın sisteme verilmesi her iki reaktörde de nitrat giderim verimi üzerinde ihmal edilebilir bir etki yaratmıştır (R1 için %100'den %95.48'e; R2 için ise %100'den %96.4'e). Perklorat indirgemesi ise ClO_3^- ya da ClO_2^- ara formları şeklinde sistemde birikmeden Cl^-'e indirgenmiştir. Her iki reaktörde çıkış pH değeri asidik bölgelere ulaşmadan nötral değerlerde kalmıştır. Paket yataklı reaktörlerde nitrat; 165 mg NO_3^--N/L.gün ve perklorat; 50-1000 µg/L.gün'lük yükleme oranlarında birlikte giderilebilmektedir. Alkalinite hem reaktör içine yerleştirilen kireç taşı ile hem de giriş suyuna eklenen $NaHCO_3$ ile sağlanabilirken, çözünmüş formda bulunan $NaHCO_3$ daha etkin bir alkalinite kaynağı teşkil etmiştir.

ANAHTAR KELIMELER: perklorat (ClO_4^-), ototrofik denitrifikasyon, kükürt

ABSTRACT

MSc Thesis

REMOVAL OF NITRATE AND PERCHLORATE FROM DRINKING WATER BY ELEMENTAL SULFUR BASED AUTOTROPHIC PROCESSES

Betül GÖNCÜ

Harran University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Environmental Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Sinan UYANIK
Year: 2015, Page: 80

Perchlorate (ClO_4^-) is the salt derived from perchloric acid. Perchlorate, on the other hand, reachs to groundwater in the result of the activities of missile and rocket production, automotive industry and farmacy. Due to the high solubility (200 g/L) and low adsorption properties of ammonium perchlorate which widely used in missle and rocket industry, it can easily reach sources of drinking water. Nitrate is the most common contaminant found in groundwater and its major sources are fertilizer usage and domestic and industrial effluents without advance treatment. Nitrate and perchlorate are the contaminants found in groundwater together. In this thesis, simultaneous removal of these two contaminant by sulfur based autotrophic denitrification process is investigated. Microbial ClO_4^- reduction produces Cl^- and O_2 via the intermediates ClO_3^- and ClO_2^-. The effect of different alkalinity sources on system performance is investigated in two different continuous system (upflow packed bed reactors) and batch reactors inoculated with sludge taken from continuously operated reactors. While alkalinity provided by limestone in the reactor media in one of reactors (R1), for other reactor (R2) $NaHCO_3$ directly added to influent. Both reactors operated 150 days at the conditions of 12 hours HRT, 25 mg/L NO_3^--N influent concentrations and 30 ºC temperature. Hence 100% nitrate reduction achieved. Subsequently HRT gradually decreased to 2 hours and perchlorate given to system in start up concentration of 50 µg/L. In the following process, perchlorate gradually increased up to 1000 µg/L and its possible toxic effects monitored. Perchlorate addition, has a negligible effect on nitrate reduction (100% to 95.48'e for R1; 100% to 96.4 for R2). Perchlorate also reduced to Cl^- without accumulating in the system in the forms of ClO_3^- ya da ClO_2^-. For both reactors, effluent pH remained neutral without decreasing the acidic values. Nitrate and perchlorate could simultaneously reduced in packed bed reactors at nitrat load rates of 165 mg NO_3^--N/L.d. While alkalinity could provide either by limestone in the reactor media or dissolved $NaHCO_3$ in influent, $NaHCO_3$ addition exhibitted better performance.

KEYWORDS: perchlorate(ClO_4^-), autotrophic denitrification, sulfur

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi, deneyim ve yardımlarını esirgemeyen saygıdeğer hocam ve danışmanım Sayın Prof. Dr. Sinan UYANIK'a,

Her konuda bana yol gösteren ve destek olan proje hocam Sayın Deniz UÇAR'a,

Ayrıca, yaptığım çalışmalara maddi desteklerinden dolayı TÜBİTAK'a teşekkürü bir borç bilirim.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1. LGM-118 Peacekeeper füzesinin fırlatılışı 1
Şekil 1.2. Oksijen, nitrat ve perkloratın sıralı indirgenme ilişkisi 3
Şekil 3.1. Sabit yataklı kolon reaktöre ait şematik ve fotoğrafik gösterim 31
Şekil 4.1. Reaktör 1'e ait çıkış suyu nitrat, nitrit ve sülfat değerleri (R1 alkalinite kaynağı $NaHCO_3$) 39
Şekil 4.2. Reaktör 2'ye ait çıkış suyu nitrat nitrit ve sülfat değerleri (R2 alkalinite kaynağı Kireçtaşı) 40
Şekil 4.3. Reaktör 1 için zamana bağlı hidrojen sülfür konsantrasyonları 41
Şekil 4.4. Reaktör 2 için zamana bağlı hidrojen sülfür konsantrasyonları 42
Şekil 4.5. Reaktör 1 için zamana bağlı alkalinite giriş ve çıkış değerleri 43
Şekil 4.6. Reaktör 2 için zamana bağlı alkalinite giriş ve çıkış değerleri 43
Şekil 4.7. Reaktör 1'den alınan çamur ile kurulan kesikli reaktörde zamana bağlı nitrat ve sülfat konsantrasyonları 45
Şekil 4. 8. Reaktör 1'den alınan çamur ile kurulan kesikli reaktörde zamana bağlı nitrat ve sülfat konsantrasyonları 45
Şekil 4.9. R1 için yapılan kesikli deneyler sonucunda her bir reaktör için nitrat, nitrit, sülfat ve klorür konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi (25 mg/L NO_3^--N giriş konsantrasyonu için A: 100 µg/L ClO_4^-, B: 200 µg/L ClO_4^-, C: 400 µg/L ClO_4^-, D: 800 µg/L ClO_4^- ve E: 1500 µg/L ClO_4^-) 49
Şekil 4.10. R1 için yapılan kesikli deneyler sonucunda her bir reaktör için nitrat nitrit, sülfat ve klorür konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi (25 mg/L NO_3^--N giriş konsantrasyonu için A: 100 µg/L ClO_4^-, B: 200 µg/L ClO_4^-, C: 400 µg/L ClO_4^-, D: 800 µg/L ClO_4^- ve E: 1500 µg/L ClO_4^-) 50
Şekil 4.11. R1 için yapılan kesikli deneyler sonucunda her bir reaktör için perklorat konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi (25 mg/L NO_3^--N giriş konsantrasyonu için A: 100 µg/L ClO_4^-, B: 200 µg/L ClO_4^-, C: 400 µg/L ClO_4^-, D: 800 µg/L ClO_4^- ve E: 1500 µg/L ClO_4^-) 52
Şekil 4.12. R2 için yapılan kesikli deneyler sonucunda her bir reaktör için perklorat konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi (25 mg/L NO_3^--N giriş konsantrasyonu için A: 100 µg/L ClO_4^-, B: 200 µg/L ClO_4^-, C: 400 µg/L ClO_4^-, D: 800 µg/L ClO_4^- ve E: 1500 µg/L ClO_4^-) 53
Şekil 4.13. R1 için reaktörüne perkloratın verildiği periyotlara ait nitrit, nitrat ve sülfat konsantrasyonları 55
Şekil 4.14. R2 için reaktörüne perkloratın verildiği periyotlara ait nitrit, nitrat ve sülfat konsantrasyonları 56
Şekil 4.15. Perkloratın sisteme verildiği 4–10. periyotlara ait zamana bağlı hidrojen sülfür konsantrasyonları (A: R1 için; B: R2 için) 57
Şekil 4.16. pH'nın her iki reaktör için zamana bağlı değişimi (A: R1; B: R2) 58
Şekil 4.17. Her iki reaktör için zamana bağlı perklorat konsantrasyonları (A: R1; B:R2) 59

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 1.1. Perklorat tuzlarının çözünürlük değerleri 2
Çizelge 1.2. Bazı ABD eyaletlerinde uygulanan perklorat standart değerleri 5
Çizelge 2.1. Perklorat formları ve kullanım alanları 7
Çizelge 2.2. Hidrojenin elektron kaynağı olarak kullanılması ile perklorat indirgemesi çalışmaları 20
Çizelge 2.3. Demirin elektron kaynağı olarak kullanılması ile perklorat indirgemesi çalışmaları 23
Çizelge 2.4. Sülfür ve sodyum sülfit ile yapılan perklorat indirgemesi çalışmaları ve ana hatları ile elde edilen sonuçlar 24
Çizelge 2.5. Elementel kükürt ile yapılan perklorat indirgemesi çalışmaları ve ana hatları ile elde edilen sonuçlar 29
Çizelge 3.1. Her iki reaktör için işletim koşulları 32
Çizelge 3.2. Nitrat giderim aktivitesinin araştırılması için kurulan kesikli reaktörlerdeki işletme koşulları 33
Çizelge 3.3. Nitrat ve perkloratın birlikte arıtılabilirliğinin incelenmesi için kurulan kesikli reaktörlere ait işletim koşulları 35
Çizelge 3.4. Nitrat ve perkloratın birlikte giderildiği sürekli reaktörlerdeki işletme parametreleri 36

1. GİRİŞ

Perklorat, yeraltı suları, yüzeysel sular, toprak ve zirai ürünlerde bulunabilen, doğal ve antropojenik kaynaklı bir kirleticidir. Çeşitli doğal kaynakları bulunan perkloratın en yoğun gözlemlendiği yer Şili'de bulunan Atacama Çölü'dür. Bu çölde bulunan nitrat yataklarında perklorata rastlanmıştır. Bu yataklardan elde edilen gübrenin yüzyılı aşkın süre boyunca farklı coğrafyalarda kullanımı, perkloratın da yayılmasına imkân tanımıştır. Perklorat benzer coğrafi özelliklerdeki bölgelerde de bulunabilmektedir. Güneybatı ABD'de bulunan evaporitler Atacama Çölü'ne benzer kurak alanlardır. Bu bölgede yapılan bir çalışma atmosferik perkloratın Şili'de olduğu gibi yarı kurak evaporitlerde kayaç yapılarında bulunabildiğini ortaya koymuştur (Rajagopalan ve ark., 2006). Perklorat potas cevheri, playa kabuğu, silvit ve hanksit gibi bazı minerallerde de bulunabilmektedir. Bu bağlamda ülkemizde perkloratın yoğun gözlemlenebileceği en elverişli bölge Tuz Gölü havzasıdır.

Antropojenik perklorat kaynakları ise öncelikle füze roket ve uzay sanayisi olup katı yakıt içerisindeki oksidant olarak amonyum perklorat yaygın olarak kullanılmaktadır. İkincil olarak ise genellikle perklorat $KClO_4^-$ formatında ilaç sanayisinde, hipertroiditizm tedavisinde kullanılmaktadır. Elektrokimyasal sensörler, otomotiv sektörü ve patlama kalıntılarında toprakta tespit edilen perklorat, diğer antropojenik kaynaklardandır (Urbansky, 2000).



Şekil 1.1. LGM-118 Peacekeeper füzesinin fırlatılışı (Urbansky, 2000)

Perklorat tuzları sadece kimyasal olarak stabil olmayıp aynı zamanda oldukça yüksek çözünürlük ve mobilite değerlerine sahiptir. Bu nedenle kullanımının olduğu kaynaklardan kolaylıkla yer altı sularına karışabilmektedir. Aşağıdaki çizelgede 25 ºC de perklorat tuzlarının çözünürlük değerleri verilmektedir.

Çizelge 1.1. Perklorat tuzlarının çözünürlük değerleri (Tikkanen, 2006)

Perklorat tuzları	**Çözünürlük g/L (25 ºC)**
Amonyum perklorat	249
Lityum perklorat	597
Potasyum perklorat	21
Sodyum perklorat	2096

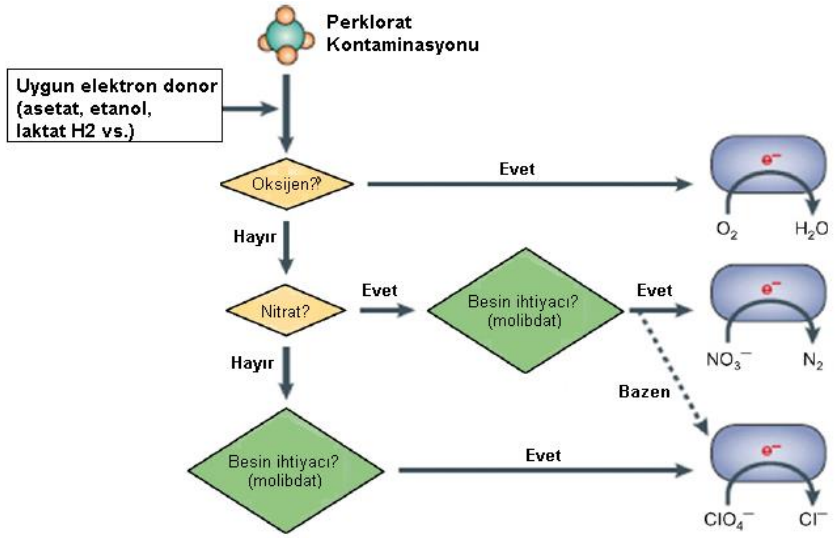
Nitrat ise yüzeysel ve yer altı sularında en çok karşılaşılan kirleticilerden biri olup, en önemli kaynakları tarımsal gübre kullanımı ve ileri arıtma yapılmadan deşarj edilen evsel ve endüstriyel nitelikli atıksulardır. TS 266'ya göre içme suyunda nitrat ve nitrit için sınır değerler sırasıyla 11.3 mg/L NO_3^--N ve 0.15 mg/L NO_2^--N'dir.

Birçok yer altı suyunda nitrat ve perklorat birlikte bulunabilmektedir. Bu durumun bir sebebi bazı gübrelerin yapılarında perkloratı da içermeleridir. Şili'de bulunan Atacama Çölü'ndeki nitrat yataklarında perklorata rastlanmıştır ve bu yataklardan elde edilen gübre ile perklorat da yüzyıldan fazla süre boyunca farklı coğrafyalara taşınmıştır. Benzer şekilde ABD'de (McCarty ve Meyer, 2005) ve ülkemizde (Sungur ve Atan, 2012) yapılan çalışmalarda perkloratın nitrat ile birlikte bulunduğu bildirilmiştir.

Dolayısıyla eş zamanlı olarak nitrat ve ClO_4^- giderebilen biyolojik sistemlerin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır. İçme sularında perklorat, genellikle µg/L mertebelerinde bulunduğundan sistemlerde bakteriyel gelişimi sağlayabilmek için nitrat ile eş zamanlı giderimin tüm detayları ile çalışılması gerekmektedir.

Her iki kirleticinin giderimi üzerine yapılan çalışmalarda biyolojik arıtım metotları yüksek reaksiyon hızı, pahalı katalizörlere ya da kimyasallara ihtiyaç duymaması ve teknolojisinin iyi bilinmesi gibi nedenlerle en çok kullanılan

yöntemdir. Biyolojik nitrat giderimi, denitrifikasyon prosesi ile gerçekleştirilip başarılı uygulamalarda nitrat son ürün olan inert N_2 gazına dönüşerek su ortamından uzaklaştırılmaktadır. Perklorat giderimi ise bakteriler tarafından bir elektron verici varlığında ClO_3^- ve ClO_2^- ara ürünlerini oluşturarak Cl^- ve O_2'ye dönüşüm şeklindedir. Bu indirgeme 1.29 V'luk bir redoks potansiyeline sahiptir ve termodinamik olarak mümkündür. Her iki kirletici için kurulan biyolojik sistemlerde elektron alıcı olarak önce nitrat ve sonrasında perklorat kullanılmaktadır (Oksijen bulunması durumunda oksijen, nitrat ve perklorat sırasıyla). Coates ve Achenbach (2004) yaptıkları çalışmada oksijen nitrat ve perklorat arasındaki sıralı indirgenme ilişkisini Şekil 1.2.'deki gibi özetlemişlerdir.



Şekil 1.2. Oksijen, nitrat ve perkloratın sıralı indirgenme ilişkisi (Coates and Achenbach, 2004)

Denitrifikasyon prosesi hem ototrofik hem de heterotrofik mikroorganizmalar tarafından gerçekleştirilebilmektedir. Ototrofik denitrifikasyonun, heterotrofik denitrifikasyona kıyasla en önemli avantajı organik madde ilavesi gerektirmemesi ve dolayısıyla, dezenfeksiyon yan ürünü oluşturmamasıdır. Ayrıca düşük bakteri üretimi nedeniyle çıkış suyunun bakteriyolojik olarak kirlenme riski de azaltılmakta ve arıtım maliyeti düşmektedir. Kükürt, ucuz olması ve kolay bulunabilmesi nedeniyle; denitrifikasyon prosesi için uygun bir elektron kaynağıdır. Granüler S^0 suda çözünmez ve bu nedenle yavaş bir elektron transferi sağlar. Böylece uzun süreli işletimlerde elektron mevcudiyeti sağlanmış olur. Bu proseste, elementel kükürt

elektron verici olarak davranır ve nitrat azota indirgenirken, kükürt sülfata oksitlenir (Reaksiyon 1.1).

$$55S^0 + 50NO_3^- + 38H_2O + 20CO_2 + 4NH_4^+ \rightarrow 4C_5H_7O_2N + 55SO_4^{2-} + 25N_2 + 64H^+ \quad (1.1)$$

Birçok avantajlarına rağmen kükürt bazlı ototrofik denitrifikasyonun en önemli dezavantajları sülfat ve asit üretmesidir (Reaksiyon 1.1). TS266'ya göre Sülfat için sınır değeri olan 250 mg/L'yi geçmeden 33 mg NO_3^--N teorik olarak indirgenebilir. Asit üretimini dengelemek için ise proses ilave alkaliniteye ihtiyaç duymaktadır. Bu ihtiyaç reaktör içine yerleştirilecek kireç taşları ile sağlanabileceği gibi, giriş suyuna eklenecek alkalinite kaynakları ile de temin edilebilir.

Hem dünyada hem de ülkemizde nitrat ve perklorat yeraltı sularında bulunabilmektedir. Nitrat TS266 başta olmak üzere EPA (Çevre Koruma Ajansı), WHO (Dünya Sağlık Örgütü) ve Avrupa Birliği standartlarında yer alırken, perklorat için böyle bir standart henüz gerçekleştirilmemiştir. Bu durumun bir sebebi perkloratın içme suyu kaynaklarındaki µg/L mertebelerindeki konsantrasyonunun son on yılda gelişen kromotografik sistemler ile tespit edilebilir olmasıdır. Bir diğer sebep ise perklorat arıtımının ülkelere milyarlarca dolara mal olabilecek olmasıdır (Eilperin, 2008). US-EPA'da perklorat aday kirleticiler listesinde olmasına rağmen EPA geçici limiti 15 µg/L olarak bildirmiştir (USEPA 2008; 2011). Amerika'da kirliliğin gözlemlendiği bazı eyaletler ise EPA'dan bağımsız olarak kendi standartlarını belirlemişlerdir (Çizelge 1.2.). US-EPA ise geçici limiti 15 µg/L olarak bildirirken (USEPA 2008; 2011) perklorat şu anda EPA'da aday kirleticiler listesindedir. EPA'nın şu ana kadar bir standart belirlenememiş olması bilim çevrelerince, perkloratın arıtımının milyarlarca dolara mal olacağı şeklinde yorumlanmaktadır (Eilperin, 2008).

Çizelge 1.2. Bazı ABD eyaletlerinde uygulanan perklorat standart değerleri (Srinivasan ve Sorial, 2009)

Eyalet	Standart (µg/L)	Düzenleme	Yıl
California	6	MKK	2007
Massachusetts	2	MKK	2006
Texas	4	İSED	2002
Arizona	14	STRS	2003
Nevada	18	ES	2005
New Mexico	1	İSTS	2006
	5	İSPS	
New York	18	KBD	2008

Bu projede içme sularında çoğunlukla beraber bulunabilen nitrat ve perkloratın kükürt bazlı ototrofik sistemlerde giderimi araştırılmıştır. Bu amaçla iki adet kolon tipi sürekli reaktör kurulmuş ve bu reaktörlerden alınan aşı çamurlar ile de kesikli reaktörlerde aktivite ve kinetik testleri icra edilmiştir. Yapılan aktivite testlerinde perklorat sisteme verilmeden önce nitrat giderim aktivitesi araştırılmış, sonrasında yapılan kinetik testlerinde ise farklı konsantrasyonlardaki perkloratın (100–1500 µg/L) nitrat indirgemesine etkisi incelenmiştir. Kesikli analizlerin sonuçları doğrultusunda da perkloratın sürekli sistemlerdeki giderimi incelenmiştir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Perklorat anyonu, uzun zamandır sıradışı stabilitesi nedeniyle kimyagerlerin ilgi odağı olmuştur. Genellikle reaktif değildir ve kompleks yapılarda ligand olma eğilimi oldukça düşüktür (Cotton ve ark., 1999). Kimyada çözeltilerin iyonik direncini arttırmak için kullanılan perklorat sanayide karayolu güvenlik fişeklerinin yapımında, havai fişeklerde fişekçilikte, patlayıcılarda, ilaç endüstrisinde, yaygın pillerde ve otomobil emniyet sistemlerinde kullanılmaktadır (Bardiya ve Bae, 2011). Perklorat ayrıca doğal yollardan da oluşabilmektedir. Atmosferik perklorat oluşumu klor gazı ile ozonun reaksiyon vermesi sonucu oluşmaktadır (Kang ve ark., 2008). Öte yandan Şili'de bulunan nitrat depoları perkloratın doğal kaynaklarından bir diğeridir (Urbansky ve ark., 2001).

Nitrat depolarında bulunabilen perkloratın en yoğun gözlemlendiği yer Şili'de bulunan Atacama çölüdür. Buradaki hiper kurak çöl iklimi atmosferik perkloratın evaporitlerde birikmesine imkân tanımıştır. Bu bulgudan yola çıkarak Rao ve ark. (2007) ABD de bulunan yarı kurak bölgelerde benzer birikimlerin olabileceği hipotezi ile Texas, New Mexico, Nevada ve Utah gibi yarı kurak iklimin hakim olduğu bölgelerdeki 11 farklı noktadan aldıkları kayaç numunelerinde perklorata, klorata ve nitrata rastlamışlardır. Ekip, perkloratın konsantrasyon aralığını 1.6–13 μg/kg olarak belirlerken Cl^- , 84–630 mg/kg ve NO_3^-, 2–1000 mg/kg olarak tespit edilmiştir. Perklorat meteorik klorid ile yarı doygun toprakların halojen tabakalarında birikebilmektedir. Bu bölgelerin sulama ya da yağış suları ile yıkanmasıyla da perklorat su ortamlarına ulaşabilmektedir. Kurak iklimlerin hakim olduğu bölgelerdeki zirai ürünlerde perkloratın gözlemlenmesi bu şekilde açıklanabilir.

Atom ağırlığı 99.45 olan perkloratın oksidasyon seviyesi +7'dir ve endüstriyel kullanım alanlarındaki formları Çizelge 2.1.'de özetlenmiştir.

Çizelge 2.1. Perklorat formları ve kullanım alanları

Adı	Kimyasal Formülü	Kullanım Alanları	Kaynak
Amonyum Perklorat	NH_4ClO_4	İtici katı yakıt yapımında	Liu vd., 2004
Baryum Perklorat	$Ba(ClO_4)_2$	Yanma hızının arttırılmasında	http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB5417755.htm
Lityum Perklorat	$LiClO_4$	Bazı kimyasal üreticilerinde oksijen kaynağı olarak	Charette, 2004
Magnezyum Perklorat	$Mg(ClO_4)_2$	Gaz ya da hava örneklerinin kurutulmasında kurutucu olarak	Willard ve Smith, 1922
Perklorik Asit	$HClO_4$	Roket yakıtı olarak kullanılan amonyum perkloratın öncü yakıtı olarak	Vogt vd., 2002
Potasyum Perklorat	$KClO_4$	Hipertroiditizm tedavisinde antitiroit ajanı olarak	Galton V.A., 1975
Sodyum Perklorat	$NaClO_4$	Patlayıcı yapımında	http://www.chemicalland21.com/industrialchem/inorganic/SODIUM%20PERCHLORATE.htm

Perklorat düşük adsorpsiyon eğilimi ve yüksek hareketliliği nedeniyle birçok ülkede hem içme suyu kaynaklarında hem de diğer ortamlarda birikebilmektedir. Yapılan adsorpsiyon çalışmalarında yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip aktif karbon yüzeyinde bile perklorat giderimi verimli değildir. Bu nedenle birçok araştırmacı aktif karbonun yüzey özelliklerini değiştirmek suretiyle perkloratı su ortamından uzaklaştırabilmiştir (Parette ve Cannon, 2005; Chen ve ark., 2005). Toprakta tutunmayan perklorat içme ve sulama su kaynaklarına ulaşıp buralarda birikebilmektedir.

Sanchez ve ark. (2008) Güneybatı ABD'de mandıra işletmelerinde yaptığı çalışmada perklorat varlığını belirlemiştir. Bölgenin zirai amaçlı su kaynağı olan Colorado nehrinde perklorata rastlanması bu bölgedeki kontaminasyon potansiyelini ortaya koymuş ve çalışma ekibi, nehir ile sulanan ekinlerde ve bu ekinlerin kullanıldığı mandıralarda üretilen sütte çeşitli oranlarda perkloratın biriktiğini gözlemlemişlerdir. Nehirde bulunan perklorat konsantrasyonu 2–5 µg/L iken ekinlerde 43–2196 µg/L mertebelerine çıkmıştır. Benzer bir çalışma Kirk ve ark.

(2003) tarafından yapılmıştır. Çalışmada Teksas'ta bulunan populer yedi süt firmasının ürünlerinden alınan örneklerde perklorata rastlamışlardır (maksimum 6 µg/L). Benzer bir çalışma yine Çin'de yapılmış olup pirinç, şişe suyu, evsel atıksu ve sütte değişen oranlarda perklorata rastlanmıştır (ortalama konsantrasyon 22 µg/L; maksimum 380 µg/L). Analiz edilen tüm pirinç örneklerinde perklorata rastlayan çalışma grubu en yüksek konsantrasyonu 5 µg/L olarak bildirmiştir (Shi ve ark., 2007).

Sungur ve Sangün (2011) yaptıkları çalışmada Hatay ili bölgesinde çeşitli ortamlarda (toprak, meyve, sebze süt, balık ve su) perklorat izlemişler ve tüm örneklemelerde perklorata rastlamışlardır. Perklorat kosantrasyonu bu bölgeden alınan yiyeceklerde ortalama olarak 0.218–0.236 µg/kg mertebelerinde iken, sütte 0.30–0.94, içme sularında 0.44 ± 0.03 µg/L, sulama sularında 0.59 ± 0.03 µg/L ve balık örneklerinde ise 0.38–0.61 µg/kg mertebelerinde tespit edilmiştir. Çalışmada, örneklemeler Hatay ili çevresinde bulunan farklı coğrafyalardan (Samandağ, Kırıkhan, Reyhanlı, Amik Ovası, Erzin, Dörtyol, Altınözü, Yayladağı) alınmış olup sonuçlar birbirine yakın çıkmıştır. Ancak Amik Ovası'ndan alınan numunelerdeki perklorat miktarı diğerlerine nazaran daha da yüksek bulunmuştur. Yazarlar bu durumu, perklorat kullanımının olduğu havaalanının bu bölgede bulunuyor olmasına yorumlamışlardır. Perklorat uçak motorlarında kullanılan yakıtlar için bir oksidant olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmalar ışığında, çok daha yoğun havacılık faaliyetlerinin gerçekleştirildiği İstanbul, Ankara, İzmir gibi şehirlerin havaalanları yakınlarında daha yüksek konsantrasyonlarda perklorata rastlamak mümkün olabilir.

