

**T.C.  
SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİRLENMİŞ SEDİMENTLERİN BİYOLİÇ YÖNTEMİ İLE  
İYİLEŞTİRİLMESİ**

**Didem TÜRE**

**Danışman: Yrd. Doç. Dr. Mehmet BEYHAN**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI  
ISPARTA - 2008**

## İÇİNDEKİLER

Sayfa

İÇİNDEKİLER .....	i
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	viii
KISALTMALAR .....	ix
1. GİRİŞ .....	1
1.1 Çalışmanın Amacı.....	2
2. KAYNAK ÖZETLERİ .....	4
2.1. Sediment ile İlgili Mevzuatların Değerlendirilmesi.....	7
2.1.1. Amerika Birleşik Devletleri .....	7
2.1.2. Avrupa Birliği .....	8
2.1.3. İtalya.....	11
2.1.4. Türkiye .....	13
2.2. Kirlenmiş Sedimentlerin Biyoliç Yöntemi .....	15
2.2.1. Direk Bakteriyel Liç .....	15
2.2.2. İndirek Bakteriyel Liç .....	16
3. MATERYAL VE YÖNTEM .....	24
3.1. Ardışık Ekstraksiyon Prosedürü.....	25
3.2. Sedimentlerin Anaerobik Test ile Ön Arıtmadan Geçirilmesi.....	26
3.3. Bakteriler İçin Kültür Ortamının Hazırlanması .....	27
3.4. Biyoliç Çalışmaları.....	28
3.5. Analizler.....	30
3.6. Sedimentte Toplam Bakteri Yoğunluğunun Tespiti .....	30
3.7. Super Pro Designer v5.5 Programı.....	33
3.7.1. Ayırıcı Ekipman .....	33
3.7.2. Karıştırıcı Ekipman .....	34
3.7.3. Anaerobik Ekipman .....	34
3.7.4. Filtrasyon .....	34

3.7.5. Aerobik Biyooksidasyon.....	34
3.7.6. Filtrasyon .....	35
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA .....	36
4.1. Ağır Metal Analizleri.....	37
4.1.2. Biyoliç Prosesi Sırasında Yapılan Metal Analiz Sonuçları. ....	41
4.2. Fe ve S Oksitleyici Bakteri ile Biyoliç Deneyleri .....	48
5. SONUÇLAR .....	55
6. KAYNAKLAR .....	58
EKLER.....	64
ÖZGEÇMİŞ .....	67

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### KİRLENMİŞ SEDİMENTLERİN BİYOLİÇ YÖNTEMİ İLE İYİLEŞTİRİLMESİ

Didem TÜRE

Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü  
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

**Jüri:** Doç. Dr. Mehmet KİTİŞ  
Doç. Dr. Ata Utku AKÇIL  
Yrd. Doç. Dr. Mehmet BEYHAN

Bu çalışmada İtalya'nın Adriyatik kıyılarından temin edilen, ağır metallerce kirlenmiş liman sedimentlerinin biyoyileştirme tekniği araştırılmıştır. Sediment örneklerine uygulanan biyoliç tekniği, Fe ve S'ü oksitleyici bakterinin karıştırılmış kültürü ile gerçekleştirilmiştir. Biyoliç ile Cd, Cu, Zn, Ni, Pb, Hg, As, Cr ekstraksiyonunun kapsamı üzerinde anaerobik ön arıtım ile biyostimülasyonun etkileri değerlendirilmiştir. Biyostimülasyon ile yapılan ön arıtımda sedimentin sülfür kısmını artırmak için indirgenen sülfat türlerinin biyostimülasyonu amaçlanmıştır. Sediment içinde indirgenen sülfür oksidan bakterinin aktivitesini kolaylaştırmak için biyoliç deneylerinden önce biyostimülasyon uygulanmıştır. Mevcut ve mevcut olmayan %1 sakkarozun anaerobik arıtım boyunca etkileri test edilmiştir. Elde edilen sonuçlara bakıldığında sedimentler ön arıttımdan geçirildikten sonra indirgen sülfür oksidan türlerin aktivitelerini önemli ölçüde geliştirdiği ve biyoliç tekniği ile kirlenen sedimentlerden metal gideriminin umut verici olduğu sonucuna varılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Aerobik, anaerobik, biyoliç, elementer sülfür, metaller, sediment, *Thiobacilli*.

2008, 67 sayfa

## **ABSTRACT**

**M. Sc. Thesis**

### **BIOREMEDIATION OF POLLUTED SEDIMENTS BY BIOLEACHING**

**Didem TÜRE**

**Süleyman Demirel University Graduate School of Applied and Naturel Sciences**

**Enviromental Engineering Department**

**Thesis Committee:** Assoc. Prof. Dr. Mehmet KİTİŞ  
Assoc. Prof. Dr. Ata Utku AKÇIL  
Assist. Prof. Dr. Mehmet BEYHAN

The present work deals with a bioremediation study of a heavy-metal polluted harbour sediment, obtained from the Italian Adriatic Coast. Bioleaching of the sediment sample was performed chemi-autotrophic Fe/S oxidising bacteria. The effect of an anaerobic biostimulation pre-treatment on the extent of Cd, Cu, Zn, Ni, Pb, Hg, As, Cr extraction by bioleaching was evaluated. The biostimulation pre-treatment was intended to stimulate autochthonous sulfate reducing strains, to enhance the sulfide fraction in the sediment, to favour subsequent activity of reduced-sulfur-oxidizing bacteria in the subsequent bioaugmentation (bioleaching). The effect of the duration of anaerobic pre-treatment (0 and 7 days) in the presence and absence of 1% sucrose was tested. The results obtained showed that the activity of the reduced sulfur-oxidising strains was significantly enhanced after an anaerobic pre-treatment of the sediments and showed real promise for the application of bioleaching for metal polluted sediments.

**Keywords:** Aerobic, anaerobic, bioleaching, elemental sulfur, metals, sediments, *Thiobacilli*.

**2008, 67 Pages**

## TEŞEKKÜR

Bu araştırma için beni yönlendiren, laboratuvar çalışmalarımnda ve literatür araştırmalarımnda karşılaştığım zorlukları bilgi ve tecrübesiyle aşmamda yardımcı olan değerli Danışman Hocam Yrd. Doç. Dr. Mehmet BEYHAN ve Prof. Dr. Francesca BEOLCHINI'e teşekkürlerimi sunarım. Hammadde temininde yardımlarıyla ve bilgileriyle desteklerini esirgemeyen İtalya'nın Ancona şehrinde bulunan Universita Politecnica Delle Marche Biyoloji Marina bölümüne ve değerli hocalar R.Danovaro ve A. Dell'Anno, çalışmam boyunca bana hep destek olan arkadaşlarım Laura Rocchetti, Viviana Fonti, Fatma Baştuğ ve Nazmiye Gül'e teşekkür ederim.

Araştırmanın yürütülmesinde yardımlarını gördüğüm Doç. Dr. Ata AKÇIL, Doç. Dr. Mehmet KİTİŞ ve Süleyman Demirel Üniversitesi Dış İlişkiler Koordinatörlüğü çalışanlarına teşekkür ederim.

Tezimi maddi olarak destekleyen Universita Politecnica Delle Marche Biyoloji Marina Bölümü'ne teşekkür ederim.

Tezimin her aşamasında beni maddi ve manevi destekleriyle yalnız bırakmayan aileme sonsuz sevgi ve saygılarımı sunarım.

Didem TÜRE  
ISPARTA, 2008

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Sediment Konuları ve Yönetmeliklerine Göre İlgili Ölçekler .....	10
Şekil 2.2 Avrupa Yasalarında Sediment Yönetimi .....	10
Şekil 2.3 <i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i> Hücre Süspansiyonu .....	23
Şekil 3.1 Vaan Veen Kepçe .....	24
Şekil 3.2 Ancona Limanı .....	25
Şekil 3.3 Santrifüj Cihazı .....	26
Şekil 3.4 Bakteri sayımından önce örneklerin filtrelenmesinde kullanılan filtre cihazı	31
Şekil 3.5 Bakteri sayımında kullanılan membran filtre .....	31
Şekil 3.6 Deneylerde kullanılan mikroskop ve çalışma düzeneği .....	32
Şekil 3.7 Ekstraksiyon verimliliğini artırmak için bakteri sayımında kullanılan sonikatör cihazı .....	32
Şekil 4.1 Ancona Limanındaki sedimentlerin ağır metal konsantrasyonları .....	37
Şekil 4.2 Sedimentin minerolojik fraksiyonunda metal türlendirilmesi .....	39
Şekil 4.3 Aerobik kontrol test-% 10 sediment- kontrol .....	42
Şekil 4.4 Aerobik kontrol test- %10 sediment- bakteri yok- S <sup>o</sup> var.....	42
Şekil 4.5 Aerobik kontrol test- %10 sediment- bakteri var- S <sup>o</sup> yok.....	43
Şekil 4.6 Aerobik kontrol test-%10 sediment- bakteri var- S <sup>o</sup> var.....	43
Şekil 4.7 Anaerobik arıtımdan geçen sedimentin aerobik şartlardaki metal ekstraksiyon verimliliği (Aerobik Test- Kontrol-1, 35°C, %10 Sediment) ...	44
Şekil 4.8 Anaerobik arıtımdan geçen sedimentin aerobik şartlardaki metal ekstraksiyon verimliliği (Aerobik Test- Kısım-1, 35°C, %10 Sediment) .....	45
Şekil 4.9 Anaerobik arıtımdan geçen sedimentin aerobik şartlardaki metal ekstraksiyon verimliliği (Aerobik Test- Kısım-2, 35°C, %10 Sediment) .....	45
Şekil 4.10 Anaerobik arıtımdan geçen sedimentin aerobik şartlardaki metal ekstraksiyon verimliliği (Aerobik Test- Kısım-3, 35°C, %10 Sediment) .....	46
Şekil 4.11 Anaerobik arıtımdan geçen sedimentin aerobik şartlardaki metal ekstraksiyon verimliliği (Aerobik Test- Kontrol-2, 35°C, %10 Sediment) ...	46
Şekil 4.12 Anaerobik arıtımdan geçen sedimentin aerobik şartlardaki metal ekstraksiyon verimliliği (Aerobik Test- Kısım-4, 35°C, %10 Sediment) .....	47
Şekil 4.13 Kirlenen Sedimentlerden Biyoliç Yardımıyla Ağır Metal Ekstraksiyonun Kapsamı .....	48
Şekil 4.14 Kirlenen sedimentin biyoliç testi boyunca toplam bakteri sayımı.....	49
Şekil 4.15 Kirlenen sedimentin biyoliç testi boyunca toplam bakteri sayımı.....	49
Şekil 4.16 Kirlenen sedimentin 28 gün boyunca belirli zaman aralıklarında alınan örneklerindeki biyoliç testi toplam bakteri sayımı.....	50

Şekil 4.17 Kirlenen sedimentin 28 gün boyunca belirli zaman aralıklarında alınan örneklerdeki biyoliç testi toplam bakteri sayımı .....	51
Şekil 4.18 Anaerobik test ile ön arıtmadan geçen sedimentin aerobik şartlarda yapılan deneylerin pH değerleri.....	52
Şekil 4.19 Biyoliç prosesi boyunca aerobik kontrol testin toplam bakteri sayımı.....	52
Şekil 4.20 Biyoliç testi boyunca aerobik kontrol testin pH değişimleri .....	53

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Sediment Kirliliğine Neden Olan Başlıca Kirleticiler ve Kaynakları.....	5
Çizelge 2.2 Amerika Birleşik Devletleri Deniz Sedimentlerinin Kalite Standartları ...	8
Çizelge 2.3 İtalya Sediment Kalite Standartları.....	11
Çizelge 2.4 Su Kalite Standartları ve Sediment Kalite Hedefleri Limit Değerleri .....	12
Çizelge 2.5 Toprakta Ağır Metallerin Limit Değerleri .....	13
Çizelge 2.6 Kirlenmiş Toprakta Arıtma Sonucu Uyulması Gereken Sınır Değerler..	14
Çizelge 2.7 Toprakta on yıllık ortalama esas alınarak bir yılda verilmesine müsaade edilecek ağır metal yükü sınır değerleri .....	14
Çizelge 2.8 Farklı Ülkelerdeki İnorganik Kirleticilerin Limit Değerleri.....	15
Çizelge 2.9 Mikrobiyal metal özütlenmeye katkısı olan mikroorganizmalar .....	21
Çizelge 3.1 Anaerobik Arıtım Parametreleri .....	27
Çizelge 3.2 Bakterilerin Sediment Üzerinde Çoğalmasında Kullanılan Anaerobik Besi Yeri.....	28
Çizelge 3.3 Aerobik Deneylerde Sabit ve Değişken Parametreler .....	29
Çizelge 3.4 Aerobik Kontrol Deneylerinde Sabit ve Değişken Parametreler .....	29
Çizelge 4.1 Ancona Limanında Sedimentin İçindeki Toplam Metal İçeriği .....	38

## KISALTMALAR

ABD	Amerika Birleşik Devletleri
CRM	Marine Monitoring Program
DDT	Dichloro Diphenyl Trichloroethane
DSMZ	Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen
EPA	Environmental Protection Agency
HELCON	Heller & Partner Unternehmensberatung
ICRAM	The Central Institute of Marine Research of Italy
IMO	International Maritime Organization
OCs	Organicchlorine pesticide
OSPAR	Protection of Marine Environment of North-Easth Atlantic
PAHs	Polycyclic Aromatic Hydrocarbons
PCBs	Polychlorinated Biphenyls
PEL	Probable Effect Level
PIANC	International Navigation Association
RIVM	National Institute of Public Health of The Netherlands
SQO	Sediment Quality Objective
SEDNET	Sediment Network
UNESCO	United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization
USEPA	US Environmental Protection Agency
WFD	Water Framework Directive

## 1. GİRİŞ

Günümüzde şehirleşme, sanayileşme ve deniz taşımacılığının hızla artması nedeni ile deniz kirliliğinin boyutları zaman zaman denizlerin taşıyamayacağı sınırlara ulaşmaktadır. Yoğun endüstrileşmenin görüldüğü kıyı kentlerinde, deniz sedimentlerinin çoğu ağır metaller ile kirlenmiş durumdadır. Kirlenen sedimentlerin deniz ortamında yayılımını önlemek için sediment içindeki ağır metallerin uzaklaştırılması gerekmektedir.

Metaller ile kirlenmiş sedimentlerin arıtımı için hem fiziksel hem kimyasal arıtım teknikleri pratikte yaygın şekilde kullanılmasına rağmen, düşük verimlilik ve yüksek fiyat gibi bazı kısıtlamaları söz konusudur (Rulkens, 1995). Biyolojik iyileştirme metodu, ağır metallerin çözünürlüğünde sadece bilimsel olarak değil ayrıca endüstride potansiyel uygulama olarak da dikkate alınmaktadır (Stoll ve Duncan, 1996). Bu biyolojik iyileştirme yöntemlerinden biri de biyoliç prosesidir. Biyoliç prosesi, madenlerden, atık çamurlardan ve sedimentlerden metal ekstraksiyonu için mikroorganizmaların kullanılmasıyla uygulanan bir metottur. Biyoliç prosesi, mikroorganizmaların metabolik faaliyetleri ile metal çözünürlüğü gerçekleşir (Babel, 2005).

Biyoliç, metallerle kirlenen katı ortamlardan metal giderimi için umut verici metottur. Biyoliç tekniği maden atıkları, çamur, toprak, domuz gübresi, sediment, endüstriyel atıklar ve atık çamurlardan ağır metal taşınımı alanında yaygın şekilde uygulanmaktadır (Chen vd., 2004). Son zamanlarda ağır metallerin biyolojik olarak iyileştirme metodu, çevre dostu ve ekonomik olmasıyla da dikkat çekmektedir. Özellikle, bu proses bakteriler yardımıyla sülfür döngüsü gerçekleştirerek katı ortamlar içerisindeki metalleri kemoototrof bakteriler (Karbon dioksiti esas karbon kaynağı olarak kullanarak inorganik bileşiklerin oksidasyonundan enerji sağlayan organizmalar) yardımıyla çözündürür ve sıvı ortam içerisine alır.

Antropojenik faaliyetler (insan faaliyetleri sonucu meydana gelen), liman sedimentlerindeki kirlenmenin ana nedendir. Limanlar, sedimentlerdeki kirliliğin

yüksek seviyede bulunduğu alanlar olarak da rapor edilmiştir (Chen vd., 2004). İlk zamanlarda ağır metallerce kirlenmiş sedimentlerin periyodik olarak ortamdan alınarak taşınması düşünülmüştür. Son on yılda ağır metallerce kirlenmiş sedimentlerin arıtımı için özel stratejiler geliştirilmiştir. Arıtımı yapılmış sedimentler hem kıyıların yeniden beslenmesinde hem de inşaat endüstrisi içerisinde yeniden kullanılacak ayrıcalıklı bir seçenek olarak sunulmaktadır (Engler vd., 1991).

Kirliliğin büyük çoğunluğu, liman sedimentlerinin çamur/kum kısmı içerisinde tutulmaktadır (Seidel vd., 2004). Sedimentlerde bulunan ağır metaller ve pestisitler toksisite bakımından çok tehlikelidir. Metal atıkların miktarı, madensel faktörler ve elektro kaplama alanındaki kaynak çeşitliliğin fazla olması sebebiyle de giderek artmaktadır.

Liman sedimentleri çamursu ve macunsu karakteristikleri ve yüksek jeokimyasal kompleksler içermesinden dolayı arıtılacak en zor materyallerden birisidir. Sediment arıtımı için kullanılan teknolojilerde öncelikle sedimentin az kirlenen kısımlarının ayrımı yapılır (Seidel, 2004). Normal arıtmalar için öngörülen alternatifler içinde yer alan biyoyileştirme teknolojileri içerisinde, kimyasal ekstraksiyon veya termal stabilizasyon vardır (Mulligan, 2001). Biyoyileştirme stratejileri, hem doğasında bulunan mikrobiyal topluluğun biyostimülasyonuna hem de biyoliç teknolojilerin kullanımına ve özel şartlara dayanır. Biyostimülasyon biyoyileştirmede varolan bakteriyi harekete geçirerek biyoliç için uygun ortamı sağlar. Bu işlem sırasında biyostimülasyon ortamının sağlıklı bir şekilde oluşabilmesi için fosfor, azot veya karbon gibi gerekli nütrient ilaveleri de yapılmalıdır (Rienks, 1998).

### **1.1 Çalışmanın Amacı**

Liman sedimentleri, ağır metallerin en büyük birikim alanlarından birisidir. Son yıllarda yapılan birçok çalışmada, sediment matrisleri ve ağır metaller arasındaki kompleks etkileşimlerinin sonuçları incelenmiştir. Metallerin hareketliliği; kimyasal özelliklere, sedimentlerin jeokimyasal özelliklerine ve organik yükler gibi çevresel etkilere bağlıdır. Farklı metaller jeokimyasal fraksiyonda farklı dağılırlar.

Mikroorganizmalar metallerin hareketliliğini oksitleme-indirgeme reaksiyonları ile etkilemektedir.

Bu çalışmanın amacı, kirlenen sedimentten ağır metalin biyoyileştirilmesinde biyohidrometalurji teknolojilerinin uygulanması ve SuperPro Designer v5.5 programı ile pilot ölçekli bir proses uygulaması dizayn etmektir. *Thiobacillus* bakterisinin karıştırılmış bir kültürü için ortam hazırlanarak, sedimentlerden metallerin çözündürülmesinde biyoliç prosesi geliştirilmiştir. Özellikle kirlenmiş sedimentlerden biyoliç tekniği ile ağır metallerin ekstraksiyonu üzerinde ön arıtım etkileri tayin edilmiştir. Deneylede öncelikle anaerobik ön arıtım ile en iyi şartların belirlenmesi için %1 sakkaroz varlığı ve yokluğunda (0 ve 7 gün) inkübasyon boyunca metallerce kirlenmiş sedimentin arıtımı yapılmış daha sonra kurutulan sedimentler biyoliç deneylerinde kullanılmış ve sediment içindeki metal çözünürlüğü tayin edilmiştir.

## 2. KAYNAK ÖZETLERİ

Çevresel kirlilik, endüstriyel gelişmeler ile toprakta, suda, sediment ve havada yaşayan organizmaları olumsuz etkilemektedir. Sucul ortamlarda görülen metal kirliliği sahip oldukları toksisite, çevrede bulunma miktarları ve kalıcı olma özellikleri nedeniyle ilgi çekmektedir. Bu kirliliğin ana kaynakları, endüstriyel madencilik, evsel ve tarımsal atık sulardır. Nihtingale (1987) ve Barlas (2005) yaptıkları çalışmalarda sedimentlerde ağır metal konsantrasyonlarını belirlemiştir (Barlas, 2005). Cu, Mn, Zn, Fe, gibi bazı iz metaller yüksek konsantrasyonlarda tehlikeli ve toksik olmalarına rağmen organizmaların yaşamı için düşük konsantrasyonlarda gereklidir. Ayrıca, Cd, Pb ve Hg gibi toksik metallerin çoğu denizde doğal olarak bulunur. İnsan aktivitelerinden kaynaklanan metaller sudaki metal kirliliğinin ana kaynağıdır (Barlas ve Akbulut, 2005).

Yapılarında fazlaca hidrofobik kimyasal kirletici bulunduran sedimentler, su ortamlarına haliç ve benzeri kaynaklardan giren materyaller olarak bilinir. Dünya genelinde, iz metallerin yüksek konsantrasyonları ve organoklorlu pestisitler (OCs), poliklorlu bifeniller (PCBs) ve poliaromatik hidrokarbonlar (PAHs) gibi organik kirleticiler endüstrilemiş kentlerin liman bölgelerindeki sedimentlerde sıkça gözlenmektedir (McCready vd., 2006).

Sediment içeriğinde metaller, nütrientler, organik bileşikler ve radyonükleidler gibi çok sayıda kirletici türü mevcuttur. Bu türlere ait parametreler Çizelge 2.1'de gösterilmiştir. Kirleticiler kısmen doğal ve çoğunluğu antropojenik kaynaklardan (insan faaliyetleri sonucu meydana gelen) bu sistemlere girmektedir (Örn; madenler, endüstriler, tarımsal faaliyetler).

Nehir sistemlerinde, kirleticiler noktasal kaynaklar (örn; fabrika atığı ve diğer maden deşarjları, kanalizasyon atığı, döküntüler) ve noktasal olmayan kaynaklar (örn; kirlenen alüvyon dağılımı, tarımsal deşarj) yoluyla sedimentleri kirletir (Hudson-Edwards ve Taylor, 2003). Limanlar ve deniz sedimentleri insanlar tarafından üretilen katı ve sıvı atıklar sebebiyle kirletilmektedir.

Limanlardaki tipik kirlilik kaynakları aşağıda sıralanmıştır.

