

# *Aspergillus niger* ile sucul ortamdan fenol bileşiklerinin biyosorpsiyonu

İlknur GÜLER ŞENTÜRK, Hanife BÜYÜKGÜNGÖR\*

Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 55139, Kurupelit, Samsun

## Özet

*Alıcı ortam için 1 µg/l gibi düşük konsantrasyonda bile oldukça toksik bir madde olan fenolik bileşiklerin toksisitesinden dolayı Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Örgütü (EPA) ve Avrupa Birliği fenollerini birincil kirletici olarak adlandırmaktadır. Son yıllarda halk sağlığı ve çevre kalitesi konusunda artan ilgi belirli kirleticilerin kabul edilebilir çevresel seviyelere getirilmesi konusunda sınırlamaların getirilmesine yol açmıştır. Bu yüzden atıksulardan fenollü bileşiklerin giderilmesi büyük bir çevresel problem olmaktadır. Özellikle de biyosorpsiyon, atıksu ve sucul çözeltiler, proses atıksuları ve içme sularının büyük hacimlerinden düşük konsantrasyonlu organikler ve diğer kirleticilerin giderimi için iyi bilinen bir tekniktir. Bu amaçla fenol ve klorofenollerin, endüstriyel atıksulardan ileri bir arıtım yöntemi olan biyosorpsiyon yöntemiyle giderimi üzerine farklı parametrelerin etkilerini incelemek amacıyla ayrıntılı bir çalışma yürütülmüştür. Demir-çelik endüstrileri, petrol, pestisit, boya, çözücü, ve diğer kimyasal proses endüstrilerinin en önemli hammaddelerinden olan fenol ve türevlerinin canlı *Aspergillus niger* ile biyosorpsiyonu incelenmiştir. Fenol, 2-klorofenol (2-KF) ve 4-klorofenol (4-KF)'ün biyosorpsiyonu üzerine biyokütle konsantrasyonu, başlangıç pH'ı, başlangıç fenol ve klorofenol konsantrasyonu ve temas süresi gibi deneysel parametrelerin etkileri araştırılmıştır. Arıtım sonucunda fenol ve 2-KF 48 saat içinde dengeye ulaşırken 4-KF 96 saatlik biyosorpsiyon işleminden sonra dengeye ulaşmıştır. Denge sonunda her üç bileşik için de düşük kirletici konsantrasyonlarında % 90'nın üzerinde giderim verimi elde edilmiştir. Ayrıca yapılan izoterm çalışmaları sonucunda fenol, 2-KF ve 4-KF biyosorpsiyon mekanizmasını en iyi tanımlayan modelin Langmuir izoterm modeli olduğu bulunmuştur.*

**Anahtar Kelimeler:** *Biyosorpsiyon, fenol, 2-klorofenol, 4-klorofenol, Aspergillus niger.*

\*Yazışmaların yapılacağı yazar: Hanife BÜYÜKGÜNGÖR. hbuyukg@omu.edu.tr; Tel: (362) 312 19 19 dahili: 1220. Makale metni 29.10.2009 tarihinde dergiye ulaşmış, 30.10.2009 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 30.06.2010 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

## **Biosorption of phenol compounds from aqueous solutions by the *Aspergillus niger***

### **Extended abstract**

Most of phenol compounds are recognized as organic contaminants in environmental systems (Bilgili, 2006). Phenols may occur in domestic and industrial wastewater, natural water, and potable water supplies during the chlorination of water and sewage, phenol is readily transformed into chlorophenols. Chlorinated organic compounds are a major source of pollution. Chlorophenols are used extensively in the manufacture of fungicides, herbicides, insecticides, pharmaceuticals, preservatives, glue, paint, fibers, leather, and as intermediates in chemical synthesis (Nadavala et al., 2009). Industrial sources of pollutants such as phenolic resin production (400 mg/L), refineries (50 mg/L), shale dry distillation (200 mg/L) and naphthalenic acid production (12 mg/L), etc. generate large quantities of phenols (Hameed, 2008).

These compounds impart unpleasant taste and odor even at low concentrations in water and can exert negative effects on different biological processes. Also they cause serious environmental problem since biological degradation of phenolics occurs too slowly or does not occur at all. Phenolic compounds are one of them and of great concern because they are toxic and are known to be carcinogenic when present at elevated levels in the environment (Mangrulkar, 2008; Hamdaoui ve Naffrechoux, 2007). The European Union and US Environmental Protection Agency have listed phenol and phenolic compounds on the priority-pollutants list (Gomez et al., 2009) and the 80/778/EC directive lays down a maximum concentration of 0.5 mg/L for total phenols in drinking water (Hamdaoui ve Naffrechoux, 2009). Thus, the removal of phenols from such streams is considered to be necessary before discharging to the environment (Bilgili, 2006).

