

DOI: 10.7596/taksad.v1i4

İçme Sularından Nitrat Gideriminde İkincil Kirleticilerin Denitrifikasyona Etkisi*

Arzu Kiliç¹, Serden Başak², Kevser Cirik², Dilek Özgün¹
Dilek Akman¹, Şebnem Özdemir¹, Erkan Şahinkaya³, Özer Çınar⁴

Özet

Son yıllarda tarımda bilinçsizce kullanılan azotlu gübreler ve arıtılmadan deşarj edilen atıksular yeraltısularında nitrat kirliliğinin artmasına neden olmuştur. Geçmişteki çalışmalar birçok ülkede yeraltısuyunda nitrat konsantrasyonunun hızında artış olduğunu göstermektedir. Ülkemizde yeraltısularının ve kullanılabilir içme suyu kaynaklarının kirlilik haritası henüz çıkarılmış değildir. Yapılan bölgesel çalışmalarda ülkemizdeki kaynakların da hızlı bir şekilde kirlendiği görülmektedir. Şanlıurfa, Harran ovasında, Akdeniz kıyı bölgelerinde yapılan çalışmalarda kuyularda nitrat konsantrasyonunun yükseldiği belirtilmektedir. İçme sularının nitratla kirlenmesinin yanı sıra artan su tüketimi, bilinçsiz gübreleme ve tarım ilaçlarının kullanımı içme suyu kaynaklarında nitratla birlikte ikincil kirleticilerinde ortaya çıkmasına neden olmuştur. Son zamanlarda nitratla kirlenmiş sularda arsenik, pestisit, perklorat, kromat, gibi insan sağlığı için tehlikeli ikincil kirleticilere rastlanmaktadır. Nitrat giderimi için kullanılan uygulanabilirliği zor ve pahalı yöntemlerin yanında biyolojik arıtım yöntemleri daha ekonomik ve uygulanabilir olmaları nedeniyle son yıllarda araştırmacıların ilgisini

* Bu makale Karabük Üniversitesi tarafından düzenlenmiş olan “Tüketim Toplumu ve Çevre” konulu Ulusal Sempozyumda sunulan tebliğin geliştirilmiş şeklidir.

¹ Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Biyomühendislik ve Bilimleri, Kahramanmaraş 46100, Türkiye

² Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Kahramanmaraş 46100, Türkiye

³ İstanbul Medeniyet Üniversitesi Biyomühendislik Bölümü İstanbul, Türkiye

⁴ Uluslararası Saraybosna Üniversitesi Biyolojik Bilimler ve Biyomühendislik Programı, Bosna Hersek

çekmektedir. Ancak ikincil kirleticiler ile kirlenmiş sularda biyolojik denitrifikasyonun etkinliği ve uygulanabilirliği üzerine sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Bu makalenin amacı içme sularından nitrat giderimi için etkili ve ucuz bir yöntem olan biyolojik denitrifikasyonun, nitrat yanında ikincil kirleticiler ile kirlenmiş yeraltısularının arıtımında kullanılabilirliğinin irdelenmesidir.

Anahtar Sözcükler: İçme suyu arıtımı, biyolojik denitrifikasyon, arsenik, pestisit, perklorat.

The Effect of Co-Contaminant on Denitrification Removal of Nitrate in Drinking Water

Abstract

In recent years, nitrogenous fertilizers used in agriculture, unconscious and without treatment wastewater is discharged led to an increase in groundwater nitrate pollution. In many countries, nitrate concentration in the ground waters used as drinking water source exceeded the maximum allowable concentration of 10 mg/L NO₃-N. Additionally, increased water consumption, unconscious use of fertilizers and pesticides has led to the emergence of co-contaminant in drinking water. Recently, hazardous to human health co-contaminant such as arsenic, pesticides, perchlorate, selenite, chromate, uranium are observed in the nitrate pollution drinking water. There are many processes used for the removal of nitrate. The physical–chemical technologies that can be used for nitrate removal are reverse osmosis, ion exchange and electro dialysis. Important disadvantages of these processes are their poor selectivity, high operation and maintenance costs and the generation of brine wastes after treatment. Consequently, biological treatment processes to convert nitrates to benign dinitrogen gas, could be an interesting alternative for the remediation of groundwater contaminated with nitrates.

The aim of this article, effective and cheap method for the removal of nitrate from drinking water biological denitrification is to examine the usability of contaminated drinking water with co-contaminant pollutions.

Key words: Drinking water treatment, biological denitrification, arsenic, pesticides, perchlorate.