Yapılan çalışmalar, perklorat kontaminasyonunun yüksek hareketlilik eğilimi nedeniyle oldukça yaygın olduğunu ortaya koymaktadır ve problem sadece su kaynakları ile sınırlı değildir. Bu suyun kullanıldığı zirai uygulamalarda da perklorata rastlanmaktadır.

Son on yıl boyunca içme sularından perklorat giderimi üzerine birçok çalışma yapılmış olup, günümüzdeki mevcut teknolojiler perklorat giderimi ve parçalanması olmak üzere iki ana sınıfta değerlendirilmektedir. Ana giderim mekanizmaları, aktif

karbon ile adsorpsiyon, iyon değişimi ve filtrasyon iken parçalama metotları kimyasal, elektrokimyasal ve biyolojik indirgemedir.

Aktif karbon adsorpsiyonu için literatürde çeşitli çalışmalar mevcuttur. İşlenmemiş granüler aktif karbon perklorat giderimi için etkin olmamasına rağmen, aktif karbon perklorat giderimi için işlendiğinde iyon değişimi ve mikrobiyal arıtım ile kıyaslanabilir giderim oranları göstermektedir. Parette ve Cannon (2005), katyonik yüzey maddeleri ile işlenmiş aktif karbon üzerine perklorat adsorpsiyonunu incelemişler ve bu işlemin aktif karbonun çalışma sürecini 30 kat arttırdığını gözlemlemişlerdir. Yapılan çalışma gerçek bir rezervuar için olduğundan işlenmiş aktif karbon bu performansı perklorat konsantrasyonundan daha yüksek miktarlarda diğer kirleticilerin varlığında göstermiştir. Bağlantılı bir çalışmada Parette ve ark. (2005) setiltrimetilamonyum (CTAC) ile işlenmiş aktif karbonun, Massachusetts'te bulunan bir yeraltı su kaynağından perklorat giderim verimini araştırmışlardır. CTAC ile işlenmiş aktif karbon çalışma süresi, işlenmemiş aktif karbona göre sekiz kat daha fazladır. Sonuç olarak işlenmemiş aktif karbon, perklorat giderimi için sınırlı bir giderim kapasitesine sahip olup, pratikte uygulanabilir olması için işlem görmesi gerektiği ortaya konmuştur.

İyon değişimi günümüzde perklorat giderimi için en etkin yöntemlerden biridir. Yüksek seçicilikle perklorat giderimi için güçlü bazik anyon değişim reçineleri geliştirilmiştir. Gu ve Coates (2006) iki fonksiyonlu ve düşük konsantrasyonlar için yüksek giderim oranı ve seçiciliğe sahip bir reçine geliştirmişlerdir. Aynı çalışma ekibi bu reçinenin rejenerasyonunu da az miktar su ve tetrakloroferrat iyonu kullanarak kısa sürede %100'lük bir verimle başarmıştır. Bir diğer çalışmada aynı ekip $FeCI_3$–HCI çözeltisi kullanarak yüksek sıcaklık ve basınç altında perkloratı tamamen klorüre indirgeyebilmişlerdir (Gu ve ark., 2003). İyon değişimi yöntemi sudan perklorat giderimi için en iyi yöntemlerden biri olmasına rağmen yüksek konsantrasyonda perklorat içeren atık oluşturması gibi ciddi dezavantajlara sahiptir. Ayrıca perklorattan daha yüksek konsantrasyonlarda suda bulunabilen diğer kirleticilerin yarattığı rekabet (reçine üzerindeki boş alanlar için) yöntemin kullanılabilirliğini sınırlayan bir diğer dezavantajdır.

Membran kullanımında ise adsorpsiyon ve iyon değişiminde ortak olarak bulunan konsantre atıksu dezavantajı mevcuttur. Membran proseslerde kullanıma bağlı olarak polimer eklenmesi (Huq ve ark., 2007) ya da suya bilinmeyen partiküllerin karışması (Roach ve Tush, 2008) gibi dezavantajları büyük ölçekte kullanımını sınırlandırmaktadır.

Yukarıda bahsedilen fiziksel giderim teknolojileri perkloratı sudan başarılı bir şekilde uzaklaştırabilmesine rağmen, kesin bir çözüm sunmazlar. Yapılan iş su ortamındaki perkloratın arıtılması gereken başka bir su ortamına transferidir. Bu nedenle perkloratı zararsız klorür iyonuna dönüştüren parçalama metotları daha fazla tercih edilmektedir. 1.28 V'luk redoks potansiyeline sahip perklorat iyonu güçlü bir oksidant olmasına rağmen merkezdeki klor atomunun dört taraflı oksijen ile çevrelenmiş olması aşılması gereken bir enerji bariyeri teşkil etmektedir (Reaksiyon 2.1). Bu nedenle aktivasyon enerjisi oldukça yüksektir (120 kj/mol). Bunun sonucu olarak, birçok çalışmada yaygın olarak kullanılan indirgen maddeler ciddi bir perklorat giderimi gösterememişlerdir (Srinivasan ve Sorial, 2009).

$$ClO_4^- + 8H^+ + 8e^- \leftrightarrow Cl^- + 4H_2O \quad E^0 = 1.287\ V \qquad (2.1)$$

Perkloratın yapısı nedeniyle oluşan enerji bariyerini yenebilmek için birçok araştırmacı katalizörler uygulamış ve yüksek oranda perklorat giderimi gözlemişlerdir (Abu-Omar ve ark., 2003; Wang ve Huang, 2008; Moore ve Young, 2005). Özetle birçok kimyasal ile perkloratın indirgenmesi oldukça yavaş bir prosestir. Reaksiyon hızını arttırmak için kullanılan katalizörler ise konvansiyonel içme suyu arıtım sistemlerinde normal şartlarda olmayan bazı kimyasallara ya da özel şartlara (sıcaklık, basınç, pH) ihtiyaç duymaktadır (Hurley ve Shapley, 2007; Wang ve Huang, 2008). Hidrojen ekonomik bir çözüm sağlasa da, patlayıcı bir doğasının olması en büyük dezavantajıdır (Wang ve ark., 2008). Verimli, ekonomik ve çevreye zararsız bir katalizör kullanımı olmaksızın büyük ölçekte perklorat indirgemesi için kimyasal arıtım uygun değildir.

Katalizör kullanmaksızın perklorat indirgemesi, elektrokimyasal yöntemler ile mümkündür (Lang ve Horanyi, 2003). Ancak bu yöntemde elektrot yapıları yine

katalizörler gibi giderim verimini etkilemekte ve perklorat dışındaki diğer anyonların elektrot yüzeyleri için rekabet etmeleri, giderim verimini düşürmektedir (Theis ve ark., 2002). Elektrokimyasal perklorat indirgemesi, kimyasal yöntemler gibi oldukça yavaş işlemektedir ve literatürde herhangi bir pilot ölçekli bir uygulamaya rastlanmamıştır.

2.1. Biyolojik Perklorat Giderimi

Literatürde perkloratı, klorür iyonuna indirgeyebilen bir grup mikroorganizma hali hazırda tanımlanmış olup büyük ölçekli prosesler için umut vaat etmektedir. Teknolojisinin iyi bilinmesinden ve bir dizi büyük ölçekli uygulamada başarılı bir şekilde uygulanmış olmasından dolayı sistem büyük ölçüde optimize olmuştur. Esas olarak süreç mikroorganizmaların perklorat indirgenmesi için gereken aktivasyon enerjisini düşüren enzimler salgılamasına dayanmaktadır. Bu enzim *perchlorate reductase* olup bu enzim sayesinde mikroorganizmalar perkloratı metabolizmalarında oksidant olarak kullanabilmektedirler.

Bu enzimler üzerine yapılan bir çalışmada Okeke ve Frankenberger (2003) bir dizi genetik analiz sonunda perklorat indirgeyen enzim (*perchlorate reductase*) üzerine önemli biyokimyasal ve moleküler veriler üretmişlerdir. Yazarlar çalışmalarında, perklorat giderim mekanizması gelişiminde oldukça önemli olan bu enzimin DNA dizilimini çıkarmış olup, *perchlorate reductase* enziminin hem ClO_4^- hem de NO_3^- üzerinde aktif olduğunu bildirmişlerdir. Ayrıca *clace* bakterisinde her iki elektron alıcısına ait ayrı ayrı redüktaz enzimlerinin de varlığını ortaya koymuşlardır. Benzer şekilde Bender ve ark. (2005) ClO_4^- redüktaz üzerinde yaptıkları genetik çalışmalarda ClO_4^- indirgemesinden sorumlu geni belirlemeye çalışmışlar ve ortak bir indirgeyici ata enzim olduğunu ve indirgenecek kirleticiye göre bu enzimin değişim gösterdiğini bildirmişlerdir.

Yapılan çalışmalar göstermektedir ki ClO_4^- indirgenmesi ortak enzimlerle gerçekleşebildiği gibi her iki kirletici için ayrı ayrı redüktaz enzimleri de mevcuttur. Kengen ve ark. (1999) yaptığı çalışmada tek bir enzimin perklorat ve kloratın

indirgenmesinden sorumlu olduğunu ortaya koyarken ClO_4^- ve NO_3^- redüktaz enzimlerinin esas farklılıklarını sıralamışlardır.

Salgılanan enzimlerden bağımsız olarak ClO_4^- indirgenmesi, kullanılan e^- kaynağına göre ototrofik ya da heterotrofik olarak iki gruba ayrılmaktadır. Her iki yolla da ClO_4^- indirgenmesi üzerine çeşitli çalışmalar yapılmış olup başarılı sonuçlar elde edilmiştir (McCarty ve Meyer, 2005; Ju ve ark., 2007).

2.1.1. Heterotrofik perklorat giderimi

Genel olarak proses, bir dizi farklı organik substrattan bir tanesinin perklorat içeren toprak ya da su ortamına eklenmesi ile başlar. Bu substrat ortamdaki perklorat indirgeyen bakteriler tarafından elektron verici olarak kullanılır ve proses perklorat molekülünün indirgenmesi ile sonuçlanır (anaerobik solunumda elektron alıcı olarak). Fakat bu mikroorganizmalar fakültatif anaeroblar olup nitrat ve perklorat yanında oksijeni de son elektron alıcı olarak kullanabilmektedir (Coates ve Achemnach, 2004). Perklorat indirgenmesinde asetat, sükroz, glikoz etanol, et ekstraktı gibi organik kaynaklar kullanılabilir. Etanol kullanıldığında gerçekleşen Reaksiyon 2.2.'de gösterilmiştir (McCarty and Meyer, 2005).

$$0.0833\ CH_3CH_2OH + 0.0171\ NO_3^- + 0.0650\ ClO_4^- + 0.0171\ H^+ \rightarrow 0.0809\ CO_2 + 0.0171\ C_5H_7O_2N + 0.1986\ H_2O + 0.0650\ Cl^- \quad (2.2)$$

Nor ve ark. (2011) asetat varlığında yüksek konsantrasyonlarda perklorat içeren atıksuyun biyolojik indirgenmesini incelemişlerdir. Çalışmada artan konsantrasyonlarda asetat yine artan perklorat giderim oranlarını sağlamış ancak asetat konsantrasyonunun daha fazla arttırılmasının perklorat indirgenmesinde fayda sağlamadığı görülmüştür. 1.6 g/L asetat konsantrasyonu 1500 mg/L giriş perklorat konsantrasyonu için optimum oran olarak bildirilmiştir. Maksimum perklorat indirgenmesi ise 3.62 mg KOI/mg perklorat değerinde gözlenmiştir. Öte yandan bu oranın da üzerinde asetat ilavesi perklorat giderim hızı üzerine herhangi bir katkı sağlamamıştır. Fazla organik elektron kaynağının ortama eklenmesinin, işletim masraflarının artması, sülfat indirgeyen bakteriler başta olmak üzere şebekede

mikrobiyal büyümeye sebep olması ve klorlama yan ürünlerinin oluşması gibi ciddi riskleri mevcuttur.

Butler ve ark. (2010) perklorat giderimini iki gözlü mikrobiyal yakıt hücrelerinde denitrifikasyon yapan bir biyokatot üzerinde denemişlerdir. 200 mg/L asetat konsantrasyonu ile 24 mg/L.gün oranında perklorat giderimi başarılı bir şekilde sağlanmıştır. Ancak verilen asetatın tamamının kullanılmamış olma ihtimali mevcuttur. Katodik dönüşüm oranının %100 olmadığı durumlar organik maddenin doğrudan katot bölmesine geçmiş olabileceği şeklinde yorumlanmıştır.

Heterotrofik proseslerde organik maddenin maliyeti önemli bir parametredir. Laboratuvar ölçekli uygulamalarda metanol etanol, glukoz, sukroz gibi çok çeşitli organik kaynaklar kullanılabilirken büyük ölçekli sistemlerde bu durum daha ucuz kaynaklara yönelim göstermektedir. Perklorat indirgenmesi için kurulan iki anaerobik CSTR'da başlarda peynir altı atıksuyu ve et ekstraktı kullanılırken, maliyet nedenli sorunlardan bu donörler şekersizleştirilmiş molaz ile değiştirilmiştir (Hatzinger, 2005).

Heterotrofik prosesler ile eşzamanlı olarak nitrat ve perklorat giderimi için, gerekli elektron donör miktarını tam olarak ayarlamak oldukça önemlidir. Fazla uygulanan donör ilavesi (fazla KOI) çıkışta oksitlenmemiş organik kalıntı olarak karşıya çıkmaktadır. Gereğinden az karbon takviyesi ise çıkışta indirgenmemiş perklorat, nitrit ya da nitrat bulunması ile sonuçlanabilir.

2.1.2. Ototrofik perklorat giderimi

Ototrofik perklorat indirgenmesi, elektron donörü olarak hidrojen, indirgemiş demir ya da kükürt kullanabilen mikroorganizmalar tarafından gerçekleştirilmektedir (Sahu ve ark., 2009). Çeşitli tasarımlara sahip hidrojen bazlı biyoreaktörler laboratuvar çalışmalarında içme sularından nitrat (Lee ve Rittmann, 2002); klorat (Kroon ve Van-Ginkel, 2004) ve perkloratın (Logan ve LaPoint, 2002)

giderilmesinde kullanılmıştır. Bu sistemlerin en önemli avantajı çıkışta organik kalıntının olmamasıdır.

Ototroflarda hidrojenin kullanılması üzerine literatürdeki çalışmalarda başarılı indirgenme oranlarına rastlanmaktadır (Nerenberg ve ark., 2006). Fakat hidrojenin sudaki düşük çözünürlüğü sınırlayıcı bir faktördür. Hidrojen; genellikle sudan hidrojen gazı geçirilmesi şeklinde transfer edilip, yüksek indirgenme oranlarını sağlamak için yeterli olmayabilir. Perklorat ile kirlenmiş yeraltı suyu ile çalışan Logan ve LaPoint (2002), 73±2 ppb perklorat ve 21±2 ppm nitrat varlığında %25±5 oranında perklorat giderimi gözlemlerken, sentetik yeraltı suyunda 79±3 ppb perklorat ve 22±2 ppm nitrat şartlarında %17±3 seviyelerinde giderim gözlemlemişlerdir. Nitrat giderimi ise her iki durumda da %10 seviyelerinde kalmıştır. Sistemlerin pH ayarlaması için alkaliniteye ihtiyaç duymasının yanında, hidrojenin pahalı olması ve patlayıcı bir doğasının olması diğer dezavantajlarındandır (Son ve ark. 2006).

Chung ve ark. (2007) ABD-California Eyaletindeki San Joaquin Vadisi'nden alınan ve içerisinde nitrat, nitrit, perklorat, arsenik, sülfat ve dibromokloropropan (DBCP) olan üç farklı yeraltı su örneğini hidrojen bazlı membran biyofilm reaktörde arıtmaya çalışmışlardır. Tüm örneklerde bulunan ve 10 mg/L'nin üzerinde bulunan nitrat azotu konsantrasyonu tüm denemelerde 0.01 mg/L'nin altına düşmüştür. Perklorat, vadiden alınan iki örnekte 82 ve 34 µg/L olarak tespit edilmiş ve iki denemede de eyaletin standart değeri olan 6 µg/L'nin altına düşürülmüştür.

Hidrojen bazlı membran biyofilm ile yapılan bir diğer çalışmada Ziv-El ve Rittmann (2009) reaktöre nitrat perklorat ve oksijen sağlarken, hidrojen varlığına göre biyofilm üzerindeki kirleticilerin yüzey yükleme oranlarını test ederek hidrojen varlığı, yüzey yüklemeleri ve elektron alıcıların birlikte giderimlerini değerlendirmişlerdir. Hidrojenin kısıtlı olduğu durumlarda bakteriyolojik tercih sırasını oksijen, nitrat, nitrit ve perklorat olarak belirleyen yazarlar giriş nitrat ve perklorat miktarını sabitleyerek nitrat ve perkloratın maksimum giderilebilirlik

oranını 0.21 mg NO_3^--N/cm^2.d ve 3.4 µg ClO_4^-/cm^2.d olarak belirlemişlerdir. Bu oranı ile giriş nitrat ve perklorat miktarının %99.5 inden fazlası giderilmiştir.

Fe(0) ucuz ve kullanımı güvenli bir elektron kaynağıdır. Güçlü bir indirgeyicidir (E^0 = -0.44V) ve nitroaromatikler, nitraminler ve azo boyaları gibi okside olmuş kirleticilerin arıtımında kullanılmaktadır (Perry ve ark., 2002). Termodinamik olarak perklorat, Fe(0) ile kolayca indirgenebilir olmasına rağmen perkloratın sahip olduğu enerji bariyeri nedeniyle bu reaksiyon oldukça yavaştır. Perry ve ark. (2002) tarafından yapılan çalışmada farklı çalışmaları değerlendirerek farklı sürelerde çeşitli demir kaynaklarında perklorat giderim hızını değerlendirmiştir. Sonuç olarak iki hafta kadar uzun sürelerde giriş perklorat konsantrasyonunun sadece %20'sinin giderilebildiğini bildirmişlerdir (Moore ve ark., 2003). Proses esas olarak anaerobik şartlar altında, demir korozyonuna bağlı hidrojen gazının üretimi ve hidrojenotrofik mikroorganizmaların varlığı ile perklorat indirgenmesi şeklinde gerçekleştiğinden dolayı yavaştır.

Anaerobik çürütücüden elde edilen karma kültür ile sıfır değerlikli demir varlığında perklorat indirgenmesi sırasında anaerobik kültüre Fe(0) eklenmesinin yavaş bir perklorat giderim oranı ile sonuçlandığı bildirilmiştir (Shrout ve ark., 2005). Başka bir çalışmada Son ve ark. (2006) sıfır değerlikli demiri kesikli ve sürekli reaktörlerde kullanarak 65 mg/L perkloratı 8 gün gibi bir sürede indirgenmeyi başarmıştır.

2.1.2.1. Hidrojen

Elektron verici olarak hidrojenin kullanılması oksitlenmiş kirleticilerin indirgenmesinde oldukça ideal bir yöntemdir. Hidrojen organik kalıntı bırakmaması ve suda çözünebilir olması nedeni ile birçok araştırmacı tarafından tercih edilmektedir. Hidrojen ayrıca toksik olmayıp diğer organik elektron vericiler ile kıyaslandığında düşük maliyetlidir (Nerenberg ve Rittmann, 2004). Hidrojen kullanılarak perklorat indirgenmesi termodinamik olarak mümkündür (Reaksiyon 2.3).

$ClO_4^- + 4H_2 \rightarrow Cl^- + 4H_2O$ Delta $G^{0'} = -118$ (KJ/e^-) (2.3)

Çalışmalarda elektron verici olarak hidrojenin kullanılması tek başına organik kirlenme riskini ortadan kaldırmamaktadır. Organizmalar için elektron kaynağı ile beraber karbon kaynağı da inorganik bileşiklerden sağlanmalıdır. Bu amaçla kurulacak reaktörlerde organik madde yerine sadece karbondioksiti karbon kaynağı olarak kullanan bakteriler ile çalışmak mümkündür. *Dechloromonas sp.* çalışmalarda bu amaçla kullanılmaktadır. Bu amaçla kurulan reaktörlerde kemootrofik bir büyüme ile 28 günlük inkübasyonun ardından 3 mM'lık perklorat başarılı ile giderilmiştir. Zhang ve arkadaşlarının yaptığı bu çalışmada (2002) *Dechloromonas sp.* paket yataklı bir biyofilm reaktörden izole edilmiş olup maksimum 10 mM'lık perkloratın tamamı başarılı bir şekilde indirgenmiştir. Çalışmada kullanılan bu gram negatif ve fakültatif bakteri biyokütlesindeki karbonun tamamını CO_2'den elde ederek kemootrofik bir büyüme gerçekleştirilmiştir (Zhang ve ark., 2002). *Dechloromonas sp.* organik elektron verici ya da karbon kaynağına ihtiyaç duymamasıyla önemli bir avantaja sahiptir. Bu nedenle birçok çalışmada kullanılmıştır (Shrout ve ark., 2005)

Nerenberg ve ark. (2006) *Dechloromonas sp.* türü için kinetik katsayılarını ortaya koymuştur. Yapılan çalışmada q_{max} perklorat için 3.1 mg/mgkuru ağırlık x gün olarak bulunurken, K değeri 0.14 olarak rapor edilmiştir. Diğer önemli kinetik katsayılardan hücre büyüme verimi (growth yield) 0.23 mgkuru ağırlık/mg ve ölüm katsayısı (b) 0.055/gün olarak tespit edilmiştir. Çalışmada önemli bir parametre olan mikrobiyal büyüme için gerekli sınır perklorat konsantrasyonu 14 µg/L olarak tespit edilmiştir. Mikrobiyal büyüme yeterli oranda elektron alıcı ve verici varlığında mümkün olabilmektedir. 14 µg/L'nin altındaki konsantrasyonlarda tek elektron alıcı perklorat ise elektron alıcının yetersiz olması nedeniyle indirgeme gerçekleşmemekte ve bakteriyel büyüme durmaktadır (Nerenberg ve ark., 2006). Bu konsantrasyondaki perkloratın indirgenebilmesi ve mikrobiyal büyümenin sağlanabilmesi için ise diğer elektron alıcılara (oksijen ya da nitrat) ihtiyaç duyulmaktadır. Ancak yüksek oksijen ya da nitrat konsantrasyonu perklorat indirgemesini inhibe edebileceğinden (Choi ve Silverstein, 2008) bu oran dikkatle ayarlanmalıdır.

Tek bir kültür yerine birkaç farklı kültürün bir araya gelmesi ile nitrat ve perklorat indirgemesi yapılabilmektedir. Giblin ve ark. (2000) dört bakteri grubunun bir araya gelmesi ile nitrat ve perkloratı başarılı bir şekilde indirgemiştir. 120 mL'lik biyoreaktör ile 1 mL/dakika akış oranında 740 µg/L'lik giriş konsantrasyonunu 4 µg/L seviyesine indirgeyebilmişlerdir. Daha yüksek akış oranlarında ortaya çıkabilecek verim azalmasının, biyokütlenin üniform hale getirilmesi, pH'nın düzenlenmesi ve hidrojen temininin düzenlenmesi ile giderilebileceği rapor edilmiştir. Akış oranının artmasıyla indirgeme verimi azalmış ve bu durum yazarlar tarafından biyokütlenin üniform olmayan dağılımı, pH'daki kararsızlık ve hidrojenin sınırlı temini ile açıklanmıştır. Yazarlar 1 mL/dakika akış oranında perkloratı, içme suyu şebekelerinde soruna neden olabilecek harici karbon kaynağı eklemeden gidermeyi başarmışlardır (Giblin ve ark., 2000). Hidrojen kullanılarak perklorat dışında bir dizi diğer oksitlenmiş kirletici grubu daha az toksik ya da daha az çözünebilir formlara dönüştürülebilir. Bu durum ayrıca bakteriyel büyümeyi desteklemeyen konsantrasyonlardaki perkloratın giderilmesi için avantaj sağlamaktadır. Bu amaçla nitrat, perklorat ile kontamine olmuş sularda bulunabildiği için en yaygın ikincil kirleticidir. Nitrat dışında selanat, kromat, arsenat ve dibromokloropropan bu amaçla kullanılabilmektedir (Chung ve ark., 2007).

Nerenberg ve Rittmann (2006) hidrojen bazlı lif membran biyofilm (hollow-fiber membrane) kullanarak perklorat ve bir dizi diğer oksitlenmiş kirleticinin giderimini çalışmışlardır. Diğer yazarların aksine tek bir bakteriyel kültür yerine karma kültür kullanılarak 1 mg/L giriş konsantrasyonunda kirleticinin arıtımı yapılmıştır. Perklorat giderimi için bazı durumlarda diğer başka kirleticilerin bulunması gerekmektedir (Nerenberg ve ark. 2006). Yazarlar bu nedenle 5 mg/L nitrat ya da 8 mg/L oksijeni birincil elektron alıcı olarak kullanıp 1 mg/L perkloratı sisteme vererek 25 dakikalık hidrolik bekleme süresinde çalışmışlardır. Nitrat ve oksijen tüm çalışmada %99'un üzerinde ve perklorat oksijen reaktöründe %98'in üzerinde giderilirken nitrat reaktöründe giderim %36'da kalmıştır. Oksijen reaktörünün yüksek verimi, bu reaktörün daha öncesinde perklorat arıtımı yapması ve mikroorganizmaların perklorat giderimine alıştırılmış olmasına bağlanmaktadır (Nerenberg ve ark., 2004). Perklorat giderimine etki eden çevresel faktörler

Chaudhuri ve arkadaşlarının çalışmasında (2002) incelenmiş ve perklorat indirgemesinin sadece anaerobik koşullarda gerçekleştiği bildirilmiştir.

Nerenberg ve Rittmann'ın (2004) çalışmasına benzer olarak lif membran biyofilm yerine, sadece membran biyofilm reaktörün kullanıldığı bir diğer çalışmada Chung ve ark. (2007) yine bir dizi oksitlenmiş kirleticinin (nitrat, perklorat, selenat, kromat, arsenat ve dibromokloropropan) arıtımını çalışmışlardır. Çalışmada gerçek ve sentetik yeraltı suyu örnekleriyle çalışan ekip, 10 mg N/L seviyesindeki nitratı, 0.01 mg/L'nin altına düşürürken, 60 µg/L seviyesindeki perkloratı da Kaliforniya yerel perklorat standardı (California notification level) olan 6 µg/L'nin altına indirgemiştir. Özetle hidrojen bazlı reaktörler, perklorat dışında bir dizi diğer oksitlenmiş kirleticinin (klorat, klorit, bromat, kromat, selenat, selenit arsenat diklorometan vs.) gideriminde hızlı ve başarılı bir şekilde kullanılabilmektedir. Bu sayede perklorat indirgemesi yüksek verimle gerçekleşebilmektedir. Söz konusu kirlenme birçok yeraltı suyu için yaygın bir durumdur (Chung ve ark., 2007).