- **Gemicilik:** Geminin alt kısmından sızan yağlar, kullanılan motor yağının boşaltılması, güverte temizliği, tutulan balıkların yıkanması, mutfak atığı, tuvalet atığı, yırtılmış ağlar, halatlar, metal parçaları, kullanılan bataryalar, plastik konteynırlar, boyalı teneke kutular ve balık parçaları.
- **İskele Alanı:** Balıkların plastik variller içinde botlarla transferi, satış yapılan hangarda yıkama ve sınıflandırma, gün sonunda, iskele ve plastik içeren katı atıkların hortumla sulanması ve atıkların liman sularına karışması.
- **Diğerleri:** Liman alanı içinde, depolardan çıkan katı atıklar, avlu, kantin ve idari bina atıklarının seyrek toplanması sebebiyle birikmesi, rüzgâr nedeniyle yağmur kanallarının yakınlarına dağılan atıkların limana taşınması, tuvalet ve diğer sıvı atıkların limana deşarjı.
- **Kıyıya Vuran Enkaz:** Kıyı çevresindeki yerleşim yerlerinden gelen taşkın suların içerisinde bulunan odun parçaları ve diğer maddelerin limandaki ana kanalı doldurması (Consultant, 1994).

**Çizelge 2.1.** Sediment Kirliliğine Neden Olan Başlıca Kirleticiler ve Kaynakları (Taylor vd., 2005)

Kirleticiler	Kaynaklar
Metaller (Ag, Cd, Cu, Co, Cr, Hg, Pb, Sb, Sn, Zn, As)	Jeoloji, madencilik, endüstri, asit kaya drenajı (ARD), kanalizasyon arıtımı, şehirselle boşaltma.
Nutrientler (N,P)	Tarımsal ve şehirselle boşaltma, atıksu ve kanalizasyon arıtımı
Organik birleşikler (Pestisitler, herbisitler, hidrokarbonlar)	Tarım, endüstri, kanalizasyon, arazi doldurma, şehirselle boşaltma.
Radyonüklidler ( <sup>137</sup> Cs, <sup>129</sup> I, <sup>239</sup> Pu, <sup>230</sup> Th)	Nükleer güç endüstrisi, askeri, jeoloji

Suda bulunan sedimentlerde beş ana kirletici kaynak aşağıda sıralanmıştır:

1. Fosfor ve azot bileşikleri içeren nütrientler. Yüksek fosfor konsantrasyonlarında algler istenmeyen bir gelişim gösterirler. Algler öldüğünde sudaki oksijen miktarı düşer. Amonyakın yüksek konsantrasyonları bentik organizmaları zehirleyebilir.
2. Çeşitli organik maddeler, hidrokarbon sınıfı organikleri içeren yağ ve gres yağı.
3. Halojenli hidrokarbonlar ve DDT ve PCB gibi kimyasallar bozunmaya karşı dirençlidirler.
4. Bazı petrol ürünleri ve yan ürünlerini içeren organik kimyasalların bir grubu olan poliaromatik hidrokarbonlar (PAHs).
5. Demir, manganez, kurşun, kadmium, çinko, civa ve metalloidler; arsenik ve selenyum gibi metaller (EPA, 2004).

Yukarıda listelenen metaller, PAHs ve organikler kirlilik seviyelerine bağlı olarak çeşitli bitki ve hayvanlar için zehirli olabilir. Bazıları insanlara da zarar verebilir. Çoğu dirençli organik kirleticiler ve bazı metaller besin zinciri üzerinde hareket ederek biyolojik olarak artar. Sediment kirliliğinin kaynağı, kirliliğin noktasal ve noktasal olmamasına göre ayrılabilir (EPA, 2004). Sızmaya bağlı olarak toksik metaller katı atıklardan ve atık sulardan toprak ve sedimentlere daha sonra da yeraltı suyuna geçer. Bazı metaller insan sağlığı için gerekli iken bazıları yüksek konsantrasyonlarda zararlıdır. İnsanlar bu metalleri yemek yiyerek ve su kullanmak suretiyle bünyelerine alırlar.

Yakın zamana kadar sediment ve topraklardan metal liçinin ölçümü için gerekli metot bulunmamaktaydı. Laboratuar ölçekli çalışmalarda genellikle birbirinden farklı ve karşılaştırılmaz sonuçlar elde edilmekteydi. Avrupa'da bir grup araştırmacı doğru ölçümler yapabilmek adına bir araya gelmişler ve standart metotları geliştirmişlerdir (Guevara-Riba, 2006). Bu yaklaşım ile kıyaslanabilir sonuçlar üretebilen bir prosedür ortaya çıkmıştır. Öncelikle metotlar, standart bir yöntem gibi benimsenmeye başlamadan önce çeşitli laboratuvarlarda test edilmiştir ve Onaylanmış

Referans Materyal (CRM) ölçüm metodu geliştirilmiştir. Kullanılan standart metotlar ve

referans materyaller ile araştırmacılar daha hassas ölçümler yapmışlardır. Ayrıca emin olmak için elde edilen sonuçları başka yerde veya farklı zamanlarda karşılaştırmışlar ve daha sonra yasal limitler önerilmiştir.

## **2.1. Sediment ile İlgili Mevzuatların Değerlendirilmesi**

Sediment ve toprak kirliliği ile ilgili mevzuatlar, sediment kalitesinin değerlendirilmesi ve ilgili uygulamalar birçok ülkenin mevzuatlarında yer almamaktadır. Amerika Birleşik Devletleri ve Avrupa Birliği ülkeleri haricinde konu ile ilgili mevzuata sahip çok fazla ülke bulunmamaktadır. Bu bölümde sediment ile ilgili mevzuata sahip ABD ve AB ülkelerinin incelemesi yapılmış ve Türkiye'deki durum ortaya konmuştur.

### **2.1.1. Amerika Birleşik Devletleri**

Amerika Birleşik Devletlerinde, kirlenmiş sediment problemi ile tamamen ilgilenen sorumlu bir birim bulunmamaktadır. Fakat sediment kalitesi ile ilgili bazı önemli yasalar mevcuttur. Bunlar orijinal isimleri ile; Clean Water Act, the Comprehensive Environmental Response Compensation, Liability Act, National Environmental Policy Act, the Clean Air Act, the Coastal Zone Management Act, the Marine Protection, Research, Sanctuaries Act ve the Great Lakes Critical Programs Act of 1990. Bu yasalar sediment kalitesini korumada, kimyasallar ile kirlenmiş alanlarda, atıksulardaki kirleticilerin ileri arıtma ile deşarjında ve iyileştirici stratejilerin uygulanmasında bir yol göstericidir.

Washington'da deniz sedimentleri ile ilgili kimyasal kriterler iki aşamalı sediment yönetim standardına göre yapılmaktadır.

- a.** Bu kısımda sediment kalite standartları biyolojik yaşam ve insan sağlığı üzerinde akut ve kronik etkiler de dâhil olmak üzere hiçbir ters etkiye neden olmayacak şekilde uygulanacaktır.

b. Kimyasal konsantrasyon kriteri. Çizelge 2.2’de gösterilen kıyı sediment kalitesine ait konsantrasyonlar sağlanmalıdır.

**b.1.** Bir sediment örneğinde yapılan laboratuvar analizi sonucunda bir kimyasalın tespit edilememesi durumunda Kıyı Sediment Kalitesi Standartlarındaki tabloda verilen kimyasal kriter değerlerini aşmış olduğuna göre deteksiyon limiti rapor edilmelidir.

**Çizelge 2.2.** Amerika Birleşik Devletleri Deniz Sedimentlerinin Kalite Standartları ([http://www.ecy.wa.gov/programs/tcp/smu/sed\\_chem.htm](http://www.ecy.wa.gov/programs/tcp/smu/sed_chem.htm))

<b>Kimyasal Parametre</b>	<b>Sediment Kalite Standart WAC 173-204-320(a) mg/kg Kuru Ağırlık (ppm)</b>
Arsenik	57
Kadmiyum	5.1
Krom	260
Bakır	390
Kurşun	450
Civa	0.41
Gümüş	6.1
Çinko	410

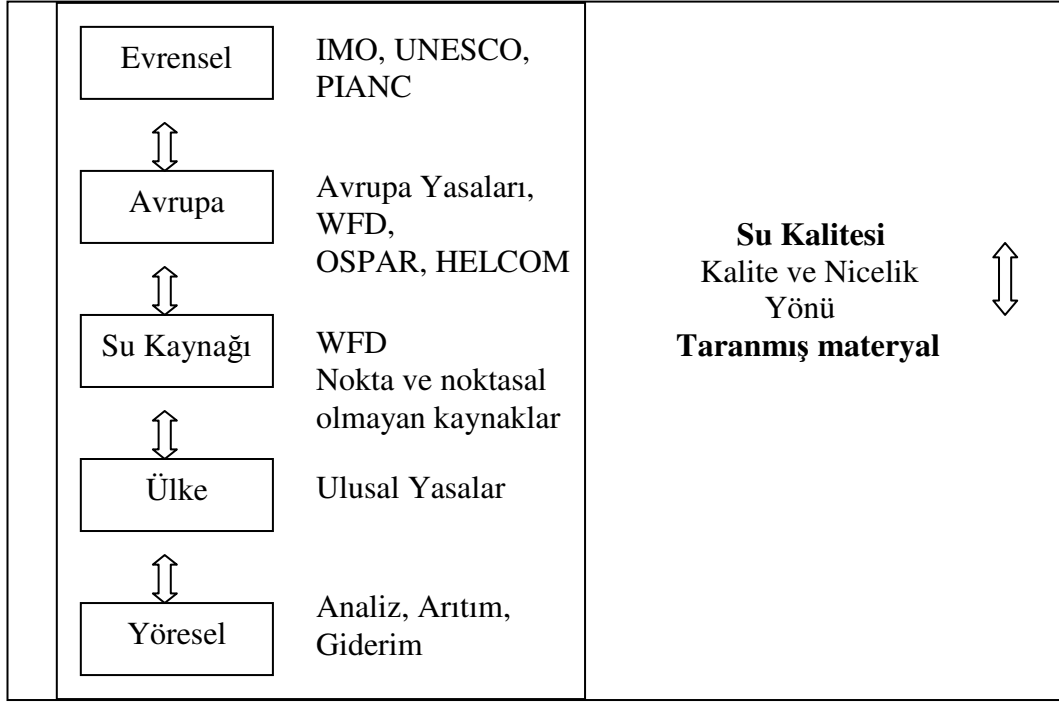
### **2.1.2. Avrupa Birliği**

Son yıllarda Avrupa’daki bilim adamları, yöneticiler ve iş adamları da sediment araştırmalarına ağırlık vermiştir. Sediment yönetimi çeşitli konuları kapsamaktadır. Bu nedenle politik içerikleri de vardır. Risklerin bilimsel değerlendirilmesi karar prosesinin yalnızca bir kısmıdır. Ekonomik sınırlamalar, teknolojik fizibilite, metotlar ve potansiyel sonuçlar yönetim sisteminin oluşturulması için uzun dönemde planlanmış bütün ilgili gruplar ile dengelenmektedir. Düzenleyici tasarımlar bu yönetimler içinde desteklenebilir. Gelişimleri yoğun zamanlı bir süreçtir ve bu süreç bütün önemli durumların hesaplanmasını sağlamaktadır.

Farklı kimyasal ve biyolojik protokol örneklerinin çoğu sedimentlerin değerlendirilmesinde ulusal yasaları kapsar. Çeşitli şemalar harmonize edilse de sonuçların karşılaştırılmasını mümkün kılmamaktadır ve sonuç olarak veri analizleri için çıkan problemler farklı yasalarla da karşılaştırılır. Bu yüzden Avrupa Sediment Araştırma Ağı’nda (SEDNET) muhtemel stratejiler etki değerlendirme araçları ve

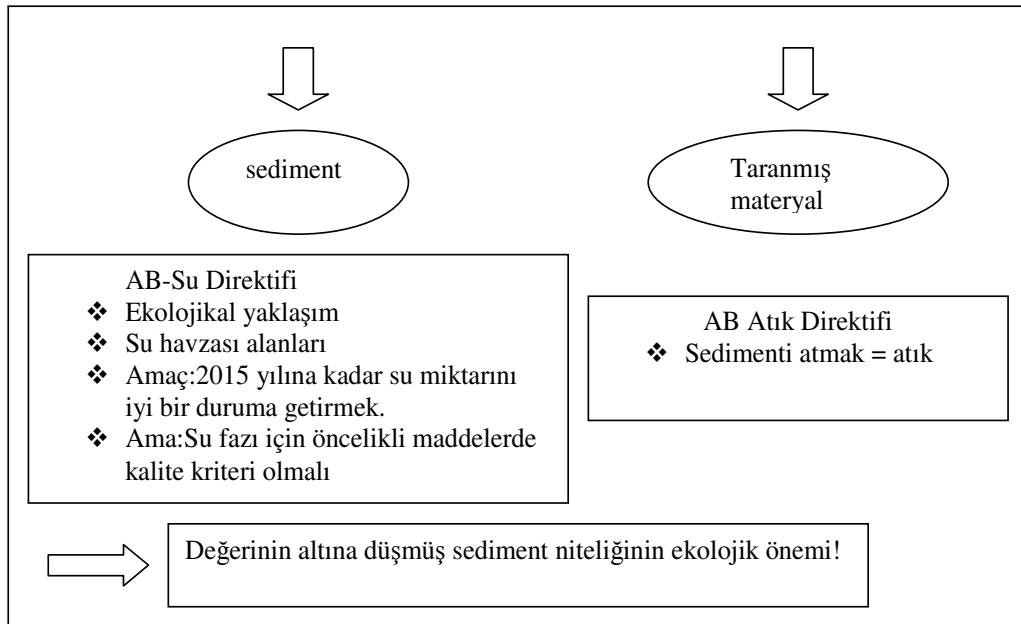
kaynak belirleme araçları şeklinde harmonize edilmiş ve gözlenmiştir. Detaylı çalışmalar göstermektedir ki sedimente bağlı kirleticiler özel bir kapsamda değerlendirilemezler bu da proste bir boşluk olduğunu göstermektedir. Şu anda kullanılmakta olan birçok biyo değerlendirme çalışması olmasına rağmen bunlardan ancak bir kaç standart yöntemler arasındadır. Biyodeğerlendirme çalışmaları bir karışımında bulunan özel bir bileşimin konsantrasyonunu belirlemede kullanılan bir prosedürdür. Bir başka deyişle yaşayan organizmalar üzerinde bir maddenin etkilerinin ölçümüdür.

Son zamanlarda sunulan bir kaç proje ve proje önerisinde, özellikle kıyı çevrelerindeki ekolojik risk değerlendirilmesindeki boşluğu gidermeye yönelik bir girişim yapılmıştır. Toksikite testleri ve sediment kimyası/biyolojisi alan verisi arasındaki bağımlılık bir örnekle açıklanmaktadır. 1960 yılında, Baltık Denizi'nin doğusuna Lübeck Bight bölgesine boşaltılma yapılmıştır. 2001 yılında başlanan sedimentasyon çalışmalarına kadar bu materyal ile kısmen kaplanarak 40 yılı aşkın süre endüstriyel atıklarla bu bölge kirletilmiştir. Ahlf (2005) ve arkadaşlarının yaptığı bu çalışmanın amacı haliç sedimentleri için deniz biotestinin kurulmasında yapılan bir pilot çalışmayı göstermektir. Kimyasal analizler PAHs'ın toprakta 80 den 200 ppm'e kadar arttığını göstermiş, ağır metaller yüksek konsantrasyonlarda bulunmuştur. Bazı örneklerde kurşun ve çinkonun sedimentte %2'den fazla olduğu gözlenmiştir (Ahlf vd., 2005). Şekil 2.1'de Avrupa'da lokalden globale doğru sediment yönetim uygulamaları gösterilmektedir. Yönetmelikler üzerindeki kimyasal analizlerin limitlenmesi, sediment kalitesi ile ilgilidir. Bilim adamları ve mühendislerden oluşmuş çevre ile ilgili danışman bir firma olan "Aquaterra" kirlilik analizi için yazılım programlarını ve çevresel model uygulamalarını içerir. "Aquaterra" kalite göstergesi ile hazırlanan test sistemi standardizasyonu ve harmonizasyonu ile yapılan bir çalışma Şekil 2.1'de gösterilmektedir (Salamon, 2005).



**Şekil 2.1.** Sediment Konuları ve Yönetmeliklerine Göre İlgili Ölçekler (Salamon, 2005)

Avrupa Birliği Atık Direktiflerine göre sediment yönetmelikleri Şekil 2.2’de gösterilmektedir.



**Şekil 2.2.** Avrupa Yasalarında Sediment Yönetimi (Van-Camp vd., 2005)

### 2.1.3. İtalya

İtalya’da 367/03 Hükümet kararnamesi Sediment Kalite Hedeflerine (SQO) göre liman kıyısı, lagünler ve kıyı alanındaki sedimentler için öncelikli olarak 27 zararlı materyal belirlenmiştir. Özel bir zaman limiti olmadan toplanan sedimentler için referans değerler belirlenmiş ve bunlar Çizelge 2.3 ve Çizelge 2.4’de gösterilmiştir. Bilimsel literatür bilgileri, deniz sedimentlerinde bulunan materyallerin çevreye etkileri ve dağılımı hakkında bilgi vermektedir. Bunlardan birisi de deniz sedimentleri için Ulusal Deniz Çevre Monitor veri tabanıdır (<http://www.minambiente.it>). İtalya’da Deniz Araştırmaları Merkez Enstitüsü (ICRAM), deneysel veri tabanı belirlemek için Toksikoloji, Ekotoksikoloji ve Çevre Üzerinde Bilimsel Komite (CSTEE) veri tabanını, EPA veri tabanını, Hollanda Halk Sağlığı Ulusal Enstitüsü (RIVM) gibi çeşitli veri tabanlarını kullanarak Sediment Kalite Hedeflerini belirler. İtalya Çevre Bakanlığı 979/82 sayılı kanuna göre Deniz ve Kıyı Çevreleri Ulusal İzleme Programını yürütmektedir. Program, İtalya’da bulunan 6000 km uzunluğundaki 14 bölgenin 73 kıyı alanını içerir. Programa göre 57 adet kirlenmiş ve 16 adet referans alan belirlenmiştir. Deneysel veriler, Ulusal Monitör program ve ICRAM tarafından yapılan çalışmalardan sağlanmaktadır. Bazı parametreler ulusal ve uluslararası yasalara göre seçilir (Legislative Decree No. 152/99 ve 76/464 EC Directive). İtalya’da Sağlık Bakanlığı ile İlgili Alanları Koruma ve Atmosfer Bakanlığı’na göre sedimentler için kalite standartları Çizelge 2.3.’de gösterilmektedir.

**Çizelge 2.3.** İtalya Sediment Kalite Standartları (Anonim, 2006)

Parametreler	Konsantrasyon
Metal	mg/kg
As	12
Cd	0,3
Toplam Cr	50
Hg	0,3
Ni	30
Pb	30

Deniz kıyı suları, kıyı lagünleri ve göletlerdeki sediment kalite standartları İtalya resmi gazetesinde (pubblicato nella Gazzetta Ufficiale italiana n. 67 del 21 marzo 2003 (GU n. 5 del 8-1-2004) belirtilmektedir. 367/03 sayılı İtalya kararnamesinde deniz suyunun 2008 ve 2015 yılları için zararlı madde içeriği sınır değerlerinde Su Kalite Standartlarına (WQS) göre Çizelge 2.4’de gösterilen değerlere ulaşmayı hedeflemektedir. Ulusal Monitör verisi olmadan önce deniz sularında öncelikli maddelerin konsantrasyonları Su Kalite Standartları (WQS), Avrupa Bilim Enstitüsünden alınan uluslararası literatüre göre belirlenmiştir. Ayrıca deniz sularının Su Kalite Standartlarını sınırlandırmak için uluslararası yasalar kullanılmaktadır (Maggi vd., 2007). Su Kalite Standartları ve Sediment Kalite Hedeflerine göre organik bileşikler ve PAHs limit değerleri Çizelge 2.4’de gösterilmektedir. Özellikle Su Kalite Standartları 2015 ve 2008 yıllarına kadar uygun hale getirilmesi hedeflenmektedir. Çizelge’de 2008’den 2015’e kadar geçen sürede Su Kalite Standartlarının sınır değerlerinin azaldığı görülmektedir. Su kalite standartlarının belirlenmesi ile Sediment Kalite Hedefleri de belirlenmiştir.

**Çizelge 2.4.** Su Kalite Standartları ve Sediment Kalite Hedefleri Limit Değerleri (Maggi vd., 2007)

CSA Numara	Parametreler	Su Kalite Standartları		Sediment Kalite Hedefleri µg/kg kuru
		A 2015 (µg/L)	B 2008 (µg/L)	
Organik bileşikler				
366643-28-4	Tributyltin (katyon)	0.0001	0.001	5
	PAHs	0.005	0.015	200
50-32-8	Benzo(a)pyrene	0.001	0.003	30
205-99-2	Benzo(b)fluoroant hene	0.001	0.003	40
207-08-9	Benzo(k)fluoroant hene	0.001	0.003	20
120-12-7	Antrasen	0.006	0.01	45
206-44-0	Fluoroanthene	0.01	0.1	110
91-20-3	Naftalin	0.01	0.1	35

#### 2.1.4. Türkiye

Türkiye’de sedimentler ile ilgili herhangi bir mevzuat olmaması nedeniyle Toprak Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği’nde bulunan göstergeler ele alınmış ve diğer ülkeler ile kıyaslama yapılmıştır. Topraktaki ağır metallerin limit değerleri Çizelge 2.5’de gösterilmektedir. Topraktaki ağır metal içeriği tabloda gösterilen limit değerleri geçmemelidir.

**Çizelge 2.5.** Toprakta Ağır Metallerin Limit Değerleri (Anonim, 2005)

Ağır Metal (Toplam)	pH 5- 6 mg/kg Kuru Toprak	pH>6 mg/kg Kuru Toprak
Pb	50 **	300 **
Cd	1 **	3 **
Cr	100 **	100 **
Cu*	50 **	140 **
Ni*	30 **	75 **
Zn*	150 **	300 **
Hg	1 **	1,5 **

\* pH değeri 7’den büyük ise çevre ve insan sağlığına özellikle yeraltı suyuna zararlı olmadığı durumlarda Bakanlık sınır değerleri %50’ye kadar artırabilir.

\*\* Yem bitkileri yetiştirilen alanlarda çevre ve insan sağlığına zararlı olmadığı bilimsel çalışmalarla kanıtlandığı durumlarda, bu sınır değerlerin aşılmasına izin verilebilir.

Toprak kirlilik parametrelerinin limit değerleri Çizelge 2.6’da gösterilmektedir. Verilen parametrelerin Bakanlık tarafından belirlenen kirleticilerin analizleri yapılarak, toprağın bu yönetmelikteki sınır değerleri sağladığı raporla belgelenir.