1. Giriş

Hızlı şehirleşme, sanayi ve kanalizasyon atıkları, tarımsal faaliyetlerde bilinçsizce kullanılan kimyasal maddeler kullanılabilir içme suyu kaynaklarının pek çoğunun kirlenmesine neden olmuştur. Son yıllarda çok sık karşılaşılan ve insan sağlığını tehdit eden kirleticilerden biride nitrattır. Nitrat bulunduğu su kaynaklarının rengine, kokusuna veya tadına herhangi bir etki etmemektedir. Bu nedenle bu yollarla kirlenmenin görülmesi mümkün olmamaktadır. Sağlığa olumsuz etkilerinin belirlenmesiyle birlikte içme sularında izin verilen nitrat konsantrasyonu 10 mg/L NO₃-N ile sınırlandırılmıştır (WHO 1996). Son yıllarda yapılan çalışmalar pek çok ülkede içme suyu kaynaklarında nitrat konsantrasyonunun izin verilen sınır değeri aştığını göstermektedir (Tuğrul 2006, Liu ve ark., 2009, Yeşilnacar ve ark., 2008). Suların nitrarla kirlenmesi, azotlu gübrelerin tarım arazilerinde çok fazla kullanımı, hayvansal ve bitkisel atıkların içerdiği proteinin ayrışması sonucu ortaya çıkan amonyağın oksitlenmesi, evsel ve endüstriyel atık suların arıtılmadan deşarj edilmesi, hayvan atıklarının kontrolsüzce atılması veya depolanması sonucu meydana gelmektedir (Aslan, 2003).

Belirlenen sınır değerlerin üzerinde nitrat içeren suların kullanımı gastrointestinal sistemde nitrite redüksiyonuyla, çocuklarda methemoglobinemia hastalığına yol açmaktadır. Nitrat çocukların midelerinde nitrite indirgenerek mavi hastalık denilen kan zehirlenmesine neden olur ve ölüme sebebiyet verir. Yetişkinlerde ise sürekli olarak yüksek oranda nitrat içeren suları içmek (6 ay) ölüme yol açabilir. Uzun süreli nitrat içeren suların tüketiminin ise kansere yol açtığı bilinmektedir (Moon ve ark., 2006).

Nitratin sağlığa olumsuz etkisinin yanı sıra ne yazık ki sınırlı sayıda bulunan temiz içme suyu kaynaklarını tehdit eden tek kirleticisi nitrat değildir. Yeraltısularının aşırı kullanımından, yukarıda bahsi geçen hızlı kentleşme ve bilinçsiz tarım faaliyetleri yüzünden içme suyu kaynakları pek çok farklı kirleticisi ile kirlenmektedir. Nitrarla birlikte içme sularında bulunabilen ve insan sağlığını tehdit eden arsenik, pestisitler, perklorat, kromat, uranyum gibi pek çok zararlı madde karşımıza çıkmaktadır. Uzak doğuda bulunan önemli metropol şehirlerde (Bangkok, Jakarta, Manila, Seul, and Taipei) yapılan araştırmalarda yeraltısularında önemli konsantrasyonlarda nitrat ve arseniğe rastlanmıştır (Hosono ve ark., 2011). Bu tür çalışmaların ülkemizde ki yeraltısuları içinde ortaya konması gerekmektedir. Birden fazla kirleticisi ile kirlenmiş suların arıtımı için uygun arıtım metotlarının da belirlenmesi gereklidir.

Nitrat giderimi için kullanılan pek çok proses bulunmaktadır. Bunların çoğu fiziko-kimyasal prosesler olup, uygulanabilirliği zor ve pahalı yöntemlerdir. Bu prosesler daha ziyade ileri arıtım metotları olarak karşımıza çıkmaktadır. Ototrofik ya da heterotrofik