Different methods designed to remove phenols have been projected. The methods include, biological treatment, reverse osmosis, physicochemical method, solvent extraction, activated carbon, adsorption, chemical oxidation, photodegradation, coagulation flocculation, etc. are commonly used techniques for removing phenols and associated organic substances (Hameed et al., 2008; Radhika and Palanivelu, 2006). Although these wastewaters can be treated effectively by conventional physical and

chemical techniques, such treatments are very complex and expensive (Bódalo vd., 2006).

Biosorption, in particular, is a well-established technique for the removal of low concentrations of organic and other pollutants from large volumes of potable water, process effluents, wastewater, and aqueous solutions. A detailed study was conducted to investigate the effects of the parameters on the removal of phenol and its derivatives via biosorption method which are sophisticated treatment methods.

The aim of this study is to determine the usage potential of the live *A. niger* as biological material for the removal of phenol (Ph), 2-chlorophenol (2-CP) and 4-chlorophenol (4-CP) from aquatic mediums. The effects of experimental parameters such as biomass concentration, the initial pH, initial phenol and chlorophenol concentration and contact time on the biosorption of Ph, 2-CP and 4-CP were investigated.

After the treatment process, it is found out that Ph and 2-CP reached equilibrium in 48 hour, where as 4-CP reached equilibrium following a 96 hour biosorption time. At the end of the equilibrium, 90 % removal efficiency was obtained for each of the three compounds at the low contaminant concentrations. Langmuir and Freundlich isotherm models were analyzed for biosorption of Ph, 2-CP and 4-CP and it was found that Langmuir isotherm model was the best model for the biosorption.

The data obtained in this study show clearly that the initial pH, *A. niger* concentration, the initial phenol and chlorophenol concentration and contact time are very important parameters for the removal efficiency. As a result of a batch system study, it is found out maximum biosorption rate for phenol, 2-CP, and 4-CP at 10 g/L *A. niger* concentration at natural pH were obtained.

The experimental results indicated that the biomass dosage and initial phenol and chlorophenol concentration were important parameters affecting the adsorption capacity that increased with decreasing biomass dosage. Biosorption capacity rose with increasing phenol and chlorophenol concentration. However, it resulted in a reduction of biosorption capacity which suggested inhibitory effect of phenol on biomass activity when phenol concentration was raised above specific concentration.

**Keywords:** Biosorption, phenol, 2-Chlorophenol, 4-Chlorophenol, *Aspergillus niger*.

## Giriş

Halk sağlığı ve su kalitesi açısından dikkat edilmesi gereken bir atık türü de demir-çelik endüstrileri, petrol, petro-kimya, kömür işleme, fenol üretim endüstrileri, reçine üretimi, pestisit, boya, çözücü, ilaç, ahşap koruyucu kimyasallar, kağıt ve kağıt hamuru ve diğer kimyasal proses endüstrilerinin en önemli hammaddelerinden olan fenol, 2-klorofenol ve 4-klorofenoldür (Aksu ve Yener, 1998). Fenoller yüksek toksisitesi, yüksek oksijen ihtiyacı (teorik olarak, 2,4 kg O<sub>2</sub>/kg fenol) ve düşük biyolojik parçalanma özelliğinden dolayı Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Örgütü (EPA) ve Avrupa Birliği tarafından birincil kirletici olarak adlandırılmıştır. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından fenoller için sulara izin verilebilir konsantrasyon 0.001 mg/L ve izin verilebilecek maksimum konsantrasyon 0.002 mg/L olarak belirlenmiştir. 1 µg/L gibi düşük konsantrasyonda bile içme suyunda önemli tat ve koku problemleri yaratır ve organizmalara zarar verir. Fenollü bileşiklerin çoğu insan sağlığına zarar verici potansiyele sahip oldukları için tehlikeli kirletici olarak sınıflandırılır. Bu sebeple fenolik maddeler alıcı su ortamlarına deşarj edilmeden önce dikkatli arıtım gerektiren çok yaygın organik kirleticiler arasındadır. Bu yüzden, proseslerden ya da atık akımlarından fenollerin imhası ya da giderimi önemli bir çevresel problem olmuştur. Geleneksel olarak biyolojik arıtım, aktif karbon adsorpsiyonu, biyosorpsiyon, iyon değişirme, ozon ile kimyasal oksidasyon ve çözücü ile ayırma atıksudan fenol ve türevlerini gidermek için çok yaygın olarak kullanılan yöntemlerdir (Hamdaoui ve Naffrechoux, 2007).