Ototrofik süreçlerdeki en büyük dezavantajlardan biri reaksiyonun daha yavaş gerçekleşmesidir. Perklorat içeren bir su, doygun olmayan akış modunda sürekli sistemde 1.5 dakikalık bekleme süresinde %5'lik hidrojen ve karbondioksit gaz karışımı ile reaksiyona tabi tutulmuştur. Çalışmada 73±2 µg/L perklorat ve 21±2 mg/L nitrat içeren su ototrofik gaz fazlı paket yataklı reaktörde arıtılmış ve %25±5 lik verim gözlenmiştir (Logan ve LaPoint, 2002). Yazarlar aynı reaktörde sentetik olarak hazırlanmış yeraltı suyu analizleri de gerçekleştirmiş olup %17±3'lük verim gözlemlemişlerdir (79±3 µg/L perklorat ve 22±2 mg/L nitrat varlığında).

Literatürde hidrojen gazı kullanılarak perklorat indirgemesi üzerine çok daha çeşitli çalışmalar mevcuttur. Doygun olmayan akış modunda yapılan bir diğer çalışmada ise aynı oranda hidrojen ve karbondioksit karışımı ile 50 mg/L giriş perklorat konsantrasyonu ile 10 gün boyunca çalışılmış ve reaktör dolgu malzemesi üzerinde bir biyofilm oluşması sağlanmıştır. 140 gün boyunca sabit hidrolik yükleme oranında 740 µg/L'lik perklorat sisteme verilmiş ve 1.1-1.3 dakikalık bekleme sürelerinde %38±9'luk giderim verimi elde edilmiştir (230 µg/L). Yazarlar çalışmayı

detaylandırarak kesikli kinetik testler icra etmişler ve yarı doygunluk sabitlerini hidrojen ve perklorat için sırasıyla 0.036 ± 0.014 mM H_2 ve 0.15 ± 0.06 mM olarak hesaplamışlardır (Miller ve Logan, 2000).

Perkloratın biyolojik indirgenmesi sırasında ortaya çıkabilen klorat da hidrojen bazlı biyoreaktörlerde başarılı bir şekilde giderilebilmektedir. Kroon ve Ginkel yaptıkları çalışmada perklorat indirgemesine benzer şekilde 3.2 mM/L.h'lik kloratın elektron alıcı olarak indirgenmesini sağlamışlardır (Kroon ve Van Ginkel, 2004). Çalışmada hidrojen elektron verici olarak kullanılmış olup 14.5 mmol/L.s'lik hidrojen tüketim oranı gözlenmiştir (6 saatlik HRT ile).

Birçok çalışmada elektron kaynağı olarak başarı ile kullanılan hidrojen; organik kalıntı bırakmaması, çözünebilir olması ve toksik özellik göstermemesi gibi avantajlara sahip olması nedeni ile birçok araştırmacı tarafından tercih edilmektedir. Ayrıca organik elektron kaynakları ile kıyaslandığında ucuz olmasına rağmen, hidrojenin maliyeti yüksektir. Patlayıcı doğası nedeniyle de kullanımı zordur (Son ve ark., 2006).

Çizelge 2.2. Hidrojenin elektron kaynağı olarak kullanılması ile perklorat indirgemesi çalışmaları

Referans	Amaç	Ana hatları ile sonuçlar
Zhang ve ark., 2002	Yer altı suyu arıtımı	•CO_2 tek karbon kaynağı olarak kullanılmıştır. •10 mM perklorat tamamen giderilmiştir.
Nerenberg ve ark., 2006	Bakteriyolojik arıtımda kinetik oluşturma	•Perklorat için qmax 3.1 mg/mg kuru ağırlık x gün ve K değeri 0.14 olarak bulunmuştur. •Hücre büyüme verimi 0.23 mg kuru ağırlık/mg ve ölüm katsayısı (b) 0.055/gün olarak bulunmuştur. •Mikrobiyal büyüme için gerekli sınır perklorat konsantrasyonunun 14 µg/L olduğu tespit edilmiştir.
Giblin ve ark., 2000	İçme suyu şebekesinde perklorat giderimi	•740 µg/L'lik peklorat 4 µg/L seviyesine indirgenmiştir. •1mL/dakika akış oranında perklorat karbon kaynağı eklemeden giderilmiştir.
Nerenberg ve Rittmann, 2004	Hidrojen bazlı lif membran biyofilm sistemini kullanarak giderim	•Elektron alıcı olarak nitrat ve oksijen kullanılmıştır. •%98 perklorat giderimi sağlanmıştır •%99'un üzerinde nitrat giderimi sağlanmıştır
Chung ve ark., 2007	Gerçek ve sentetik yer altı suyu arıtımı	•60 µg/L olan perklorat 6 µg/L'nin altına indirgenmiştir.
Logan ve LaPoint, 2002	Doygun olmayan akış modunda arıtım ve sentetik yer altı suyu arıtımı	•Perklorat ve nitrat gideriminde %25±5'lik verim gözlemlenmiştir. •Sentetik yer altı suyunda %17±3'lük verim gözlemlenmiştir. •%38 ± 9'luk giderim verimi elde edilmiştir. •Hidrojen ve perklorat için yarı doygunluk sabitleri sırasıyla 0.036±0.014 mM H_2 ve 0.15±0.06 mM olarak hesaplanmıştır.
Kroon ve Ginkel, 2004	Klorat giderimi	•Hidrojen elektron verici, klorat elektron alıcı olarak kullanılmıştır.
Son ve ark., 2006	Perkloratı hidrojenle gidermek	•Hidrojen elektron kaynağı olarak kullanılmıştır.

2.1.2.2. Demir

Fe^0 güçlü bir indirgeyicidir (E^0= -0.44 V) ve nitroaromatikler, nitraminler ve azo boyaları gibi birçok okside olmuş kirleticinin indirgenerek arıtımında kullanılmaktadır. Termodinamik olarak perkloratın klorür iyonuna indirgenmesi Fe^0 varlığında mümkün olsa da son zamanlarda yapılan çalışmalar perkloratın ortam koşullarındaki hızının oldukça yavaş olduğunu göstermektedir (Moore ve ark., 2003; Urbansky ve Schock 1999). Demir metali toprak ve yeraltı suyunda arıtım faaliyetleri için güçlü bir indirgeyici olması nedeniyle ilgi uyandırmaktadır. Ayrıca demir; ucuz, kolay temin edilebilir ve kullanımı kolay bir metaldir. Perklorat indirgemesinde en önemli dezavantajı ise yavaş kinetiğidir. Bu nedenle birçok araştırmacı sıcaklık (Oh vd., 2006) ve pH (Moore ve ark., 2003) gibi çeşitli

parametreleri deneyerek bu süreci hızlandırmaya çalışmaktadır. Sıfır değerlikli demirin indirgeme reaksiyonlarında kullanılması esas olarak su ile korozyonu sonucunda oluşan H_2 gazı ile sağlanmaktadır. Bu reaksiyonda demir su ile reaksiyon vererek elektronlarını H_2 gazına transfer eder (Reaksiyon 2.4). H_2 gazındaki elektronlar ile de Reaksiyon 2.3.'de görüleceği üzere ClO_4^- indirgemesi gerçekleştirilebilir.

$$Fe^0 + 2H_2O \rightarrow Fe^{2+} + 2OH^- + H_2(g) \quad (2.4)$$

Düşük reaksiyon hızının arttırılması için çeşitli çalışmalarda bir dizi işletme parametresi test edilmektedir. Yu ve arkadaşları yaptıkları çalışmada Fe^0 ile perklorat indirgenmesi üzerine pH'nın, debinin ve giriş perkloratının etkisini izlemişlerdir. 0.3 saat ile 63 saat arasında değişen bekleme sürelerinde 40 ile 600 µg/L arasında değişen giriş perklorat konsantrasyonları için %99 un üzerinde verim elde edilmiştir. Hidrojen kullanımında olduğu gibi karma kültür içeren reaktörler, tek bir bakteri kültürü ile aşılanmış reaktörlere nazaran daha yüksek performans gösterebilmektedir. Yu ve arkadaşları kısa bekleme sürelerinde karma kültür ile işlettikleri reaktörde, *Dechloromonas sp.* ile aşılanmış reaktöre nazaran daha yüksek verim elde etmişlerdir (Yu ve ark., 2007).

Fe^0 benzer bir çalışmada yine elektron kaynağı olarak kesikli sistemlerde kullanılmıştır. Çalışmada demirin su ile korozyonundan üretilen H_2 gazı elektron verici olarak kullanılmış ve perklorat zararsız klorür iyonuna dönüştürülmüştür. Reaksiyon monod tipi kinetikleri takip etmiş olup r max 9200 µg/g kuru ağırlık x saat olarak bulunmuştur, yarı doygunluk sabiti ise Ks 8900 µg/L dir (Yu ve ark., 2006). Perklorat indirgemesi bir dizi çevresel faktörün etkisi altındadır. pH bu faktörlerin başında gelmekte ve pH'daki yükseliş ya da düşüşler performansı etkilemektedir (Yu ve ark., 2006). Nötral pH değerlerinde perklorat indirgemesi hızlı bir şekilde başlarken, pH'daki yükseliş reaksiyon hızını olumsuz etkiyebilmektedir (Yu ve ark., 2007).

Perklorat 1.29 V'luk redox potansiyeli ile güçlü bir oksidant olmasına rağmen (Urbansky, 2000) okside edici gücü, yüksek aktivasyon enerjisi (120 kj/mol)

nedeniyle sınırlanmıştır (Gu ve ark., 2003). Yüksek aktivasyon enerjisi esas olarak perkloratın yapısından kaynaklanmaktadır. Klor atomunun dört taraflı oksijen ile çevrelenmiş olması, aşılması gereken bir enerji bariyeri teşkil etmekte ve yaygın indirgeyicilerin klora doğrudan ulaşmasını engellemektedir. Bunun sonucu olarak, çalışmalarda yaygın olarak kullanılan birçok indirgen madde ciddi bir perklorat giderimi gösterememiştir (Srinivasan ve Sorial, 2009). Oh ve arkadaşları bu enerji bariyerini aşmak için yüksek sıcaklıklarda perkloratın Fe^0 ile indirgenebilirliğini test etmiştir. Hipoteze göre yüksek ısı enerjisi perklorata ait yüksek enerji bariyerini aşacak ve yüksek verimde perklorat indirgemesi gözlenebilecektir. Bu amaçla yapılan çalışmada mikrodalga ve yaygın blok ısıtıcı kullanılarak 200ºC sıcaklıkta ve 1 saat gibi bir sürede 1 mM giriş konsantrasyonundaki perkloratın %98'inin indirgenmesi sağlanmıştır (Oh ve ark., 2006). Düşük sıcaklıklarda ise daha düşük sonuçlar bulunmuş olup (125 ºC'de %40 giderim verimi) sistemin büyük ölçekli uygulamalar için kullanılabilirliği ekonomik kaygılar nedeniyle şüphelidir.

Demir ile perklorat giderimi üzerine benzer bir sıcaklık çalışması Cao ve ark. (2005) tarafından yapılmıştır. Oh ve ekibinin aksine daha makul sıcaklıklarda çalışan ekip mikro ve nano boyuttaki demir parçacıkları kullanarak perklorat giderimi sağlamışlardır. Artan sıcaklıklarda gram nano demir partikülü başına bir saatte artan mg değerlerinde perklorat giderimi gözlemlenmiştir (0.013, 0.10, 0.64 ve 1.52 mg perklorat/g nano-part demir.saat). Yazarlar demir ile perklorat arasındaki aktivasyon enerjisini 79.02±7.75 kJ/mol olarak hesaplamışlardır. İdeal termodinamik koşullara rağmen, bu reaksiyonun oldukça yüksek aktivasyon enerjisi perkloratın bu yöntemle giderilmesinin yavaş hızı nedeniyle sınırlandığını ortaya koymuştur (Cao ve ark., 2005).

Çizelge 2.3. Demirin elektron kaynağı olarak kullanılması ile perklorat indirgemesi çalışmaları

Referans	Amaç	Ana hatları ile sonuçlar
Yu ve ark. 2007	Karma ve saf bakteri türleri ile demir varlığında perklorat giderimi	•Fe^0 elektron kaynağı olarak kullanılmıştır. •%99 verim elde edilmiştir. •Fe^0 in elektron verici olduğu karma kültürlü reaktörlerde tek bakteri kültürlü reaktörlere göre daha yüksek verim elde edilmiştir.
Yu ve ark., 2006	Kesikli reaktörler ile demir varlığında perklorat giderimi	•Fe^0 kesikli reaktörde elektron kaynağı olarak kullanılmıştır. •Demirin su ile korozyonundan üretilen H_2 gazı elektron verici olarak kullanıldı ve perklorat klorüre dönüştürülmüştür.
Oh ve ark., 2006	Yüksek sıcaklıklarda perkloratın indirgenebilirliğini ölçmek	•Yüksek sıcaklıkta 1 saatte 1 mM giriş konsantrasyonundaki perkloratın %98'inin indirgemesi sağlanmıştır. •Düşük sıcaklıklarda ise (125 ºC'de) %40 giderim verimi sağlanmıştır.
Cao ve ark., 2005	Yüksek sıcaklıklarda perkloratın indirgenebilirliğini ölçmek	•Demir ile perklorat arasındaki aktivasyon enerjisini 79.02±7.75 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

2.1.2.3. Sülfür ve sodyum sülfit

Sülfür içme sularında istenmeyen bir kirletici olup yüksek konsantrasyonlarda toksiktir. Sülfür kullanımı ile perkloratın giderimi üzerine çalışmalar söz konusu toksisite nedeniyle oldukça sınırlıdır. Perkloratın indirgemesi için sülfürün elektron kaynağı olarak kullanıldığı bazı çalışmalarda başarıya ulaşılmıştır. Ancak toksik doğası nedeni ile 5 mM seviyelerindeki yüksek sülfür konsantrasyonu toksik olarak bildirilmiştir (Ju ve ark., 2008). Sülfür başka bir çalışmada da indirgeyici olarak kullanılmıştır. Fakültatif anaerobik ve gram negatif bir bakteri olan CKB (Brain type creatine kinaz) geni asetatın yanında propiyonat, butirat, laktat, süksinat, fumarat, malat ya da maya özütünü de elektron kaynağı olarak kullanabilmesinin yanında demir ve sülfür indirgemesi yapabildiği de rapor edilmiştir (Bruce ve ark., 1999).

Bazı çalışmalarda sülfür istenmeyen bir durum olarak rapor edilmiştir (Boles ve ark., 2012). Kükürt bazlı ototrofik süreçlerde oksijen, çıkış sülfat konsantrasyonunu arttırdığı için istenmez. Bu nedenle su N_2 gibi inert gazlar ile havalandırılır (Şahinkaya ve ark., 2011) ya da suya sodyum sülfit eklenir. Sodyum sülfit Boles ve ark. (2012) yaptığı çalışmada oksijensizleştirmek için kullanılmış ve kükürt üzerinden büyüyerek sülfat indirgeyen bakterilerin aktivitesini arttırmıştır.

Sonuç olarak ortaya çıkan sülfür, Ju ve ark. (2008) yaptıkları çalışmalarına paralel etki göstermiş ve proses performansını düşürmüştür.

H_2, S^0 ve demir gibi elektron vericilerin performanslarının kıyaslandığı bir çalışmada $S_2O_3^{2-}$ test edilmiş ve yedi günlük bekleme süresi sonunda giriş perklorat konsantrasyonunun %70'ini giderebilmiştir. Perklorat giderimi CI ve SO_4^{2-} üretimi ile orantılı olduğundan SO_4^{2-} konsantrasyonu 7 günlük süreçte perkloratın indirgenmesi ile beraber hızla artmıştır. Giderilen perklorat miktarı üretilen sülfat konsantrasyonu ile tam uyum gösterememiş ve bu durum yazarlar tarafından $S_2O_3^{2-}$ 'nin kolay reaksiyona girmesi şeklinde açıklanmıştır.

Çizelge 2.4. Sülfür ve sodyum sülfit ile yapılan perklorat indirgemesi çalışmaları ve ana hatları ile elde edilen sonuçlar

Referans	Amaç	Ana hatları ile sonuçlar
Ju ve ark., 2008	CKB suşu kullanılarak giderim	Sülfür elektron kaynağı olarak kullanıldı ancak 5 mM'lık yüksek sülfür konsantrasyonu toksik etkiye sebep olmuştur.
Boles ve ark., 2012		Sistemde olumsuz etki yapan sülfat giderimi için sodyum sülfit kullanıldı fakat olumsuz etki yaparak proses performansını düşürdüğü gözlemlenmiştir.

2.1.2.4. Kükürt

Kükürt düşük bakım gereksinimi nedeniyle oldukça uygun bir elektron kaynağıdır. 20ºC'deki sudaki çözünürlüğü 5 µg/L olup (Ju ve ark., 2007) bu sayede dolgu malzemesi olarak kullanılabilmektedir (Demirel ve ark., 2014; Şahinkaya ve ark., 2011). Bu da sürekli besleme ya da havalandırma gereksinimini (H_2'de olduğu gibi) ortadan kaldırmaktadır. Kükürt perklorat indirgemesi için çeşitli çalışmalarda kullanılmış olup stokiyometrisi Reaksiyon 2.5.'deki gibidir.

$$3ClO_4^- + 4S^0 + 4H_2O \rightarrow 4SO_4^{2-} + 8H^+ + 3Cl^- \quad (2.5)$$

Reaksiyon 2.5.'te görüldüğü üzere sistem asidite ve sülfat üretmektedir. Bu nedenle prosesin sürekli bir alkalinite ihtiyacı olmaktadır. Kireçtaşı bu amaçla kullanılabileceği gibi (Şahinkaya ve ark., 2011), giriş suyuna eklenebilecek çözünmüş alkalinite kaynakları ile de bu ihtiyaç (Şahinkaya ve Dursun, 2012) sülfat

ise içme suyu standartlarını aşmamalıdır. Avrupa Birliği, TS266 (insani tüketim amaçlı sular yönetmeliği) ve EPA'ya ait içme suyu standartlarında sülfat 250 mg/L olarak verilmektedir. Bu sınır değer aşmadan 258 mg/L perklorat indirgenebilir. Ancak perklorat içme sularında genellikle mikrogram mertebelerinde bulunduğundan alkalinite ya da çıkış sülfat konsantrasyonu için tek başına bir sorun teşkil etmez. Perklorat içme sularında genellikle mg/L mertebelerindeki nitrat ile birlikte bulunduğundan alkalinite ve sülfat konsantrasyonları değerlendirilirken nitrat göz önünde bulundurulmalıdır.

İstiridye kabuğu parçaları, reaktör içerisinde dolgu malzemesi olarak görev yaparken, kireçtaşının bir alternatifi olarak alkalinite sağlayabilir. Bu malzemenin kullanılması ile yapılan bir çalışmada 13 saatlik bekleme süresinde 5-8 mg/L ClO_4^- giriş konsantrasyonu 0.5 mg/L'nin altına düşürülebilmiştir (Sahu ve ark., 2009). Ancak içme suyu kontaminasyon limitleri değerlendirildiğinde mg/L mertebelerindeki perklorat kirliliği gerçekçi değildir. Yazarların yaptıkları bir diğer denemede 60-120 µg/L giriş konsantrasyonunda 7.5 saatlik bekleme süresinde çıkış suyu perklorat seviyesi 4 µg/L'nin altına indirilmiştir.

Nitrata benzer bir durum içme suyunda çözünmüş oksijen olması durumunda da gerçekleşmektedir (Reaksiyon 2.6). Massachusetts'te bulunan ve ClO_4^- ile kirlenmiş bir akiferden alınan yeraltı suyu ile yapılan çalışmada 250 L'lik pilot ölçekli yukarı akışlı paket yataklı reaktörde perklorat giderimi gerçekleştirmişlerdir (Boles ve ark., 2012). Kükürt elektron verici olarak kullanıldığında su içinde bulunabilen oksijen ile reaksiyon vererek (Reaksiyon 2.6) sülfat üretmektedir. Dolayısıyla sudaki çözünmüş oksijenin hesaplamalara dikkate alınması gerekmektedir.

$$S^0 + O_2 + 2\,H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 4H^+ \qquad (2.6)$$

Oksijenin sudan uzaklaştırılması için giriş suyu N_2 gazı ile havalandırılabileceği gibi, çeşitli kimyasalların suya eklenmesi ile de sağlanabilir (Boles ve ark., 2012).

Kükürt bir dizi avantaja sahip olmasına rağmen içme sularında toksik ve istenmeyen bir durum olan H_2S üretimini tetikleyebilir. Ayrıca yüksek konsantrasyonlarda perklorat indirgenmesi gerektiğinde suda yine istenmeyen bir anyon olan sülfatın artmasına sebep olabilmektedir. Reaksiyon 2.5.'ten de görüleceği üzere g indirgenen perklorat başına 1.3 g sülfat üretilmektedir. Perklorat ile birlikte yaygın olarak bulunabilen bir diğer kirletici olan nitrat için ise giderilen g nitrat azotu başına 7.54 g sülfat üretilmektedir. Ortamda oksijenin de bulunması durumunda oksijen eşdeğeri kadar sülfatın da üretilebileceği göz önünde bulundurulursa, kükürtün kullanıldığı ototrofik perklorat–nitrat/perklorat giderim sistemlerinde özenle takip edilmelidir.

2.1.2.4.1. Kükürt bazlı ototrofik perklorat giderimi

İndirgenmiş kükürt bileşikleri birçok çalışmada içme ve atıksularında denitrifikasyon ile azot giderimi için elektron verici olarak kullanılmaktadır (Şahinkaya ve Dursun, 2012; Şahinkaya ve ark., 2011; Xu ve ark., 2003).

Koenig ve Liu (2001) yaptıkları çalışmada yukarı akışlı paket yataklı kükürt bazlı reaktörlerde *Thiobacillus denitrificans* popülasyonu ile proses kinetiklerini araştırmışlardır. Farklı boyutlarda kükürt partikülleri kullanan yazarlar farklı akış oranları ile farklı giriş nitrat konsantrasyonlarını deneyip yarı derece bir kinetik model geliştirmişlerdir. Bu modele göre aşağıdaki denklemi geliştirmiş olup (Reaksiyon 2.7) her bir farklı kükürt boyutu için yarı derece kinetik katsayılarını belirlemişlerdir.

$$C^{1/2} = C_{giriş}{}^{1/2} - \tfrac{1}{2} k_{(1/2)v}.t \qquad (2.7)$$

denklemde $k_{(1/2)v}$ değeri sülfür partikül boyutuna göre 1.12 ila 3.60 arasında ters orantılı olarak değişmektedir.

Sodyum sülfit giriş suyundan oksijenin giderilmesinde kullanılabilse de kükürt ile eşzamanlı oksidasyon redüksiyon verip iki ürün verebilen (disproportion) bakterileri harekete geçirerek sülfat indirgenmesine sebep olabilir. Bu durumda

ClO_4^- indigenmesi olumsuz etkilenebilir. Boles ve ark. (2012) yaptıkları kesikli çalışmada bu durum nedeniyle düşük verimde ClO_4^- indirgenmesini sağlarken, sürekli sistemlerde ise reaktörün alt yarısında sülfat indirgenmesi gözlemişlerdir. Sülfit eklenmesinin durdurulmasının ardından ise reaktörün %96'lık bir verimle 12 saatlik bekleme süresinde bir performansa ulaşmasıyla çıkış suyu ClO_4^- konsantrasyonu 4.2 µg/L seviyelerine indirilmiştir.

Elementel kükürt ile perklorat indirgemesi için gerekli aşı çamuru aktif çamur ünitelerinden elde edilebilir. Buradan alınan aşı ile perklorat kükürt varlığında klorür iyonuna indirgenerek mikrobiyal büyüme için gerekli enerjiyi açığa çıkartabilir. Kükürt kullanımı ile gerçekleştirilen bakteriyel büyümede ikileme süresi 1.7 gün iken, ortama az miktarda organik karbon ve elektron kaynağı eklenmesi ile bu süre 0.9 güne çekilebilmiştir. Ju ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada inorganik bir elektron verici olan kükürt ile organik bir elektron verici olan pirüvat kıyaslanmış ve bu iki elektron kaynağı sırası ile 0.41 ve 0.81 $gün^{-1}$'lik büyüme oranları (μ_{max}) sergilemişlerdir (Ju ve ark., 2007). Ju ve arkadaşları bir yıl sonra yaptıkları çalışmada elementel kükürt ile elde edilen perklorat giderim hızını elementel halde demir ve hidrojen gazı ile kıyaslamışlardır. Bu amaçla aerobik ve anaerobik ortamlardan aldıkları çamur ile kesikli deneyler icra etmişler ve elektron kaynağı olarak H_2 kullanıldığı durumda her iki çamur gurubunun da perklorat indirgemesini başarılı bir şekilde yapabildiğini gözlemlemişlerdir. Yapılan kıyas testlerinde ise 3 mM'lık ClO_4^- başlangıç konsantrasyonunda H_2, elementel kükürt ve elementel demir için perklorat giderim hızını sırasıyla 0.37, 0.18 ve 0.085 mg/gün olarak tespit etmişlerdir. Tüm çalışma boyunca ise maksimum hız aktif çamurdan alınan çamur ile kurulan reaktörde, elektron kaynağı olarak elementel kükürt kullanılarak 1.12 mM perklorat giderimi/gün olarak gözlemlenmiştir (Ju ve ark., 2008).

Ju ve ark. (2007) yaptıkları çalışmada atıksudan alınan aşıdan S^0 okside eden kültürü zenginleştirip, 30 ºC'de 1,12 mM/gün oranında ClO_4^- indirgenmesi başarmışlardır. Ortamda NO_3^- varlığında ClO_4^- indirgenmesi yavaşlarken, ortama et ekstraktı sağlayan yazarlar indirgenme oranının hızlandığını gözlemlemişlerdir (Ju ve ark., 2007). Aynı yazarların yaptıkları bir sonraki çalışmada ise kesikli

sistemlerde kükürtün yanında H_2, Fe^0 ve S^{2-}-$S_2O_3^{2-}$ gibi sülfür bileşikleri kullanarak perkloratı aktif çamurdan alınan aşı ile klorüre dönüştürmüşlerdir. Önceki çalışmadan farklı olarak perklorat tek başına bir kirletici olarak kesikli reaktöre 3 mM olacak şekilde verilmiş ve S^0 için giderim oranını 0.18 mM/d olarak tespit etmişlerdir. $NaHCO_3$'ün alkalinite kaynağı olarak giriş suyuna eklendiği çalışmada, S^0 suda çözünmediğinden dolayı granüler haldeki S^0'ın paket yataklı reaktörler için oldukça ideal bir elektron donörü olduğu sonucuna varılmıştır (Ju ve ark., 2008).