bakteriyel denitrifikasyon, fiziko-kimyasal proseslere alternatif bir proses olarak karşımıza çıkmaktadır. Nitratın biyolojik denitrifikasyon ile arıtımı üzerine pek çok çalışma bulunmaktadır. Biyolojik denitrifikasyon prosesi ile nitrat %95'in üzerinde bir verimle kolaylıkla giderilebilmektedir (Şahinkaya ve ark., 2011, Moon ve ark., 2004, Wan ve ark. 2009, Zhang 2004). Ancak nitratla birlikte bulunabilen ikincil kirleticilerin arıtımı ve denitrifikasyona etkileri ve biyolojik denitrifikasyon prosesinin nitrat giderimi için uygulanabilirliği konusu -özellikle son zamanlarda- araştırmacıların ilgisini çeken önemli bir konudur. Ülkemizde ise içme suyu ve yeraltısuyu kaynaklarının kirlilik haritalarının oluşturulması, kirlenmiş içme sularının ekonomik ve etkili arıtımı üzerine çok az sayıda nitelikli çalışma bulunmaktadır. İçme sularından nitrat gideriminde başarıyla uygulanan biyolojik denitrifikasyon prosesinde, arsenik, pestisitler, perklorat, kromat, uranyum gibi insan sağlığını tehdit eden zararlı maddelerin, denitrifikasyonu olumsuz yönde etkileyebilecek konsantrasyon değerlerinin belirlenmesi veya nitratla birlikte arıtılabilirliklerinin ortaya konması önem arz etmektedir. Chung ve ark. 2007 yılında Kalifornia eyaletinde yer altısuyu kaynaklarından aldıkları örneklerde nitrat, perklorat, arsenat, selenat gibi birden çok kirleticiyle karşılaşmışlar, bu tür suların arıtımı için membran biyofilm reaktörler ile çalışmalar yürütmüşlerdir. Membran biyofilm kullanılarak gerçekleştirilen denitrifikasyon ile simultane olarak bu kirleticilerin giderilebileceğini öne sürmüşlerdir.

Bu konuda yapılacak çalışmalar öncesinde konunun irdelenmesi ve ilgili çalışmaların derlenerek içme sularında nitratla birlikte bulunabilen ikincil kirleticilerin araştırılması ve biyolojik denitrifikasyona etkisinin ortaya konması büyük önem teşkil etmektedir. Çünkü bir kirleticinin gideriminde etkili olan bir proses, birden fazla kirleticinin bir arada bulunduğu durumlarda olumsuz etkilenebilir veya daha etkili bir arıtım gerçekleşebilir. Bu nedenle bu makalede ülkemiz ve dünya literatüründeki ilgili makaleler taranarak konuyla ilgili olan kısımlar bir araya getirilmiş ve bulguların karşılaştırılması sağlanmıştır.

2. İçme Sularında Bulunan İkincil Kirleticiler ve Denitrifikasyona Etkileri

2.1. Arsenik

Son yıllarda, temiz su kaynaklarında nitratın dışında oldukça yaygınlaşan kirleticilerden biri de arseniktir. Arsenik çevreye suda çözünme yoluyla yayılmaktadır. Arseniğin su yoluyla ekosistemde dağılması canlılarda birikime neden olmaktadır. Yer kabuğunun içerdiği ortalama arsenik miktarı 0,5-2,5 mg/kg arasındadır (Mohan ve Pittman, 2007). Sulardaki arsenik miktarının çeşitliliği ise arazinin coğrafi yapısına, artezyen ve kuyu sularının derinliklerine ve kirletici kaynaklarının durumuna bağlıdır. Ortalama 100-300 m derinlikte, artezyen sularında arsenik konsantrasyonu 0,35-1,14 mg/L arasında iken, yüzeysel kuyu sularında 0-0,3 mg/L arasında bulunmuştur. Uzun süreli arsenik içeren suların tüketilmesi, insan vücudunda deri, akciğer, mesane ve böbrek kanseri, nörolojik bozukluklar,

kaslarda güç kaybı gibi sağlık problemlerine yol açmaktadır. Dünya sağlık örgütü (WHO) ve EPA, içme ve kullanma sularında 10 µg/L (ppb)' ye kadar arsenik bulunabileceğini, 50 ppb'den daha yüksek miktarlarda arsenik içeren suların ise kesinlikle kullanılmaması gerektiğini bildirmiştir (Yılmaz ve Ekici, 2004). BM'nin 2006 tarihli İnsani Gelişme Raporu'nda Türkiye, sularda arsenik konsantrasyonu yüksek ülkeler arasında gösterilmiştir. Ülkemizde yeraltısuyu kullanımı çok fazla olmakla birlikte bu suların kontrolü yapılamamaktadır. Özellikle son yıllarda Batı Anadolu havzalarında yeraltıları ve yüzeysel sularında ciddi bir arsenik kirlenmesi gözlemlenmektedir. Bu bölgelerde yeraltı ve yerüstü sularında arsenik, bor gibi birçok elementin hızlı oksitlenme, yüksek çözünürlük ve yer değiştirmelerine bağlı olarak normal standartların üstünde değerlere ulaştıkları görülmüştür. Örneğin, Emet havzasındaki yüzeysel sularında arsenik konsantrasyonu 21-655 µg/L arasında değişirken, yeraltısularında, arsenik konsantrasyonu 35-1660 µg/L arasında değişmektedir (Helvacı, 2005).

