

**T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HİDROJENE DAYALI MEMBRAN BİYOFİLM REAKTÖR İLE
TETRAKLOROETİLENİN BİYOLOJİK OLARAK İNDİRGENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Yük. Müh. Serdar KARATAŞ

(07112202)

Anabilim Dalı: Çevre Mühendisliği

Programı: Çevre Teknolojisi

Danışman: Prof. Dr. Halil HASAR

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 08 Haziran 2012

HAZİRAN-2012

**T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HİDROJENE DAYALI MEMBRAN BİYOFİLM REAKTÖR İLE
TETRAKLOROETİLENİN BİYOLOJİK OLARAK İNDİRGENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Yük. Müh. Serdar KARATAŞ

(07112202)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 08.06.2012

Tezin Savunulduğu Tarih : 05.07.2012

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Halil HASAR (F.Ü)

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Ubeyde İPEK (F.Ü)

Prof. Dr. Ayhan ÜNLÜ (F.Ü)

Prof. Dr. Sevda KIRBAĞ (F.Ü)

Prof. Dr. İsmail KOYUNCU (İ.T.Ü)

TEMMUZ-2012

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın hazırlık, planlama, yürütülme, kontrol ve baskı aşamasında göstermiş olduğu yoğun ve özverili katkılarından dolayı danışman hocam *Sayın Prof. Dr. Halil HASAR'a*,

Mikrobiyal türlerin tespitinde tecrübe ve bilgilerinden faydalandığım sayın Doç. Dr. Bestamin ÖZKAYA ve Doç. Dr. Erkan ŞAHİNKAYA'ya,

Doktora çalışmam boyunca destek gördüğüm çevre mühendisliği bölümünde görevli *Arş. Gör. Ergin TAŞKAN*, yüksek lisans öğrencisi *Memet PALTA* ve diğer bölüm hocalarıma,

Yaşamım ve eğitimim boyunca hep yanımda olan ve desteklerini eksiltmeyen eşim Nurtaç KARATAŞ'a, kardeşlerime, annem Besra KARATAŞ ve babam Mehmet KARATAŞ'a teşekkür ederim.

Ayrıca, 108Y136 nolu “Klorlu Organik Bileşiklerin Hidrojene Dayalı Membran Biyofilm Reaktörü İle Halojensizleştirilmesi” başlıklı proje kapsamında doktora çalışmamın yürütülmesi için maddi destek sağlayan TÜBİTAK'a ve çalışmada yardımlarını esirgemeyen proje ekibine teşekkür ederim.

Serdar KARATAŞ
ELAZIĞ - 2012

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
TEŞEKKÜR.....	I
İÇİNDEKİLER.....	II
ÖZET.....	V
SUMMARY.....	VI
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	VII
TABLOLAR LİSTESİ.....	XVI
KISALTMALAR.....	XX
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Genel Bilgi.....	1
1.2. Çalışmanın Amacı.....	2
1.3. Çalışmanın Kapsamı.....	2
2. LİTERATÜR.....	3
2.1. Hidrojen.....	3
2.1.1. Genel Bilgi.....	3
2.1.2. H ₂ 'nin Elektron Verici Olarak Kullanımı.....	4
2.2. Halojenli Organik Maddeler.....	7
2.2.1. Genel Bilgi.....	7
2.2.2. Tetrakloroetilen.....	9
2.2.3. Trikloroetilen.....	10
2.2.4. Dikloroetilen.....	10
2.2.5. Vinil Klorür.....	10
2.2.6. Eten.....	11
2.2.7. Klorlu Organik Bileşiklerin Fizikokimyasal Özellikleri.....	11
2.3. Halojensizleştirme.....	12
2.3.1. Genel Bilgi.....	12
2.3.2. Terminoloji.....	14
2.3.3. Halojensizleştirme İle İlgili Yapılmış Çalışmalar.....	19
2.4. Halojensizleştirmede Mikroorganizmaların Rolü.....	40
2.4.1. Genel Bilgi.....	40
2.4.2. Halojensizleştirmede Mikrobiyal Etkinlik İle ilgili Yapılmış Çalışmalar....	43
2.5. Membran Biyofilm Reaktör.....	48
2.5.1. Genel Bilgi.....	48
2.5.2. Kabarcıksız Gaz Difüzyon Membranları.....	51

2.5.3. Hidrojen Esaslı Membran Biyofilm Reaktör İle İlgili Yapılmış Çalışmalar..	52
2.5.4. Akı.....	57
2.5.5. H ₂ Akı Hesaplamaları	64
2.5.6. Kütle Denklemleri.....	66
3. MATERYAL VE METOT.....	69
3.1. Sirkülasyonlu H ₂ Esaslı Membran Biyofilm Reaktör.....	69
3.2. Tam Karışımli H ₂ Esaslı Membran Biyofilm Reaktör	75
3.3. H ₂ Esaslı Anaerobik Reaktör.....	76
3.4. Sentetik Su.....	77
3.5. Reaktörlerin Aşılması.....	78
3.6. İşletme Şartları.....	81
3.7. Analitik Metotlar.....	82
3.7.1. Genel Analizler.....	82
3.7.2. Halojenli Organik Madde Analizleri.....	83
3.7.3. Moleküler Analiz.....	84
3.7.3.1. DNA Ekstraksiyonu.....	85
3.7.3.2. Polimeraz Zincir Reaksiyonu.....	88
3.7.3.3. Denature Gradient Jel Electroforez.....	91
4. BULGULAR	93
4.1. Hidrojen Esaslı Anaerobik Reaktör.....	93
4.1.1. Kesikli İşletim Sonuçları.....	93
4.1.1.1. Sıvı Sonuçlar.....	93
4.1.1.2. Gaz Sonuçlar	97
4.1.2. Sürekli İşletim Sonuçları.....	100
4.1.2.1. Birinci İşletim.....	100
4.1.2.2. İkinci İşletim.....	106
4.2. İkinci PCE Beslemeli Sirkülasyonlu H ₂ Esaslı Membran Biyofilm Reaktör.....	109
4.2.1. Birinci İşletim.....	109
4.2.2. İkinci İşletim.....	111
4.2.2.1. Halojen Sonuçları.....	111
4.2.2.2. Akı Sonuçları.....	114
4.2.2.3. Kimyasal Sonuçlar.....	116
4.2.2.4. İndirgenme Hızı.....	117

4.3. Tam Karışımli H ₂ Esaslı Membran Biyofilm Reaktör.....	121
4.3.1. TCE Beslemeli İşletim.....	121
4.3.1.1. Kesikli İşletim.....	121
4.3.1.2. Sürekli İşletim.....	123
4.3.2. PCE Beslemeli İşletim.....	126
4.3.2.1. Halojen Sonuçları.....	126
4.3.2.2. Akı Sonuçları.....	129
4.3.2.3. Kimyasal Sonuçlar.....	132
4.3.2.4. Biyofilm Tarafından Kullanılan H ₂ Miktarı.....	139
4.3.2.5. İndirgenme Hızı.....	142
4.4. Sirkülasyonlu H ₂ Esaslı Membran Biyofilm Reaktör.....	144
4.4.1. PCE Beslemeli Sirkülasyonlu H ₂ Esaslı Membran Biyofilm Reaktör.....	144
4.4.1.1. Birinci İşletim.....	144
4.4.1.2. İkinci İşletim.....	155
4.4.2. TCE Beslemeli Sirkülasyonlu H ₂ Esaslı Membran Biyofilm Reaktör.....	167
4.4.2.1. Birinci İşletim.....	167
4.4.2.2. İkinci İşletim.....	174
4.4.3. DCE Beslemeli Sirkülasyonlu H ₂ Esaslı Membran Biyofilm Reaktör.....	180
4.4.3.1. Birinci İşletim.....	180
4.4.3.2. İkinci İşletim.....	183
4.5. Halojensizleştirme Basamaklarında Mikrobiyal Türlerin Tanımlanması.....	186
5. TARTIŞMA.....	202
5.1. PCE'nin ETH'e Kadar İndirgenerek Halojensizleştirilmesi.....	202
5.2. İndirgenme Hızının Tespiti.....	206
5.3. İndirgenme Akısının Tespiti.....	207
5.4. Hidrojen Gazının Biyofilm Tarafından Kullanılma Hızının Belirlenmesi.....	210
5.5. Halojensizleştirme Basamaklarında Mikrobiyal Türlerin Tanımlanması.....	211
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	217
7. KAYNAKLAR.....	223
ÖZGEÇMİŞ.....	238

ÖZET

HİDROJENE DAYALI MEMBRAN BİYOFİLM REAKTÖR İLE TETRAKLOROETİLENİN BİYOLOJİK OLARAK İNDİRGENMESİ

Çeşitli endüstrilerde ve temizlik işlemlerinde çözücü gibi farklı amaçlarla kullanılan ve kanserojen olarak sınıflandırılan tetrakloroetilen (PCE) yüzey ve yeraltı sularında kirlenmeye neden olmaktadır. Bu nedenle su ortamından uzaklaştırılması önem arz etmektedir. Bu çalışmada, H_2 esaslı membran biyofilm reaktör kullanılarak tetrakloroetilenin (PCE) içme sularında biyolojik olarak etene (ETH) indirgenmesi amacıyla deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Deneysel çalışmalar sonucunda, PCE'nin ETH'e kadar indirgenerek halojensizleştirilmesi, indirgenme hızının tespiti, indirgenme akısının tespiti, hidrojen gazının biyofilm tarafından kullanılma hızının belirlenmesi ve halojensizleştirme basamaklarında mikrobiyal türlerin tanımlanması amaçlanmıştır. Bu amaçları elde etmek için bir adet H_2 esaslı anaerobik reaktör, bir adet tam karışımli H_2 esaslı membran biyofilm reaktör ve dört adet sirkülasyonlu H_2 esaslı membran biyofilm reaktör kurulmuştur. Bu reaktörlerden bazıları hem PCE hem de TCE ile beslenmiş olup hem kesikli hemde sürekli işletilmiştir.

Çalışma sonucunda, hem H_2 esaslı anaerobik reaktör hem de H_2 esaslı membran biyofilm reaktörler ile hem PCE hemde TCE biyolojik olarak etene (ETH) kadar indirgenmiştir. Bu biyolojik proses esnasında alınan biyofilm örneklerinde mikrobiyal türler tanımlanmış olup tetrakloroetilenin etene kadar dönüşümünde en önemli mikroorganizma olan dehalococcoides türü bakteriler tespit edilmiştir. Ayrıca, H_2 esaslı membran biyofilm reaktörlerde elektron alıcı miktarlarına bağlı olarak halojen elektron eşdeğer akı değerleri ortalama 0,0003 ile 0,0058 $e^-eq/m^2.gün$ aralığında, nitrat elektron eşdeğer akı değerleri ortalama 0,00541 ile 0,1391 $e^-eq/m^2.gün$ aralığında ve sülfat elektron eşdeğer akı değerleri ortalama 0,01112 ile 0,165 $e^-eq/m^2.gün$ aralığında tespit edilmiştir. H_2 esaslı membran biyofilm reaktörlerde biyofilm tarafından kullanılan H_2 miktarı ise ortalama 0,283 ile 1,513 $gH_2/m^2.gün$ aralığında tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Tetrakloroetilen, trikloroetilen, dikloroetilen, vinil klorür, eten, halojensizleştirme, hidrojen, membran biyofilm reaktör ve eletron eşdeğer akısı.

SUMMARY

DEHALOGENATION OF TETRACHLOROETHYLENE BY BIOLOGICAL WITH HYDROGEN-BASED MEMBRANE BIOFILM REACTOR

Tetrachloroethylene (PCE) is used as solvents and cleaning operations in various industries for different purposes, and classified as carcinogens and also causes contamination in surface and underground waters. Therefore, the removal of PCE from the water environment is important. In this study, experimental studies were performed for reduction of PCE to ETH biologically in drinking water by using H₂-based membrane biofilm reactor. As a result of experimental studies, it is aimed to dehalogenation of PCE to ETH, to determination of the rate of reduction, to determination of the flux of reduction, to determination of quantity of hydrogen used by the biofilm, and to describe of microbial species during the process of dehalogenation. In order to obtain these aims, one H₂-based anaerobic reactor, one completely mixed H₂-based membrane biofilm reactor, and four circulation H₂-based membrane biofilm reactors have been established. Some of these reactors have been fed both by PCE and TCE and also have been operated both batch feed and continuous feed.

At the end of these study, both PCE and TCE have been reduced to ethene (ETH) biologically in both H₂-based anaerobic reactor and in H₂-based membrane biofilm reactor. Microbial species have been described in biofilm samples which have been taken during these biological process and also dehalococcoides strains are determined and these strains are responsible for converting PCE to ETH. Furthermore, electron-equivalent flux for halogen is determined as range of average 0,0003-0,0058 e⁻eq/m².day, electron-equivalent flux for nitrate is determined as range of average 0,00541-0,1391 e⁻eq/m².gün, and electron-equivalent flux for sulfate is determined as range of average 0,01112-0,165 e⁻eq/m².day depending on the quantity of electron acceptors in H₂-based membrane biofilm reactors. The quantity of H₂ which is used by biofilm in H₂-based membrane biofilm reactors is determined as range of average 0,283-1,513 gH₂/m².day.

Key Words: Tetrachloroethylene, trichloroethylene, dichloroethylene, vinyl chlorid, ethene, dehalogenation, hydrogen, membrane biofilm reactor, electron-equivalent flux.

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1. Hidrokarbonlar ve alt türleri.....	7
Şekil 2.2. Klorlu bileşiklerin enzimatik biyo dönüşüm mekanizmaları	14
Şekil 2.3. PCE'nin anaerobik dönüşümü.....	40
Şekil 2.4. Membran gaz transferi.....	48
Şekil 2.5. Fiber ve hollow fiber membran demeti şeması.....	51
Şekil 2.6. Okside olmuş kirleticilerin su fazında mevcut olduğu ve bu fazın temas ettiği membranın dış yüzeyi üzerinde doğal olarak biyofilm oluşurken H ₂ 'nin membrandan difüzyonu ve hollow fiber yığını.....	52
Şekil 2.7. H ₂ esaslı membran biyofilm reaktör konfigürasyonu.....	63
Şekil 2.8. Stokiyometrik olarak 1 mg PCE/L'nin ETH'e kadar dönüşüm oranları.....	68
Şekil 2.9. Stokiyometrik olarak 1 mg PCE/L'nin ETH'e dönüşümünde açığa çıkan klorür miktarları.....	68
Şekil 3.1. Sirkülasyonlu H ₂ esaslı membran biyofilm reaktör konfigürasyonu.....	71
Şekil 3.2. Reaktör genel görünüşü.....	72
Şekil 3.3. Membran biyofilm reaktörleri.....	72
Şekil 3.4. Halojen besleme şişeleri.....	73
Şekil 3.5. Reaktör çıkış suları.....	74
Şekil 3.6. Headspace vialine alınmış numune.....	74
Şekil 3.7. Tam karışımli H ₂ esaslı membran biyofilm reaktör konfigürasyonu.....	75
Şekil 3.8. H ₂ esaslı anaerobik reaktör konfigürasyonu.....	76
Şekil 3.9. H ₂ esaslı anaerobik reaktör genel görünüşü	77
Şekil 3.10. Reaktör aş1 kaynakları.....	79

Şekil 3.11 Farklı zamanlarda alınan aşılarda inkübasyon sonrası halojen analizleri.....	80
Şekil 3.12. Halojensizleşme basamaklarının gerçekleştiği kromatogram örnekleri.....	82
Şekil 3.13. İyon kromatografi cihazı.....	82
Şekil 3.14. Reaktör girişlerinden numune alma noktası.....	84
Şekil 3.15. Shimatsu marka GC 2010 cihazı genel görünüşü.....	84
Şekil 3.16. Mikroorganizmaların belirlenmesi amacıyla yürütülen moleküler analiz yöntem basamakları.....	85
Şekil 3.17. PCR’da DNA çoğaltma işlemi için kullanılan TECHNE /TC-512 cihazı.....	89
Şekil 3.18. PCR ürünlerini kontrol etmek amacıyla yürütülen örnek bir agaroz jel elektroforezi.....	90
Şekil 3.19. DGGE için kullanılan INGENY phor L-2 cihazı.....	92
Şekil 4.1. Reaktör giriş PCE konsantrasyonu.....	94
Şekil 4.2. Reaktör çıkış PCE konsantrasyonu.....	94
Şekil 4.3. Reaktör çıkış TCE konsantrasyonu.....	95
Şekil 4.4. Reaktör çıkış Cis-DCE konsantrasyonu.....	95
Şekil 4.5. Reaktör çıkış VC konsantrasyonu.....	96
Şekil 4.6. Reaktör çıkış ETH konsantrasyonu.....	96
Şekil 4.7. Reaktör çıkış gaz numunesinde PCE konsantrasyonu.....	97
Şekil 4.8. Reaktör çıkış gaz numunesinde TCE konsantrasyonu.....	98
Şekil 4.9. Reaktör çıkış gaz numunesinde Cis-DCE konsantrasyonu.....	98
Şekil 4.10. Reaktör çıkış gaz numunesinde VC konsantrasyonu.....	99
Şekil 4.11. Reaktör çıkış gaz numunesinde ETH konsantrasyonu.....	99
Şekil 4.12. Reaktör giriş PCE konsantrasyonu.....	100
Şekil 4.13. Reaktör çıkış PCE konsantrasyonu.....	101

Şekil 4.14. Reaktör çıkış TCE konsantrasyonu.....	101
Şekil 4.15. Reaktör çıkış Cis-DCE konsantrasyonu.....	102
Şekil 4.16. Reaktör çıkış VC konsantrasyonu.....	103
Şekil 4.17. Reaktör çıkış ETH konsantrasyonu.....	103
Şekil 4.18. Reaktör giriş ve çıkış nitrat ve nitrit konsantrasyonu.....	104
Şekil 4.19. Reaktör giriş ve çıkış sülfat konsantrasyonu.....	105
Şekil 4.20. Reaktör giriş ve çıkış klorür konsantrasyonu.....	105
Şekil 4.21. Reaktör çıkış sıvı ve gaz numunelerinde PCE konsantrasyonu karşılaştırması.....	106
Şekil 4.22. Reaktör çıkış sıvı ve gaz numunelerinde TCE konsantrasyonu karşılaştırması.....	107
Şekil 4.23. Reaktör çıkış sıvı ve gaz numunelerinde Cis-DCE konsantrasyonu karşılaştırması.....	107
Şekil 4.24. Reaktör çıkış sıvı ve gaz numunelerinde VC konsantrasyonu karşılaştırması.....	108
Şekil 4.25. Reaktör çıkış sıvı ve gaz numunelerinde ETH konsantrasyonu karşılaştırması.....	108
Şekil 4.26. Reaktör giriş PCE konsantrasyonu.....	109
Şekil 4.27. Reaktör çıkış PCE konsantrasyonu.....	110
Şekil 4.28. Reaktör çıkış TCE konsantrasyonu.....	110
Şekil 4.29. Reaktör çıkış Cis-DCE konsantrasyonu.....	111
Şekil 4.30. Reaktör giriş PCE konsantrasyonu.....	112
Şekil 4.31. Reaktör çıkış PCE konsantrasyonu.....	112
Şekil 4.32. Reaktör çıkış TCE konsantrasyonu.....	113
Şekil 4.33. Reaktör çıkış Cis-DCE konsantrasyonu.....	113

Şekil 4.34. Reaktör çıkış VC konsantrasyonu.....	114
Şekil 4.35. Reaktör çıkış ETH konsantrasyonu.....	114
Şekil 4.36. Hesaplanan PCE, TCE, DCE ve VC elektron eşdeğer akısı.....	115
Şekil 4.37. Reaktör giriş ve çıkış suyunda nitrat ve nitrit konsantrasyonu	116
Şekil 4.38. Reaktör giriş ve çıkış suyunda klorür konsantrasyonu.....	117
Şekil 4.39. Giriş PCE değişimi.....	118
Şekil 4.40. Çıkış PCE değişimi.....	118
Şekil 4.41. Çıkış TCE değişimi.....	119
Şekil 4.42. Çıkış Cis-DCE değişimi.....	119
Şekil 4.43. Çıkış VC değişimi.....	120
Şekil 4.44. Çıkış ETH değişimi.....	120
Şekil 4.45. Reaktör çıkış TCE konsantrasyonu.....	121
Şekil 4.46. Reaktör çıkış Cis-DCE konsantrasyonu.....	122
Şekil 4.47. Reaktör çıkış VC konsantrasyonu.....	122
Şekil 4.48. Reaktör çıkış ETH konsantrasyonu.....	123
Şekil 4.49. Reaktör giriş TCE konsantrasyonu.....	123
Şekil 4.50. Reaktör çıkış TCE konsantrasyonu.....	124
Şekil 4.51. Reaktör çıkış Cis-DCE konsantrasyonu.....	124
Şekil 4.52. Reaktör çıkış VC konsantrasyonu.....	125
Şekil 4.53. Reaktör çıkış ETH konsantrasyonu.....	125

Şekil 4.54. Reaktör giriş PCE konsantrasyonu.....	126
Şekil 4.55. Reaktör çıkış PCE konsantrasyonu.....	127
Şekil 4.56. Reaktör çıkış TCE konsantrasyonu.....	127
Şekil 4.57. Reaktör çıkış Cis-DCE konsantrasyonu.....	128
Şekil 4.58. Reaktör çıkış VC konsantrasyonu.....	128
Şekil 4.59. Reaktör çıkış ETH konsantrasyonu.....	129
Şekil 4.60. Hesaplanan PCE elektron eşdeğer akısı.....	130
Şekil 4.61. Hesaplanan TCE elektron eşdeğer akısı.....	130
Şekil 4.62. Hesaplanan DCE elektron eşdeğer akısı.....	131
Şekil 4.63. Hesaplanan VC elektron eşdeğer akısı.....	131
Şekil 4.64. Reaktör giriş ve çıkış nitrat konsantrasyonu.....	133
Şekil 4.65. Reaktör giriş ve çıkış sülfat konsantrasyonu.....	133
Şekil 4.66. Reaktör giriş ve çıkış klorür konsantrasyonu.....	134
Şekil 4.67. Biyofilm tarafından kullanılan H ₂ miktarı.....	142
Şekil 4.68. Reaktör TCE değişimi.....	142
Şekil 4.69. Reaktör Cis-DCE değişimi.....	143
Şekil 4.70. Reaktör VC değişimi.....	143
Şekil 4.71. Reaktör ETH değişimi.....	144
Şekil 4.72. Reaktör giriş PCE konsantrasyonu.....	145
Şekil 4.73. Reaktör çıkış PCE konsantrasyonu.....	145

Şekil 4.74. Reaktör çıkış TCE konsantrasyonu.....	146
Şekil 4.75. Reaktör çıkış DCE konsantrasyonu.....	146
Şekil 4.76. Reaktör giriş ve çıkış nitrat konsantrasyonu.....	147
Şekil 4.77. Reaktör giriş ve çıkış sülfat konsantrasyonu.....	147
Şekil 4.78. Reaktör giriş ve çıkış klorür konsantrasyonu.....	148
Şekil 4.79. Reaktör giriş ve çıkış pH değeri.....	148
Şekil 4.80. Reaktör giriş ve çıkış sıcaklık değerleri.....	149
Şekil 4.81. Hesaplanan PCE elektron eşdeğer akısı.....	149
Şekil 4.82. Hesaplanan TCE elektron eşdeğer akısı.....	150
Şekil 4.83. Biyofilm tarafından kullanılan H ₂ miktarı.....	152
Şekil 4.84. Reaktör giriş PCE konsantrasyonu	156
Şekil 4.85. Reaktör çıkış PCE konsantrasyonu	156
Şekil 4.86. Reaktör çıkış TCE konsantrasyonu	157
Şekil 4.87. Reaktör çıkış Cis-DCE konsantrasyonu	157
Şekil 4.88. Reaktör giriş ve çıkış nitrat ve nitrit konsantrasyonu.....	158
Şekil 4.89. Reaktör giriş ve çıkış sülfat konsantrasyonu.....	158
Şekil 4.90. Reaktör giriş ve çıkış klorür konsantrasyonu	159
Şekil 4.91. Hesaplanan PCE elektron eşdeğer akısı.....	163
Şekil 4.92. Hesaplanan TCE elektron eşdeğer akısı.....	163
Şekil 4.93. Hesaplanan DCE elektron eşdeğer akısı.....	164

Şekil 4.94. Biyofilm tarafından kullanılan H_2 miktarı.....	165
Şekil 4.95. Reaktör giriş TCE konsantrasyonu.....	168
Şekil 4.96. Reaktör çıkış TCE konsantrasyonu.....	168
Şekil 4.97. Reaktör çıkış DCE konsantrasyonu.....	169
Şekil 4.98. Reaktör giriş ve çıkış nitrat ve nitrit konsantrasyonu.....	169
Şekil 4.99. Reaktör giriş ve çıkış sülfat konsantrasyonu.....	170
Şekil 4.100. Reaktör giriş ve çıkış klorür konsantrasyonu.....	170
Şekil 4.101. Reaktör giriş ve çıkış pH değerleri.....	171
Şekil 4.102. Reaktör giriş ve çıkış sıcaklık değerleri.....	171
Şekil 4.103. Hesaplanan TCE elektron eşdeğer akısı.....	172
Şekil 4.104. Hesaplanan DCE elektron eşdeğer akısı.....	173
Şekil 4.105. Reaktör giriş TCE konsantrasyonu.....	174
Şekil 4.106. Reaktör çıkış TCE konsantrasyonu.....	175
Şekil 4.107. Reaktör çıkış DCE konsantrasyonu.....	175
Şekil 4.108. Reaktör giriş ve çıkış nitrat konsantrasyonu.....	176
Şekil 4.109. Reaktör giriş ve çıkış sülfat konsantrasyonu.....	176
Şekil 4.110. Reaktör giriş ve çıkış klorür konsantrasyonu.....	177
Şekil 4.111. Hesaplanan TCE elektron eşdeğer akısı.....	178
Şekil 4.112. Hesaplanan DCE elektron eşdeğer akısı.....	178
Şekil 4.113. Reaktör giriş ve çıkış Trans-DCE konsantrasyonu.....	180

Şekil 4.114. Reaktör giriş ve çıkış nitrat ve nitrit konsantrasyonu.....	181
Şekil 4.115. Reaktör giriş ve çıkış sülfat konsantrasyonu.....	181
Şekil 4.116. Reaktör giriş ve çıkış klorür konsantrasyonu.....	182
Şekil 4.117. Reaktör giriş ve çıkış pH değeri.....	182
Şekil 4.118. Reaktör giriş ve çıkış sıcaklık değerleri.....	183
Şekil 4.119. Reaktör giriş ve çıkış Trans-DCE konsantrasyonu.....	184
Şekil 4.120. Reaktör giriş ve çıkış Cis-DCE konsantrasyonu.....	184
Şekil 4.121. Reaktör giriş ve çıkış nitrat ve nitrit konsantrasyonu.....	185
Şekil 4.122. Reaktör giriş ve çıkış sülfat konsantrasyonu.....	185
Şekil 4.123. Reaktör giriş ve çıkış klorür konsantrasyonu.....	186
Şekil 4.124. 02.06.2009 ile 16.11.2009 tarihlerinde alınan biyofilm numunelerine ait jel görüntüsü.....	187
Şekil 4.125. 02.06.2009 ile 16.11.2009 tarihlerinde alınan biyofilm numunelerine ait jel görüntüsündeki DGGE bantlarından elde edilen mikrobiyal çeşitliliğe ait filogenetik ağaç.....	190
Şekil 4.126. 02.01.2010 ile 17.01.2010 tarihleri arasında alınan biyofilm numunelerine ait jel görüntüsü.....	191
Şekil 4.127. 02.01.2010 ile 17.01.2010 tarihleri arasında alınan biyofilm numunelerine ait jel görüntüsündeki DGGE bantlarından elde edilen mikrobiyal çeşitliliğe ait filogenetik ağaç.....	195
Şekil 4.128. 28.08.2010 ile 03.10.2010 tarihleri arasında alınan biyofilm numunelerine ait DGGE jel görüntüsü.....	195
Şekil 4.129. 28.08.2010 ile 03.10.2010 tarihleri arasında alınan biyofilm numunelerine ait DGGE jel görüntüsündeki DGGE bantlarından elde edilen mikrobiyal çeşitliliğe ait filogenetik ağaç.....	201
Şekil 5.1. PCE'nin ETH'e mikrobiyal dönüşüm yöntemi.....	203

Şekil 5.2.	Klorlama derecesinin bir fonksiyonu olarak oksidatif halojensizleştirmenin indirgeyici halojensizleştirmeye karşı nisbi eğilimi.....	205
Şekil 5.3.	Halojensizleşme sürecinde elde edilen mikrobiyal çeşitliliğe ait filogenetik ağaç.....	213
Şekil 5.4.	PCE'nin ETH'e indirgenmesi esnasında ilgili dehalococcoides RDase genleri ve indirgeyici klorsuzlaştırma aşamaları.....	215
Şekil 5.5.	Spesifik gen elektroforez sonucu.....	216
Şekil 5.6.	Spesifik gen elektroforez sonucu (tekrar).....	216

TABLÖLAR LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1. Halojenli organik maddeler.....	8
Tablo 2.2. PCE, TCE, cDCE ve VC'nin fiziko-kimyasal özellikleri.....	11
Tablo 2.3. Halojensizleştirme ile ilgili bazı teknik terimler.....	15
Tablo 2.4. DHC türleri.....	41
Tablo 2.5. DHC türlerini içeren çevresel numuneler.....	42
Tablo 2.6. Okside olmuş kirleticiler, etkileri ve arzu edilen indirgenme ürünleri.....	49
Tablo 2.7. Elektron eşdeğer akıları.....	60
Tablo 2.8. Elektron eşdeğer akıları ve yüzdelik akı dağılımı.....	60
Tablo 2.9. Elektron eşdeğer akıları ve yüzdelik akı dağılımı.....	61
Tablo 2.10. Elektron eşdeğer akıları ve yüzdelik akı dağılımı.....	62
Tablo 2.11. Elektron eşdeğer akıları ve yüzdelik akı dağılımı.....	63
Tablo 3.1. Membran biyofilm reaktör ana modülünün fiziksel özellikleri.....	70
Tablo 3.2. Sentetik su ve eser mineral çözelti içeriği.....	78
Tablo 3.3. Reaktörlerin işletme şartları.....	81
Tablo 3.4. 100 µl PCR karışımı için kullanılan kimyasal madde ve karışım oranları.....	88
Tablo 4.1. Halojen ve nitrat elektron eşdeğer akıları.....	115
Tablo 4.2. Yüzdelik akı değişimler.....	115
Tablo 4.3. Halojen elektron eşdeğer akıları.....	132
Tablo 4.4. Halojen akı yüzdelikleri.....	132

Tablo 4.5. Reaktörde ölçülen giriş ve çıkış halojen konsantrasyonları.....	135
Tablo 4.6. Reaktörde giderilen PCE konsantrasyonundan ve denklem 2.35, denklem 2.36, denklem 2.37 ve denklem 2.38'den stokiyometrik olarak olması gereken halojen miktarları.....	136
Tablo 4.7. Stokiyometrik olarak olması gereken halojen miktarları ve reaktör çıkış suyunda elde edilen halojen sonuçlarından reaktör içerisinde dönüşen halojen miktarları tespit edilmiştir.....	137
Tablo 4.8. Dönüşen halojen miktarlarından denklem 2.39, denklem 2.40, denklem 2.41 ve denklem 2.42'ye göre stokiyometrik olarak ortama salınan klorür miktarı.....	138
Tablo 4.9. Reaktörde giriş ve çıkış numunelerinde ölçülen klorür konsantrasyonu ve stokiyometrik olarak hesaplanan klorür konsantrasyonu.....	139
Tablo 4.10. Halojenler için harcanan toplam hidrojen miktarı.....	140
Tablo 4.11. Nitrat ve sülfat için harcanan toplam hidrojen miktarı.....	141
Tablo 4.12. Biyofilm tarafından kullanılan hidrojen miktarı	141
Tablo 4.13. Elektron eşdeğer akı sonuçları.....	150
Tablo 4.14. Elektron eşdeğer akı yüzdelikleri.....	151
Tablo 4.15. Halojenler için harcanan toplam hidrojen miktarı.....	153
Tablo 4.16. Nitrat ve sülfat için harcanan toplam hidrojen miktarı	154
Tablo 4.17. Biyofilm tarafından kullanılan hidrojen miktarı	155
Tablo 4.18. Reaktörde ölçülen giriş ve çıkış halojen konsantrasyonları	160
Tablo 4.19. Reaktörde giderilen PCE konsantrasyonundan ve denklem 2.35,	

denklem 2.36, denklem 2.37 ve denklem 2.38'den stokiyometrik olarak olması gereken halojen miktarları.....	160
Tablo 4.20. Stokiyometrik olarak olması gereken halojen miktarları ve reaktör çıkış suyunda elde edilen halojen sonuçlarından reaktör içerisinde dönüşen halojen miktarları.....	161
Tablo 4.21. Dönüşen halojen miktarlarından stokiyometrik olarak ortama salınan klorür miktarı.....	161
Tablo 4.22. Reaktörde giriş ve çıkış numunelerinde ölçülen klorür konsantrasyonu ve stokiyometrik olarak hesaplanan klorür konsantrasyonu.....	162
Tablo 4.23. Elektron eşdeğer akı değerleri.....	164
Tablo 4.24. Halojen elektron eşdeğer akı yüzdellikleri.....	165
Tablo 4.25. Halojenler için harcanan H ₂ miktarı.....	166
Tablo 4.26. Nitrat için harcanan H ₂ miktarı.....	166
Tablo 4.27. Biyofilm tarafından kullanılan H ₂ miktarı.....	167
Tablo 4.28. Elektron eşdeğer akı değerleri.....	173
Tablo 4.29. Halojen akı yüzdellikleri.....	174
Tablo 4.30. Elektron eşdeğer akı değerleri.....	179
Tablo 4.31. Elektron eşdeğer akı yüzdellikleri.....	179
Tablo 4.32. 02.06.2009 ile 16.11.2009 tarihlerinde alınan biyofilm numunelerine ait görüntüsünde ki DGGE bantlarından elde edilen mikrobiyal çeşitlilik.....	188
Tablo 4.33. 02.01.2010 ile 17.01.2010 tarihleri arasında alınan biyofilm numunelerine ait jel görüntüsünde ki DGGE bantlarından elde edilen mikrobiyal çeşitlilik.....	192
Tablo 4.34. 28.08.2010 ile 03.10.2010 tarihleri arasında alınan biyofilm numunelerine ait DGGE bantlarından elde edilen mikrobiyal çeşitlilik.....	196

Tablo 5.1. Reaktörlerde stokiyometrik klorür hesabı.....	204
Tablo 5.2. Baskın prosesi saptamak için H ₂ konsantrasyonu.....	206
Tablo 5.3. Elektron eşdeğer akıları ve yüzdelik akı değişimi.....	208
Tablo 5.4. Halojen, nitrat ve sülfat elektron eşdeğer akıları.....	209
Tablo 5.5. Yüzdelik akı değişimleri.....	210
Tablo 5.6. Biyofilm tarafından kullanılan hidrojen miktarı.....	210
Tablo 5.7. Halojensizleştirme reaktörlerindeki mikrobiyal türler.....	212
Tablo 5.8. PCE ve ara ürünlerinin indirgenmesi ile ilgili DHC türleri ve RDase genleri.....	217

KISALTMALAR

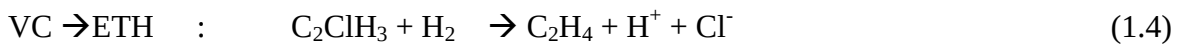
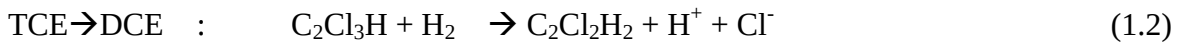
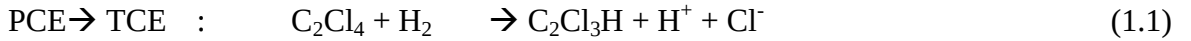
ATP	: Adenozin trifosfat
BOD	: Biyokimyasal oksijen ihtiyacı
CA	: Kloroetan
CSTR	: Tam karışımlı bir tank
CT	: Karbon tetraklorid
DCB-1	: Desulfomonile tiedjei
DCE	: Dikloroetilen
DGGE	: Denature gradient jel elektroforez
DHC	: Dehalococcoides
ETH	: Eten
IARC	: Uluslararası kanser kurumu
KOİ	: Kimyasal oksijen ihtiyacı
H₂-MBfR	: Hidrojen esaslı membran biyofilm reaktör
PCE	: Tetrakloroetilen
PCR	: Polimeraz zincir reaksiyonu
RDase	: İndirgeyici halojensizleştirme geni
sMMO	: Metan monooksigenas
TCA	: Trikloroetan
TCE	: Trikloroetilen
VC	: Vinil Klorür
VFA	: Uçucu organik bileşikler

1. GİRİŞ

1.1. Genel Bilgi

Çeşitli endüstrilerden, tarım ve temizlik işlemlerinden kaynaklanan halojenli organikler, çoğunlukla yeraltı sularında ve yüzeysel sularda ciddi ve dirençli bir kirliliğe neden olmaktadır. Bu bileşiklerin oldukça kanserojen oluşundan şüphelenilmesinin yanı sıra, su ortamında kolayca çözündükleri ve form değiştirdikleri bilinir, fakat doğal yollarla kolayca parçalanıp sudan uzaklaşmazlar. Bu nedenle insan vücuduna özellikle içme suyu ile giren bu organikler halk sağlığı bakımından su ortamından mutlaka uzaklaştırılmalıdırlar.

Halojenli organiklerin en sorunlu olanları, PCE (tetrakloroetilen), TCE (trikloroetilen), TCA (trikloroetan) ve kloroform gibi klorlu solventler olarak düşünülmektedir. Uygun bir elektron verici kullanıldığında, bu bileşikler indirgenerek halojensizleştirilebilirler. Elektron verici olarak H_2 kullanıldığında, PCE stokiyometrik olarak öncelikle TCE'ye indirgenmektedir. TCE indirgenerek önce DCE (dikloroetilen) ve daha sonra da VC (vinil klorür)'ye dönüşmektedir. Reaksiyon nihayetinde ETH (eten) ile son bulmaktadır. Aşağıda belirtildiği şekilde halojensizleştirme basamaklarında klorlu organikler elektron alıcı, H_2 ise elektron verici olarak davranmaktadır.



ETH zararsız bir bileşik iken, DCE ve VC oldukça kanserojen bileşiklerdir. Bu yüzden, yukarıda belirtilen halojensizleştirme basamaklarının tamamlanması kaçınılmazdır. Maalesef, indirgeyici halojensizleştirme işlemi çoğu zaman tamamlanamamaktadır.

H_2 genel bir elektron vericidir ve H_2 gazının elektron verici olarak kullanımını sınırlayan en büyük etken su ortamındaki düşük çözünürlüğüdür ($\sim 1,2 \text{ mgH}_2/\text{L}$). Bu özellik suya verilen H_2 gazının önemli kısmının atmosfere kaçmasına ve böylece

mikroorganizmalar tarafından yeterince kullanılamamasına yol açmaktadır. Membran biyofilm reaktörleri H_2 gazına dayalı olarak işletilebilen yeni bir arıtma sistemidir. Bu sistem ile H_2 gazı, hidrofobik hollow fiber membranlarının içerisine basınç altında verilmekte ve membranların iç tarafından dış duvarına doğru yavaşça herhangi bir kabarcık oluşturmada difüze olmaktadır. Bu nedenle, H_2 gazı membranın dış yüzeyinde oluşan biyofilm tarafından etkin bir şekilde elektron verici olarak kullanılabilir.

1.2. Çalışmanın Amacı

Bu tezin amacı, önemli bir yeraltı suyu kirleticisi ve aynı zamanda kanserojen olan PCE'nin H_2 esaslı membran biyofilm reaktörlerde ETH'e kadar halojensizleştirilmesi ile aşağıda sıralanan amaçları gerçekleştirmektir.

- 1) Hidrojenin elektron verici, nitrat ve klorlu halojenlerin elektron alıcı olarak kullanıldığı H_2 -MBfR'da PCE'nin ETH'e kadar indirgenmesi,
- 2) Her bir halojensizleşme basamağındaki indirgenme hızının tespiti,
- 3) Her bir halojen ve nitrat akısının tespiti ve kıyaslanması,
- 4) H_2 akısının tespiti,
- 5) Her bir basamaktaki etkin mikrobiyal çeşitliliğin tespitidir.

1.3. Çalışmanın Kapsamı

PCE'nin ETH'e kadar halojensizleştirilmesi için toplam altı adet reaktör kurulmuştur. Bu reaktörler sırasıyla, bir adet H_2 esaslı anaerobik reaktör, bir adet tam karışimli H_2 esaslı membran biyofilm reaktör ve dört adet sirkülasyonlu H_2 esaslı membran biyofilm reaktördür. H_2 esaslı anaerobik reaktör sadece PCE ile beslenmiş olup hem kesikli hem de sürekli işletilmiştir. Tam karışimli H_2 esaslı membran biyofilm reaktör hem TCE hem de PCE ile beslenmiş olup hem kesikli hem de sürekli işletilmiştir. Sirkülasyonlu H_2 esaslı membran biyofilm reaktörden iki tanesi PCE ile bir tanesi TCE ile bir tanesi ise DCE ile beslenmiş olup sürekli işletilmiştir. Reaktörler farklı pH, halojen, nitrat ve sülfat konsantrasyonlarında işletilerek PCE'nin ETH'e kadar halojensizleştirilmesi incelenmiştir. Aynı zamanda halojensizleştirme esnasında halojen, nitrat ve sülfat akıları, biyofilm tarafından kullanılan H_2 miktarı ve mikrobiyal türler tespit edilmiştir.

2. LİTERATÜR

H₂ esaslı membran biyofilm reaktörler kullanılarak PCE'nin ETH'e kadar halojensizleştirilmesi ile alakalı hidrojen, halojenli organik maddeler, halojensizleştirme, halojensizleştirmede mikroorganizmaların rolü ve membran biyofilm reaktör önemli konulardır. Bu konular ile ilgili genel bilgi verilmiş olup literatür çalışması yapılmıştır.

2.1. Hidrojen

2.1.1. Genel Bilgi

Hidrojen atomu pozitif yüklü bir çekirdek ve bir elektrondan yapılmıştır. Hidrojen molekülü iki hidrojen atomundan oluşur ve bütün moleküllerin en basitidir. Oda sıcaklığında ve normal basınç altında hidrojen renksiz, kokusuz, hava ve helyumdan daha hafif bir gazdır. Hidrojen, evrendeki en bol maddedir. Yeryüzündeki bütün hidrojen diğer elementler ile bir bileşik oluşturmuştur. Hidrojen aynı zamanda bütün organik maddelerin önemli bir parçasıdır [Kruse vd., 2011].

Hidrojen gazı, genellikle bir enerji taşıyıcısı olarak adlandırılmıştır. Doğada, hidrojen birçok bakteri için bir enerji kaynağıdır ve kimyasal enerjinin en yüksek olduğu yapı O₂ ile H₂'nin oksidasyonu ile elde edilir. Anaerobik ve aerobik ortamlarda H₂ oksidasyonu, katalizör olarak hidrojenaz enzimlerini kapsamaktadır. H₂'nin atmosfere salınımı çok az olduğundan, eser gaz olarak düşünülmüştür. Jeolojik ve biyolojik olarak oluşan H₂ çeşitli mikroorganizmalar ile temas ettiğinde hızlı bir şekilde tüketilmektedir [Vignais ve Billoud, 2007].

Birçok hücresel oksidasyonda, elektronlar ve protonlar (H iyonu) aynı zamanda reaksiyona girerler. Bu durum, hidrojen atomlarının uzaklaştırılmasına eşdeğerdir çünkü hidrojen atomu bir proton ve bir elektrondan yapılmıştır. Çoğu biyolojik oksidasyon prosesi, hidrojen atomlarının kaybı ile ilgilidir. Bu proses aynı zamanda halojensizleşme olarak adlandırılır. Bir hücre bir glukoz molekülünü CO₂'e ve H₂O'ya oksitlediğinde glukoz molekülündeki enerji yavaş bir şekilde uzaklaşır ve sonunda ATP (adenozin trifosfat) tarafından tutulur. ATP enerji gerektiren reaksiyonlar için bir enerji kaynağı olarak hizmet eder. Birçok hidrojen atomuna sahip olan glukoz gibi bileşikler çok iyi indirgenmiş bileşiklerdir ve büyük miktarda potansiyel enerji içerirler.

Organizmalar, oksidasyon reaksiyonlarından enerji elde ederler. Kullanılır bir formda enerji elde etmek için bir hücre, içerisinde ilk enerji kaynağı olarak görev yapan bir elektron vericisine (H₂) sahip olmalıdır. Elektron vericiler fotosentetik pigmentler, glukoz ya da diğer organik bileşikler, temel kükürt, amonyak ya da hidrojen gazı kadar çeşitli olabilir. Kimyasal enerji kaynağından uzaklaştırılan elektronlar, NAD⁺ (nikotinamid adenin dinükleotid), NADP⁺ (N-nitrosodimetilamin) ve FAD (flavin adenin dinükleotitler) gibi elektron taşıyıcılarına transfer olurlar. Bu transfer bir oksidasyon redüksiyon reaksiyonudur; ilk elektron taşıyıcısı indirgendiğinden ilk enerji kaynağı oksitlenmektedir. Bu aşamada biraz ATP üretilir. Son aşamada, elektronlar daha fazla ATP üretmek için daha fazla oksidasyon redüksiyon reaksiyonu ile elektron taşıyıcısından son elektron alıcılarına transfer olurlar [URL-1, 2011].

Hidrogenas hidrojenin oksidasyonunu ve protonların hidrojene indirgenmesini katalizleyen bir enzimdir. Reaksiyon aşağıdaki gibidir.



Bu özellik hidrojeni, ya aşırı elektronlardan temizler ya da farklı substratlarla hidrojenin oksidasyonu esnasında enerji elde etmek için farklı çevresel şartlar altında kullanılabilen çok basit enzimatik bir varlık yapar [Appel ve Schulz, 1998].

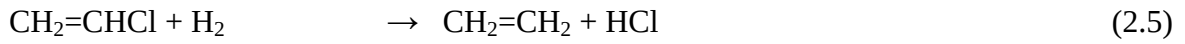
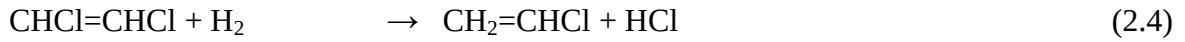
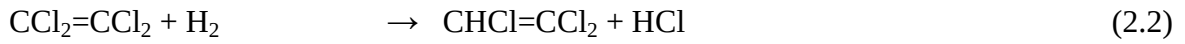
Günümüzde birçok farklı mikroorganizma hidrojenaz kavramı ile bir enerji olarak moleküler hidrojeni kullanabilmektedir. Doğada, hidrojen birçok bakteri için bir enerji kaynağıdır. H₂'ni metabolize edebilen organizmaların çoğu prokaryotlardır. Bunlar, fermentasyon organizmalarını, fotosentetik prokaryotları, aerobları, anaerobları, ötotrofları, heterotrofları vb organizmaları kapsamaktadır. H₂ ve bir elektron alıcısının varlığında, hidrojenaz bir H₂ alıcısı olarak hareket etmektedir. Düşük potansiyelli bir elektron vericisinin varlığında ise hidrojenaz bir elektron alıcısı olarak, sudaki protonları kullanabilir ve H₂ serbest kalır. Bir tür hidrojenas geni; *Dehalococcoides ethenogenes* strain 195 geninde bulunmuştur [Vignais ve Billoud, 2007].

2.1.2. H₂'nin Elektron Verici Olarak Kullanımı

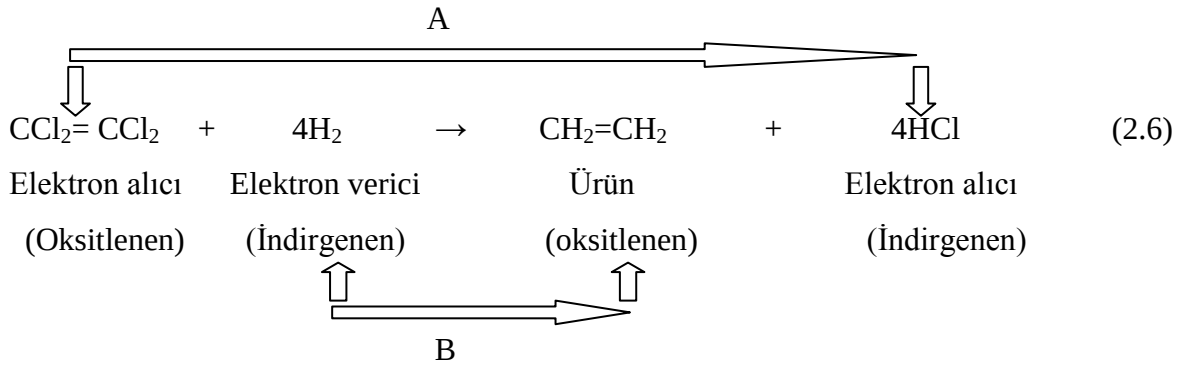
En yaygın yer altı kirleticilerinden PCE ve TCE gibi klorlu bileşiklerin ortamdan uzaklaştırılması için potansiyel proses biyolojik indirgeyici halojenisizleştirmedir [Holliger vd., 1993; McCarty, 1997]. İndirgeyici halojenisizleştirme prosesinde, klorlu bileşikler

enerji metabolizmasında elektron alıcısı olarak kullanılmaktadır. Halojensizleştirme prosesinin gerçekleşmesi için bir elektron vericisi gereklidir. Klorlu etenlerin indirgeyici halojensizleştirme prosesi için birçok bileşik elektron verici olarak kullanılmıştır. Çeşitli araştırmacılar klorlu etenlerin biyolojik indirgeyici halojensizleştirme ile halojensizleştirilmesinin ya direk mevcut olan ya da fermantasyon ile diğer substratlardan üretilen H₂'nin varlığına bağlı olduğunu tespit etmişlerdir [Distefano vd., 1992; Gibson ve Sewell, 1992; Komatsu vd., 1994; Smatlak vd., 1996]. Melas, laktat ve metanol gibi substratlar öncelikle fermantasyon vasıtasıyla H₂'ne dönüşmüş ve daha sonra halojenli bileşiklerin indirgenmesinde elektron verici olarak kullanılmıştır [Maierle ve Cota, 2001; Peeles vd., 2001].

PCE'nin indirgeyici halojensizleştirilmesinde H₂ kullanıldığında meydana gelen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir.



Net reaksiyon şöyledir;



Bakteri net reaksiyonda A işlemi ile enerji elde ederken, B işlemini enerji kaynağı olarak kullanmaktadır.

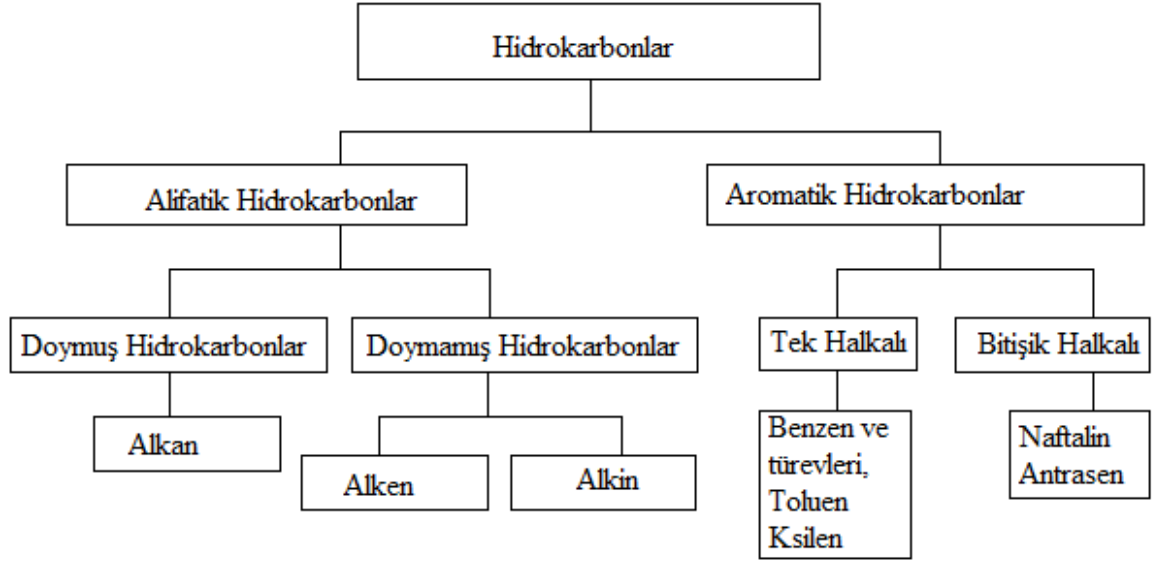
Doğada H₂, fermantasyon mikroorganizmaları tarafından üretilmektedir. Üretilen H₂; metanojenler, sülfat indirgeyiciler ve halojensizleştirici mikroorganizmalar tarafından tüketilmektedir [Yang ve McCarty, 1998; Lu vd., 2001]. H₂'nin aynı zamanda bazı organik elektron vericilere göre en önemli üstünlüğü toksik olmamasıdır. İndirgeyici

halojensizleştirmeyi teşvik etmek için yapılan çalışmalar H_2 'nin mikroorganizmalara ulaştırılmasına odaklanmıştır. En genel yaklaşım, fermentasyona uğrayan substratların ilavesidir [Fennell vd., 1997; Yang ve McCarty, 2000; Wu vd., 1998b]. İndirgeyici halojensizleştirmeyi etkileyen faktörler arasında ilgili mikroorganizmalar arasındaki etkileşimler ve metabolik kabiliyetler de bulunmaktadır. Klorlu etenleri halojensizleştiren birçok bakteri tespit edilmiştir [Löffler vd., 1998; Gerritse vd., 1996; Maymo-Gatell vd., 1997; Miller vd., 1997; Holliger vd., 1998a; He vd., 2003a; Sung vd., 2003]. *Sulfurospirillum multivorans* (daha önce *Dehalospirillum multivorans* [Luijten vd., 2003], *Desulfuromonas chloroethenica*, *Desulfuromonas michiganensis* ve bazı *Desulfitobacterium* gibi türler PCE'yi cis-DCE'e kadar halojensizleştirebilmektedir. Sadece DHC (dehalococcoides) türlerinin PCE'yi tam halojensizleştirdiği belirtilmektedir. Elektron verici olarak asetat kullanıldığında *Dehalobacter restrictus*, *S. multivorans*, *D. Ethenogenes* ve bazı *Desulfitobacterium* türleri direk asetati kullanamazlar. Aksine, *D. chloroethenica* [Liffler vd., 1998; Krumholz vd., 1996] ve *D. Michiganensis* [Boopath ve Peters, 2001; Sung vd., 2003] gibi birkaç bakteri elektron verici olarak asetati kullanabilmektedir. Elektron verici olarak hidrojen (H_2) kullanıldığında *Desulfitobacterium*, *Dehalobacter*, *Clostridium*, *Dehalospirillum* ve DHC gibi çeşitli bakteriler tespit edilmiştir [Gerritse vd., 1996, Maymo-Gatell vd., 1997; Scholz-Muramatsu vd., 1995; Wild vd., 1996; Holliger vd., 1998b; Chang vd., 2000]. *Dehalobacter restrictus* ve *dehalococcoides ethenogenes* strain 195 sıkı hidrojenotrofik bakterilerdir [Maymo-Gatell, 1997]. DHC türleri elektron alıcı olarak halojenli organik bileşikleri ve elektron verici olarak H_2 kullanan sadece soluma ile çoğaldığı bilinen sıkı anaerobik bakterilerdir [Adrian vd., 2007]. Yapılan çalışmalarda DHC gibi bakteri türlerinin klorlu bileşiklerin ETH'ne dönüşümünde rol oynadığı ve elektron verici olarak H_2 'nin kullanıldığı tespit edilmiştir [Yang vd., 2005]. PCE'nin ETH'e tam klorsuzlaştırılmasını sağlayan mikroorganizma olarak izole edilen *dehalococcoides ethenogenes* elektron verici olarak sadece H_2 'ni kullanmaktadır [Maymo-Gatell vd., 1997 ; Maymo-Gatell vd., 1999].

2.2. Halojenli Organik Maddeler

2.2.1. Genel Bilgi

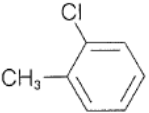
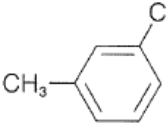
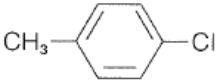
Yapısında sadece C ve H bulunduran bileşiklere hidrokarbon denir. Hidrokarbonlar Şekil 2.1’ de gösterildiği gibi alt başlıklara ayrılmaktadır.



Şekil 2.1: Hidrokarbonlar ve alt türleri

Karbon ve halojen bağı içeren bileşiklere halojenli organik maddeler denir. Bunlar, Tablo 2.1’de gösterilen alkil halojenler, alkenil halojenler, alkinil halojenler ve aril halojenlerdir. PCE Tablo 2.1’de gösterildiği gibi alkenil halojenler grubundandır.

Tablo 2.1. Halojenli organik maddeler [URL-2, 2011].

Alkil halojenler	Alkenil halojenler	Alkinil halojenler	Aril halojenler
Florometan (CH ₃ F)	Floroeten (CH ₂ = CHF)	Floroetin (HC≡CF)	Florobenzen (C ₆ H ₅ F)
Klorometan (CH ₃ Cl)	Kloroeten (CH ₂ = CHCl)	Kloroetin (HC≡CCl)	Klorobenzen (C ₆ H ₅ Cl)
Bromometan (CH ₃ Br)	1,I-dikloroeten (CH ₂ = Cl ₂)	Bromoetin (HC≡CBr)	Bromobenzen (C ₆ H ₅ Br)
İyotmetan (CH ₃ I)	Tetrafloroeten (CF ₂ = CF ₂)	İyotetin (HC≡CI)	İyotbenzen (C ₆ H ₅ I)
Tetraflorometan (CF ₄)	Tetrakloroetilen (CCl₂ = CCl₂)		2-klorometilbenzen 
Tetraklorometan (CCl ₄)			
Kloroetan (CH ₃ CH ₂ Cl)			3-klorometilbenzen 
I-kloropropan (CH ₃ CH ₂ CH ₂ Cl)			
I-klorobütan (CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ Cl)			4-klorometilbenzen 
2-klorobütan (CH ₃ CH ₂ CH(Cl)CH ₃)			
2-kloro2metilpropan (CH ₃) ₃ C-Cl)			

2.2.2. Tetrakloroetilen (PCE)

PCE'nin ılıman ve astropikal alanlarda tropikal alg ve kırmızı bir mikro alg tarafından doğal olarak üretildiği rapor edilmiştir. Günümüzde ise PCE başlıca oksiklorlama, klorlama ve klorlu hidrokarbonların ya da hidro karbonların dehidroklorlama reaksiyonları ile üretilmektedir. En yaygın üretim şekli propilen ve 1,2-DCA'nın oksiklorlanmasıdır. PCE, başlıca metal temizlemede yağ ve kuru temizlemede leke çıkarmak için bir çözücü olarak kullanılır. Aynı zamanda florokarbonların üretilmesinde, ısı ejanjöründe akışkan, antihelminetik ve ekstraksiyon çözültisi olarak tekstil endüstrisinde ve cilalama sanayide kullanılmaktadır. 1990'da PCE için dünya talebinin yaklaşık % 53'ünün kuru temizleme, % 23'ünün kimyasal bir ara ürün, % 13'ünün metal temizleme ve % 11'inin diğer kullanımlar için olduğu rapor edilmiştir. 2004 yılında, sadece ABD'de PCE talebinin yaklaşık 161.000 ton olduğu hesaplanmıştır. Almanya, Fransa, İtalya ve İngiltere, Avrupa ülkeleri arasında en çok PCE üreten ülkelerdir. PCE aynı zamanda perkloroetilen, tetrakloroetilen ve 1,1,2,2-tetrakloroeten olarak da bilinir, PER ve PERC olarak sık sık kısaltılmaktadır. Oda sıcaklığında PCE berrak ve kokusuzdur.

PCE, atmosfere değişik şekillerde karışmaktadır. PCE; kuru temizleme esnasında, üretimi esnasında, metaller üzerindeki yağların temizlenmesi esnasında, florokarbonlar ve diğer kimyasalların üretimi esnasında çeşitli endüstriyel uygulamalar sonucunda atmosfere karışmaktadır. Ayrıca, toprak ve yüzey suyuna da boşaltılmaktadır. Yani, PCE endüstriyel kullanımlar sonucu havada, toprakta, yüzey suyunda, deniz suyunda, çökeltilerde, içme sularında, suda yaşayan organizmalarda ve karasal organizmalarda bulunabilir. IARC, PCE'yi Grup 2A'da kanserojen olarak sınıflandırmıştır [URL-3, 2006].

Ülkemizde sağlık bakanlığı tarafından insani tüketim amaçlı suların denetlenmesi için 24/4/1930 tarihli ve 1593 sayılı Umumi Hıfzıssıhha Kanununun 235 ve 242'nci maddeleri, 27/5/2004 tarihli ve 5179 sayılı Gıdaların Üretimi, Tüketimi ve Denetlenmesine Dair Kanun Hükmünde Kararnamenin Değiştirilerek Kabulü Hakkında Kanunun 26'ncı maddesi, 13/12/1983 tarihli ve 181 sayılı Sağlık Bakanlığı Teşkilat ve Görevleri Hakkında Kanun Hükmünde Kararnamenin 43'üncü maddesi ve ayrıca Avrupa Birliğine Üye Ülkelerce esas alınan İnsani Kullanım Amaçlı Suların Kalitesine Dair 98/83/EC sayılı Konsey Direktifi, Doğal Mineralli Suların Çıkartılması ve Pazarlanmasına İlişkin Üye Devletlerin Kanunlarının Uyumlaştırılması Hakkındaki 15/7/1980 tarihli ve 80/777/EEC

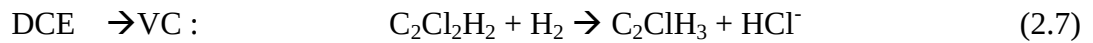
sayılı Konsey Direktifi ile Doğal Mineralli Sular İçin Konsantrasyon Limitleri ve Etiketleme Bilgileri Hakkında Liste Oluşturulması ve Doğal Mineralli Suların ve Kaynak Sularının Ozonla Zenginleştirilmiş Hava ile İşleme Tabi Tutulmasının Şartlarını Belirleyen 16/5/2003 tarihli ve 2003/40/EC sayılı Konsey Direktifine paralel olarak yayınlanıp yürürlüğe giren insani tüketim amaçlı sular hakkında yönetmelikte tetrakloroetilen ve trikloroetilen toplam olarak içme sularında 10 µg/L ve vinil klorür ise 0,5 µg/L ile sınırlandırılmıştır [URL-4, 2005].

2.2.3. Trikloroetilen (TCE)

TCE'nin kimyasal formülü C_2Cl_3H olup birçok ticari ve endüstriyel uygulamalarda geniş kullanım alanlarına sahiptir. Yaygın kullanımı yanında uygun olmayan kullanım, depolanma ve deşarj nedeniyle yüzeysel ve yeraltı suyunda kirlenmeye yol açmaktadır [Westrick vd., 1984; Abelson, 1990; Rectanus vd., 2007]. TCE, yaşama zarar veren bir bileşik olup merkezi sinir sisteminde işlev bozukluğuna yol açmaktadır. Ayrıca, insanda kanserojen etki bıraktığından da şüphelenilmektedir [EPA, 2001].

2.2.4. Dikloroetilen (DCE)

DCE'nin kimyasal formülü $C_2Cl_2H_2$ olup, uygun şartlar altında elektron verici olarak H_2 'nin kullanıldığı durumlarda VC'ye kadar aşağıdaki reaksiyonda görüldüğü şekilde indirgenir.



DCE'den VC'ye kadar olan dönüşüm, oldukça yavaş gerçekleşmektedir. Bu nedenle, indirgenme için daha fazla elektron vericiye ihtiyaç duydukları düşünülmektedir. Literatürde yeterince bilgi olmadığından, IARC (uluslararası kanser kurumu) tarafından DCE izomerleri için herhangi bir kanser sınıflandırması yapılmamıştır.

2.2.5. Vinil Klorür (VC)

Klorlu halojenler arasında en toksik olandır. VC'nin kimyasal formülü C_2ClH_3 'dir. Uygun şartlar altında elektron verici olarak H_2 'nin kullanılması ile zararsız bir bileşen olan ETH'ye kadar dönüşebilirler. Ümit edilen reaksiyon aşağıdaki şekilde gerçekleşebilmektedir.



2.2.6. Eten (ETH)

PCE'nin son basamağında halojensizleşme basamakları tamamlandığında zararsız ETH oluşur. ETH'nin molekül formülü C_2H_4 ' dir. ETH'e dönüşüm reaksiyonu tamamlandığında, ortam şartlarına bağlı olarak ETH bazen etan gazına dönüşerek ortamdan uzaklaşabilmektedir.

2.2.7. Klorlu Organik Bileşiklerin Fizikokimyasal Özellikleri

Klorlu bileşik olan TCE, cDCE ve VC uçucu bileşiklerdir. Tablo 2.2'de bu bileşiklerin 25 °C sıcaklıkta ve 101.325 kPa basınç altında kimyasal özellikleri verilmiştir.

Tablo 2.2. PCE, TCE, Cis-DCE ve VC'nin Fiziko-Kimyasal Özellikleri

Özellikler	PCE	TCE	CisDCE	VC
Yoğunluk (g/cm ³)	1.623	1.478	1.282	0.910
Vapor basınç 20 °C (kPa)	1.90	5.78	24.0	333
Sudaki Çözünürlülük (wt %)	0.015	0.107	0.550	0.110
Viskosite (Pa S)	0.88x10 ⁻³	0.58x10 ⁻³	0.47x10 ⁻³	0.19x10 ⁻³

2.3. Halojensizleştirme

2.3.1. Genel Bilgi

Bazı klorlu organikler aerobik bazıları da anaerobik olarak parçalanmaktadır. Bir ve iki klor atomlu moleküller aerobik olarak parçalanma eğilimi gösterirken dört ve daha fazla klor atomlu moleküller anaerobik ve üç klor atomlu moleküller ise her iki eğilimi de gösterebilmektedir. Aerobik mekanizmada klorlu organikler direk metabolizma ve aerobik kometabolizma ile parçalanmaktadır.

Direk metabolizmada çeşitli durumlarda klorlu bileşikler mikroorganizmalar tarafından direk olarak metabolize olmaktadır. Klorlu bileşikler karbon ve inorganik klorür olarak klora dönüşürler. Bu olağan dışıdır; çünkü karbon-klor bağını okside ederek kazanılmış bir enerji yoktur.

Aerobik kometabolizma en yaygın mekanizmadır. Klor içermeyen bir organik madde ile yaşayan mikroorganizma, klorlu bileşiğin yapısını bozacak bir enzim üretir. Mikroorganizma klorsuzlaştırmadan herhangi bir şey elde etmez. Buna en iyi örnek bir ve iki klor içeren bileşiklerin metanı metabolize eden bir bakteri olan metanotroflar tarafından parçalanmasıdır. Metanotrofların bir tipi, sMMO (metan monooksigenas) denilen çözünmüş bir enzim versiyonu üretir. Klorlu bileşiğin uygun bir oranda parçalanmasının devam etmesi için suda yeterli miktarda metanın olması gerekir. Eğer yeterli metan yoksa bakteri çoğalamayacaktır. Şayet çok fazla metan varsa, sMMO; hedefteki klorlu bileşik yerine, metan ile reaksiyona girme eğilimi göstermektedir.

Anaerobik mekanizmada ise anaerobik kometabolizma, dehalorespirasyon, diklorsuzlaştırma ve hidroklorosuzlaştırma ile parçalanır. Bu prosesler genellikle bir elektron vericinin varlığında organik kloru elektron alıcı olarak kullanır. Bunlar sırasıyla aşağıda verilmiştir.

Anaerobik kometabolizma; aerobik kometabolizmaya benzer bir prosesde elektron vericiler ile yaşayan bakteri indirgeyici klorsuzlaştırmayı katalize eden çözünmüş bir enzim üretir. Örneğin;



Sülfat indirgeyiciler, metanojenler ve asetojenler önemli anaerobik kometabolize bakterileridir.

Dehalorespirasyon; 1993'den önce hiç biri bilinmeyen farklı bakteri grupları, asıl elektron alıcıları olarak klorlu organikleri kullanmaktadırlar.



Bu bakterilerin, klorlu organiklerin ortamda olmadığı durumlarda yaşayıp yaşamadığı bilinmemektedir. Ama bazıları fermentasyon ile yaşayabilir. Bu türlerden biri **dehalococcoides** olup, B12 vitaminine ihtiyaç duyar. Ayrıca nitrat ve demir (III) indirgeyiciler indirgeyici klorosuzlaştırmayı teşvik eder. Çözünmüş hidrojen bu proses için çok önemlidir.

Diklorsuzlaştırmada bazı bakteriler bir organik molekülden iki klor atomunun uzaklaştırılmasını sağlamaktadırlar.



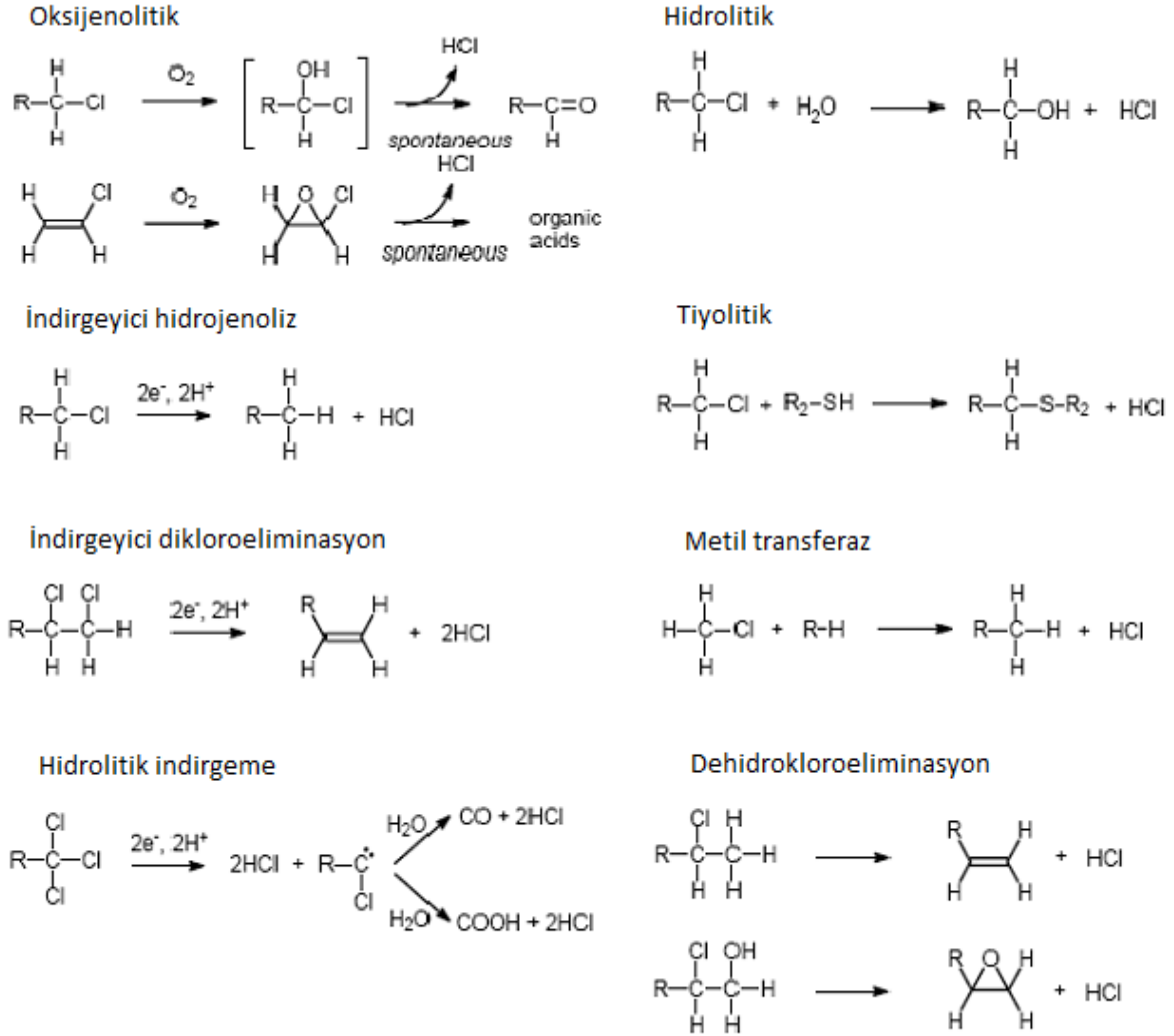
Klor oluşumunu sağlayan bakteri ile ilgili kesin bir açıklama yoktur. Ancak bazı türler için kimyasal bir savunma olabilir.

Hidroklorsuzlaştırmada bir klor ve bir hidrojenin bir organik molekülden çıkarıldığı ve bazılar tarafından katalizlenen abiyotik bir prosestir. Örneğin;



Dehalorespirasyon yapan bakteriler, basit organik bileşikleri ya da moleküler hidrojeni elektron verici olarak, klorlu bileşikleri ise elektron alıcı olarak kullanıp yaşamını sürdürürler. Dehalorespirasyon anaerobik kimyasal indirgeyici şartlar altında meydana gelir ve proses metabolik indirgeyici halojensizleştirme olarak adlandırılır [URL-5, 2010]. İndirgeyici halojensizleştirmenin biyolojik açıklaması uygun bir elektron vericisinin varlığında hidrojen elementi ile klorlu organik bileşikteki klorün yer değiştirmesidir. Daha sonra daha az klorlu bir ürün meydana gelir. Örneğin; tipik olarak ardışık bir şekilde PCE'den TCE, TCE'den 1,2-DCE, 1,2-DCE'den VC ve VC'den ETH ve klor meydana gelir [URL 7, 2011]. Ayrıca klorlu bileşiklerin enzimatik biyodönüşüm mekanizmaları

Şekil 2.2’de verilmiştir. İndirgeyici halojensizleştirme, bir molekülden bir moleküle aynı anda elektronların ilavesi ile halojen bir maddenin uzaklaştırılmasıdır [Mohn ve Tiedje, 1992].



Şekil 2.2: Klorlu bileşiklerin enzimatik biyo dönüşüm mekanizmaları [Field ve Sierra-Alvarez, 2004].

2.3.2. Terminoloji

Halojensizleştirme ile ilgili kullanılan bazı terimler Tablo 2.3’de verilmiştir.

Tablo 2.3. Halojensizleştirme ile ilgili bazı teknik terimler (URL-6, 2011).

Kelime veya cümle	Anlamı
İndirgeyici dehalojenasyon Dehalorespirasyon İndirgeyici deklorinasyon	Uygun bir elektron vericinin varlığında hidrojen ile klorlu organik bileşik üzerindeki klor iyonunun yer değiştirmesinin biyolojik olarak ifadesidir ve daha sonra az klorlu bir ürün meydana gelir. Örneğin, klorlu alifatik hidrokarbonların indirgeyici halojensizleştirilmesinde ardışık olarak PCE TCE'ye, TCE 1,2-DCE'ne, 1,2-DCE VC ve klorüre ve son olarak karbondioksit ve suya dönüşür. İndirgeyici halojensizleştirme metabolik ya da kometabolik olabilir. Metabolik halojensizleştirme esnasında büyümeye bağlı soluma olarak adlandırılan bu reaksiyondan mikroorganizma yarar sağlar. Kometabolik halojensizleştirme esnasında mikroorganizma herhangi bir yarar sağlamaz.
Dehalorespirasyon	Bir oksidan madde olarak klorlu bir bileşiğin ve elektron verici olarak basit organik bileşik ya da moleküler hidrojenin bakteri tarafından çoğalma ve yaşama amaçlı kullanımı. Dehalorespirasyon anaerobik ve kimyasal indirgeyici şartlar altında meydana gelir ve proses metabolik indirgeyici halojensizleştirme olarak adlandırılır.
Hidrojenoliz	Bir indirgeme reaksiyonudur. Bu reaksiyonda karbon halojen bağı bozulur ve hidrojen halojen bileşiği ile yer değiştirir.
Hidroksilasyon	Bir hidroksil grubunun klorlu aromatik hidrokarbona ilavesidir.
Dihaloeliminasyon	İki halojen tuzu bileşiklerinin indirgeyici eliminasyonudur. Bu durum ile bir alken oluşur.
Dehidrohalojenlenme	Bir alkenin oluşumuna neden olan bir hidrojen iyonu ve bir halojen tuzu iyonunun eliminasyonudur.

Tablo 2.3'ün devamı.

Kelime veya cümle	Anlamı
Eliminasyon	Bir reaksiyondur. Bu reaksiyonda hidrojen ve klorür gibi iki atom bağlı karbon atomlarından ayrılır ve kendi aralarında bir çift bağ oluşturur.
Kometabolizma	Bir prosestir. Bu proses de bir kirleticinin başka bir bileşiğin mikrobiyal metabolizması esnasında üretilen kofaktör ve bir enzim ile tesadüfen parçalanmasıdır. İlgili mikroorganizma herhangi bir yarar sağlamaz.
Zenginleştirme	Sıvı bir ortamda mikroorganizmaların üremesi için bir tekniktir. Bu teknik ilgili bakteri popülasyonunun artmasına neden olur.
Elektron Alıcı	Oksidasyon redüksiyon reaksiyonları esnasında elektronları kabul eden bir oksidandır. Mikroorganizmalar inorganik bileşikler bir elektron alıcısına indirger ya da organik bileşikler gibi elektron vericilerden elektronları transfer ederek enerji elde eder. Elektron alıcıları, dönüşüm esnasında kimyasal olarak indirgenen PCE ve TCE gibi bazı klorlu aromatik bileşiklerde ya da moleküler oksijen, nitrat demir (III), manganez ((IV), sülfat ve karbondioksiti içeren kimyasal olarak okside olan bileşiklerdir.
Elektron Verici	Oksidasyon ve redüksiyon reaksiyonları esnasında elektron sağlayabilen bileşiktir. Mikroorganizmalar inorganik bileşikler bir oksidan maddeyi indirger ya da organik bileşikler gibi elektron vericilerden elektron transferiyle enerji elde eder. Elektron vericiler dönüşüm esnasında kimyasal olarak okside olarak okside olan yakıt hidrokarbonları gibi kimyasal olarak indirgenmiş materyaller ya da doğal olarak meydana gelen organik maddelerdir.

Tablo 2.3'ün devamı.

Kelime veya cümle	Anlamı
Konsorsiyum	Her organizmanın bir diğer organizmadan yarar elde ettiği doğal bir topluluğun bir ya da daha fazla üyesidir. Grup tek üyenin bağımsız olarak gerçekleştiremeyeceği bazı prosesleri toplu olarak gerçekleştirir.
Biyolojik parçalanma	Mikroorganizmaların etkisi ile organik maddelerin bozulmasıdır.
Biyomas	Bir habitat içerisinde bulunan biyolojik maddenin miktarıdır.
Biyoarıtım	Potansiyel duyarlı alıcıları korumak amacıyla çevresel kirleticileri bloke etmek, dönüştürmek ve yok etmek için biyolojik mekanizmanın kullanımıdır.
Biyodönüşüm	Yaşayan bir organizmadan etkilenen bir bileşiğin yapısının değişmesidir.
Anaerobik soluma	Bir soluma prosesidir. Bu proses de belirli bazı bakteriler enerji sağlayan oksidatif metabolizma için moleküler oksijenden başka inorganik oksidan maddeleri kullanır. Nitrat indirgenmesi anaerobik solumaya bir örnektir.
Enzimler	Biyolojik katalizatör gibi davranan proteinlerdir.
Fermentasyon	Enerji sağlayan metabolik bir yöntemdir. Bu yöntem substrat ve oksidan maddenin organik bileşik olduğu bir seri oksidasyon ve redüksiyon reaksiyonu ile ilgilidir. Fermentasyon geniş bir bakteri ve fungi çeşiti içerisinde meydana gelir.
Mikroorganizma	Bakteri, alg, fungi ve virüslerden meydana gelen çok küçük organizmalardır.
İndirgeme	Elektron verme eğilimidir.

Tablo 2.3'ün devamı.

Kelime veya cümle	Anlamı
Soluma	Oksijen, nitrat, demir (III), manganez (IV), sülfat ya da karbondioksit gibi inorganik bileşiklerin kimyasal indirgenmesi ile organik bileşiklerin birlikte kimyasal oksidasyonunun enerji elde etme prosesidir.
Metabolizma	Büyüme ile alakalı reaksiyonlardır. Reaksiyon esnasında mikroorganizmalar serbest kalan elektronları toplamak için elektron alıcılarını, organik karbon ve enerji için elektron vericilerini kullanır.
Abiyotik	Canlı olmayan
Adaptasyon	Ortama daha iyi uymak için organizma popülasyonlarında ya da bir organizmadaki değişimdir. Adaptasyon genetik ya da fizyolojik olabilir.
Alkan	Genel formülü $C_nH_{(2n+2)}$ olan aromatik olmayan doymamış hidrokarbon
Alken	Genel formülü C_nH_{2n} olan bir ya da daha fazla karbon karbon çift bağı olan doymamış açık zincirli hidrokarbondur.
Anabolizma	Yaşam fonksiyonları için gerekli olan organik bileşikleri (enzimler ve nükleit asitler gibi) inşa etmek için kullanılan bir enerji prosesidir. Enerji ATP, GTP (guanin trifosfat) ve asetil koenzim A gibi yüksek enerjili ara bileşiklerde depolanan katabolizmadan elde edilir ve hücrenin büyümesini sağlayacak anabolik reaksiyonlarda kullanılır.
Bakteri	Çeşitli ve her yerde birden bulunan prokaryotik tek hücreli mikroorganizmalardan bir grup.
Biyolojik çoğalma	İlgili kirleticileri bloke etmek ya da yok etmek için mikroorganizmalar ile kirlenmiş alanı iyileştirme prosesidir.
Biyolojik parçalanma	Mikroorganizmaların etkisi ile organik maddelerin parçalanmasıdır.
Biyotik	Canlı

Tablo 2.3'ün devamı.

Kelime veya cümle	Anlamı
Katabolizma	Organik bileşikleri bileşenlere ayırarak enerji elde edilen bir prosesdir.
DNALP	Sudan daha yoğun olan ve yoğun su içermeyen sıvıdır. Bu nedenle su sütununun arasından geçebilir.
İnokulum	Bir mikroorganizmanın büyümesini sağlayacak elverişli bir koşula getirilmesi için kullanılan madde.
Medium	Biyolojik büyümeyi destekleyen maddedir.
Mikrop	Mikroorganizma
Mikroflora	Bilinen bir ortam ile ilgili mikroorganizmalar.
Mikronütrient	Biyolojik aktivite için gerekli eser miktarda bulunan bor, klor, bakır, demir, manganez, molibden ve çinko içeren kimyasal element.
Mineralizasyon	Organik maddelerin bakteri ve funguslar ile inorganik materyallere (karbondioksit ve su) parçalanması.
Oksidasyon	Elektron kabul etme eğilimi
Rekalsitrant	Biyolojik parçalanmaya dirençli olma özelliği
İndirgenme	Elektron verme eğilimi.
Substrat	Mikrobiyal metabolizma için kullanılan organik karbon ve elektron verici kaynağı

2.3.3. Halojensizleştirme İle İlgili Yapılmış Çalışmalar

Asetat kullanan metanojenlerin (*Methanosarcina sp.*, *methanosarcina mazei*, *methanosarcina acetivorans* and *methanotherix sp.*), *desulfobrio desulfuricans*, *clostridium pasteurianum*, *clostridium butyricum* ve bir halojensizleştirici saf kültürün (DCB-1; *desulfomonile tiedjei*) dört cinsini içeren çeşitli anaerobik bakteriler test edildiğinde, *Methanosarcina mazei* kültürleri ve DCB-1 kültürünün PCE'yi TCE'ye parçalayabildiği tespit edilmiştir. PCE halojensizleştiren yapan metanojenlerin aktif olduğu prosesin kometabolik bir proses olduğu ve karbon kaynağından metan oluşumuna neden olduğu düşünülmektedir [Fathepure ve Boyd, 1988].

Metanojenik ve sülfat indirgeyen şartlar altında PCE'nin biyolojik olarak parçalanabilirliği karşılaştırılmıştır. Her iki örnekte de PCE başlıca TCE, DCE ve VC oluşturmak için ardışık indirgenme reaksiyonları ile klorsuzlaştırılmıştır. Parçalanmanın metanojenik kültürde daha hızlı meydana geldiği tespit edilmiştir [Suflita vd., 1988].

PCE ve TCE parçalayan mikroorganizmaların zenginleştirilmişmiş kültürleri üzerine yapılan çalışmalar, metanojenik şartlar altında karışık kültürlerin PCE ve TCE'yi ETH'e tam dönüştürebildiklerini kanıtlamıştır. Proseste hız sınırlayıcı adımın, VC'nin ETH'ye dönüşüm safhasının olduğu tespit edilmiştir. PCE ve TCE'nin indirgeyici halojensizleştirmesini sağlamak için bir elektron vericisinin sağlanması gerektiği ve bu elektron vericilerinden en iyisinin metanol olduğu tespit edilmiştir. Aynı zamanda hidrojen, format, asetat ve glukozun elektron verici olarak kullanılabileceği tespit edilmiştir [Freedman ve Gossett, 1989].

Yüksek konsantrasyonlardaki PCE'nin ETH'e dönüşümünü yapabilen anaerobik metanol-PCE zenginleştirilmiş kültürleri geliştirilmiştir. 550 µM kadar yüksek konsantrasyonlarda ilave edilen PCE (normal konsantrasyonu 91 mg/l ve yaklaşık olarak sulu ortamda konsantrasyonu 55 mg/l) 35 °C'de 2 gün içerisinde % 80 ETH'ye ve % 20 VC'ye dönüştürülmüştür. Kullanılan metanol seviyesi PCE'nin ETH'ye tam klorsuzlaştırılması için gerekenden yaklaşık olarak iki kat daha fazla alınmıştır. Metanojenlerin yokluğunda ise yüksek PCE konsantrasyonlarında dönüşümler engellenmiştir. 4 günlük bir inkübasyonda PCE'nin tam dönüşümü meydana gelmiştir ve VC'nin sadece % 1'den daha az bir miktarı kalmıştır. PCE klorsuzlaştırmanın yüksek hacimsel hızları ve halojensizleştirme için kullanılan elektron vericilerinin nispeten büyük fraksiyonları, indirgeyici klorsuzlaştırmanın PCE ile kirlenmiş alanların ıslahı için kullanılabileceğini kanıtlamıştır [Distefano vd., 1991].

PCE'nin indirgeyici klorsuzlaştırılması için, anaerobik nehir sedimenti, anaerobik granüler çamur ve mineral bir ortam içeren sabit yataklı anaerobik bir kolonda çalışılmıştır. Laktat elektron verici olarak (1 mmol/l) kullanılmıştır. Alışma devresinden sonra PCE sırasıyla TCE, cis-1,2-DCE, VC ve ETH'e indirgenmiştir. ETH daha sonra 24 saat içerisinde etana indirgenmiştir. PCE'nin etana dönüşümü 1,5 mg/l'lik başlangıç konsantrasyonunda 24 saatlik bir periyotta % 95 ile % 98 arasında tespit edilmiştir. Kolon sıcaklığının 10 °C sıcaklığa düşürülmesi, başlangıçta ETH dönüşümünün azalmasına neden olmuştur, ancak 2 haftadan sonra daha düşük sıcaklıklarda sadece ETH ve etan bileşiklerinin çıkış suyunda olduğu saptanmıştır [Debruijn vd., 1992].

Anaerobik bir kültürde 14 ile 40 günlük bir zamanda PCE'nin VC ve ETH'e kadar indirgeendiği, H₂'nin elektron verici olarak kullanıldığı ancak daha uzun bir periyotta sürekli bir halojensizleştirme için metanol beslemeli bir kültürden filtre edilmiş bir süpernatant ilavesinin gerekli olduğu tespit edilmiştir. Bu durumun, H₂ kullanan halojensizleştiricilerin diğer organizmaların aktivitesi üstündeki besi elementi bağıllığından kaynaklandığı düşünülmüştür. Bakterilerde hücre duvar sentezinin bir inhibitörü olan vankomisin hem metanol beslemeli kültüre hem de H₂ beslemeli kültüre 100 mg/L ilave edildiğinde asetojenleri inhibe ettiği tespit edilmiştir. Vankomisinin halojensizleştirme üzerindeki etkisinin çok karmaşık olduğu, vankomisin asetojenleri engellediğinde metanolün halojensizleştirmeyi sürdürmediği, ancak H₂'nin halojensizleştirmeyi sürdürdüğü tespit edilmiştir. Bu sonuçlar, vankomisine dirençli organizmalar tarafından klorsuzlaştırma için H₂'nin elektron verici olarak direkt kullanıldığı fikrini uyandırmıştır. Metanol ve diğer substratların ara bir H₂ rezervi oluşturan saf ve karışık kültürlerde klorsuzlaştırmayı desteklediği tespit edilmiştir. Çalışmaya göre yüksek konsantrasyonlardaki PCE'nin biyolojik arıtımı için yüksek miktarlarda H₂ rezervi oluşturan elektron vericiler seçilmeli veya direkt olarak H₂ kullanan metodların tasarlanması gerektiği tespit edilmiştir [Distefano vd., 1992].

Kirlenmiş alanlardan elde edilen akifer materyali kullanılarak metanojenik şartlar altında PCE'nin parçalanmasına çalışılmıştır. İndirgenme şartları Fe²⁺ elementinin varlığı ile sürdürülmüştür. TCE, trans-1,2-DCE ve VC parçalanma ürünü olarak saptanmıştır [Liang ve Grbic-Gali, 1993].