Sahu ve ark. (2009) denitrifikasyon yapan bir mikroorganizma grubu ile aşıladıkları paket yataklı reaktörlerde kükürt kullanıp, perkloratı okside eden bakterileri zenginleştirip yüksek konsantrasyonda perklorat giderimi çalışmışlardır. Alkalinite kaynağı olarak ezilmiş istridye kabuğu kullanan yazarlar 5–8 mg/L mertebelerindeki perkloratı <0.5 mg/L seviyelerine indirgeyebilmişlerdir (13 saatlik bir boş yatak temas süresi ile). Daha düşük konsantrasyonlardaki perklorat ise (60−120 μg/L), 7.5 saatlik bir süre sonunda <4 μg/L seviyelerine inmiştir. Yazarlar perkloratı tek başına indirgemiş olup, nitrat varlığında (6.5 mg N/L) prosesin inhibe olduğunu gözlemlemişlerdir.

Özetle, perklorat giderimi için kullanılan giderim metotları, ilave kimyasal ihtiyaçları, yüksek maliyetleri ve başka kirleticilerin ortamda bulunması durumunda düşük verim göstermelerinin yanında deşarj edilmesi gereken konsantre atıksu oluşturmaları gibi ciddi dezavantajlara sahiptirler (Srinivasan ve Sorial, 2009). Parçalama metotlarından kimyasal indirgeme pratik uygulamalar için oldukça düşük bir indirgeme hızına sahip olup, reaksiyonu hızlandırmak içinde içme suyu arıtım sistemlerinde olmayan bazı kimyasallara ya da özel şartlara (sıcaklık, basınç, pH) ihtiyaç duymaktadır (Hurley ve Shapley, 2007; Wang ve Huang, 2008). Benzer şekilde elektrokimyasal sistemlerde de elektrot yapıları yine katalizörler gibi giderim verimini etkilemekte ve perklorat dışındaki diğer anyonların elektrot yüzeyleri için rekabet etmeleri giderim verimini düşürmektedir (Theis ve ark., 2002).

Perklorat indirgenmesi için S^0 kullanımının avantajları şu şekilde sıralanabilir:
1) Çıkış suyunda düşük organik kirletici bulunma riski vardır.

2) Anoksik kemootrofl ar düşük büyüme verimlerine sahip olduklarından heterotroflara nazaran daha az çamur oluştururlar. Böylece sistemlerin çamur tasfiyesi ve bakım ihtiyaçları daha azdır.
3) S^0 düşük maliyetle temin edilebilir.

Yukarıda sayılan metotlara nazaran birçok avantaja sahip olan ototrofik perklorat giderimi çeşitli çalışmalarda başarı ile gerçekleştirilmiştir (Bardiya ve Bae, 2011). Farklı çalışmalarda perklorat bazen tek başına ve bazen de nitrat varlığında eşzamanlı olarak giderilmiş olup tüm bu çalışmalar içinde farklı alkalinite kaynakları kullanılmıştır. Kükürtün bir elektron verici olarak sahip olduğu potansiyel (kükürt birçok çalışmada farklı kirleticiler için başarı ile kullanılmıştır) göz önünde tutulduğunda, nitrat ve perklorat giderimi için daha fazla ve kapsamlı çalışmalara ihtiyaç duyulduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca her iki kirleticinin birlikte giderilmesi durumunda en ideal alkalinite kaynağının tespiti büyük ölçekli sistemler için esas teşkil edecektir.

Çizelge 2.5. Elementel kükürt ile yapılan perklorat indirgemesi çalışmaları ve ana hatları ile elde edilen sonuçlar

Referans	**Amaç**	**Ana hatları ile sonuçlar**
Boley ve ark., 2012	Yer altı suyu arıtımı	•Kükürt elektron verici olarak kullanılmıştır. •Kesikli sistemde düşük verim elde edildi, sürekli sistemde %96'lık verim elde edildi (ClO_4^- konsantrasyonu 4.2 µg/L seviyelerine dönüştürülmüştür).
Ju ve ark., 2007	Karşılaştırmalı perklorat giderim hızı tespiti	•İkilenme süresi 1.7 günden 0.9 güne düşürülmüştür. •Elektron verici olarak kükürt ve pirüvat kıyaslandı ve büyüme oranları sırasıyla 0.41 ve 0.81 $gün^{-1}$ olarak elde edilmiştir.
Ju ve ark., 2008	Karşılaştırmalı perklorat giderim hızı tespiti	•Kesikli deneylerde elektron kaynağı olarak elementel kükürt, hidrojen ve elementel demir kıyaslanmıştır. •3 mM'lık ClO_4^- konsantrasyonu hidrojen, elementel kükürt ve elementel demir için giderim hızı 0.37, 0.18 ve 0.085 mg/gün olarak tespit edilmiştir. •Maksimum hız aktif çamurdan alınan çamur ile kurulan reaktörde, elektron kaynağı olarak elementel kükürt kullanıldı ve günde 1.12 mM'lık perklorat giderimi gözlemlenmiştir.
Sahu ve ark., 2009	İstiridye kabuğu kullanılarak giderim.	•İstiridye kabuğu parçaları alkalinite kaynağı olarak kullanıldı ve 5-8 mg/L lik giriş konsantrasyonu 0.5 mg/L'ye indirgenmiştir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

Proje çalışmaları dört bölümden oluşmuştur. Bunlar;

1. Sabit yataklı kolon reaktör kullanılarak ototrofik koşullarda farklı alkalinite kaynakları kullanarak nitrat giderimi (Sürekli reaktör-R1 ve R2)

Farklı alkalinite kaynakları kullanan iki adet reaktör kurularak, perklorat sisteme verilmeden önce nitrat indirgemesi sağlanmıştır. Nitrat bu reaktörlere 25 mg NO_3^--N/L konsantrasyonda 12 saatlik HRT değerinde 150 gün verilmiştir. Reaktörler denitrifikasyon ve bromat giderimi yapan başka bir reaktörden alınan çamur ile aşılanmıştır.

2. Nitrat giderim aktivitesinin kesikli reaktörlerde araştırılması

Nitratın biyolojik olarak indirgenmesinin incelenmesi için R1 ve R2'den alınan aşı çamur ile kurulan reaktörlerde sürekli sistemdeki mevcut mikrobiyal yapının zamana bağlı nitrat indirgemesi izlenmiştir. Ayrıca aşı çamur eklenmeksizin nitratın kükürt veya kireç taşı üzerine adsorplanabilirliği izlenmiştir.

3. Nitrat ve perkloratın birlikte arıtılabilirliğinin kesikli reaktörlerde araştırılması

Nitrat indirgenmesinin tam verimle sağlanması ve biyolojik aktivitenin kesikli reaktörlerde izlenmesinin ardından nitrat ve perkloratın birlikte giderilebilirliği sürekli sistemlerden önce kesikli reaktörlerde araştırılmıştır. Perkloratın nitrat indirgemesi üzerine ya da nitratın perklorat indirgemesi üzerine olabilecek toksik etkileri sürekli sistemler riske atılmadan kesikli reaktörlerde incelenmiştir.

4. Nitrat ve perkloratın birlikte arıtılabilirliğinin sülfür bazlı ototrofik reaktörlerde farklı alkalinite kaynakları kullanılarak araştırılması

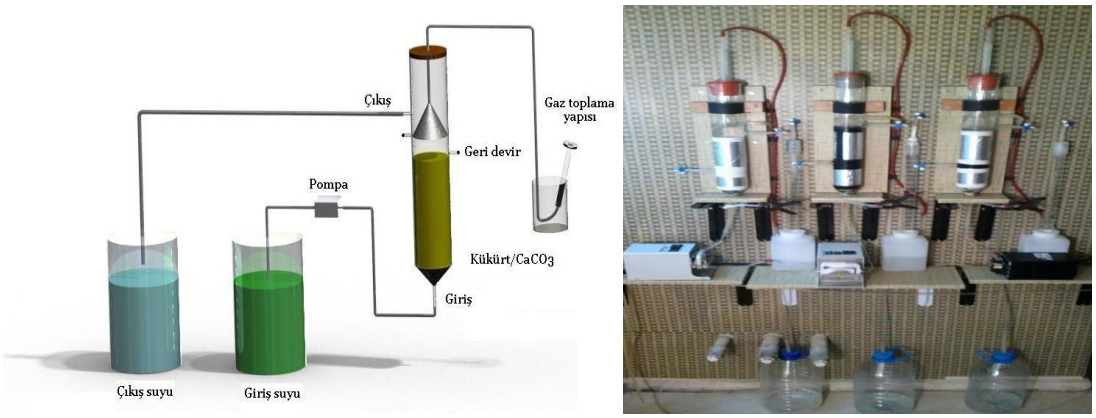
Perklorat ve nitratın kesikli sistemlerde birlikte giderilebilirliği üzerine yapılan

deneylerin ardından belirlenen başlangıç konsantrasyonunda sürekli sistemlere perklorat verilmiştir. Perklorat konsantrasyonu 50 µg/L'den 1000 µg/L'ye kademeli olarak arttırılmıştır.

3.1. Sabit Yataklı Kolon Reaktör Kullanılarak Ototrofik Koşullarda Farklı Alkalinite Kaynakları Kullanarak Nitrat Giderimi (Sürekli reaktör-R1 ve R2)

Çalışmada iki adet yatak hacmi 550 mL, iç çapı 5 cm olan camdan bir sabit yataklı kolon reaktör kullanılmıştır (R1 ve R2). Reaktör 1'de dolgu malzemesi sadece granüler halde kükürt olup Reaktör 2'de kükürt ve kireçtaşı eklenmiştir (Kükürt/Kireçtaşı = 2/1'dir). Fototrofik mikroorganizma gelişimini engellemek için reaktör alüminyum folyo ile kaplanmıştır. Reaktörler yürütücülüğünü Yrd. Doç. Dr. Sevgi DEMİREL'in yaptığı 111Y165 nolu proje kapsamında işletilen ototrofik reaktörden alınan çamur ile aşılanmıştır. Tüm reaktörler ısı kontrollü odada 28–30 °C'de sürekli yukarı akışlı olarak çalıştırılmıştır. Reaktörlere ait şematik ve fotoğrafik görünüm Şekil 3.1.'de sunulmuştur.

Denitrifikasyon reaktörlerine perklorat eklenmesi nitrat indirgemesini inhibe edebilmektedir. Bu inhibisyonun reaktörlere vereceği zararı minimize etmek için reaktörler 150 gün boyunca 25 mg/L NO_3^--N giriş konsantrasyonunda HRT 12 saatte çalıştırılmıştır. Bu sayede reaktör içindeki bakteriyel yoğunluğun en üst seviyede tutulması amaçlanmıştır. Ayrıca reaktöre 50 mg/L K_2HPO_4 verilmiştir.



Şekil 3.1. Sabit yataklı kolon reaktöre ait şematik ve fotoğrafik gösterim

Reaktörlere oksijen girişini engellemek için tüm çalışma boyunca giriş suyun reaktörlere verilmeden önce 5 dakika boyunca N_2 gazı verilmiştir. Ayrıca giriş su yapısı ve boru aksamında olası mikrobiyal büyümeyi engellemek için giriş suyu 4 °C'de buzdolabında tutulmuştur.

150 günlük işletim sonunda, HRT kademeli olarak 2 saate çekilmiştir. Bu işlemdeki amaç perkloratı reaktörlere vermeden önce reaktörleri maksimum performansta çalıştırmaktır. Kesikli analizler dışında olası perklorat inhibisyonunun bu kritik HRT'de gözlenebileceği öngörülmüştür.

Besin çözeltisini reaktöre iletmek için peristaltik pompa (Ismatec) kullanılmıştır. Denitrifikasyon süreci sonunda oluşan azot gazı ise reaktör içindeki bir gaz toplama yapısı ile toplanıp suyun yer değiştirme prensibine göre ölçülmüştür. Bu ölçümlerden elde edilen değer, üretilmesi gereken teorik azot gazı hacmi ile kıyaslanmıştır. Günlük üretilmesi gereken teorik azot gazı hacmi sıcaklık düzeltmesi ile birlikte Reaksiyon 3.1.'deki gibi hesaplanmaktadır.

Teorik N_2 gaz üretim hızı (ml/gün) = giderilen NO_3^--N kons. (mg/L) x [22.4 mL/28 mg] x [(Temp. (°K)/ 273.15 (°K)] x debi (L/gün) (3.1)

Reaktörlere perklorat verilmeden önceki süreçte her iki reaktöre ait işletim şartları Çizelge 3.1.'de sunulmuştur.

Çizelge 3.1. Her iki reaktör için işletim koşulları

	Periyotlar	**Günler**	**ClO_4^- (µg/L)**	**NO_3^--N (mg/L)**	**Alkalinite**	**HRT (Saat)**
R1	1	1-150	0	25	$NaHCO_3$ (375 mg/L)	12
	2	151-160	0	25	$NaHCO_3$ (375 mg/L)	4
	3	161-167	0	25	$NaHCO_3$ (375 mg/L)	2
R2	1	1-150	0	25	Kireçtaşı	12
	2	151-160	0	25	Kireçtaşı	4
	3	161-167	0	25	Kireçtaşı	2

3.2. Nitrat Giderim Aktivitesinin Kesikli Reaktörlerde Araştırılması

Reaktörlerdeki nitrat gideriminin biyolojik aktivitesinin izlenmesi amacıyla her iki reaktörden alınan çamur ile kesikli reaktörler kurulmuştur. Kurulan kontrol reaktörlerinde ise nitratın kükürt ve kireçtaşı üzerine olan adsorpsiyonu izlenmiştir.

Bu aşamada dört adet kesikli reaktör kurulmuştur (Kesikli-R1, Kesikli-R2, Kontrol R1 ve Kontrol R2). Kesikli-R1 ve Kesikli-R2, R1 ve R2 reaktörünü temsil ederken Kontrol R1 ve Kontrol R2 bu reaktörlerdeki biyolojik indirgemeyi kontrol etmek için kurulan abiyotik reaktörlerdir.

Çalışma için 100 mL'lik enjektörler kesikli reaktör olarak kullanılmıştır. Enjektörlerin iğne uçlarına ise takılan 0.45 µm'lik enjektör filtreler ile örnekleme doğrudan bu enjektörlerden yapılmış ve bu sayede örnekleme sırasındaki kontaminasyon riskinin azaltılması amaçlanmıştır. Kesikli reaktörlere ait işletme koşulları Çizelge 3.2.'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Nitrat giderim aktivitesinin araştırılması için kurulan kesikli reaktörlerdeki işletme koşulları

Aktivite Testi İşletme Koşulları				
	Kesikli R1	**Kesikli R2**	**Kontrol R1**	**Kontrol R2**
Reaktör Hacmi	100 mL	100 mL	100 mL	100 Ml
Medium Hacmi	100 mL	100 mL	100 mL	100 mL
Nitrat	25 mg NO_3^--N	25 mg NO_3^--N	25 mg NO_3^--N	25 mg NO_3^--N
Fosfat	0.05 g/L K_2HPO_4	0.05 g/L K_2HPO_4	0.05 g/L K_2HPO_4	0.05 g/L K_2HPO_4
Bikarbonat	1 g/L $NaHCO_3$	Yok	1 g/L $NaHCO_3$	Yok
Kükürt	1.5 g	1.5 g	1.5 g	1.5 g
Kireç Taşı	Yok	1.5 g	Yok	1.5 g
İnokülasyon	5 mL R1 kolon yatağı	5 mL R2 kolon yatağı	Yok	Yok

Çizelge 3.2.'ye göre hazırlanan reaktörler oksijenin uzaklaştırılması için 5 dakika boyunca N_2 gazı ile havalandırılmıştır. İnokülasyonun yapılmasının ardından reaktörler sıcaklık kontrollü odada (30 ºC) reaksiyona tabi tutulmuş ve 2., 4., 7., 10. ve 24. saatlerde nitrit nitrat ve sülfat analizleri için örneklenmiştir.

3.3. Nitrat ve Perkloratın Birlikte Arıtılabilirliğinin Kesikli Reaktörlerde Araştırılması – Kinetik Testleri

Nitrat giderim aktivitesinin belirlenmesinin ardından, perklorat ve nitratın birlikte arıtılabilirliğinin belirlenmesi, perkloratın denitrifikasyon prosesine olası inhibisyon etkisinin belirlenmesi ve sürekli reaktörler için bir başlangıç perklorat konsantrasyonu belirlenebilmesi için kesikli deneyler yapılmıştır. Kinetik testleri, aktivite testleri gibi 100 mL enjektörlerde, 25 mg/L NO_3^--N konsantrasyonunda gerçekleştirilmiştir.

Bu aşamada 14 adet kesikli reaktör kurulmuştur. Reaktör 1 ve 2'den alınan çamur ile aşılanan 12 reaktöre ek olarak iki adet kontrol reaktörü nitrat ya da perkloratın reaktör içerisindeki şartlardaki olası kimyasal giderim mekanizmasını ortaya çıkarabilmek için abiyotik olarak işletilmiştir. Kesikli reaktörlere ait tüm işletim koşulları Çizelge 3.3'te verilmiştir.

Çizelge 3.3. Nitrat ve perkloratın birlikte arıtılabilirliğinin incelenmesi için kurulan kesikli reaktörlere ait işletim koşulları

	No	NO_3^--N	ClO_4^-	PO_4	S^0	$NaHCO_3$	Kireçtaşı	İnokülasyon
R1	1	25 mg/L NO_3^--N	0 µM	0.050 g/L K_2HPO_4	1.5 g	1g/L	Yok	5 mL Reaktör Yatağı
	2	25 mg/L NO_3^--N	1 µM	0.050 g/L K_2HPO_4	1.5 g	1g/L	Yok	5 mL Reaktör Yatağı
	3	25 mg/L NO_3^--N	2 µM	0.050 g/L K_2HPO_4	1.5 g	1g/L	Yok	5 mL Reaktör Yatağı
	4	25 mg/L NO_3^--N	4 µM	0.050 g/L K_2HPO_4	1.5 g	1g/L	Yok	5 mL Reaktör Yatağı
	5	25 mg/L NO_3^--N	8 µM	0.050 g/L K_2HPO_4	1.5 g	1g/L	Yok	5 mL Reaktör Yatağı
	6	25 mg/L NO_3^--N	15 µM	0.050 g/L K_2HPO_4	1.5 g	1g/L	Yok	5 mL Reaktör Yatağı
	7	25 mg/L NO_3^--N	15 µM	0.050 g/L K_2HPO_4	1.5 g	1g/L	Yok	Yok
R2	1	25 mg/L NO_3^--N	0 µM	0.050 g/L K_2HPO_4	1.5 g	Yok	1.5 g	5 mL Reaktör Yatağı
	2	25 mg/L NO_3^--N	1 µM	0.050 g/L K_2HPO_4	1.5 g	Yok	1.5 g	5 mL Reaktör Yatağı
	3	25 mg/L NO_3^--N	2 µM	0.050 g/L K_2HPO_4	1.5 g	Yok	1.5 g	5 mL Reaktör Yatağı
	4	25 mg/L NO_3^--N	4 µM	0.050 g/L K_2HPO_4	1.5 g	Yok	1.5 g	5 mL Reaktör Yatağı
	5	25 mg/L NO_3^--N	8 µM	0.050 g/L K_2HPO_4	1.5 g	Yok	1.5 g	5 mL Reaktör Yatağı
	6	25 mg/L NO_3^--N	15 µM	0.050 g/L K_2HPO_4	1.5 g	Yok	1.5 g	5 mL Reaktör Yatağı
	7	25 mg/L NO_3^--N	15 µM	0.050 g/L K_2HPO_4	1.5 g	Yok	1.5 g	Yok

Çizelge 3.3.'e göre hazırlanan reaktörler oksijenin uzaklaştırılması için 5 dakika boyunca N_2 gazı ile havalandırılmıştır. İnokülasyonun yapılmasının ardından reaktörler sıcaklık kontrollü odada (30 ºC) reaksiyona tabi tutulmuş ve 1., 3., 5., 8., 10., 17., 24., 32. ve 48. saatlerde nitrit nitrat ve sülfat, perklorat klorit, klorat ve klorür analizleri için örneklenmiştir.

3.4. Nitrat ve Perkloratın Birlikte Arıtılabilirliğinin Sülfür Bazlı Ototrofik Reaktörlerde Farklı Alkalinite Kaynakları Kullanılarak Araştırılması

Bu aşamada sürekli reaktörlere perklorat nitrat ile birlikte verilmeye başlanmıştır. Başlangıç konsantrasyonları ise yapılan kesikli analizlerin sonuçları doğrultusunda belirlenmiştir. Nitrat azotu konsantrasyonu tüm çalışma boyunca 25 mg/L iken perklorat 50 µg/L konsantrasyonunda reaktöre verilmeye başlanmış ve 1000 µg/L değerine kadar arttırılmıştır. Kullanılan sürekli reaktörlere (Çizelge 3.1) ait özellikler Bölüm 3.1'de özetlenmiştir.

Çalışmanın ilk 150 günü boyunca 12 saatlik HRT'lerde işletilen reaktörler 151–167. günler arasında kademeli olarak düşürülerek 2 saate çekilmiştir. Reaktörler bu HRT değerinde işletilirken perklorat sisteme 50 µg/L konsantasyonda verilmiştir. Nitrat ve perkloratın birlikte sisteme verildiği dönemlere ait işletim parametreleri Çizelge 3.4.'de aşağıda sunulmuştur.

Çizelge 3.4. Nitrat ve perkloratın birlikte giderildiği sürekli reaktörlerdeki işletme parametreleri

	Periyotlar	**Günler**	**ClO_4^- (µg/L)**	**NO_3^--N (mg/L)**	**Alkalinite**	**HRT (Saat)**
1	4	171 - 181	50	25	$NaHCO_3$ (375 mg/L)	12
	5	182 - 188	100	25	$NaHCO_3$ (375 mg/L)	4
	6	189 - 199	200	25	$NaHCO_3$ (375 mg/L)	2
	7	200 - 211	300	25	$NaHCO_3$ (375 mg/L)	2
	8	212 - 218	500	25	$NaHCO_3$ (375 mg/L)	2
	9	219 - 224	1000	25	$NaHCO_3$ (375 mg/L)	2
	10	225 - 230	1000	50	$NaHCO_3$ (375 mg/L)	2
2	4	171 - 181	50	25	Kireçtaşı	12
	5	182 - 188	100	25	Kireçtaşı	4
	6	189 - 199	200	25	Kireçtaşı	2
	7	200 - 211	300	25	Kireçtaşı	2
	8	212 - 218	500	25	Kireçtaşı	2
	9	219 - 224	1000	25	Kireçtaşı	2
	10	225 - 230	1000	50	Kireçtaşı	2

3.5. Analitik Yöntemler

Reaktör çıkış suyundan alınan numunelerde haftada en az 3 kere, ClO_4^-, ClO_3^-, ClO_2^-, Cl^-, NO_3^--N, NO_2^--N, SO_4^{2-}, KOI, pH, Alkalinite ve sülfür analizleri yapılmıştır. Besin çözeltisinden haftada 1 defa alınan numunelerde de aynı parametreler analiz edilmiştir. Tüm numuneler 0.45 µm gözenek çaplı enjektör filtre ile filtrelenerek, analiz anına kadar 4 °C'de buzdolabında tutulmuştur. ClO_4^-, ClO_3^-, ClO_2^-, Cl^-, NO_3^--N, NO_2^--N, SO_4^{2-},konsantrasyonları DIONEX marka iyon kromotografi cihazında Ion Pack AG20 ve AS20 kolonu ile ölçülmüştür. KOI, Alkalinite ve sülfür analizleri standart metotlara göre yapılmıştır. pH ise HACH marka pHmetre ile ölçülmüştür.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Sabit Yataklı Kolon Reaktör Kullanılarak Farklı Alkalinite Kaynakları ile İşletilen Reaktörlerde Nitrat Giderimi

Çalışmanın ilk 3 periyodunda kolon reaktörler 167 gün boyunca perklorat sisteme verilmeksizin çalıştırılmıştır. Bu dönemde giriş suyu nitrat azotu konsantrasyonu 25 mg/L NO_3^--N olarak belirlenmiştir. İlk 150 gün boyunca HRT 12 saatte tutularak reaktördeki bakteriyel zenginleşme amaçlanmıştır. 150. günden sonraki süreçte HRT kademeli olarak 4 saate ve sonrasında da 2 saate çekilerek nitrat yükleme oranı arttırılmıştır. Bu işlemdeki amaç perklorat sisteme verilmeden önce reaktörleri performans sınırında çalıştırmaktır. Bu sayede µg/L mertebesindeki perklorat sisteme verildiğinde prosesin bu ilaveye tepkisi mercek altına alınabilmiştir. Reaktörler ilk 150 gün boyunca 25 mg/L.gün nitrat yükleme oranında çalıştırılırken, 150–167. günler arasında bu değer 165 mg/L.gün'e kadar arttırılmıştır. HRT 12 saat seviyesinde iken denitrifikasyon başarılı bir şekilde gerçekleştirilirken, HRT'nin 4 ve sonrasında 2 saate indirilmesi sonucunda reaktör çıkışında ihmal edilebilir seviyelerde nitrat ve nitrit azotu gözlemlenmiştir (R1 için, NO_3^--N: <3 mg/L, NO_2^-N: < 0.5 mg/L; R2 için ise NO_3^--N: < 3 mg/L, NO_2^-N: < 0.1 mg/L).

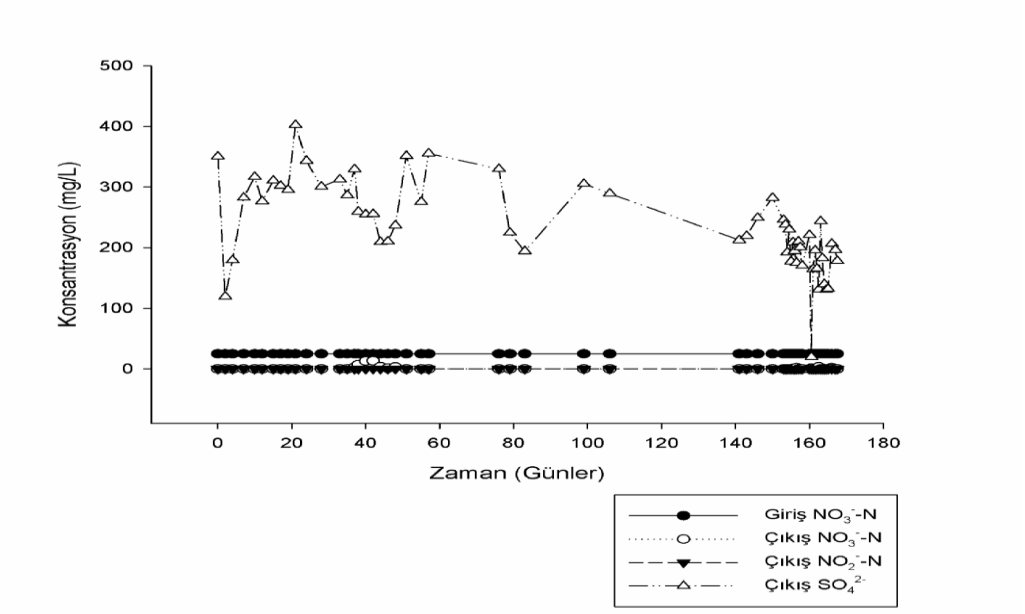
Reaksiyon 1'e göre mg indirgenen nitrat azotu başına 7.54 mg sülfat üretilmektedir. Bu durumda teorik çıkış sülfat değeri 188.57 mg/L olarak hesaplanmaktadır. Ancak reaktör işletimi sırasında ölçülen ortalama sülfat değeri bu değerin üzerindedir (R1 için 253.77 mg/L; R2 için 269.76 mg/L). Bu durumun birkaç sebebi olabilmektedir.