Fenolün giderimi için önerilen çeşitli teknikler arasında biyolojik arıtım çevreye dost, pratik ve ekonomik olarak gösterilmektedir. Biyolojik arıtım fenolün tamamen mineralize olmasına ve ürünlerin daha az zararlı bir forma dönüşmesine yol açar. Büyüme için enerji ve karbon kaynağı olarak fenolü kullanma yeteneğinden dolayı fenolün parçalanmasında sayısız mikroorganizma kullanılmaktadır (Hsieh vd., 2008).

Son yıllarda biyolojik arıtım yöntemlerinden birisi olan biyosorpsiyon yöntemiyle fenol ve

klorofenol giderimi konusunda yapılan çalışmaların sayısında artış görülmektedir. Bu nedenle biyolojik materyal olarak *Aspergillus niger* (bir mantar türü) seçilerek endüstriyel atıksularda bulunan fenol ve türevlerinin giderilmesine yönelik bir çalışma yapılmıştır. Çalışmada endüstriyel atıksularda bulunan fenol ve klorofenol bileşiklerinin biyosorpsiyon yöntemiyle giderilmek istenmesi durumunda biyosorpsiyon işlemi üzerinde etkili olan pH, temas süresi, biyokütle miktarı ve kirletici konsantrasyonu gibi parametrelerin etkisi araştırılmıştır.

## Materyal ve metot

### Mikroorganizma ve yetiştirme koşulları

Deneylerde kullanılan bir fungus türü olan *Aspergillus niger* (RSHMB-04017) Refik Saydam Hıfzısıhha Başkanlığı'ndan temin edilmiştir. *A. Niger*, damıtık suda dekstroz (20 g/L), pepton (10 g/L) ve maya ekstraktı (3 g/L) içeren bir sıvı büyüme ortamına aşılansmıştır. Sıvı besiyerinin 100 mL'si 250 mL'lik erlene konmuştur. Daha sonra *A. niger* sıvı besiyerine ekilmiştir. Ekim işleminden sonra *A. niger* kültürü 125 rpm'e ayarlanmış döner çalkalayıcıya yerleştirilerek 25°C'de 3-4 günlük inkübasyondan sonra kültürlenmiştir (Kapoor ve Viraraghavan, 1998).

### Biyosorpsiyonda kullanılan mikroorganizmanın hazırlanması

Çalışmalar esnasında canlı *A. niger* biyokütle olarak kullanılmıştır. Yumaklar halinde büyüme gösteren *A. niger* kültürü 3-4 günlük inkübasyondan sonra santrifüj işleminden geçirilerek ıslak biyokütle tartıma hazır hale getirilmiştir. Toplanan canlı *A. niger* hücreleri hiç bekletilmeden deneylerde kullanılmıştır.

### Fenol/2-klorofenol/4-klorofenol çözeltilerinin deneysel çalışmalar için hazırlanması

Stok fenol, 2-klorofenol ve 4-klorofenol çözeltileri 1 g/L derişimde olacak şekilde saf kimyasalların tartılıp saf su içerisinde çözülmesiyle hazırlanmıştır. Deneylerde kullanılacak çözeltiler istenilen derişime uygun şekilde, stok çözeltilerinden seyreltme yapılarak elde edilmiştir. Bütün çözeltiler kullanmadan önce +4°C'de karanlıkta bekletilmiştir.

### Analiz yöntemleri

Belli zaman aralıklarında alınan örneklerden, biyosorpsiyon ortamında adsorplanmadan kalan fenol, 2-klorofenol ve 4-klorofenol derişimi mg/L cinsinden, bu bileşiklerin 4- amino-antipirin ile oluşturduğu renkli kompleks yardımıyla spektrofotometrik olarak saptanmıştır (Kargı ve Konya, 2006; APHA, 1995).

