

DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PETROL SONDAJI SIRASINDA OLUŞAN
TOPRAK KİRLİLİĞİNİN BOYUTLARI VE
ÖNLENMESİ



Alish GULUZADE

Eylül, 2015
İZMİR

PETROL SONDAJI SIRASINDA OLUŞAN TOPRAK KİRLİLİĞİNİN BOYUTLARI VE ÖNLENMESİ

**Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi
Çevresel Yer Bilimleri Anabilim Dalı**

Alish GULUZADE

**Eylül, 2015
İZMİR**

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

ALİŞH GULUZADE, tarafından DOÇ.DR. GÖRKEM AKINCI yönetiminde hazırlanan “PETROL SONDAJI SIRASINDA OLUŞAN TOPRAK KİRLİLİĞİNİN BOYUTLARI VE ÖNLENMESİ” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.



Doç. Dr. Gökrem AKINCI

Yönetici



Prof. Dr. Doğan YASAR

Jüri Üyesi



Yrd. Doç. Dr. Serpil ÖZMURAT

Jüri Üyesi



Prof. Dr. Ayşe OKUR

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim ve tez çalışmam boyunca benden desteklerini esirgemeyen değerli hocam Görkem Akıncı' ya, annem Aliyeva Zülfiyye, babam Aliyev Fizuli ve arkadaşlarım Sullin Laina ve Serhat Kara' ya teşekkürü bir borç bilirim.

Alish GULUZADE



PETROL SONDAJI SIRASINDA OLUŞAN TOPRAK KİRLİLİĞİNİN BOYUTLARI VE ÖNLENMESİ

ÖZ

Petrol ve petrol türevlerinin oluşturduğu kirlilik günümüzde en önemli çevre kirliliği etmenlerinden biridir. Petrol ve petrol sondajı kaynaklı toprak kirliliği sadece toprak verimliliği ve ekosistem üzerinde değil aynı zamanda besin zinciri yoluyla hayvan ve insan sağlığı üzerinde de önemli etkileri vardır. Petrolle kirlenmiş toprakları temizleme çalışmaları çevre mühendisliği alanındaki en zor konulardan biridir. Kirlenmiş toprağın kompleks, fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri kirleticilerin toprak ortamındaki davranış ve ilişkilerine ait bilgilerin sınırlı olması gibi faktörler temizleme maliyetlerinin yükselmesinin yanı sıra klasik atık bertaraf teknolojilerinin uygulanmasının da sınırlı boyutlarda kalmasına sebep olmuştur.

Çalışmanın ilk bölümünde petrol, dünyada petrol üretimi, petrol sondajı, petrol sondajı kaynaklı kirlilik ve petrol atık tipleri incelenmiştir. Çalışmanın ikinci kısmı ise kirliliğin önlenmesine yönelik teknolojiler ve bu teknolojilerin etkinlik ve maliyet açısından kıyaslanmasıyla ilgilidir.

Toprakların arıtımında kullanılan teknolojilerden biyolojik teknolojiler olan biyoremediasyon ve fitoremediasyonun yanı sıra fiziksel teknoloji olan buhar ile ekstaksiyon teknolojisi arıtım verimi, arıtım süresi ve arıtım maliyeti açısından en uygun ve tavsiye edile bilen teknolojilerdir.

Anahtar kelimeler: Petrol, petrol sondajı, toprak arıtım teknolojileri, toprak kirliliği.

DETERMINATION AND PREVENTING OF THE SOIL CONTAMINATION ORIGINATED FROM PETROLEUM OIL DRILLING STUDIES

ABSTRACT

Nowadays some of the most important factors of the environmental pollution are oil and oil products. Drilling of petroleum and petroleum-derived soil pollution has an important influence not only on the fertility of soils and function of ecosystem but also on the health of animals and human beings via food chains. The clean up of the soil contaminated with petroleum is one of the most difficult tasks for environmental engineering. Some factors such as complex physical chemicals and biological properties of contaminated soils and limited information about behavior and relations of pollutants in soil increased the cost of remediation processes and limited use of conventional waste disposal technologies

On the first part of this study oil, oil production in the world, soil pollution based on oil drilling and types of waste oil are investigated. On the second part of this study is about preventing oil pollution by using remediation technologies and to compare their cause and effect.

Bioremediation, fitoremediation and soil vapour extruction are the remediation Technologies which are more effective, cheap and they have short remediation times. Based on this, these technologies are convenient and recommended

Keywords: Oil, oil drilling, soil remediation technologies, soil pollution.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZ	iv
ABSTRACT.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	ix
TABLolar LİSTESİ.....	x

BÖLÜM BİR-GİRİŞ.....	1
-----------------------------	----------

BÖLÜM İKİ-DÜNYADA PETROL SONDAJİ VE SONDAJ KAYNAKLI KİRLİLİK.....	2
--	----------

2.1 Petrol ve Dünyada Petrol Üretimi	2
2.1.1 Dünyada Petrol	3
2.2 Petrol Sondajı.....	6
2.2.1 Tanımı.....	6
2.2.2 Tarihi ve Gelişimi.....	6
2.2.3 Amaçları	7
2.2.4 Sondaj Türleri	8
2.2.4.1 Yapılış Amaçlarına Göre Sondajlar	8
2.2.4.3 Sondaj Yöntemleri	9
2.3 Toprak Kirliliği	12
2.3.1 Toprak Kirliliğinin Sebepleri.....	13
2.3.2 Petrol Sondajı Kaynaklı Kirlilik.....	16
2.4 Petrol Atık Tipleri	19
2.5 Toprak Arıtımı İçin Gerekli Çevresel Koşullar	20
2.5.1 Nem.....	20
2.5.2 Oksijen.....	21
2.5.3 Besin Elementleri	22
2.5.4 pH.....	22
2.5.5 Sıcaklık	22

2.6 Petrolle Kirlenmiş Toprakların Arıtımına Dair Yapılmış Çalışmalar.....	24
2.6.1 Biyolojik Süreç.....	27

BÖLÜM ÜÇ-PETROL SONDAJI SIRASINDAKİ KİRLİLİĞİN ÖNLENMESİNE YÖNELİK TEKNOLOJİLER..... 35

3.1 Toprak Arıtım Teknolojileri.....	37
3.1.1 Sınırlama/Tutuklama ve İzolasyon Teknikleri (Confinement/Isolation Techniques).....	37
3.1.2 Biyolojik Teknikler.....	37
3.1.2.1 Topraklardaki Petrol Kirleticilerinin Bioremediasyonu.....	39
3.1.2.1.2 Ex-situ Bioremediasyon.	45
3.1.2.1.2.3 Toprak Biyoyığınları ve Arazide Arıtım Düzenlenmesi (Soil Biopiles and Landfarming).	46
3.1.2.1.2.4 Doğal Zayıflama (Natural Attenuation).	47
3.1.2.1.2.5 Gübreleme.	47
3.1.2.1.3 Kombine Arıtım.	47
3.1.2.1.4 Bioremediasyonu Etkileyen Çevresel Faktörler.....	47
3.1.2.1.5 Bioremediasyonda Biyolojik Uygunluk.	49
3.1.2.4 Fitoremediasyon (Bitkilerle Temizleme)	49
3.1.2.4.1. Fitoremediasyon Uygulama Yöntemleri	51
3.1.2.5 Kompostlaştırma	52
3.1.3 Fiziksel Kimyasal Teknikler.....	53
3.1.3.1 Buhar ile Ekstraksiyon (Soil Vapour Extruction)	54
3.1.3.2 Hava ile sıyırma(Air-sparging)	54
3.1.3.3 Kloruzlaştırma (Dechlorination).....	54
3.1.3.4 Toprak Yıkanması (Soil Flushing).....	54
3.1.3.5 Çözücü ile Ekstraksiyon (Solvent Exrtaction)	55
3.1.3.6 Katılaştırma/Dengeleme Tekniği	55
3.1.4 Termal Teknikler.....	56
3.1.4.1 Termal Yakma.....	56
3.1.4.2 Camlaştırma (Vitrification).....	57

3.1.5 Elektrokinetik Teknolojiler.....	57
--	----

BÖLÜM DÖRT-KİRLİLİK ÖNLEMİNE YÖNELİK TEKNOLOJİLERİN ETKİNLİK VE MALİYET AÇISINDAN KIYASLANMASI..... 59

4.1 Biyoremediasyon.....	61
4.1.1 Yerinde Biyoremediasyon (In-Situ).....	64
4.1.2 Ex-Situ Biyoremediasyon	65
4.2 Fitoremediasyon	65
4.3 Kompostlaştırma	66
4.4 Kazma, Taşıma ve Atık Sahasına Bertaraf Etme	68

BÖLÜM BEŞ-SONUÇLAR 73

KAYNAKLAR 80

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 Darbeli sondaj donanımı.....	10
Şekil 2.2 Döner sondaj donanımı.....	11
Şekil 2.3 Topraklarda kimyasal kirleticilerin ana tipleri.....	13



TABLÖLER LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1 Dünya kanıtlanmış petrol rezervlerinin dağılımı	5
Tablo 2.2 Hidrokarbon parçalama yeteneği olan türler	26
Tablo 4.1 İyileştirme teknolojilerinin avantaj ve dezavantajları.....	60
Tablo 4.2 Fitoremediasyonun avantaj ve dezavantajları.....	66
Tablo 4.3 Bazı iyileştirme teknolojileri ile ilgili maliyet analizi	71
Tablo 4.4 Çeşitli bioremediasyon teknolojileri ile ilgili maliyet analizi.....	72



BÖLÜM BİR

GİRİŞ

Günümüzde teknolojinin de gelişmesiyle birlikte enerji gereksinimi de artmaktadır. Bu artan enerji ihtiyacının bir sonucu olarak petrol ve petrol ürünlerinin de kullanımında bir artış söz konusudur. Buna bağlı olarak da petrol sondaj işlemleri artmakta ve çevreye olan zararları kaçınılmaz olmaktadır.

Günümüzde petrol kaynaklı kirliliğinin fiziksel, kimyasal, termal, elektrokinetik ve özellikle de biyolojik yöntemlerle giderilmesi giderek daha da önemli bir hal almaktadır. Bu sebeple petrol sondajı sonrası toprakta oluşan kirliliğin önlenmesine yönelik tekniklerin incelendiği bu çalışmada öncelikle petrolün toprakta yarattığı etkilerin neler olduğu incelenmelidir. Toprak mikroorganizmalarının en önemli özellikleri besin zincirinin ve toprak verimliliğinin sürekliliğini sağlamak olduğu bilinmektedir. Ülkemizde ve tüm Dünya’ da petrol ve petrol sondajı kaynaklı kirliliğin önlenmesine yönelik yapılmış olan birçok çalışma da tüm bu bilgileri destekler niteliktedir.

Tüm bu bilgiler çerçevesinde öncelikle petrol ve sondaj kavramlarının neler olduğu incelenmiş; petrol sondajı sırasında oluşan toprak kirliliğinin önlenmesine yönelik tekniklerin neler olduğu, yapılaş şekilleri, bu teknikleri ile ilgili yapılmış olan çalışmalar incelenmiştir. Ayrıca söz konusu teknikler avantajları, dezavantajları ve maliyetleri yönünde de kıyaslanarak en etkin teknik yada tekniklerin neler olduğunun saptanması amaçlanmıştır.

BÖLÜM İKİ

DÜNYADA PETROL SONDAJI VE SONDAJ KAYNAKLI KİRLİLİK

2.1 Petrol ve Dünyada Petrol Üretimi

Petrol, yer yağı ya da nefthidrokarbonlardan oluşmuş, sudan daha yoğun kıvamda, koyu renkli, az akışkan arıtılmamış, kendisine özgü kokusu olan, organik menşeli, alev alıcı yeraltından çıkarılmış doğal yanıcı mineral yağıdır. Latince’de taş anlamına gelen "petra" ile yağ anlamına gelen "oleum" sözcüklerinden oluşmuştur (*Petraoleum*= Petrol) ve İngilizce karşılığı Petroleum’dur. Bileşiğinde yoğun olarak metan, etan ve propan gazları bulunur. Petrol, ham yani işlenmemiştir. Ham petrolün rafinerilerde arıtılması ve işlenmesi sonucunda ortalama olarak %43 benzin %18 fuel oil ve motorin %11 LPG(sıvılaştırılmış petrol gazı, propan veya propan-butan karışımı), %9 jet yakıtı, %5 asfalt ve %14 diğer ürünler olmak üzere toplam 39 çeşit ürün temin edilmektedir (Namlı, 2013).

Petrol halk arasında, yalnız belirli bir yakıtı (benzin, gazyağı, dizel - motorin, motor yağı, fueloil) olarak bilinmesine rağmen, aslında petrol kelimesi doğal halde bulunan ve yeraltından çıkarılan işlenmemiş *ham petrol* anlamına gelmektedir. Petrolün başındaki “ham” terimi bir hammadde olduğunu ve henüz işlenmediğini gösterir.

Petrol, hidrokarbonların karışımından meydana gelmiş olup, her zaman sabit bir kimyevî bileşimi yoktur. Ham petrol bir karışımdır. Gaz sıvı ve katı hidrokarbonların ve bunların izomerlerinin bir karışımıdır. Doğal akaryakıt olan ham petrol, bulunduğu memleketlere göre değişen bileşimler gösterir. Örneğin; Rusya petroleri, kötü kokulu naften sınıfından bileşikler, Amerika’da özellikle Pennsylvania bölgesinde çıkarılan petroler genellikle hidrokarbon sınıfından olan bileşikler, Romanya petroleri ise bu ikisinin bir karışımını içerir.

Değişik kimyasal içeriğe sahip hidrokarbonların bir araya gelerek oluşturduğu değişik kimyevi bileşimde olan çok sayıda petrol tipi bulunmaktadır (Örneğin: parafin bazlı petrol, asfalt bazlı petrol gibi).

Yüz milyonlarca yıl önce, denizlerde yaşayan ya da suların denizlere sürüklediği hayvan ve bitki kalıntıları anaerobik bir ortamda, gerekli şartlar altında (ısı basınç ve mikroorganizmaların etkisiyle), ham petrole benzer kerojeni meydana getirmiştir. Kerojen sonradan, yukarı tabakalara doğru göç etmesi esnasında gittikçe değişmiş ve ham petrolü meydana getirmiştir. Bu yüzden de hiçbir sahanın ham petrolü, tam olarak öteki bir sahanın ham petrolüne uymaz; muhakkak az çok farklar bulunur. Hatta bu durum, aynı bir petrol sahasında bile, çoğu zaman görülür.

2.1.1 Dünyada Petrol

Petrol ve doğalgaz tükenir özellikteki hidrokarbon kaynaklarıdır. Bugün ispatlanmış kullanılabilir petrol rezervleri 1189 milyar varil ve doğalgaz rezervleri 2,7 trilyon m³'tür. "Petrol Rezerv Ömrü", mevcut teknolojilerle, ekonomik olarak üretilen ispatlanmış rezervlerin, mevcut üretime bölünmesiyle (R/Ü) elde edilen değer olarak bilinmektedir. Mevcut global tüketim trendleri dikkate alındığında, petrol rezervlerinin ömrü 41 yıl, doğalgaz rezervlerinin ömrü 67 yıl olarak öngörülmektedir. Dünya petrol rezervlerinin %62'lik bölümü Orta Doğu bölgesinde ve doğalgaz rezervlerinin %72'lik bölümü Orta Doğu bölgesinde ve Rusya'dadır (Pamir, 2005).

Dünya petrol rezerv miktarında önemli bir artış kaydedilememiş ve 2010 yılında 53,9 yıl olan dünya rezerv ömrü 2011 yılında %0,5 artarak 54,2 yıl olarak gerçekleşmiştir (Namlı, 2013).

2013 yılı verilerine göre kanıtlanmış petrol rezervlerinde ilk sırayı 298,3 milyar(%17.7) varille Venezuela alırken bu ülkeyi 265.9 milyar(%15.8) varille Suudi Arabistan, 174,3 milyar varille Kanada, 157 milyar varille İran, 150 milyar varille

Irak, 101,5 milyar varille Kuveyt takip ediyor. Dünyanın en büyük ekonomisi ABD ise 44,2 milyar varil kanıtlanmış petrol rezerviyle 11'inci, sırada yer alıyor.

Petrol üretiminde Rusya günlük 9,9 milyon varille ilk sırada bulunurken, Rusya'yı 9,8 milyon varille Suudi Arabistan ve 9,1 milyon varille ABD izliyor. Bu ülkelerden sonra günlük 4,2 milyon varil üretimiyle İran, günlük 4 milyon varillik üretimiyle Çin ve günlük 3,3 milyon varillik üretimiyle Kanada geliyor.

Kanıtlanmış petrol rezervleri bakımından 150 milyar varille 5inci sıradaki Irak 2,4 milyon varillik günlük üretimle 13'üncü, petrol rezervleri bakımından 101,5milyar varille 6'inci sıradaki Kuveyt 10'uncu ve petrol rezervleri bakımından 298,3milyar varille 1'inci sıradaki Venezuela ise günlük 2,5 milyon varil üretimle 11'inci sırada yer alıyor.

Dünyanın en fazla petrol tüketen ülkeleri sıralamasında dünyanın en büyük ekonomisi ABD günlük 18,8 milyon varille ilk sırada bulunuyor. ABD den sonra Çin günlük 8,3 milyar varil petrol, Japonya ise günlük 4,4 milyon varil petrol tüketiyor. Petrol rezervleri bakımından ikinci sıraya gerileyen Suudi Arabistan günlük 6.4 milyon varil petrol tüketirken Rusya günlük 5,4 milyon varille ve İran günlük 2,2 milyon varille Suudi Arabistan' ı takip ediyor.

Global petrol talebi yılda ortalama %2 artmaktadır. Mevcut endüstriyel eğilimler dikkate alındığında 2030 yılı itibariyle günlük petrol ihtiyacının 105 milyon varile ulaşması beklenmektedir. Bu talebin büyük bir bölümü Amerika Birleşik Devletleri (ABD), Avrupa Birliği (AB) Ülkeleri, Çin ve Hindistan'dan gelecektir (Pamir, 2005).

Yakın bir gelecekte petrol çıkarılması/işlenmesi maliyeti yüksek bir işlem haline gelecektir. Petrol kaynaklarının tükenmesi ve bunun sonucu olarak fiyatların artmasıyla, günümüzde en fazla petrol tüketen ülkeler olan ABD, AB ile çok yüksek sanayileşme hızına sahip Çin ve Hindistan arasında tükenen petrol rezervleri konusunda çok ciddi bir yarış başlayacaktır. Bunun yanı sıra endüstrileşmiş ülkeler

arasında kendi petrol ihtiyacını karşılayabilecek tek ülke olan Rusya'da farklı bir kulvarda bu yarışın içine dahil olacaktır. Petrol rezervlerinin hızla tükenmekte ve global rezervlerde tepe noktasına ulaşılmış durumdadır. Ancak petrole olan talepte gün geçtikçe artmaktadır bu nedenle önümüzdeki 50 yıl süresince petrol enerji güvenliği alanındaki önemini korumaya devam edecektir.

Tablo 2. 1 Dünya kanıtlanmış petrol rezervlerinin dağılımı (Dünyada Petrol Üretimi, 2014).

Ülke	1991 Yılı Rezervleri	2001 Yılı Rezervleri	2013 Yılı Rezervleri	2013 Yılı Rezervlerindeki Payı
Venezuela	62,6	77,7	298,3	%17,7
S.Arabistan	260,9	262,7	265,9	%15,8
Kanada	40,1	180,9	174,3	%10,3
İran	92,9	99,1	157	%9,4
Irak	100,0	115,0	150	%8,9
Kuveyt	96,5	96,5	101,5	%6,0
BAE	98,1	97,8	97,8	%5,8
Rusya	---	73	93,0	%5,5
Libya	22,8	36	48,5	%2,9
Nijerya	20	31,5	37,1	%2,2
ABD	32,1	30,4	44,2	%2,6
Kazakistan	---	5,4	30	%1,8
Katar	3	16,8	25,1	%1,5
Diğer	203,7	144,6	163,9	%9,8
Toplam	1.032,7	1.267,4	1.687,9	%100
(*) Rezerv değerleri milyar varıldır.				

2.2 Petrol Sondajı

2.2.1 Tanımı

Sondaj dilimize Fransızcadan girmiş bir sözcüktür. Sondaj teknolojide yeraltının derinliklerine ulaşmak için yapılan delik delme işlemi diye tanımlanır (Devlet su İşleri-DSİ, 2015).

Bir başka tanıma göre sondaj; Bir delici uç yardımı ile yeryüzünden itibaren içeriye doğru belirli çap ve derinlikte dönen borular ile veya darbeli tel, halat ve delici uç ile kuyular açılmasıdır. Delik delme işini yapan makine ya sondaj makinesi, bu makineyi kullanan kimseye sondör, sondajın yapılacağı yere de lokasyon denir.

2.2.2 Tarihi ve Gelişimi

Sondajın ilk olarak nerede ve hangi tarihte yapıldığına dair farklı görüşler bulunmaktadır. Sondajcılığın tarihçesi günümüzden 4000 yıl öncelerine Çin ve Eski Mısırlılara kadar uzanmaktadır. M.Ö. 1500 yıllarında Filistin’de su kuyusunun Hz. İbrahim tarafından açıldığını gösteren kayıtlar sondajcılığın 3500 yıllık tarihi olduğunu göstermektedir. M.Ö. 1000 yıllarında Çinliler tarafından yeraltından tuzlu su çıkarmak amacıyla kuyu açıldığını Konfüçyüs yazmaktadır. M.Ö. 450 yıllarında tarihçi Herodotus, tuz ve petrol üretimi için açılmış kuyuların varlığında söz etmektedir. Rotary (Döner) sondaj sistemi ilk defa 1517 yılında Leonardo da Vinci tarafından kullanılmıştır. Bu sistem burgulu sistemdir.1745 yılında Fransa’da 30 m derinliğinde kuyular açılmıştır. Darbeli sondaj tekniği ile ilk petrol sondajı 1794 yılında Fransa’ da yapılmıştır. 1859 yılında Pensilvanya’ da açılan petrol kuyuları darbeli sistemde açılmıştır. 19. Yüzyılın sonlarına doğru darbeli sondaj sistemi diyebileceğimiz sondaj sistemi gelişmiştir.1920’lerden sonra Rotary (Döner) sondaj sistemi gelişerek darbeli sistemin yerini almayabasmıştır. Rotary (Döner) sondaj sistemi 1901’de ABD’de A.Lucas tarafında açılan kuyularda tanınmaya başlamıştır (Delioormanlı, 2014).

2.2.3 Amaçları

Sondajlar genellikle aşağıda açıklanan amaçlar için yapılır;

- Karot ve sediman numune alınarak jeolojik tabakaları saptamak, kayaçlar ile ilgili bilgi almak. Karot ve sediman numuneler ile sondajlarda rastlana tabakalar incelenir, alınan numuneler laboratuara gönderilerek tahlil ettirilir. Analizleri yapılır, gerekli deneyler yapılır, fosiller belirlenir, bu fosiller yardımı ile tabakların yaşları saptanır veya numuneler üzerinde gerekli araştırmalar yapılır (Deliormanlı, 2013).

- Petrol aramak ve üretmek,
- Madenlerin veya malzeme ocaklarının varlığının doğrultusunu, yatımını, derinlik ve miktarını saptamak Su aramak ve üretmek,
- Doğal gaz aramak ve üretmek,
- Jeotermal kaynak aramak ve üretmek,
- Drenaj,
- Enjeksiyon (yer altı beton baraj inşaatı),
- Dinamit lağımı açmak ve beton kırmak,
- Havalandırma bacası inşaatı,
- Maden kazalarında can kurtarma işlemleri,
- Yer altı nükleer denemeleri,
- Zeminin taşıma kapasitesinin saptanması ve zemin mekaniği deneyleri için sondaj yapmak (Devlet Su İşleri –DSİ, 2015)

Bunlar genellikle temel sondajlardır. Temel sondajların yapılma amaçları; baraj, köprü, tünel, termik ve nükleer santral, fabrika, çok katlı bine gibi yapıların oturacağı zeminin incelenmesi ve taşıma kapasitesinin saptanmasıdır. Bunun için tabakaların özellikleri, su içerikleri, su kaçırma derecesi, vs. gibi fiziki ve jeolojik veriler toplanarak değerlendirilir. Bunun yanında mühendislik amaçlı sondajlarda ayrıca aşağıdaki işlemler yapılır (DSİ, 2015).

- Standart Penetrasyon deneyleri yapılır,
- Bozulmuş ve bozulmamış numuneler alınır,
- Vane, dilatometre veya presyometre deneyleri yapılır,
- Alüvyonun durumu incelenir ve permeabilite deneyleri yapılır,
- Ana kayanın durumu belirlenir,
- Hafriyat durumu incelenir, zemin sınıflandırılır ve hafriyat sınırı saptanır,
- Kuyular arası sismik araştırma yapılır,

2.2.4 Sondaj Türleri

Sondajlar yapılış amaçlarına, derinliklerine, yapıldıkları yere, aranan maddelere, uygulanan yöntemlere göre türlere ayrılır (DSİ, 2015).

2.2.4.1 Yapılış Amaçlarına Göre Sondajlar

Sondajlar yapılış amaçlarına göre 4 başlıkta toplanabilir. Bunlar;

a)Arama Sondajları; Aranması öngörülen maddelerin yeraltında var olup olmadıklarını saptamak amacı ile yapılan sondajlardır (Deliormanlı, 2014).

b)Geliştirme Sondajları; Yeri saptanan bir yatağın büyüklüğünü belirlemek ve içerdiği maddenin dağılım alanını saptamak için yapılan sondajlardır

c)Üretim Sondajları; Sınırları belirlenen yatağın sondajla açılacak kuyular ile işletilmesi söz konusu ise (**Örneğin;** petrol, doğal gaz, su, tuz ve kükürt yataklarında olduğu gibi) belirli bir plana uygun işletme kuyuları açılır. Bunlara üretim sondajları da denilir (Özdemir, 2007).

d) Yardımcı Sondajlar; Bir yatağın işletilmesine yardımcı olmak amacı ile yapılan sondajlardır. Örneğin; petrol sahalarında açılacak su enjeksiyon kuyuları, büyük çaplı maden kuyularının açılması sırasında çevreden gelen suyun durdurulması için yapılan sondajlar bunlardandır

2.2.4.2 Derinliklerine Göre Sondajlar

Derinliklerine göre sondajlar 3'e ayrılır.

a) Sığ Sondajlar; 500-1000m'ye kadar olan sondajlar

b) Derin Sondajlar; 1000-4500 m. derinliğe kadar inen sondajlar

c) Çok Derin Sondajlar; 4500-6000 m. kadar inmiş sondajlar

6000 m'den daha derine inmiş sondajlar ise ultra derin
Dünyada bugüne kadar yapılmış en derin sondaj 9500 m.dir.