Anaerobik *Desulfomonile tiedjei* bakterisi içeren zenginleştirilmiş bir kültür ile aşıl原因an yukarı akışlı bir biyofilm reaktöründe 35 °C sıcaklıkta PCE'nin indirgeyici klorsuzlaştırması çalışılmıştır. Kararlı şartlara 4 ayda ulaşıldıktan sonra PCE ilave edilmiştir ve kolon adaptasyon için 3-4 hafta kadar bekletilmiş ve TCE ve DCE parçalanma ürünleri tespit edilmiştir [Fathebure ve Tiedje, 1994]

Üç ayrı yerden alınan yüzeyaltı toprağın anaerobik mikrokozmozunu ile çeşitli elektron vericilerin PCE klorsuzlaştırma aktivitesi üzerindeki etkilerini araştırmak için bir çalışma yapılmıştır. Test edilen substratlar metanol, laktat, asetat ve sukrozdur. Sülfat indirgeyicilerin, asetojenlerin, fermentatiflerin ve metanojenik aktivitelerin çeşitli seviyeleri bütün sedimentlerde gözlemlenmiştir. PCE klorsuzlaştırma bütün mikrokozmozda saptanmış ama halojensizleştirme miktarları düzenlenen çeşitli büyüklükler ile değişmiştir. TCE; ilk halojensizleşme ürünüdür ancak cis-1,2 DCE, 1,1 –

DCE ve VC'nin küçük miktarları da aynı zamanda çeşitli mikrokozmozlarda saptanmıştır. Laktat ile beslenmiş mikrokozmoz, üç sedimentin ikisinde halojensizleştirmenin büyük miktarını göstermiştir. İki sedimentten biri metanol ile halojensizleştirmenin büyük miktarına sahip olan laktat ile pozitif aktivite göstermiştir. Format, asetat ve sukroz ile ıslah edilmiş üç sedimentte sadece az miktarda halojensizleştirme meydana gelmiştir [Gao vd., 1997].

Laktat ve PCE ile beslenen metanojenik akışkan yataklı bir reaktör elektron vericilerin etkisini ve klorlu eten klorsuzlaştırma hızı üzerinde PCE yüklemelerinin etkisini araştırmak amacıyla on dört ay işletilmiştir. 200 mg/L konsantrasyonlarında laktat sürekli olarak reaktöre verilmiş ve giriş PCE konsantrasyonu 3,5 $\mu\text{mol/L}$ 'den 160 $\mu\text{mol/L}$ konsantrasyonlarına kademeli olarak arttırılmıştır. Çeşitli elektron vericiler ile yapılan çalışmalarda H_2 , propiyonat ve laktatın PCE, TCE, cis-DCE ve VCE'nin klorsuzlaştırılmasını sağladığı ancak bir elektron vericinin olmadığı ya da asetat beslemeli çalışmalarda klorsuzlaştırmanın meydana gelmediği tespit edilmiştir. Farklı kısa süreli H_2 konsantrasyonları, akışkan yataklı bir reaktöre yapılan giriş laktat konsantrasyonu ayarlanarak elde edilmiştir ve H_2 konsantrasyonunun klorlu etenlerin klorsuzlaştırılma hızı üzerindeki etkisi saptanmıştır. Klorsuzlaştırıcılar tarafından kullanılan H_2 için yarı hız katsayısının, klorlu etenler için 12 ppm'den 28 ppm aralığına kadar değiştiği tespit edilmiştir. Bu durum; klorsuzlaştırıcı bakterilerin, düşük H_2 konsantrasyonlarında, H_2 kullanımı için metanojenler ile rekabet edemeyecekleri anlamını çıkarmıştır [Ballapragada vd., 1997].

Halojensizleştiriciler ve benzoat ile adapte edilmiş halojensizleştirici metanojenik karışık kültürde meydana gelen diğer mikroorganizmalar arasındaki rekabet incelenmiştir. Sonuçlara göre hidrojen seviyesi 2 nM ve 11 nM arasında sürdürüldüğünde halojensizleştiricilerin, metanojenler ve homoasetojenlere karşı çok iyi rekabet gösterdiği tespit edilmiştir. 2 nM hidrojen konsantrasyonu cis-1,2-DCE'nin halojensizleştirilmesi için daha düşük eşik değeri yansıtmıştır. Bu hidrojen aralığının yararlılığı, hem kesikli beslemeli hem de sürekli beslemeli reaktörler ile daha fazla doğrulanmıştır. Kesikli çalışmalarda, elektron verisi olarak benzoat yerine probiyonat kullanıldığında cis-1,2-DCE'nin halojensizleştirilmesi ile 3 kat daha fazla eten üretmiştir. Benzoat kullanıldığında ise probiyonata göre üç kat daha fazla metan üretilmiştir. Halojensizleştirme için 3 kat daha fazla hidrojen kullanım verimi substrat olarak benzoat kullanıldığında tam karışımli bir tank (CSTR) ile elde edilmiştir. Çünkü uygun aralıktaki sabit hidrojen konsantrasyonu

CSTR ile sürdürülebilir. Bu sonuçlar, klorsuzlaştırıcıların diğer mikroorganizmalar ile rekabet etmesini sağlayan farklı yaklaşımlar önermiştir [Yang ve McCarty, 1998].

Bir atıksu arıtma tesisinin anaerobik çürümüş çamurundan elde edilmiş metanojenik ve sülfat indirgeyen bakteri kültürü ile aşılınmış yukarı akışlı sabit yataklı bir reaktöre farklı PCE konsantrasyonları yarı sürekli olarak verilmiştir. Sonuçta, 40 - 215 μM gibi yüksek konsantrasyonlarda PCE için, PCE klorsuzlaştırmanın tam ve verimli olduğu tespit edilmiştir. 215 μM 'lık PCE'nin 3 $\mu\text{mol/L}$.saat'lık bir oranda hızlıca parçalandığı, % 98'lik bir PCE uzaklaştırmanın meydana geldiği ve klorlu hiçbir ürünün çıkışta birikmediği tespit edilmiştir. Ayrıca C^{13} etiketli PCE'li kontrol deneyleri göstermiştir ki; PCE'nin biyokütle ve CO_2 'e dönüşmek için tamamen karbona parçalandığı, metanojen bakterilerin inhibe edilmesi ile halojensizleştirmenin durduğu ve metanojen bakterilerin yüksek konsantrasyonlu PCE ile zenginleştirme periyodundan sonra klorsuzlaştırma prosesinde karar verici bir role sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu sabit yataklı reaktörün yüksek klorsuzlaştırma hızı ile biyoarıtım proseslerinde PCE uzaklaştırmak için etkili bir metot olduğu düşünülmüştür [Cabirol vd., 1998].

Giriş suyunda elektroliz ile hidrojen oluşmasına neden olan birinci aşama ve alüminyum oksit toplarının üzerinde palladyum metalinin katalizör olduğu ikinci aşamadan oluşan iki kademeli bir arıtma kolonu, hidrojen ile klorlu hidrokarbonların halojensizleştirilmesinin bir palladyum katalizörünün varlığında hızlıca meydana geldiğini tespit etmek amacıyla geliştirilmiştir. Bu arıtma kolonu çeşitli klorlu alifatikleri içeren yeraltı suyu ile test edilmiştir. 8 voltluk bir potansiyel altında 4 amps'lik bir akım ve 100 ml/dak.'lık bir debi kullanılarak % 95'den daha büyük uzaklaştırma verimleri iki dakikalık bir besleme süresinde PCE, TCE, 1,1-DCE ve CT (karbon tetraklorid) için elde edilmiştir. Ayrıca çözeltideki çözünmüş oksijen varlığının klorlu hidrokarbonların katalizör üzerinde indirgenmesini tamamen engellemediği tespit edilmiştir [Mcnab ve Ruiz, 1998].

Bir anaerobik klorsuzlaştırıcı mikrobiyal granüler konsorsiyum PCE ve TCE ile kirlenmiş toprağın biyolojik arıtımı için geliştirilmiştir. Mikrokozmoz testleri bu konsorsiyum ile PCE'nin klorsuzlaştırma performansını tespit etmek amacıyla 22 °C ortam sıcaklığında yapılmıştır. TCE, DCE ve VCE ara ürün olarak gözlemlenmiştir. ETH ise PCE klorsuzlaştırmanın son ürünü olmuştur. Konsorsiyum ile dört aylık inkübasyondan sonra düşük seviyeli PCE yüklemelerinde (10 mg/kg toprak) mikrokozmozda ETH'nin indirgenmesinin bir sonucu olarak etan gözlenmiştir. Ancak yüksek PCE yüklemelerinde (200 mg/kg toprak) etan gözlenmemiştir. Beş ayın sonunda toprağa ilave edilen PCE'nin

% 90'ından daha fazlası, etan ve ETH şeklinde tespit edilmiştir. Klorosuzlaştırmanın topraktaki organik maddeden etkilendiği düşünülmüştür. Konsorsiyumun klorosuzlaştırma performansı toprağa 10 mg ya da 200 mg PCE/kg kuru toprak verilmesinden etkilenmemiştir. Aşılama seviyesi başlangıç klorosuzlaştırma prosesini etkilemiştir ancak düşük ve yüksek seviyeli aşılamalarda üç aydan sonra klorosuzlaştırma seviyesinde önemli bir farklılık tespit edilmemiştir. Aynı zamanda endogenez toprak mikroorganizmalarının aktivitesinden dolayı aşı ilave edilmeden öncede kısmi ve düşük klorosuzlaştırma gözlemlenmiştir. Otoklavlanan toprakta klorosuzlaştırma meydana gelmemiştir ve mikrobiyal granül tespit edilmemiştir. Metanojenlerin yüksek PCE konsantrasyonlarında (200 m/kg toprak) inhibe olduğu, ancak düşük PCE konsantrasyonlarında (10 mg/kg toprak) inhibe olmadığı tespit edilmiştir [Wu vd., 1998a].

Anaerobik ortama uygun hale getirilen 38 ml'lik serum şişeleri kullanılarak klorlu alifatik bileşiklerin dönüşüm hızı üzerindeki kombinasyonlarının etkisi ve toksisitenin metanojenik kültür üstündeki rolü araştırılmıştır. CT, PCE ve 1,1,1-TCA'nın kombinasyonunu kullanan kesikli çalışmalar elektron verici olarak asetat ile yapılmıştır. Sonuçta, CT çok hızlı bir şekilde dönüşmüştür ve ardından 1,1,1-TCA ve PCE dönüşmüştür. 1,1,1-TCA ve CT' nin dönüşümü için oran katsayıları diğer bileşiklerin konsantrasyonları arttırıldığında önemli miktarda düşmüştür. PCE dönüşümü sınırlı olup varlığı CT ve 1,1,1-TCA'nın parçalanmasını önemli miktarda etkilememiştir. Toksikite için potansiyeli tayin etmek amacıyla kullanılan ilk beslenen kesikli reaktörlerde, bir dönüşüm limiti hem PCE (mg hücre başına PCE'nin $1,91 \pm 0,21$ µg/L) için hem de 1,1,1-TCA (mg hücre başına 1,1,1-TCA'nın $7,84 \pm 0,34$ µg) için gözlemlenmiştir ama CT için gözlemlenmemiştir. Diğer iki bileşiğin dönüşümü üzerinde etkisinin eksikliği ile birlikte PCE için gözlenen düşük dönüşüm sınırı karışık kültürdeki PCE parçalayan organizmaların miktarının düşük olduğunu göstermektedir. Tekrarlanan CT artışlarının dönüşümleri asetat ile besleme olmaksızın yaklaşık 400 gün sürmüş, bu durumun potansiyel aktifsizlikten ziyade, inhibizasyon gösterdiği ve CT'nin karışımda bulunması halinde, gözlenen negatif etkiden sorumlu olduğu tespit edilmiştir [Adamson ve Parkin, 1999].

Anaerobik ortama uygun hale getirilen 160 ml'lik serum şişeleri kullanılarak PCE beslemeli bir kültürden ve VC beslemeli bir kültürden elde edilen ETH'yi incelemek için karşılaştırmalı bir çalışma yapılmıştır. Elektron verici olarak metanol kullanılmıştır. PCE beslemeli kültür, yaklaşık 0,1 µmol/gün' lük bir ETH üretim hızında meydana gelmiş olmasına rağmen, VC beslemeli kültür ile ETH üretimi 115 günde yaklaşık 0,02

$\mu\text{mol/gün'e}$ kadar azalmıştır. PCE'nin VC beslemeli kültüre ilavesi ETH üretimini arttırmıştır. Sonuçta, VC'nin ETH'ye klorsuzlaştırılmasının, yüksek klorlu etenin yokluğunda gerçekleşemeyebileceği, yüksek klorlu etenlerin farklı engellemelerinin ileri zamanlarda VC ile kirlenmiş bir birikintiye neden olabileceği ve bazı durumlarda anaerobik şartlar altında VC klorsuzlaşma derecesinin zaman ile azalabileceği tespit edilmiştir [Distefano, 1999].

Bir başka çalışmada, klorlu etenlerin mikrobiyal indirgeyici klorsuzlaştırılması ile ilgili günümüzdeki bilgi ve uygulamaları tartışılmıştır. Klorlu etenleri klorsuzlaştıran mikroorganizmalar üzerindeki fizyolojik çalışmaların kometabolik klorsuzlaştırma ve halorespiration (halojen soluma) arasında bir ayırım yapabildiği tespit edilmiştir. Kometabolik klorsuzlaştırma prosesinin spesifik olmayan bir reaksiyon olduğu ve çeşitli metanojenik ve asetojenik bakteriler tarafından katalizlendiği, halorespirasyon (halojen soluma) prosesinin ise metabolik enerji kazandırabilen enzimatik reaksiyon olduğu tespit edilmiştir. PCE'nin cis-1,2-DCE'e halojensizleştirilmesi ile ilgili çok çalışma yapılmıştır. Cis-1,2-DCE'den ETH'e halojensizleştirme ile ilgili daha az bilgi olduğu ve en son reaksiyonu yapan bakterinin henüz izole edilemediği tespit edilmiştir. Mikrobiyal indirgeyici klorsuzlaştırma prosesinin klorlu etenler ile kirlenmiş alanların yerinde biyoarıtımı için uygulanabilir olduğu tespit edilmiştir. Laboratuvar ve alan çalışmalarından, PCE'nin cis-1,2-DCE'e hızlı klorsuzlaştırıldığı ancak ETH'ye tam indirgenmenin başarılmasının daha zor olan ve daha yavaş ilerleyen bir proses olduğu anlaşılmıştır [Middeldorp, 1999].

Aşırı hidrojen ile indirgeyici halojensizleştirmede elektron alıcı olarak kullanılan bu klorlu etenler için maksimum parçalanma hızları (kX) ve hız katsayıları (Ks) benzoat, hidrojen ve PCE üstünde büyüyen zenginleşmiş bir kültür kullanılarak incelenmiştir. İlk klorsuzlaştırma hızları, kesikli çalışmalarda çeşitli klorlu eten konsantrasyonlarında ölçülmüştür. Bu kültürün 38 mg/L uçucu askıda katıları ile 25 °C sıcaklıkta PCE, TCE, cis-DCE ve VC için kX ve % 95 güven aralıkları sırasıyla $0,1 \pm 0,04$, $1,4 \pm 0,9$, $3,3 \pm 2,2$ ve $2,6 \pm 1,9 \mu\text{M}$ Ks değerleri ile 77 ± 5 , 59 ± 11 , 14 ± 3 ve $13 \pm 3 \mu\text{M /gün}$ olduğu tespit edilmiştir. Cis-1,2-DCE ve VC için daha yüksek Ks değerleri ve daha düşük maksimum dönüşüm hızları, PCE ve TCE'nin alanda neden genellikle eksik dönüşümün meydana geldiğini kısmen açıkladığı düşünülmüştür [Haston ve McCart, 1999].

Çöp sızıntı sularında PCE'nin ardışık indirgeyici klorsuzlaştırılması üzerinde organik karbon içeriğinin etkisi anaerobik mikrokozmoz kullanılarak araştırılmıştır.

Mikrokozmoz yaşı ve organik karbon içeriği farklı olan yan yana deponi hücrelerinden elde edilen sızıntı suyu kullanılarak yapılmıştır. Halojensizleştirme hem ıslah edilmemiş sızıntı suyu ve hem de karışık bir organik karbon içeriği ile desteklenen bir sızıntı suyunda ölçülmüştür. Sonuçlar göstermiştir ki, PCE'nin tam parçalanması bütün durumlarda 14 gün içerisinde meydana gelmiş ve PCE'nin tümü ya da çoğu 30 güne kadar TCE'ye, 1,2-DCE'ne ve VC'ye halojensizleştirilmiştir. Halojensizleştirme süresi BOİ (biyokimyasal oksijen ihtiyacı) analizleri ile ölçüldüğü gibi sızıntı suyunda organik karbonun kalitesi ya da mevcudiyeti ile doğru orantılı olduğu tespit edilmiştir [Leahy ve Shreve, 2000].

PCE/TCE ile kirlenmiş akiferleri arıtmak için turba yosunu ile biyobariyer kurma potansiyeli araştırılmıştır. Turba yosununun modifiye edilmiş bir BOİ testi kullanılarak değerlendirilmiştir. Sonuçlar göstermiştir ki, biyoparçalanabilirlik materyalleri turba yosunundan serbest bırakılabilir ve aktif çamurda bulunan mikrobiyal ortam tarafından kullanılabilir. Serbest bırakılan organik materyallerin parçalanması oksijen tüketimine ve KOİ (kimyasal oksijen ihtiyacı) ölçümünde azalmaya neden olduğu tespit edilmiştir. KOİ testleri esas alındığında 0,5 g yosun yaklaşık 6 mg KOİ serbest bırakır. Bu KOİ'nin 1,5 mg PCE'yi ETH'e kadar dönüştürme potansiyeli mevcuttur. Turba yosunu biyo bariyerin klorlu çözücüler ile kirlenmiş yer altı sularının arıtımı için çevresel ve ekonomik olarak kabul edilebilir bir teknoloji olma potansiyeline sahip olduğu tespit edilmiştir [Kao ve Lee, 2000].

PCE'nin anaerobik indirgeyici kloruzlaştırılmasını artırmak için turba yosun tabakası içeren bir biyobariyer sistemi geliştirmek için bir çalışma yapılmıştır. Yosun sürekli olarak ilk substratı desteklemek için kullanılmıştır. Laboratuvar ölçekli kolon deneyi PCE uzaklaştırma ya da bu önerilen sistemin uygunluğunu değerlendirmek için yapılmıştır. Bu deney bir toprak kolonu, bir yosun kolonu ve ardından iki toprak kolonu ve sonra bir seri sürekli akışlı cam kolonları kullanarak yapılmıştır. Üç toprak kolonuna anaerobik çamur aşılanmış ve PCE indirgenmesi izlenmiştir. PCE ile kirlenmiş yer altı suyu 0,25 l/gün debi ile bu sisteme pompalanmıştır. Kolon çıkış numuneleri PCE ve yan ürünleri (TCE, cis-1,2-DCE, VC, ETH ve etan) için analiz edilmiştir. Sonuçlar göstermiştir ki, PCE konsantrasyonunda azalma ve PCE yan ürünlerinin oluşumu 65 günlük işletim periyodundan sonra meydana gelmiştir. Bu pasif sistemde % 98'e kadar PCE uzaklaştırma verimi elde edilmiştir [Kao vd., 2001].

Bir PCE parçalayan gram pozitif, endospor oluşturan ve anaerobik bakteri olan DPH-1 türü kirlenmiş alandan izole edilmiştir. Organizmanın fiziksel özellikleri esas

alınmış ve 16S rRNA gen sekansı ile analiz edilerek *clostridium bifermentans* olarak tanımlanmıştır. Strain *DPH-1* halojenli alifatik bileşiklerin birçoğu gibi 0,43 µmol/saat.mg protein'lik bir oranda TCE'yi cis-1,2-DCE'ne ve 0,9 mM gibi yüksek konsantrasyonlarda PCE'yi klorsuzlaştırabildiği tespit edilmiştir [Chang vd., 2000].

Sıfır değerlikli demir içeren sulu bir ortamda TCE dönüşümü ve ürün dağılımı, geçirgen demir bariyerlerinde mikroorganizmaların potansiyel rollerini tayin etmek için anaerobik karışım kültürünün varlığında araştırılmıştır. Kültür varlığının TCE giderim hızını artırdığı ve ürün dağılımını değiştirdiği görülmüştür. Cis-1,2-DCE'nin parçalanması ve hızlı oluşumu esas indirgeyici ajan olarak hidrojen ya da sıfır değerlikli demir artı hücreleri içeren reaktörlerde gözlemlenmiştir. VC'nin yüksek konsantrasyonları oluşmuştur ve çok benzer profiller demir artı hücre ve hidrojen artı hücre reaktörlerinde elde edilmiştir. Demir hücreli ve hidrojen hücreli reaktörlerde gözlenen benzer eğimler demir hücreli reaktörlerde cis-1,2-DCE ve VC'nin çoğu abiyotik bir şekilden ziyade biyolojik olarak dönüşmüşlerdir. Sonuçlar demir bariyerleri içerisindeki klorsuzlaştırma potansiyelinin potansiyel gelişimi TCE indirgenme yolunu ve VC üretimini artırabileceğini tespit etmiştir. Demir bariyerlerinin performans üzerinde önemli bir etkiye sahip olabileceği tespit edilmiştir [Lampron vd., 2001].

Steril olmayan bir toprak çamurunda, PCE'nin indirgeyici halojensizleştirilmesi üzerinde sıfır değerlikli demirin ilavesi ve bir anaerobik bakteri (*Desulfitobacterium sp.* strain Y-51) artışının birleşik etkisi araştırılmıştır. Toprağa strain Y-51 kültürünün girişi, 40 gün içerisinde PCE'nin cis-1,2-DCE'ne dönüşümüne neden olmuştur. Aynı toprak çamurunun sıfır değerlikli demir (% 0,1 - 1) ile artırılması PCE'nin tamamen ETH'ye dönüşmesine neden olmuştur. Strain Y-51 kültürünün ve sıfır değerlikli demirin birlikte kullanılması bireysel kullanımından ziyade PCE'nin tam klorsuzlaştırılmasını sağlamaktadır. Strain Y-51 ile biyolojik olarak PCE'nin klorsuzlaştırılmasından üretilen cis-1,2-DCE sıfır değerlikli demir ile takip edilen kimyasal indirgenme ile klorsuz son ürünlere tamamen dönüşmektedir. Ayrıca, sıfır değerlikli demirin anaerobik korozyonu PCE'nin halojensizleştirilmesi için elektron verici olarak kullanılan katodik hidrojen üretilerek uygun bir ORP ve pH seviyesi korunarak PCE'nin biyolojik indirgeyici halojensizleştirilmesini uyarmak için tespit edilmiştir. Bu tespit edilenler, strain Y-51 ve sıfır değerlikli demirin birlikte kullanımının kirlenmiş alanlarda PCE ve diğer klorlu etenlerin arıtımı için uygun olduğunu göstermiştir [Lee vd., 2001].

Granüler metanojenik çamurun klorlu etenleri parçalama kabiliyeti metanol ile beslenen yukarı akışlı bir anaerobik çamur yatağı reaktörü ile araştırılmıştır. Çamurun klorlu etenleri parçaladığı ancak parçalanma hızlarının çok düşük olduğu tespit edilmiştir. Kloruzlaştırma aktivitesinin anaerobik bakteride zaten var olduğu, bir klorür atomunun indirgeyici hidrogenolis vasıtasıyla uzaklaştırıldığı, sadece TCE'nin VC'ye dönüştüğünü, 1,1-DCE'nin adapte olmamış granüler çamur ile kloruzlaştırmada önemli bir ara ürün olarak gözlemlendiği ve 1,1-DCE'nin diğer klorlu etenlerden daha hızlı kloruzlaştığı tespit edilmiştir [Van Eekert vd., 2001].

Yeraltı sularının yerinde ardışık olarak anaerobik ve aerobik arıtımı ile kirlenmiş bir alandan 1,1 μM PCE ve 0,8 μM benzen uzaklaştırılmıştır. Ardışık arıtmadan sonra PCE, TCE, VC, CA (Kloro etan) ve benzen yer altı suyunda saptanmamıştır. Kalıntı akifer kirlenmelerinin geri bırakılıp bırakılmadığının tespit edilmesi için üçüncü ve yedinci haftadan sonra yer altı suyu resirkülasyonu durdurularak test edilmiştir. Klorlu kirlenmelerin ortama bırakılmadığı ve akiferin arıtılmış kısımlarında dönüşüm ürünlerin mevcut olduğu gözlemlenmiştir. Ardışık aerobik ve anaerobik arıtma ile bu test alanında yer altı suyu başarılı bir şekilde arıtılmış ve diğer kirlenmiş alanlarda geniş uygulamalara sahip olabileceği tespit edilmiştir [Beeman ve Bleckmann, 2002].

Mühendislik sistemleri PCE'nin ETH'e kadar halojensizleşmenin olması için yüzeyaltına hidrojen gibi bir elektron vericinin verilmesi gerekliliğini saptamışlardır. PCE ile kirlenmiş yer altı suyuna direk olarak hidrojen sağlamak için gaz geçiren hallow fiber membranların kapasitesini değerlendirmek için bir toprak kolonu yapılmıştır. İki cam kolon Florida eyaletinde TCE ile kirlenmiş bir alandan elde edilen toprak ile doldurulmuş ve 391 gün boyunca 7 μM PCE içeren bir su ortam ile beslenmiştir. Kolonlardan bir tanesi polietilen hallow fiber membranlar ile donatılmıştır. PCE başlangıçta aynı oranda kloruzlaştırılmıştır ve her iki kolonda benzer sürede kloruzlaştırma yapmıştır. Muhtemelen toprakta organik madde miktarının varlığından dolayı olsa gerek her iki kolonda da aynı oranda halojensizleşme görülmüştür. İşletimden 265 gün sonra, kloruzlaştırma performansı kontrol kolonunda azalmış ve membranın desteklediği hidrojenin faydası belli olmuştur. Membran kaynaklı hidrojen deneyinin sonunda, sistemin hidrojenin % 95'ini halojensizleştirmede verimli düzeyde kullandığı tespit edilmiştir. Kalan H_2 'nin çoğunun metanojenleri desteklediği belirtilmiştir. Metanojenlerin baskın olmasına rağmen PCE'nin hemen hemen tam kloruzlaştırılması hidrojen beslemeli kolonda gözlemlenmiştir. Fiberlerin içinde su yoğunlaşması ve membran fiberlerinin dışında

aşırı tortu tabakasının birikmesi hidrojenin verimsiz kullanımına yol açmıştır [Ma vd., 2003].

Klorlu etenlerin birlikte indirgenmesi ve sıfır değerlikli demirin oksidasyonu ile ihtiyaç duyulan enerjiyi sağlama kabiliyetine sahip karışık bir kültür kurulmuştur. Kültür gen spesifik primerler ile PCR (polimeraz zincir reaksiyonu) ile saptandığı gibi DHC türlerini içermektedir. Son zamanlarda dizayn edilen ARDRA prosedürünün ve ardışık sekans kullanımı iki DHC türünün varlığını tespit etmiştir. Biri klorlu etenler ile soluma yapan bir bakteri olan *dehalococcoides* strain 195 ve diğerinin ise klorobenzen ve dioksin halojensizleştirme anaerobu strain *CBDB1* olduğu saptanmıştır. Karışık kültür sıfır değerlikli demirin varlığında PCE'nin ETH'e klorsuzlaştırılmasını çalışmak için kullanılmıştır. Halbu ki, sıfır değerlikli demir ile PCE'nin abiyotik dönüşümünün, eksik klorsuzlaştırmaya neden olduğu ve karışık kültür elektron verici olarak sıfır değerlikli demir ile PCE'nin ETH'e hızlı dönüşümü ve tam klorsuzlaştırılmasına neden olduğu tespit edilmiştir. Elektron verici olarak ilave edilen hidrojen ile kültürler karşılaştırıldığında elektron verici olarak sıfır değerlikli demire sahip olan kültür daha yüksek halojensizleştirme sağlamaktadır. Karışık kültürde DHC türünün gelişimi sıfır değerlikli sistemlerde klorlu etenlerin klorsuzlaştırılmasında çok önemli bir rol oynayan *dehalococcoides* sp.'ı, elektron alıcı olarak PCE ve elektron verici olarak sıfır değerlikli demirin mevcudiyeti ile ilgili olduğu saptanmıştır [Rosenthal vd., 2004].

Hidrojen konsantrasyonunun ana rol oynadığı, indirgeyici anaerobik halojensizleştirme prosesi, klorlu etenler ile kirlenmiş alanların arıtımı için kullanışlı bir metottur. Anaerobik şartlar altında, halojensizleştirme bakterilerinin hidrojen seviyesi düşük olduğunda metanojenlere karşı iyi rekabet ettiği ve hidrojen seviyesi yüksek olduğunda metanojen bakterilerinin halojensizleştirme bakterilerinden üstün olduğu tespit edilmiştir. Böylece bir anaerobik karışım kültüründe, halojensizleştirme için hidrojenin verimli kullanımı nispeten düşük konsantrasyonlarda hidrojeni veren bir strateji ile başarılabılır olduğu tespit edilmiştir. Ancak, asetatın rolünden dolayı beklenen halojensizleştirme veriminin elde edilemeyebileceği ve uygulamada beklenmeyen metan oluşumunun uygulamada meydana gelebileceği saptanmıştır [Chen, 2004].

Şeker tortusu gibi karbonhidratlar klorlu etenlerin indirgeyici halojensizleştirilmesi için elektron verici olarak akiferlere ilave edilmiştir. Karbonhidrat ve glukoz ilavesi gibi farklı yaklaşımların, halojensizleştirme verimliliğini değerlendirmek ve ilgili prosesleri

daha iyi anlamak için bir model yapılmıştır. Bu simülasyon modeli PCE'nin ETH'e kadar indirgenmesinde deneysel veriler kullanılarak kalibre edilmiş ve geliştirilmiştir. Modelde başlıca elektron verici olarak bütirat, asetat ve hidrojen kullanılmıştır. Ayrıca metanojenler ve iki farklı fermentasyon mikroorganizma grubu kullanılmıştır. Halojensizleştirici gruplar bir elektron verici olarak hidrojen ara ürününü kullanmakta ve rekabete dayalı inhibisyon vasıtasıyla elektron alıcı olarak farklı haloetenleri tüketmektedir. Model simülasyonları sırasıyla şunları önermektedir. İlk olarak, halojensizleştirici ve hidrojen kullanan metanojenlerin başlangıç nispi populasyon büyüklüğü, başarılı halojensizleştirmenin derecesini büyük miktarda etkiler. İkinci olarak, çözünmüş karbonhidratlardan biyokütlenin büyümesi ve çürümesi indirgeyici halojensizleştirmede önemli rol oynar. Son olarak, kullanılan karbonhidrat dağıtım stratejisinin ilave edilen karbonhidratın verilen bir miktarı ile elde edilebilen halojensizleştirme derecesini büyük miktarda etkilediği tespit edilmiştir [Lee vd., 2004].

Metaloporfirinler indirgeyici bir ajandan (elektron verici) klorlu organik kirleticilere elektronları aktararak indirgeyici reaksiyonları katalize etmek için kullanılırlar. Böylece, onları ETH ve etan gibi klorsuz etilenlere (son ürünlere) dönüştürürler. Demir, nikel ve vanadyum TPPs (Oksidtetrafenil porfirinler) yüzey altı ortamlarında yaygın olan çözünmeyen metaloporfirinlerin modelleri olarak kullanılmaktadır. Yardımcı çözücülerin metaloporfirinler üzerindeki etkisi 24 saat içerisinde herhangi bir reaksiyon olmadan PCE'nin tam dönüşümü ve son klorsuz bileşiklerin oluşumu için PCE'nin indirgenmesini değiştirdiğini göstermiştir. Farklı metaloporfirinler için ürün dağılımındaki değişiklikler saf metaldeki değişikliklerin reaksiyon hızını etkileyebileceğini göstermiştir. Aynı zamanda farklı yardımcı bileşikler farklı ürün dağılımına neden olabilir. Buna karşı farklı yollar ve hızlar indirgeme reaksiyonlarında etkilidir. Katalizör olarak vitamin B12'yi kullanan PCE indirgeme üzerindeki farklı yardımcı çözücülerin etkisi sadece sulu çözeltilere karşı farklı yardımcı çözücü çözeltileri içindeki reaksiyonlar arasında daha az vurgulanmış görünmektedir [Dror ve Schlautman, 2004].

Cis-1,2-DCE ve VC'yi parçalayan anaerobik zenginleştirilmiş kültürlerin bakteri türü ve parçalamadan sorumlu bakterilerin izole edilmesi araştırılmıştır. PCR-DGGE tekniği ile *clostridium* türlerinin baskınlığı belirlenmiştir. DC1 türü, 16S rRNA gen analizini esas alan *Clostridiaceae*'nin üyeliğine yakındır ve en yüksek sekans benzerliği (% 98,9) *clostridium saccharobutylicum* için elde edilmiştir. Kültür deneylerinde, DC1 türü VC veya ETH'nin birikimi olmadan tamamlanmış büyüme fazı esnasında cis-1,2-DCE ve

VC'nin parçalandığı görülmüştür. Sonuçlar solunum ile ilgili indirgeyici halojensizleştirmeden ziyade bir oksidatif klorosuzlaştırma mekanizmasının varlığı ile tutarlı olduğunu göstermektedir [Hata vd., 2004].

Kuzey İtalya da bir CA ve kloroeten ile kirlenmiş yer altı suyunda yerinde arıtım için bir mikrokozmoz çalışması yapılmıştır. Bütün yaşayan mikrokozmozlar klorosuzlaştırma yapabilmişlerdir. Bu durum yüzey altında aktif doğal bir klorosuzlaştırma popülasyonunun varlığını göstermiştir. Test edilen bütün elektron vericiler (maya ekstraksiyonu, laktat, bütrat, hidrojen) klorlu kirleticilerin halojensizleştirilmesini arttırmıştır. Laktat ve bütrat ile beslenmiş mikrokozmoz en iyi performansı göstermiştir. Aynı zamanda cis-1,2-DCE'den sonraki çözücüler de klorosuzlaştırılmıştır. DHC türlerinden birini içeren PCE klorosuzlaştırıcı karışık kültür ile biyolojik olarak arttırılmış mikrokozmoz yer altı suyu kirleticilerini cis-1,2-DCE'ne, VC'ye ve ETH'e klorosuzlaştırmıştır. Bu mikrokozmoz çalışmasından elde edilen sonuçların uygun bir elektron vericisinin ilavesi ile ve DHC içeren kültür ile biyoarıtım vasıtasıyla kirlenmiş alanlarda tam klorosuzlaştırmayı sağlamak için bir potansiyelin olduğu saptanmıştır [Aulenta vd., 2005a].

TCE gibi klorlu çözücülerin tam anaerobik klorosuzlaştırılması klorlu eten ile kirlenmiş alanların biyo arıtımı için esastır. Kesikli ve sürekli şartlar altında TCE'nin ETH'e mikrobiyal klorosuzlaştırılması ile ilgili sülfatın etkisi kirlenmiş alanlarda yaygın olarak bulunan hidrojen seviyesi aralığını kapsayarak çalışılmıştır. Sonuçlar göstermiştir ki, 2,5 mM konsantrasyonlarında sülfat sürekli hidrojen beslemeli sistemde (en az nM H₂) azaltılarak karışık bir anaerobik kültür ile mikrobiyal halojensizleştirmeyi sınırladığını göstermektedir. Bu durumda hidrojenin halojensizleştirmeyi sınırladığı görülmüştür. Aynı zamanda, sülfatın sürekli şartlar ile karşılaştırıldığında daha yüksek (yani yaklaşık iki katı seviyesinde) hidrojen oluşmasına neden olan laktatın hızlı fermentasyonu gerçekleştiğinde halojensizleştirmenin etkilenmediği tespit edilmiştir. Bunun hem halojensizleştirici mikroorganizmalar için kültür şartlarını optimize ettiği ve hem de arıtma stratejilerinin verimi için önemli bir uygulamaya sahip olduğu düşünülmektedir [Heimann vd., 2005].

Klorlu çözücüler tarafından kirlenmiş akiferleri arıtmak için kolon deneyleri yapılmıştır. Hallow fiber membranlar ile yerinde biyolojik indirgeyici klorosuzlaştırma için elektron verici olarak hidrojen gazı yer altı suyuna iletilmektedir. Üç laboratuvar ölçekli kolon (kontrol için sadece N₂, sürekli hidrojen ve darbeli hidrojen) Minnesota'da TCE ile kirlenmiş bir ıslak alandan akifer materyali ile doldurulmuştur ve PCE içeren sentetik yer

altı suyu ile beslenmiştir. Araştırmanın ana amaçları sırasıyla, Hidrojen sağlama sisteminin uzun süreli performansını değerlendirmek, yan ürünlerin oluşumu ve PCE'nin halojensizleştirilmesi ile ilgili sürekli hidrojen sağlamaya karşı darbeli hidrojen etkisinin karşılaştırılmasıdır. Bu deneyde kullanılan silikon kaplı fiberglas membranlar sağlamdır ve tam 349 gün boyunca sabit bir şekilde hidrojen dağıtmıştır. Metan üretimi, hidrojen darbeli bir şekilde verilmeye başladığında azalmıştır. Ancak, metanojenleri desteklemek için kullanılan hidrojenin yüzdeliği her iki hidrojen beslemeli kolonda aynı seviyede gerçekleşmiştir (% 92 - % 93). 210 gün sonra darbeli hidrojen kolonunda klorsuzlaştırma azalmaya başlamış ancak sürekli hidrojen beslemeli kolonda ise klorsuzlaştırma devam etmiştir. Asetat sadece sürekli hidrojen beslemeli kolonda 36 μM konsantrasyondan fazla miktarda saptanmıştır. Bu araştırmanın sonuçları direk hidrojen ilavesi ile PCE halojensizleştirmenin yerinde gerçekleşmesi için hidrojenin yüksek kısmi basınçta sürekli uygulanması gerektiğini göstermektedir [Ma vd., 2006].

Halojensizleştirme mikroorganizması olarak kabul edilen DHC türlerinden birini içeren bir metanojenik biyofilm reaktöründe VC'nin ETH'e kadar halojensizleştirilmesi ve PCE'den VC oluşumunun kinetiği üzerinde 2-120 $\mu\text{mol/l}$ aralığında hidrojen konsantrasyonunun etkisi araştırılmıştır. Hem VC oluşumu hem de halojensizleştirme hızında hidrojen konsantrasyonunun artması ile önemli bir artış olmuştur. Tahmini maksimum VC oluşum hızı (81,7 $\mu\text{mol/l.saat}$; ana değer $\pm$ % 90 güven aralığı) tahmini VC klorsuzlaştırma hızından (8,2 $\pm$ 1 $\mu\text{mol/l.saat}$) yaklaşık 10 kez daha büyüktür. VC oluşumu için (1,5 $\pm$ 1,4 $\mu\text{mol H}_2/\text{l}$) hidrojenin tahmini yarı hız katsayısı, VC halojensizleştirilmesi (9,1 $\pm$ 5,1 $\mu\text{mol H}_2/\text{l}$) için olandan yaklaşık 6 kez daha düşüktür. Bu durum, PCE klorsuzlaştırmanın son adımının hidrojene duyarlılığının önceki adımlara göre daha çok olduğunu doğrulamaktadır. Tahmini maksimum metan oluşum hızı 462,1 $\pm$ 213,5 $\mu\text{mol/l.saat}$ Tahmini yarı hız katsayısı 104,7 $\pm$ 89,4 $\mu\text{mol H}_2/\text{l}$ 'dir. Farklı sıcaklıklarda deneyler göstermiştir ki, şiddetli iç kütle transfer sınırlamaların varlığı ve biyofilm arasında hidrojen konsantrasyonunun aşırı değişimi, hidrojen kullanımı için tahmini aşık yarı hız katsayılarını oldukça etkilemiştir [Aulenta vd., 2006].

Termal bir işlemde sonra anaerobik olarak TCE'yi ETH'e kadar halojensizleştirecek biyolojik çoğalımı değerlendirmek için bir mikrokozmoz çalışması yapılmıştır. TCE ile kirlenmiş bir alandan yedekli üç akifer sedimenti alınmıştır. Bu mikrokozmoz önce 100 $^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar ısıtılmıştır sonra yer altı suyu ortam sıcaklığı olan 10 $^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar düşürülmüştür. 5mM laktat verilen ve ısıtılan altı mikrokozmozdan ikisinde

TCE halojensizleştirilmesi gerçekleşmemiştir. Dört mikrokozmozda TCE DCE'e kadar halojensizleşmiştir. KB-1TM halojensizleştirme kültürü ve elektron verici olarak 5 mM laktat ilavesi ile yapılan mikrokozmoz çalışmasında ise ısıtma işleminden sonra altı mikrokozmozdan dört tanesinde TCE ETH'e kadar halojensizleşmiştir. Sadece KB-1TM halojensizleştirme kültürü ilave edilen mikrokozmozlarda ısıtma işlemi olmadan sadece iki tanesinde TCE ETH'e kadar halojensizleşmiştir. Sonuç olarak metanojenleri içeren KB-1TM ilavesi ve yüksek H₂ konsantrasyonlarında bile ısıtılmış mikrokozmoz ısıtılmamış mikrokozmozdan daha az metanojen içerdiği saptanmıştır. Ayrıca ısıtma işleminden sonra halojensizleştirme verimi artmıştır çünkü ısıtma işleminden sonra halojensizleştirici mikroorganizmalar ile rekabet eden diğer mikroorganizmaların engellenmiş olduğu tespit edilmiştir [Friis vd., 2006].

PCE ya da TCE ile kirlenmiş yer altı sularının indirgeyici halojensizleştirilmesi ile biyolojik arıtım genellikle laktat, benzoat, karbonhidrat ya da bitkisel yağ gibi fermente edilebilir bir elektron vericisinin ilavesi ile meydana gelir. Bu fermente edilebilir elektron vericileri fermentasyon organizmaları ile asetat ve hidrojene dönüşür. Bunlar halojensizleştirici mikroorganizmalar tarafından kullanılabilir. PCE'nin indirgeyici halojensizleştirilmesinin hızı ve süresi üzerine, asetat ve hidrojen arasında bir karşılaştırılma yapılmıştır. Sadece hidrojen ile PCE halojensizleştirme ETH'e kadar indirgenmiştir. Ancak asetat ile yapıldığında sadece cis-1,2-DCE olduğu gözlenmiştir. İlave olarak, hidrojenin varlığında, asetat bir elektron vericisi olarak kullanılamaz. Sonuçta, PCE'nin ETH'e halojensizleştirilmesi için fermente edilebilir elektron vericisi PCE halojensizleştirmeyi iki aşamaya ayırarak % 50'ye kadar indirgeyebilir. Bunlardan ilki, PCE'nin cis-1,2-DCE'ye dönüşümü için asetat kullanımı diğeri ise cis-1,2-DCE'nin ETH'e dönüşümü için hidrojen kullanımını içermektedir. Bu durum, fermente edilebilir bir substratın, döngünün alt kısmına ilave edildiği geri döngü sistemi ile iyileştirilebilmiştir. Bu döngüde fermentasyon ile üretilen hidrojen cis-1,2-DCE'nin ETH'e dönüşümünü etkilemiştir. Üretilen asetat, PCE'nin cis-1,2-DCE'ye dönüşümünü sağlamak için döngünün üst kısmına ilave edilmiştir. Daha düşük elektron verici kullanımı ile; potansiyel akifer tıkanıklık problemlerinin, aşırı metan üretiminin ve yüksek yer altı suyu KOİ değerinin, büyük miktarda azaltılabileceği saptanmıştır [Lee vd., 2007].

Termal arıtmadan sonra klorsuzlaştırıcı bakterilerin yaşaması ve TCE'nin klorsuzlaştırılmasını değerlendirmek için başka bir mikrokozmoz çalışması yapılmıştır. Kirlenmiş bir alandan yer altı suyu ve akifer materyalini içeren ıslah edilmemiş

mikroorganizma; laktat ile TCE'yi cis-1,2-DCE'e ve ETH'e klorsuzlaştırırken TCE'yi sadece cis-1,2-DCE'e klorsuzlaştırmıştır. Termal arıtma, 150 gün boyunca 10 °C dereceye soğutulmuştur ve daha sonra 10 gün boyunca mikroorganizmanın bir alt kümesi 100 °C dereceye kadar ısıtılmıştır. Isıtılmış mikroorganizma ıslah edilmediğinde klorsuzlaştırma yapamamıştır. Ancak laktat ile ıslah edildiğinde, cis-1,2-DCE, ısıtmadan sonraki 300 gün içerisinde 6 mikrokozmozdan ikisinin dışında gözlenmiştir. TCE'nin cis-1,2-DCE'ye klorsuzlaştırılması, ısıtılmış mikroorganizmada, ısıtılmamış mikroorganizmadakinden birkaç kat daha fazla meydana gelmiştir. Isıtılmamış mikroorganizmada DHC içeren klorsuzlaştırıcı mikroorganizmaların varlığı, 16S rRNA geninin PCR'ı kullanılarak onaylanmıştır. Klorsuzlaştırıcı mikroorganizmalar ısıtıldıktan sonra birkaç mikrokozmozda saptanmıştır ancak, DHC türü ısıtmadan sonra hiçbir mikrokozmozda saptanmamıştır. Bu nedenle, klorsuzlaştırma 100 °C kadar ısıtılan alanlarda termal bir arıtmadan sonra sınırlanabilir. Böylece, DHC türü mikroorganizmaları içeren yer altı sularının içeriye doğru akışının, ya da biyolojik çoğalmanın termal bir arıtmadan sonra meydana gelebilmesi için, anaerobik klorsuzlaştırmının gerekli olabileceği saptanmıştır [Friis vd., 2007a].

Aktif metanojen popülasyonlarının olduğu iki mikrobiyal kültürün klorsuzlaştırma aktivitesi üzerinde farklı elektron vericilerinin etkisinin tespit edilmesi ve elektron verici seçici prosesleri değerlendirmek için bir çalışma yapılmıştır. Her anaerobik kültürün TCE klorsuzlaştırma kabiliyeti hem bütirik asit hem de metanol ile zenginleştirildiğinde gaz kromatografinin sonuçları baz alınarak doğrulanmıştır. İlave olarak FISH (bir moleküler sinogenetik test yöntemi) ve PCR metotları DHC türü mikroorganizmaların varlığına yönelik pozitif sonuçlar vermiştir. Bu çalışmada yapılan kesikli testlerin sonuçlarına göre, TCE klorsuzlaştırmayı teşvik etmek için, elektron vericilerin seçiminin, mikrobiyal kültür bileşimine bağlı olduğu ve bu nedenle uygun elektron vericisi ile ilgili kararın yerinde spesifik mikroorganizma çalışmalarını esas alması gerektiği anlaşılmıştır [Panagiotakis vd., 2007].

İndirgeyici TCE klorsuzlaştırmının sıcaklığa bağlılığı 4 °C ile 60 °C aralığında elektron verici olarak laktat ve propiyonat kullanan zenginleştirilmiş bir kültürde (KB-1) araştırılmıştır. Klorsuzlaştırma 10 - 30 °C (laktat beslemeli) ve 15 - 30 °C arasındaki sıcaklıklarda (propiyonat beslemeli) ETH'e kadar gerçekleşmiştir. Klorsuzlaştırma 4 °C de (laktat beslemeli), 10 °C altında (propiyonat beslemeli) ve her iki elektron vericisi ile 40 °C cDCE'de duraklamıştır. TCE'nin klorsuzlaştırılması 50 - 60 °C'de gözlenmemiştir. DHC'lerin konsantrasyonları, ETH'e kadar tam halojensizleştirmeyi kapsayan

sıcaklıklarda inkübasyonun 15. gününden sonra sabit kalmış ve daha sonra artmıştır. Klorosuzlaştırma hızının sıcaklığa bağlılığı, rekabet ile birçok elektron alıcının kullanımı için bir monod büyüme hızı kinetiği ve sıfırcı mertebeden parçalanma kinetikleri kullanılarak karşılaştırılmıştır. Maksimum büyüme hızı (μ) ve sıfırcı derecede parçalanma hızları, 30 °C’de substrat olarak laktat ($7 \pm 0,14 \mu$ TCE /gün) kullanıldığında gerçekleşmiştir. Genellikle maksimum büyüme hızları ve TCE’nin klorosuzlaştırma hızının, cis-1,2-DCE ve VC’nin kullanımı için olan hızdan daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu çalışma ile klorlu etenli alanların biyolojik olarak indirgenmesi, yükseltilmiş sıcaklıklarda daha etkili olmuştur [Friis vd., 2007b].

Laktat, bütirat ve hidrojen + asetat karışımı farklı elektron vericiler ile beslenmiş, nitrat, sülfat ve Fe^{+3} gibi alternatif elektron alıcılarının indirgenmesi ve uçucu yağ asitlerinin oluşumu gibi taraf reaksiyonlarının nispeten önemi araştırılmıştır. Klorosuzlaştırma reaksiyonları düşük hızlarda devam etmiş ve sonuçta elektron vericilerin tüketiminden kaynaklı indirgenme eşitliklerinin hemen hemen hepsi, klorosuzlaştırmanın dışında taraf reaksiyonlarına yönelmektedir. Bu taraf reaksiyonlarının ilgililiği, diğer elektron vericilerinden daha yüksek oranlarda tüketilen laktat ile daha belirginleşmiştir. Buna uygun olarak, VFA (uçucu organik asitler)’in yüksek seviyesi ve çözünmüş demir II, laktat beslemeli mikroorganizmanın üst sıvı fazında birikmiştir. Ekotoksik deneyler aynı zamanda göstermiştir ki, üst sıvı fazı diğer mikroorganizmalarındakinden çok daha toksiktir. Test edilen elektron vericiler arasında hidrojen + asetat karışımı; klorosuzlaştırmanın süresi, ihmal edilebilir miktarda olan yan ürünlerin birikimi ve kalıntı yer altı suyu toksisitesi bakımından iyi sonuçlar vermiştir. FISH analizi ile daha yüksek dönüşümün laktat ve bütirat ile beslemeli kültürde gözlenmesine rağmen, hidrojen + asetat beslemeli mikrokozmozda DHC türü kültürünün baskın olduğu kanıtlanmıştır. Aynı zamanda, elektron vericiler arasında oldukça farklı olan kirleticilerden, 1 μ mol klorün uzaklaştırılması için 0,39 meq/ μ mol Cl laktat için, 1,01 meq/ μ mol Cl bütirat için ve 0,39 meq/ μ mol Cl hidrojen + asetat karışımı içindir. Ayrıca, klorosuzlaştırma aktivitesi sülfat indirgeyen şartlar altında da gözlenmiştir. Tam halojensizleştirmeyi başarmak amacıyla aşırı bir elektron verici verip yer altı suyundan sülfat tüketimini sağlamanın gerekemeyebileceği tespit edilmiştir [Aulenta vd., 2007].

Kesikli reaktörler ve mikrokozmoz, Apulia bölgesinde bulunan bir alanda ilave kirleticilerin varlığında bulunan PCE’nin yer altı suyunda biyoarıtım potansiyelini değerlendirmek için kullanılmıştır. PCE’nin indirgeyici halojensizleştirilmesi, kirlenmiş

alandan alınan toprak numunesinden, bir kentsel atıksu arıtma tesisindeki anaerobik çamurdan ve DHC türlerini içeren zenginleştirilmiş bir halojensizleştirme kültürü olan üç aşının verimi karşılaştırılarak anaerobik şartlar altında çalışılmıştır. Aerobik reaktörler aynı zamanda PCE'nin eksik klorsuzlaştırılmasından sonra meydana gelebilen VC'nin oksidatif parçalanmasını çalışmak amacıyla kurulmuştur. Sonuçlar göstermiştir ki, anaerobik çamurdan elde edilen aşı miktar bakımından yeterli miktarda elektron vericiler ile beslenmiş olmasına rağmen; PCE sadece cis-1,2-DCE'e kadar parçalanabilmiştir. Oysa ki halojensizleştirici kültür ile beslenmiş reaktörler ilave kirleticilerin varlığında bile PCE tam halojensizleştirilmiştir. Halojensizleştirme kültüründe DHC türü mikroorganizmaların varlığı ve anaerobik aşılarla aşılana reaktörlerde ise bulunmaması, FISH analizi kullanılarak kanıtlanmıştır. Bütün durumlarda, uzatılmış inkübasyon periyotları tam klorsuzlaştırma için gereklidir. Diğer taraftan aerobik reaktörlerde, VC'nin oksidatif parçalanması, kısa zaman aralıklarında meydana gelmiştir [Volpe vd., 2007].

Biyolojik olarak artan çözünme, akiferlerden, PCE ve TCE gibi klorlu çözücü DNAPL kaynaklarının hızlı uzaklaştırılması için bir metot sunmuştur. Biyo arıtım, asetik asit ve H₂ oluşumuna neden olan bir ara ürün için, fermentasyonun olduğu kaynak bölgesine bir elektron verici ilave edilerek başarılmıştır. H₂ ve asetik asit; PCE ve TCE'nin ETH'e ve hidroklorid asite dönüştürmeleri için bakteriler tarafından kullanılmıştır. Böylece indirgeyici halojensizleştirmenin, asit oluşturan bir proses olduğu ve nötr bir pH'ın sağlanması için yeterli alkalinitenin gerekli olduğu tespit edilmiştir. 6,5'in üstünde bir pH sağlamak için gerekli bikarbonat alkalinitesinin elektron vericinin bir fonksiyonu olduğu ve 800 mg/L'lik bir bikarbonat alkalinitesi, format ile 3,3 mM'dan daha fazla, laktat ile 1,7 mM ve glikoz ile 1,2 mM TCE klorsuzlaştırmak için yeterli olduğu tespit edilmiştir [McCarty vd., 2007].

Adapte edilmiş anaerobik çamur ile elektron verici olarak metanol kullanan PCE'nin, biyolojik olarak parçalanması araştırılmıştır. Sonuç olarak, metanolün PCE parçalama için uygun bir elektron verici olduğu ancak kometabolik elektron vericilerin PCE parçalama için sınırlayıcı faktörler olmadığı tespit edilmiştir [Yang vd., 2008].

Sık rastlanan bir yer altı suyu bileşiği olan sülfatın varlığında ve yokluğunda, iki farklı mikrobiyal kültür, elektron verici olarak bütirat ile karıştırılmış bir kültür ile PCE ve TeCA (tetrakloroetan)'nın klorsuzlaştırılma kabiliyetini tespit etmek üzere araştırılmıştır. Çalışmalarda sülfat varlığının halojensizleştirme hızı üzerinde zararlı bir etkiye sahip olduğu tespit edilmiştir. Bütün sülfat içeren durumlarda 0,7-2,9 nmol/L aralığında

çözünmüş hidrojen konsantrasyonu (kararlı hal) bütrat parçalanması esnasında görülmüştür. Bu kadar düşük hidrojen seviyesinde, klorsuzlaştırma prosesi elektron vericinin mevcudiyeti ile sınırlandırılmıştır. Ancak, bütün sülfat içeren durumlarda hidrojen seviyesi yaklaşık olarak aynı olmasına rağmen (0,7-2,9 nmol/L) klorsuzlaştırma aktivitesinin indirgeme hızı, test edilen kültüre ve yönetilen klorlu bileşiklere büyük miktarda bağlı bir şekilde gerçekleşmiştir. Bu çalışmanın sonuçları göstermiştir ki, sülfat indirgeyiciler ve klorsuzlaştırıcılar arasında hidrojen için yapılan rekabetin süresi ve kirlenmiş bir alanda ilave edilen bir elektron vericinin etkisi; relatif hidrojen salıverme kinetiğine ve hidrojen tüketim reaksiyonlarına büyük miktarda bağlıdır ve rekabet metabolizması arasındaki hidrojen eşik konsantrasyon değerindeki farklılıkları esas alan deneyden önce tahmin edilemeyebileceği saptanmıştır [Aulenta vd., 2008].

Sürekli akışlı anaerobik kolon deneyi Evanite kültürü ile biyolojik olarak çoğaltma yapıldıktan sonra Hanford akifer materyalinde PCE'nin indirgeyici klorsuzlaştırılmasını değerlendirmek için bir çalışma yapılmıştır. 0,09 mM'lık bir giriş PCE konsantrasyonu, 1,3 günlük hidrolik bekleme zamanı içerisinde VC ve ETH'e dönüşmüştür. Deneysel keşif eğimleri bir boyutlu iki taraflı dengesiz nakil modeli ile tanımlanmıştır. PCE klorsuzlaştırma laktat konsantrasyonu 0,35 mM'den 0,67 mM arttırıldıktan sonra gözlenmiştir. İndirgeyici halojensizleştirmenin başlangıcında kolon çıkışında cis-1,2-DCE konsantrasyonu yükselmiş PCE desorpsiyonunu ve dönüşümünü gösteren giriş PCE konsantrasyonunu aşmıştır. Laktat konsantrasyonu 1,34 mM'ı aştığında, cis-1,2-DCE'nin VC ve ETH'e dönüşümü meydana gelmiştir. PCE ve VC'nin boyutsal hızları kolondan elde edilen akifer numuneleri ile yapılmış kesikli inkübasyon mikrokozmosunda saptanmıştır. PCE dönüşüm hızları kolon içinden ilk 5 cm de en yüksek seviyede iken, daha sonra kolon çıkışına doğru azalmıştır. DHC türü mikroorganizmaların hücre sayısı, ilk aşındaki toplam bakteri popülasyonunun % 73,5'inden, kolon boyunca % 0,5 ile % 4'üne düştüğü saptanmıştır [Azizian vd., 2008].

Sıfır değerlikli demir (Fe^0) ilavesi ve anaerobik bir *Clostridium bifermentans*'ın PCE'nin halojensizleştirilmesi üzerindeki birleşik etkisini incelemek amacıyla laboratuvar çalışması yapılmıştır. Ayrıca PCE'den oluşan cis-1,2-DCE'nin klorsuzlaştırılması Fe^0 kullanılarak incelenmiştir. Cis-1,2-DCE tam olarak ETH'e klorsuzlaştırılmıştır. ETH oluşumu 10,3 μ M aralığındaki başlangıç cis-1,2-DCE konsantrasyonunun artması ile 928 μ M konsantrasyonuna artmıştır ve hız sabiti 0,38 /gün olarak hesaplanmıştır. Ayrıca DHP-1 türü ve F^0 'ın birlikte kullanımının ilk PCE klorsuzlaştırma üzerinde önemli bir etkiye

sahip olduğu ama Fe^0 bağıllığının PCE klorsuzlaştırma hızı üzerinde engelleyici etki yaptığı tespit edilmiştir [Chang vd., 2008].

Kesikli ve kolon deneyleri klorlu etenler için biyolojik çoğaltma esnasında DHC türlerinden birinin dönüşüm, büyüme ve klorsuzlaştırma aktivitesini değerlendirmek için yapılmıştır. Kesikli deneyler göstermiştir ki, TCE, cis-1,2-DCE ve VC'nin indirgeyici klorsuzlaştırılması Monod kinetik modelinde iyi bir şekilde tanımlanmıştır. TCE, DCE ve VC için ölçülen maksimum kullanım hızı katsayıları TCE, cis-1,2-DCE ve VC için sırasıyla $1,3 \cdot 10^{-12}$, $5,2 \cdot 10^{-13}$ ve $1,4 \cdot 10^{-12}$ mmol Cl^- /(hücre.saar)'dir. Kolon deneylerinin sonuçları göstermiştir ki, klorsuzlaştırma kolon boyunca meydana gelmiştir. Kolondaki sulu DHC konsantrasyonlarında nispi klorsuzlaştırma hızları kesikli deneylerde olanlara kıyasla, yaklaşık olarak 200 kat daha büyüktü. İlave olarak kolon çıkış suyunu kullanarak yapılan bu kesikli deneyler bu sonucu kanıtlamıştır. Bu yükseltilmiş klorsuzlaştırma kinetiklerinin transport modeline katılımı kolon verilerinin kabul edilebilir bir tahminini sağlamıştır. Bu çalışmanın bütün sonuçları sulu faz DHC konsantrasyonlarının doymuş topraklarda klorsuzlaştırma aktivitesini saptamak için kullanılabileceğini ve gözenekli ortamda DHC klorsuzlaştırma aktivitesinin kesikli deneylerde ölçülen DHC klorsuzlaştırma aktivitesinden daha fazla olabileceğini göstermiştir [Schaefer vd., 2009].

Yükseltilmiş indirgeyici halojensizleştirme, klorlu çözücü DNAPL kaynak alanlarının yerinde arıtımı için çekici bir arıtım teknolojisidir. İndirgeyici halojensizleştirme, arıtım esnasında, hem kaynak bölgelerinde tipik olarak yapılan elektron vericilerinin fermentasyonundan ve hem de hidroklorik asit ile asit oluşturan bir prosesdir. Bu durum yer altı suyunda asidifikasyona neden olmuş ve böylece halojensizleştirme mikroorganizmalarının aktivitesini inhibe etmiştir. Toprağın doğal tamponlama kapasitesinin aşırı olduğu yerlerde harici bir alkalinite kaynağının ilavesi, sürekli halojenizasyonu sağlamak için gereklidir. Biyoarıtım sistemlerinin dizaynında, abiyotik bir jeokimyasal model, halojensizleştirme bakterileri için pH'ı kabul edilebilir bir seviyede tutmak ($pH > 6,5$), gerekli bikarbonatın miktarını tahmin etmek ve halojensizleşmeyi devam ettirebilmek üzere yer altı suyu asiditesini etkileyen proseslere bir bakış sağlamak için geliştirilmiştir. Model; parçalanmış klorlu çözücülerin miktarı, alanın su kimyası, elektron verici, alternatif son elektron alıcı prosesler, gaz geçişi ve toprak minerolojisi için hesaplanmıştır. Kalsit ve demir oksitlerin DNAPL kaynak bölgesinde doğal olarak meydana gelen aşırı halojensizleştirme için toprağın tamponlama kapasitesini etkileyen ana mineraller olduğu gösterilmişken, önemli miktarda bikarbonat ilavesi doğal olarak iyi bir

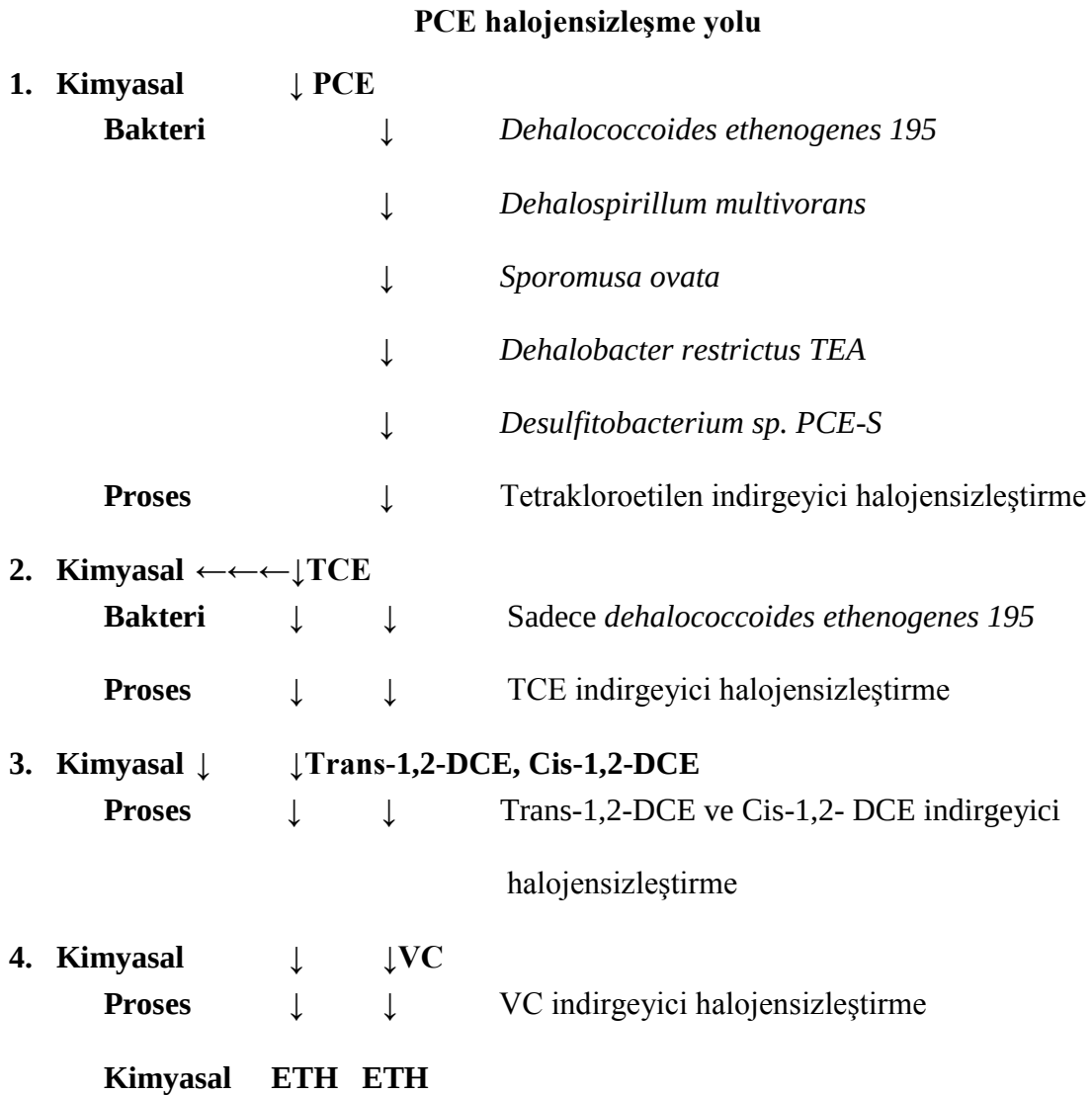
tamponlama olması için toprakta bile gerekli olabilir. Sonuçlar göstermiştir ki, bikarbonat gereksinimi, kullanılan elektron verici ve rekabet eden elektron alıcılarının mevcudiyetine sıkı sıkı bağlıdır. Bu model esas alınarak, özel işletim şartları için pH'ı kontrol etmek amacıyla gerekli bikarbonat ilavesi için basitleştirilmiş bir model geliştirilmiştir [Robinson ve Barry, 2009].

Elektron vericilerin (laktat, format ve propiyonat) etkisini değerlendirmek amacıyla yüksek demir oksit ve akifer materyali içerikli sürekli akışlı bir kolon TCE'nin halojensizleştirilmesini analiz etmek için yapılmıştır. Ne laktat ve format ne de propiyonat fermentasyonunun daha etkili halojensizleştirmeye neden olduğu saptanmamıştır. İndirgeyici halojenizasyon, fermentasyon ve sülfat, Fe(III) ve Mn(IV)'nın indirgenmesinin tümü kolon içerisinde görülmüştür. Halojensizleştirmenin farklı kararlı halleri, yeterli elektron verici miktarları sağlandığında elde edilen etkili ETH dönüşümü ile ilave edilen substratın konsantrasyonuna bağlı olarak gerçekleşmiştir. Metabolik indirgenme miktarlarının çoğunun, sülfat, Fe(III) ve Mn(IV)'a bağlı olduğu tespit edilmiştir. Etkili halojensizleştirme kolon işletimi 1000 günden fazla sürdürülmüştür. İlave edilen elektron miktarlarının % 90'ından fazlası çözülmüş ve çökelmiş Fe(II) ve Mn(II) ile ilgili % 50 ile kolonda farklı elektron kabul eden prosesler için hesap edilebilir. Fe(III) ve Mn(IV) indirgenmesi format ilavesinden ziyade laktat ve propiyonat ilavesi ile ilgilidir. Sülfat indirgenmesi üç elektron vericisi ile reaksiyona giren elektron alıcıları ile rekabet etmektedir [Azizian vd., 2010].

2.4. Halojensizleştirmede Mikroorganizmaların Rolü

2.4.1. Genel Bilgi

Literatürden anlaşılabileceği ve Şekil 2.3’de görüleceği gibi PCE’nin anerobik olarak ETH’ye dönüştürülmesinden, Tablo 2.4 ve Tablo 2.5’de verilen DHC türleri sorumludur. DHC türleri, taksonomik olarak hücreli organizma, bakteri ve chloroflexi’den sonra gelmektedir.



Şekil 2.3: PCE’nin anaerobik dönüşümü [URL-7, 2011].

Tablo 2.4. DHC türleri [URL-8, 2011].

Dehalococcoides türleri
1. Bilimsel adı <i>dehalococcoides ethenogenes</i> (strain 195)
2. Bilimsel adı <i>dehalococcoides sp. BHI80-15</i>
3. Bilimsel adı <i>dehalococcoides sp. BHI80-52</i>
4. Bilimsel adı <i>dehalococcoides sp. BRS-PCE</i>
5. Bilimsel adı <i>dehalococcoides sp. CH-PCE</i>
6. Bilimsel adı <i>dehalococcoides sp. FL2</i>
7. Bilimsel adı <i>dehalococcoides sp. FMC-TCE</i>
8. Bilimsel adı <i>dehalococcoides sp. H10</i>
9. Bilimsel adı <i>dehalococcoides sp. JN18_A30_B</i>
10. Bilimsel adı <i>dehalococcoides sp. JN18_A96_B*</i>
11. Bilimsel adı <i>dehalococcoides sp. JN18_V108_B</i>
12. Bilimsel adı <i>dehalococcoides sp. JN18_V12_B</i>
13. Bilimsel adı <i>dehalococcoides sp. JN18_V35_B</i>
14. Bilimsel adı <i>dehalococcoides sp. JN18_V4_B</i>
15. Bilimsel adı <i>dehalococcoides sp. KB1</i>
16. Bilimsel adı <i>dehalococcoides sp. KB-1/PCE</i>
17. Bilimsel adı <i>dehalococcoides sp. KB-1/VC</i>
18. Bilimsel adı <i>dehalococcoides sp. KM-2005</i>
19. Bilimsel adı <i>dehalococcoides sp. LH-PCE</i>
20. Bilimsel adı <i>dehalococcoides sp. MB</i>
21. Bilimsel adı <i>dehalococcoides sp. Owls-PCE</i>
22. Bilimsel adı <i>dehalococcoides sp. Pinellas</i>
23. Bilimsel adı <i>dehalococcoides sp. SFR-cis-DCE</i>
24. Bilimsel adı <i>dehalococcoides sp. SNR-PCE</i>
25. Bilimsel adı <i>dehalococcoides sp. (strain BAV1)</i>
26. Bilimsel adı <i>dehalococcoides sp. (strain CBDB1)</i>
27. Bilimsel adı <i>dehalococcoides sp. (strain GT)</i>
28. Bilimsel adı <i>dehalococcoides sp. (strain VS)</i>
29. Bilimsel adı <i>dehalococcoides sp. TM-EtOH</i>
30. Bilimsel adı <i>dehalococcoides sp. WL</i>
31. Bilimsel adı <i>dehalococcoides sp. YCTF-01</i>
32. Bilimsel adı <i>dehalococcoides sp. YCTF-02</i>
33. Çevresel numuneler
34. Sınıflandırılmamış <i>dehalococcoides</i> türleri

Tablo 2.5. Dehalococcoides türlerini içeren çevresel numuneler [URL-9, 2011].

Çevresel numuneler
1. <i>Dehalococcoides</i> sp. enrichment culture clone ANAS
2. <i>Dehalococcoides</i> sp. enrichment culture clone AQ1-1
3. <i>Dehalococcoides</i> sp. enrichment culture clone AQ1-17
4. <i>Dehalococcoides</i> sp. enrichment culture clone AQ1-26
5. <i>Dehalococcoides</i> sp. enrichment culture clone AQ1-28
6. <i>Dehalococcoides</i> sp. enrichment culture clone AQ1-29
7. <i>Dehalococcoides</i> sp. enrichment culture clone AQ1-34
8. <i>Dehalococcoides</i> sp. enrichment culture clone AQ1-37
9. <i>Dehalococcoides</i> sp. enrichment culture clone AQ1-4
10. <i>Dehalococcoides</i> sp. enrichment culture clone AQ1-46
11. <i>Dehalococcoides</i> sp. enrichment culture clone AQ1-49
12. <i>Dehalococcoides</i> sp. enrichment culture clone AQ1-50
13. <i>Dehalococcoides</i> sp. enrichment culture clone AQ1-8
14. <i>Dehalococcoides</i> sp. enrichment culture clone c8_3_03
15. <i>Dehalococcoides</i> sp. enrichment culture clone c8_4_01
16. <i>Dehalococcoides</i> sp. enrichment culture clone D2CL_Bac_16S_Clone2
17. <i>Dehalococcoides</i> sp. enrichment culture clone DCMB5
18. <i>Dehalococcoides</i> sp. enrichment culture clone DhR ² /LM-C07
19. <i>Dehalococcoides</i> sp. enrichment culture clone DhR ² /LM-D10
20. <i>Dehalococcoides</i> sp. enrichment culture clone DhR ² /LM-E08
21. <i>Dehalococcoides</i> sp. enrichment culture clone GD-B-1
22. <i>Dehalococcoides</i> sp. enrichment culture clone KS16(KSRdA07)
23. <i>Dehalococcoides</i> sp. enrichment culture clone KS17(KSRdA14)
24. <i>Dehalococcoides</i> sp. enrichment culture clone KS19(KSRdA08)
25. <i>Dehalococcoides</i> sp. enrichment culture clone KS22(KSRdA03)
26. <i>Dehalococcoides</i> sp. enrichment culture clone KS24(KSRdA09)
27. <i>Dehalococcoides</i> sp. enrichment culture clone KS25(KSRdA03b)
28. <i>Dehalococcoides</i> sp. enrichment culture clone KS31(KSRdA02)
29. <i>Dehalococcoides</i> sp. enrichment culture clone KS40(KSRdA08)
30. <i>Dehalococcoides</i> sp. enrichment culture clone KS45(KSRdA11)
31. <i>Dehalococcoides</i> sp. enrichment culture clone KS48(KSRdA12)
32. <i>Dehalococcoides</i> sp. enrichment culture clone KS4(KSRdA01)
33. <i>Dehalococcoides</i> sp. enrichment culture clone KS55(KSRdA15)
34. <i>Dehalococcoides</i> sp. enrichment culture clone KS5(KSRdA06)
35. <i>Dehalococcoides</i> sp. enrichment culture clone KS9(KSRdA04)

Tablo 2.5'in devamı.

36. <i>Dehalococcoides</i> sp. enrichment culture clone KS48(KSRdA12)
37. <i>Dehalococcoides</i> sp. enrichment culture clone KS4(KSRdA01)
38. <i>Dehalococcoides</i> sp. enrichment culture clone KS55(KSRdA15)
39. <i>Dehalococcoides</i> sp. enrichment culture clone KS5(KSRdA06)
40. <i>Dehalococcoides</i> sp. enrichment culture clone KS9(KSRdA04)
41. <i>Dehalococcoides</i> sp. enrichment culture clone pDehV1
42. <i>Dehalococcoides</i> sp. enrichment culture clone RC11(RCRdA14)
43. <i>Dehalococcoides</i> sp. enrichment culture clone RC12(RCRdA10)
44. <i>Dehalococcoides</i> sp. enrichment culture clone RC20(RCRdA12)
45. <i>Dehalococcoides</i> sp. enrichment culture clone RC24(RCRdA02)
46. <i>Dehalococcoides</i> sp. enrichment culture clone RC26(RCRdA03)
47. <i>Dehalococcoides</i> sp. enrichment culture clone RC31(RCRdA06)
48. <i>Dehalococcoides</i> sp. enrichment culture clone RC33(RCRdA04)
49. <i>Dehalococcoides</i> sp. enrichment culture clone RC3(RCRdA5)
50. <i>Dehalococcoides</i> sp. enrichment culture clone RC41(RCRdA11)
51. <i>Dehalococcoides</i> sp. enrichment culture clone RC45(RCRdA12b)
52. <i>Dehalococcoides</i> sp. enrichment culture clone RC4(RCRdA7)
53. <i>Dehalococcoides</i> sp. enrichment culture clone RC56(RCRdA01)
54. <i>Dehalococcoides</i> sp. enrichment culture clone RC63(RCRdA16)
55. <i>Dehalococcoides</i> sp. enrichment culture clone RC69(RCRdA08)
56. <i>Dehalococcoides</i> sp. enrichment culture clone RC71(RCRdA15)
57. <i>Dehalococcoides</i> sp. enrichment culture clone RC73(RCRdA13)
58. <i>Dehalococcoides</i> sp. enrichment culture SL2 clone SL2-DCE-G1
59. <i>Dehalococcoides</i> sp. enrichment culture SL2 clone SL2-Dco
60. <i>Dehalococcoides</i> sp. enrichment culture SL2 clone SL2-PCEa-G3

2.4.2. Halojensizleştirmede Mikrobiyal Etkinlik İle İlgili Yapılmış Çalışmalar

Klorlu etenler ile kirlenmiş alanlarda DHC organizmalarının çevresel dağılımını ve mevcudiyetini belirlemek için PCR ve 16S rRNA gen sekansı kullanılmıştır. DHC tür üyeleri sekans analizleri ile 12 alanda saptanmıştır. Bu alanlarda klorlu etenlerin, ETH'e tam klorsuzlaştırılması meydana gelmiştir. Klorsuzlaştırmanın sadece cis-1,2-DCE'ne kadar olduğu ve kısmi klorsuzlaştırmanın meydana geldiği üç alandan alınan numunelerde, DHC türleri saptanmamıştır. Aynı zamanda analiz sonuçları DHC türü üyelerinin doğada

geniş bir şekilde yayıldığı, çeşitli jeolojik oluşumlarda ve farklı iklim bölgelerinde bulunabileceğini tespit etmiştir [Hendrickson vd., 2002].

PCE klorsuzlaştırıcı DHC ve *desulfuromonas* türleri için tekrar üretebilirlik, duyarlılık ve spesifik saptama sistemlerini geliştirmek ve çevresel numunelerde bu popülasyonların varlığını değerlendirmek amacıyla bir çalışma yapılmıştır. DHC türlerinin (*dehalococcoides ethenogenes* ve *dehalococcoides* sp. FL2 içeren) ve asetat oksitleyen PCE klorsuzlaştırıcı *desulfuromonas* türlerinin (*desulfuromonas* sp. BB1 ve *desulfuromonas chloroethenica* içeren) 16S rRNA genlerinin hiper değişebilir bölgelerine özel iki primer çifti dizayn edilmiştir. Üç nehir sedimentinden ve altı farklı klorlu eten ile kirlenmiş akifer numunelerinden izole edilen toplam DNA PCR'da şablon olarak kullanılmıştır. Analiz sonucunda, bütün nehir sediment numunelerinde BB1 ve DHC türleri tespit edilmiştir. Klorlu etenler ile kirlenmiş alanların birinde DHC türü ve diğer beş alanda ise *desulfuromonas* türü tespit edilmiştir [Löffler vd., 2000].

Dehalococcoides sp BAV1 VC'nin ETH'e halojensizleştirilmesinde çoğalmıştır. RDasede korunan bölgeleri hedefleyen dejenere olmuş primerler dizayn edilmiştir ve BAV1 türünden varsayılan RDase (indirgeyici halojensizleştirme geni) genini PCR ile çoğaltmak için kullanılmıştır. Yedi eşsiz RDase gen parçası tanımlanmıştır. VC ile büyüyen BAV1 kültürünün kopya analizleri VC indirgeyici klorsuzlaştırmada bulunan *bvcA* genini işaret etmiş ve *bvcA*'nın tam sekansı elde edilmiştir. VC'yi ETH'e dönüştüremeyen kültürlerde *bvcA* tespit edilememiş ve VC'yi ETH'e dönüştüren dört kültürde *bvcA* tespit edilmiştir [Krajmalnik-Brown vd., 2004].

DHC türlerinin, özellikle klorlu eten ve klorlu çözücülerin biyolojik arıtımında kullanmak için en umut verici mikroorganizmalardan bazıları olduğu düşünülmüştür. DHC türlerinin tanımlanması genlerin farklı indirgeyici klorsuzlaştırma kabiliyetlerini ortaya çıkararak ve maksimum indirgenme verimini sağlayacak çoklu türleri içeren konsorsiyumun gelişimini sağlamıştır. İndirgeyici klorsuzlaştırmanın H₂'nin sisteme verilmesi ile artabileceği ve suyun hidrolize edilmesinin, ortama H₂ salıveren bileşiklere süper bir alternatif olacağı düşünülmüştür [Ernst, 2009].

Batı Louisiana'da daha önce klorlu çözücülerin uzaklaştırıldığı bir tesiste, çok tabakalı bir akiferden, zenginleştirilmiş karışık mikrobiyal alt kültürler 1,2-DCA (dikloroetan) ve 1,1,2-TCA'nın ETH'e indirgenmesinde aktif mikroorganizmaları tespit etmek amacıyla incelenmiştir. Klorlu etenler ile soluma yaptığı bilinen anaerobik bakterilerin iki türü olan *dehalobacter* ve DHC ile ilgili sekanslar, bakteriye ait 16 S rRNA

genlerinin kopyalanması vasıtasıyla tespit edilmiştir. 1,2-DCA'lı kültürün beslenmemesi ve ardından beslendikten sonra 16S rRNA gen parçacıklarının DGGE analizleri 1,2-DCA'nın diklor eliminasyonu esnasında *dehalobacter* sp'nin çoğaldığını göstermiştir. Bu durum *dehalobacter* sp. organizmasının kültürde 1,2-DCA'nın parçalanmasından sorumlu olduğunu kanıtlamıştır. Real time PCR, klorlu etanların parçalanması esnasında *dehalobacter* ve DHC türlerinin çoğalmasının kontrol etmek amacıyla kullanılmıştır. Her iki mikroorganizmanın 1,2-DCA'nın parçalanması esnasında eş zamanlı olarak çoğaldıkları tespit edilmiştir. Diğer taraftan, 1,1,2-TCA'nın VC'ye diklor eliminasyonu esnasında *dehalobacter* bakterisinin çoğaldığı ama ardından VC'nin ETH'e indirgeyici klorsuzlaştırılmasında çoğalmadığı tespit edilmiştir. Ancak *dehalococcoides* bakterisi VC'nin ETH'e indirgeyici klorsuzlaştırılmasında çoğaldığı ancak 1,1,2-TCA'nın dikloro eliminasyonu esnasında çoğalmadığı tespit edilmiştir. Yapılan çalışma ile, bir çok klorsuzlaştırma mikroorganizması içeren karışık kültürlerdeki organizmaların klorlu organik substrata bağlı olarak ya rekabet edecekleri ya da klorsuzlaştırma aktivitesinde tamamlayıcı olacakları tespit edilmiştir [Groster ve Edwards, 2006].

DHC türüne ait bakteriler, klorlu etenlerin tam detoksifikasyonunda önemli bir rol oynamıştır. Ancak, DHC türleri çok yavaş çoğalmış ve karmaşık besin elementlerine ihtiyaç duymuştur. Tanımlanmış mineral ortamda *dehalococcoides ethenogenes* 195'in çoğalması, besi ortamına yüksek konsantrasyonlarda B12 vitamini ilave edildiğinde DHC türünün çoğalmasındaki artış ve besi ortamına laktat ilave edilerek *dehalococcoides* çoğalmasını sağlayacak bir strateji tanımlanmaya çalışılmıştır. *Dehalococcoides ethenogenes* 195 0,05 mM TCE ve 0,001 mg/l B12 vitamini içeren besleme suyunda çoğalabilmesine rağmen, B12 vitamini 0,025 mg/L arttırıldığında (yaklaşık 25 kat) TCE klorsuzlaştırma ve hücre sel büyüme hızı iki kat artmıştır. Ayrıca ETH'nin VC'ye oranı daha yüksek B12 vitamin konsantrasyonu kullanıldığında artmıştır ve bu durum B12 vitamininin (cobalamin) klorsuzlaştırmada önemli bir rol oynadığını göstermiştir. B12 vitamini 0,025 mg/l'nin üstüne çıkarıldığında klorsuzlaştırma ve büyümede herhangi bir artış meydana gelmemiştir. Elektron verici olarak laktat içeren ve sırasıyla *desulfovibrio desulfuricans* ve *acetobacterium woodii* ile birlikte *dehalococcoides ethenogenes* 195 içeren bir kültürde PCE (0,4 mM) tamamen VC ve ETH'e indirgenmiştir. DHC türleri doğal olarak çoğalmıştır. ETH'nin VC'ye oranının metabolizma esnasında B12 vitamini oluşturan bir organizma olan *A.woodii*'nin varlığında çok daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Sonuç olarak, *dehalococcoides ethenogenes* 195'in, yüksek miktarlarda B12

vitamini sağlanarak optimize edilebileceği, laktat maddesini gerekli olan asetat ve H₂'ne dönüştürebilen fermentasyon mikroorganizmalarının varlığında daha fazla çoğalabileceği tespit edilmiştir [He vd., 2007].

16S ribozomal DNA'yı hedefleyen bir rekabete dayalı PCR cis-1,2-DCE ve VC'nin indirgeyici halojensizleştirilmesini katalizörleyen ve elektron verici olarak H₂ kullanan karışık bir kültürden DHC gibi mikroorganizmaların miktarını hesaplamak amacıyla geliştirilmiştir. VS bakterisinin çoğalmasının VC ve cDCE'nin halojensizleştirilmesi ile ilişkili olduğu tespit edilmiştir [Cupples vd., 2003].

Sıfır değerlikli demirin (Fe⁰) oksidasyonu ile gerekli enerji sağlayabilen ve bununla birlikte klorlu etenlerin indirgendiği bir karışık kültür geliştirilmiştir. Bu kültür türe özel primerler vasıtasıyla PCR ile saptanmış DHC türlerini içermiştir. Son zamanlarda dizayn edilen ARDRA prosedürünün kullanımı ve ardışık sekanslama iki DHC türünün varlığını tespit etmiştir. Onlardan birinin, klorlu etenleri soluyan bir bakteri olan *dehalococcoides ethenogenes* 195 türüne yakın olduğu, diğerinin ise klorobenzen ve dioksin klorsuzlaştırıcı anaerob CBDB1 türüne yakın olduğu tespit edilmiştir. Karışık kültür Fe⁰ varlığında ve PCE'nin ETH'e klorsuzlaştırılmasını çalışmak amacıyla kullanılmıştır. Fe⁰ ile PCE'nin abiyotik dönüşümü yetersiz klorsuzlaştırma yaparken karışık kültür elektron verici olarak Fe⁰ ile PCE'nin ETH'e tam ve hızlı klorsuzlaştırmasını sağlamıştır. Elektron verici olarak H₂ ilave edilen kültür ile elektron verici olarak Fe⁰ ilave edilen kültür karşılaştırıldığında Fe⁰ ilave edilen kültürün aynı ya da daha yüksek hızda PCE klorsuzlaştırdığı tespit edilmiştir. Karışık kültürde DHC türlerinin çoğalmasının, elektron alıcısı olarak PCE ve elektron vericisi olarak Fe⁰'in varlığına bağlı olduğu ve bu durum, DHC türlerinin Fe⁰ sistemlerde klorlu etenlerin klorsuzlaştırılmasında asıl rolü oynadığı tespit edilmiştir [Rosenthal vd., 2004].

PCE ile kirlenmiş bir alandan elde edilen bir anaerobik kültürün filogenetiği ile ilgili rapor hazırlanmıştır. Kültür; bir elektron verici (hidrojen ve asetat) ve elektron alıcıların (PCE, cis-1,2-DCE ve klorlu etensiz kontroller) farklı kombinasyonlarını kullanarak zenginleştirilmiştir. Sonuçlanan alt kültürler üç farklı yaklaşım kullanılarak analiz edilmiştir. Birincisi; klorlu etenlerin dönüşümünü döküman eden kimyasal analiz, ikincisi; mikroorganizma kombinasyonunu karşılaştırmak için 16S rRNA gen parçacıklarının PCR'ı ve DGGE ve üçüncüsü; spesifik DGGE bandlarının sekans analizlerinden alınmış sekanslar esas alınarak daha önce veya yeni dizayn edilmiş oligonükleotid problemler kullanılarak spesifik mikroorganizma gruplarının miktarını ölçmek

için FISH. İndirgeyici halojensizleştirme yapabilen bakteri içeren iki gen kültürü saptanmıştır. Bunlar *dehalococcoides* ve *desulfitobacterium* mikroorganizmalarıdır. Kombine analizler DHC gibi bakterilerin elektron verici olarak hidrojen ile klorlu etenlerin ETH'e tam halojensizleştirilmesi için gerekli olduğunu göstermiştir. Diğer taraftan *desulfitobacterium* gibi bakterilerin eksik klorsuzlaştırma ile ilgili olduğu belirtilmiştir. İlave olarak, tanımlanan *sporumusa* gibi bakterilerinin büyük olasılıkla homoasetojenler gibi davrandıkları düşünülmüştür. DGGE ve FISH; indirgeyici halojensizleştirme ile ilgili baskın mikroorganizmaların miktarının ve kalitesinin detaylandırılmasına olanak sağlamıştır [Yang vd., 2005].

Dehalococcoides türlerinin hem elde edilmesi hem de saf kültürde geliştirilmesi zor olduğundan moleküler teknikler kullanılarak mikrokozmozda çoğaltıldıktan sonra çalışılmıştır [Cupples, 2008].

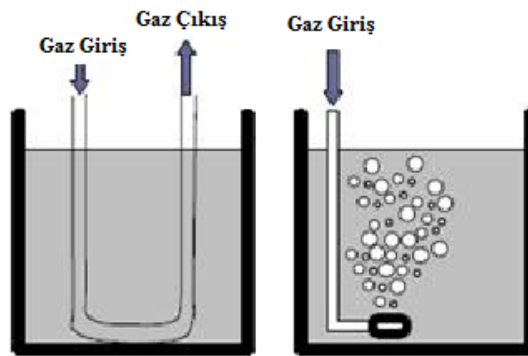
Genel olarak DHC türlerinin evrimini anlamak amacıyla bir çalışma yapılmıştır. Trans-1,2-DCE'nin oluşumu ile ilgili mikroorganizmaları anlamak için saf kültür *dehalococcoides MB* türü çevresel sedimentten izole edilmiştir. Baskın ara ürün olarak cis-DCE reten PCE ve TCE klorsuzlaştırıcı saf kültürlerin aksine *dehalococcoides MB* türü PCE'yi 7,3:1 oranında trans-1,2-DCE'ne ve cis-1,2-DCE'ne indirgememiştir. *Dehalococcoides MB* türü anaerobik soluma esnasında elektron alıcı olarak PCE ya da TCE ve elektron verici olarak da H₂'ni kullanmıştır. *Dehalococcoides MB* türünün daire şeklinde ve hareketsiz bir bakteri olup 1 m çapında ve 150 nm kalınlığında olduğu tespit edilmiştir. Sağlığı kültür esaslı yaklaşımlar ve 16S rRNA gen esaslı analizler ile doğrulanmıştır [Cheng ve He, 2009].