**Çizelge 2.6.** Kirlenmiş Toprakta Arıtma Sonucu Uygulanması Gereken Sınır Değerler (Anonim, 2005)

<b>Kirleticiler</b>		<b>Limit Değerler</b>
Sodyum (mg Na/l)	(Toplam)	125
Co	(mg/kg kuru toprak)	20
As	"	20
Mo	"	10
Sn	"	20
Ba	"	200
Florür	"	200
Karışık siyanür	"	5
Sülfür	"	2
Brom	"	20
Benzen	"	0,05

Toprakta on yıllık ortalama esas alınarak bir yılda verilmesine müsaade edilecek ağır metal yükü sınır değerleri Çizelge 2.7’de verilmiştir.

**Çizelge 2.7.** Toprakta On Yıllık Ortalama Esas Alınarak Bir Yılda Verilmesine Müsaade Edilecek Ağır Metal Yükü Sınır Değerleri (Anonim, 2005)

<b>Ağır Metal (Toplam)</b>	<b>Limit Ağırlık Değeri (gr/da/yıl, kuru madde)</b>
Kurşun	1500
Kadmiyum	15
Krom	1500
Bakır	1200
Nikel	300
Çinko	3000
Civa	10

Bazı ülkelerin direktiflerine göre, toprak ve sedimentlerde öncelikli inorganik kirleticilerin limit değerleri Çizelge 2.8’de karşılaştırılmaktadır. Toprak için ağır metallerin değerleri Türkiye Toprak Kirliği Yönetmeliği ve AB Atık Çamur Direktifleri ile (86/278/EEC) benzerlik göstermektedir. İtalya atık direktifi ve ABD (Sediment Kalite Standartlar WAC 173–204–320) direktifleride birbirinden farklıdır.

İtalya'da toprak için limit değerler, Avrupa ve Türkiye değerlerinden daha sınırlayıcıdır.

**Çizelge 2.8.** Farklı Ülkelerdeki İnorganik Kirleticilerin Limit Değerleri

Kirletici	TÜRKİYE		İTALYA		ABD	AB
	pH 5- 6 mgkg <sup>-1</sup> Kuru Toprak	pH>6 mgkg <sup>-1</sup> Kuru Toprak	Toprak (mg kg <sup>-1</sup> belirtilen kuru toprak)		mgkg <sup>-1</sup> kuru ağırlık	6<pH<7 mgkg <sup>-1</sup> kuru
			A Halk, özel kullanım	B Ticari ve Endüstriyel kullanım	Sediment Kalite Standartlar WAC 173- 204-320	AB Atık Çamur Direktifi (86/278/E EC)
As	20	-	2	50	57	-
Se	5	-	3	15	-	-
Ni	30	75	120	500	-	30-75
Cd	1	3	2	15	5,1	1-3
Cr	100	100	20	250	260	-
Pb	50	300	100	1000	450	50-300
Hg	1	1,5	1	5	0,41	1-1,5
Zn	150	300	150	1500	410	150-300

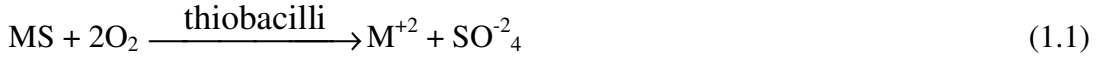
## 2.2. Kirlenmiş Sedimentlerde Biyoliç Yöntemi

Biyoliç prosesi, madenlerden, atık çamurlardan ve sedimentlerden metal ekstraksiyonu uygulamalarında mikroorganizmaların kullanılmasıyla uygulanan bir metottur. Biyoliç prosesinde, mikroorganizmaların metabolik hareketi ile metal çözünürlüğü gerçekleşir. Biyoliç prosesi için direk ve indirek iki reaksiyon mekanizması vardır.

### 2.2.1. Direk Bakteriyel Liç

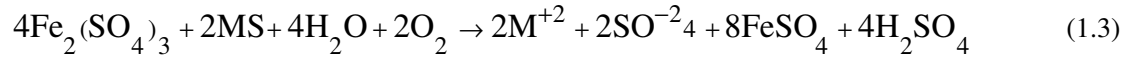
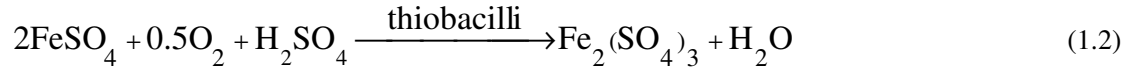
Silverman (1967) tarafından yapılan bir çalışmada, direk bakteriyel liçde bakteri ve sülfürlü mineral arasında fiziksel bir temas olduğunu ve metal sülfata oksitlemenin çeşitli aşamalarda (direk olarak tamamen biyolojik reaksiyonlarda enzimatik olarak) meydana geldiği belirtilmiştir. Direk bakteriyel liç işleminde sülfürlü mineral, herhangi bir ara olmaksızın bakteriler tarafından oksitlenmektedir (Akçıl, 2003).

Ferros sülfürün olmadığı metal sülfatların *Acidithiobacillus ferrooxidans* tarafından oksitlendiği direk reaksiyon aşağıdadır.



Metal sülfatlar ( $MSO_4$ ) suda çözünür ve çözünmeyen form içinde metal sülfürler mevcut olduğundan dolayı, katı fazdan sıvı faza metaller hareket eder. Karaivko (1985) metal ekstraksiyonu ve sülfür minerallerin çözünürlüğün üretimi arasında direk bir ilişki bulmuştur. Sülfür mineral çözünürlüğü ne kadar yüksekse, metal ekstraksiyon oranı da o kadar büyüktür.

### 2.2.2. İndirek Bakteriyel Liç



Burada MS metal sülfürü ve  $M^{+2}$  çözünen metalik iyonunu göstermektedir.

Reaksiyon (1.2) aktif *thiobacilli* katılımı ile gerçekleşir. Reaksiyon (1.3) *thiobacilli* olmadan sadece kimyasal olarak gerçekleşir. Reaksiyon (1.2) ve (1.3) arasında döngü prosesi daha fazla metal çözünürlüğü ile sonuçlanır. Proses boyunca  $H_2SO_4$ 'ün oluşumu verimliliği tamamen artırır (Babel, vd., 2005).

Asidofilik bakteriler için demir ve sülfür, farklı doğal ortamlarda bulunan bakterilerin gelişmesi için önemli bir enerji kaynağıdır. Bakteri yardımıyla gerçekleşen liç işlemi, kuvvetli bir oksitleyici reaktif olarak hareket eden ferrik demirin ( $Fe^{+3}$ ) ortamda bulunması ile hızlanmaktadır. Biyoliç, sülfür bileşikleri ve ferros demirin ( $Fe^{+2}$ ), bakteriyel oksidasyonu ile üretilen ferrik demir ve sülfürik asitin konsantrasyonuna bağlıdır (Yılmaz, 2005).

Biyohidrometalürjinin birleştirilmiş uygulamaları ve biyoliç metabolizmalarının iyi bilinmesi ile Fe ve S oksitleyici bakteri kullanımına özellikle odaklanılmıştır. Toksik metaller sediment içinde farklı jeokimyasal fraksiyonlar arasında dağılır. Ayrıca, jeokimyasal birleşimlerin tam karakterizasyonu, spesifik bakteri ile ağır metallerin

biyotaşınımında tahmin öngörebileceği ve sedimentlerin ağır metaller ile olan ilişkilerinin olasılığını anlamak için önemlidir (Lopez-Sanchez vd., 1996; Pellegrini vd., 1999; Guevara-Riba vd., 2004).

Bazı mikroorganizmalar ile Fe ve S oksitleyici türlerinin beraber uygulamaları sülfür kısmı dışındaki diğer kısımlarda da biyoliç ile sedimentlerin metal ekstraksiyonunun belirlenmesini artırılabilirdiği düşünülse de kirlenmiş sedimentler içinde diğer jeokimyasal fraksiyonlarda metal biyoyileştirilmesi ile ilgili çalışmalar bulunamamıştır (Rauret, 1998; Li-Siok Ngiam, 2001). Çoğu araştırmacı özellikle ağır metallerin gideriminde Fe ve Mn oksidasyonu ile oluşan “indirgenbilir kısım” olarak adlandırılan sediment içinde ki fraksiyonunun önemini altını çizmektedir. Daha gevşek kısımlar asit ortamı içerisinde baskın olduğu için Fe/Mn oksidan kısmı hedef kısım olabilir. Sülfür kısmında (okside olabilen olarak da adlandırılır), anoksik (oksijensiz) şartlar içinde heterotrof sülfat bakterisinin metabolizmasından dolayı sediment içinde epeyce şekillenirken, Fe/Mn oksideleri, tekrar süspansiyon ve su ile sedimentlerin oksidasyonundan türetilir ve zıt şartlar içinde şekillendirilir. Sonuç olarak, işlem üzerinde esas olan durum heterotrofik bakterinin sediment ortamı içerisinde çoğunlukla Fe oksidasyonu üzerinde tenefüssünü aerobik ve asit ortamda devam ettirmesidir. Bu ortamlarda ototrofik bakteri (Fe ve S oksitleyici türü) yaşar. Diğer teknolojilerde kazılarak çıkartılmış sedimentlerin biyoyileştirilmesindeki Fe ve S oksitleyici bakterinin kullanımı, otokton topluluğunun stimülasyonuna ve ayrıca pilot ölçekli proseslerin uygulanmasına dayanır (Seidel vd., 2004). Heterotrofik ve ototrofik türler arasındaki karşılıklı ilişkilerin olması durumunda biyoyileştirme ile metal ekstraksiyon ürünlerine bağlı gelişmeler de vuku bulabilir.

Sedimentlerin biyoyileştirmesi için yapılan uygulamalar çok azdır (Mulligan vd., 1999, Mulligan vd., 2001). Kazılarak çıkartılmış sedimentler için uygulanan biyoyileştirme teknolojilerinin çoğu *Acidithiobacillus* sp ve *Leptospirillum* sp gibi bakterilerin biyoçoğalması ile meydana gelir. Bu bakteriler, sediment içindeki sülfür kısmının içinde bulunan ağır metallerin çözünürlüğünden sorumludurlar. Asit ortamı içinde ferros demir ve (S<sup>0</sup>)’ü okside edebilen bakteri türü ototrof (indirgenmiş sülfür

bileşiklerini elektron verici olarak kullanırlar. Kelvin siklusu ile CO<sub>2</sub>'i fikse ederler) bakterilerdir (Chen vd., 2001; Chen vd., 2004).

Deniz ortamı içinde, ağır metaller, toksik maddeler ve pestisitlerin toplanması sediment içinde çok çeşitli kirlilik oluşturur. Kirlenmiş sedimentlerden ağır metallerin biyoliçi kompleks bir prosesdir (PempKowiak vd., 1999; Tabak vd., 2005). Çeşitli fizikokimyasal ve biyolojik parametreler biyoliç prosesi üzerinde etkilidir. Bu parametreler kirlenen partiküllerin durumuna, oksijen, sıcaklık, karbondioksit, pH, oksidasyon-indirgeyici potansiyel (ORP), nutrient oluşumu, bakteri türü ve hücre konsantrasyonuna bağlıdır (Wong ve Henry, 1988). Biyoliç prosesini en iyi şekilde uygulayabilmek için parametrelerin tam olarak anlaşılması önemlidir. Kirlenmiş sedimentlerden ağır metal giderimine katılan bakteri mutlaka iyi bilinmelidir.

Ağır metallerin yüksek konsantrasyonlarına tahammul edebilen ve hidrojen iyonları içinde diğer bakterilerin oluşumunu önleyebilen ve enerji kaynağı olarak kullanılan indirgenmiş sülfür bileşikleri, *acidithiobacilli* için substrat olarak eklenir. Biyoliç prosesinde pH değişimi ve asit üretimi eklenen sülfür konsantrasyonundan etkilenir. Eklenen elementer sülfür, sülfürik asite tamamen oksitlenemez ve kalan sülfür, son giderim boyunca topraklar ve arıtılan sedimentlerin tekrar asidifikasyonu için yol gösterir. Biyoliç prosesinden iyi bir sonuç almak için sülfürün kullanımı gereklidir. Biyoliç prosesinde asit üretimi sırasında sülfür konsantrasyonunun etkileri, pH düşüşü ve metal çözünürlüğü ile incelenir.

Bazı çalışmalardaki prosesler, mikrobiyolojik olarak üretilen sülfürik asiti kullanarak ağır metallerin biyoliçine dayanır. Esas aşamada, sedimentlere ilave edilen elementer sülfür (S<sup>0</sup>), katı-yataklı liç içinde işlendirilmiştir. indirgenmiş sülfür, *acidithiobacilli* için enerji substratı olduğundan biyoliç proseslerinde kullanımının uygun olduğu ispat edilmiştir. Asidofilik bakteri elementer sülfürü (S<sup>0</sup>) sülfürik asite oksitler. Sülfürik asit ağır metalleri çözer. Fakat mineral bileşiklerin değişkenliğini yok eder. Sülfürik asit pH düşüşüne sebep olduğu için indirgenmiş sülfür bileşiklerinin oksidasyonunda katalizör görevi görebilir. Mikrobiyal sülfür oksidasyonunda substrat

gibi kullanılan sülfür, biyoliç prosesinin verimliliği için limit değerinde olmalıdır. Sülfür konsantrasyonu partikül boyutu ve sıcaklık gibi faktörlerden de etkilenir (Chen ve Lin, 2000). Mikrobiyolojik olarak üretilen sülfürün uygulamaları (biyolojik sülfür) birçok avantaj sunabilir. Bu materyal, sülfid içeren atık suların biyolojik arıtımı boyunca bir atık ürünü gibi görülür ( Örneğin; metal rafinelerinden ve kömürle çalışan tesislerden baca gazının biyo desülfürizasyonunda).

Biyoliçte sıkça kullanılan diğer substratlar ile elementer sülfür fiyatları karşılaştırıldığında elementer sülfür daha ucuzdur (Blais vd., 1992). Eğer bu atık ürün sülfür-oksitleyici bakteri için bir substrat olarak kullanılabilirse, biyoliç arıtımı için ekonomik uygunluğu olabilir. Biyoliç tekniğinde sülfür oksidasyonu, sülfür partikülleri üzerine bakteri adsorpsiyonu ve biyoliç prosesi boyunca elementer sülfürün oksidasyonu için ilk ve gerekli aşamadır (Chen ve Lin, 2001).

Hava ile mineral bileşiklerin sülfür oksidasyonu durumundaki değişimler sülfirik asit formasyonu içinde sonuçlanır ve sonrasında gelen durumda su fazı içinde toksik metaller tahliye edilir. Yinede, doğada kendiliğinden olan inorganik sülfür bileşiklerin indirgenmesinde mikrobiyal oksidasyon için, kontrol edilen şartlar altında metallerin hareketi için ayrıca eklenmelidir.

İndirgenmiş sülfür birleşiklerini enerji kaynağı olarak kullanılabilme özelliğine sahip *Thiobacillus* grubunun diğer bir üyeside *Acidithiobacillus thiooxidans*'ın indirgenmiş-S bileşikleridir. Örneğin; elementer sülfürü ve tiyosülfatı oksitleyebildiği halde ferros demiri ( $Fe^{+2}$ ) ve metalik sülfidleri kullanabildiği bugüne dek gözlenmemiştir. Mikrobiyal metal liçi işlevine doğrudan katkısı olduğu gözlenmiş mikroorganizmalar Çizelge 2.9'da özetlenmektedir.

Çizelge 2.9'da adı geçen mikroorganizmaların yanı sıra diğer bazı mikroorganizmaların da liç yığınlarında varlığı saptanmış ve bunların ekolojik açıdan önemi vurgulanmıştır. *Thiobacillus* grubunun heterotrofik, asidofilik türlerinin, örneğin *Acidithiobacillus acidocaldarius* ve *Acidithiobacillus thioparus*'un bakteri liç işlevine *Acidithiobacillus ferrooxidans*'ı inhibe eden organik maddeleri ortamdan

uzaklaştırmaya yardımcı oldukları sanılmaktadır. Doğada ve liç yığınlarında pH 9–6 aralığında yaşayan *Acidithiobacillus neopolitanus*, *Acidithiobacillus novellus* gibi diğer hetotrof *thiobacillus* türleri olarak pH dörtün altına indirdikleri anlaşılmıştır. Bu pH değerinin altında ise *Acidithiobacillus ferrooxidans* ve *Acidithiobacillus thiooxidans* devreye girmekte, demir ve sülfürleri asit şartlarında oksitleyebilmektedir.

*Thiobacillus*, biyoliç prosesinde *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans* ve *Acidithiobacillus thioparus* içeren karıştırılmış kültürüde ayrıca rol oynar (Blais vd., 1992). *Acidithiobacillus ferrooxidans* ve *Acidithiobacillus thiooxidans* biyoliç prosesinde fazlasıyla kullanılmasına rağmen, dört veya daha düşük pH değerlerinde gelişebilen asidofilik *Acidithiobacillus ferrooxidans* veya *Acidithiobacillus thiooxidans* için ilave olarak başlangıçta asit gerektirir. Öyleyse, *Acidithiobacillus ferrooxidans* ile biyoliç prosesin işlemsel maliyeti yüksektir. Ayrıca *Acidithiobacillus ferrooxidans* sülfür bileşiklerini oksitlemesi *Acidithiobacillus thiooxidans*'e kıyasla daha yavaştır (Wong ve Henry, 1988). Son zamanlarda, ekonomik bir biyoliç proses için asidofilik *Acidithiobacillus thioparus* ve asidofilik *Acidithiobacillus thiooxidans* karışık bir kültürde kullanılan thiobacilli türü, nötr pH da rapor edilmiştir (Blais vd., 1992).

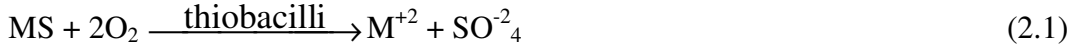
Ağır metaller tarafından kazılarak çıkartılmış kirlenen sedimentlerin biyoyileştirme teknoloji faaliyetinin değerini artırmada, süregelen çalışmaların amacı için farklı mikrobiyal ırklar ile biyoliç stratejilerin uygulamalarında bulunmaktadır. Hem sülfür hem de demiri okside edebilen ototrof bakteri olan karıştırılmış kültür bakteri *Acidithiobacillus* sp. ve *Leptospirillum* sp. diğer bir bakteride *Acidiphilium cryptum*'dur. *Acidiphilium cryptum* organik maddeyi oksitlemek için ferrik demiri ve birlikte solunan oksijeni indirger. Fe/Mn kısmını azaltabilen bir kemoheterotrof bakteridir (düşük pH da yaşayabilir) (Kusel vd., 1999).

**Çizelge 2.9** Mikrobiyal metal özütlenmeye katkısı olan mikroorganizmalar (Kusel vd., 1999)

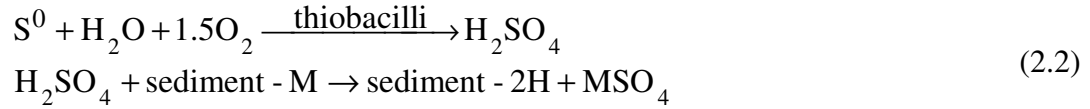
Bakterinin Türü	Özellikleri
<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	Mezofilik, optimum sıcaklık 30°-35°C, pH aralığı 1-4, kemolitotrof, ototrof. Bakteriyel liç işleminde en önemli mikroorganizma, Fe <sup>+2</sup> , S <sup>0</sup> ve indirgenmiş-S bileşiklerini oksitleyebilir.
<i>Acidithiobacillus thiooxidans</i>	Mezofilik, optimum sıcaklık 30°-35°C, pH aralığı 2-4, S <sup>0</sup> ve indirgenmiş-S bileşiklerini oksitleyebilir, fakat metalik sülfürleri ve Fe <sup>+2</sup> yi oksitleyemez. Kemolitotrof, ototrof, <i>T.Ferrooxidans</i> ile birlikte kömürlerin desülfürizasyonunda etkili olduğunu gösterilmiştir.
<i>Sulfolobus acidocalderius</i> ve <i>Ferrolobus</i>	Termofilik, ısıl aralık 55-80°C, optimum 70°-75°C, miksofot, Fe <sup>+2</sup> yi ve indirgenmiş-S bileşiklerini oksitleyebilir, mineral tuzların yanısıra maya özütü gereksinimi vardır, CO <sub>2</sub> i fikse edemez.
<i>Acidithiobacillus ferrooxidans TH1</i> , <i>Acidithiobacillus ferrooxidans TH2, TH4</i> <i>Acidithiobacillus ferrooxidans TH3</i> <i>Leptospirillum ferrooxidans</i>	Yalnız Fe <sup>+2</sup> yi oksitleyebilir, mezofilik, optimum sıcaklık 30°C, pH 1,5
<i>Acidithiobacillus ferrooxidans TH grubu</i>	Tümüyle <i>S. Acidocalderus</i> özelliklerini gösterir ancak asıl aralık 45°-60°C, optimum 50°C. Bu grup, önceleri <i>sulfolobus</i> benzeri olarak adlandırılmışlardır. Sülfatı asimile edemezler ve organik-S'i maya özütünden karşılarlar.

Ana mekanizmalar, *Acidithiobacillus thiooxidans* ve *Acidithiobacillus thioparus* ile ağır metallerin biyoliçini içeren denklemler aşağıdaki sıra ile açıklanabilir (Rulkens vd., 1995).

Dolaylı mekanizma;



Dolaysız mekanizma;



M; çift değerlikli metal.

Metal liçinde adı en çok geçen bakteri hiç şüphesiz *Acidithiobacillus ferrooxidans*'tır. Bu bakteri bir kemoliotrof (kimyasal bileşikleri enerji, inorganik maddeleri elektron kaynağı olarak kullanan mikroorganizma), mezofil gram negatif ve hareketlidir. Spor oluşturmaz ve 0,5–1,0 mikron uzunluğunda çomak yapıda olup havadaki karbon dioksiti Kelvin siklusu aracılığı ile fikse edebilmekte ve enerji kaynağı olarak tiyosülfat, elementer sülfür veya sülfürik kükürt ile  $Fe^{+2}$  yi kullanabilmektedir. Organizmada bu elementlerin oksidasyonu sırasında açığa çıkan enerjiyi ATP'ye dönüştürebilmekte ve biyosentez için kullanılabilir.

*Acidithiobacillus ferrooxidans* genellikle aerobik kabul edilir. Anaerobik şartlar altında, *Acidithiobacillus ferrooxidans*, elektron aseptör olan ferrik demiri kullanarak elementer sülfür üzerinde gelişebilir. Bu sonuçlar gösterir ki, *Acidithiobacillus ferrooxidans* asidik ortamda demir ve sülfür döngülerinde önemli rol oynayan bir fakültatif aerob olarak düşünülebilir. Biyoliç proseslerinde anaerobik şartlarda oksijenin az olduğu ortamda *Acidithiobacillus ferrooxidans*'ın gelişiminin olabilmesi için önemli uygulamalar gerekebilir. *Acidithiobacillus ferrooxidans* ayrıca tetratiyonat moleküler hidrojen, formik asit, antimon bileşikleri, uranyum bileşikleri ve molibden birleşikleri oksidasyonundan ve  $Se^{-2}$  ve  $Cu^{+2}$  oksidasyonundan enerji elde edilebilir (Barron vd., 1990). *Acidithiobacillus ferrooxidans* bakterisinin 2,3 uygun değer olmak üzere 1,5–3,5 pH aralığında en faal olduğu saptanmıştır. Bu bakterinin gelişmesi pH 1,0'in altında ve pH 5,0'in üzerinde mümkün değildir.