2.2.4.3 Sondaj Yöntemleri

Sondajda parçalanmış kayacın yeryüzüne çıkarılması farklı biçimlerde olabilir. Bu farklılık farklı sondaj yöntemlerinin kullanılmasını zorunlu kılmaktadır. Bu yöntemler, Darbeli sondaj, Rotary Sondaj ve diğer sondaj yöntemleri olmak üzere üç grupta toplanabilir (DSİ, 2015).

i. Darbeli Sondaj Yöntemleri

Sondajda uygulanan ilk yöntemlerdir. Kayacın parçalanması için sağlanan enerji darbelerle sağlandığından bu adla anılır. Darbeli sondaj sisteminin ana prensibi; Takım dizisi ve ucundaki delici uçun yukarı kaldırılıp aşağıya vurulması ve böylece formasyonun matkap tarafından parçalanarak kuyunun açılması şeklinde özetlenebilir. Bir kablo(halat) veya boru dizisi(jar) ucuna bağlanan matkap(balta) kayacın üzerine düşürülerek kayaç parçalanır. Kuyunun içine Tijlerin içinden veya dışından su verilerek hem matkap soğutulur hem de formasyonun yumuşaması sağlanmış olur. Belirli bir miktar ilerleme yapıldıktan sonra kuyu tabanında biriken ve çamur haline gelmiş olan sedimanlar(kayaç parçaları) “bailer” adı verilen özel ekipmanlarla kuyu dışına alınır. Kayaç parçalarını çıkarmak için takım kuyudan çekilir ve dolayısıyla sondaja ara verilir. Günümüzde bu sondaj tekniği yerini daha gelişmiş sondaj

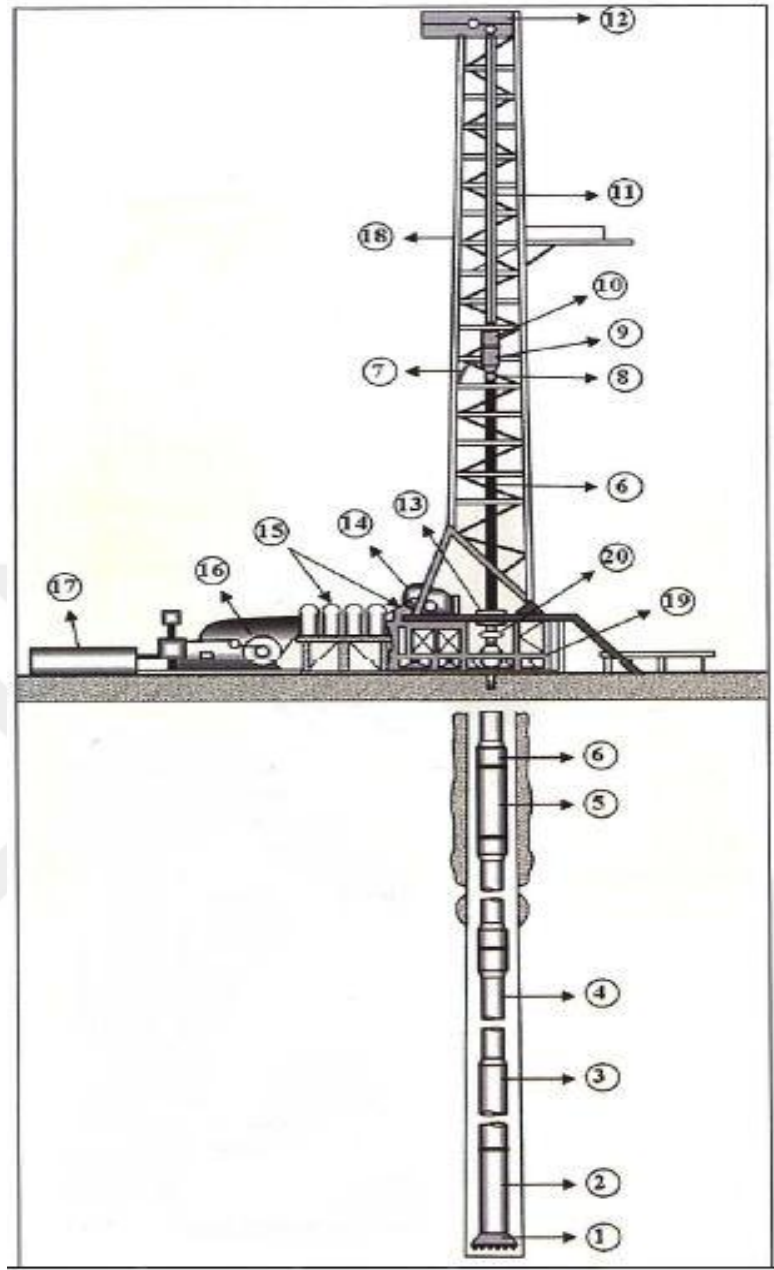
sistemlerine bırakmıştır. Ancak günümüzde fore kazık temel inşaatlarında(köprü liman inşaatları gibi) yaygın olarak kullanılmaktadır (Özdemir, 2007).



Şekil 2. 1 Darbeli sondaj donanımı (Özdemir, 2007).

ii. Rotary (Döner) Sondaj Yöntemleri

Bu yöntemde kayanın parçalanması için gerekli enerji bir motor vasıtasıyla dönme hareketinin sağlanması bunun yataydan düşey hale getirilerek matkaba iletilmesiyle sağlanır. Kendi eksenini etrafında dönen bir matkabin yeraltında kayaları parçalaması ve oluşan parçaların bir sıvı yardımıyla yüzeye çıkarılması esasına dayanan sondaj yöntemidir. Kesilen parçaları dışarı atan bir dolaşım sıvısı olduğundan sondaja ara vermek gibi bir dezavantajı da yoktur, halen kullanılan sondaj yöntemidir. Aşağıda Şekil 2’de rotary sondaj yöntemi donanımı gösterilmiştir (DSİ, 2015).



- | | |
|----------------------------|--------------------------------|
| 1. Matkap | 11. Halat |
| 2. Çap Değiştirici | 12. Taç Makara |
| 3. Ağırılık Boruları | 13. Döner Masa |
| 4. Sondaj Boruları | 14. Vinç |
| 5. Bağlantı Elemanları | 15. Motorlar ve Güç Dağıtımı |
| 6. Köşeli Boru | 16. Çamur Pompası |
| 7. Çamur Hortumu ve Borusu | 17. Çamur Tankı |
| 8. Subaşı | 18. Kule |
| 9. Kanca | 19. Alt Yapı |
| 10. Hareketli Makara | 20. Kuyu Başı Emniyet Vanaları |

Şekil 2. 2 Döner sondaj donanımı (Özdemir, 2007).

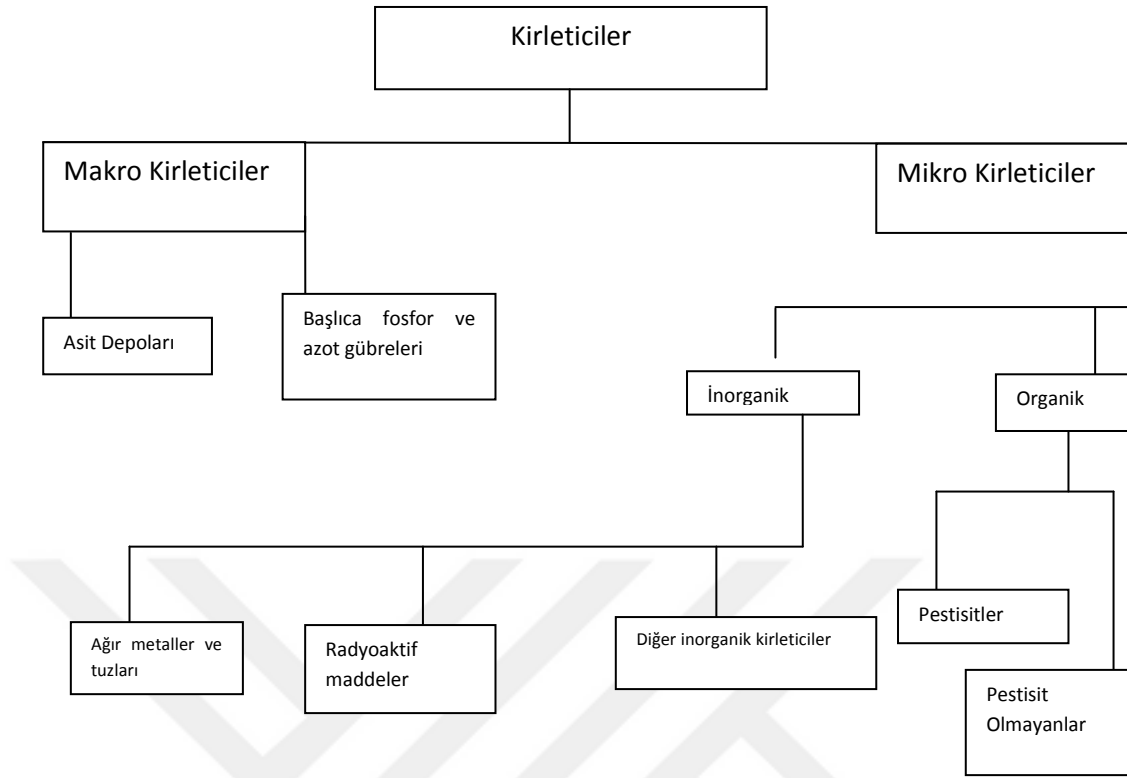
iii. Diğer Sondaj Yöntemleri

Bu yöntemler kayacın mekanik yolla parçalanması yanı sıra çatlatma, füzyon, buharlaştırma v.b.yollarla parçalanması esasına dayanmaktadır.

2.3 Toprak Kirliliği

Toprak kirliliği katı, sıvı ve radyoaktif atık ve kirleticiler tarafından toprağın fiziksel ve kimyasal özelliklerinin bozulmasıdır. Öte yandan toprak kirliliği toprağın insan etkinlikleri sonucu oluşan çeşitli bileşiklere bulaştırılmasını takiben toprakta yaşayan canlılar ile yetişen ve yetiştirilen bitkilere veya bu bitkilerle beslenen canlılara toksik etkiye bulunacak ve zarar verecek düzeyde anormal fonksiyonda bulunması toprağa eklenen kimyasal materyalin toprağı özümleme kapasitesinin üzerine çıkması toprağın verim kapasitesinin düşmesi şeklinde tanımlanabilir.

Ana kaynakları ve atıkların bırakıldığı sahayı içine alan kirliliğin ana nedeni insan aktiviteleri ile toprağa bırakılan kirleticilerdir. Kirlilik süreçleri lağım suları ile sulama ve dolgu alanları gibi kasıtlı yapılan ya da sızıntı ve döküntüler gibi istenmeden oluşan oluşumlardır. Toprak kirleticileri genellikle iki ana grupta sınıflandırılır; bunlar büyük miktarda toprağa bırakılan ya da normal olarak mevcut bulunan makro kirleticiler ve küçük yada iz miktarda katılmış yada genellikle mevcut olan mikro kirleticilerdir, bunlar henüz toprak biyokimyasındaki bazı anahtar biyokimyasal reaksiyonların doğasını değiştirme durumundadırlar, bu durumu yaratan mikro kirleticiler olabilir. Çok düşük ve sık konsantrasyonlardaki zehir kronik etkilere yol açar Topraklardaki kimyasal kirleticilerin ana tipleri 1’de gösterilmiştir (Türkoğlu, 2006).



Şekil 2. 3 Topraklarda kimyasal kirleticilerin ana tipleri

2.3.1 Toprak Kirliliğinin Sebepleri

Toprak kirlenmesinin başlıca sebepleri: Kazalar, bilerek atılan veya dökülen tehlikeli madde ve atıklar, egzoz gazları ve tarım ilaçlarının kullanılması, atmosferden yağış ve rüzgâr yolu ile toprağa gelen kirleticiler olarak sıralanabilir. Toprak kirlenmesine yol açan prosesler doğal ve insan yapımı olarak da ikiye ayrılabilirler. Kirleticiler kaynakların en önemlisi insan faaliyetleri sonucu meydana gelen kirliliktir. İnsan faaliyetleri sonucu meydana gelen kirlilikte evsel, tarımsal ve endüstriyel nitelikli olarak üç kategoriye ayrılabilir (Türkoğlu, 2006).

Evsel nitelikli atıklar, katı veya sıvı halinde olabilir. Katı atıklar ülkemizde çoğunlukla gelişmiş güzel atılmakta, düzenli ve sıhhi depolama veya bertaraf etme henüz yeni kullanılmaktadır. Evsel nitelikli atıkların içinde piller, muhtelif çeşitte yağlar, çözücüler ve boyalar bulunmaktadır. Çöplüklerden yağmur suları ile sızan

veya taşınan kirli sular yeraltı ve yüzeysel suların kalitesini etkilemektedir. Sıvı evsel atıklar büyük bir çoğunlukla arıtılmadan alıcı su ortamlarına veya fosseptik çukurlarına deşarj edilmektedir. Fosseptik çukurların tasarımı ve kontrolü ile ilgili geniş ve kapsamlı bir kanun ve yönetmelik henüz bulunmamaktadır. Örneğin, yer altı su tabakasının yüzeye yakın olduğu bölgelerde kurulan fosseptik sistemleri yer altı suyu ile doğrudan irtibatta olabilir ve deşarjlar yeraltı suyunun kalitesini etkileyebilir.

İçme suyu kullanımı için açılan ve derinliği az olan kuyulardan elde edilen suların insan dışkısı ile kirlenmesi de çok yaygın bir problemdir. Endüstriyel atıklar (katı ve sıvı) rastgele atıldıklarında veya depolandıklarında, çok ciddi toprak kirlenmesine yol açmaktadırlar. Amerika Birleşik Devletlerinde endüstriyel atıkların atıldığı eski depolar ve boş araziler bir müddet sonra çok önemli bir kirlilik kaynağı (toprak, yeraltı ve/veya yüzeysel su kirliliği) olarak ortaya çıkmıştır ve şimdi çok paralar harcanarak incelenmekte ve temizlenmeye çalışılmaktadır. Bu tür depoların ve arazilerin sayısı binlercedir ve temizlenmeleri (savunma ve enerji bakanlığı sahaları dahil) yüzlerce milyar dolar gerektirecektir. Fortune Magazine’ de çıkan bir yazıya göre, kirlenmiş sahaların temizlenmesinin 50 yıla kadar süreceği ve 300 milyar dolar civarında (1986 bazında) bir paranın gerektireceğini belirtmektedir. Türkiye’de de endüstriyel atıkların bertarafı, çoğunlukla rastgele ve düzensiz/korumasız olmaktadır ve Amerika’da yaşanan problemlerin aynısı Türkiye’de de maalesef yaşanacaktır. Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği 27 Ağustos 1995’de yürürlüğe girmiştir, fakat uygulanabilmesi için gerekli altyapı oluşturulmadığından ve eğitim verilmediğinden tesirli olmamaktadır (Arhan, 1986).

Ayrıca, endüstri atıklarının emniyetli bir şekilde depolanacağı veya bertaraf edileceği tesisler dahi Nisan 1996 itibariyle henüz mevcut değildir. Türkiye’de ilk tehlikeli atık yakma tesisi (özel fabrikalar hariç) İzmit’te kurulmuştur; yıllık kapasitesi 50.000 ton olup deneme işletmesi safhasındadır. Ülkemizde tehlikeli atıkların yıllık üretimi 2,5 milyon ton olarak tahmin edilmektedir (Türkoğlu, 2006).

Tehlikeli ve toksik endüstri atıklarının emniyetli arıtımı ve bertarafı ile ilgili gerekli eğitim de endüstride ve resmi kuruluşlarda çalışanlara genellikle

verilmemektedir. Tehlikeli/zararlı madde kullanım yerleri ve depoları (yeraltı ve yerüstü tankları) toprak kirlenmesine çok müsait olan yerlerdir. Dolma ve boşaltma işlemleri sırasında veya depolarda/hatlarda meydana gelen sızıntılar veya anî deşarjlar yolu ile tehlikeli/zararlı maddeler ve atıklar toprağı kirlitebilirler. Bidonların üstü açık ortamda ve doğrudan toprağın üstünde depolanması ciddi toprak kirlenmesine yol açabilir. En çok rastlanan kirleticiler maddelerin başında petrol ürünleri (yakıtlar, yağlar, solventler vs.) gelmektedir. PCB yağları ihtiva eden elektrik transformatörleri kaza sonucu (yangın, dökülme, vs.) toprağın PCB'ler ile kirlenmesine neden olabilir.

Atmosfere emisyon ile yayılan kirleticiler (kurşun ve civa gibi ağır metaller, polinükleer aromatic hidrokarbonlar (PAH), PCU'ler, Dioxin, vs.) yağmur yolu ile tekrar toprağı veya yüzeysel sulara dönmektedir. Örneğın, bazı Kuzey Amerika göllerinde tutulan balıklarda yüksek konsantrasyonda civa bulunmuştur. Bu kirlenmenin başta, gelen kaynağı ise atmosferdeki kirlilik olarak belirlenmiştir. Evsel katı atık yakma tesislerinin ve kömür yakan enerji santrallerinin önemli civa emisyon kaynağı olduğı saptanmıştır. Atmosfere verilen yakma gazları sonucu oluşan asit yağmuru (acidrain) ise toprağın pH'sını olumsuz etkileyebilir ve toprakta bulunan kirleticiler maddelerin hareketliliğini ve taşınmasını kolaylaştırabilir. Tarımsal faaliyetler de önemli kirleticiler kaynaklarıdır. U.S. EPA araştırmasına göre tarım alanlarında sızan yada yüzey akışına geçen yağmur suları, göller ve akarsular için en önemli kirlilik kaynağı teşkil etmektedir. Tarım alanlarında verimi arttırmak için kullanılan gübreler ve zirai mücadele ilaçları (pestisitler, herbisitler) bilinçsizce ve yanlış kullanıldığında (gerekenden çok miktarda veya yanlış zamanda) toprak kalitesini ve dolayısıyla yeraltı ve/veya yüzeysel suların kalitesini etkileyebilir. Yağmur suları ile topraktan yıkanan azot ve fosfor bileşikleri yüzeysel sularda ötrifikasyona neden olmaktadır. Yeraltı sularının nitrat ve pestisitler ile kirlenmesi çok sık rastlanan bir problemdir.

2.3.2 Petrol Sondajı Kaynaklı Kirlilik

Petrol, dünyamızın binlerce yıldır sakladıktan insanlığa sunduğu; çok uzun zaman önce yaşayan canlıların geçmişten geleceğe gönderdiği bir hediyedir (Namlı,2013). Her tür motorlu taşıtta kullanılan petrol ve petrol ürünleri, hem enerji kaynağı hem de gündelik hayatımızdaki ürünlerden birçoğunun da ham maddesidir. Ortaya çıktığı ilk yıllardan günümüze kadar geçen zaman diliminde ilk önce hastalıklar için ilaç olarak ve su yalıtım malzemesi olarak kullanılmış ilerleyen zamanlarda tahribat gücünün farkına varıldığında ise savaşlarda yakıcı madde olarak kullanılmaya başlanmıştır. İlk olarak 1700’lü yıllarda bulundu ve işlenmesi ancak 100 yıl sonra yapıldı. 19. yüzyıl ortalarına kadar üretimi ilkel yöntemlerle süren petrol, asfalt ve yağ olarak üretilip kullanıldı. Ancak I. Dünya Savaşından itibaren otomobil ve diğer motorlu araçların yaygınlaşmasıyla petrol ihtiyacı giderek önem kazandı (Namlı, 2013).

Günümüzde en önemli çevre kirliliği etmenlerinden biri petrol ve petrol türevlerinin oluşturduğu kirliliktir. Kullanılan petrollü araçlar en geniş pazara sahip olan ve hala hızla gelişim gösteren sektörlerdendir. 1900’lü yıllarda enerji için kullanılan miktar 0.4 trilyon \$ iken bugün 5.8 trilyon \$’dır ve 2020’li yıllarda bu sayının 10.4 trilyon \$ olacağı tahmin edilmektedir. Kullanılan ulaşım araçlarının %96’sı petrol ve türevi maddelerle çalışmaktadır. Hava ve deniz taşımacılığının %100’ünde, raylı sistemlerin ise %89,2’sinde petrol ve türevi maddeler kullanılmaktadır (Ceyhan ve Esmeray, 2012).

Petrolün üretimi, taşınması ve kullanılması aşamalarında meydana gelen kazalar sonucu, çevrede önemli derece kirliliğe sebep olduğu bilinmektedir. Denizde ve karada görülen petrol kirliliği, ortamda bulunan canlıların hayatını tehlikeye atmakla birlikte bazı canlı türlerinin yok olmasına, yer altı ve yer üstü sularının kirlenmesine sebep olmakta ve yapısındaki uçucu komponentlerin buharlaşmasıyla karada ve hatta denizde yangın tehlikesine sebep olabilmekte ve bu sebeple doğanın ekolojik dengesini bozmaktadır.

Petrol kirliliğinin nedenleri araştırıldığında, petrolün üretimi ve nakli sırasında meydana gelen kazalardan kaynaklandığı görülmektedir. Denizde tanker taşımacılığı sırasında; karada ise üretim kuyuları ve pompa istasyonları boru hatlarında oluşan arıza ve hasarlar sonucunda etrafa yayılan petrol veya ürünleri kirliliğe yol açmaktadır. 1960'lı yıllardan günümüze kadar büyük boyutlarda kirliliğe yol açan birçok petrol kazalarının meydana geldiği görülmektedir. Son yılların büyük kazalarına örnek olarak Meksika Körfezi, Antarktika ve Alaska' da meydana gelen tanker kazaları gösterilebilir. Bu kazaların önemli derecede denizde ve dalgalar yolu ile sahilde petrol kirliliğine neden olduğu görülmüştür (Altınbaş ve Alper, 1992).

Petrolün yapısında bulunan düşük kaynama noktasına sahip bileşiklerin ve aromatiklerin canlı organizmalar üzerinde zehirleyici, bazılarının ise kanserojen etkiye yol açtığı bilinmektedir. Bununla birlikte karadaki petrol kirlenmelerinde, bitkiler üzerinde görülen etkinin niteliği ve boyutu daha farklıdır. Petrol tabakası, bitkilerin üzerini ince film halinde kaplayarak oksijen difüzyonunu engellemekte ve bitki köklerine oksijen gitmesini önlemektedir. Bitki birkaç gün yeşil kaldıktan sonra sararmakta ve solunum yapamaz hale gelmektedir. Sonunda bitki, petrol kirliliğine direnç gösteremeyerek ölmektedir. Bu nedenle kirliliğin ilk aşamasında, petrolün bitkilere zehirli etkisinden çok, yarattığı fiziksel etkilerin zarar verdiği görülmektedir (Altınbaş ve Alper, 1992).

Petrol ile kirlenmiş topraklarda yeni bitkilerin ekilip yetiştirilmesi de oldukça zordur. Toprağa karışmış olan petrol ve ürünlerinin bitkinin filizlenmesini engellediği, toprağın yapısını ve su tutma özelliğini; değiştirerek ürünün verimini etkilediği bilinmektedir. TÜBİTAK MAM Çevre Bölümü'nde bu konuda yapılmış olan bir araştırmada, petrol ürünlerini içeren atıklarla çalışılmıştır. Bu atıklar değişik miktarlarda topraklara karıştırılarak ayrı ayrı saksılara yerleştirilmiş ve serada indikatör bitki olarak buğday ekilerek büyüme incelenmiştir. Hiç petrol olmayan 10 numaralı saksıda, bitki büyüme verimliliği yüksek iken, en yüksek petrol miktarının bulunduğu 1 numaralı saksıda, bitki büyüme veriminin en az olduğu görülmüştür (Namlı, 2013).

Petrol, bitkilere olan zararlarının dışında, toprağın fiziksel özelliklerini de değiştirmekte, biyolojik aktiviteyi etkilemekte ve yapısındaki bileşikler nedeniyle kirlenmektedir. Aynı zamanda toprağın yapısına, dökülen petrol miktarına ve petrol viskozitesine bağlı olarak toprakta sızma oluşmakta ve yer altı su kaynaklarının kirlenmesine yol açabilmektedir. Sızma hızı, petrolün viskozitesine bağlı olarak hafif (düşük viskoziteli) petrol için kuru ve gözenekli toprakta, killi toprağa kıyasla daha yüksek olacaktır. Bu gibi durumlarda yer altı suyunun kirlenme olasılığı oldukça yüksektir. Buna karşılık ağır (yüksek viskoziteli) petrolün sızmasının zor, ancak yüzey alana yayılmasının daha kolay olduğu bilinmektedir.

Kirlenmiş zeminlerin üzerinden akan yağmur suları kirletici maddeleri de beraberinde taşıyıp yüzeysel suların kirlenmesine yol açmaktadır. Örneğin, yağmur suları yollardan ve açık otoparklardan yağ, toz ve ağır metal gibi kirleticileri beraberinde taşımaktadır. Kirletici maddeleri taşıyan yağmur suları da civardaki yüzeysel suları (nehir, göl vs.) ve yeraltı sularını etkileyebilirler. U.S. EPA araştırmasına göre yerleşim bölgelerinden yıkanan yağmur suları çok önemli kirlilik kaynağı teşkil etmektedir. Amerika Birleşik Devletlerinde yapılan araştırmalarda bu yoldan meydana gelen kirlenmenin toplam kirlenmeye katkısının borulardan veya kanallardan yapılan deşarjlardan çok daha fazla olduğu saptanmıştır. Kirlenmiş zeminlerden yağmur sularının etkisi ile aşağıya sızan/taşınan kirletici maddeler çok değerli bir içme suyu kaynağı olan, yeraltı sularının da kirlenmesine yol açmaktadır. Ayrıca kirlenen yeraltı suyunun deşarj noktası bir yüzeysel su ise, yüzeysel suyun kalitesi de kötü yönde etkilenebilir (Altınbaş ve Alper, 1992).