2.5. Membran Biyofilm Reaktör

2.5.1. Genel Bilgi

Membran prosesi; su ve atıksu teknolojisinde çok önemli bir ayırma prosesidir. Uygulanmış en geniş membran ayırma prosesleri mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon, ters osmoz, elektrodializ ve elektrodeiyonizasyondur. Bunların ilk dört prosesi süzüntü ve konsantre üretir. Ayırma aralıkları, mikrofiltrasyon için 100 nm ile 1000 nm arası, ultrafiltrasyon için 5 nm ile 100 nm arası, nanofiltrasyon için 1 nm ile 5 nm ve ters osmoz için 0.1 nm ile 1 nm arasındadır. Membranlar çoğunlukla farklı plastik ve seramik maddelerden yapılırlar. En geniş kullanılan maddeler selülozlar, poliamidler, polisülfon, yüklü polisülfon ve poliakrilonitril, polivinilden diflorid, polietilensülfon, polietilen ve polipropilen gibi diğer polimerik maddelerdir. Bu polimerik maddelerin hepsi arzu edilebilir bir kimyasal ve fiziksel dirence sahiptir [Radjenovic vd., 2008].

Membran biyofilm reaktör; bir biyofilm ile bir membranın tabii bir ortaklığının avantajlarını sunar [Rittmann, 2006]. Şekil 2.4'de gösterildiği gibi gaz geçirimli bir membranın dış yüzeyinin üstünde büyüyen biyofilm, membranın iç yüzeyi üzerinde bir gaz fazlı substrata sahiptir. Substrat membranın duvarları arasından difüze olur ve biyofilmdeki bakteri tarafından tüketilir. Bir gaz olduğu sürece substrat bir elektron vericisi ya da bir elektron alıcısı olabilir. Membran biyofilm reaktörde oksitlenmiş kirleticileri indirgeyen bakteriler tarafından elektron verici olarak H_2 'nin etkin bir şekilde kullanılması sistemin en önemli avantajıdır [Rittmann, 2006; Lee ve Rittmann, 2002; Nerenberg vd., 2002; Rittmann vd., 2004].



Şekil 2.4: Membran gaz transferi

Hidrojen esaslı membran biyofilm reaktöründe okside olmuş kirleticilerin büyük bir miktarını biyolojik olarak indirgeyebilmek mümkündür. Tablo 2.6’de okside olmuş kirleticiler, kimyasal formülleri, etkileri ve indirgenmiş ürünleri gösterilmiştir [Rittmann, 2007].

Tablo 2.6. Okside olmuş kirleticiler, etkileri ve arzu edilen indirgenme ürünleri

Okside olmuş kirleticiler	Kimyasal Formül	Etkileri	İndirgenmiş Ürün
Nitrat ve Nitrit	NO_3^- ve NO_2^-	Methemoglobinemi, Ötrofikasyon ve oksijen yetmezliği	N_2 gazı
Perklorat ve Klorat	ClO_4^- ve ClO_3^-	Tiroid ve endokrin bozukluğu	Cl^- iyonu ve H_2O
Bromat	BrO_3^-	Genotoksik kanser	Br^- iyonu ve H_2O
Selenat ve Selenit	SeO_4^{2-} ve SeO_3^{2-}	Üreme bozuklukları	Se^0 katı
Arsenat	H_2AsO_4^-	Kalp krizi, mide bağırsak bozuklukları ve kanser	As_2S_3 katı
Kromat	CrO_4^{2-}	Karaciğer böbrek bozuklukları	$\text{Cr}(\text{OH})_3$ katı
TCE ve TCA	$\text{C}_2\text{Cl}_3\text{H}$ ve $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{H}_3$	Kanser	Cl^- iyonu ve CH_4
Diklorometan ve Kloroform	CCl_2H_2 ve CCl_3H	Kanser	Cl^- iyonu ve CH_4
NDMA	$\text{ON}(\text{CH}_3)_2\text{N}$	Kanser, mutasyon ve teratojeni	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{N}$

Okside olmuş kirleticilerin biyolojik olarak indirgenmesi için elektron verici olarak H_2 ’nin kullanılması diğer arıtma seçeneklerine göre birçok avantaj sunar. Genellikle, biyolojik indirgeme, kirleticilerin sadece suyun dışına transferini sağlamaktadır. Örneğin iyon değiştirme ve ters ozmoz okside olmuş kirleticilerin konsantre hale getirildiği bir akım oluşturur. Tablo 2.6’da görüldüğü şekli ile biyolojik indirgeme; hem zararsız hem de katı olarak sudan uzaklaştırılabilen bir ürün oluşturmaktadır. Biyolojik indirgeme için elektron verici olarak H_2 ’nin kullanımı aşağıda sıralanan önemli avantajlar sunmaktadır [Rittmann, 2007].

- H_2 karbon kaynağı olarak inorganik karbonu kullanan ototrof bakteriler tarafından oksitlenir [Rittmann ve McCarty, 2001]. Ototrof organik karbon kaynağına ihtiyaç

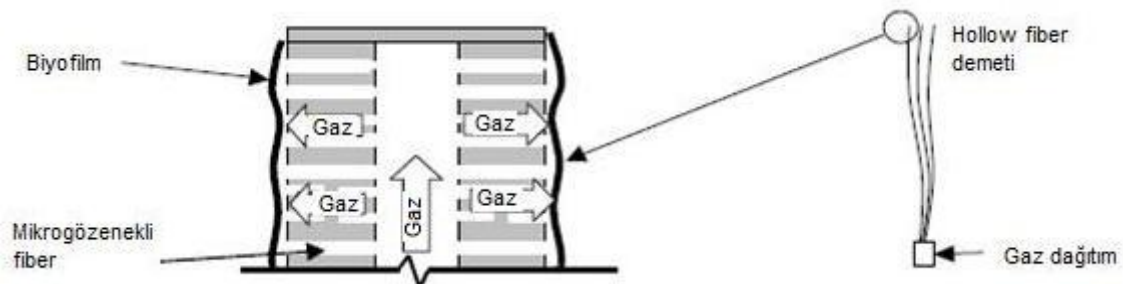
duymaz ve böylece uzaklaştırılması ve bertaraf edilmesi gereken aşırı biyomas oluşumu ototrof ile minimize edilmektedir.

- H_2 evrensel bir elektron vericidir; çünkü H_2 oksitleyen bakteri okside olmuş bütün kirleticileri indirgeyebilmektedir [Rittmann, 2004; Nerenber ve Rittmann, 2004; National Research Council, 2000; Lee ve Rittman, 2000].
- Çoğu durumda, H_2 kirleticilerin indirgenmesi için dağıtılan eletron eşdeğeri başına çok düşük bir maliyete sahiptir [Lee ve Ritmann, 2002; Nerenberg vd., 2002; Rittmann vd., 2004].
- H_2 endüstride yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [Rittmann, 2006]. Nakliyesi güvenilirdir, depolanması ve arzı hemen mevcut olabilmektedir.
- H_2 insanlara toksik değildir.
- Arzu edilirse, H_2 talep edildiğinde elektroliz ile alanda üretilir.
- Hidrojen kalıntısı yoktur [Hasar ve İpek, 2010].

Membran biyofilm reaktör biyolojik indirgeme için elektron verici olarak H_2 'nin bütün avantajlarını elde etmeyi mümkün kılar. Membran biyofilm reaktöründen önce hidrojenin mikroorganizmalara dağıtımı iki nedenden ötürü uygun görülmemiştir. Birinci neden, H_2 'nin sudaki çözünürlüğü çok küçüktür. Yaklaşık 1 atm H_2 basıncı altında dengede 1,2 mg H_2/L 'dir. Sudaki düşük çözünürlüğü H_2 dağılımını verimsiz yapar. Verimsiz dağılım ikinci nedeni meydana getirir; H_2 gazının serbest kalması yanabilir bir ortam meydana getirmektedir [Lee ve Rittmann, 2002]. Membran biyofilm reaktörü H_2 'nin dağılım problemini ortadan kaldırır. Çünkü H_2 transfer eden bir membranın duvarları arasından difüze olarak biyofilme direk olarak verilmektedir. Kabarcıksız H_2 transferi yanabilir bir ortamın oluşma problemini ortadan kaldırır. Aynı zamanda H_2 dağılımı % 100 verimle olur ve bu dağılım otomatik olarak olur [Rittmann vd., 2004]. Bu teknoloji bir ya da daha fazla okside olmuş kirleticiler ile kirlenmiş sular için; içme su kaynakları, biyolojik olarak arıtılması gereken yer altı ya da yüzey suları, endüstriyel ve tarımsal atıksular ve ileri nütrient uzaklaştırılması gereken kentsel atıksular için kullanılabilir [Rittmann, 2007].

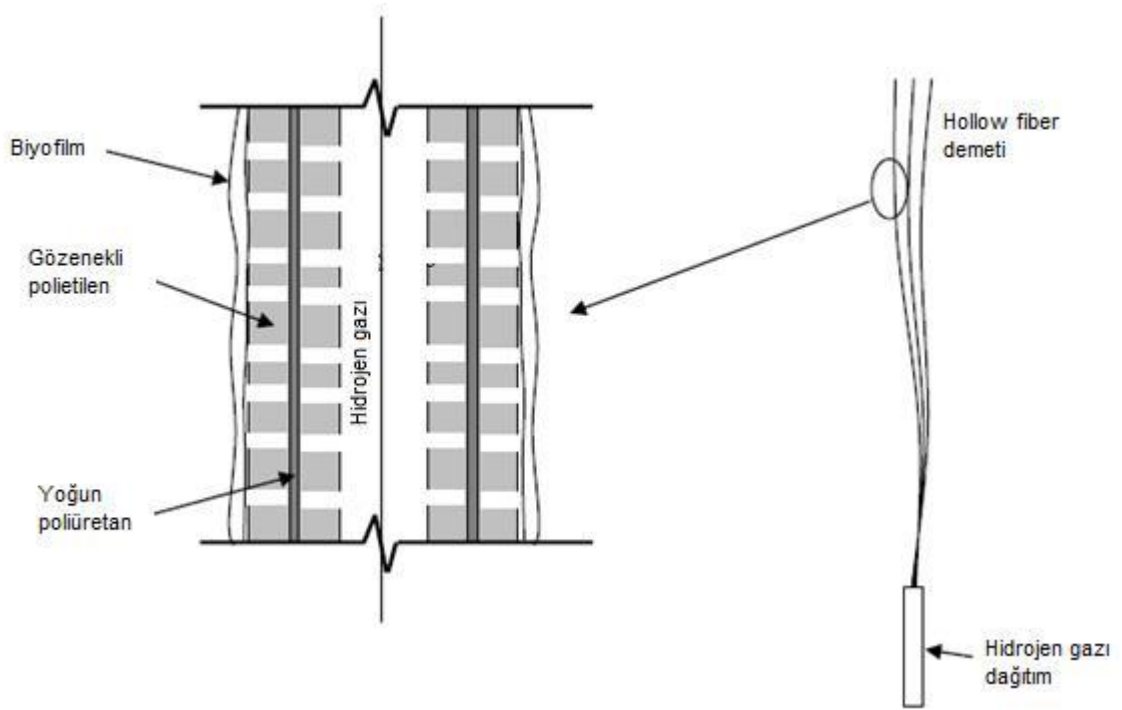
2.5.2. Kabarcıksız Gaz Difüzyon Membranları

Bir membran biyofilm reaktörünün ana elementlerinden biri membrandır. Membranlar organik ya da inorganik maddelerden yapılabilir, tabaka ve hollow fiber geometrilerinde dizayn edilebilir. Hollow fiber membranlar genellikle membran biyofilm reaktörler için kullanılır çünkü onlar 0,1 mm kadar küçük dış çapa sahipler ve yüksek hacim/yüzey alanı sağlarlar. Membran üretiminde hidrofobik maddeler tercih edilir çünkü gözenekleri kuru kalır. Gaz molekülünün sıvı ile dolmuş gözenek arasından difüze olması, kuru gözenekten difüze olmasından daha düşüktür [Yang ve Cussler, 1986]. Kuru gözenekler aynı zamanda kirlenme potansiyelini ortadan kaldırır. Hidrofobik hollow fiber membranların ana özelliği, kabarcık olmadan yüksek gaz basıncında çalıştırılabilmesidir. Daha yüksek gaz basıncı, çözünme için daha büyük bir kuvvet sağlayarak kütle transferini sağlar. Membran gözenekleri silikon membranlar gibi çok büyük ise gaz basıncı sıvının hidrostatik basıncını aştığında kabarcıklar oluşmaya başlar [Ahmed ve Semmens, 1992]. Aksine, gözenekler küçük olduğunda, gözenekler üzerindeki su basıncı kabarcık oluşumuna karşı bir direnç gösterir ve bu durum daha yüksek basınçların uygulanmasına imkan sağlar. Hollow fiber membran biyofilm reaktörde H_2 gazı, hollow fiber membranın duvarları arasından difüze olur. Fiber hidrofobik olmalı ve membranın dış duvarından H_2 'nin kabarcıksız difüze olmasını sağlayan bir kabarcıksız basınç noktasına sahip olmalıdır [Rittmann, 2002]. Şekil 2.5'de tek bir hollow fiberden bir kesit ve bir demet hollow fiber membran gösterilmiştir. Şeklin sağ tarafında gösterildiği gibi fiberlerin bir ucu gaz besleme dağıtıcısına bağlanmıştır ve diğer ucu ise kapalıdır. Şeklin sol tarafında ise fiberin iç kısmındaki basınçlı gaz, kuru gözenekler arasından difüze olur ve fiberi kaplayan biyofilme geçer. Membran biyofilme verilen gazın % 100'ü biyofilme geçer [Nerenberg, 2005].



Şekil 2.5: Fiber ve hollow fiber membran demeti şeması

Hollow fiber membran biyofilm reaktörde H_2 gazı Şekil 2.6'da gösterildiği gibi özel komposit bir membranin duvarları arasından difüze olur. Hollow fiber mikro gözenekli polietilen duvarlar arasına sıkıştırılmış 1 μm kalınlığında gözeneksiz ve hidrofobik bir poliüretan tabaka içerir. Yoğun poliüretan tabaka kabarcık oluşmadan membran arasından basınçlı gazın difüze olmasına izin verir. Biyofilm doğal olarak membran fiberlerinin dış duvarları üzerinde büyür. Çünkü H_2 elektron vericisi ara yüzeyde elektron alıcı kirleticilerle karşılaşır. H_2 'nin tersten gelişi ve biyofilmdeki okside olmuş kirleticilerden dolayı H_2 kullanma verimi yaklaşık % 100 olabilmektedir.



Şekil 2.6: Solda ki şekilde okside olmuş kirleticilerin su fazında mevcut olduğu ve bu fazın temas ettiği membranın dış yüzeyi üzerinde doğal olarak biyofilm oluşurken H_2 'nin membrandan difüzyonu resimlendirilirken, sağdaki şekilde H_2 basıncı altında bir arada dizayn edilmiş hollow fiber yığını resimlendirilmiştir [Rittmann vd., 2004].

2.5.3. Hidrojen Esaslı Membran Biyofilm Reaktör İle İlgili Yapılmış Çalışmalar

Selenat ve kromatı indirgeyen iki H_2 esaslı denitrifikasyon yapan membran biyofilm reaktörlerde mikrobiyal topluluk araştırılmıştır. Bu amaçla, membranları Mitsubishi Rayon tarafından üretilen, tek fiberin toplam çapı 280 μm olan ve her reaktörde toplam 32 adet fiber bulunan iki ayrı H_2 esaslı membran biyofilm reaktör ile çalışılmıştır. Çalışma boyunca iki farklı H_2 esaslı denitrifikasyon membran biyofilm reaktöründe Se^6 ve

Cr^6 sırasıyla Se^0 ve Cr^3 'e indirgenmiştir. Giriş suyundaki okside olmuş kirleticiler değiştirildiğinde her yeni okside olmuş kirleticinin hemen indirgendiği ve indirgenme süresinin orijinal membran biyofilm reaktörde olandan daha büyük ya da aynı olduğu tespit edilmiştir. Biyofilmde indirgenmiş selenyum ve kromun çökmesi enerji dağıtıcı X-ray analizleri ve tarayıcı elektron mikroskobu ile doğrulanmıştır. Selenat ve krom indirgeme ile ilgili bu sonuçların, yüksek seviyeli fonksiyonel farklılığa sahip olan hidrojen esaslı membran biyofilm topluluğu ile ilgili yapılan değerlendirmelere uygun olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, klonlama ile saptanan topluluk yapısı ile hidrojen esaslı membran biyofilm reaktördeki indirgenme aktiviteleri doğrulanmıştır [Chung vd., 2006c].

Elektron verici olarak temiz ve ekonomik bir kaynak olan H_2 'e odaklı farklı nitrat yüklemelerinde ve giriş konsantrasyonlarında içme sularının denitrifikasyonu için yeni bir PVC hollow fiber membran biyofilm reaktörünün performansını araştırmak amacıyla bir çalışma yapılmıştır. Bu amaçla, Litree Company tarafından yapılmış $0,01 \mu\text{m}$ 'lık gözenek çapına sahip PVC'den yapılmış hollow fiberler kullanılmıştır. Dış ve iç çapı sırasıyla $0,15$ ve $0,085$ cm olan fiberden toplam 96 hollow fiber kullanılmıştır. Reaktör 100 günden fazla çalıştırılmıştır. $0,05$ MPa'lık bir hidrojen basıncı ve $50 \text{ mg NO}_3\text{-N/L}$ 'lık bir giriş nitrat konsantrasyonu ile % 95,1'lik toplam azot uzaklaştırma verimi ve $1,2 \text{ g NO}_3\text{-N/m}^2\text{gün}$ 'lük bir ortalama nitrat denitrifikasyon hızı başarılmıştır. Aynı şartlar altında biyofilm tarafından ortalama hidrojen kullanma hızı $0.031 \text{ mg H}_2/\text{cm}^2.\text{gün}$ olarak bulunmuştur. Bu değer içme suyu sınır değerlerinin altında bir çıkış nitrat ve nitrit konsantrasyonu sağlamak için, kirlenmiş sudan $50 \text{ mg NO}_3\text{-N/L}$ uzaklaştırmak için yeterlidir. Ortalama H_2 kullanma veriminin % 99,5 olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca sürekli karıştırmalı PVC membran biyofilm reaktörünün, içme sularında nitrat uzaklaştırmak için etkili bir şekilde kullanılabileceği görülmüştür [Xia vd., 2009].

Kompozit membran kullanılarak hollow fiber membran biyofilm reaktörünün sürekli karıştırmalı tank reaktör tipi ile sentetik atıksuda nitrat uzaklaştırılması araştırılmıştır. Bu amaçla, Mitsubishi Rayon tarafından üretilen sırasıyla iç çapı ve dış çapı $0,0135$ cm ve $0,027$ cm olan hollow fiber membran kullanılmıştır. Maksimum kararlı $\text{NH}_4^+\text{-N}$ uzaklaştırma hızı $0,25 \text{ kg N/m}^3\text{gün}$ ($2,06 \text{ g N/m}^2\text{gün}$) ve başarılan denitrifikasyon hızı ise $0,22 \text{ kg N/m}^3\text{gün}$ ($1,72 \text{ g N/m}^2\text{gün}$) olarak tespit edilmiştir. Sonuç olarak, hollow fiber membran biyofilm reaktöründe, membran yüzeyinde biyofilmin oluştuğu ve hidrojenotrofik denitrifikasyonun uzun süreli işletim esnasında başarılı bir şekilde gerçekleştiği tespit edilmiştir [Shin vd., 2008].

NO_3^- ve ClO_4^- ile kirlenmiş yeraltı suyu kullanılarak uzaklaştırma akılarını saptamak amacıyla elektron verici (H_2) ve elektron alıcı yüklemeleri sistematik olarak kontrol edilmiştir. Bu amaçla, Mitsubishi Rayon tarafından üretilen net fiber yüzey alanı; $83,6 \text{ cm}^2$ olan 35 adet hollow fiber kullanılmıştır. Okside olmuş kirleticilerin eş zamanlı indirgenme kinetiklerini değerlendirmek için hidrojen esaslı membran biyofilm reaktöründe düşük konsantrasyonlarda perklorat ($12,5 \text{ } \mu\text{g/L}$) ve (8 mg/L) nitrat ile kirlenmiş yeraltı suyu arıtılmıştır. Elektron alıcılarının eş zamanlı biyolojik olarak indirgenmesini, elektron alıcıların yüzey yüklerini ve elektron verici (H_2) mevcudiyeti arasındaki ilişkiyi değerlendirmek amacıyla H_2 sistematik olarak arttırılmış ve biyofilm üstündeki okside olmuş kirleticilerin yüzey yükleri eş zamanlı olarak değiştirilmiştir. Daha fazla H_2 için H_2 basıncı arttırılmış ve toplam H_2 akısı $0,5 \text{ psig}$ ($0,034 \text{ atm}$) için $0,04 \text{ mg/cm}^2\text{gün}$ 'den $9,5 \text{ psig}$ ($0,65 \text{ atm}$) için $0,13 \text{ mg/cm}^2\text{gün}$ 'e artmıştır. H_2 dağıtım hızının artışı ile yüzey yüklemeleri arttıkça alıcıların sürekli indirgenmesi sağlanmıştır. Nitratlı ya da perkloratlı giriş suyu sisteme verildiğinde, her iki okside olmuş kirleticinin % 95'den daha fazla indirgenmesini sağlayan, maksimum yüzey yüklemenin tanımlanması sağlanmıştır [Ziv-El ve Rittmann, 2009].

Farklı aşılar kullanılarak 45 g/L NaCl 'de sentetik salamura suyunu arıtan membran biyofilm reaktöründe gelişen biyofilmin mikrobiyal yapısını tanımlamak için bir çalışma yapılmıştır. Membran biyofilm reaktördeki biyofilimde *Marinobacter* türünün baskın olduğu tespit edilmiştir. Tanımlanmış ClO_4^- indirgeyicileri tanımlanmamış olduğundan potansiyel olarak yeni bakteri üyelerinin gözlenen ClO_4^- indirgenmesinden sorumlu olduğu ya da ClO_4^- 'in denitrifikasyon bakterileri tarafından kullanılarak indirgendiği tespit edilmiştir [Van Ginkel vd., 2010].

Nitrat ve sülfat indirgeyicilerde aktif olan H_2 esaslı bir membran biyofilm reaktöründe NDMA'nın biyolojik olarak indirgenmesi araştırılmıştır. Bu amaçla, hollow fiber kompozit kabarcıksız gaz transfer membranı Mitsubishi Rayon tarafından üretilmiş ve toplam 32 hollow fiber membranı kullanılmıştır. Sonuç olarak, NDMA'nın indirgenmesi membran biyofilm reaktöründe denitrifikasyon şartları altında hızlıca meydana gelmiştir. NDMA'nın maksimum indirgenmesi için kritik işletim parametresinin H_2 basıncı olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca H_2 esaslı membran biyofilm reaktörünün içmesuyu ve atıksularda NDMA arıtmak için ümit verici bir arıtma teknolojisi olduğu tespit edilmiştir [Chung vd., 2008a].

H₂ esaslı membran biyofilm reaktörde As(V)'in As(III)'e indirgenmesi, çökmesi, As(III)'ün sülfid ile bileşik yapması ve demir partiküllerine adsorbe edilmesi araştırılmıştır. Bu amaçla, 32 adet hollow fiber kompozit kabarcıksız gaz transfer membranı (Mitsubishi Rayon) kullanılmıştır. Sonuç olarak, As(V)'in As(III)'e indirgenmesinin özel bir aşı gerektirmeden normal denitrifikasyon şartları altında hızlıca meydana geldiği, indirgenmiş arsenatın çoğunun çözünmüş formda kaldığı, % 6'sının sülfat indirgeme olmadan uzaklaştırıldığı, sülfatın sülfide indirgendiğinde % 11'lik kısmın uzaklaştırılmış olduğu, giriş sülfat yüklemesinin dereceli olarak azaldığında As uzaklaştırılmasının artmış olduğu, kısa süreli deneylerde giriş arsenat, nitrat ve sülfat konsantrasyonunun As(V)'in indirgenme hızı ve süresini önemli miktarda etkilediği, sülfat yükleme düşürüldüğünde ya da H₂ için rekabet azaltıldığında As(V)'in As (III)'e indirgenme hızının düştüğü ve süresinin arttığı, maksimum As(V) indirgenmesinin sülfat rekabeti olmadan yaklaşık % 68 civarında olduğu ve bu durumun sülfatın, As(V)'in indirgenmesi için önemli bir rekabetçi olduğu gösterdiği görülmüştür. Böylece sülfat yüklemesinin As(V) indirgemesinde ve arsenik uzaklaştırılmasında önemli bir faktör olduğu ve sülfat indirgemesinin As (V) indirgemesi ile H₂ için rekabet ettiği tespit edilmiştir [Chung ve Rittmann, 2006a].

Elektron verici olarak H₂ kullanan yeni bir hollow fiber membran biyofilm reaktörün denitrifikasyon performansı sistematik olarak değerlendirilmiştir. Bu amaçla, Mitsubishi Rayon tarafından üretilmiş hollow fiber kompozit kabarcıksız gaz transfer membranı kullanılmış ve yüzey alanı 750 cm² olan 83 adet hollow fiber kullanılmıştır. Sonuç olarak, hollow fiber membran biyofilm reaktörü, H₂ sınırlayıcı şartlar altında işletildiğinde ve çıkış suyunda atık H₂ miktarı minimize edildiğinde nitrat ve nitrit arıtımının içme suyu standartlarını karşılayacak şekilde olduğu tespit edilmiştir [Lee ve Rittmann, 2002].

Perklorat indirgeyici bakterinin, perklorat konsantrasyonunun düşük olduğu bir membran biyofilm reaktöründe mikrobiyal topluluk araştırılmıştır. Bu amaçla, toplam 70,4 cm² yüzey alanına sahip olan toplam 32 adet fiber kullanılmıştır. Sonuç olarak, bir hidrojen esaslı membran biyofilm reaktörde perklorat indirgemesinin düşük perklorat konsantrasyonlarında mümkün olduğu, perklorat indirgeyici mikroorganizmalar için ilk elektron alıcılarının oksijen ve nitrat olduğu ve perklorat solumanın perklorat indirgeyici bakterinin olduğu biyofilmde zenginleştiği tespit edilmiştir [Nerenberg vd., 2008].

Bir hollow fiber membran biyofilm reaktör ile CO₂ ve H₂ kullanılarak ototrofik metanojenler ile CO₂'in CH₄'e dönüşümü araştırılmıştır. Bu amaçla, polisülfondan

yapılmış 1000 adet hollow fiber membran kullanılmıştır. Sonuç olarak, asidik ve nötral pH'da 60-70 gün'lük MBfR'ın sürekli işletim şartları altında CO₂ ve H₂'den kararlı metan üretimi başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiş olup CO₂ ve H₂ kullanılarak ototrofik metanojenler ile CO₂ CH₄'e dönüştürülmüştür [Ju vd., 2008].

H₂ esaslı membran biyofilm reaktör kullanılarak denitrifikasyon şartları altında kromat indirgenmesi araştırılmıştır. Normal aşı ile aşılana MBfR'de denitrifikasyon şartları altında işletildiğinde Cr (VI) Cr (III)'a hızlıca indirgenmiştir. Bu amaçla, Mitsubishi Rayon tarafından üretilmiş 32 adet hidrofobik hollow fiber membran kullanılmıştır. Sonuç olarak, Cr(VI)'ün Cr(III)'a indirgenmesi çevresel bir aşı ve normal membran biyofilm reaktörü denitrifikasyon şartları altında hızlıca meydana geldiği, H₂ basıncının arttığı ya da giriş yüklemesinin azaldığı durumda Cr(VI)'in indirgenmesinin arttığı ve giriş Cr(VI) yükü, H₂ basıncı ve nitrat konsantrasyonunun Cr(VI) indirgeme hızı ve süresini etkilediği tespit edilmiştir [Chung vd., 2006b].

H₂ esaslı membran biyofilm kullanılarak nitratın N₂ gazına indirgenme potansiyeli detaylı bir şekilde araştırılmıştır. Bu amaçla, Mitsubishi Rayon tarafından üretilmiş 32 adet hidrofobik hollow fiber membran kullanılmıştır. Sonuç olarak, H₂ esaslı membran biyofilm reaktöründe elektron verici olarak H₂ kullanarak nitrat uzaklaştırabilen kararlı bir otohijrojenotrofik denitrifikasyon biyofilminin başarılı bir şekilde kurulduğu, H₂ basıncı arttırıldığında ya da nitrat yüklemesi azaldığında denitrifikasyon veriminin arttığı ve bu durumda H₂ mevcudiyeti ile inhibe edilmediği sürece membran biyofilm reaktöründeki biyofilmde, otohijrojenotrofik denitrifikasyon bakterisinin, nitrat indirgemesi için çok verimli olduğu tespit edilmiştir [Xia vd., 2010].

Kirlenmiş içme suyunun otohijrojenotrofik denitrifikasyonunda PVC fiberler kullanan bir hollow fiber membran biyofilm reaktörünün performansı araştırılmıştır. Bu amaçla, gözenek boyu 0,01 µm, dış çapı 0,15 cm ve iç çapı 0,085 cm'ye sahip hidrofobik tek tabakalı bir yapıya sahip bir PVC hollow fiber membran kullanılmıştır. Sonuç olarak, PVC hollow fiber membran biyofilm reaktör ile, elektron verici olarak H₂ kullanılarak nitrat uzaklaştırmak için bir otohijrojenotrofik denitrifikasyon biyofilminin başarılı bir şekilde kurulduğu, 279 günlük işletim periyodu esnasında maksimum denitrifikasyon hızı 37,5 dakikalık bekleme süresi ve 10 mg/L'lik giriş NO₃-N konsantrasyonunda 414,72 g N/m³'lük bir maksimum değere ulaştığı ve giriş nitratın tamamen indirgendiği tespit edilmiştir [Zhang vd., 2009].

2.5.4. Akı

Akı, birim zamanda membranın birim alanından geçen akım miktarıdır. Akı, $\text{m}^3/\text{m}^2.\text{sn}$ veya $\text{lt}/\text{m}^2.\text{saat}$ gibi birimlerle ifade edilmektedir. Membran filtrasyonunda, membrandan geçen akım, membrana uygulanan basınç ile doğru orantılıdır. Membrandan geçen akımın miktarı, Darcy kanununa göre,

$$J = \frac{\Delta P}{\mu \cdot R_m} \quad (2.13)$$

Burada;

J : Akı ($\text{l}/\text{m}^2.\text{saat}$),

ΔP : Membrandaki basınç (Pa),

μ : Akışkanın viskozitesi (Pa.s),

R_m : Membranın hidrolik direnci olarak tanımlanmaktadır (l/m) [Hasar, 2003].

Taşıyım olgularının çalışılmasında kullanılan birçok akı vardır. Her akı tipi farklı fiziksel sabitler ile birlikte farklı ölçüm birimine sahiptir. Taşıyım literatüründen elde edilen en yaygın akı formlarının yedi tanesi aşağıda tanımlanmıştır.

Akı formları;

1. Moment akısı, $\text{N.s}/\text{m}^2.\text{s}$
2. Isı akısı, $\text{J}/\text{m}^2.\text{s}$
3. Difüzyon akısı, $\text{mol}/\text{m}^2.\text{s}$
4. Hacimsel akı, $\text{m}^3/\text{m}^2.\text{s}$
5. Kütle akısı, $\text{kg}/\text{m}^2.\text{s}$
6. Işınımsal akı, $\text{J}/\text{m}^2.\text{s}$
7. Enerji akısı, $\text{J}/\text{m}^2.\text{s}$

Bu akılar uzayda her noktada vektördürler ve belli bir büyüklüğe ve yöne sahiptirler [URL-10, 2011].

PCE'nin ETH'ne dönüşümü ile ilgili elektron eşdeğer akıları aşağıdaki formüller ile hesaplanmıştır.

PCE için,

$$J e^{-}_{PCE} = \frac{Q \times \Delta(PCE)}{A \times EW_{PCE}} \quad (2.14)$$

TCE için,

$$J e^{-}_{TCE} = \frac{Q \times [\Delta(PCE) - \nabla(TCE)]}{A \times EW_{TCE}} \quad (2.15)$$

Cis-1,2-DCE için,

$$J e^{-}_{Cis-DCE} = \frac{Q \times [\Delta(PCE) - [\nabla(TCE) + \nabla(Cis-DCE)]]}{A \times EW_{TCE}} \quad (2.16)$$

VC için,

$$J e^{-}_{VC} = \frac{Q \times [\Delta(PCE) - [\nabla(TCE) + \nabla(Cis-DCE) + \nabla(VC)]]}{A \times EW_{TCE}} \quad (2.17)$$

Toplam halojen için,

$$J e^{-}_{e^{toplam}} = J e^{-}_{PCE} + J e^{-}_{TCE} + J e^{-}_{Cis-DCE} + J e^{-}_{VC} \quad (2.18)$$

$2NO_3^- + 6H_2 \Rightarrow N_2 + 6H_2O$ denkleminde toplam NO_3^- için,

$$J e^{-}_{NO_3} = \frac{Q \times \Delta(NO_3^-)}{A \times EW_{nitrat}} \quad (2.19)$$

$SO_4^{2-} + 5H_2 \Rightarrow H_2S + 4H_2O$ denkleminde toplam SO_4^{2-} için,

$$J e^{-}_{SO_4^{2-}} = \frac{Q \times \Delta(SO_4^{2-})}{A \times EW_{sulfat}} \quad (2.20)$$

Burada,

$J e^{-}_{PCE}$: PCE'nin elektron eşdeğer akısı (e^- eq/m².gün)

$\Delta(PCE)$: Giderilen PCE miktarı (g-PCE/L)

EW_{PCE} : $PCE \rightarrow TCE$ indirgenme reaksiyonundaki eşdeğer ağırlığı (165.85 g-PCE/2e⁻ eq)

$J e^{-}_{TCE}$: TCE'nin elektron eşdeğer akısı (e^- eq/m².gün)

$\nabla(TCE)$: Ortamda kalan TCE miktarı, (g-TCE/L)

EW_{TCE}	: TCE→Cis-DCE indirgenme reaksiyonundaki eşdeğer ağırlığı (131.39 g-TCE/2e ⁻ eq)
$Je^{-}_{Cis-DCE}$	: Cis-DCE'nin elektron eşdeğer akısı (e ⁻ eq/m ² .gün)
$V(cis-DCE)$	: Ortamda kalan cis-DCE miktarı (g-cis-DCE/L)
$EW_{cis-DCE}$	: Cis-DCE→VC indirgenme reaksiyonundaki eşdeğer ağırlığı (96.95 g-cis-DCE/2e ⁻ eq)
Je^{-}_{VC}	: VC'nin elektron eşdeğer akısı (e ⁻ eq/m ² .gün)
$V(VC)$	: Ortamda kalan VC miktarını (g-VC/L)
EW_{VC}	: VC→ETH indirgenme reaksiyonundaki eşdeğer ağırlığı (62.5 g-VC/2e ⁻ eq)
Q	: Debi, (m ³ /gün)
A	: Membran yüzey alanı (m ²)
$Je^{-}_{NO_3}$	: NO ₃ →N ₂ dönüşümü sırasında elektron eşdeğer akısı (e ⁻ eq/m ² .gün)
$\Delta(NO_3^-)$	: Giderilen NO ₃ miktarı, (g NO ₃ /L)
EW_{nitrat}	: NO ₃ →N ₂ indirgenme reaksiyonundaki eşdeğer ağırlığı (62 g-NO ₃ ⁻ /5e ⁻ eq)
$Je^{-}_{SO_4^{-2}}$	: SO ₄ ⁻² →H ₂ S dönüşümü sırasında elektron eşdeğer akısı (e ⁻ eq/m ² .gün)
$\Delta(SO_4^{-2})$	: Giderilen SO ₄ ⁻² miktarı, (g SO ₄ ⁻² /L)
EW_{sulfat}	: SO ₄ ⁻² →H ₂ S indirgenme reaksiyonundaki eşdeğer ağırlığı (96 g-SO ₄ ⁻² /8e ⁻ eq)

Membran biyofilm reaktörünün biyofilminde klor soluyan bakterilerin ve DHC türü mikroorganizmalardan birinin varlığı ve TCE'nin ETH'e stokiyometrik olarak indirgenmesini belirlemek amacıyla, denitrifikasyon yapan H₂ esaslı membran biyofilm reaktöründe TCE klorsuzlaştırma potansiyeli araştırılmıştır. H₂ esaslı membran biyofilm konfigürasyonu Şekil 3.1'de ve çalışma sonucunda TCE'nin ETH'e indirgenmesi ile ilgili elektron eşdeğer akıları Tablo 2.7'de verilmiştir [Chung vd., 2008b].

Tablo 2.7. Elektron eşdeğer akıları.

Birim	Elektron eşdeğer akısı (e ⁻ -eq/m ² .gün)	Yüzdelik akı değişimi (%)
TCE'nin cis-1,2-DCE'ne indirgenme akısı	0,0054	3,4
cis-1,2-DCE'nin VC' ye indirgenme akısı	0,0054	3,4
VC'nin ETH'ne indirgenme akısı	0,0054	3,4
TCE'nin ETH'ne indirgenme akısı	0,0162	10,2
Nitratin N ₂ 'ye indirgenme akısı	0,1421	89,8

Toplam fiber yüzey alanı 70,4 cm² olan 32 adet hidrofobik hollow fiber membran içeren H₂ esaslı membran biyofilm reaktör ile denitrifikasyon ortamında kromat indirgenmesi çalışılmıştır. H₂ esaslı membran biyofilm konfigürasyonu Şekil 3.1'de ve çalışma sonucunda elde edilen sonuçlar Tablo 2.8'de verilmiştir [Chung vd., 2006b].

Tablo 2.8. Elektron eşdeğer akıları ve yüzdelik akı dağılımı

Giriş konsantrasyonları			Elektron eşdeğer akısı (e ⁻ -eq/m ² .gün)			Yüzdelik akı değişimi (%)		
Kromat (µg Cr/L)	Nitrat (mg-N/L)	Sülfat (mgSO ₄ ²⁻ /L)	Cr	Nitrat	Sülfat	Cr	Nitrat	Sülfat
1000	10	78,5	0,00142	0,108	0,0452	0,9	69,9	29,2
1000	5	78,5	0,00147	0,0543	0,0417	1,5	55,7	42,8
1000	2,5	78,5	0,00176	0,0272	0,0442	2,4	37,2	60,4
1000	1	78,5	0,00202	0,0106	0,0425	3,7	19,2	77,1
1000	0	78,5	0,00300	-	0,0433	6,5	-	93,6

Toplam fiber yüzey alanı 70,4 cm² olan 32 adet hidrofobik hollow fiber membran içeren H₂ esaslı membran biyofilm reaktör ile nitrat ve sülfat indirgeme ortamında NDMA'nın biyolojik indirgenmesi çalışılmıştır. H₂ esaslı membran biyofilm

konfigürasyonu Şekil 3.1’de ve çalışma sonucunda elde edilen sonuçlar Tablo 2.9’de verilmiştir [Chung vd., 2008a].

Tablo 2.9. Elektron eşdeğer akıları ve yüzdelik akı dağılımı

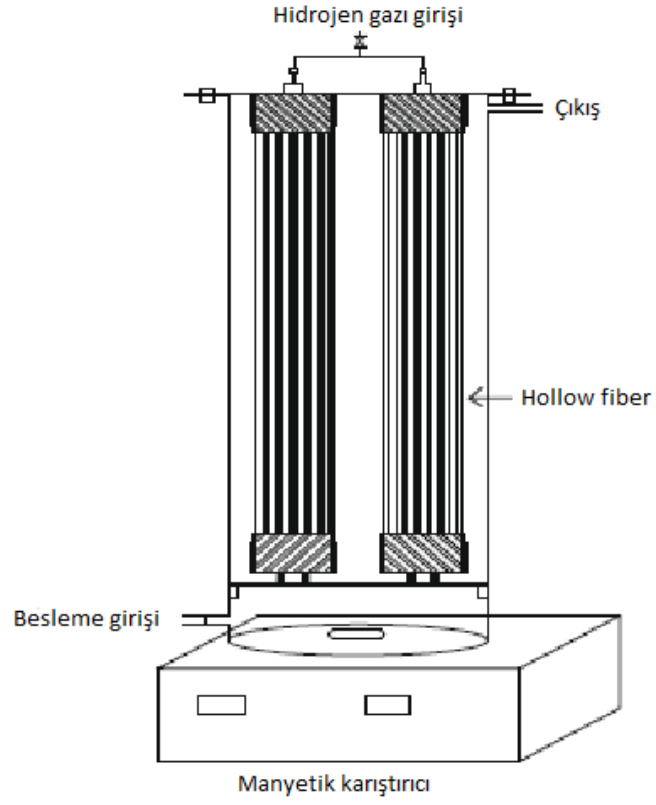
Giriş konsantrasyonları			Elektron eşdeğer akısı (e ⁻ -eq/m ² .gün)			Yüzdelik akı değişimi (%)		
NDMA (µg/L)	Nitrat (mg-N/L)	Sülfat (mgSO ₄ ²⁻ /L)	NDMA	Nitrat	Sülfat	NDMA	Nitrat	Sülfat
0,8	5	5	0,00067	0,055	0,056	0,6	49,7	49,7
0,2	5	5	0,00019	0,056	0,055	0,2	50,4	49,4
0,8	10	5	0,00058	0,11	0,056	0,3	66,7	33,0
0,8	5	10	0,00068	0,057	0,095	0,5	36,5	63,0
0,8	5	5	0,00074	0,058	0,056	0,5	50,3	49,2

Toplam fiber yüzey alanı 70,4 cm² olan 32 adet hidrofobik hollow fiber membran içeren H₂ esaslı membran biyofilm reaktör ile As(V)’in As(III)’e indirgenmesi ve As(III)’ün sülfür ile kompleks yapması ya da çökmesi ya da demir katılarına adsorbe edilmesi çalışılmıştır. H₂ esaslı membran biyofilm konfigürasyonu Şekil 3.1’de ve çalışma sonucunda elde edilen sonuçlar Tablo 2.10’da verilmiştir [Chung ve Rittmann, 2006a].

Tablo 2.10. Elektron eşdeğer akıları ve yüzdelik akı dağılımı

Giriş konsantrasyonları			Elektron eşdeğer akısı (e ⁻ -eq/m ² .gün)			Yüzdelik akı değişimi (%)		
As(V) (mM)	Nitrat (mM)	Sülfat (mM)	As(V)	Nitrat	Sülfat	As(V))	Nitrat	Sülfat
3,7	0,08	0	0,00061	0,0552	-	1,1	98,9	-
1,9	0,08	0	0,00029	0,0554	-	0,5	99,5	-
0,8	0,08	0	0,00012	0,0556	-	0,2	99,8	-
1,9	0	0	0,00030	-	-	100	-	-
1,9	0,08	0	0,00029	0,0550	-	0,5	99,5	-
1,9	0,16	0	0,00019	0,11024	-	0,2	99,8	-
1,9	0,24	0	0,00009	0,16537	-	0,1	99,9	-
1,9	0,08	0	0,00023	0,0551	-	0,5	99,5	-
1,9	0,08	0,15	0,00017	0,0552	0,0936	0,1	37	62,9
1,9	0,08	0,52	0,00003	0,0549	0,1899	0,0	22,4	77,6
1,9	0,08	0	0,00027	0,0550	-	0,5	99,5	-
1,9	0,08	0	0,00028	0,0555	-	0,5	99,5	-
1,9	0,08	0	0,00031	0,0555	-	0,6	99,4	-

Toplam fiber yüzey alanı 633,3 cm² olan 96 adet hidrofobik hollow fiber membran içeren H₂ esaslı membran biyofilm reaktör ile farklı nitrat yüklemelerinde denitrifikasyon verimi çalışılmıştır. H₂ esaslı membran biyofilm konfigürasyonu Şekil 2.7’de ve çalışma sonucunda elde edilen sonuçlar Tablo 2.11’de verilmiştir [Xia vd., 2009].



Şekil 2.7: H₂ esaslı membran biyofilm reaktör konfigürasyonu.

Tablo 2.11. Elektron eşdeğer akıları ve yüzdelik akı dağılımı.

Giriş konsantrasyonları		Elektron eşdeğer akısı (e ⁻ -eq/m ² .gün)		Yüzdelik akı değişimi (%)	
Nitrat (mg-N/L)	Sülfat (mg SO ₄ ²⁻ /L)	Nitrat	Sülfat	Nitrat	Sülfat
10	78	0.05	0.04	54.1	45.9
10	78	0.09	0.07	55.3	44.7
20	78	0.17	0.09	66.2	33.8
40	78	0.36	0.08	82.2	17.8
50	78	0.43	0.06	87.5	12.5

2.5.5. H₂ Akı Hesaplamaları

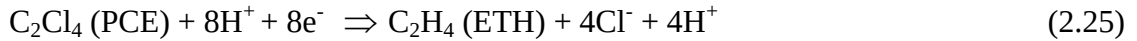
Anaerobik indirgeyici klorsuzlaştırma; oksidasyon, redüksiyon ve fermentasyon reaksiyonlarına dayandığı için substrat gereksinimi (elektron verici gereksinimi) teorik olarak hem doğal hem de klorlu alifatik hidrokarbonlar elektron alıcılarını kullanan elektron alıcı prosesler tarafından tüketilen elektron eşdeğer miktarı ve elektron vericilerin biyolojik parçalanması ile meydana gelen elektron eşdeğer miktarı ile tahmin edilebilir. Örneğin elektron alıcı olarak oksijenin (O₂) indirgenmesi için aşağıdaki yarı reaksiyonlar göz önüne alındığında;



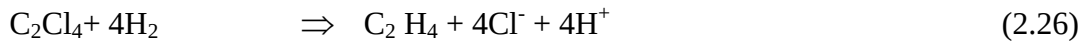
Bu reaksiyonlar ile oksijenin indirgenmesi, elektron verici olarak hidrojen ile sağlanan 4 elektronun transferini gerektirir. Oksijenin indirgenmesi için net denge reaksiyonu aşağıdaki şekilde yazılabilir:



Burada, 1 mol oksijen molekülünü indirgemek için 2 mol hidrojen molekülü kullanılır. Daha genel bir ifade ile uygulayıcılar substrat gereksinimini hesaplamak için hidrojen ekivalentini (Moleküler hidrojenin kütlesi) esas alırlar. Örneğin, elektron alıcı olarak PCE'nin indirgenmesi için aşağıdaki yarı reaksiyonlar göz önüne alındığında



Elektron verici olarak hidrojenin kullanıldığı PCE'nin ETH'e indirgenmesi için net denge reaksiyonu aşağıdaki gibi yazılabilir.

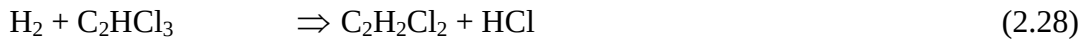


Burada, kütle esasına göre PCE'nin her molü için (PCE'nin molekül ağırlığı 165,8 g) 4 mol hidrojen molekülüne (4 mol hidrojen molekülü = 8,064 g) ihtiyaç vardır. Daha basit ifade ile 1 g hidrojen ile 20,6 g PCE ETH'e dönüşmektedir.

PCE indirgeyici klorsuzlaştırma reaksiyonu;



TCE indirgeyici klorsuzlaştırma reaksiyonu;



DCE indirgeyici klorsuzlaştırma reaksiyonu;



VC indirgeyici klorsuzlaştırma reaksiyonu;



Buna göre 1 g hidrojen ile klorlu etenlerin aşağıdaki kütleleri klorsuzlaştırılacaktır.

1. PCE'nin 20,6 g'nı ETH'e dönüştürecektir.
2. TCE'nin 21,7 g'nı ETH'e dönüştürecektir.
3. DCE'nin 24,1 g'nı ETH'e dönüştürecektir.
4. VC'nin 31 g'nı ETH'e dönüştürecektir.
5. PCE'nin 82,24 g'nı TCE'e dönüştürecektir.
6. TCE'nin 65,18 g'nı DCE'e dönüştürecektir.
7. DCE'nin 48,09 g'nı VC'ye dönüştürecektir.
8. VC'nin 13,91 g'nı ETH'e dönüştürecektir.

Sülfat ve nitrat indirgeme reaksiyonları ise sırasıyla,

Sülfat indirgemesi;



Denitrifikasyon;



Nitratin nitrite indirgenmesi;



1 mol sülfatı 1 mol hidrojen sülfüre dönüştürmek için 5 mol hidrojen molekülüne ihtiyaç vardır. Aynı zamanda 2 mol nitrata 1 mol azot gazına dönüştürmek için 6 mol hidrojen atomuna ihtiyaç vardır ve 1 mol nitrata 1 mol nitrite dönüştürmek için 1 mol hidrojen molekülüne ihtiyaç vardır.

Buna göre, 1 g hidrojene karşılık aşağıdaki miktarlar indirgenecektir.

1. 9,53 g SO_4^{2-} H_2S 'e indirgenecektir.
2. 10,25 g NO_3^- N_2 'e indirgenecektir.
3. 30,76 g NO_3^- NO_2^- 'e indirgenecektir.

Hidrojen gazının biyofilm tarafından kullanılma hızı aşağıdaki şekilde hesaplanacaktır.

$$JH_2 = \frac{Q}{A} [\Delta(PCE) + \Delta(TCE) + \Delta(DCE) + \Delta(VC) + \Delta(NO_3^-) + \Delta(SO_4^{2-})] \quad (2.34)$$

JH_2 : Hidrojen gazının biyofilm tarafından kullanılma hızı, ($gH_2/m^2.gün$)

Q	: Debi, m ³ /gün
A	: Biyofilm yüzey alanı, m ²
Δ(PCE)	: Giderilen PCE, (mg/L)
Δ(TCE)	: Giderilen TCE, (mg/L)
Δ(DCE)	: Giderilen DCE, (mg/L)
Δ(VC)	: Giderilen VC, (mg/L)
Δ(NO ₃ ⁻)	: Giderilen NO ₃ ⁻ , (mg/L)
Δ(SO ₄ ²⁻)	: Giderilen SO ₄ ²⁻ , (mg/L)

2.5.6. Kütle Denklemleri

Kütlenin korunumu yasasına göre, kapalı bir sistemde meydana gelen kimyasal reaksiyonda giren maddelerin kütleleri toplamı oluşan ürünlerin toplamına eşittir. Buna göre, PCE'nin, TCE'nin, DCE'nin ve VC'nin denklem 6.15 - 6.18'de ki indirgeyici klorosuzlaştırma reaksiyonlarından sırasıyla aşağıdaki oranlar çıkarılmıştır. PCE'nin TCE, DCE, VC ve ETH'e dönüşüm oranları Şekil 2.8'de ve PCE'nin TCE, DCE, VC ve ETH'e dönüşümünde açığa çıkan klor oranları ise Şekil 2.9'da verilmiştir.

$$\text{PCE'nin TCE'e dönüşüm oranı} \quad \frac{MA_{TCE}}{MA_{PCE}} = \frac{131,3889}{165,834} = 0,792 \quad (2.35)$$

$$\text{TCE'nin DCE'e dönüşüm oranı} \quad \frac{MA_{DCE}}{MA_{TCE}} = \frac{96,9438}{131,3889} = 0,738 \quad (2.36)$$

$$\text{DCE'nin VC'ye dönüşüm oranı} \quad \frac{MA_{VC}}{MA_{DCE}} = \frac{62,4987}{96,9438} = 0,645 \quad (2.37)$$

$$\text{VC'nin ETH'e dönüşüm oranı} \quad \frac{MA_{ETH}}{MA_{VC}} = \frac{28,0536}{62,4987} = 0,449 \quad (2.38)$$

PCE'nin TCE'e dönüşümünde ortama salınan klorür miktarı (mg/L);

$$\frac{\Delta(PCE) \times MA_{Cl}}{MA_{PCE}} \quad (2.39)$$

TCE'nin DCE'ye dönüşümünde ortama salınan klorür miktarı (mg/L);

$$\frac{\Delta(TCE) \times MA_{Cl}}{MA_{TCE}} \quad (2.40)$$

DCE'nin VC'ye dönüşümünde ortama salınan klorür miktarı (mg/L);

$$\frac{\Delta(Cis-DCE) \times MA_{Cl}}{MA_{Cis-DCE}} \quad (2.41)$$

VC'nin ETH'ye dönüşümünde ortama salınan klorür miktarı (mg/L);

$$\frac{\Delta(VC) \times MA_{Cl}}{MA_{VC}} \quad (2.42)$$

Burada,

ΔPCE = Giderilen PCE, (mg PCE/L)

MA_{PCE} = PCE'nin molekül ağırlığı (165,85 g/mol)

$\Delta(TCE)$ = Giderilen TCE miktarı, (mg TCE/L)

MA_{TCE} = TCE'nin molekül ağırlığı (131,39 g/mol)

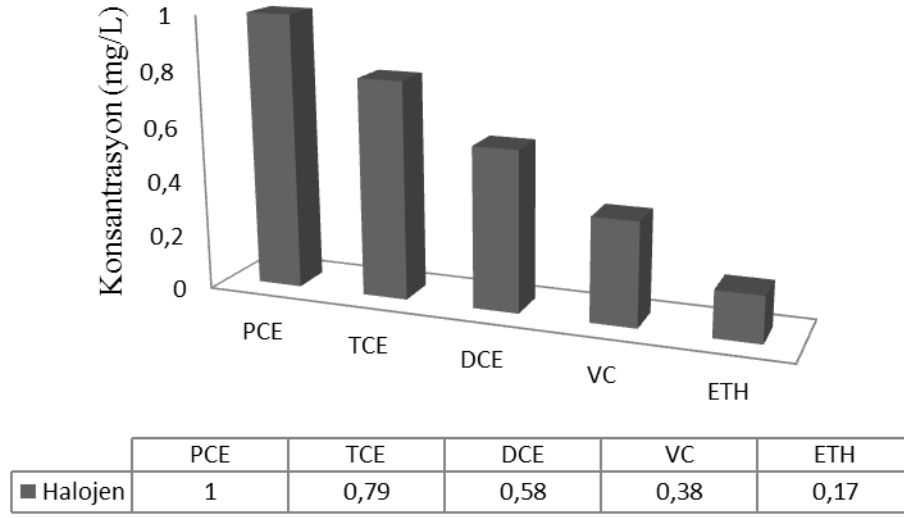
$\Delta(cis-DCE)$ = Giderilen Cis-DCE miktarı (mg Cis-DCE/L)

$MA_{Cis-DCE}$ = Cis-DCE'nin molekül ağırlığı (96,95 g/mol)

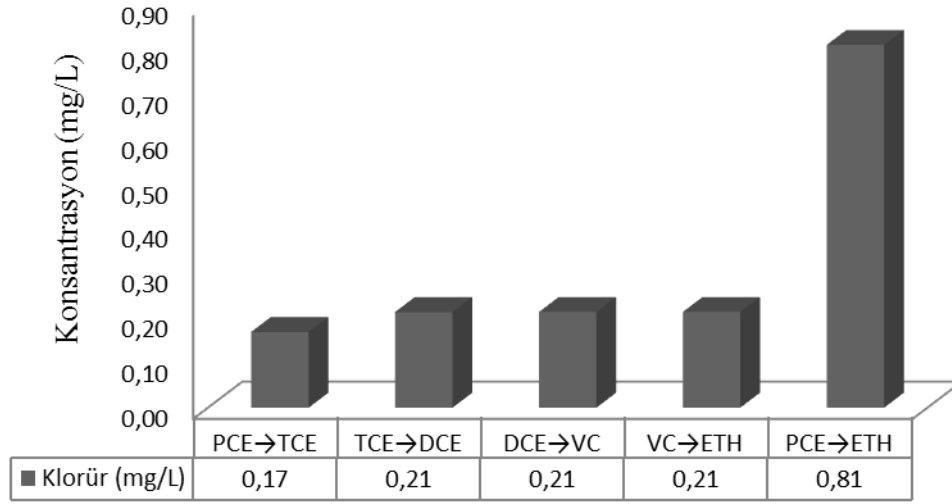
$\Delta(VC)$ = Giderilen VC miktarını (mg VC/L)

MA_{VC} = VC'nin molekül ağırlığı (62,5 g/mol)

MA_{Cl} = Cl'ün molekül ağırlığı (35,45 g/mol)



Şekil 2.8: Stokiyometrik olarak 1 mg PCE/L'nin ETH'e kadar dönüşüm oranları.



Şekil 2.9: Stokiyometrik olarak 1 mg PCE/L'nin ETH'e dönüşümünde açığa çıkan klorür miktarları.

3. MATERYAL VE METOT

Toplam altı adet reaktör kurulmuştur. Bunlardan 4 tanesi sirkülasyonlu hidrojen esaslı membran biyofilm reaktör (MBfR) olup, 1 tanesi PCE reaktörünün yedeği olarak kurulmuştur. Çalışmaya ilk olarak 3 adet sirkülasyonlu H₂ esaslı membran biyofilm reaktörün kurulması ile başlanılmış, zamanla 3 adet reaktör daha eklenmiştir. Daha sonra kurulan reaktörlerden biri tam karışımlı H₂ esaslı MBfR, diğeri ise PCE'nin anaerobik şartlarda ETH'e dönüşümünü sağlamak ve işletim şartlarını görmek amacıyla kurulmuş olan H₂ esaslı anaerobik reaktördür. Reaktörler Mayıs 2009 ile Ekim 2010 tarihleri arasında işletilmiş olup halojen dönüşümlerinin gerçekleştiği tarihler sonuçlara yansıtılmıştır.

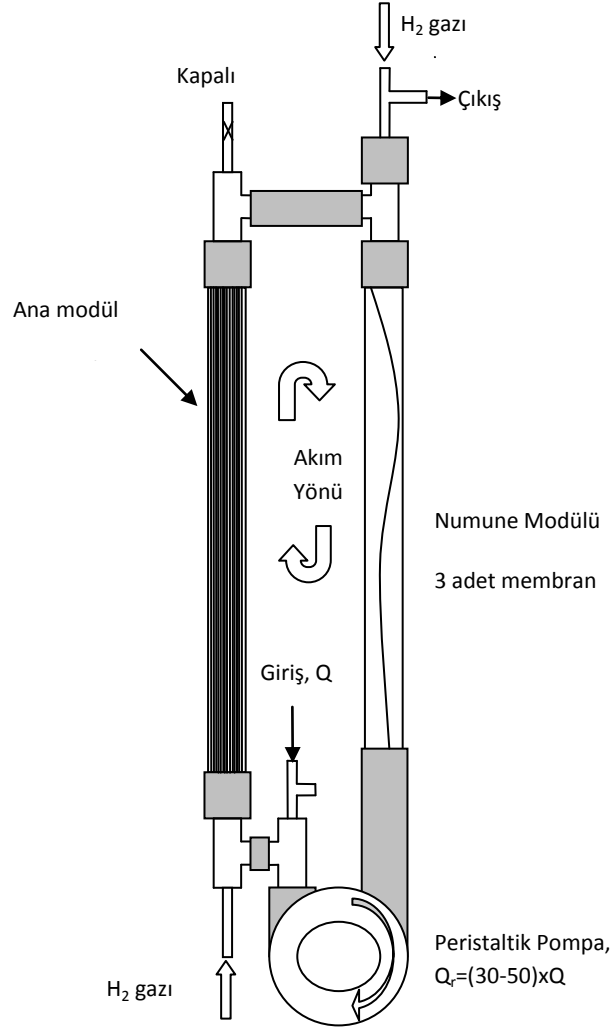
3.1. Sirkülasyonlu H₂ Esaslı Membran Biyofilm Reaktör

Dört adet sirkülasyonlu H₂ esaslı membran biyofilm reaktör kurulmuştur (Şekil 3.3). Membran biyofilm reaktörlerinin ikisi, PCE ile diğerleri ise sırasıyla TCE ve DCE ile beslenmiştir. Reaktörler iki farklı şekilde işletilmiştir. Membran biyofilm reaktörü birbirine sirkülasyon pompası ile bağlı iki adet membran kolonundan oluşmaktadır. Membran biyofilm reaktör ana modülünün fiziksel özellikleri Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1. Membran biyofilm reaktör ana modülünün fiziksel özellikleri.

Özellikleri	Değerleri
Tüp uzunluğu, cm	32
Tüp çapı, cm	6
Fiber dış çapı, μm	280
Fiber sayısı, adet	32
Fiber aktif uzunluğu, cm	31
Tek fiber yüzey alanı, cm^2	2.73
Toplam fiber yüzey alanı, cm^2	87.26
Geri devir hızı	30-50Q
Hacim, ml	30

İki membran kolonundan biri olan ana kolon, cam tüp içerisinde 32 adet hollow-fiber gaz transfer membranı içermektedir. Diğer kolon ise biyofilm numunesi almak için kullanılan ve 3 adet hollow-fiber gaz transfer membranı içermektedir (Şekil 3.1). Reaktörler farklı psi H_2 basıncı altında, farklı bekletme sürelerinde ve farklı geri devir hızında çalıştırılmıştır.



Şekil 3.1: Sirkülasyonlu H₂ Esaslı Membran Biyofilm Reaktör Konfigürasyonu

Başlangıçta her bir reaktör iki adet peristaltik pompa ile beslenmiştir. Birinci peristaltik pompa nitrat içerikli ana besleme suyunu reaktöre iletmektedir. Ana besleme tankları Şekil 3.2’de görülen büyük tanklardır. Ana besleme tankları nitrat içeren sentetik atıksudan oluşmaktadır. Sentetik atıksu ile ilgili daha detaylı bilgi, ilgili başlık altında verilmiştir.



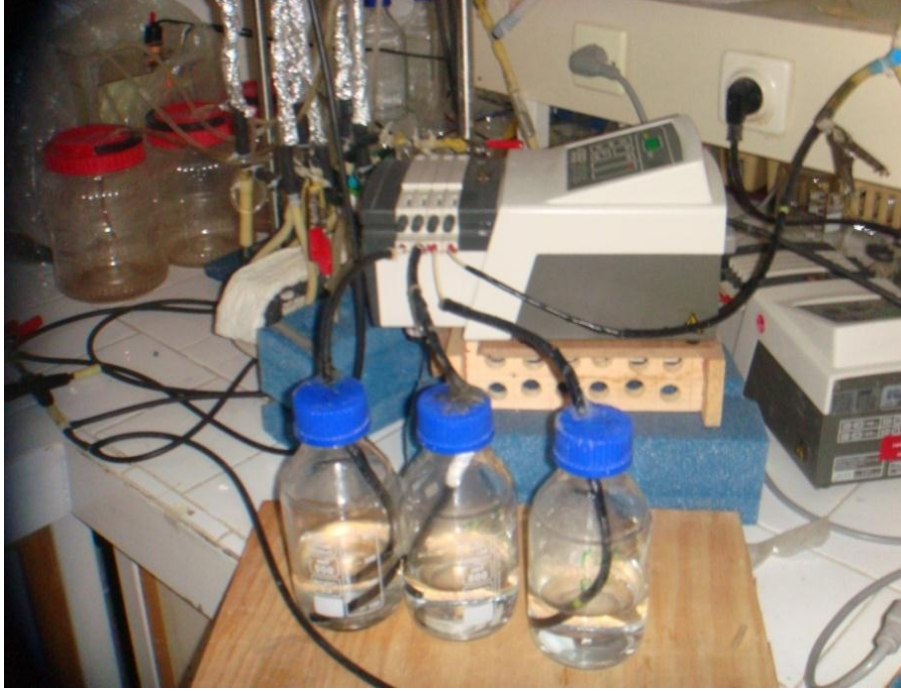
Şekil 3.2: Reaktör Genel Görünüşü



Şekil 3.3: Membran biyofilm reaktörleri

İkinci peristaltik pompa ile reaktörlere saf su içerisinde çözdürülen halojen verilmektedir (Şekil 3.4). Reaktör beslemeleri % 50 halojen ve % 50 ana besleme suyu ile yapılmıştır. Ancak zamanla halojensizleştirmeye bağlı olarak bu oran değiştirilmiştir ve

halojen sentetik atıksuda çözdürülerek tek peristaltik pompa ile reaktörlere verilmiştir. Atıksu numuneleri peristaltik pompalardan sonra beslemelerin birbiriyle karıştığı noktadan alınmıştır.

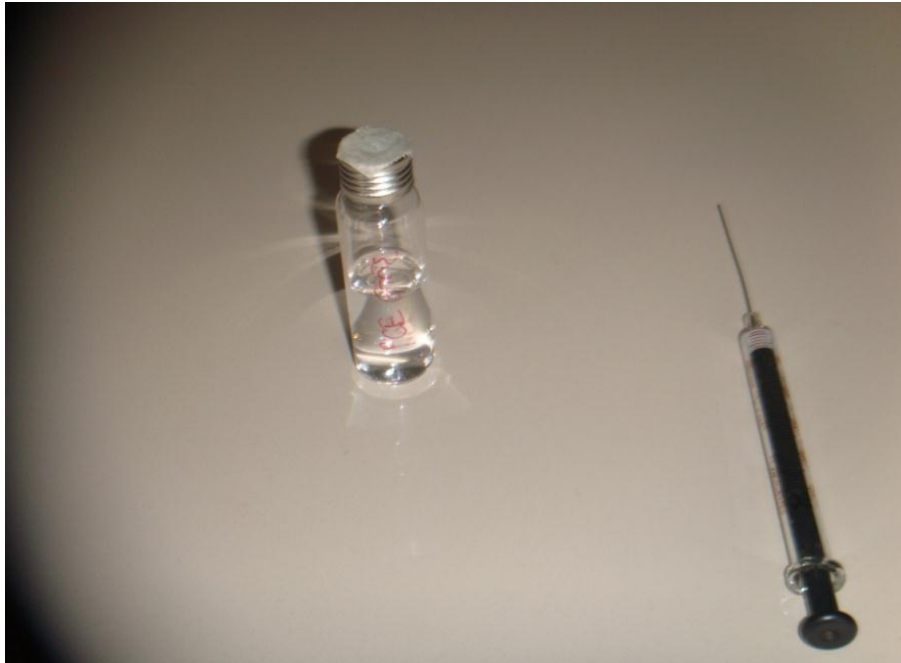


Şekil 3.4: Halojen besleme şişeleri

Reaktör çıkış suları, Şekil 3.5’de görülen çıkış tanklarında biriktirilmiştir. Fakat numune analizlerinde bu çıkış suları kullanılmamıştır. Çıkış suyu numunelerinin analizleri için çıkış hattına headspace vialleri yerleştirilmiştir (Şekil 3.6) ve çıkış suyu direk bu viallere konulduktan hemen sonra GC’de analiz edilmiştir. Headspace viallerine 9 ml su örnekleri alınmıştır.



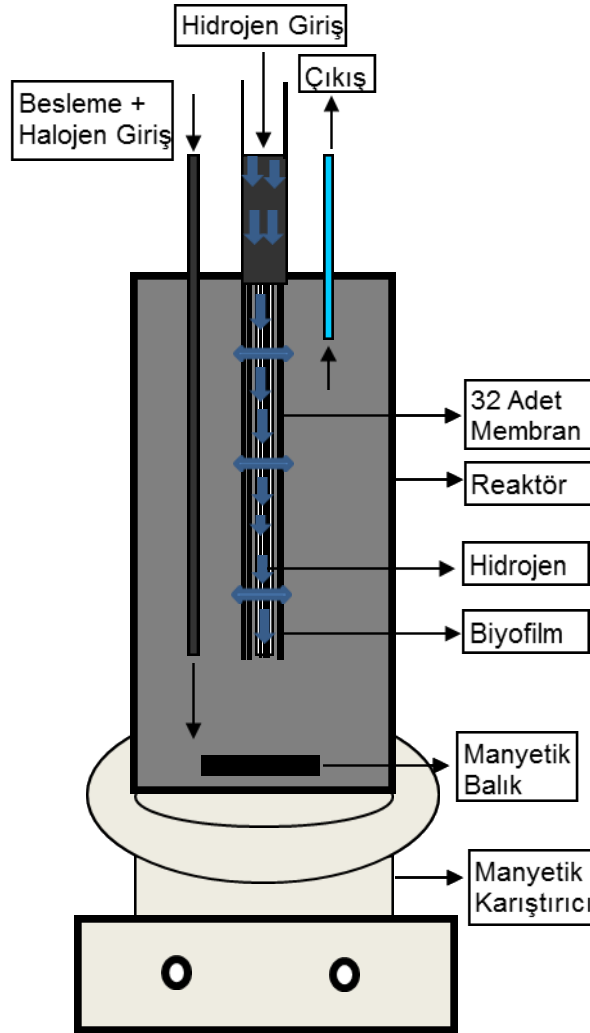
Şekil 3.5: Reaktör çıkış suları



Şekil 3.6: Headspace vialine alınmış numune

3.2. Tam Karışımlı H₂ Esaslı Membran Biyofilm Reaktör

Tam karışımlı ve toplam hacmi 100 ml olan H₂ esaslı membran biyofilm reaktörünün farklı bir konfigürasyonu kurulmuştur (Şekil 3.7). Bu reaktörde kullanılan membran özellikleri Tablo 3.1’de verilen özellikler ile aynıdır.

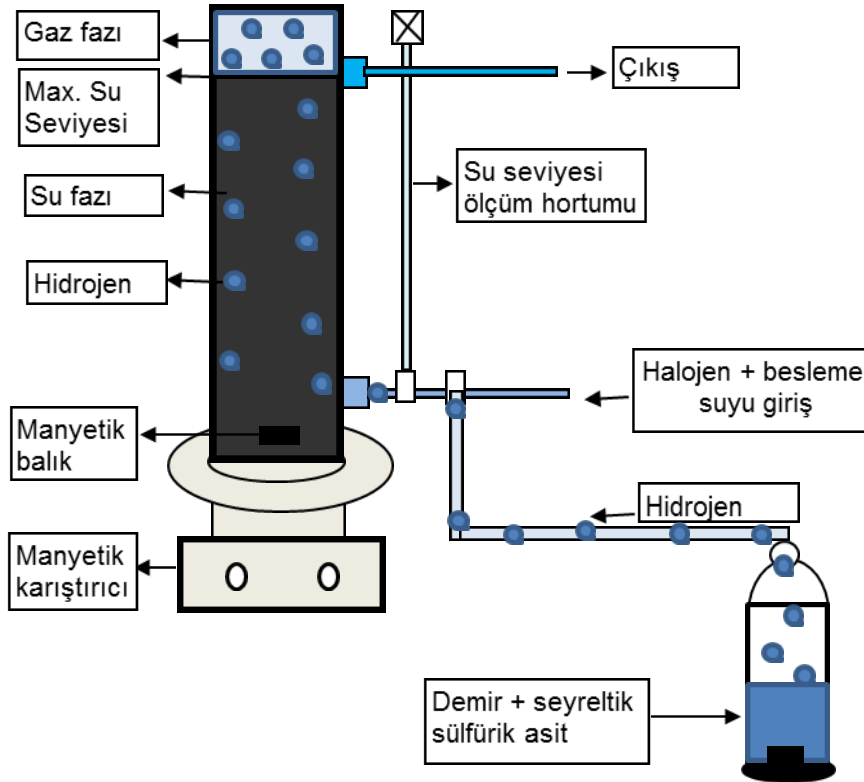


Şekil 3.7: Tam karışımlı H₂ esaslı membran biyofilm reaktör konfigürasyonu.

Reaktör 12 psi H₂ basıncı altında çalıştırılmıştır. Besleme tek bir peristaltik pompa ile yapılmıştır. Halojen ayrı bir peristaltik pompa ile reaktöre verilmemiş olup verilen sentetik atıksu içerisinde çözündürülmüştür. Reaktöre O₂ girişini engellemek amacıyla besleme suyu sürekli olarak azot gazından geçirilmiştir. Besleme suyunun pH’ı 6.8 ile 7.2 arasında tutulmuştur.

3.3. H₂ Esaslı Anaerobik Reaktör

PCE'nin anaerobik şartlarda ETH'e dönüşümünü sağlamak ve işletim şartlarını görmek amacıyla kurulmuş olan H₂ esaslı anaerobik reaktör akım şeması Şekil 3.8'de verilmiştir. Reaktör hacmi 600 ml olup reaktörün altında 40 °C'ye ve 300 rpm'e ayarlı bir karıştırıcı mevcuttur. Reaktör Şekil 3.9'da resimlendirilmiştir. Reaktör hem kesikli hem de sürekli işletilmiştir. Besleme tek bir peristaltik pompa ile yapılmıştır. Halojen ayrı bir peristaltik pompa ile reaktöre verilmemiş olup verilen sentetik atıksu içerisinde çözündürülmüştür. Reaktöre O₂ girişini engellemek amacıyla besleme suyu sürekli olarak azot gazından geçirilmiştir. Besleme suyunun pH aralığı 6.8 ile 7.2 arasında tutulmuştur. Reaktöre H₂ bir serum şişesi içerisindeki seyreltik sülfürik asit ve demir parçasının reaksiyonu ile elde edilerek Şekil 3.8'deki gibi verilmektedir. Seyreltik sülfürik asit ve demir reaksiyonu ile ilgili reaksiyon aşağıdaki gibidir;



Şekil 3.8: H₂ esaslı anaerobik reaktör konfigürasyonu



Şekil 3.9: H₂ esaslı anaerobik reaktör genel görünüşü.

3.4. Sentetik Su

Reaktörler ana besleme suyu ve halojen besleme suyu olmak üzere iki adet besleme tankıyla beslenmiştir. Bu sular peristaltik pompa yardımı ile eşit hacimde karıştırılmış ve reaktörlere iletilmiştir. 18-20 L aralığındaki besleme tanklarında 15 L ana besleme suyu hazırlanmıştır. Ana besleme suları deiyonize su ile hazırlanmıştır. Mineral madde ve ilgili kimyasallar deiyonize suya, Tablo 3.2’de gösterilen miktarlarda ilave edilmiştir. Ayrıca, eser madde içeriği için Tablo 3.2’de gösterilen miktarlarda hazırlanan stok eser madde çözeltisinden her bir tanka 30 mL ilave edilerek N₂ gazı geçirilmiştir. Halojen çözeltisini hazırlamak için ise ultra saf su kullanılmış ve ilgili halojen ilavesi yapılarak 500 ml hacmindeki halojen besleme şişelerine aktarılmıştır. Halojen içeren çözelti, yüksek konsantrasyona sahip stok çözelti­lerden seyreltilerek hazırlanmıştır.

Tablo 3.2. Sentetik su ve eser mineral çözelti içeriği

Sentetik Su İçeriği		Eser Mineral İçeriği	
NaNO ₃	0.0342 g	ZnSO ₄ .7H ₂ O	100 mg
NaHCO ₃	0.252 g	MnCl ₂ .4H ₂ O	30 mg
MgSO ₄ .7H ₂ O	0.005 g	CoCl ₂ .6H ₂ O	200 mg
KH ₂ PO ₄	0.128 g	H ₃ BO ₃	300 mg
Na ₂ HPO ₄	0.434 g	CuCl ₂ .2H ₂ O	10 mg
Eser Mineral Çözelti	2 ml	NiCl ₂ .6H ₂ O	10 mg
Halojen	1-5 ml	Na ₂ SeO ₃	30 mg

3.5. Reaktörlerin Aşılması

Reaktörlerde aşı amaçlı kullanılmak üzere ilk önce sırasıyla PCE, TCE ve Cis-DCE ile kontamine edilmiş topraktan alınan örnekler kullanılmıştır. Daha sonra PCE'nin en genel kullanım yeri olan kuru temizlemecilerden PCE'nin kullanım sonrası atıldığı alanlardan olan çöp sahasındaki çöp sızıntı suyu ve Diyarbakır atıksu arıtma tesisindeki anaerobik çamurlar aşılama amaçlı olarak kullanılmıştır. Bu nedenle sırasıyla Diyarbakır çöp sahası sızıntı suyundan ve Diyarbakır atıksu arıtma tesisi anaerobik çürütücü çıkış sularından ve çürümüş çamur depolama ünitesinden alınan örnekler kullanılmıştır. Zenginleştirilmiş aşı üretmek amacıyla, PCE, TCE ve Cis-DCE ile kontamine edilmiş topraklar, çöp sızıntı suyu alma noktaları ve çürümüş çamur depolama üniteleri, sırasıyla, Şekil 3.10'da verilmiştir.



PCE'nin döküldüğü toprak alan



TCE'nin döküldüğü toprak alan



DCE'nin döküldüğü toprak alan



Diyarbakır çöp sızıntı suyu aşısı
alma noktası



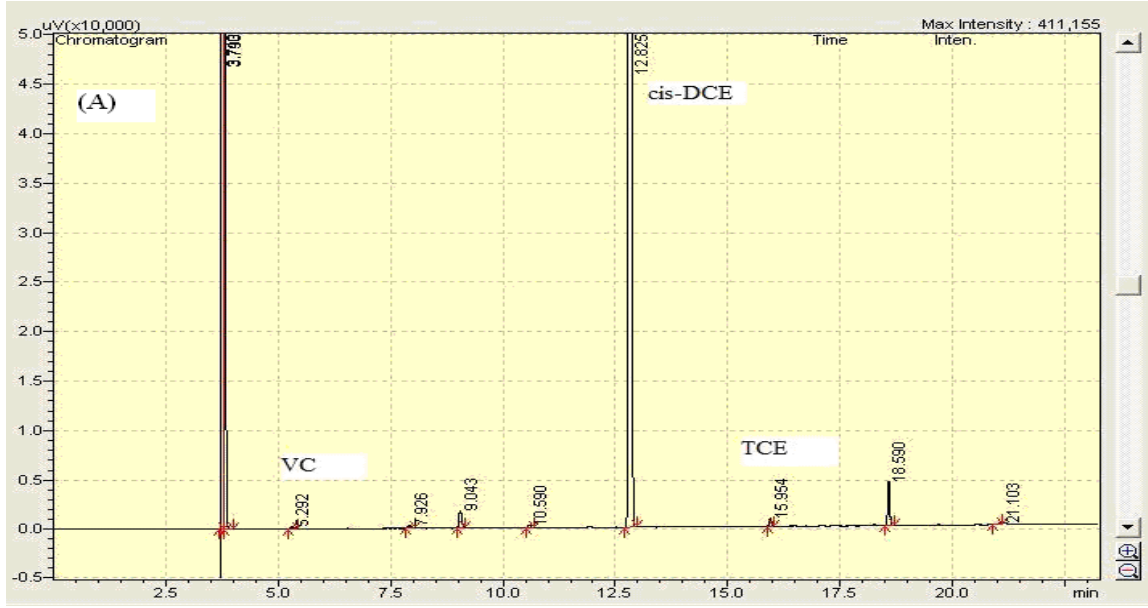
Diyarbakır atıksu arıtma tesisi aşısı
alma noktası



Diyarbakır atıksu arıtma tesisi aşısı
alma noktası

Şekil 3.10: Reaktör aşısı kaynakları

Alınan aşısı örnekleri kullanılmadan önce asetat, PCE ve B12 vitamini ile karıştırılarak 50 ml şişelerde 1 hafta boyunca 25-30 °C sıcaklık aralığında ve 100 rpm karıştırma hızında inkübe edilmiştir. Sürekli olarak PCE ve yan ürünlerinin analizleri gaz kromatografisinde yapılarak, dönüşümün olup olmadığı tespit edilmiştir. Bu durum Şekil 3.11'de verilmiştir. Dönüşümün olduğu aşılardaki sıvı, hidrojen esaslı membran biyoreaktöre enjekte edilmiştir. Enjeksiyon esnasında reaktörlere 1 gün boyunca herhangi bir besleme yapılmamıştır. Halojen (PCE) ve sentetik su beslemesi 1 gün sonra başlamıştır. Sürekli olarak reaktöre yeni aşısı eklenmiş ve PCE'nin ara ürünlere dönüşümü gözlenene kadar devam etmiştir. Reaktörlerden düzenli olarak alınan numunelerde PCE ve ara ürünlerin ölçümü yapılarak dönüşümün olup olmadığı test edilmiştir.



Şekil 3.11. Farklı zamanlarda alınan aşılarda inkübasyon sonrası halojen analizleri

3.6. İşletme Şartları

Kurulup işletilen reaktörlerin işletme şartları Tablo 3.3’de verilmiştir.

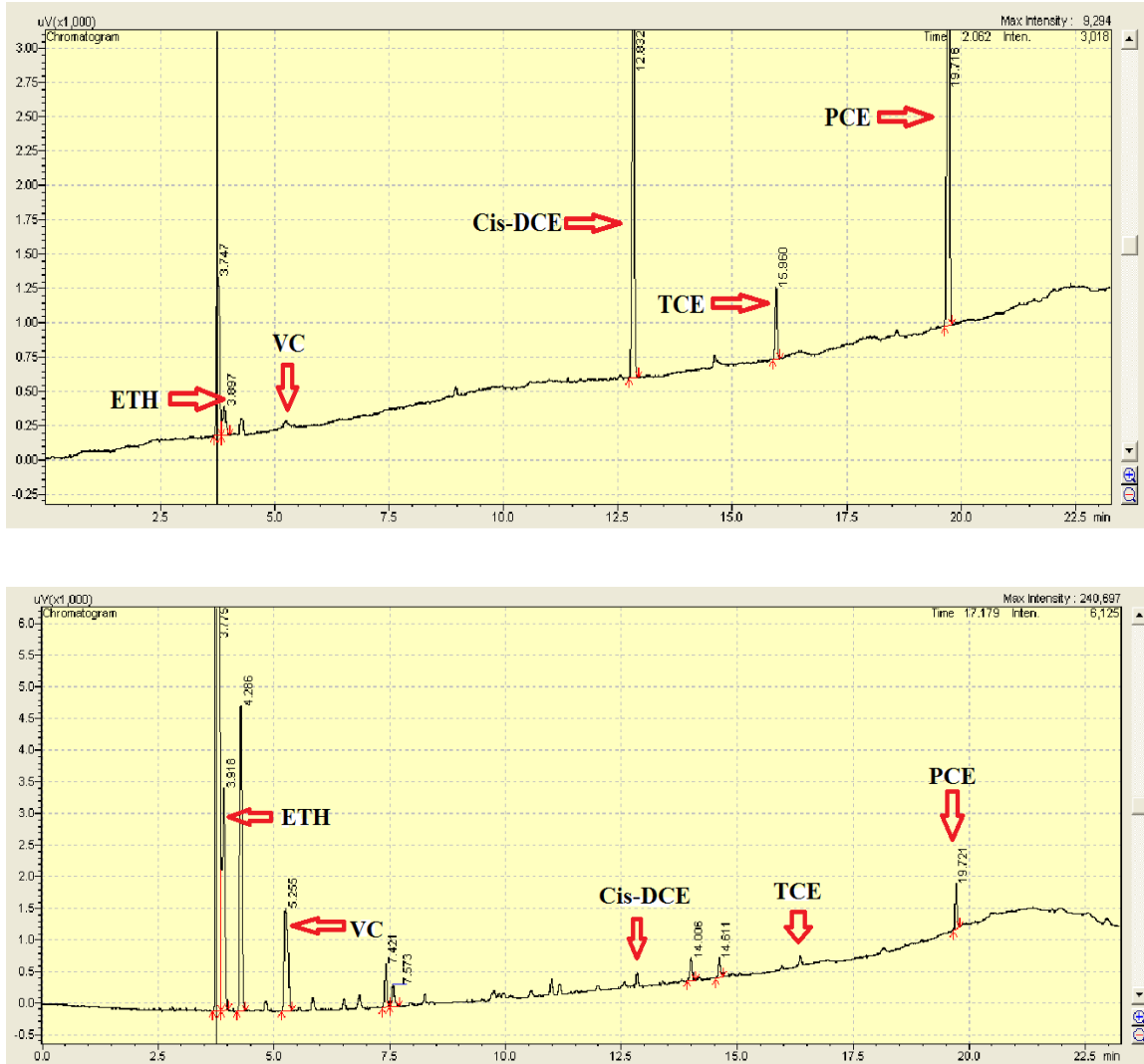
Tablo 3.3. Reaktörlerin işletme şartları

Reaktör adı	İşletme türü	İşletme Şartları				
		Elektron Alıcı	Giriş değerleri H ₂ basıncı (psi)	pH	Sıcaklık(°C)	Çıkış değerleri Son ürün
H ₂ Esaslı Anaerobik Reaktör (Reaktör Hacmi 600 ml)	Kesikli	PCE, NO ₃ ⁻ ve SO ₄	-	6.8-7.2	35-40 °C	PCE, TCE, Cis-DCE, VC ve ETH
	Sürekli	PCE, NO ₃ ⁻ ve SO ₄	-	6.8-7.2	35-40 °C	PCE, TCE, Cis-DCE, VC ve ETH
	Sürekli	PCE, NO ₃ ⁻ ve SO ₄	-	6.8-7.2	35-40 °C	PCE, TCE, Cis-DCE, VC ve ETH
Tam Karışımli H ₂ Esaslı Membran Biyofilm Reaktör (Reaktör Hacmi 100 ml)	Kesikli	TCE, NO ₃ ⁻ ve SO ₄	7,5	6.8-7.2	35-40 °C	TCE,Cis-DCE, VC ve ETH
	Sürekli	TCE, NO ₃ ⁻ ve SO ₄	12	6.8-7.2	35-40 °C	TCE,Cis-DCE, VC ve
	Sürekli	PCE, NO ₃ ⁻ ve SO ₄	12	6.8-7.2	35-40 °C	PCE, TCE, Cis-DCE, VC ve ETH
Sirkülasyonlu H ₂ Esaslı Membran Biyofilm Reaktör (Reaktör Hacmi 30 ml)	Sürekli	PCE, NO ₃ ⁻ ve SO ₄	7,5	7,4-8,2	35-40 °C	PCE, TCE ve Cis-DCE
		PCE, NO ₃ ⁻ ve SO ₄	7,5	6.8-7.2	35-40 °C	PCE, TCE, Cis-DCE, VC ve ETH
	Sürekli	PCE, NO ₃ ⁻ ve SO ₄	7,5	7,4-8,2	23-27	PCE, TCE ve Cis-DCE
		PCE, NO ₃ ⁻ ve SO ₄	7,5	6.8-7.2	35-40 °C	PCE, TCE ve Cis-DCE
	Sürekli	TCE, NO ₃ ⁻ ve SO ₄	6-7,5	7,4-8,2	23-27	TCE ve Cis-DCE
		TCE, NO ₃ ⁻ ve SO ₄	7,5	6.8-7.2	35-40 °C	TCE ve Cis-DCE
	Sürekli	Trans-DCE, NO ₃ ⁻	6	7,4-8,2	23-27	Trans-DCE
		Trans-DCE, Cis-DCE, NO ₃ ⁻ ve SO ₄	7,5	6.8-7.2	35-40 °C	Trans-DCE ve Cis-DCE

3.7. Analitik Metotlar

3.7.1. Genel Analizler

Membran biyofilm reaktörünün performansını belirlemek için reaktörlerin giriş ve çıkışından numuneler alınmıştır. Reaktörlerin girişinden ve çıkışından alınan numuneler anlık numunelerdir. Numunelerde Oksijen, pH, PCE, TCE, DCE, VC, ETH, Sıcaklık, İletkenlik, Sülfat, Klorür, Nitrit ve Nitrat analizleri yapılmıştır. Yapılan PCE, TCE, DCE, VC ve ETH analizi ile ilgili kromatogramlar Şekil 3.12’de verilmiştir. PCE, TCE, DCE, VC ve ETH analizleri Shimadzu marka gaz kromatografi cihazı ile yapılmıştır. Nitrat, nitrit, sülfat ve klorür analizleri ise shimadzu marka iyon kromatografisi cihazı ile yapılmıştır (Şekil 3.13).



Şekil 3.12: Halojensizleşme basamaklarının gerçekleştiği kromatogram örnekleri

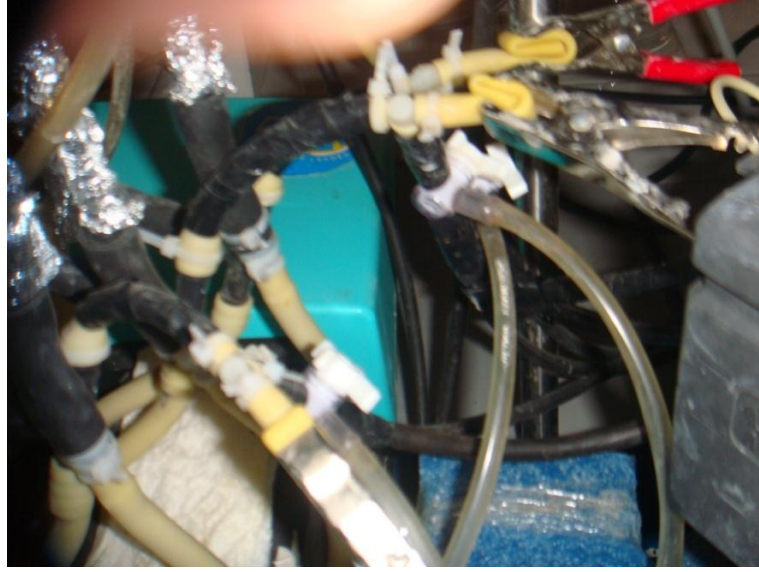


Şekil 3.13: İyon kromatografisi cihazı

3.7.2. Halojenli Organik Madde Analizleri

Halojenli organiklerin analizleri reaktörlerin giriş ve çıkışlarından alınan numunelerde headspace metodu ile yapılmıştır. Bu amaçla 9 ml numune 20 ml'lik viallere Şekil 3.14'de görülen giriş çıkış suyu numuneleme noktalarında alınmış ve 2 g NaCl ilave edilerek 1 dakika vorteks cihazında karıştırılmıştır. Daha sonra 60 °C sıcaklıkta 200 rpm'de 30 dakika inkübasyona bırakılmıştır. Bekleme sonunda vialin üst kısmından 1 ml gaz, “gas-tight” şırınga ile çekilerek Şekil 3.15'de görülen Shimadzu marka GC 2010 modeli gaz kromatografisine manuel olarak enjekte edilmiştir. Shimadzu marka GC 2010 model gaz kromatografisinde kullanılan kolon 60 m x 0,25 mm x 1,4 µm kapiler kolon olup, özellikleri aşağıdaki gibidir.