Ülkemizde, özellikle kuyu sularında arsenik konsantrasyonlarının belirlenerek arsenik kirlilik haritalarının çıkartılması gerekmektedir. Arsenikle kirlenmiş yeraltısularının arıtımı için kimyasal oksidasyon, koagülasyon, elektrokoagülasyon, iyon değiştirme, adsorpsiyon, ters ozmoz, elektrodializ gibi yöntemler kullanılmaktadır (Mohan ve Pittman, 2007). Ancak bu yöntemler uygulanabilirliği zor ve pahalı yöntemlerdir. Bu nedenle, içme ve kullanma sularında nitrat, arsenik gibi inorganik kirleticilerin arıtımında, biyolojik prosesler etkili bir yöntem olarak ön plana çıkmaktadır.

Literatürde hem arseniğin biyolojik denitrifikasyon prosesi ile arıtımı hem de arseniğin denitrifikasyona etkisi üzerine çalışmalar yapıldığı görülmektedir. Sun ve ark. (2010)'da yaptıkları bir çalışmada aktif alümina kullanarak arsenik (III)'ün oksitlenerek daha az toksik etkiye sahip arsenik (V)'e dönüşümünün denitrifikasyona etkisini incelemişlerdir. Arsenik biyolojik olarak sulardan tamamen giderilememekte, en fazla daha az toksik forma dönüştürülebilmektedir. Sun ve arkadaşları, 2 farklı biyoreaktörde (C1:nitrat varlığında, C2: nitrat verilmeden) arsenik (III) formunun denitrifikasyona etkisini incelemişlerdir. Çalışma sonunda nitrat varlığında arsenik (III)'ün başarılı bir şekilde arsenik (V) formuna dönüştürülebildiği görülmüştür. Ayrıca kullanılan aktif alümina'nın arseniği adsorbe edebildiği de kanıtlanmıştır (Sun ve ark., 2010).

Nitrat ve arsenik yeraltısularından biyolojik aktif karbon (BAC) sistemi ile etkili bir şekilde giderilebilmektedir. Upadhyaya ve ark. (2010), yaptıkları çalışmada bu sistemi kullanarak yeraltısularından nitrat ve arsenik gidermeyi başarmışlardır. İki farklı kolon reaktöre, reaktör A: Fe(II)+ asetat ve reaktör B: Fe(II) verilmiştir. Elektron vericinin asetat alıcının ise hem nitrat hem arsenik olduğu ortam koşullarında oluşan sülfür arsenik ile As_2S_3 oluşturularak etkin bir biçimde arseniğin giderilmesini sağlamıştır. Aynı zamanda A reaktörüne verilen Fe(II)'de FeS'e dönüşmüş ve suda bulunan arseniği adsorplayarak giderime katkıda

bulunmuştur. Sistemde heterotrofik denitrifikasyon ile nitratta biyolojik olarak tamamen giderilmiştir (Tablo 1).

Panthi ve ark. (2008) ise sulara bulunan arseniğin denitrifikasyona etkisini karbon kaynağı olarak uçucu yağ asitleri (VAFs) kullanarak denemişlerdir. Araştırmada anaerobik çürütücüde doğal olarak üretilen VAFs elektron verici olarak kullanılmıştır. Doldur boşalt reaktörlerde denitrifikasyon bakterileri üretilmiş, buradan alınan bakteriler ile kesikli reaktörlerde arseniğin denitrifikasyon üzerine etkisi çalışılmıştır. 4 adet kesikli reaktörlere sırasıyla 0, 5, 18 ve 25 mg/L konsantrasyonlarında arsenik verilmiştir. Arsenik verilmeyen kesikli reaktörlerde denitrifikasyon hızı 0,340 gNO₃-N/gVSS·d iken 25 mg/L arsenik konsantrasyonunda denitrifikasyon hızının 0,047 gNO₃-N/gVSS·d'e düştüğü görülmüştür. Yüksek konsantrasyonda arseniğin bu etkisine rağmen denitrifikasyonun başarıyla gerçekleştiği nitrattın giderildiği görülmüştür.