Toprak kirlenmesinin en önemli 6 etkisini şöyle sıralayabiliriz:

1. Kirletici madde içeren tozların ve uçucu organik maddelerin solunum yolu ile vücuda girmesi.
2. Kirlenmiş toprakların ağız yolu ile vücuda girmesi.
3. Yüzeysel suların yağmur sularıyla kirlenmesi.
4. Yeraltı sularının sızma sonucu kirlenmesi.
5. Bitkilerde kirletici maddelerin birikimi

6. Uçucu organik bileşiklerin buharlaşma sonucu atmosferi kirletmesi olarak sıralanabilir.

2.4 Petrol Atık Tipleri

Hidrokarbonla kirlenmiş topraklar ham petrol ve türevlerine ait yakıtların araştırma, üretim, rafine etme, taşıma ya da depolama esnasında dökülmesiyle oluşan yerlerde bulunur. Araştırma ve üretim esnasında ham petrol bazen boru hatlarındaki sızıntılar sonucu ya da depolama özelliklerindeki yeraltı tanklarından ya da toprak tanecikleriyle su ve rüzgâr gibi etmenler yoluyla taşınma sonucu yakın topraklara katılırlar.

Rafineri işlemleri esnasında toplanan petrollü atık çamurları da yakın tarımsal alanlara yayılmaktadırlar. Bu alanlar arazi düzenleme yöntemiyle (landfarming) bio-arıtıma tabi tutulurlar(Türkoğlu, 2005).Gazolin, dizel yakıt ve Jet yakıtları gibi çoğu rafine edilmiş yakıtlar taşıma ve depolama esnasında çok sık olarak istenmeden veya kazalar sonucu toprakların kirlenmesine neden olmaktadır. Örneğin petrol ürünlerinin taşındığı toprak altı petrol boru hatlarını çevreleyen topraklar petrollü ürünlerin geniş bir miktarıyla kirlenme sorunu yaşamakta ve bu sorun boru hatlarındaki kırılmalar, patlamalar veya zamanla oluşan deformasyona bağlı delikler yoluyla olabilmektedir. Benzer şekilde gaz istasyonları ve askeri yerleşimlerde bulunan binlerce yer altı depolama tankları vadoz zona (doymamış bölge) gazolin sızdırmakta ve böylece toprakları ve suları kirletmektedirler.

Ham petrol içerikli farklı hidrokarbon bileşiklerinin bazılarını belirtecek olursak; aklanlar, izo-alkanlar, sikloalkanlar, monoaromatikler(benzen, toluen, etilbenzen, x-elen- BTEX), poliaromatik yada polinükleeraromatik hidrokarbonlar (PAHs) ve nitrojen, sülfür yada oksijen içerikli polarlar (Türkoğlu, 2006).

Petrolle kirlenmiş bir toprağın geniş kapsamlı bozunma yeteneği büyük ölçüde ham petrolün ya da yakıtın tipine yani karakterine bağlıdır. Örneğin yüksek moleküler ağırlıklı kompleks bir hidrokarbon bileşiği ile kirlenmiş bir toprağın

bioremediasyonu, düşük moleküler ağırlıklı kolay degrade olabilir dizel yakıtlı etkilenmiş bir toprağa göre daha zordur (Namlı, 2013).

2.5 Toprak Arıtımı İçin Gerekli Çevresel Koşullar

2.5.1 Nem

Toprak mikroorganizmaları petrollü hidrokarbonları sadece uygun nem koşullarının sınırlı bir aralığı içinde biodegrade edebilmektedirler. Eğer toprak aşırı derecede kuru ise bu durumda bakteri gelişimini ve metabolizmayı büyük oranda olumsuz etkileyecektir. Bunun yanında toprağın aşırı nemli ve sulu olması da toprak havalanmasını büyük oranda etkileyeceği için bu koşulların oluşması da istenmeyen bir durumdur. Çünkü anaerobik koşullar oluşacağı için daha yüksek moleküler ağırlıklı hidrokarbonların biodegradasyonunun gerçekleşmesi çok zordur.

Sulu bioreaktör içerisinde toprak yoğun suya maruz kalmasına rağmen yoğun karıştırma ve havalanma genellikle anaerobik koşulları önlemektedir. Petrollü hidrokarbonların biodegradasyonunu teşvik etmek için optimum nem içeriği kirlenmiş bir toprak için tarla kapasitesinin %50 ila %80 aralığında olmalıdır. Tarla kapasitesindeki nem içeriğinin toprak tiplerine göre geniş oranda değişmesinden dolayı incelemeye alınan toprak için tarla kapasitesini deneysel olarak belirlemek önemlidir (Namlı, 2013).

Petrolle kirlenmiş topraklarda tanecik yüzeylerindeki suyun uzaklaştırılmasından dolayı bu tip toprakların tarla kapasitesi çok daha azdır. Petrolle kirlenmiş toprakların bu azalan su tutma kapasitelerinden dolayı organik atık maddelerin (saman, talaş, çeltik kabuğu, gübre yada arıtma çamuru) eklenmesi yararlı olacaktır. Özellikle arazi düzenleme (landfarming) ve kompostlaştırma yöntemlerinde su tutma kapasitesini arttırmak için toprak belirli periyotlarda havalandırılır.

2.5.2 Oksijen

Alifatik, periyodik ve aromatik petrollü hidrokarbonların bozunmaya uğratılmasındaki birinci aşama, uygun fonksiyonel çalışmaları için gerekli olan molekülle oksijenin oksijenaz yoluyla bu bileşiklerin enzimatik oksidasyonunu kapsadığından bütün bioarıtımın başından sonuna kadar kirlenmiş toprakta muhafaza edilmeye çalışılan aerobik koşullar gereklidir (Türkoğlu, 2006).

Topraktaki oksijen konsantrasyonunun %2-5 (v/v) değerlerinin altına düştüğü zaman hidrokarbon biodegradasyonunun gözle görünür şekilde yavaşladığı gözlenmiştir. Buna ek olarak çoğu petrollü hidrokarbonlar oksijenin yokluğunda herhangi bir önem derecesinde biodegrade edilmezler. Toprağa nüfuz eden oksijenin derinliği, atmosferden gözenekli toprak matriksinedifüzyon (yayılma) oranı ve bakteriyel metabolizma vasıtasıyla oksijenin tüketim oranı arasındaki dengeye bağlıdır. Toprak bakterisi tarafından oksijenin istenen sınırı için, petrol kirliliğinin topraktaki kirliliği aşırı olmamalıdır. Toprağın petrollü hidrokarbonlar için optimum kirletici yüklenme seviyesi ağırlık olarak %5 olarak belirtilmiştir. Bunun yanında arazi düzenleme (landfarming) esnasında toprak tabakasının derinliği 30 cm 'yi geçmemelidir. Çünkü diffüzyon yoluyla oksijenin taşınması daha derin toprak tabakalarında ciddi olarak kısıtlanmış olacaktır. Alınan önlemlere rağmen toprak hala tam olarak havalanmıyor ise toprağa katı peroksijen bileşikleri eklemek mümkündür. Bu peroksijen katkı maddeleri oksijeni toprağa yavaş bir şekilde bırakırlar ve böylece petrollü hidrokarbonların aerobik biodegradasyonunu hızlandırırlar (Türkoğlu, 2006).

Daha önceden de değinildiği gibi bio-yığınlarda, toprağın havalanması yığınınine gömülü borular aracılığıyla basınç veya vakum sistemiyle sağlanır. Atmosferden sağlanan oksijenin kısıtlandığı yerlerde, derin vadozzonlu (doymamış toprak) topraklardaki düşük oksijen konsantrasyonları bioventing uygulamaları esnasında zemine hava pompalanarak hidrokarbon biodegradasyonunu teşvik etmek için etkili bir şekilde arttırılırken, sulu bioreaktörlerde yeterli çözünmüş oksijen seviyeleri yoğun karıştırma ve havalandırma ile sağlanmaktadır.

2.5.3 Besin Elementleri

Topraktaki azot (N) ve fosfor (P) miktarları yetersiz ise hidrokarbon biodegradasyon oranı önemli ölçüde kısıtlanır. Optimal C:N oranı ve C:P oranlarının geniş bir sıralaması verilecek olursa Frankerberger (1992), bir C:N:P oranını 100:10:1 olarak tavsiye ederken, Dibble ve Bartha (1979), optimal petrol biodegradasyonunun sırasıyla C:N ve C:P oranlarını 60:1 ve 800:1 olarak bulmuşlardır. Buna karşın Brown ve ark., (1983) rafineri atıklarının biodegradasyonu için C:N oranını optimal 9:1 olarak rapor etmişlerdir. Huddleston ve ark., (1984) ise C:N oranının 25 ve 38 arasında muhafaza edilmiş olması gerektiğini belirtmişlerdir.

Son olarak Morgan ve Watkinson (1989) çoğu biodegradasyon çalışmalarını eleştirmişlerdir ve petrol atıkları ile atık çamurları için rapor edilmiş olan C:N oranını 9:1 ve 200:1 arasında bulmuşlardır (Türkoğlu, 2006).

2.5.4 pH

Topraklardaki hidrokarbon biodegradasyonu için optimum pH 5–7.8 sınır değerlerinde olmalıdır. Bununla birlikte petrollü rafineri atıklarında mevcut olabilen tehlikeli metallerin taşınmasını önlemek için toprak pH'sının 6'nın üzerinde tutulması uygun olacaktır (Dibble ve Bartha, 1979).

Toprak çok asidik ise ($\text{pH} < 6$) gerek duyulan optimum seviyeye pH'ı yükseltmek için kireç yada kalsiyum karbonat eklenebilir. Buna karşın toprak çok alkaline ise ($\text{pH} > 8$) pH'ı düşürmek için elementer sülfür, amonyum sülfat ya da alüminyum sülfat eklenebilir. Toprak pH ayarlamalarına dair detaylı bilgiler bir toprak analiz laboratuvarından elde edilebilir (Huesemann, 1994).

2.5.5 Sıcaklık

Belirli saha şartları, daha yüksek yada daha düşük bir sıcaklıkta iyi yönde gelişim gösterebilen bir toprak mikrobiyal popülasyonunun seçiminde bir rol

oynayabilmesine rağmen Bossert ve Bartha (1984), petrolün biodegradasyonu için gerekli optimal sıcaklık aralığının 30-40°C olduğunu bulmuşlardır. Hidrokarbon biodegradasyonu -1.1°C 'ye kadar ki düşük sıcaklıklarda topraklarda gerçekleşebildiği rapor edilmiştir (Leahy ve Colwell, 1990).

Fakat biodegradasyon oranlarının 15°C'nin altında yavaşladığı tahmin edilmektedir. Hidrokarbon degrade edebilen bakteriler tarafından tolere edilmiş olabilen maksimum toprak sıcaklığının ne olduğu bilinmemektedir. Termofilik bakterinin yükseltilmiş sıcaklıklarda (örneğin 60° C)hidrokarbonları degrade edebildiği görülmüştür. Termofilik koşullar petrolü hidrokarbonların biodegradasyon oranlarını arttırabilir ve toprak sıvı fazının ısıtılmasıyla bioreaktörlerde kolayca bu şartlar muhafaza edilebilir ya da kolayca metabolize edilebilir organik materyallerin eklenmesiyle biyoyığınlar ya da kompostlarda bu şartlar oluşturulabilir (Türkoğlu, 2006).

Bunun yanında yüksek toprak sıcaklıkları arazi düzenlemesi (landfarming) avantajlı olamayabilir. Çünkü toprağın kurumasını hızlandırır ve zararlı hidrokarbonların uçuculuğunu arttırırlar. Şiddetli güneş ışınlarıyla toprağın aşırı derecede ısınmasını önlemek ve soğuk buhar ile sıcaklığı azaltmak için toprak sıkça havalandırılır ve gözenekli bir örtü ile toprak yüzeyini gölgelendirmek iyi olacaktır. Hidrokarbon degrade edicilerin sayısız çeşidinin 6°C' de petrolü biodegrade ettiği bulunmasına rağmen bu düşük sıcaklıklarda biodegradasyon oranı çok düşüktür ve bu yüzden arttırılan toprak sıcaklıkları vasıtasıyla aktif bioremediasyon projelerinde sıcaklık yükseltimi dikkate alınmalıdır. Sıcaklık artırımını kompost yığınlarında yığının plastik bir tabaka ile örtülmesiyle yapılabilir yada bioventing arıtma teknolojisinin uygulandığı vadozzon topraklarının üst kısmını ısıtmak için yer altı suyunun ısıtılması ve bu bölgede dolaşımının sağlanmasıyla da yapılabilir.

Yüksek hidrokarbon konsantrasyonlarının neden olduğu degradasyonu kısıtlayıcı etkiye ek olarak aşırı azot gübrelemesi ve mevcut tuzlar ve ağır metaller de ayrıca potansiyel olarak petrol biodegradasyonunu kısıtlayabilirler.

Ham petrolün işlenmesi esnasında tuzu uzaklaştırma işlemleri sonucu çoğu rafineri atığı tuzları (KCI ve NaCI) ihtiva ederler. Rhykerd ve diğer., (1995) tuz içermeyen kontrol topraklarıyla karşılaştırıldığında 6g NaCI/kg içeren topraklarda bakteriyel solunumun motor yağının biodegradasyonu esnasında % 36'lık bir azalma olduğunu rapor etmişlerdir.

Aynı şekilde rafineri atıkları zararlı ağır metalleri çok sık içerirler. Petrollü atıklar için uygulanan arazi düzenlemesi (landfarm) uygulamalarında yüksek ağır metal seviyelerinin biodegradasyonu azalttığı belirtilmiştir Örneğin Jensen, (1977) yaptığı bir çalışmada topraktaki petrol atığını biodegradasyonu üzerine kurşunun etkilerini araştırmış ve 5000 ppm'lik bir kurşun konsantrasyonunun mevcut bakteriyel popülasyonda bir azalmaya neden olduğunu bulmuştur.

Topraklardaki petrollü kirleticilerin başarılı bir bioremediasyonu birçok çevresel parametrelere ve işlem faktörlerine bağlıdır. Optimal koşullar altında bile topraklardaki tüm hidrokarbon bileşiklerinin ortadan kaldırılması pek mümkün değildir. Buna karşın bioremediasyon, petrolle kirlenmiş topraklar için çok düşük maliyetli ıslah teknolojilerinden biridir.

2.6 Petrolle Kirlenmiş Toprakların Arıtımına Dair Yapılmış Çalışmalar

Petrol ile kirlenmiş toprakların arıtılması oldukça pahalı ve güç olup, uzun zaman gerektirmektedir. Bu işlemde, petrolün içeriği ve kirlettiği hacim, toprağın yapısı, mevsimsel özellikler göz önüne alınarak uygun arıtım yöntemleri denenmektedir. Örneğin, toprakta petrolün dağılması, yüzeyde kalıp yaklaşık 5 cm derinliğe kadar sızmış ise, en pratik çözüm kirlenmiş toprağın yüzeyden toplanarak kaldırılmasıdır. Temizleme işlemi, petrolün yayılmış olduğu yüzey alanına bağlı olarak insan gücü ile veya mekanik ekipmanlar ile yapılmaktadır. Toplanan toprak, yakma fırınında yakılarak petrolden arıtılır veya kontrollü olarak araziye gömülerek uzaklaştırılır. Petrolün daha derinlere sızması durumunda ise kirlenmiş toprağın yüzeyden kaldırılıp atılması, çok geniş alanlar için pratik bir çözüm olmamaktadır. Bu gibi durumlarda daha uygun yöntemlerin kullanılması gerekmektedir. Köpük flotasyonu,

absorpsiyon yöntemi, biyolojik arıtım, geliştirilmekte olan süperkritik gaz ekstraksiyonu vb. petrolün arıtılmasında kullanılan diğer yöntemlerdir. Ancak biyolojik arıtım kolay, ucuz ve çevre açısından emniyetli olması nedeniyle halen en yaygın kullanılan işlemdir.

Petrol ve türevleri ile kirlenmiş toprakların iyileştirilmesinde kullanılan süreçleri üç grupta toplamak mümkündür. Bunlar;

1- Fiziksel ve kimyasal süreçler (toprağın sürekli olarak karıştırılması, oksidasyon redüksiyon, mobilizasyon immobilizasyon, toprağın basınçlı su ile yıkanması)

2- Termal süreçler (sıcaklık uygulaması ile petrolün uçurulması, yakma, kirleticilerin eritilerek yok edilmesi)

3- Biyolojik süreçler (bitkiler kullanarak, arazide işleyerek arıtma, biyolojik uyarım ve biyolojik çoğalma). Knox ve diğer.(1986), PPÜ ile kirlenmiş topraklarda “hangi metodu kullanmak daha başarılı olacaktır” sorusunu sormadan geçilemeyeceğini, örneğin fiziksel metotların zararlı organik bileşikleri yok etmede biyolojik yöntemler kadar efektif olmadığını belirtmişlerdir.

Sadece bakteri ya da mantarlar hidrokarbon karışımlarını parçalamada; bakteri, maya ve mantar karışımına göre yaklaşık 2 kat daha fazla etkindir. Shailubhai (1986)’e göre doğal sistemlerde daima karışık mikrobiyal popülasyonlarla karşılaşılır (Erdoğan, 2010)

Aşağıdaki tabloda hidrokarbon parçalama yeteneği bazı cinsler gösterilmiştir.

Tablo 2. 2 Hidrokarbon parçalama yeteneği olan türler

Bakteri	Aktinomiset	Mantar	Maya
Pseudomonasspp.	Actinomyces	Aspergillus spp.	Candida spp.
Bacillus spp.	Endomyces	Cephalosporiu	Rhodotorula
Bacterium spp.	Nocardia spp.	Cunninghamell	Torula spp.
Clostridium spp.		Torulopsis spp.	
Thiobacillus spp.		Trichoderma	
Methanobacteriu		Saccharomyces	
Enterobacter spp.			

Bu alanda çalışma yapan kişilerin görüşlerini şöyle açıklamak mümkündür;

Petrolle kirlenmiş toprakların mikrobiyal aktivite ile ayrıştırılması, fizikokimyasal uygulamalar için oldukça kapsamlı, alternatifli ve ekonomik yönden verimlidir (Atlas, 1991).

Song ve diğer. (1992), zararlı atıkların örneğin dibenzofuranların (PCDF); benzen, fenol ve azot oksitlerin oluşması ile meydana gelmesi olduğunu bildirmişlerdir.

Eckenfelder ve Norris (1993), yıllardır petrol ile kirlenmiş toprakların iyileştirilmesinde kirleticinin toprak yüzeyinden kazınıp başka yere götürülmesi, yakılması, havalandırılarak bertarafı gibi fiziksel ve kimyasal yöntemlerin kullanıldığını bildirmişlerdir. Bu metotların hem pahalı hem de oldukça işgücü gerektiren çalışmalar olduğunu, ayrıca bu geleneksel temizleme metotları ile kirleticilerin topraktan tamamen uzaklaştırılmasının mümkün olmadığını savunmuşlardır.

Atlas ve Bartha (1992), mikrobiyal kominitenin toprakta ayrışma süreçlerinin çoğunun gerçekleştirilmesinde ve doğal atık maddelerin ve sentetik organik bileşiklerin ayrışması ve dönüşümünde yerinin doldurulamayacağını bildirmişlerdir.

Norris (1994), biyolojik iyileştirme tekniklerinden biyoremediasyonu hızlandırmak ve biyolojik parçalanmayı en uygun hale getirmek için besin ilavesi, pH, sıcaklık gibi faktörleri kontrol altında tutmak gerektiğini bildirmiştir.

Nito ve diğer. (1997), petrol ürünlerinin parçalanması sonucu en önemli problemin zararlı atıkların örneğin benzen, fenol ve azot oksitlerin meydana gelmesi olduğunu açıklamışlardır.

Genel olarak bakıldığında PPÜ'den temizleme ve arındırma teknolojilerinin kirli toprak katmanının kazınması, yakılması ve arazi yükseltme-alçaltma işlemleriyle gömülmesi gibi oldukça masraflı uygulamaları içerdiği görülmektedir (Erdoğan, 2010).

Yukarıdaki bilgilerden yola çıkarak petrol ile kirlenmiş toprakların iyileştirilmesinde ve kirleticilerin topraktan uzaklaştırılmasında kullanılan biyolojik iyileştirme yöntemlerini inceleyebiliriz.

2.6.1 Biyolojik Süreç

Hayvansal, bitkisel ya da mineral kökenli kimyasallar doğadaki dengeyi etkilemeyerek doğal süreçlere bağlı kalarak başka formlara dönüşür, parçalanır veya sabit hale gelirler.

Biyolojik iyileştirme çevre kirliliğini gidermede doğadaki doğal süreçlerin sürdürülebilirliğini sağlar (Eraydın, 2010).

Tisdale ve Nelson (1975), asit radikallerinin artması gübrelerin nitrifikasyon prosesinden kaynaklandığını açıklamıştır. C/N oranının azalması remediasyon uygulamaları içinde kontrol hariç başarılı olduğunu göstermiştir. C/N oranının artmasının mikrobiyal populasyon için metabolik maddelerin eksikliği; örneğin havalanma ve inorganik besin kaynaklarından ileri geldiğini bildirmişlerdir. C/N oranı ve TPH korelasyonunun ise (negatif) önemli olduğunu bildirmişlerdir.

Hidrokarbonlar, toprağa bulaştığında toprak biyolojik aktivitesinde ve fiziksel koşullarında değişikliğe neden olabilir (Odu 1977). Buna bağlı olarak kirlenmiş toprakların iyileştirilmesi için uygun yöntemlerin gelişimi ve seçimi gerekli görülmüştür (Morgan ve Watkinson, 1989).

Odu (1978), petrol hidrokarbonlarının biyolojik olarak ayrışması için makro ve mikrobesein elementlerine gereksinim vardır.

Tabatabai (1977), mikrobiyal aktivite ölçümlerinin aslında kirlenmiş toprakların kirlilik derecesinin en iyi belirleyicisi olarak görüldüğünü bildirmiştir.

Atlas (1978), tek bir mikrobiyal türe göre karışık mikrobiyal popülasyonların petrol kirleticilerinin yoğun bir şekilde parçalanmasında genel olarak daha etkilidir. Bazı yüksek molekül ağırlıklı PAH'ların daha az toksik ürünlere mineralizasyonu ya da metabolik olarak oksitlenmesinde, kısmen parçalanmasında, farklı grup bakteriler ve mantarlar rol oynayabilir demiştir.

Odu (1978), makro besin elementleri, genellikle azot ve fosfor, biyolojik ayrışma için belli başlı sınırlayıcıdır. Bu besin maddelerinin uygulanması doğrudan doğruya topraklarda petrol ayrışmasını arttırabilir.

Dibble ve Barta (1979), sulu petrol çamurunun veya petrol atığının ayrışması için C:N ve C:P oranının yaklaşık olarak 60:1 ve 800:1 olduğunu bildirmişlerdir.

Dibble ve Barta (1979), yapmış oldukları laboratuvar çalışmasında, petrol ile kirlenmiş toprakların CO₂ çıkışını takip ederek gözlemlemişlerdir. Değişen toprak nemi, pH, mikro element, organik materyal ve inkübasyon sıcaklıkları gözlenmiştir. En iyi biyoremediasyon pH'sının 7,5-7,8, C/N oranının 60/ 1 ve inkübasyon sıcaklığının 20°C olduğunu bildirmişlerdir. En iyi C/N/P oranının 100/10/1 olması gerektiğini fakat bu oranları doğru olarak koruyabilmenin pek mümkün olmadığını bildirmişlerdir.

Mills ve Wassel (1980), mikrobiyal kominite yapısındaki ve çeşitliliğindeki değişikliklerin genellikle kimyasal ve fiziksel strese tepki olarak azaldığını bildirmişler ve bu görüş daha sonraki yıllarda (Atlas 1981, Atlas 1991) yapılan çalışmalarla da desteklenmiştir.

Atlas (1981), petrolün karbon kaynağı ve hidrokarbon içeriği bakımından çok zengin olduğunu bildirmiştir.

Atlas (1981), nötral pH'daki topraklarda bakterilerin biyolojik ayrışma aktivitelerini daha iyi gerçekleştirdiğini bildirmiştir. Organizmaların sistemde yarayışlı besin maddelerini tükettiklerini ve sistem içindeki bakterilerin büyüme fazının azalmaya başlamasından sorumlu olarak toksik bileşiklerinin girişinin mümkün olabileceğini bildirmiştir.

Von Wedel ve diğer., (1988) toprağın petrollü hidrokarbonlardan kaynaklanan kirliliği ortadan kaldırmak için kendiliğinden savunma mekanizmaları oluşturduğu düşünülmüş ve ancak bu mekanizmalar o anki çevresel koşullar ve biyolojik çeşitliliğin durumuna göre biyoremediasyonun başarısını etkileyebileceğini ve PPÜ bulaşmış toprakların en uygun biyoremediasyon için aerobik koşulların varlığının çok önemli olduğunu bildirmişlerdir. Aynı zamanda toprakta oksijen varlığı mikrobiyal aktivite, toprak tekstürü, su içeriği ve derinliğe bağlı olduğunu ve düşük oksijenli koşullarda petrollü hidrokarbonların biyoremediasyonun sınırlandığını tespit etmişlerdir.

Morgan ve Watkinson (1989) hidrokarbonun biyolojik olarak ayrışma yoğunluğu ve mevcut yerli mikrobiyal populasyonların varlığı; oksijen, su kapsamı, kalite, kantite, besin maddesi yarayışlılığı, pH, sıcaklık, kalite, kantite, kirleticilerin biyolojik yarayışlılığı ve toprak özellikleri gibi birçok çevresel faktör tarafından etkilenmektedir.

Wang and Bartha (1990), C:N:P oranının petrol ile kirlenmiş topraklarda petrolün biyolojik olarak ayrışması için oldukça önemli olduğunu ve biyolojik

ayrışmanınuyarılması için C:N oranının 200:1 ve C:P oranının 1000:1 olmasının uygun olacağını belirtmişlerdir.

Nannipierri ve diğer., (1990) toprakta bazı enzim aktivitelerinin eş zamanlı ölçümleri, ayrıntılı mikrobiyal aktivitelerin ve onun çevresel stres ve yayılan kirliliğe tepkisini belirlemek için tek başına enzim aktivite ölçümlerinden daha geçerli olabildiğini görmüşlerdir. Bunun sonucunda da sürdürülebilir toprak yönetiminin tarladaki temel sorunlarından biri olan topraktaki mikroorganizmaların üstlendiği fonksiyonların çeşitliliği hakkında bilgi vermektedir (Eraydın, 2010).

Rouse ve diğer., (1994) petrolle kirlenmiş bölgelerden polisiklik aromatik hidrokarbonların(PAH) biyolojik olarak giderilmesinde humik asitlerin etkisini incelemişlerdir. PAH' ların biyolojik olarak ayrışabilirliğinin değerlendirilmesi için kirleticilerin kullanımı incelenmiş fakat ya azalan ya da artan karışık sonuçlar elde edilmiştir. Yapılan çalışmada toprak ve petrol ile çevrili mikroorganizmaların bulunduğu çevrede mineralizasyonu belli bir dereceye kadar etkilediği görülmüştür. Tüm petrollü örnekler dikkate alındığında humik asitin varlığının hidrokarbon ayrışmasına yardımcı olduğunu açıklamışlardır.