Detektör sıcaklığı	: 250 °C
Enjektör sıcaklığı	: 250 °C
Kolon sıcaklığı	: 65 °C
Maksimum sıcaklık	: 240 - 260 °C



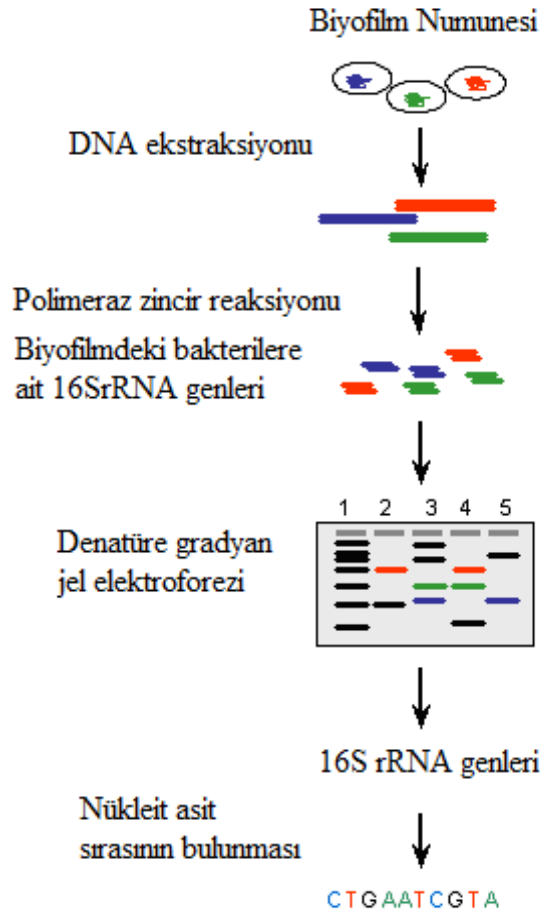
Şekil 3.14: Reaktör girişlerinden numune alma noktası



Şekil 3.15: Shimadzu marka GC 2010 cihazı genel görünüşü

3.7.3. Moleküler Analiz

Reaktörlerin işletilmesi sırasında özellikle de indirgenmenin olduğu aralıklarda, biyofilm numunesi alınarak moleküler biyolojik teknikler kullanılmış ve indirgemeyi sağlayan mikrobiyal türler tespit edilmeye çalışılmıştır. Bu amaçla, alınan numunelerde bakteri DNA'sı ekstrakte edilerek, PCR ile 16SrRNA genleri çoğaltılmış ve DGGE kullanılarak populasyon dinamiği incelenmiştir (Şekil 3.16).



Şekil 3.16: Mikroorganizmaların belirlenmesi amacıyla yürütülen moleküler analiz yöntem basamakları

3.7.3.1. DNA Ekstraksiyonu

Numunelerden DNA ekstraksiyonu için UltraClean Soil DNA izolasyon kiti kullanılmış ve ekstraksiyon üretici firma tarafından verilen protokole göre yapılmıştır. Hücre materyalinde bulunan DNA haricindeki safsızlıkları gidermek maksadıyla DNA ekstraksiyonu, PCR reaksiyonuna başlamadan önce gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada, iki adet protokol kullanılmıştır ve protokollerin uygulama aşamaları aşağıda verilmiştir;

Protokol 1

1. Tüpte 2 ml çözelti bulunmak şartıyla, 0,25-1 g çamur örneği ilave edilmiştir.
2. Vortekste yavaşça karıştırılmıştır.
3. S1 çözeltisi kontrol edilip eğer S1 çözeltisi çökelmiş ise kullanılmadan önce çözelti çözünene kadar 60 °C’de ısıtılmıştır.

4. 60 µl S1 çözeltisinden ilave edilmiş olup ya bir kaç kez ters düz edilmiştir veya vortekste yavaşça karıştırılmıştır.
5. 200 µl IRS çözeltisinden ilave edilmiştir.
6. Vorteks için kullanılan Mo Bio vorteks adaptör tüp tutucunun yatay olarak kullanıldığından emin olunmalı veya yatay flat-bed vorteksinde tüp kapaklarının kapalı olduğundan emin olunmalıdır. 10dk maksimum hızda vortekste karıştırılmıştır.
7. 2 ml'lik tüplerin santrifüjde sürtünmeden döndüğünden emin olunmalıdır. Tüpler 10000 rpm de 30 saniye santrifüj edilmiştir. 10000 rpm'in aşılmadığından veya tüplerin kırılmayacağından emin olunmalıdır.
8. Üst sıvı yeni bir mikrosantrifüj tüpüne aktarılmıştır. 0,25 g toprak ile toprak tipine bağlı olarak, 400 ile 450 µl üst sıvı olması beklenmektedir. Üst sıvı hala bazı katı partikülleri içerebilmektedir.
9. 250 µl S2 çözeltisi ilave edilip 5 sn vortekste karıştırılmıştır ve daha sonra 4 °C'de 5 dakika inkübe edilmiştir.
10. Tüpler 10 000 rpm'de 1 dakika santrifüj edilmiştir.
11. Santrifüjden sonra pelet almamaya çalışılmıştır ve 450 µl üst sıvı temiz mikrosantrifüj tüpüne aktarılmıştır.
12. 900 µl S3 çözeltisi üst sıvıya ilave edilip 5 sn vortekste karıştırılmıştır.
13. Ortalama 700 µl'si spin filtreye boşaltılıp 10 000 rpm'de 1 dakika santrifüj edilmiştir. Filtreden geçen kısım uzaklaştırılıp kalan süpernatant spin filtreye ilave edilmiştir ve daha sonra 10000 rpm'de 1 dakika santrifüj edilmiştir.
14. 300 µl S4 çözeltisi ilave edilip 30 sn 10 000 rpm'de santrifüj edilmiştir.
15. Geçen kısım uzaklaştırılmıştır.
16. 1 dakika tekrar santrifüj edilmiştir.
17. Spin filtre dikkatli bir şekilde temiz bir tüpe yerleştirilmiştir. Spin filtre üzerinde S4 çözeltisinin sıçramasından kaçınılmıştır.
18. 50 µl S5 çözeltisi beyaz membran filtrenin merkezine ilave edilmiştir.
19. Tüp 30 sn. santrifüj edilmiştir.
20. Spin filtre çıkarılmıştır. Tüpün içerisindeki DNA uygulamaya hazır hale gelmiştir.

Protokol 2

1. DNA ekstraksiyon tüpü yavaşça vortekste karıştırılmıştır.
2. Çözelti C1 kontrol edilerek eğer C1’de çökeltme var ise kullanmadan önce 60 °C’ye kadar ısıtılmıştır.
3. 60 µl C1 çözeltisi DNA ekstraksiyon tüpüne ilave edilerek birkaç kez ters düz edilip yavaşça vortekste karıştırılmıştır.
4. Vorteks için kullanılan Mo Bio vorteks adaptör tüp tutucunun yatay olarak kullanıldığından emin olunmalı veya yatay flat-bed vorteksinde tüplerin kapağının kapalı olduğundan emin olunmalıdır. DNA ekstraksiyon tüpü 10 dakika maksimum hızda vortekste karıştırılmıştır. NOT: Eğer 24 gözlü vorteks adaptör kullanıyorsa vorteksleme zamanı 5-10 dakika arttırılmaktadır.
5. Tüplerin santrifüj içerisinde sürtünme yapmadan döndüğünden emin olunup oda sıcaklığında 30 saniye 10000 rpm’de santrifüjlenmiştir. UYARI: 10000 rpm’i aşmadığından ve tüplerin kırılmayacağından emin olunmalıdır.
6. Tüp içerisindeki üst sıvı temiz bir tüpe aktarılmıştır. NOT: 400 ila 500 µl üst sıvı olması beklenmektedir. Üst sıvı hala bazı katı partiküller içerebilmektedir.
7. 250µl C2 çözeltisi tüpe ilave edilip 5 saniye vorteksleme yapılmıştır. Daha sonra tüpler 4°C ‘de 5 dakika inkübe edilmiştir.
8. Tüpler oda sıcaklığında 10000 rpm’de 1 dakika santrifüj edilmiştir.
9. Tüp içerisindeki üst sıvı 600 µl’yi aşmayacak şekilde alınarak 2 ml’lik temiz tüpe aktarılmıştır.
10. 200 µl C3 çözeltisinden alınarak tüplere ilave edilmiştir ve daha sonra kısa bir süre vortekslenmiştir.
11. Tüpler oda sıcaklığında 10000 rpm’de 1 dk santrifüj edilmiştir.
12. Tüp içerisindeki üst sıvı 750µl’yi aşmayacak şekilde 2 ml’lik temiz tüpe aktarılmıştır.
13. Kullanılmadan önce karıştırılan 1200 µl C4 çözeltisi tüpe ilave edilip 5 saniye vorteksleme yapılmıştır.
14. Tüp içerisinden 675 µl alınarak spin filtreye ilave edilmiştir ve daha sonra oda sıcaklığında 1 dakika 10000 rpm’de santrifüj edilmiştir. Spin filtreden geçen kısım uzaklaştırılmıştır ve işlem tekrarlanmıştır. NOT: Her örnek için üç defa yükleme yapılmıştır.

15. 500 µl C5 çözeltisinden spin filtreye ilave edilip oda sıcaklığında 10000 rpm’de 1 dakika santrifüj edilmiştir.
 16. Geçen kısım uzaklaştırılmıştır.
 17. Spin filtre oda sıcaklığında 10000 rpm’de 1 dakika santrifüj edilmiştir.
 18. Spin filtre 2 ml’lik temiz bir tüpe yerleştirilmiştir. Spin filtre üzerindeki C5 çözeltisinin sıçramasından kaçınılmıştır.
 19. 100 µl C6 çözeltisinden spin filtredeki beyaz membranın merkezine ilave edilmiştir.
 20. Spin filtre oda sıcaklığında 10000 rpm’de 30 saniye santrifüj edilmiştir.
 21. Spin filtre uzaklaştırılmıştır. Tüp içerisindeki DNA tüm uygulamalar için hazırdır. DNA’nın -20 °C saklanması tavsiye edilmektedir.
- Ekstraksiyonu yapılan DNA numuneleri -20°C’de muhafaza edilmiştir.

3.7.3.2. Polimeraz Zincir Reaksiyonu

Polimeraz zincir reaksiyonu için uygulanan reaksiyon karışımları Tablo 3.4’de verilmiştir.

Tablo 3.4. 100 µl PCR karışımı için kullanılan kimyasal madde ve karışım oranları

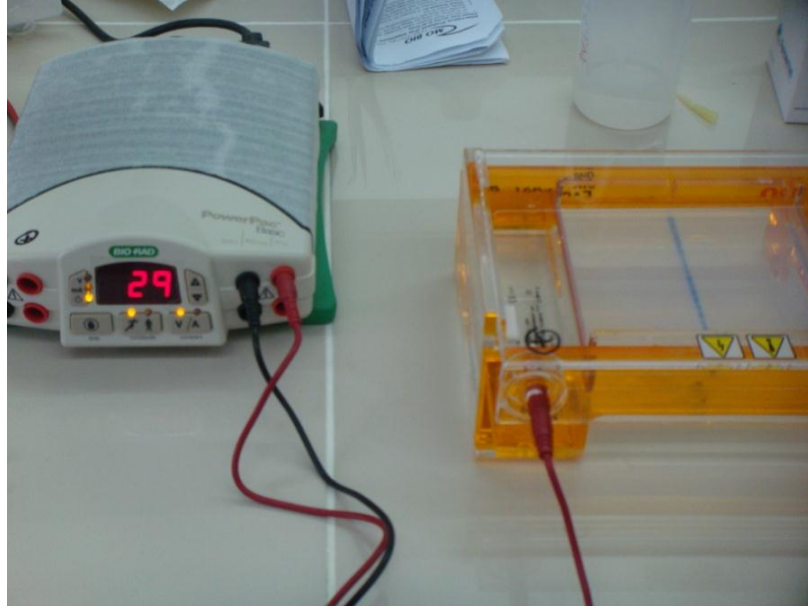
Kimyasal adı	1X (µl)	10X (µl)	15X (µl)	30X (µl)
Taq 10xbuffer IV	10	100	150	300
MgCl ₂ (25 mM)	7	70	105	210
dNTP (25 mM)	0,4	4	6	12
Redhot polymerase	0,5	5	7,5	15
GC-BacV3f(100µM)	0,5	5	7,5	15
907r(100µM)	0,5	5	7,5	15
BSA	2	20	30	60
H ₂ O	77,1	771	1186,5	2373
DNA	2	20	30	60

PCR işleminde tür tanımlamasında kullanılacak hedef genin (16S rDNA) çoğaltılması için TECHNE /TC-512 (Şekil 3.17) cihazı kullanılmıştır. 16S rDNA geni

mutasyona daha az uğraması ve dirençli bir gen olması bakımından tür tanımlamalarında tercih edilmektedir. PCR işlemi, hedef genin çoğaltılmasında birkaç adımdan oluşan, hücre dışı DNA replikasyonu olarak da tabir edilebilir. PCR reaksiyonunda ilk aşamada çift sarmal halde bulunan DNA molekülünde birbirine hidrojen bağlarıyla bağlı olan baz çiftleri yüksek sıcaklıkta ayrılarak tek zincir haline dönüşmekte, ikinci aşamada ileri ve geri primerler 16S rDNA genine bağlanmakta ve uygun sıcaklıkta polimeraz enziminin de yardımıyla ortamdaki bazlar uygun yerlere bağlanarak uzama işlemi gerçekleşmektedir. TECHNE (TC-512) marka PCR cihazı hücre dışı DNA replikasyonu ile hedef genin çoğaltılması işlemi için programlanmıştır. Kullanılan program; 95°C'de 5 dakika ilk ayrılma (denaturasyon) ve art arda toplam 30 döngü olacak şekilde 94°C'de 30 saniye (denaturation), 50°C'de 1 dakika primer bağlanması (primer annealing), 72°C'de 2 dakika boyunca primere yeni nükleotitlerin bağlanması (primer extension) ve 30 döngünün tamamlanmasını takiben son olarak 72°C de 10 dakika boyunca son nükleotit eklenmesi (final extension) şeklindedir. PCR ürünlerinin mevcudiyeti etidium bromür ile boyanan %1 (w/v)'lik agaroz jel elektroforezi ile kontrol edilmiştir. Şekil 3.18'de örnek bir agaroz jel elektroforezi gösterilmiştir.



Şekil 3.17: PCR'da DNA çoğaltma işlemi için kullanılan TECHNE /TC-512 cihazı



Şekil 3.18: PCR ürünlerini kontrol etmek amacıyla yürütülen örnek bir agaroz jel elektroforezi

PCR’da genel ve spesifik primerler kullanılmıştır. Kullanılan primerler ve baz dizilimleri sırasıyla aşağıda verilmiştir.

Kullanılan genel primerler ve DNA dizinleri;

Forward Primer 967F

CNACGCGAAGAACCTTANC

Reverse Primer 1401R-GC

CGCCCGGGGCGCGCCCCGGGCGGGGCGGGGGCACGGGGGGGCGTGTGTACAA
GACCC

Forward Primer-GC;

CGCCCGCCGCGCGCGGGCGGGGCGGGGGCACGGGGGGCCTACGGGAGGC
AGCAG

Reverse Primer;

ATTACGCGGCTGCTGG

Kullanılan spesifik primerler ve DNA dizinleri;

PceA F,	5' -GGCGGGGATCCAATGGGAGAAATCAAC-3'
PceA R,	5' -GGCGGGTCTGACTTGTTTTATAGACTCAG-3'
TceA1270F	5'-ATCCAGATTATGACCCTGGTGAA-3'
TceA1336R	5'-GCGGCATATATTAGGGCATCTT-3'
Bvc925F	5'-AAAAGCACTTGGCTATCAAGGAC-3'
Bvc1017R	5'-CCAAAAGCACACCAGGTC-3'
Vcr1022F	5'-CGGGCGGATGCACTATTTT-3'
Vcr1093R	5'-GAATAGTCCGTGCCCTTCCTC-3'

3.7.3.3. Denatüre Gradyan Jel Elektroforezi (DGGE)

Agaroz jel elektroforezinde PCR işleminin başarılı olup olmadığı test edildikten sonra, PCR işleminde çoğaltılan hedef gen, DGGE işlemine tabi tutulmuştur. Bir önceki aşamada elde edilen PCR ürünleri, DGGE işlemiyle türlerin birbirinden ayrılması sağlanmıştır. INGENY phor L-2 cihazı (Şekil 3.19) kullanılarak gerçekleştirilen işlemde mikrobiyal türler içerdikleri G ve C içeriğine bağlı olarak farklı noktalarda konumlanmış ve ayrılan bantlar kesilerek dizi analizi işlemine tabi tutulmuştur. DGGE için hazırlanan jel; %35-60 arasında değişen bir gradyana (%100 lük denaturant 7 M üre, % 40 Akrilamid bis (v/v) ve formamit) sahip olup, 1XTAE tampon çözeltisi içinde % 8 poliakrilamid gel içermektedir. DGGE işlemi 60°C ve 100 V da 16-22 saat sürdürülmüştür.



Şekil 3.19: DGGE için kullanılan INGENY phor L-2 cihazı

Elektroforezden sonra, jel SYBR Gold çözeltisinde (100 μ L/L TAE tampon çözeltisi) 35 dakika boyanmış ve jel görüntüleme cihazı ile görüntülenmiştir. DGGE analizinde elde edilen bantlar steril bistürü ile karanlık odada kesilerek içinde 20 μ L DNA içermeyen su bulunan 1 mL'lik tüplere konmuş ve -20°C de dondurulmuştur. Bu numuneler PCR analizinde kullanılmış ve yukarıda bahsedilen program kullanılarak DNA parçaları çoğaltılarak DNA sekans analizine gönderilmiştir.

4. BULGULAR

4.1. Hidrojen Esaslı Anaerobik Reaktör

Hidrojen esaslı anaerobik reaktör aşılandıktan sonra hem kesikli, hem de sürekli olarak işletilmiştir. İşletme esnasında halojen olarak sadece PCE verilmiş olup kesikli ve sürekli işletim sonuçları aşağıda verilmiştir.

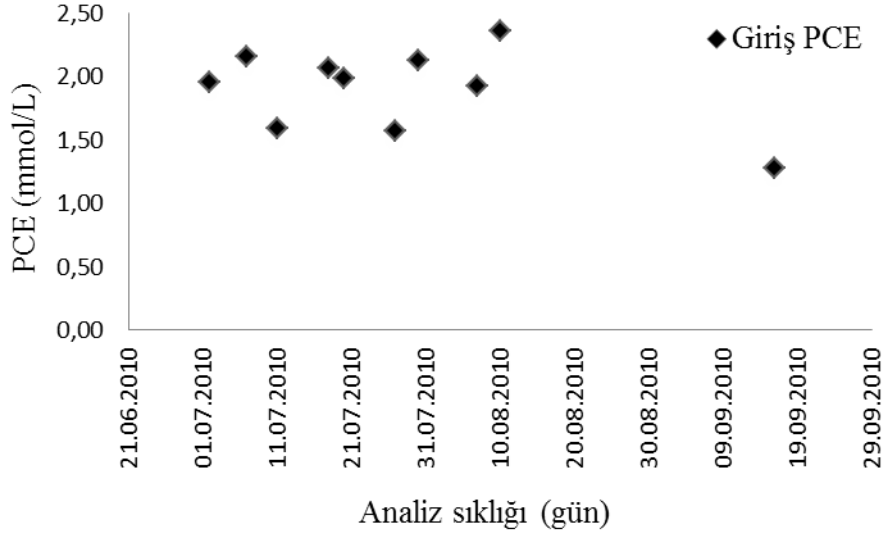
4.1.1. Kesikli İşletim Sonuçları

Kesikli işletim 3 günde bir 266 mg sodyum asetat (CH_3COONa) ilavesi ile 01.07.2010 ile 19.09.2010 tarihleri arasında yapılmıştır. Halojen analizleri hem çıkış suyunda hem de reaktör çıkışında toplanan gaz numunesinde yapılmıştır ve sonuçları aşağıda verilmiştir.

4.1.1.1. Sıvı Sonuçlar

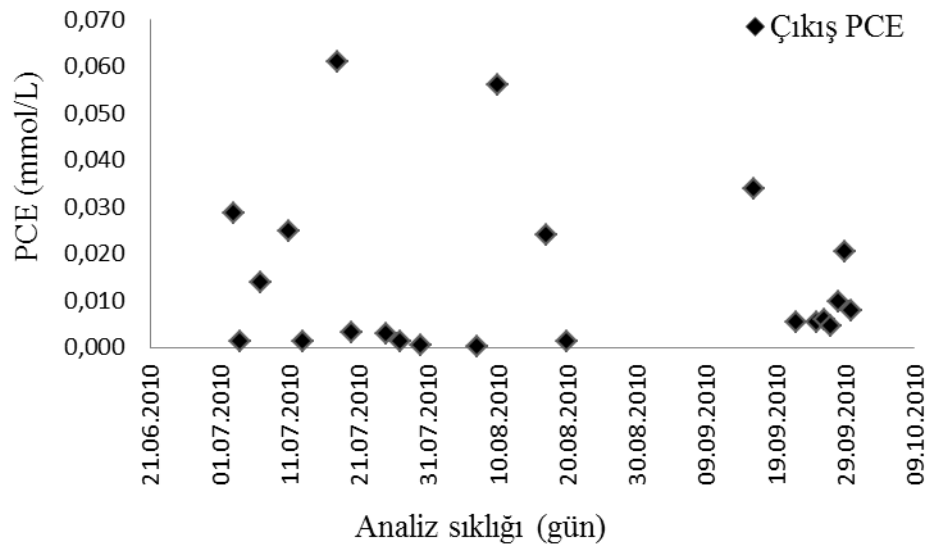
H_2 esaslı anaerobik reaktörün kesikli işletimi esnasında reaktör çıkış suyunda yapılan analizlerde reaktöre verilen PCE sırasıyla TCE, Cis-DCE, VC ve ETH'e dönüşmüştür. İşletmenin sonlarına doğru TCE ve Cis-DCE konsantrasyonlarında azalma eğilimi varken VC ve ETH konsantrasyonlarında artma eğilimi tespit edilmiştir. Bu eğilimin mikroorganizma miktarındaki artıştan kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu işletmede elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

Ortalama 6 gün ara ile 1,5 - 2,5 mmol/L aralığında PCE konsantrasyonu reaktöre verilmiş olup Şekil 4.1’de verilmiştir.



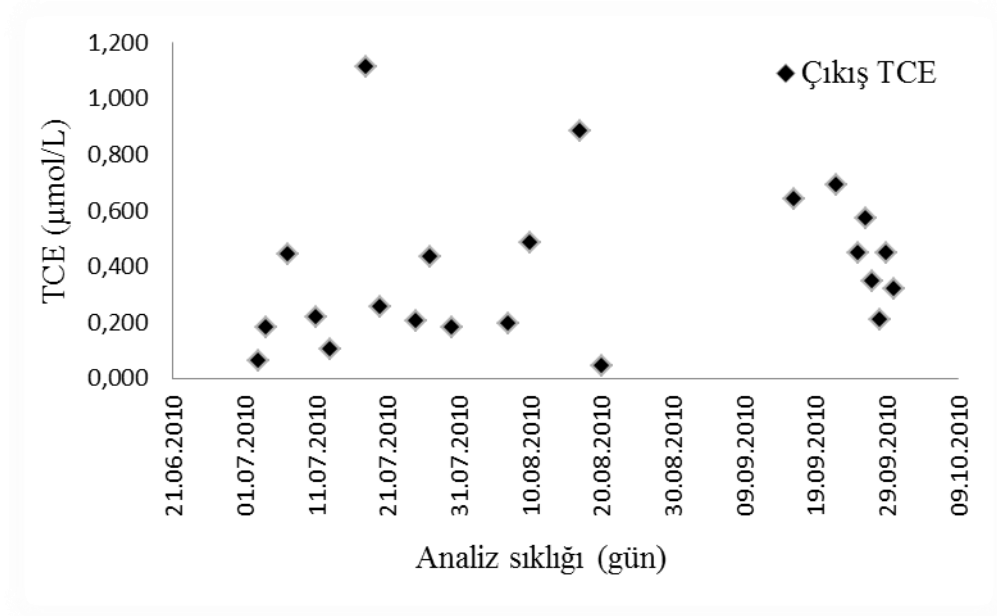
Şekil 4.1: Reaktör giriş PCE konsantrasyonu.

Reaktör çıkış suyunda 0,001 - 0,061 mmol aralığında PCE konsantrasyonu tespit edilmiş olup Şekil 4.2’de verilmiştir.



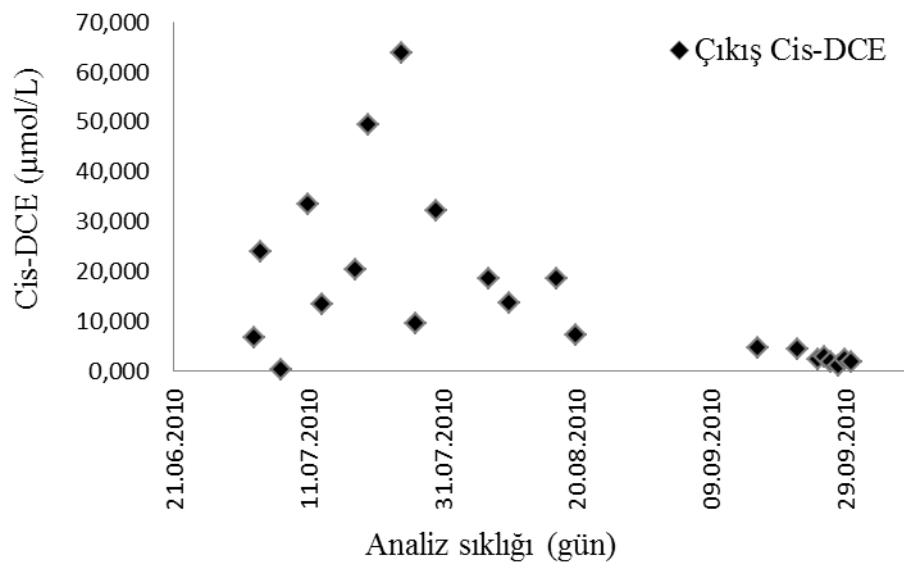
Şekil 4.2: Reaktör çıkış PCE konsantrasyonu

Reaktör çıkış suyunda 0,046 - 1,111 $\mu\text{mol/L}$ aralığında halojensizleştirme ara ürünü olan TCE konsantrasyonu tespit edilmiş olup Şekil 4.3’de verilmiştir.



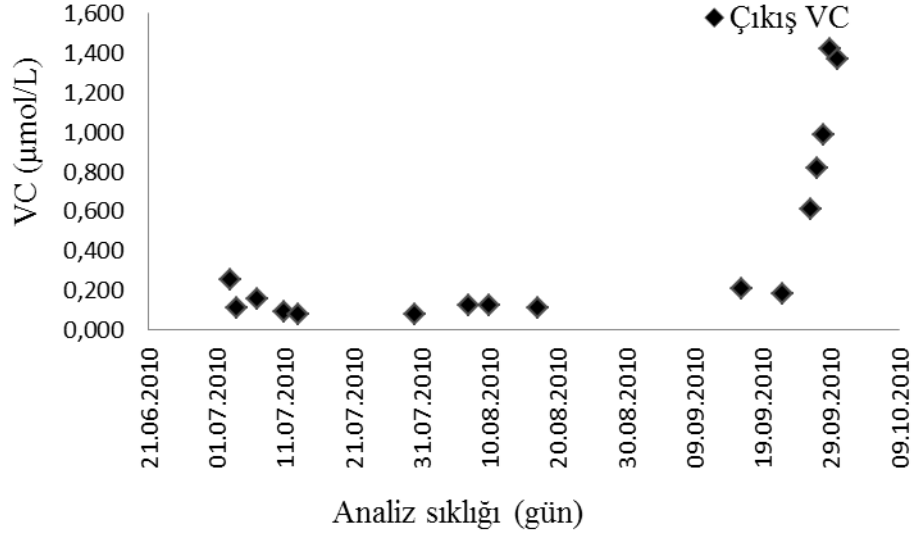
Şekil 4.3: Reaktör çıkış TCE konsantrasyonu

Reaktör çıkış suyunda 0,284 - 63,899 $\mu\text{mol/L}$ aralığında halojensizleştirme ara ürünü olan Cis-DCE konsantrasyonu tespit edilmiş olup Şekil 4.4’de verilmiştir.



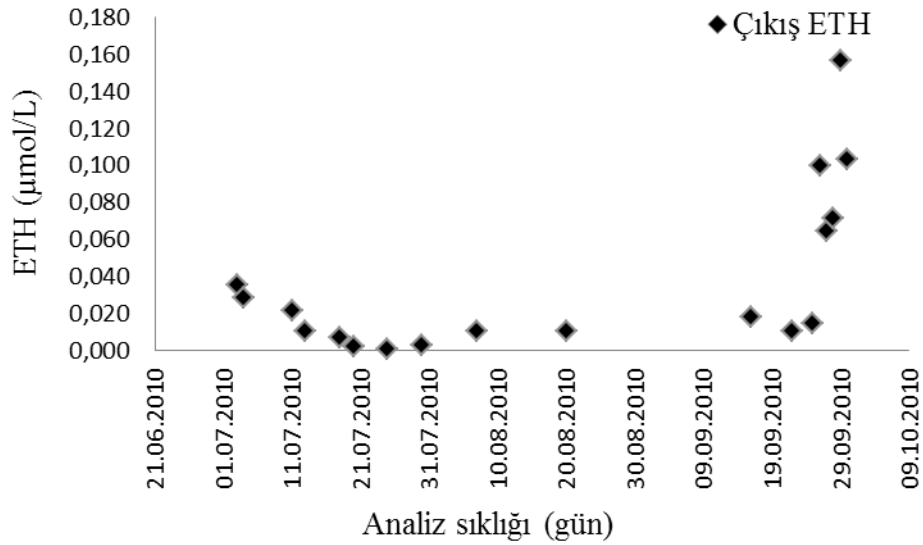
Şekil 4.4: Reaktör çıkış Cis-DCE konsantrasyonu

Reaktör çıkış suyunda 0,080 - 1,421 $\mu\text{mol/L}$ aralığında halojensizleştirme ara ürünü olan VC konsantrasyonu tespit edilmiş olup Şekil 4.5’de verilmiştir.



Şekil 4.5: Reaktör çıkış VC konsantrasyonu

Reaktör çıkış suyunda 0,001 - 0,157 $\mu\text{mol/L}$ aralığında halojensizleştirme ara ürünü olan ETH konsantrasyonu tespit edilmiş olup Şekil 4.6’da verilmiştir.

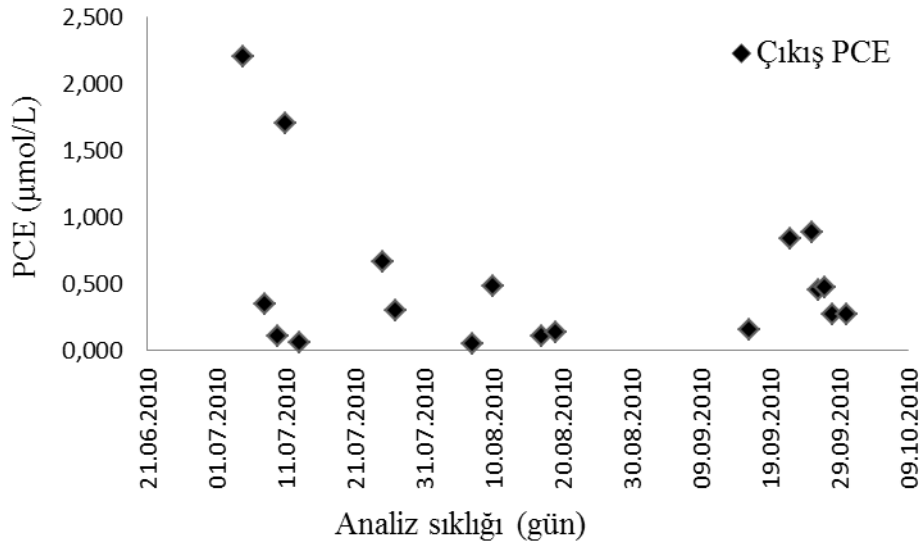


Şekil 4.6: Reaktör çıkış ETH konsantrasyonu

4.1.1.2. Gaz Sonuçlar

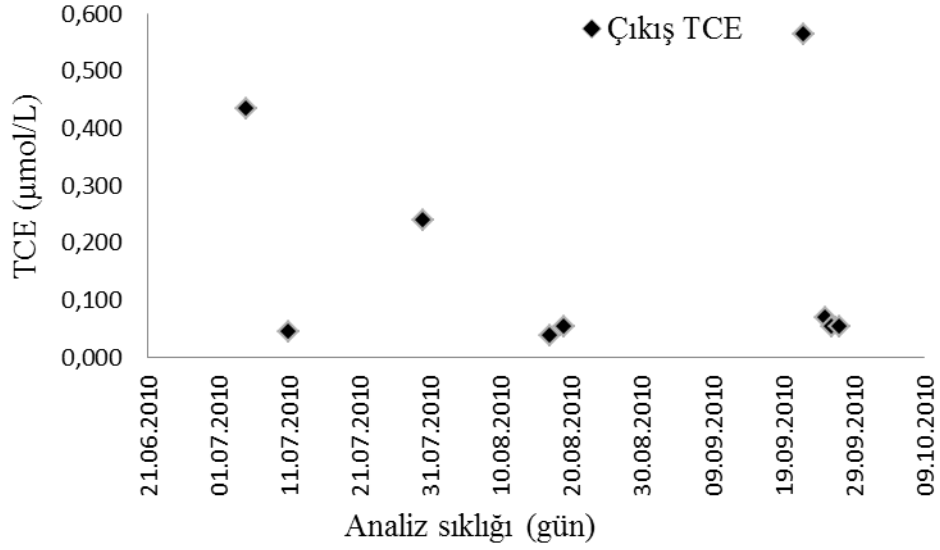
H₂ esaslı anaerobik reaktörün kesikli işletimi esnasında reaktör çıkış suyundan gaz numunesi alınıp halojen analizleri yapılmıştır. Alınan gaz numunelerinde sırasıyla PCE, TCE, Cis-DCE, VC ve ETH tespit edilmiştir. Ayrıca gaz numunelerinde de işletmenin sonlarına doğru VC ve ETH konsantrasyonlarının arttığı tespit edilmiştir. Gaz numunelerinin analiz sonuçları aşağıda verilmiştir.

Reaktör çıkış gazında 0,048 µmol/L - 2,201 µmol/L aralığında PCE konsantrasyonu tespit edilmiş olup Şekil 4.7’de verilmiştir.



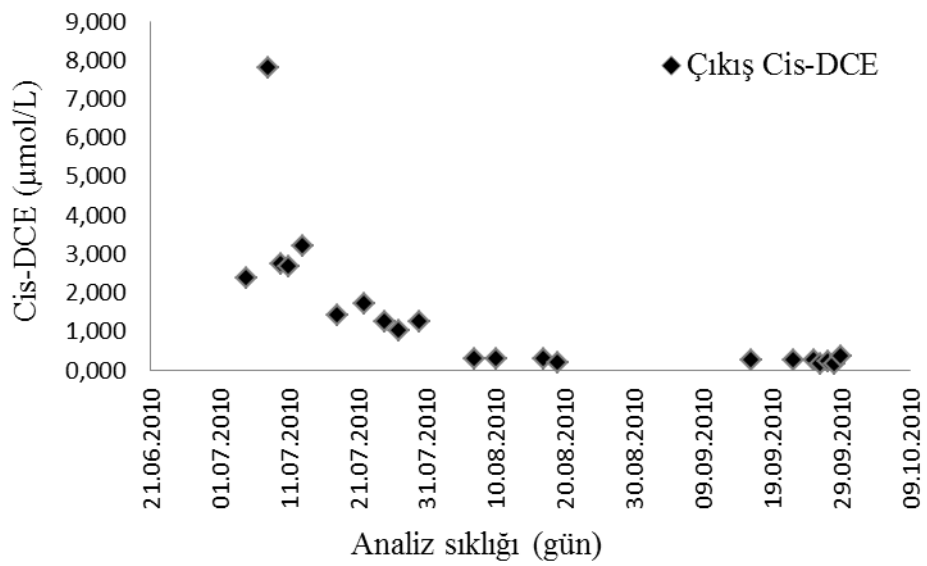
Şekil 4.7: Reaktör çıkış gaz numunesinde PCE konsantrasyonu

Reaktör çıkış gazında 0,038 - 0,563 $\mu\text{mol/L}$ aralığında halojensizleştirme ara ürünü olan TCE konsantrasyonu tespit edilmiş olup Şekil 4.8’de verilmiştir.



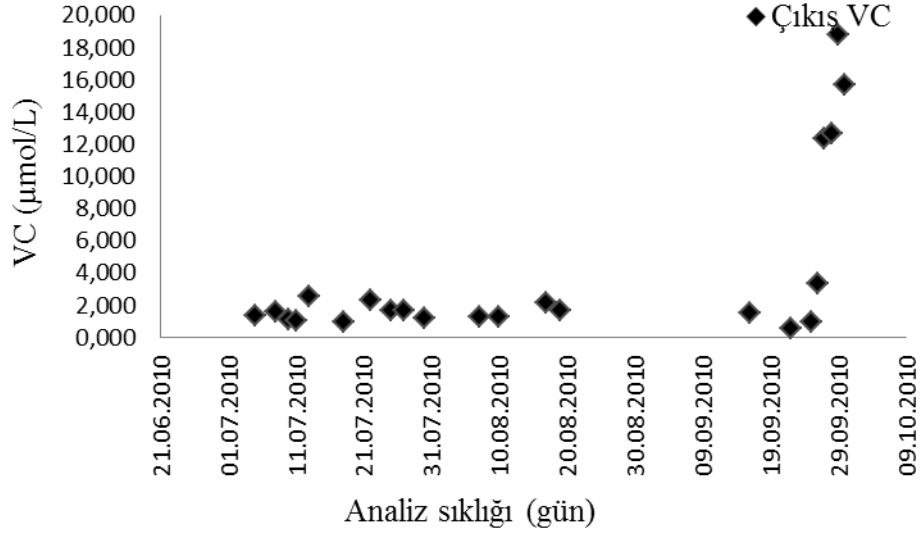
Şekil 4.8: Reaktör çıkış gaz numunesinde TCE konsantrasyonu

Reaktör çıkış gazında 0,175 - 7,798 $\mu\text{mol/L}$ aralığında halojensizleştirme ara ürünü olan Cis-DCE konsantrasyonu tespit edilmiş olup Şekil 4.9’da verilmiştir.



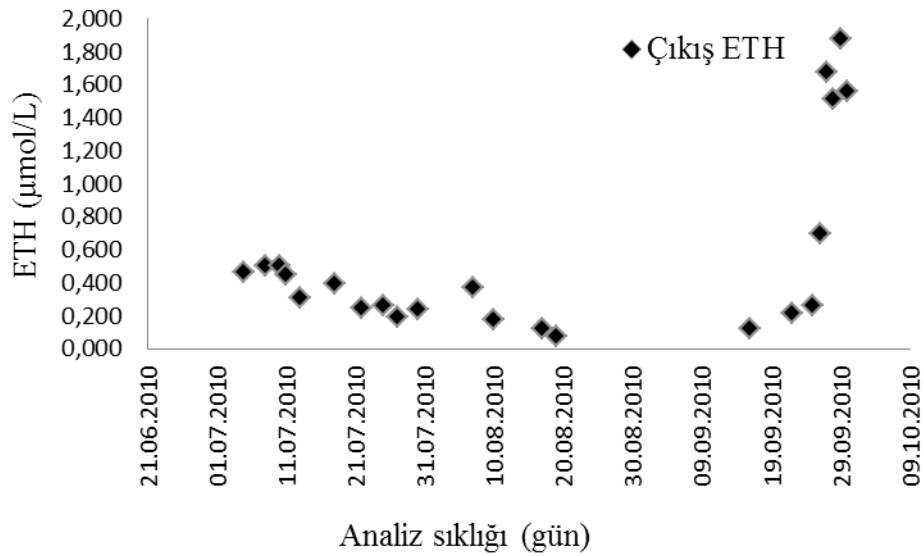
Şekil 4.9: Reaktör çıkış gaz numunesinde Cis-DCE konsantrasyonu

Reaktör çıkış gazında 0,544 - 18,816 $\mu\text{mol/L}$ aralığında halojenisizleştirme ara ürünü olan VC konsantrasyonu tespit edilmiş olup Şekil 4.10'da verilmiştir.



Şekil 4.10: Reaktör çıkış gaz numunesinde VC konsantrasyonu

Reaktör çıkış gazında 0,071 - 1,879 $\mu\text{mol/L}$ aralığında halojensizleştirme ara ürünü olan ETH konsantrasyonu tespit edilmiş olup Şekil 4.11’de verilmiştir.



Şekil 4.11: Reaktör çıkış gaz numunesinde ETH konsantrasyonu

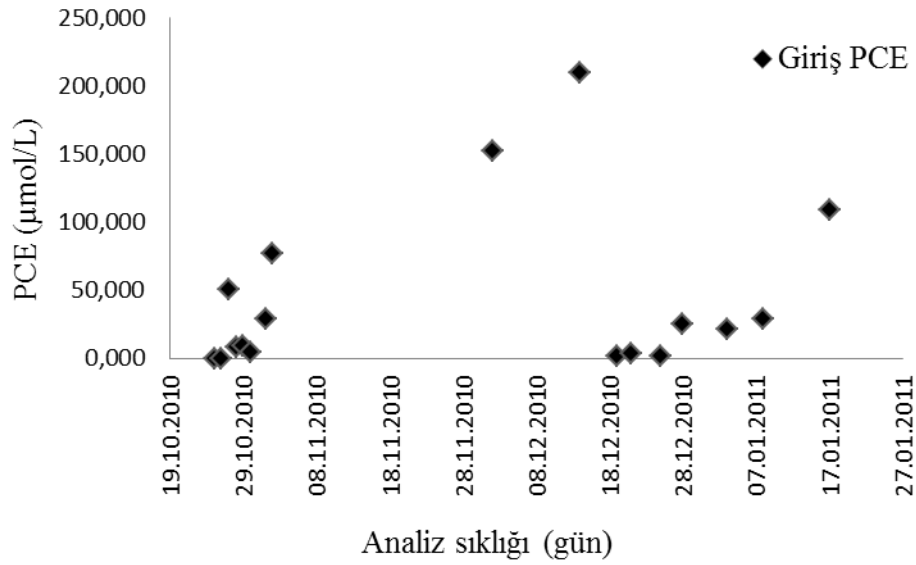
4.1.2. Sürekli İşletim Sonuçları

Hidrojen esaslı anaerobik reaktörün sürekli işletim 19.10.2010 ile 27.01.2011 tarihleri arasında yapılmıştır. Sürekli işletim iki şekilde yapılmıştır. Birinci işletimde reaktör giriş ve çıkış halojen ile kimyasal analizler yapılırken ikinci işletimde sadece reaktör çıkış suyunda ve reaktör çıkışında toplanan gaz numunelerinde halojen analizleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar birinci işletim ve ikinci işletim olarak aşağıda verilmiştir.

4.1.2.1. Birinci İşletim

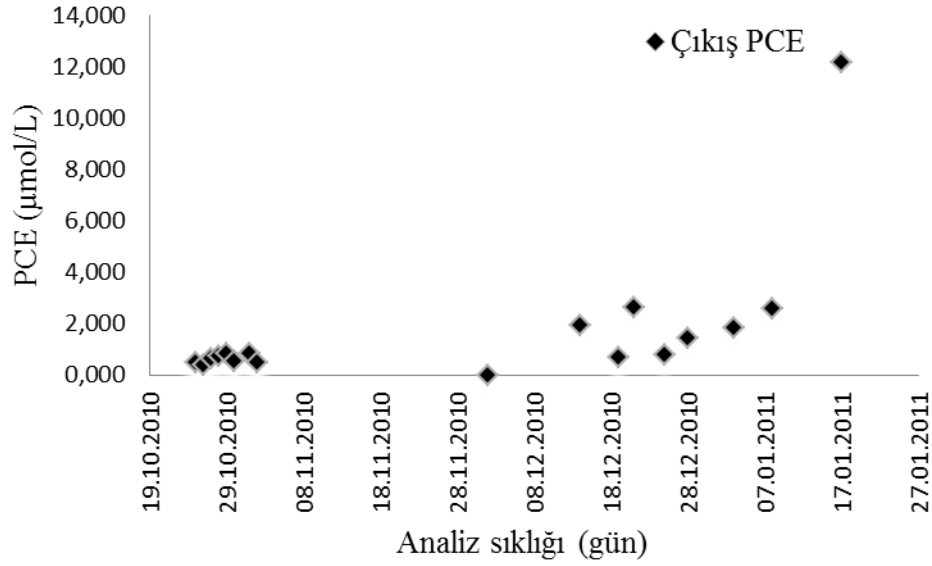
Bu işletimde reaktör giriş ve çıkışında halojen ve kimyasal analizler yapılarak değişimler incelenmiştir.

Reaktöre 0,042 - 209,466 $\mu\text{mol/L}$ aralığında PCE konsantrasyonu verilmiş olup reaktöre verilen PCE konsantrasyonları Şekil 4.12’de gösterilmiştir.



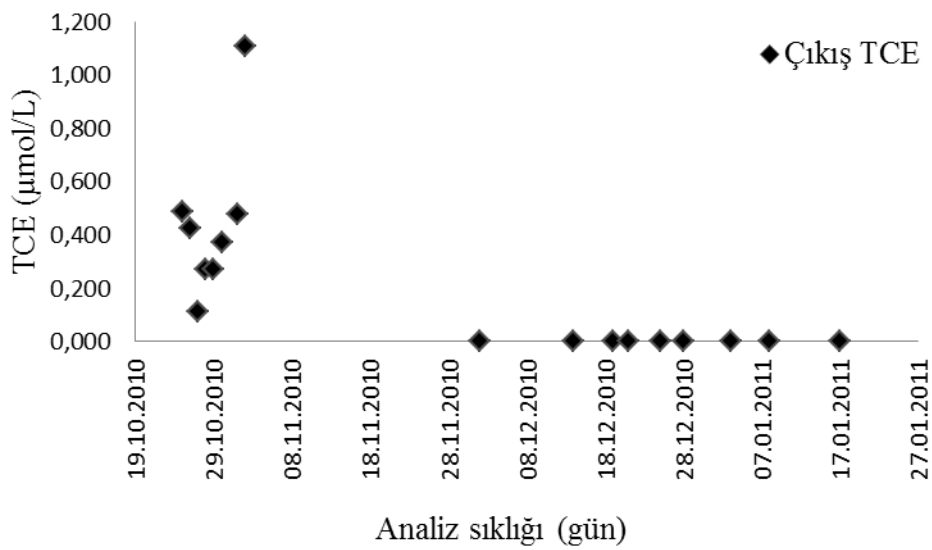
Şekil 4.12: Reaktör giriş PCE konsantrasyonu

Reaktör çıkış suyunda 0,398 - 12,180 $\mu\text{mol/L}$ aralığında PCE konsantrasyonu tespit edilmiş olup Şekil 4.13’de verilmiştir.



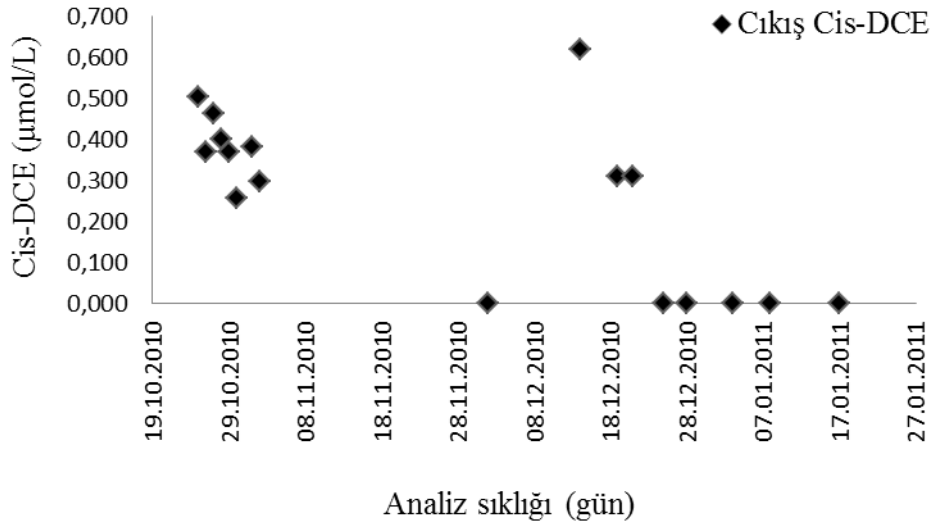
Şekil 4.13: Reaktör çıkış PCE konsantrasyonu

Reaktör çıkış suyunda 0 - 1,111 $\mu\text{mol/L}$ aralığında halojensizleştirme ara ürünü olan TCE konsantrasyonu tespit edilmiş olup Şekil 4.14’de verilmiştir. Reaktör çıkış suyunda işletimin ilk aylarında TCE tespit edilmiştir. İşletimin sonraki aylarında TCE tespit edilmeyip tümünün Cis-DCE’e dönüştüğü düşünülmektedir.



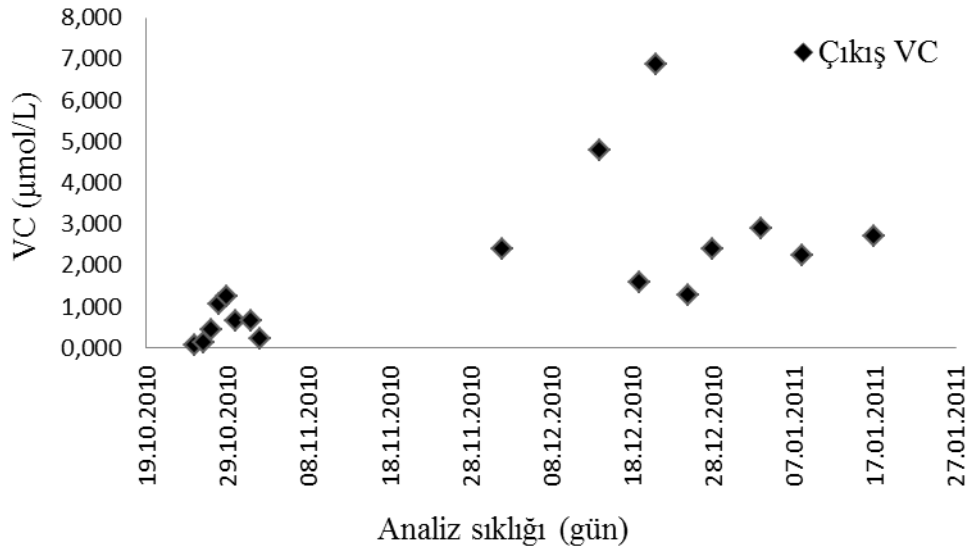
Şekil 4.14: Reaktör çıkış TCE konsantrasyonu

Reaktör çıkış suyunda 0 - 0,619 $\mu\text{mol/L}$ aralığında halojensizleştirme ara ürünü olan Cis-DCE konsantrasyonu tespit edilmiş olup Şekil 4.15’de verilmiştir. Reaktör çıkış suyunda işletimin başlarında Cis-DCE tespit edilmiş olup işletimin sonlarında Cis-DCE tespit edilmemiştir. Bu durum işletimin sonlarında Cis-DCE’nin tamamen VC’e indirgenmesinden kaynaklanlı olduğu düşünülmektedir.



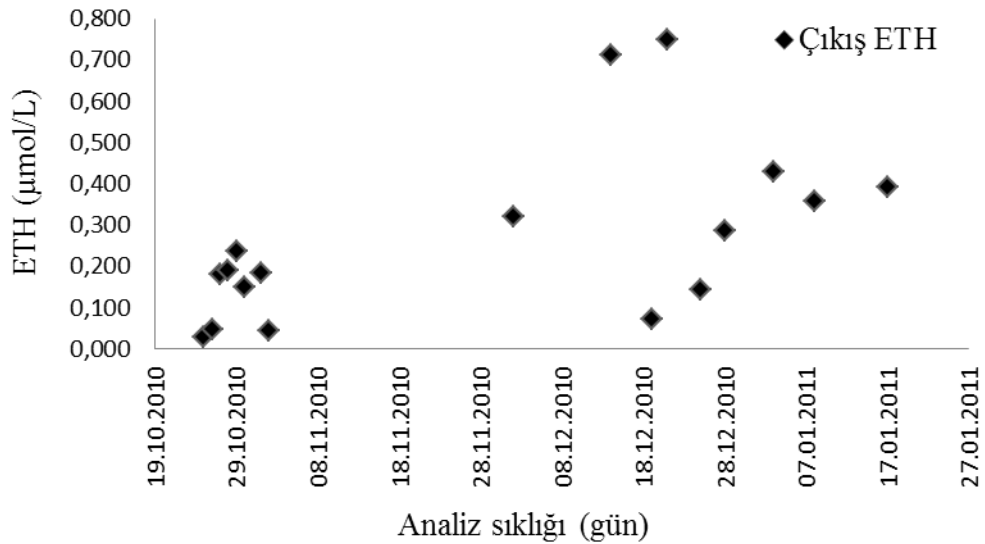
Şekil 4.15: Reaktör çıkış Cis-DCE konsantrasyonu

Reaktör çıkış suyunda 0,061 - 6,880 $\mu\text{mol/L}$ aralığında halojensizleştirme ara ürünü olan VC konsantrasyonu tespit edilmiş olup Şekil 4.16’da verilmiştir. Reaktör çıkış suyunda VC konsantrasyonunun zamanla arttığı tespit edilmiştir. Bu durum VC’nin PCE’nin ETH’e dönüşümünde sondan ikinci ara ürün olmasından kaynaklı olduğu düşünülmektedir.



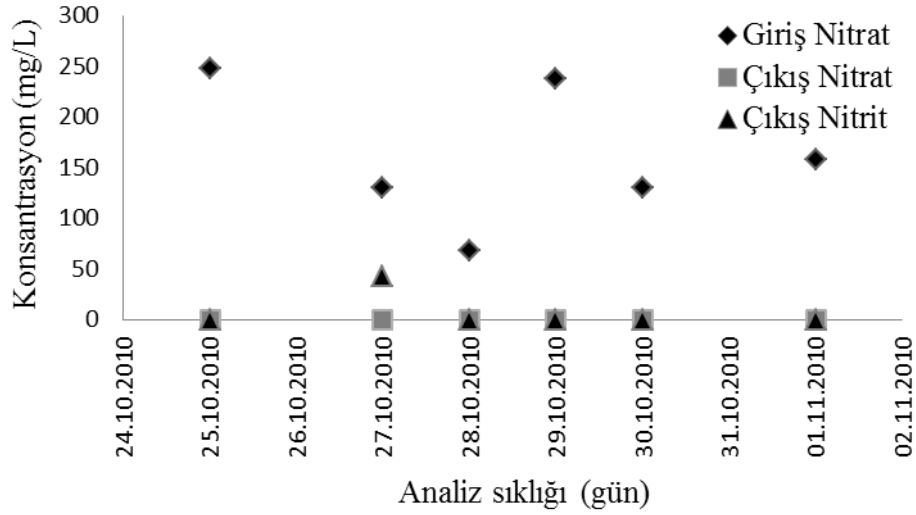
Şekil 4.16: Reaktör çıkış VC konsantrasyonu

Reaktör çıkış suyunda 0,029 - 0,749 µmol/L aralığında halojensizleştirme ara ürünü olan ETH konsantrasyonu tespit edilmiş olup Şekil 4.17’de verilmiştir. Reaktör çıkış suyunda ETH konsantrasyonunun zamanla arttığı tespit edilmiştir. Bu durum ETH’nin PCE’nin ETH’e dönüşümünde son ürün olmasından kaynaklı olduğu düşünülmektedir.



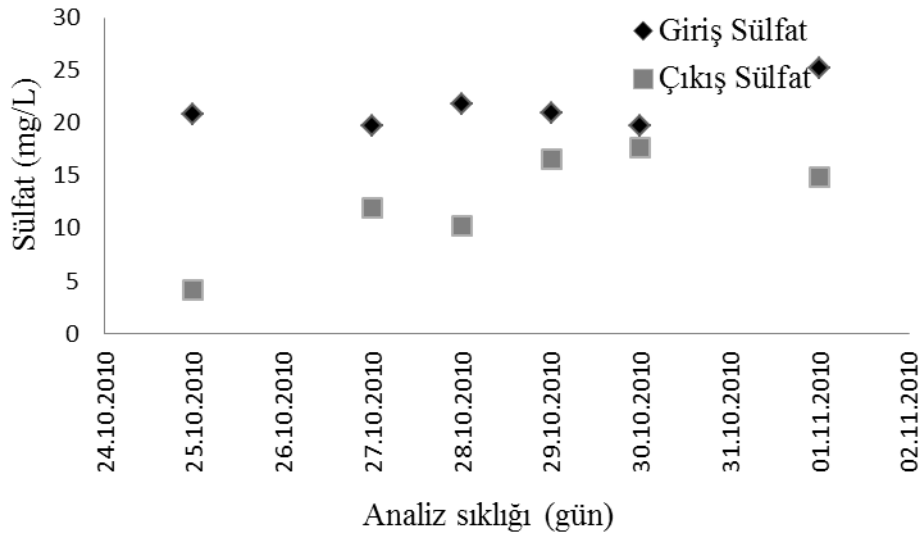
Şekil 4.17: Reaktör çıkış ETH konsantrasyonu

İşletmenin sadece ilk aylarında nitrat analizi yapılmıştır. Reaktöre 68 mg/L ile 250 mg/L aralığında nitrat konsantrasyonu verilmiş olup çıkış suyunda nitrat ve nitrit konsantrasyonu tespit edilmemiştir ve bu sonuçlar Şekil 4.18’de verilmiştir. Reaktör çıkış suyunda nitrat ve nitritin tespit edilmemesi reaktöre verilen nitratin tamamen azot gazına indirgediğini göstermektedir. Bu durum ayrıca reaktörde nitrat indirgeyen bakterilerin varlığına ve nitrat indirgememesinin reaktörde baskın bir proses olduğunu göstermektedir.



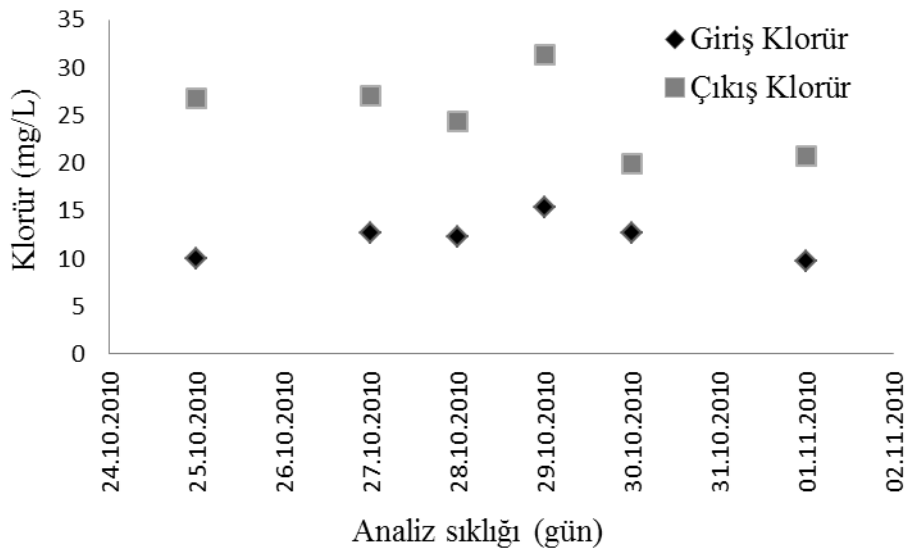
Şekil 4.18: Reaktör giriş ve çıkış nitrat ve nitrit konsantrasyonu

İşletmenin sadece ilk aylarında sülfat analizi yapılmıştır. Reaktöre 20 mg/l ile 25 mg/L aralığında sülfat konsantrasyonu verilmiş olup çıkış suyunda 4 mg/L ile 17 mg/L aralığında sülfat konsantrasyonu tespit edilmiş ve bu sonuçlar Şekil 4.19’da verilmiştir. Sülfat kısmen indirgenmiş olup reaktör içerisinde baskın bir proses olmadığı anlaşılmaktadır.



Şekil 4.19: Reaktör giriş ve çıkış sülfat konsantrasyonu

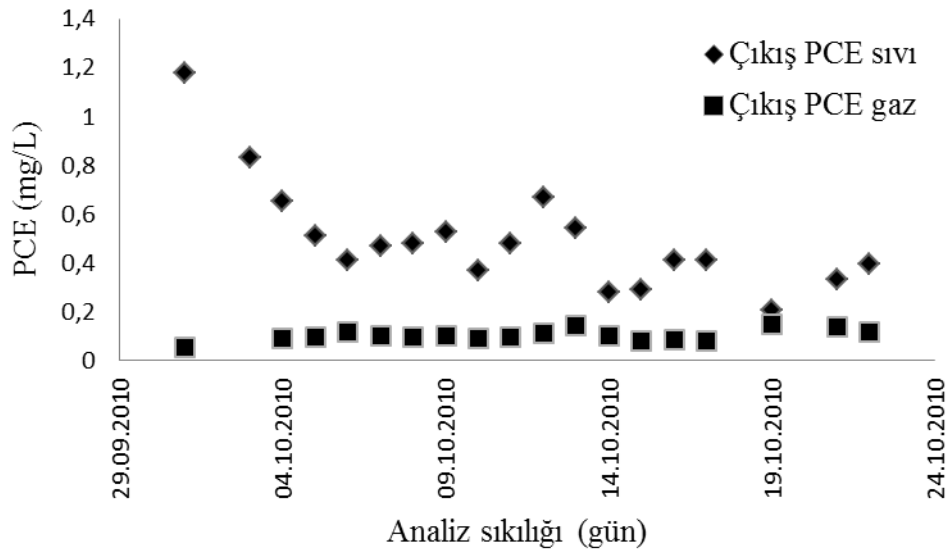
İşletmenin sadece ilk aylarında klorür analizi yapılmıştır. Reaktöre 10 mg/L ile 16 mg/L aralığında klorür konsantrasyonu verilmiş olup reaktör çıkış suyunda PCE'nin ETH'e dönüşümünün her basamağında ortama salınan klorürden dolayı klorür konsantrasyonu 20 mg/l ile 32 mg/l aralığına kadar artmıştır. Bu durum PCE'nin halojensizleştiğine kanıttır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.20'de verilmiştir.



Şekil 4.20: Reaktör giriş ve çıkış klorür konsantrasyonu

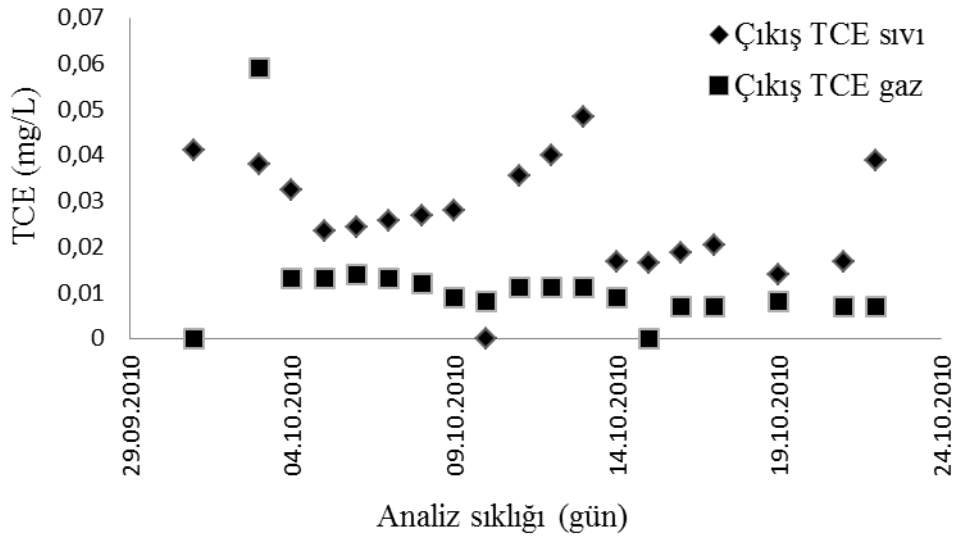
4.1.2.2. İkinci İşletim

Reaktörde giriş PCE konsantrasyonu ölçülmeden reaktör çıkış suyunda ve reaktör çıkışında toplanan gaz numunelerinde yapılan halojen analizlerinin karşılaştırılması yapılmıştır ve sonuçlar aşağıda verilmiştir. Reaktör çıkış suyunda ölçülen PCE konsantrasyonunun reaktör çıkışında toplanan gazdaki PCE konsantrasyonundan yüksek çıktığı tespit edilmiştir ve sonuçlar Şekil 4.21’de verilmiştir.



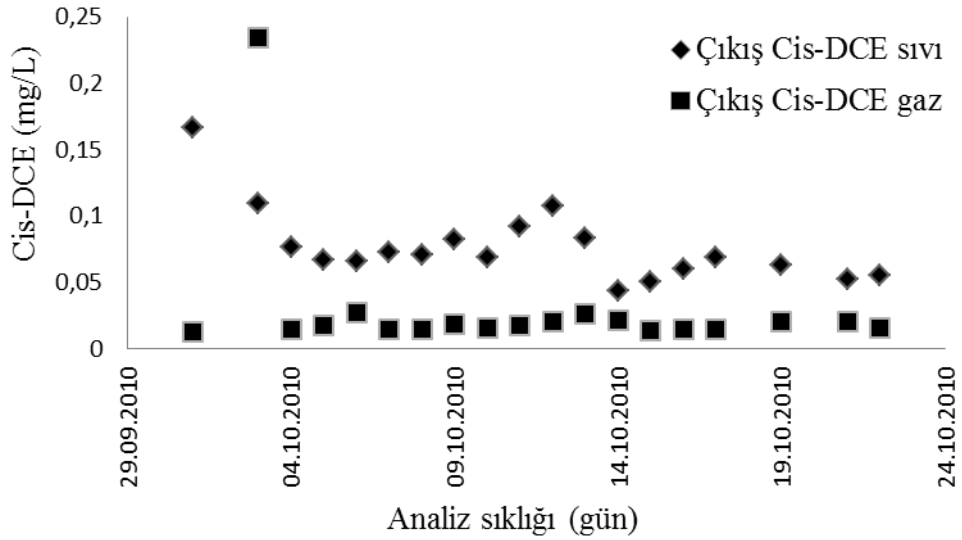
Şekil 4.21: Reaktör çıkış sıvı ve gaz numunelerinde PCE konsantrasyonu.

Reaktör çıkış suyunda ölçülen TCE konsantrasyonunun reaktör çıkışında toplanan gazdaki TCE konsantrasyonundan yüksek çıktığı tespit edilmiştir ve sonuçlar Şekil 4.22’de verilmiştir.



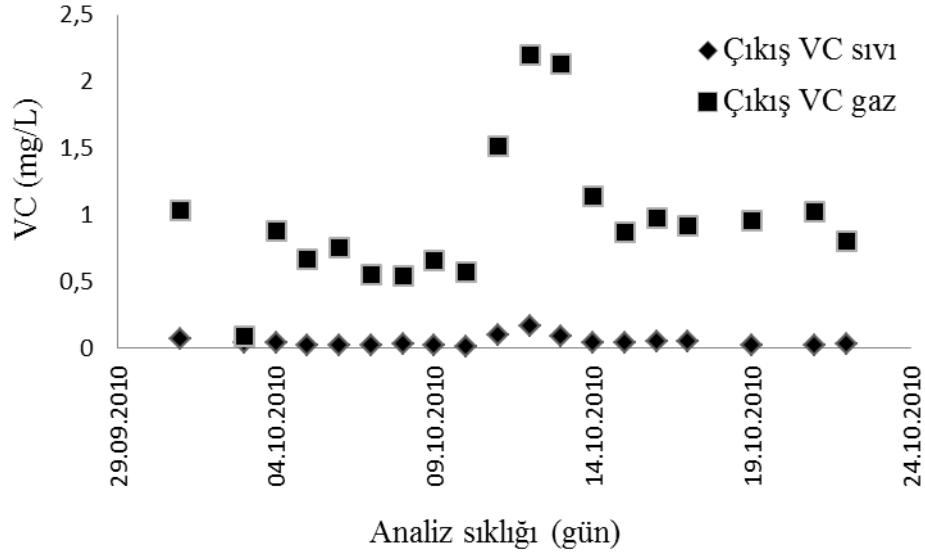
Şekil 4.22: Reaktör çıkış sıvı ve gaz numunelerinde TCE konsantrasyonu.

Reaktör çıkış suyunda ölçülen Cis-DCE konsantrasyonunun reaktör çıkışında toplanan gazdaki Cis-DCE konsantrasyonundan yüksek çıktığı tespit edilmiştir ve sonuçlar Şekil 4.23’de verilmiştir.



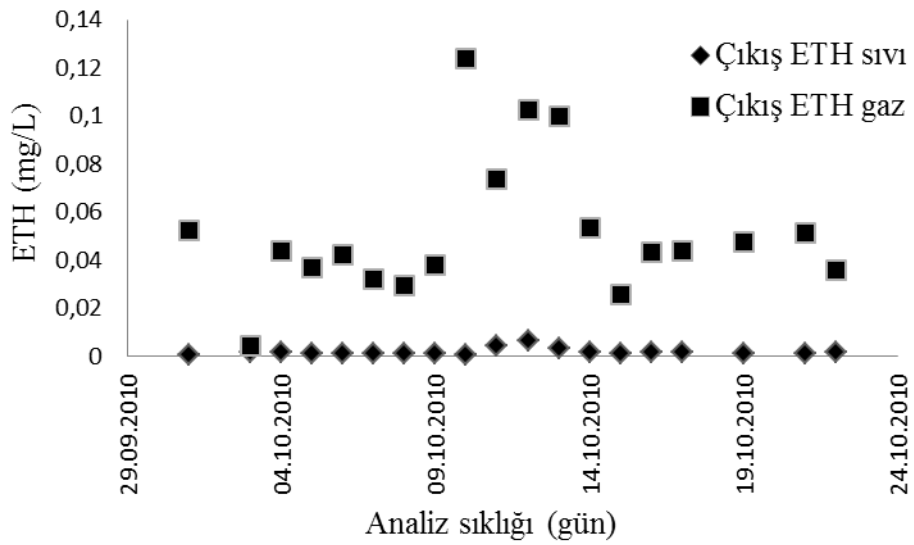
Şekil 4.23: Reaktör çıkış sıvı ve gaz numunelerinde Cis-DCE konsantrasyonu.

Reaktör çıkış suyunda ölçülen VC konsantrasyonunun reaktör çıkışında toplanan gazdaki VC konsantrasyonundan düşük olduğu tespit edilmiştir ve sonuçlar Şekil 4.24’de verilmiştir.



Şekil 4.24: Reaktör çıkış sıvı ve gaz numunelerinde VC konsantrasyonu.

Reaktör çıkış suyunda ölçülen ETH konsantrasyonunun reaktör çıkışında toplanan gazdaki ETH konsantrasyonundan düşük olduğu tespit edilmiştir ve sonuçlar Şekil 4.25’de verilmiştir.



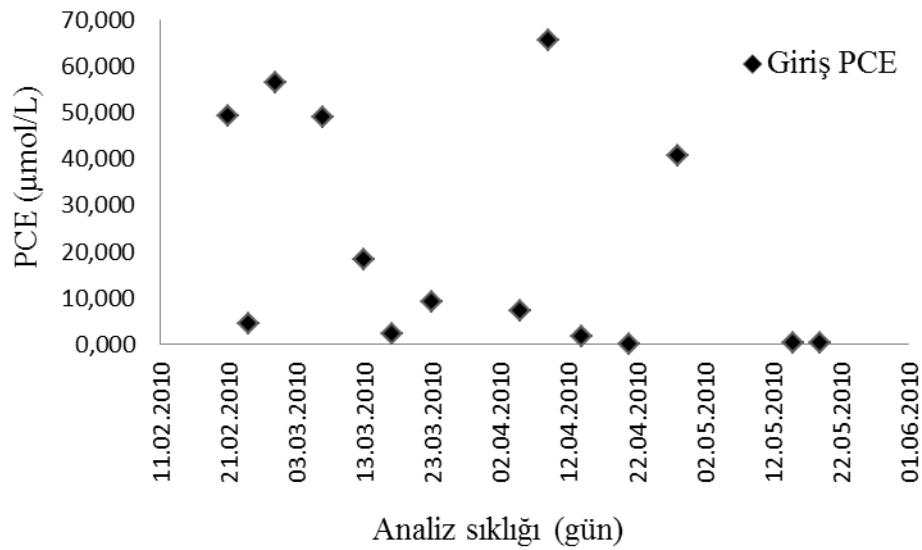
Şekil 4.25: Reaktör çıkış sıvı ve gaz numunelerinde ETH konsantrasyonu.

4.2. İkinci PCE Beslemeli Sirkülasyonlu H₂ Esaslı Membran Biyofilm Reaktör

İkinci PCE beslemeli hidrojen esaslı membran biyofilm reaktör işletimi 21.02.2010 ile 19.05.2010 tarihi ve 03.06.2010 ile 03.10 2010 tarihleri arasında yapılmıştır. İşletme sonuçları birinci işletim ve ikinci işletim başlığı altında verilmiştir.

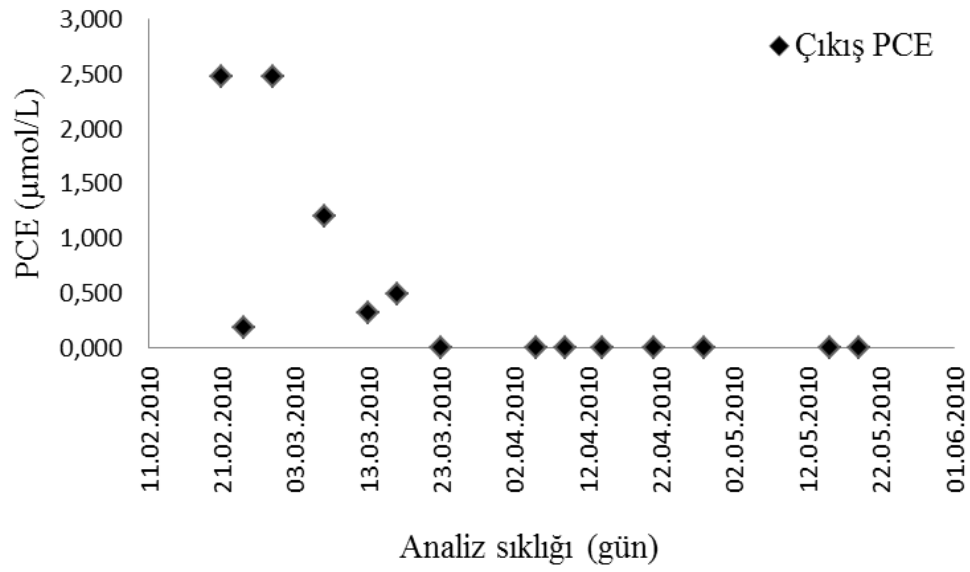
4.2.1. Birinci İşletim

Birinci işletim 7,5 psi H₂ basıncı altında 21.02.2010 ile 19.05.2010 tarihleri arasında yapılmıştır. Bu işletimde PCE TCE'e dönüşmeden direk Cis-DCE'e dönüşmüştür. Ancak bu dönüşüm sürekli sağlanamamıştır. Bu işletim ile ilgili elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir. Reaktöre 0,127 - 62,725 µmol/L aralığında PCE konsantrasyonu verilmiş olup Şekil 4.26'da gösterilmiştir.



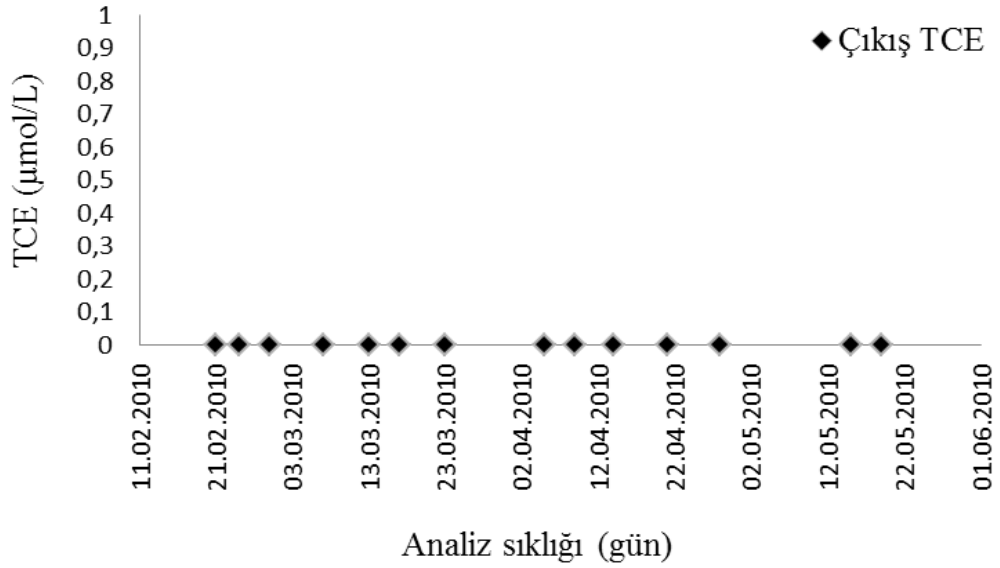
Şekil 4.26: Reaktör giriş PCE konsantrasyonu

Reaktör çıkış suyunda 0 - 2,472 µmol/L aralığında PCE konsantrasyonu tespit edilmiş olup Şekil 4.27'de gösterilmiştir.



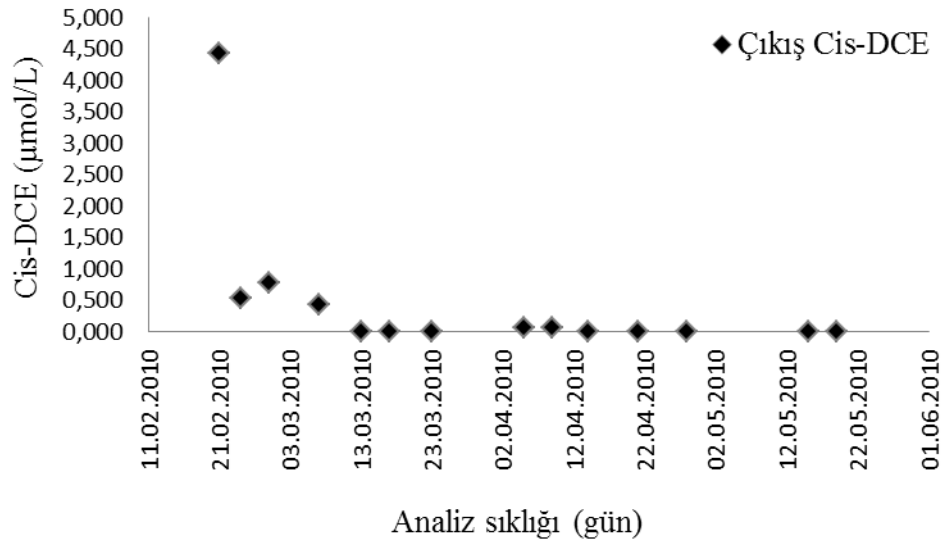
Şekil 4.27: Reaktör çıkış PCE konsantrasyonu

Reaktör çıkış suyunda halojensizleştirme ara ürünü olan TCE konsantrasyonu tespit edilmemiş olup Şekil 4.28’de gösterilmiştir.



Şekil 4.28: Reaktör çıkış TCE konsantrasyonu

Reaktör çıkış suyunda 0 - 4,435 µmol/L aralığında halojensizleştirme ara ürünü olan Cis-DCE konsantrasyonu tespit edilmiş olup Şekil 4.29’da verilmiştir.



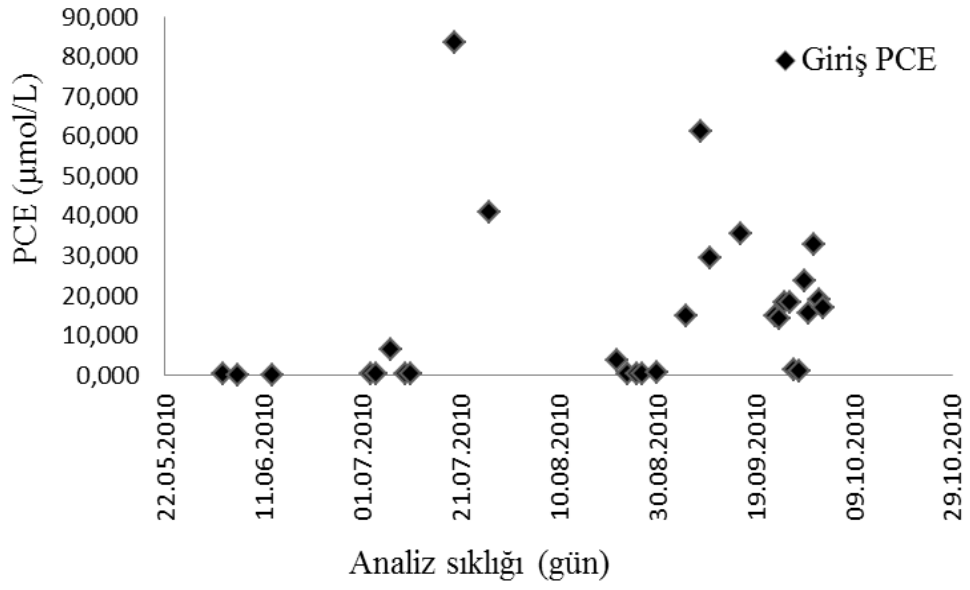
Şekil 8.29: Reaktör çıkış Cis-DCE konsantrasyonu

4.2.2. İkinci İşletim

İkinci işletim 7,5 psi H₂ basıncı altında 03.06.2010 ile 03.10 2010 tarihleri arasında yapılmıştır. Reaktör sonucunda elde edilen giriş ve çıkış halojen sonuçları halojen sonuçları başlığı altında, hesaplanan akı sonuçları akı sonuçları başlığı altında ve kimyasal analiz sonuçları ise kimyasal analiz sonuçları başlığı altında verilmiştir.

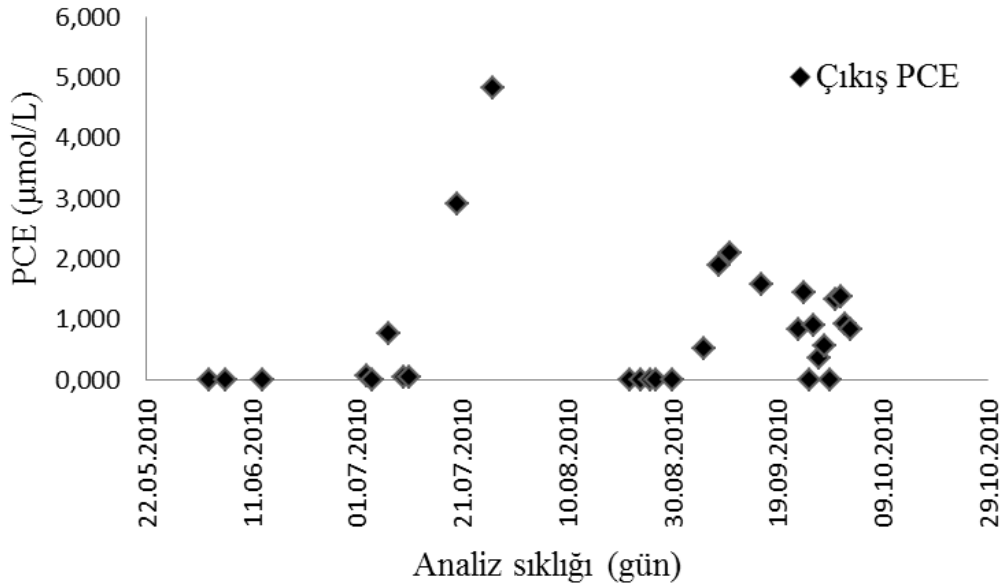
4.2.2.1. Halojen Sonuçları

Bu işletimde reaktöre verilen PCE önce TCE'e ve daha sonra Cis-DCE'e dönüşmüş olup VC ve ETH işletiminin sonlarına doğru tespit edilmiştir. VC ve ETH dönüşümü sürekli sağlanamamıştır. VC ve ETH dönüşümü tespit edildiğinde mikrobiyal tür tespiti için reaktörden biyofilm numunesi alınmıştır ve işletim sona erdirilmiştir. Bu işletimde elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir. Reaktöre 0,090 - 83,690 µmol/L aralığında PCE konsantrasyonu verilmiş olup Şekil 4.30'da gösterilmiştir.



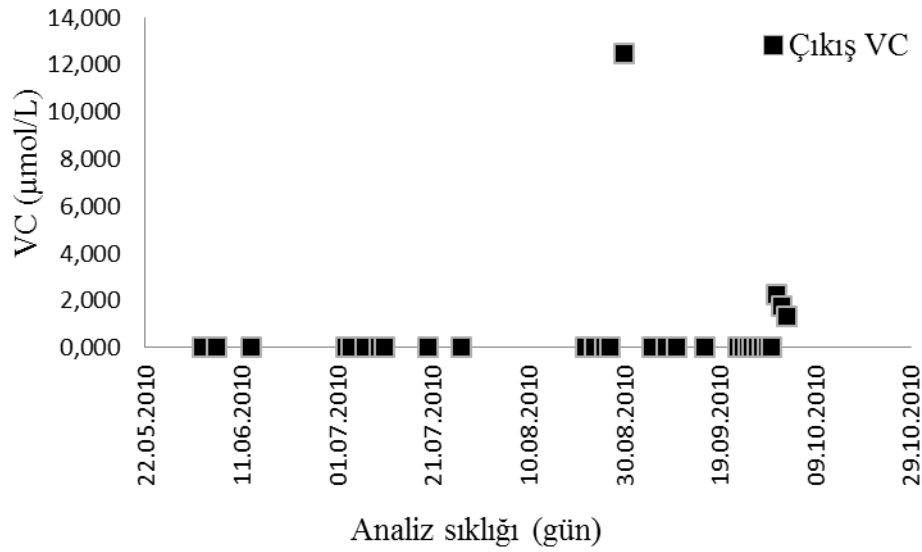
Şekil 4.30: Reaktör giriş PCE konsantrasyonu

Reaktör çıkış suyunda 0 - 4,830 µmol/L aralığında PCE konsantrasyonu tespit edilmiş olup Şekil 4.31’de gösterilmiştir.



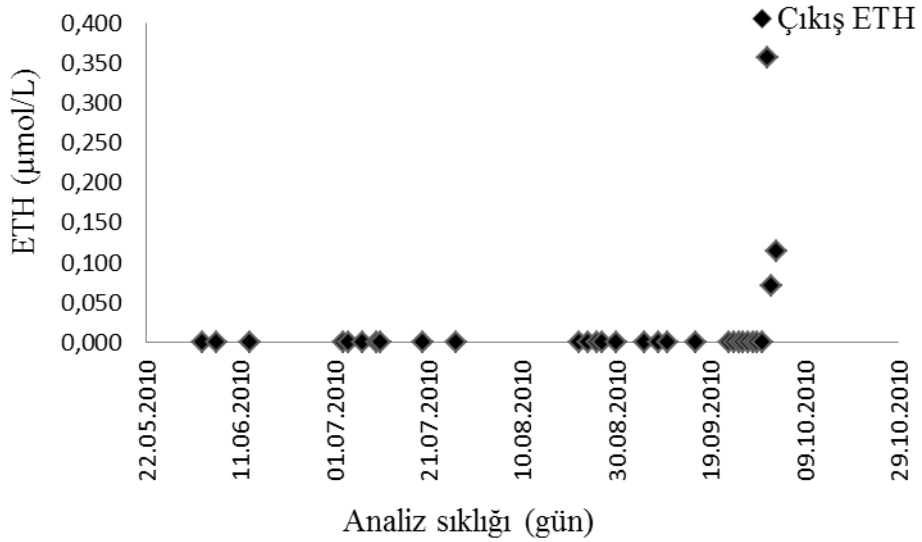
Şekil 4.31: Reaktör çıkış PCE konsantrasyonu

Reaktör çıkış suyunda 0 - 1,096 µmol/L aralığında halojensizleştirme ara ürünü olan TCE konsantrasyonu tespit edilmiş olup Şekil 4.32’de gösterilmiştir.



Şekil 4.34: Reaktör çıkış VC konsantrasyonu

Reaktör çıkış suyunda 0 - 0,357 µmol/L aralığında halojensizleştirme ara ürünü olan ETH konsantrasyonu tespit edilmiş olup Şekil 4.35’de gösterilmiştir.

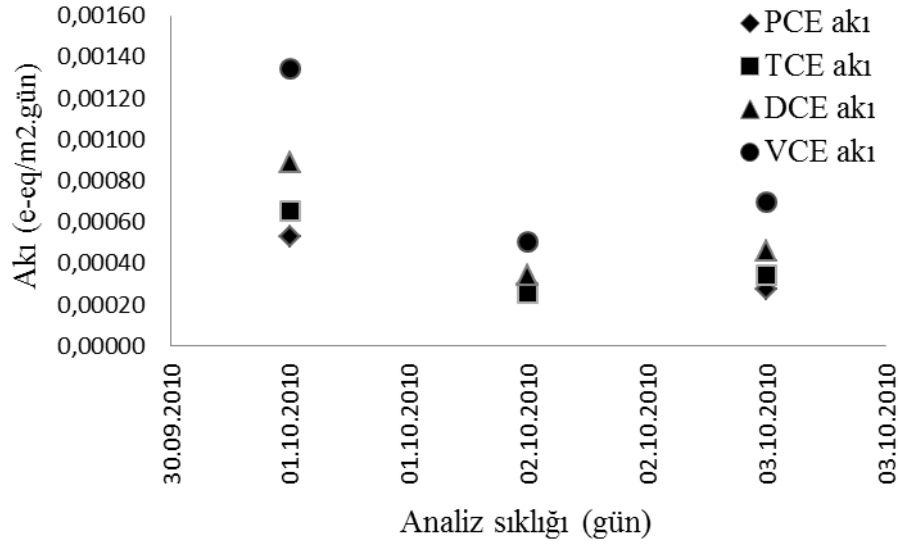


Şekil 8.35: Reaktör çıkış ETH konsantrasyonu

4.2.2.2. Akı Sonuçları

Akı sonuçları için 03.06.2010 ile 03.10 2010 tarihleri arasında ETH’e kadar indirgenmenin olduğu analizler hesaplamalarda kullanılmıştır. Hesaplamalarda PCE’nin TCE’e dönüşüm akısı Denklem 2.14’den, TCE’nin DCE’e dönüşüm akısı Denklem

2.15'den, DCE'nin VC'ye dönüşüm akısı Denklem 2.16'dan ve VC'nin ETH'e dönüşüm akısı Denklem 2.17'den hesaplanmıştır. Toplam halojen akısı Denklem 2.18'den ve nitrat akısı ise Denklem 2.19'dan hesaplanmıştır. Elde edilen akılar elektron eşdeğer akılar olup Şekil 4.36'da verilmiştir. Sayısal olarak elektron eşdeğeri akı değişimleri Tablo 4.1'de ve yüzdelik akı değişimleri ise Tablo 4.2'de verilmiştir.



