



Research Article / Araştırma Makalesi
PERCHLORATE REMOVAL WITH INORGANIC ELECTRON DONORS

Umut ÇETİN*, Betül GÖNCÜ, Deniz UÇAR

Harran Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Osmanbey Kampüsü, ŞANLIURFA

Received/Geliş: 08.01.2015 Revised/Düzeltilme: 03.03.2015 Accepted/Kabul: 02.04.2015

ABSTRACT

Perchlorate could easily reach to underground water since it has low adsorption properties. In natural ways, it forms in the reaction of chlorine with ozone gases and accumulates in the several regions (i.e. Atacama /Chile) in the ground. Perchlorate also presents in playa crust, hanksite, sylvinite and potash ore. One of the most common methods for perchlorate removal is the reduction of perchlorate to harmless Cl⁻ ions in the presence of an electron donor. Several organic and inorganic electron donors are being used for this purpose. Although inorganic electron sources, has some drawbacks such as slow kinetics (Fe⁰), explosive nature (H₂) and releasing of other contaminants (S⁰), they does not contaminates water with organic residuals therefore has been preferred in recent years. In this study, common inorganic electron sources were investigated and their performances were compared.

Keywords: Perchlorate, inorganic electron sources, elemental sulfur, hydrogen, iron.

İNORGANİK ELEKTRON VERİCİLER İLE PERKLORAT GİDERİMİ

ÖZET

Perklorat, düşük adsorbe olma özelliği nedeniyle kullanıldığı kaynaktan yeraltı sularına kolaylıkla karışabilmektedir. Doğal yollardan ise, atmosferde klor ile ozon gazının reaksiyonu ile oluşup yeryüzünde çeşitli bölgelerde (Atacama/Şili) birikebilmektedir. Perklorat ayrıca playa kabuğu, hanksit, silvit ve potas cevheri gibi bazı minerallerin yapısında da doğal olarak bulunabilmektedir. Perkloratın giderimi için kullanılan en yaygın yöntem bir elektron vericinin varlığında zararsız Cl⁻ iyonuna indirgenmesidir. Bu amaçla çeşitli organik ve inorganik elektron vericiler kullanılmaktadır. İnorganik elektron kaynakları, yavaş reaksiyon kinetikleri (Fe⁰), patlayıcı doğaları (H₂) ve başka kirleticilerin ortama salınmaları (S⁰) gibi dezavantajlara sahip olmalarına rağmen su ortamına organik kalıntı bırakmadıkları için son dönemlerde tercih edilmektedir. Bu çalışmada perkloratın indirgenmesi için kullanılan yaygın inorganik elektron kaynakları incelenmiş ve performansları kıyaslanmıştır.

Anahtar Sözcükler: Perklorat, inorganik elektron kaynakları, elementel kükürt, hidrojen, demir.

1. GİRİŞ

Perklorat (ClO₄⁻), perklorik asitten elde edilen tuzlardır. Doğal ve antropojenik kaynaklardan içme sularına karışan perklorat, NH₄ClO₄ formuyla hava yastığı, havai fişek gibi bazı ürünlerde, füze – roket gibi askeri silahlarda ve bazı ilaç endüstrilerinde (hipertiroidizm tedavisinde) kullanılmaktadır [1]. Perklorat, doğal yollardan ise atmosferde ozon ile klor gazlarının reaksiyonu neticesinde oluşmaktadır [2]. Ayrıca ClO₄⁻ kurak bölgelerde bulunan nitrat yataklarında da

* Corresponding Author/Sorumlu Yazar: e-mail/e-ileti: umut-cetin@outlook.com, tel: (414) 344 00 20 /1381

bulunabilmektedir (Atacama Çölü/Şili). Bu bölgelerdeki nitratın gübre olarak kullanılmasıyla ClO_4^- yeraltı sularında nitrat ile birlikte bulunabilmektedir.

Amonyum perklorat, sudaki yüksek çözünürlüğü (200 g/L) ve düşük adsorpsiyon eğilimi nedeniyle içme sularına kolaylıkla karışabilmektedir [3]. Perklorat, tiroit bezlerinin iyot bağlamasını engelleyerek vücuttaki tiroit hormonlarının (triiodotironin-T3 ve tiroksin-T4) konsantrasyonunu düşürmektedir. Bu hormonlar yetişkinlerde bazal metabolizmayı, çocuklarda ise büyüme ve gelişmeyi düzenlerler. Bu nedenle içme sularında perklorat varlığı, bazal metabolizmaya bağlı birçok hastalığı tetiklemektedir [4].

Düşük konsantrasyonlardaki perklorat ölçümü son on yılda gelişen analitik yöntemlerle mümkün olmuştur. Buna bağlı olarak başta ABD olmak üzere birçok ülkede içme sularında perklorat kontaminasyonu tespit edilmiştir. Ancak perklorat henüz Dünya Sağlık Örgütü (WHO), Avrupa Birliği, TS266 (insani tüketim amaçlı sular yönetmeliği) ve EPA'ya ait içme suyu standartlarında yer almamaktadır. ABD'de bulunan bazı eyaletler bu nedenle kendilerine ait standartları belirlerken (Arizona, 14 µg/L; Massachusetts, 2 µg/L; Nevada, 18 µg/L), EPA geçici limiti 15 µg/L olarak bildirmiştir [5].

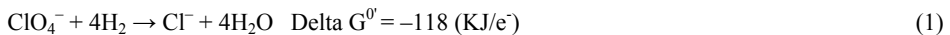
$\text{ClO}_4^-/\text{Cl}^-$ indirgenmesi 1.38 V'luk bir redoks potansiyeline sahiptir[6] ve bu nedenle ClO_4^- indirgenmesi termodinamik olarak mümkündür. Mikrobiyal ClO_4^- indirgenmesi ClO_3^- ve ClO_2^- ara ürünlerini oluşturarak Cl^- ve O_2 üretir. Bu indirgenme sürecinde ClO_4^- 'ün ClO_3^- 'e indirgenmesi hız sınırlandırıcı adımdır. Geniş spektrumda fakültatif mikroorganizmalar, asetat gibi basit organik elektron vericilerini kullanarak ClO_4^- üzerinden büyüyebilirler. Organik elektron vericiler ile ClO_4^- indirgenmesi yüksek verimde gerçekleşmesine rağmen, bu süreçte içme suyunda organik kalıntı riski mevcuttur[5].