Walter ve diğer., (1997) katabolik fonksiyonlara sahip mikroorganizmaların hücre kütlelerine kodlanarak, geliştirilen katabolik mikroorganizmaların toprağa aşılınması ve kimyasal bileşiklerin özellikle bu mikroorganizmalar tarafından zararsız biyolojik artıklara dönüştürülmesi şeklinde tanımlanabilir. Petrol hidrokarbonları açısından bu zararsız ürünler karbondioksit, su ve metan olarak sıralanabilir.

Torstensson ve diğer., (1998) toprak mikrobiyal varlığı organik maddenin önemli bir bileşenidir; bakteriler, aktinomisetler, mantarlar, protozoalar, algler ve diğer mikrofaunayı içine alacak şekilde toprağın yaşayan kısmı olarak ifade edilebilir. Genellikle bitki kökleri ve solucanlar gibi $5 \times 10^{-3} \text{m}^3$ 'ten daha büyük boyutlara sahip toprak faunası üyeleri bu tanıma girmez. Mikrobiyal biyokütlenin büyüklüğü önemli olarak kabul edilmektedir. Dolayısıyla yüksek seviyede mikrobiyal varlık içeren

topraklar, hem daha fazla besin maddesi depolanmasında hem de sistem sayesinde daha fazla besin döngüsünde yer alabilir olduğunu açıklamışlardır.

Margesin ve diğer., (1999) petrol ile kirlenmiş toprakların kirliliğinin giderilmesinin izlenmesinde toprak lipaz aktivitesini laboratuvar koşullarında test etmişlerdir. NPK uygulanmış ve uygulanmamış dizel yağı ile kirlenmiş topraklar 116 gün boyunca 20° C’de inkübasyona bırakılmıştır. Lipaz aktivitesi ve petrol parçalayan mikroorganizmaların sayıları düzenli aralıklarla ölçülmüş ve hidrokarbon konsantrasyon seviyeleri ile aralarındaki ilişki araştırılmıştır. Toprakta kalan hidrokarbon konsantrasyonunun gübrelemeden bağımsız olarak toprak lipaz aktivitesi ve petrol parçalayan mikroorganizmaların sayısı ile negatif ilişkili, hidrokarbon parçalanması lipaz aktivitesi arasında önemli derecede pozitif ilişkinin olduğunu (%95, $P < 0,001$) bildirmişlerdir. Toprak lipaz aktivitesinin gübrenilmiş ve gübrenilmemiş topraklarda biyolojik petrol parçalanmasının belirlenmesinde önemli bir gösterge olduğunu vurgulamışlardır. Araştırmacılar, yaygın çevresel hidrokarbon kirliliğine rağmen, hidrokarbonların topraklar üzerine olan etkilerinin bir indikatörü olan toprak enzimlerinin potansiyelleri üzerine bilgilerin sınırlı olduğunu bu amaçla bu çalışmanın yapıldığını belirtmişlerdir. Yapılan araştırma sonucuna göre, 20° C’de 116. gün sonunda başlangıç hidrokarbon miktarı gübrenilmemiş topraklarda 1,15mg.g⁻¹’e gübrenilmiş topraklarda 0.538 mg.g⁻¹’e düşmüştür. Bu azalma %77 ve %89 olarak hesaplanmıştır.

Gübrenilmiş topraklarda ilk 3 hafta, gübrenilmemiş topraklarda 6. haftada petrolün yarısından fazlası kaybolmuştur. Tüm inkübasyon sürecinde gübrelemeden bağımsız olarak toprak pH’sı 7–8 arasında nötral - hafif alkali olarak değişmiştir. İlk 30 günde petrol parçalayan mikroorganizmaların sayısı 105’den 107 (cfu g⁻¹ toprak)’ye artmıştır. Bu artış gübrenilmiş topraklarda, gübrenilmemiş topraklara göre daha hızlı olmuştur.

Araştırmacılar, inkübasyon periyodunda inorganik besinlerin varlığı, hidrokarbon parçalayan mikroorganizma sayısında önemli etkilerinin olmadığını (1–3.107 cfu g⁻¹ toprak) bildirmişlerdir. Ayrıca, geriye kalan hidrokarbon içeriğinin lipaz aktivitesi ile ve hidrokarbon kullanan bakterilerin sayısı ile negatif olarak önemli ilişkide

olduğunu ve bunların toprak pH'sından bağımsız olarak gerçekleştiğini bildirmişlerdir.

Brohon ve diğer., (2001) uzun yıllar petrol tank artıklarının etkisinde kalan alandan farklı zamanlarda toprak örneği alarak toprak solunumunu ve enzim (üreaz, dehidrogenaz vefosfataz) aktivitelerini incelemişlerdir. Üreaz ve dehidrogenazın metallerin varlığına duyarlı olduğunu bildirmişlerdir. Ve en fazla kirlenmiş toprakta dehidrogenazın %50 ve üreazın ise %31 oranında engellendiğini saptamışlardır. Yüksek konsantrasyonlardaki alanlarda mikrobiyal aktivitenin düştüğü saptanmıştır. N (üreaz ve protaz) ve P(fosfataz) döngüsünü kapsayan ezimler kirlenmiş topraklarda peptik ve fosforlu substratların ayrışması için toprak mikrobiyal kominitelerinin kesin yeteneğini gösterir. Toprakta organik bileşiklerin biyolojik ayrışması ile ilgili olabilen basal solunum toprak mikroflorasının aktivitesini yansıtmaktadır.

Rahman ve diğer., (2002) tarafından yaygınlaşan düşüncelerden biri petrol vb. Maddelerce kirlenmiş koşullarda monospesifik (tek) bir bakteri kültürünün uygulamasının biyolojik iyileşme sürecinde yeterince etkin olmayacağı şeklinde olmuştur. Bu görüşü doğrudan destekleyen bulgulardan biri sağlanmıştır. Araştırmacılar, Micrococcus, Corynebacterium, Flavobacterium, Bacillus ve Pseudomonas spp. türlerine ayrı ayrı ve mikrobiyal bir karışım olarak toprakta ham petrolü parçalama yeteneklerinin izlendiği araştırmada butürlerin karışımdan elde edilen bakteriyel konsorsiyumun performansının, türlerini ayrı ayrı gösterdiği performansa kıyasla daha etkin olduğu gözlenmiştir.

Banks ve diğer., (2003) petrol ile kirlenmiş topraklarda rizosfer bölgesinin mikrobiyal yapısını incelemişlerdir. Toprak örnekleri rafineri bölgesinden petrol yoğunlukları yüksek ve düşük olmak üzere 2 farklı alanlardan alınmıştır. Yüksek petrol hidrokarbonu içeren alan 2000 mg/kg TPH'in üzerinde (yaklaşık 2846 mg/kg) ve düşük petrol hidrokarbonu içeren alan 2000 mg/kg TPH' in altındadır (846 mg/kg – 1675 mg/kg). Bu çalışmadaki sonuçlar göstermiştir ki, kirlenmiş topraklarda ve sedimentlerde ekili veya ekili olmayan alanlarda mikrobiyal kominite arasında

niteleyici ve niceleyici farklılıklar bulunmuştur. Mikrobiyal sayım sonuçlarına göre hidrokarbonla kirlenmiş ekili olmayan topraklardaki mikrobiyal sayımlar ekili alanlara göre önemli oranda daha düşük bulunmuştur. Ekili alanlardaki mikrobiyal biyokütle karbon kaynağını kullanabilme bakımından ekili olmayan alana göre daha yeteneklidir. İlaveten yüksek yoğunlukta petrol ile kirlenmiş alanda mikrobiyal popülasyonun önemli derecede olumsuz etkilendiği görülmüştür. En yüksek sayıda mikroorganizma, yüksek olarak kirlenmiş materyalle karşılaştırıldığında düşük oranda kirlenmiş örneklerde bulunmuştur.

Chaineau ve diğer., (2005) tarım toprağında mikrobiyal çevredeki mikrobiyal popülasyon ile birlikte ham petrolün biyolojik olarak ayrışmasına bitki besin maddelerinin etkisini 150gün boyunca incelemişlerdir. Yapılan bu çalışmada kontrolde, toprak uygulamaları(sürüm, gübreleme, sulama) kültür bakterilerinin sayılarını değiştirmiştir. HAB / THB(HAB: hidrokarbona adapte olan bakteriler, THB: toplam heterotrofik bakteriler) oranı% 0,1'den %10' a doğru yükseltmiştir. Yüksek ve düşük doz olmak üzere iki gübreleme yapılmıştır. Mikrobiyal sayım uygulamalarına bakıldığında, besin maddesi miktarı yüksek olan düşük besin maddesi içeriğine göre yaklaşık 10 kat yüksek mikrobiyal sayım bulunmuştur. Mikrobiyal popülasyon üzerine hiçbir toksik etkisi olmayan besin maddesi ilavesinin mikrobiyal büyümeyi engellemediği görülmüştür. Mikrobiyal sayımla yüksek gübreleme uygulamasında görülmüştür. Hidrokarbonun biyolojik olarak ayrıştırılmasında kullanılan bakteri popülasyonları besin maddesi uygulamasına bağlı olarak seçilmiştir. Topraklarda petrolün varlığı, hidrokarbon özümlemesinde etkili olan hatta hidrokarbon ile ilk olarak direkt temasta bulunmayan aktif türlerin ayrıştırma yeteneklerinin enzimatik teşvikine sebep olmamaktadır. Alifatik ve aromatik hidrokarbonların en fazla ayrışması için farklı besin maddesi seviyelerine ihtiyaç duyulan doymuş hidrokarbon özümlemesinin sürekli engellenmesi ve PAH özümlemesinin geçici olarak engellenmesini ortaya çıkarmıştır. Tavsiye edilen en iyi oran C/N/P için 100/10/1'dir. Benzer oranları diğer araştırmacılar da vermişlerdir (Morgan ve Watkinson, 1989).

Achuba ve diğer., (2008) motor yağının toprak pH'sına ve seçili enzimlerin aktivitesine etkisini incelemişlerdir. Çalışma sonucunda dehidrogenaz aktivitesindeki artışa karşın katalaz aktivitesinde azalış gözlemlenmiştir. Aynı çalışmada elde edilen diğer sonuçlara göre, toprak pH'sında kontrol örnekleri ile karşılaştırıldığında önemsiz olan hafif azalma olmuştur. Araştırmacılar benzer sonuçların daha önceki çalışmalarda da rapor edildiğini (Atuanya, 1987; Osuji ve Nwoye, 2007) ve petrol hidrokarbonunun mikrobiyal metabolizmalar tarafından üretilen organik asitler vasıtası ile toprak pH'sında azalmaya sebep olduğunu belirtmişlerdir. Araştırmacılar, motor yağının çok açık bir şekilde enzim aktivitesini değiştirdiğini ve topraktaki dehidrogenaz ve katalaz enzim aktivitelerinin petrol kirliliği olan durumlarda toprak mikrobiyal özellikleri hakkında bilgi veren biyolojik parametreler olduğunu belirtmişlerdir. Motor yağı toprak katalaz aktivitesini önemli ölçüde inhibe eder. Petrolün biyodegradasyonu sonrasında katalaz, üreaz, dehidrogenaz aktivitelerinde azalış ortaya çıkar (Erdoğan, 2010). Bunun sebebi, katalaz'ın besin yetersizliği ve pH değişimleri gibi uygun olmayan koşullardan dolayı aktivitesi bozulmuş bir enzim haline gelmesiyle açıklanabilir. Motor yağı, toprak dehidrogenaz aktivitesinde önemli değişimlerin sebebidir. Buna toplam mikrobiyal solunum oranındaki artış sebep olmuş olabilir. Dehidrogenaz aktivitesindeki artışa, poliaromatik hidrokarbonların parçalanma metabolizmalarını sürdüren spesifik mikroorganizmaların sebep olduğunu bildirmişlerdir (Margesin ve diğer., 2000). Oksidoredüktazlar, solunum sırasında enerji transformasyonunda önemli rol oynar ve toprak oluşum sürecinde toprak humik materyalinin sentezine katılır (Dominguez ve diğer., 2004).

BÖLÜM ÜÇ

PETROL SONDAJI SIRASINDAKİ KİRLİLİĞİN ÖNLENMESİNE YÖNELİK TEKNOLOJİLER

20 yy'da kimya ve petrol endüstrisinin muazzam gelişimi çok geniş türlerde kimyasal bileşiklerin ve materyallerin ortaya çıkmasına neden olmuştur. Tabii bu oluşumlar direkt olarak insan yaşamının bir parçası haline gelmiş ve olumsuz yönde birçok tehlikeli durumların ortaya çıkmasına da neden olmuştur. Örneğin ABD'de ortaya çıkan bireysel atık kimyasalların yıllık hacmi 5-20 milyon ton'a ulaşmaktadır. Sentetik polimerler ve plastiklerin global olarak üretim miktarları yaklaşık 140 milyon ton olarak belirtilmiştir. İşlenmemiş ham petrol üretiminin yıllık hacmi gün başına yaklaşık 72 milyon varildir. Toplam dünya rafineri kapasitesi gün başına ise 74,4 milyon varildir (Türkoğlu, 2006).

Toprakların kirlenmesine neden olan petrollü ürünlerin en önemli kaynakları rafineriler, petrol boru hatları, aktif veya terk edilmiş gaz ve petrol istasyonları, taşımacılık ve nakliye yoluyla istenmeden meydana gelen döküntüler, araçlardan kaynaklanan döküntüler ve yer altı depolama tankları olarak verilebilir.

Dünya genelinde yaygın kullanım alanlarına sahip olması nedeniyle petrol ve türevlerine en yaygın organik kirleticiler olarak topraklarda sıkça rastlanmaktadır. Her yıl yaklaşık olarak 40 bin varil ya da eş değeri olan 1.680.000 galon ham petrol ihmal yada istenmeden topraklara karışmaktadır Sadece Amerika da 200.000'den fazla yer altı depolama tankları olup bunlardan toprakların vadozzon (toprak yüzeyi ile yükselmiş su tablası arasındaki bölge) alanına gazolin ve diğer yakıt ürünleri sızmaktadır (Türkoğlu, 2006).

Kirletilmiş toprak, kirletici yoğunluğunun uygun yönetmelik sınırlarını aşmış topraklar olarak tanımlanabilir. Gelişmiş birçok ülkede su ve hava kirliliğine ilişkin çevresel yönetmelikler olmasına rağmen çok az ülkenin toprak kirliliği ile ilgili yönetmeliği vardır.

Son 10 senede toprak kirliliğinin çözümünde en yaygın yaklaşım, kazmak ve bertaraf sahasına bırakmak olmuştur. Bunun yanı sıra kirletici akışının sahanın başka yerlerine gitmesini önlemek için bariyerler kullanılmıştır. Bu bariyerler sayesinde komşu sahaların kirlenmesi önlenmektedir. Bu risk yöntemi açısından iyi bir uygulamadır çünkü etraftaki tehlikeleri önlemektedir. Ama kirleticinin kaynağına arıtım yapmak için uygun değildir. Son zamanlarda kirli toprakların ıslahı bazı düzenleyici yasal değişiklikler nedeniyle de gelişmiştir. Bazı ülkelerde yerinde önleme ve kontrol altına alma atık bertarafının bir çeşitli gibi görüldüğü için bu ülkeler daha sıkı düzenlemelere uymak zorundadırlar. Bu paradigma değişimi nedeniyle kirlenmiş toprağı arıtmak daha çok efor gerektirmektedir. Bu da toprak iyileştirilmesinde daha yeni ve etkili teknolojilerin geliştirilmesine olanak sağlamaktadır. Bu teknolojiler hem kirlenmiş yerin sahasında(in-situ) hem de kirlenmiş toprağı başka yere taşımakta uygulanabilir. Genellikle bu teknikler kirlenmiş sahaları kısıtlamak, izole etmek için tercih edilir ve bu proses bir sonraki program için gerçek çözüm sağlamaz. Yerine sadece geçici bir çözüm oluşturur. İyileştirme teknikleri, tedavinin doğasına ilişkin olarak fiziksel, kimyasal, biyolojik, termal ve diğer teknikler olarak sınıflandırılabilir. Bazı durumlarda, daha etkili ve ekonomik sonuç elde etmek için iki veya daha fazla yöntemi bir arada kullanmak gerekebilir.

Arıtma yönteminin başarısı yöntem seçimine, iyileştirme tekniğinin dizaynına ve bu tekniğin uygulanmasının işleyişine göre değişir ve uygulanan yöntem kirletici ve toprak özelliklerine göre seçilmelidir.

Bunun yanı sıra kirlenmiş topraklar için en uygun temizleme metodunun seciminde, yere karakteristikleri, konsantrasyon, giderilecek kirleticinin tipi, maliyet ve kirlenmiş ortamın sonraki kullanımı gibi pek çok faktörün göz önünde bulundurulması gerekiyor.

Bu teknolojileri aşağıdaki analizlerde nitelendirebiliriz.

3.1 Toprak Arıtım Teknolojileri

3.1.1 Sınırlama/Tutuklama ve İzolasyon Teknikleri (Confinement/Isolation Techniques)

Sınırlama tekniğı, pasif veya etkili bariyerlerin kullanılmasına dayanmaktadır. Çelik, çimento, beton ve harç duvarlarından yapılan fiziksel bariyerler, kirlenmiş bölge üzerini kaplamak ve kirleticinin toprak profilin de yatay ve düşey yönünde hareketini sınırlamak için yaygın bir şekilde kullanılır. Bu bariyerlerin dizaynı da, kirletici taşınım proseslerini engellemek üzere düşük hidrolik iletkenliğıin sağlanması esastır. Aktif geçirgen bariyerler kirleticie direk etki etmek için inşa edilir. Onların bünyelerinde toprak altına yerleştirilmiş mevcut kirletici ayrışımını destekleyen reaktif materyaller vardır. Bu tip bariyerler genellikle iki ayrı yapıdan oluşur. Baca veya düz. Her ikisi içinde 15 m'den 20 m derinliğıine kadar kuyu kazmak gerekir. Bu bariyerler için çeşitli materyaller kullanılmaktadır. Demir en yaygın olarak kullanılmıştır.

3.1.2 Biyolojik Teknikler

Biyolojik teknikler biyoremediasyon prensibine dayanmaktadır. Burada mikroorganizmalar kullanılarak zararlı maddeler toksin olmayan bileşiklere dönüştürölür (Augusto ve diğ., 2010).

Hidrokarbonla kirlenmiş topraklar ya yerinde (in situ) ya da özel ekipmanlarla kazılarak taşınır ve başka bir yerde (exsitu) bioremediasyona tabi tutulurlar. Sadece yüzey toprağı ham petrol ve türevleri olan yakıtsal ürünlerle kirlenmiş ise buradaki hidrokarbonlar arazi düzenleme yöntemiyle (landfarming) yerinde ıslaha tabi tutulurlar (Türkoğılu, 2006).

Land farming genellikle toprağın en üst 30 cm'lik tabakasında etkili olmakla birlikte hidrokarbon kirleticilerini bozulmaya uğratmak için yerli toprak bakterilerini teşvik etmeyi amaçlar. Bu yöntemde toprak belli aralıklarla karıştırılır, havalandırılır ve besin maddeleri eklenir. Hidrokarbonlu kirleticilerinin daha alt tabakalara ulaşmadığı kesin olarak biliniyorsa ve kirleticilerin uçuculuğu insan sağlığına özellikle arıtımda çalışanlara bir sağlık riski oluşturmayacaksa arazi düzenleme yöntemi (landfarming) çok sık tercih edilen bir arıtım yöntemidir (Namlı, 2013).

Yüzey altı veya doymamış toprakları petrollü hidrokarbonlar ile kirletilmiş ise (ya yüzey döküntüleri, depolama tank sızıntıları yada petrol boru hatlarındaki bozulmaların bir sonucu olarak hidrokarbonların hareketleriyle) aerobik biodegradasyonu teşvik edebilmek için yüzeyden yerleştirilen borular arasından hava verilerek bioventing yoluyla yerinde ıslah yapılabilir.

Hidrokarbonların yeraltı suları için bir risk oluşturduğu ve uçuculuklarının kabul edilemez bir hava kirliliği yaratacağı topraklar yerinde ıslah edilemezler. Böyle topraklar özel alet ve ekipmanlarla yerinden alınarak taşınmalıdır. Arazi arıtım ünitelerinde, kompost yığınları, bio-yığınlar yada sulu bioreaktörlerde bioremediasyona tabi tutulmalıdırlar (Namlı, 2013).

Kompostlaştırma yönteminde kirlenmiş toprak, atık çamuru, saman yada odun kırıntısı gibi organik materyaller ile karıştırılır. Organik atık maddelerin eklenmesi sadece toprağın havalanmasını sağlamaz ayrıca toprak sıcaklığını arttırarak kolay metabolize olabilir maddelerin biodegradasyonunu hızlandırır. Buna ek olarak mezofilik (30-35°C) yada termofilik (45-75°C) hidrokarbon biodegradasyonunu hızlandırabilir (Pinelli ve diğer., 1997). Bio-yığın ise yığın içine gömülü hava dağıtım borularıyla havalandırmanın kontrol edildiği ileri mühendislikle oluşturulan bir kompostlaştırma yöntemidir. Ayrıca bu yöntemle suda çözünebilir hidrokarbonların çıkışı bir akıntı toplama sistemiyle engellenir. Bu yöntem ayrıca daha uçucu hidrokarbonların (gazolin, jet yakıtı gibi) arıtımı için daha uygundur. Arazi arıtım üniteleriyle karşılaştırıldığında bioyığın daha az alan gerektirir fakat operasyonu değişken ve masraflıdır.

Sulu bioreaktörlerde ise kirlenmiş toprak sıvı faza oksijen transferini maksimize etmek için havalandırılır ve devamlı karıştırılır. Bununla birlikte pH, sıcaklık çözünmeyen oksijen konsantrasyonları, besin maddeleri seviyeleri gibi birçok çevresel parametreler ve mikrobiyal hücre yoğunluğu iyice kontrol edilebilir. Su ile birlikte kirlenmiş toprak taneciklerinin şiddetli bir şekilde karıştırılması ile sulu faz içindeki hidrokarbonların desorpsiyonu ilerletilir ve böylece mikroorganizmalar için biyoyararlılık artırılır

3.1.2.1 Topraklardaki Petrol Kirleticilerinin Biyoremediasyonu

Biyoremediasyon mikroorganizmalar kullanılarak zararlı maddeleri toksik olmayan bileşiklere dönüştüren bir proses olup kimyasal sıvıların ve tehlikeli atıkların arıtılması için kullanılan ümit verici tekniklerden biridir.

Biyoremediasyonun temel prensibi kısaca bir çevredeki kirlenici unsuru karbondioksit ve su gibi zararsız parçalanma ürünlerine dönüştürme yeteneğindeki mikroorganizmaları teşvik ederek ortadan kaldırmak şeklinde ifade edilebilir

Bakteriler zararlı atıkları zararsız yan ürünlere dönüştürdükten sonra ya ölürler ya da sayıları normal popülasyon düzeyine ulaşır Böylece ekolojik denge bozulmaz

Uzmanlar yaptıkları taramalar sonucu petrolü parçalayabilecek doğal mikroorganizma sayısını belirlemişlerdir. Kontamine yani kirlenmiş alanda 10.000 üzerinde petrol parçalayan bakteri türü bulmuşlardır. Bu türler arasında (Ceyhan ve Esmeray, 2012);

- *Acinetobacter calcoaceticus*
- *Artrobacter/Brevibacterium* sp.
- *Oceanospirillum* sp.
- *Pseudomonas putida*
- *Pseudomonas* sp.
- *Trichosporon* sp.
- *Alcaligenes* sp.

- *Flavobacter/Cytophaga* sp.
- *Pseudomonas fluorescens*
- *Pseudomonas stutzeri*
- *Pseudomonas vesicularis* yer alır

Bazı durumlarda atıkları işlemede kullanılan mikroorganizmaların yan ürünleri yararlı ürünler oldukları için geri kazanım sağlayabilmektedir. Anaerobik arıtma teknolojisi buna örnek olarak verilebilir. Atıklarında organik madde yoğunluğu fazla olan fabrikalarda uygulanan bu teknolojiye, uygun biyokimyasal parametrelerin sağlandığı reaktörler kullanılır. Bu reaktörlere anaerobik koşullarda yaşayan metan bakterileri, organik atıkları parçalayarak kirliliği giderirken bir yandan da metan gazı üretirler. Sonra oluşan bu metandan elektrik üretilerek işletmeye ek bir enerji kaynağı sağlanır.

Özellikle gıda, kâğıt vb. endüstriler bu yöntem için çok uygundur (Alexander, 1999).

Biyoremediasyonda rol oynayan mikroorganizmalar funguslar, mayalar ve bakterilerdir (Mrozik, 2003; Frazar, 2000) Bir mikroorganizmanın canlılığını sürdürebilmesi için besine ve enerjiye ihtiyacı vardır. Doğada mikroorganizmalar toprakta çok çeşitli organik maddeleri parçalayarak kendileri için gerekli olan besin ve enerji kaynağını sağlarlar. Bu besin maddelerinin başında petrol ve türevi maddeler, pestisitler, solvent maddeler vb. gelmektedir. Ayrıca metilen klorit ve kükürt gibi kimyasal maddeler de besin ve enerji kaynağı olarak kullanılmaktadır (Alexander, 1999).

Biyoremediasyon olayında kontaminant maddeleri parçalayabilen ve onları toksik olmayan yan ürünlere dönüştüren mikroorganizmaların büyümeleri teşvik edilerek mikroorganizmaların doğal olarak bu prosesinden yararlanılır. Yani biyoremediasyon uygulaması atıkların döküldüğü bölgeye besin aktarımı yapılarak, toprağın bakteri kompozisyonuna göre, doğal olarak toprakta bulunan bakterilerin etkin duruma geçirilmesi ya da toprağa yeni bakteriler aktarılması şeklinde olabilir. Mikroorganizmalar kontaminantlara maruz kaldığında artan bir yetenek ile bu maddeleri degrade etme yönünde bir gelişme gösterirler. Genellikle bu toksik

maddeyi parçalayarak enerji elde eden strainler ön plana çıkmaktadır (Alexander, 1999).

Biyodegradasyon doğal bir proses olmasına rağmen bazı biyodegrede olabilen organik maddeler doğada parçalanmadan kalmaktadır. Bu durumun en önemli nedeni bir çok çevresel koşulun proses üzerinde etkili olmasıdır (Alexander, 1999).