### Deneyel çalışmalar

Denge zamanını belirlemek için 28 °C'de canlı *A. niger* biyokütle ile kesikli kinetik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. 250 mL'lik erlenler içerisine konsantrasyonu bilinen çözeltilerden 100 mL alınarak içlerine 0.25 g'lık artışlarla 0.25 ve 1.00 g arasında değişen ıslak biyokütle ilave edilmiştir. Fenol, 2-KF ve 4-KF ile yapılan bütün çalışmalarda maksimum verimlilikten dolayı doğal pH'da (5-6) çalışılmıştır. Çalışma sırasında erlenlerin ağızları, biyosorpsiyon çözeltilerinin buharlaşmasını önlemek amacıyla kapatılmış ve sabit sıcaklık ve karıştırma hızının sağlandığı 125 rpm'e ayarlanmış çalkalayıcıya yerleştirilmiştir. Biyosorpsiyon öncesi kirletici derişimi tayin edilmiştir. Adsorban maddenin çözeltiliye eklendiği an t=0 anı olarak alınmıştır. Biyosorpsiyon sırasında belirli zamanlarda alınan örnekler 0.45 µm'lik selüloz asetat membran filtre ile filtrelenmiştir. Filtreleme işleminden sonra Standart metotlara (Metot 5530) göre direk fotometrik metot kullanarak adsorplanmadan kalan fenol, 2-klorofenol ve 4-klorofenol konsantrasyonları spektrofotometrik (T70 UV/VIS Spectrometer) olarak analiz edilmiştir.

Tüm deneyler en az iki defa, gerekli durumlarda ikiden daha fazla, tekrar edilerek analiz sonucunda elde edilen verilerin ortalaması alınmıştır. t süre sonunda alınan örneklerde *A. niger*'in biyosorpsiyon kapasitesi aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır.

$$q = \frac{V(C_o - C_e)}{m} \quad (1)$$

Burada q; t süre sonunda mikroorganizmanın kirliliği biyosorplama kapasitesini (mg/g), V çözeltili hacmini (L), C<sub>o</sub> çözeltildeki başlangıç

kirletici konsantrasyonunu (mg/L), C<sub>e</sub> t süre sonunda çözeltildeki kirletici konsantrasyonunu (mg/L), m ise mikroorganizma miktarını (g) ifade etmektedir.

Çalışmalarda kullanılan  $q_{eq}$  ifadesi ise denge anında biyokütle üzerine adsorblanan miktarı (mg/g) vermektedir.

### Deneyel sonuçlar

#### pH'nın verime etkisinin incelenmesi

pH denemeleri sentetik olarak hazırlanan 50 mg/L'lik fenol, 2-klorofenol ve 4-klorofenol çözeltileri ile yapılmıştır. Biyokütle ortama katılmadan önce sentetik olarak hazırlanan çözeltilerin pH değerleri NaOH ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltileri kullanılarak istenilen pH aralığında ayarlanmıştır. Daha sonra, her bir deneme için 100 mL sentetik atıksu karışımındaki oran 10.0 g canlı *A. niger*/L atıksu olacak şekilde hazırlanan biyokütle ile muamele edilmiştir. Hazırlanan karışım 24 saat süresince 125 rpm karıştırma hızında ve 28 °C'de bekletilmiştir. Bekleme süresi sonunda alınan numuneler analiz edilerek en yüksek verimin alındığı pH değeri belirlenmiştir.

Ortam pH'ı mantarın hücre duvarının fonksiyonel gruplarının (karboksil, fosfat ve amino grupları) iyonizasyon durumunu ve fenol ya da klorofenollerin çözünürlüğünü etkiler. Amino grupları, mantarın potansiyel yiyici görevi gören hücre duvarından fenol ve klorofenollerin geçmelerini sağlayacak pozitif yükleri taşıdıkları için biyosorpsiyon çalışmalarında maksimum verimin alındığı pH değerinin belirlenmesi önemli bir aşamadır (Denizli vd., 2005). Literatür araştırmaları da pH'nın, biyokütlenin biyosorpsiyon özelliklerini etkileyen önemli bir faktör olduğunu göstermiştir.

#### Başlangıç pH'sının fenol, 2-klorofenol ve 4-klorofenol biyosorpsiyonu üzerine etkisi

50 mg/L başlangıç konsantrasyonundaki fenol, 2-klorofenol ve 4-klorofenol ile yapılan pH çalışmaları sonucunda elde edilen sonuçlar Şekil 1'de verilmiştir. Şekilden de görüleceği üzere en yüksek verime ve biyosorpsiyon kapasitesine pH ayarlaması yapılmayan sentetik atıksu örneklerinde ulaşılmıştır.