İçme suyu şebeke sistemlerinde bulunabilecek organik bir kirlilik dağıtım yapılarında mikrobiyal büyümeye sebebiyet verebilir. Ayrıca klor ile reaksiyon vererek dezenfeksiyon yan ürünlerinin oluşmasına sebep olabilir. İnorganik elektron kaynakları bu sorunu ortadan kaldırmaktadır. Bu nedenle son dönemlerde organik elektron vericiler yerine perkloratın biyolojik indirgenmesi için bir dizi inorganik elektron kaynağı (H_2 , Fe^0 , S^0 , H_2S , S_2O_3 vs.) çalışmalara konu olmaktadır. Hidrojen patlayıcı doğası ve birçok alternatif elektron kaynağına nazaran yüksek maliyetli olmasına rağmen yüksek verimde çalışması ve hiçbir suretle organik/inorganik kalıntı bırakmayan temiz doğası sebebiyle tercih edilmektedir [7–10]. Demir bir diğer ucuz ve temini kolay elektron kaynağı olmasına rağmen yavaş reaksiyon hızı kullanımını sınırlandırmaktadır [11–13]. Kükürt ise yavaş çözünen ve sürekli eklenmesi gerekmeyen bir elektron kaynağı olduğundan diğer elektron kaynaklarına nazaran ciddi avantajlara sahiptir. Ancak suda yüksek nitrat azotu konsantrasyonu bulunması durumunda çıkış suyunda istenmeyen bir iyon olan sülfat gözlenebilir [14]. Birçok avantaja sahip olan inorganik elektron kaynaklarını literatürde ele alan bir değerlendirme bilindiği kadarı ile mevcut değildir. Mevcut çalışmada ototrofik perklorat giderimi için kullanılan inorganik elektron kaynakları ve bu kaynakların avantaj ve dezavantajları, kullanım ve performansları açısından değerlendirilmiştir.

2. ELEKTRON KAYNAKLARI

2.1. Hidrojen

Elektron verici olarak hidrojenin kullanılması oksitlenmiş kirleticilerin indirgenmesinde oldukça ideal bir yöntemdir. Hidrojen organik kalıntı bırakmaması ve suda çözünebilir olması nedeni ile birçok araştırmacı tarafından tercih edilmektedir. Hidrojen ayrıca toksik olmayıp diğer organik elektron vericiler ile kıyaslandığında düşük maliyetlidir [15]. Hidrojen kullanılarak perklorat indirgenmesi termodinamik olarak mümkündür (Reaksiyon 1).



Çalışmalarda elektron verici olarak hidrojenin kullanılması tek başına organik kirlenme riskini ortadan kaldırmamaktadır. Organizmalar için elektron kaynağı ile beraber karbon kaynağı

da inorganik bileşiklerden sağlanmalıdır. Bu amaçla kurulacak reaktörlerde organik madde yerine sadece karbondioksiti karbon kaynağı olarak kullanan bakteriler ile çalışmak mümkündür. Dechloromonas sp. çalışmalarda bu amaçla kullanılmaktadır. Bu amaçla kurulan reaktörlerde kemoototrofik bir büyüme ile 28 günlük inkübasyonun ardından 3 mM'lık perklorat başarılı ile giderilmiştir. Zhang ve arkadaşlarının yaptığı bu çalışmada Dechloromonas sp. paket yataklı bir biyofilm reaktörden izole edilmiş olup maksimum 10 mM'lık perkloratın tamamı başarılı bir şekilde indirgenmiştir. Çalışmada kullanılan bu gram negatif ve fakültatif bakteri biyokütlesindeki karbonun tamamını CO₂'den elde ederek kemoototrofik bir büyüme gerçekleştirilmiş [8]. Dechloromonas sp. organik elektron verici ya da karbon kaynağına ihtiyaç duymamasıyla önemli bir avantaja sahiptir. Bu nedenle birçok çalışmada kullanılmıştır [16].

Nerenberg vd. (2006), Dechloromonas sp. türü için kinetik katsayılarını ortaya koymuştur. Yapılan çalışmada q_{max} perklorat için 3.1 mg/mgkuru ağırlık x gün olarak bulunurken, K değeri 0.14 olarak rapor edilmiştir. Diğer önemli kinetik katsayılardan hücre büyüme verimi (growth yield) 0.23 mgkuru ağırlık/mg ve ölüm katsayısı (b) 0.055/gün olarak tespit edilmiştir. Çalışmada önemli bir parametre olan mikrobiyal büyüme için gerekli sınır perklorat konsantrasyonu 14 µg/L olarak tespit edilmiştir. Mikrobiyal büyüme yeterli oranda elektron alıcı ve verici varlığında mümkün olabilmektedir. 14 µg/L'nin altındaki konsantrasyonlarda tek elektron alıcı perklorat ise elektron alıcının yetersiz olması nedeniyle indirgeme gerçekleşmemekte ve bakteriyel büyüme durmaktadır [7]. Bu konsantrasyondaki perkloratın indirgenebilmesi ve mikrobiyal büyümenin sağlanabilmesi için ise diğer elektron alıcılara (oksijen ya da nitrat) ihtiyaç duyulmaktadır. Ancak yüksek oksijen ya da nitrat konsantrasyonu perklorat indirgemesini inhibe edebileceğinden [17] bu oran dikkatle ayarlanmalıdır.