Şekil. 4.36: Hesaplanan PCE, TCE, DCE ve VC elektron eşdeğer akısı

Tablo 4.1. Halojen ve nitrat elektron eşdeğer akıları.

Tarih	PCE akı (e ⁻ eq/m ² .gün)	TCE akı (e ⁻ eq/m ² .gün)	DCE akı (e ⁻ eq/m ² .gün)	VC akı (e ⁻ eq/m ² .gün)	Nitrat akı (e ⁻ eq/m ² .gün)	Toplam Akı (e ⁻ eq/m ² .gün)
01.10.2010	0,00053	0,00066	0,00089	0,00134	0,00541	0,00340
02.10.2010	0,00030	0,00025	0,00034	0,00050	—	0,00140
03.10.2010	0,00028	0,00034	0,00046	0,00069	—	0,00180

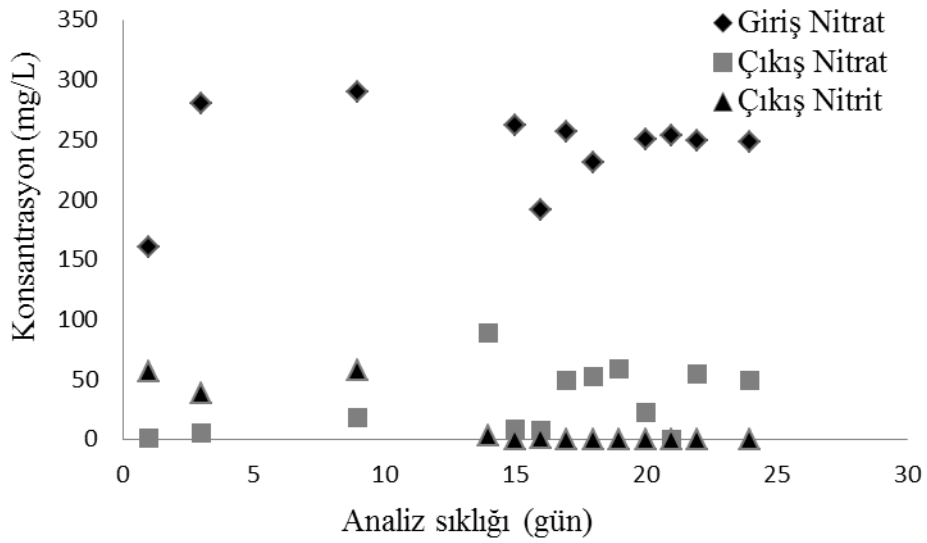
Not : Giderilen tüm halojenlerin indirgendiği kabulü yapılmıştır.

Tablo 4.2. Yüzdelik akı değişimleri

% PCE	% TCE	% DCE	% VC	% Nitrat
6,04	7,45	10,09	15,22	61,41

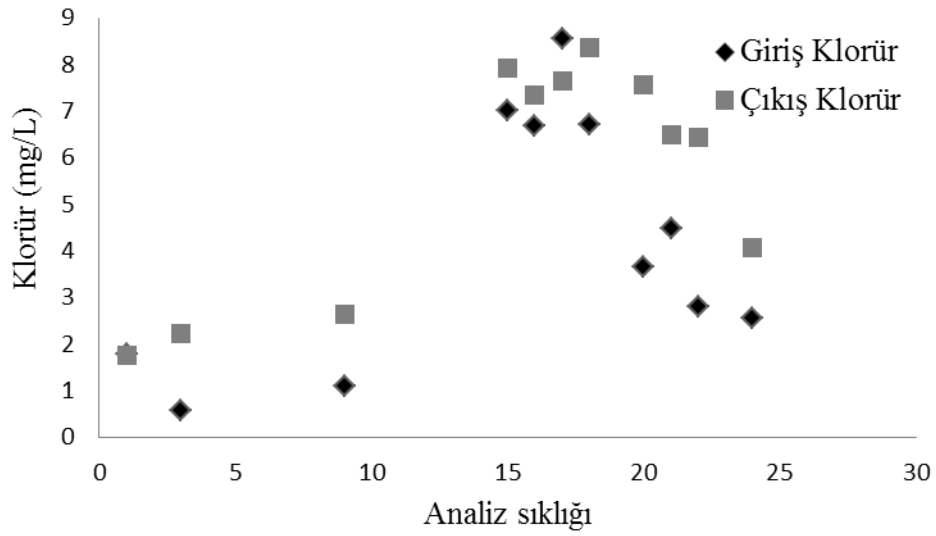
4.2.2.3. Kimyasal Sonuçlar

Reaktörün bu işletiminde halojenler dışında elektron alıcı olarak nitrat indirgenmesi meydana gelmiştir. Sülfat indirgenmesi gerçekleşmemiştir. Ayrıca işletmede halojen indirgenmesinden kaynaklı ortama klorür salınımının olup olmadığının tespit edilmesi amacıyla klorür incelenmiştir ve elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir. Reaktöre 160 - 290 mg/L aralığında giriş nitrat konsantrasyonu verilmiş olup çıkış suyunda ortalama 38,97 mg/L'lik nitrat konsantrasyonu ve 12,08 mg/L'lik nitrit konsantrasyonu tespit edilmiştir (Şekil 4.37).



Şekil 4.37: Reaktör giriş ve çıkış suyunda nitrat ve nitrit konsantrasyonu

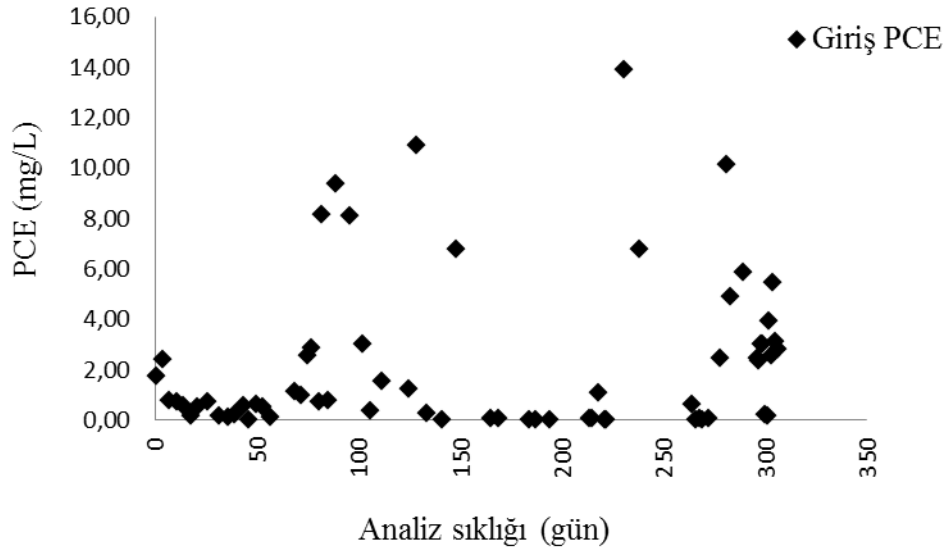
Reaktörde ortalama 4,17 mg/L olan giriş klorür konsantrasyonu çıkış suyunda ortalama 5,67 mg/L klorür konsantrasyonu olarak ölçülmüştür. Bu artış halojenlerin indirgenmesinden kaynaklı ortama klorür salınmasından dolayıdır (Şekil 4.38).



Şekil 4.38: Reaktör giriş ve çıkış suyunda klorür konsantrasyonu

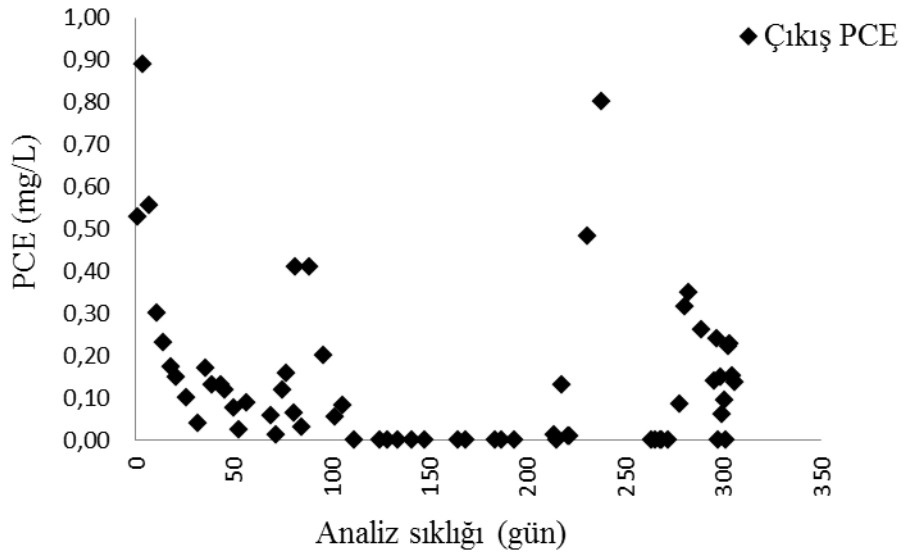
4.2.2.4. İndirgenme Hızı

İkinci PCE beslemeli sirkülasyonlu H_2 esaslı membran biyofilm reaktör 306 gün işletilmiştir. Bu işletmede PCE önce Cis-DCE'e dönüşmüştür ancak bu dönüşüm sürekli sağlanamamıştır. Ancak daha sonra PCE sırasıyla önce TCE ve daha sonra Cis-DCE dönüşmüştür ve bu dönüşüm sürekli sağlanmıştır. Dönüşüm ara ürünü olan VC işletmenin sonlarına doğru bir kez tespit edilmiş olup süreklilik sağlanamamıştır. Ancak VC ve ETH işletmenin sonlarına doğru üç kez tespit edilmiştir ve mikrobiyal tür tanımı için biyofilm numunesi alınıp işletme sona erdirilmiştir. Bu işletmede elde edilen indirgenme hızları ile ilgili sonuçlar aşağıda verilmiştir. Reaktör 306 gün işletilmiş olup 0,015 - 6,772 mg/L aralığında PCE konsantrasyonu ile beslenmiştir (Şekil 4.39).



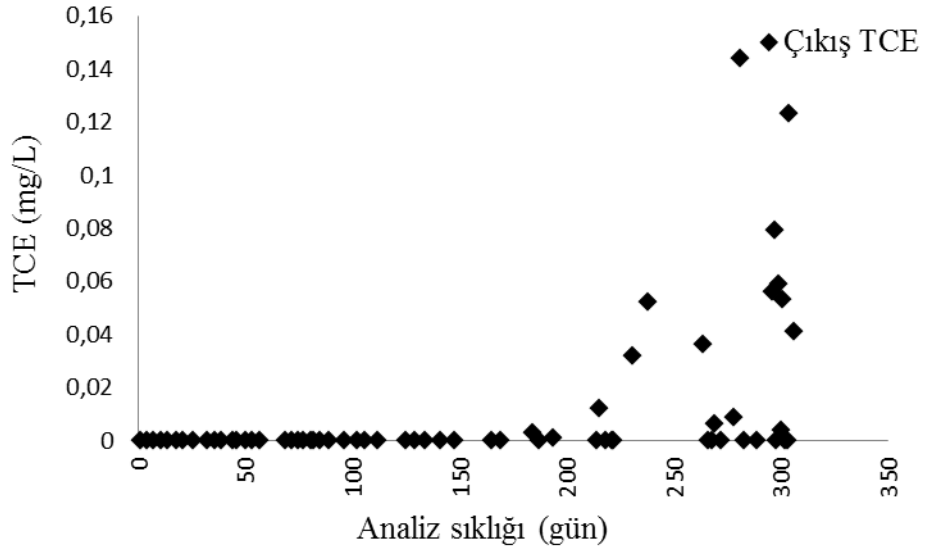
Şekil 4.39: Giriş PCE değişimi

Reaktör çıkış suyunda 0 - 0,890 mg/L aralığında PCE konsantrasyonu tespit edilmiştir (Şekil 4.40).



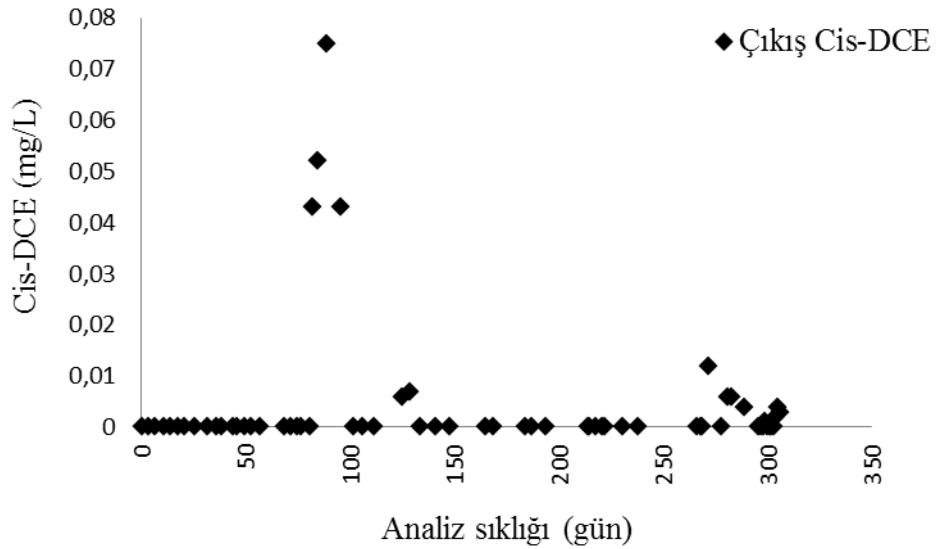
Şekil 4.40: Çıkış PCE değişimi

Reaktörde 184. gün ile 306. gün arasında TCE tespit edilmiştir (Şekil 4.41).



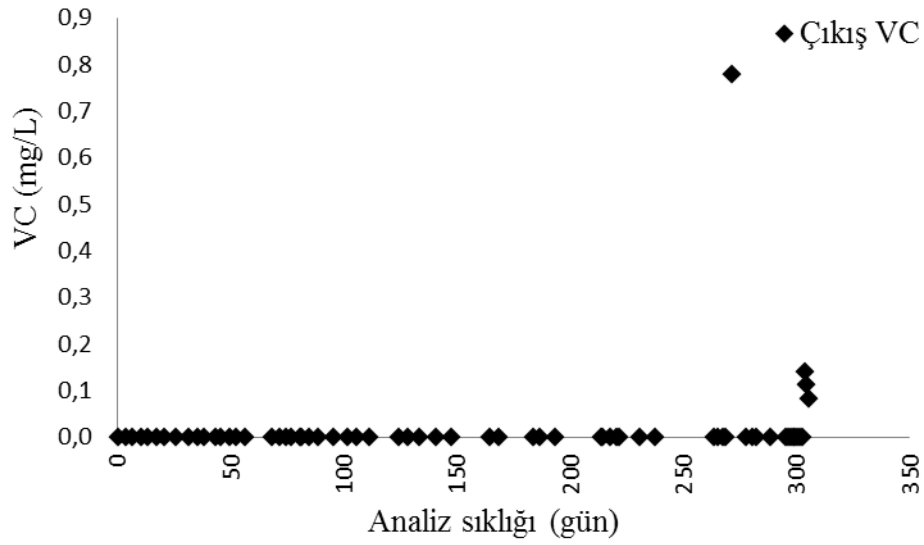
Şekil 4.41: Çıkış TCE değişimi

Reaktörde 82. gün ile 130. gün arasında ve 272. gün ile 306. gün arasında Cis-DCE tespit edilmiştir (Şekil 4.42).



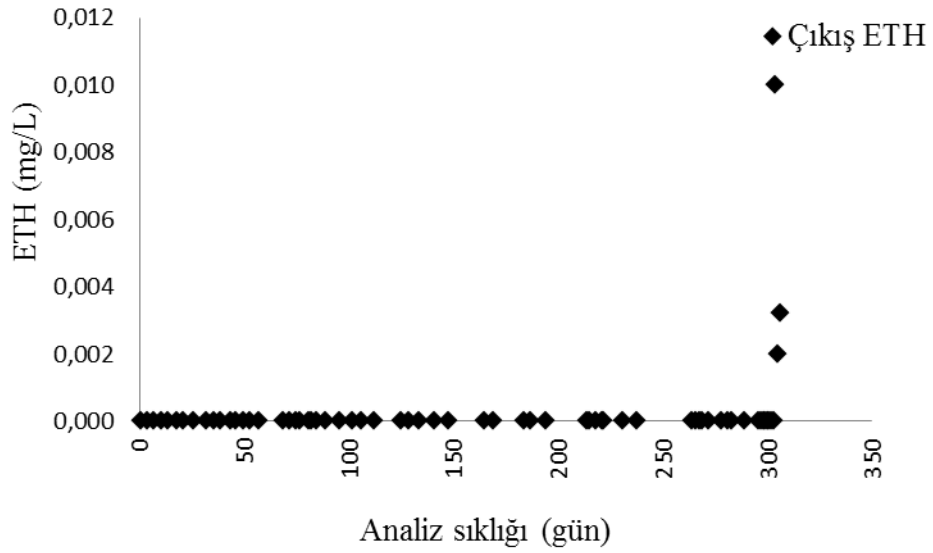
Şekil 4.42: Çıkış Cis-DCE değişimi

Reaktörde 272. günde bir kez ve 304. gün ile 306. gün arasında VC tespit edilmiştir (Şekil 4.43)



Şekil 4.43: Çıkış VC değişimi

Reaktörde 304. gün ile 306. gün arasında ETH tespit edilmiştir (Şekil 4.44).



Şekil 4.44: Çıkış ETH değişimi

4.3. Tam Karışım H₂ Esaslı Membran Biyofilm Reaktör

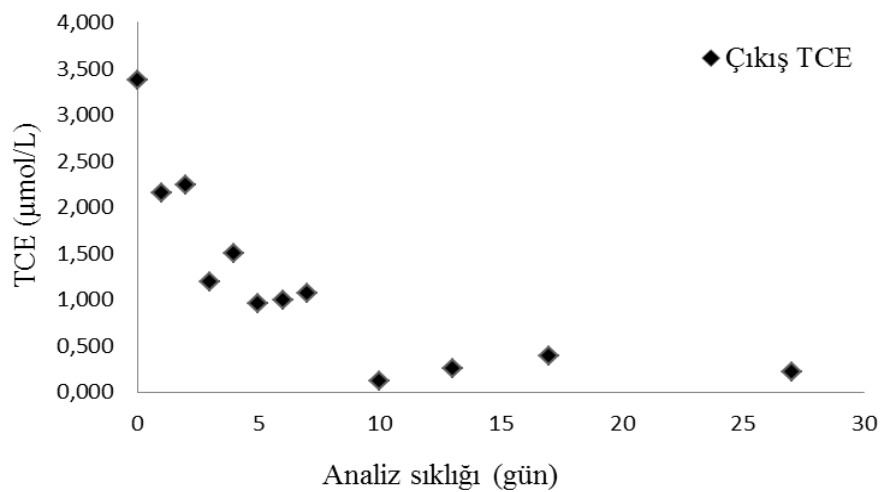
25.09.2010 tarihinden itibaren reaktöre TCE ilave edilmiş olup 27 gün boyunca reaktör kesikli işletilmiştir. Bu işletim esnasında sadece halojen analizleri yapılmıştır. 25.10.2010 ile 02.11.2010 tarihleri arasında TCE beslemesi yapılarak sürekli işleme geçilmiştir. Daha sonra 02.12.2010 ile 17.01.2011 tarihleri arasında PCE beslemesi yapılmıştır. Her üç tarihte yapılan işletmede reaktörde TCE ve PCE ETH'e kadar indirgenerek halojensizleştirme gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar TCE beslemeli işletim ve PCE beslemeli işletim başlığı altında verilmiştir. Kesikli işletme esnasında H₂ basıncı 7,5 psi sürekli işletim esnasında ise H₂ basıncı 12 psi'de tutulmuştur.

4.3.1. TCE Beslemeli İşletim

TCE beslemeli işletim hem kesikli hem de sürekli yapılmıştır. Kesikli işletim 25.09.2010 tarihinden itibaren 27 gün sürmüş olup sürekli işletim 25.10.2010 ile 02.11.2010 tarihleri arasında yapılmıştır. Her iki işletim esnasında TCE ETH'e kadar indirgenmiştir.

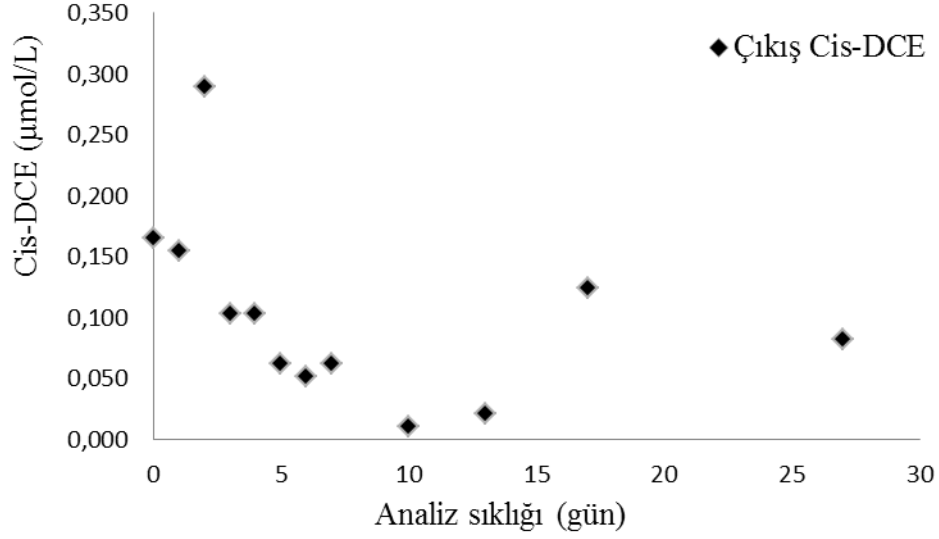
4.3.1.1. Kesikli İşletim

Kesikli işletim esnasında sadece halojen analizi yapıp dönüşümün gerçekleşip gerçekleşmeyeceği tespit edilmeye çalışılmıştır. Reaktörde TCE sırasıyla Cis-DCE'e, VC'e ve ETH'e kadar indirgenmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir. Reaktörün 1. gününde TCE 3,372 µmol/L konsantrasyonunda olup 27. günde 0,213 µmol/L konsantrasyonuna düşmüştür (Şekil 4.45).



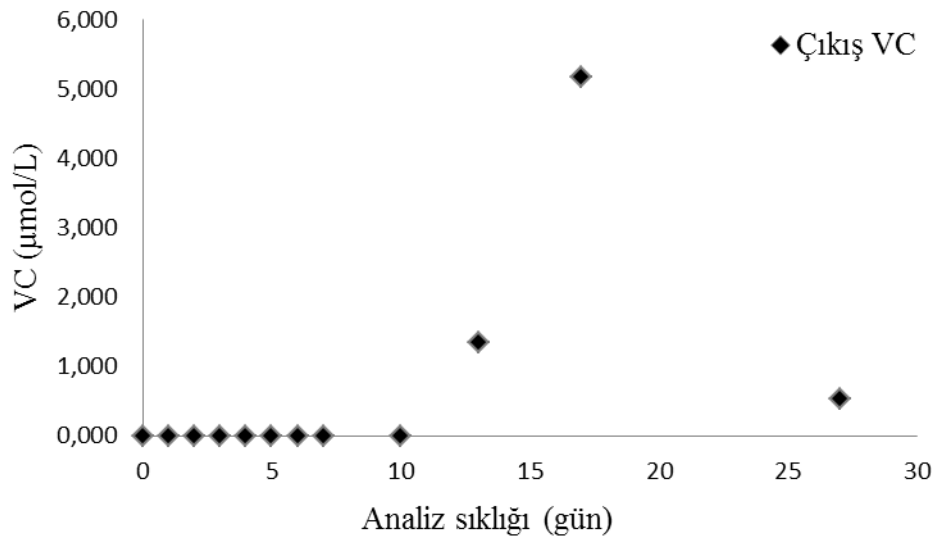
Şekil 4.45: Reaktör çıkış TCE konsantrasyonu

Reaktörün 1. gününde halojensizleştirme ürünü Cis-DCE tespit edilmiş olup 0,010 - 0,289 $\mu\text{mol/L}$ konsantrasyonları arasında değişmiştir (Şekil 4.46).



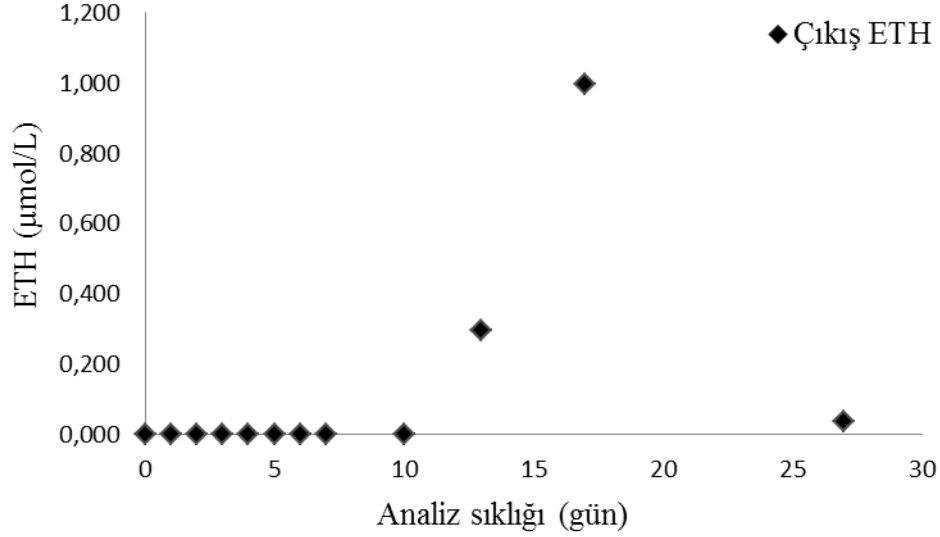
Şekil 4.46: Reaktör çıkış Cis-DCE konsantrasyonu

Reaktörün 13. gününde halojensizleştirme ürünü VC tespit edilmiş olup 0,033 - 0,323 $\mu\text{mol/L}$ konsantrasyonları aralığında değişmiştir (Şekil 4.47).



Şekil 4.47: Reaktör çıkış VC konsantrasyonu

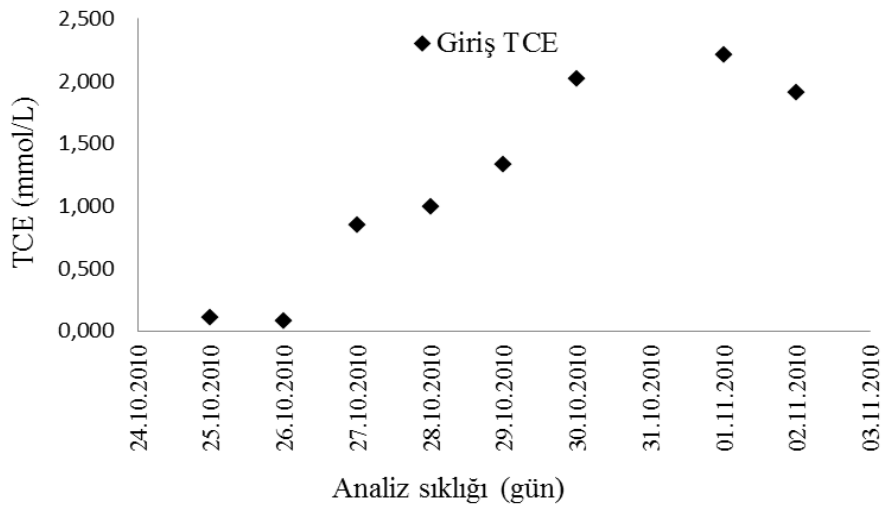
Reaktörün 13. gününde halojensizleştirme ürünü ETH tespit edilmiş olup 0,001 - 0,028 $\mu\text{mol/L}$ konsantrasyonları aralığında değişmiştir (Şekil 4.48).



Şekil 4.48: Reaktör çıkış ETH konsantrasyonu

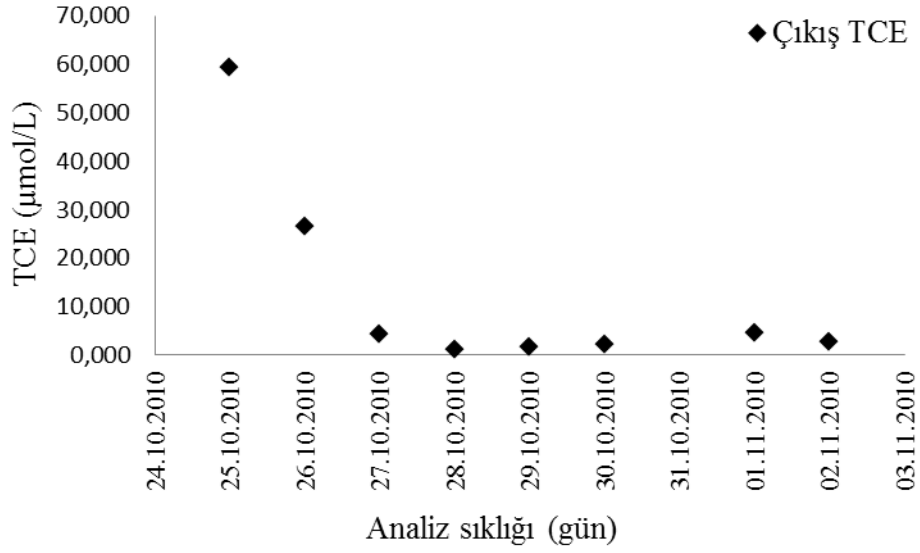
4.3.1.2. Sürekli İşletim

25.10.2010 ile 02.11.2010 tarihleri arasında TCE beslemeli sürekli işletim yapılmıştır. İşletim esnasında sadece halojen analizleri yapılmıştır. Reaktöre verilen TCE direk VC ve ETH'e dönüşerek halojensizleştirilmiştir. Elde edilen sonuçları aşağıda verilmiştir. Reaktöre 0,010 - 0,289 mmol/L aralığında TCE konsantrasyonu verilmiştir (Şekil 4.49).



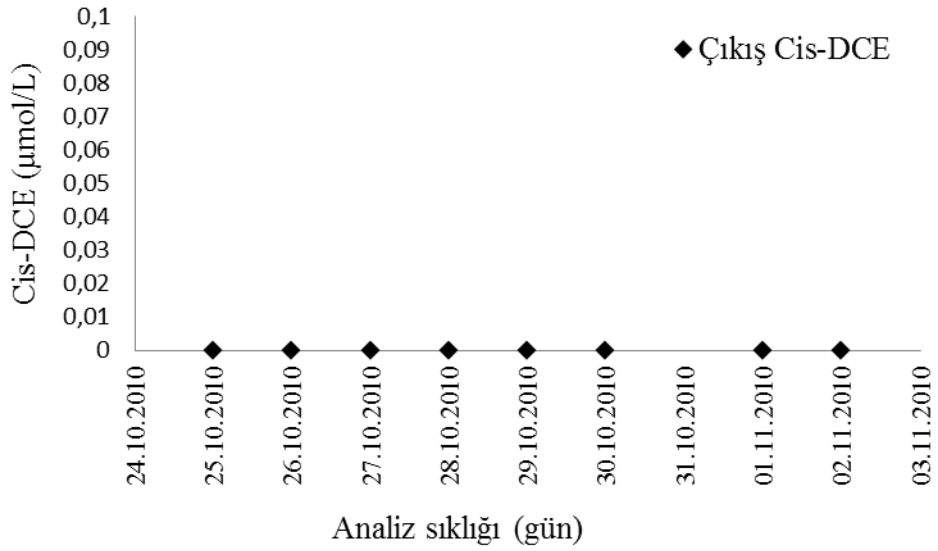
Şekil 4.49: Reaktör giriş TCE konsantrasyonu

Reaktör çıkış suyunda 1,233 - 59,441 $\mu\text{mol/L}$ aralığında TCE konsantrasyonu tespit edilmiştir (Şekil 4.50).



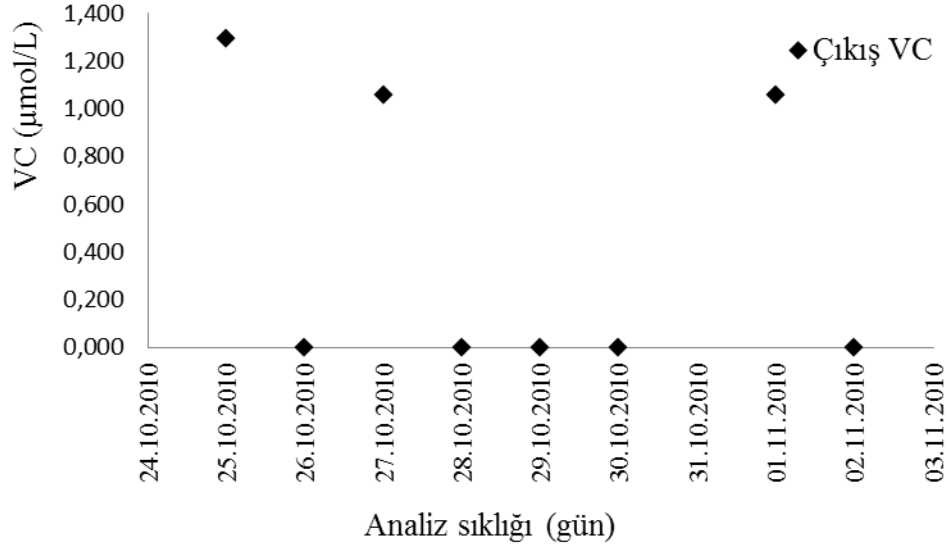
Şekil 8.50: Reaktör çıkış TCE konsantrasyonu

Reaktör çıkış suyunda halojensizleştirme ara ürünü olan Cis-DCE konsantrasyonu tespit edilmemiştir (Şekil 4.51).



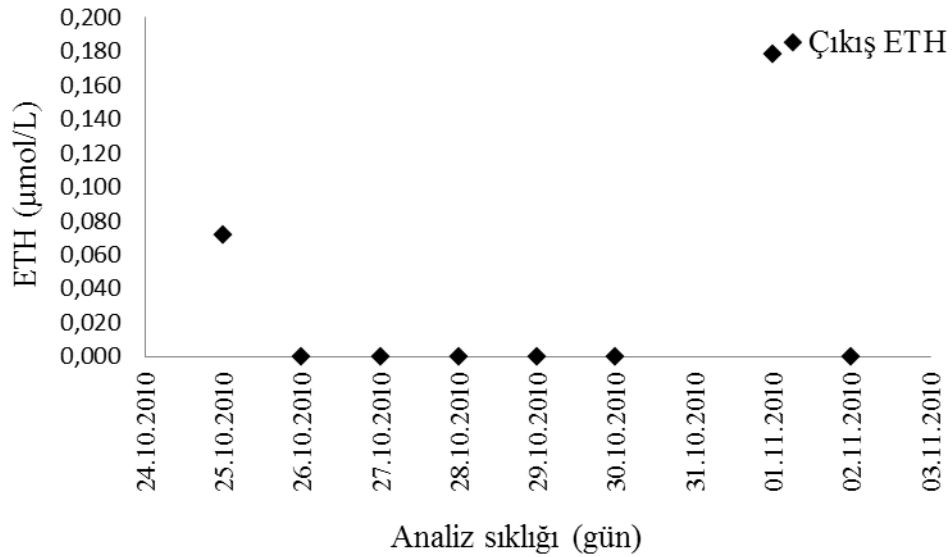
Şekil 4.51: Reaktör çıkış Cis-DCE konsantrasyonu

Reaktör çıkış suyunda 0 - 1,296 $\mu\text{mol/L}$ aralığında halojensizleştirme ara ürünü olan VC konsantrasyonu tespit edilmiştir (Şekil 4.52).



Şekil 4.52: Reaktör çıkış VC konsantrasyonu

Reaktör çıkış suyunda 0 - 0,178 $\mu\text{mol/L}$ aralığında halojensizleştirme ara ürünü olan ETH konsantrasyonu tespit edilmiştir (Şekil 4.53).



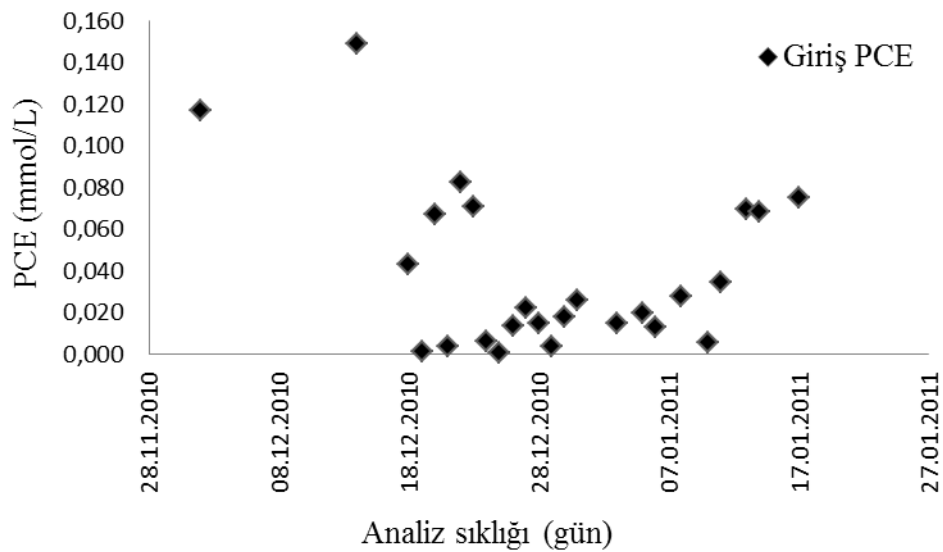
Şekil 4.53: Reaktör çıkış ETH konsantrasyonu

4.3.2. PCE Beslemeli İşletim

02.12.2010 ile 17.01.2011 tarihleri arasında PCE beslemeli sürekli işletim yapılmıştır. İşletim esnasında reaktör giriş ve çıkış halojen analizleri ile kimyasal analizler yapılmıştır. Elde edilen analiz sonuçlarına göre halojen sonuçları halojen sonuçları başlığı altında, hesaplanan akı sonuçları akı sonuçları başlığı altında, kimyasal analiz sonuçları kimyasal analiz sonuçları başlığı altında ve biyofilm tarafından kullanılan H_2 miktarı ise biyofilm tarafından kullanılan H_2 miktarı başlığı altında verilmiştir.

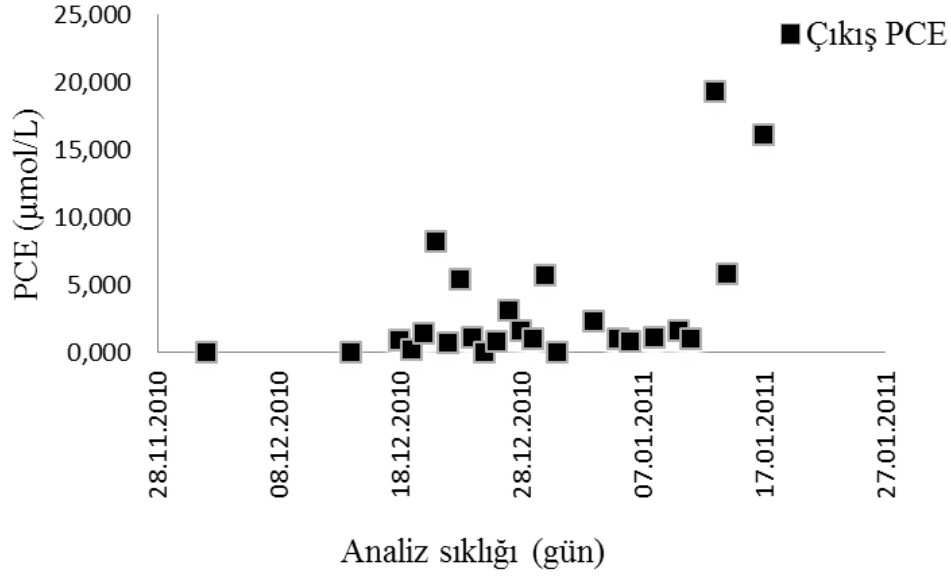
4.3.2.1. Halojen Sonuçları

Bu işletmede reaktöre verilen PCE ETH'e kadar indirgenmiştir. Ancak reaktör çıkış suyunda sadece PCE, VC ve ETH tespit edilmiştir. TCE ve CİS-DCE tespit edilmemiştir. Bu durumun biyofilmdeki mikroorganizma popülasyonundaki artıştan kaynaklandığı ve buna bağlı olarak TCE ve Cis-DCE'nin hemen VC' ve ETH'e dönüştüğü düşünülmektedir. Çünkü PCE VC ve ETH' dönüşmeden sırasıyla önce TCE ve Cis-DCE'e dönüşmektedir. Bu işletmede elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir. Reaktöre 0,006 - 0,149 mmol/L aralığında PCE konsantrasyonu verilmiştir (Şekil 4.54).



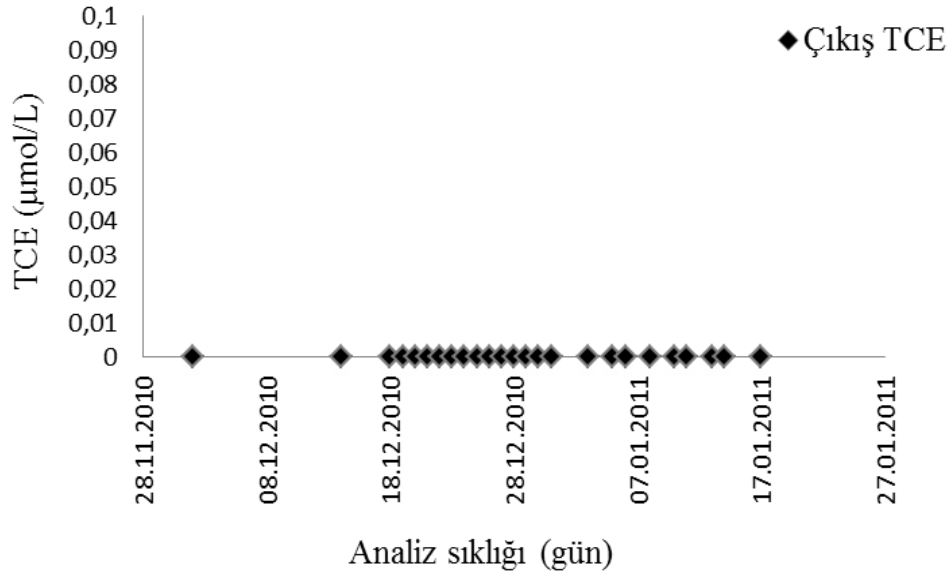
Şekil 4.54: Reaktör giriş PCE konsantrasyonu

Reaktör çıkış suyunda 0 - 19,355 $\mu\text{mol/L}$ aralığında PCE konsantrasyonu tespit edilmiştir (Şekil 4.55).



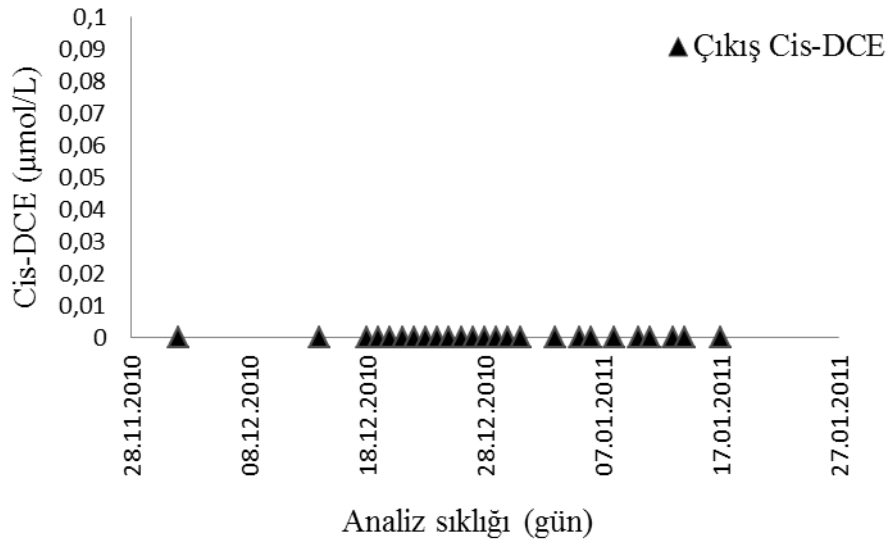
Şekil 4.55: Reaktör çıkış PCE konsantrasyonu

Reaktör çıkış suyunda TCE tespit edilmemiştir (Şekil 4.56).



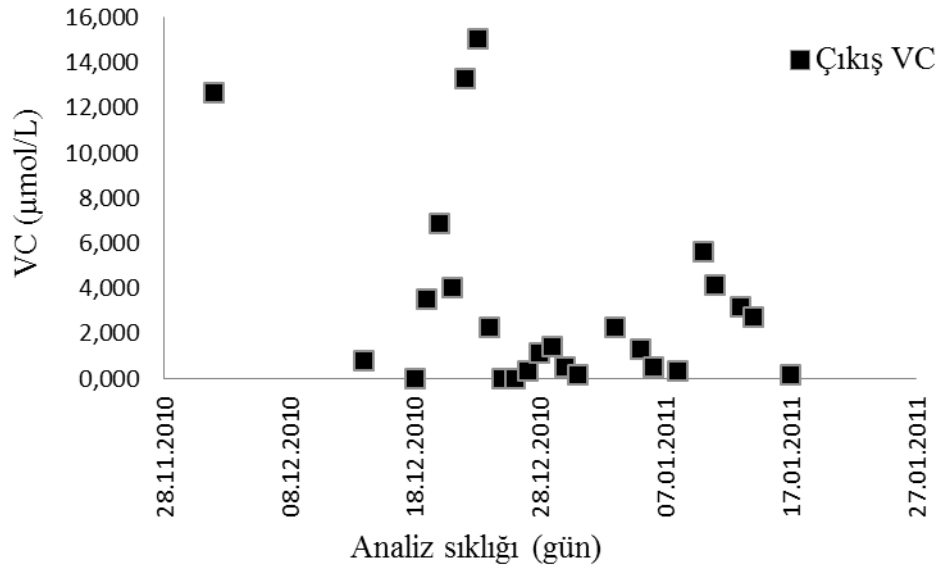
Şekil 4.56: Reaktör çıkış TCE konsantrasyonu

Reaktör çıkış suyunda Cis-DCE tespit edilmemiştir (Şekil 4.57).



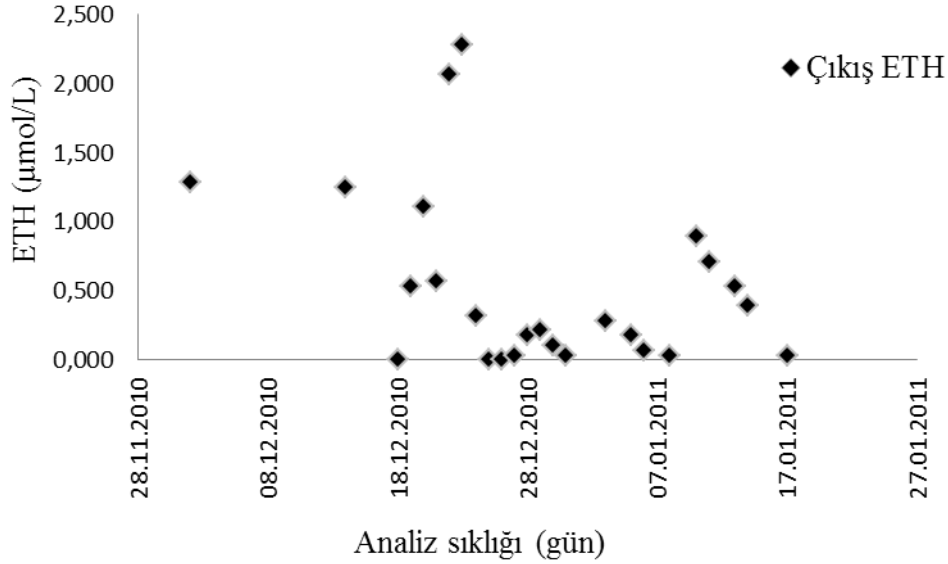
Şekil 4.57: Reaktör çıkış Cis-DCE konsantrasyonu

Reaktör çıkış suyunda 0 - 15,040 µmol/L aralığında halojensizleştirme ara ürünü olan VC konsantrasyonu tespit edilmiştir (Şekil 4.58).



Şekil 4.58: Reaktör çıkış VC konsantrasyonu

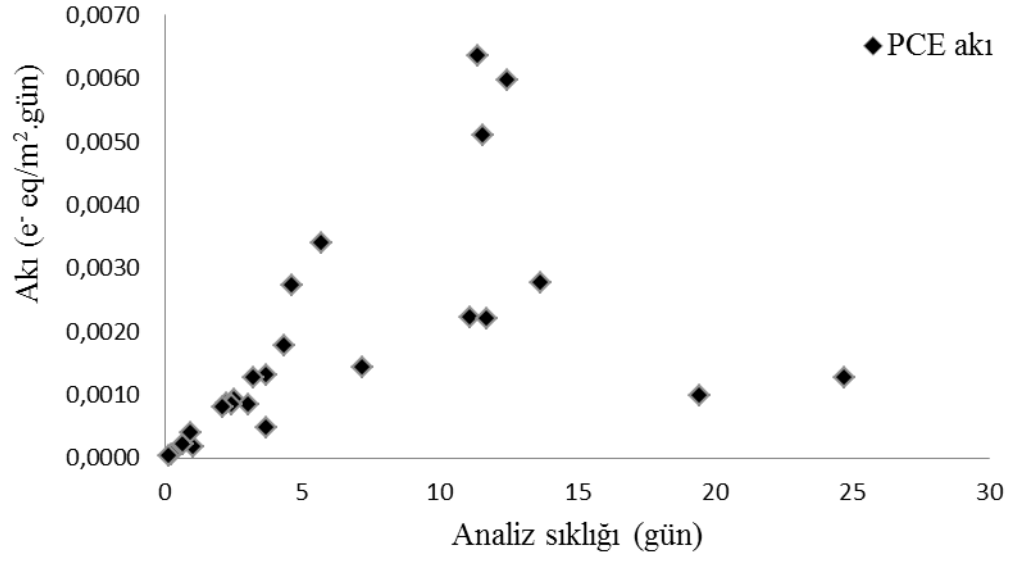
Reaktör çıkış suyunda 0 - 2,282 $\mu\text{mol/L}$ aralığında halojensizleştirme ara ürünü olan ETH konsantrasyonu tespit edilmiştir (Şekil 4.59).



Şekil 4.59: Reaktör çıkış ETH konsantrasyonu

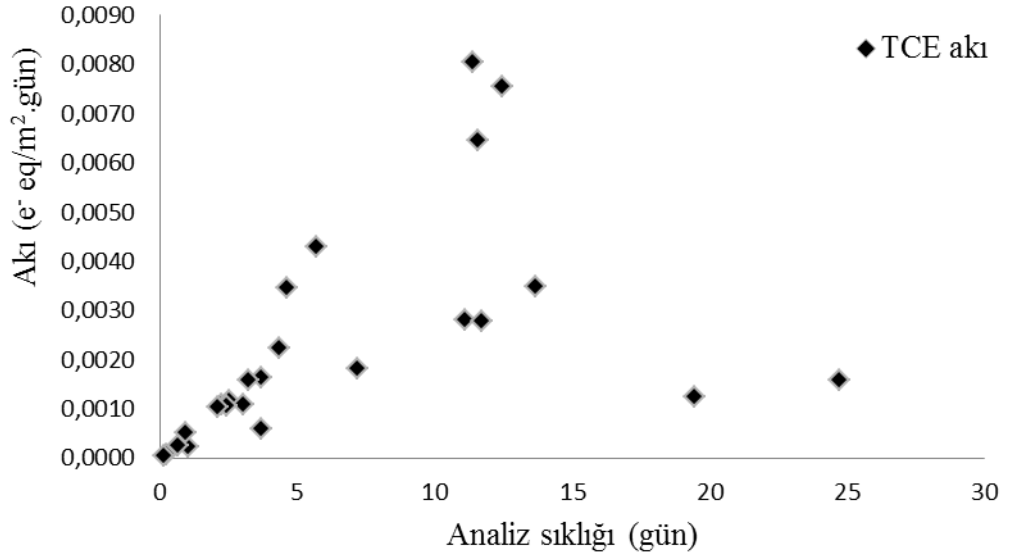
4.3.2.2. Akı Sonuçları

Akı sonuçları için 28.11.2010 ile 27.01.2011 tarihleri arasında ETH'e kadar dönüşümün olduğu analizler baz alınmıştır. Hesaplamalarda halojen elektron eşdeğer akıları Denklem 2.14, Denklem 2.15, Denklem 2.16, Denklem 2.17 ve Denklem 2.18'den nitrat elektron eşdeğer akısı Denklem 2.19'dan ve sülfat elektron eşdeğer akısı Denklem 2.20'den hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir. Ayrıca elektron eşdeğer akıları Tablo 4.3'de ve halojen akı yüzdeleri ise Tablo 4.4'de verilmiştir. Reaktörde hesaplanan akıların reaktördeki elektron alıcıların miktarına bağlı olarak değişiklik gösterdiği tespit edilmiştir. Reaktörde hesaplanan PCE elektron eşdeğer akısı 0,0002 - 0,0051 $\text{e}^- \text{eq/m}^2 \cdot \text{gün}$ aralığında tespit edilmiştir (Şekil 4.60).



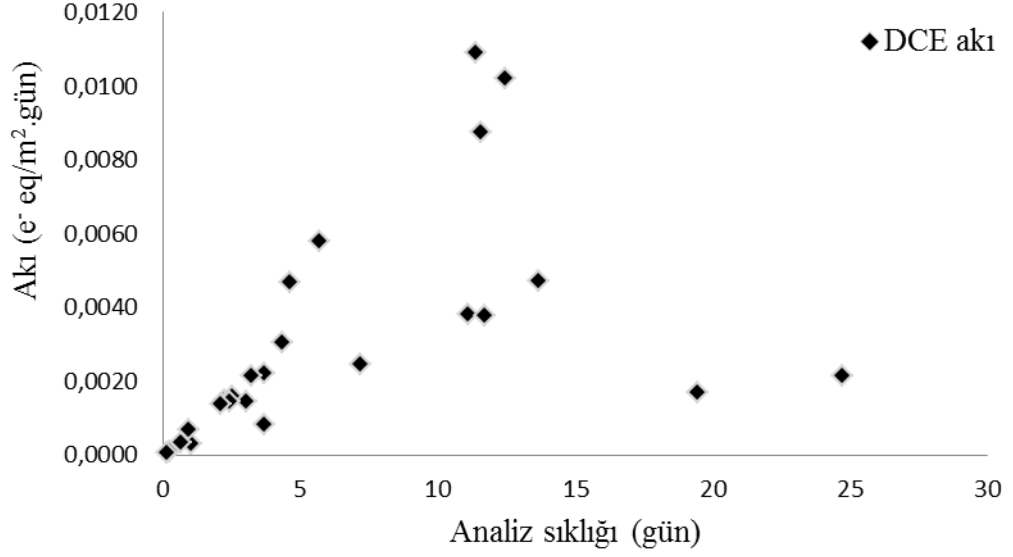
Şekil 4.60: Hesaplanan PCE elektron eşdeğer akısı

Reaktörde hesaplanan TCE elektron eşdeğer akısı 0,000 - 0,0064 e⁻ eq/m².gün aralığında tespit edilmiştir (Şekil 4.61).



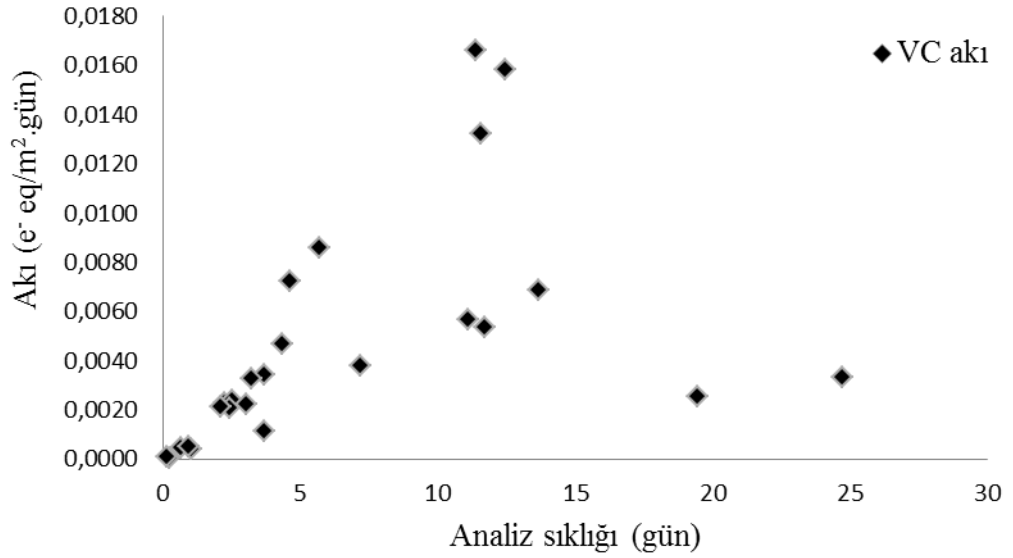
Şekil 4.61: Hesaplanan TCE elektron eşdeğer akısı

Reaktörde hesaplanan DCE elektron eşdeğer akısı $0,0001 - 0,0087 \text{ e}^- \text{ eq/m}^2 \cdot \text{gün}$ arasında tespit edilmiştir (Şekil 4.62).



Şekil 4.62: Hesaplanan DCE elektron eşdeğer akısı

Reaktörde hesaplanan VC elektron eşdeğer akısı $0,0001 - 0,0132 \text{ e}^- \text{ eq/m}^2 \cdot \text{gün}$ aralığında tespit edilmiştir (Şekil 4.63).



Şekil 4.63: Hesaplanan VC elektron eşdeğer akısı

Tablo 4.3. Halojen elektron eşdeğer akıları

TARİH	PCE akı (e ⁻ eq/m ² .gün)	TCE akı (e ⁻ eq/m ² .gün)	DCE akı (e ⁻ eq/m ² .gün)	VC akı (e ⁻ eq/m ² .gün)	Nitrat akı (e ⁻ eq/m ² .gün)	Sülfat akı (e ⁻ eq/m ² .gün)
19.12.2010	0,0000	0,0001	0,0001	0,0000	0,197	0,019
20.12.2010	0,0022	0,0028	0,0038	0,0057	0,325	0,018
22.12.2010	0,0028	0,0035	0,0047	0,0069	0,324	0,026
23.12.2010	0,0022	0,0028	0,0038	0,0053	0,343	0,022
25.12.2010	0,0000	0,0000	0,0001	0,0001	0,317	0,002
27.12.2010	0,0013	0,0016	0,0022	0,0034	0,534	0,013
29.12.2010	0,0002	0,0003	0,0003	0,0004	0,826	0,026
03.01.2011	0,0008	0,0011	0,0014	0,0021	0,711	0,012
08.01.2011	0,0027	0,0035	0,0047	0,0072	0,920	0,005
13.01.2011	0,0051	0,0064	0,0087	0,0132	0,507	0,006

Not: Giderilen tüm halojenlerin indirgendiği kabulü yapılmıştır.

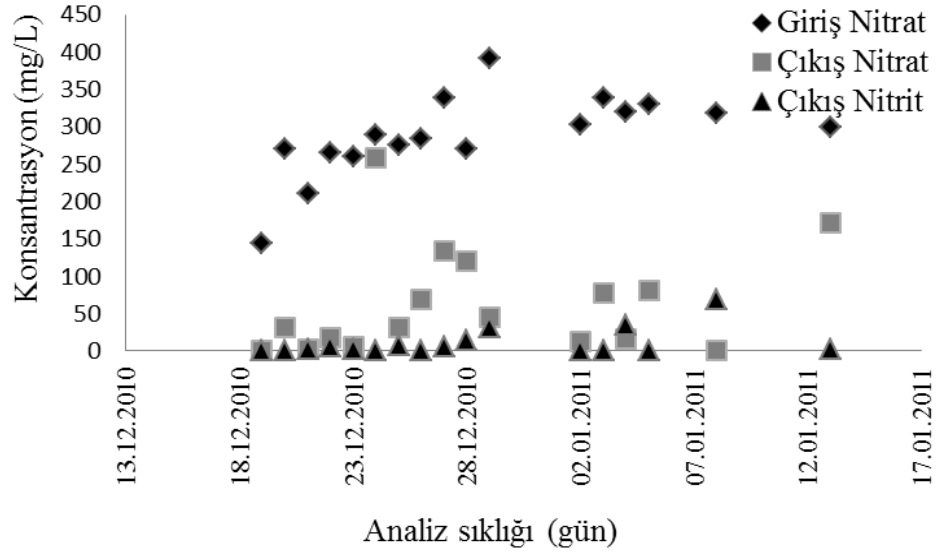
Tablo 4.4. Halojen akı yüzdeleri

TARİH	% PCE	% TCE	% Cis-DCE	% VC	% Nitrat	% Sülfat
19.12.2010	0,02	0,03	0,04	0,00	91,21	8,70
20.12.2010	0,62	0,78	1,06	1,58	90,82	5,14
22.12.2010	0,75	0,95	1,28	1,87	88,15	6,99
23.12.2010	0,58	0,73	0,99	1,41	90,50	5,78
25.12.2010	0,01	0,01	0,02	0,03	99,40	0,53
27.12.2010	0,23	0,30	0,40	0,62	96,18	2,27
29.12.2010	0,02	0,03	0,04	0,05	96,80	3,06
03.01.2011	0,11	0,14	0,20	0,28	97,58	1,68
08.01.2011	0,29	0,37	0,50	0,77	97,56	0,52
13.01.2011	0,94	1,18	1,60	2,42	92,81	1,05

4.3.2.3. Kimyasal Sonuçlar

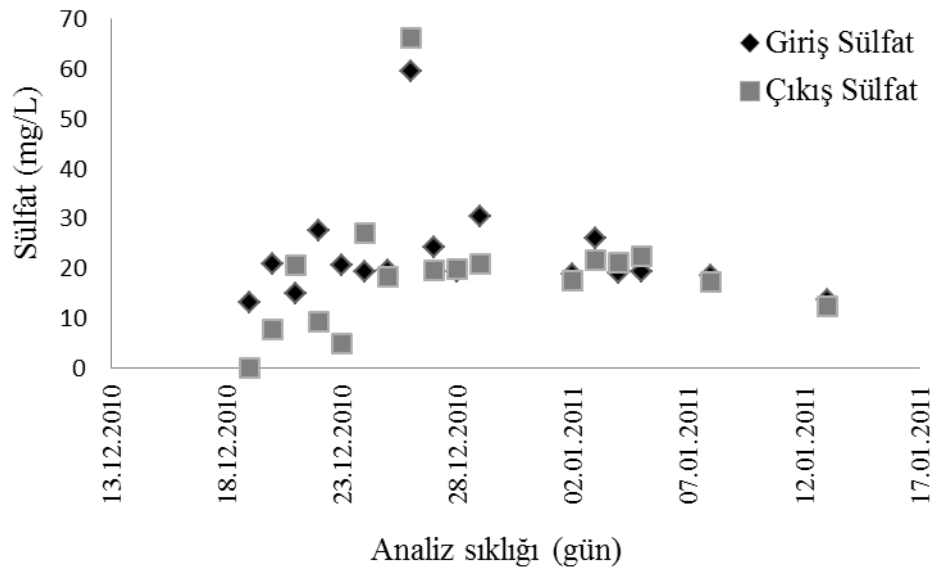
Bu işletmede reaktörde elektron alıcılardan nitrat ve sülfat indirgendiğinden nitrat ve sülfat analizleri ve halojen dönüşümünden kaynaklı klorür değişimini görmek amacıyla klorür analizi yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir

Reaktöre ortalama 288,84 mg/L’lik nitrat konsantrasyonu verilmiş olup çıkış suyunda ortalama 63,44 mg/L’lik nitrat konsantrasyonuna ve ortalama 10,19 mg/L’lik bir nitrit konsantrasyonu tespit edilmiştir (Şekil 4.64).



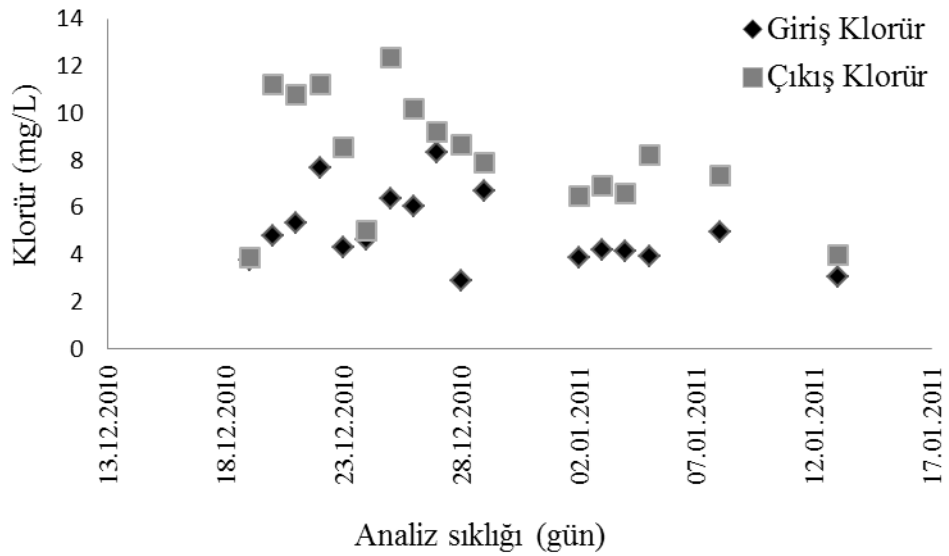
Şekil 4.64: Reaktör giriş ve çıkış nitrat konsantrasyonu

Reaktöre ortalama 22,71 mg/L’lik sülfat konsantrasyonu verilmiş olup çıkış suyunda ortalama 19,32 mg/L’lik bir sülfat konsantrasyonuna dönüşmüştür. Ancak işletim esnasında sülfatın bazen azaltıldığı bazende azalmadığı tespit edilmiştir (Şekil 4.65).



Şekil 4.65: Reaktör giriş ve çıkış sülfat konsantrasyonu

Reaktöre ortalama 5,004 mg/L'lik klorür konsantrasyonu verilmiş olup çıkış suyunda ortalama 8,134 mg/L'lik bir klorür konsantrasyonu tespit edilmiştir (Şekil 4.66). Reaktörde klorür değişiminin indirgenen halojen miktarı ile ilişkisi stokiyometrik olarak incelenmiştir. Bu amaçla sırasıyla aşağıdaki çalışmalar tablolastırılmıştır. Reaktörde ölçülen giriş ve çıkış halojen analizleri Tablo 4.5'de verilmiştir. Reaktörde giderilen PCE konsantrasyonundan ve Denklem 2.35, Denklem 2.36, Denklem 2.37 ve Denklem 2.38'den stokiyometrik olarak olması gereken halojen miktarları hesaplanmıştır ve Tablo 4.6'de verilmiştir. Stokiyometrik olarak olması gereken halojen miktarları ve reaktör çıkış suyunda elde edilen halojen sonuçlarından reaktör içerisinde dönüşen halojen miktarları tespit edilmiştir ve Tablo 4.7'de verilmiştir. Dönüşen halojen miktarlarından stokiyometrik olarak ortama salınan klorür miktarı Denklem 2.39, Denklem 2.40, Denklem 2.41 ve Denklem 2.42'den hesaplanmıştır ve Tablo 4.8'de verilmiştir. Reaktörde giriş ve çıkış numunelerinde ölçülen klorür konsantrasyonu ve stokiyometrik olarak hesaplanan klorür konsantrasyonu Tablo 4.9'da verilmiştir.



Şekil 4.66: Reaktör giriş ve çıkış klorür konsantrasyonu

Tablo 4.5 Reaktörde ölçülen giriş ve çıkış halojen konsantrasyonları

Giriş PCE (mg/L)	Çıkış PCE (mg/L)	Çıkış TCE (mg/L)	Çıkış DCE (mg/L)	Çıkış VC (mg/L)	Çıkış ETH (mg/L)
19,43	0	0	0	0,79	0,036
24,72	0	0	0	0,05	0,035
7,17	0,15	0	0	0	0
0,27	0,04	0	0	0,22	0,015
11,12	0,24	0	0	0,43	0,031
13,67	0,12	0	0	0,83	0,058
11,72	0,9	0	0	0,94	0,064
1,04	0,18	0	0	0,14	0,009
0,17	0	0	0	0	0
2,26	0,14	0	0	0	0
3,71	0,52	0	0	0,02	0,001
2,52	0,26	0	0	0,07	0,005
0,67	0,17	0	0	0,09	0,006
3,04	0,95	0	0	0,03	0,003
4,34	0	0	0	0,01	0,001
2,44	0,39	0	0	0,14	0,008
3,25	0,16	0	0	0,08	0,005
2,13	0,14	0	0	0,03	0,002
4,65	0,18	0	0	0,02	0,001
0,93	0,27	0	0	0,35	0,025
5,71	0,16	0	0	0,26	0,02
11,56	3,21	0	0	0,2	0,015
11,37	0,96	0	0	0,17	0,011
12,45	2,68	0	0	0,01	0,001

Tablo 4.6 Reaktörde giderilen PCE konsantrasyonundan ve denklem 2.35, denklem 2.36, denklem 2.37 ve denklem 2.38'den stokiyometrik olarak olması gereken halojen miktarları

PCE (mg/L)	TCE (mg/L)	DCE (mg/L)	VC (mg/L)	ETH (mg/L)
19,430	15,389	11,357	7,325	3,289
24,720	19,578	14,449	9,319	4,184
7,020	5,560	4,103	2,647	1,188
0,230	0,182	0,134	0,087	0,039
10,880	8,617	6,359	4,102	1,842
13,550	10,732	7,920	5,108	2,294
10,820	8,569	6,324	4,079	1,832
0,860	0,681	0,503	0,324	0,146
0,170	0,135	0,099	0,064	0,029
2,120	1,679	1,239	0,799	0,359
3,190	2,526	1,865	1,203	2,449
2,260	1,790	1,321	0,852	0,383
0,500	0,396	0,292	0,188	0,085
2,090	1,655	1,222	0,788	0,354
4,340	3,437	2,537	1,636	0,735
2,050	1,624	1,198	0,773	0,347
3,090	2,447	1,806	1,165	3,449
1,990	1,576	1,163	0,750	0,337
4,470	3,540	2,613	1,685	0,757
0,660	0,523	0,386	0,249	0,112
5,550	4,396	3,244	2,092	0,939
8,350	6,613	4,881	3,148	1,413
10,410	8,245	6,085	3,925	4,449
9,770	7,738	5,711	3,683	1,654

Not: Giderilen tüm PCE'nin indirgendiği kabulü yapılmıştır.

Tablo 4.7 Stokiyometrik olarak olması gereken halojen miktarları ve reaktör çıkış suyunda elde edilen halojen sonuçlarından reaktör içerisinde dönüşen halojen miktarları tespit edilmiştir

PCE (mg/L)	TCE (mg/L)	DCE (mg/L)	VC (mg/L)	ETH (mg/L)
19,430	15,389	11,357	6,535	3,253
24,720	19,578	14,449	9,269	4,149
7,020	5,560	4,103	2,647	1,188
0,230	0,182	0,134	-	0,024
10,880	8,617	6,359	3,672	1,811
13,550	10,732	7,920	4,278	2,236
10,820	8,569	6,324	3,139	1,768
0,860	0,681	0,503	0,184	0,137
0,170	0,135	0,099	0,064	0,029
2,120	1,679	1,239	0,799	0,359
3,190	2,526	1,865	1,183	2,448
2,260	1,790	1,321	0,782	0,378
0,500	0,396	0,292	0,098	0,079
2,090	1,655	1,222	0,758	0,351
4,340	3,437	2,537	1,626	0,734
2,050	1,624	1,198	0,633	0,339
3,090	2,447	1,806	1,085	3,444
1,990	1,576	1,163	0,720	0,335
4,470	3,540	2,613	1,665	0,756
0,660	0,523	0,386		0,087
5,550	4,396	3,244	1,832	0,919
8,350	6,613	4,881	2,948	1,398
10,410	8,245	6,085	3,755	4,438
9,770	7,738	5,711	3,673	1,653

Tablo 4.8 Dönüşen halojen miktarlarından denklem 2.39, denklem 2.40, denklem 2.41 ve denklem 2.42'ye göre stokiyometrik olarak ortama salınan klorür miktarı

PCE→TCE (mgCl/L)	TCE→DCE (mgCl/L)	DCE→VC (mgCl/L)	VC→ETH (mgCl/L)	Toplam Klorür (mgCl/L)
4,15	4,15	4,15	3,71	16,16
5,28	5,28	5,28	5,26	21,11
1,50	1,50	1,50	1,50	6,00
0,05	0,05	0,05	-	0,15
2,33	2,32	2,33	2,08	9,06
2,90	2,90	2,90	2,43	11,11
2,31	2,31	2,31	1,78	8,72
0,18	0,18	0,18	0,10	0,66
0,04	0,04	0,04	0,04	0,15
0,45	0,45	0,45	0,45	1,81
0,68	0,68	0,68	0,67	2,72
0,48	0,48	0,48	0,44	1,89
0,11	0,11	0,11	0,06	0,38
0,45	0,45	0,45	0,43	1,77
0,93	0,93	0,93	0,92	3,70
0,44	0,44	0,44	0,36	1,67
0,66	0,66	0,66	0,62	2,60
0,43	0,43	0,43	0,41	1,68
0,96	0,96	0,96	0,94	3,81
0,14	0,14	0,14		0,42
1,19	1,19	1,19	1,04	4,60
1,78	1,78	1,78	1,67	7,03
2,23	2,22	2,22	2,13	8,80
2,09	2,09	2,09	2,08	8,35

Not: Giderilen tüm halojenlerin indirgendiği kabulü yapılmıştır.

Tablo 4.9 Reaktörde giriş ve çıkış numunelerinde ölçülen klorür konsantrasyonu ve stokiyometrik olarak hesaplanan klorür konsantrasyonu

Tarih	Giriş Klorür (mg/L)	Çıkış Klorür (mg/L)	Toplam Açığa Çıkan Klorür (mg/L)	Stokiyometrik Klorür (mg/L)
19.12.2010	3,78	3,85	0,07	0,15
20.12.2010	4,8	11,19	6,39	9,06
22.12.2010	7,7	11,2	3,5	11,11
23.12.2010	4,3	8,57	4,27	8,72
24.12.2010	4,64	4,99	0,35	0,66
25.12.2010	6,36	12,34	5,98	0,15
26.12.2010	6,03	10,15	4,12	1,81
27.12.2010	8,31	9,19	0,88	2,72
28.12.2010	2,89	8,63	5,74	1,89
29.12.2010	6,71	7,89	1,18	0,38
03.01.2011	4,19	6,89	2,7	1,67
05.01.2011	3,95	8,24	4,29	2,6
08.01.2011	4,96	7,36	2,4	3,81
13.01.2011	3,04	3,99	0,95	7,03

4.3.2.4. Biyofilm Tarafından Kullanılan H₂ Miktarı

19.12.2010 ile 13.01.2011 tarihleri arasında yapılan analizler baz alınarak hesaplama yapılmıştır. Reaktörde ölçülen giriş ve çıkış halojen konsantrasyonları Tablo 4.5’de verilmiştir. Reaktörde giderilen PCE konsantrasyonundan ve Denklem 2.35, Denklem 2.36, Denklem 2.37 ve Denklem 2.38’den stokiyometrik olarak olması gereken halojen miktarları hesaplanmıştır ve Tablo 4.6’da verilmiştir. Stokiyometrik olarak olması gereken halojen miktarları ve reaktör çıkış suyunda elde edilen halojen sonuçlarından reaktör içerisinde dönüşen halojen miktarları tespit edilmiştir ve Tablo 4.7’de verilmiştir. Denklem 2.27, Denklem 2.28, Denklem 2.29 ve Denklem 2.30’dan halojen dönüşümü için harcanan toplam hidrojen miktarı hesaplanmıştır ve Tablo 4.10’de verilmiştir. Denklem 2.31, Denklem 2.32 ve Denklem 2.33’den nitrat ve sülfat için harcanan toplam hidrojen

miktarı hesaplanmıştır ve Tablo 4.11’de verilmiştir. Biyofilm tarafından kullanılan H₂ miktarı ise Denklem 2.34’den hesaplanmış olup Tablo 4.12’de ve Şekil 4.67’de verilmiştir.

Tablo 4.10. Halojenler için harcanan toplam hidrojen miktarı

Tarih	PCE →TCE için harcanan H ₂ (mg H ₂ /L)	TCE→DCE için harcanan H ₂ (mg H ₂ /L)	DCE→VC için harcanan H ₂ (mg H ₂ /L)	VC→ETH için harcanan H ₂ (mg H ₂ /L)	Toplam harcanan H ₂ (mg H ₂ /L)
02.12.2010	0,237	0,235	0,236	0,470	1,179
14.12.2010	0,302	0,300	0,301	0,666	1,568
18.12.2010	0,086	0,085	0,085	0,190	0,446
19.12.2010	0,003	0,003	0,003	0,000	0,008
20.12.2010	0,133	0,132	0,132	0,264	0,661
21.12.2010	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
22.12.2010	0,165	0,164	0,165	0,308	0,802
23.12.2010	0,132	0,131	0,132	0,226	0,620
24.12.2010	0,010	0,010	0,010	0,013	0,045
25.12.2010	0,002	0,002	0,002	0,005	0,011
26.12.2010	0,026	0,026	0,026	0,057	0,135
27.12.2010	0,039	0,039	0,039	0,085	0,201
28.12.2010	0,028	0,027	0,027	0,056	0,139
29.12.2010	0,006	0,006	0,006	0,007	0,025
30.12.2010	0,025	0,025	0,025	0,054	0,131
31.12.2010	0,053	0,053	0,053	0,117	0,275
03.01.2011	0,025	0,025	0,025	0,046	0,120
05.01.2011	0,038	0,037	0,038	0,078	0,191
06.01.2011	0,024	0,024	0,024	0,052	0,124
08.01.2011	0,055	0,054	0,054	0,120	0,283
10.01.2011	0,008	0,008	0,008	0,000	0,024
11.01.2011	0,068	0,067	0,067	0,132	0,334
13.01.2011	0,102	0,101	0,102	0,212	0,517
14.01.2011	0,127	0,126	0,127	0,270	0,650
17.01.2011	0,119	0,118	0,119	0,264	0,620

Not: Giderilen tüm halojenlerin indirgendiği kabulü ile harcanan H₂ miktarı hesaplanmıştır.

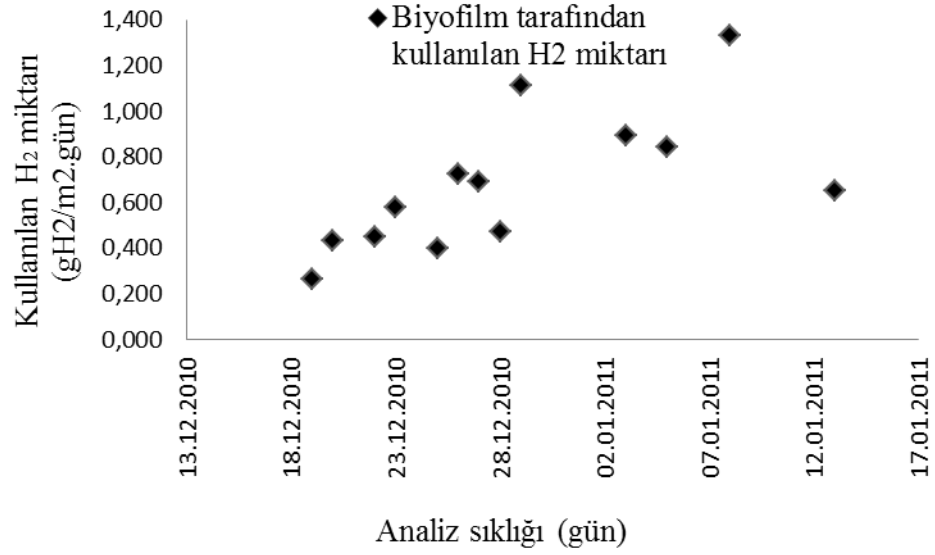
Tablo 4.11. Nitrat ve sülfat için harcanan toplam hidrojen miktarı

Tarih	Toplam giderilen nitrat (mg/L)	$\text{NO}_3^- \rightarrow \text{N}_2$ için harcanan H_2 (mg H_2/L)	Toplam giderilen sülfat (mg/L)	$\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{S}$ için harcanan H_2 (mg H_2/L)	Toplam harcanan H_2 (mg H_2/L)
19.12.2010	144,21	14,07	13,31	1,4	15,47
20.12.2010	238,59	23,3	13,06	1,37	24,68
22.12.2010	237,79	23,57	18,25	1,92	25,49
23.12.2010	251,81	24,67	85,57	8,98	33,65
25.12.2010	232,12	23,11	1,19	0,12	23,24
27.12.2010	195,83	19,49	4,47	0,47	19,96
29.12.2010	302,72	31,44	9,27	0,97	32,41
02.01.2011	288,49	28,21	1,31	0,14	28,34
03.01.2011	260,61	25,43	4,33	0,45	25,88
08.01.2011	224,9	26,01	1,17	0,12	26,13
13.01.2011	123,86	12,26	1,36	0,14	12,41

Tablo 4.12. Biyofilm tarafından kullanılan hidrojen miktarı

Tarih	Nitrat ve sülfat için harcanan H_2 (mg H_2/L)	Halojen için harcanan H_2 (mg H_2/L)	Toplam harcanan H_2 (mg H_2/L)	Biyofilm tarafından kullanılan H_2 miktarı (g $\text{H}_2/\text{m}^2 \cdot \text{gün}$)
19.12.2010	15,47	0,008	15,48	0,26607
20.12.2010	24,68	0,661	25,34	0,43561
22.12.2010	25,49	0,802	26,29	0,45196
23.12.2010	33,65	0,620	34,27	0,58911
25.12.2010	23,24	0,011	23,25	0,39968
26.12.2010	20,98	0,135	21,12	0,72593
27.12.2010	19,96	0,201	20,16	0,69315
28.12.2010	13,60	0,139	13,74	0,47221
29.12.2010	32,41	0,025	32,44	1,11513
03.01.2011	25,88	0,120	26,00	0,89389
05.01.2011	24,23	0,191	24,42	0,83963
08.01.2011	26,13	0,283	26,41	1,33184
13.01.2011	12,41	0,517	12,93	0,65181

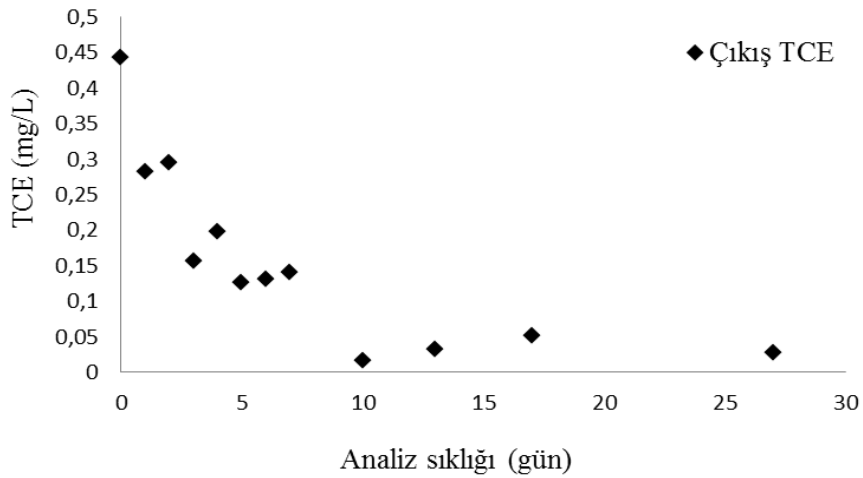
Reaktörde biyofilm tarafından kullanılan H_2 miktarı $0,264 - 1,332 \text{ gH}_2/\text{m}^2.\text{gün}$ aralığında değişmektedir (Şekil 4.67).



Şekil 4.67: Biyofilm tarafından kullanılan H_2 miktarı

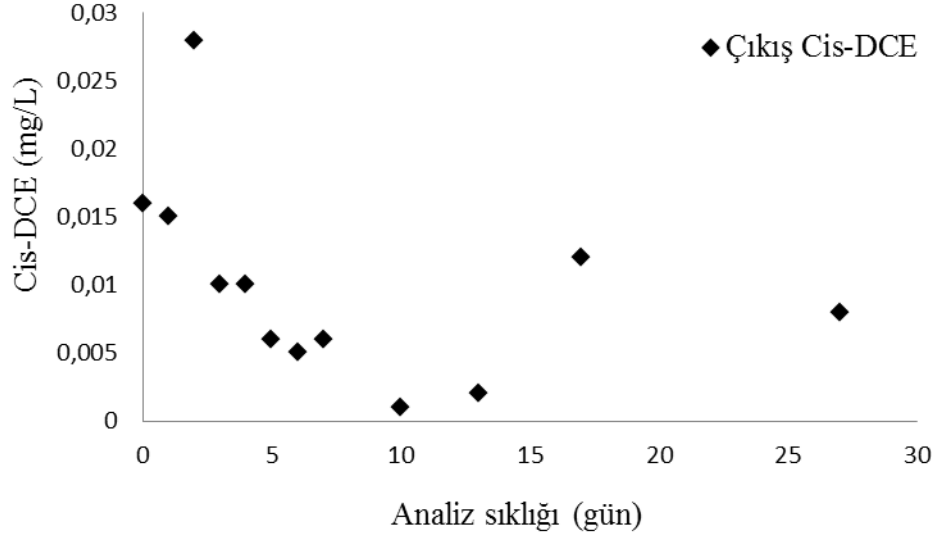
4.3.2.5. İndirgenme Hızı

Tam karışımli H_2 esaslı membran biyofilm reaktör 27 gün kesikli işletilmiştir. Reaktöre TCE verilmiş olup reaktör çıkış suyunda sırasıyla Cis-DCE, VC ve ETH tespit edilmiştir. Bu işletmede elde edilen indirgenme hızı ile ilgili sonuçlar aşağıda verilmiştir. Reaktörde TCE 27 gün içerisinde $1,332 \text{ mg/L}$ 'den $0,264 \text{ mg/L}$ 'ye azalmıştır (Şekil 4.68).



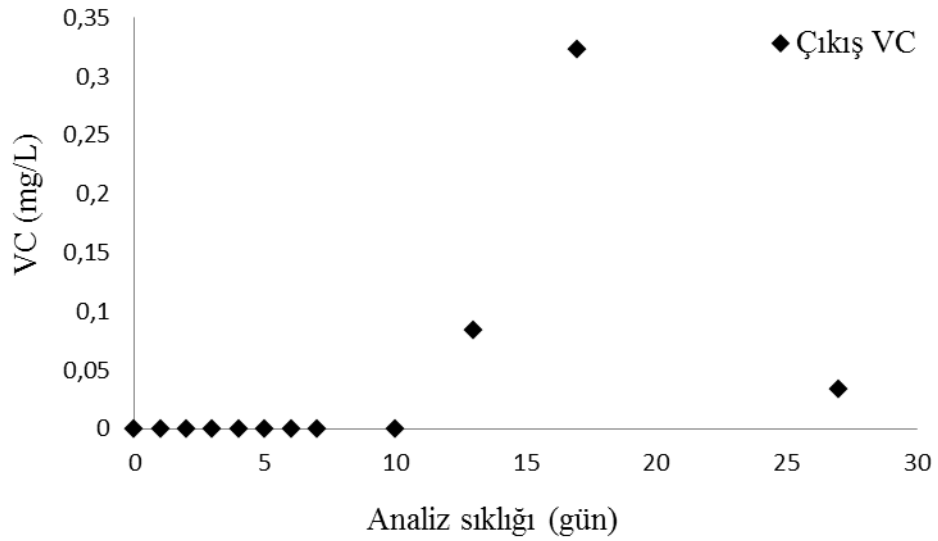
Şekil 4.68: Reaktörde TCE değişimi

Reaktörde Cis-DCE 1. gününde tespit edilmiş olup 0,001 - 0,028 mg/L aralığında değişmiştir (Şekil 4.69).



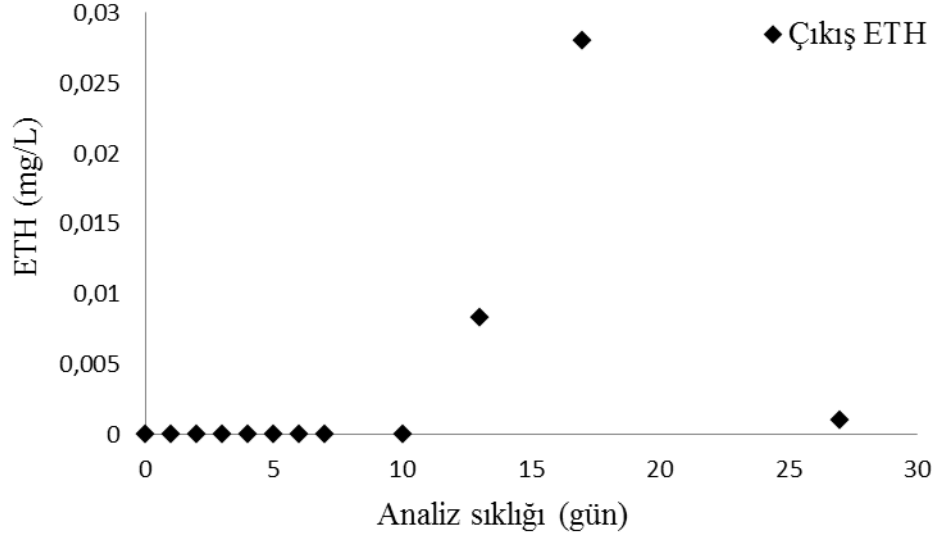
Şekil 4.69: Reaktörde Cis-DCE değişimi

Reaktörde VC 13. gününde tespit edilmiş olup 0,033 - 0,323 mg/L aralığında değişmiştir (Şekil 4.70).