Tablo 1. Nitrat ve ikincil kirleticilerin biyolojik proseslerle giderimi

Proses	Kirletici	% Giderim	Referans
Kemolitotrofik denitrifikasyon	Nitrat ve Arsenik	% 92	Sun ve ark., (2010)
Biyolojik aktif karbon (BAC)	Nitrat	% 99	Upadhyaya ve ark., (2010)
	Arsenik	% 90	
Kesikli denitrifikasyon reaktörleri	Uçucu yağ asitleri, Nitrat ve Arsenik	% 28.7	Panthi ve ark. (2008)
Biyolojik aktif karbon ve buğday samanı	Endosülfan ($\alpha+\beta$) ve Nitrat	% 90	Aslan ve Türkman (2004)
Plastik dolgu malzemeli biyolojik denitrifikasyon	Nitrat	%99	Aslan ve Türkman (2006)
	Pestisit	%80	
Bioelectrochemical/adsorption	Nitrat ve Pestisit	n.a	Feleke ve ark., (2001)
Kükürt-kireçtaşı ototrofik denitrifikasyon	Nitrat ve Perklorat	% 74	Ju ve ark., (2006)
H ₂ , F ⁰ ve S ⁰ ile ototrofik denitrifikasyon	Nitrat	% 95	Ju ve ark., (2008)
	Perklorat	% 84	
Ototrofik denitrifikasyon	Nitrat ve Perklorat	n.a	Logan ve LaPoint (2001)
Kum ve plastik malzemeli yukarı akışlı biyoreaktörler	Nitrat	% 99	Min ve ark., (2004)
	Perklorat	% 48	

2.2. Pestisit

Uzun yıllardır tarımsal arazilerde kullanımı sonucu içme suyu kaynaklarının kirlenmesine neden olan bir başka kirleticide pestisitlerdir. Pestisitler, çoğunlukla yeraltı ve yüzeysel sularda ciddi ve dirençli bir kirliliğe neden olmaktadır (Aslan, 2002). Bu bileşiklerin farklı özelliklerine göre bazılarının kanserojen olduğundan şüphelenilmesinin yanı sıra insan ve çevre sağlığında farklı olumsuzluklara yol açtıkları bilinmektedir. Pestisitlerin bu etkilerinden dolayı birçok pestisit yasaklanmıştır. Fakat günümüzde yasaklanan bu pestisitlerin kalıntılarına su ortamında halen rastlanabilmektedir. (Aydın ve ark., 2002). Pestisitlerin çok düşük konsantrasyonları bile insan ve canlı sağlığı için ciddi bir tehlike arz etmektedir. WHO ve Türkiye İçme Suyu Standardına (TDWS) göre içme sularında tek bir pestisit limit değeri 0,1µg/l iken birkaçının birlikte değeri 0,5 µg/l olup bu değerlerin aşılmaması gerektiği düşünülmektedir. EPA tarafından ABD’de öncelikli bölge olarak tespit edilen 1416 bölgenin 143’ünün yeraltısuyu, yağmur suyu, kar suyu ve sediment numunelerinde 0,2 ile 0,8 µg/L düzeylerinde endosülfan bulunmuştur. Özellikle yoğun çeltik tarımının yapıldığı sahil bölgelerinde endosülfan konsantrasyonları çok daha yüksek çıkmıştır (Yazgan, 2001). Bu durum yeraltısularının pestisitler tarafından ciddi şekilde tehdit edildiğini ortaya koymakta ve içme sularının arıtımı için ekonomik ve uygulanabilir arıtım metotlarının ortaya konmasını gerekli kılmaktadır. Biyolojik denitrifikasyon prosesi ile nitrat ve pestisitlerin sudan gideriminde literatürde yer alan çalışma sayısı çok azdır. İçme sularında bulunan pek çok kirletici gibi pestisitlerde çoğunlukla kimyasal ve fiziksel metotlarla giderilmeye çalışılmaktadır.

Aslan ve Türkman (2004), yaptıkları bir çalışmada, önemli bir pestisit türü olan endosülfan ($\alpha+\beta$) ile nitratı, beyaz buğday samanı kullanarak biyolojik olarak gidermeye çalışmışlardır. Çalışmada kum ve aktif karbon yatak olarak kullanılmıştır. Substrat olarak kullanılan buğday samanı ile yüksek oranda nitratın giderildiği ve endosülfanında % 90 oranında giderildiği gözlenmiştir (Tablo 1). Kullanılan aktif karbon ile de çıkış suyunda görülen Toplam çözünmüş organik karbon (TÇOK), pestisit, renk gibi içme sularında bulunmaması gereken maddeler adsorplanarak uzaklaştırılmıştır.