(Horan, 2005). Şekil 2.3'de *Acidithiobacillus ferrooxidans* 'ın bir elektron mikroskopda 30,000 kez büyütülmüş hali gösterilmektedir.



**Şekil 2.3.** *Acidithiobacillus ferrooxidans* Hücre Süspansiyonu (Horan, J., 2005)

EK-1'de, Sedimentlerden ağır metal giderimi ile ilgili yapılan bazı çalışmaların sonuçları gösterilmektedir. Çizelge üzerinde metalin türü, giriş konsantrasyonu, bakteri türleri, giderilen ürünün yüzde değerleri ve çalışmaların kimler tarafından yapıldığına dair referanslar gösterilmiştir. Uygun deneysel şartlar içinde, biyostimülasyon için kullanılan indirgenmiş ve aşılınmış sülfürü oksitleyen bakteri ve eklenen tiyosülfat yardımıyla maksimum giderim ürünü Ni'de gözlenmiştir. Giderim yüzdesi yaklaşık %97,8'dir.

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

Deneyleerde kullanılan liman sedimentleri, 2006 yılının Mart ayında 7 L kapasiteli Van Veen türü bir kepçe ile İtalya'nın Ancona Limanından alınmıştır. Toplanan sedimentler, katı/sıvı %42 oranına sahiptir ve 63 µm tane boyutundan büyüktür. XRD cihazı ile (Siemens D-500 difraktometre) sediment içindeki metal türlendirilmesi yaklaşık %5 sülfür, yaklaşık %5 demir ve manganez, yaklaşık %90 silika ve karbonat fraksiyonları mevcut olarak gösterilmiştir. Sediment örnekleri mikrobiyal metabolizma etkilerini azaltmak için +4°C laboratuvar ortamında bekletilmiştir (Chartier vd., 2000). Biyoliç deneyleeri için Fe ve S oksitleyici bakterinin karıştırılmış kültürü, *Acidithiobacillus ferrooxidans* (DSM 583), *Acidithiobacillus thiooxidans* ve *Leptospirillum ferrooxidans* (DSM 1928) kullanılmıştır. Fe ve S oksitleyici bakterinin saf kültürleri German National Resource Centre for Biological Material, DSMZ'den temin edilmiştir.



Şekil 3.1 Van Veen Kepçe



### 3.2. Ancona Limanı

#### 3.1. Ardışık Ekstraksiyon Prosedürü

Avrupa Birliği protokolüne göre ardışık seçici ekstraksiyon prosedürü, farklı mineralojik kısımlar içinde metal dağılımı belirlenir (Quevauviller, 1998). (SM&T: Standards, Measurements and Testing Program). Bazı prosedürler özel jeokimyasal kısımlara ait metallerin solüsyon içinde farkına varılarak kimyasal bileşiklerin kullanımına dayanır. Buna rağmen, ekstraksiyon için kullanılan kimyasal bileşiklerin belirliliği kesin olmadığından dolayı ardışık ekstraksiyon sonuçlarının kullanıldığı metotlar uygulanmalıdır (Hlavay vd., 2004). Ardışık ekstraksiyonda sediment içinde metal türlendirilmesi olarak adlandırılan karbonat ve değiştirilebilir kısımdaki metalleri ayırma amacı ile 0,11 M asetik asit kullanılır. Demir ve Mangan oksit kısmındaki metallerin ekstraksiyonu için pH = 2'de 0,1 M hidroksilamin hidroklorür kullanılır. Organik madde ve sülfür kısımlarında ise metallerin liçi için (pH=2) amonyum asetata %30 hidrojen peroksit birleştirilerek kullanılır. 50 mL santrifüj tüpün içine 1 gr yaş sediment ve 40 ml 0,11 M'lık asetik asit eklenir ve oda sıcaklığında 16 saat karıştırılarak özü elde edilir.

Numuneler inkübasyondan sonra 1,500 ×g (5810 R, Eppendorf) da santrifüjlendikten sonra üst su fazı tüplere aktarılır. Geri kalan sediment iki kere yıkanır. Ekstraksiyon

çözeltilerinin geri kalan kısmı miliQ su ile sedimentten uzaklaştırılır. Sediment 16 saat karıştırılarak 4M nitrik asit ( $\text{HNO}_3$ ) ile pH=2'ye düşürülür, 0,1M 40 mL hidroksilamin hidroklorür (çözelti B) ile artırılmıştır. Üst su fazı alınır ve sediment 10 mL %30 hidrojen peroksit (çözelti C), ile işlemde geçirilir. Oda sıcaklığında saatte bir arası elle karıştırılır. Ayrıca 85°C'de 1 saat için inkübatöre konular ve karıştırılır. 10 mL çözelti C, 40 mL 1 M amonyum asetat (çözelti D, 4 M  $\text{HNO}_3$  ile pH 2'ye ayarlandı) birbirine eklenir. 16 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılır. Numune santrifüjlendikten sonra üst su fazı kısmı metal analizlerinde kullanılır. Ardışık ekstraksiyon prosedürün kalan kısmı metal liçi için uygun değildir. Farklı ekstraksiyonlarda metal belirlenmesi, eşleşmiş plazma atomik emisyon spektrometre ile hesaplanır (ICP-AES Jobin Yvon JY 24).



Şekil 3.3. Santrifüj Cihazı

### 3.2. Sedimentlerin Anaerobik Test ile Ön Arıtmadan Geçirilmesi

Kirlenen sedimentlerin biyoyileştirilmesi iki basamakta gerçekleştirilmiştir. Sedimentin farklı jeo-kimyasal fraksiyonlarında ağır metallerin dağılımını değerlendirmek için yaş sediment kullanılmıştır. Biyoliç etkilerinin tahmini için özel substrat ve sediment konsantrasyonu belirlenmiştir. Öncelikle 0 ve 7 gün boyunca sediment süspansiyonu kültürü karanlık ortamda ve anaerobik şartlarda, 125 g yaş sediment numunesi (%20 w/w kuru madde), 175 ml sentetik deniz suyu ve 2.5 gr (%1) sakkaroz ve sakkaroz içermeyen konsantrasyonlar karıştırılarak 250 mL'lik

erlenlere eklenmiştir. Anaerobik test için toplam sekiz adet numune hazırlanmıştır. Numunelerin dördü 35°C’de diğer dördü ise oda sıcaklığında Stuart marka seri numarası S150 olan orbital inkübatör (175 dev/dak) kullanılarak reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Bakteriyel aktivitesinin parametlerinden olan pH ve yükseltgenme-indirgenme potansiyel açısından (Eh) çalışılmıştır. Bu deneydeki anaerobik testler içerisinde Eh değeri -200 mV altında tutulmuştur. Anaerobik testler boyunca, ilk gün ve yedinci gün pH ve Eh ölçümleri yapılmıştır. Anaerobik testlerdeki amaç sediment içerisinde biyostimülasyonu sağlamak ve aerobik testler için sedimentleri ön arıtmadan geçirmektir. Bu basamağın sonunda, sedimentler iki kez yıkanıp santrifüjlenerek, 60°C etüvde kurutulmuş ve kurutulan sediment numuneleri toplam metalleri belirlemek için porselen havanda homojen olarak parçalanmıştır. Daha sonra biyoliç için ön arıtmadan geçen kuru sedimentler aerobik testlerde kullanılmıştır.

**Çizelge 3.1.** Anaerobik Arıtım Parametreleri

Parametreler	Seviyeler	
sakkaroz	yok	var (10 g/L)
sıcaklık	oda	35°C

### 3.3. Bakteriler için Kültür Ortamının Hazırlanması

Bu aşamada, biyoliç prosesinde kullanılacak bakterinin eksponansiyel çoğalma fazı için kültür ortamı hazırlanmıştır. Kültür ortamı aşılana bakteri türlerine göre belirlenmiştir. Burada amaç biyoliçin ilgili etkileri ve Fe ve S oksitleyici bakteri artışını en uygun şartlarda tahmin etmektir. Bakteri kültürleri, enerji kaynağı olan FeSO<sub>4</sub> içeren 9K (besleyici çözelti) ortamı içinde rutin olarak beslenmiştir. Kültür ortamı öncelikle iki çözelti halinde hazırlanmıştır. İlk çözelti 9K ortamıdır. Bu ortam için; 3 gr (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0.1 gr KCl, 0.5 gr K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, 0.5 gr MgSO<sub>4</sub>×7H<sub>2</sub>O, 0.01 gr Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> içeren kimyasallar 700 ml deiyonize suya ilave edilmiş ve pH’ın ikiye düşmesi için 10N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanılmıştır. Sülfürik asit pH düşüşüne sebep olduğu için indirgenmiş sülfür bileşiklerinin oksidasyonuna katalizör etkisi yapar. Diğer çözelti ise 44.2 g FeSO<sub>4</sub>×7H<sub>2</sub>O ve 300 ml deiyonize su ilave edilerek hazırlanmıştır. Her iki

çözelti ayrı olarak otoklavlanarak ve sıcaklığı oda sıcaklığına düştükten sonra birbirine eklenmiştir. Bakteriyel kültürler FeSO<sub>4</sub> içeren 9K ortamı içine %10'luk konsantrasyonda aşılanmıştır ve 35<sup>0</sup>C'de 175 dev/dak hızındaki inkübatör ortamında 1 hafta tutulmuş ve bakteri gelişimi pH ölçümlerine göre belirlendikten sonra aerobik testlerde kullanılmıştır.

**Çizelge 3.2.** Bakterilerin Sediment Üzerinde Çoğalmasında Kullanılan Besi Yeri

<b>Bileşikler</b>	<b>9K</b>
<b>Temel Tuzlar:</b>	
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3 gr
KCl	0.1 gr
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0.5 gr
MgSO <sub>4</sub> ×7H <sub>2</sub> O	0.5 gr
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.01 gr
deiyonize H <sub>2</sub> O	700 ml
<b>Enerji Kaynak:</b>	
FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	44.4 gr
deiyonize H <sub>2</sub> O	300 ml

### 3.4. Biyoliç Çalışmaları

Biyoliç çalışmalarında anaerobik test ile ön arıtmadan geçen sedimentler aerobik testlerde kullanılmıştır. 250 mL'lik erlene, alıştırma prosesinde gelişen %10 (v/v) thiobacilli; 90 mL FeSO<sub>4</sub> içeren 9K kültür ortamı içine 10 gr kuru sedimente, 10 ml eklenerek örnek ortam hazırlanmıştır. 175 dev/dak hızında ve 35<sup>0</sup>C sıcaklıkta inkübatörde gelişimi gözlenmiştir. Sülfür oksidasyonu boyunca, sedimentlerdeki *thiobacilli*'nin büyümesi, pH'daki değişim ölçülerek gözlenmiştir. Biyoliç deneyleri boyunca pH kontrolleri yapılarak ve belirlenen zaman aralığında toplam bakteri sayımı ve toplam metal içeriği ölçümleri için örnekler alınarak ve sediment süspansiyonun analizi yapılmıştır. Biyoliç deneylerinde sabit ve değişken parametreler Çizelge 3.3 ve 3.4.'de gösterilmektedir.

**Çizelge 3.3.** Aerobik Deneyleerde Sabit ve Değişken Parametreler

Sıcaklık (sabit)	35 <sup>0</sup> C
Karıştırma Hızı	175 dev/dak.
pH	2 (başlangıç)
Sediment miktarı	%10
Bakteri tipi	“ <i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i> <i>Acidithiobacillus thiooxidans</i> <i>Leptospirillum ferrooxidans</i> ”

Diğer bir biyolojik deneyi ise aerobik kontrol test düzeneği olmuştur. Deneysel şartlara göre aşılana *thiobacilli* bakterisi ve ön arıtmadan geçirilmemiş sadece iki kez yıkama yapılmış kuru sediment (10% w/v) ile S<sup>0</sup> içeren ve S<sup>0</sup> içermeyen ortam hazırlanmıştır. Toplam dört adet örnek hazırlanmıştır. İki örnek, 250 mL’lik erlen şişelerine, gelişen *thiobacilli* %10 (v/v), 90 mL FeSO<sub>4</sub> içeren 9K kültür ortamında sülfür ve sülfür içermeyen ortamlarda 10 gr kuru sedimente 10 ml *thiobacilli* eklenerek ve diğer iki örnekte ise bakteri eklenmeden 100 mL lik kültür ortamında sülfür ve sülfür içermeyen ortamlarda gerçekleştirilmiştir. Karıştırıcı erlenlerde inkübatör üzerinde 175 dev/dak ve 35<sup>0</sup>C’de tutulmuş ve pH ölçümleri yapılmıştır. Aerobik testde olduğu gibi bakteri sayımı ve metal içeriği ölçümleri yapılmıştır.

**Çizelge 3.4.** Aerobik Kontrol Deneylelerinde Sabit ve Değişken Parametreler

Parametreler	Seviyeler	
Elementer Sülfür (S <sup>0</sup> )	yok	var (10 g/L)
“ <i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i> <i>Acidithiobacillus thiooxidans</i> <i>Leptospirillum ferrooxidans</i> ”	yok	var
Sıcaklık(sabit)	35 <sup>0</sup> C	
Karıştırma Hızı	175 dev/dak.	
pH	2 (başlangıç)	
Sediment miktarı	%10	

### 3.5. Analizler

Toplam ağır metallerin analizi (Cd, Hg, Ni, Pb, Zn, Cu, Cr, As ) için alınan örnekler Roma'da bulunan Istituto Di Geologia Ambientale e Geoingegneria (IGAG) del CNR'ye gönderilmiştir. Enstitü'de bulunan eşleşmiş plazma atomik emisyon spektrometre (ICP-AES Jobin Yvon JY 24) ile ağır metallerin içeriği belirlenmiştir. Toplam bakteri sayımı, prosedürün içeriğine göre epiflorans mikroskopta süspansiyon içerisinde, Akridin Orange renk metodu ile belirlenmiştir. Biyoliç prosesi boyunca her gün deneylerin pH ölçümleri yapılmıştır.

### 3.6. Sedimentte Toplam Bakteri Yoğunluğunun Tespiti

Biyoliç deneyleri tamamladıktan sonra belirlenen zamanlardan alınan örneklerin toplam bakteri sayımı yapılmıştır. Toplam bakteri sayımı standart protokollere göre renk veren akridin orange kullanılarak tahmin edilmiştir (Danovaro vd., 2002). Sediment altörnekler (0.5 ml), ön filtreden (0.2 µm gözenek boyutu) geçirilmiş 4.5 ml su ve final konsantrasyonu %2 olan tampon formalin (Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 10 H<sub>2</sub>O) ile sabitlenmiştir. Bakteri tetrasodyum pırafosfat (final konsantrasyon 5mM) kullanılarak sedimetten ayrılmıştır. Sonra 100 kez seyretilen altörnekler ekstraksiyon verimliliğini artırmak için üç kez sonikatör cihazından (Branson Sonifier 2200; 60 W 1 dak. için) geçirilmiştir. Sediment altkültürleri akridin orange (final konsantrasyon % 0.025) ile 5 dakika koyulaştırıldı ve 0.2 µm gözenek boyutundaki filtreler üstünden filtrelendi. Filtreler iki kez 3 ml steril Mili-Q su ile yıkandı ve mikroskopta bakteri sayımı yapmak için cam lameller üzerine yerleştirildi. Filtreler epifloresan mikroskop (Zeiss Axioskop 2) ile 1000 kez büyütülerek belirlendi. Mikroskop alanlarında her bir gözlem için en az rastgele 10 alan seçildi. Filtreler için en az 200 bakteri sayılmasının gerekli olduğu belirlendi. Bakteriyel çokluk kurutmadan (60°C, 24 saat) sonra sedimentin kuru ağırlığında normalize edildi. Bütün sayımlar en az iki kez tekrarlandı.

- **Sedimentteki Bakteri Yoğunluğunun Hesabı:**

Etkili mikroskop alanı (C.O.)=  $[(\varnothing \text{ filtrelenen alan}/2)]^2 * \pi/L^2$

$\varnothing$ = mm de filtrelenen alan

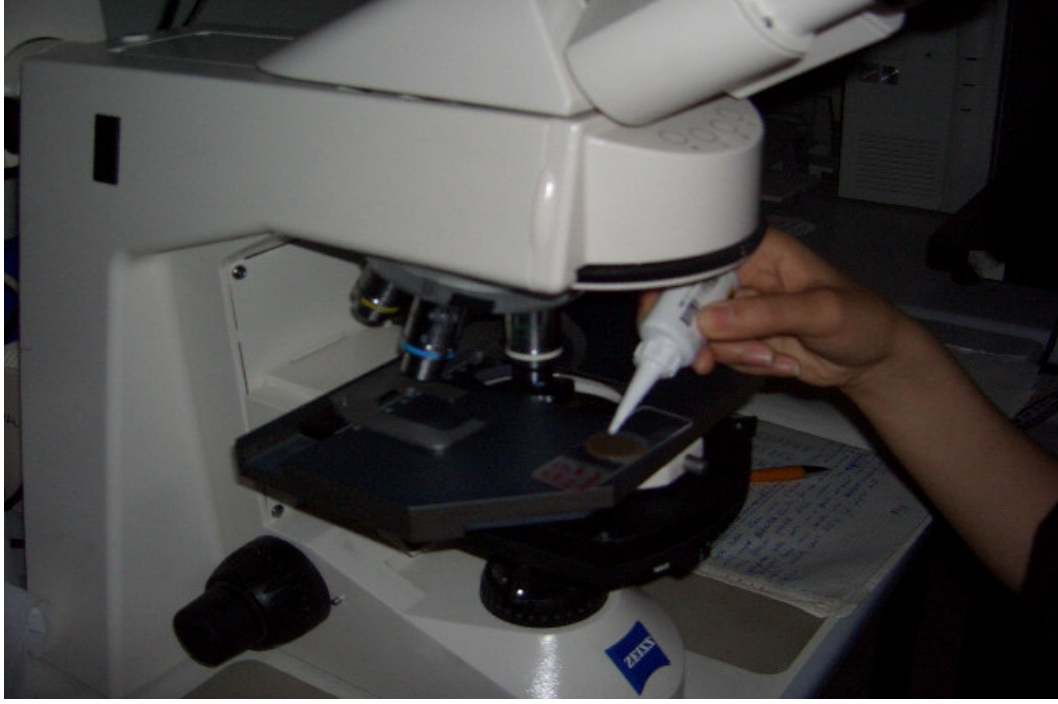
L= sayım için optikal alanda uygulanan kare alanının uzunluğu



Şekil 3.4. Bakteri sayımından önce örneklerin filtrelenmesinde kullanılan filtre cihazı



Şekil 3.5. Bakteri sayımında kullanılan membran filtre



**Şekil 3.6.** Deneylerde kullanılan mikroskop ve çalışma düzeneği



**Şekil 3.7.** Ekstraksiyon verimliliğini artırmak için bakteri sayımında kullanılan sonikatör cihazı

### **3.7. Super Pro Designer v5.5 Programı**

Son on yıl içinde kirlenmiş sedimentlerden ağır metal arıtımında biyoyileştirme tekniklerinin değerini artırmak için pilot ölçekte arıtmalar yapılmıştır (Chen vd., 2004; Seidel vd., 2004). Biyoliç sürecinde mikroorganizmaların işlevselliği ile sülfürlü cevherlerden metalleri kazanmak ucuz ve etkili bir yol olarak dikkat çekmekte ve kullanılmaktadır. Ağır metallerle kirlenen sedimentler için iyileştirme prosesi, pilot ölçek üzerinde test edilebilir ve geliştirilebilir (Seidel vd., 2004).

Bu çalışma içerisinde de kirlenen sediment arıtımı için Super Pro Designer v5.5 programı kullanılarak arıtım tasarımı hazırlanmıştır. Sediment arıtım prosesi için kirli sulu sediment debisi 50 kg/saat olarak düzenlendi. Prosesin akım şeması EK-2'de gösterilmektedir. Proses öncelikle sedimentin iri taneli kısmını ayırmak için ayırıcı ekipmanı içermektedir. Sonrasında karıştırıcı ekipman vardır. Burada 5 kg/saat sakkaroz ilavesi yapılmıştır ve anaerobik parçalanma ekipmanına geçilmiştir. Burada otokton (yerli) bakterilerinin aktivitesi ile metaller hareket eder. Daha sonra katı cisimler filtrelendikten ve yıkandıktan sonra aerobik reaktörde aşılana sülfür oksitleyici bakteri türleri ile beslenir. Oksitlenme işlemi bittikten sonra katılar filtreden geçirilir, yıkanır ve bertaraf edilir.

#### **3.7.1. Ayırıcı Ekipman**

Ayırıcı Ekipman, sıvı-katı materyalleri filtreleme, yoğunlaştırma veya farklı elementlerin karışımını belirlemek için bu ekipman programda kullanılmıştır. Bu sistem ön arıtım için oldukça kullanışlıdır. En iyi yönetim uygulamalarında arıtma tesisine gelen katıların miktarını azaltmak için bu ekipman kullanılır. Ayrıca sediment arıtımı için bu ekipman özellikle önemlidir. Materyaller örneğin iri taneli sediment ve yaş sedimentler anaerobik sindirim ekipmanına girmeden önce ayrılması gerekir.

### 3.7.2. Karıştırıcı Ekipman

Karıştırıcı ekipman, bu uygulamada anahtar rol oynar. Karıştırıcılar, dayanıklı proses uygulamaları, maliyet fiyatını düşürücü ve kaliteyi artırmak için önemli yolların belirlenmesine yardımcı olan bir ekipmandır. Karıştırıcı ekipmana sakkaroz (5 kg/saat) ve saf metal eklenmiştir.

### 3.7.3. Anaerobik Ekipman

Metaller sedimentin bütün jeokimyasal kısımlarının hepsinde mevcuttur. Anaerobik arıtmadan sonra, bütün ağır metaller sülfür kısmına geçer. Örneğin, sedimentteki bütün jeokimyasal kısımlarında bulunan bakır, anaerobik ortamdan sonra sülfür kısmına tutunmuştur.

### 3.7.4. Filtrasyon

Anaerobik arıtmadan sonra, su eklenmiştir ve fitreleme cihazı kullanılmıştır. Filtrelemeden sonra saf sediment ve bazı materyaller aerobik biyooksidasyon ekipmanına geçer. Kalan diğer materyaller arıtım dışı bir alana boşaltılmıştır.