Şekil 4.70: Reaktörde VC değişimi

Reaktörde ETH 13. gününde tespit edilmiş olup 0,001 - 0,028 mg/L aralığında değişmiştir (Şekil 4.71).



Şekil 4.71: Reaktörde ETH değişimi

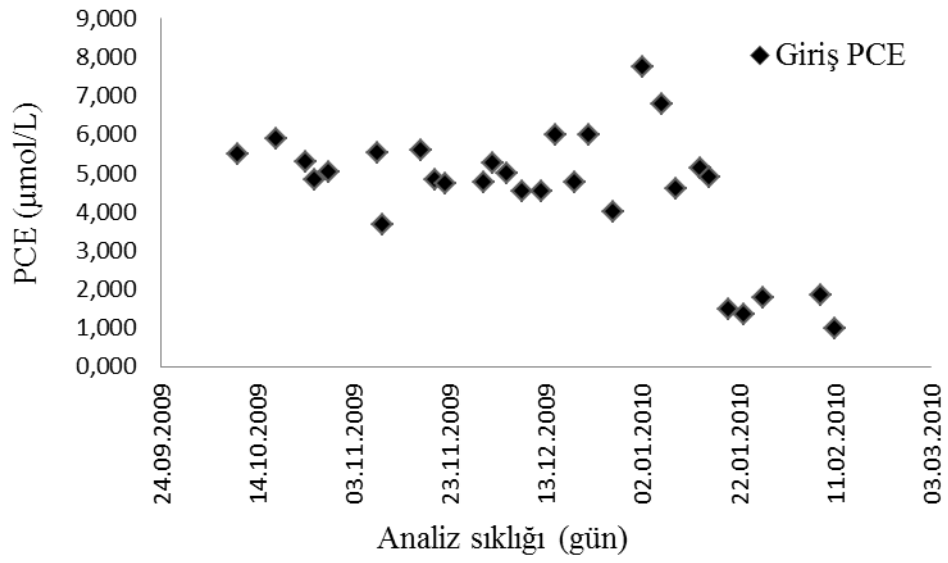
4.4. Sirkülasyonlu H₂ Esaslı Membran Biyofilm Reaktör

Üç adet Sirkülasyonlu H₂ esaslı membran biyofilm reaktör işletilmiştir. Her reaktör sırasıyla PCE, TCE ve DCE ile beslenmiştir. İşletme sonucu elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

4.4.1. PCE Beslemeli Sirkülasyonlu H₂ Esaslı Membran Biyofilm Reaktör

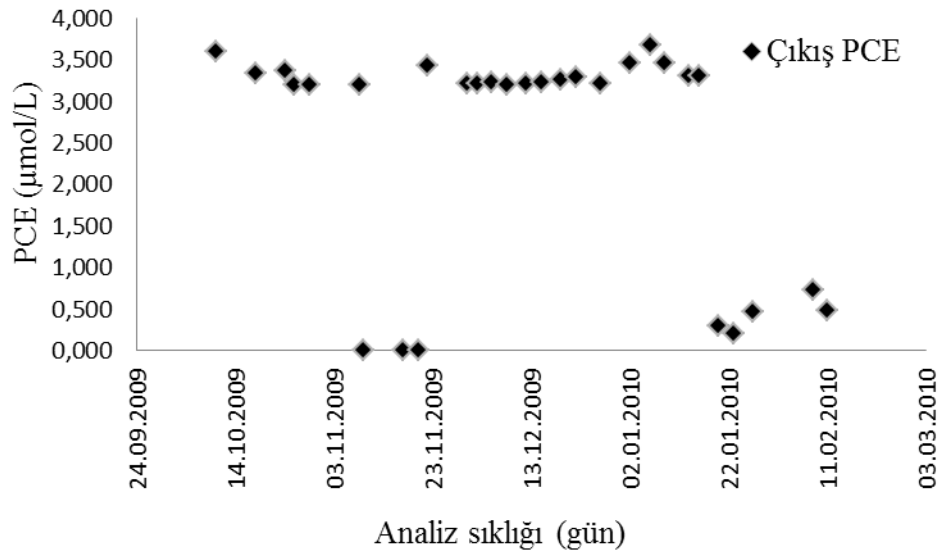
4.4.1.1. Birinci İşletim

İşletme esnasında H₂ basıncı 7,5 psi olup reaktöre verilen PCE TCE'e kadar indirgenmiştir. Bu dönüşüm esnasında nitrat ve sülfat değişimi incelenmiş olup pH ayarlaması HCl ile yapıldığından klorür değerlendirmesi yapılamamıştır. pH ve sıcaklık değerlendirmesi yapıp reaktörde akı ve biyofilm tarafından kullanılan H₂ miktarı hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir. Reaktöre 0,977 - 0,149 µmol/L aralığında PCE konsantrasyonu verilmiştir (Şekil 4.72).



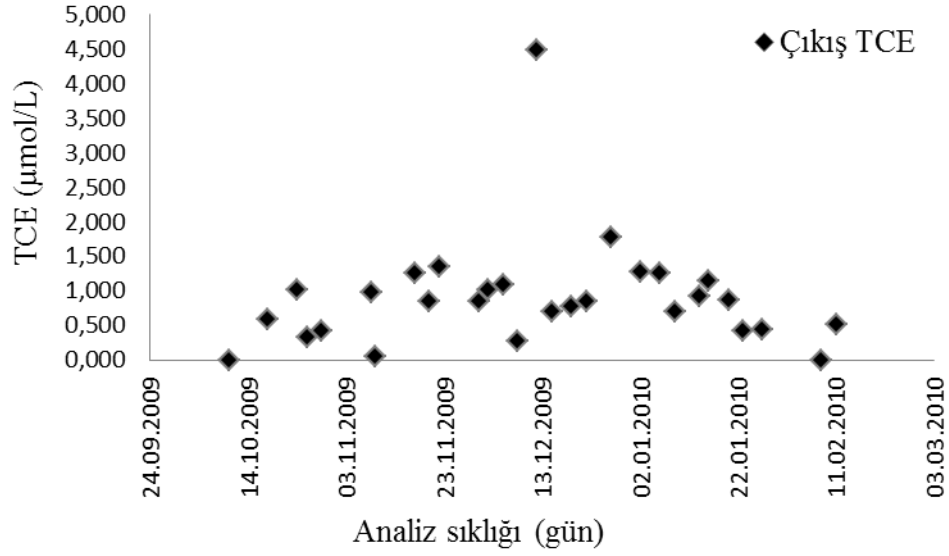
Şekil 4.72: Reaktör giriş PCE konsantrasyonu

Reaktör çıkış suyunda 0 – 3,684 µmol/L aralığında PCE konsantrasyonu tespit edilmiştir (Şekil 4.73).



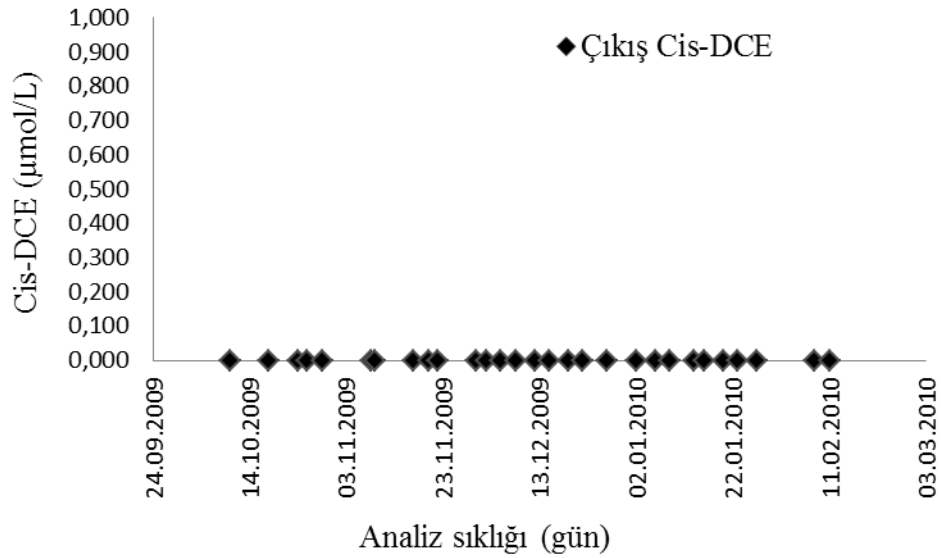
Şekil 4.73: Reaktör çıkış PCE konsantrasyonu

Reaktör çıkış suyunda 0 - 4,483 $\mu\text{mol/L}$ arasında halojensizleştirme ara ürünü olan TCE konsantrasyonu tespit edilmiştir (Şekil 4.74).



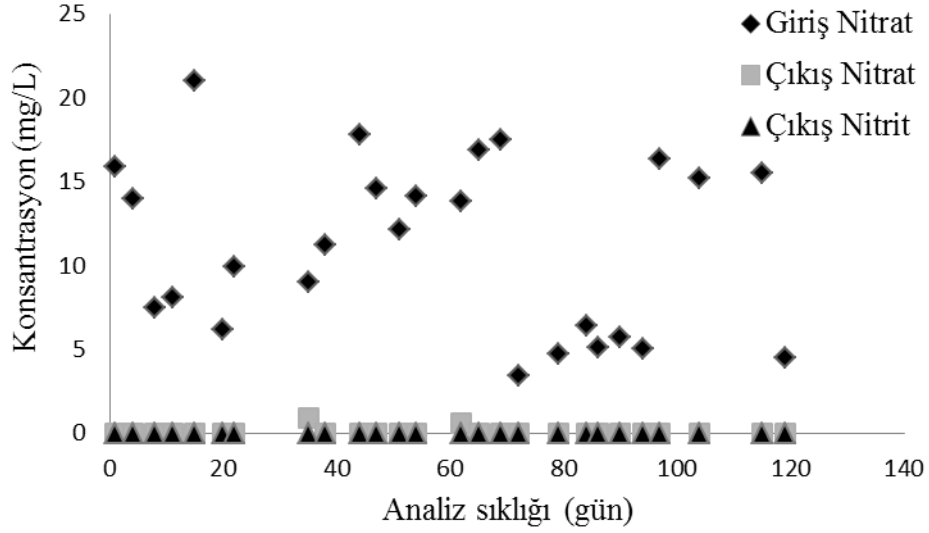
Şekil 4.74: Reaktör çıkış TCE konsantrasyonu

Reaktör çıkış suyunda halojensizleştirme ara ürünü olan Cis-DCE tespit edilmemiştir (Şekil 4.75).



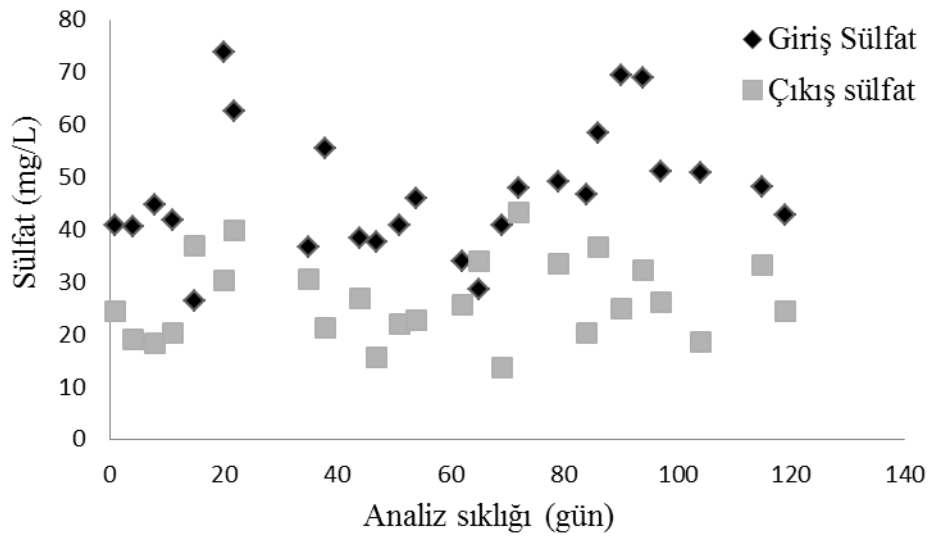
Şekil 4.75: Reaktör çıkış DCE konsantrasyonu

Reaktöre ortalama 11,21 mg/L nitrat verilmiş olup çıkış suyunda nitrat ve nitrite rastlanmamıştır (Şekil 4.76). Reaktörde nitrat azot gazına dönüşerek ortamdan uzaklaşmıştır.



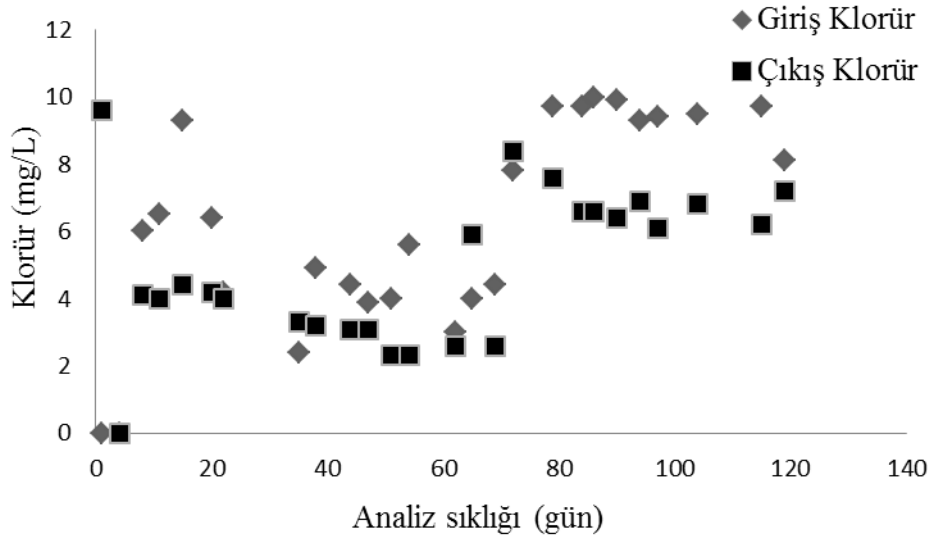
Şekil 4.76: Reaktör giriş ve çıkış nitrat konsantrasyonu.

Reaktöre ortalama 46,98 mg/L sülfat verilmiş olup çıkış suyunda ortalama 26,68 mg/L sülfat konsantrasyonu tespit edilmiştir (Şeki 4.77). Reaktörde sülfatın bir kısmı H_2S 'e dönüşerek ortamdan uzaklaştırılmıştır.



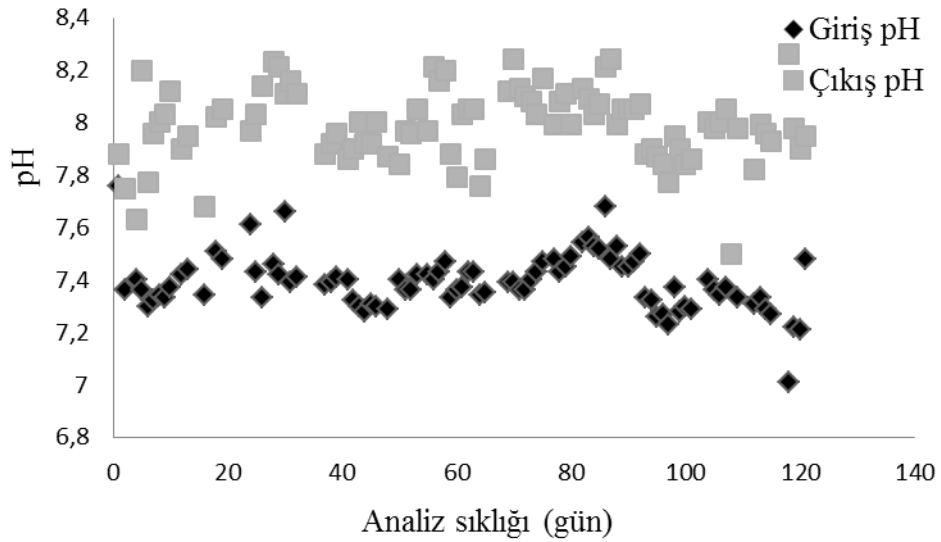
Şekil 4.77: Reaktör giriş ve çıkış sülfat konsantrasyonu.

pH ayarlamasında HCl asit kullanıldığından giriş klorür konsantrasyonu çıkış klorür konsantrasyonundan yüksek çıkmıştır (Şekil 4.78).



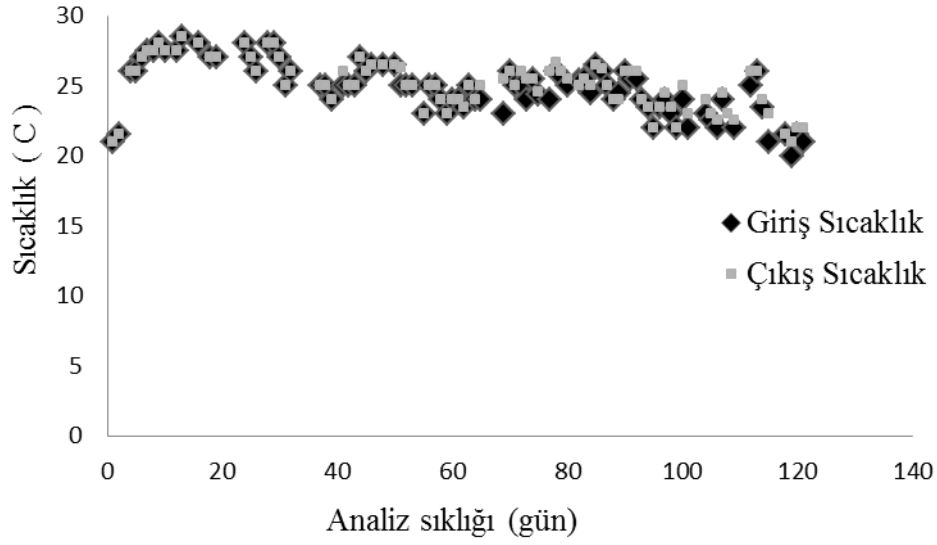
Şekil 4.78: Reaktör giriş ve çıkış klorür konsantrasyonu

Reaktör pH'ı 7.4 ile 8.2 arasında işletilmiştir (Şekil 4.79). Reaktör çıkış suyunda pH'ın artmasının nedeni ortama nitratin indirgenmesinden kaynaklı N_2 gazının salınmasıdır.



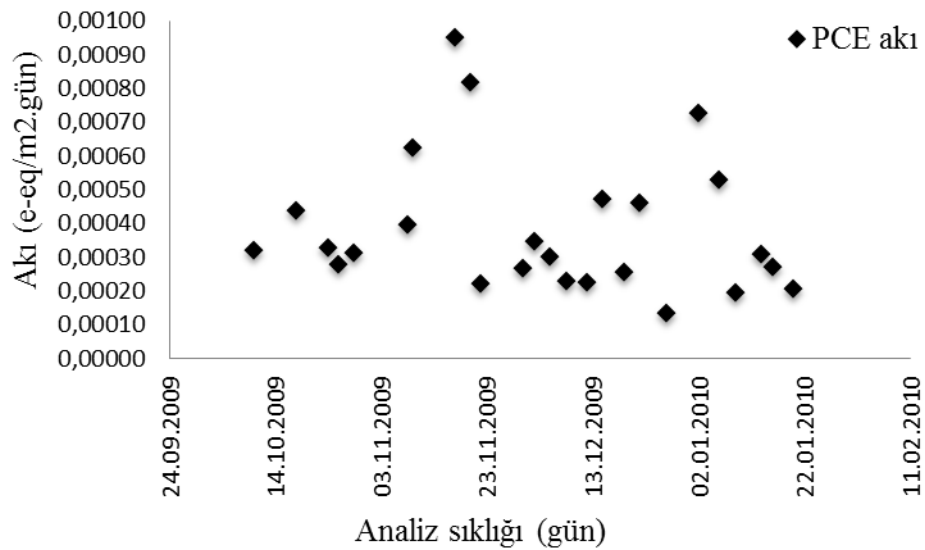
Şekil 4.79: Reaktör giriş ve çıkış pH değeri

Reaktör 23 - 28 °C sıcaklık aralığında işletilmiştir (Şekil 4.80).



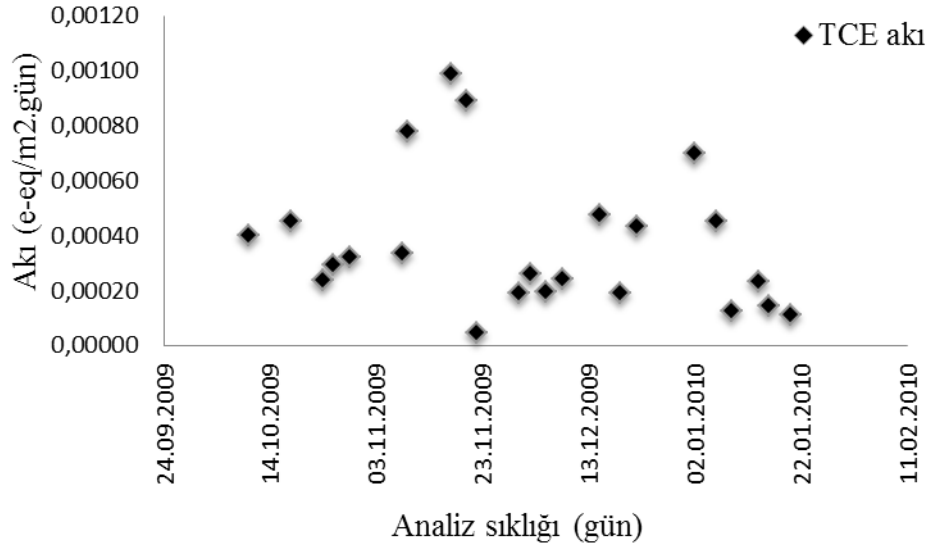
Şekil 4.80: Reaktör giriş ve çıkış sıcaklık değerleri.

Bu reaktörde elektron eşdeğer akıları Denklem 2.14, Denklem 2.15, Denklem 2.16, Denklem 2.17 ve Denklem 2.18'den, nitrat elektron eşdeğer akısı Denklem 2.19'dan ve sülfat elektron eşdeğer akısı Denklem 2.20'den hesaplanmıştır. Elde edilen halojen elektron eşdeğer akı sonuçları aşağıda resimlendirilmiş olup Tablo 4.13'de ve halojen akı yüzdelikleri ise Tablo 4.14'de verilmiştir. Reaktörde hesaplanan PCE elektron eşdeğer akısı 0,00013 - 0,00097 e⁻ eq/m².gün aralığında tespit edilmiştir (Şekil 4.81).



Şekil 4.81: Hesaplanan PCE elektron eşdeğer akısı

Reaktörde hesaplanan TCE elektron eşdeğer akısı 0,00011 - 0,00099 $e^- \text{ eq/m}^2 \cdot \text{gün}$ aralığında tespit edilmiştir (Şekil 4.82).



Şekil 4.82: Hesaplanan TCE elektron eşdeğer akısı

Tablo 4.13. Elektron eşdeğer akı sonuçları

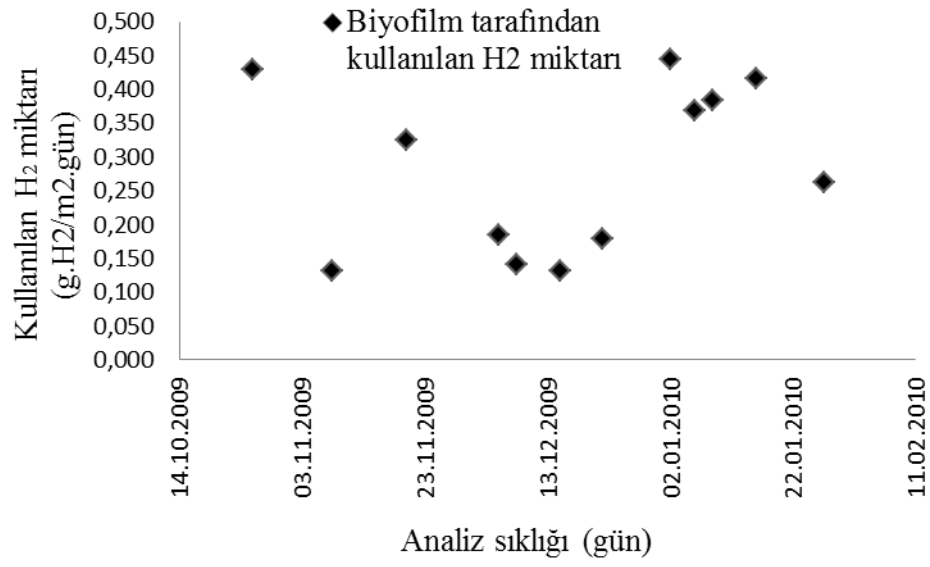
Tarih	PCE akı ($e^- \text{ eq/m}^2 \cdot \text{gün}$)	TCE akı ($e^- \text{ eq/m}^2 \cdot \text{gün}$)	Nitrat akı ($e^- \text{ eq/m}^2 \cdot \text{gün}$)	Sülfat akı ($e^- \text{ eq/m}^2 \cdot \text{gün}$)
24.10.09	0,00033	0,00024	0,04227	0,30700
08.11.09	0,00040	0,00033	0,06136	0,04300
17.11.09	0,00095	0,00099	0,12136	0,08100
20.11.09	0,00082	0,00089	0,09954	0,15600
05.12.09	0,00030	0,00019	0,09409	0,05900
08.12.09	0,00023	0,00024	0,11522	-
12.12.09	0,00022	-	0,11931	0,19200
15.12.09	0,00047	0,00048	0,02318	0,03100
22.12.09	0,00046	0,00043	0,03204	0,11000
27.12.09	0,00013	-	0,04363	0,18700
02.01.10	0,00073	0,00070	0,03886	0,31400
06.01.10	0,00053	0,00045	0,03409	0,25900
09.01.10	0,00019	0,00013	0,11113	0,17700
16.01.10	0,00027	0,00014	0,10363	0,22900

Not : Giderilen tüm halojenlerin indirgendiği kabulü yapılmıştır.

Tablo 4.14. Elektron eşdeğer akı yüzdelikleri

Tarih	% PCE	% TCE	% Nitrat	% Sülfat
24.10.09	0,09	0,07	12,08	87,75
08.11.09	0,38	0,31	58,39	40,92
17.11.09	0,47	0,48	59,40	39,65
20.11.09	0,32	0,35	38,69	60,64
05.12.09	0,20	0,12	61,26	38,42
08.12.09	0,20	0,21	99,59	-
12.12.09	0,07	0,00	38,30	61,63
15.12.09	0,85	0,87	42,05	56,23
22.12.09	0,32	0,30	22,42	76,96
27.12.09	0,06	0,00	18,91	81,04
02.01.10	0,21	0,20	10,97	88,63
06.01.10	0,18	0,15	11,59	88,07
09.01.10	0,07	0,05	38,53	61,36
16.01.10	0,14	0,08	-	99,78

Reaktörde biyofilm tarafından kullanılan H_2 miktarı hesaplanmıştır. Bu amaçla Denklem 2.27, Denklem 2.28, Denklem 2.29 ve Denklem 2.30'den halojen dönüşümü için harcanan toplam hidrojen miktarı hesaplanmıştır ve Tablo 4.15'de verilmiştir. Denklem 2.31, Denklem 2.32 ve Denklem 2.33'den nitrat ve sülfat için harcanan toplam hidrojen miktarı hesaplanmıştır ve Tablo 4.16'de verilmiştir. Biyofilm tarafından kullanılan H_2 miktarı ise Denklem 2.34'den hesaplanarak Tablo 4.17'de verilmiştir. Reaktörde biyofilm tarafından kullanılan H_2 miktarı 0,132 - 0,445 $gH_2/m^2.gün$ aralığında değişmiştir (Şekil 4.83).



Şekil 4.83: Biyofilm tarafından kullanılan H₂ miktarı

Tablo 4.15. Halojenler için harcanan toplam hidrojen miktarı

Tarih	PCE→TCE için harcanan H ₂ (mg/L)	TCE →ETH için harcanan H ₂ (mg/L)	Toplam harcanan H ₂ (mg/L)
10.10.09	0,004	0,011	0,015
18.10.09	0,005	0,012	0,017
24.10.09	0,004	0,005	0,009
26.10.09	0,003	0,008	0,011
29.10.09	0,004	0,009	0,012
08.11.09	0,005	0,008	0,013
09.11.09	0,007	0,022	0,029
17.11.09	0,011	0,026	0,038
20.11.09	0,010	0,024	0,034
30.11.09	0,003	0,004	0,007
02.12.09	0,004	0,006	0,010
05.12.09	0,004	0,004	0,008
08.12.09	0,003	0,006	0,009
15.12.09	0,006	0,013	0,018
19.12.09	0,003	0,004	0,007
22.12.09	0,005	0,011	0,017
02.01.10	0,009	0,018	0,027
06.01.10	0,006	0,011	0,017
09.01.10	0,002	0,003	0,005
14.01.10	0,004	0,005	0,009
16.01.10	0,003	0,003	0,006
20.01.10	0,002	0,002	0,004
23.01.10	0,002	0,004	0,007
27.01.10	0,003	0,005	0,008
08.02.10	0,002	0,007	0,009

Not: Giderilen TCE'nin ETH'e indirgendiği kabulü yapılmıştır.

Tablo 4.16. Nitrat ve sülfat için harcanan toplam hidrojen miktarı

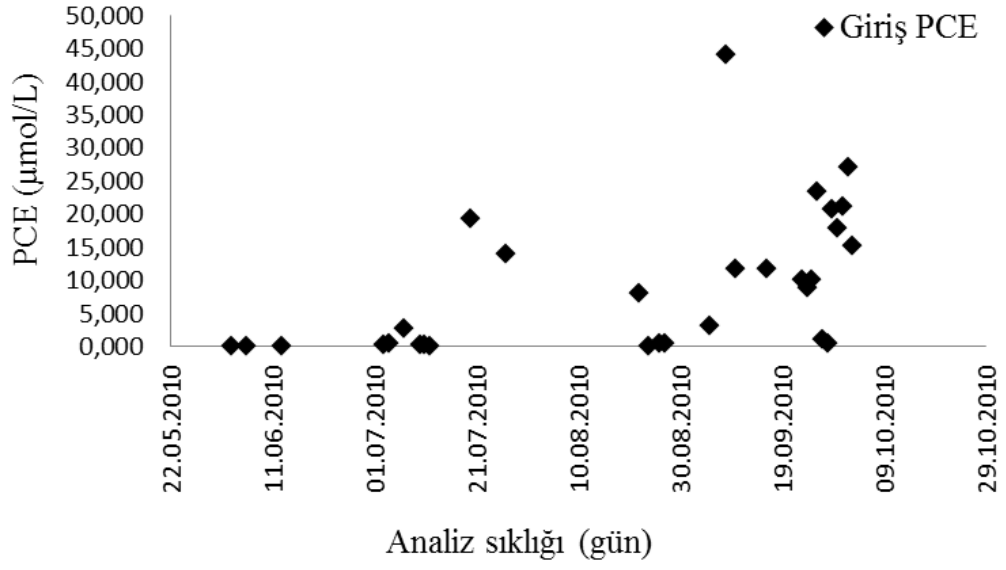
Tarih	Toplam giderilen nitrat (mg/L)	$\text{NO}_3^- \rightarrow \text{N}_2$ için harcanan H_2 (mg/L)	Toplam giderilen sülfat (mg/L)	$\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{S}$ için harcanan H_2 (mg/L)
08.10.2009	14,00	1,372	21,40	2,247
12.10.2009	12,22	1,197	26,40	2,772
15.10.2009	12,28	1,203	21,60	2,268
19.10.2009	28,55	2,798	-	0,000
24.10.2009	10,78	1,057	43,40	4,557
26.10.2009	27,21	2,666	22,70	2,384
08.11.2009	9,18	0,899	6,10	0,641
11.11.2009	12,68	1,243	34,20	3,591
17.11.2009	18,61	1,824	11,50	1,208
20.11.2009	15,14	1,484	22,10	2,321
24.11.2009	14,66	1,437	18,90	1,985
27.11.2009	16,80	1,646	23,30	2,447
05.12.2009	13,20	1,294	8,30	0,872
08.12.2009	16,90	1,656	-	0,000
12.12.2009	17,50	1,715	27,20	2,856
15.12.2009	10,95	1,073	4,50	0,473
22.12.2009	4,70	0,461	15,50	1,628
27.12.2009	6,40	0,627	26,40	2,772
29.12.2009	5,10	0,500	21,70	2,279
02.01.2010	5,70	0,559	44,40	4,662
06.01.2010	5,00	0,490	36,60	3,843
09.01.2010	19,27	1,888	25,00	2,625
16.01.2010	15,20	1,490	32,40	3,402
27.01.2010	15,50	1,519	14,90	1,565
31.01.2010	13,94	1,366	18,50	1,943

Tablo 4.17. Biyofilm tarafından kullanılan hidrojen miktarı

Tarih	Nitrat ve sülfat için harcanan H ₂ (mg/L)	Halojen için harcanan H ₂ (mg/L)	Toplam harcanan H ₂ (mg/L)	Biyofilm tarafından kullanılan H ₂ miktarı (gH ₂ /m ² .gün)
26.10.09	5,050	0,011	5,061	0,429
08.11.09	1,540	0,013	1,553	0,132
20.11.09	3,804	0,034	3,838	0,325
05.12.09	2,165	0,008	2,173	0,184
08.12.09	1,656	0,010	1,666	0,141
15.12.09	1,545	0,018	1,563	0,133
22.12.09	2,088	0,017	2,105	0,179
02.01.10	5,221	0,028	5,249	0,445
06.01.10	4,333	0,017	4,350	0,369
09.01.10	4,513	0,005	4,518	0,383
16.01.10	4,892	0,006	4,898	0,415
27.01.10	3,084	0,008	3,092	0,262

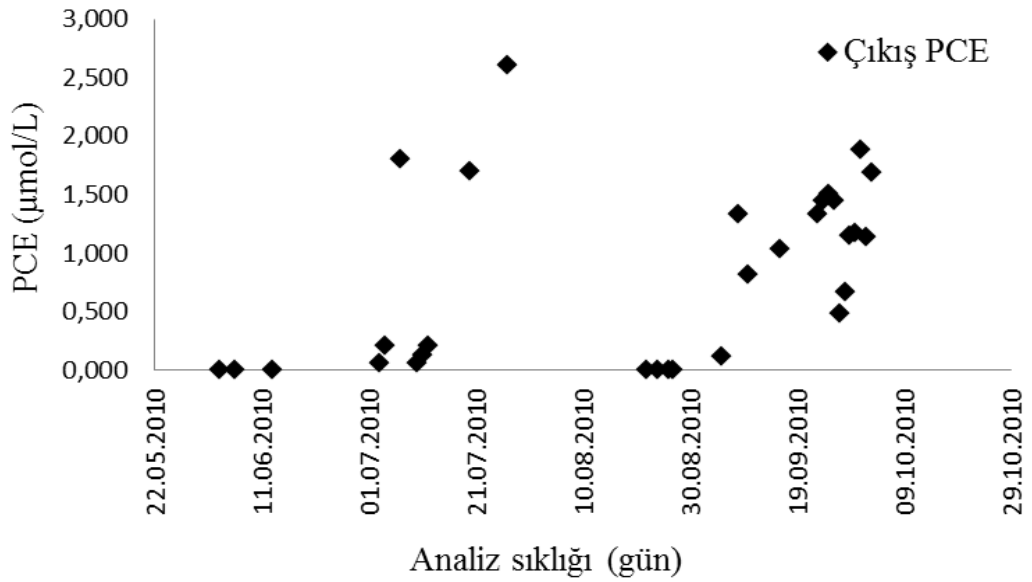
4.4.1.2. İkinci İşletim

Reaktör 7,5 psi H₂ basıncı altında işletilmiş olup reaktöre verilen PCE TCE ve Cis-DCE'a kadar dönüşmüştür. Reaktörde TCE sürekli tespit edilirken Cis-DCE sürekli olarak tespit edilememiştir. Bu dönüşüm esnasında diğer elektron alıcılarından nitrat ve sülfat ve halojen dönüşümünden kaynaklı ortama salınan klorür değişimi incelenmiştir. Ayrıca halojen akıları ve biyofilm tarafından kullanılan H₂ miktarı hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir. Reaktöre 0,130- 44,076 µmol/L aralığında PCE konsantrasyonu verilmiştir (Şekil 4.84).



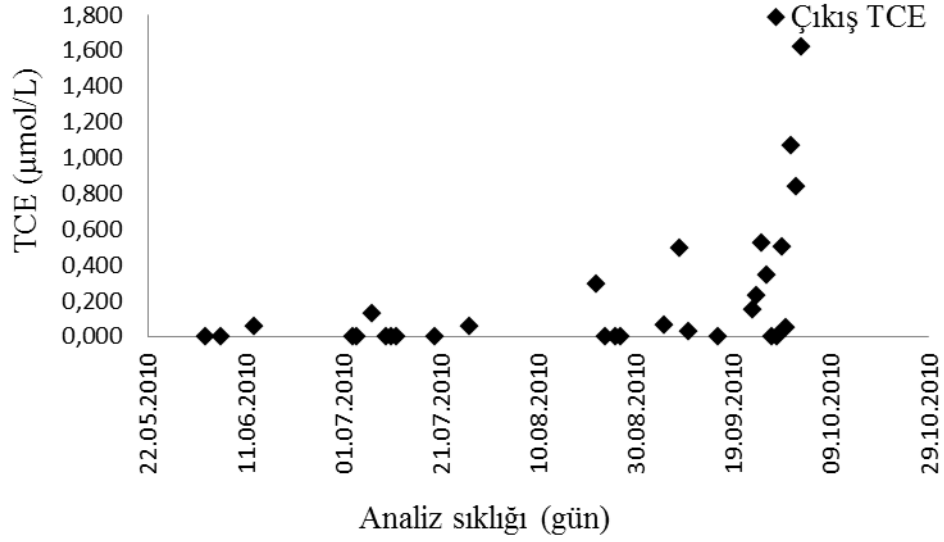
Şekil 4.84: Reaktör giriş PCE konsantrasyonu

Reaktör çıkış suyunda 0 - 2,611 µmol/L aralığında PCE konsantrasyonu tespit edilmiştir (Şekil 4.85).



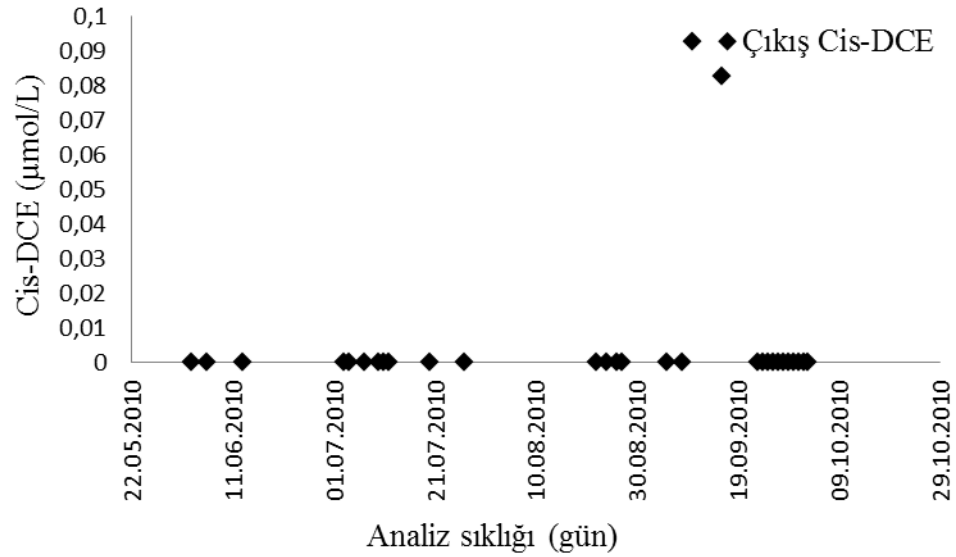
Şekil 4.85: Reaktör çıkış PCE konsantrasyonu

Reaktör çıkış suyunda 0 - 1,621 $\mu\text{mol/L}$ aralığında halojensizleştirme ara ürünü olan TCE konsantrasyonu tespit edilmiştir (Şekil 4.86).



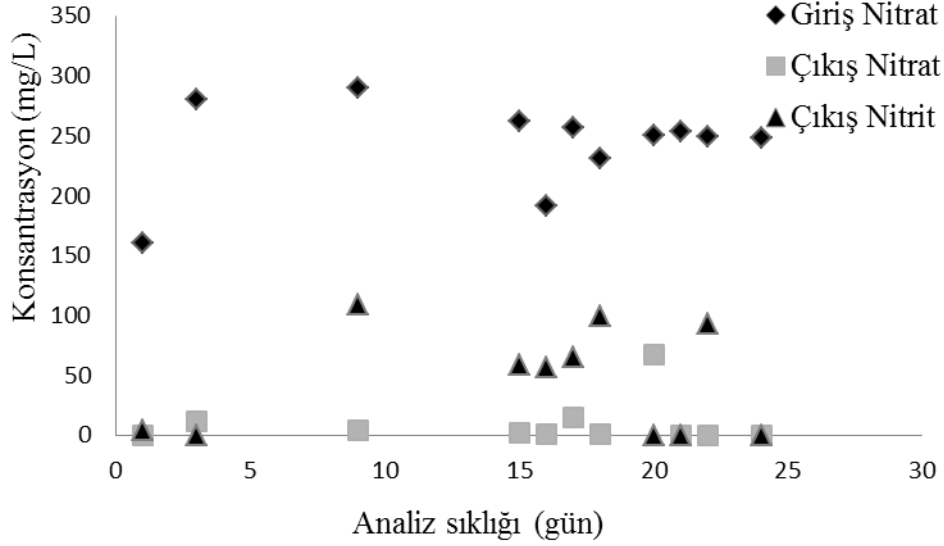
Şekil 4.86: Reaktör çıkış TCE konsantrasyonu

Reaktör çıkış suyunda 0 - 0,928 $\mu\text{mol/L}$ aralığında halojensizleştirme ara ürünü olan Cis-DCE konsantrasyonu tespit edilmiştir (Şekil 4.87).



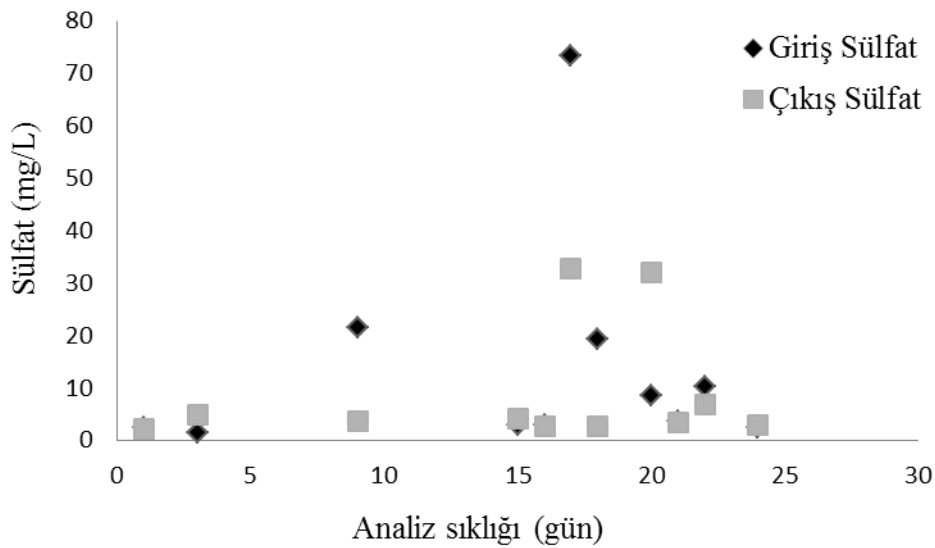
Şekil 4.87: Reaktör çıkış Cis-DCE konsantrasyonu

Reaktöre ortalama 242,79 mg/L nitrat konsantrasyonu verilmiş olup çıkış suyunda ortalama 9,1 mg/L nitrat ve 44,24 mg/L nitrit konsantrasyonu tespit edilmiştir (Şekil 4.88). Reaktöre yüksek konsantrasyonlarda verilen nitratin büyük miktarı N_2 gazına dönüşmüştür.



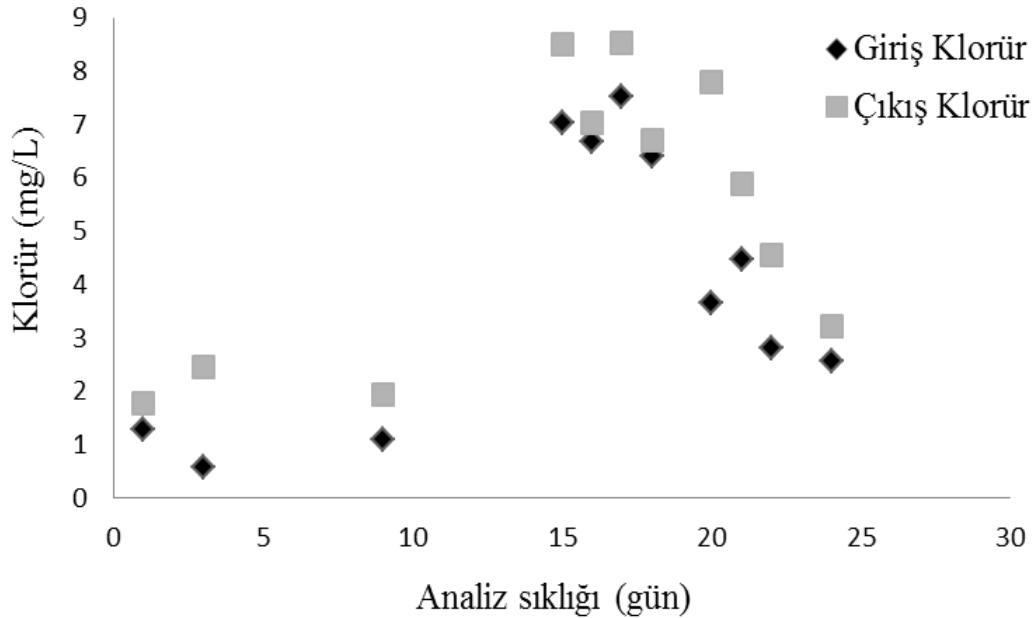
Şekil 4.88: Reaktör giriş ve çıkış nitrat ve nitrit konsantrasyonu

Reaktör giriş ve çıkış sülfat konsantrasyonunda ciddi bir değişim gözlenmemiştir (Şekil 4.89). Bu durum yüksek konsantrasyonlarda nitratin varlığına bağlı olduğu düşünülmektedir. Nitrat ilk elektron alıcı olduğundan sülfat indirgenmesi çok fazla gerçekleşmemiştir. Ancak yüksek konsantrasyonlarda sülfat ortama verildiğinde sülfat indirgenmesinde artış meydana gelmiştir.



Şekil 4.89: Reaktör giriş ve çıkış sülfat konsantrasyonu

Reaktöre ortalama 4,00 mg/L'lik klorür konsantrasyonu verilmiş olup çıkış suyunda ortalama 5,31 mg/L'lik bir klorür konsantrasyonu tespit edilmiştir (Şekil 4.90). Reaktörde klorür değişiminin indirgenen halojen miktarı ile ilişkisi stokiyometrik olarak incelenmiştir. Bu amaçla sırasıyla aşağıdaki çalışmalar tablolastırılmıştır. Reaktörde ölçülen halojen analizleri Tablo 4.18'de verilmiştir. Reaktörde giderilen PCE konsantrasyonundan ve Denklem 2.35, Denklem 2.36, Denklem 2.37 ve Denklem 2.38'den stokiyometrik olarak olması gereken halojen miktarları hesaplanmıştır ve Tablo 4.19'de verilmiştir. Stokiyometrik olarak olması gereken halojen miktarları ve reaktör çıkış suyunda elde edilen halojen sonuçlarından reaktör içerisinde dönüşen halojen miktarları tespit edilmiştir ve Tablo 4.20'de verilmiştir. Dönüşen halojen miktarlarından stokiyometrik olarak ortama salınan klorür miktarı Denklem 2.39, Denklem 2.40, Denklem 2.41 ve Denklem 2.42'den hesaplanmıştır ve Tablo 4.21'de verilmiştir. Reaktörde giriş ve çıkış numunelerinde ölçülen klorür konsantrasyonu ve stokiyometrik olarak hesaplanan klorür konsantrasyonu Tablo 4.22'de verilmiştir.



Şekil 4.90: Reaktör giriş ve çıkış klorür konsantrasyonu

Tablo 4.18. Reaktörde ölçülen giriş ve çıkış halojen konsantrasyonları

Tarih	Giriş PCE (mg/L)	Çıkış PCE (mg/L)	Çıkış TCE (mg/L)	Çıkış Cis-DCE (mg/L)
08.09.10	7,31	0,221	0,065	0
10.09.10	1,943	0,136	0,004	0,009
16.09.10	1,96	0,172	0	0,008
23.09.10	1,68	0,22	0,02	0
24.09.10	1,48	0,24	0,03	0
25.09.10	1,67	0,25	0,069	0
26.09.10	3,87	0,24	0,045	0
27.09.10	0,182	0,08	0	0
28.09.10	0,083	0,11	0	0
29.09.10	3,43	0,19	0,066	0
30.09.10	2,97	0,195	0,006	0
01.10.10	3,51	0,312	0,14	0

Not: Giderilen tüm PCE'nin indirgendiği kabulü yapılmaktadır.

Tablo 4.19. Reaktörde giderilen PCE konsantrasyonundan ve denklem 2.35, denklem 2.36, denklem 2.37 ve denklem 2.38'den stokiyometrik olarak olması gereken halojen miktarları

Tarih	PCE (mg/L)	TCE (mg/L)	DCE (mg/L)
08.09.10	7,089	5,614	-
10.09.10	1,807	1,431	1,056
16.09.10	1,788	1,416	1,045
23.09.10	1,460	1,156	-
24.09.10	1,240	0,982	-
25.09.10	1,420	1,125	-
26.09.10	3,630	2,875	-
27.09.10	0,102	0,081	-
29.09.10	3,240	2,566	-
30.09.10	2,775	2,198	-
01.10.10	3,198	2,533	-

Tablo 4.20. Stokiyometrik olarak olması gereken halojen miktarları ve reaktör çıkış suyunda elde edilen halojen sonuçlarından reaktör içerisinde dönüşen halojen miktarları

Tarih	PCE (mg/L)	TCE (mg/L)	DCE (mg/L)
08.09.10	7,089	5,549	-
10.09.10	1,807	1,427	1,047
16.09.10	1,788	1,416	1,037
23.09.10	1,460	1,136	-
24.09.10	1,240	0,952	-
25.09.10	1,420	1,056	-
26.09.10	3,630	2,830	-
27.09.10	0,102	0,081	-
29.09.10	3,240	2,500	-
30.09.10	2,775	2,192	-
01.10.10	3,198	2,393	-

Not: Giderilen tüm halojenlerin indirgendiği kabulü yapılmıştır.

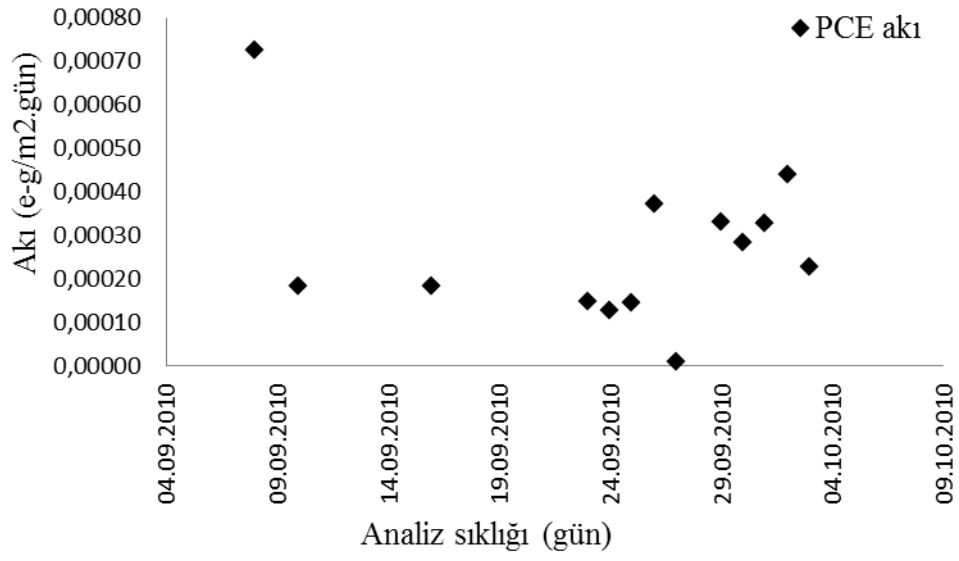
Tablo 4.21. Dönüşen halojen miktarlarından stokiyometrik olarak ortama salınan klorür miktarı

Tarih	PCE→TCE (mg/L)	TCE→DCE (mg/L)	DCE→ETH (mg/L)	Toplam Klorür (mg/L)
08.09.10	1,515255	1,497293	-	3,013
10.09.10	0,386241	0,385054	0,382905	1,154
16.09.10	0,38218	0,382073	0,37921	1,143
23.09.10	0,312071	0,306588	-	0,619
24.09.10	0,265047	0,256878	-	0,522
25.09.10	0,303521	0,28482	-	0,588
26.09.10	0,775903	0,763544	-	-
27.09.10	0,021802	0,021796	-	0,044
29.09.10	0,692541	0,67454	-	1,367
30.09.10	0,593149	0,591364	-	-
01.10.10	0,683564	0,6456	-	1,329

Tablo 4.22. Reaktörde giriş ve çıkış numunelerinde ölçülen klorür konsantrasyonu ve stokiyometrik olarak hesaplanan klorür konsantrasyonu

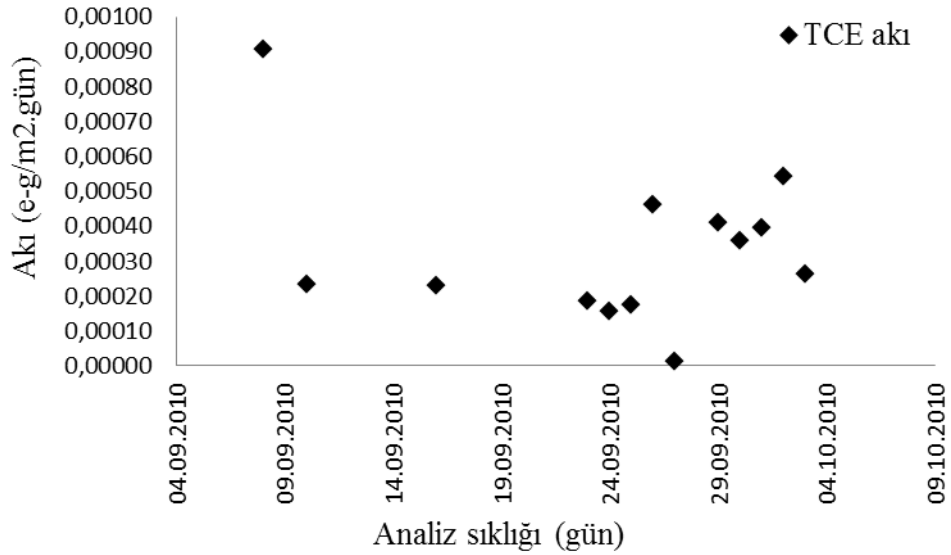
Tarih	Giriş Klorür (mg/L)	Çıkış Klorür (mg/L)	Toplam Açığa Çıkan Klorür (mg/L)	Stokiyometrik Klorür (mg/L)
08.09.10	1,29	1,77	0,48	3,013
10.09.10	0,57	2,46	1,89	1,154
16.09.10	1,1	1,93	0,83	1,143
23.09.10	7,02	6,67	0,35	0,619
24.09.10	7,53	8,54	1,01	0,522
25.09.10	6,39	6,7	0,31	0,588
27.09.10	3,66	7,78	4,12	0,044
29.09.10	2,81	4,56	1,75	1,367
01.09.10	2,56	3,22	0,66	1,329

Reaktörde halojen elektron eşdeğer akıları hesaplanmıştır. Bu amaçla hesaplamalarda halojen elektron eşdeğer akıları Denklem 2.14, Denklem 2.15, Denklem 2.16, Denklem 2.17 ve Denklem 2.18'den, nitrat elektron eşdeğer akısı Denklem 2.19'dan ve sülfat elektron eşdeğer akısı Denklem 2.20'den hesaplanmıştır. Elde edilen elektron eşdeğer akıları aşağıda grafiklendirilmiş olup Tablo 4.23'de ve halojen akı yüzdeleri ise Tablo 4.24'de verilmiştir. Reaktörde hesaplanan PCE elektron eşdeğer akısı 0,00001 - 0,00072 e⁻ eq/m².gün aralığında tespit edilmiştir (Şekil 4.91).



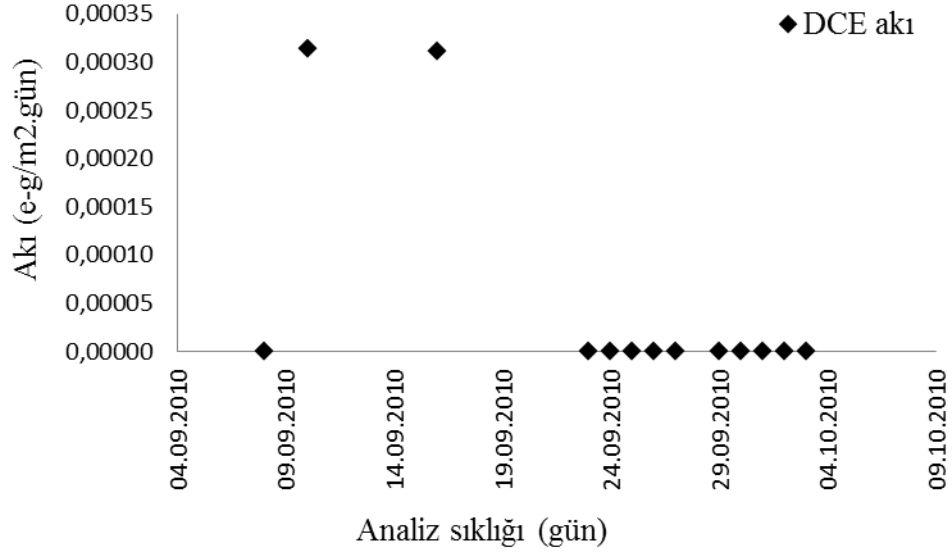
Şekil 4.91: Hesaplanan PCE elektron eşdeğer akısı

Reaktörde hesaplanan TCE elektron eşdeğer akısı 0,00001 - 0,00091 e⁻ eq/m².gün aralığında tespit edilmiştir (Şekil 4.92).



Şekil 4.92: Hesaplanan TCE elektron eşdeğer akısı

Reaktörde hesaplanan DCE elektron eşdeğer akısı $0,00031 \text{ e}^- \text{ eq/m}^2.\text{gün}$ olarak tespit edilmiştir (Şekil 4.93).



Şekil 4.93: Hesaplan DCE elektron eşdeğer akısı

Tablo 4.23. Elektron eşdeğer akı değerleri.

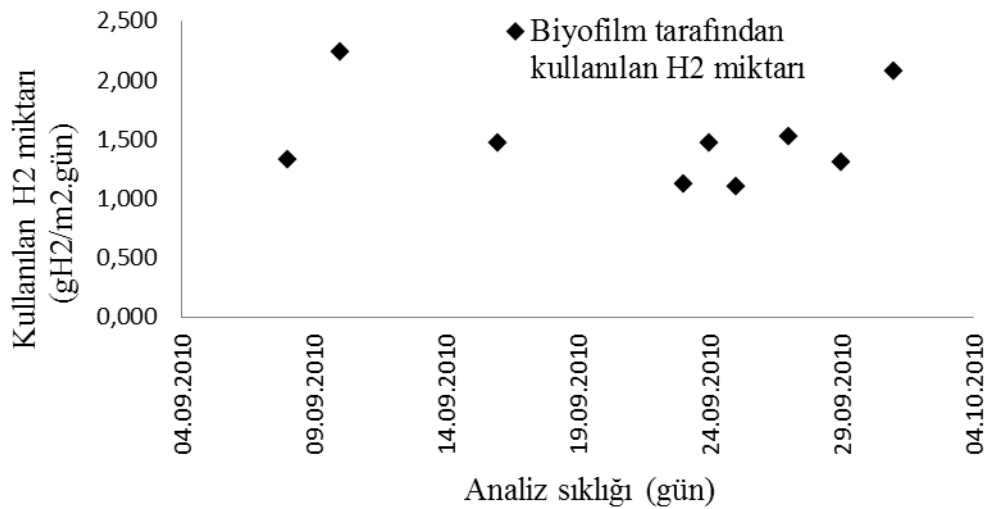
Tarih	Akı PCE ($\text{e}^- \text{ eq/m}^2.\text{gün}$)	Akı TCE ($\text{e}^- \text{ eq/m}^2.\text{gün}$)	Akı Cis-DCE ($\text{e}^- \text{ eq/m}^2.\text{gün}$)	Nitrat akısı ($\text{e}^- \text{ eq/m}^2.\text{gün}$)	Sülfat akısı ($\text{e}^- \text{ eq/m}^2.\text{gün}$)
08.09.2010	0,00072	0,00091	-	0,1068	0,0001
10.09.2010	0,00018	0,00023	0,00031	0,1835	-
16.09.2010	0,00018	0,00023	0,00031	0,1201	0,0126
23.09.2010	0,00015	0,00019	-	0,0916	-
24.09.2010	0,00013	0,00016	-	0,1206	0,0287
25.09.2010	0,00015	0,00017	-	0,0897	0,0118
27.09.2010	0,00001	0,00001	-	0,1254	-
29.09.2010	0,00033	0,00041	-	0,1067	0,0024
01.10.2010	0,00033	0,00039	-	0,1695	-

Not: Giderilen tüm halojenlerin indirgendiği kabulü yapılmıştır.

Tablo 4.24. Halojen elektron eşdeğer akı yüzdelikleri

Tarih	% PCE	% TCE	% DCE	% Nitrat	% Sülfat
08.09.2010	0,664	0,839	0,000	98,415	0,08
10.09.2010	0,098	0,125	0,168	99,609	0,00
16.09.2010	0,135	0,172	0,232	90,009	9,45
23.09.2010	0,141	0,207	0,000	99,630	-
24.09.2010	0,100	0,107	0,000	80,614	19,19
25.09.2010	0,010	0,167	0,000	88,082	11,60
27.09.2010	0,000	0,008	0,000	99,984	-
29.09.2010	0,300	0,373	0,000	97,107	2,22
01.10.2010	0,194	0,229	0,000	99,577	-

Reaktörde biyofilm tarafından kullanılan H_2 miktarı hesaplanmıştır. Bu amaçla Denklem 2.27, Denklem 2.28, Denklem 2.29 ve Denklem 2.30'dan halojen dönüşümü için harcanan toplam hidrojen miktarı hesaplanmıştır ve Tablo 4.25'de verilmiştir. Denklem 2.32 ve Denklem 2.33'den nitrat için harcanan toplam hidrojen miktarı hesaplanmıştır ve Tablo 4.26'da verilmiştir. Biyofilm tarafından kullanılan H_2 miktarı ise Tablo 4.27'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlar sırasıyla aşağıda verilmiştir. Reaktörde biyofilm tarafından kullanılan H_2 miktarı $1,096 - 2,234 \text{ gH}_2/\text{m}^2.\text{gün}$ arasında değişmektedir (Şekil 4.94).

**Şekil 4.94:** Biyofilm tarafından kullanılan H_2 miktarı

Tablo 4.25. Halojenler için harcanan H₂ miktarı

Tarih	PCE→TCE için harcanan H ₂ (mg/L)	TCE→ETH harcanan H ₂ (mg/L)	TCE→DCE harcanan H ₂ (mg/L)	DCE→ETH için harcanan H ₂ (mg/L)	Toplam harcanan H ₂ (mg/L)
08.09.10	0,0865	0,2558	-	-	0,3423
10.09.10	0,0220	-	0,0220	0,0010	0,0451
16.09.10	0,0218	-	0,0218	0,0010	0,0447
23.09.10	0,0178	0,0524	-	-	0,0702
24.09.10	0,0151	0,0439	-	-	0,0590
25.09.10	0,0173	0,0487	-	-	0,0660
26.09.10	0,0443	0,1305	-	-	0,1747
27.09.10	0,0012	0,0037	-	-	0,0050
29.09.10	0,0395	0,1153	-	-	0,1548
30.09.10	0,0339	0,1011	-	-	0,1349
01.10.10	0,0390	0,1103	-	-	0,1493

Not 1: DCE'nin tespit edilmediği anda ki giderilen TCE'nin ETH'e dönüştüğü kabulü yapılmıştır.

Not 2: Giderilen DCE'nin ETH'e dönüştüğü kabulü yapılmıştır.

Tablo 4.26. Nitrat için harcanan H₂ miktarı

Tarih	Giderilen Toplam nitrat (mg/L)	NO ₃ →N ₂ için Harcanan H ₂ (mg/L)
08.09.10	156,110	15,299
10.09.10	268,350	26,298
16.09.10	175,600	17,209
22.09.10	201,860	19,782
23.09.10	133,890	13,121
24.09.10	176,330	17,280
25.09.10	131,190	12,857
27.09.10	183,290	17,962
28.09.10	253,360	24,829
29.09.10	156,080	15,296
01.10.10	247,820	24,286

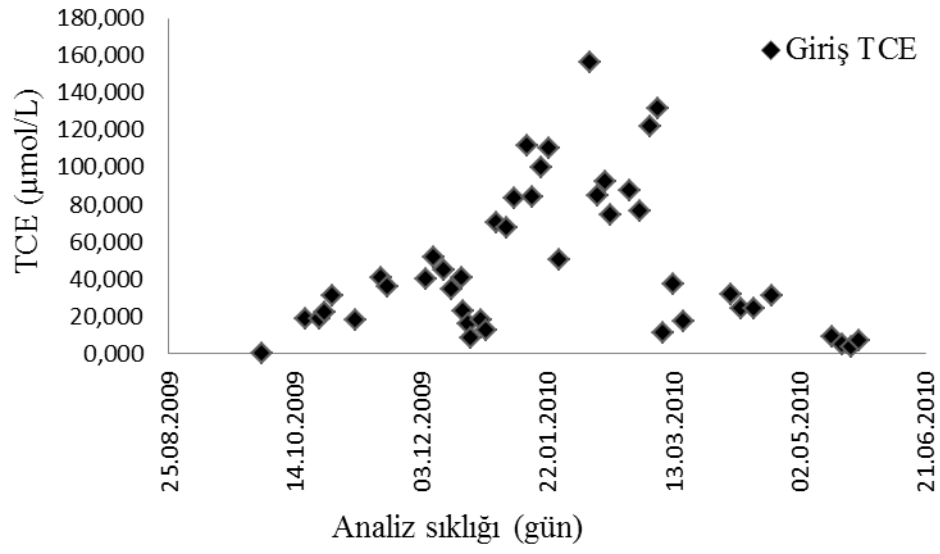
Tablo 4.27. Biyofilm tarafından kullanılan H₂ miktarı

Tarih	Halojenler için harcanan toplam H ₂ (mg/L)	Nitrat için harcanan toplam H ₂ (mg/L)	Toplam harcanan H ₂ (mg/L)	Biyofilm tarafından kullanılan H ₂ miktarı (gH ₂ /m ² .gün)
08.09.10	0,342	15,299	15,641	1,326
10.09.10	0,045	26,298	26,343	2,234
16.09.10	0,045	17,209	17,254	1,463
23.09.10	0,070	13,121	13,191	1,119
24.09.10	0,059	17,280	17,339	1,470
25.09.10	0,066	12,857	12,923	1,096
27.09.10	0,005	17,962	17,967	1,524
29.09.10	0,155	15,296	15,451	1,310
01.09.10	0,149	24,286	24,436	2,072

4.4.2. TCE Beslemeli Sirkülasyonlu Hidrojen Esaslı Membran Biyofilm Reaktör

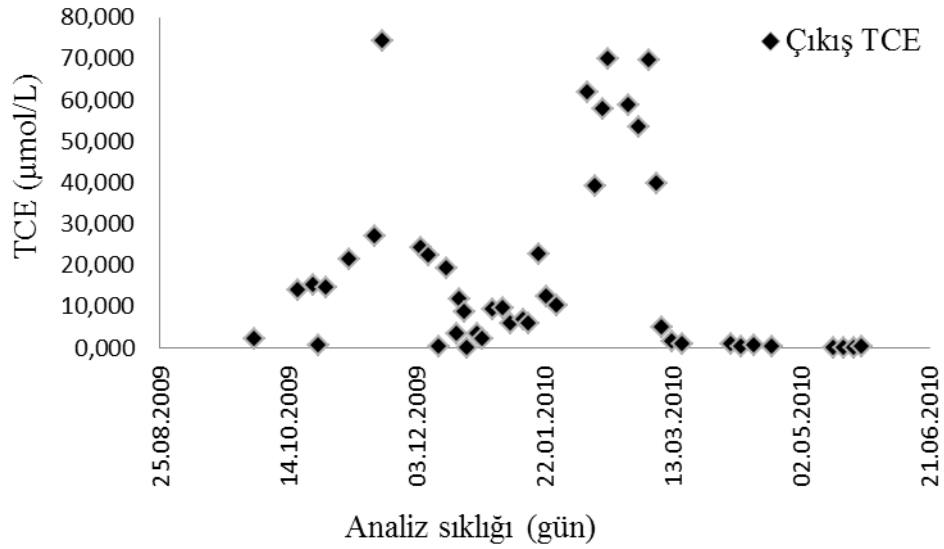
4.4.2.1. Birinci İşletim

Bu işletme 01.10.2009 ile 29.05.2010 tarihleri arasında yapılmıştır. 20.12.2009 tarihine kadar 6 psi H₂ basıncı altında işletilmiş olup herhangi bir dönüşüm tespit edilmemiş ancak bu tarihten sonra çıkış suyunda Cis-DCE tespit edilmiştir. Reaktör 20.12.2009 tarihinden sonra 7,5 H₂ basıncı altında işletilmiştir. Reaktörde elektron alıcılarından nitrat ve sülfat ve halojen dönüşümünden kaynaklı ortama salınan klorür incelenmiştir. Ayrıca pH ve sıcaklık değerleride incelenip elektron eşdeğer akı hesaplamaları yapılmıştır. İşletme sonucunda elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir. Reaktöre 0,312 - 156,633 µmol/L arasında TCE konsantrasyonu verilmiştir (Şekil 4.95).



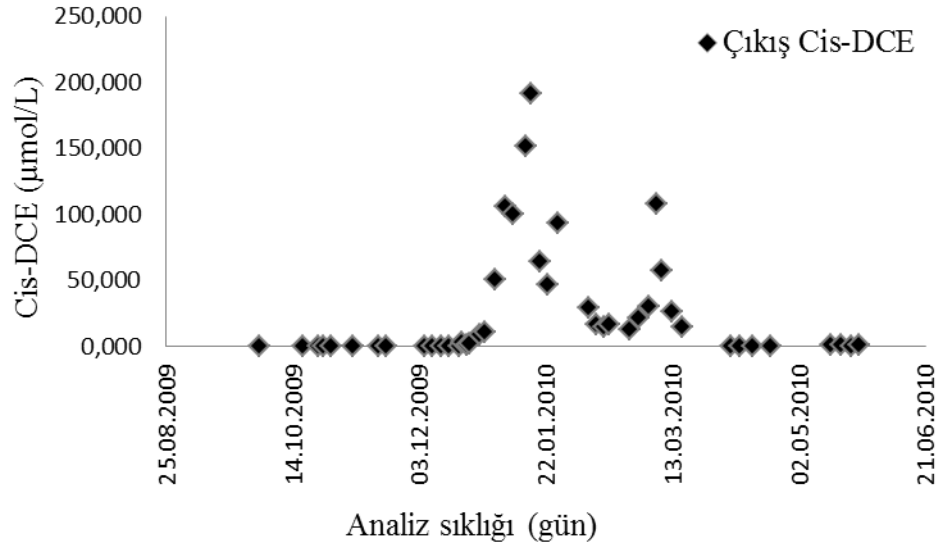
Şekil 4.95: Reaktör giriş TCE konsantrasyonu

Reaktör çıkış suyunda 0 µmol/L ile 69,944 µmol/L arasında TCE konsantrasyonu tespit edilmiştir (Şekil 4.96).



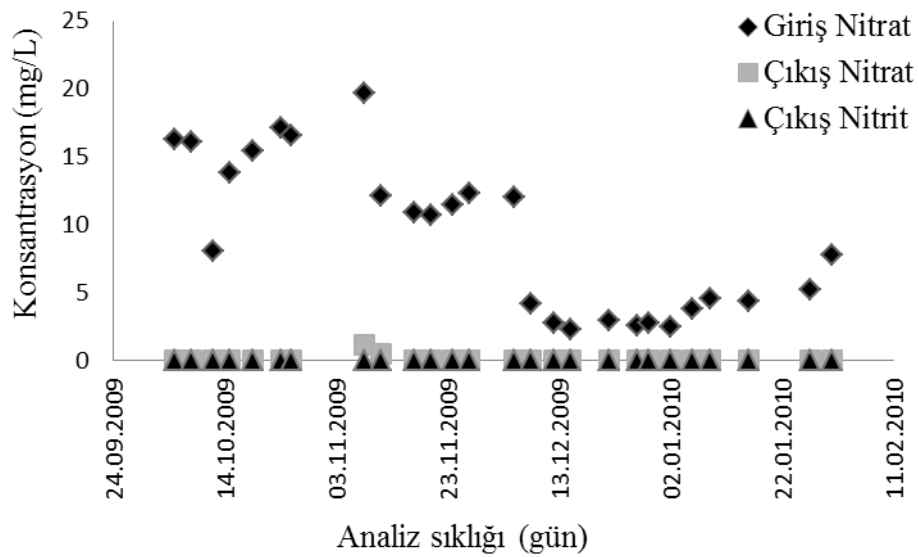
Şekil 4.96: Reaktör çıkış TCE konsantrasyonu

Reaktör çıkış suyunda 0 $\mu\text{mol/L}$ ile 191,594 $\mu\text{mol/L}$ arasında halojensizleştirme ara ürünü olan Cis-DCE konsantrasyonu tespit edilmiştir (Şekil 4.97).



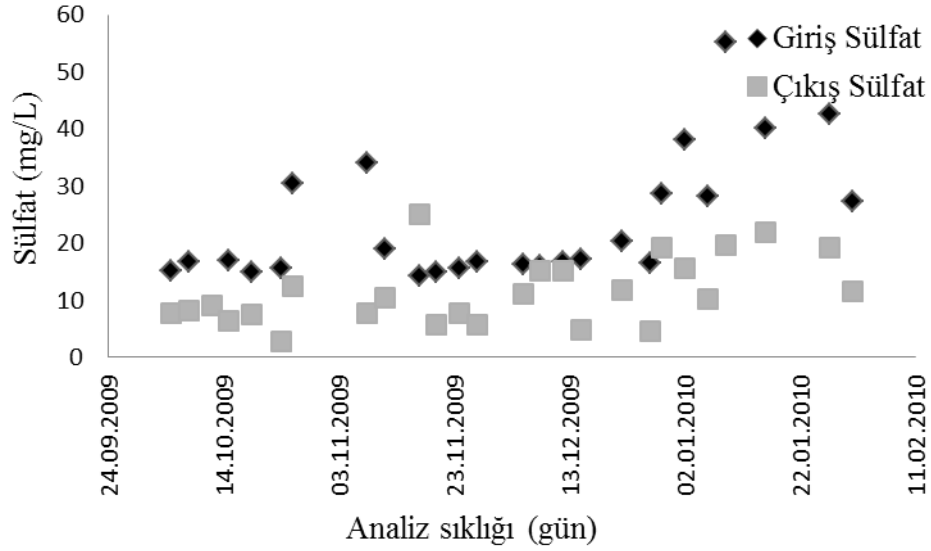
Şekil 4.97: Reaktör çıkış DCE konsantrasyonu

Reaktöre 24.09.2009 ile 05.12.2009 tarihleri arasında ortalama 13,89 mg/L, 05.12.2009 ile 11.02.2010 tarihleri arasında ortalama 3,83 mg/L nitrat konsantrasyonu verilmiştir. Reaktör çıkış suyunda nitrat ve nitrit konsantrasyonu tespit edilmemiştir (Şekil 4.98). Reaktöre verilen tüm nitrat N_2 gazına dönüşmüştür.



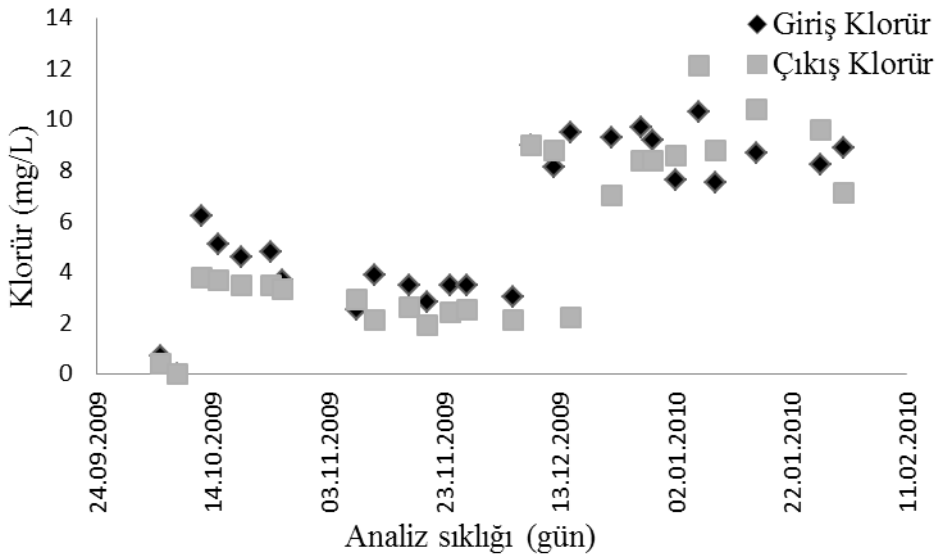
Şekil 4.98: Reaktör giriş ve çıkış nitrat ve nitrit konsantrasyonu

Reaktöre ortalama 23,51 mg/L sülfat konsantrasyonu verilmiş olup çıkış suyunda ortalama 11,39 mg/L sülfat konsantrasyonu tespit edilmiştir (Şekil 4.99). Reaktöre verilen sülfatın bir kısmı H_2S 'e dönüşmüştür. Bu durum nitratın tamamen indirgenmesinden kaynaklıdır.



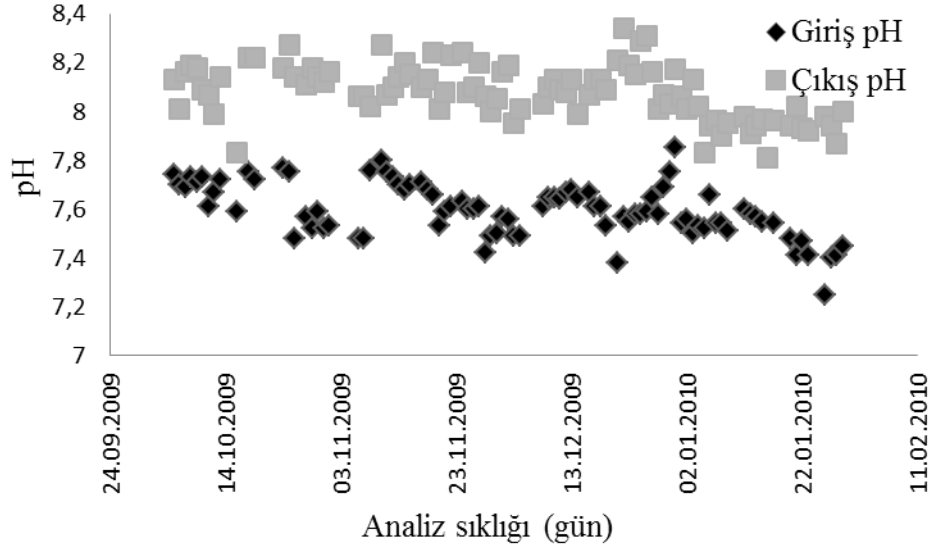
Şekil 4.99: Reaktör giriş ve çıkış sülfat konsantrasyonu

Reaktörde pH ayarlaması için HCl asit kullanıldığından giriş klorür değeri çıkış klorür değerinden yüksek çıkmıştır. Ancak TCE'nin Cis-DCE'ne dönüşümünün gerçekleştiği tarihlerde çıkış klorür miktarı yüksek çıkmıştır (Şekil 4.100).



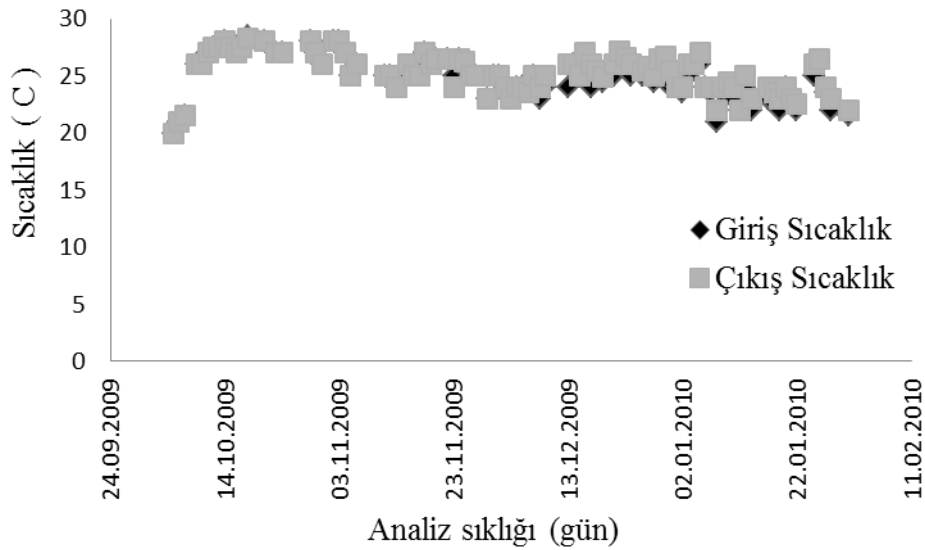
Şekil 4.100: Reaktör giriş ve çıkış klorür konsantrasyonu

Reaktörde pH değeri 7.4 ile 8.2 arasında tutulmuştur (Şekil 4.101). Reaktör çıkış suyunda pH değerinin yükselmesi nitratın indirgenmesinden kaynaklı ortama N_2 gazının verilmesinden dolayıdır.



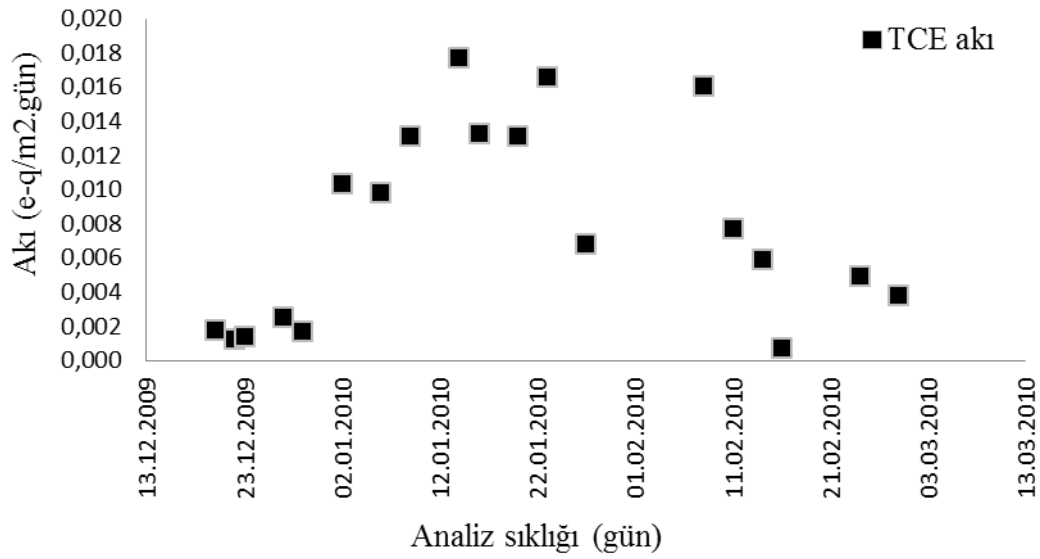
Şekil 4.101: Reaktör giriş ve çıkış pH değerleri

Reaktör ortam sıcaklığı ortalama $25^{\circ}C$ 'de tutulmuştur (Şekil 4.102).



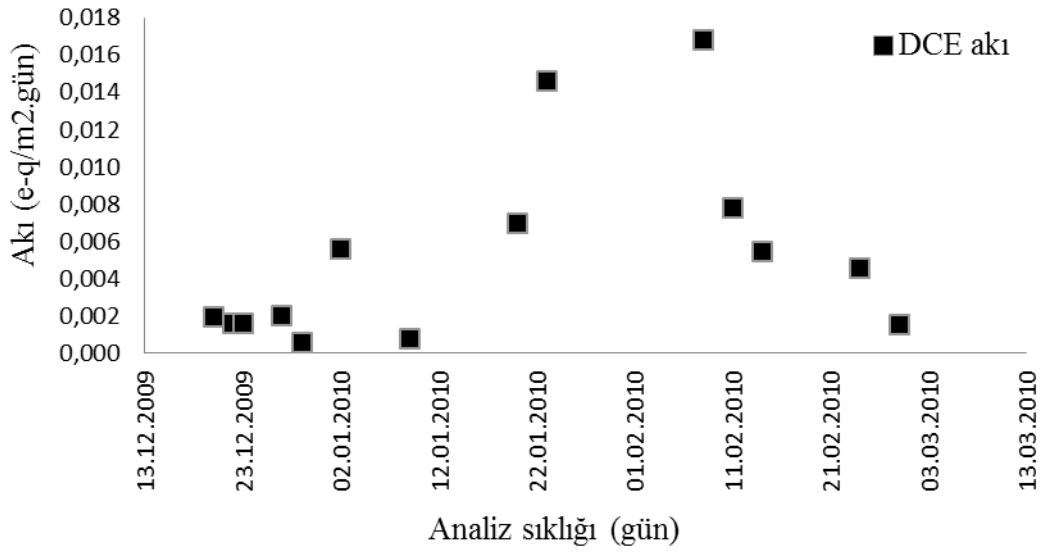
Şekil 4.102: Reaktör giriş ve çıkış sıcaklık değerleri

Reaktörde elektron eşdeğer akı hesaplamaları yapılmıştır. Bu nedenle hesaplamalarda halojen elektron eşdeğer akıları Denklem 2.14, Denklem 2.15, Denklem 2.16, Denklem 2.17 ve Denklem 2.18'den, nitrat elektron eşdeğer akısı Denklem 2.19'dan ve sülfat elektron eşdeğer akısı Denklem 2.20'den hesaplanmıştır. Elde edilen elektron eşdeğer akı değerleri aşağıda grafiklendirilmiş olup Tablo 4.28'de ve halojen akı yüzdelikleri ise Tablo 4.29'da verilmiştir. Reaktörde hesaplanan TCE elektron eşdeğer akısı $0,001 \text{ e}^- \text{ eq/m}^2.\text{gün}$ ile $0,018 \text{ e}^- \text{ eq/m}^2.\text{gün}$ arasında tespit edilmiştir (Şekil 4.103).



Şekil 4.103: Hesaplanan TCE elektron eşdeğer akısı

Reaktörde hesaplanan DCE elektron eşdeğer akısı $0,001 \text{ e}^- \text{ eq/m}^2.\text{gün}$ ile $0,017 \text{ e}^- \text{ eq/m}^2.\text{gün}$ arasında tespit edilmiştir (Şekil 4.104).



Şekil 8.104: Hesaplanan DCE elektron eşdeğer akısı

Tablo 4.28. Elektron eşdeğer akı değerleri

Tarih	Akı TCE (e ⁻ eq/m ² .gün)	Akı DCE (e ⁻ eq/m ² .gün)	Akı Nitrat (e ⁻ eq/m ² .gün)	Akı Sülfat (e ⁻ eq/m ² .gün)
20.12.09	0,002	0,002	-	-
22.12.09	0,001	0,002	0,088	0,061
23.12.09	0,001	0,002	-	-
27.12.09	0,003	0,002	0,054	0,084
29.12.09	0,002	0,001	0,082	0,066
02.01.10	0,010	0,006	0,078	0,158
06.01.10	0,010	-	0,106	0,127
09.01.10	0,013	0,001	0,096	0,252
16.01.10	0,013	-	0,067	0,128
20.01.10	0,013	0,007	-	-
23.01.10	0,017	0,015	-	-
27.01.10	0,007	-	0,053	0,165

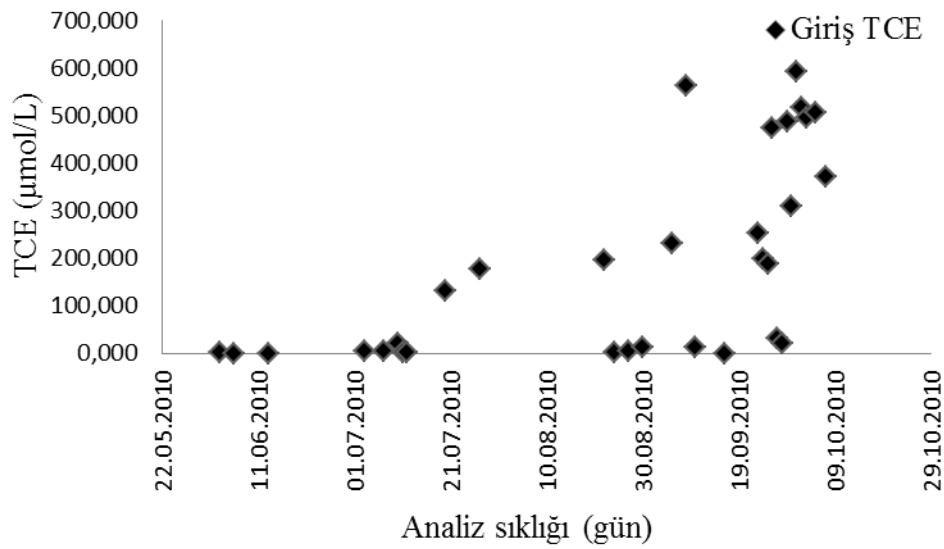
Not: Giderilen tüm halojenlerin indirgendiği kabulü yapılmıştır.