Yine Aslan ve Türkman (2006) yaptıkları bir başka çalışmada, nitrat ve pestisitleri biyolojik olarak mikroorganizmayı destekleyici plastik dolgu malzemesi kullanarak gidermeye çalışmışlardır. 4 saat gibi kısa Hidrolik Bekletme Süresi (HRT)’de yüksek nitrat giderimi gözlediklerini ve önemli oranda pestisit gideriminin gerçekleştiğini bildirmişlerdir.

Farklı dolgu malzemeleri kullanılarak yapılan bir başka biyolojik denitrifikasyon çalışmasında ise Boley ve ark. (2006), poli-epsilon-kaprolakton (PCL) ile denitrifikasyonu

gerçekleştirmişlerdir. Bu polimer, substrat olarak kullanılarak nitrat giderimi sağlanmış ayrıca polimerin sorbent özelliği ile de alfa- endosülfan başarıyla giderilmiştir.

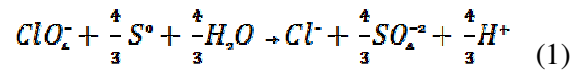
Literatür incelendiğinde yapılan çalışmaların çoğunluğunda ikincil kirleticilerin bir adsorban madde ile giderildiği görülmektedir. Benzer şekilde Feleke ve ark., (2001) içme sularından nitratı biyolojik denitrifikasyonla giderirken, pestisiti Granül Aktif Karbon (GAC) kullanarak elimine etmişlerdir (Tablo 1).

2.3. Perklorat

Perklorat suda kolaylıkla çözünebilen, uçucu olmayan, kimyasal olarak stabilitesi yüksek bir maddedir. İçme ve yeraltısularında sıklıkla görülen perklorat, özellikle roket yakıtlarının üretimi ve endüstriyel faaliyetlerden çevreye yayılmaktadır. 1950 yılından bu yana çevreye 15,9 milyon kg perkloratın deşarj edildiği bildirilmiştir (Ju ve ark., 2006). Perklorata maruziyetin en önemli etkisi tiroid hormonlarının yükselmesidir.

Perklorat içme sularında bulunabilen bir kirletici olarak nitratla benzer özellikler sergiler. Bu nedenle adsorpsiyon, kimyasal oksidasyon gibi arıtım prosesleri, perklorat giderimi için çok da uygulanabilir değildir. Son zamanlarda, perklorat giderimi için iyon değiştirici reçineler ve biyolojik arıtım metotları araştırmacıların üzerinde durduğu arıtım metotları arasındadır. Perklorat, biyolojik proseslerde anaerobik bakteriler tarafından elektron alıcı olarak kullanılır ve son ürün olarak klorür iyonuna kadar parçalanabilir (Ju ve ark., 2006).

Ju ve ark. (2006), elementel kükürtün elektron verici olarak kullanıldığı sistemde kemolitotrofik bakteriler ile perkloratın biyolojik olarak indirgenmesini çalışmışlardır. Kükürt-kireçtaşı ototrofik denitrifikasyon (SLAD) prosesinde, perklorat kolaylıkla klorür iyonuna dönüştürülmektedir (Reaksiyon 1).



Çalışmada, perklorat elektron alıcı olarak rol oynadığından önce sadece perklorat varlığında SLAD proste perklorat giderimi gözlemlenmiş daha sonra nitrat eklenerek iki kirleticinin birlikte giderim etkisi ortaya konmaya çalışılmıştır. Nitrat yokluğunda perkloratın 5 gün gibi bir sürede tamamen giderildiği görülürken, artan nitrat konsantrasyonlarında perklorat gideriminin yavaşladığı görülmüştür.

Farklı inorganik elektron vericiler kullanılarak perkloratın indirgenmesi mümkün olmaktadır. Yine Ju ve ark. 2008'de yaptıkları çalışmada, Hidrojen gazı (H₂), Demir (F⁰) ve Elementel Kükürt'ün (S⁰) elektron verici olarak perkloratın indirgenmesine etkilerini araştırmışlardır. H₂ elektron verici olarak kullanıldığında perklorat indirgenmesi 8 günde gerçekleşirken, S⁰ ile 22. günde, F⁰ ile de 37. günde perkloratın yaklaşık %84'ü indirgenmiştir

(Tablo 1). Ayrıca sistemde oluşan sülfürlü bileşikler (sülfür ve tiyosülfat) elektron verici olarak perklorat giderimini desteklemiştir.