1) Giriş suyunda bulunabilen sülfat konsantrasyonu: Reaktörlere besin hazırlanırken, musluk suyu kullanılmıştır. Harran Üniversitesi, Osmanbey Kampüsü içme suyundan alınan örneklerde düzenli olarak sülfat analizi yapılmış ve ortalama olarak 30 mg/L sülfat tespit edilmiştir.

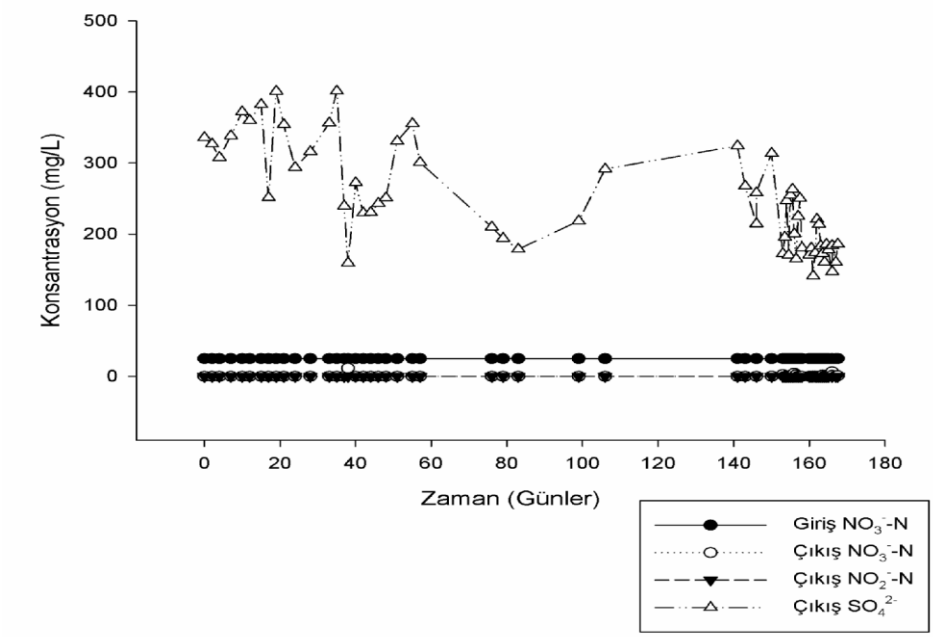
2) Reaktör örneklemeleri sırasında reaktöre oksijen sızması: Örneklemeler sırasında reaktöre oksijen sızabilmektedir. Reaktöre sızan oksijen kükürt ile reaksiyon vererek sülfat oluşturabilmektedir ($S^0 + 2O_2 \rightarrow SO_4^{2-}$)

3) Giriş suyundan reaktöre girebilen oksijen: Giriş suyu, içerisindeki oksijenin uzaklaştırılması için 5 dakika boyunca azot gazı ile havalandırılmıştır. Bu işleme rağmen bazı durumlarda giriş suyu içerisinde kalıntı oksijen kalmış olabilir.

Tüm 167 günlük ilk 3 periyot süresince reaktör çıkışlarında nitrit ve nitrat gözlemlenmezken R1 ve R2'de sırasıyla 253.77 ve 269.76 mg/L ortalama sülfat ölçülmüştür. Reaktörlere ait çıkış nitrit, nitrat ve sülfat değerleri Şekil 4.1 ve 4.2'de sunulmuştur.



Şekil 4.1. Reaktör 1'e ait çıkış suyu nitrat, nitrit ve sülfat değerleri (R1 alkalinite kaynağı $NaHCO_3$)



Şekil 4.2. Reaktör 2'ye ait çıkış suyu nitrat nitrit ve sülfat değerleri (R2 alkalinite kaynağı Kireçtaşı)

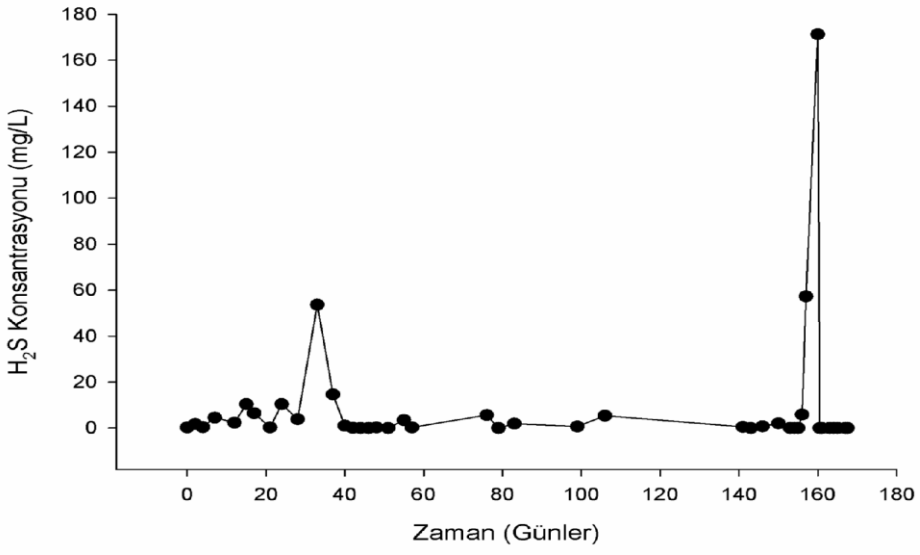
Ototrofik denitrifikasyon süreci birçok araştırmacının ilgisini çekmektedir (Jetten ve ark. 1998; Ju ve ark. 2007; Park ve Yoo, 2009). Ototrofik bakterilerin asıl avantajı harici karbon ve enerji kaynağının ucuz elektron donörleri ile değiştirilmesi ile sağladıkları düşük maliyettir (Park ve Yoo, 2009). Kükürt; düşük maliyeti, suda yavaş çözünerek uzun süreli bir elektron kaynağı teşkil etmesi ve kolay temini nedeniyle ideal bir elektron kaynağıdır (Ju ve ark., 2007).

Kükürtün kullanıldığı denitrifikasyon proseslerinde istenmeyen bir yan ürün olan hidrojen sülfür oluşabilmektedir (Ju ve ark., 2007; Şahinkaya ve ark., 2011; Sahinkaya ve Dursun, 2012). İçme sularında H_2S tat ve kokuya sebep olduğu için istenmemektedir. Dünya Sağlık Örgütü çevre sağlığı kriterlerinde içme sularına bulunan hidrojen sülfür için eşik seviyesini 0.2 mg/L olarak belirlemiştir (WHO, 1981; URL3).

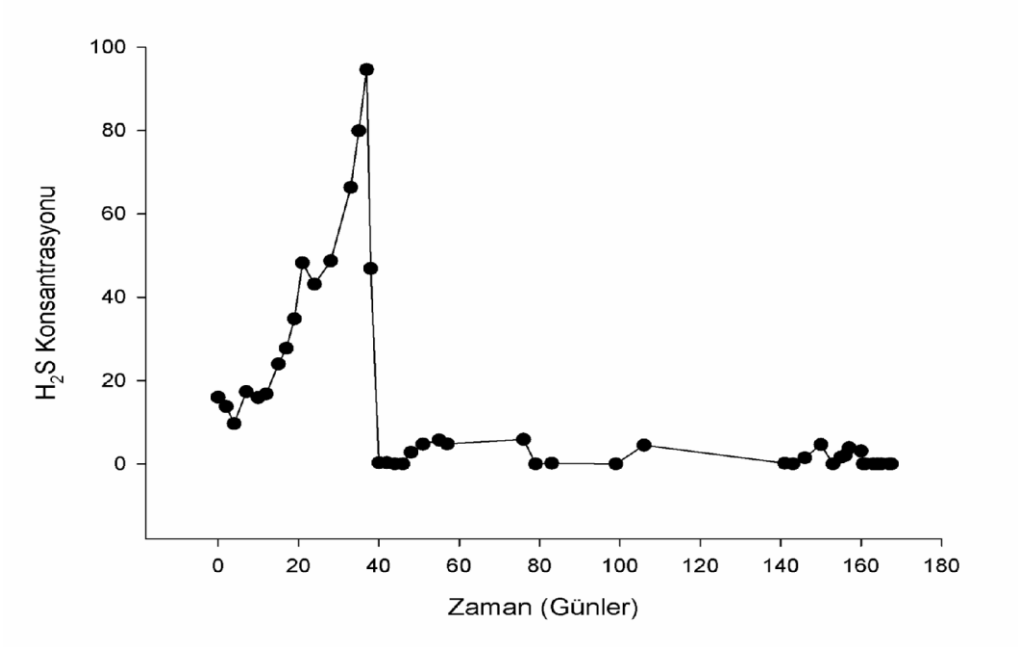
Çalışma boyunca reaktörde değişen konsantrasyonlarda hidrojen sülfür (H_2S) gözlemlenmiştir. Şekil 4.3 ve 4.4'de ilk üç periyot için hidrojen sülfür konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi verilmiştir. H_2S'in ilk 150 gün boyunca ortalama konsantrasyonu Reaktör 1 için 3.97 mg/L iken 2. periyotta HRT'nin 4 saate

indirilmesi ile çıkışta 156. ve 157. günler haricinde hidrojen sülfür gözlemlenmemiştir. Sıcaklık kontrollü odadaki ısıtıcının arıza yapması nedeniyle sıcaklığın 35 ºC'lere ulaştığı iki gün içerisinde hidrojen sülfür konsantrasyonu yükselerek 5.88 mg/L ve 57.29 mg/L değerlerine ulaşmıştır. Arızanın giderilmesinin ardından çıkışta hidrojen sülfür gözlemlenmemiştir. Benzer durum 1. periyotta da gözlemlenmiştir. 1. periyot zaman olarak yaz aylarına denk gelmektedir ve sıcaklık Şanlıurfa ilinde bu aylarda aşırı artış göstermektedir (T > 40 ºC). Ortam sıcaklığının artmasına bağlı olarak sülfür konsantrasyonu zaman zaman artış göstermiştir (15. gün 10.44 mg/L, 33. gün 53.65 mg/L ve 37. gün 14.69 mg/L).

Reaktör 2 'de durum benzerlik göstermektedir. Periyot 1 için ortalama hidrojen sülfür konsantrasyonu 19.53 mg/L iken, HRT'nin azaltıldığı ve sıcaklıkların 30 ºC'nin altında tutulabildiği periyot 2 de keskin bir düşüş göstererek ortalama 0.88 mg/L seviyesine inmiştir. Periyot 3'te ise çıkışta hidrojen sülfür gözlemlenmemiştir. Periyot 2'de 156. ve 157. günlerde hidrojen sülfür konsantrasyonları reaktör 1 'e paralel sonuçlar vererek sırasıyla 2.01 mg/L ve 3.86 mg/L mertebelerine yükselmiştir.



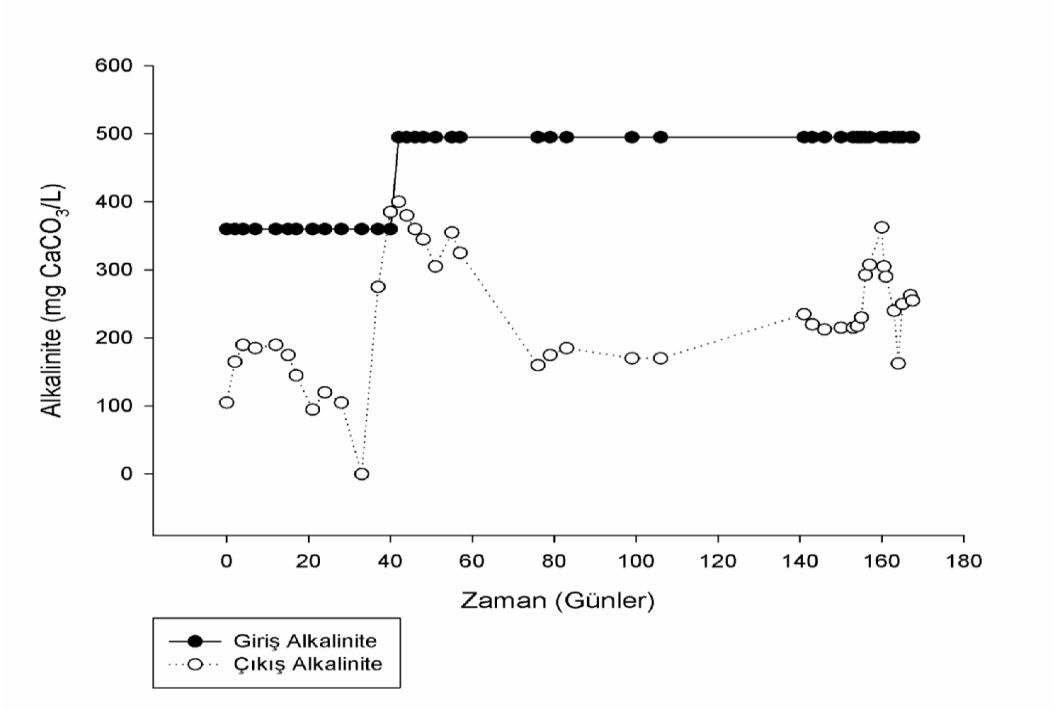
Şekil 4.3. Reaktör 1 için zamana bağlı hidrojen sülfür konsantrasyonları



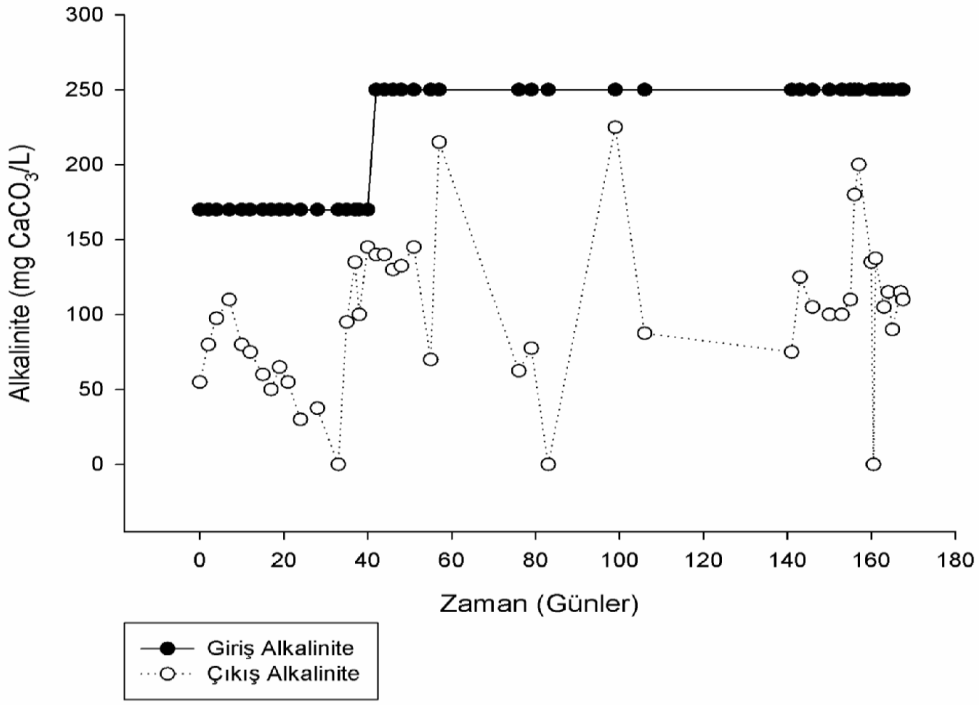
Şekil 4.4. Reaktör 2 için zamana bağlı hidrojen sülfür konsantrasyonları

Alkalinite kaynağı olarak kireçtaşının kullanıldığı reaktör 2'de sülfür üretimi, $NaHCO_3$ beslemeli Reaktör 1'e nazaran daha fazladır. Ototrofik ortamda sülfat indirgeyerek hidrojen sülfür üreten mikroorganizmalar kireç taşları üzerinde kükürt taneleri yüzeyine nazaran daha iyi gelişim göstermiş olabilirler. Bu durum tamamen kükürt granülleri ile dolu R1'in yapısında ½ oranında kireçtaşı/kükürt bulunduran R2'ye göre daha az hidrojen sülfür üretmesini açıklayabilir. Bir diğer muhtemel sebep ise reaktör içinde homojen dağılan $NaHCO_3$'ün reaktör içinde pH-alkalinite stabilitesini koruması olabilir. Yavaş çözünen kireçtaşı nedeniyle reaktör içindeki bazı noktalarda alkalinite farlılıkları oluşmuş ve bu noktalarda sülfür üreten mikroorganizmalar için elverişli koşullar oluşmuş olabilir.

Alkalinite ihtiyacı için kullanılan kireçtaşı ve $NaHCO_3$ her iki reaktörde de çıkış pH değerini içme suyu değerlerinde tutmuştur. Ortalama alkalinite değerleri R1 için 456 mg/L $CaCO_3$'ten 224 mg/L'ye düşerken, R2 için ise 227 mg/L $CaCO_3$ alkalinitesi 111 mg/L'ye düşmüştür. Zamana bağlı olarak R1 ve R2 için alkalinite giriş ve çıkış değerleri Şekil 4.5 ve 4.6'da sunulmuştur.



Şekil 4.5. Reaktör 1 için zamana bağlı alkalinite giriş ve çıkış değerleri

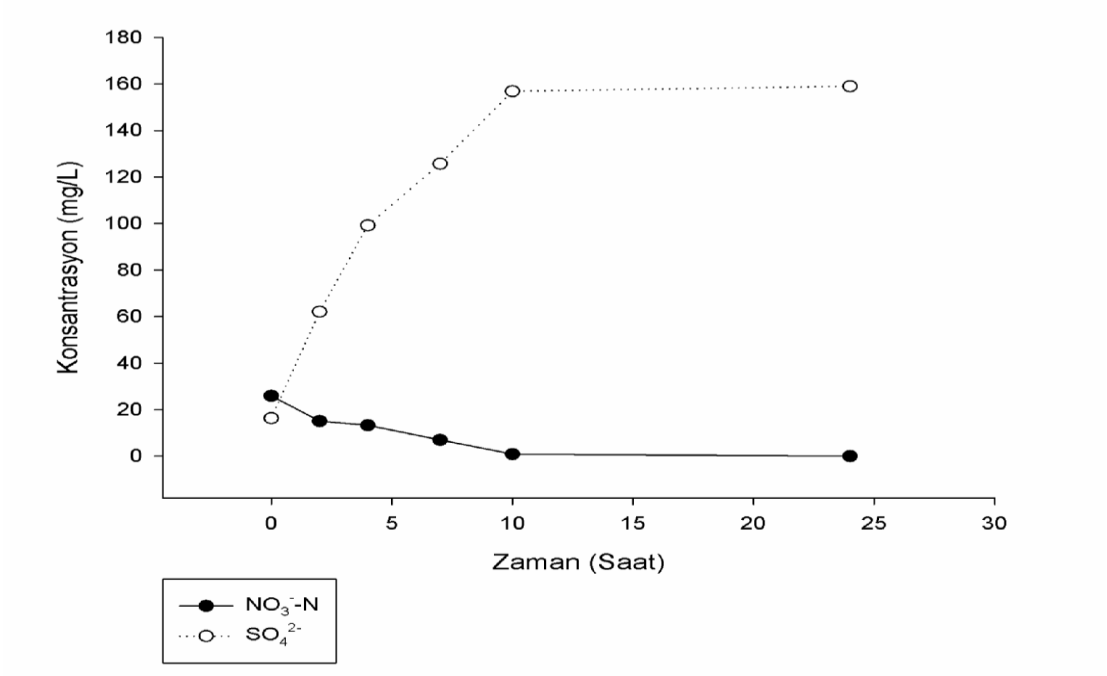


Şekil 4.6. Reaktör 2 için zamana bağlı alkalinite giriş ve çıkış değerleri

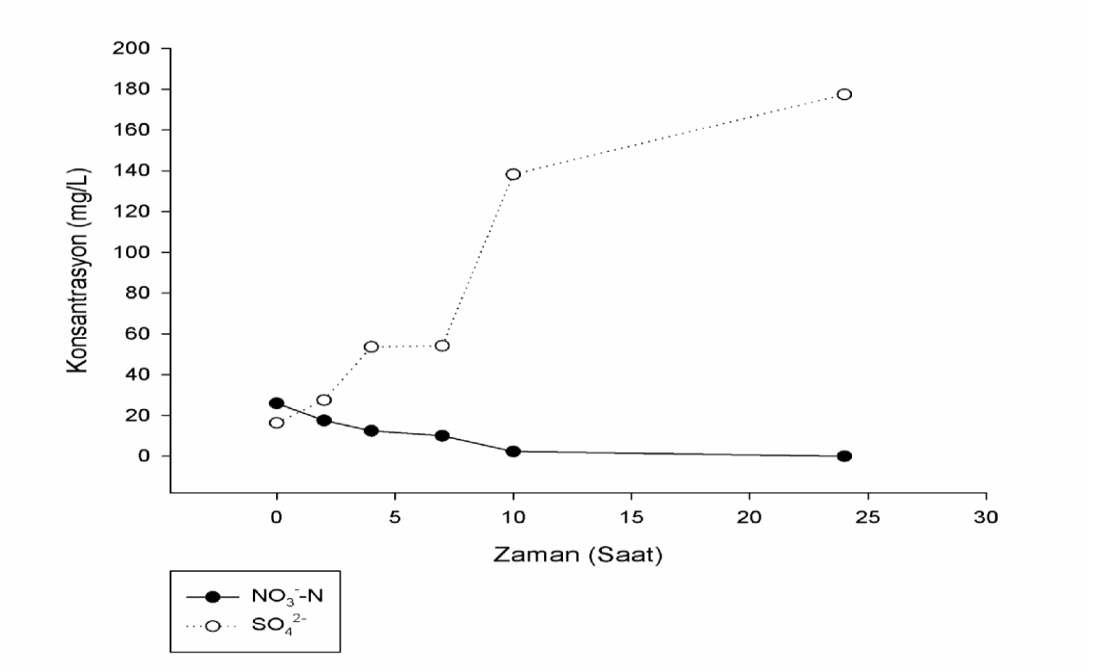
4.2. Nitrat Giderim Aktivitesinin Kesikli Reaktörlerde Araştırılması

Reaktörlerdeki nitrat gideriminin biyotik/abiyotik aktivitesinin izlenmesi amacıyla kesikli reaktörler kurulmuştur. Kurulan kesikli reaktörlerde reaktör 1 ve 2'den alınan çamurlar aşı olarak kullanılırken, abiyotik nitrat giderimini izleyebilmek için kontrol reaktörleri kurularak, kimyasal ya da fiziksel bir nitrat giderimi olup olmadığına bakılmıştır. Bu amaçla kurulan dört adet reaktör (Kesikli -R1, Kesikli -R2, Kontrol R1 ve Kontrol R2) 2., 4., 7., 10. ve 24. saat aralıklarında örneklenerek nitrit, nitrat ve sülfat konsantrasyonları ölçülmüştür.

Kesikli denemelerde, nitrat konsantrasyonu reaktörlerin inokülasyonundan itibaren hızlı bir şekilde azalmış ve deneme süresi sonunda her iki reaktörde de bulunan 25 mg/L NO_3^--N tamamen indirgenmiştir. Deneyin başlamasından itibaren 4. saat sonunda verilen nitritin %50'si indirgenmiş ve takip eden 5. saatin sonunda da Kesikli R1'deki nitratın %96.28'i ve Kesikli R2'nin de %90.6'sı indirgenmiştir. Denitrifikasyon sürecinde bir ara ürün olan nitrit sistemde gözlemlenmemiştir. Elementel kükürt bazlı ototrofik denitrifikasyon prosesinin bir sonucu olarak, sülfat konsantrasyonu denitrifikasyon sırasında sürekli olarak yükselmiştir. Deney süresi sonucunda nitrat sistemde tamamen indirgenirken R1'de 151.64 mg/L ve R2'de 177.36 mg/L SO_4^{2-} gözlemlenmiştir. Yapılan kesikli deneyde zamana bağlı nitrat, nitrit ve sülfat konsantrasyonları Şekil 4.7 ve 4.8'de verilmiştir.



Şekil 4.7. Reaktör 1'den alınan çamur ile kurulan kesikli reaktörde zamana bağlı nitrat ve sülfat konsantrasyonları



Şekil 4. 8. Reaktör 1'den alınan çamur ile kurulan kesikli reaktörde zamana bağlı nitrat ve sülfat konsantrasyonları

Anoksik koşullarda, sülfür bazlı ototrofik denitrifikasyon prosesi sonucu, giderilen nitrat ile orantılı olarak sülfat oluşmaktadır. Denitrifikasyon sonucu sülfat oluşumu, ototrofik denitrifikasyon prosesinin gerçekleştiğine dair bir indikatör olarak

kullanılmaktadır (Oh ve ark., 2001). Yapılan kesikli reaktörde tespit edilen sülfat miktarı teorik değerin biraz altında çıkmıştır. Özellikle Kesikli R1'de gözlemlenen bu durum reaktör içinde ototrofik sülfat indirgemesi ile açıklanabilir.

Kontrol olarak kullanılan kesikli reaktörler, ototrofik denitrifikasyon amacıyla kurulan kesikli reaktörlerle aynı özellikleri taşımaktadır. Kontrol testlerinin yapılması son dönemde birçok araştırmacının üzerinde durduğu bir konudur (Ginkel ve ark., 2005, Şahinkaya ve Dursun, 2012). Nitrat adsorpsiyon yoluyla su ortamından uzaklaştırılabilmektedir. Sepiolit, HCI ile aktive edilmiş sepiolit ve aktif karbon gibi malzemeler nitratı adsorbe edebilmektedir (Öztürk ve Bektaş, 2004). Kurulan kontrol reaktörleri ile bu durum açıkça ortaya konmuş ve esas giderim mekanizmasının biyolojik nitrat indirgemesi olduğu belirlenmiştir.