Tek bir kültür yerine birkaç farklı kültürün bir araya gelmesi ile nitrat ve perklorat indirgemesi yapılabilmektedir. Giblin vd. (2000) dört bakteri gurubunun bir araya gelmesi ile nitrat ve perkloratı başarılı bir şekilde indirgemıştır. 120 mL lik biyoreaktör ile 1 mL/dakika akış oranında 740 µg/L'lik giriş konsantrasyonunu 4 µg/L seviyesine indirgeyebilmişlerdir. Daha yüksek akış oranlarında ortaya çıkabilecek verim azalmasının, biyokütlenin üniform hale getirilmesi, pH'nın düzenlenmesi ve hidrojen temininin düzenlenmesi ile giderilebileceği rapor edilmiştir. Akış oranının artmasıyla indirgeme verimi azalmış ve bu durum yazarlar tarafından biyokütlenin üniform olmayan dağılımı, pH'daki kararsızlık ve hidrojenin sınırlı temini ile açıklanmıştır. Yazarlar 1 mL/dakika akış oranında perkloratı, içme suyu şebekelerinde soruna neden olabilecek harici karbon kaynağı ekmeden gidermeyi başarmışlardır [18]. Hidrojen kullanılarak perklorat dışında bir dizi diğer oksitlenmiş kirletici grubu daha az toksik ya da daha az çözünebilir formlara dönüştürülebilir. Bu durum ayrıca bakteriyel büyümeyi desteklemeyen konsantrasyonlardaki perkloratın giderilmesi için avantaj sağlamaktadır. Bu amaçla nitrat, perklorat ile kontamine olmuş sularda bulunabildiği için en yaygın ikincil kirleticidir. Nitrat dışında selanat, kromat, arsenat ve dibromokloropropan bu amaçla kullanılabilir [19]. Nerenberg ve Rittmann, hidrojen bazlı lif membran biyofilm (hollow-fiber membrane) kullanarak perklorat ve bir dizi diğer oksitlenmiş kirleticinin giderimini çalışmışlardır. Diğer yazarların aksine tek bir bakteriyel kültür yerine karma kültür kullanılarak 1 mg/L giriş konsantrasyonunda kirleticinin arıtımı yapılmıştır. Perklorat giderimi için bazı durumlarda diğer başka kirleticilerin bulunması gerekmektedir [7]. Yazarlar bu nedenle 5 mg/L nitrat ya da 8 mg/L oksijeni birincil elektron alıcı olarak kullanıp 1 mg/L perkloratı sisteme vererek 25 dakikalık hidrolik bekleme süresinde çalışmışlardır. Nitrat ve oksijen tüm çalışmada %99 un üzerinde ve perklorat oksijen reaktöründe %98'in üzerinde giderilirken nitrat reaktöründe giderim %36'da kalmıştır. Oksijen reaktörünün yüksek verimi, bu reaktörün daha öncesinde perklorat arıtımı yapması ve mikroorganizmaların perklorat giderimine alıştırılmış olmasına bağlanmaktadır [15]. Perklorat giderimine etki eden çevresel faktörler [20] Chaudhuri ve arkadaşlarının çalışmasında incelenmiş ve perklorat indirgemesinin sadece anaerobik koşullarda gerçekleştiği bildirilmiştir.

Nerenberg ve Rittmann'ın çalışmasına benzer olarak lif membran biyofilm yerine, sadece membran biyofilm reaktörün kullanıldığı bir diğer çalışmada Chung ve arkadaşları yine bir dizi oksitlenmiş kirleticinin (nitrat, perklorat, selenat, kromat, arsenat ve dibromokloropropan) arıtımını çalışmışlardır. Çalışmada gerçek ve sentetik yeraltı suyu örnekleriyle çalışan ekip, 10 mg N/L seviyesindeki nitratı, 0.01 mg/L'nin altına düşürürken, 60 µg/L seviyesindeki perkloratı da Kaliforniya yerel perklorat standardı (California notification level) olan 6 µg/L'nin altına indirgemıştır. Özetle hidrojen bazlı reaktörler, perklorat dışında bir dizi diğer oksitlenmiş kirleticinin (klorat, klorit, bromat, kromat, selenat, selenit arsenat diklorometan vs.) gideriminde hızlı ve başarılı bir şekilde kullanılabilir. Bu sayede perklorat indirgemesi yüksek verimle gerçekleştirilebilir. Söz konusu kirletim birçok yeraltı suyu için yaygın bir durumdur [19].

Ototrofik süreçlerdeki en büyük dezavantajlardan biri reaksiyonun daha yavaş gerçekleşmesidir. Perklorat içeren bir su, doymun olmayan akış modunda sürekli sistemde 1.5 dakikalık bekleme süresinde %5'lik hidrojen ve karbondioksit gaz karışımı ile reaksiyona tabi tutulmuştur. Çalışmada 73±2 µg/L perklorat ve 21±2 mg/L nitrat içeren su ototrofik gaz fazlı paket yataklı reaktörde arıtılmış ve %25±5 lik verim gözlenmiştir [10]. Yazarlar aynı reaktörde sentetik olarak hazırlanmış yeraltı suyu analizleri de gerçekleştirmiş olup %17±3'lük verim gözlemlenmiştir (79±3 µg/L perklorat ve 22±2 mg/L nitrat varlığında).

Literatürde hidrojen gazı kullanılarak perklorat indirgemesi üzerine çok daha çeşitli çalışmalar mevcuttur. Doymun olmayan akış modunda yapılan bir diğer çalışmada ise aynı oranda hidrojen ve karbondioksit karışımı ile 50 mg/L giriş perklorat konsantrasyonu ile 10 gün boyunca çalışılmış ve reaktör dolgu malzemesi üzerinde bir biyofilm oluşması sağlanmıştır. 140 gün boyunca sabit hidrolik yükleme oranında 740 µg/L'lik perklorat sisteme verilmiş ve 1.1-1.3 dakikalık bekleme sürelerinde %38 ± 9'lük giderim verimi elde edilmiştir (230 µg/L). Yazarlar çalışmayı detaylandırarak kesikli kinetik testler icra etmişler ve yarı doymunluk sabitlerini hidrojen ve perklorat için sırasıyla 0.036 ± 0.014 mM H₂ ve 0.15 ± 0.06 mM olarak hesaplamışlardır [21].

Perkloratın biyolojik indirgenmesi sırasında ortaya çıkabilen klorat da hidrojen bazlı biyoreaktörlerde başarılı bir şekilde giderilebilmektedir. Kroon ve Ginkel yaptıkları çalışmada perklorat indirgemesine benzer şekilde 3.2 mM/L.h'lik kloratın elektron alıcı olarak indirgenmesini sağlamışlardır[9]. Çalışmada hidrojen elektron verici olarak kullanılmış olup 14.5 mmol/L.s'lik hidrojen tüketim oranı gözlenmiştir (6 saatlik HRT ile).

Birçok çalışmada elektron kaynağı olarak başarı ile kullanılan hidrojen organik kalıntı bırakmaması, çözünebilir olması ve toksik özellik göstermemesi gibi avantajlara sahip olması nedeni ile birçok araştırmacı tarafından tercih edilmektedir. Ayrıca organik elektron kaynakları ile kıyaslandığında ucuz olmasına rağmen, hidrojenin maliyeti yüksektir. Patlayıcı doğası nedeniyle de kullanımı zordur [12].