*A. niger*'in fenol bileşiklerini biyosorplama kapasitesi en yüksek verimin alınmış olduğu pH değerine kadar artış göstermiş fakat daha sonraki aşamada pH değerindeki artış ile biyokütlenin kirleticiyi biyosorplama kapasitesi belirgin bir şekilde azalmıştır (Şekil 1). Rao ve Viraraghavan (2002)'in yapmış oldukları çalışmada da benzer sonuçlar bulunmuştur. Ön işlemden geçmiş cansız *A. niger* ile çalışılmış ve başlangıç pH'sı 5.1 iken maksimum fenol giderimi sağlanmıştır. Rao ve Viraraghavan (2002), maksimum verimin alındığı pH değerinin artması ya da azalmasının fenol biyosorpsiyonunda azalmaya sebep olduğunu belirtmiştir.

Yaptığımız çalışmalar sonucunda her üç kirleticinin de benzer sonuçlar elde edilmiştir. Sentetik atıksuyun doğal pH değeri olan 5–6 arasında en yüksek verime ulaşılmış, bu değerlerin değişiklik göstermesi ile verimin azaldığı belirlenmiştir. pH değerindeki değişiklik ile biyokütlenin biyosorpsiyon kapasitesinin değişmesi farklı pH değerlerinde biyokütle üzerindeki yüzey yükünün farklılık göstermesi ile ilişkilendirilmiştir.

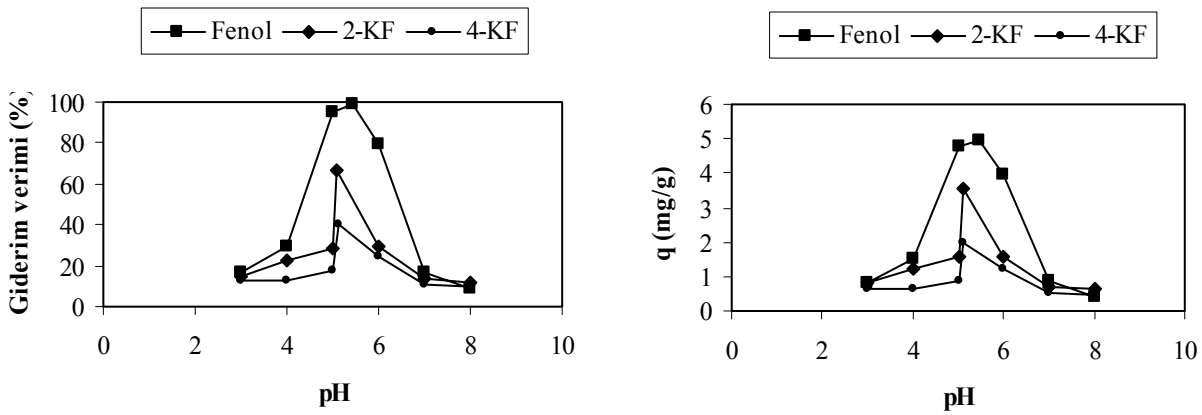
Ladislao ve Galil (2004), pH değerindeki artış ile biyokütlenin denge anındaki sorpsiyon kapasitesindeki azalmanın pH'daki değişimden dolayı olabileceğini ileri sürmüştür ve bunu şu şekilde açıklamıştır. pH değerindeki artış ile hücre üzerindeki tüm yüzey yükü negatif olur ve biyokütle yüzeyinin bağlayıcı bölgeleri ile negatif yüklü fenol ve klorofenol arasındaki elektrotatik çekimin azalmasına yol açar. pH

biyokütlenin yüzey özellikleri ile fenol ve klorofenollerin iyonizasyon derecesini önemli ölçüde etkiler. Yüksek pH'larda fenol ve klorofenol molekülleri üzerinde bulunan elektrik yükleri, kirleticinin hedef bölgelere bağlanmasını ve taşınım prosesini engelleyebilir. Gerçekte, hücre zarından klorofenollerin iyonize formunun difüzyonu ayırma prosesinde hız sınırlayıcı aşama olarak ortaya çıkar.

Denizli ve diğerleri (2005), sucul ortamdan fenollerin gidermek için kurutulmuş *Pleurotus sajor caju*'nun (bir mantar türü) kullanım potansiyelini değerlendirdikleri çalışmada da pH'nın biyosorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisini yukarıda anlatılanlara benzer şekilde açıklamıştır.