- Kimyasal madde konsantrasyonunun mikroorganizmaya toksik etki yapacak düzeye erişmesi uyum sorununa yol açar,
- Mikrobiyal çeşitlilik biyodegradasyon için elverişsiz veya yetersiz olabilir,
- Çevresel koşulların çok asidik veya bazik olması,
- Besin içeriği yönünden dengelenmemiş maddelerin (petrol ve petrokimyasal atıklar) degradasyonunda azot, fosfor, kükürt v.b. iz elementlerin eksikliği,
- Nem durumunun elverişsiz olması,
- Kimyasal atığı enerji kaynağı olarak kullanan mikroorganizmalar için oksijen ve amonyak gibi elektron akseptörlerinin eksikliği de nedenler arasında yer alır.

Biyoremediasyonda tehlikeli atıkları bertaraf etmek için genetik olarak düzenlenmiş mikroorganizmaların kullanımı ABD Çevre Koruma Kurumu (EPA) tarafından yasaklanmıştır. Böyle mikroorganizmaların doğada rekabet güçleri zayıftır. Bununla beraber, insan sağlığı ve çevre açısından da ne gibi riskler taşıdığı pek bilinmemektedir. Bu nedenle bu tip mikroorganizmalar ancak laboratuvar çalışmalarında kullanılır (Alexander, 1999).

Biyoremediasyon için en uygun kimyasal maddeler (Alexander, 1999);

- Klor içermeyen (=dehalojenize) fenolikler ve kresoller: 2-metil fenol
- Dehalojenize aromatik bileşikler: benzen, toluen, xilen (BTEX)
- Polinükleer aromatik hidrokarbonlar: Creasote

- Aklanlar ve alkenler: Fuel oil
- Poliklorlanmış bifeniller: Triklorobifenil
- Klorofenoller: penteklorfenoller
- N içeren heterosiklikler: piridin
- Klorlanmış solventler: kloroform, trikloro etilen,vinil klorid

• Herbisit ve pestisitler olup bunların hepsi aerobik biyodegradasyonla parçalanabilmektedir. Klor içermeyen aromatik bileşikler, dehalojenize fenolik bileşikler, klorlanmış solventler ve klorofenoller anaerobik olarak parçalanmaktadır (Alexander, 1999).

Biyoremediasyon ilk olarak petrol ürünlerini ve hidrokarbonları degrede etmek için kullanılmaya başlanmıştır. Özellikle petrol, yağ ve diğer benzeri materyallerin depolandığı yeraltı tanklarının yaklaşık %15'i sızdırmaktadır. Bu bölgelerin çoğunda toprağın ve yeraltı sularının temizlenmesinde biyoremediasyon en etkili yöntemdir. Ayrıca orman koruma bölgelerinde özellikle ABD'de 200'den fazla kimyasal bileşiğin kompleks bir karışımı olan creasate yılda 500 bin ton kullanılmaktadır. Bu maddeyi üreten sanayi bölgelerinden, tanklardan ve orman koruma bölgelerinden creasate toprak ve yeraltı suyuna sızmaktadır. Bu maddenin temizlenmesinde de biyoremediasyon en etkin yoldur. Şu anda ABD'de EPA tarafından 100'den fazla bölgede biyoremediasyon projeleri planlanıp uygulanmaktadır. Artan toksik madde sayısıyla uygulanan biyoremediasyon yöntemlerinin artacağı umulmaktadır (Alexander, 1999).

Biyoremediasyon esnasında, petrollü hidrokarbonlar karbondioksit, su,bakteri hücreleri ve humus materyalleri ile doğal olarak bulunan yada yerli mikroorganizmalar tarafından dönüşüme uğratılırlar.

Biyoremediasyonun 3 tekniği bulunmaktadır. Bunlar ex-situ arıtım, In-situ arıtım, ve kombine arıttır.

3.1.2.1.1 Yerinde Arıtım (In-Situ). Yüzey ve yeraltı arıtımını kapsamaktadır. Yüzey biyoremediasyonunda oksijenin sağlanması daha kolaydır. Havanın oksijeninden yararlanır. Yeraltı remediasyonunda kontamine olan materyale mutlaka oksijen veya su verilerek yapılır (Alexander, 1999).

Yüzey biyoremediasyon teknikleri; toprağın 15–30 cm derinliğinde, kontaminant yoğunluğu yüksek olduğunda uygulanır. Havalandırmayı sağlamak için toprak işlenir ve bakteriyal büyümeyi sağlamak için çeşitli besin maddeleri ve su kullanılır. Burada doğal olarak bulunan mikroorganizmalar kontaminantı biyodegradasyona uğratmakta ve böylece pollutant uzaklaştırılmaktadır. Bu yöntemle buharlaşabilen maddelerin volutil remediasyonu gerçekleşir. Bu yöntem petrolle kirlenmiş sahillerin, plajların temizlenmesinde etkilidir. Petrol parçalayan mikroorganizmalar diğer besinler sağlandığında sahil şeridindeki petrol kirliliği için diğer fiziksel yöntemlere göre daha kullanışlıdır. Mikroorganizmalara uygun yaşam koşullarını oluşturabilmek için in-situ arıtmada iki teknik kullanılır (Alexander, 1999).

Yer altı Biyoremediasyon Teknikleri; Kontaminantı degrede eden mikroorganizmalar toprakta ve yeraltında doğal olarak mevcuttur. Yeraltındaki sorun bakterilerin oksijeninin tükenmesidir. Bu nedenle biyoremediasyonun gerçekleşmesi için kirlenmiş bölgeye oksijen verilmeli ve gerekirse besin ilavesi yapılmalıdır. Toprağın ve yeraltı suyunun kanallar aracılığıyla derinlere besin ve oksijen gönderilerek aerobik degradasyonun sürekliliği sağlanır (Alexander, 1999)

Hava saf oksijen ve H_2O_2 veya ozon gazı olabilir. Genellikle enjeksiyon kuyularıyla 12 m derinliğe kadar hava ulaştırılır. Yeraltı suyunun arıtılmasında toprağın özellikleri çok önemlidir, suyu ve havayı geçiren gözenekli toprak olmalıdır (Alexander, 1999).

3.1.2.1.1.1 Bioventilasyon (Bioventing). Bu metotta atmosferik hava, mikroorganizmalara gerekli oksijeni sağlamak için doymamış tabakadaki su tablası üzerindeki toprağa özel borular içinde verilir. Bu yöntemde biyolojik parçalanma toprakta bulunan mikroorganizmalar tarafından gerçekleştirilmektedir. Zemine enjeksiyonla verilen hava veya O_2 'nin biyolojik parçalanmaya yardımcı olmasının

yanı sıra, burada bulunan uçucu organik maddeleri ve CO₂ 'yi hava akımıyla birlikte yüzeye taşıması gibi bir işlevi de mevcuttur.

Bu sistemin özellikle petrol hidrokarbonları, klorlanmış çözücüler, bazı pestisitler, bitki koruyucuları ve diğer organik kimyasallarla kirlenmiş zeminlerin arıtımında başarıyla uygulanabildiği bilinmektedir. Bu yöntem genellikle inorganik kirleticiler için tavsiye edilmez (Environmental Protection Agency -EPA, 1995).

Bu teknolojiyi optimize bir oranda yerinde biodegradasyonu maksimize etmek ve uçucu kirleticilerin atmosfere gaz salınımını minimize etmek veya ortadan kaldırmak için kullanılır. Bio-airspringing' in aksine bioventing tekniği doymuş bölgeye oksijen ve besin maddeleri pompalamaz. Bioventing sadece doymamış alana hava pompalaması gerçekleştirir (Augusto ve diğer., 2010).

3.1.2.1.1.2 Peroksit Enjeksiyonu. Peroksit enjeksiyonu yönteminde oksijen toprağa hidrojen peroksit enjeksiyonu yoluyla sıvı bir formda verilir. Kimyasal oksidasyona dayanan bu metotta, hidrojen peroksit oksidant olarak kullanılarak hidrokarbonların karbondioksit ve suya dönüştürülmesi sağlanır. Topraktaki organik ve inorganik bileşenlerin tür ve niteliklerinin değişmesi, OH radikali tarafından başlatılan oksidatif proseslerle gerçekleşmektedir. Çözünmüş oksijen, organik kirleticilerin biyolojik dönüşümünde genellikle sınırlıdır. Aerobik metabolizma sırasında önemli derecede biyolojik oksijen ihtiyacı ortaya çıkmaktadır. Hidrojen peroksit eklenmesi kirlenmiş bölgede oksitleyici madde kapasitesini arttırmaktadır. Gerekli hidrojen peroksit dozunun belirlenmesinde oksitleyici madde kaybolma oran 1 mutlaka göz önüne alınmalıdır. Toprak organik maddesi ve organik kirletici hidrojen peroksit için rekabete girmektedir. Bu nedenle toprak organik maddesi oksitleyici dozunun belirlenmesinde önemli bir etkidir. Bu yöntem genel olarak daha önce kirlenmiş yer altı suyunun ve kirliliğin sınırlı olduğu alanlar için uygulanır (EPA, 1995).

3.1.2.1.1.3 Bio-hava ile Sıyırma (Bio-airsparging). Ne zaman amaç toprakta uçucu bileşiklerin konsantrasyonunu azaltmak, yeraltı suyunda çözündürmek ise bu

teknik kullanılabilir. Bu da biyolojik bir tekniktir ve doymuş alana zaman zaman oksijen ve besin maddeleri enjekte edilir. Burada amaç mikroorganizmaların etkinliğini arttırmaktır. Bunun yanı sıra bu teknik doymamış alanların temizlenmesi için de kullanılabilir. Bio-havalandırma bu durumlar için daha tavsiye edilen bir durumdur. Isıtma ve yağlama yağları gibi ağır bileşikler kolayca buharlaşmamaktadır. Bu nedenle de biodegradasyon onların ortadan kaldırılması için daha uygundur. Bu in-situ teknolojiye genellikle yerli mikroorganizmalar kullanılır ve sökülmeyen biodegradasyona uğramayan kirleticilerle karşılaşması durumunda bu teknoloji etkisiz kalır.

3.1.2.1.1.4 Bio-rehabilitasyon (Biorehabilitation). Çoğunlukla kullanılan bir diğer teknik de bio-rehabilitasyon tekniğidir. Toprak altındaki suyun oksijen ve besin maddeleri ilave edilmiş yüzeye pompalanmasıyla kirletilmiş bölgeye girişi önlenilir ve bu suyun kirletilmiş alandan aşağı doğru akışı sağlanır (Augusto ve diğer., 2010).

3.1.2.1.2 Ex-situ Biyoremediasyon. Bu yöntem toprağın doğal ortamından kazılarak alınması gerektirir. Bunun amacı mikrobiyal parçalamayı kolaylaştırmaktır. Kirlenmiş sahadan uzakta gerçekleştirilen ex-situ biyoremediasyon metotları, yerinde yapılan (in-situ) metotlara göre daha hızlıdır. (Vidali 2001). Bununla birlikte, hidrokarbonların topraktan arıtılmasında ex-situ teknikler başarılı bir şekilde uygulanmaktadır. Exsitu biyoremediasyon ikiye ayrılır.

Burada toprağın temizlenmesinde kontamine toprak yerinden alınarak arıtma tesisindeki suyla karıştırılıp sürekli oksijen verilerek suyun içerisindeki kontaminasyonu gerçekleştiren organik maddenin biodegradasyonu gerçekleştirilir. Seperasyondan sonra temiz toprak elde edilir. Temizlenen toprak sonra tekrar alınan sahaya götürülür. Aktif çamur yöntemiyle kontamine sudaki organik maddelerin parçalanması sağlanır (Alexander, 1999).

3.1.2.1.2.1 Sulu Faz İşlemi (Biyoreaktörler). Biyoreaktörler ex-situ tekniğinin en önemli çeşididir. Dayanıklı ve toksik kirleticilerle kirlenmiş toprakların biyoremediasyon ile ıslahında en iyi seçenek çevre şartlarının kontrol altında alınabildiği biyoreaktör tekniğidir. Kirleticilerin giderim oranı sistemdeki aktif

mikroorganizmaların parçalama kabiliyetlerine bağlıdır (Cookson, 1995). Bu reaktörler sürekli, kesikli ve yarı-sürekli olarak üç gruba ayrılırlar. Genellikle kesikli reaktörler tercih edilir. Bununla birlikte elektron alıcı sına bağlı olarak da aerobik (moleküler oksijen), anoksik (nitrat ve bazı metal katyonlar), anaerobik (sülfat, metanojenik, fermentasyon) ve karışık elektron alıcıların kullanıldığı sistemler bulunmaktadır. Sulu fazlı biyoremediasyon yöntemi diğer yöntemlere göre daha hızlıdır. Topraktaki kirleticiler ile temas halinde olan ve toprakta zaten doğal olarak bulunan mikroorganizmaları tutmak için bu teknolojiye kirlenmiş toprak yerinden kazılarak özel araçlara alınır ve özel tanklarda su ile karıştırılır. Oksijen ve besinler daha sonra eklenir. Kirleticilerin parçalanmasında organizmaların biyoaktivitelerini devam ettirmek ve en iyi koşulları sağlamak için ısı, besin ve oksijen konsantrasyonları kontrol edilir.

3.1.2.1.2.2 Katı Faz İşlemi. Bu yöntemde kirlenmiş toprağa hazır zeminler üzerinde işlem yapılır. Sulu zemin uygulamasına göre daha az masraflıdır fakat fazla etkili değildir ve daha çok zaman gerektirir. Biyoyığın oluşturma olarak da adlandırılabilen bu yöntemin kullanımıyla kazılarak yerinden alınmış topraklardaki petrol türevlerinin, PAH'ların, patlayıcıların, pestisitler gibi klorlu organik kirleticilerin konsantrasyonların ı azaltmak için kullanılabildiği bilinmektedir. Bu yöntemin amacı kirlenmiş toprakların yığınlar haline getirilerek havalandırmayla, mineraller, besinler ve nem eklenerek toprak içerisindeki mikrobiyal aktiviteyi harekete geçirilmesidir. Bu ıslah metodunu gerçekleştirmek için iki ana teknik yaygın olarak kullanılır. Bunlar; Arazi Düzenlemesi (Land Farming) ve Toprak Biyoyığınları (Soil Biopiles) dır (Alexander, 1999).

3.1.2.1.2.3 Toprak Biyoyığınları ve Arazide Arıtım (Soil Biopiles and Landfarming). Biyolojik tekniklerin iki örneği olan toprak bio-yığınları ve arazi düzenlenmesi, kirlenilmiş toprağın kazılması, mikroorganizmaların etkinliğinin hava ve besin maddeleri ilave edilmesi ve nem oranının kontrol edilmesiyle uyarılmasından oluşmaktadır. Bio-yığınlarda havalandırma, bio-yığının alt kısmına yerleştirilmiş borularla yapılır. Tedavi alanları genellikle kirleticilerin serbest kalmasını önlemek, toprağı rüzgar ve yağmurdan korunmak için geçirmez layner

(astar kaplama maddesi) ile kaplanılır. Bu teknolojiler yüksek uçucu ve kolay buharlaşmayan hidrokarbonlarla kirletilmiş topraklar için kullanılır. Dizel kerosen gibi ürünler, düşük miktarda uçucu bileşikler içerirler ve onların biyolojik parçalanması daha etkilidir. Bu teknolojiler, yüzey ve doymamış topraklarda arazi iyileştirmede de kullanılabilir.

3.1.2.1.2.4 Doğal Zayıflama (Natural Attenuation). Başka bir biyolojik teknik de “doğal zayıflama” tekniğidir. Bu tartışmalı bir proses olup birçok kişi tarafından hiçbir şey yapma olarak kabul ediliyor. Bu teknikte biyolojik parçalanma doğal olarak insan müdahalesi olmadan gerçekleştiği için belli ve sabit bir takip gerektirir. İşlem çok yavaştır ve tahmini parçalanma süresinde işlenilen temizlemeye(arındırmaya) ulaşamamak riski vardır

3.1.2.1.2.5 Gübreleme. Gübreleme organik sindirilebilir kirleticilerin zararsız ve dengeli ürünlere dönüştüğü biyolojik bir süreçtir. Genellikle termofilik koşullar(54°C-65°C) sağlandığı için kirletilmiş topraklar kolaylıkla taşınır ve kazılabilir. Bitki ve hayvansal atıklar, talaş ve artıkları gibi organik dağıtıcı ve düzeltici maddeler ile karıştırılır. Maksimum parçalanma verimliliğine nem oranının, pH’ ın, oksijen konsantrasyonunun, sıcaklığın ve karbon/azot oranının sabit tutulması ile ulaşılır.

3.1.2.1.3 Kombine Arıtım. Tehlikeli atıklar için önerilen bir yöntemdir (tehlikeli atık alanları, hastane atıkları, radyoaktif atıklar, arıtım çamurlarının döküldüğü alanlardır). Bu tehlikeli alanların kolay kolay degrede olmayan kompleks ve inorganik bileşik karışımları içerir ve sadece kombine arıtım ile temizlenirler (Alexander, 1999).

3.1.2.1.4 Biyoremediasyonu Etkileyen Çevresel Faktörler. Biyoremediasyonun gerçekleşip gerçekleşmeyeceğini belirleyen en önemli çevresel faktörler pH, sıcaklık, konsantrasyon ve redoks potansiyelidir. Bu faktörler biyoremediasyonun hızını da arttırmaktadır (Alexander, 1999).

pH: Toprakların çoğu 5–9 arasında pH değerine sahiptir. Bu aralık birçok mikroorganizmanın büyümesi için uygun bir aralıktır. Bakteriyel türlerin bir çoğunun büyümesi için optimum pH 6,5-7,5 arasındadır. Toprağın biyoremediasyonunda toprağın pH'sı belirlenip biyoremediasyonu yapacak organizmanın türüne göre en uygun biyodegradasyon pH'sı ayarlanmalıdır. Optimum pH değeri substrata göre değişmektedir (Alexander, 1999).

Sıcaklık: Enzimatik olarak katalizlenen arıtım reaksiyonlarını etkiler. Mikrobiyal reaksiyonlarda özellikle belli bir sıcaklığın üzerinde hücresel komponentler irreversibl olarak inaktive olmaktadır. Burada biyoremediasyonda rol alan mikroorganizmaların sıcaklık istekleri göz önünde bulundurulmalıdır. Fakat soğuk iklimlerde biyoremediasyon için beklenmesi gereken süre uzar bunun nedeni reaksiyon hızlarını düşmesidir (Alexander, 1999).

Konsantrasyon: Kontaminantın konsantrasyonunun anlaşılması çok önemlidir. Düşük konsantrasyonlarda mikroorganizmalar tarafından tolere edilebilir. Ksenobiyotikler, yüksek konsantrasyonlarda toksik etki gösterirler. Konsantrasyon direk olarak spesifik büyüme hızını etkilemektedir. Eğer kontaminantın konsantrasyonu litrede mikrogram, nanogram arasındaki düşük konsantrasyonlarda ise mikroorganizmaların büyümesi için enerji ve C kaynağı olarak yetersiz kalabilmektedir. Yüksek konsantrasyonlarda toksik etki gösterir, düşük konsantrasyonlarda da spesifik büyüme hızını etkilediğinden ne çok düşük ne de çok yüksek konsantrasyonda olmamalıdır (Alexander, 1999).

Redoks Potansiyeli: Bir ortamın aerobik veya anaerobik olup olmadığını belirler yani bir ortamda hangi elektron akseptörünün olduğunu ifade eder. Redoks potansiyeli yüksek (-) ise nitrat, sülfat, karbondioksit gibi elektron akseptörü olduğunu, yüksek (+) ise elektron akseptörü olarak oksijenin kullanıldığını gösterir (Alexander, 1999). Kontaminantı parçalayan organizmanın kullandığı spesifik elektron akseptörünün organik bir maddenin biyotransformasyonunu gerçekleştirmesinde çok büyük önemi vardır (Alexander, 1999). ,

3.1.2.1.5 Biyoremediasyonda Biyolojik Uygunluk. Mikroorganizmalar karasal veya sucul habitatlara dağılmış durumdadır. Toprakta hava, su ve katı faz olmak üzere üç faz vardır. Mikroorganizmalar ve pollutant toprağın içerisinde bu fazlarda bulunurlar. Organik pollutantların birçoğu hidrofobik olup toprak partiküllerinin yüzeyinde birikme eğilimindedir. Sadece çok az bir konsantrasyonu su fazında bulunabilmektedir (Alexander, 1999).

Bakterilerin ise topraktaki besin maddelerini daha ziyade sıvı faz yoluyla aldığı bilinmektedir. Bu da topraktaki biyotransformasyon oranını düşüren en önemli sebeplerden biridir. Yine kontaminantların özellikle toprakta yarık ve çukurlarda toplanması yani homojen bir dağılım göstermemesi mikroorganizmaların kontaminanta ulaşımını engeller. Kontaminantın fizikokimyasal özellikleri onların biyolojik uygunluklarını belirlemektedir. Örneğin; düşük bir suda erime kabiliyeti biyolojik olarak uygun olmayan bir özelliktir. Yine birbirine karışmayan fazlar oluşturma özelliği de biyolojik olarak uygun olmayan bir özelliktir. Özellikle petrol karışımları ve klorlu organik maddelerin birçoğu hidrofobik olduğundan toprak içerisindeki hidrofilik kısımlara ulaşamamaktadır (Alexander, 1999).

3.1.2.4 Fitoremediasyon (Bitkilerle Temizleme)

Fitoremediasyon, çevredeki kirleticilerin iyileştirilmesi amacı ile su ve topraktaki kirleticilerin çeşitli bitkiler kullanılarak ekstrakte edilmesi, bitki bünyesinde tutulması, sabitlenmesi ya da degradasyonunu içeren bir teknolojidir. Bu temizleme süreci, bitki rizosferini oluşturan bitkiler ya da diğer organizmalar tarafından kirleticilerin metabolize edilmesi, degradasyonu, ayrılması ve birikimini sağlayan bitki ile ilgili tüm biyolojik, fiziksel ve kimyasal süreçleri içermektedir. Fitoremediasyon hava, toprak, sediment ve suda yerinde uygulama için kullanılabilir.

Fitoremediasyon doğrudan ya da dolaylı olmak üzere 2 şekilde meydana gelebilir. Doğrudan fitoremediasyonda, bitkiler, suda çözünen kirleticilerin önemli bir kısmının işlenmesi ve biriktirilmesi, sonrada terleme aracılığı ile taşınması fonksiyonları ile detoksifikasyon sağlarlar. Kök büyümesi sırasında, büyük kimyasal gradiente karşı elementler ve bileşikler değişebilir, karşılaşabilir ve yer değiştirebilir.

Büyüme ve terleme sonucunda, toprak manipölasyonu veya alan destabilizasyonunun maliyetleri olmadan, bitkiler ve köklerle ilişkili mikroorganizmalar temizleme yeteneği kazanır. Diğer taraftan dolaylı fitoremediasyonda detoksifikasyonu gerçekleştirmek için köklerle ilişkili mikroorganizmalar kullanılır. Bitkilerin kök yüzeyi, rizosferdeki mantar uzantılarını ve aktif bakteriyel biyofilmi destekler. Bitki kökleri sadece salgıları aracılığı ile organik besin ve enerji sağlamaz, aynı zamanda topraktaki oksidasyon-redüksiyon potansiyelini, oksijenin kökler aracılığı ile doğrudan ya da zamanla değışen toprak gözenekleri ile dolaylı olarak taşınmasını ve böylece toprak mikroorganizmalarının büyümesi için optimal oksidasyon-redüksiyon mikro çevresinin oluşturulmasında oldukça etkilidir. Bitki örtüsü, toprak, erozyonun önlenmesi ve kirletici maddelerin hareketini hemen hemen dengeler. Karşılık olarak mikroorganizmalar kirletici tutma kapasitesi ve kök yüzey alanını oldukça genişletirler. Onlar kısmen, artan bitki büyümesinde toprağın fiziksel ve kimyasal parametrelerle en ölçülebilir değışimini ve kök metabolik kapasitesini düzenlerler.

Fitoremediasyon teknolojilerini 3 bölümde inceleyebiliriz. Bunlar;

Fitoekstraksiyon: Ağır metaller, metaloidler, radyonüklidler ve tuzlar gibi ortamda bulunan inorganik kirleticilerin toprak yüzeyinden alınarak bitkiye taşınmasıdır. Halofit ya da hiperakümülatör olarak bilinen bitki cinsleri arasında Atriplex, Brassica, Helianthus, Kochia, Pelargonium, Pinus, Salicornia ve Thlaspi yer almaktadır

Fitostabilizasyon: Ortamdaki kirleticinin, dağılmasının bitkiler aracılığı ile sınırlandırılmasıdır (Türkoğlu, 2006).

Rizofiltrasyon: Kök çevresinde çözülmüş halde bulunan kirleticilerin, kökler tarafından absorbe edilmesi, bitki köklerinin üzerinde çökmesi ya da adsorbsiyonudur. Sonuçta kirleticiler bitkinin içinde ya da üzerinde biriktirilir ya da taşınması engellenir. Kirletici daha sonra bitkinin fiziksel olarak çıkarılması ile uzaklaştırılır. Bu teknoloji metallerle ya da radyonüklidlerle kirlenmiş atık sular, yüzey suları ve yeraltı sularının temizlenmesi için öncelikli olarak kullanılmaktadır.

3.1.2.4.1 Fitoremediasyon Uygulama Yöntemleri

3.1.2.4.1.1 *Kirleticilerin Direk Alımı.* Toprakta bulunan organik kirleticilerin bitkiye taşınımı sıvı fazda çözünmüş şekilde gerçekleşir. Bu durum pestisit ve herbisitlerin bitki bünyesine alınması ile örneklendirilebilir (Topp ve diğer., 1986).

Organik kirleticilerin bitki bünyesine alınmasını ve dağılımını etkileyen faktörler aşağıdaki gibi sıralanabilir:

1. Bileşiğin fiziksel ve kimyasal özellikleri (çözünürlük, buhar basıncı, molekül ağırlığı, oktanol-su ayrışma katsayısı gibi)
2. Çevresel özellikler (sıcaklık, pH, organik madde ve nem içeriği gibi)
3. Kullanılan bitkinin özellikleri (kök yapısı, salgılanan enzim türü gibi)

Organik bileşiklerin kökler ve yukarı organlar arasındaki dağılımı kirleticilerin kimyasal yapısı ile ilgilidir. Bitki bünyesine alınan organik bileşikler farklı bitki dokularına taşınabilirler (Cataldo ve diğer., 1987). Bu dokularda ise kısmen ya da tamamen parçalanabilirler, bitki yapısına bağlanabilirler ya da buharlaşırlar.