4.3. Nitrat ve Perkloratın Birlikte Arıtılabilirliğinin Kesikli Reaktörlerde Araştırılması

Biyolojik nitrat giderim mekanizmasının ortaya konmasının ardından nitrat ve perkloratın birlikte arıtılabilirliği kurulan kesikli reaktörler ile denenmiştir. Bu amaçla 169 gündür denitrifikasyon yapan reaktörlerden alınan çamur ile kesikli reaktörler kurulmuş ve 25 mg/L NO_3^--N ve farklı konsantrasyonlarda perklorat (50–1000 µg/L) birlikte indirgenme reaksiyonuna tabi tutulmuştur. Bu süreçteki amaç; sürekli reaktörlere verilecek olan perkloratın olası inhibisyon etkisinin bu reaktörlerdeki mikrobiyal gelişimin tamamını riske atmadan test edilmesidir.

Perklorat ve nitrat arasındaki inhibisyon etkisi bu iki kirleticinin su ortamında elektron alıcı olmaları ve bir elektron verici varlığında birbirleri ile rekabet halinde olmalarıdır. Bu durum genellikle su ortamında mg/L mertebelerindeki nitratın µg/L mertebesindeki perklorat indirgemesini inhibe etmesi şeklinde ortaya çıkmaktadır (Logan, 1998; Logan ve LaPoint, 2002). Mikrobiyal ClO_4^- indirgenmesi ClO_3^- ve ClO_2^- ara ürünlerini oluşturarak Cl^- ve O_2 üretir. Bu indirgenme sürecinde ClO_2 mikrobiyal yapıyı inhibe edebilmektedir (Herman ve Frankenberger, 1999).

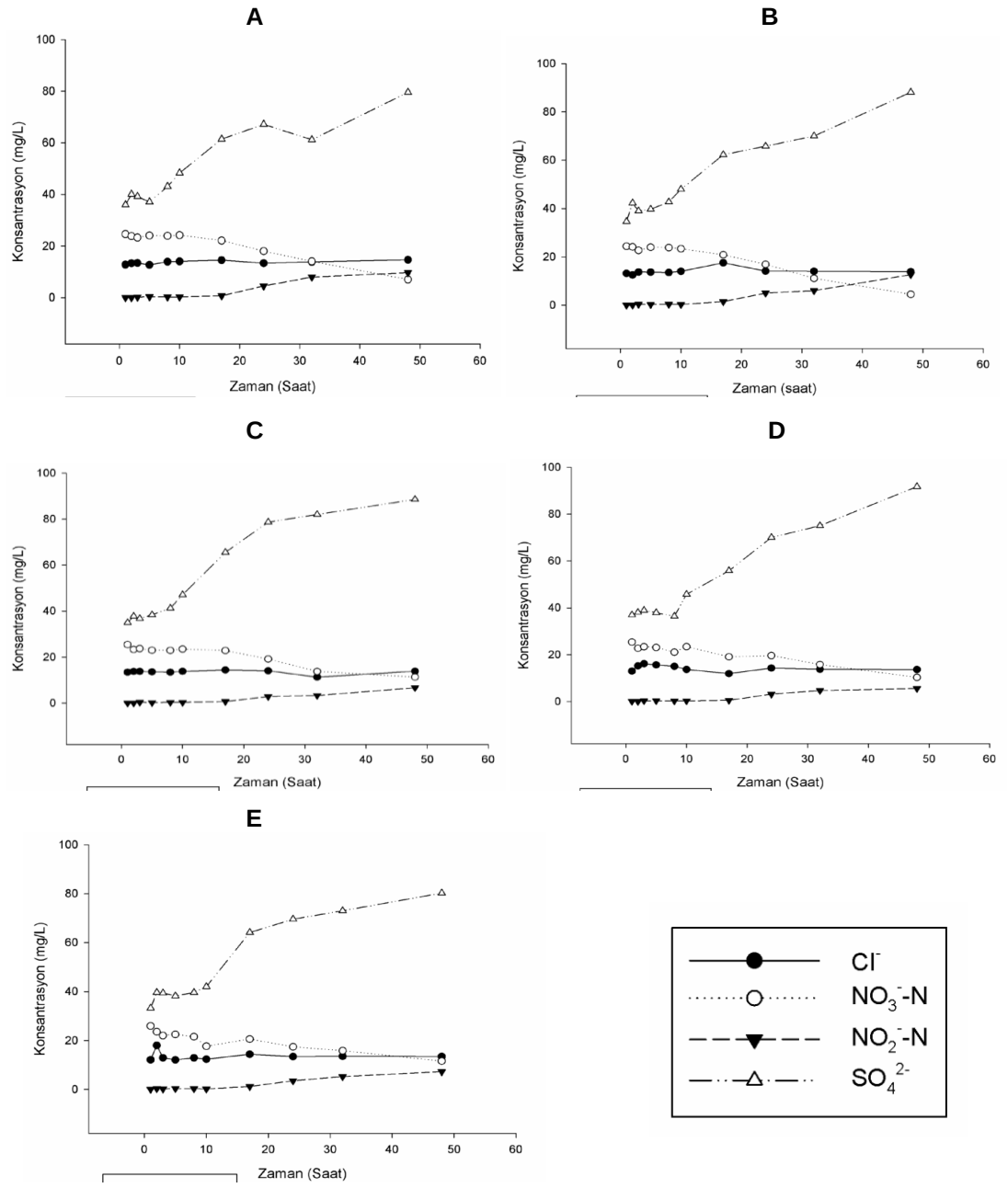
Dolayısı ile perkloratın nitrat ya da nitratın perklorat indirgemesine olabilecek olası inhibisyon etkisinin test edilmesi ve birlikte arıtılabilirliklerinin izlenebilmesi için kesikli reaktörler kurulmuştur. Kesikli reaktörler nitrat aktivitesinin belirlenmesi amacıyla kurulan kesikli reaktörlerin aynısıdır. 100 mL hacimde 25 mg/L NO_3^--N, 0.050 mg/L K_2HPO_4 ve 50–1000 µg/L konsantrasyonlarında perklorat içeren giriş suyu Reaktör 1 ve 2'yi temsil eden kesikli reaktörlerde deneye tabi tutulmuştur. Bu amaçla 12 adet reaktörde (Reaktör 1'den 6 adet ve Reaktör 2'den 6 adet) farklı konsantrasyonlardaki perklorat ile nitrat giderimi izlenmiş ve kurulan kontrol reaktörleri ile de perkloratın abiyotik ortamdaki davranışı izlenmiştir.

Perklorat nitrat ile ortamda bulunan elektron donörleri için rekabet etmektedir. Bu nedenle perklorat varlığındaki nitrat giderim verimi yokluğundaki duruma göre daha düşüktür. Aktivite testlerinde inokülasyonun yapılmasından itibaren 4. saat sonunda verilen nitratın %50'si indirgenmiş ve takip eden 5. saatin sonunda da Kesikli R1'deki nitratın %96.28'i ve Kesikli R2'nin de %90.6'sı indirgenmiştir. Ancak perklorat varlığında yapılan kinetik testlerinde nitrat giderimi Reaktör 1 in temsil edildiği kesikli testlerde 48. saatten sonra 0 seviyesine inerken, Reaktör 3 için ise 48. saatte yapılan örneklemede bile değişen konsantrasyonlarda nitrat sistemde gözlenmiştir. Literatürde kükürt ile yapılan çalışmalarda nitratın sisteme girmesi ile perklorat giderim hızının azaldığı belirtilmektedir. Perklorat indirgeme sürecinde nitrat varlığı elektron için rekabet ortamı oluşturarak perklorat giderim hızını düşürmektedir (Ju ve ark., 2007). Ancak Ju ve ark. (2007) yaptıkları çalışmada perklorat indirgemesinin nitrat sistemde tamamen tükenmeden başladığını tespit etmişlerdir. Bu durum çalışmamızla uyum içerisinde olup 1. saatten itibaren perklorat giderimi nitrat varlığında gerçekleşmiştir. Dolayısı ile Şekil 3.1'de gösterildiği gibi perklorat elektron alıcı olarak oksijen ve nitrattan sonra gelse de reaktör ortamlarında nitrat tamamen bitmeden, perklorat indirgemesinin başladığı söylenebilir.

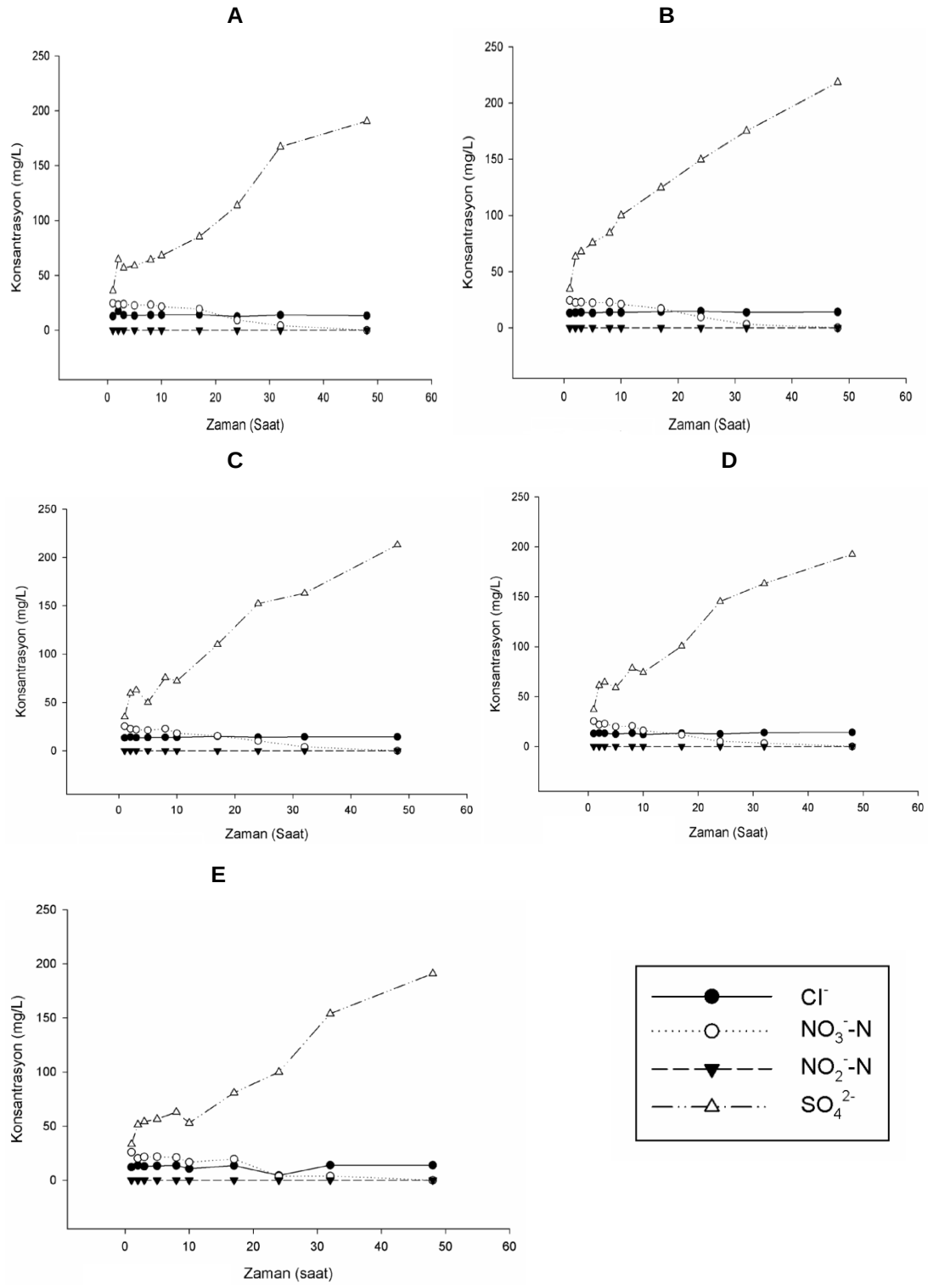
Elementel kükürt bazlı ototrofik denitrifikasyon sürecinin bir ürünü olarak sülfat konsantrasyonları ise indirgenen nitrat ile orantılı olarak gözlemlenmiştir. Perklorat µg/L mertebelerinde bulunmasından dolayı sülfat üretimine izlenebilir bir

miktarda katkıda bulunamayacağından oluşan sülfatın sadece indirgenen nitrat ile uyumuna bakılmıştır. Kesikli deneylerde R1'de 48. saatin sonunda halen indirgenmemiş nitrat ve nitrit gözlemlenmiştir. Bu durum nitrat ile perkloratın ortamdaki elektronlar için rekabet ettikleri şeklinde yorumlanabilir. Ayrıca reaktörden alınarak inokülasyon için kullanılan 5 mL'lik reaktör dolgu malzemesindeki bağlı bulunan mikroorganizma konsantrasyonu da sonuçlara etki edebilmektedir. Reaksiyon 1'e göre indirgenen nitrat azotu başına 7.54 mg sülfat üretilmektedir. R1 için yapılan kesikli deneylerde ortalama 91.68 mg/L sülfat üretilmiştir. Bu durum deney sonunda gözlemlenen indirgenmemiş nitrat ve nitrit konsantrasyonları ile açıklanabilir. Reaktörlerde ortalama olarak 8.39 mg/L'lik nitrat azotu (NO_3^--N) ile 8.67 mg/L'lik nitrit azotu (NO_2^--N) ölçülmüştür.

Denitrifikasyonun tam verimle gerçekleştiği R2 serisi kesikli deneylerde ise üretilen sülfat konsantrasyonu indirgenen nitrat ile tam uyum içinde olup 25 mg/L NO_3^--N için 200.75 mg/L sülfat üretilmiştir (Teorik değer = 188.5). Kurulan kesikli reaktörler için nitrit, nitrat sülfat ve klorür konsantrasyonları Şekil 4.9 ve 4.10'da sunulmuştur.

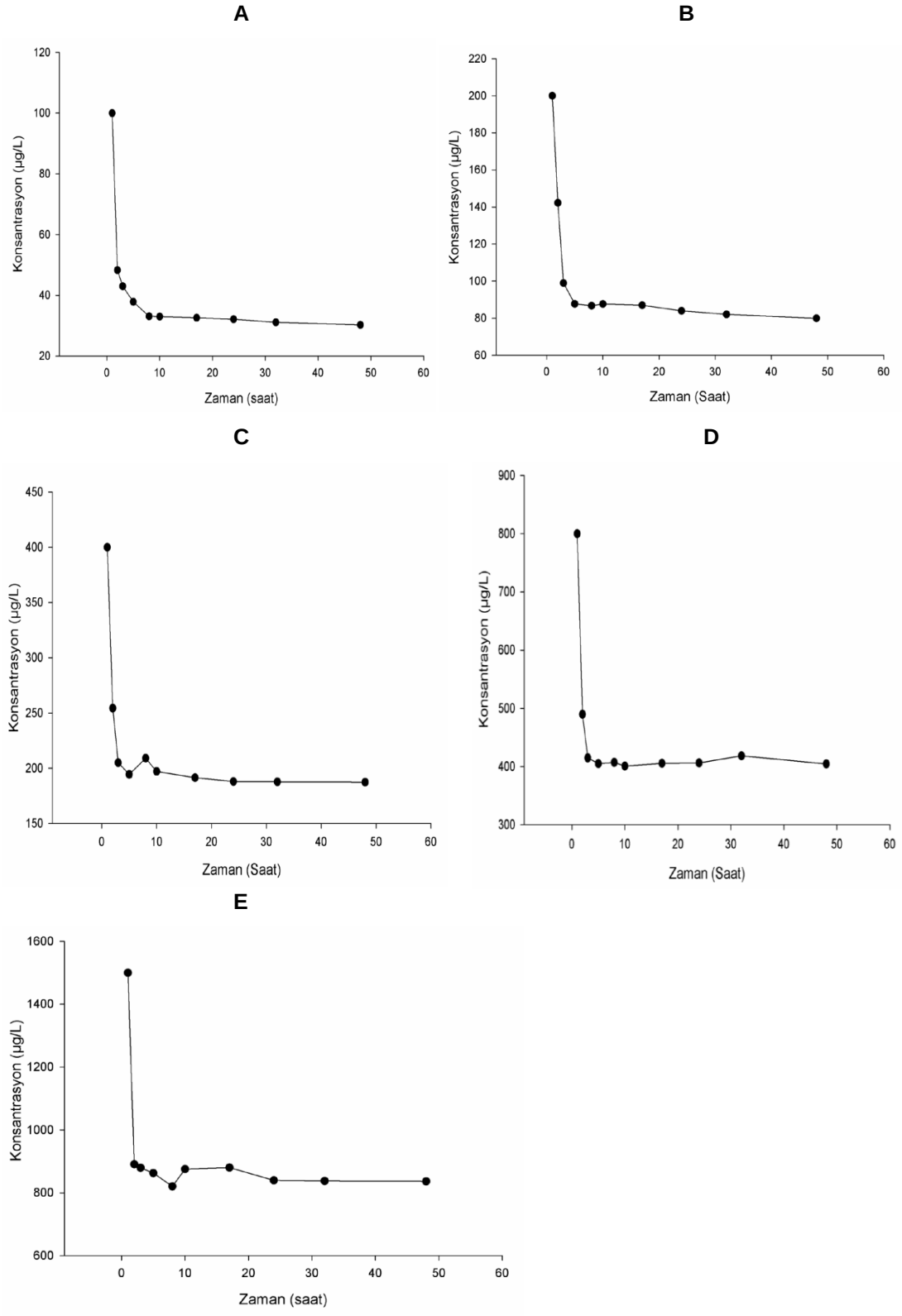


Şekil 4.9. R1 için yapılan kesikli deneyler sonucunda her bir reaktör için nitrat, nitrit, sülfat ve klorür konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi (25 mg/L NO_3^--N giriş konsantrasyonu için A: 100 µg/L ClO_4^-, B: 200 µg/L ClO_4^-, C: 400 µg/L ClO_4^-, D: 800 µg/L ClO_4^- ve E: 1500 µg/L ClO_4^-)

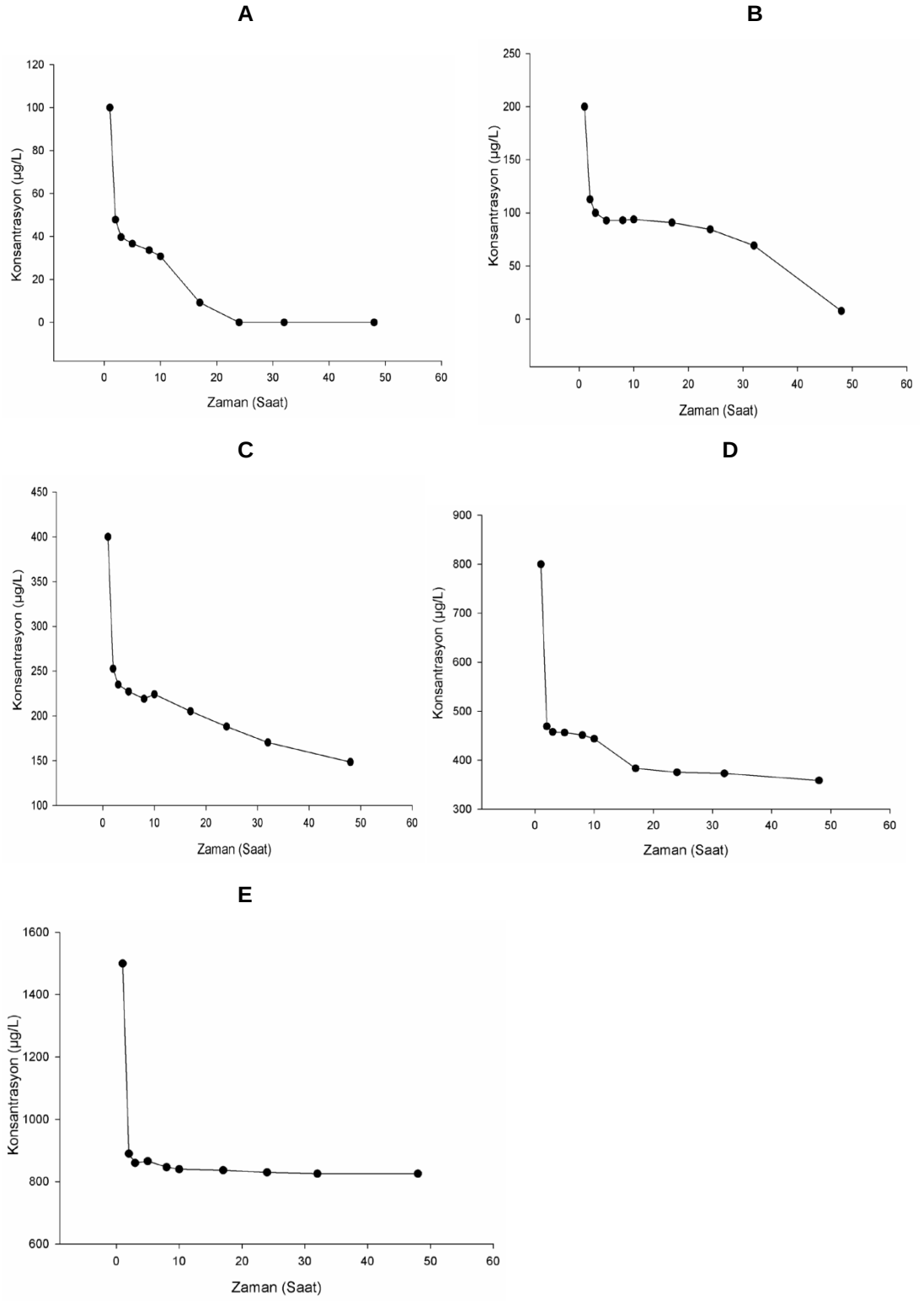


Şekil 4.10. R1 için yapılan kesikli deneyler sonucunda her bir reaktör için nitrat nitrit, sülfat ve klorür konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi (25 mg/L NO_3^--N giriş konsantrasyonu için A: 100 µg/L ClO_4^-, B: 200 µg/L ClO_4^-, C: 400 µg/L ClO_4^-, D: 800 µg/L ClO_4^- ve E: 1500 µg/L ClO_4^-)

Biyolojik ClO_4^- indirgenmesi ClO_3^- ve ClO_2^- ara ürünlerini oluşturarak Cl^- ve O_2 üretir. Bu indirgenme sürecinde ClO_4^-'ün ClO_3^-'e indirgenmesi hız sınırlandırıcı adımdır. Kesikli testlerde perklorat indirgemesi de nitrat inhibisyonuna uğramıştır. Kesikli deneyler sonucunda reaktör 1 için nitrat varlığında perklorat giderim verimi 100, 200 ve 400 µg/L mertebeleri için sırasıyla %69.74, 59.58 ve 53.15 iken 800 ve 1500 µg/L için %49.42 ve 44.21'dir. Reaktör 2 için ise durum 100, 200, 400, 800 ve 1500 µg/L için sırasıyla %100, %96.20, %62.86, %55.17 ve %50.22'dir. Yapılan tüm analizlere ait sonuçlar aşağıdaki şekillerde görülmektedir. Sonuçlar ışığında artan perklorat konsantrasyonunun perklorat indirgeme verimini inhibe ettiği gözlenmiştir. Perklorat indirgemesinin ara ürünleri olan klorit ve klorat çıkış sularında gözlemlenmemiştir. Yapılan tüm kesikli deneylere ait perklorat konsantrasyonlarındaki zamana bağlı değişim Şekil 4.11 ve 4.12'de sunulmuştur.



Şekil 4.11. R1 için yapılan kesikli deneyler sonucunda her bir reaktör için perklorat konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi (25 mg/L NO_3^--N giriş konsantrasyonu için A: 100 µg/L ClO_4^-, B: 200 µg/L ClO_4^-, C: 400 µg/L ClO_4^-, D: 800 µg/L ClO_4^- ve E: 1500 µg/L ClO_4^-)



Şekil 4.12. R2 için yapılan kesikli deneyler sonucunda her bir reaktör için perklorat konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi (25 mg/L NO_3^--N giriş konsantrasyonu için A: 100 µg/L ClO_4^-, B: 200 µg/L ClO_4^-, C: 400 µg/L ClO_4^-, D: 800 µg/L ClO_4^- ve E: 1500 µg/L ClO_4^-)

4.4. Nitrat ve Perkloratın Birlikte Arıtılabilirliğinin Sülfür Bazlı Ototrofik Reaktörlerde Farklı Alkalinite Kaynakları Kullanılarak Araştırılması

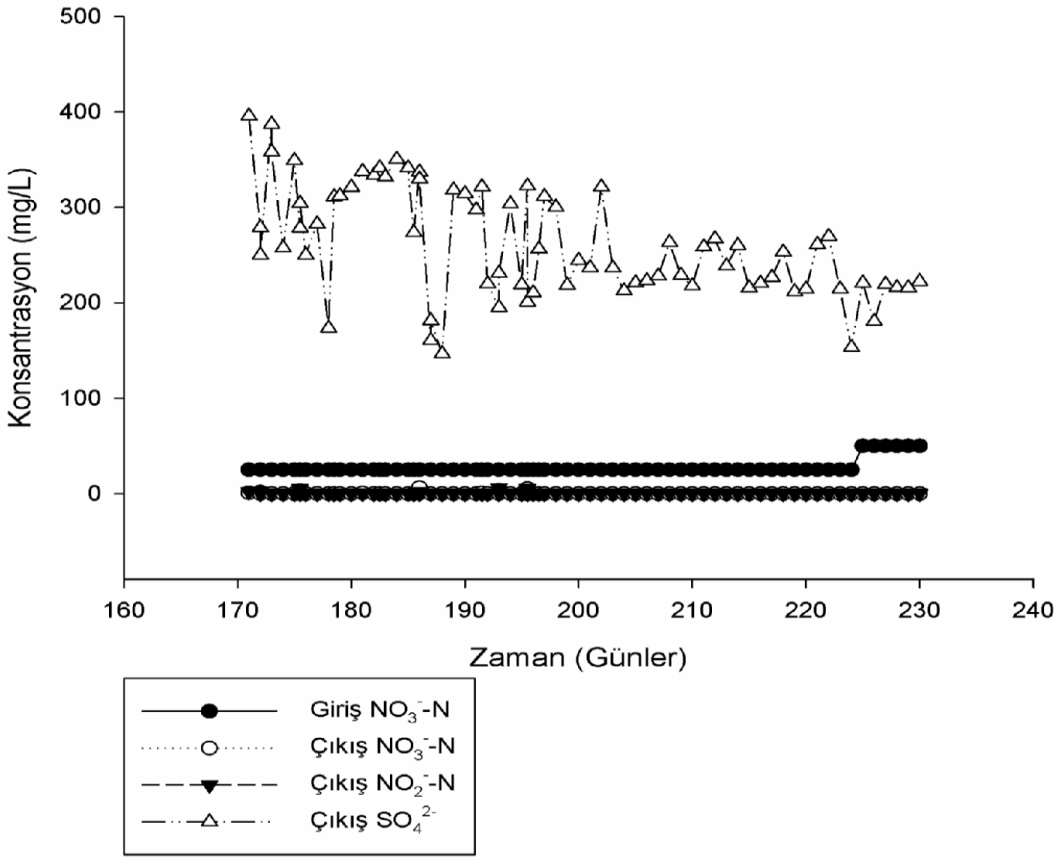
Yapılan kesikli reaktörlerde perklorat ile nitratın her iki reaktörde de arıtılabileceği gözlemlenmiştir. Bu deneyin sonuçları ışığında perklorat giderimi denitrifikasyon yapan R1 ve R2 sürekli reaktörlerinde izlenmiştir. R1 ve R2 reaktörlerine 169. güne kadar 25 mg/L NO_3^--N verilirken 171. günden itibaren 50 µg/L konsantrasyonda perklorat verilmeye başlanmış ve 230. güne kadar 1000 µg/L seviyelerine kademeli olarak yükseltilmiştir. Nitrat azotu konsantrasyonu ise çalışma boyunca 25 mg/L'de tutulmuş ancak çalışmanın son periyodu olarak 1000 µg/L perkloratın HRT 2 saatte 50 mg/L nitrat varlığında giderilebilirliği izlenmiştir.