Logan ve LaPoint (2001), perklorat ile kirlenmiş gerçek yeraltısuyu kullandıkları çalışmalarında, perklorat ve nitratın ototrofik denitrifikasyon ile arıtılabilirliğini çalışmışlardır. Çalışılan yeraltısuyu büyük oranda nitrat içermesine rağmen, perklorat ile birlikte nitratta başarılı bir biçimde giderilmiştir. Çalışmada perkloratın suda nitrat ile birlikte bulunduğu, uygulanan proses ile daha iyi giderildiği rapor edilmiştir.

Birden fazla kirleticinin bulunduğu yeraltısuyunun pilot ölçekli bir biyoreaktörde arıtım çalışmalarında Min ve ark., (2004), perkloratı klorür iyonuna kadar parçalayan özel bir bakteri (*Dechlorosoma sp. KJ.*) ile çalışmışlardır. Çalışmada kullanılan yeraltısuyu aynı zamanda iki uçucu organik bileşik olan perkloretilen ve trikloretilende içermektedir. Çalışmada kum ve plastik malzeme içeren biyoreaktörler kullanılmıştır. Çalışmada perklorat sudan tamamıyla giderilirken kullanılan malzemelerde yüzey alanı ve gözenekliliğin önemli olduğu görülmüştür. Yeraltısuyunda bulunan perkloretilen and trikloretilenin perklorat ve nitratın giderimine olumsuz bir etkisinin olmadığı görülmüştür.

3. Sonuç ve Değerlendirme

Bu çalışmada, yer altı ve içme sularından nitrat ve ikincil kirleticilerin gideriminin biyolojik denitrifikasyona etkisi ortaya konmaya çalışılmış ve literatürde konuyla ilgili yapılmış çalışmalar derlenmiştir. İçme sularında yer alan pek çok kirleticisi fiziksel ve kimyasal yöntemlerle giderilebilmektedir. Ancak bu yöntemlerin pahalı veya uygulanabilirliği zor yöntemler oluşu araştırmacıları daha ekonomik ve uygulanabilir yöntemler bulmaya yöneltmektedir. Bu amaçla, biyolojik arıtım uygun bir alternatif olarak değerlendirilmektedir. İçme sularında bulunan nitrat biyolojik denitrifikasyon prosesiyle ucuz ve kolay bir şekilde sulardan giderilebilmektedir. Nitratla birlikte ikincil kirleticilerle kirlenen sularda ise biyolojik denitrifikasyon prosesinin uygulanabilirliği çok yeni çalışılmaya başlanmış bir konudur. Mevcut çalışmalar göstermektedir ki, nitrat giderimi ile birlikte içme sularında sıklıkla bulunabilen arsenik, pestisit, perklorat gibi kirleticiler, biyolojik denitrifikasyon prosesi veya prosese yapılacak ilave adsorbantlar ile birlikte arıtılabilir. İçme ve yeraltısularında bulunabilen ve insan sağlığını tehdit eden pek çok kirleticinin ucuz ve uygulanabilir bir yöntem olan biyolojik olarak arıtımının araştırılması gerekmektedir. Şimdiye kadar yapılan çalışmalar ikincil kirleticiler ile kirlenmiş içme sularında biyolojik arıtımın uygulanabilir ve etkili bir yöntem olduğunu göstermektedir. Biyolojik denitrifikasyonun, bu kirleticilerin pek çoğunun bir arada bulunması durumunda uygulanabilirliğinin belirlenebilmesi için bu konuda yapılan araştırmaların artırılması ve genişletilmesi gerekmektedir.

Kaynaklar

- Aslan S., Türkman A. (2003). İçme Sularından biyolojik denitrifikasyon yöntemiyle nitrat gideriminde ortam koşullarının etkisi. DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi. 5, 17-25.
- Aslan, S. (2002). Combined Biological Removal of Pesticides and Nitrates in Drinking Waters. PhD thesis, Dokuz Eylul University, Turkey.
- Aslan S. ve Türkman A. 2004. Simultaneous biological removal of endosulfan ($\alpha+\beta$) and nitrates from drinking waters using wheat straw as substrate. Environment International 30, 449–455.
- Aslan S. ve Türkman A. (2006). Nitrate and pesticides removal from contaminated water using bionitrification reactor. Process Biochemistry 41, 882–886.
- Böke N. (2008). The Effect Of Pesticide Adsorption On Biological Denitrification Of Drinking Water. Ege University Graduate School of Applied and Natural Sciences Bornova, Izmir.
- Chung J., Rittmann B.E., Wright W.F., Bowman R.E. (2007). Simultaneous bio-reduction of nitrate, perchlorate, selenate, chromate, arsenate, and dibromochloropropane using a hydrogen-based membrane biofilm reactor, Biodegradation, 18:199–209.
- Feleke Z., Sakakibara Y. (2001). Nitrate pesticides removal by a combined bioelectrochemical/adsorption process. Water Sci Technol., 43(11): 25–33
- Helvacı C. (2005). Batı Anadolu’da Arsenik ile Bor Mineralleri İlişkisi ve Sağlığa Etkileri. Tıbbi Jeoloji Sempozyumu, Türkiye.
- Hosono T., Nakano T., Shimizu Y., Onodera S., Taniguchi M. (2011). Hydrogeological constraint on nitrate and arsenic contamination in Asian metropolitan groundwater, Hydrol. Process. 25, 2742–2754.
- Ju X., Field J. A., Sierra-Alvarez R., Salazar M., Bentley H., Bentley R. (2006). Chemolithotrophic Perchlorate Reduction Linked to the Oxidation of Elemental Sulfur. Biotechnology and Bioengineering, Vol. 96, No: 6.