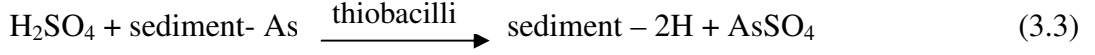
### 3.7.5. Aerobik Biyooksidasyon

Aerobik biyooksidasyon öncesi, sakkaroz (2 kg/saat), sülfürik asit (40 kg/saat) ve su (48 kg/saat) eklenmiştir. Aerobik biyooksidasyon boyunca *thiobacilli*, metal içeren maddeleri ve üretilen sülfat minarellerini okside eder.

Aerobik denklem; aşağıdaki direk mekanizma ile ilişkilendirilir.

Dolaylı Mekanizma;





Biyoliç oluşumunda dolaylı mekanizma reaksiyonunda bakteri ve sülfür minerali arasındaki fiziksel kontak ile birkaç basamaktan geçerek sülfürlerin oksidasyonuna geçer. Metal sülfata oksitlenir. Metaller sedimentte sediment-sülfür kısmından ayrılmaktadır. Aerobik biyooksidasyondan sonra ağır metaller sedimentte kalmaz. Saf metaller solüsyon kısmında kalmaktadır.

**3.7.6. Filtrasyon** En son olarak filtreleme ve yıkama için 100 kg/saat su kullanılmaktadır. Çıkış bölümünde sedimentler ağır metallere temizlenmiştir.

Super Pro Designer v5.5 Programı yardımıyla yapılan arıtım dizaynı EK-2'de gösterilmektedir.

#### **4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA**

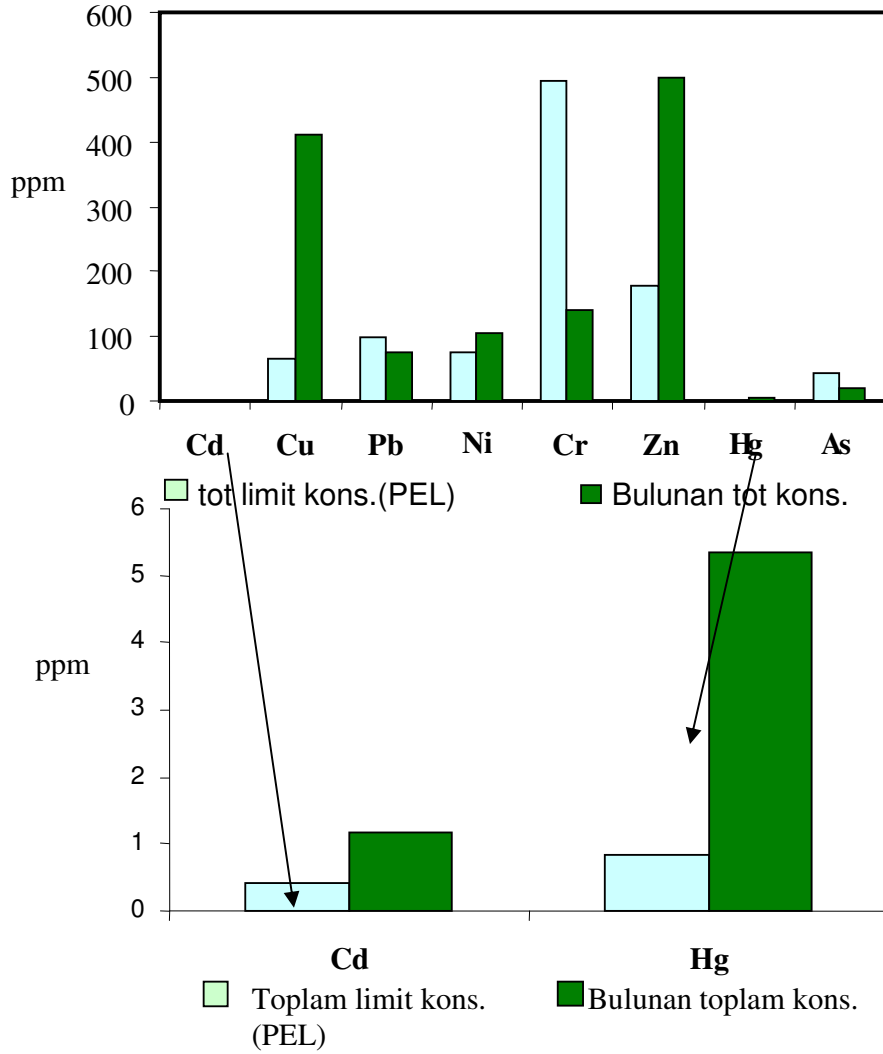
Bu çalışmada yapılan deneylerde deniz sedimentlerinde bulunan ağır metallerin biyoliç yöntemiyle çözünürlüğünü gösterebilmek için sediment içindeki bakteri konsantrasyonu ve metal çözünürlüğü verimliliği hesapları yapılmıştır. Biyoliç prosesi boyunca örnekler alınmış, bakteri gelişimleri ve örneklerin hergün pH değişimleri ölçülmüştür. Bakteri geliştikçe pH düşmüştür. Sonuç olarak bakteriler ile yapılmış biyoliç deneylerinde pH'ın düşmesi belirlenen metallerin oksitlendiğinin dolayısıyla bakteriyel aktivitenin bir göstergesidir.

Biyoliç prosesi boyunca belirli periyotlarda sedimentten 5 mL'lik örnek alındı ve 3000 dev/dak'da 10 dakika santrifüjlendikten sonra sedimentin katı kısmı ve sıvı kısmı birbirinden ayrıldı. Sıvı kısma geçen çözülmüş metal içerikleri grafiklerde (Şekil 4.3- 4.13) gösterilmektedir. Ayrıca daha önce yapılan çalışmalarda Ancona Limanı sedimentinin jeokimyasal fraksiyonu içindeki metal ekstraksiyonu belirlenmiştir (Şekil 4.2). Biyoliç işlemlerinde, sedimentteki farklı jeokimyasal kısımların etkilerini belirlemede amaç, anaerobik deneylerle belirlenen sediment kısımlarının aerobik şartlardaki Fe ve S oksitleyici bakteri dağılımını sağlamak içindir.

Biyoliç deneyleri hem aerobik kontrol test hemde anaerobik şartlarda ön arıtmadan geçen sediment ile yapılan aerobik testleri kapsamaktadır. Aerobik kontrol test düzeneğinde elementer sülfür eklenmiş ve elementer sülfürün varlığında ve yokluğunda bakteri gelişiminin etkisi incelenmiştir. Aerobik test için öncelikle biyostimülasyon ile sediment fraksiyonları içindeki metal türlendirilmesinden olan sülfür kısmına geçişi sakkaroz ilavesi ile sağlanmıştır. Anaerobik ortamda farklı sıcaklıklarda tutulan ve 7 gün arıtmadan geçen sediment aerobik testlerde kullanılmıştır.

#### 4.1. Ağır Metal Analizleri

Ancona Liman sedimentlerindeki ağır metal konsantrasyonları kadmiyum ve çinko için kuru sedimentte sırasıyla 1,19 µg/g ve 500,12 µg/g değerlerinde bulunmuştur (Şekil 4.1). Bulunan toplam metal konsantrasyonları (ICRAM, 2002) toksik etkilerin belirlenmesinde ki potansiyel konsantrasyonlar ile (PEL: Probable Effect Level) karşılaştırılmıştır



Şekil. 4.1. Ancona Limanındaki sedimentlerin ağır metal konsantrasyonları (Fonti, 2007)

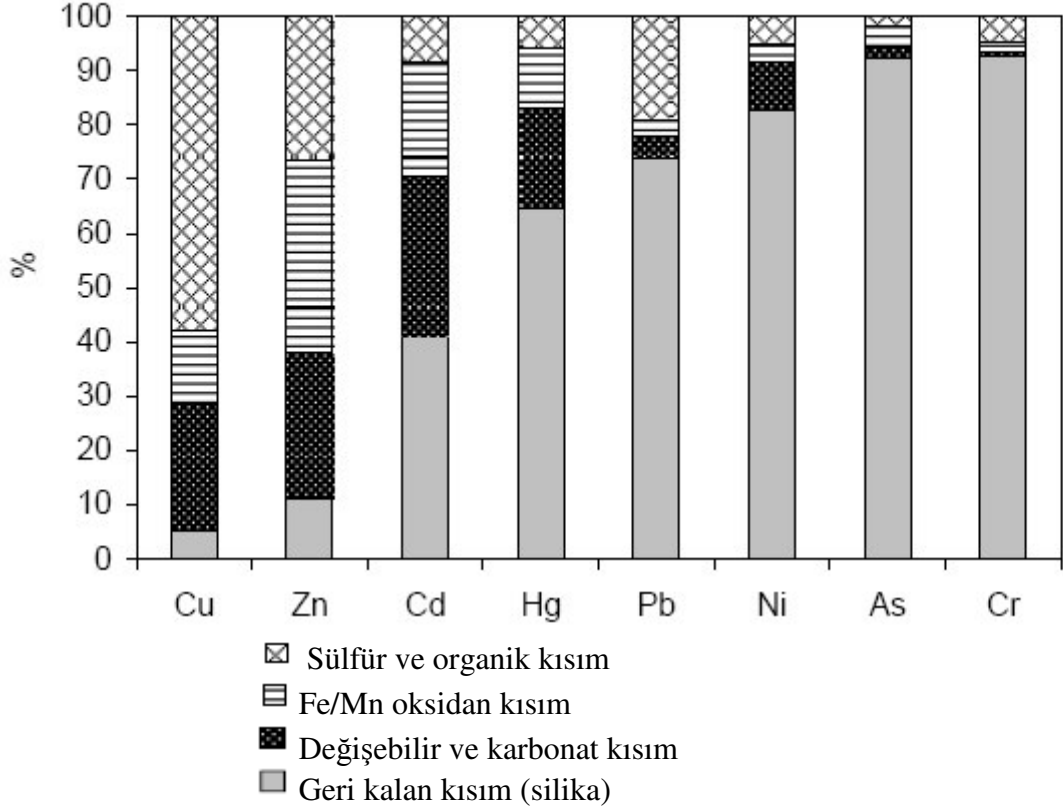
Sediment örnekleri içinde toplam metal içeriği Çizelge 4.1’de gösterilmektedir. Sediment içinde kurşun, arsenik ve krom dışında tüm metaller ekotoksikolojik limitlerin üstünde bulunduğundan sedimentler yüksek kirlilik içermektedir.

**Çizelge 4.1.** Ancona Limanında Sedimentin İçindeki Toplam Metal İçeriği (Beolchini vd., 2007)

<b>Metal</b>	<b>ppm</b>	<b>ekotoksikolojik limit, ppm</b>
Cu	410 ± 10	65
Zn	500 ± 20	179
Cd	1.2 ± 0.1	0.42
Hg	5.4 ± 0.3	0.83
Pb	76 ± 4	98
Ni	105 ± 6	76
As	21 ± 2	42
Cr	141 ± 8	494

Yukarıdaki çizelgeden yola çıkılarak, kirlenen sedimentlerin biyoyileştirilmesi iki step arıtım vasıtasıyla şekillendirilmiştir. Öncelikle karanlık ortamda anaerobik şartlar altında %20 kuru sediment hedeflenerek ıslak sediment süspansiyonu (sentetik deniz suyu, bazı deneylerde %1 sakkaroz) içinde biyostimülasyon uygulanmıştır. Anaerobik şartlarda mikrobiyal prosesler farklı mikrobiyolojik türlerin gelişimini ve sedimentler içinde ağır metallerin parçalanmasını etkileyebilir. İndirgenebilir şartlarda sediment içinde ağır metallerin parçalanmasında değişimlerin değerini yükseltmek için, ıslak sedimenti anaerobik şartlarda sülfat indirgeyen kısma veya Fe/Mn kısma teşvik etmek amacıyla sakkaroz eklenerek inhibasyon yapılmıştır.

Sedimentlerdeki metal ekstraksiyonunun belirlenmesi Şekil 4.2’de gösterilmektedir. Bu metaller azalan hareketlilikleri bakımından aşağıda sıralanmıştır: Cu, Zn, Cd, Hg, Pb, Ni, As ve Cr. Cu sülfür ve organik kısımlarda, Zn ve Cd değişebilir ve Fe/Mn kısımlarında, Hg değişebilen ve silika kısmında, Pb silika ve sülfür kısmında ve Ni, As ve Cr silika kısmında (geri kalan kısım) çok fazla bulunmuştur.



**Şekil 4.2.** Sedimentin minerolojik fraksiyonunda metal türlendirilmesi (Fonti, 2007)

Deniz sedimentlerindeki mikroorganizmalar aracılığı ile oksit-indirgeyici reaksiyonların gerçekleşmesi ağır metallerin hareketi üzerinde önemli rol oynar (Mulligan vd., 2001). Geçmiş yıllarda yapılmış çalışmalarda sedimentlerden ağır metal gideriminde mikroorganizmaların rolü incelenmiş ve kirlenen sediment matrislerinden ağır metalleri gidermek için biyolojik stratejilerin geliştirilmesi amaçlanmıştır (Rulkens ve Bruning, 2005). Bu teknolojiler arasında, Fe ve S oksitleyici bakteri, aerobik ve asidoflik bakterileri içeren metabolizmalar, çözelti içerisinde ağır metallerin geçişini desteklemiştir. Yinede, bazı uygulamalarda sediment içindeki sülfür kısmında metal bileşiminin zarar verici etkileri vardır. Burada amaç, kirlenmiş deniz sedimentlerin biyoyileştirme stratejileri ile kirliliği temizleyerek optimize olmasını sağlamaktır. Sonuç olarak farklı jeokimyasal kısımlarda ağır metallerin kirlilik seviyelerin bilinmesi gerekir. Yapılan çalışmalarda Ancona Limanından alınan sedimentin jeokimyasal kısımlarında silika ve karbonik bileşimleri belirlenmiştir. Al ve Mg'nin fillosilikatı gibi sülfür minerallerin miktarları, Fe ve Mn'nin okside kısımda azalmıştır (Cerrone vd., 2005). Daha önce

yapılan çalışmalarda Ancona Limanından elde edilen bazı mineral bileşikler araştırmacılar tarafından tanımlanmıştır (De Lazzari vd., 2004). Sedimentin karbonat ve silika kısmının baskın olduğunu kanıtlamışlardır. Fakat Ancona Limanında mevcut bulunan metallerin toplam konsantrasyonları belirlenmiş, Fe ve Mg okside kısmının daha yüksek olduğu bulunmuştur.

Ancona Limanında mevcut bulunan metallerin toplam konsantrasyonları belirlenmiştir (Dell'Anno vd., 2003). Gerçekte Cd, Cu, Cr, ve Pb konsantrasyonları Güney Adriyatik'de ki diğer limanlara (Brindisi Limanı İtalya) nazaran 2 ve 7 kata kadar daha fazla olduğu tespit edildi. Bütün ağır metal konsantrasyonları önce D.M. 367/2003 ile ilgili yönetmeliğine daha sonra D.lgs. 152/2006 yönetmeliğine göre sedimentlerdeki limit konsantrasyon hedeflenmiştir. Dahası, Cu, Zn ve Hg metallerinin D.M. 471/99 yönetmeliğine göre hedeflenen sedimentlerin limit konsantrasyonları inşaat sektöründe kullanılabilirliğini belirlemektedir. Sonuç olarak taranarak alınan sedimentlerin başarılı bir şekilde sonuçlanması ICRAM'ın potansiyel toksik etkilerini (rn; muhtemel etki seviyeleri) belirlemek için ortamdaki Cd, Cu, Zn, Hg ve Ni limitleri artırılır (Pellegrini vd., 2002).

Seçici ardışık ekstraksiyon metodu ile sediment jeokimyasalı içinde çeşitli kısımlarda tutunan ağır metaller belirtilir. Cd, Ni, Cr ve Hg geri kalan kısım içinde fazlaca bulunur. Cu çoğunlukla okside ve indirgenen kısımda Pb ise geri kalan ve indirgenen kısımda dağılır. As ve Zn sedimentin tüm jeokimyasal kısımlarında benzer konsantrasyonda bulunur. Sedimentlerden ağır metallerin giderimi için Fe ve S oksitleyici bakterinin verimliliği farklı jeokimyasal fraksiyonlar içindeki mevcut elementlerin bölünmesine bağlıdır (Chen ve Lin, 2001). Bazı araştırmacılar Fe ve S oksitleyici bakteri miktarını artırmak için anahtar materyalin elementer sülfür olduğunu ispatlamışlardır (Seidel vd., 2004).

Anaerobik şartlarda mikrobiyal prosesler farklı mikrobiyolojikal türlerin gelişimini ve sedimentler içinde ağır metallerin parçalanmasını etkileyebilir. İndirgenebilir şartlarda sediment içinde ağır metallerin parçalanmasında değişimlerin değerini yükseltmek için, anaerobik şartlarda ıslak sedimenti sülfat indirgeyen veya Fe/Mn

kısıma teşvik etmek amacıyla sakkaroz eklenerek inhibasyon yapılmalıdır (Zaggia vd., 1997).

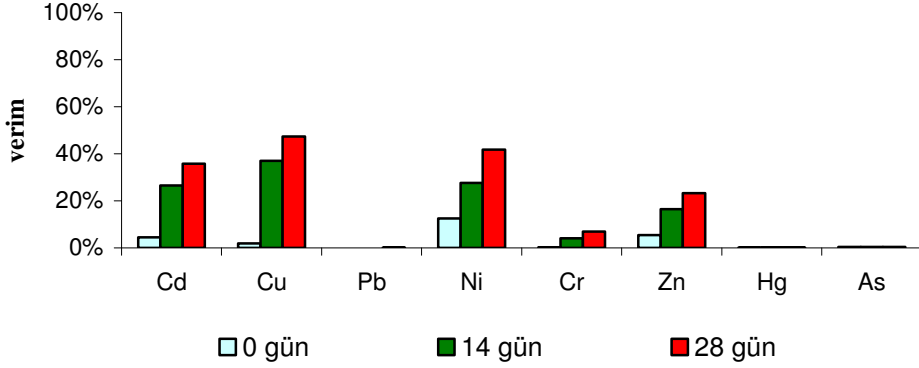
Daha önce Ancona'da yapılan çalışmalarda, anaerobik şartlarda süren 60 gün arıtım sonunda özellikle Cd, Ni ve Cr sedimentin minerolojik fraksiyonunda metal türlendirilmesi olan kalan kısımdan çeşitli jeokimyasal fraksiyonlara hareket etmeye başlamıştır. Cd indirgenebilir kısımda %45, Ni değişebilir kısımda %40'a kadar artmıştır. Cr ise okside edilebilen kısımda başlangıçta %8'den %46'ya yükselmiştir. 60 gün boyunca anaerobik arıtmalarda maksimum hareketlilik Zn'da gözlenmiştir. %25 Zn değeri sedimentin indirgenebilir kısmında gözlenmiştir. Anaerobik şartlarda sedimentin minerolojik fraksiyonunda metal türlendirilmesi ile metallerin hareketliliği açıkça gözlenmiştir (Fonti, 2007). Sonuç olarak, anaerobik arıtım ağır metallerin konsantrasyon analizlerinde çözelti içine geçişine ve daha sonra uygulanacak arıtımda değerlerin belirlenmesine öncülük eder.

#### **4.1.2. Biyoliç Prosesi Sırasında Yapılan Metal Analiz Sonuçları**

Aşağıdaki grafiklerde aerobik kontrol test deneyleri hazırlanarak sedimentlerin metal ekstraksiyonu gösterilmektedir. Biyoliç işlemi ile kirlenmiş sedimentlerden ağır metal ekstraksiyonu kapsamında aerobik kontrol testlerde metallerin ekstraksiyon verimlerinin farklı olduğu gözlenmiştir.

Biyoliç deneylerinde %10 sediment içeren aerobik kontrol numunesine aşılınmış bakteri ve S<sup>o</sup> eklenmemiştir. En fazla çözünürlük verimi 28. günün sonunda Cd'nin %36 ve Ni %42 olarak gözlenmiştir (Şekil 4.3).

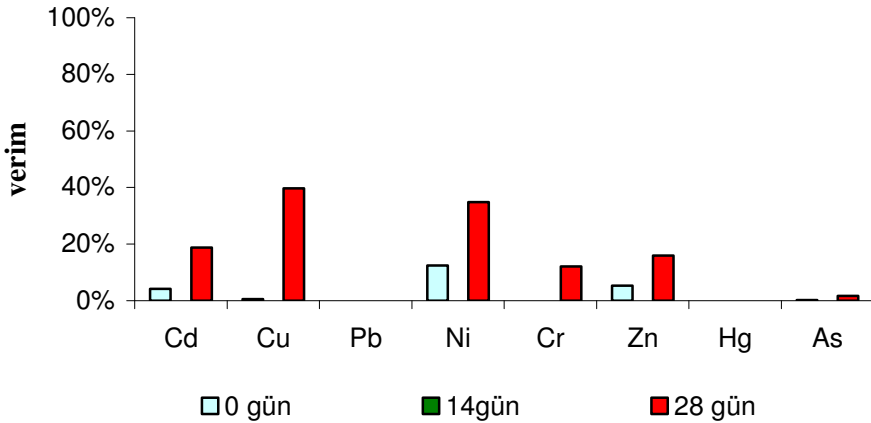
**Aerobik Kontrol test- aşılanan bakteri yok**  
**S<sup>0</sup> yok- %10 sediment**



**Şekil 4.3.** Aerobik kontrol test-% 10 sediment- kontrol

Aerobik kontrol test için 0, 14 ve 28. günler arasında numuneler alınmış ve ölçümlerinin yapılması için stoklanmıştır. Aşılana bakterinin olmadığı sadece S<sup>0</sup>'ün eklendiği aerobik test Şekil 4.4'te gösterilmiştir. Grafiğe bakıldığında 14. günde alınan numunede kirlilik gözlemlendiği için ölçümler sonuç vermemiştir. Aşılana bakterinin olmadığı sadece S<sup>0</sup>'nin ilave edildiği biyoartış deneylerindeki numunede Cu'nun verimi artmış 28. gün sonunda metal ekstraksiyonun %40 olduğu gözlemlenmiştir.