Organik kirleticinin suda çözünürlüğü fitoremediasyon verimini etkileyen önemli bir faktördür. Biyolojik yüzey aktif maddeler ile siklo dekstrinlerin kullanımı bu tür kirleticilerin suda çözünürlüğünü artırarak fitoremediasyon prosesine katkı sağlar (Miller, 1995).

Uygulama alanındaki arıtım tamamlandıktan sonra gerekiyorsa kullanılan bitki hasat edilir ve nihai bertaraf için uzaklaştırılır.

3.1.2.4.1.2 *Bitki Dışı Fitoremediasyon.* Bitkilerden elde edilen enzimler lakkases, dehalojenases, nitroreductases, nitrilases ve peoksidases gibi enzimler organik kirleticilerin parçalanmasında aktif olarak görev alırlar (Schnoor ve diğer.,1995). Bitkilerden elde edilen nitroreductases ve lakkases enzimleri amonyum içeren atıkların biyodegradasyonunda önemli etkinlik göstermişlerdir (Wolfe, 1993). Toprağa ve sedimente bırakılan enzim miktarı tam olarak anlaşılamamakla birlikte enzimlerin ölçülen yarı ömürleri, toprağa salınımlarını takip eden günlerde topraktaki

organik kirleticileri aktif olarak parçalayabilme potansiyelerini ortaya koymaktadır (Schnoor ve diğer., 1995).

Ayrıca bitkilerin köklerinden toprağa bırakılan bazı salgılar, rhizosferde çeşitli fungal ve bakteriyal toplulukların yaşamasına olanak sağlamaktadır. Kök uzantılarındaki bazı organik bileşikler karbon ve azot kaynağı olarak görev yaparak organik kirleticileri parçalama yeteneği bulunan mikroorganizmaların yaşamlarını desteklerler. Bu salgıların kimyasal bileşimi ve miktarı bitki türlerine göre farklılık göstermektedir (Salt ve diğer., 1993).

Tablo 3.1 Organik bileşiklerin arıtımında kullanılan bitki türleri (Akyüz ve diğer., 2008).

Bitki Türü	Kirletici
Populus sp	TCE
Hordeum vulgar	Hekzaklorobenzen, PCB, Pentaklorobenzen, triklorobenzen
Catharanthus roseus	TNT
Lolium perenne, L. italicum	Klorlu benzoik asitler
Myriophyllum aquaticum	Tetrakloroetan (PCE), Trikloroetan (TCE), TNT
Solanum nigrum	PCB
Populus deltoides	Antrazin, nitrobenzen, TCE, TNT
Koeleria cristata	2-klorobenzoik asit
Glycine max	Nitrobenzen, fenol
Myriophyllum spicatum	TNT
Elodea canadensis	Pentaklorofenol, PCE, TCE

3.1.2.5 Kompostlaştırma

Kompostlaştırma, katı atıkların içindeki organik kısımların (sebze, meyve, selüloz, yemek atıkları, her türlü bahçe atıkları) biyokimyasal süreçten geçirilmesi sonucu stabilize edilmiş, mineralize olmuş, humusa benzer yapıdaki maddeye dönüştürülmesi işlemidir (İstanbul Büyükşehir Belediyesi-İBB, 2015). Bu maddeye de kompost denir. Kompostlaştırma doğada kendiliğinden gerçekleşen, yani doğal bir işlemdir. Kısaca, kendi haline bırakılan organik maddeler yavaş bir çürüme süreci

sonunda kompost haline gelebilirler. Ancak kompostlaştırma işleminin doğru bir şekilde yürütülmesi, çevreye en az zarar verecek şekilde kompost üretilmesini ve ürünün toprakta kullanılabilir olmasını sağlayabilir. Kompostlaştırma işlemi, nemli tutulan ve havalandırılan karışık organik atıklarda doğal olarak bulunan, kendiliğinden çoğalan mikroorganizmalar tarafından gerçekleştirilir. Başlangıçta çoğunlukla bakteri olan bu organizmaların çoğalması sırasında ısı, CO₂ ve su buharı açığa çıkar. Eğer ısıнын açığa çıkması, ısı kaybından daha hızlı ise, sıcaklık yükselir, ısıya karşı duyarlı organizmalar ölür ve ısıya karşı dayanıklı bakteriler çoğalır. Birinci aşamada mezofilik bakterilerle beraber aktinomisetler, maya ve diğer mantarlar, yağları, proteinleri ve karbonhidratları ayrıştırırlar. Sıcaklık 40-50 °C' ye ulaştığında kompostlamayı başlatan organizmaların hemen hemen tamamı ölür ve bunların yerini 70°C sıcaklığa kadar dayanabilen ve ısı üretebilen termofilik bakteriler alır. Kompostun 60-70°C sıcaklığa ulaşan kısımda, bir kaç sporun dışında temel olarak bütün patojenik organizmalar bir kaç saat içinde ölür. Termofilik bakteriler kendileri için mevcut besini tükettiklerinde ısı üretmeyi durdururlar ve kompost soğumaya başlar. Soğuyan kompostta ölü bakterileri de içeren, genellikle mantar ve aktinomisetlerden oluşan yeni bir grup organizma çoğalır. Kompostlamanın üç evresi; mezofilik evre, termofilik evre ve iyileştirme evresi olarak adlandırılır. İyi bir kompost oluşturmak için kontrol edilmesi gereken üç temel değişken; oksijen, nem ve C/N karbon/azot oranıdır. Kompostlama organizmalarının çoğunluğunu oluşturan bakterilerde C/N oranı yaklaşık olarak 30'dur ve 25-35 aralığı kompostlaştırma için optimum aralıktır. Nem, komposttaki mikroorganizmaların büyümesi ve çoğalması için gereklidir. Nem içeriği minimum %30-%40 (ağırlık cinsinden) kadardır. Üst aralık ise gözeneklerin, oksijenin mikroorganizmalara ulaşmasını sağlayacak şekilde açık tutulmasıyla belirlenir. Buna da sistemlerin çoğunda % 60 nem oranıyla ulaşılır.

3.1.3 Fiziksel Kimyasal Teknikler

Fiziksel ve kimyasal teknikler fiziksel ve kimyasal olaylara dayanmaktadır. Bu bölümde en önemli fiziksel kimyasal teknikler gözden geçirilecektir.

3.1.3.1 Buhar ile Ekstraksiyon (Soil Vapour Extruction)

Fiziksel ve kimyasal teknolojiler içerisinde en çok kullanılan teknolojidir. Bu teknoloji uçucu ve yarı uçucu organik bileşiklerle toprağın doymamış alandaki diyoksinlerle kirletilmiş alanların tedavisinde kullanılır. Çıkarma kuyularındaki hava akımını boşaltmak için toprak matriksine vakum kaynağı uygulanır. Biyolojik solunum toprak buhar çıkarmaya benzer bir teknolojidir. Toprak buhar çıkarma teknolojisinde ana taşıma mekanizması buharlaşma iken biyolojik solunum parçalanmaya dayalı bir teknolojidir (Grande ve diğer., 2008).

3.1.3.2 Hava ile sıyırma(Air-sparging)

Bu teknolojiyi yerinde hava ayrılma veya yerinde hava buharlaşma teknoloji olarak da bilinir bu teknolojiye kirletici ile dolu alan havanın doğurmuş olan altında sahaya enjekte edilmesi gerekir bu hava daha sonra doymamış bölge üzerinden boşaltılır.

3.1.3.3 Klorsuzlaştırma (Dechlorination)

Halojenasyon olarak da bilinen bu teknik kimyasal bir tekniktir. Bu teknoloji halojenli organik moleküllerden halojen atomlarının kaybedilerek (örneğin; flor, klor, brom ve iyot) toksik bileşiklerin suda çözünebilir daha az toksik maddelerin çevrilmesine dayanmaktadır (Grande ve diğer., 2008).

3.1.3.4 Toprak Yıkanması (Soil Flushing)

Toprak arındırılması(temizlenmesi) toprağın yerinde yıkanması ile de mümkündür. Kirletici topraktan çözülme, uzaklaştırma veya kimyasal fonksiyonlarla arındırılır. Toprak yıkanması taşınarak(ex-situ) da yapılabilir. Toprak yıkılmasının kazma, parçalama, farklı taneleri ayırma, farklı tarafları yıkama ve bertaraf etme gibi

aşamaları vardır. Bu teknikle organik ve organik bileşiklerin, metal ve radyoaktif maddelerin ayrışımını yapmak mümkündür (Grande ve diğer., 2008).

3.1.3.5 Çözücü ile Ekstraksiyon (Solvent Exrtaction)

Toprak yıkanması boşaltılması esnasında çözücü olarak su kullanılırken, bu teknolojiye çözücü olarak organik kimyasal kullanılır. Çözücü çıkarma tekniği kirleticinin yok edilmesini sağlamaz, sadece onun topraktan ayrılmasını sağlar. Bu yüzden de çözücü çıkarma tekniği toprak yıkama tekniği gibi bir ön işlem teknolojisidir. Bu teknolojinin başarısı çözücü seçimine bağlıdır. Bu teknoloji tek başına etkili değildir. Diğer teknolojilerle birlikte kullanılmalıdır (Grande ve diğer., 2008).

3.1.3.6 Katılaştırma/Dengeleme Tekniği

İzolasyon ve immobilizasyon teknolojileri, topraktaki kirleticilerin hareketlerinin minimize edilmesi, atığın toprak içerisindeki geçirgenliğinin 1.10^{-7} m/s'nin altına indirilmesi ve atığın dayanımının artırılması için uygulanmaktadır. Çelik, çimento, bentonit ve harç duvarlardan yapılan fiziksel bariyerler kirlenmiş bölgenin üzerini kaplamak ve kirleticinin toprak profilinde yatay ve düşey yöndeki hareketini sınırlamak için yaygın şekilde kullanılırlar. Bu bariyerlerin dizaynında, kirleticinin taşınım proseslerini engellemek üzere düşük hidrolik iletkenliğin sağlanması esastır (Kocaer ve Başkaya, 2003).

Solidifikasyon/ stabilizasyon (S/S) teknolojileri ise fiziksel bariyerler gibi kirlenmiş arazinin değil kirleticinin tutulmasını sağlarlar. S/S teknolojilerinde, kimyasal madde ilavesine dayanan uygulamalar ve termal bazlı teknolojiler olmak üzere iki tür yaklaşım mevcuttur. Kimyasal madde ilavesine dayanan S/S teknolojileri kirleticilerin toprağa eklenen bağlayıcı bir katı matriks içinde enkapsüle olmasını ve kirleticinin mobilitesini azaltan kimyasal reaksiyonları içerir (Conner, 1990). S/S uygulamaları, kazılan toprağın organik veya inorganik bağlayıcı maddelerle belirli oranlarda karıştırılması (ex situ) veya kirlenmiş arazide açılan kuyulara suda çözünmüş haldeki bağlayıcının basınçlı olarak pompalanması şeklinde

olmaktadır (Ünlü 1998). Toprağın yerinde arıtımı maliyet açısından tercih edilirken, toprağın bağlayıcı malzemelerle karıştırılmasında karşılaşılan problemler toprağın kazılarak arıtılması uygulamalarını daha yaygın hale getirmiştir. Küçük ölçekli pilot tesisler günde 100 ton kirli toprağı arıtabilirken, daha büyük tesisler günde 500-1000 ton toprağı stabilize edebilmektedir (Mulligan ve diğer., 2001).

3.1.4 Termal Teknikler

3.1.4.1 Termal Yakma

En çok kullanılan teknolojilerden biri termal yakma teknolojisidir. Organik kirleticilerin yüksek sıcaklıkta, yeterli oksijen varlığında yakılması ve de kirleticileri karbondioksit ve suya dönüştürür ve böylece onların yıkımı gerçekleşir. Bu teknoloji halojenli olmayan ve halojen bileşikler, pestisitler dioksinler/furanlarla kirlenmiş toprakların tedavisinde etkilidir. Burada endüstriyel ölçekte faaliyet gösteren birçok yakma ünitesi vardır. Bu yakma üniteleri ikiye ayrılır: iyileştirici (boru ve kabuk), yenileyici (seramik sistem) (Grande ve diğer., 2008).

Yenileyici sistem yüksek sıcaklığa dayanıklı ve yanma enerjisinin 100'de doksanını geri kazanma yeteneğine sahiptir, ama yine de yüksek maliyetlidir ve iyileştirici sistemle kıyaslandığında bu yakma tesislerinin etkinliği üç parametre tarafından belirlenir. Sıcaklık, türbülans ve kalma süresi.

Bu üç parametrenin doğru kombinasyonu 100'de 95'e kadar ulaşım etkinliği verimi sağlar. İşlem sıcaklığı kirletici türüne göre farklılık gösterir. Türbülans etkisi karışımın oksijenleşme derecesi, kalma süresi kirleticilerin tamamen yanması için yeterli seviyede olmalıdır. Yakma operasyonu sonucunda üç farklı tipte “çözünmez atık” üretilir. Yakma fırınından gelen katı cisim, yakıt gazları(yanma gazları) ve yıkayıcı sistem suyu (Grande ve diğer., 2008).

Bunun yanı sıra aynı biçimde çalışan katalitikler de vardır ve aynı objelere sahiptirler. Ama katalist kullanmak yanma ve reaksiyonları sıcaklığının 320°C ile 800°C arasında değişmesini gerektirir. Bu da termal yakıcıların sıcaklığının yarısına

denk gelir. Katalitik yakıcılar termal yakıcılardan daha güvenlidir, daha az enerji maliyetine sahiptirler ve az kirletici gaz emisyonuna sahiptirler ama yine de katalitik yakıcılar daha yüksek sermaye gerektirir ve tatbikat uygulama için geniş alan lazımdır. Hem de bu inorganik bileşiklerin çıkarılması için genellikle kullanılmaz. Bu teknoloji uçucu moleküllerin çıkarılması için yüksek sıcaklıkta kullanılabilir. Bu prosesin sonucu olan organik buharlar atmosfere salınmadan önce ikinci tedavi ünitelerinde toplanılır (Augusto ve diğer., 2008).

Sonuç olarak tedavi olmuş toprak soğutulmuş, nem oranı uyarlanmış, stabilize olunmuş ve kendi orijinal yerine konulmuştur.

3.1.4.2 Camlaştırma (Vitrification)

Termal enerjiye dayalı bir S/S teknolojisi olan vitrifikasyon, kirlenmiş toprakların ısıtılıp eritilmesi için elektrik enerjisinin kullanıldığı bir yöntemdir. Büyük elektrodların toprağa yerleştirilmesiyle yakılıp eritilen toprak, soğuduğunda sert, monolitik, kimyasal olarak inert ve cam benzeri bir materyale dönüşmektedir.

Bu uygulamayla organik kirleticiler tamamen yok edilmekte, inorganik maddeler ise düşük sızma özelliği gösteren camsı materyal içinde tutulmaktadır. Yüksek ısıya dayalı proses boyunca gaz fazına geçen kirleticiler ise filtrelerde tutulmak suretiyle toplanmaktadır. Kullanımı pek yaygın olmayan vitrifikasyon teknolojileri ile ilgili deneyimler bu yöntemin ağırlıkça %10'u aşan oranda organik madde içeren bölgeler için uygun olmadığı yönündedir. Ayrıca topraktaki metal içeriğinin %25'i (ağırlıkça) geçtiği, inorganik kirletici içeriğinin %20'yi (hacimce) geçtiği bölgelerde de yöntem önerilmemektedir (Kocaer ve Başkaya, 2003). Yapılan bir laboratuvar çalışmasında kromla yapay olarak kirlenmiş bir toprağı vitrifiye etmek üzere mikrodalga enerjisi kullanılmış ve 60 dakikalık bir mikro dalga uygulamasıyla kirli toprakların %90'ından fazlasının vitrifiye olarak camsı materyale dönüşebildiği tespit edilmiştir. Yapılan çalışmanın sonuçları çerçevesinde büyük ölçekli bir arazi testinde başarı sağlanırsa bu teknolojinin tehlikeli atıklar ve kirlenmiş topraklar için önemli bir arıtma yöntemi olarak yerini bulacağı bildirilmiştir (Tai ve Jou, 1999).

3.1.5 Elektrokinetik Teknolojiler

Metallerle kirlenmiş toprakların elektrokinetik ıslahı, kirleticileri yüklü türler olarak mobilize etmek için toprağa yerleştirilen elektrodlar arasına düşük yoğunluklu doğru akım uygulanmasıyla gerçekleştirilir. İyonlar ve küçük yüklü partiküller elektrodlar arasında suyla birlikte taşınırlar. Anyonlar pozitif yüklü elektroda doğru hareket ederken, katyonlar negatif yüklü elektroda doğru yol alırlar. Uygulanan akımın topraktaki yüklü türleri, partikülleri ve iyonları hareket ettirmesi elektromigrasyon (yüklü kimyasal türlerin bir elektrik gradienti altında taşınımı), elektroozmoz (gözenek suyunun bir elektrik gradienti altında taşınımı), elektroforez (yüklü partiküllerin bir elektrik gradienti altında taşınımı) ve elektroliz (elektrik alanıyla ilgili kimyasal reaksiyonlar) prosesleri ile gerçekleşir (Kocaer ve Başkaya, 2003).

Elektrokinetik teknolojiler, ince tanecikli ve yüksek derecede geçirgen topraklardaki kirleticilerin ekstraksiyonunda oldukça etkilidir. Kirletici hareketinin yönü ve derecesi; kirleticinin tipi ve konsantrasyonu, toprağın tipi ve yapısı ve sistemin arayüzey kimyası gibi çok sayıda faktör tarafından belirlenmektedir. Teknolojinin verimini artırmak ve kirleticinin mobilitesini çoğaltmak için su veya bazı uygun tuz çözeltileri sisteme eklenebilmektedir. Elektrodla ulaşan kirleticiler elektroda elektro-kaplama veya çökeltim prosesi uygulanmasıyla, elektrod yakınındaki suyun yüzeye pompalanmasıyla veya iyon değiştirici reçineler yardımıyla bölgeden uzaklaştırılabilmektedir (Mulligan ve diğer., 2001).

Yöntemin en büyük avantajı, hem toprağın yerinde arıtımında (in-situ) hem de toprağın kazılmasından sonra uygulanmasında (ex-situ) düşük maliyetli bir proses olma potansiyelidir. Ancak, toprak kütlesi içinde iletken bir gözenek sıvısının bulunması gerekliliği uygulamaya arazi özelliklerine bağlı sınırlamalar getirmektedir. Ayrıca, kirlenmiş yörede bulunan büyük metal objeler, kayalar, oluşumlar, molozlar ve diğer engeller giderim verimini düşürmektedir (Acar ve Gale, 1995).

BÖLÜM DÖRT

KİRLİLİK ÖNLEMİNE YÖNELİK TEKNOLOJİLERİN ETKİNLİK VE MALİYET AÇISINDAN KİYASLANMASI

Birçok nedenden dolayı farklı iyileştirme teknolojilerini maliyet açısından kıyaslamak zor hatta bazı durumlarda imkânsız hale gelmiştir.

Kirletici türü ve kirlenmiş saha şartları sadece teknolojinin performansını değil, bu teknolojinin maliyetini de etkiliyor. Bu teknolojilerin maliyet raporları farklı ölçü parametreleri uygulayarak hazırlanıyor ve bu da bu teknolojilerin maliyet açısından kıyaslanmasını zorlaştırıyor.

Fiyatlar, temizlenmiş toprağın miktarına, kirletici konsantrasyonunda azalmaya, kirletici akışkanlığında azalmaya, arındırılmış kirletici miktarına ve temizlenmiş alan sahasına göre rapor edilir.

Ekonomik analizi zor kılan başka bir sorun ise çoğu durumlarda değişken maliyetli operasyonların rapor edilmemesidir. Bunlara kirlenmiş alanda cihazların kurulması, alan şartlarının değiştirilmesi ve düzeltilmesi ve başka şeyleri örnek verebiliriz.

Raporda genellikle “up and running” (kullanıma hazır) fiyatlar verilir. Bu uygulanmış işlemlerin maliyetlerini kıyaslamak için kabul edilebilir ancak çoğu zaman bütün proje maliyetini bilmek, iyileştirme teknolojilerinin ekonomik uygulanabilirliğini değerlendirmek için zorunludur.

Kirlenmiş toprağın kompleks fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri ile kirleticilerin toprak ortamındaki davranış ve ilişkilerine ait bilgilerin sınırlı olması gibi faktörler temizleme faaliyetlerinin maliyetlerinin yükselmesi yanı sıra klasik atık berteraf teknolojilerinin uygulanmasının da sınırlı boyutlarda kalmasına sebep olmuştur. İzolasyon, İmmobilizasyon, toksitenin azaltılması fiziksel ayırma ve ekstraksiyon toprak temizleme çalışmalarındaki ana yaklaşımlardır.

Aşağıdaki tabloda farklı iyileştirme teknolojilerinin avantaj ve dezavantajları görülmektedir.

Tablo 4. 1 İyileştirme teknolojilerinin avantaj ve dezavantajları

İyileştirme Teknolojileri	Avantajları	Dezavantajları
Pasif Bariyerler	Kirlilik problemine geçici çözüm sağlar. (Bazı durumlarda bu yeterlidir.)	Bazı fiziksel özellikler zamanla değişebilir. Derinlik sınırları. Bileşenlerinin mükemmel olmayan karışımı.
Reaktif Geçirgen Bariyerler	Kirleticileri toksit olmayan veya zor çözünebilen türlere dönüştürür.	Aktif sahanın geçirgenliği akiferin geçirgenliğine eşit veya ondan yüksek olmalıdır.
Tarımsal Teknolojiler	Uygulamak ve tasarlamak kolay. Uygun şartlarda kısa tedavi süresi. (6 aydan, 2 yıla kadar)	Geniş alan gerektirir. Ağır metallerin yoğunluğunun 2500 ppm'den fazla ve toplam hidrokarbon yoğunluğunun 50000 ppm'den fazla olduğu durumlarda uygulamak mümkün değildir.
Bio-rehabilitasyon	Maddelerin parçalanması sızmış ve doymuş alanda tutulur ve çözülür. Ekipmanları kullanmak kolaydır. Hiçbir çözünmez atak oluşmaz.	Çukur biokütle veya bağzı çökeltilelerle tıkanabilir. Toplam hidrokarbon yoğunluğunun 50.000 ppm'den aşağı olması gerekir.
Fitoremediasyon	Maliyeti diğer bilinen teknolojilerle kıyaslandığında daha düşüktür.	Mevsimsel bir teknolojidir. Hayvanlarda biyolojik birikime neden olur. Sadece alçak derinliklerde uygulanabilir. İstenilen arındırma seviyesine ulaşmak için yeterli değildir
Buhar ile Ekstraksiyon	Kolay ulaşılabilir ekipmanlar ve sade kurulum. Operasyon sahasında minimum rahatsızlık. Kısa tedavi süresi. (6 ay-2 yıl) Diğer teknolojilerle birleşebilir.	az geçirgenli sahalarda daha az verim sağlar. Çıkmış buharın tedavisi gerekebilir. Sadece doymuş saha tedavi edilir.

Tablo 4.1. İyileştirme teknolojilerinin avantaj ve dezavantajları (devamı)

Solidifikasyon/Stabilizasyon	Bu teknoloji uçucu olmayan ağır metallerin giderilmesi için uygulanır. Basit bir teknolojidir	Tedavi biriminin artışı araç miktarının artışı destekler. Bazı ön çalışmalar gerektirir. Kirleticilerin toksitliği azalmaz. Geçirgenlik ve sıkıştırılabilirlik testleri ürün doğruluğunu hesaplamak için gerekir.
Çözücü Çıkarma Teknolojisi	Kirlenmiş madde miktarı azalır. Kirleticinin geri dönüştürülmesi ve tedavisi başarılıdır.	Kirleticinin toksitliğini azaltmaz sadece onun yoğunluğunu destekler. Genellikle bu teknoloji yüksek ağırlıklı metaller için başarılı değildir. Organik olmayan bileşenlerde de etkili değildir.
Elektrokinetik	Bu bir in-situ teknolojisidir. Diğer teknolojilerle kıyaslandığında daha az enerji gerektirir. İyonik kirleticileri başka teknolojilerle gidermek çok zordur onlar yoğunlukla toprak parçacıklarında tutunurlar.	Bu teknolojinin etkinliği kirleticinin çözünürlüğü ve toprak adsorpsiyonu ile sınırlıdır. Elektrotlardaki elektrolit reaksiyonları orta pH değerinin ve kirleticinin çözünürlüğünün değişmesine neden olur.
Yakma	Operasyon sadedir ve az sermaye maliyeti vardır. Ekipmanlarını kurmak kolaydır ve sade dizayna sahiptir.	Yüksek enerji maliyetleri, Taş içeren toprakların parçalanması gereksinimi duyarlar.

4.1 Biyoremediasyon

Biyoremediasyon doğal biyolojik aktivitelerin kullanılmasıyla, kirleticilerin yıkıma uğratılmasını sağlayan bir arıtım alternatifidir. Diğer remediasyon tekniklerinde (solidifikasyon/stabilizasyon, vitrifikasyon, toprak yıkama, elektrokinetik teknolojiler, vb.) olduğu gibi kirleticinin bir fazdan diğerine dönüşebildiği için daha kalıcı bir çözüm yöntemidir. Kirleticiler biyolojik aktivitelerle

karbondioksit ve su gibi zararsız son ürünlere dönüştürülmektedir. Proses biyolojik aktiviteye dayalı olarak gerçekleştiği için ortamda yeterli mikroorganizma bulunması, biyoremediasyon boyunca oluşacak ürünlerin toksisite yaratmaması, mikroorganizmaları inhibe edici kimyasallar mevcutsa seyreltilmesi büyük önem taşır. Ayrıca mikroorganizmaların büyümesini ve aktivitesini arttıracak nutrientler, O₂, diğer elektron alıcılar, uygun nem oranı, sıcaklık, karbon ve enerji kaynağı sağlanmalıdır. Kirlenmiş toprağın durumu göz önüne alınarak yerinde arıtım veya arazi dışı arıtım seçeneklerinden birine karar verilebilir. Yerinde arıtımın en büyük avantajı (özellikle yeni gelişmekte olan ülkeler için) düşük maliyetli olmasıdır. Diğer taraftan yoğun kirliliğin olduğu ve çabuk sonuç alınması gereken topraklarda ex-situ yöntemler tercih edilmelidir (Dindar ve diğer., 2010).

Başarılı bir toprak kirliliği kontrolü için öncelikle kirlenmiş alanların belirlenmesi, kayıt altına alınması, incelenmesi ve sınıflandırılması gerekmektedir. Toprakların iyileştirilmesinde uygulanan metotlar ve teknikler konusunda bir program oluşturulmalıdır.