Tablo 4.29. Elektron eşdeğer akı yüzdelikleri.

Tarih	% TCE	% DCE	% Nitrat	% Sülfat
22.12.09	0,84	1,049	57,98	40,13
27.12.09	1,77	1,413	37,69	59,12
29.12.09	1,14	0,366	54,37	44,12
02.01.10	4,11	2,208	30,91	62,77
06.01.10	4,04	0,000	43,66	52,30
09.01.10	3,63	0,212	26,56	69,60
16.01.10	6,38	0,000	32,17	61,46
27.01.10	3,01	0,000	23,56	73,42

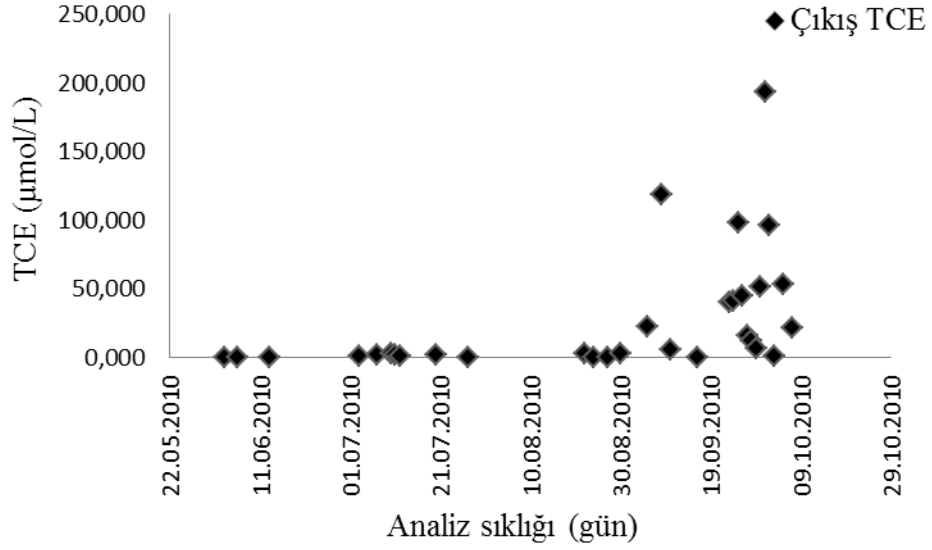
4.4.2.2. İkinci İşletim

İkinci işletme 7,5 psi H₂ basıncı altında 03.06.2010 ile 07.10.2010 tarihleri arasında yapılmıştır. Reaktöre verilen TCE Cis-DCE'e kadar indirgenmiştir. Reaktörde elektron alıcılarından nitrat ve sülfat ve ayrıca halojen dönüşümünden ortama salınan klorür miktarı analiz edilerek incelenmiştir. Reaktörde elektron eşdeğer akı hesaplamaları yapılarak elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir. Reaktöre 0,297 µmol/L ile 592,054 µmol/L arasında TCE konsantrasyonu verilmiştir (Şekil 4.105).



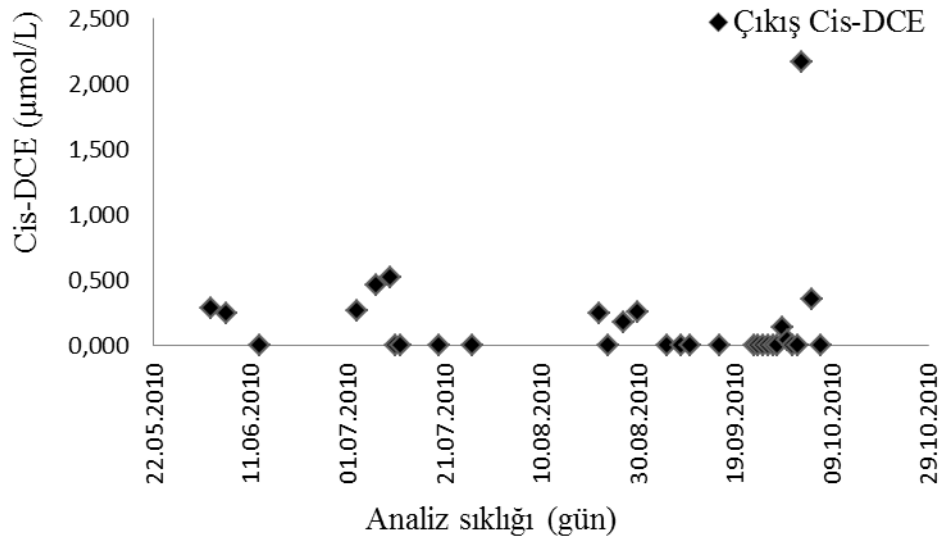
Şekil 4.105: Reaktör giriş TCE konsantrasyonu

Reaktör çıkış suyunda 0 $\mu\text{mol/L}$ ile 193,546 $\mu\text{mol/L}$ arasında TCE konsantrasyonu tespit edilmiştir (Şekil 4.106).



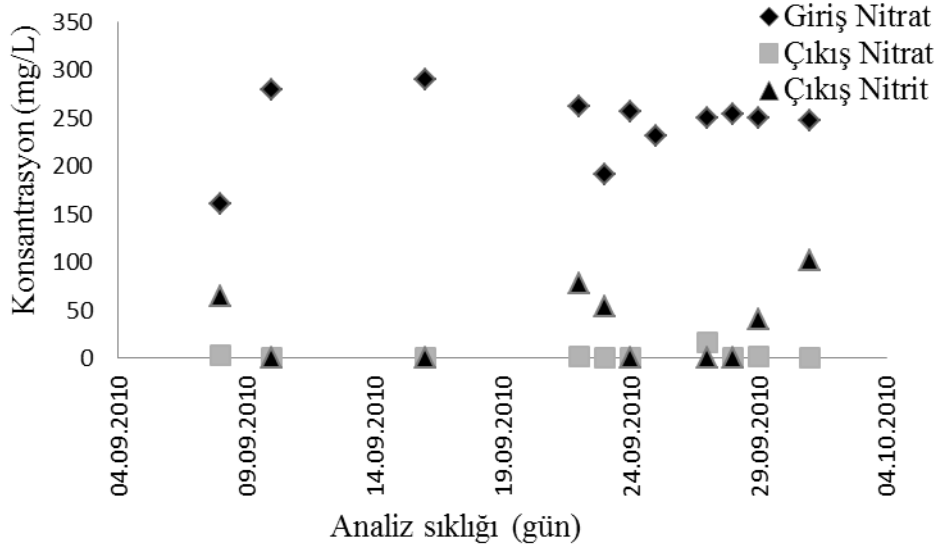
Şekil 4.106: Reaktör çıkış TCE konsantrasyonu

Reaktör çıkış suyunda 0 $\mu\text{mol/L}$ ile 2,166 $\mu\text{mol/L}$ arasında halojensizleştirme ara ürünü olan Cis-DCE konsantrasyonu tespit edilmiştir (Şekil 4.107).



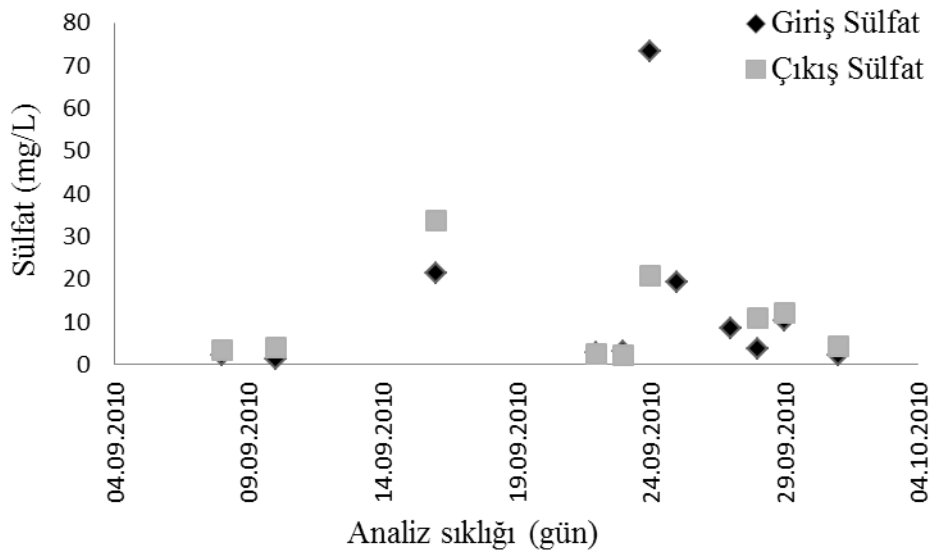
Şekil 4.107: Reaktör çıkış DCE konsantrasyonu

Reaktöre ortalama 242,79 mg/L nitrat verilmiş olup çıkış suyunda ortalama 2,37 mg/L nitrat ve 33,93 mg/L nitrit konsantrasyonu tespit edilmiştir (Şekil 4.108). Yüksek konsantrasyonlarda verilen nitratin büyük bir kısmı N_2 gazına indirgenmiştir.



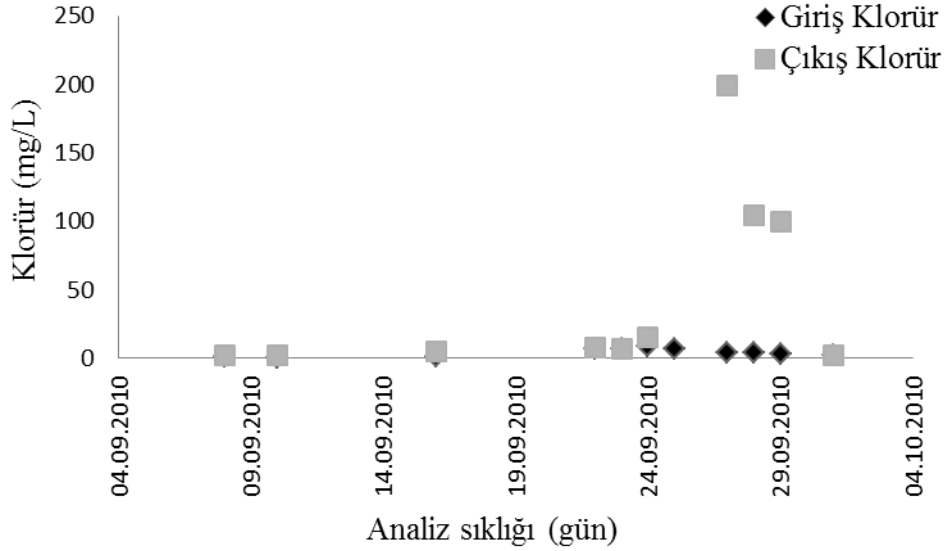
Şekil 4.108: Reaktör giriş ve çıkış nitrat konsantrasyonu

Reaktöre ortalama 13,47 mg/L sülfat konsantrasyonu verilmiş olup çıkış suyunda ortalama 10,50 mg/L sülfat konsantrasyonu tespit edilmiştir (Şekil 4.109). Düşük konsantrasyonlardaki sülfatın tümünün H_2S 'e indirgenmemesinin nedeni yüksek konsantrasyonlardaki nitrat ve sülfatın son elektron alıcısı olmasından dolayı olduğu düşünülmektedir.



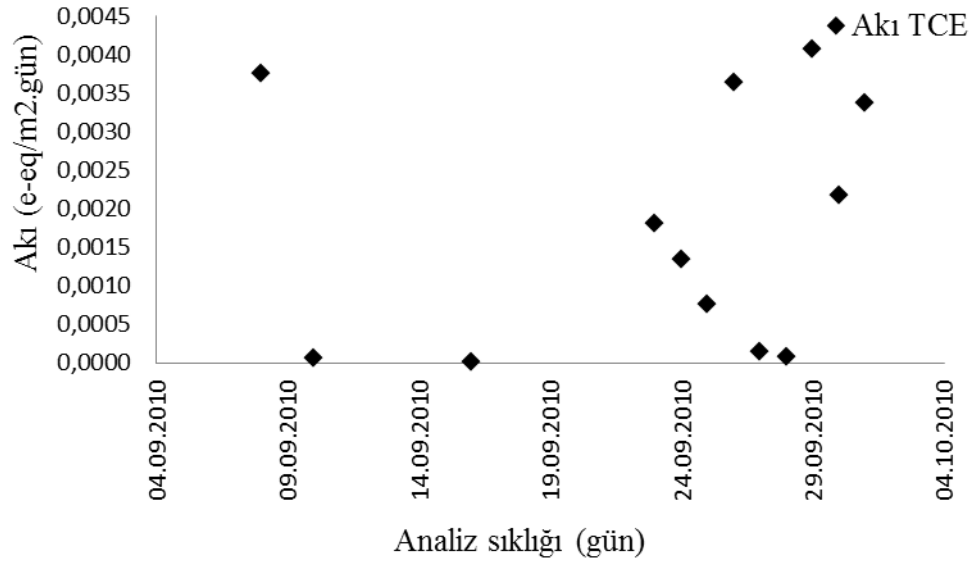
Şekil 4.109: Reaktör giriş ve çıkış sülfat konsantrasyonu

Reaktörde çıkış klorür konsantrasyonunun giriş klorür konsantrasyonundan yüksek olduğu tespit edilmiştir. Özellikle klorür konsantrasyonunun çıkış suyunda işletmenin sonlarına doğru giriş TCE konsantrasyonu artınca çok yüksek değerlere ulaştığı tespit edilmiştir (Şekil 4.110).



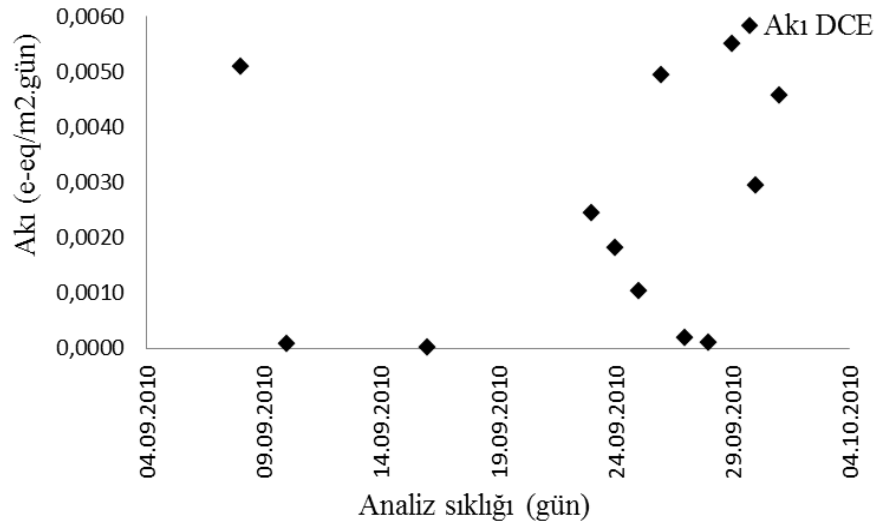
Şekil 4.110: Reaktör giriş ve çıkış klorür konsantrasyonu

Reaktörde elektron eşdeğer akı hesaplamaları yapılmıştır. Bu amaçla hesaplamalarda halojen elektron eşdeğer akıları Denklem 2.14, Denklem 2.15, Denklem 2.16, Denklem 2.17 ve Denklem 2.18'den, nitrat elektron eşdeğer akısı Denklem 2.19'dan ve sülfat elektron eşdeğer akısı Denklem 2.20'den hesaplanmıştır. Elde edilen elektron eşdeğer akı değerleri aşağıda grafiklendirilmiş olup Tablo 4.30'de ve halojen akı yüzdeleri ise Tablo 4.31'de verilmiştir. Reaktörde hesaplanan TCE elektron eşdeğer akısı $0,0001 \text{ e}^- \text{ eq/m}^2 \cdot \text{gün}$ ile $0,0041 \text{ e}^- \text{ eq/m}^2 \cdot \text{gün}$ arasında tespit edilmiştir (Şekil 4.111).



Şekil 4.111: Hesaplanan TCE elektron eşdeğer akısı

Reaktörde hesaplanan DCE elektron eşdeğer akısı $0,0001 \text{ e}^- \text{ eq/m}^2 \cdot \text{gün}$ ile $0,0051 \text{ e}^- \text{ eq/m}^2 \cdot \text{gün}$ arasında tespit edilmiştir (Şekil 4.112).



Şekil 4.112: Hesaplanan DCE elektron eşdeğer akısı

Tablo 4.30. Elektron eşdeğer akı değerleri

Tarih	Akı TCE (e-eq/m ² .gün)	Akı DCE (e-eq/m ² .gün)	Akı Nitrat (e-eq/m ² .gün)
08.09.2010	0,0075	0,0102	0,048
10.09.2010	0,0001	0,0001	0,190
16.09.2010	0,0000	0,0000	0,198
23.09.2010	0,0036	0,0049	0,081
24.09.2010	0,0027	0,0037	0,175
25.09.2010	0,0015	0,0021	0,158
26.09.2010	0,0073	0,0099	-
27.09.2010	0,0003	0,0004	0,160
28.09.2010	0,0002	0,0002	0,173
29.09.2010	0,0081	0,0110	0,132
30.09.2010	0,0044	0,0059	-
01.10.2010	0,0068	0,0092	0,076

Not: Giderilen tüm halojenlerin indirgendiği kabulü yapılmıştır.

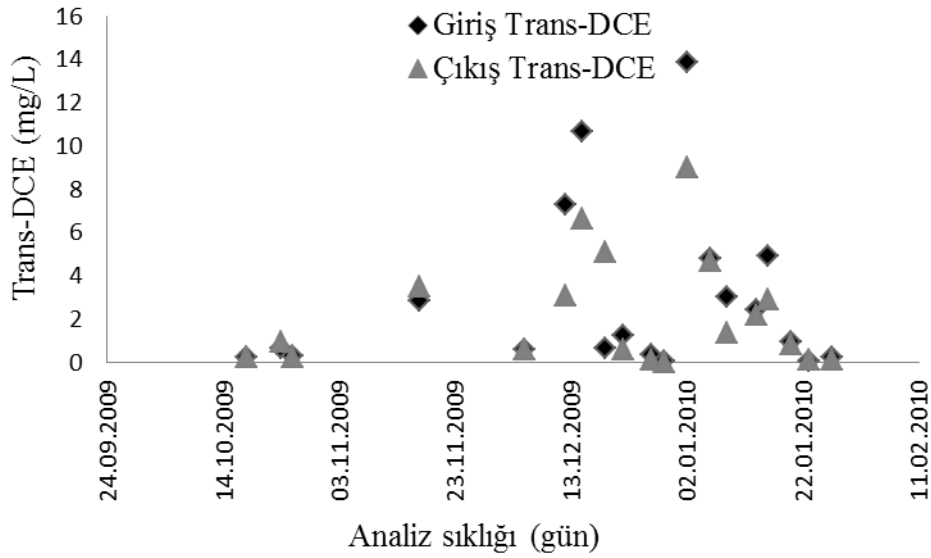
Tablo 4.31. Elektron eşdeğer akı yüzdellikleri

Tarih	% TCE	% DCE	% Nitrat
08.09.2010	11,44	15,50	73,06
10.09.2010	0,06	0,08	99,87
16.09.2010	0,01	0,01	99,99
23.09.2010	4,05	5,48	90,47
24.09.2010	1,49	2,01	96,50
25.09.2010	0,94	1,28	97,78
27.09.2010	0,18	0,24	99,58
28.09.2010	0,09	0,12	99,78
29.09.2010	5,39	7,30	87,32
01.10.2010	7,35	9,97	82,68

4.4.3. DCE Beslemeli Sirkülasyonlu Hidrojen Esaslı Membran Biyofilm Reaktör

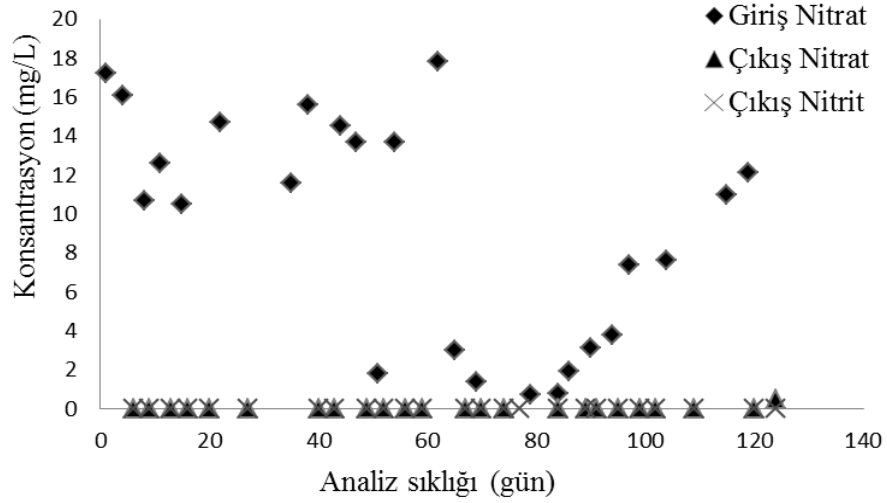
4.4.3.1. Birinci İşletim

Bu işletme 6 psi H_2 basıncı altında 15.10.2009 ile 27.01.2010 tarihleri arasında yapılmıştır. Reaktöre Trans-DCE verilmiş olup herhangi bir dönüşüm ürünü tespit edilmemiştir. Reaktörde diğer elektron alıcılarından nitrat, sülfat ve halojen dönüşümünden ortama salınan klorür analizleri yapılarak değişimler incelenmiştir. Reaktörde aynı zamanda pH ve sıcaklık değerleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir. Reaktöre ortalama 2,904 mg/L Trans-DCE konsantrasyonu verilmiş olup reaktör çıkış suyunda 2,222 mg/L Trans-DCE konsantrasyonu tespit edilmiştir (Şekil 4.113).



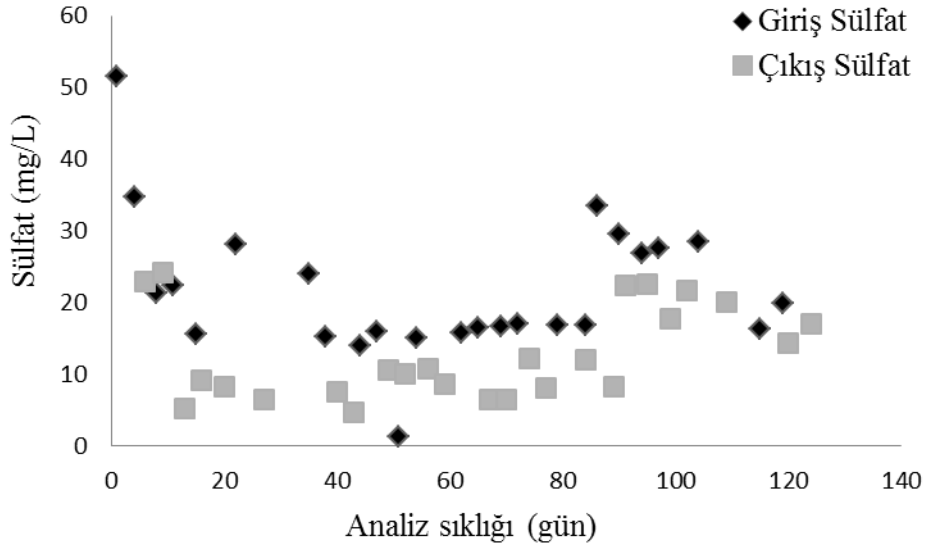
Şekil 4.113: Reaktör giriş ve çıkış Trans-DCE konsantrasyonu

Reaktöre 0,7 mg/L ile 17,8 mg/L konsantrasyonları arasında nitrat verilmiş olup çıkış suyunda nitrat ve nitrit tespit edilmemiştir (Şekil 4.114). Reaktöre verilen tüm nitrat N_2 gazına dönüşmüştür. Bu durum nitratın ilk elektron alıcısı olmasından kaynaklı olduğu düşünülmektedir.



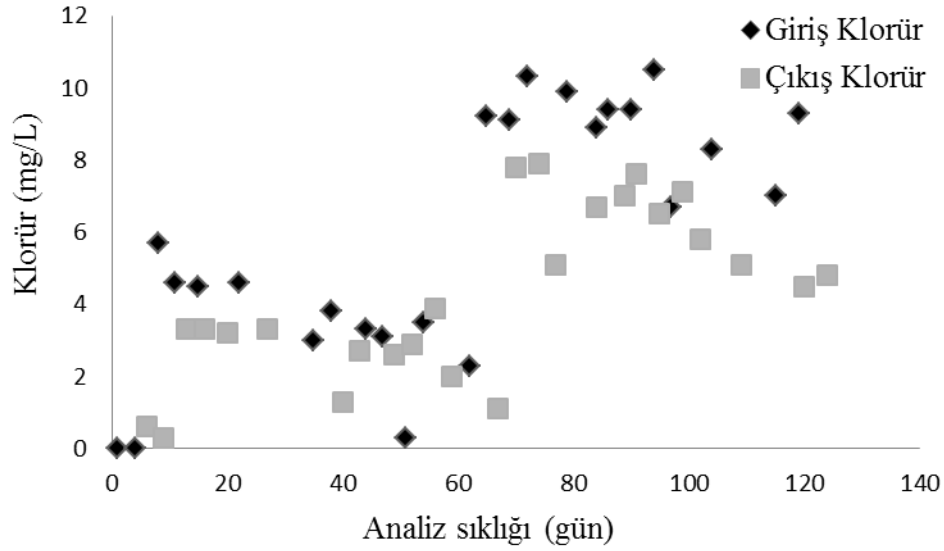
Şekil 4.114: Reaktör giriş ve çıkış nitrat ve nitrit konsantrasyonu

Reaktörde ortalama 21,61 mg/L sülfat konsantrasyonu verilmiş olup reaktör çıkış suyun da ortalama 12,7 mg/L sülfat konsantrasyonu tespit edilmiştir (Şekil 4.115). Reaktörde sülfatın tümünün indirgenmemesi sülfatın son elektron vericisi olmasından kaynaklanmaktadır.



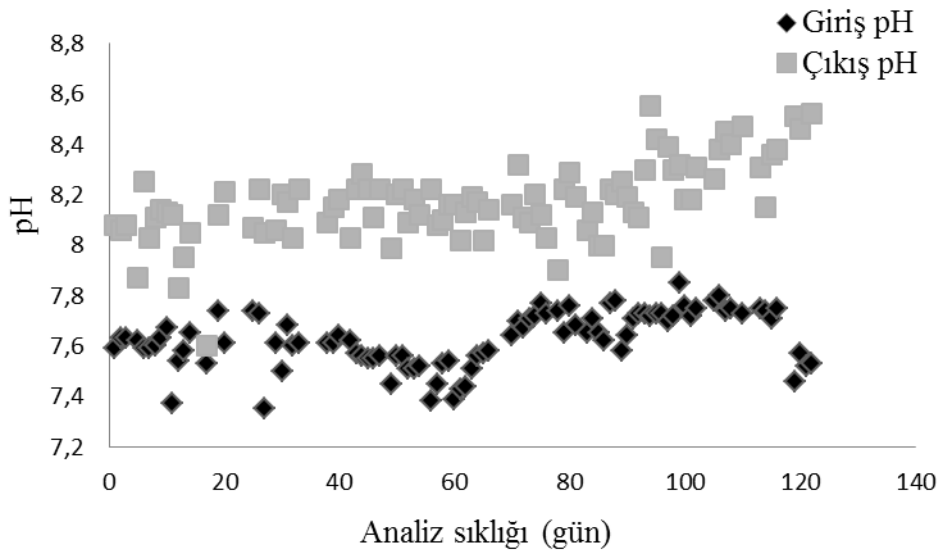
Şekil 4.115: Reaktör giriş ve çıkış sülfat konsantrasyonu

Reaktörde pH ayarlaması için HCl asit kullanıldığından giriş klorür değeri çıkış klorür değerinden yüksek çıkmıştır (Şekil 4.116).



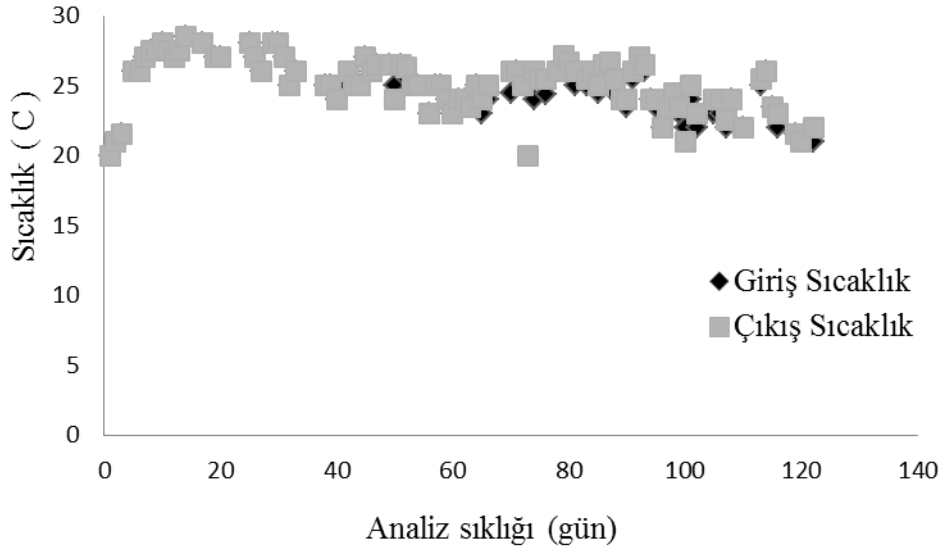
Şekil 4.116: Reaktör giriş ve çıkış klorür konsantrasyonu

Reaktörde pH değeri 7.4 ile 8.2 arasında tutulmuştur (Şekil 4.117). Reaktör çıkışında pH'ın yüksek çıkması nitratın indirgenmesinden kaynaklı ortama N_2 gazının salınmasından kaynaklı olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.117: Reaktör giriş ve çıkış pH değeri

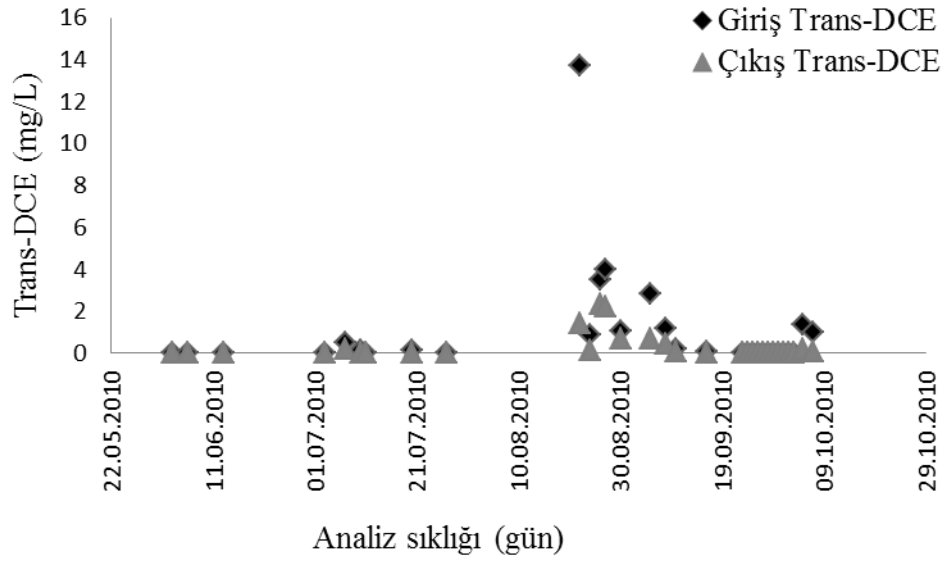
Reaktör ortam sıcaklığı ortalama 25 °C’de tutulmuştur (Şekil 4.118).



Şekil 4.118: Reaktör giriş ve çıkış sıcaklık değerleri

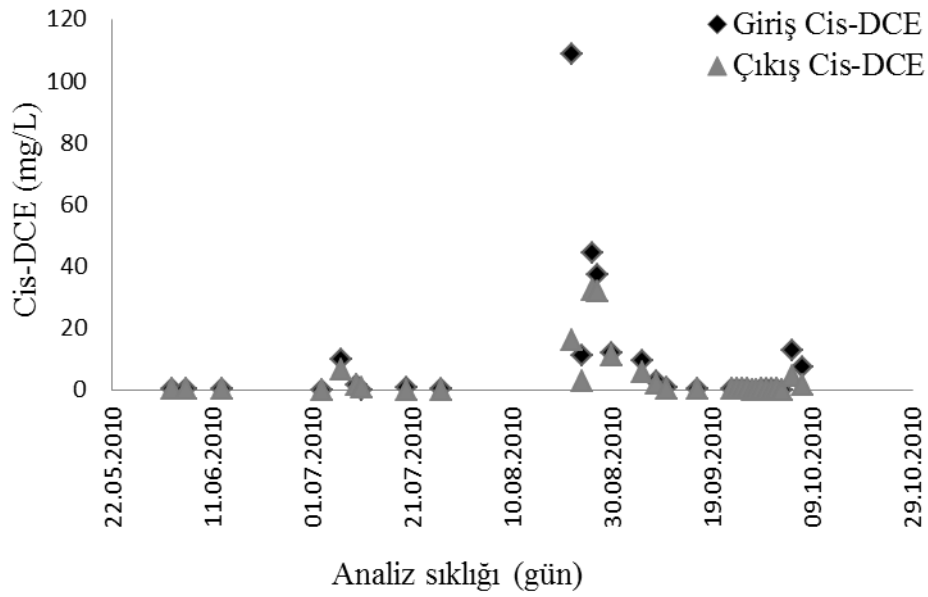
4.4.3.2. İkinci İşletme

Bu işletme 7,5 psi H₂ basıncı altında 03.07.2010 ile 07.10.2010 tarihleri arasında yapılmıştır. Reaktöre hem Cis-DCE hem de Trans-DCE verilmiş olup herhangi bir dönüşüm ürünü tespit edilmemiştir. Reaktörde diğer elektron alıcılarından sülfat, nitrat ve halojen dönüşümünden kaynaklı klorür analizleri yapılarak değişimler incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir. Reaktöre ortalama 8,352 mg/L Trans-DCE konsantrasyonu verilmiş olup reaktör çıkış suyunda 3,784 mg/L Trans-DCE konsantrasyonu tespit edilmiştir (Şekil 4.119).



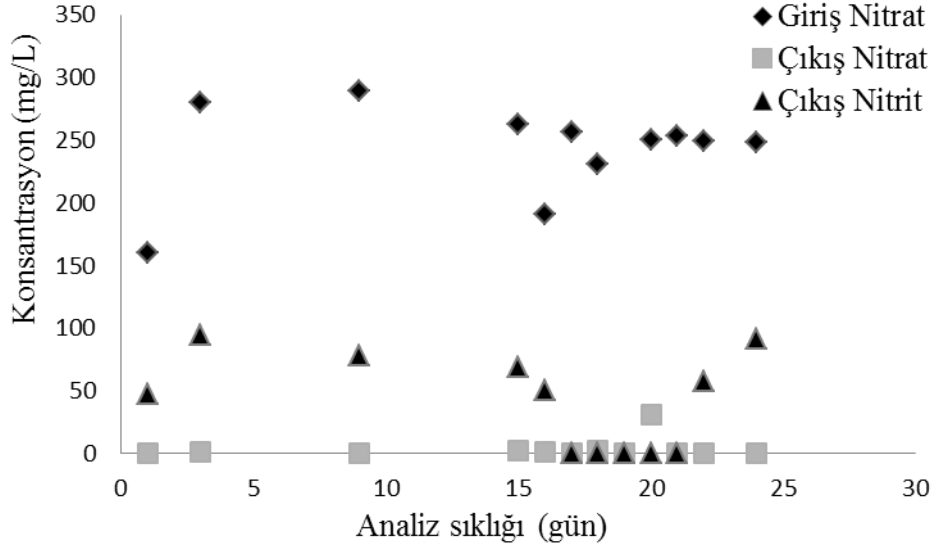
Şekil 4.119: Reaktör giriş ve çıkış Trans-DCE konsantrasyonu

Reaktöre ortalama 0,996 mg/L Cis-DCE konsantrasyonu verilmiş olup reaktör çıkış suyunda 0,280 mg/L Cis-DCE konsantrasyonu tespit edilmiştir (Şekil 4.120).



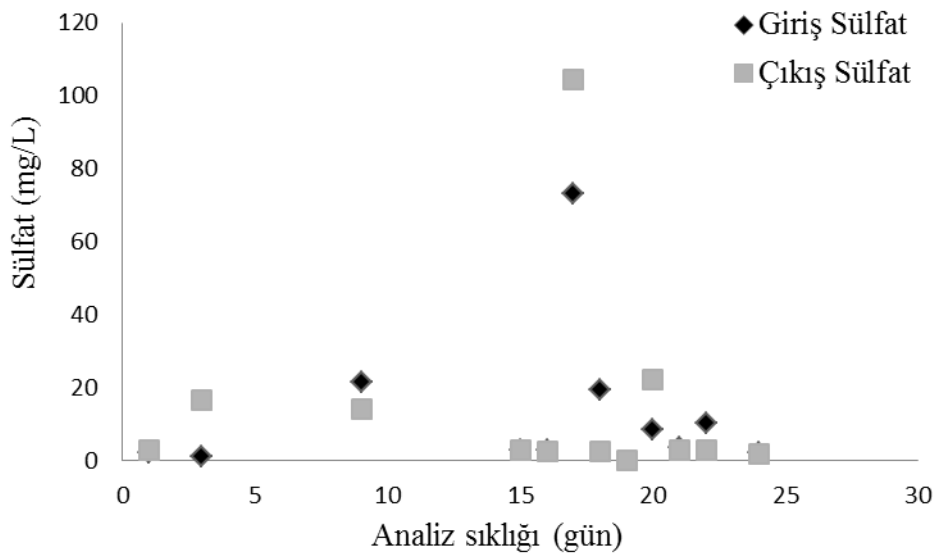
Şekil 4.120: Reaktör giriş ve çıkış Cis-DCE konsantrasyonu

Reaktöre ortalama 242,79 mg/L nitrat konsantrasyonu verilmiş olup çıkış suyunda ortalama 3,33 mg/L nitrat ve 40,78 mg/L nitrit konsantrasyonları tespit edilmiştir (Şekil 4.121). Reaktöre verilen nitratin büyük kısmı N_2 gazına dönüşmüştür. Bu durum reaktörde nitratin ilk elektron alıcısı olmasından kaynaklı olduğu düşünülmektedir.



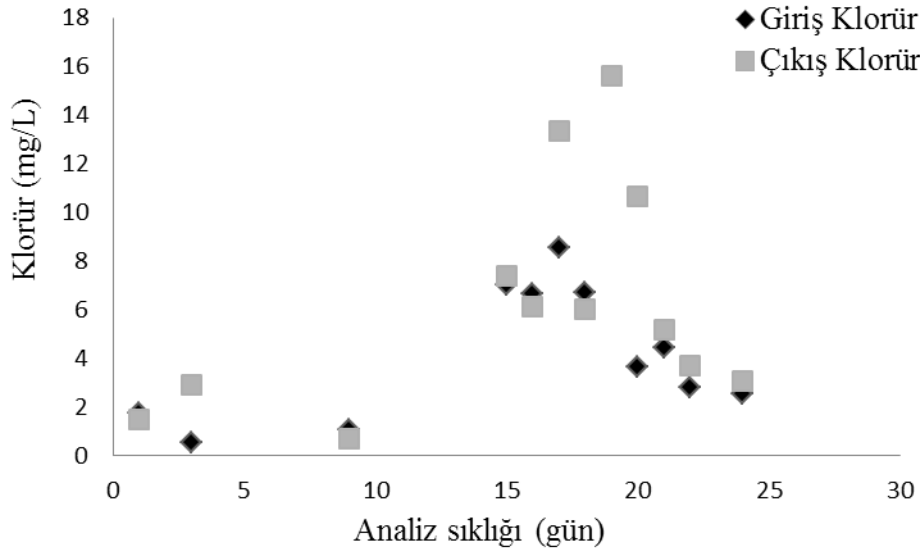
Şekil 4.121: Reaktör giriş ve çıkış nitrat ve nitrit konsantrasyonu

Reaktörde giriş ve çıkış sülfat konsantrasyonlarında ciddi bir değişim gözlenmemiştir (Şekil 4.122). Ancak reaktöre yüksek konsantrasyonlarda sülfat verildiğinde daha fazla bir indirgenme meydana gelmektedir.



Şekil 4.122: Reaktör giriş ve çıkış sülfat konsantrasyonu

Reaktörde çıkış klorür konsantrasyonunun giriş klorür konsantrasyonundan yüksek olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.123). Özellikle reaktöre yüksek konsantrasyonlarda Cis-DCE ve Trans-DCE verildiğinde çıkış klorür miktarının arttığı tespit edilmiştir. Açığa çıkan klorür halojen dönüşümünden kaynaklanmayıp Cis-DCE ve Trans-DCE'nin karbon kaynağı olarak parçalanmasından kaynaklı olduğu düşünülmektedir.

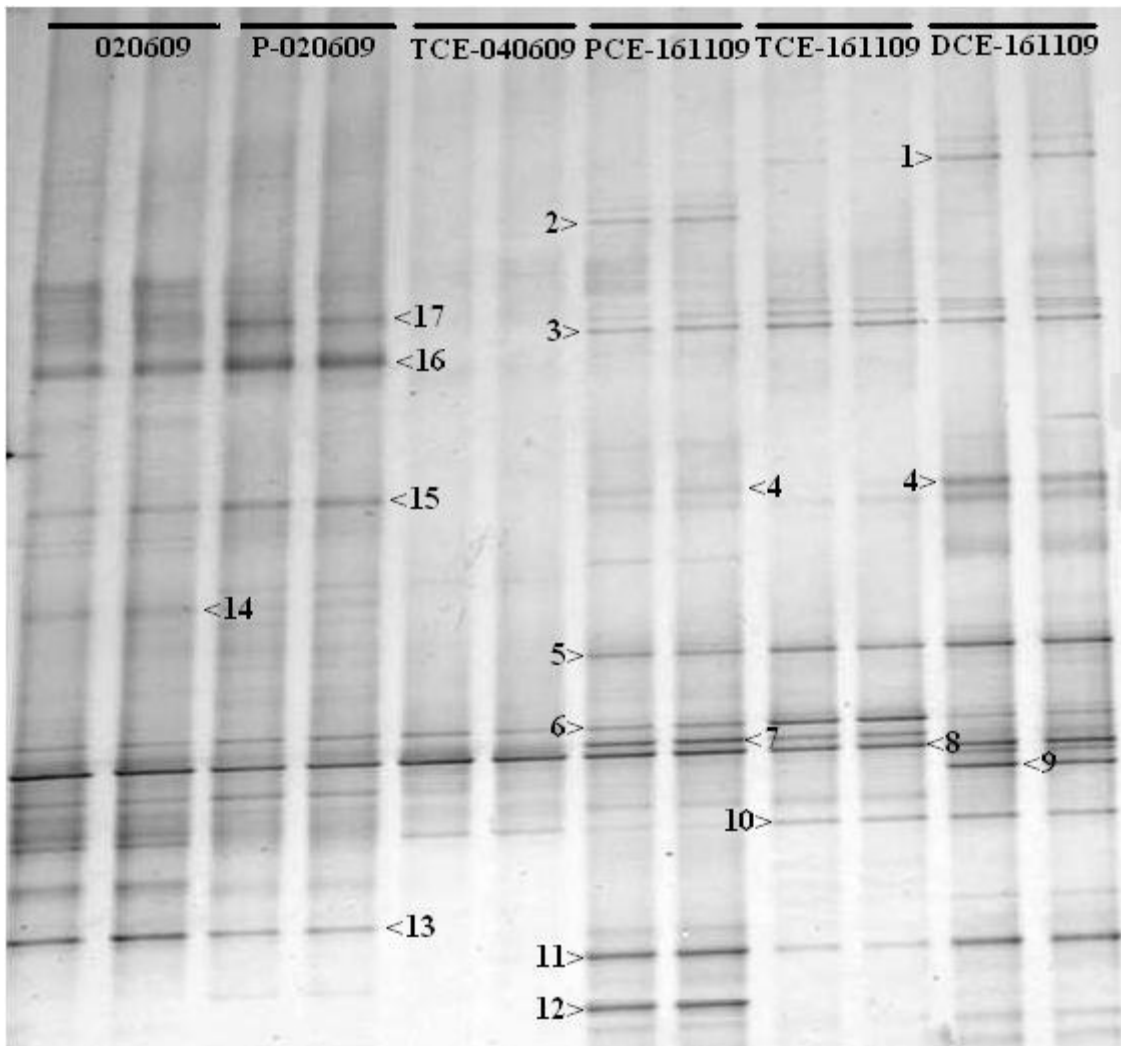


Şekil 4.123: Reaktör giriş ve çıkış klorür konsantrasyonu

4.5. Halojensizleştirme Basamaklarında Mikrobiyal Türlerin Tanımlanması.

Reaktör işletimleri esnasında farklı tarihlerde birçok biyofilm numunesi alınmıştır. Ancak dönüşümün gerçekleştiği işletimler esnasında alınan biyofilmler dikkat alınmıştır. Bu amaçla sırasıyla, 02.06.09 tarihinde PCE, TCE ve DCE ile beslenen her üç H₂ esaslı membran biyofilm reaktöründen, 16.11.2009 tarihinde PCE, TCE ve DCE ile beslenen her üç H₂ esaslı membran biyofilm reaktöründen, 02.01.2010 tarihinde PCE beslemeli H₂ esaslı membran biyofilm reaktöründen, 17.01.2010 tarihinde PCE, TCE ve DCE ile beslenen her üç H₂ esaslı membran biyofilm reaktöründen, 02.06.2010 tarihinde TCE beslemeli H₂ esaslı membran biyofilm reaktöründen, 28.08.2010 tarihinde DCE beslemeli H₂ esaslı membran biyofilm reaktöründen, 16.09.2010 tarihinde PCE beslemeli H₂ esaslı membran biyofilm reaktöründen, 26.09.2010 tarihinde PCE beslemeli H₂ esaslı membran biyofilm reaktöründen, 03.10.2010 tarihinde hem PCE beslemeli hem de yedek PCE beslemeli reaktörlerden ve farklı konfigürasyonlu TCE beslemeli H₂ esaslı membran reaktörlerden biyofilm numunesi alınmıştır. 02.06.2009 ile 16.11.2009 tarihleri arasında alınan biyofilm numunelerinin PCR-DGGE jel görüntüsü Şekil 4.124'de verilmiştir.

02.01.2010 ile 17.01.2010 tarihleri arasında alınan biyofilm numunelerinin PCR-DGGE jel görüntüsü Şekil 4.126’de verilmiştir. 02.06.2010 ile 03.10.2010 tarihleri arasında alınan biyofilm numunelerinin PCR-DGGE jel görüntüsü ise Şekil 4.128’de verilmiştir. PCR-DGGE analiz sonuçlarında ki bantların dizi analizleri yapıldıktan sonra yapılan tür tanımlamaları Tablo 4.32, Tablo 4.33 ve Tablo 4.34’da verilmiştir. Dönüşümün sağlandığı türler ile ilgili filogenetik ağaçlar Şekil 4.125’de, Şekil 4.127’de ve Şekil 4.129’de verilmiştir.



Şekil 4.124: 02.06.2009 ile 16.11.2009 tarihlerinde alınan biyofilm numunelerine ait jel görüntüsü

Tablo 4.32. 02.06.2009 ile 16.11.2009 tarihlerinde alınan biyofilm numunelerine ait jel görüntüsündeki DGGE bantlarından elde edilen mikrobiyal çeşitlilik.

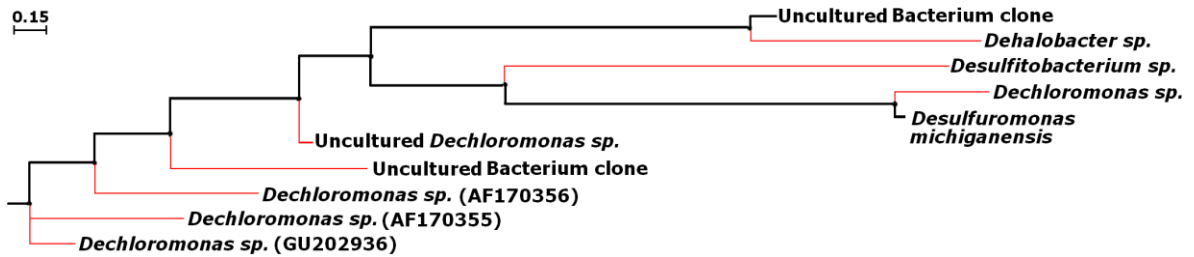
Bant No	Tür	Benzerlik	Kayıt numarası	Referans
1	Uncultured bacterium clone	% 99	DQ080146	Yan,T., LaPara,T.M. and Novak,P.J. "The reductive dechlorination of 2,3,4,5-tetrachlorobiphenyl in three different sediment cultures: evidence for the involvement of phylogenetically similar dehalococcoides-like bacterial populations, FEMS Microbiol. Ecol. 55 (2), 248-261 (2006)
2	Dehalobacter restrictus	% 99	Y10164	Wild, A., Hermann,R. and Leisinger,T., Isolation of an anaerobic bacterium which reductively dechlorinates tetrachloroethene and trichloroethene, Biodegradation 7 (6), 507-511 (1996)
3	Dehalobacter sp.,	98	AY673992	van Doesburg,W., van Eekert,M.H., Middeldorp,P.J., Balk,M., Schraa,G. and Stams,A.J. Reductive dechlorination of beta-hexachlorocyclohexane (beta-HCH) by a Dehalobacter species in coculture with a Sedimentibacter sp. FEMS Microbiol. Ecol. 54 (1), 87-95 (2005)
4	Uncultured bacterium clone	% 99	GU139334	Azizian,M.F., Marshall,I.P.G., Behrens,S., Spormann,A.M. and Semprini,L., Comparison of lactate, formate, and propionate as hydrogen donors for the reductive dehalogenation of trichloroethene in a continuous-flow column, Unpublished.
5	Dechloromonas sp	% 99	AF170355	Coates,J.D., Michaelidou,U., Bruce,R.A., O'Connor,S.M., Crespi,J.N. and Achenbach,L.A. Ubiquity and diversity of dissimilatory (per)chlorate-reducing bacteria, Appl. Environ. Microbiol. 65 (12), 5234-5241 (1999).

Tablo 4.32'nin devamı

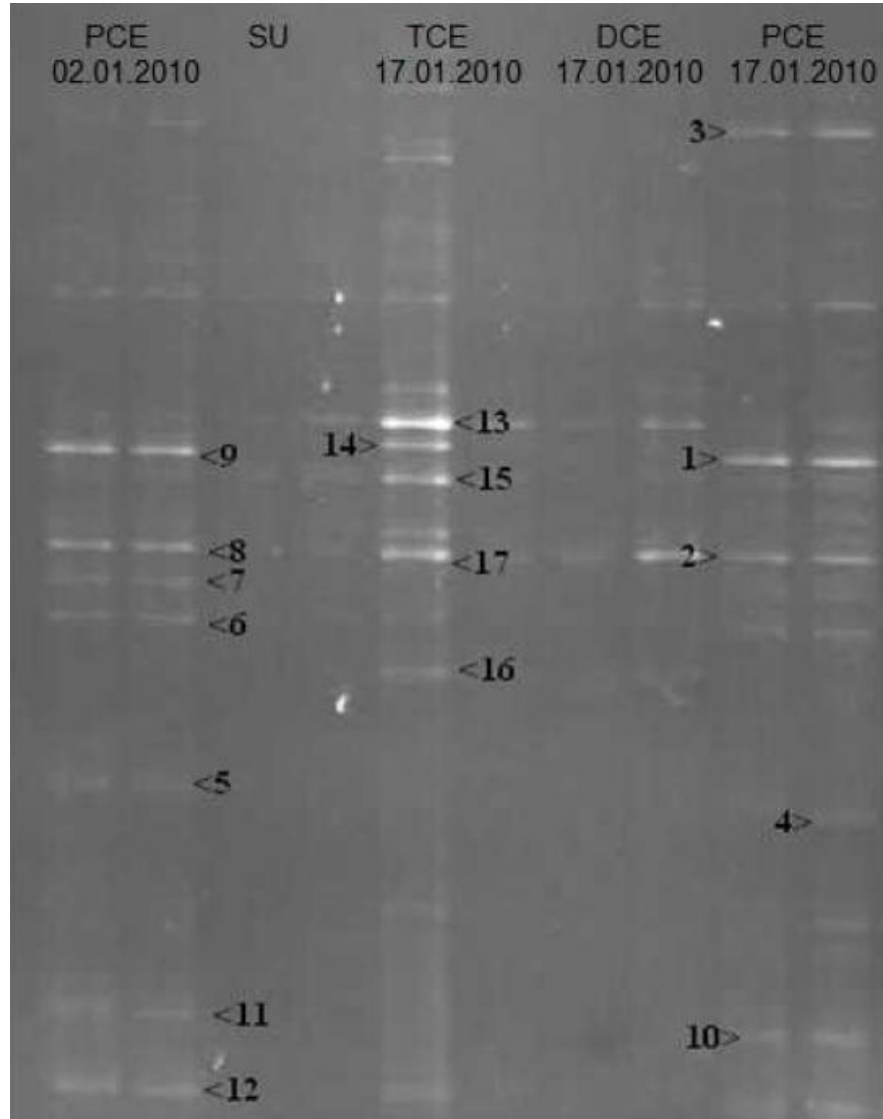
Bant No	Tür	Benzerlik	Kayıt numarası	Referans
6	Dechloromonas sp.	% 97	GU202936	Sun,W., Sierra-Alvarez,R. and Field,J.A. Anaerobic Oxidation of Arsenite by Novel Chlorate Reducing Enrichment Cultures Unpublished.
7	Dechloromonas sp.,	% 99	AY084087	Shrout,J.D., Scheetz,T.E., Casavant,T.L. and Parkin,G.F., Isolation and characterization of autotrophic, hydrogen utilizing, perchlorate-reducing bacteria, Appl. Microbiol. Biotechnol. 67 (2), 261-268 (2005).
8	Dechloromonas sp.,	%99	AY084087	Shrout,J.D., Scheetz,T.E., Casavant,T.L. and Parkin,G.F., Isolation and characterization of autotrophic, hydrogen utilizing, perchlorate-reducing bacteria, Appl. Microbiol. Biotechnol. 67 (2), 261-268 (2005).
9	Dechloromonas sp.	% 99	AF170356	Coates,J.D., Michaelidou,U., Bruce,R.A., O'Connor,S.M., Crespi,J.N. and Achenbach,L.A. Ubiquity and diversity of dissimilatory (per)chlorate-reducing bacteria, Appl. Environ. Microbiol. 65 (12), 5234-5241 (1999)
10	Uncultured Dechloromonas sp. Clone,	% 95	GQ420953	Shivaji,S., Pratibha,M.S., Pindi,P.K. and Hara Kishore,K., Microbial diversity of environmental soil sample of Roopkund Glacier of Himalayas, Unpublished

Tablo 4.32'nin devamı

Bant No	Tür	Benzerlik	Kayıt numarası	Referans
11	Desulfitobacterium sp.	% 97	B194704	Tsakagoshi,N., Ezaki,S., Uenaka,T., Suzuki,N. And Kurane,R. Isolation and transcriptional analysis of novel tetrachloroethene reductive dehalogenase gene from <i>Desulfitobacterium</i> sp. strain KBC1, Appl. Mic. Biotechnol. 69 (5), 543-553 (2006)
12	Desulfuromonas michiganensis	% 99	AF357915	Sung,Y., Ritalahti,K.M., Sanford,R.A., Urbance,J.W., Flynn,S.J., Tiedje,J.M. and Löffler,F.E., Characterization of two tetrachloroethene-reducing, acetate-oxidizing anaerobic bacteria and their description as <i>Desulfuromonas michiganensis</i> sp. Nov, Appl. Environ. Microbiol. 69 (5), 2964-2974 (2003).



Şekil 4.125: 02.06.2009 ile 16.11.2009 tarihlerinde alınan biyofilm numunelerine ait jel görüntüsündeki DGGE bantlarından elde edilen mikrobiyal çeşitliliğe ait filogenetik ağaç.



Şekil 4.126: 02.01.2010 ile 17.01.2010 tarihleri arasında alınan biyofilm numunelerine ait jel görüntüsü

Tablo 4.33. 02.01.2010 ile 17.01.2010 tarihleri arasında alınan biyofilm numunelerine ait jel görüntüsündeki DGGE bantlarından elde edilen mikrobiyal çeşitlilik

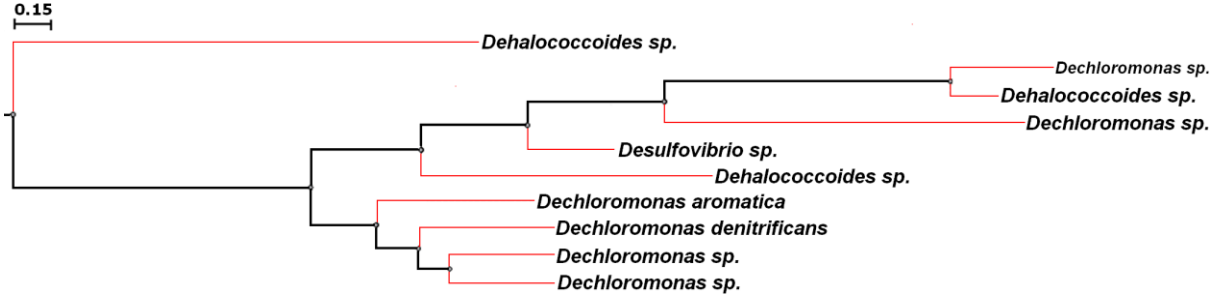
Bant No	Tür	Benzerlik	Kayıt numarası	Referans
1	Sekans sonucuna uygun bir tür bulunamamıştır.			
2	Dechloromonas aromatica	% 100	CP000089	Salinero,K.K., Copeland,A., Lucas,S., Lapidus,A., Barry,K., Detter,J.C., Glavina,T., Hammon,N., Israni,S., Pitluck,S., Di Bartolo,G., Trong,S., Schmutz,J., Larimer,F., Land,M., Ivanova,N. and Richardson, P. "Complete sequence of Dechloromonas aromatica RCB" Unpublished.
3	Dehalococcoides sp	% 100	AJ965256	Kube,M., Beck,A., Zinder,S.H., Kuhl,H., Reinhardt,R. And Adrian,L., "Genome sequence of the chlorinated compound-respiring bacterium <i>dehalococcoides species</i> strain <i>CBDB1</i> " , Nat. Biotechnol. 23 (10), 1269-1273 (2005).
4	Dehalococcoides sp.	% 100	CP001827	McMurdie,P.J., Behrens,S.F., Muller,J.A., Goke,J., Ritalahti,K.M., Wagner,R., Goltsman,E., Loffler,F.E. and Spormann,A.M., "Localized plasticity in the streamlined genomes of vinyl chloride respiring dehalococcoides, PLoS Genet. 5 (11), E1000714 (2009).
5	Sekans sonucuna uygun bir tür bulunamamıştır.			
6	Desulfovibrio sp.	% 86	AB237497	Chen,C.H. and Liu,S.H., Molecular analysis of bacterial community based on 16S rDNA of several dechlorinating bacteria in anoxic estuarine sediments during pentachlorophenol dechlorination, Unpublished.

Tablo 4.33'ün devamı

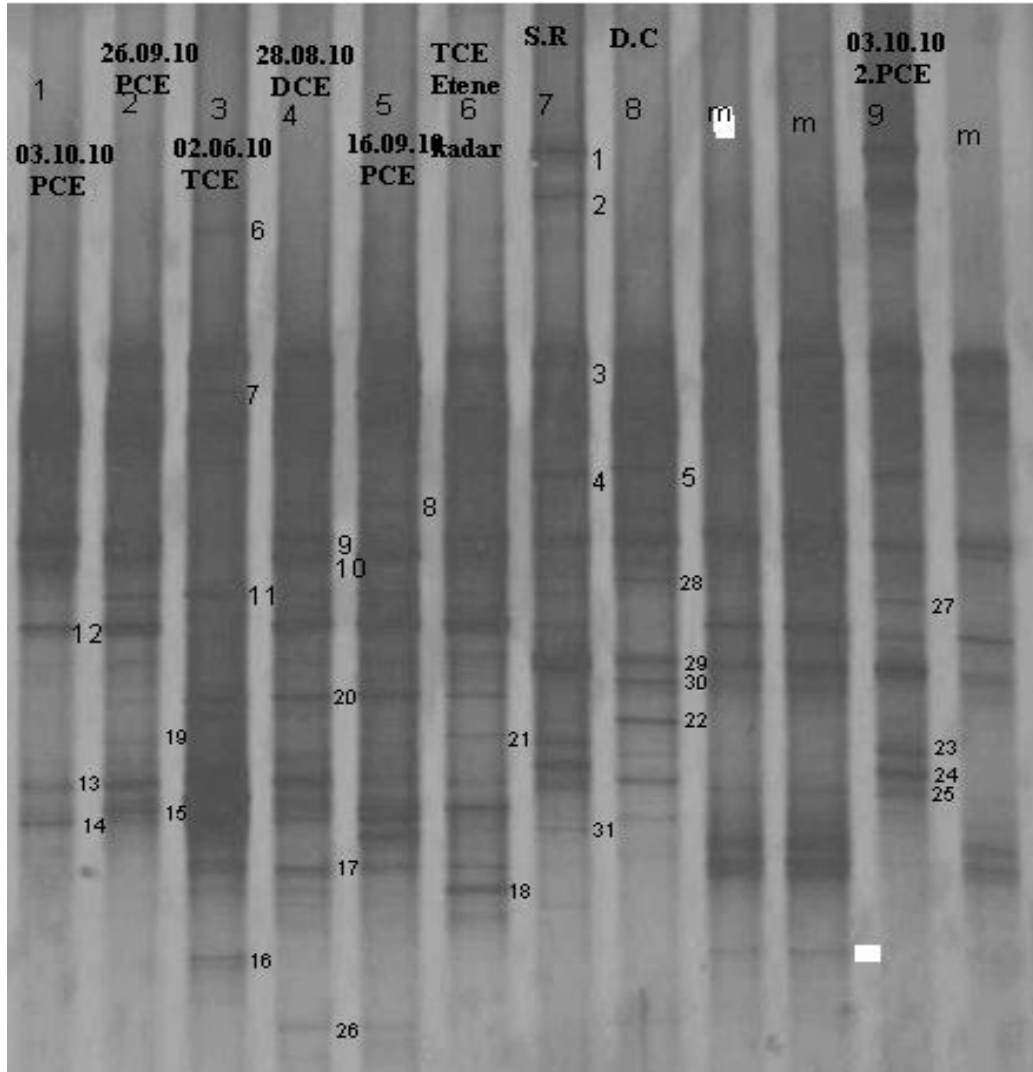
Bant No	Tür	Benzerlik	Kayıt numarası	Referans
7	Dehalococcoides sp.	% 84	AJ431247	Cambon-Bonavita,M.A., Riou,V., Alain,K., Cueff,V., Lesongeur,F., Barbier,G. and Querellou,J. "Novel bacterial lineages from enrichment cultures with Alvinella pompejana white tubes collected on East Pacific Rise at 13oN : effects of temperatures and media, Unpublished.
8	Dechloromonas sp.	%96	AY126452	Nerenberg,R., Kawagoshi,Y. and Rittmann,B.E., "Kinetics of a hydrogen-oxidizing, perchlorate-reducing bacterium" Water Res. 40 (17), 3290-3296 (2006)
9	Dehalococcoides sp.	% 83	EU073964	Cheng,D. and He,J. "Isolation and characterization of 'dehalococcoides' sp. strain MB, which dechlorinates tetrachloroethene to trans-1,2-dichloroethene, Appl. Environ. Microbiol. 75 (18), 5910-5918 (2009).
10	Dechloromonas denitrificans	% 91	AJ318917	lhssen,J., Horn,M.A., Matthies,C., Gossner,A., Schramm,A. And Drake,H.L., "N2O-producing microorganisms in the gut of the earthworm Aporectodea caliginosa are indicative of ingested soil bacteria", Appl. Environ. Microbiol. 69 (3), 1655-1661 (2003).
11	Dechloromonas sp	% 97	AY124797	Achenbach,L.A., Pollock,J. and Coates,J.D. "Diversity of perchlorate-reducing bacteria from acidic and alkaline perchlorate-contaminated sites", Unpublished.
12	Dehalococcoides sp.	% 88	EU073964	Cheng,D. and He,J., "Isolation and characterization of 'dehalococcoides' sp. strain MB, which dechlorinates tetrachloroethene to trans-1,2-dichloroethene", Appl. Environ. Microbiol. 75 (18), 5910-5918 (2009).

Tablo 4.33'ün devamı

Bant No	Tür	Benzerlik	Kayıt numarası	Referans
13	Sekans sonucuna uygun bir tür bulunamamıştır.			
14	Desulfovibrio sp	% 91	FJ225426	Ben Dhia,O., Wafa,T., Cayol,J.-L., Fauque,G., Hamdi,M., Ollivier,B. and Fardeau,M.-L., "Desulfovibrio legallis sp. nov. a moderately halophilic, sulfate-reducing bacterium isolated from a wastewater digester in Tunisia, Unpublished.
15	Dechloromonas sp.	% 92	GU202936	Sun,W., Sierra-Alvarez,R. and Field,J.A., "Anaerobic Oxidation of Arsenite by Novel Chlorate Reducing Enrichment Cultures", Unpublished.
16	Sekans sonucuna uygun bir tür bulunamamıştır.			
17	Dechloromonas sp.	% 93	AF288775	Achenbach,L.A., Michaelidou,U., Bruce,R.A., Fryman,J. And Coates,J.D. "Dechloromonas agitata gen. nov., sp. nov. and Dechlorosoma suillum gen. nov., sp. nov., two novel environmentally dominant (per)chlorate-reducing bacteria and their phylogenetic position",Int. J. Syst. Evol. Microbiol. 51 (Pt 2), 527-533 (2001).



Şekil 4.127: 02.01.2010 ile 17.01.2010 tarihleri arasında alınan biyofilm numunelerine ait jel görüntüsündeki DGGE bantlarından elde edilen mikrobiyal çeşitliliğe ait filogenetik ağaç



Şekil 4.128: 28.08.2010 ile 03.10.2010 tarihleri arasında alınan biyofilm numunelerine ait DGGE jel görüntüsü

Tablo 4.34. 28.08.2010 ile 03.10.2010 tarihleri arasında alınan biyofilm numunelerine ait DGGE bantlarından elde edilen mikrobiyal çeşitlilik

Bant No	Tür	Benzerlik	Kayıt numarası	Referans
1	<i>Sulfurospirillum halorespirans</i>	88%	NR028771	Luijten,M.L., de Weert,J., Smidt,H., Boschker,H.T., de Vos, W.M., Schraa, G. and Stams,A.J., Description of <i>Sulfurospirillum halorespirans</i> sp. nov., an anaerobic, tetrachloroethene-respiring bacterium, and transfer of <i>Dehalospirillum multivorans</i> to the genus <i>Sulfurospirillum</i> as <i>sulfurospirillum multivorans</i> comb. nov, Int. J. Syst. Evol. Microbiol. 53 (PT 3), 787-793 (2003)
2	<i>Sulfurospirillum halorespirans</i>	91%	NR028771	Luijten,M.L., de Weert,J., Smidt,H., Boschker,H.T., de Vos, W.M., Schraa, G. and Stams,A.J., Description of <i>Sulfurospirillum halorespirans</i> sp. nov., an anaerobic, tetrachloroethene-respiring bacterium, and transfer of <i>Dehalospirillum multivorans</i> to the genus <i>Sulfurospirillum</i> as <i>sulfurospirillum multivorans</i> comb. nov, Int. J. Syst. Evol. Microbiol. 53 (PT 3), 787-793 (2003)
3	Uygun tür bulunamadı			
4	Uygun tür bulunamadı			
5	Uygun tür bulunamadı			
6	<i>Desulfitobacterium</i> sp.	86%	AJ512772	Granzow,S., Scholz-Muramatsu,H., Stroempl,C., Moore,E.R.B. And Diekert, G., <i>Desulfitobacterium</i> sp. PCE-S, a new tetrachloro-ethene dechlorinating strictly anaerobic bacterium, Unpublished
7	<i>Desulfitobacterium</i> sp.	86%	AJ512772	Granzow,S., Scholz-Muramatsu,H., Stroempl,C., Moore,E.R.B. And Diekert,G., <i>Desulfitobacterium</i> sp. PCE-S, a new tetrachloro-ethene dechlorinating strictly anaerobic bacterium, Unpublished

Tablo 4.34'ün devamı.

Ban t No	Tür	Benzerlik	Kayıt numarası	Referans
8	<i>Desulfitobacterium</i> <i>sp.</i>	86%	AJ512772	Granzow,S., Scholz-Muramatsu,H., Stroempl,C., Moore,E.R.B. And Diekert,G., <i>Desulfitobacterium</i> sp. PCE-S, a new tetrachloro-ethene dechlorinating strictly anaerobic bacterium, Unpublished
9	<i>Desulfitobacterium</i> <i>sp.</i>	86%	AJ512772	Granzow,S., Scholz-Muramatsu,H., Stroempl,C., Moore,E.R.B. And Diekert,G., <i>Desulfitobacterium</i> sp. PCE-S, a new tetrachloro-ethene dechlorinating strictly anaerobic bacterium, Unpublished
10	<i>Desulfitobacterium</i> <i>sp.</i>	96%	AJ512772	Granzow,S., Scholz-Muramatsu,H., Stroempl,C., Moore,E.R.B. And Diekert,G., <i>Desulfitobacterium</i> sp. PCE-S, a new tetrachloro-ethene dechlorinating strictly anaerobic bacterium, Unpublished
11	<i>Dechloromonas</i> <i>sp.</i>	89%	AY126452	Nerenberg,R., Kawagoshi,Y. and Rittmann,B.E., Kinetics of a hydrogenoxidizing, perchlorate-reducing bacterium, Water Res. 40 (17), 3290-3296 (2006)
12	Uygun tür bulunamadı			
13	<i>Desulfitobacterium</i> <i>sp.</i>	98%	AB289347	Yoshida,N., Asahi,K., Sakakibara,Y., Miyake,K. and Katayama,A. Isolation and quantitative detection of tetrachloroethene (PCE)- dechlorinating bacteria in unsaturated subsurface soils contaminated with chloroethenes, J. Biosci. Bioeng. 104 (2), 91- 97 (2007)

Tablo 4.34'ün devamı.

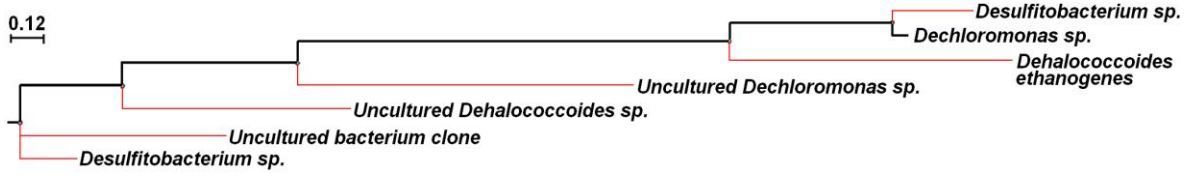
Bant No	Tür	Benzerlik	Kayıt numarası	Referans
14	<i>Desulfitobacterium</i> sp.	98%	AB289347	Yoshida,N., Asahi,K., Sakakibara,Y., Miyake,K. and Katayama,A. Isolation and quantitative detection of tetrachloroethene (PCE)- dechlorinating bacteria in unsaturated subsurface soils contaminated with chloroethenes, J. Biosci. Bioeng. 104 (2), 91-97 (2007)
15	<i>Desulfitobacterium</i> sp.	98%	AB289347	Yoshida,N., Asahi,K., Sakakibara,Y., Miyake,K. and Katayama,A. Isolation and quantitative detection of tetrachloroethene (PCE)- dechlorinating bacteria in unsaturated subsurface soils contaminated with chloroethenes, J. Biosci. Bioeng. 104 (2), 91-97 (2007)
16	<i>Desulfitobacterium</i> sp.	98%	AB289347	Yoshida,N., Asahi,K., Sakakibara,Y., Miyake,K. and Katayama,A. Isolation and quantitative detection of tetrachloroethene (PCE)- dechlorinating bacteria in unsaturated subsurface soils contaminated with chloroethenes, J. Biosci. Bioeng. 104 (2), 91-97 (2007)
17	<i>Desulfitobacterium</i> sp.	96%	AJ512772	Granzow,S., Scholz-Muramatsu,H., Stroempl,C., Moore,E.R.B. And Diekert,G., <i>Desulfitobacterium</i> sp. PCE-S, a new tetrachloro-ethene dechlorinating strictly anaerobic bacterium, Unpublished
18	<i>Uncultured bacterium clone</i>	99%	AY625137	Kim,Y., Kim,J.W., Ha,C.Y., Lee,H.W., Ha,J.S., Park,H.W., Lee,J.W., Park, Y.K. and Kwon,S.Y., Comparison of Perchloroethylene (PCE) Dechlorination Activities by Performing Microcosm Tests Using Groundwater from Four Different PCE-contaminated Aquifers in Korea Unpublished

Tablo 4.34'ün devamı.

Bant No	Tür	Benzerlik	Kayıt numarası	Referans
19	<i>Desulfitobacterium sp.</i>	98%	AB289347	Yoshida,N., Asahi,K., Sakakibara,Y., Miyake,K. and Katayama,A. Isolation and quantitative detection of tetrachloroethene (PCE)- dechlorinating bacteria in unsaturated subsurface soils contaminated with chloroethenes, J. Biosci. Bioeng. 104 (2), 91-97 (2007)
20	<i>Uncultured Dechloromonas sp.</i>	98%	AY515723	Zhang,H., Logan,B.E., Regan,J.M., Achenbach,L.A. and Bruns,M.A., Molecular assessment of inoculated and indigenous bacteria in biofilms from a pilot-scale perchlorate-reducing bioreactor, Microb. Ecol. 49 (3), 388-398 (2005)
21	<i>Uncultured Dechloromonas sp.</i>	98%	AY515723	Zhang,H., Logan,B.E., Regan,J.M., Achenbach,L.A. and Bruns,M.A., Molecular assessment of inoculated and indigenous bacteria in biofilms from a pilot-scale perchlorate-reducing bioreactor, Microb. Ecol. 49 (3), 388-398 (2005)
22	<i>Tür bulunamadı</i>			
23	<i>Uncultured dehalococcoides sp.</i>	94%	AY146780	Duhamel,M., Mo,K. and Edwards,E.A. Characterization of a highly enriched dehalococcoides-containing culture that grows on vinyl chloride and trichloroethene, Appl. Environ. Microbiol. 70 (9), 5538-5545 (2004)
24	<i>Uncultured dehalococcoides sp.</i>	94%	AY146780	Duhamel,M., Mo,K. and Edwards,E.A. Characterization of a highly enriched dehalococcoides-containing culture that grows on vinyl chloride and trichloroethene, Appl. Environ. Microbiol. 70 (9), 5538-5545 (2004)
25	<i>Uncultured dehalococcoides sp.</i>	94%	AY146780	Duhamel,M., Mo,K. and Edwards,E.A. Characterization of a highly enriched dehalococcoides-containing culture that grows on vinyl chloride and trichloroethene, Appl. Environ. Microbiol. 70 (9), 5538-5545 (2004)

Tablo 4.34'ün devamı.

Bant No	Tür	Benzerlik	Kayıt numarası	Referans
26	<i>Desulfitobacterium</i> sp.	86%	AJ512772	Granzow,S., Scholz-Muramatsu,H., Stroempl,C., Moore,E.R.B. And Diekert,G., Desulfitobacterium sp. PCE-S, a new tetrachloro-ethene dechlorinating strictly anaerobic bacterium, Unpublished
27	<i>Dehalococcoides ethenogenes</i>	98%	CP000027	Seshadri,R., et al., Genome sequence of the PCE-dechlorinating bacterium dehalococcoides ethenogenes, Science 307 (5706), 105-108 (2005)
28	<i>Dechloromonas</i> sp.	89%	AY126452	Nerenberg,R., Kawagoshi,Y. and Rittmann,B.E., Kinetics of a hydrogenoxidizing, perchlorate-reducing bacterium, Water Res. 40 (17), 3290-3296 (2006)
29	<i>Dechloromonas</i> sp.	89%	AY126452	Nerenberg,R., Kawagoshi,Y. and Rittmann,B.E., Kinetics of a hydrogenoxidizing, perchlorate-reducing bacterium, Water Res. 40 (17), 3290-3296 (2006)
30	<i>Uncultured Dechloromonas</i> sp.	98%	AY515723	Zhang,H., Logan,B.E., Regan,J.M., Achenbach,L.A. and Bruns,M.A., Molecular assessment of inoculated and indigenous bacteria in biofilms from a pilot-scale perchlorate-reducing bioreactor, Microb. Ecol. 49 (3), 388-398 (2005)
31	<i>Dechloromonas</i> sp.	89%	AY126452	Nerenberg,R., Kawagoshi,Y. and Rittmann,B.E., Kinetics of a hydrogenoxidizing, perchlorate-reducing bacterium, Water Res. 40 (17), 3290-3296 (2006)



Şekil 4.129: 28.08.2010 ile 03.10.2010 tarihleri arasında alınan biyofilm numunelerine ait DGGE jel görüntüsündeki DGGE Bantlarından Elde Edilen Mikrobiyal Çeşitliliğe ait filogenetik ağaç.

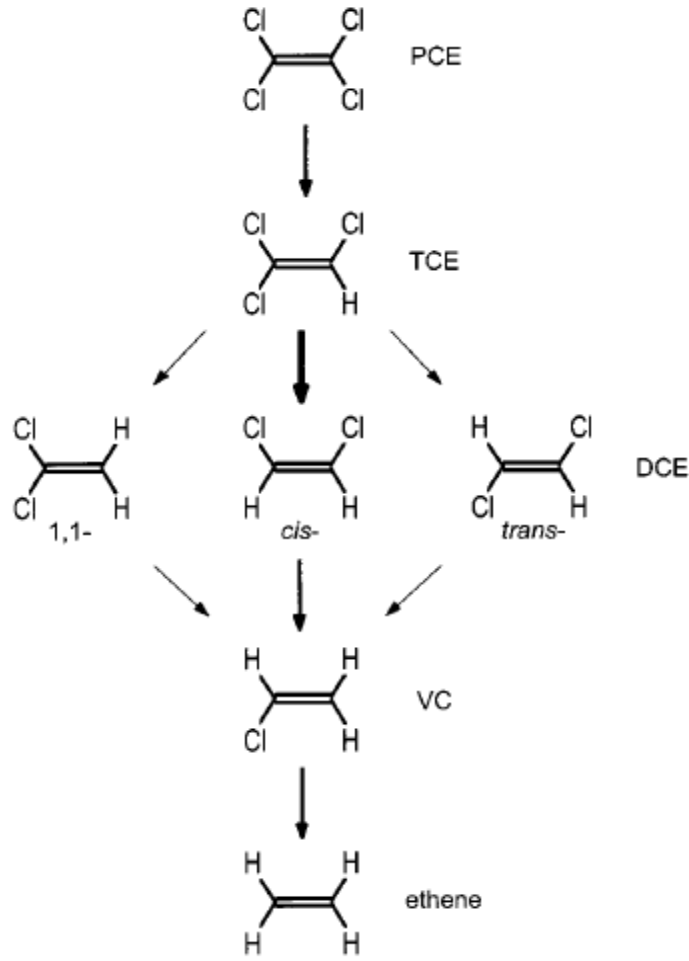
5. TARTIŞMA

5.1. PCE'nin ETH'e Kadar İndirgenerek Halojensizleştirilmesi

Kurulup işletilen altı adet reaktörde halojensizleştirme ile ilgili aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

Hem sirkülasyonlu hem de tam karışimli H₂ esaslı membran biyofilm reaktörlerde hem PCE hem de TCE ETH'e kadar halojensizleştirilmiştir. Özellikle tez çalışmasında kullanılan sirkülasyonlu H₂ esaslı membran biyofilm reaktör ile aynı özelliklerde bir reaktör kullanılarak TCE ETH'e kadar indirgenmiştir [Chung vd., 2008b].

H₂ esaslı anaerobik reaktörün hem kesikli hem de sürekli işletimi esnasında reaktör çıkış suyunda sırasıyla PCE, TCE, Cis-DCE, VC ve ETH tespit edilmiştir. İkinci PCE beslemeli H₂ esaslı sirkülasyonlu membran biyofilm reaktörün işletimi esnasında reaktör çıkış suyunda sırasıyla PCE, TCE, Cis-DCE, VC ve ETH tespit edilmiştir. H₂ esaslı tam karışimli membran biyofilm reaktörün hem PCE beslemeli hem de TCE beslemeli işletimi esnasında reaktör çıkış suyunda sırasıyla PCE, TCE, Cis-DCE, VC ve ETH tespit edilmiştir. PCE beslemeli H₂ esaslı sirkülasyonlu membran biyofilm reaktörün işletimi esnasında reaktör çıkış suyunda sırasıyla PCE, TCE ve Cis-DCE tespit edilip kısmi halojensizleşme meydana gelmiştir. TCE beslemeli H₂ esaslı sirkülasyonlu membran biyofilm reaktörün işletimi esnasında reaktör çıkış suyunda sırasıyla TCE ve Cis-DCE tespit edilip kısmi halojensizleşme meydana gelmiştir. Elde edilen bu sonuçlar Christiansen ve arkadaşları ile Kastner tarafından oluşturulan ve Şekil 5.1'de verilen PCE'nin ETH'e mikrobiyal dönüşüm yöntemine uygundur.



Şekil 5.1: PCE'nin ETH'e mikrobiyal dönüşüm yöntemi [Christiansen vd., 1997; Kastner, 1991]

H₂ esaslı anaerobik reaktörde, H₂ esaslı tam karışımli membran biyofilm reaktörde ve H₂ esaslı sirkülasyonlu membran biyofilm reaktörde PCE ve TCE'nin Cis-DCE, VC ve ETH'e indirgenmesi gerçekleşmiştir. Bu durum elektron verici olarak H₂'nin kullanıldığı aşağıdaki literatür çalışmalarına uygundur. Fermantasyon mikroorganizmaları ile substratlardan elde edilen H₂ elektron verici olarak halojensizleştirici mikroorganizmalar tarafından kullanılmıştır [Fennell vd., 1997; Distefano vd., 1992]. PCE'nin halojensizleşme sürecinde, son basamak olan VC→ETH'de elektron vericisi olarak H₂'nin kullanılabileceği belirlenmiştir [Aulenta vd., 2005b]. Fermantasyona uğrayabilen organik substratlar H₂ ve asetata dönüşür ancak H₂'nin bütün halojensizleştirme organizmaları tarafından tercih edilen elektron verici olduğu bilinmektedir [Le vd., 2007]. Hidrojenin sürekli ve tam halojensizleştirme prosesi için en önemli elektron verici olduğu düşünülmektedir

[Distefano vd., 1992; Pressman vd., 2005; Fennell vd., 1997; Aulenta vd., 2005b; Lee vd., 2007; Ballapragada vd., 1997; Aulenta vd., 2006; Yang ve Mccarty, 1998; Holliger vd., 1998a; Yang vd., 2005].

Reaktörlerde meydana gelen halojensizleştirme prosesi sonucu açığa çıkan klorür ve stokiyometrik olarak hesaplanan klorür miktarlarının karşılaştırılması Tablo 5.1’de verilmiştir. PCE beslemeli tam karışımlı H₂ esaslı membran biyofilm reaktörde açığa çıkan klorür miktarı stokiyometrik olarak hesaplanan klorür miktarından az çıkmıştır PCE beslemeli H₂ esaslı membran biyofilm reaktörde ise açığa çıkan klorür miktarı stokiyometrik olarak hesaplanan klorür miktarından yüksek çıkmıştır. Her iki reaktörde hesaplanan stokiyometrik klorür miktarının açığa çıkan klorür miktarına yakın değerde olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 5.1. Reaktörlerde stokiyometrik klorür hesabı

Reaktör	Giriş Klorür (mgCl ⁻ /L)	Çıkış Klorür (mgCl ⁻ /L)	Açığa Çıkan Klorür (mgCl ⁻ /L)	Hesaplanan Stokiyometrik Klorür (mgCl ⁻ /L)
PCE beslemeli tam karışımlı H ₂ esaslı membran biyofilm reaktör (1. işletim) ¹	5,118	8,177	3,058	3,697
PCE beslemeli Sirkülasyonlu H ₂ esaslı membran biyofilm reaktör (2. işletim) ¹	3,658	4,847	1,266	1,086

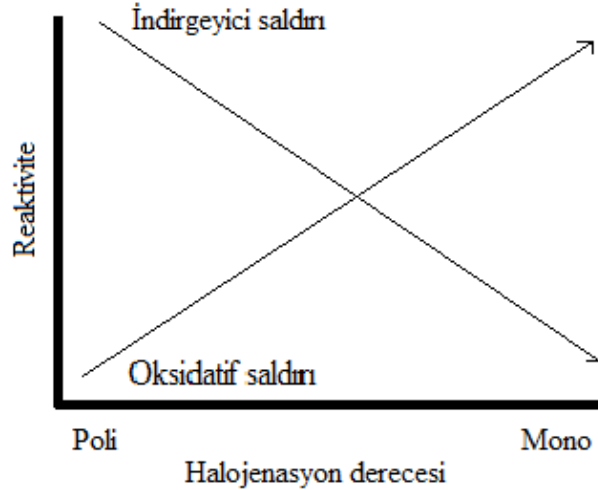
¹; Ortalama değer

H₂ esaslı anaerobik reaktörün asetat beslemeli kesikli işletimi esnasında reaktör çıkış suyunda sırasıyla PCE, TCE, Cis-DCE, VC ve ETH tespit edilmiştir. Bu durum elektron verici olarak farklı organik maddeleri kullanan aşağıdaki literatür çalışmalarına uygundur. TCE ve ara ürünlerinin biyolojik olarak parçalanması, metanol [Pressmann vd., 2005], asetat [Krumholz, 1997; Löffler vd., 1998], laktat [Boopathy ve Peters, 2001], butanol [Yu ve Semprini, 2004], fruktoz [Drzyzga ve Gottschal, 2002] ve hidrojen gazı (H₂) [Distefano vd., 1992; Löffler vd., 1998] gibi farklı elektron vericilerinin kullanılmasıyla başarılmıştır.

Sülfat indirgeyiciler, metanojenler ve asetojenler önemli anaerobik kometabolize bakterileridir [URL-5, 2010]. Uygun bir elektron vericinin varlığında hidrojen ile klorlu

organik bileşik üzerindeki klor iyonunun yer deşiştirmesinin biyolojik olarak ifadesidir ve reaksiyon ile daha az klorlu bir ürün meydana gelmektedir [URL-6, 2011]. Reaktörler içerisinde PCE'nin sırasıyla TCE, Cis-DCE, VC ve ETH'e kadar indirgenmesi prosesi, reaktörler içerisinde sülfat indirgeyici bakterilerin mevcut olması nedeni ile hem kometabolik bir proses hem de reaktörlerde dehalococcoides türü bakterilerin mevcudiyetinden dolayı indirgeyici dehalorespirasyon prosesi ile açıklanmaktadır.

PCE ve TCE beslemeli H₂ esaslı sirkülasyonlu membran biyofilm reaktörlerde Cis-DCE'e kadar dönüşüm hızlı ve sürekli sağlanırken VC ve ETH'e kadar dönüşüm sürekli sağlanamamıştır. DCE beslemeli H₂ esaslı sirkülasyonlu membran biyofilm reaktörde ise herhangi bir dönüşüm sağlanamamıştır. Bu durum Haggblom ve Bossert tarafından Şekil 5.2'de verilen klorlama derecesinin bir fonksiyonu olarak oksidatif halojensizleştirmenin indirgeyici halojensizleştirmeye karşı nisbi eğilimlerine uygundur. Çünkü Trans DCE ve Cis-DCE ile beslenen reaktörlerde herhangi bir dönüşüm gerçekteşmemiş ancak reaktör çıkış suyunda klorür iyonu artmıştır. Bu artış mikroorganizmalar tarafından Cis-DCE ve Trans-DCE'nin karbon kaynağı olarak kullanıldığını kanıtlamaktadır.



Şekil 5.2: Klorlama derecesinin bir fonksiyonu olarak oksidatif halojensizleştirmenin indirgeyici halojensizleştirmeye karşı nisbi eğilimi [Haggblom ve Bossert, 2003].

Reaktörlerde PCE ve TCE'nin ETH'e dönüşümünde ara ürün olarak DCE izomerlerinden sadece Cis-DCE tespit edilmiştir. Bu dönüşüm literatüre uygundur. PCE ve

TCE genelde cis-DCE'e dönüşmektedir ancak bazen trans-DCE ve 1,1-DCE dönüşüm ürünü tespit edilmiştir [Christiansen vd., 1997; Kastner, 1991].

Kirlenmiş topraktan elde edilen bir metanojenik kültürde PCE'nin (1 mg/l) halojensizleştirilmesi sıcaklık ve pH'dan etkilenmiştir. pH 7'de ve 35 °C sıcaklıkta maksimum dönüşüm elde edilirken 45 °C sıcaklıkta dönüşümde azalma meydana gelmiştir [Zhuang ve Pavlostathis, 1995]. DHC ethenogenes mezofilik ve nötrofilik bir bakteridir. DHC ethenogenes'in optimum sıcaklığı 35 °C olup 25 – 40 °C arasında yaşamaktadır [URL-11, 20012]. PCE'nin ETH'e kadar tam dönüşümünün meydana geldiği reaktörlerde pH 6.8 ile 7.2 ve sıcaklık ise 35 - 40 °C arasında tutulmuştur.