#### Temas süresi ve biyokütle konsantrasyonunun fenol biyosorpsiyonu üzerine etkisi

2.5 ile 10.0 g/L arasında değişen farklı biyokütle konsantrasyonları kullanılarak fenol biyosorpsiyonu üzerine biyokütle konsantrasyonunun etkisi araştırılmış ve sonuçlar Şekil 2'de verilmiştir. Sonuçlar biyosorpsiyon verimliliğinin çözültideki biyokütle konsantrasyonundaki artışa büyük oranda bağlı olduğunu göstermektedir. Bu beklenen bir sonuçtur, çünkü çözültideki biyokütle miktarı arttıkça fenol bileşiğinin bağlanma noktaları da artacaktır. 10.0 g/L biyokütle konsantrasyonunda fenolün maksimum biyosorpsiyon verimine ulaşması sağlanmıştır. Bu yüzden daha sonraki çalışmalar için optimum biyokütle miktarı 10.0 g/L olarak belirlenmiştir.



Şekil 1. Başlangıç pH'sının fenollü bileşiklerin giderim verimi ve biyosorpsiyon kapasitesine etkisi ( $C_o=50$  mg/L,  $T=28^\circ\text{C}$ , karıştırma hızı=125 rpm,  $m=1$  g,  $V=100$  mL)

Temas süresi biyosorpsiyon verimliliğini etkileyen diğer önemli faktörlerden biridir. Şekil 2'den görüldüğü gibi ilk 30 saat biyosorpsiyon verimliliği artarken 48 saatin sonunda biyosorpsiyon verimliliği hemen hemen sabit kalmıştır. Temas süresinin 72 saate artırılması ise biyosorpsiyon prosesinin hızında fark edilir bir değişim göstermemiştir. Bu yüzden daha sonraki çalışmalar için optimum temas süresi 48 saat seçilmiştir.

Şekil 2'den temas zamanına karşı farklı biyokütle konsantrasyonlarında fenol bileşiğinin biyosorpsiyon kapasitesindeki değişim incelendiğinde denge anındaki sorpsiyon kapasitesinin biyokütle konsantrasyonu ile etkilendiği görülmektedir. Görüldüğü üzere biyokütlenin biyosorpsiyon kapasitesi canlı *A. niger* konsantrasyonundaki artış ile azalmıştır. Biyokütle konsantrasyonundaki artış ile biyosorpsiyon kapasitesindeki düşüş biyosorpsiyon reaksiyonu süresince doygunluğa ulaşmadan kalan biyokütle üzerindeki bağlayıcı bölgelerden dolayıdır. Benzer sonuçlar Brandt ve diğerleri (1997), Jianlong ve diğerleri (2000) ve Thawornchaisit, ve Pakulanon (2007) tarafından yapılan çalışmalarda da elde edilmiştir.

#### Temas süresi ve biyokütle konsantrasyonunun 2-klorofenol biyosorpsiyonu üzerine etkisi

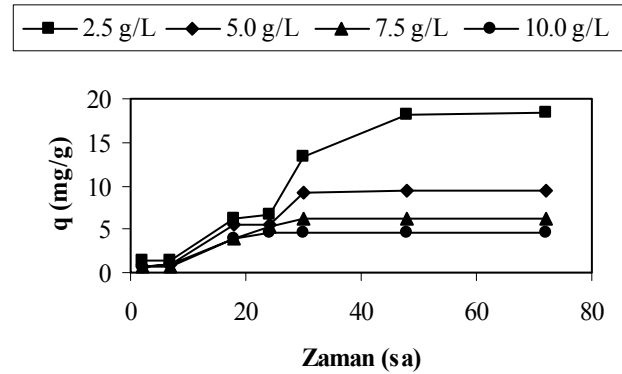
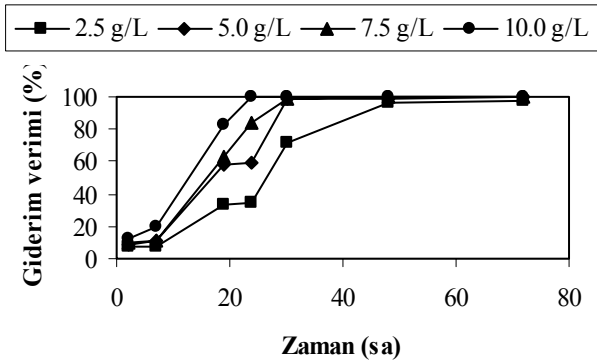
*A. niger* konsantrasyonu ve temas süresinin 2-klorofenol biyosorpsiyonu üzerine etkisi incelenerek elde edilen sonuçlar Şekil 3'de sunulmuştur. Şekil 3'de görüldüğü gibi karışımdaki biyokütle konsantrasyonu arttıkça zamana da