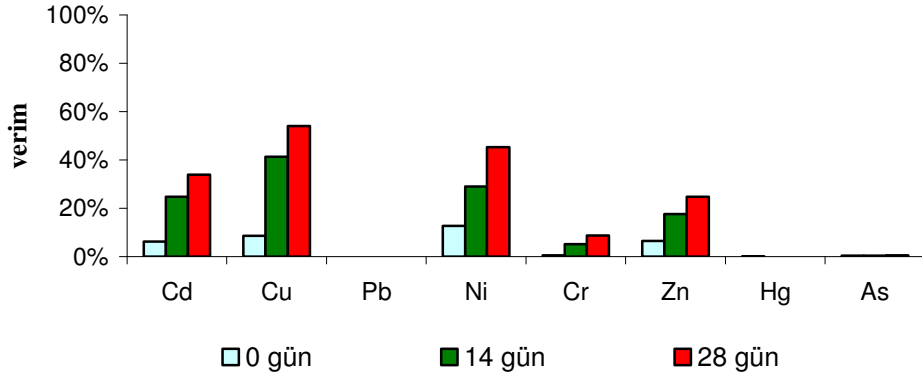
**Aerobik Kontrol Test- aşılana bakteri yok**  
**S<sup>0</sup> var- %10 sediment**



**Şekil 4.4.** Aerobik kontrol test- %10 sediment- bakteri yok- S<sup>0</sup> var

35<sup>0</sup>C’de 175 dev/dak hızındaki inkübatör ortamında FeSO<sub>4</sub> içeren 9K ortamına aşılın bakteriyel kültürün %10’luk konsantrasyonu ile %10 sediment içeren aerobik kontrol örneğine S<sup>0</sup> eklenmemiştir. Şekil 4.5.’de gösterilen metal ekstraksiyon verimi 28. günün sonunda %34 Cd, %54 Cu, %0 Pb, %45 Ni, %9 Cr, %25 Zn, %0 Hg, %0 As olarak tespit edilmiştir.

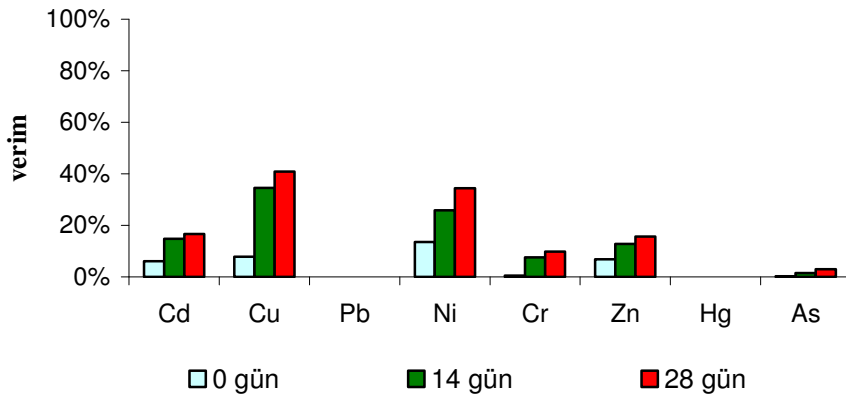
**Aerobik kontrol test- aşılanan bakteri var**  
**S<sup>0</sup> yok - %10 sediment**



**Şekil 4.5.** Aerobik kontrol test- %10 sediment- bakteri var- S<sup>0</sup> yok

Biyoliç işlemleri ile kirlenmiş sedimentlerden ağır metal ekstraksiyon kapsamı Şekil 4.6’da gösterilen son aerobik kontrol testinde hem bakteri hemde S<sup>0</sup> ilave edilmiştir. Metal ekstraksiyon kapsamı yüzdeleri 28.günün sonunda sırayla %17 Cd, %41 Cu, %0 Pb, %34 Ni, %10 Cr, %16 Zn, %0 Hg, %3 As verim elde edilmiştir.

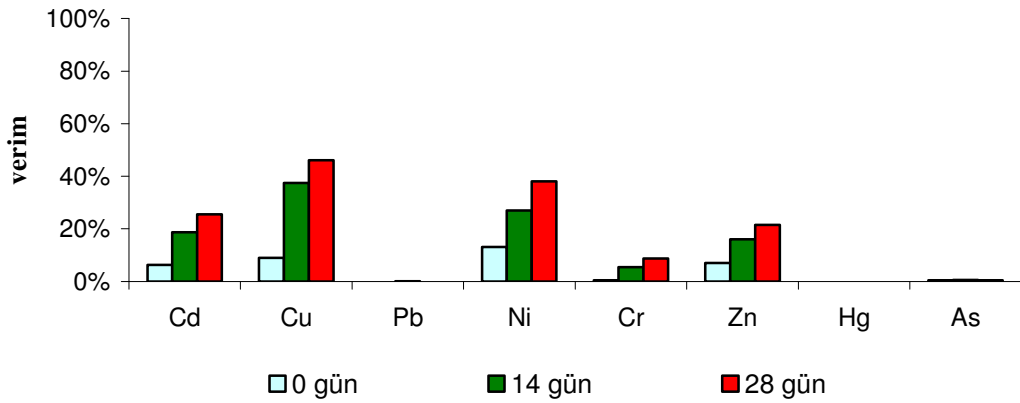
**Aerobik Kontrol test- aşılanan bakteri var**  
**S<sup>0</sup> var- %10 sediment**



**Şekil 4.6.** Aerobik kontrol test-%10 sediment- bakteri var- S<sup>0</sup> var

Aşağıdaki şekillerde anaerobik şartlarda farklı sıcaklarda sakkaroz ilavesi eklenmiş ve eklenmemiş biyostimülasyon deneyleri ile ön arıtmadan geçirilerek elde edilen sedimentin aerobik şartlardaki biyoliç deneylerinden 0, 14 ve 28. gün örnekler alındı ve sediment kısmı ile supernatant kısmı santifüjlenerek birbirinden ayrıldı. Supernatant kısmından alınan örnekler içerisinde ağır metal ekstraksiyonu Şekil 4.7’de gösterilmektedir. Aşağıdaki şekillerde görüldüğü gibi herhangi bir kirlilik olması ihtimaline karşın ve kıyaslanmalarının yapılabilmesi için anaerobik şartlar içerisinde 35°C sıcaklıkta sakkaroz ilavesi yapılmayan örnek (Kontrol-1) ile oda sıcaklığında sakkaroz ilavesi yapılmayan örnekten (Kontrol-2) ayrıca kontrol örneği alınmıştır.

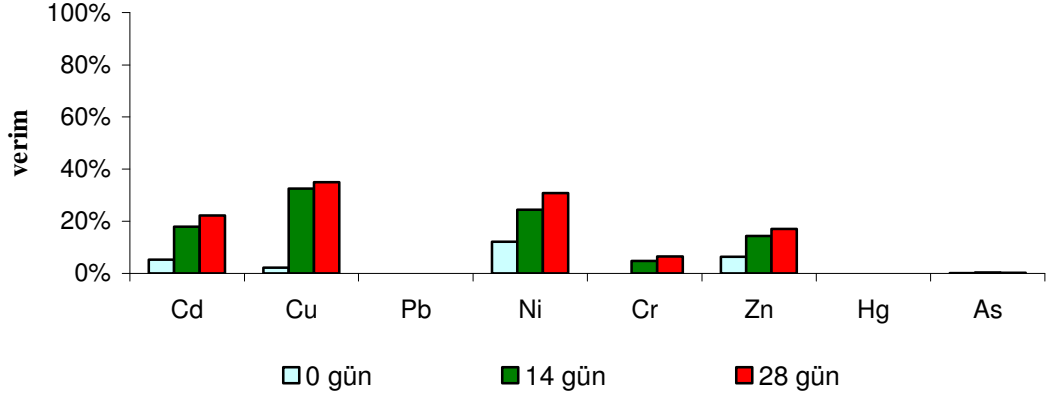
**Aerobik test- 35°C - Kontrol 1**  
**%10 sediment**



**Şekil 4.7.** Anaerobik arıtmadan geçen sedimentin aerobik şartlardaki metal ekstraksiyon verimliliği (Aerobik Test- Kontrol-1, 35°C, %10 Sediment)

Şekil 4.7’de 28. günün sonundaki metal ekstraksiyon verimi sırayla %25 Cd, %46 Cu, %0 Pb, % 38 Ni, %9 Cr, %21 Zn, %0 Hg, %0 As’dir.

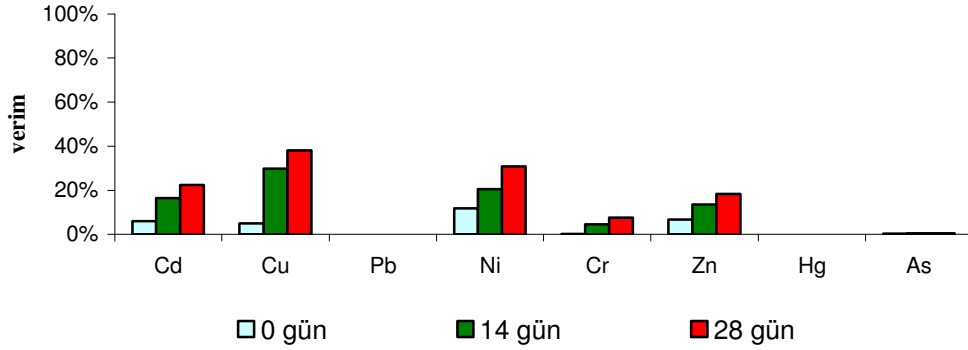
**Aerobik test- 35°C - Kısım 1**  
**%10 sediment**



**Şekil 4.8.** Anaerobik arıtmadan geçen sedimentin aerobik şartlardaki metal ekstraksiyon verimliliği (Aerobik Test- Kısım-1, 35°C, %10 Sediment)

Şekil 4.8’de 28. günün sonunda metal ekstraksiyon verimi sırayla %22 Cd, %35 Cu, %0 Pb, % 31 Ni, %6 Cr, %17 Zn, %0 Hg, %0 As’dir.

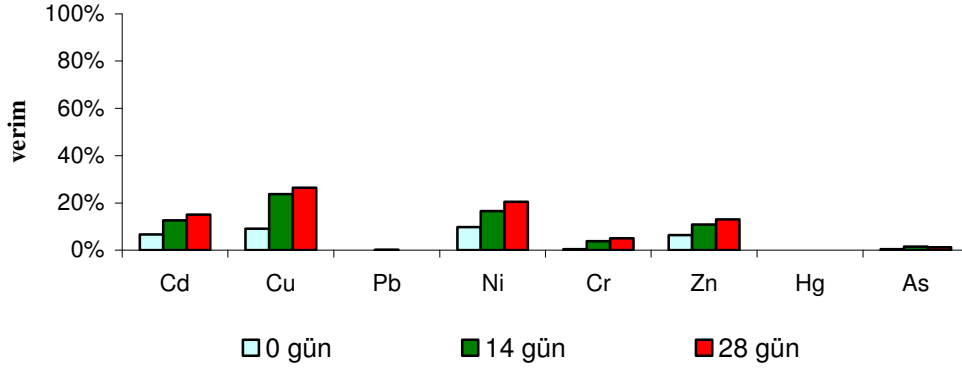
**Aerobik test- 35°C- Kısım 2**  
**%10 sediment**



**Şekil 4.9.** Anaerobik arıtmadan geçen sedimentin aerobik şartlardaki metal ekstraksiyon verimliliği (Aerobik Test- Kısım-2, 35°C, %10 Sediment)

Anaerobik şartlarda oda sıcaklığında sakkaroz ilavesi yapılarak ön arıtmadan geçen sedimentin aerobik şartlarda yapılan biyoliç prosesinde metal ekstraksiyon verimliliği Şekil 4.9’da gösterilmektedir. 28. günün sonunda sedimentten metal ekstraksiyon verimi sırayla %22 Cd, %38 Cu, %0 Pb, % 31 Ni, %8 Cr, %18 Zn, %0 Hg, %0 As’dir.

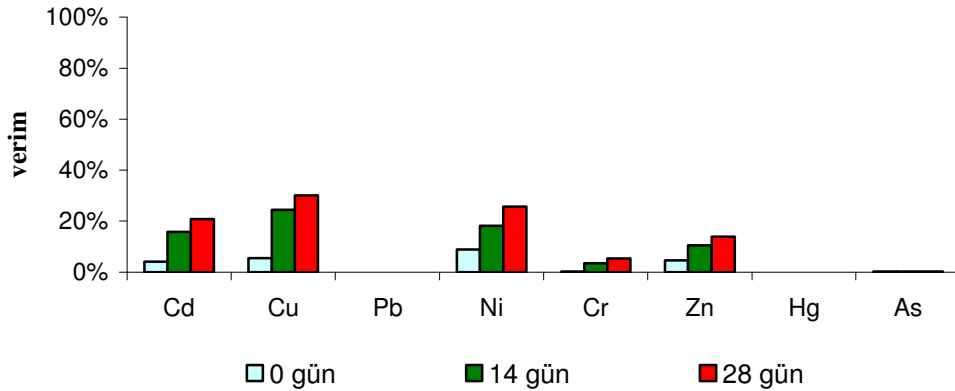
**Aerobik test- 35°C- Kısım 3**  
**%10 sediment**



**Şekil 4.10.** Anaerobik arıtmıdan geçen sedimentin aerobik şartlardaki metal ekstraksiyon verimliliği (Aerobik Test- Kısım-3, 35°C, %10 Sediment)

Anaerobik şartlarda 35°C’de sakkaroz ilavesi ile ön arıtmıdan geçerek alınan sedimentin aerobik şartlarda %10 sediment içeren örneğinde bulunan metal ekstraksiyon verimliliği Şekil 4.10’da gösterilmektedir. 28. günün sonunda metal ekstraksiyon verimi sırayla %15 Cd, %26 Cu, %0 Pb, % 21 Ni, %5 Cr, %13 Zn, %0 Hg, %1 As’dır.

**Aerobik test- 35°C- Kontrol-2**  
**%10 sediment**

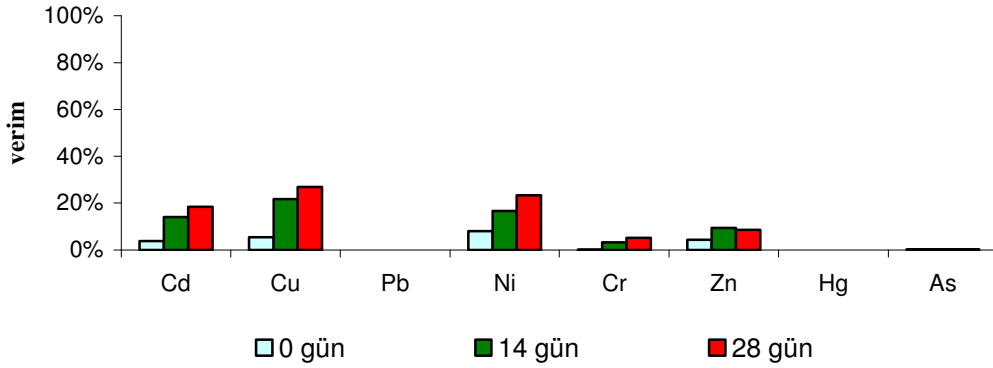


**Şekil 4.11.** Anaerobik arıtmıdan geçen sedimentin aerobik şartlardaki metal ekstraksiyon verimliliği (Aerobik Test- Kontrol-2, 35°C, %10 Sediment)

Anaerobik şartlarda oda sıcaklığında sakkaroz ilavesi olmadan ön arıtım yapılarak alınan sedimentin aerobik şartlarda %10 sediment içeren örneğinde bulunan metal ekstraksiyon verimliliği Şekil 4.11’de gösterilmektedir. 28. günün sonunda

sedimentten metal ekstraksiyon verimi sırayla %21 Cd, %30 Cu, %0 Pb, % 26 Ni, %5 Cr, % 14 Zn, %0 Hg, %0 As'dir.

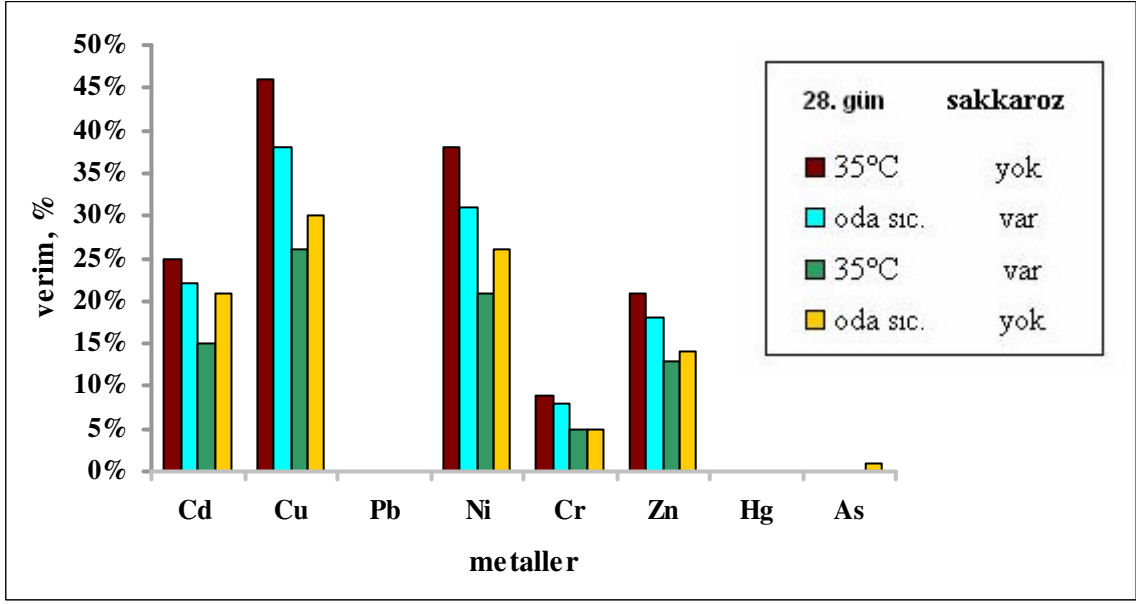
**Aerobik test- 35°C- Kısım 4**  
**%10 sediment**



**Şekil 4.12.** Anaerobik arıtmadan geçen sedimentin aerobik şartlardaki metal ekstraksiyon verimliliği (Aerobik Test- Kısım-4, 35°C, %10 Sediment)

Anaerobik şartlarda oda sıcaklığında sakkaroz ilavesi olmadan ön arıtım yapılarak alınan sedimentin aerobik şartlarda %10 sediment içeren örneğinde bulunan metal ekstraksiyon verimliliği Şekil 4.12'de gösterilmektedir. 28. günün sonunda metal ekstraksiyon verimi sırayla %18 Cd, %27 Cu, %0 Pb, % 23 Ni, %5 Cr, % 9 Zn, %0 Hg, %0 As'dir.

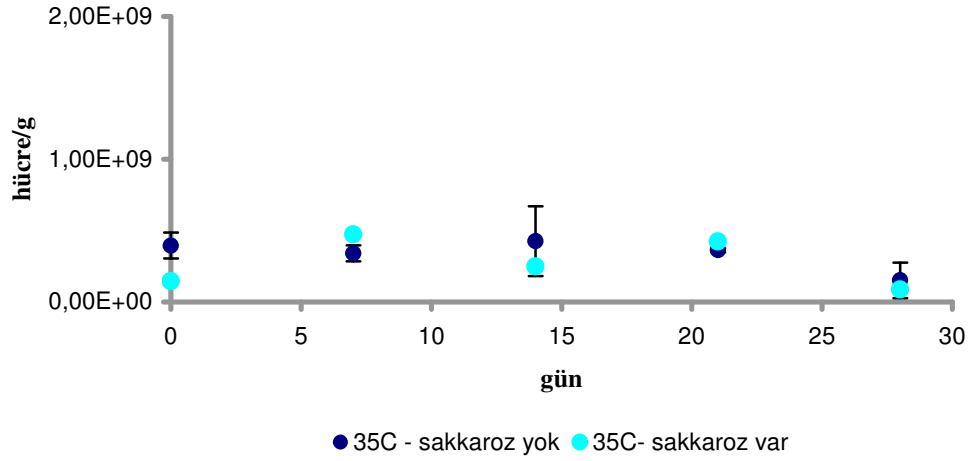
Biyoliçin 28 gün arıtımı boyunca %10 bakteri, %10 sediment, 35°C sıcaklıkta ağır metal ekstraksiyonun ölçümleriyle elde edilen aerobik test sonuçlarının toplu halde karşılaştırması Şekil 4.13'de gösterilmektedir. Şekil'de anaerobik şartlar altında biyostimülasyonun ön arıtım etkisi gösterilmektedir. Eklenen ve eklenmeyen %1 sakkarozun ve ortam sıcaklıklarının farklı olduğu ortam, kadmiyum, bakır nikel ve çinko için ekstraksiyon verimlerini etkilemiştir. Anaerobik arıtmada 35°C sakkaroz yokluğundan alınan sedimentin biyoliç uygulaması bakır ve nikel çözünürlüğünde en iyi sonucu vermiştir. Diğer taraftan kurşun, civa ve arseniğin önemli olmayan bir çözünürlüğü gözlenmiştir.



**Şekil 4.13.** Kirlenen Sedimentlerden Biyoliç Yardımıyla Ağır Metal Ekstraksiyonun Kapsamı

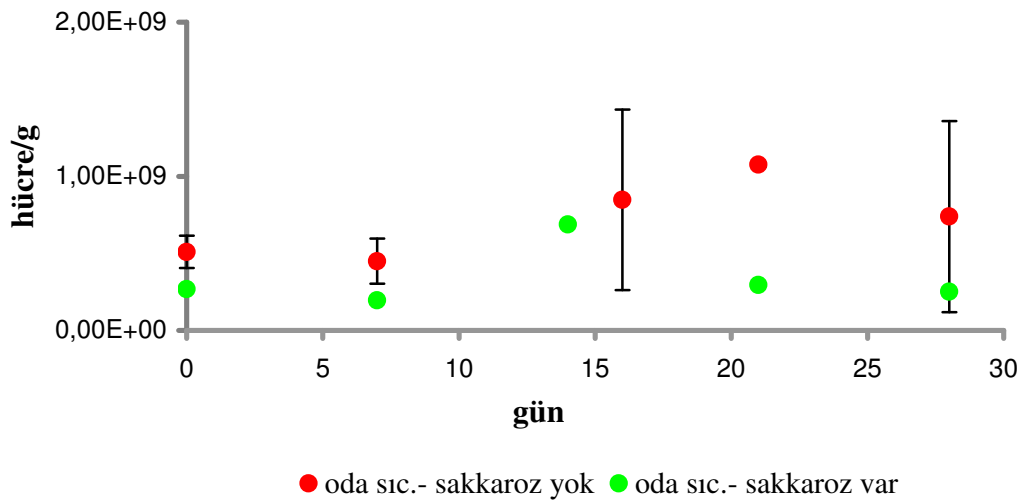
#### 4.2. Fe ve S Oksitleyici Bakteri ile Biyoliç Prosesindeki Bakteri Sayımı

Toplam bakteri sayımının 28 gün boyunca farklı zaman aralıklarında alınan örneklerin grafikleri aşağıda gösterilmektedir. Anaerobik şartlarda bioartış deneyleri için 35°C de sakkaroz içeren ve sakkaroz içermeyen anaerobik şartlar altında 7 gün boyunca ön artımdan geçirilen ve kurutularak biyoliç deneylerinde kullanılan sediment, biyoliç deneylerinde aerobik şartlar içinde Fe ve S oksitleyici bakteri ile 35°C’de yürütülmüştür. Şekil 4.14’de gösterilen grafikte maksimum değerdeki bakteri sayımı, anaerobik ortamda 35°C’de sakkaroz ilavesi bulunmayan örnekten alınan sedimentin kullanıldığı biyoliç deneyinin 14. gününde  $4,26 \times 10^8$  hücre/g<sup>-1</sup> olarak belirlenmiştir (Şekil 4.14).