Reaktörlerde elektron alıcısı sırasıyla nitrat, halojen ve sülfat şeklinde olmuştur. Bu durum Haggblom ve Bossert tarafından oluşturulan Tablo 5.2'de verilen baskın prosesi saptamak için H₂ konsantrasyonuna uygun olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 5.2 Baskın prosesi saptamak için H₂ konsantrasyonu [Haggblom ve Bossert, 2003].

Proses	Hidrojen konsantrasyonu (nM)
Aerobik soluma	< 0,1
Denitrifikasyon	< 0,1
Demir (III) indirgemesi	0,2-0,6
Dehalorespirasyon	<0,3
Sülfat indirgemesi	1-4
Metanogenesis	>5
Asetogenesis	>336

5.2. İndirgenme Hızının Tespiti

İndirgeyici substrat olarak metanol, etanol, format, laktat, asetat ve H₂/CO₂ içeren yer altı koşulları altında TCE'nin 0,3 ile 2,2 mg/l arasında değişen konsantrasyonlarını dönüştürme kabiliyetini saptamak için dört farklı anaerobik çamur karışımı çalışılmıştır. Yedi sabit yataklı reaktör 200 günlük bir periyotta başlangıçta 14 °C sıcaklıkta işletilmiştir. TCE'nin % 75'inden daha fazlası format, metanol, asetat, H₂/CO₂ ve etanol ile sırasıyla 24, 75, 144, 84 ve 190 gün içerisinde cis-1,2-DCE'e kadar indirgenmiştir. Substratların karışımı ile 13'üncü günden sonra hemen hemen tam dönüşüm elde edilmiştir. Önemli miktarda metan oluşumu sadece laktat + metanol ile elde edilmiş, ancak format + metanol ile elde edilememiştir. Besleme sadece metanol ile yapıldıktan sonra TCE'nin dönüşüm

veriminin hala yüksek olduğu ve metan üretiminin daha önce laktat ve metanol ile beslemeli olan reaktörden daha fazla olduğu tespit edilmiştir. 100'üncü günden sonra laktat ile beslemeli bir kolon reaktöründe TCE dönüşümü % 100 verime ulaşamamıştır. Metan üretimi sadece metanol beslendiğinde, önemsiz derecede tespit edilmiştir. Diğer klorlu ETH, etan ve VC'nin dönüşümü deneylerde gözlenmemiştir [Schöllhorn vd., 1997].

Membran biyofilm reaktörünün biyofilminde klor soluyan bakterilerin ve DHC türü mikroorganizmalardan birinin varlığı ve TCE'nin ETH'ne stokiyometrik olarak indirgenebileceğini göstermek amacıyla denitrifikasyon yapan H₂ esaslı membran biyofilm reaktöründe TCE klorsuzlaştırma potansiyeli araştırılmıştır. Bu amaçla, Mitsubishi Rayon tarafından üretilmiş kompozit kabarcıksız gaz transfer 32 adet hollow fiber membranı kullanılmıştır. Sonuç olarak, bir H₂ esaslı denitrifikasyon yapan membran biyofilm reaktörünün indirgeyici klorsuzlaştırma ile TCE'nin uzaklaştırılması için etkili olduğu, TCE'nin membran biyofilm reaktöre ilave edildiğinde indirgeyici klorsuzlaştırmanın hemen meydana geldiği, sonraki 18 haftada indirgemenin arttığı ve TCE'nin 120 gün içerisinde tamamen ETH'e klorsuzlaştırıldığı tespit edilmiştir [Chung vd., 2008b].

İkinci PCE H₂ esaslı sirkülasyonlu membran biyofilm reaktör 306 gün işletilmiştir. İşletimin 82. günü ile 130. günü arasında Cis-DCE, 184. günü ile 306. günü arasında TCE, 272. günü ile 306. günü arasında Cis-DCE, 272. günde bir kez VC ve 304. gün ile 306. gün arasında hem VC hem de ETH tespit edilmiştir. PCE beslemeli H₂ esaslı tam karışımli membran biyofilm reaktör 27 gün kesikli işletilmiştir. İşletimin 1. gününde Cis-DCE ve 13. gününde VC ve ETH tespit edilmiştir.

5.3. İndirgenme Akısının Tespiti

Membran biyofilm reaktörünün biyofilminde klor soluyan bakterilerin ve DHC türü mikroorganizmalardan birinin varlığı ve TCE'nin ETH'e stokiyometrik olarak indirgenmesini belirlemek amacıyla, denitrifikasyon yapan H₂ esaslı membran biyofilm reaktöründe TCE klorsuzlaştırma potansiyeli araştırılmıştır [Chung vd., 2008]. Araştırmada kullanılan membran konfigürasyonu ile membran özellikleri doktora çalışmasında kullanılan konfigürasyon ile aynı olup aynı membran özelliklerine sahiptir. Çalışma ile elde edilen elektron ekivalent akıları ve yüzdelik akı değişimi Tablo 5.3'de verilmiştir.

Tablo 5.3 Elektron eşdeğer akıları ve yüzdelik akı değişimi.

Birim	Elektron ekivalent akısı (e ⁻ -eq/m ² .gün)	Yüzdelik akı değişimi (%)
TCE'nin cis-1,2-DCE'ne indirgenme akısı	0.0054	3.4
cis-1,2-DCE'nin VC' ye indirgenme akısı	0.0054	3.4
VC'nin ETH'ne indirgenme akısı	0.0054	3.4
TCE'nin ETH'ne indirgenme akısı	0.0162	10.2
Nitratin N ₂ 'ye indirgenme akısı	0.1421	89.8

Reaktörlerin işletimi esnasında hesaplanan elektron eşdeğer akı değerleri Tablo 5.4'de akı yüzdelikleri ise Tablo 5.5'de verilmiştir. Elektron eşdeğer akı değerlerinin özellikle birinci elektron alıcısı olan nitrat ve diğer elektron alıcıların miktarına bağlı olarak değiştiği tespit edilmiştir.

Tablo 5.4. Halojen, nitrat ve sülfat elektron eşdeğer akıları.

Reaktör	PCE akı (e ⁻ eq/m ² .gün)	TCE akı (e ⁻ eq/m ² .gün)	DCE akı (e ⁻ eq/m ² .gün)	VC akı (e ⁻ eq/m ² .gün)	Nitrat akı (e ⁻ eq/m ² .gün)	Sülfat akı (e ⁻ eq/m ² .gün)
İkinici PCE beslemeli Sirkülasyonlu H ₂ -MBfR	0,00053	0,00066	0,00089	0,00134	0,00541	-
PCE beslemeli Tam karışımli H ₂ -MBfR ¹	0,00173	0,00221	0,00298	0,00443	0,504	0,0149
PCE beslemeli Sirkülasyonlu H ₂ -MBfR (1.işletim) ¹	0,00043	0,00043	-	-	0,0743	0,165
PCE beslemeli Sirkülasyonlu H ₂ -MBfR (2.işletim) ¹	0,0003	0,00037	0,00031	-	0,1087	0,01112
TCE beslemeli Sirkülasyonlu H ₂ -MBfR (1.işletim) ¹	-	0,0058	0,0024	-	0,0796	0,1242
TCE beslemeli Sirkülasyonlu H ₂ -MBfR (2.işletim) ¹	-	0,0035	0,0048	-	0,1391	-

¹; Ortalama Değer

Tablo 5.5. Yüzdelik akı değişimleri

Tarih	% PCE	% TCE	% DCE	% VC	% Nitrat	% Sülfat
İkinci PCE beslemeli H ₂ -Sirkülasyonlu MBfR	6,04	7,45	10,09	15,22	61,41	-
PCE beslemeli Tam karışimli H ₂ -MBfR ¹	0,357	0,452	0,613	0,903	94,101	3,572
PCE beslemeli Sirkülasyonlu H ₂ -MBfR (1. işletim) ¹	0,268	0,241	-	-	34,38	65,10
PCE beslemeli Sirkülasyonlu H ₂ -MBfR (2. işletim) ¹	0,241	0,331	0,0464	-	90,84	8,50
TCE beslemeli Sirkülasyonlu H ₂ -MBfR (1. işletim) ¹	-	2,298	1,0496	-	41,502	55,148
TCE beslemeli Sirkülasyonlu H ₂ -MBfR (2. işletim) ¹	-	3,1	4,199	-	92,703	-

¹; Ortalama Değer

5.4. Hidrojen Gazının Biyofilm Tarafından Kullanılma Hızının Belirlenmesi

Reaktörlerin işletimi esnasında biyofilm tarafından kullanılan H₂ miktarı Tablo 5.6'da verilmiştir. Biyofilm tarafından kullanılan H₂ miktarının ortama verilen elektron alıcılarının miktarına bağlı olarak arttığı ve azaltıldığı tespit edilmiştir.

Tablo 5.6 Biyofilm tarafından kullanılan H₂ miktarı

Reaktör	Nitrat ve sülfat için harcanan H ₂ (mg/L)	Halojen için harcanan H ₂ (mg/L)	Toplam harcanan H ₂ (mg/L)	Biyofilm tarafından kullanılan H ₂ miktarı (gH ₂ /m ² .gün)
PCE beslemeli Tam karışimli H ₂ -MBfR ¹	22,831	0,286	23,116	0,680
PCE beslemeli Sirkülasyonlu H ₂ -MBfR (1. işletim) ¹	3,324	0,015	3,339	0,283
PCE beslemeli Sirkülasyonlu H ₂ -MBfR (2. işletim) ¹	17,734	0,104	17,838	1,513

¹; Ortalama değer

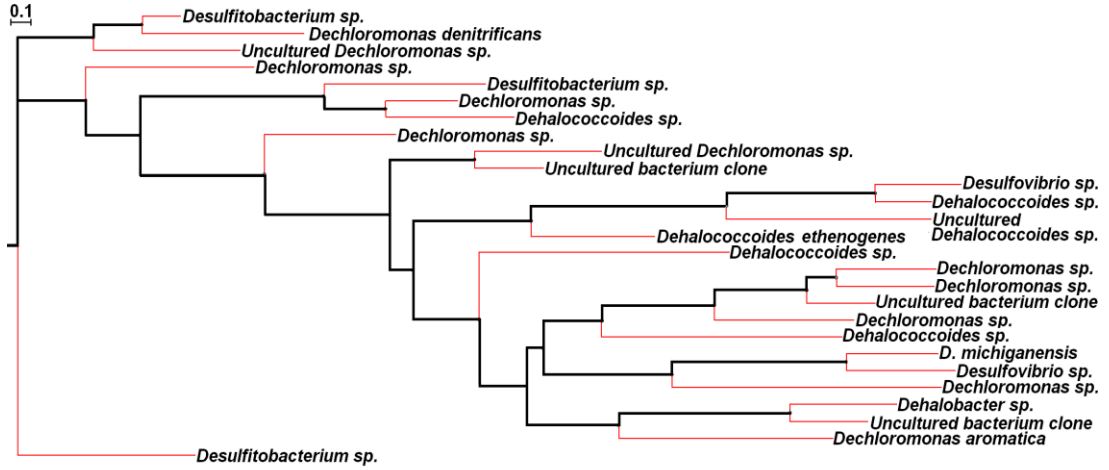
5.5. Halojensizleştirme Basamaklarında Mikrobiyal Türlerin Tanımlanması

Anaerobik şartlar altında, PCE ve TCE *dehalobacter*, *desulfuromonas*, *sulfurospirillum*, DHC türü gibi birçok mikroorganizma tarafından cis-1,2-DCE'ye dönüştürülmüştür [Miller vd., 1997; He vd., 2003a; Sung vd., 2006; He vd., 2005; Duhamel vd., 2004; Smidth ve De Vos, 2004]. Ancak sadece DHC türü mikroorganizmalar PCE ve TCE'yi ETH'e kadar klorsuzlaştırmıştır [Maymo-Gatell, 1997; Major vd., 2003; Smidt vd., 2004; Cupples vd., 2003; He vd., 2003b; Seshadri vd., 2005; Sung vd., 2006]. Birçok DHC türü PCE'yi ETH'e tam klorsuzlaştıran karışık kültürlerde tespit edilmiştir [Löffler ve Edwards, 2006; Smidth vd., 2004]. DHC türlerinin saf kültür halinde elde edilmelerinin zor olduğu tespit edilmiştir [Wu vd., 1998b; Miller vd., 1997; Krajmalnik vd., 2004]. DHC türleri karışık kültürde, sıkı anaerobik şartlar altında, halojenli elektron alıcıları ve H₂ kaynağı olarak fermente edilebilir bir elektron vericinin varlığında daha kolay bir şekilde elde edilebilirler [Duhamel vd., 2004; Löffler ve Edwards, 2006]. DHC türleri içerisinde önemli farklılıklar vardır. Farklı DHC türleri klorlu etenlerin klorsuzlaştırılmasını değişen verimler ile yaparlar. Örneğin *dehalococcoides ethenogenes* 195 indirgeyici klorsuzlaştırma prosesi ile PCE, TCE ve DCE'yi klorsuzlaştırırken VC'yi kometabolizma ile yavaş bir şekilde ETH'e dönüştürür [Maymo-Gatell vd., 1997; Maymo-Gatell vd., 1999]. *Dehalococcoides ethenogenes* 195 [Maymo-Gatell vd., 1997; Maymo-Gatell vd., 2001] ve *dehalococcoides FL2* türü elektron alıcı olarak poli klorlu etenleri kullanırlar ama VC'yi kullanamazlar ve *dehalococcoides BAV1* türü ise DCE izomerlerini ve VC'yi elektron verici olarak kullanabilmektedir [He vd. 2003a]. *Dehalococcoides FL2* TCE ve cis-1,2-DCE'ni metabolik olarak VC'ye indirger ve daha sonra VC'yi kometabolik olarak ETH'e indirger ancak PCE'yi indirgeyemez [Bunge vd., 2003; He vd., 2005]. İki DHC türü olan *dehalococcoides BAV1* türü [He vd., 2003a; He vd., 2003b] ve *dehalococcoides VS* türü [Cupples cd., 2003, Müller vd., 2004] cis-1,2-DCE ve VC'yi metabolik olarak ETH'e parçalar. TCE'ni ETH'e metabolik olarak parçalayan *dehalococcoides GT* türü de tespit edilmiştir [Sung vd., 2006]. *Dehalococcoides enethenogenes* 195, *dehalococcoides CBDB1* ve karışık DHC kültürleri *Victoria* [He vd., 2003a], KB-1 [Duhamel vd., 2004] ve *Pinellas* [Harkness vd., 1999] VC'yi klorsuzlaştırabilir [Müller vd., 2004]. *Dehalococcoides BAV1* bütün DCE izomerlerini ve VC'yi kullanır [He vd., 2003a; He vd., 2003b] ve aynı zamanda *dehalococcoides GT*, *VS*, KB-1 (VC/H₂) VC'yi metabolik olarak halojensizleştirebilir [Duhamel vd., 2004; Sung vd., 2006]. Çalışmanın PCR'ı, DGGE'si ve dizi analizi temelli moleküler tekniklerle elde

edilen tüm sonuçlar Tablo 5.7’de ve halojensizleştirme sürecinde karşılaşılan bütün türleri kapsayan filogenetik yapı Şekil 5.3’de verilmiştir.

Tablo 5.7 Halojensizleşme reaktörlerindeki mikrobiyal türler

Süreç	Halojensizleştirme	Mikrobiyal türler
Kısmi Halojensizleşme Süreci	PCE → TCE	<i>Dehalobacter restrictus</i> , <i>Dehalobacter sp.</i> , <i>Dechloromonas sp.</i> , <i>Desulfitobacterium sp.</i> , <i>Desulfuromonas michiganensis</i>
	TCE → cDCE	<i>Dehalobacter sp.</i> , <i>Dechloromonas sp.</i> , <i>Uncultured Dechloromonas sp.</i> , <i>Desulfitobacterium sp.</i>
	DCE → VC	<i>Dehalobacter sp.</i> , <i>Dechloromonas sp.</i> , <i>Desulfitobacterium sp.</i>
Vinil Klorüre Kadar Halojensizleşme Süreci	PCE → TCE	<i>Dechloromonas aromatica</i> <i>Desulfovibrio sp.</i> <i>Dehalococcoides sp.</i> <i>Dechloromonas sp.</i> <i>Dehalococcoides sp.</i> <i>Dechloromonas denitrificans</i> <i>Dehalococcoides sp.</i>
	TCE → cDCE	<i>Desulfovibrio sp.</i> <i>Dechloromonas sp.</i>
	DCE → VC	<i>Dechloromonas aromatica</i>
Eten Kadar Halojensizleşme Süreci	PCE → Eten	<i>Dehalococcoides sp.</i> <i>Dehalococcoides ethenogenes</i> <i>Sulfurospirillum halorespirans</i> <i>Desulfitobacterium sp.</i>
	TCE → Eten	<i>Desulfitobacterium sp.</i> <i>Dechloromonas sp.</i> <i>Desulfitobacterium sp.</i> <i>Uncultured Dechloromonas sp.</i>
	DCE → Eten	<i>Desulfitobacterium sp.</i> <i>Dechloromonas sp.</i> <i>Uncultured Dechloromonas sp.</i>



Şekil 5.3: Halojensizleşme sürecinde elde edilen mikrobiyal çeşitliliğe ait filogenetik ağaç

Halojensizleştirme aktivitelerine sahip olan DHC türleri benzer ya da aynı 16S rRNA gen sekansına sahiptirler [He vd., 2003a; He vd., 2003b]. 16S rRNA gen sekansları bir mikrobiyal toplulukta özel DHC türlerini ayırt etmek için kullanılamaz. Çünkü bu sekanslar birçok tanımlanmış DHC türleri arasında mevcuttur [Pace, 1973]. Örneğin, *Dehalococcoides ethenogenes* 195 ile *dehalococcoides CBDB1*'in 16S rRNA gen sekansı % 98,3 oranında benzerlik göstermiştir [Adrian vd., 2000; Hölscher vd., 2003; Jayachandran, 2003]. *Dehalococcoides GT* ve *dehalococcoides KB-1/VC*'de bulunan 16S rRNA gen sekansları daha önce tanımlanmış *dehalococcoides FL2* ve *dehalococcoides CBDB1*'in 16S rRNA gen sequensleri ile aynı olduğu tespit edilmiştir [Duhamel vd., 2004; Wu vd., 2009; Rittmann, 2006]. TCE halojensizleştirici tür (KB-1/TCE) 16S rRNA gen sekansının VC'yi halojensizleştiren *dehalococcoides BAV1* kültüründeki 16S rRNA gen sekansı ile aynı olduğu tespit edilmiştir [Duhamel vd., 2002; He vd., 2003b]. DHC türleri halojensizleştirme aktivitesinden sorumlu *tceA*, *vcrA* ve *bvcA* gibi RDase genlerini barındırırlar [Ritalahti vd., 2006; Lee vd., 2008]. *Dehalococcoides BAV1* türü PCE ve TCE'yi kometabolik olarak parçalayan *bvcA* indirgeyici dehalogenase geni içerirler. *Dehalococcoides VS* türü ise metabolik olarak sadece TCE'yi parçalayan *vcrA* indirgeyici dehalogenase geni içerir [He vd., 2003b; Cupples vd., 2004]. *Dehalococcoides ethenogenes* 195 türü ve *dehalococcoides FL2* türündeki *tceA* geni TCE'nin cis-1,2-DCE ve VC'dönüşümü ve VC'nin kometabolik olarak ETH'e dönüşümünden sorumlu olduğu düşünülmektedir [He vd., 2005; Magnuson vd., 2000; Duhamel vd., 2004]. *Dehalococcoides VS* türü ve *dehalococcoides GT* türündeki *vcrA* geni DCE ve VC'nin ETH'e indirgenmesini sağlayan enzimler için önemli bir şifredir [Sung vd., 2006; Müller

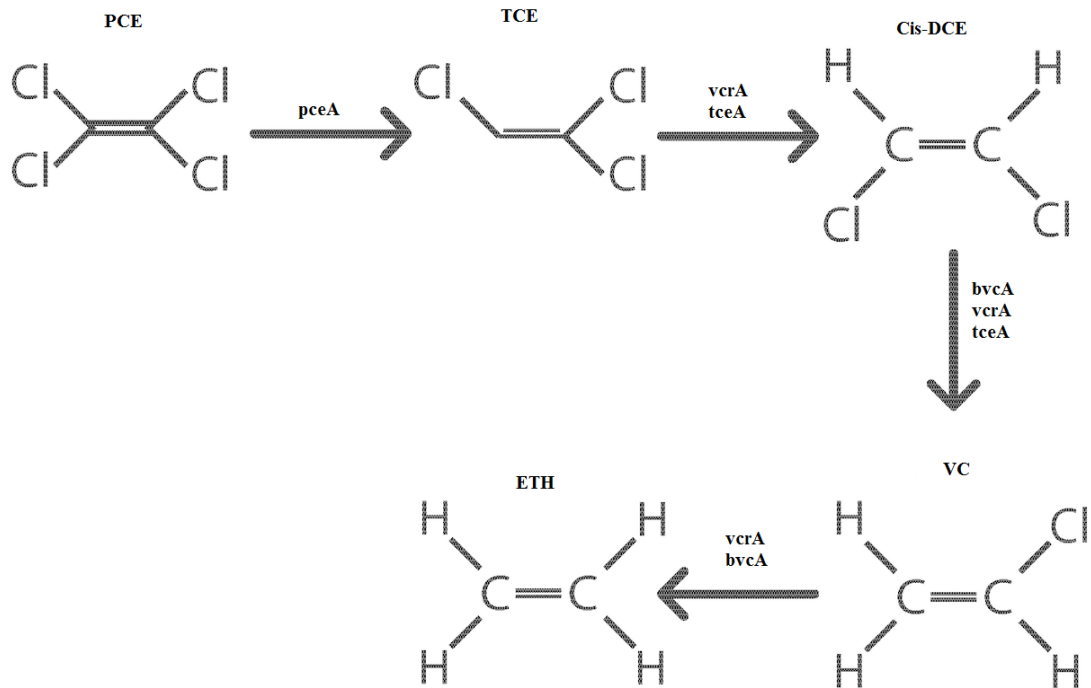
vd., 2004]. Günümüze kadar farklı klorsuzlaştırma kabiliyetine sahip altı DHC türü tanımlanmıştır [Adrian vd., 2000; Sung vd., 2006; Shin vd., 2008; Ziv-El ve Rittmann, 2009; Van Ginkel vd., 2010; Chung vd., 2008a]. *Dehalococcoides ethenogenes* 195 ve *dehalococcoides* FL2’de bulunan *tceA* geni sırayla TCE’nin cis-1,2-DCE ve VC’ye metabolik dönüşümünü ve VC’den kometabolik olarak ETH oluşumunu katalize eden bir protein için şifreleme yapar [He vd., 2005; Magnuson vd., 2000; Magnuson vd., 1998; Seshadri vd., 2005]. *Dehalococcoides* VS ve *dehalococcoides* GT’de bulunan *vcrA* geni DCE ve VC’yi indirger [Sung vd., 2006; Müller vd., 2004]. *Dehalococcoides* BAV1’de bulunan *bvcA* geni VC’nin ETH’e kadar metabolik olarak dönüşümünü sağlar fakat protein tam olarak tanımlanmamıştır [He vd., 2003a; Krajmalnik-Brown, 2004]. *VcrA* ve *bvcA* geni içeren DHC türleri hem cis-1,2-DCE’ni hem de VC’yi klorsuzlaştırırken sadece *tceA* içeren *dehalococcoides* TCE ve cis-1,2-DCE’ni halojensizleştirir [Seshadri vd., 2005; Magnuson vd., 1998; Ritalahti vd., 2006; Magnuson vd., 2000]. DHC türlerinde bulunan foksiyonel RDase, *pceA* (PCE’den TCE’e dönüşüm), *tceA* (TCE’den DCE’e dönüşüm), *bvcA* ve *vcrA* (DCE’den ETH’e dönüşüm) genleri gibi bu klorsuzlaştırma adımını katalize eden proteinler için şifredir [Magnuson vd., 1998; Krajmalnik-Brown vd., 2004; Müller vd., 2004]. PCE-RD (*pceA*) ve TCE-RD (*tceA*) *dehalococcoides ethenogenes* 195 içeren karışık klorsuzlaştırıcı kültürde tanımlanmıştır ve sırasıyla PCE’yi TCE’e ve TCE’ni VC ve ETH’e indirgeyici klorsuzlaştırma prosesi ile indirgediği tespit edilmiştir [Magnuson vd., 1998]. Çeşitli türler ve indirgenme kabasiteleri Tablo 5.8’de ve PCE’nin ETH’e indirgenmesi esnasında ilgili *dehalococcoides* RDase genleri ile indirgeyici klorsuzlaştırma aşamaları Şekil 5.4’de verilmiştir [Müller vd., 2004; Scheutz vd., 2008; Behrens vd., 2008].

Tablo 5.8 PCE ve ara ürünlerinin indirgenmesi ile ilgili DHC türleri ve RDase genleri.

DHC türü	Bilinen RDase geninin ifadesi	İndirgenmiş klorlu eten türü
195	pceA, tceA	PCE, TCE, DCE, VC ¹
VS	vcrA	DCE izomerleri, VC, TCE
Bav1	bvcA	DCE izomerleri, VC, PCE, TCE ²
FL2	tecA	TCE
CBDB1	pceA	Diğer klorlu bileşikler solar.
GT	-	TCE,cDCE,VC

¹ *D. Ethenogenes* strain 195 yavaş bir hızda VC'yi kometabolize eder.

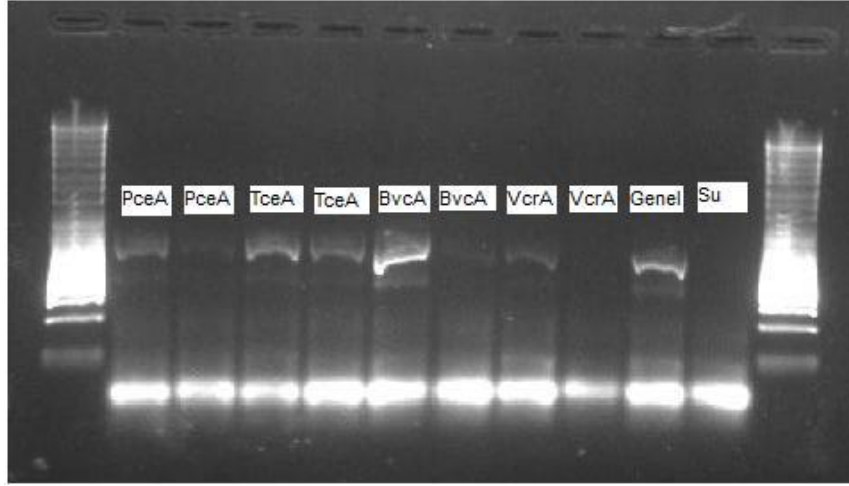
² Bav1 DCE ve VC'nin varlığında PCE ve TCE'yi kometabolize eder.



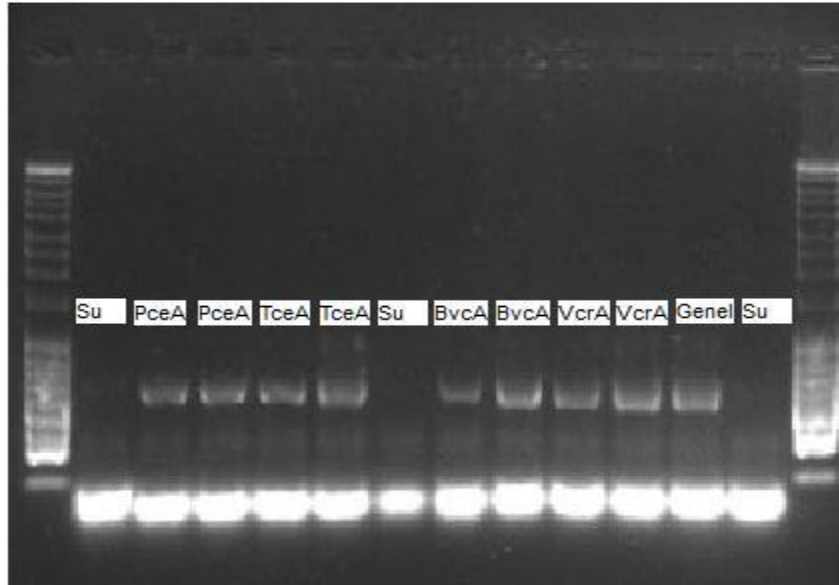
Şekil 5.4: PCE'nin ETH'e indirgenmesi esnasında ilgili dehalococcoides RDase genleri ve indirgeyici klorosuzlaştırma aşamaları.

03.10.2010 tarihinde PCE beslemeli H₂ esaslı membran biyofilm reaktörden alınan biyofilm numunesine uygulanan PCR-elektroforez sonucu Şekil 5.5'de ve Şekil 5.6'de verilmiştir. Bu sonuçlar, PCE'yi TCE'e indirgeyen pceA genini taşıyan dehalococcoides türüne ait bir mikroorganizmanın, TCE'yi Cis-DCE'e indirgeyen vcrA ve tceA genini

taşıyan dehalococcoides türüne ait bir mikroorganizmanın, Cis-DCE'yi VC'e indirgeyen *bvcA*, *vcrA* ve *tceA* genini taşıyan dehalococcoides türüne ait bir mikroorganizmanın ve VC'yi ETH'e indirgeyen *vcrA* ve *bvcA* genini taşıyan dehalococcoides türüne ait bir mikroorganizmanın reaktörler içerisinde olduğunu kanıtlamaktadır. Bu durum yukarıda verilen literatür çalışmalarına uygundur.



Şekil 5.5: Spesifik gen elektroforez sonucu



Şekil 5.6: Spesifik gen elektroforez sonucu (tekrar).

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Reaktörlerin işletimi ile elde edilen sonuçlar ve öneriler sırasıyla aşağıda verilmiştir.

H₂ esaslı anaerobik reaktörün kesikli işletimi asetat ile yapılmıştır ve bu işletme esnasında PCE sırasıyla TCE, Cis-DCE, VC ve ETH'e dönüşmüştür.

H₂ esaslı anaerobik reaktörün sürekli işletimi esnasında giriş PCE konsantrasyonu sırasıyla TCE, Cis-DCE, VC ve ETH'e dönüşmüştür.

H₂ esaslı anaerobik reaktörün işletimi esnasında giriş konsantrasyonu 68,15 mg/L ile 247,86 mg/L arasında değişen nitrat tamamen azot gazına dönüşmüştür.

H₂ esaslı anaerobik reaktörün sürekli işletimi esnasında çıkış klorür konsantrasyonu giriş klorür konsantrasyonundan yüksek çıkmıştır. Bu durum PCE'nin TCE, Cis-DCE, VC ve ETH'e dönüşümü esnasında ortama salınan klorür miktarından kaynaklı olduğu tespit edilmiştir.

H₂ esaslı anaerobik reaktörün çıkış suyunda ve çıkışında toplanan gaz numunelerinde halojen analizleri yapılmıştır. Hem sıvı analizlerinde hem de gaz analizlerinde PCE, TCE, Cis-DCE, VC ve ETH tespit edilmiştir. Ancak gaz numunelerinde tespit edilen PCE, TCE ve Cis-DCE konsantrasyonlarının çıkış suyunda tespit edilen PCE, TCE ve Cis-DCE konsantrasyonundan düşük olduğu ancak VC ve ETH konsantrasyonlarının ise yüksek olduğu tespit edilmiştir.

İkinci PCE beslemeli H₂ esaslı sirkülasyonlu membran biyofilm reaktörün birinci işletimi esnasında çıkış suyunda sadece PCE ve Cis-DCE tespit edilmiştir.

İkinci PCE beslemeli H₂ esaslı sirkülasyonlu membran biyofilm reaktörün ikinci işletimi esnasında reaktör çıkış suyunda PCE'nin sırasıyla TCE, Cis-DCE, VC ve ETH'e dönüştüğü tespit edilmiştir. Ancak reaktör çıkış suyunda TCE ve Cis-DCE halojenleri sürekli mevcutken VC ve ETH halojenleri sadece üç analiz periyorunda tespit edilmiş olup süreklilik sağlanamamıştır.

İkinci PCE beslemeli H₂ esaslı sirkülasyonlu membran biyofilm reaktörün ikinci işletimi esnasında 242,64 mg/L'lik ortalama giriş nitrat konsantrasyonu çıkış suyunda ortalama 38,97 mg/L'lik nitrat konsantrasyonuna ve 12,08 mg/L'lik nitrit konsantrasyonuna dönüşmüştür.

İkinci PCE beslemeli H₂ esaslı sirkülasyonlu membran biyofilm reaktörün ikinci işletimi esnasında PCE'nin TCE, Cis-DCE, VC ve ETH'e dönüşümünden kaynaklı giriş ve çıkış klorür konsantrasyonu incelendiğinde çıkış klorür konsantrasyonunun giriş klorür konsantrasyonundan yüksek olduğu tespit edilmiştir.

İkinci PCE beslemeli H₂ esaslı sirkülasyonlu membran biyofilm reaktörün işletimi boyunca 82. günü ile 129. günü arasında çıkış suyunda Cis-DCE, 184. gününde Cis-DCE, 214. gün ile 306. günü arasında hem Cis-DCE ve hem de TCE tespit edilmiştir. Ancak çıkış suyunda 272. günde VC 'ye bir kez ve 303. gün ile 306. gün arasında hem VC hem de ETH tespit edilmiştir.

H₂ esaslı tam karışimli membran biyofilm reaktörün TCE beslemeli kesikli işletimi esnasında reaktör çıkış suyunda TCE, Cis-DCE, VC ve ETH tespit edilmiştir.

H₂ esaslı tam karışimli membran biyofilm reaktörün TCE beslemeli sürekli işletimi esnasında reaktör çıkış suyunda TCE, VC ve ETH tespit edilirken Cis-DCE tespit edilmemiştir.

H₂ esaslı tam karışimli membran biyofilm reaktörün PCE beslemeli sürekli işletimi esnasında reaktör çıkış suyunda PCE, VC ve ETH tespit edilirken TCE ve Cis-DCE tespit edilmemiştir.

H₂ esaslı tam karışimli membran biyofilm reaktörün PCE beslemeli sürekli işletimi esnasında 288,84 mg/L'lik ortalama giriş nitrat konsantrasyonu çıkış suyunda ortalama 63,44 mg/L'lik nitrat konsantrasyonuna ve ortalama 10,19 mg/L'lik bir nitrit konsantrasyonuna dönüşmüştür. Ortalama 22,71 mg/L'lik giriş sülfat konsantrasyonu ise çıkış suyunda ortalama 19,32 mg/L'ye azalmıştır.

H₂ esaslı tam karışimli membran biyofilm reaktörün PCE beslemeli sürekli işletimi esnasında halojen dönüşümünden kaynaklı açığa çıkan klorür konsantrasyonu

incelendiğinde çıkış klorür konsantrasyonu giriş klorür konsantrasyonundan yüksek olduğu tespit edilmiştir.

H₂ esaslı tam karışımli membran biyofilm reaktörün kesikli işletimi esnasında TCE ilavesinden yaklaşık 1 gün sonra reaktörde Cis-DCE ve 13. gün ile 27. gün arasında reaktörde Cis-DCE, VC ve ETH tespit edilmiştir.

PCE beslemeli H₂ esaslı sirkülasyonlu membran biyofilm reaktörün birinci işletimi esnasında reaktör çıkış suyunda sadece PCE, TCE ve bir kez Cis- DCE tespit edilmiştir.

PCE beslemeli H₂ esaslı sirkülasyonlu membran biyofilm reaktörün birinci işletimi esnasında ortalama 11,21 mg/L'lik giriş nitrat konsantrasyonuna çıkış suyunda rastlanmamıştır. Ortalama 46,98 mg/L'lik sülfat konsantrasyonu ise çıkış suyunda ortalama 26,68 mg/L'lik bir konsantrasyona azalmıştır.

PCE beslemeli H₂ esaslı sirkülasyonlu membran biyofilm reaktörün birinci işletimi esnasında pH ayarlaması hidroklorik asit ile yapıldığından birinci işletim esnasında klorür incelenememiştir.

PCE beslemeli H₂ esaslı sirkülasyonlu membran biyofilm reaktörün ikinci işletimi esnasında PCE reaktör içerisinde TCE ve Cis-DCE'e kadar dönüşmüştür. Ancak TCE reaktör çıkış suyunda sürekli varken Cis-DCE nadiren tespit edilmiştir.

PCE beslemeli H₂ esaslı sirkülasyonlu membran biyofilm reaktörün ikinci işletimi esnasında ortalama 242,79 mg/L'lik giriş konsantrasyonuna sahip nitrat çıkış suyunda ortalama 9,1 mg/L nitrat ve ortalama 44,24 mg/L nitrit konsantrasyonuna dönüştüğü tespit edilmiştir. Sülfat konsantrasyonunda çok fazla bir değişim tespit edilmemiştir.

PCE beslemeli H₂ esaslı sirkülasyonlu membran biyofilm reaktörün ikinci işletimi esnasında reaktör içerisinde PCE'nin TCE ve Cis-DCE'e dönüşümünden kaynaklı açığa çıkacak klorür miktarı incelendiğinde açığa çıkan klorür miktarının arttığı ancak stokiometrik olması gereken değerden düşük olduğu tespit edilmiştir.

TCE beslemeli H₂ esaslı sirkülasyonlu membran biyofilm reaktörün birinci işletimi esnasında giriş TCE sadece Cis-DCE'e dönüşmüştür ancak bu dönüşüm sürekli sağlanamamıştır.

TCE beslemeli H₂ esaslı sirkülasyonlu membran biyofilm reaktörün birinci işletimi esnasında ortalama 13,89 mg/L ile ortalama 3,83 mg/L'lik giriş nitrat konsantrasyonu çıkış suyunda tespit edilmemiştir. Ayrıca ortalama 23,51 mg/L'lik giriş sülfat konsantrasyonu çıkış suyunda ortalama 11,39 mg/L'lik bir sülfat konsantrasyonuna azalmıştır.

TCE beslemeli H₂ esaslı sirkülasyonlu membran biyofilm reaktörün birinci işletimi esnasında pH ayarlaması için hidroklorik asit kullanıldığından klorür değerlendirmesi yapılamamıştır ancak TCE'nin Cis-DCE'e dönüşümünün olduğu analizlerdeki klorür miktarında artış olduğu tespit edilmiştir.

TCE beslemeli H₂ esaslı sirkülasyonlu membran biyofilm reaktörün ikinci işletiminde giriş TCE Cis-DCE'e dönüşmüştür ve bu dönüşüm sürekli sağlanamamıştır.

TCE beslemeli H₂ esaslı sirkülasyonlu membran biyofilm reaktörün ikinci işletimi esnasında ortalama 242,79 mg/L'lik giriş nitrat konsantrasyonu çıkış suyunda ortalama 2,37 mg/L nitrat ve 33,93 mg/L nitrit konsantrasyonuna dönüşmüştür. Giriş ortalama 13,47 mg/L'lik sülfat konsantrasyonu ise çıkış suyunda ortalama 10,50 mg/L'lik sülfat konsantrasyonuna dönüşmüştür.

TCE beslemeli H₂ esaslı sirkülasyonlu membran biyofilm reaktörün ikinci işletimi esnasında açığa çıkacak klorür miktarı incelendiğinde çıkış klorür konsantrasyonunun giriş klorür konsantrasyonundan yüksek olduğu ve yüksek konsantrasyonlardaki giriş TCE'den dolayı çıkış klorür konsantrasyonun çok arttığı tespit edilmiştir.

DCE beslemeli H₂ esaslı sirkülasyonlu membran biyofilm reaktörün birinci işletimi esnasında ortama verilen tans-DCE'de herhangi bir dönüşüm elde edilmemiştir.

DCE beslemeli H₂ esaslı sirkülasyonlu membran biyofilm reaktörün birinci işletimi esnasında ortalama 0,7 mg/L ile 17,8 mg/L konsantrasyonları arasında nitrat reaktöre verilmiş olup reaktör çıkış suyunda nitrat ve nitrite rastlanmamıştır. Reaktöre ortalama 21,61 mg/L'lik giriş sülfat konsantrasyonu verilmiş olup çıkış suyunda ortalama 12,7

mg/L'lik sülfat konsantrasyonu tespit edilmiştir. Hidroklorik asit ile pH ayarlaması yapıldığından klorür incelemesi yapılamamıştır.

DCE beslemeli H₂ esaslı sirkülasyonlu membran biyofilm reaktörün ikinci işletimi esnasında reaktöre hem cis-DCE hem de trans-DCE verilmiş olup herhangi bir dönüşüm elde edilememiştir.

DCE beslemeli H₂ esaslı sirkülasyonlu membran biyofilm reaktörün ikinci işletimi esnasında reaktöre ortalama 242,79 mg/L'lik nitrat konsantrasyonu verilmiş olup çıkış suyunda ortalama 3,33 mg/L nitrat ve 40,78 mg/L nitrit tespit edilmiştir. Reaktörde giriş sülfat konsantrasyonu bazı günlerde artmış bazı günlerde ise azalmıştır.

PCE beslemeli H₂ esaslı sirkülasyonlu membran biyofilm reaktörün ikinci işletimi esnasında klorür konsantrasyonu incelendiğinde çıkış suyunda klorür konsantrasyonunun arttığı tespit edilmiştir. DCE'nin karbon kaynağı olarak kullanılmasından dolayı klorür miktarının arttığı düşünülmektedir.

03.10.2010 tarihinde dehalococcoides türü bakterilerin tespit edildiği ikinci PCE beslemeli hidrojen esaslı membran biyofilm reaktöründen alınan biyofilm numunesine sırasıyla pceA, tceA, bvcA ve vcrA primerleri ile PCR yapılmıştır. Elde edilen PCR sonuçları ile yapılan elektroforezde PceA, TceA, BvcA ve VcrA genleri tespit edilmiştir. Yani PCE'yi sırasıyla TCE'e, Cis-DCE'e, VC'e ve ETH'e indirgeyen ve pceA, tceA, bvcA ve vcrA genlerini taşıyan dehalococcoides türüne ait mikroorganizmalar reaktörde tespit edilmiştir.

PCE'nin ETH'e indirgenmesinden sorumlu en önemli mikroorganizma Dehalococcoides türü bakterilerdir. Bu mikroorganizma zorunlu anaerobik bakteri olduğundan oksijenden çok fazla etkilenmektedir. Bu nedenle PCE veya TCE ile kirlenmiş yer altı sularında arıtma işleminin yer altı suyuna dehalococcoides türü bakterinin enjekte edilmesi ile yerinde PCE gideriminin gerçekleştirilmesi önerilmektedir.

Sirkülasyonlu hidrojen esaslı membran biyofilm reaktör konfigürasyonunun zorunlu anaerobik bakteriler için uygun olmadığı tespit edilmiştir. Ancak zorunlu anaerobik bakteriler ile yapılan çalışmalarda tam karışimli hidrojen esaslı membran biyofilm reaktörün kullanılması önerilmektedir.

Sağlık bakanlığı tarafından yayınlanan “İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelikte” PCE, TCE ve VC için sınırlama getirilirken PCE ve TCE’nin ETH’e indirgenmesinde bir ara ürü olan Cis-DCE için herhangi bir sınırlama getirilmemiştir. Cis-DCE için ilgili yönetmelikte bir sınırlamanın getirilmesi gerektiği önerilmektedir.

7. KAYNAKLAR

Abelson, P.H., 1990. Inefficient Remediation Of Groundwater Pollution, *Science*, Volume 250, Issue 4982, Pages 733-733.

Adamson, D.T. and Parkin, G.F., 1999. Biotransformation Of Mixtures Of Chlorinated Aliphatic Hydrocarbons By An Acetate-Grown Methanogenic Enrichment Culture, *Water Research*, Volume 33, Number 6, Pages 1482-1494.

Adrian, L., Hansen, S.K., Fung, J.M., Görisch, H. and Zinder, S.H., 2007. Growth of Dehalococcoides strains with chlorophenols as electron acceptors, *Environmental Science and Technology*, Volume 41, Number 7, Pages 2318–2323.

Adrian, L., Szewzyk, U., Wecke, J., and Görisch, H., 2000. Bacterial dehalorespiration with chlorinated benzenes, *Nature*, Volume 30, Number 408, Pages 580–583.

Ahmed, T. and Semmens, M.J., 1992. Use of sealed end hollow fibers for bubbleless membrane aeration: experimental studies, *Journal of Membrane Science*, Volume 69, Issue 1–2, Pages 1-10.

Appel, J. and Schulz, R., 1998. Hydrogen metabolism in organisms with oxygenic photosynthesis: hydrogenases as important regulatory devices for a proper redox poising, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, Volume 47, Issue 1, Pages 1–11.

Aulenta, F., Beccari, M., Majone, M., Papini, M.P. and Tandoi, V., 2008. Competition For H₂ Between Sulfate Reduction And Dechlorination In Butyrate- Fed Anaerobic Cultures, *Process Biochemistry*, Volume 43, Issue 2 , Pages 161-168.

Aulenta, F., Bianchi, A., Majone, M., Papini, M.P., Potalivo, M. and Tandoi, V., 2005a. Assessment Of Natural Or Enhanced In Situ Bioremediation At A Chlorinated Solvent-Contaminated Aquifer In Italy: A Microcism Study, *Environmental International*, Volume 31 Issue 2, Pages 185-190.

Aulenta, F., Gossett, J.M., Papini, M.P., Rossetti, S. and Majone, M., 2005b. Comparative study of methanol, butyrate, and hydrogen as electron donors for longterm dechlorination of tetrachloroethene in mixed anerobic cultures, *Biotechnology and Bioengineering*, Volume 91, Number 6, Pages 743–753.

Aulenta, F., Pera, A., Rossetti, S., Papini, M.P. and Majone, M., 2007. Relevance Of Side Reactions In Anaerobik Reductive Dechlorination Microcosms Amended With Different Electron Donors, *Water Research*, Volume 41, Issue 1, Pages 27-38.

Aulenta, F., Tomassi, C.D., Cupo, C., Papini, M.P. and Majone, M., 2006. Influence of hydrogen on the reductive dechlorination of tetrachloroethene (PCE) to ethene in a methanogenic biofilm reactor: role of mass transport phenomena, *Journal of Chemical Technolgy and Biotechnology*, Volume 81, Issue 9, Pages 1520–1529.

Azizian, M.F., Behrens, S., Sabalowsky, A., Dolan, M.E., Spormann, A.M. and Semprini, L., 2008. Continuous-Flow Column Study Of Reductive Dehalogenation Of

Pce Upon Bioaugmentation With The Evanite Enrichment Culture, *Journal Of Contaminated Hydrology*, Volume 100, Number, Issues 1-2, Pages 11-21.

Azizian, M.F., Marshall, I.P.G., Behrens, S., Spormann, A.M. and Semprini, L., 2010. Comparison of lactate, formate, and propionate as hydrogen donors for the reductive dehalogenation of trichloroethene in a continuous-flow column, *Journal of contaminant hydrology*, Volume 113, Issue 1-4, Pages 77-92.

Ballapragada, B.S., Stensel, H.D., Puhakka, J.A., Ferguson, J.F., 1997. Effect of hydrogen on reductive dechlorination of chlorinated ethenes, *Environmental Science and Technology*, Volume 31, Number 6, Pages 1728–1734.

Beeman, R.E. and Bleckmann, C.A., 2002. Sequential Anaerobic –Aerobic Treatment Of An Aquifer Contaminated By Halogenated Organics: Field Results, *Journal Of Contaminated Hydrology* Volume 57, Issue 3-4, Pages 147-159.

Behrens, S., Azizian, M.F., McMurdie, P.J., Sabalowsky, A., Dolan, M.E., Semprini, L. and Spormann, A.M., 2008. Monitoring abundance and expression of “Dehalococcoides” species chloroethene-reductive dehalogenases in a tetrachloroethene-dechlorinating flow column, *Applied and Environmental Microbiology*, Volume 74, Issue 18, Pages 5695-5703.

Boopathy, R. and Peters, R., 2001. Enhanced biotransformation of trichloroethylene under mixed electron acceptor conditions, *Current Microbiology*, Volume 42, Number 2, Pages 134-138.

Bunge, M., Adrian, L., Kraus, A., Opel, M., Lorenz, W.G., Andreesen, J.R., Görisch, H., and Lechner, U., 2003. Reductive dehalogenation of chlorinated dioxins by an anaerobic bacterium, *Nature*, Volume 23, Number 421, Pages 357–360.

Cabirol, N., Jacob, F., Perrier, J., Fouillet, B. and Chambon, P., 1998. Complete Degratation Of High Concentrations Of Tetrachloroethylene By A Methanogenic Consortium In A Fixed-Bed Reactor , *Journal Of Biotechnology*, Volume 62, Issue 2, Pages 133 -141.

Chang, Y.C., Hatsu, M., Jung, K., Yoo, Y.S. and Takamizawa, K., 2000. Isolation and characterization of a tetrachloroethylene dechlorinating bacterium, *Clostridium bifermentans* DPH-1, *Journal of Bioscience Bioengineering*, Volume 89, Issue 5, Pages 489–491.

Chang, Y.C., Kikuchi, S., Kawauchi, N., Sato, T. And Takamizawa, K., 2008. Complete Dechlorination of tetrachloroethylene by use of an anaerobic *Clostridium bifermentans* DPH-1 and zero-valent iron, *Environmental technology*, Volume 29, Issue 4, Pages 381-391.

Chen, G., 2004. Reductive Dehalogenation Of Tetrachloroethylene By Microorganisms: Current Knowledge And Application Strategies, *Applied Microbiology and Biotechnology*, Volume 63, Number 4, Pages 373-377.

Cheng, D. and He, J., 2009. Isolation and Characterization of “Dehalococcoides” sp. Strain MB, Which Dechlorinates Tetrachloroethene to trans-1,2-Dichloroethene, *Applied and Environmental Microbiology*, Volume 75, Number 18, Pages 5910–5918.

Christiansen, N., Christensen, S.R., Arvin, E., and Ahring, B.K., 1997. Transformation of tetrachloroethene in an upflow anaerobic sludge blanket reactor. *Applied Microbiology and Biotechnology*, Volume 47, Number 1, Pages 91-94.

Chung, J., Ahn, C.H., Chen, Z. and Rittmann, B.E., 2008a. Bio-reduction of N-nitrosodimethylamine (NDMA) using a hydrogen-based membrane biofilm reactor, *Chemosphere*, Volume 70, Issue 3, Pages 516-520.

Chung, J., Krajmalnik-Brown, R. and Rittmann, B.E., 2008b. Bioreduction of trichloroethene using o hydrogen- based membrane biofilm reactor, *Environmental Sciences technology*, Volume 42, Issue 2, Pages 477-483.

Chung, J., Li, X. and Rittmann, B.E., 2006a. Bio-reduction of arsenate using a hydrogen – based membrane biofilm reactor, *Chemosphere*, Volume 65, Issue 1, Pages 24-34.

Chung, J., Nerenberg, R. and Rittmann, B.E., 2006b. Bio-reduction of soluble chromate using a hydrogen-based membrane biofilm reactor, *water research*, Volume 40, Issue 8, Pages 1634-1642.

Chung, J., Ryu, H., Abbaszadegan, M. and Rittmann, B.E., 2006c. Community sucture and function in a H₂-based membrane biofilm reactor capable of bioreduction of selenate and chromate, *Applied Microbiology and Biotechnology* Volume 72, Number 6, Pages 1330-1339.

Cupples, A. M., Spormann, A. M., and McCarty, P.L., 2004. Comparative evaluation of chloroethene dechlorination to ethene by Dehalococcoides-like microorganisms, *Environmental Science and Technology*, Volume 38, Number 18, Pages 4768–4774.

Cupples, A.M., 2008. Real-Time PCR quantification of dehalococcoides populations: methods and applications, *Journal of microbiological methods*, Volume 72, Issue 1, Pages 1-11.

Cupples, A.M., Spormann, A.M. and McCarty, P.L., 2003. Growth of a Dehalococcoides- Like Microorganism on Vinyl Chloride and cis-Dichloroethene as Electron Acceptors as Determined by Competitive PCR, *Applied and Environmental Microbiology*, Volume 69, Number 2, Pages 953-959.

Debruin, W.P., Kotterman, M.J., Posthumus, M.A., Schraa, G. and Zehnder, A.J., 1992. Complete biological reductive transformation of tetrachloroethylene to ethane, *Applied and Environmental Microbiology*, Volume 58, Number 6, Pages 1996–2000.

Distefano, T.D., 1999. The Effect Of Tetrachloroethene On Biological Dechlorination Of Vinyl Chloride : Potential Implication For Natural Bioattenuation, *Water Research*, Volume 33, No 7, Pages 1688-1694.

Distefano, T.D., Gossett, J.M. And Zinder, S.H., 1991. Reductive Dechlorination Of High Concentrations Of Tetrachloroethene To Ethene By An Anaerobic Enrichment Culture In The Absence Of Methanogenesis, *Applied And Environmental Microbiology*, Volume 57, Number 8, Pages 2287-2292.

DiStefano, T.D., Gossett, J.M. and Zinder, S.H., 1992. Hydrogen as an electron donor for dechlorination of tetrachloroethene by an anaerobic mixed culture, *Applied and Environmental Microbiology*, Volume 58, No 11, Pages 3622–3629.

Dror, I. and Schlautman, MA., 2004. Cosolvent Effect On The Catalytic Reductive Dechlorination Of PCE, *Chemosphere*, Volume 57, Issue 10, Pages 1505-1514.

Drzyzga, O. and Gottschal, J.C., 2002. Tetrachloroethene dehalorespiration and growth of *Desulfitobacterium frappieri* TCE1 in strict dependence on the activity of *Desulfovibrio fructosivorans*, *Applied and Environmental Microbiology*, Volume 68, Pages 642–649.

Duhamel, M., Mo, K. and Edwards, E.A., 2004. Characterization of a highly enriched Dehalococcoides-containing culture that grows on vinyl chloride and trichloroethene, *Applied and Environmental Microbiology*, Volume 70, Number 9, Pages 5538–5545.

Duhamel, M., Wehr, S.D., Yu, L., Rizvi, H., Seepersad, D., Dworatzek, S., Cox, E.E., and Edwards, E.A., 2002. Comparison of anaerobic dechlorinating enrichment cultures maintained on tetrachloroethene, trichloroethene, cis-dichloroethene and vinyl chloride. *Water Research*, Volume 36, Number 17, Pages 4193–4202.

EPA, Trichloroethylene Health Risk Assessment: Synthesis And Characterization, United States Environmental Protection Agency, Office Of Research And Development: U.S. Washington, DC 20460, EPA/600/P-01/ 002A, August 2001.

Ernst, T., 2009. Use of Dehalococcoides to bioremediate groundwater contaminated with chlorinated solvents, *MMG 445 Basic Biotechnology*, Volume 5, Number 1.

Fathepure, B.Z. and Boyd, S.A., 1988. Dependence of tetrachloroethylene dechlorination on methanogenic substrate consumption by *Methanosarcina* sp. strain DCM, *Applied and Environmental Microbiology*, Volume 54, Number 12, Pages 2976–2980.

Fathepure, B.Z. and Tiedje, J.M., 1994. Reductive dechlorination of tetrachloroethylene by a chlorobenzoate-enriched biofilm reactor, *Environmental Science and Technology*, Volume 28, Number 4, Pages 746–752.

Fennell, D.E., Gossett, J.M. and Zinder, S.H., 1997. Comparison of butyric acid, ethanol, lactic acid and propionic acid as hydrogen donors for the reductive dechlorination of tetrachloroethene, *Environmental Science Technology*, Volume 31, Number 3, Pages 918–926.

Field, J.A. and Sierra-Alvarez, R., 2004. Biodegradability of chlorinated solvents and related chlorinated aliphatic compounds, reviews in environmental science and biotechnology, Volume 3, Number 3, Pages 185-254.

Freedman, D.L. and Gossett, J.M., 1989. Biological Reductive Dechlorination Of Tetrachloroethylene And Trichloroethylene To Ethylene Under Methanogenic Conditions, *Applied And Environmental Microbiology*, Volume 55, Number 9, Pages 2144–2151.

Friis, A.K., Albrechtsen, H.-J., Cox, E. and Bjerg, P.L., 2006. The Need For Bioaugmentation After Thermal Treatment Of A TCE-Contaminated Aquifer: Laboratory Experiments, *Journal Of Contaminated Hydrology*, Volume 88, issues 3-4 , Pages 235-248.

Friis, A.K., Edwards, E.A., Albrechtsen, H.J., Udell, K.S., Duhamel, M. and Bjerg, P.L., 2007a. Dechlorination After Thermal Treatment Of A Tce-Contaminated Aquifer: Laboratory Experiments, *Chemosphere*, Volume 67, Issue 4, Pages 816-825.

Friis, A.K., Heimann, A.C., Jakobsen, R., Albrechtsen, H.J., Cox, E. and Bjerg, P.L., 2007b. Temperature Dependence Of Anaerobic Tce-Dechlorination In A Highly Enriched Dehalococcoides-Containing Culture, *Water Research* 41, Issue 2, Pages 355-364.

Gao, J., Skeen, R.S., Hooker, B.S. and Quesenberry, R.D., 1997. Effects Of Several Electron Donors On Tetrachloroethylene Dechlorination In Anaerobic Soil Microcosms, *Water Research*, Volume 31, No 10, Pages 2479-2486.

Gerritse, J., Renard, V., Gomes, T.M.P., Lawson, P.A., Collins, M.D. and Gottschal, J.C., 1996. *Desulfitobacterium* sp. Strain PCE1, an anaerobic bacterium that can grow by reductive dechlorination of tetrachloroethene or ortho-chlorinated phenols, *Archives Microbiology*, Volume 165, Number 2, Pages 132–140.

Gibson, S.A. and Sewell, G.W., 1992. Stimulation of reductive dechlorination of tetrachloroethene in anaerobic aquifer microcosms by addition of short-chain acids or alcohols, *Applied and Environmental Microbiology*, Volume 58, No 4, Pages 1392-1393.

Groster, A. and Edwards, E.A., 2006. Growth of *Dehalobacter* and *Dehalococcoides* spp. during Degradation of Chlorinated Ethanes, *Applied and Environmental Microbiology*, Volume 72, Number 1, Pages 428–436.

Hagblom, M.M. and Bossert, I.D., 2003, *Dehalogenation, Microbial Processes and Environmental Applications*, Rutgers University, USA, Kluwer Academic Publishers.

Harkness, M.R., Bracco, A.A., Brennan, M.J., Deweerdt, K.A. and Spivack, J.L., 1999. Use of bioaugmentation to stimulate complete reductive dechlorination of trichloroethene in Dover soil columns, *Environmental Science and Technology*, Volume 33, Number 7, Pages 1100–1109.

Hasar H. ve İpek U., 2010, Gas Permeable-Membrane for Hydrogenotrophic Denitrification, *CLEAN:soil,air,water*, Volume 38, Issue 1, Pages 23-26.

Hasar, H., 2003. Çevre Mühendisliğinde Membran Prosesleri, Ders Notları, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı.

Haston, Z.C. And Mccarty, P.L., 1999. Chlorinated Ethene Half-Velocity Coefficients (Ks) For Reductive Dehalogenation, *Environmental Science and Technology*, Volume 33, Number 2, Pages 223-226.

Hata, J, Miyaka, N., Kim, E.S., Takamizawa, K. and Iwahori, K., 2004. Anaerobic Degradation Of Cis-1,2-Dichloroethylene And Vinyl Chloride By *Clostridium* Sp. Strain Dc1 Isolated From Landfill Leachate Sediment, *Journal Of Bioscience And Bioengineering*, Volume 97, Number 3, Pages 196-201.

He, J., Holmes, V.F., Lee, P.K.H. and Alvarez-Cohen, L., 2007. Influence of Vitamin B12 and Cocultures on the Growth of *Dehalococcoides* Isolates in Defined Medium, *Applied and Environmental Microbiology*, Volume 73, Number 9, Pages 2847–2853.

He, J., Ritalahti, K.M., Yang, K.L., Koenigsberg, S.S. and Löffler, F.E., 2003a. Detoxification of vinyl chloride to ethene coupled to growth of an anaerobic bacterium, *Nature*, Volume 424, Pages 62–65.

He, J., Ritalahti, K.M., Aiello, M.R. and Löffler, F.E., 2003b. Complete detoxification of vinyl chloride by an anaerobic enrichment culture and identification of the reductively dechlorinating population as a *Dehalococcoides* species, *Applied and Environmental Microbiology*, Volume 69, Number 2, Pages 996–1003.

He, J., Sung, Y., Krajmalnik-Brown, R., Ritalahti, K.M., and Löffler, F., 2005. Isolation and characterization of *Dehalococcoides* sp. strain FL2, a trichloroethene-(TCE) and 1,2-dichloroethene-respiring anaerobe, *Environmental Microbiology*, Volume 7, Issue 9, Pages 1442–1450.

Heimann, A.C., Friis, A.K. and Jakobsen, R., 2005. Effects Of Sulfate On Anaerobic Chloroethene Degradation By An Enriched Culture Under Transient And Steady-State Hydrogen Supply, *Water Research*, Volume 39, Issue 5, Pages 3579-3586.

Hendrickson, E.R., Payne, J.A., Young, R.M., Starr, M.G., Perry, M.P., Fahnestock, S., Ellis, D.E., and Ebersole, R.C., 2002. Molecular Analysis of *Dehalococcoides* 16S Ribosomal DNA from Chloroethene-Contaminated Sites throughout North America and Europe, *Applied and Environmental Microbiology*, Volume 68, Issue 2, Pages 485–495.

Holliger, C., Schraa, G., Stams, A.J.M. and Zehnder, A.J.B., 1993. A highly purified enrichment culture couples the reductive dechlorination of tetrachloroethene to growth, *Applied and Environmental Microbiology*, 59 (9), 2991–2997.

Holliger, C., Wohlfarth, G. and Diekert, G., 1998a. Reductive dechlorination in the energy metabolism of anaerobic bacteria, *FEMS Microbiology Reviews*, Volume 22, Issue 5 Pages 383–398.

Holliger, C., Hahn, D., Harmsen, H., Ludwig, W., Schumacher, W., Tindall, B., Vazquez, F., Weiss, N. and Zehnder, A.J.B., 1998b. *Dehalobacter restrictus* gen. nov. and sp. nov., a strictly anaerobic bacterium that reductively dechlorinates tetra- and trichloroethene in an anaerobic respiration, *Archives of Microbiology*, Volume 169, Pages 313–321.

Hölscher, T., Görisch, H. and Adrian, L., 2003. Reductive dehalogenation of chlorobenzene congeners in cell extracts of *Dehalococcoides* sp. Strain CBDB1, *Applied Environmental Microbiology*, Volume 69, Number 5, Pages 2999–3001.

Jayachandran, G., Görisch, H. and Adrian, L., 2003. Dehalorespiration with hexachlorobenzene and pentachlorobenzene by *Dehalococcoides* sp. Strain CBDB1, *Archives Microbiology*, Volume 180, Number 6, Pages 411–416.

Ju, D.H., Shin, J.H., Lee, H.K., Kong, S.H., Kim, J.I. and Sang, B., 2008. Effects of pH conditions on the biological conversion of carbon dioxide to methane in a hollow-fiber membrane biofilm reactor (Hf-MBfR). *Desalination*, Volume 234, Pages 409–415.

Kao, C.M. and Le, S.E., 2000. Using A Peat Biobarrier To Remediate Pce/Tce Contaminated Aquifers, *Water Research*, Volume 34, Number 3, Pages 835–645.

Kao, C.M., Chen, S.C. and Liu, J.K., 2001. Development Of A Biobarrier For The Remediation Of Pce-Contaminated Aquifer, *Chemosphere*, Volume 43, Issue 8, Pages 1071–1078.

Kastner, M., 1991. Reductive dechlorination of trichloroethylenes and tetrachloroethylenes depends on transition from aerobic to anaerobic conditions, *Applied and Environmental Microbiology*, Volume 57, Number 7, Pages 2039–2046.

Komatsu, T., Momonoi, K. Matsuo, T. and Hanaki, K., 1994. Biotransformation of cis-1,2-dichloroethylene to ethylene and ethane under anaerobic conditions, *Water Science and Technology*, Volume 30, No 7, Pages 75–84.

Krajmalnik-Brown, R., Hölscher, T., Thomson, I.N., Saunders, F.M., Ritalahti, K.M., and Löffler, F.E., 2004. Genetic Identification of a Putative Vinyl Chloride Reductase in *Dehalococcoides* sp. Strain BAV1, *Applied and Environmental Microbiology*, Volume 70, Number 10, Pages 6347–6351.

Krumholz, L., Sharp, R. and Fishbain, S.S., 1996. A freshwater anaerobe coupling acetate oxidation to tetrachloroethylene dehalogenation, *Applied and Environmental Microbiology*, Volume 62, No 11, Pages 4108–4113.

Krumholz, L.R., 1997. *Desulfuromonas chloroethenica* sp. nov. Uses tetrachloroethylene and trichloroethylene as electron acceptors, *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, Volume 47, No 4, Pages 1262–1263.

Kruse, B., Grinna, S. and Buch, C., 2002. Hydrogen. http://bellona.org/filearchive/fil_Hydrogen_6-2002.pdf, 01 Ocak 2011.

Lampron, K.J., Chiu, P.C. and Cha, D.K., 2001. Reductive Dehalogenation Of Chlorinated Ethenes With Elemental Iron: The Role Of Microorganisms, *Water Research*, Volume 35, Number 13, Pages 3077–3084.

Leahy, J.G. and Shreve, G.S., 2000. The Effect Of Organic Carbon On The Sequential Reductive Dehalogenation Of Tetrachloroethylene In Landfill Leachates, *Water Research*, Volume 34, Number 8, Pages 2390–2396.

- Lee, I.S., Bae, J.H. and McCarty, P.L.,** 2007. Comparison between acetate and hydrogen as electron donors and implications for the reductive dehalogenation of PCE and TCE, *Journal of Contaminant Hydrology*, Volume 94, Number (1-2), Pages 76–85.
- Lee, I.S., Bae, J.H., Yang, Y. and Mccarty, P.L.,** 2004. Simulated And Experimental Evaluation Of Factors Affecting The Rate And Extent Of Reductive Dehalogenation Of Chloroethenes With Glucose, *Journal Of Contaminant Hydrology*, Volume 74, Issue 1-4, Pages 313-331.
- Lee, K.C. and Rittmann, B.E.,** 2000. A novel hollow-fiber membrane biofilm reactor for autohydrogenotrophic denitrification of drinking water, *Water Science and Technology*, Volume 41, Number 4-5, Pages 219-226.
- Lee, K.C. and Rittmann, B.E.,** 2002. Applying a novel autohydrogenotrophic hollow-fiber membrane biofilm reactor for denitrification of drinking water, *Water Research*, Volume 36, Number 8, Pages 2040-2052.
- Lee, P.K.H., Macbeth, T.W., Sorenson, K.S., Deeb, R.A. and Alvarez-Cohen, L.,** 2008. Quantifying genes and transcripts to assess the in situ physiology of “Dehalococcoides” spp. in a trichloroethenecontaminated groundwater site, *Applied Environmental Microbiology*, Volume 74, Number 9, Pages 2728–2739.
- Lee, T., Tokunaga, T., Suyama, A. and Furukawa, K.,** 2001. Efficient Dechlorination Of Tetrachloroethylene In Soil Slurry By Combined Use Of An Anaerobic Desulfitobacterium Sp. Strain Y-51 And Zero-Valent Iron, *Journal Of Bioscience and Bioengineering*, Volume 92, Number 5, Pages 453-458.
- Liang, L.N. and Grbic-Gali, D.,** 1993. Biotransformation of chlorinated aliphatic solvents in the presence of aromatic compounds under methanogenic conditions, *Environmental Toxicology and Chemistry*, Volume 12, Issue 8, Pages 1377–1393.
- Löffler, F.E. and Edwards, E.A.,** 2006. Harnessing microbial activities for environmental cleanup, *Current Opinion in Biotechnology*, Volume 17, Issue 3, Pages 274–284.
- Löffler, F.E., Li, J., Urbance, J.W. and Tiedje, J.M.** 1998. Characterization of strain BB1, a tetrachloroethene (PCE)-dechlorinating anaerobe, Abstract of the 98th General Meeting of the American Society for Microbiology, Atlanta, GA, May17–21, 1998; Abstract Q-177.
- Löffler, F.E., Sun, Q., Li, J. and Tiedje, J.M.,** 2000. 16S rRNA Gene-Based Detection of Tetrachloroethene- Dechlorinating Desulfuromonas and Dehalococcoides Species, *Applied and Environmental Microbiology*, Volume 66, Number 4, Pages 1369–1374.
- Lu, X.X., Tao, S., Bosma, T. and Gerritse, J.,** 2001. Characteristic hydrogen concentrations for various redox processes in batch study. *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, Volume 36, Issue 9, Pages 1725–1734.

- Luijten, M.L.G.C., Deweert, J., Smidt, H., Boschker, H.T.S., Devos, W.M., Schraa, G. and Stams, A.J.M., 2003.** Description of *Sulfurospirillum halorespirans* sp. nov., an anaerobic, tetrachloroethene-respiring bacterium, and transfer of *Dehalospirillum multivorans* to the genus *Sulfurospirillum* as *Sulfurospirillum multivorans* comb. nov., *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, Volume 53, No 3, Pages 787-793.
- Ma, X., Novak, P.J., Clapp, L.W., Semmens, M.J. and Hozalski, R.M., 2003.** Evaluation Of Polyethylene Hollow-Fiber Membranes For Hydrogen Delivery To Support Reductive Dechlorination In A Soli Column, *Water Research*, Volume 37, Number 12, Pages 2905-2918.
- Ma, X., Novak, P.J., Semmens, M.J., Clapp, L.W. and Hozalski, R.M., 2006.** Comparison Of Pulsed And Continuous Addition Of H₂ Gas Via Membranes For Stimulating PCE Biodegradation In Soil Columns, *Water Research*, Volume 40, Issue 6, Pages 1155-1166.
- Magnuson, J.K., Romine, M.F., Burris, D.R. and Kingsley, M.T., 2000.** Trichloroethene reductive dehalogenase from *Dehalococcoides ethenogenes*: sequence of *tceA* and substrate range characterization, *Applied Environmental Microbiology*, Volume 66, Number 12, Pages 5141–5147.
- Magnuson, J.K., Stern, R.V., Gossett, J.M., Zinder, S.H. and Burris, D.R., 1998.** Reductive dechlorination of tetrachloroethene to ethene by a twocomponent enzyme pathway, *Applied Environmental Microbiology*, Volume 64, Number 4, Pages 1270–1275.
- Maierle, M.S. and Cota, J.L., 2001.** Complete PCE degradation and site closure using enhanced reductive dechlorination, In: Magar, V.S., Fennell, D.E., Morse, J.L., Alleman, B.C., Leeson, A. (Eds.), *Anaerobic Degradation of Chlorinated Solvents*, Battelle Press, Columbus, OH, Pages 149–156.
- Major, D.W., Edwards, E., McCarty, P.L., Gossett, J.M., Hendrickson, E., Löffler, F.E., Zinder, S.H., Ellis, D.E., Vidumsky, J., Harkness, M., Klecka, G. and Cox, E., 2003.** Discussion of Environment vs. Bacteria or let's play 'name that bacteria', *Ground Water Monitoring and Remediation*, Volume 23, Pages 32–48.
- Maymo-Gatell, X., Anguish, T. and Zinder, S.H., 1999.** Reductive dechlorination of chlorinated ethenes and 1,2-dichloroethane by “*Dehalococcoides ethenogenes*” 195, *Applied and Environmental Microbiology*, Volume 65, No 7, Pages 3108–3113.
- Maymo-Gatell, X., Chien, Y.T., Gossett, J.M. and Zinder, S.H., 1997.** Isolation of a bacterium that reductively dechlorinates tetrachloroethene to ethene, *Science*, Volume 276, Number 5318, Pages 1568-1571.
- Maymo-Gatell, X., Nijenhuis, I. and Zinder, S. H., 2001.** Reductive dechlorination of cis-dichloroethene and vinyl chloride by “*Dehalococcoides ethenogenes*.”, *Environmental Science and Technology*, Volume 35, Number 3, Pages 516–521.
- McCarty, P.L., 1997.** Breathing with chlorinated solvents, *Science Magazine*, Volume 276, Number 5318, Pages 1521–1522.

McCarty, P.L., Chu, M.Y. and Kitanidis, P.K., 2007. Electron donor and pH relationships for biologically enhanced dissolution of chlorinated solvent DNAPL in groundwater, *European Journal of Soil Biology*, Volume 43, Issues 5-6, Pages 276-282.

McNab, W.W. and Ruiz, R., 1998. Palladium- Catalyzed Reductive Dehalogenation Of Dissolved Chlorinated Aliphatics Using Electrolytically –Generated Hydrogen, *Chemosphere*, Volume 37, Issue 5, Pages 925-936.

Middeldorp, P.J.M., Luijten, M.L.G.C., Van De Pas, B.A., Van Eekert, M.H.A., Kengen, S.W.M., Schraa, G. and Stams, A.J.M., 1999. Anaerobic Microbial Reductive Dehalogenation Of Chlorinated Ethenes, *Bioremediation Journal*, Volume 3 ,Number 3, Pages 151-169.

Miller, E., Wohlfarth, G. and Diekert, G., 1997. Comparative studies on tetrachloroethene reductive dechlorination mediated by *Desulfitobacterium* sp. strain PCE-S, *Archives Microbiology*, Volume 168, Number 6, Pages 513-519.

Mohn, W.W. and Tiedje, J.M., 1992. Microbial Reductive Dehalogenation, *Microbiological Reviews*, Volume 56, Number 3, Pages 482-507.

Müller, J.A., Rosner, B.M., Abendroth, G.V., Meshulam-Simon, G., McCarty, P.L. and Spormann, A.M., 2004. Molecular identification of the catabolic vinyl chloride reductase from *Dehalococcoides* sp. strain VS and its environmental distribution, *Applied and Environmental Microbiology*, Volume 70, Number 8, Pages 4880–4888.

National Research Council, 2000. *Natural Attenuation for Ground Water Remediation*, National Academy Press, Washington, D.C.

Nerenberg, R. and Rittmann, B.E., 2004. Reduction of oxidized water contaminants with a hydrogen-based, hollow-fiber membrane biofilm reactor, *Water Science and Technology*, Volume 49, Number 11- 12, Pages 223-230.

Nerenberg, R., 2005. Membrane Biofilm Reactors for Water and Wastewater Treatment. Borchardt conference : A Seminar on Advances in Water and wastewater Treatment, February 23-25, Ann Arbor, MI Conference Proceedings.

Nerenberg, R., Kawagoshi, Y. and Rittmann, B.E., 2008, Microbial ecology of a perchlorate-reducing hydrogen-based membrane biofilm reactor, *water research*, Volume 42, Issues 4-5, Pages 1151-1159.

Nerenberg, R., Rittmann, B.E. and Najm, I., 2002. Perchlorate reduction in a hydrogen-based membrane-biofilm reactor, *Courtesy of Journal American Water Works Association*, Volume 94, Number 11, Pages 103-114.

Pace, N.R. 1973. Structure and synthesis of the ribosomal ribonucleic acid of prokaryotes, *Bacteriology Reviews*, Volume 37, Number 4, Pages 562–603.

Panagiotakis, I., Mamais, D., Pantazidou, M., Marneri, M., Parapouli, M., Hatziloukas, E. and Tandoi, V., 2007. Dechlorinating Ability Of Tce-Fed Microcosms With Different Electron Dondors, *Journal Of Hazardous Materials*, Volume 149, Issue 3 , Pages 582-589.

Peeles, J.A., Warburton, J.M., Al-Fayyomi, I., Haff, J., 2001. Enhanced reductive dechlorination of ethenes large-scale pilot testing, In: Magar, V.S., Fennell, D.E., Morse, J.L., Alleman, B.C., Leeson, A. (Eds.), *Anaerobic degradation of chlorinated solvents*, Battelle press, Columbus, OH, Pages 173–180.

Pressman, J.G., Georgiou, G. and Speitel, G.E., 2005. Scale-up considerations for a hollow-fiber-membrane bioreactor treating trichloroethylene-contaminated water, *Water Environment Research*, Volume 77, Number 5, Pages 533-542.

Radjenovic, J., Matosic, M., Mijatovic, I., Petrovic, M. and Barcelo, D., 2008. Membrane Bioreactor (MBR) as an Advanced Wastewater Treatment technology, *Hdb. Env.Chem.*, Volume 5, Part S/2, Pages 37-101.

Rectanus, H.V., Widdowson, M.A., Chapelle, F.H., Kelly, C.A. and Novak, J.T., 2007. Investigation Of Reductive Dechlorination Supported By Natural Organic Carbon: Ground Water Monitoring And Remediation, *Ground Water Monitoring and Remediation*, Volume 27, No 4, Pages 53-62.

Ritalahti, K.M., Amos, B.K., Sung, Y., Wu, Q., Koenigsberg, S.S. and Löffler, F.E., 2006. Quantitative PCR targeting 16S rRNA and reductive dehalogenase genes simultaneously monitors multiple Dehalococcoides strains, *Applied Environmental Microbiology*, Volume 72, Number 4, Pages 2765– 2774.

Rittmann, B. E., 2004. The new frontier of oxidized contaminants, *Proc. 4th Intl. Conf. Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds*, Battelle Press, Columbus, Ohio, CD-ROM.

Rittmann, B. E., 2006. The membrane biofilm reactor: the natural partnership of membranes and biofilm, *Water Science Technology*, Volume 53, Number 3, Pages 219-226.

Rittmann, B.E. and McCarty, P.L., 2001. *Environmental Biotechnology: Principles and Applications*, McGraw-Hill Book Co., New York.

Rittmann, B.E., 2002. Hydrogen-based membrane-biofilm reactor solves thorny problems of oxidized contaminants, *Membrane Technology*, Pages 6 –10.

Rittmann, B.E., 2007. The Membrane Biofilm Reactor Is A Versatile Platform For Water And Wastewater Treatment, *Environmental Engineering Research*, Volume 12, Number 4, Pages 157-175.

Rittmann, B.E., Nerenberg, R., Lee, K.C., Najm, I., Gillogly, T.E., Lehman, G.E. and Adham, S.S., 2004. The hydrogen-based hollow-fiber membrane biofilm reactor (HFMBfR) for reducing oxidized contaminants, *Water Science and Technology*, *Water Supply*, Volume 4, Number 1, Pages 127-133.

Robinson, C. and Barry, D.A., 2009. Design Tool For Estimation Of Buffer Requirement For Enhanced Reductive Dechlorination Of Chlorinated Solvents In Groundwater, *Environmental Modelling And Software*, Volume 24, Issue 11, Pages 1332-1338.

Rosenthal, H., Adrian, L. and Steiof, M., 2004. Dechlorination Of Pce In The Presence Of Fe^0 Enhanced By A Mixed Culture Containing Two Dehalococcoides Strains, *Chemosphere*, Volume 55, Issue 5, Pages 661-669.

Schaefer, C.E., Condee, C.W., Vainberg, S. and Steffan, R.J., 2009. Bioaugmentation For Chlorinated Ethenes Using Dehalococcoides Sp: Comparison Between Batch And Column Experiments, *Chemosphere*, Volume 75, Issue 2, Pages 141-148.

Scheutz, C., Durant, N.D., Dennis, P., Hansen, M.H., Jorgensen, T., Jakobsen, R., Cox, E.E. and Bjerg, P.L., 2008. Concurrent Ethene Generation and Growth of "Dehalococcoides" Containing Vinyl Chloride Reductive Dehalogenase Genes During an Enhanced Reductive Dechlorination Field Demonstration, *Environmental Science and Technology*. Volume 42, Issue 24, Pages 9302-9309.

Scholz-Muramatsu, H., Neumann, A., Meßmer, M., Moore, E. and Diekert, G., 1995. Isolation and characterization of Dehalospirillum multivorans gen. nov., sp. nov., a tetrachloroethene- utilizing, strictly anaerobic bacterium, *Archives of Microbiology*, Volume 163, Number 1, Pages 48-56.

Schöllhorn, A., Savary, C., Stucki, G. and Hanselmann, K.W., 1997. Comparison Of Different Substrates For The Fast Reductive Dechlorination Of Trichloroethene Under Grounwater Conditions, *Water Research*, Volume 31, No 6, Pages 1275-1282.

Seshadri, R., Adrian, L., Fouts, D.E., Eisen, J.A., Phillippy, A.M., Methe, B.A., Ward, N.L., Nelson, W.C., Deboy, R.T., Khouri, H.M., Kolonay, J.F., Dodson, R.J., Daugherty, S.C., Brinkac, L.M., Sullivan, S.A., Madupu, R., Nelson, K.E., Kang, K.H., Impraim, M., Tran, K., Robinson, J.M., Forberger, H.A., Fraser, C.M., Zinder, S.H. and Heidelberg J.F., 2005. Genome sequence of the PCE-dechlorinating bacterium Dehalococcoides ethenogenes, *Science*, Volume 307, Number 5706, Pages 105–108.

Shin, J.H., Sang, B., Chung, Y.C. and Choung, Y., 2008, A Novel CSTR-type Of Hollow Fiber Membrane Biofilm Reactor for Consecutive Nitrification and Denitrification, *Desalination*, Volume 221, Issues 1-3, Pages 526-533.

Smatlak, C.R., Gossett, J.M. and Zinder, S.H., 1996. Comparative kinetics of hydrogen utilization for reductive dechlorination of tetrachloroethene and methanogenesis in an anaerobic enrichment culture, *Environmental Science and Technology*, Volume 30, No 9, Pages 2850–2858.

Smidt, H. and De Vos, W.M., 2004. Anaerobic microbial dehalogenation, *Annual Review Microbiology*, Volume 58, Pages 43–73.

Suflita, J.M., Gibson, S.A. and Beeman, R.E., 1988. Anaerobic biotransformations of pollutant chemicals in aquifers, *Journal of Industrial Microbiology*, Volume 3, Number 3, Pages 179–194.

Sung, Y., Ritalahti, K.M., Apkarian, R.P. and Löffler, F., 2006. Quantitative PCR confirms purity of strain GT, a novel trichloroethene-to-ethene-respiring *Dehalococcoides* isolate, *Applied Environmental Microbiology*, Volume 72, Number 3, Pages 1980–1987.

Sung, Y., Ritalahti, K.M., Sanford, R.A., Urbance, J.W., Flynn, S.J., Tiedje, J.M. and Löffler, F.E., 2003. Characterization of two tetrachloroethene-reducing, acetate-oxidizing anaerobic bacteria and their description as *Desulfuromonas michiganensis* sp. nov., *Applied and Environmental Microbiology*, Volume 69, No 5, Pages 2964-2974.

URL-1, <http://www.pearsonhighered.com/tortora10einfo/assets/pdf/TortoraFunkeCase10eCH05pdf>, Microbial metabolism, 01 Ocak 2011.

URL-2, <http://caltechbook.library.caltech.edu/122/15/BPOCchapter14.pdf>, Organohalogen and organometallic compounds, 11 Nisan 2011.

URL-3, World Health Organization, Tetrachloroethene, Concise International Chemical Assessment, Document 68, Geneva, 2006.

URL-4, T.C. Resmi Gazete, İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik, 25730, 17.02.2005.

URL-5, <http://www.umn.edu/geosciences/faculty/moore/G431/lecture26.htm>, Lecture No. 26. Chlorinated Organics in Groundwater, 13.04.2010.

URL-6, <http://bioremediationgroup.org/BioTerms/Home.htm>, Carus Remediation Technologies, Bioterms, 11.04.2011.

URL-7, http://umbbd.msi.umn.edu/tce2/tce2_map.html, Tetrachloroethene Pathway Map (Anaerobic), 02.04.2011.

URL-8, <http://www.uniprot.org/taxonomy/61434>, GENUS *Dehalococcoides*, 02.04.2011.

URL-9, <http://www.uniprot.org/taxonomy/171951>, Environmental Samples, 02.04.2011.

URL-10, <http://en.wikipedia.org/wiki/Flux>, Flux, 31.05.2011.

URL-11, http://microbewiki.kenyon.edu/index.php/Dehalococcoides_ethenogenes#References, *Dehalococcoides ethenogenes*, 06.06.2012

Van Eekert, M.H.A., Schröder, T.J., Van, Rhee A., Stams, A.J.M., Schraa, G. and Field, J.A., 2001. Constitutive Dechlorination Of Chlorinated Ethenes By A Methanol

Degrading Methanogenic Consortium, *Bioresource Technology*, Volume 77, Issue 2, Pages 163-170.

Van Ginkel, S.W., Lamendella, R., Kovacik, W.P., Santo-Domingo, J.W. and Rittmann, B.E., 2010. Microbial community structure during nitrate and perchlorate reduction in ion-exchange brine using the hydrogen-based membrane biofilm reactor, *Bioresource Technology*, Volume 101, Issue 10, Pages 3747-3750.

Vignais, P.M. and Billoud B., 2007. Occurrence, Classification, and Biological Function of Hydrogenases: An Overview, *Chemical Reviews*, Volume 107, Issue 10, Publisher: American Chemical Society, Pages: 4206-4272.

Volpe, A., Del Moro, G., Rossetti, S., Tandoi, V. and Lopez, A., 2007. Remediation Of Pce- Contaminated Groundwater From An Industrial Site In Southern Italy: A Laboratory - Scale Study, *Process Biochemistry*, Volume 432, Issue 11, Pages 1498-1505.

Westrick, J.J., Mello, J.W. and Thomas, R.F., 1984. The Groundwater Supply Survey: *Journal Of The American Water Works Association*, Volume 76, No 5, Pages 52-59.

Wild, A., Hermann, R. and Leisinger, R., 1996. Isolation of an anaerobic bacterium which reductively dechlorinates tetrachloroethene and trichloroethene, *Biodegradation*, Volume 7, Number 6, Pages 507-511.

Wu, Q., Watts, J.E.M., Sowers, K.R. and May, H.D., 2002. Identification of a bacterium that specifically catalyzes the reductive dechlorination of polychlorinated biphenyls with doubly flanked chlorines, *Applied and Environmental Microbiology*, Volume 68, Number 2, Pages 807–812.

Wu, W., Kitawaga, M., Taniguchi, S. and Jain, M.K., 1998a. Anaerobic dechlorination of perchloroethylene (PCE) in soil by a dechlorinating microbial consortium, *Journal of Fermentation and Bioengineering*, Volume 86, Number 6, Pages 588-594.

Wu, W.M., Nye, J., Jain, M.K. and Hickey, R.F., 1998b. Anaerobic dechlorination of trichloroethylene (TCE) to ethylene using complex organic materials, *Water Research*, Volume 32, Issue 5, Pages 1445–1454.

Xia, S., Zhang, Y. and Zhong, F., 2009. A Continuous Stirred Hydrogen-based Polyvinyl Chloride Membrane Biofilm Reactor For The Treatment Of Nitrate Contaminated Drinking Water, *Bioresource Technology*, Volume 100, Number 24, Pages 6223-6228.

Xia, S., Zhong, F., Zhang, Y., Li, H. and Yang, X., 2010. Bio-reduction of nitrate from groundwater using a hydrogen –based membrane biofilm reactor, *journal of environmental sciences*, Volume 22, Issue 2, Pages 257-262.

Yang, M.C. and Cussler, E.L., 1986. Designing hollow-fiber contactors, *American Institute of Chemical Engineering Journal*, Volume 32, Issue 11, Pages 1910–1916.

Yang, Q., Shang, H.T., Li, H.D., Xi, H.B. and Wang, J.L., 2008. Biodegradation Of Tetrachloroethylene Using Methanol As Co-Metabolic Substrate, *Biomedical And Environmental Sciences*, Volume 21, Issue 2 , Pages 98-102.

Yang, Y. and McCarty, P.L., 1998. Competition for hydrogen within a chlorinated solvent dehalogenating anaerobic mixed culture, *Environmental Science and Technology*, Volume 32, Number 22, Pages 3591–3597.

Yang, Y. and McCarty, P.L., 2000. Biomass, oleate, and other possible substrates for chloroethene reductive dehalogenation, *Bioremediation Journal*, Volume 4, Issue 2, Pages 125–133.

Yang, Y., Pesaro, M., Sigler, W. and Zeyer, J., 2005. Identification of microorganisms involved in reductive dehalogenation of chlorinated ethenes in an anaerobic microbial community, *Water Research*, Volume 39, Issue 16, Pages 3954–3966.

Yu, S. and Semprini, L., 2004. Kinetics and modeling of reductive dechlorination at high PCE and TCE concentrations, *Biotechnology and Bioengineering*, Volume 88, Issue 4 Pages 451–464.

Zhang, Y., Zhong, F., Xia, S., Wang, X. and Li, J., 2009. Autohydrogenotrophic denitrification of drinking water using a polyvinyl chloride hollow fiber membrane biofilm reactor, *Journal of hazardous materials*, Volume 170, Issue 1, Pages 203-209.

Zhuang, P. and Pavlostathis, S.G., 1995. Effect of temperature, pH and electron donor on the microbial reductive dechlorination of chloroalkenes, *Chemosphere*, Volume 31, Number 6, Pages 3537–3548.

Ziv-El, M.C. and Rittman, B.E., 2009. Systematic evaluation of nitrate and perchlorate bioreduction kinetics in groundwater using a hydrogen based membrane biofilm reactor, *Water Research*, Volume 43, Issue 1, Pages 173 – 181.

ÖZGEÇMİŞ

Serdar KARATAŞ 1978 yılında Diyarbakır merkezde doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Diyarbakır merkezde tamamladı. 2000 yılında Harran üniversitesi çevre mühendisliği eğitimini, 2003 yılında Harran üniversitesi fen bilimleri enstitüsü çevre bilimleri anabilim dalında yüksek lisans eğitimini ve 2012 yılında Fırat üniversitesi fen bilimleri enstitüsü çevre teknolojisi anabilim dalında doktora eğitimini tamamladı. İş hayatında ise, Harran üniversitesinde araştırma görevliliği, Diyarbakır su ve kanalizasyon idaresinde atıksu arıtma tesisi işletme şefi ve şube müdürlüğü, endüstriyel atıksu denetleme biriminde teknik mühendis, içmesuyu şebeke işletme şube müdürlüğü, içme suyu arıtma tesisi şube müdürlüğü, su sağlığı ve havza koruma şube müdürlüğü ve laboratuvarlar şube müdürlüğü görevlerini yürütmüştür.