Biyoremediasyon diğer yöntemlere kıyasla kontamine su ve toprak alanlarının temizlenmesinde daha ucuz ve gelecek vaat eden bir yöntemdir (Kamaludeen ve diğer., 2003) Uzun dönem kamu sağlığının korunması, küçük bir alanda ve az sayıda ekipmanla dahi prosesin uygulanabilirliği, tehlikeli materyallerin taşınmasına gerek olmaması bu teknolojinin tercih nedenlerindendir. Biyoremediasyonun avantajlarını inceleyecek olursak şöyle sıralayabiliriz (Ceyhan ve Esmeray, 2012):

- Biyoremediasyon ekolojik olarak güvenli doğal bir prosestir.
- Kontaminantların bir besin kaynağı olarak mevcut olması durumunda var olan mikroorganizmalar artmaktadırlar. Kontaminantlar azaldığında populasyon kendiliğinden azalmaktadır.
- Biyolojik parçalanmadan çıkan atıklar genellikle karbondioksit, su, yağ asitleri gibi zararsız bileşiklerdir. Orijinal pollutanttan daha toksik bir ürün oluşturma olasılığı azdır.

- Biyoremediasyonda kontaminantlar çevresel bir ortamdan bir diğerine transfer edilmeden hedef kimyasal maddeler tamamen ortadan kaldırılmaktadır.

- Biyoremediasyon tehlikeli atıkların bertaraf edilmesi için sıklıkla kullanılan teknolojilere göre daha ucuzdur. Örneğin, biyoremediasyon ile bir bölgenin temizlenme maliyeti 45–50 milyon \$ iken atıkların ortadan kaldırılması için bir fırın inşa etme maliyeti 140 milyon \$'a kadar çıkmaktadır. Ayrıca atıkların taşınması da pek tercih edilmez.

Öte yandan biyoremediasyonun avantajları olduğu gibi dezavantajları da vardır. Bunlar (Ceyhan ve Esmeray, 2012):

- Sahip olduğu bazı sınırlamalar biyoremediasyonun bir temizleme teknolojisi olarak yaygın kullanımını engeller.
- Biyoremediasyona başlamadan önce çok iyi bir araştırma yapılması gerekmektedir ve kompleks kontaminant karışımı ve bölgeler için uygun biyoremediasyon teknolojisi mühendisine gerek duyulmaktadır. Toprakta mikroorganizmaların izolasyonu için mikrobiyologlara, parçalanma yol izinin belirlenmesi için ise biyokimyacılar gerek duyulmaktadır,
- Biyoremediasyonla yapılan temizleme işlemi yakma veya toprağın kazılıp atılması ile karşılaştırıldığında uzun bir zaman almaktadır,
- Bazı toksik yan ürünlerin oluşumuna karşı önceden tedbir almak gereklidir.

Biyoremediasyon etkin olup olmadığının ispatı, prosesin her seviyesinde interdisipliner bir sistematik ve değerlendirme stratejisine gereksinim duymaktadır. Bunun için de kontrolde dikkate alınan bir takım parametreler vardır. Bu parametreler;

Kimyasal izleme parametreleri: Kimyasal olarak izlenen parametrelerin başında pollutant gelmektedir. Biyoremediasyon yolunda gidiyor ise konsantrasyonun gittikçe azalması gerekir. Bu ana parametrelerden biridir. Diğer parametreler pollutantın referans bir pollutanta göre biyolojik parçalanabilirlik oranıdır. Fakat bu

daha ziyade pilot ölçekte kullanılır. Diğer parametreler reaksiyon ara ürünleri ve transformasyon ara ürünleridir.. Reaksiyon son ürünleri veya yan ürünleri karbondioksit, metan gibi ürünler olup tam ölçekli proses yani arazide izlenen bir parametredir. Terminal elektron akseptorunun izlenmesi de tam ölçekli proses olup arazide izlenen parametrelerdendir. Daha büyük parametreler kimyasal oksijen ihtiyacı, toplam organik C, çözülmüş organik C ve toplam petrol hidrokarbonlarıdır. Bu da tam ölçekli biyoremediasyon prosesinde kullanılan parametrelerdendir. Toksisite kimyasal olarak bakılan izleme prosesidir. Genel toksisite (hücrede herhangi bir yerde etkili olan toksisite) ve gen toksisitesi (genler üzerinde toksik olup olmadığı) olarak iki şekilde incelenir (Ceyhan ve Esmeray, 2012).

Mikrobiyal populasyon ve aktiviteleri için mikrobiyolojik izleme parametreleri: özellikle kontamine olmuş alanlardaki degredatif mikrobiyal populasyonların ölçek büyütme sonucundaki kompozisyon miktarı, çeşitlilik ve aktivite bilgilerini izlemek için kullanılan parametrelerdir. İlk yapılması gereken degredatif populasyonların sayılmasıdır. Bu toprak ise plate count sayımı (toplam hetotrofların sayımı), spesifik katabolit bir fenetifik sayım ise spesifik, bir bakteri sayımı yapılır. Yine arazide zenginleştirme kültürleri yapılabilir.

Türkiye’de bulunan biyoremediasyon şirketlerinin çoğu ABD şirketlerinin Türkiye’deki temsilcileridir ve ürün satıcısıdır. Bununla beraber, ülkemizde henüz bir arıtım tesisi kurmak tam anlamıyla destek görmemektedir. Konu ile ilgili yaptırımlar çok yetersiz kalmaktadır. Bu nedenle ARGE’lerin geliştirilmesi ve insan kaynaklarının desteklenmesi gerekmektedir.

4.1.1 Yerinde Biyoremediasyon (In-Situ)

Bu teknoloji, maliyetinin düşük olması, kirli toprağın kazılmasını ve taşınmasını gerektirmeden yerinde arıtım sağlaması açısından daha cazip- tir (Dindar ve diğer., 2010). Buna karşın yerinde (in-situ) biyoremediasyon bazı dezavantajlara sahiptir. Diğer ıslah metotlarıyla karşılaştırıldığında bu metot daha fazla zaman alabilir. Kontrol edilemeyen çevresel şartlardaki değişikliklere direkt maruz kalmaları nedeniyle mikrobiyal aktivitede mevsimsel azalmalar olabilir. Mikroorganizmalar

hücre gelişimleri için daha fazla enerji ve besinlere ihtiyaç duyabilirler. Bu nedenle mevcut atık maddeye ilave besin eklenebilir (Cookson, 1995). Bu koşullar uygun olmadığı zaman parçalama kapasiteleri azalır. Böyle durumlarda doğal olarak oluşan mikroorganizmalar tercih edilmesine rağmen genetik yollarla elde edilen mikroorganizmalar kullanılmak zorunda kalınabilir (Hoeppel ve diğer., 1991) Ayrıca, yerinde (in-situ) arıtım, toprak derinliğinin arıtımı etkilemesinden dolayı derinlikle de sınırlıdır.

4.1.2 Ex-Situ Biyoremediasyon

Kirlenmiş sahadan uzakta gerçekleştirilen ex-situ biyoremediasyon metotları, yerinde yapılan (in-situ) metotlara göre daha hızlıdır. Geniş alana yayılmış kirleticiler için uygulanabilir fakat daha pahalı bir yöntemdir (Vidali, 2001).

4.2 Fitoremediasyon

Toprak kirliliğinin kontrolünde kullanılan fiziksel ve kimyasal arıtma yöntemleri, uygulama kolaylığı ve uygulama süresinin kısalığı gibi bazı avantajlara sahip olmasına rağmen, gerek arıtma masrafının yüksek olması, gerekse arıtma sonucunda ortaya çıkan diğer kirletici formlarının nihai gideriminin zorlukları nedeniyle fazla tercih edilememektedir. Kimyasal arıtmaya alternatif olarak kullanılan ve kısaca bitkiler kullanılarak topraktan yerinde(in-situ) organik ve metal kirleticilerin giderimi olarak tarif edilen fitoremediasyon yöntemi, yeni ortaya konmuş, ekonomik ve ekolojik olması ile özel donanım gerektirmemesi ve uygulanan bölgenin yeniden kullanılabilmesine imkan vermesi gibi avantajlara sahip olması nedeniyle günümüzde tercih edilen bir yöntem haline gelmektedir.

Fitoremediasyon kapsamı altında kullanılan bir çok farklı teknoloji ve bitki türünün bulunması, bu teknolojinin kullanım imkanını arttırmaktadır. Ancak fitoremediasyon yönteminin, nihai bir uzaklaştırma veya giderme yöntemi olarak değerlendirilmemesi gerekmektedir. Nihai giderim, fitoremediasyon sonucunda ortaya çıkan bitkilerin yakılarak, uygun özelliklere sahip ise yem bitkisi olarak kullanılarak veya uygun bir depolama alanında depolanarak gerçekleştirilmektedir.

Fitoremediasyonun önemli avantajlarından birisi proses maliyetinin son derece ekonomik olmasıdır. Bu konuda yapılan bir çalışmada, 0,4 da genişliğinde, kurşunla kirlenmiş bir alanının temizlenmesi için 30 yıllık tahmini masraflar aşağıdaki gibi hesaplanmıştır (Vanlı ve Yazgan, 2006).

- Alanı kazıyarak uzaklaştırma için 12,000,000 dolar,
- Toprak yıkama yöntemi için 6,300,000 dolar,
- Toprak üstünün kapatılması için 600,000 dolar,
- Fitoextraksiyon için ise 200,000 dolar .

Fitoremediasyon yönteminin avantaj ve dezavantajlarını genel olarak aşağıdaki şekilden incelemek mümkündür.

Tablo 4.2 Fitoremediasyonun avantaj ve dezavantajları

Avantaj	Dezavantaj
Uygun Maliyetli	Uzun Zaman Gerekli
Düşük İkincil Atık Hacmi	Etkili Derinlik Bitki Kökleri ile Sınırlı
Estetik Görünüm	Fitotoksiste Sınırlamaları
Habitat Oluşturma-Biyçeşitlilik	Kirleticilerin Kaderi Çoğunlukla Belirsiz
Yeşil Teknoloji	İklimle Bağlı, İklimle Değişebilen
Erozyon Kontrolü Sağlar	Kirleticilerin Taşınma İhtimali
Toprağın Kirleticiye Maruz Kalma Riskini Azaltır	Sıklıkla karşılaşılan bir durum olmamakla birlikte, biyokütle içindeki metallerin bertaraf edilmesi gerekir.
Toz Emisyonunu Azaltır	
Etkileri Daha Az Yakıcı	

4.3 Kompostlaştırma

Kompostun başta gelen faydası toprak yapısını ve özelliğini iyileştirmesidir. Faydalarını şu şekilde sıralamak mümkündür;

- Topraktaki (Zeminin) boşluk hacmini artırır.

- Zeminin kolay havalanmasını sağlar,
- Zor işlenen toprakların kolay işlenmesini sağlar,
- Toprağın su tutma kabiliyetini arttırarak kurak mevsimlerde tuzlanmayı önler.
- Yüksek oranlarda mineral gübrelemeye karşı tampon etkisi gösterir.
- Besin maddelerinin bitkilerce daha iyi kullanılmasını sağlar.
- Topraktaki yararlı organizmaların çoğalması ve fonksiyonlarını sürdürmesi,
- Toprağın mineral besin maddesi içeriğine katkı,
- Toprağın havalanması ve nem tutma kapasitesinde artış,
- Toprağa uygulanan mikro ve makro besin elementlerinden bitkinin daha iyi ve daha uzun sürelerde faydalanması.

Tecrübeler, kompostun bilhassa kendi kendine yeterli humus üretmeyen bahçe, meyve, üzüm yetiştirilen tarım çeşitlerinde faydalı olduğunu göstermiştir.

Günümüzde sebzeçilik, süs bitkileri, fidancılık hatta bodur meyve yetiştiriciliğinde topraksız veya kısmi topraklı gelişme ortamlarının kullanılmasının oldukça yaygınlaştığı düşünülürse ekonomik, doğaya dost ve verim artırıcı olan kompostun birçok gelişme ortamına alternatif ya da destek olabilecek bir materyal olarak ilerde gittikçe önem kazanacağı göz önünde bulundurulması gereken diğer yönüdür. Kompostlaştırma yönteminin maliyetlerini örnek üzerinden inceleyecek olursak:

Kompostlaştırmanın fiyat üzerindeki iki önemli faktörü; fabrikanın kapasitesi ve üretilen kompostun kalitesidir.

Biyoptablizatör yönteminde minimum kapasite 15000 t.çöp/yıldır.

Kompost maliyetinin hesaplanmasında fabrika artığı maddelerin bertaraf maliyeti de dikkate alınmalıdır.

Yapılan hesaplamalarda, 17 ton kompostun işletmeye maliyeti 5950 TL/ton (1.5.1985 tarihinde) olarak bulunmuştur. 17 ton kompostun aynı tarihteki İzmir piyasa satış fiyatı ise 8000.- TL/ton olarak belirlenmiştir (Erdin, 2012).

Yakma, termal desorpsiyon, toprağın yıkanması ve solvent ekstraksiyonu gibi fiziksel ve kimyasal arıtım teknolojileri topraklardaki petrolü hidrokarbonların ortadan kaldırılması için geliştirilmekte ve test edilmektedir. Bu teknolojiler kirlenmiş toprakların ıslah edilmesinde başarılı bulunmasına rağmen, sadece toprak yapısını bozmaları yada toprağı biyolojik olarak yoksullaştırmaları değil, bazen tamamen steril bir ortam sağlasalar bile genellikle çok yüksek bir maliyet gerektirirler. Buna karşın biyolojik toprak arıtım teknolojileri landfarming (arazi düzenlenmesi), kompostlaştırma yada bio-yığın arıtım, sıvı bioremediasyon ve bioventing (hava buhar uygulaması) gibi, sadece düşük maliyetli olmaları değil genellikle ortamdaki petrolü hidrokarbon kirleticilerinin seviyelerini azalttıkları ve toprak kalitesini bozmadıkları bilinmektedir. Sonuç olarak bioremediasyon petrolle kirlenmiş topraklar için en yaygın olarak kullanılan arıtım teknolojisidir (Türkoğlu, 2006).

4.4 Kazma, Taşıma ve Atık Sahasına Bertaraf Etme

Kazma Taşıma ve atık sahasına bertaraf etme maliyetleri son derece değişkendir. Yayınlanmış raporlarda (Testa ve Winegardner) maliyetlerin en az \$22,9/m³ (\$22/ton) ten \$229,2/m³ (225\$/ton) a kadar değişkenlik gösterebileceği belirtilmiştir. Bu değişkenlik aşağıdaki faktörlerin özel maliyetlerinden dolayıdır.

Arazi düzenlenmesi, kazım, sevkiyat, doldurma maliyetleri. Ara özelliklerinin bu faktörler üzerinde önemli etkisi vardır

- Taşıma mesafesi ve ücretler
- Atık sahasına bertaraf etme maliyetleri

Atık sahasına bertaraf etme maliyetlerini aşağıdaki ana öğelere parçalayabiliriz:

ARAZI DÜZENLENMESİ: Eğer saha küçük ve temizlemeye gerek yoksa genellikle maliyeti çok azdır veya yoktur. Eğer arazi kaplaması ve kütük çıkarımı zorunluysa maliyet dönem başına 2000 \$'ı geçe bilir

KAZMA: Kullanılan ekipmanların ölçüsüne göre değişkenlik gösterir; küçük kazıcı iş makineleri, ön ve arka yükleyenleri \$0,38ten $\$0.573\text{m}^3$ e kadar toprak kazma kapasitesi olanların maliyeti $\$2.71\text{m}^3$ dan $\$3.82\text{m}^3$ -e kadardır. Büyük kazıcı iş makineleri ve $\$0.764$ den $\$2,67\text{m}^3$ e kadar toprak kazma kapasitesi olanların maliyetleri $\$1,33$ ten $\$2,29\text{m}^3$ e kadardır.

MALZEME KULLANMA SEVKİYAT: Maliyetleri kullanılan buldozerler ve dolduruculara göre $\$0,91$ den $\$3,43\text{m}^3$ -e kadar değişkenlik gösterir. Bu buldozerler ve doldurucular sevkiyat ve depolama işlerinde kullanılır

BACKFILL(DOLGU): Kazılan yere dolgu yapmak için kullanılan temiz malzemelerin maliyetleri $\$7,64$ dan $\$15,2\text{m}^3$ e kadar değişkenlik gösterir

TAŞIMA: Kirletilmiş toprağın bertaraf sahasına taşınması büyük ölçüde ulaştırma mesafesinin bir fonksiyonudur. Maliyeti $\$0,382$ den $\$0.764\text{m}^3$ e kadar değişkenlik gösterir

BERTARAF ETME: Kirletilmiş toprağın bertaraf maliyeti kirletici türüne göre değişir. Petrollü hidrokarbonlarla kirletilmiş topraklar için hijyenik çöp sahalarındaki çöp boşaltma ücretleri en az $\$3,82\text{m}^3$ tur. Yanıcı hidrokarbonlarla kirletilmiş toprakların bertaraf maliyeti ise $\$91.68\text{m}^3$ tür. Petrollü olmayan tehlikeli toksik atıkların bertaraf maliyeti ise $\$191\text{m}^3$ tür.

Eğer toprak yanıcı tehlikeli atıklarla kirletilmiş ise çöp sahasına bertaraf etme maliyeti çok yüksek ola bilir.

4.5 Toprağın Buharla Ekstraksiyonu (Soil Vapour Extraction)

Toprak buhar çıkarma teknolojisi maliyeti diğer teknolojilerde olduğu gibi kirletilmiş sahaya bağlıdır. Bir maliyet üzerinde büyük bir etkiye sahip önemli bir değişken gaz arıtımının olup olmadığı ve hangi sistemin kabul edildiğidir. Genellikle

toprak buhar çıkarma maliyeti \$50\ton(U.S.EPA,1991) Gaz arıtımı ile birlikte maliyeti ise \$20\yd³ten \$50\yd³e kadar değişkenlik gösterir(Testa ve Winegardner 1991). Gaz arıtımsız maliyetler ise \$11.46\m³ten \$15.28\m³e kadar değişkenlik gösterir.

4.6 Bioventilasyon (Bioventing)

Biyolojik solunum teknolojisi maliyetler Toprak buhar çıkarma teknolojisi maliyetlerine yakındır. Sade biyolojik solunum teknolojisinin maliyeti \$20den \$50\tona kadar değişkenlik gösterir. Bu maliyetler derinliye tedavi görmüş toprağın miktarına ve havalandırma kolaylığına göre değişir(Testa ve Winegardner 1991) Derin topraklar için solunum maliyetleri \$150\ton-a kadar çıkabilir.

4.7 Termal Ekstraksiyon

Petrollü hidrokarbonlarla kirletilmiş toprakların termal çıkarma yolu ile tedavisinin maliyeti \$74\ton-dan \$184\ton-a kadar değişebilir. Bu değişkenliğin sebebi sistem kurmaya ve tedavi görecekt toprak miktarına göre değişir.

4.8 Termal Yakma

Yakma fırınlarının yüksek sermaye maliyeti vardır ve düşük ısı sistemlerinde işlem yapmak daha pahalıdır. Termal yakmanın yüksek maliyetli olmasının sebebi bunlardır:

- Yüksek giderme verimliliği gerekir bu da yüksek işlem ısısı gerektirir
- Yüksek ısı daha dayanıklı ekipmanlar ve daha çok enerji gerektirir
- Daha donanımlı gaz yığın ekipmanları yanmış gazları tedavi etmek için gerekir.
- Genellikle geniş alanların tedavisi dar alanların tedavisine göre daha ekonomiktir. Şöyle ki geniş alanda 30.000 tondan fazla tedavi görmüş malzeme için maliyet \$200/tondan \$500/tona kadar ise, dar alanda 5000 tondan az tedavi görmüş malzeme için maliyet \$500/tondan \$1500/tona kadar çıkabilir

Tablo 4. 3 Bazı iyileştirme teknolojileri ile ilgili maliyet analizi

Teknoloji	Toplam Maliyet US (\$)	Kirletici	Yerine Getirme Süresi (ay)
Termal Yakma		Zararlı Böcekler	
ENSCO (yakıcı türü)	32,772,259		2-3
APTUS (yakıcı türü)	20,810,416		5
Kızılötesi Yakma		Zararlı Böcekler	
Ep toksit toprak	7,188,849		3
Çözücü Çıkarma	46-216/ton	Zararlı Böcekler	17
Vitrifikasyon	5,461,446	Radyoaktif Maddeler	6
Toprak Fıskırması Boşaltılması	42/m ³	Radyoaktif Maddeler	6
Biyolojik Solunum	30-90/ton		6-24
Toprak Buhar Çıkarma	20-50/ton	Petrollü Maddeler	6-24
Airsparging	26-66/m ³	Petrollü Maddeler	6-24
Vitrifikasyon	550/ton	Petrollü Maddeler	6-24
Bioremediasyon	105/m ³	Metaller	6-24

Tablo 4. 4 Çeşitli bioremediasyon teknolojileri ile ilgili maliyet analizi

Teknoloji	Muhtemel Tedavi Maliyet Aralığı (\$/ton)	Muhtemel Tedavi Maliyet Aralığı (\$/m ³)	Notlar ve Kaynaklar
Doğal (pasif) Bioremediasyon	(yok)	(yok)	(1)
In-situ Bioremediasyon	50-100	50,4-93,9	(2,3)
Biyolojik Solunum	10-150	9,9-152,8	(2,3)
Biyolojik Solunum (SVE)	15-38	15,28-38,2	(2,4)
Arazi Düzenlemesi	5-70	5.3-70,2	(2,4)
Komposlaştırma	N/A	N/A	(4)
(1) İzleme ve kapanış belgeleri maliyetleri arazinin ölçümüne tedavi görmüş toprağın miktarına göre \$ 10000' den \$ 50000' e kadar değişkenlik gösterebilir.			
(2) Başlangıç tedavi ve analizleme maliyetleri fiyatlara dahil değildir. Tarama artırılabilirlik çalışmaları, maliyetleri \$ 10000' den \$ 50000' e kadar değişir. Dizayn artırılabilirlik çalışmaları maliyetleri \$ 100000' den fazladır, eğer ender kirleticiler varsa.			

BÖLÜM BEŞ

SONUÇLAR

Bu tezin temel düşüncelerinden biri ham petrolün ne olduğu, nasıl oluştuğu ve nerelerde bulunduğu. Ham petrolün işlenmesiyle toplam çeşit ürün elde edilmektedir. Bu ürünler içerisinde en çok kullanılan benzin, fuel oil, motorin ve LPG'dir.

Petrol bildiğimiz gibi tükenir özellikteki hidrokarbon kaynağıdır. Buna rağmen global petrol talebi yılda ortalama % 2 artmaktadır. Bu nedenle de petrol önümüzdeki yıl içerisinde enerji güvenliği alanındaki önemini korumaya devam edecektir. Kanıtlanmış petrol rezervlerinde ilk sırayı Venezuela alırken bu ülkeyi Suudi Arabistan, Kanada, İran ve Irak takip etmektedir. Petrol üretiminde ise ilk sırayı Rusya alırken, Rusya'yı Suudi Arabistan ve ABD izliyor. Dünyanın en fazla petrol tüketen ülkesi sıralamasında ABD ilk sırayı alırken ABD'yi Çin takip ediyor.

Bu tezin diğer temel düşüncelerinden biride yer altının derinliklerine ulaşmak için yapılan delik delme işlemi, yani petrol sondajını değerlendirmektir. Sondajcılığın tarihçesi günümüzden 4000 yıl öncelerine Çin ve Eski Mısırlılara kadar dayanmaktadır. Sondaj genellikle çeşitli amaçlar için yapılmaktadır. Jeolojik tabakaları saptamak, kayaçlar ile ilgili bilgi almak, su aramak ve üretmek, petrol aratmak ve üretmek bu amaçlardan sadece birkaç taneisidir. Ayrıca sondajlar yapılış amaçlarına, derinliklerine, yapıldıkları yere, aranan maddelere, uygulanan yöntemlere göre türlere ayrılır. Takım dizisi ve ucundaki delici ucu yukarı kaldırılıp aşağıya vurulması ve böylece formasyonun matkap tatarından parçalanarak kuyunun açılması şeklinde özetlenen darbeli sondaj yöntemi günümüzde yerini daha gelişmiş sondaj yöntemlerine bırakmıştır. Ancak bu yöntem günümüzde fore, kazık, temel inşaatlarında (köprü, liman inşaatları vs. gibi) yaygın olarak kullanılmaktadır. Kendi eksenini etrafında dönen bir matkabın yer altında kayaçları parçalaması ve kesilen parçaların bir sıvı yardımıyla yüzeye çıkarılması esasına dayanan sondaj yöntemi ise rötary (döner) sondaj yöntemidir.

Bu tezde anlatılan bir diğerkonu ise toprak kirliliği, toprak kirliliğine nelerin sebep olduğu, petrol sondajı kaynaklı kirlilik, petrol atık tipleri, toprak arıtımı için gerekli çevresel koşullar ve petrol ile kirlenmiş toprakların arıtımına dahil yapılmış çalışmalardır. Toprak kirliliği katı, sıvı ve radyoaktif kirleticiler tarafından fiziksel ve kimyasal özelliklerinin bozulmasıdır. Toprak kirliliğinin başlıca sebepleri kazalar, bilerek atılan ve dökülen tehlikeli madde ve atıklar, atmosferden yağış ve rüzgar yoluyla toprağa gelen kirleticilerdir. Bunun yanı sıra en önemli toprak kirliliği etmenlerinden biri petrol ve petrol türevlerinin oluşturduğu kirliliktir. Petrol kirliliğinin nedenleri araştırıldığında, petrol üretimi ve nakli sırasında meydana gelen kazalardan kaynaklandığı görölmektedir. Petrolün yapısında bulunan düşük kaynama noktasına sahip bileşiklerin ve aromatiklerin canlı organizmalar üzerinde zehirleyici bazılarında ise kanserojen etkiye yol açtığı bilinmektedir. Petrollü kirleticilerin bitkiler üzerindeki etkisinin niteliği ve boyutu daha farklıdır. Petrol tabakası bitkilerin üzerini ince film halinde kaplayarak oksijen diffizyonunu engellemekte ve bitki köklerine oksijen gitmesini engellemektedir. Petrol bitkilere olan zararlarının dışında toprağın fiziksel özelliklerini de değiştirmekte, biyolojik aktifliği etkilemekte ve yapısındaki bileşikler nedeniyle kirlletmektedir. Ayrıca petrollü kirleticiler yer altında ve yüzeysel suların kirlenmesine de neden olmaktadır. Petrollü hidrokarbonlarla kirlenmiş toprakların arıtımı için gerekli çevresel koşullar vardır. Toprak mikroorganizmaları petrollü hidrokarbonları sadece uygun nem koşulları, uygun oksijen konsantrasyonu, topraktaki azot (NE) ve fosfor (P) miktarı optimum pH sınır değerı uygun sıcaklık koşulları altında biyodegrede edebilirler. Petrolle kirlenmiş toprakların arıtılması oldukça pahalı ve güç olup uzun zaman gerektirmektedir. Bu alanda çalışma yapan kişilerin görüşlerini şöyle açıklamak mümkündür: Eckenfelder ve Norris (1993), yıllardır petrol ile kirlenmiş toprakların iyileştirilmesinde kirleticinin toprak yüzeyinden kazınıp başka yere götürölmesi, yakılması, havalandırılarak bertarafı gibi fiziksel ve kimyasal yöntemlerin kullanıldığını bildirmişlerdir. Bu metotların hem pahalı hem de oldukça işgücü gerektiren çalışmalar olduğunu, ayrıca bu geleneksel temizleme metotları ile kirleticilerin topraktan tamamen uzaklaştırılmasının mümkün olmadığını savunmuşlardır.