Ju X., Field J. A., Sierra-Alvarez R., Byrnes D. J., Bentley H., Bentley R. (2008). Microbial perchlorate reduction with elemental sulfur and other inorganic electron donors. *Chemosphere* 71,114–122 .

Liu H., Jiang. W., Wan D., Qu J. (2009). Study of a combined heterotrophic and sulfur autotrophic denitrification technology for removal of nitrate in water. *Journal of Hazardous Materials*, 169, 23–28.

Logan B. E., LaPoint D. (2001). Treatment of perchlorate- and nitrate-contaminated groundwater in an autotrophic, gas phase, packed-bed bioreactor, *Water Research* 36, 3647–3653.

Min B., Evans P., Chu A., Logan B.E. (2004). Perchlorate removal in sand and plastic media bioreactors, *Water Research* 38, 47–60.

Mohan D., Pittman C. U. (2007). Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents - A critical review. *Journal of Hazardous Materials*, 142, 1-53.

Moon H. S., Chang S. W., Nam K., Choe J., Kim J. Y. (2006). Effect of reactive media composition and co-contaminants on sulfur-based autotrophic denitrification. *Environmental Pollution*, 144, 802-807.

Panthi S. R., and WAREHAM D. G. (2008). The effect of arsenite on denitrification using volatile fatty acids (VFAs) as a carbon source, *Journal of Environmental Science and Health Part A* 43, 1192–1197.

Sahinkaya E., Dursun N., Kilic A., Demirel S., Uyanik S., Cinar O. (2011). Simultaneous heterotrophic and sulfur-oxidizing autotrophic denitrification process for drinking water treatment: Control of sulfate production. *Water Res.*

Sun W., Sierra-Alvarez R., Field J. A. (2010). The Role of Denitrification on Arsenite Oxidation and Arsenic Mobility in an Anoxic Sediment Column Model With Activated Alumina. *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 107, No: 5.

Upadhyaya G., Jackson J., Clancy T.M., Hyun S.P., Brown J., Hayes K.F., Raskin L. (2010). Simultaneous removal of nitrate and arsenic from drinking water sources utilizing a fixed-bed bioreactor system. *Water Research* 44, 4958- 4969.

Tuğrul, Z. (2006). Toz Halinde Fe0 ve Al0 ile Nitratın Kimyasal Denitrifikasyonu. Yüksek Lisans Tezi Çevre Mühendisliği Anabilimdalı, Isparta.

Wan D., Liu H., Qu J., Lei P., Xiao S., Hou Y. (2009). Using the combined bioelectrochemical and sulfur autotrophic denitrification system for groundwater denitrification. *Bioresource Technology*, 100 142–148.

Yazgan, M. (2001), Endosülfamın Sulardan Ozon Oksidasyonu ile Giderilmesi İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul,4-6, 59, 64s.

Yesilnacar M.I., Sahinkaya E., Naz M., Ozkaya B. (2008). Neural network prediction of nitrate in groundwater of Harran Plain, Turkey. Environ. Geol. 56, 19-25.

Yılmaz O., Ekici K. (2004). Van Yöresinde İçme Sularında Arsenikle Kirlenme Düzeyleri. YYÜ Vet Fak Derg. 15, 47-51.

Zhang T.C. (2004). Development Of Sulfur-Limestone Autotrophic Denitrification Processes For Treatment Of Nitrate-Contaminated Groundwater In Small Communities, Final Report, Midwest Technology Assistance Center (MTAC).