bağlı olarak giderim veriminde artış gözlenmiş ve 48 saat sonunda maksimum değerine ulaşmıştır. Biyokütle konsantrasyonu 10.0 g/L olan karışımda 48 saat sonunda % 99'luk bir verim elde edilmiştir. 96 saat sonunda 2-klorofenolün yükseltgenmesi sonucu karışımda oluşan rengin spektrofotometrik okumalarda hataya sebep olması ve ikinci bir kirlilik oluşmaması amacıyla biyosorpsiyon çalışmasına daha fazla devam edilmemiştir. Bu sebepler ve analiz sonucunda elde edilen değerler göz önünde bulundurularak 2-klorofenol biyosorpsiyonunun 10.0 g/L biyokütle konsantrasyonuna sahip çözeltide 48 saat içinde dengeye ulaştığı kabul edilmiştir.

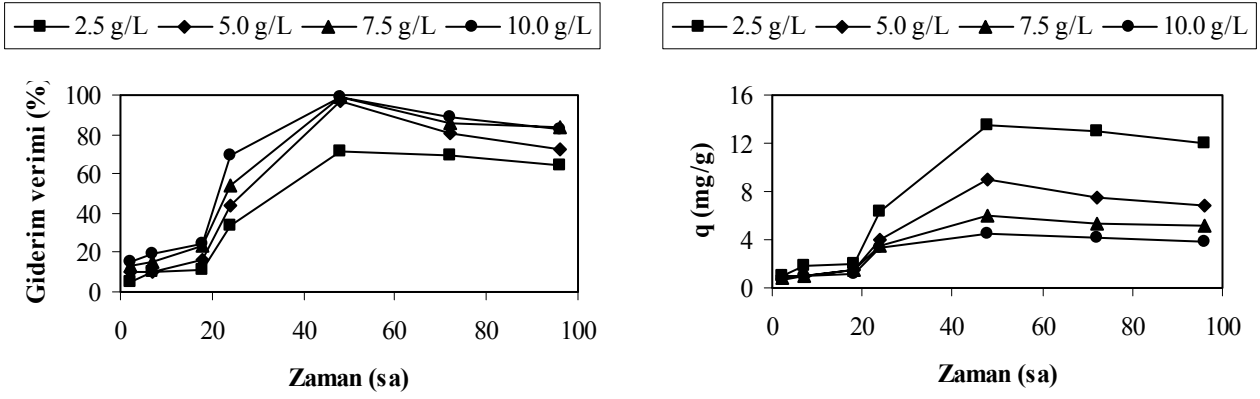
Şekil 3'ten görüldüğü gibi biyosorpsiyonda temas süresi arttıkça biyosorpsiyon kapasitesi artış göstermiş en düşük biyokütle konsantrasyonunda en yüksek biyosorpsiyon kapasitesine ulaşılmıştır. Fakat 48 saatten sonra giderim verimindeki azalmayla birlikte dört farklı biyokütle konsantrasyonuna sahip karışımın biyosorpsiyon kapasitesi de azalmaya başlamıştır.