Perklorat sisteme 50 µg/L'lik başlangıç konsantrasyonunda verilmiştir. Bu başlangıç konsantrasyonu perklorat ve nitratın birlikte giderilebilirliğinin izlenmesi için yapılan kinetik testlerinin sonuçlarına göre belirlenmiştir. Kinetik testlerinde R1'den üretilen kesikli reaktörlerde nitrat ve perklorat indirgemesi ile R2'den üretilen kesikli reaktörlerdeki perklorat indirgemesi belli oranlarda inhibe olmuşlardır. Bu nedenle kesikli testlere nazaran daha düşük konsantrasyonlar ile sürekli reaktörler işletmeye alınmışlardır.

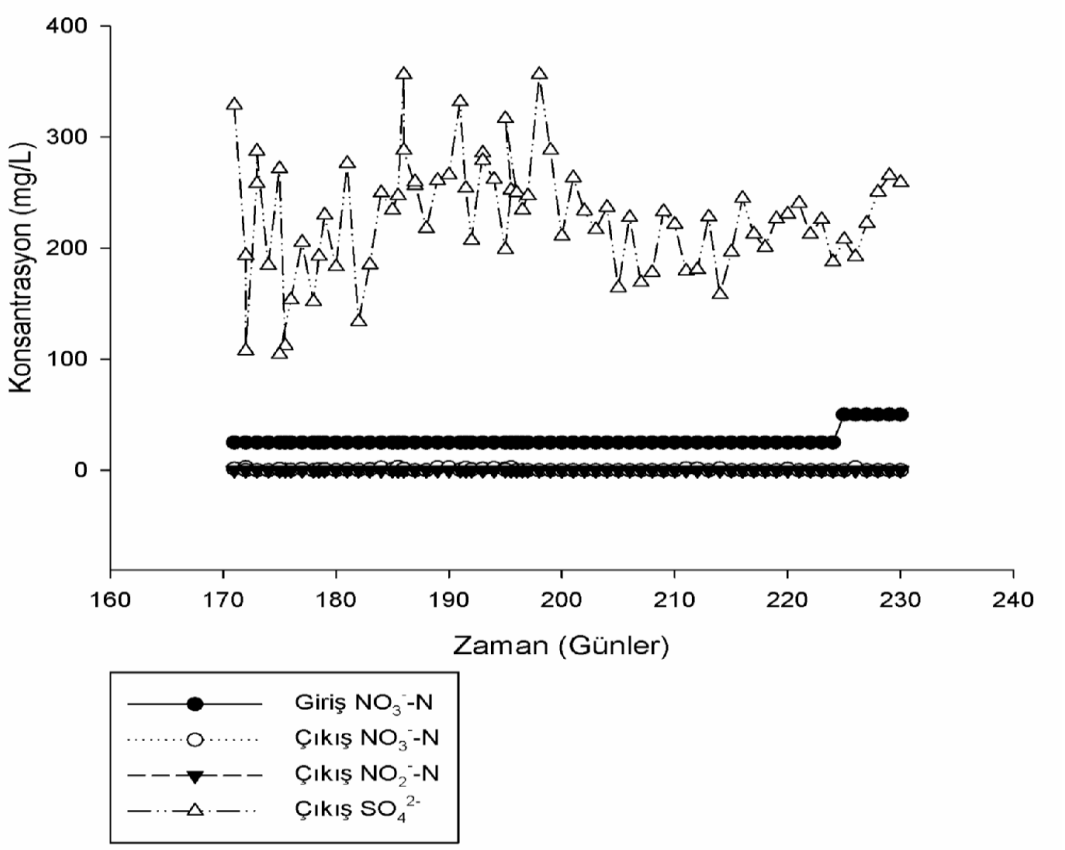
Kesikli reaktörlerde yapılan denemelerin aksine nitrat indirgemesi sürekli süreçte inhibisyona uğramamamış ve sistemde nitrit birikimi de gözlemlenmemiştir. Sülfat üretimi ise teorik sülfat üretimi ile orantılı olarak gözlemlenmiştir. Perklorat ise her iki reaktörde ClO_2^- ve ClO_3^- ara ürünleri şeklinde sistemde birikmeden başarılı bir şekilde indirgenmiştir.

Nitrat, HRT'nin 12 saatte tutulduğu ilk 150 gün ve 150–169. günlerdeki süreçte (HRT'nin kademeli olarak 2 saate düşürüldüğü) her iki reaktörde başarılı bir denitrifikasyon süreci ile indirgenmiştir. 171. gün ile başlayan 4. periyotta 50 µg/L perklorat verilmesi nitrat giderimini inhibe etmemiştir. Kesikli denemelerdeki nitrat ve perklorat inhibisyonunun sürekli sistemde gözlemlenmemesi, reaktör içindeki yüksek bakteriyel aktivite ile açıklanabilir. Reaktörler 150 günlük uzun bir süreçte

HRT 12 saatte çalıştırıldıklarından dolayı dolgu malzemesi üzerindeki biyofilmin yeterli mikroorganizmayı barındırdığı tahmin edilmektedir. Bu nedenle 50 µg/L'lik perklorat sistemde herhangi bir inhibisyona neden olamamıştır. Perkloratın verilmeye başlandığı 171. günden sonraki süreçte nitrat nitrit ve sülfat konsantrasyonları Şekil 4.13 ve 4.14'de R1 ve R2 için görülmektedir.



Şekil 4.13. R1 için reaktörüne perkloratın verildiği periyotlara ait nitrit, nitrat ve sülfat konsantrasyonları



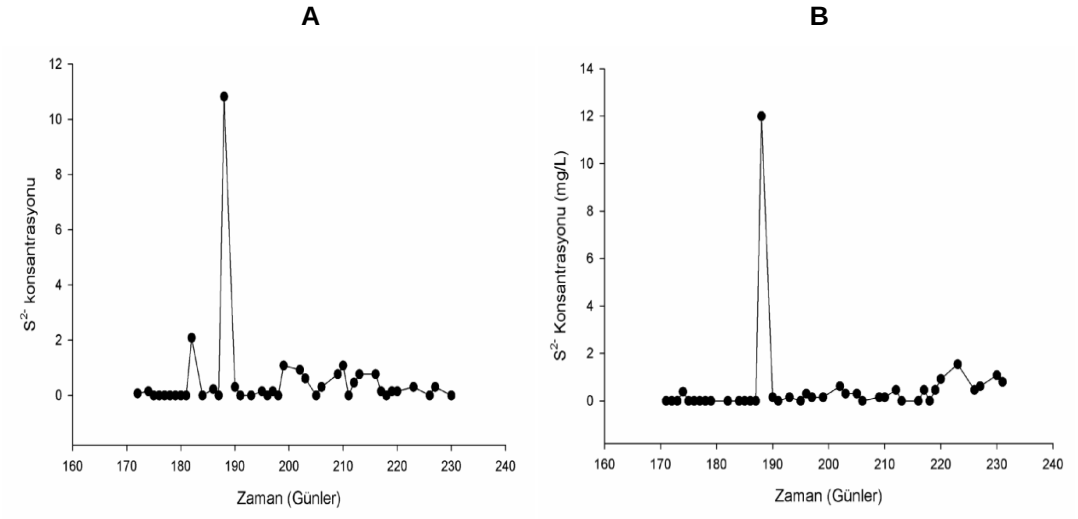
Şekil 4.14. R2 için reaktörüne perkloratın verildiği periyotlara ait nitrit, nitrat ve sülfat konsantrasyonları

Perkloratın sonraki süreçte 100 µg/L'ye arttırılması sistem performansını etkilememiştir. Benzer şekilde kademeli olarak 1000 µg/L'ye kadar perklorat konsantrasyonun arttırılması sistem üzerinde bir inhibisyona neden olmazken, nitrit ya da klorit klorat gibi ara ürünler çıkış sularında gözlemlenmemiştir.

Sülfat ise teorik üretilmesi gereken miktar ile korelasyon halinde gözlemlenmiştir. Periyot 10 haricinde 25 mg/L NO_3^--N'ın artan konsantrasyonlarda perklorat ile verildiği 4–9. dönemlerde ortalama sülfat üretimi R1 için 255 ve R2 için 227 mg/L'dir. Perklorat nitratın birlikte giderildiği dönemlere ait sülfat değerleri de 1., 2. ve 3. periyotlarda olduğu gibi teorik değerin üzerinde çıkmıştır. Bu durum diğer periyotlar da olduğu gibi, (1) giriş suyu sülfat konsantrasyonu, (2) giriş suyunda oksijen kalıntısı olması ya da (3) örneklemeler ve bakım faaliyetleri sırasında reaktöre girebilen oksijenin kükürt ile reaksiyon vererek sülfat oluşması

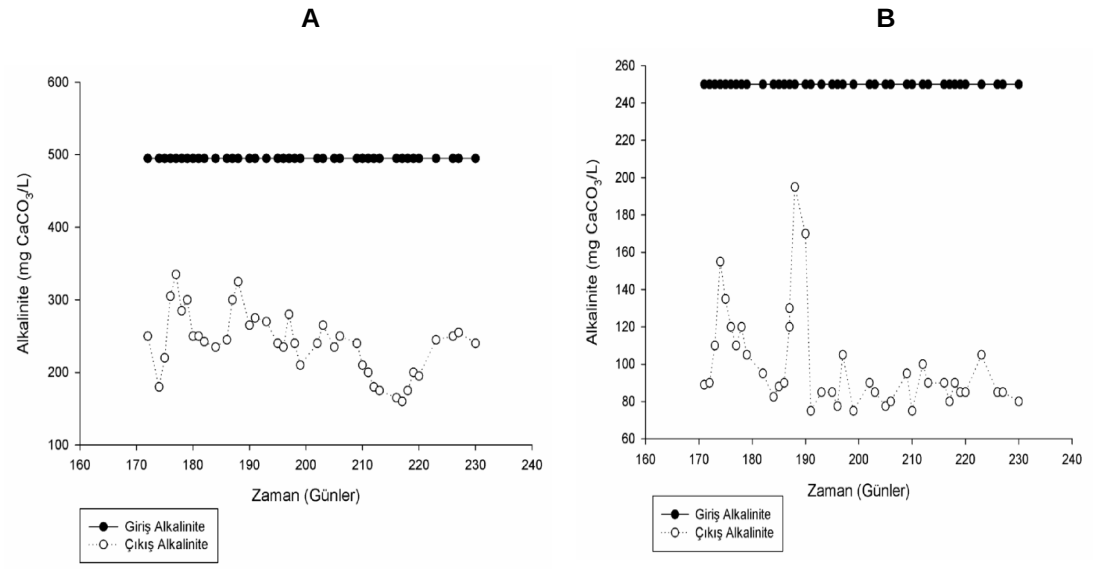
şeklinde açıklanabilir. Kükürt bazlı ototrofik reaktörlerde oluşan sülfat konsantrasyonu genellikle teorik değerin üzerindedir (Şahinkaya ve Dursun, 2012).

İstenmeyen bir ara ürün olan sülfür konsantrasyonları sıcaklığın ve HRT'nin uygun değerlerde tutulması ile kontrol atına alınmış ve çalışma boyunca ortalama olarak 1 mg/L'nin altında gözlenmiştir. Reaktörlerde kükürtten doğrudan sülfür oluşumu sıcaklığın 30 °C'nin üzerine çıktığı günlerde aniden oluşmuştur. 188. günde reaktörlerde böyle bir durum gözlenmiştir. Sıcaklığın normal seviyelere indirilmesi ile sorun giderilmiş ve çalışma boyunca sülfür kaynaklı bir sorun gözlenmemiştir. Çalışmanın 4–10. periyotlarına ait zamana bağlı sülfür konsantrasyonları R1 ve R2 için Şekil 4.15'de sunulmuştur.



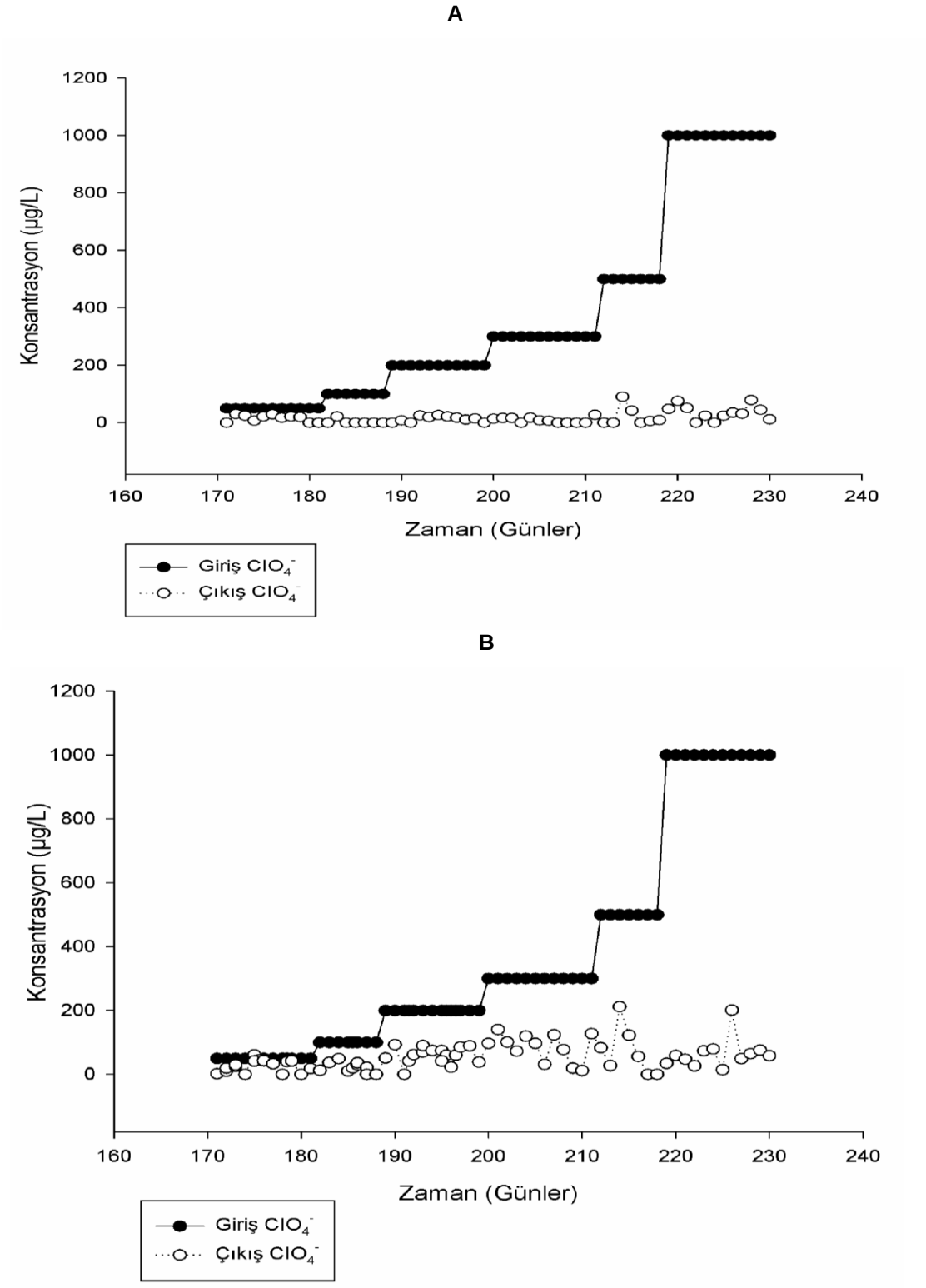
Şekil 4.15. Perkloratın sisteme verildiği 4–10. periyotlara ait zamana bağlı hidrojen sülfür konsantrasyonları (A: R1 için; B: R2 için)

Alkalinitedeki değişim ise her iki reaktör için 4–10. periyotlar için Şekil 4.16'da sunulmuştur. Gerek kireçtaşı gerekse $NaHCO_3$ elementel kükürt bazlı denitrifikasyon sistemleri başarılı sonuçlar vermiştir. pH her iki reaktörde de 7–8 arasında kalmıştır.



Şekil 4.16. pH'nın her iki reaktör için zamana bağlı değişimi (A: R1; B: R2)

Perklorat sürekli reaktörlere verildiği 50 µg/L konsantrasyonunda başarılı bir şekilde zararsız Cl^- iyonuna indirgenmiştir. Perklorat konsantrasyonunda sonraki periyotlarda yapılan artışlar bu maddenin indirgenme sürecine olumsuz bir etkide bulunmamıştır. 1000 µg/L mertebelerinde bile HRT 2 saat koşullarında 25 mg/L NO_3^--N varlığında her iki kirletici belirlenebilir seviyelerin altına inmiştir. Nitrat azotunun 25 'ten 50 mg/L seviyesine çıkartılması durumunda ise perklorat indirgemesi yüksek verimlerde gözlenmiştir (R1 için %94.7 ve R2 için %92.28). Perkloratın sisteme verildiği 4-10. periyotlara ait giriş–çıkış perklorat konsantrasyonları Şekil 4.17'de sunulmuştur.



Şekil 4.17. Her iki reaktör için zamana bağlı perklorat konsantrasyonları (A: R1; B:R2)

Sonuçlar perklorat ile nitratın herhangi bir ara ürün oluşturmadan elementel kükürt bazlı ototrofik denitrifikasyon sürecinde başarılı bir şekilde indirgenebileceğini göstermektedir.

Perklorat kısa ve uzun menzilli füze, roket ve uzay araçları gibi güçlü oksidantların ihtiyaç duyulduğu katı yakıtlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu kirleticinin µg/L mertebelerindeki varlığı ise son on yılda gelişen kromotografik yöntemler ile mümkün olabilmiştir (Jackson ve ark., 2000). Yeraltı sularında perkloratın varlığı Hindistan, Çin, ABD başta olmak üzere birçok ülkede (Ye ve ark., 2012) ve ülkemizde (Sungur ve Atan, 2012) çeşitli çalışmalarla ortaya konmuştur. Yüksek hareketlilik göstermesinden dolayı problem sadece içme suları ile sınırlı değildir. Perklorat ayrıca yüzeysel ve yeraltı sularının sahip olduğu tipik çevresel şartlarda uzun yıllar bozunmadan kalabilmektedir (Gal ve ark., 2008).

Perkloratın giderimi için projemizde kurulan reaktörümüzde perklorat miktarı kademeli olarak arttırılmış ve 2 saatlik HRT değerlerinde başarılı sonuçlar alınmıştır. 6.6 mg/L günlük yükleme oranlarında perklorat her iki reaktörde %90'ın üzerinde verimle giderilebilmiştir. Literatürde elementel kükürt dışında birçok inorganik elektron donörü ototrofik sistemlerde perklorat giderilmesinde kullanılmıştır (Son ve ark., 2006; Wang ve ark., 2008; Ju ve ark., 2007). Bu elektron donörlerinden sıfır değerlikli demir, Son ve ark. (2006) yaptığı çalışmada başarılı sonuçlar vermiştir. Yapılan çalışmada 65 mg/L'lik perklorat konsantrasyonu kesikli reaktörlerde 8 günlük HRT değerinde başarılı bir şekilde zararsız Cl^- iyonuna indirgenmiştir. Aynı ekip %5'lik hidrojen gazı ile asetat karışımı bir miksotrofik reaktör ile 8 günlük bekleme sürelerinde 173 mg/L'lik arıtım sağlanmıştır (Son ve ark., 2006). Demir granülleri ile yapılan perklorat giderim çalışması mevcut çalışmada olduğu gibi uzun süreli bir çalışma periyodunda yeterli indirgeme potansiyelini göstermiştir. Demir de kükürt gibi, düşük maliyeti, kolay kullanımı ve arıtılmış suda organik kalıntı bırakmaması nedeniyle perklorat indirgemesinde tercih edilen bir elektron kaynağıdır.

Demir kullanımının bazı dezavantajları vardır. Proses oldukça yavaştır ve sıfır değerlikli demirin perklorat üzerine inhibe edici etkisi bulunmaktadır. Bu inhibisyon etkisi ayrıca pH'nın yükselmesine ve bakterilerin demir çökelekleri ile kaplanmasına neden olmaktadır (Shrout ve ark., 2005). Projemizde 1 mg/L seviyesindeki perklorat 2 saatlik bekleme süresinde başarılı bir şekilde ortalama 0.947 mg/L ve 0.922 mg/L seviyelerinde (sırasıyla R1 ve R2 için) indirgenmiştir. Giderim oranları sırasıyla %94.7 ve %92.2 dir. Yükleme oranları açısından kıyaslandığında elementel kükürt bazlı ototrofik reaktörlerde 6.6 mg/L.gün'lük perklorat başarılı bir şekilde indirgenirken, sıfır değerlikli demir için bu değer, kesikli reaktörlerde 8.12 mg/L.gün ve sürekli reaktörlerde ise 8 mg/L.gün'dür. Çalışmamızda perklorat maksimum 1000 µg/L konsantrasyonunda çalışılmış olup daha yüksek yükleme oranları yer altı sularında bulunabilecek perklorat miktarını temsil etmemektedir. California sağlık departmanı, su kuyularında 3.3 ile 400 µg/L arasında değişen konsantrasyonlarda perklorata rastlamıştır (Tikkanen, 2006). Bu nedenle projemizde maksimum 1000 µg/L seviyesine kadar perklorat giderimi çalışılmıştır. Reaktörlerdeki artan perklorat konsantrasyonlarına rağmen gözlemlenen düşük çıkış konsantrasyonları, daha yüksek konsantrasyonlarında HRT 2 saat seviyesinde giderilebileceği kanaatini doğurmuştur.

Hidrojen ototrofik sistemlerde kullanılabilinen bir diğer elektron kaynağıdır. Proses temiz olup toplum tarafından kabul görmektedir. Ayrıca hidrojen gazının yüksek maliyeti ve reaksiyon hızı doğru metalik katalisit seçimi ile düşürülebilmektedir. Ancak hidrojenin patlayıcı doğası çalışma zorluklarını da beraberinde getirmektedir. Ek olarak, katalisit yokluğunda hidrojen gazı perklorat indirgemesinde yetersiz kalmaktadır. Termodinamik olarak perkloratın klorür iyonlarına indirgenmesi -289 kJ'lik Gibbs serbest enerjisi ile mümkündür. Ancak perklorat indirgenmesinin yüksek aktivasyon enerjisi nedeniyle herhangi bir katalisitin olmadığı durumlarda bu proses oldukça yavaştır (Wang ve ark., 2008).

Elementel kükürt, sıfır değerlikli demir gibi su ortamında çözünmeyen inorganik elektron kaynakları perkloratın biyolojik indirgemesi için avantajlı olabilmektedirler. Kükürt granülleri ile doldurulmuş paket yataklı reaktörler gerek

nitrat gerekse perklorat giderimi için uzun süreli elektron rezervi teşkil etmektedirler (>1 yıl). Kükürdün su ortamındaki çözünürlüğü 20 °C 5 µg/L olup (Steudel ve Holdt, 1998) bu özelliği ona ihtiyaç anında çözünme avantajı kazandırmaktadır.

Kükürt yataklı reaktörler kemolitotrofik kükürt okside eden denitriferleri barındırarak başarılı bir şekilde nitrat giderimi çalışmalarında kullanılmıştır (Flere ve Zhang, 1999; Koenig ve Liu, 2001). Projemizde sunulan sonuçlar yazarların bilgisi dahilinde bilinen ilk eş zamanlı nitrat ve perklorat giderimini ortaya koymaktadır. Nitrat giderimi yaparak zenginleştirilmiş mikrobiyal kültür, granüler kükürt kullanarak kükürdü sülfata okside ederken perkloratı da klorür iyonuna indirgemiştir.

Bardiya ve Bae (2005) yaptıkları çalışmada kükürt bazlı mikrobiyal yapının zenginleştirme çalışması sırasında başarısız olmuşlardır. Yazarlar kanalizasyon çamuru ve anaerobik çürütücü çamurunu kombine ederek aşılama yapmışlar ve reaktörün sonuç vermesi için sadece 25 gün beklemişlerdir. Projemizde reaktörlerin aşılanmasının ardından 150 günlük uzun bir sürede reaktörler işletildiğinden, sonraki periyotlarda perklorat sisteme verildiğinde herhangi bir sorunla karşılaşılmamıştır.

Kükürt dışında H_2S de bir elektron kaynağı olarak kullanılabilmektedir. Kükürt ile yapılan ilk çalışmaların da öncesinde perkloratın (Bruce ve ark., 1999) ve kloratın (Van Ginkel ve ark., 1995) H_2S ile giderilebirliği çalışılmıştır.

Kükürt apolar bir mineral olup suda çözünmez bir profil ortaya koymaktadır. 20 °C'de kükürtün çözünebilirliği 5 µ/L olarak bildirilmiştir (Steudel ve Holdt, 1998). Kütle transferi bu nedenle önemli bir sınırlayıcı faktör olarak ortaya çıkmaktadır. Çalışmamızda kullanılan reaktörlere bu nedenle granüler kükürt (≅4 mm) 550 mL'lik yatak hacmi boyunca kullanılmıştır. Bu sayede oldukça düşük çözünürlük değerine sahip granüler kükürt için çözünme yüzey alanının arttırılması amaçlanmıştır. Ayrıca granüler kükürt kullanılarak su akışının granüler yapı arasından tüm çalışma boyunca sağlanması amaçlanmıştır. Bu nedenle çalışma boyunca reaktörlerde tıkanma sorunu hiç yaşanmamıştır.

Kükürt kolay temini, düşük maliyeti ve ihtiyaç anında çözünen uzun süreli bir elektron kaynağı olması açısından birçok avantaja sahiptir. Kükürt bazlı ototrofik süreç hem organik elektron kaynağı içermemesi hem de düşük mikrobiyal büyüme hızı nedeniyle çıkış suyunun mikrobiyolojik kirlenme riskini azaltmaktadır.