Nito ve diğer., (1997) petrol ürünlerinin parçalanması sonucu en önemli problemin zararlı atıkların örneğin benzen, fenol ve azot oksitlerin meydana gelmesi olduğunu açıklamışlardır.

Von Wedel ve diğer., (1988) toprağın petrollü hidrokarbonlardan kaynaklanan kirliliği ortadan kaldırmak için kendiliğinden savunma mekanizmaları oluşturduğu düşünülmüş ve ancak bu mekanizmalar o anki çevresel koşullar ve biyolojik çeşitliliğin durumuna göre biyoremediasyonun başarısını etkileyebileceğini ve PPÜ bulaşmış toprakların en uygun biyoremediasyon için aerobik koşulların varlığının çok önemli olduğunu bildirmişlerdir. Aynı zamanda toprakta oksijen varlığı mikrobiyal aktivite, toprak tekstürü, su içeriği ve derinliğe bağlı olduğunu ve düşük oksijenli koşullarda petrollü hidrokarbonların biyoremediasyonun sınırlandığını tespit etmişlerdir.

Bu tezin en temel en önemli konusu ise petrol sondajı sırasında oluşan kirliliğin önlenmesine yönelik teknolojiler ve bu teknolojilerin etkinlik ve maliyet açısından kıyaslanmasıdır. Kirletilmiş toprak kirletici yoğunluğunun uygun yönetmelik sınırlarını aşmış topraklar olarak tanımlanabilir. Su ve hava kirliliğine uygun yönetmeliklerin bir çok ülkelerde olmasına rağmen çok az ülkenin toprak kirliliği ile ilgili yönetmeliği vardır. Son on senede toprak kirliliğinin çözümünde en yaygın yaklaşım kazmak ve bertaraf sahasına bırakmak olmuştur. Bunun yanı sıra kirletici akışının sahanın başka yerlerine gitmesini engellemek için bariyerler kullanılmıştır. Bu uygulamalar etraftaki tehlikeleri önlese de kirletici kaynağını tedavi etmek için uygun değildir. Buda toprak iyileştirmesinde daha yeni ve etkili teknolojilerin geliştirilmesine olanak sağlamıştır. Bu teknolojileri Biyolojik, Fiziksel ve Kimyasal, Termal ve Elektrokinetik teknolojiler olarak sınıflandırabiliriz. Biyolojik teknikleri bioremediasyon prensibine dayanmaktadır. Bu mikroorganizmalar kullanılarak zararlı maddeleri toksik olmayan bileşiklere dönüştüren bir proses olup kimyasal sıvıların ve tehlikeli atıkların arıtılması için kullanılır. Bioremediasyonda rol oynayan mikroorganizmalar funguslar, mayalar ve bakterilerdir. Bunlar zararlı atıları zararsız yan ürünlere dönüştürdükten sonra ya ölürlere ya da sayıları normal popülasyon düzeyine ulaşır. Böylece ekolojik denge bozulmaz. Bioremediasyonun

üç tekniği bulunmaktadır. Bunlar ex-situ arıtım in-situ arıtım ve kombine arıttır. Ex-situ arıtımının sulu ve katı faz işlemi olarak iki çeşiti bulunmaktadır. Arazi düzenlenmesi ve toprak bio-yığınları katı faz işlemi örnek olabilir. Bu teknolojilerin ana prensibi toprağın kazılması mikroorganizmaların etkinliğinin hava ve besin maddeleri ile ilave edilmesi ve nem oranının kontrol edilmesiyle uyarılmasından oluşmaktadır. Doğal zayıflama tekniği başka bir bioremediasyon tekniğidir. Bu teknikte biyolojik parçalanma doğal olarak insan müdahalesi olmadan gerçekleştiği için belli bir sabit bir takip gerektirir. Gübreleme diğer bir bioremediasyon tekniğidir. Bu organik sindirilebilir kirleticilerin zararsız ve dengeli ürünlere dönüştüğü biyolojik bir süreçtir. Bioremediasyonun diğer bir tekniği olan in-situ yani yerinde arıtımın ise bioventilasyon ve peroksit enjeksiyonu gibi çeşitleri vardır. Bioventilasyon tekniğinde atmosferik hava, mikroorganizmalara gerekli oksijeni sağlamak için doymamış tabakadaki su tablası üzerindeki toprağa özel borular içinde verilir. Peroksit enjeksiyonu tekniğinde ise oksijen toprağa hidrojen peroksit enjeksiyonu yoluyla sıvı bir formda verilir. Bio-hava ile sıyırma ve biorehabilitasyon da bioremediasyon teknikleridir. Bio-hava ile sıyırma tekniğinde amaç toprakta uçucu bileşiklerin konsantrasyonunu azaltmak, yeraltı suyunda çözündürmektir. Biorehabilitasyon teknolojisinde ise toprak altındaki suyun oksijen ve besin maddeleri ilave edilmiş yüzeye pompalanmasıyla kirletilmiş bölgeye girişi önlenir ve bu suyun kirletilmiş alandan aşağı doğru akışı sağlanır. Bioremediasyonun ekolojik olarak güvenli doğal bir proses olması kontaminantlar çevresel bir ortamdan bir diğerine transfer edilmeden hedef kimyasal maddeler tamamen ortadan kaldırılması tehlikeli atıkların bertaraf edilmesi için sıklıkla kullanılan teknolojilere göre daha ucuz olması (örneğin, bioremediasyon ile bir bölgenin temizlenme maliyeti 45–50 milyon \$ iken atıkların ortadan kaldırılması için bir fırın inşa etme maliyeti 140 milyon \$'a kadar çıkmaktadır.) gibi avantajları ve Sahip olduğu bazı sınırlamalar bioremediasyonun bir temizleme teknolojisi olarak yaygın kullanımını engellemesi Bioremediasyonla yapılan temizleme işlemi yakma veya toprağın kazılıp atılması ile karşılaştırıldığında uzun bir zaman alması bazı toksik yan ürünlerin oluşumuna karşı önceden tedbir alınması gibi dezavantajları vardır

Toprak iyileştirilmesinde diğer bir teknoloji ise fitoremediasyon teknolojisidir. Fitoremediasyon topraktaki kirleticilerin çeşitli bitkiler kullanılarak ekstrakte edilmesi bitki bünyesinde tutulması, sabitlenmesi ya da degridasyon içeren bir teknolojidir. Fitoremediasyonun en önemli avantajlarından biri proses maliyetinin son derece ekonomik olmasıdır. Bunun yanı sıra fitoremediasyonun uygun maliyetli, yeşil teknoloji olması, erozyon kontrol sağlanması gibi avantajları, uzun zaman gerekmesi, iklime bağlı olması, iklimle değişebilen olması, etkili derinliğin bitki kökleriyle sınırlı olması gibi dezavantajları vardır.

Fiziksel ve kimyasal teknikler fiziksel ve kimyasal olaylara dayanmaktadır. Bu teknolojiler içerisinde en çok kullanılan toprak buhar çıkarma teknolojisidir. Burada ana taşıma mekanizması buharlaşmadır. Bu teknoloji kolay ulaşılabilir ekipmanlarla yapılır ve çok sade kurulumu vardır. Diğer teknolojilerle de birleşebilir. Ancak daha az geçirgenli sahalarda daha az verim sağlar. Çıkan buharın tedavisi gerekebilir. Genellikle toprak buhar çıkarma teknolojisinin maliyeti $\$15.2/m^3$ 'den $\frac{1}{2}40.3/m^3$ 'e kadar değişkenlik gösterebilir. Havayla sıyırma diğer bir fiziksel teknolojidir ve kirleticiyle dolu olan alana havanın enjekte edilmesi ve bu havanın daha sonra doymamış bölge üzerine boşaltılması prensibine dayanmaktadır. Bu teknolojinin maliyeti genel olarak $\$22/m^3$ ile $\$66/m^3$ arasında değişmektedir. Klorosuzlaştırma, Toprak yıkanması, Çözücü ile ekstraksiyon, Kazma, Taşıma, Dolgu, Bertaraf etme diğer fiziksel tekniklerdir. Kazma, Taşıma, Atık sahasına bertaraf etme maliyetleri son derece değişkendir. Yayınlanmış raporlarda maliyetlerin en az $\$22,9/m^3$ 'den $\$229,2/m^3$ 'e kadar değişkenlik gösterebileceği belirtilmiştir.

Çözücü ile ekstraksiyon teknolojisinde çözücü olarak organik kimyasal kullanılır. Çözücü çıkarma tekniği kirleticinin yok edilmesini sağlamaz, sadece onun topraktan ayrılmasını sağlar. Bu yüzden de çözücü çıkarma tekniği toprak yıkama tekniği gibi bir ön işlem teknolojisidir.

Termal çıkarma, Termal yakma, Camlaştırma termal tekniklerdir. En çok kullanılan teknolojilerden biri termal yakma teknolojisidir. Organik kirleticilerin yüksek sıcaklıkta, yeterli oksijen varlığında yakılması ve de kirleticileri

karbondioksit ve suya dönüştürür ve böylece onların yıkımı gerçekleşir. Petrollü hidrokarbonlarla kirletilmiş toprakların termal çıkarma yolu ile tedavisinin maliyeti \$74\ton-dan \$184\ton-a kadar değişebilir.

Termal enerjiye dayalı bir S/S teknolojisi olan vitrifikasyon, kirlenmiş toprakların ısıtılıp eritilmesi için elektrik enerjisinin kullanıldığı bir yöntemdir. Büyük elektrodların toprağa yerleştirilmesiyle yakılıp eritilen toprak, soğuduğunda sert, monolitik, kimyasal olarak inert ve cam benzeri bir materyale dönüşmektedir.

Toprakların iyileştirilmesinde biyolojik, fiziksel- kimyasal, ve termal teknolojilerin yanı sıra elektrokinetik teknolojiler de vardır. Elektrokinetik teknolojiler, ince tanecikli ve yüksek derecede geçirgen topraklardaki kirleticilerin ekstraksiyonunda oldukça etkilidir. Kirletici hareketinin yönü ve derecesi; kirleticinin tipi ve konsantrasyonu, toprağın tipi ve yapısı ve sistemin arayüzey kimyası gibi çok sayıda faktör tarafından belirlenmektedir. Teknolojinin verimini artırmak ve kirleticinin mobilitesini çoğaltmak için su veya bazı uygun tuz çözeltileri sisteme eklenebilmektedir.

Nihai sonuç olarak petrolle kirlenmiş toprakların arıtılması için petrolün içeriği ve kirlettiği hacim toprağın yapısı mevsimsel özellikler göz önüne alınarak uygun arıtım yöntemleri denenmektedir. Toprakta petrolün dağılması, yüzeyde kalıp yaklaşık 5 cm derinliğe kadar sızmış ise, en pratik çözüm kirlenmiş toprağın yüzeyden toplanarak kaldırılmasıdır. Temizleme işlemi, petrolün yayılmış olduğu yüzey alanına bağlı olarak insan gücü ile veya mekanik ekipmanlar ile yapılmaktadır. Toplanan toprak, yakma fırınında yakılarak petrolden arıtılır veya kontrollü olarak araziye gömülerek uzaklaştırılır. Petrolün daha derine sızması durumunda ise daha uygun biyolojik fiziksel ve kimyasal teknolojilerin kullanılması gerekmektedir. Ayrıca fiziksel metotlar zararlı organik bileşikleri yok etmede biyolojik yöntemler kadar efektif değildir. En önemli biyolojik tekniklerden bir olan biyoremediasyon tekniği arıtım verimi arıtım maliyeti ve arıtım süresi açısından çok avantajlı ve tavsiye edilen bir tekniktir. Şöyle ki biyoremediasyon ile bir bölgenin temizlenme maliyeti 45-50 milyon \$ iken atıkların ortadan kaldırılması için bir fırın inşa etme maliyeti 140

milyon \$'a kadar çıkmaktadır. Diğer bir biyolojik teknik olan fitoremediasyon tekniğı uygun maliyetli olmasına rağmen uzun zaman gerektirmektedir. Fiziksel bir teknik olan toprak buhar ile ekstraksiyon tekniğı sade kurulum kolay ulaşılabilir ekipmanlar ve kısa tedavi süresi açısından uygun ve tavsiye edilebilir teknolojilerden biridir.



KAYNAKLAR

- Acar, Y.B. ve Gale, R.J. (1995). Electrokinetic remediation: basics and technology status. *Journal of Hazardous Materials*, 40, 117-137.
- Achuba, F.I. ve Peretiemo-Clarke, B.O. (2008), Effect of spent engine oil on soil catalase and dehydrogenase activities. *International Agrophysics*, 22,1-4.
- Alexander, M. (1999). *Biodegradation and bioremediation second edition*. New York: Academic Press
- Altınbaş, U. ve Alper, E. (1992). *Toprakta petrol kirliliği*. TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi Çevre Mühendisliği Bölümü.
- Altınbaş, Ü., Çengel, M., Uysal, H., Okur, B., Okur, N., Kurucu Y., ve Delibacak, S., (1992). *Toprak bilimi*. İzmir: Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları
- Arhan, Y. (1986). Environmental management for developing countries. *Preprints of the Third Symposium*, İstanbul.
- Atlas, R.M. (1991). Microbial hydrocarbon degradation- bioremediation of oil spills. *Journal of Chemical Technology and Biotechnenology*, 52:149 – 156.
- Atlas, R.M. (1978). Microorganisms and petroleum pollutants. *BioScience*, 28:387-391.
- Atlas, R.M. ve Bartha, R. (1992). Hydrocarbon biodegradation and oil spill bioremediation. *Advances in Microbial Ecology*, 12:287 – 338.
- Atuanya, E.J. (1987). Effect of oil pollution on physical and chemical properties of soil:a case study of waste oil contaminated delta soil in Bendel state , Nigeria. *Journal of Applied Science*, 55, 155-176.

- Augusto P. A., Grande, T. C., Montaire P., Estevez A., ve Barbosa D., (2010). Remediation of soils contaminated with pesticides: a review. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 438–467.
- Banks, M.K., Mallede, H., ve Rathbone, K., (2003). Rhizosphere microbial characterization in petroleum-contaminated soil. *Soil and Sediment Contamination*, 12(3):371-385.
- Berkes, F., ve Kışlalıoğlu, B.M, , (1993). *Çevre ve ekoloji*. İstanbul: Remzi Kitabevi.
- Brohon, B., ve Delolme, C., (2001). Complementarity of bioassays and microbial activity measurements for the evaluation of hydrocarbon-contaminated soils quality. *Soil Biology and Biochemistry* 33,883-891.
- Cataldo, D.A., Bean, R.M., ve Fellow, R.J. (1987). *Uptake and fate of phenol, aniline and quinoline in terrestrial plants*, In: Gray RH, Chess EK, Mellinger PJ, Riley RG, Springer DL, editors. Hanford Life Science Symposium Health Environment Respect Complex Organic Mixtures, vol. 24, Richland, WA: Pacific Northwest Lab; 631-40
- Ceyhan, N., ve Esmeray E., (2012). Petrol kirliliği ve biyoremediasyon. *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, 5,1, 95-101.
- Chaineau, C.H. Rougeux, G., Yepremian C., ve Oudot J., (2005). Effects of nutrient concentration on the biodegradation of crude oil and associated microbial populations in the soil, *Soil Biology & Biochemistry*, 37, 1490-1497.
- Conner, J.R. (1990). *Chemical fixation and solidification of hazardous wastes*. New York: Van Nostrand Reinhold Press

Cookson, J.T. (1995). *Bioremediation engineering: Design and Applications*. McGraw Hill, New York
Vidali M., 2001. *Bioremediation An Overview Pure Application Chemistry*, 73 ,7 , 1163-1172.

Deliormanlı, A., (2014). *Maden arama ve sondaj tekniği sunum III*. 20 Şubat 2015, http://web.deu.edu.tr/maden/docs/maden_arama_sondaj_teknigi/sondajtekni_gisunum_III_deliormanli.pdf.

Dibble, JT, ve Bartha, R. (1979). Effect of environmental parameters on the biodegradation of oil sludge. *Applied and Environmental Microbiology* 37, 729 – 739.

Dindar, E., Şağban O., ve Başkaya, H, (2010). Kirlenmiş toprakların biyoremediasyon ile ıslahı. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 15, 2.

Eckenfelder, W.W.J. ve Norris, R.D. (1993). Applicability of biological process for treatment of soils, In *Emerging Technologies in Hazardous Waste Management*, III. Tedder, D.W. and Pohland, F.G., Eds. *American Chemical Society*, Washington, D.C., 138-158.

Eraydın E. E, (2010). *Petrol ile kirlenmiş toprakların biyolojik olarak iyileştirilmesinin laboratuvar koşullarında denenmesi*. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara

Erdin, E., (2015). Kompost ve kompostlaştırma hakkında özlü bilgiler. 12 Nisan 2015, <http://web.deu.edu.tr/erdin/pubs/doc25.htm>.

Frankenberge, W.T., (1992). The need for a laboratory feasibility study in bioremediation of petroleum hydrocarbons. In: Calabrese EJ, Kostecki PT (eds) *Hydrocarbon contaminated soils and ground water*, Vol2, Lewis publishers, Boca Raton, 237 – 293.

- Frazar, C. (2000). The bioremediation and phytoremediation of pesticide-contaminated sites. *National Network of Environmental*.
- Grande, T. C., Augusto, P. A., Monteiore P., Estevez A., Barbosa D., (2008), Remediation of soils contaminated with pesticides: a review. *Proceedings of the 5th European Conference on Pesticides and Related Organic Micropollutants in the Environment and the 11th Symposium on Chemistry and Fate of Modern Pesticides*, Marseille, 22-25.
- Hoeppel, R.E., Hinchey, R.E., ve Arthur, M.F. (1991). Bioventing soils contaminated with petroleum hydrocarbons. *Journal of Industrial Microbiology*, 8, 141-146.
- Huesemann, M., (1994). Guidelines for land treating petroleum hydrocarbon contaminated soils. *Journal of Soil Contamination*, 3, 299 – 318.
- İstanbul Büyükşehir Belediyesi- İBB, (b.t.). *Atık yönetimi*. 10 Mart 2015, <http://www.ibb.gov.tr/sites/atikyonetimi/Documents/pdf/kompost-nedir.pdf>.
- Kamaludeen, S. P. B. K., Arunkumar, K. R., Avudainayagam, S., ve Ramasamy, K., (2003). Bioremediation of chromium contaminated environments. *Indian Journal of Experimental Biology*, 41, 972-985.
- Kocaer, O., ve Başkaya, H., (2003). Metallerle kirlenmiş toprakların temizlenmesinde uygulanan teknolojiler. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 8,1.
- Leahy J.G., ve Colwell R., (1990). Microbial degradation of hydrocarbons in the environment. *Microbiological Reviews*, 54, 305 – 315.
- Margesin, R., Zimmerbauer, A., ve Schinner, F. (1999). Soil lipase activity a useful indicator of oil biodegradation. *Biotechnology Techniques*, 13, 859-863.

- Mirsal, I.A., (2004). *Soil pollution: origin, monitoring and remediation*. Berlin: Springer Verlag Heidelberg Press.
- Miller, R.M., (1995). Biosurfactant facilitated remediation of metal contaminated soils. *Environmental Health Perspectives*, 103, 59-62.
- Mills, A.L., ve Wassel, R.A., (1980). Aspects of measurement of diversity for microbial communities. *Applied Environmental Microbiology*, 40, 578-586.
- Morgan, P., ve Watkinson, R.J., (1989). Hydrocarbon degradation in soils and methods for soils biotreatment. *CRC Critical Reviews in Biotechnology*, 8, 305-333.
- Mrozik, A., Piotrowska, Z., ve Labuzek, S. (2003). Review: Bacterial degradation and bioremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Polish Journal of Environmental Studies*, 15-25.
- Mulligan, C. N., Yong, R. N., ve Gibbs, B. F., (2001). Remediation technologies for metalcontaminated soils and groundwater: an evaluation. *Engineering Geology*, 60, 193-207.
- Namlı A., (2013). *Toprak kirliliğinin biyolojik yöntemlerle iyileştirmesi ders notları*. Ankara: Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yayınları.
- Nannipieri, P., Grego, S., ve Ceccanti, B., (1990). Ecological significance of the biological activity in soils. In: Bollag, J. M., Stotzky, G. (Eds.). *Soil Biochemistry*. 293-355, New York: Marcel Dekker.
- Nito, S., Akimoto, Y., Imagawa, T., ve Inouye, Y. (1997). Comparative study of on formations of polychlorinated dibenzo-p-dioxin, polychlorinated dibenzofuran and related compounds by pyrolysis. *Chemosphere*, 35, 1717-1727.

- Norris, R.D. (Ed). (1994). *Handbook of bioremediation*. Florida: CRC Press
- Odu, C.T.I., (1977). Pollution and the environment. *Bulletin Science Association of Nigeria*, 3(2), 284 -285.
- Odu, C.T.I., (1978). The effect of nutrient application and aeration on oil degradation in soil. *Environmental Pollution*, 15, 235-240.
- Osuji, LC., ve Nwoye, I., (2007). An appraisal of the impact of petroleum hydrocarbons on soil fertility: the owaza experience. *African Journal of Agricultural Research*, 2(7), 318-324.
- Özdemir, A., (2007). *Sondaj tekniğine giriş*. 15 Nisan 2015, <http://www.adilozdemir.com/upload/dokumanlar/sondaj-teknigine-giris-adil-ozdemir-2009.pdf>, Ankara: Mattek Matbaacılık Basım Yayın.
- Pamir, N., (2005). Enerji politikaları ve küresel gelişmeler. *V. Enerji Sempozyumu*, Ankara.
- Rahman, K.S.M., Thahina, J., Rahman, Y., Lakshmanaperumalsamy, P., ve Banat, I.M., (2002). Towards efficient crude oil degradation by a mixed bacterial consortium. *Bioresource Technology*, 85, 257-261.
- Rouse, J.D., Sabatini, D.A., Suflita, J.M., ve Harwell, J.H., (1994). Influence of surfactants on microbial degradation of organik compounds. *Critical Reviews on Microbial Degradation of Organic Compounds*, 24, 325-370.
- Salt, D.E., Smith, R.D., ve Raskin, I., (1998). Phytoremediation. *Annual Reviews Physiology Plant Molecular Biology*, 49, 643-668.

- Schnoor, J.L., Licht, L.A., Mccutcheon, S.C., Wolfe, N.L., ve Carreira, L. H., (1995). Phytoremediation of organic and nutrient contaminants. *Environmental Science and Technology*, 29, 318-323.
- Song, X.M., Hase, A., Laukkanen, A., Salonen, S. ve Hakala, E., (1992). The effect of oxygen enriched burning in hazardous waste incineration. *Chemosphere*, 24, 249-259.
- Tabatabai, M.A., (1977). Effects of trace elements on urease activity in soils. *Soil Biology and Biochemistry*, 9, 9-13.
- Tai, H. S., ve Jou, C.J.G., (1999). Immobilization of chromium contaminated soil by means of microwave energy. *Journal of Hazardous Materials*, 65, 267-275.
- Testa, S.M., ve Winegardner D.L., (1991). Aquifer restoration and soil remediation alternatives. *Restoration of Petroleum contaminated Aquifers*, Lewis Publishers Inc. MI, USA, 153-190.
- Tisdale, S., ve Nelson, W., (1975). *Soil fertility and fertilizer*, (3 rd Ed.). New York: Macmillan Publication
- Topp, E., Scheunert, I., Attar, A., ve Korte, F. (1986). Factors affecting the uptake of ¹⁴C labeled organic chemicals by plants from soil. *Ecotoxicol Environmental Safety*, 11, 219-228.
- Torstensson, L., Pell, M., ve Stenberg, B.O., (1998). Need of a Strategy for evaluation of arable soil quality. *AMBIO* 27 (1). 4-7.
- Türkoğlu, B., (2006). *Toprak kirlenmesi ve kirlenmiş toprakların ıslahı*. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana.

- Ünlü, K., (1998). Toprak kirliliği: özellikleri, kontrolü ve temizlenmesi. *Çevre ve Mühendis Dergisi*, 16, 20-29.
- Vanlı, Ö., ve Yazgan M., (2006). Ağır metallerle kirlenmiş toprakların temizlenmesinde fitoremediasyon tekniği. *Türkiye III. Organik Tarım Sempozyumu*, Yalova.
- Vidali, M., (2001). Bioremediation: an overview. *Pure Applied Chemistry*, 73, 1163–1172.
- Von Wedel, R.J., Mosquear, C.D., Goldsmith, Hater G.R., Wong, A., Fox T.A., Hunt, W.T., ve diğer., (1988). Bacterial biodegradation of petroleum hydrocarbons in groundwater: in situ augmented bioreclamation with enrichment isolates in California. *Water Science and Technology*, 20, 501-503.
- Walter, M.V., Nelson, E.C., Firmstone, G., Martin, D.G., Clayton, M.J., Simpson, S., ve diğer., (1997). Surfactant enhances biodegradation of hydrocarbons: microcosm and field study. *Journal of Soil Contamination*, 6(1), 61-77.
- Wang, X., ve Bartha, R., (1990). Effects of bioremediation on residues, activity and toxicity in soil contaminated by fuel spills. *Soil Biology & Biochemistry*, 22, 501-505.
- Wolfe, NL., Ou, T.Y., ve Carreira L., (1993). Biochemical remediation of TNT contaminated soils. *Report to US Army Corps Engineer Waterways Experiment Station*, Mississippi.