2.2. Demir

Fe⁰ güçlü bir indirgeyicidir (E⁰ = - 0.44 V) ve nitroaromatikler, nitraminler ve azot boyaları gibi birçok okside olmuş kirleticinin indirgenerek arıtımında kullanılmaktadır. Termodinamik olarak perkloratın klorür iyonuna indirgenmesi Fe⁰ varlığında mümkün olsa da son zamanlarda yapılan çalışmalar perkloratın ortam koşullarındaki hızının oldukça yavaş olduğunu göstermektedir [22,23]. Demir metali toprak ve yeraltı suyunda arıtım faaliyetleri için güçlü bir indirgeyici olması nedeniyle ilgi uyandırmaktadır. Ayrıca demir; ucuz, kolay temin edilebilir ve kullanımı kolay bir metaldir. Perklorat indirgemesinde en önemli dezavantajı ise yavaş kinetiğidir. Bu nedenle birçok araştırmacı sıcaklık [11] ve pH [22] gibi çeşitli parametreleri deneyerek bu süreci hızlandırmaya çalışmaktadır. Sıfır değerlikli demirin indirgeme reaksiyonlarında kullanılması esas olarak su ile korozyonu sonucunda oluşan H₂ gazı ile sağlanmaktadır. Bu reaksiyonda demir su ile reaksiyon vererek elektronlarını H₂ gazına transfer eder (Reaksiyon 2). H₂ gazındaki elektronlar ile de Reaksiyon 1'de görüleceği üzere ClO₄⁻ indirgemesi gerçekleştirilebilir.

**Çizelge 2.1** Hidrojenin elektron kaynağı olarak kullanılması ile perklorat indirgenmesi çalışmaları

Referans	Amaç	Ana hatları ile sonuçlar
Zhang vd., 2002	Yeraltı suyu arıtımı	<ul style="list-style-type: none"> CO₂ tek karbon kaynağı olarak kullanılmıştır 10 mM perklorat tamamen giderilmiştir.
Nerenberg vd., 2006	Bakteriyolojik arıtmada kinetik oluşturma	<ul style="list-style-type: none"> Perklorat için q_{max} 3.1 mg/mg kuru ağırlık x gün ve K değeri 0.14 olarak bulunmuştur. Hücre büyüme verimi 0.23 mg kuru ağırlık/mg ve ölüm katsayısı (b) 0.055/gün olarak bulunmuştur. Mikrobiyal büyüme için gerekli sınır perklorat konsantrasyonunun 14 µg/L olduğu tespit edilmiştir.
Giblin vd., 2000	İçme suyu şebekesinde perklorat giderimi	<ul style="list-style-type: none"> 740 µg/L'lik perklorat 4 µg/L seviyesine indirgenmiştir. 1mL/dakika akış oranında perklorat karbon kaynağı eklemeyen giderilmiştir.
Nerenberg ve Rittmann (2004)	Hidrojen bazlı lif membran biyofilm sistemini kullanarak giderim	<ul style="list-style-type: none"> Elektron alıcı olarak nitrat ve oksijen kullanılmıştır. %98 perklorat giderimi sağlanmıştır %99 'un üzerinde nitrat giderimi sağlanmıştır
Chung vd., 2007	Gerçek ve sentetik yeraltı suyu arıtımı	<ul style="list-style-type: none"> 60 µg/L olan perklorat 6 µg/L'nin altına indirgenmiştir.
Logan ve LaPoint, 2002	Doğru olmayan akış modunda arıtım ve sentetik yeraltı suyu arıtımı	<ul style="list-style-type: none"> Perklorat ve nitrat gideriminde %25±5 lik verim gözlemlenmiştir. Sentetik yeraltı suyunda %17±3'lük verim gözlemlenmiştir. %38 ± 9'lük giderim verimi elde edilmiştir. Hidrojen ve perklorat için yarı doyumluk sabitleri sırasıyla 0.036 ± 0.014 mM H₂ ve 0.15 ± 0.06 mM olarak hesaplanmıştır.
Kroon ve Ginkel	Klorat giderimi	<ul style="list-style-type: none"> Hidrojen elektron verici, klorat elektron alıcı olarak kullanılmıştır.
Son vd., 2006	Perkloratı hidrojenle gidermek	<ul style="list-style-type: none"> Hidrojen elektron kaynağı olarak kullanılmıştır.

Düşük reaksiyon hızının artırılması için çeşitli çalışmalarda bir dizi işletme parametresi test edilmektedir. Yu ve arkadaşları yaptıkları çalışmada Fe⁰ ile perklorat indirgenmesi üzerine pH'nın, debinin ve giriş perkloratının etkisini izlemişlerdir. 0.3 saat ile 63 saat arasında değişen bekleme sürelerinde 40 ile 600 µg/L arasında değişen giriş perklorat konsantrasyonları için %99 un üzerinde verim elde edilmiştir. Hidrojen kullanımında olduğu gibi karma kültür içeren reaktörler, tek bir bakteri kültürü ile aşılanmış reaktörlere nazaran daha yüksek performans gösterebilmektedir. Yu ve arkadaşları kısa bekleme sürelerinde karma kültür ile işlettikleri reaktörde, Dechloromonas sp. ile aşılanmış reaktöre nazaran daha yüksek verim elde etmişlerdir[13].