**Şekil 4.14.** Kirlenen sedimentin biyoliç testi boyunca toplam bakteri sayımı

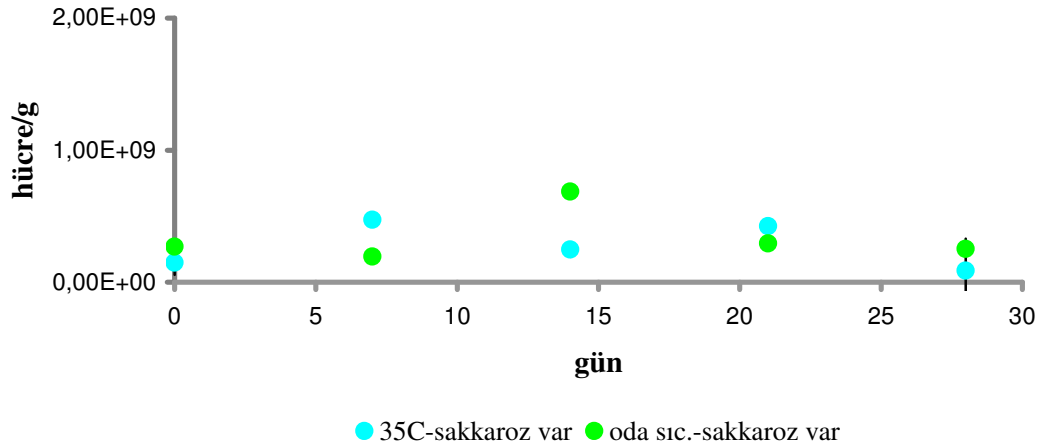
Aşağıdaki grafikte ise oda sıcaklığında sakkaroz bulunan ve bulunmayan anaerobik ortam ele alınmıştır. Oda sıcaklığında sakkarozun eklenmediği şartlarda anaerobik ön arıtmadan geçen sedimentin kullanıldığı biyoliç deneyinde mikrobiyal yoğunluk daha çok artmıştır (Şekil 4.15). Oda sıcaklığında sakkaroz ilavesi olmayan ortamdaki alınan sedimentin biyoliç deneyinde 21. güne kadar bakteri gelişimi olmuştur. 21. gündeki maksimum değer  $1,08 \times 10^9$  hücre/g<sup>-1</sup> (Şekil 4.15). Şekil 4.14 ve Şekil 4.15'deki grafik sonuçlarından da görülmektedir ki anaerobik şartlarda oda sıcaklığında ve 35<sup>0</sup>C'de sakkarozun bulunmadığı deneylerden alınan sedimentin kullanıldığı biyoliç testinde toplam bakteri gelişimi daha fazla artmıştır.



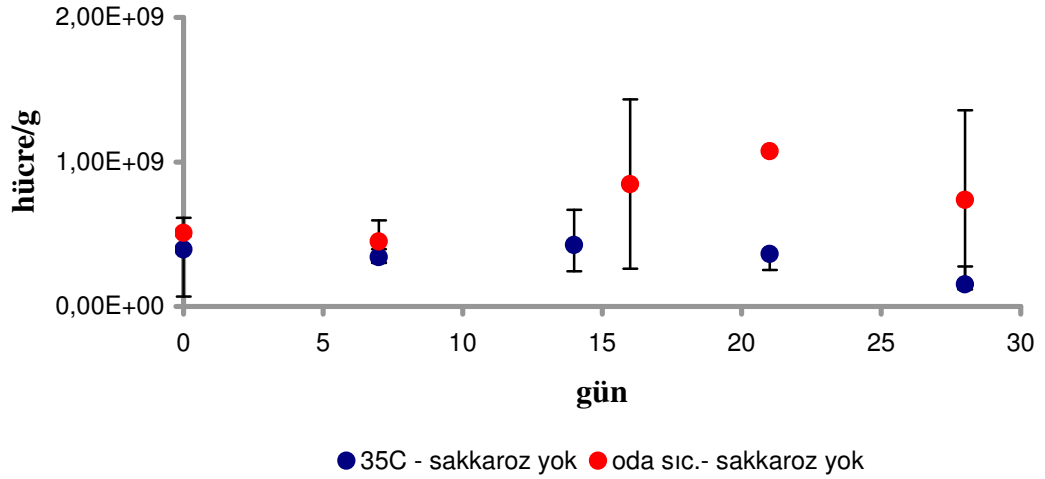
**Şekil 4.15.** Kirlenen sedimentin biyoliç testi boyunca toplam bakteri sayımı

Farklı sıcaklıktaki anaerobik ortamda sakkaroz içeren ortamdan biyoartış deneyleri için alınan sediment örneğinin biyoliç deneylerinde bakteri sayımındaki etkileri Şekil 4.16'da gösterilmektedir. Sediment, farklı sıcaklıklarda sakkaroz içeren anaerobik şartlar altında 7 gün boyunca ön arıtmadan geçirilmiştir. Oda sıcaklığında sakkarozun bulunduğu ortamdaki sedimentin biyoliç testindeki toplam bakteri miktarı daha fazladır. 14. günde maksimum değer  $6,86 \times 10^8$  hücre/g<sup>-1</sup>'dir (Şekil 4.16).

Şekil 4.17'da ise anaerobik şartlarda farklı sıcaklıklarda sakkaroz olmayan ortamdan alınan sedimentin aerobik şartlardaki biyoliç test düzeneğinden alınan sediment örneğindeki supernatant kısmının bakteri sayım değerleri gösterilmektedir. 21. gününde maksimum bakteri sayımı  $1,08 \times 10^9$  hücre/g<sup>-1</sup> olarak ölçülmüştür (Şekil 4.17). 35°C'de bakteri yoğunluğunda fazla bir değişiklik gözlenmemiştir.

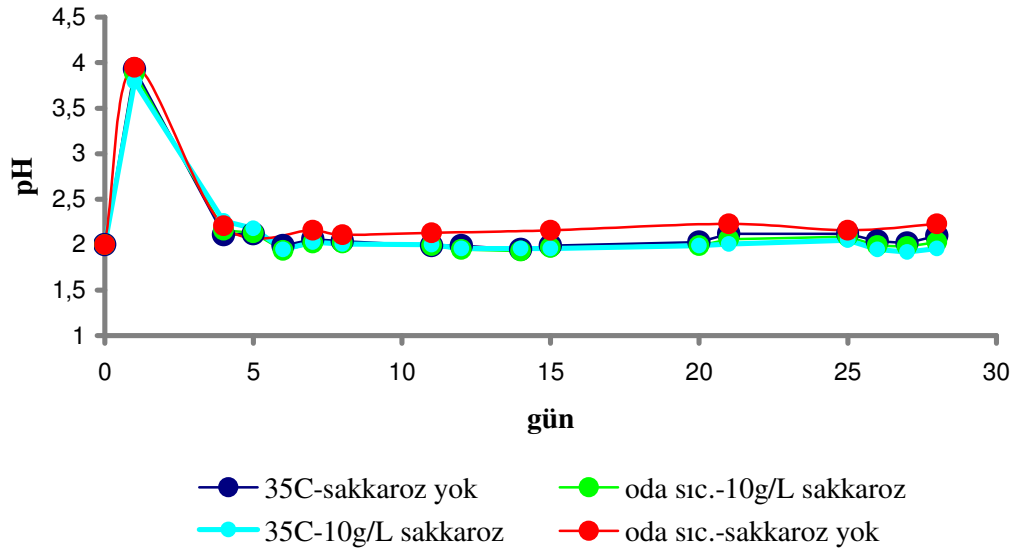


**Şekil 4.16.** Kirlenen sedimentin 28 gün boyunca belirli zaman aralıklarında alınan örneklerdeki biyoliç testi toplam bakteri sayımı

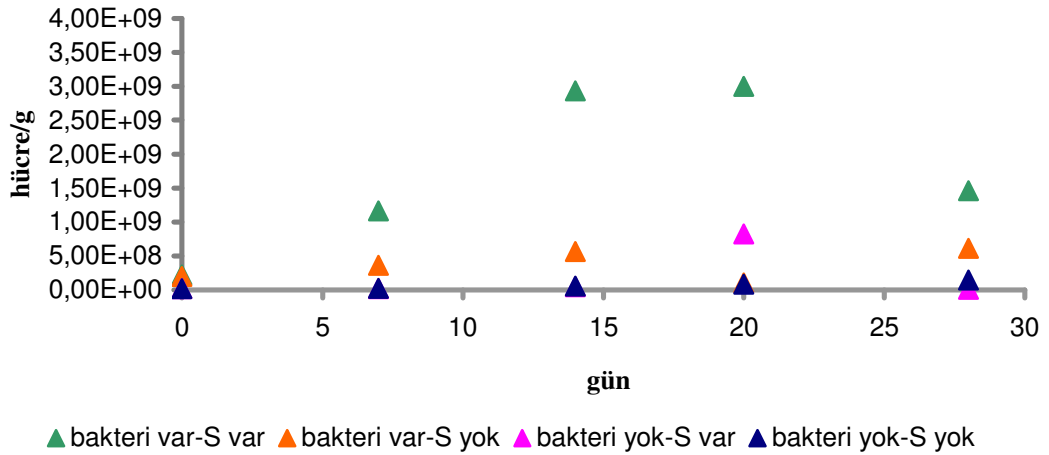


**Şekil 4.17.** Kirlenen sedimentin 28 gün boyunca belirli zaman aralıklarında alınan örneklerdeki biyoliç testi toplam bakteri sayımı

28 gün boyunca aerobik arıtımın pH ölçümleri yapılmıştır. Tüm deneylerin pH eğilimi hemen hemen aynıdır. Deney başlangıcında pH 2'ye getirilmiştir. 3 gün sonra pH değeri en üst seviyeye yükselmiştir (pH= 3,95, Şekil 4.18). Ortamda bulunan bakterilerin gelişimiyle pH değeri düşmeye başlamıştır. Deneylerin sonunda pH değeri yaklaşık 2,06 değeri arasında dalgalanmaktadır. 28. günün sonunda pH ölçümünde maksimum değer oda sıcaklığında sakkaroz içermeyen koşullardan alınan sedimentin biyoliç deneyinde yapılan ölçümdür (pH = 2,23). 35<sup>0</sup>C sakkaroz içeren koşuldaki alınan sedimentin biyoliç deneyindeki minimum pH değeri 1,96 olarak ölçülmüştür. Toplam bakteri sayımında en fazla bakteri oluşumunun gözlemlendiği örnek, oda sıcaklığında sakkaroz içermeyen anaerobik testen alınan sedimentteki biyoliç testin 14. günüdür. Sonuç olarak aerobik testde bakteri gelişiminin en fazla gözlemlendiği ortam bize en uygun pH değerini verir. Bu ortamdaki pH değeri 2,16 olarak ölçülmüştür.



**Şekil 4.18.** Anaerobik test ile ön arıtmadan geçen sedimentin aerobik şartlarda biyoliç deneyi içindeki pH değerleri

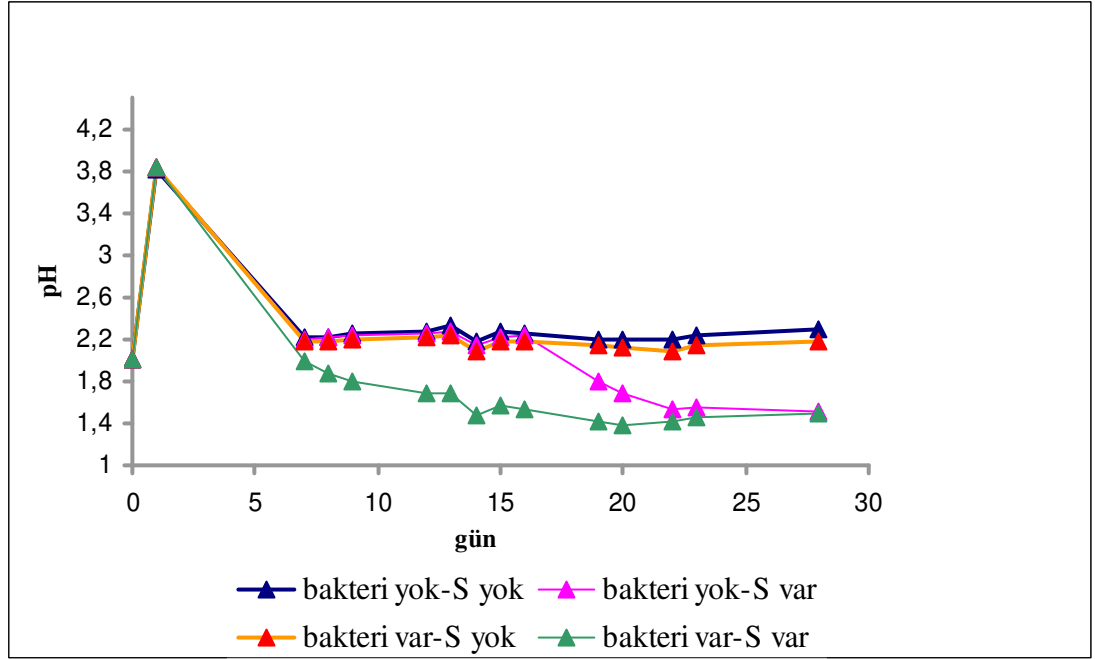
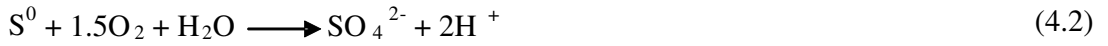
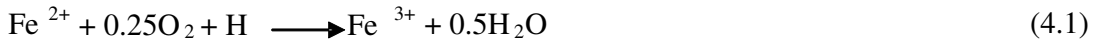


**Şekil 4.19.** Biyoliç prosesi boyunca aerobik kontrol testin toplam bakteri sayımı

Biyoliç prosesi boyunca aerobik kontrol testin toplam bakteri sayımı Şekil 4.19'da gösterilmektedir. Aşılana bakteri ve  $S^0$  bulunduğu ortamda toplam bakteri gelişimi 20. güne kadar artmış ve bakteriyel çoğunluğun maksimum değeri  $3.00 \times 10^9$  hücre/ $g^{-1}$ 'e kadar ulaşmıştır. Çözünmeyen sülfürden dolayı, elementer sülfürün mikrobiyal oksidasyonu Van der Waals bağları ve sonra sülfür metabolizması vasıtasıyla katı substrat üzerinde bakterinin adsorpsiyonu ile hesaplanır. Yüzeysel alanın büyüklüğü,

sülfür partiküllerinin ve sülfürün oksitlenmesi üzerine bakteri adsorpsiyonu artırır. Bu nedenle  $S^0$  bakteri gelişiminde etkilidir.

Dolaylı mekanizmaya göre bakterinin rolü kimyasal olarak üretilen substratı okside eder ve ferrik demiri yeniden kazanır. *Acidithiobacillus ferroxidans* aynı zamanda ferrik demiri ve elementer sülfürü okside edebilme kapasitesine sahiptir. (4.1) ve (4.2)'de bakteri gelişimini ihmal eden stokiyometrik denklemler verilir (Boon, 1996).



**Şekil 4.20.** Biyoliç testi boyunca aerobik kontrol testin pH değişimleri.

Biyoliç testleri boyunca aerobik kontrol deneylerinin 28 gün içinde pH değişim sonuçları Şekil 4.20'de gösterilmektedir. İlk gün pH ayarı  $H_2SO_4$  ile 2'ye ayarlanmıştır. Yaklaşık bir hafta içinde sediment pH'ı artmış ve daha sonra düşerek Fe ve S oksitleyici bakteri reaksiyonda rol oynamıştır. Deneylerde *Thiobacilli*'nin gelişimiyle pH değerleri azalmaya başlamıştır. Aşılana *Thiobacilli* ve  $S^0$  içeriğinin olduğu örnekte 15 günün sonunda pH değeri 3.8'den 1.5'e düşmüştür. Diğer

ortamlarda pH değeri 2.2'ye kadar azalmıştır. Fakat aşılanan bakterinin olmadığı, S<sup>0</sup> iğeriğinin bulunduğu rnekde mikrobiyal kirlenme gözlenmiş ve deney başlangıcından 17 gün sonra aşırı bir pH düşüşü olmuştur.

Sülfür oksidasyonun gelişiminde substrat olarak kullanılan S<sup>0</sup> biyoliç prosesinin daha iyi gelişimi için gereklidir (Seidel ve Wennrich, 2006). Eklenen sülfür sedimentteki okside olan sülfür bileşiklerine uygundur. Aşılanan bakterinin ve S<sup>0</sup>'in olduğu örnek içerisinde pH düşüşü, Fe ve S oksitleyici bakteri *Thiobacilli*'nin gelişiminin sülfür iğeriği içinde tamamladığını göstermektedir.

## 5. SONUÇLAR

Bu çalışmada, kirlenen liman sedimentlerinden ağır metallerin uzaklaştırılmasında biyoliç yönteminin verimliliğinin değerlendirilmesi ve SuperPro Designer v5.5 programı ile pilot ölçekli bir proses tasarlanmıştır. Super Pro Designer ile kullanılan ekipmanların hangisinin verimli olup olamayacağı incelenmiş ve sediment arıtımı için ekonomik ve işlevsel ekipmanlar seçilmiştir.

Örneklerin jeokimyasal bileşimlerinin tam bir karakterizasyonun bilinmesi özel bir bakteri ile ağır metallerin maksimum biyo giderimini ve her ağır metalin hareketinin mümkünlüğünün anlaşılmasını öngörmek için gereklidir. Bu çalışmada sediment örneklerindeki toplam metal ekstraksiyonu ve örneklerin farklı mineral kısımlarındaki metal özü belirlenmiştir. Sedimentin minerolojik fraksiyonunda metal türlendirilmesinden olan karbonat ve silika kısmının baskın olduğu kanıtlanmıştır. Ancona Limanında mevcut bulunan metallerin toplam konsantrasyonları belirlenmiş, metal türlendirilmesi kısmı olan Fe ve Mg okside kısmının daha yüksek olduğu bulunmuştur.

Biyoliç deneylerinde ise aerobik kontrol test ve biyostimülasyondan geçen sedimentin kullanıldığı aerobik test düzenekleri uygulanmıştır. Anaerobik şartlarda ön arıtmadan geçen sedimentin biyostimülasyonunda uygun şartlar, 7 gün boyunca farklı sıcaklıklarda sentetik deniz suyu kullanılarak %1 sakkarozun hem varlığında hem de yokluğunda olduğu görülmüştür. Bütün anaerobik deneyler fototrofik bakterilerin harekete geçmesini önlemek için karanlık ortamda uygulanmıştır. Biyostimülasyon uygulamasında metal hareketliliği ile sülfür kısmının hacmi artarak kararlı hale geldi. Sediment fraksiyonları içinde bulunan metallerin çoğu sülfür kısmına geçmiştir. Biyostimülasyon işlemi bittikten sonra biyoartış basamağı olan FeSO<sub>4</sub> ile 9K ortamı içine karıştırılan kültür aşılansak aerobik şartlar altında biyoliç tekniği ile işlemler sürdürüldü. Aerobik testlerde pH ölçümü, biyoliç prosesinde toplam bakteri miktarı ölçümü ve sedimentten tamamen temizlenip su fazına geçen metallerin çözünürlük ölçümleri yapıldı.

Biyoliç deneylerinde en fazla bakterinin geliştiği ortam, anaerobik şartlarda oda sıcaklığında sakkarozun bulunmadığı ortamda ön arıtmadan geçen sediment örneğinin biyoartış deneylerinden elde edilmiştir. Maksimum bakteri sayımı  $1,08 \times 10^9$  hücre/g<sup>-1</sup> olarak ölçülmüştür. Bakterinin en çok çoğalma gösterdiği ortam şartlarında pH 2,16 olarak tespit edilmiştir.

Aerobik kontrol testlerde en çok toplam bakteri sayımı, Fe ve S oksitleyici bakteri ve S<sup>0</sup>'ün olduğu örnekte gözlenmiştir. 21. günün sonunda bakteri çokluğu maksimuma ulaşmıştır ( $3,00 \times 10^9$  hücre/g<sup>-1</sup>). Bakteri çokluğunun en fazla gözlendiği ortamın pH ölçümü 1,5'dur. Sediment içindeki Fe ve S oksitleyici bakterinin metabolik aktivitesini teşvik etmek için ideal substratın S<sup>0</sup> olduğu belirlenmiştir. Aerobik kontrol testlerinde elementer sülfür eksikliğinde, toplam bakteri miktarı azalmış ve bakteriler örnek içerisinde fazla gelişmemiştir. Mevcut toplam bakterilerin zamansal çoğalma farklılıkları ve S<sup>0</sup>'nin eksikliği pH'ın farklı değerleri için ayrıca yansıtılmıştır. Deneysel çalışmalar sonucunda bakteri gelişimde substrat olarak sülfürün önemli bir parametre olduğu belirlenmiştir.

Biyoliç prosesleri sedimentlerden ağır metal giderimi için etkili bir potansiyel teknoloji olarak tespit edilmiştir. Bu prosesin alan uygulamaları için optimum operasyon parametreleri elde etmek çok önemlidir. Aerobik test ve aerobik kontrol testin sonuçlarına bakıldığında aerobik kontrol testinde ölçülen pH'ın, toplam bakteri sayısının ve metal çözünürlüğünün aerobik teste göre sonuçları daha iyidir. Aerobik kontrol test düzeneğinde %10 sediment ve %10 Fe ve S oksitleyici bakteri varlığında biyoliç için metal çözünürlüğündeki verimliliği Cd, Cu, Ni için sırasıyla %34, %54 ve %45 olarak bulunmuştur. Deneysel çalışmalar sonucunda biyoliç prosesini etkileyen faktörler arasında metal çözünürlüğü için uygun şartların 35<sup>0</sup>C'de sakkarozun bulunmadığı anaerobik şartlardan alınan sedimentin biyoliç düzeneğindeki uygulaması olmuştur. Bu uygulamada ki metal çözünürlük verimliliği %25 Cd, %46 Cu, %38 Ni, %21 Zn olarak ölçülmüştür. Pb, Cr, Hg ve As'in metal çözünürlüğünün fazla bir verimi gözlenmemiştir.

Aerobik kontrol test düzeneğinde ise kullanılan  $S^0$ 'den dolayı en fazla bakteri gelişimi gözlenmiştir. Aerobik kontrol ve aerobik testlerde metal çözünürlüğü veriminin en fazla gözlendiği metal Cu olmuştur.