Perklorat anyonuna ait elektron konfigürasyonu simetriktir. Bu durumda oksijen atomlarının etraflarındaki elektronları harekete geçirmek oldukça zor bir süreçtir. Buna rağmen araştırmacılar çeşitli işletim koşullarında yapılan değişiklikler ile biyolojik perklorat indirgenmesini farklı elektron vericiler ile başarabilmektedirler.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

TÜBİTAK tarafından desteklenen projeden (proje no: 113Y023) yazılmış olan bu yüksek lisans tezi kapsamında 230 gün boyunca işletilen sabit yataklı kolon reaktörlerde farklı alkalinite kaynakları kullanılarak elementel kükürt bazlı ototrofik sistemde nitrat ve perklorat giderimi araştırılmıştır. İçme suyunda yaygın bir kirletici olan nitrat ve perkloratın ototrofik denitrifikasyon yöntemiyle giderilebildiği görülmüştür. Özetle; ClO_4^-/Cl^- indirgenmesi 1.29 V'luk bir redoks potansiyeline sahiptir ve ClO_3^- ve ClO_2^- ara ürünlerini oluşturarak Cl^- ve O_2 üretir. Nitrat ve oksijen ile birlikte bulunduğunda ise oksijen, nitrat ve perklorat sırası ile indirgenmektedir. Yapılan çalışmalar ve projemiz mikroorganizmaların bu sırayı tercih etmesine rağmen nitrat tamamen tükenmeden perklorat indirgenmesinin başladığını ortaya koymaktadır. Perklorat ve nitratın birlikte giderilebilirliğinin araştırıldığı kesikli denemelerimizde deney süresinin başından itibaren nitrat ve perklorat eş zamanlı olarak indirgenmiştir.

Literatürde incelenen birçok çalışmada nitrat, elementel kükürt bazlı denitrifikasyon sürecinde başarılı bir şekilde indirgenmiştir. Elementel kükürt, kolay temin edilmesi, ihtiyaç durumunda çözünmesi ve düşük maliyeti sebebiyle tercih edilen bir elektron kaynağıdır. Çalışmamızın ilk 3 periyodunda (1–167. gün) reaktörlere verilen 25 mg NO_3^--N başarılı bir şekilde indirgenmiştir. 167 günlük uzun işletim süresi nedeniyle reaktörlerdeki mikrobiyal yapı yeterli gelişimi tamamlamış ve sonraki süreçte perklorat giderimi herhangi bir inhibisyona uğramadan sorunsuz devam etmiştir. Çalışmanın ilk 167 günlük denitrifikasyon sürecinde 12 saatlik HRT ve yaz ayları nedeniyle yükselen sıcaklıklar, kükürtten sülfür üretimine neden olmuştur. Çalışmanın devam eden periyotlarında sıcaklık ve HRT uygun koşullarda işletilerek 0'a yakın değerlerde sülfür gözlemlenmiştir.

Farklı alkalinite kaynaklarının test edildiği projemizde R1 $NaHCO_3$ (sodyum bikarbonat) ile çalıştırılırken, R2 ise reaktör içindeki kireç taşları ile çalıştırılmıştır.

Nitrat giderimi söz konusu olduğunda her iki reaktörde benzer sonuçlar verse de (R1 ve R2 için ortalama giderim verimi %98'dir.) R1 için kullanılan $NaHCO_3$, reaktör içerisindeki homojen dağılımı sebebiyle perklorat gideriminde R2'ye oranla daha iyi sonuçlar vermiştir. Perklorat giderimi R1 için tüm periyotlar boyunca ortalama %91 iken, R2 için %75tir. R2, çalışma boyunca R1'e nazaran daha yüksek sülfür üretimi yapmıştır. R1'e göre R2'nin daha fazla sülfür üretmesi reaktör içindeki homojen olmayan alkalinite kaynağı ile açıklanabilir. R2 içindeki alkaliniteden yoksun bazı bölgeler H_2S (hidrojen sülfür) üreten bakteriler için elverişli ortam sağlamış olabilir.

Elementel kükürt bazlı denitrifikasyon sürecinin bir son ürünü olan sülfat, sistemde üretilmesi beklenen değerin üzerinde gözlemlenmiştir. Reaktörlere sadece nitratın verildiği ilk 3 dönemde sülfat konsantrasyonu R1 ve R2 için sırasıyla 253.77 mg/L ve 269.76 mg/L iken, nitrat ve perkloratın birlikte verildiği diğer dönemlerde ise sülfat konsantrasyonu sırasıyla 255 mg/L ve 227 mg/L'dir.

Sonuç olarak her iki alkalinite kaynağında nitrat giderimi %98'lik verimler ile gerçekleşirken, perklorat sisteme entegre edildiğinde alkalinite kaynağı olarak $NaHCO_3$ kullanmak reaktör içerisinde homojen bir dağılım gösterdiğinden daha elverişli görünmektedir. Nitrat ve perklorat yükleme oranları sırasıyla 165 ve 6.6 mg/L.gün iken, %98 verimle nitrat ve %90'ın üzerinde perklorat başarılı bir şekilde indirgenmiştir (Perklorat giderim verimi R1 için %94.7 ve R2 için %92.28).

Perklorat yer altı sularında nitrat ile birlikte bulunabilen bir kirleticidir. Bu kirleticilerin kükürt bazlı ototrofik reaktörlerde başarılı bir şekilde indirgenebilmesi, kirletilmiş alanların temizlenmesinde reaktif bariyerlerde kullanılabileceğini göstermektedir. Ancak çıkıştaki yüksek sülfat konsantrasyonu nitrat giderimini ototrofik sistemlerde sınırlamaktadır. Teorik olarak 33 mg/L NO_3^--N çıkış sülfat konsantrasyonu TS266'da önerilen sınır değerini (250 mg/L) aşmadan indirgenebilse de gerçekte bu değer daha düşüktür. Dolayısı ile daha yüksek nitrat konsantrasyonlarına sahip yer altı sularında nitrat ve perkloratın birlikte giderilmesi için heterotrofik denitrifikasyon sürecinin beraber kullanılması ideal bir yaklaşım olabilir. Perklorat, çıkış sülfat konsantrasyonuna µg/L mertebesinde ihmal edilebilir

bir etki yaptığından çıkış sülfat konsantrasyonu doğrudan indirgenen nitrat azotu ile ilişkilendirilmektedir.

Yine yer altı sularının ototrofik sistemler ile arıtılabilmesi için reaktörlerin ortam şartlarında çalıştırılması gerekmektedir. Bu durumda daha düşük sıcaklıklar test edilmelidir. Sıcaklığın kademeli olarak düşürüldüğü ve inilebilir minimum sıcaklığın tespit edilerek bu sıcaklıktaki kinetik değerlerin ortaya konması bir diğer çalışma konusu olabilir. İlave olarak reaktörlerdeki mikrobiyal kominite yapısının belirlenmesi ve denitrifikasyon son ürünlerinin izlenmesi (örneğin; N_2O oluşum fraksiyonlarının tespiti) projemiz için devam niteliği taşıyan çalışmalar arasındadır.

Sonuç olarak;

✓ İçme sularında nitrat (NO_3^--N) ve perkloratın (ClO_4^-) giderimi için ototrofik denitrifikasyon sistemi uygulanabilir.

✓ Alkalinite kaynağı olarak sodyum bikarbonatın ($NaHCO_3$) kullanılması sistemin verimini artırmaktadır.

✓ Yüksek nitrat konsantrasyonlarında ototrofik denitrifikasyonun yanında heterotrofik denitrifikasyonun beraber kullanılması giderimi daha verimli hale getirir.

✓ Yeraltı sularının arıtımında ototrofik denitrifikasyonun kullanılması için reaktörlerin uygun ortam şartlarının sağlanması gerekmektedir.

KAYNAKLAR

ABU-OMAR, M.M., 2003. Effective and Catalytic Reduction of Perchlorate by Atom Transfer–Reaction Kinetics and Mechanisms. Comments on Inorganic Chemistry, 24:15–37.

BARDIYA, N. and BAE, J., 2011. Dissimilatory Perchlorate Reduction: A Review. Microbiological Research, 166:237-254.

BENDER, K.S., SHANG, C., CHAKRABORTY, R., BELCHIK, S.M., COATES, J.D. and ACHENBACH, L.A., 2005. Identification, Characterization and Classification of Genes Encoding Perchlorate Reductase. Journal of Bacteriology, 187:5090–5096.

BOLES A.R., CONNEELY T., MCKEEVER R., NIXON P, NUSSLEIN K.R. and ERGAS S.J., 2012. Performance of A Pilot-Scale Packed Bed Reactor For Perchlorate Reduction Using a Sulfur Oxidizing Bacterial Consortium. Biotechnology and Bioengineering, 109:637–646.

BRUCE R.A., ACHENBACH L.A. and COATES J.D., 1999. Reduction of (Per)chlorate by a Novel Organism Isolated from Paper Mill Waste. Environmental Microbiology, 1(4):319–329.

BUTLER, C.S., CLAUWAERT, P., GREEN, S.J., VERSTRAETE, W. and NERENBERG R., 2010. Bioelectrochemical Perchlorate Reduction in a Microbial Fuel Cell. Environmental Science and Technology, 44:4685-4691.

CAO J., ELLIOTT D. and ZHANG W., 2005. Perchlorate Reduction by Nanoscale Iron Particles. Journal of Nanoparticle Research, 7:499–506.

CHARETTE, A.B., 2004. Lithium Perchlorate. Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis (Ed: L. Paquette), J. Wiley & Sons, New York.

CHEN, W., CANNON, F.S. and RANGEL-MENDEZ, J.R., 2005. Ammonia-tailoring of GAC to enhance perchlorate removal. I: Characterization of NH_3 thermally tailored GACs. Carbon, 43:573–580.

CHOI H. and SILVERSTEIN J., 2008. Inhibition of perchlorate reduction by nitrate in a fixed biofilm reactor. Journals of Hazardous Materials, 159:440–445.

CHUNG, J., RITTMANN, B.E., WRIGHT, W.F. and BOWMAN, R.H., 2007. Simultaneous bio-reduction of nitrate, perchlorate, selenate, chromate, arsenate and dibromochloropropane using a hydrogen-based membrane biofilm reactor. Biodegradation, 18:199-209.

COATES J.D. and ACHENBACH L.A., 2004. Microbial Perchlorate Reduction: Rocket-Fulled Metabolism. Nature Reviews Microbiology, 2:569–580.

COTTON F.A. and G. WILKINSON C.A., 1999. Advanced Inorganic Chemistry. 6th ed., Wiley, New York, USA, 1376p.

DEMİREL S., UYANIK İ., YURTSEVER A., ÇELİKTEN H. ve UÇAR D., 2014. Simultaneous Bromate and Nitrate Reduction in Water Using Sulfur-Utilizing Autotrophic and Mixotrophic Denitrification Processes in a Fixed Bed Column Reactor. CLEAN - Soil, Air, Water, 42:1185–1189.

EILPERIN J., 2008. EPA Unlikely to Limit Perchlorate in Tap Water, Washington Post, p.A09.

FLERE J.M. and ZHANG T.C., 1999. Nitrate Removal with Sulfur-Limestone Autotrophic Denitrification Processes. Journal of Environmental Engineering, 125(8):721–729.

GALTON V.A., 1975. Thyroxine metabolism in the rat: effect of varying doses of exogenous thyroxine. Acta Endocrinologica, 78:714-722.

GAL H., RONEN Z., WEISBROD N., DAHAN O. and NATIV R., 2008. Perchlorate Biodegradation in Contaminated Soils and The Deep Unsaturated Zone. Soil Biology and Biochemistry, 40(7):1751–1757.

GIBLIN T., HERMAN D. and FRANKENBERGER W.T., 2000. Removal of Perchiorate from Ground Water by Hydrogen-Utilizing Bacteria. Journal of Environmental Quality, 29(4):1057–1062.

GU B., DONG W., BROWN G.M. and COLE D.R., 2003. Complete degradation of perchlorate in ferric chloride and hydrochloric acid under controlled temperature and pressure. Environmental Science and Technology, 37:2291-2295.

GU B. and COATES J.D. (EDS.)., 2006. Perchlorate: Environmental Occurence, Interactions and Treatment. Springer Science, New York, USA, 412p.

HATZINGER P.B., 2005. Perchlorate biodegradation for Water Treatment. Environmental Science and Technology, 39:239–247.

HERMAN D.C. and FRANKENBERGER Jr W.T., 1999. Bacterial Reduction of Perchlorate and Nitrate in Water. Journal of Environmental Quality, 28(3):1018-1024.

HUQ H.P., YANG J.S. and YANG J.W., 2007. Removal of perchlorate from groundwater by the polyelectolyte-enhanced ultrafiltration process. Desalination, 204:335–343.

HURLEY K.D. and SHAPLEY J.R., 2007. Efficient heterogeneous catalytic reduction of perchlorate in water. Environmental Science and Technology, 41:2044-2049.

JACKSON P.E., GOKHALE S., STREIB T., ROHRER J.S. and POHL C.A., 2000. Improved Method for the Determination of Trace Perchlorate in Ground and Drinking Waters by Ion Chromatography. Journal of Chromatography A, 888(2):151–158.

JETTEN M.S.M., STROUS M., VAN DE PAS-SCHOONEN K.T., SCHALK J., VAN DONGEN U.G.J.M., VAN DE GRAAF A.A., LOGEMANN S., MUYZER G., VAN LOOSDRECHT M.C.M. and KUENEN J.G., 1998. The Anaerobic Oxidation of Ammonium. FEMS Microbiology Reviews, 22(5):421–437.

JU X., FIELD J.A., REYES S.A., SALAZAR M., BENTLEY H. and BENTLEY R., 2007. Chemolithotrophic Perchlorate Reduction Linked to the Oxidation of Elemental Sulfur. Biotechnology and Bioengineering, 96(6):1073-1082.

JU X., SIERRA-ALVAREZ R., FIELD J.A., BYRNES D.J., BENTLEY H. and BENTLEY R., 2008. Microbial perchlorate reduction with elemental sulfur and other inorganic electron donors. Cemosphere, 71:114-122.

KANG N., JACKSON W.A., DASGUPTA P.K. and ANDERSON T.A., 2008. Perchlorate production by ozone oxidation of chloride in aqueous and dry systems. Science of the Total Environment, 405:301–309.

KENGEN S.W.M., RIKKEN G.B., HAGEN W.R., VAN GINKEL C.G. and STAMS A.J.M., 1999. Purification and Characterization of (Per)Chlorate Reductase

from the Chlorate-Respiring Strain GR-1. Journal of Bacteriology, 181:6706–6711.
KIRK A.B., SMITH E.E., TIAN K., ANDERSON T.A. and DASGUPTA P.K., 2003. Perchlorate in milk. Environmental Science and Technology, 37:4979–4981.
KOENIG A. and LIU LH., 2001. Kinetic Model of Autotrophic Denitrification in Sulphur Packed-Bed Reactors. Water Research, 35(8):1969–1978.
KROON A.G.M. and VAN GINKEL C.G., 2004. Biological Reduction of Chlorate in a Gas-Lift Reactor Using Hydrogen as an Energy Source. Journal of Environmental Quality, 33:2026-2029.
LANG G.G. and HORANYI G., 2003. Some interesting aspects of the catalytic and electrocatalytic reduction of perchlorate ions. Journal of Electroanalytical Chemistry, 552:197–211.
LEE K.C. and RITTMANN B.E., 2002. Applying a Novel Autohydrogentrophic Hollow-Fiber Membrane Biofilm Reactor for Denitrification of Drinking Water. Water Research, 36:2040-2052.
LIU L., LI F., TAN L., MING L. and YI, Y., 2004. Effects of Nanometer Ni, Cu, Al and NiCu Powders on the Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate. Propellant Explosives Pyrotechnics, 29:34–38.
LOGAN B.E., 1998. A Review of Chlorate- and Perchlorate-Respiring Microorganisms. Bioremediation Journals, 2(2):69–79.
LOGAN B. E. and LaPOINT D., 2002. Treatment of Perchlorate- and Nitrate-Contaminated Groundwater in an Autotrophic, Gas Phase, Packed-Bed Bioreactor. Water Research, 36(14):3647-3653.
McCARTY P.L. and MEYER T.E., 2005. Numerical Model for Biological Fluidized-Bed Reactor Treatment of Perchlorate-Contaminated Groundwater. Environmental Science and Technology, 39(3):850-858.
MILLER J.P. and LOGAN B.E., 2000. Sustained Perchlorate Degradation in an Autotrophic, Gas-Phase, Packed-Bed Bioreactor. Environmental Science and Technology, 34:3018–3022.
MOORE A.M., DE LEON C.H. and YOUNG M., 2003. Rate and extent of aqueous perchlorate removal by iron surfaces. Environmental Science and Technology, 37:3189-3198.
MOORE A.M. and YOUNG T.M., 2005. Chloride Interactions with Iron Surfaces: Implications for Perchlorate and Nitrate Remediation Using Permeable Reactive Barriers. Journal of Environmental Engineering, 131:924–933.
NERENBERG R., KAWAGOSHI Y. and RİTTMANN B.E., 2006. Kinetics of a hydrogen-oxidizing, perchlorate-reducing bacterium. Water Research, 40:3290–3296.
NERENBERG R. and RITTMANN B.E., 2004. Hydrogen-based, hollow-fiber membrane biofilm reactor for reduction of perchlorate and other oxidized contaminants. Water Science and Technology, 49:223–30.
NOR S.J., LEE S.H., CHO K.S., CHA D.K., LEE K. and RYU H.W., 2011. Microbial treatment of high-strength perchlorate wastewater. Bioresource Technology, 102:835–841.
OH S.E., YOO Y.B., YOUNG J.C. and KIM I.S., 2001. Effect of Organics on Sulfur-Utilizing Autotrophic Denitrification Under Mixotrophic Conditions. Journal of Biotechnology, 92(1):1–8.

OH S.Y., CHIU P.C., KIM B.J. and CHA D.K., 2006. Enhanced reduction of perchlorate by elemental iron at elevated temperatures. . Journals of Hazardous Materials, 129:304–7.

OKEKE B.C. and FRANKENBERGER W.T., 2003. Molecular analysis of a perchlorate reductase from a perchlorate-respiring bacterium Perc1ace. Microbiological Research, 158:337–344.

ÖZTÜRK N. ve BEKTAŞ T.E., 2004. Nitrate Removal from Aqueous Solution by Adsorption onto Various Materials. Journal of Hazardous Materials, 112(2):155–162.

PARETTE R. and CANNON, F.S., 2005. The removal of perchlorate from groundwater by activated carbon tailored with cationic surfactants. Water Research, 39:4020–4028.

PARK J.Y. and YOO Y.J., 2009. Biological Nitrate Removal in Industrial Wastewater Treatment: Which Electron Donor We Can Choose. Applied Microbiology Biotechnology, 82(3):415–429.

PERRY J.R., CHIU P.C., HUANG C.P. and CHA D.K., 2002. Zero-valent iron pretreatment for enhancing the biodegradability of azo dyes. Water Environmental Research, 74:221-225.

RAJAGOPALAN S., ANDERSON T.A., FAHLQUIST L., RAINWATER K.A., RIDLEY M. and JACKSON W.A., 2006. Widespread Presence of Naturally Occurring Perchlorate in High Plains of Texas and New Mexico. Environmental Science and Technology, 40(10):3156–3162,

RAO B., ANDERSON T.A., ORRIS G.J., RAINWATER K.A., RAJAGOPALAN S., SANDVIG R.M., SCANLON B.R., STONESTROM D.A., WALVOORD M.A. and JACKSON W.A., 2007. Widespread natural perchlorate in unsaturated zones of the Southwestern United States. Environmental Science and Technology, 41:4522-4528.

ROACH J.D. and TUSH D., 2008. Equilibrium dialysis and ultrafiltration investigations of perchlorate removal from aqueous solution using poly (diallyldimethylammonium) chloride. Water Research, 42:1204–1210.

ŞAHİNKAYA E. ve DURSUN N., 2012. Sulfur-Oxidizing Autotrophic and Mixotrophic Denitrification Processes for Drinking Water Treatment: Elimination of Excess Sulfate Production and Alkalinity Requirement. Chemosphere, 89(2):144–149.

ŞAHİNKAYA E., DURSUN N., KILIÇ A., DEMİREL S., UYANIK S. ve ÇINAR O., 2011. Simultaneous Heterotrophic and Sulfur-Oxidizing Autotrophic Denitrification Process for Drinking Water Treatment: Control of Sulfate Production. Water Research, 45(20):6661–6667.

ŞAHİNKAYA E., YURTSEVER A., AKTAŞ Ö., UÇAR D. ve WANG Z., 2015. Sulfur-based autotrophic denitrification of drinking water using a membrane bioreactor. Chemical Engineering Journal, 268:180–186.

SAHU A.K., CONNEELY T., NUSSLEIN K.R. and ERGAS S.J., 2009. Biological Perchlorate Reduction in Packed Bed Reactors Using Elemental Sulfur. Environmental Science and Technology, 43:4466-4471.

SANCHEZ C.A., BLOUNT B.C., VALENTIN-BLASINI L., LESCH S.M. and KRIEGER R.I., 2008. Perchlorate in the feed-dairy continuum of the southwestern United States. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 56:5443–5450.

SHI Y., ZHANG P., WANG Y., SHI J., CAI Y., MOU S. and JIANG G., 2007. Perchlorate in sewage sludge, rice, bottled water and milk collected from different areas in China. Environment International, 33:955–962.

SHROUT J.D., WILLIAMS A.G.B., SCHERER M.M. and PARKIN G.F., 2005. Inhibition of bacterial perchlorate reduction by zero-valent iron. Biodegradation, 16:23-32.

SHROUT J.D., SCHEETZ T.E., CASAVANT T.L. and PARKIN G.F., 2005. Casavant Isolation and characterization of autotrophic, hydrogen-utilizing, perchlorate-reducing bacteria. Applied Microbiology Biotechnology, 67(2):261–8.

SON A., LEE J., CHIU P.C., KIM B.J. and CHA D.K., 2006. Microbial Reduction of Perchlorate with Zero-Valent Iron. Water Research, 40(10):2027–2032.

SRINIVASAN R. and SORIAL G.A., 2009. Treatment of Perchlorate in Drinking Water: A Critical Review. Separation and Purification Technology, 69(1):7–21.

STEUDEL R. and HOLDT G., 1998. Solubilization of Elemental Sulfur in Water by Cationic and Anionic Surfactants. Anqewandte Chemie International Edition in English, 27(10):1358–1359.

SUNGUR Ş. ve SANGÜN M.K., 2011. Ion chromatographic determination of perchlorate in foods consumed in Hatay region. Analytical Methods, 126:326–331.

SUNGUR Ş. ve ATAN M.M., 2013. Determination of Nitrate, Nitrite and Perchlorate Anions in Meat, Milk and Their Products Consumed in Hatay Region in Turkey. Food Additives and Contaminants: Part B Surveillance, 6(1):6-10.

THEIS T.L., ZANDER A.K., XIANG L., JEOSADAQUE S. and ANDERSON M.A., 2002. Electrochemical and photocatalytic reduction of perchlorate ion. Journal of Water Supply: Research and Technology - Aqua. 51:367–374.

TIKKANEN M.W., 2006. Development of a Drinking Water Regulation for Perchlorate in California. Analytica Chimica Acta, 567(1):20–25.

URBANSKY E.T. and SCHOCK M.R., 1999. Issues in managing the risks associated with perchlorate in drinking water. Journal of Environmental Management, 56:79–95.

URBANSKY E.T., 2000. Quantitation of Perchlorate Ion: Practices and Advances Applied to the Analysis of Common Matrices. Critical Reviews in Analytical Chemistry, 30(4):311–343.

URBANSKY E.T., BROWN S.K., MAGNUSON M.L. and KELTY C.A., 2001. Perchlorate levels in samples of sodium nitrate fertilizer derived from Chilean caliche. Environmental Pollution, 112:299–302.

URL1: http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB5417755.htm

URL2: http://www.chemicalland21.com/industrialchem/inorganic/SODIUM%20PERCHLORATE.htm

URL3: http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/en/hydrogensulfide.pdf

USEPA, 2008. Interim Drinking Water Health Advisory for Perchlorate. Publication EPA 822-R-08-025. Washington, D.C.:Office of Water U.S. Environment Protection Agency.

USEPA, 2011. Fact Sheed: Final Regulatory Determination for Perchlorate. Publication EPA 815-F-11-003. Washington, D.C.: Office of Water U.S. Environment Protection Agency.

VAN GINKEL C.G., PLUNGE C.M. and STROO C.A., 1995. Reduction of Chlorate with Various Energy Substrates and Inocula under Anaerobic Conditions. Chemosphere, 31(9):4057–4066.

VAN GINKEL C.G., VAN HAPAREN A.M. and VAN DER TOGT B., 2005. Reduction of Bromate to Bromide Coupled to Acetate Oxidation by Anaerobic Mixed Microbial Cultures. Water Research, 39:59-64.

VOGT H., BALEJ J., BENNETT J.E., WINTZER P., SHEIKH S.A. and GALLONE P., 2002. Chlorine Oxides and Chlorine Oxygen Acids. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH, Weinheim.

WANG D.M. and HUANG C.P., 2008. Electrodialytically assisted catalytic reduction (EDACR) of perchlorate in dilute aqueous solutions. Separation and Purification Technology. 59:333–341.

WANG D.M., SHAH S.I., CHEN J.G. and HUANG C.P., 2008. Catalytic Reduction of Perchlorate by H_2 Gas in Dilute Aqueous Solutions. Separation and Purification Technology, 60(1):14–21.

WILLARD H.H. and SMITH G.F., 1922. The Preparation and Properties of Magnesium Perchlorate and its Use as a Drying Agent. Journal of the American Chemical Society. 44:2255–2259.

XU J.L., SONG Y.U., MIN B.K., STEINBERG L. and LOGAN B.E., 2003. Microbial degradation of perchlorate: principles and applications. Environmental Engineering Science, 20:405–422.

YE L., YOU H., YAO J. and SU H., 2012. Water Treatment Technologies for Perchlorate: A Review. Desalination, 298:1–12.

YU X., AMRHEIN C., DESHUSSES M. and MATSUMOTO MR., 2007. Perchlorate reduction by autotrophic bacteria attached to zerovalent iron in a flow-through reactor. Environmental Science and Technology, 41:990–7.

ZIV-EL M.C. and RITTMANN B.E., 2009. Systematic evaluation of nitrate and perchlorate bioreduction kinetics in groundwater using a hydrogen-based membrane biofilm reactor. Water Research, 43:173-181.

ZHANG H., 2004. Development of Sulfur-Limestone Autotrophic Denitrification Processes For Treatment of Nitrate-Contaminated Groundwater In Small Communities Project, Final Report, Omaha.

ZHANG H., BRUNS M.A. and LOGAN B.E., 2002. Perchlorate reduction by a novel chemolithoautotrophic, hydrogen-oxidizing bacterium. Environmental Microbiology, 4:570–576.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Betül GÖNCÜ
Uyruğu: T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi: Şanlıurfa-12.07.1991
Telefon: 0414 318 30 00-1397
Faks: 0414 318 37 99
e-mail: betulgoncu@harran.edu.tr

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Şanlıurfa Lisesi (Y.D.A)	2008
Üniversite	: Harran Üni. Müh. Fak. Çevre Mühendisliği	2012
Yüksek Lisans	: Harran Üni. Fen Bil. Ens. Çevre Müh. ABD	2015

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2014-halen	Harran Üniversitesi	Araştırma Görevlisi

UZMANLIK ALANI

Çevre Mühendisliği

YABANCI DİLLER

İngilizce: İyi Düzey