Fe⁰ benzer bir çalışmada yine elektron kaynağı olarak kesikli sistemlerde kullanılmıştır. Çalışmada demirin su ile korozyonundan üretilen H₂ gazı elektron verici olarak kullanılmış ve perklorat zarsız klorür iyonuna dönüştürülmüştür. Reaksiyon monod tipi kinetikleri takip etmiş olup r_{max} 9200 µg/g kuru ağırlık x saat olarak bulunmuştur, yarı doyumluk sabiti ise K_s 8900 µg/L dir [24]. Perklorat indirgenmesi bir dizi çevresel faktörün etkisi altındadır. pH bu faktörlerin

başında gelmekte ve pH'daki yükseliş ya da düşüşler performansı etkilemektedir [24]. Nötral pH değerlerinde perklorat indirgemesi hızlı bir şekilde başlarken, pH'daki yükseliş reaksiyon hızını olumsuz etkileyebilmektedir.[13]

Perklorat 1.38 V'luk redox potansiyeli ile güçlü bir oksidant olmasına rağmen [6] okside edici gücü, yüksek aktivasyon enerjisi (120 kJ/mol) nedeniyle sınırlanmıştır [25]. Yüksek aktivasyon enerjisi esas olarak perkloratın yapısından kaynaklanmaktadır. Klor atomunun dört taraflı oksijen ile çevrelenmiş olması, aşılması gereken bir enerji bariyeri teşkil etmekte ve yaygın indirgeyicilerin klora doğrudan ulaşmasını engellemektedir. Bunun sonucu olarak, çalışmalarda yaygın olarak kullanılan birçok indirgen madde ciddi bir perklorat giderimi gösterememiştir [5]. Oh ve arkadaşları bu enerji bariyerini aşmak için yüksek sıcaklıklarda perkloratın Fe⁰ ile indirgenebilirliğini test etmiştir. Hipoteze göre yüksek ısı enerjisi perklorata ait yüksek enerji bariyerini aşacak ve yüksek verimde perklorat indirgemesi gözlenebilecekti. Bu amaçla yapılan çalışmada mikrodalga ve yaygın blok ısıtıcı kullanılarak 200 °C sıcaklıkta ve 1 saat gibi bir sürede 1 mM giriş konsantrasyonundaki perkloratın %98'inin indirgenmesi sağlanmıştır [11]. Düşük sıcaklıklarda ise daha düşük sonuçlar bulunmuş olup (125 °C 'de %40 giderim verimi) sistemin büyük ölçekli uygulamalar için kullanılabilirliği ekonomik kaygılar nedeniyle şüphelidir.

Demir ile perklorat giderimi üzerine benzer bir sıcaklık çalışması Cao ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Oh ve ekibinin aksine daha makul sıcaklıklarda çalışan ekip mikro ve nano boyuttaki demir parçacıkları kullanarak perklorat giderimi sağlamışlardır. Artan sıcaklıklarda gram nano demir partikülü başına bir saatte artan mg değerlerinde perklorat giderimi gözlemlenmiştir (0.013, 0.10, 0.64 ve 1.52 mg perklorat/g nano-part demir.saat). Yazarlar demir ile perklorat arasındaki aktivasyon enerjisini 79.02±7.75 kJ/mol olarak hesaplamışlardır. İdeal termodinamik koşullara rağmen, bu reaksiyonun oldukça yüksek aktivasyon enerjisi perkloratın bu yöntemle giderilmesinin yavaş hızı nedeniyle sınırlandırılmış ortaya koymuştur [26].

Çizelge 2.2 Demirin elektron kaynağı olarak kullanılması ile perklorat indirgemesi çalışmaları

Referans	Amaç	Ana hatları ile sonuçlar
Yu vd. 2007	Karma ve saf bakteri türleri ile demir varlığında perklorat giderimi	<ul style="list-style-type: none"> • Fe⁰elektron kaynağı olarak kullanılmıştır. • %99 verim elde edilmiştir. • Fe⁰in elektron verici olduğu karma kültürlü reaktörlerde tek bakteri kültürlü reaktörlere göre daha yüksek verim elde edilmiştir.
Yu vd., 2006	Kesikli reaktörler ile demir varlığında perklorat giderimi	<ul style="list-style-type: none"> • Fe⁰kesikli reaktörde elektron kaynağıolarak kullanılmıştır. • Demirin su ile korozyonundan üretilen H₂ gazı elektron verici olarak kullanıldı ve perklorat klorüre dönüştürülmüştür.
Oh vd., 2006	Yüksek sıcaklıklarda perkloratın indirgenebilirliğini ölçmek	<ul style="list-style-type: none"> • Yüksek sıcaklıkta 1 saatte 1mM giriş konsantrasyonundaki perkloratın %98'inin indirgemesi sağlanmıştır. • Düşük sıcaklıklarda ise (125°C'de) %40 giderim verimi sağlanmıştır.
Cao vd., 2005	Yüksek sıcaklıklarda perkloratınıindirgenebilirliğiniölçmek	<ul style="list-style-type: none"> • Demir ile perklorat arasındaki aktivasyon enerjisini79.02±7.75 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

2.3. Kükürt

Kükürt düşük bakım gereksinimi nedeniyle oldukça uygun bir elektron kaynağıdır. 20°C'deki sudaki çözünürlüğü 5 µg/L olup [27] bu sayede dolgu malzemesi olarak kullanılabilir[28–30]. Bu da sürekli besleme ya da havalandırma gereksinimini (H₂'de olduğu gibi) ortadan

kaldırmaktadır. Kükürt perklorat indirgemesi için çeşitli çalışmalarda kullanılmış olup stokiometrisi reaksiyon 3'deki gibidir.



Reaksiyon 3'te görüldüğü üzere sistem asidite ve sülfat üretmektedir. Bu nedenle prosesin sürekli bir alkalinite ihtiyacı olmaktadır. Kireçtaşı bu amaçla kullanılabilmesi gibi [30], giriş suyuna eklenebilecek çözünmüş alkalinite kaynakları ile de bu ihtiyaç giderilebilir [14]. Sülfat ise içme suyu standartlarını aşmamalıdır. Avrupa Birliği, TS266 (insani tüketim amaçlı sular yönetmeliği) ve EPA'ya ait içme suyu standartlarında sülfat 250 mg/L olarak verilmektedir. Bu sınır değer aşmadan 258 mg/L perklorat indirgenbilir. Ancak perklorat içme sularında genellikle mikrogram mertebelerinde bulunduğundan alkalinite ya da çıkış sülfat konsantrasyonu için tek başına bir sorun teşkil etmez. Perklorat içme sularında genellikle mg/L mertebelerindeki nitrat ile birlikte bulunduğundan alkalinite ve sülfat konsantrasyonları değerlendirilirken nitrat göz önünde bulundurulmalıdır.