Bu çalışma kapsamında *thiobacillin* karıştırılmış kültürü ile yapılan biyoliç deneylerinden önce anaerobik arıtım boyunca metal türlenmesindeki değişimleri ve mekanizmaların hareketliliğini anlamada kazanç sağlamak için farklı sıcaklıklarda sakkarozun hem varlığında hem de yokluğunda deneyler yapılmıştır. Ayrıca aerobik test deneylerinde elementer sülfürün varlığında bakteri gelişimin daha fazla olduğu gözlenmiş özellikle Cu'nun metal çözünme verimi elde edilmiştir. Bu nedenle, bu çalışma kapsamında yapılan biyoliç deneylerinde belirlenen optimum şartlar, ağır metallerle kirlenmiş sedimentlerin biyoliç uygulamalarında yeni keşif sahaları açabilir.

Biyoliç yöntemi diğer liç proseslerine göre çevre dostu bir proses olup ekonomik açıdan daha düşük işletme maaliyeti ve daha az sermaye getiren bir prosesdir. Son yıllarda biyohidrometalurji çalışmaları ve arıtım tekniklerinde kullanılmaya başlanmıştır. İtalya'da ağır metallerden arıtılan sedimentler plajların yeniden beslenmesinde ve inşaat sektöründe tekrar kullanımı yapılmaktadır. Üç tarafı denizlerle çevrili olan ülkemizde deniz kirliliği hayati önem taşımaktadır. Deniz kirliliğine sebep olan atıklar belirli bir zamanda, bir bölgedeki kirlenme yoğunluğuna bağlı olarak insan sağlığına ve çevreye olumsuz yönde etki etmektedir. Biyoliç prosesi, ülkemizde metaller ile kirlenen sedimentlerin arıtımında umut verici bir proses olarak kullanılabilir.

## 6. KAYNAKLAR

- Ahlf, W., Heise, S., Peters, C., 2005. European Trends in Sediment Chemistry and Their Influence on Regulations, in: R.F. Olfenbuttel and P.J. White (Eds.), Remediation of Contaminated Sediments: Finding Achievable Risk
- Ahonen, L., Tuovinen, O.H., 1995. Bacterial leaching of complex sulfide ore samples in bench-scale column reactors. Hydrometallurgy, 37, 1-21.
- Akçıl, A., Çiftçi, H., 2003. Küre Bakır Cevherinin Bakteriyel Liçi. Madencilik, 42(4), 5-25.
- Allison, J.D., Allison, T.L., 2005. Partition Coefficients For Metals in Surface Water, Soil, and Waste EPA/600/R-05/074 U.S. Environmental Protection Agency Office of Research and Development Washington, DC 20460 <http://www.epa.gov/athens/publications/reports/Ambrose600R05074PartitionCoefficients.pdf> <http://www.epa.gov/waterscience/cs/aboutcs/sources.html> Erişim Tarihi: 21.11.2006
- Anonim, 2001. ICRAM. Metodologie analitiche di riferimento, Ministero dell' Ambiente e della Tutela del Territorio, Servizio difesa a mare.
- Anonim, 2005. Toprak Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği, Türkiye Resmi Gazete, 31.05. 2005, No 25831: 1483-1484/13.
- Anonim, 2006. 21. Measuring metal accessibility in the environment; Standart, Measurements and Testing. İnternet Sitesi: [http://cordis.europa.eu/fetch?CALLER=EN\\_RESU\\_SMT&ACTION=D&DOC=21&CAT=RESU&QUERY=1165415934191&RCN=21697](http://cordis.europa.eu/fetch?CALLER=EN_RESU_SMT&ACTION=D&DOC=21&CAT=RESU&QUERY=1165415934191&RCN=21697) Erişim Tarihi: 13.11.2006
- Anonim, 2006. Decree Legislative Norm in Material of Enviromental. Italy Published in The Official Gazzette, 152.
- Babel, S., Del Mundo Dacera, D., 2006. Heavy Metal Removal From Contaminated Sludge For Land Application: A Review. Waste Management, 26, 988-1004.
- Barlas, N., Akbulut N., Aydoğan, M., 2005. Assessment of Heavy Metal Residues in the Sediment and Water Samples of Uluabat Lake, Turkey. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 74, 286-293.
- Barron, J.L., Lueking D.R., 1990. Growth and maintenance of *Thiobacillus ferrooxidans* cells. Appl. Environ. Microbiol., 56, 2801-2806.

[http://www.mines.edu/fs\\_home/jhoran/ch126/thiobaci.htm](http://www.mines.edu/fs_home/jhoran/ch126/thiobaci.htm) Erişim Tarihi:  
28.11.2006

- Blais, J.F., Auclair, J.C., Tyagi, R.D., 1992. Cooperation between two Thiobacillus strains for heavy metal removal from municipal sludge. *Can. J. Microbiol.* 38, 181-187.
- Beolchini, F., Ubaldini S., Passariello B., Gül N., Türe D., Danovaro R., Dell'Anno A., Vegliò F., 2007. Bioleaching Technologies Applied For The Valorisation of Dredged Sediments Polluted by Heavy Metals VI International Congress Valorisation and Recycling of Industrial Waste. L'Aquila, Italy 27<sup>th</sup>-29<sup>th</sup> June, 2007.
- Cerrone, F., Danovaro R., Bell'Anno A., Beolchini F., 2005. Strategie di biorisanamento di sedimenti portuali contaminati da metalli pesanti. Tesi di laurea in Scienze Biologiche, 32.
- Chapter 173-204 WAC, 1995. Sediment Management Standards. Request from the Ecology Public Records Office.  
[http://www.ecy.wa.gov/programs/tcp/smu/sed\\_chem.htm](http://www.ecy.wa.gov/programs/tcp/smu/sed_chem.htm)  
Erişim Tarihi: 13.02.2007
- Chartier, M., Mercier G., and Blais J.F., 2000. Partitioning of trace metals before and after biological removal of metal from sediments. *Water Research*, 35, 1435–1444.
- Chartier, M., Mercier G., Blais, J.F., 2001. Partitioning of Trace Metals Before and After Biological Removal of Metals From Sediments. *Wat. Res.* Vol. 35 (6), 1435–1444.
- Chen, S.Y., Lin, J.G., 2004. Bioleaching of Heavy Metals from Contaminated Sediment by Ingenous Sulfur-Oxidizing Bacteria in an Air-Lift Bioreactor: Effects of Sulfur Concentration. *Water Research* 38, 3205-3214.
- Chen, S.Y., Lin J.G., 2001. Bioleaching of heavy metals from sediment: significance of pH. *Chemosphere* 44, 1093-1102.
- Chen, S.Y., Lin J.G., 2001. Effect of substrate concentration on bioleaching of metal-contaminated sediment. *Journal of Hazardous Materials B82*, 77-89.
- Consultant, R., 1994. Dealing with Fishery Harbour Pollution - the Phuket experience. BAY OF BENGAL PROGRAMME. Mandas, India.
- De Lazzari, A., Rampazzo G., and Pavoni B., 2004. Geochemistry of sediment in Northern and Central Adriatic Sea. *Estuarin Costal and Shelf Science*, 59, 429–440.

- Engler, R., Saunders L., and Wright T., 1991. Environmental effects of aquatic disposal of dredged material. *Environmental Profession*, 13, 317-325.
- Fonti, V., 2007. Sviluppo di processi innovativi di biolisciviazione per la rimozione di metalli pesanti da sedimenti portuali. Università Politecnica Delle Marche Facoltà Di Scienze Biologiche, Italy.
- Foster Wheeler Environmental Corporation., 1999. DRAFT Lower Snake River Juvenile Salmon Migration Feasibility Study Water Quality/Sediment Transport Impact Analysis Tasks 2A and 3. US Army Corps of Engineer Walla District.
- Guevara-Riba, A., Rubio, R., Rauret, G., Muntau, H. and Sahuquillo, A., 2006. Method study for the preparation of a wet sediment quality control material. *Analytica Chimica Acta*, 555 (2), 384-390.
- Hlavay, J., Prohaska T., Weiz M., Wenzel W.W., and Stinger G., 2004. Determination of trace elements bound to soils and sediment fractions, IUPAC Technical Report, *Pure Applied Chemistry*, 76, 415-442.
- Horan, J., 2005. Acid Mine Drainage Experiments. 3 December 1999. Accessed 22 July 2005.
- Hudson-Edwards, K.A.; Taylor, K.G., 2003. The geochemistry of sediment-borne contaminants in fluvial, urban and estuarine environments *Applied Geochemistry*, 18(2), 155-157.
- Karaivko, G.I., 1985. Microbiological Process for Leaching of Metals from Ores, United Nations Environment Program, Moscow.
- Kim, S.D., Bae, J.E., Park H.S., Cha, D.K., 2005. Bioleaching of cadmium and nickel from synthetic sediments by *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *Environmental Geochemistry and Health* 27, 229-235.
- Kusel, K., Dorsch T., Acker G., Stackebrandt E., 1999. Microbial reduction of Fe(III) in acidic sediments: isolation of *Acidiphilium cryptum* JF-5 capable of coupling the reduction of Fe(III) to the oxidation of glucose. *Applied and Environmental Microbiology*, 65, 3633-3640.
- Lopez-Sanchez, J. F., Rubio, R., Samitier, C., Rauret, G., 1996. Trace Metal Partitioning in Marine Sediments and Sludges Deposited off the Coast of Barcelona(Spain). *Wat. Res.* 30, 153-159.
- Maggi, C., Onorati, F., Lamberti, C.V., Cicero, A. M., 2007. The hazardous priority substances in Italy: National rules and environmental quality standard in marine environment. *Environmental Impact Assessment Review*.

- McCready, S., Birch G.F., Long E.R., 2006. Metallic and organic contaminants in sediments of Sydney Harbour, Australia and vicinity-A chemical dataset for evaluating sediment quality guidelines. *Environment International* 32, 455-465.
- Mulligan, C. N., Yong, R. N., Gibbs B. F., James S., H. P. G., Bennett, 1999. Metal Removal from Contaminated Soil and Sediments by the Biosurfactant Surfactin. *Environmental Science & Technology*, 33, 3812–3820.
- Mulligan, C. N., Yong R. N., Gibbs B. F., 2001. Heavy metal removal from sediments by biosurfactants. *Journal of Hazardous Materials*, 85, 111–125.
- Pellegrini, D., Ausilli, A., Onorati, F., Ciuffa,G.,Gabellini, M.,Bigongiari,N., De Ranieri, S., 1999. Characterisation of harbour and coastal sediments: specific destinations of dredged material. *Aquatic Ecosystem Health and Management* 2, 455–464.
- Pellegrini, D., Onorati F., Lamberti C.Virno, Merico G., Gabellini M., Ausili A., 2002, DRAGAGGI PORTUALI Quaderno n. 1 ICRAM (Istituto Centrale per la Ricerca scientifica e tecnologica Applicata al Mare) Roma, Italy.
- Pempkowiak, J., Sikora A., and Biernacka E., 1999. Speciation of heavy metals in marine sediments versus their bioaccumulation by mussels. *Chemosphere*, 39, 313–321.
- Pekey, H., 2006. Heavy Metal Pollution Assesment In Sediments of the Izmit Bay, Turkey. *Environmental Monitoring and Assessment*, 123, 219-231.
- Quevauviller, P., Rauret, G., Lopez-Sanchez, J.F., Rubio, R., Ure, A.M. and Muntau, H., 1997. Report EUR 17554 EN European Commission, Bruxelles.
- Quevauviller, Ph., 1998. Operationally defined extraction procedures for soil and sediment analysis I. Standardization. *Trends in analytical chemistry*, 17, 289–298.
- Rienks, J., 1998. Comparison of results for chemical and thermal treatment of contaminated dredged sediments. *Water Science Technology*, 37: 355–362.
- Romano, E., Gabellini, M., Pellegrini, D., De Ranieri, S., Ciuffa, G., 1996. Survey of different Italian coastal sediments for environmental management. *Proceedings of the Sixth SETAC-Europe Annual Meeting*, 222.
- Rulkens, W.H., Grotenhuis, J.T.C., Tichy, R., 1995. Methods of cleaning contaminated soils and sediments. In: Salomons, W., Förstner, U., Mader, P. (Eds.), *Heavy Metals*. Springer, Berlin, pp. 151-191.

- Rulkens, W.H., Bruning H., 2005. Cleanup Technologies for Dredged Fine Sediments: Review and Future Challenges. Remediation of Contaminated Sediments–2005: Finding Achievable Risk Reduction Solutions. Proceedings of the Third International Conference on Remediation of Contaminated Sediments (New Orleans, Louisiana; Jan 24–27), pp. C 06–01.
- Ruud, B., 2005. Sediment Quality Guidelines from WP3.3rd Sediment Conference Day:1  
[http://www.sednet.org/component/option,com\\_remository/Itemid,83/func,file\\_info/id,10/](http://www.sednet.org/component/option,com_remository/Itemid,83/func,file_info/id,10/) Erişim Tarihi: 08.03.2007
- Seidel, H., Löser C., Zehnsdorf A., Hoffmann P., and Schmerold R., 2004. Bioremediation Process for Sediments Contaminated by Heavy Metals: Feasibility Study on a Pilot Scale. Environmental Science & Technology, 38, 1582–1588.
- Seidel, H., Wennrich, R., Hoffman, P., Lo, C., 2006. Effect of different types of elemental sulfur on bioleaching of heavy metals from contaminated sediments. Chemosphere 62, 1444–1453.
- Shen, Y.C., Lin, J.G., 2000. Influence of solid content on bioleaching of heavy metals from contaminated sediment by *Thiobacillus spp.* Journal of Chemical Technology and Biotechnology J Chem Technol Biotechnol 75, 649-656.
- Stoll, A., Duncan, J.R., 1996. Enhanced heavy metal removal from waste water by viable glucose pretreated *Saccharomyces cerevisiae* cells. Biotechnol. Lett. 18, 1209-1212.
- Tabak, H., Lens P., van Hullebusch E. D., and Dejonghe W., 2005. Developments in bioremediation of soils and sediments polluted with metals and radionuclides-Microbial processes and mechanisms affecting bioremediation of metal contamination and influencing metal toxicity and transport. Reviews in Environmental Science and Bio/Technology, 4, 115-156.
- Taylor, G., Kevin, 2005. Contaminated Sediment Transfers in River Basins: Information for Understanding the System. Conclusions and Recommendations from WP2. 3rd Sediment Conference Day: 1
- Tsaia, L.J., Yua K.C., Chenb, S.F., Kunga, P.Y., 2003. Effect of temperature on removal of heavy metals from contaminated river sediments via bioleaching. Water Research 37, 2449-2457.
- US Environmental Protection Agency, 2004. Sediment Management Standards Statutory Authority. EPA 173-204 WAC Solving Problem; Contaminated Sediment in Water, Washington, DC  
<http://www.epa.gov/waterscience/cs/aboutcs/protect.html> Erişim Tarihi: 24.12.2006

- Van-Camp, L., Bujarrabal, B., Gentile, A-R., Jones, R.J.A., Montanarella, L., Olazabal, C. And Selvaradjou, S-K. 2004. Reports of the Technical Working Groups Established under the Thematic Strategy for Soil Protection. EUR 21319 EN/4, 872 pp. Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg.  
<http://ec.europa.eu/environment/soil/pdf/vol4.pdf> Erişim Tarihi: 15.01.2007
- Yalcin, Glhan M., Narin, I., Soylak, M., 2006. Heavy Metal Contents of the Karasu Creek Sediments, Nigde-Turkey. Springer Science Business Media B.V.
- Yılmaz, Y., 2005. Toz retiminde Alternatif Bir Metot: Biyoliç Prosesi, 4<sup>th</sup> International Powder Metallurgy Conferance May 18-22, pp.539-545, Sakarya, Turkey.
- Wong, L.T.K., Henry J.G., 1988. Bacterial leaching of heavy metals from anaerobically digested sludge. In: Wise, D.L.(Ed.) Biotreatment Systems. CRC Press, Boca Raton, FL, pp. 125-169.
- Zaggia, L., and Zonta R., 1997. Metal-sulphide formation in the contaminated anoxic sludge of the Venice canals. Applied Geochemistry, 12, 527-536.

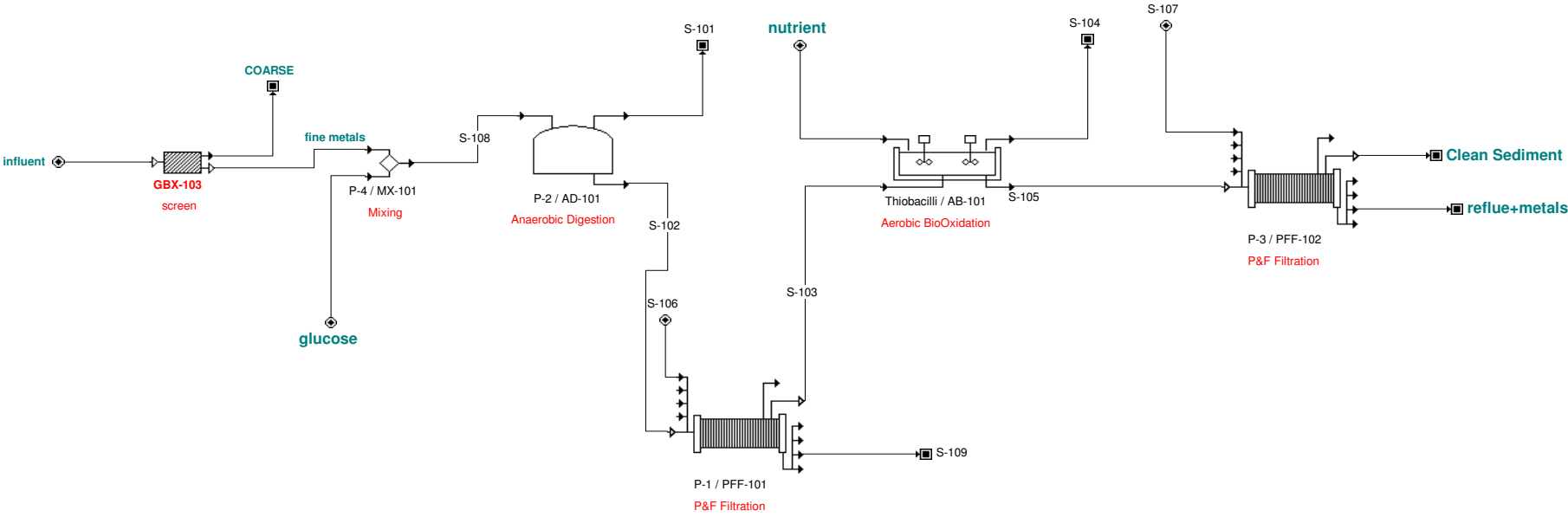
## **EKLER**

## EK-1 Sedimentlerden Ağır Metal Giderimi ile İlgili Yapılan Çalışmaların Karşılaştırılması

Metal	Giriş Konst. ppm	Bakteri Türü	Temel Çalışma Şartları				Giderilen ürün	Sedimentin Türü	Referans
			pH	Sıcaklık	Arıtım süresi	Eklene reaktif			
Cd	39	Kendiliğinden gelişen sülfür oksitleyici bakteri	-	30°C	28 gün	Sülfür tozu	%87	Weisse Elster Nehri (Almanya)	(Seidel vd., 2006)
Cu	145.3±1.8	İndirgenen sülfürü oksitleyen bakteri	-	30±5°C	8 gün	Sülfür tozu	%81	(Nan Ding Köprüsü yanında) Tayvan'ın güneyinde Ell Ren Nehri	(Chen vd., 2004)
Ni	198.7	İndirgenen sülfürü oksitleyen bakteri + aşılama bakteri	<2.0	37°C	18 gün	tiyosülfat	%97.8	Ell-Ren Nehri, Tayvanın güneyinde ana nehirlerden biri, Kaoshiung Ülkesi, Tainan Ülkesi ved Tainan Şehri içinden Sun-Zu-Hu'dan başlayarak akar ve en sonunda Tayvan boğazına dökülür.	(Tsaia vd.,2003)
Zn	1241.5	İndirgenen sülfürü oksitleyen bakteri + aşılama bakteri	<2.0	37°C	18 gün	tiyosülfat	%97.5	Ell-Ren Nehri, Tayvanın güneyinde ana nehirlerden biri, Kaoshiung Ülkesi, Tainan Ülkesi ved Tainan Şehri içinden Sun-Zu-Hu'dan başlayarak akar ve en sonunda Tayvan boğazına dökülür.	(Tsaia vd., 2003)
Cd	200	Acidithiobacillus ferroxidans+ aşılama bakteri	2.5±0,2	22±2°C	7 gün	Ferrik demir	%80	Sentetik Sediment: 10% kum, 43%alüvyon(toprakta ana organik) ve 47% kil (75% illit ve 25% klorür)	(Kim vd., 2005)
Ni	200	Acidithiobacillus ferroxidans+aşılama bakteri	2.5±0,2	22±2°C	8 gün	Ferrik demir	%70	Sentetik Sediment: 10% kum, 43%alüvyont(toprakta ana organik) ve 47% kil (75% illit ve 25% klorür)	(Kim vd., 2005)
Pb	466	Thiobacillus+ aşılama	<3.5	20-22°C	48 saat	NaCl solusyonu olmadan	%33.3	Iles-aux-Chats: The Iles-aux-Chats Valleyfield yakınlarında St-Lawrence nehri (Quebec, Kanada)	(Chartier vd., 2001)
Cr	137	Thiobacillus+aşılama	<3.5	20-22°C	48 saat	NaCl solusyonu olmadan	%7.3	Aylmer: The Aylmer Gölü Kanada Que' bec eyaletinde Township bölgesi	(Chartier vd., 2001)

EK-2 Super Pro Designer Programı ile Sediment Arıtımı

Sediment Arıtımı



## ÖZGEÇMİŞ



**Adı Soyadı: Didem TÜRE**

**Doğum Yeri ve Yılı: BOLU 29.03.1982**

**Yabancı Dili: İngilizce, İtalyanca**

### **Eğitim Durumu**

**Lise: Isparta Gürkan Süper Lisesi (1996 – 2000)**

**Lisans: Atatürk Üniversitesi Çevre Mühendisliği ( 2000 – 2004)**

**Yüksek Lisans: Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı (2004 – 2008)**

**Çalıştığı Kurumlar ve Yıl: ORMA A.Ş. (2007-)**

### **Yayınlar:**

1. Kükrer T., Coskun S., Türe D., Baştuğ F., Beyhan M., “RECYCLING and RECOVERY APLICATIONS in EU and TURKEY ”. The Solid Waste Management and Enviromental Issues Symposium at Turkey during EU TÜRKAY (2007)
2. F. Beolchini, S. Ubaldini B. Passariello, N. Gül, D. Türe, R. Danovaro, A. Dell’Anno, F. Vegliò, “BIOLEACHING TECHNOLOGIES APPLIED FOR THE VALORISATION OF DREDGED SEDIMENTS POLLUTED BY HEAVY METALS” VI International Congress Valorisation and Recycling of Industrial Waste. L’Aquila, Italy 27<sup>th</sup>-29<sup>th</sup> June, 2007