İstridye kabuğu parçaları, reaktör içerisinde dolgu malzemesi olarak görev yaparken, kireçtaşının bir alternatifi olarak alkalinite sağlayabilir. Bu malzemenin kullanılması ile yapılan bir çalışmada 13 saatlik bekleme süresinde 5 - 8 mg/L ClO_4^- giriş konsantrasyonu 0.5 mg/L'nin altına düşürülebilmektedir [31]. Ancak içme suyu kontaminasyon limitleri değerlendirildiğinde mg/L mertebelerindeki perklorat kirliliği gerçekçi değildir. Yazarların yaptıkları bir diğer denemede 60 - 120 $\mu\text{g/L}$ giriş konsantrasyonunda 7.5 saatlik bekleme süresinde çıkış suyu perklorat seviyesi 4 $\mu\text{g/L}$ 'nin altına indirilmiştir.

Nitrata benzer bir durum içme suyunda çözünmüş oksijen olması durumunda da gerçekleşmektedir (Reaksiyon 4). Massachusetts'te bulunan ve ClO_4^- ile kirlenmiş bir akiferden alınan yeraltı suyu ile yapılan çalışmada 250 L'lik pilot ölçekli yukarı akışlı paket yataklı reaktörde perklorat giderimi gerçekleştirmişlerdir [32]. Kükürt elektron verici olarak kullanıldığında su içinde bulunabilen oksijen ile reaksiyon vererek (Reaksiyon 4) sülfat üretmektedir. Dolayısıyla sudaki çözünmüş oksijenin hesaplamalara dikkate alınması gerekmektedir.



Oksijenin sudan uzaklaştırılması için giriş suyu N_2 gazı ile havalandırılabilmesi gibi, çeşitli kimyasalların suya eklenmesi ile de sağlanabilir [32]. Sodyum sülfid giriş suyundan oksijenin giderilmesinde kullanılabilir de kükürt ile eşzamanlı oksidasyon redüksiyon verip iki ürün verebilen (disproportion) bakterileri harekete geçirecek sülfat indirgenmesine sebep olabilir. Bu durumda ClO_4^- indirgenmesi olumsuz etkilenebilir. Boles ve arkadaşları (2012) yaptıkları kesikli çalışmada bu durum nedeniyle düşük verimde ClO_4^- indirgenmesini sağlarken, sürekli sistemlerde ise reaktörün alt yarısında sülfat indirgenmesi gözlemlenmiştir. Sülfid eklenmesinin durdurulmasının ardından ise reaktörün %96'lık bir verimle 12 saatlik bekleme süresinde bir performansa ulaşmasıyla çıkış suyu ClO_4^- konsantrasyonu 4.2 $\mu\text{g/L}$ seviyelerine indirilmiştir.

Elementel kükürt ile perklorat indirgemesi için gerekli aşu çamuru aktif çamur ünitelerinden elde edilebilir. Buradan alınan aşu ile perklorat kükürt varlığında klorür iyonuna indirgenerek mikrobiyal büyüme için gerekli enerjiyi açığa çıkartabilir. Kükürt kullanımı ile gerçekleştirilen bakteriyel büyüme ikileme süresi 1.7 gün iken, ortama az miktarda organik karbon ve elektron kaynağı eklenmesi ile bu süre 0.9 güne çekilebilmiştir. Ju ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada inorganik bir elektron verici olan kükürt ile organik bir elektron verici olan pirüvat kıyaslanmış ve bu iki elektron kaynağı sırası ile 0.41 ve 0.81 gün^{-1} 'lik büyüme oranları (μ_{max}) sergilemişlerdir [27]. Ju ve arkadaşları bir yıl sonra yaptıkları çalışmada elementel kükürt ile elde edilen perklorat giderim hızını elementel halde demir ve hidrojen gazı ile kıyaslamışlardır. Bu amaçla aerobik ve anaerobik ortamlardan aldıkları çamur ile kesikli deneyler icra etmişler ve elektron kaynağı olarak H_2 kullanıldığı durumda her iki çamur grubunun da perklorat indirgemelerini başarılı bir şekilde yapabildiğini gözlemlemişlerdir. Yapılan kıyas testlerinde ise 3 mM'lık ClO_4^- başlangıç konsantrasyonunda H_2 , elementel kükürt ve elementel

demir için perklorat giderim hızını sırasıyla 0.37, 0.18 ve 0.085 mg/gün olarak tespit etmişlerdir. Tüm çalışma boyunca ise maksimum hız aktif çamurdan alınan çamur ile kurulan reaktörde, elektron kaynağı olarak elementel kükürt kullanılarak 1.12 mM perklorat giderimi/gün olarak gözlemlenmiştir [33].

Kükürt bir dizi avantaja sahip olmasına rağmen içme sularında toksik ve istenmeyen bir durum olan H_2S üretimini tetikleyebilir. Ayrıca yüksek konsantrasyonlarda perklorat indirgenmesi gerektiğinde suda yine istenmeyen bir anyon olan sülfatın artmasına sebep olabilmektedir. Reaksiyon 3'ten de görüleceği üzere g indirgenen perklorat başına 1.3 g sülfat üretilmektedir. Perklorat ile birlikte yaygın olarak bulunabilen bir diğer kirlenici olan nitrat için ise giderilen g nitrat azotu başına 7.54 g sülfat üretilmektedir. Ortamda oksijenin de bulunması durumunda oksijen eşdeğeri kadar sülfatın da üretilebileceği göz önünde bulundurulursa, kükürtün kullanıldığı ototrofik perklorat – nitrat/perklorat giderim sistemlerinde özenle takip edilmelidir.

Çizelge 2.3 Elementel kükürt ile yapılan perklorat indirgemesi çalışmaları ve ana hatları ile elde edilen sonuçlar

Referans	Amaç	Ana hatları ile sonuçlar
Boley vd., 2012	Yeraltı suyu arıtımı	<ul style="list-style-type: none"> Kükürt elektron verici olarak kullanılmıştır. Kesikli sistemde düşük verim elde edildi, sürekli sistemde %96 lık verim elde edildi (ClO_4^- konsantrasyonu 4.2 $\mu g/L$ seviyelerine dönüştürülmüştür).
Ju vd., 2007	Karşılaştırmalı perklorat giderim hızı tespiti	<ul style="list-style-type: none"> İkilenme süresi 1.7 günden 0.9 güne düşürülmüştür. Elektron verici olarak kükürt ve pirüvat kıyaslandı ve büyüme oranları sırasıyla 0.41 ve 0.81 $gün^{-1}$ olarak elde edilmiştir.
Ju vd., 2008	Karşılaştırmalı perklorat giderim hızı tespiti	<ul style="list-style-type: none"> Kesikli deneylerde elektron kaynağı olarak elementel kükürt, hidrojen ve elementel demir kıyaslanmıştır. 3 mM'lık ClO_4^- konsantrasyonu hidrojen, elementel kükürt ve elementel demir için giderim hızı 0.37, 0.18 ve 0.085 mg/gün olarak tespit edilmiştir. Maksimum hız aktif çamurdan alınan çamur ile kurulan reaktörde, elektron kaynağı olarak elementel kükürt kullanıldı ve günde 1.12 mM'lık perklorat giderimi gözlemlenmiştir.
Sahu vd., 2009	İstiridye kabuğu kullanılarak giderim.	<ul style="list-style-type: none"> İstiridye kabuğu parçaları alkalinite kaynağı olarak kullanıldı ve 5-8 mg/L lik giriş konsantrasyonu 0.5 mg/L ye indirgenmiştir.

2.4. Sülfür ve Sodyum Sülfid

Sülfür içme sularında istenmeyen bir kirlenici olup yüksek konsantrasyonlarda toksiktir. Sülfür kullanımı ile perkloratın giderimi üzerine çalışmalar söz konusu toksisite nedeniyle oldukça sınırlıdır. Perkloratın indirgemesi için sülfürün elektron kaynağı olarak kullanıldığı bazı çalışmalarda başarıya ulaşılmıştır. Ancak toksik doğası nedeni ile 5 mM seviyelerindeki yüksek sülfür konsantrasyonu toksik olarak bildirilmiştir [33]. Sülfür başka bir çalışmada da indirgeyici olarak kullanılmıştır. Fakültatif anaerobik ve gram negatif bir bakteri olan CKB suşu asetatin

yanında propionat, butirat, laktat, süksinat, fumarat, malat ya da maya özütünü de elektron kaynağı olarak kullanılabilmesinin yanında demir ve sülfür indirgemesi yapabildiği de rapor edilmiştir [34].

Bazı çalışmalarda sülfür istenmeyen bir durum olarak rapor edilmiştir [32]. Kükürt bazı ototrofik süreçlerde oksijen, çıkış sülfat konsantrasyonunu artırdığı için istenmez. Bu nedenle su N₂ gibi inert gazlar ile havalandırılır [30] ya da suya sodyum sülfite eklenir. Sodyum sülfite Boles ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada oksijensizleştirmek için kullanılmış ve kükürt üzerinden büyüyerek sülfat indirgeyen bakterilerin aktivitesini arttırmıştır. Sonuç olarak ortaya çıkan sülfür, Ju ve arkadaşlarının 2008 yılında yaptıkları çalışmalarına paralel etki göstermiş ve proses performansını düşürmüştür.

H₂, S⁰ ve demir gibi elektron vericilerin performanslarının kıyaslandığı bir çalışmada S₂O₃²⁻ test edilmiş ve yedi günlük bekleme süresi sonunda giriş perklorat konsantrasyonunun %70'ini giderebilmiştir. Perklorat giderimi Cl⁻ ve SO₄²⁻ üretimi ile orantılı olduğundan SO₄²⁻ konsantrasyonu 7 günlük süreçte perkloratın indirgenmesi ile beraber hızla artmıştır. Giderilen perklorat miktarı üretilen sülfat konsantrasyonu ile tam uyum gösterememiş ve bu durum yazarlar tarafından S₂O₃²⁻'nin kolay reaksiyona girmesi şeklinde açıklanmıştır.

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

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

3. SONUÇ

İçme sularında mikrogram mertebelerinde bulunabilen perklorat vücutta tiroksin hormonlarının konsantrasyonunu düşürerek bir dizi rahatsızlığa sebep olmaktadır. Giderim yöntemleri içinde ise en etkin olanı biyolojik indirgemedir. Bu sayede perklorat zararsız klorür iyonuna dönüştürülebilir. Biyolojik indirgeme sürecinde organik elektron vericilerin kullanılması, çıkış suyunda oksitlenmemiş organik kalıntı kalmasına ve dolayısı ile dezenfeksiyon yan ürünleri oluşumu ile su dağıtım yapılarında biyolojik kirlilik gibi sorunlara neden olabilir. Bu indirgeme inorganik karbon ve elektron kaynakları ile yapıldığında çıkış suyunun organik kirlenme riski azalmaktadır. Bu çalışmada ototrofik denitrifikasyonla perklorat indirgenmesinde kullanılan farklı elektron kaynakları kıyaslanmıştır. Hidrojen patlayıcı doğasına rağmen yüksek verimde çalışıp temiz bir doğası vardır. Demir ise kolay ve ucuz temini olmasına rağmen reaksiyon hızı oldukça yavaştır. Kükürt granüler halde birçok çalışmada reaktör malzemesi olarak kullanılabilir ancak sülfat ve asidite üretmesi dezavantajlarıdır. Tüm dezavantajlarına rağmen inorganik kaynaklar suda dezenfeksiyon yan ürünleri oluşturmazlar.

Acknowledgments / Teşekkür

Bu çalışma TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir (Proje No: 113Y023)

REFERENCES / KAYNAKLAR

- [1] Bardiya N., Bae J.H. "Dissimilatory perchlorate reduction: a review", *Microbiol. Res.*, 166, 237–54, 2011.
- [2] Kang N., Jackson W.A., Dasgupta P.K., Anderson T.A. "Perchlorate production by ozone oxidation of chloride in aqueous and dry systems", *Sci.Total Environ.*, 405, 301–9, 2008.
- [3] Parette R., Cannon F.S. "The removal of perchlorate from groundwater by activated carbon tailored with cationic surfactants", *Water Res.*, 39, 4020–8, 2005.
- [4] Crump K.S., Michaud P., Téllez C Reyes R., et.al., "Does perchlorate in drinking water affect thyroid function in newborns or school-age children?", *J. Occup. Environ. Med.*, 42, 603–612, 2000.
- [5] Srinivasan R., Sorial G.A. "Treatment of perchlorate in drinking water: A critical review", *Sep. Purif. Technol.*, 69, 7–21, 2009.
- [6] Urbansky E.T. "Perchlorate in the Environment", Springer US, Boston, 2000.
- [7] Nerenberg R., Kawagoshi Y., Rittmann B.E., "Kinetics of a hydrogen-oxidizing, perchlorate-reducing bacterium", *Water Res.*, 40, 3290–3296, 2006.
- [8] Zhang H., Bruns M.A., Logan B.E., "Perchlorate reduction by a novel chemolithoautotrophic, hydrogen-oxidizing bacterium", *Environ. Microbiol.*, 4, 570–576, 2002.
- [9] Kroon G.M., Van Ginkel C.G., "Biological reduction of chlorate in a gas-lift reactor using hydrogen as an energy source", *J. Environ. Qual.*, 33, 2026–2029, 2004.
- [10] Logan B.E., LaPoint D., "Treatment of perchlorate- and nitrate-contaminated groundwater in an autotrophic, gas phase, packed-bed bioreactor", *Water Res.*, 36, 3647–53, 2002.
- [11] Oh S.Y., Chiu P.C., Kim B.J., et.al., "Enhanced reduction of perchlorate by elemental iron at elevated temperatures", *J. Hazard. Mater.*, 129, 304–7, 2006.
- [12] Son A., Lee J., Chiu P.C., et.al. "Microbial reduction of perchlorate with zero-valent iron", *Water Res.*, 40, 2027–2032, 2006.
- [13] Yu X., Amrhein C., Deshusses M., et.al., "Perchlorate reduction by autotrophic bacteria attached to zerovalent iron in a flow-through reactor", *Environ. Sci. Technol.*, 41, 990–7, 2007.
- [14] Sahinkaya E., Dursun N., "Sulfur-oxidizing autotrophic and mixotrophic denitrification processes for drinking water treatment: Elimination of excess sulfate production and alkalinity requirement", *Chemosphere.*, 89, 144–149, 2012.
- [15] Nerenberg R., Rittmann B.E., "Hydrogen-based, hollow-fiber membrane biofilm reactor for reduction of perchlorate and other oxidized contaminants", *Water Sci. Technol.*, 49, 223–30, 2004.
- [16] Shrouf J.D., Scheetz T.E., et.al., "Casavant Isolation and characterization of autotrophic, hydrogen-utilizing, perchlorate-reducing bacteria", *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 67, 261–8, 2005.
- [17] Choi H., Silverstein J., "Inhibition of perchlorate reduction by nitrate in a fixed biofilm reactor", *J. Hazard. Mater.*, 159, 440–445, 2008.
- [18] Giblin T., Herman D., Frankenberger W.T., "Removal of Perchlorate from Ground Water by Hydrogen-Utilizing Bacteria", *J. Environ. Qual.*, 29, 1057–1062, 2000.
- [19] Chung J., Rittmann B.E., Wright W.F., et.al. "Simultaneous bio-reduction of nitrate, perchlorate, selenate, chromate, arsenate, and dibromochloropropane using a hydrogen-based membrane biofilm reactor", *Biodegradation*, 18, 199–209, 2007.
- [20] Chaudhuri S.K., O'Connor S.M., Gustavson R.L., et.al., "Environmental factors that control microbial perchlorate reduction", *Appl. Environ. Microbiol.*, 68, 4425–4430, 2002.

- [21] Miller J.P., Logan B.E., “Sustained Perchlorate Degradation in an Autotrophic , Gas-Phase, Packed-Bed Bioreactor”, *Environ. Sci. Technol.*, 34, 3018–3022, 2000.
- [22] Moore A.M., De Leon C.H., Young T.M., “Rate and extent of aqueous perchlorate removal by iron surfaces”, *Environ. Sci. Technol.*, 37, 3189–98, 2003.
- [23] Urbansky E.T., Schock M.R., “Issues in managing the risks associated with perchlorate in drinking water” *J. Environ. Manage.*, 56, 79–95, 1999.
- [24] Yu X., Amrhein C., Deshusses M., et.al. “Perchlorate reduction by autotrophic bacteria in the presence of zero-valent iron” *Environ. Sci. Technol.*, 40, 328–34, 2006.
- [25] Gu B., Dong W., Brown G.M., et al., “Complete degradation of perchlorate in ferric chloride and hydrochloric acid under controlled temperature and pressure” *Environ. Sci. Technol.*, 37, 2291–2295, 2003.
- [26] Cao J., Elliott D., Zhang W., “Perchlorate Reduction by Nanoscale Iron Particles” *J. Nanoparticle Res.*, 7, 499–506, 2005.
- [27] Ju X., Field J.A., Sierra-Alvarez R., et.al. “Chemolithotrophic perchlorate reduction linked to the oxidation of elemental sulfur” *Biotechnol. Bioeng.*, 96, 1073–1082, 2007.
- [28] Demirel S., Uyanık İ., Yurtsever A., Çelikten H., et.al., “Simultaneous Bromate and Nitrate Reduction in Water Using Sulfur-Utilizing Autotrophic and Mixotrophic Denitrification Processes in a Fixed Bed Column Reactor” *CLEAN - Soil, Air, Water*, 42, 1185–1189, 2014.
- [29] Sahinkaya E., Yurtsever A., Aktaş Ö., et.al., “Sulfur-based autotrophic denitrification of drinking water using a membrane bioreactor” *Chem. Eng. J.*, 268, 180–186, 2015.
- [30] Sahinkaya E., Dursun N., Kilic A., “Simultaneous heterotrophic and sulfur-oxidizing autotrophic denitrification process for drinking water treatment: Control of sulfate production” *Water Res.*, 45, 6661–6667, 2011.
- [31] Sahu A.K., Conneely T., Nüsslein K.R., et.al., “Biological perchlorate reduction in packed bed reactors using elemental sulfur” *Environ. Sci. Technol.*, 43, 4466–71, 2009.
- [32] Boles A.R., Conneely T., McKeever R., et.al., “Performance of a pilot-scale packed bed reactor for perchlorate reduction using a sulfur oxidizing bacterial consortium” *Biotechnol. Bioeng.*, 109, 637–646, 2012.
- [33] Ju X., Sierra-Alvarez R., Field J., et.al., “Microbial perchlorate reduction with elemental sulfur and other inorganic electron donors” *Chemosphere.*, 71, 114–22, 2008.
- [34] Bruce R., Achenbach L., Coates J.D., “Reduction of (per)chlorate by a novel organism isolated from paper mill waste” *Environ. Microbiol.*, 1, 3, 19–29, 199.