#### Temas süresi ve biyokütle konsantrasyonunun 4-klorofenol biyosorpsiyonu üzerine etkisi

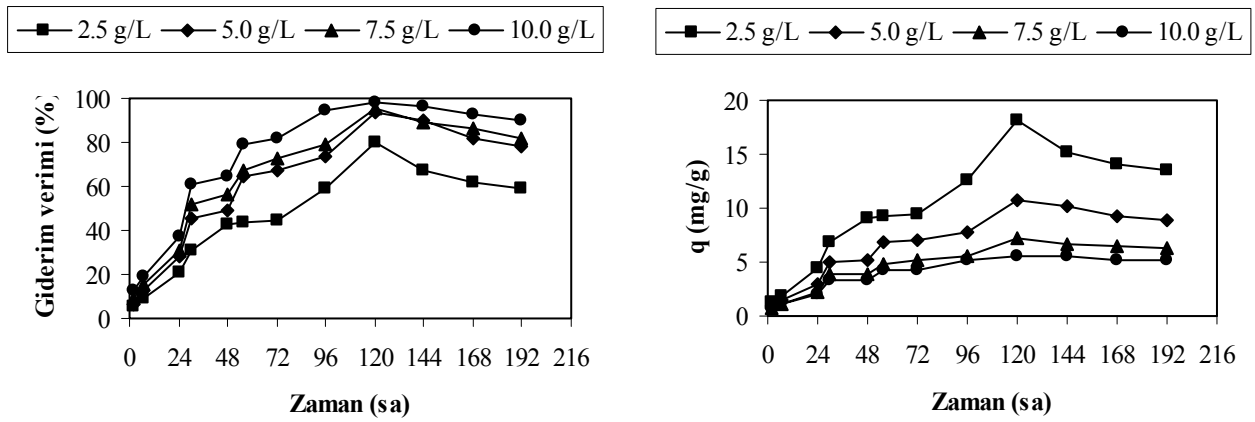
Şekil 4 incelendiğinde 4-klorofenol giderim veriminin 120 saat süresince arttığı ve bu süre sonunda maksimum verime ulaşıldığı fakat 120 saatten sonra biyokütlenin kirleticiyi geri salması sonucunda verimin tekrar azalma eğilimine geçtiği görülmüştür. Aynı zamanda biyosorpsiyona 96 saatten daha fazla devam edildiğinde 7.5 g/L ve 10.0 g/L biyokütle konsantrasyonuna sahip örneklerde 2-klorofenol örneklerinde de



Şekil 2. Giderim verimi ve biyosorpsiyon kapasitesine temas zamanı ve biyokütle konsantrasyonunun etkisi ( $C_0=48$  mg fenol/L,  $pH=5-6$  arası,  $T=28^\circ C$ , karıştırma hızı=125 rpm)



Şekil 3. Giderim verimi ve biyosorpsiyon kapasitesine temas zamanı ve biyokütle konsantrasyonunun etkisi ( $C_0=47$  mg 2-KF/L,  $pH=5-6$  arası,  $T=28^\circ C$ , karıştırma hızı=125 rpm)



Şekil 4. Giderim verimi ve biyosorpsiyon kapasitesine temas zamanı ve biyokütle konsantrasyonunun etkisi ( $C_0=55$  mg 4-KF/L,  $pH=5-6$  arası,  $T=28^\circ C$ , karıştırma hızı=125 rpm)

olduğu gibi pembe bir rengin oluştuğu görülmüştür. Biyosorpsiyon prosesinin endüstriye uyarlanacağı düşünülerek hem uzun çalışma sürelerinde oluşacak işletme maliyetini göz önünde bulundurmak hem de renk oluşumunu önlemek amacıyla Şekil 4'de görülenin aksine biyosorpsiyonun 10.0 g/L biyokütle konsantrasyonuna sahip karışımda 120 saat sonunda değil 96 saatte dengeye ulaştığı kabul edilmiştir. Daha sonraki çalışmalar için de en uygun biyokütle konsantrasyonu 10.0 g/L, denge zamanı ise 96 saat seçilmiştir.

Fenol, 2-KF ve 4-KF ile yapılan çalışmalar sonucunda biyokütle konsantrasyonu arttıkça biyosorpsiyon kapasitesinin azaldığı görülmüştür. Elde ettiğimiz sonuçlara benzer şekilde Thawornchaisit ve Pakulanon (2007), beklenenin aksine kurutulmuş aktif çamur üzerine fenolün biyosorpsiyon kapasitesinin biyokütle kon-

santrasyonunun artması ile azaldığını belirtmiştir. Çamur konsantrasyonu 0.5 g/L'den 10.0 g/L'ye arttığı zaman biyosorpsiyon kapasitesi 94 mg/g'dan 5 mg/g'a düşmüştür. Biyokütle konsantrasyonundaki artış ile biyosorpsiyon kapasitesindeki azalma Brandt ve diğerleri (1997) ve Jianlong ve diğerleri (2000)'nin yapmış oldukları çalışmalarda da gözlemlenmiştir.

Elde edilen sonuçlar incelendiğinde fenol ve 2-klorofenolün 48 saat sonunda, 4-klorofenolün ise 96 saat sonunda dengeye ulaştığı tespit edilmiştir. Literatürde çeşitli biyolojik materyaller ile fenolik bileşiklerin adsorpsiyonu incelendiğinde adsorpsiyon hızlarının çok geniş bir aralıkta değiştiği ve bu çalışmada elde edilen sonuçlar ile benzerlik gösterdiği görülmektedir. Örneğin Denizli ve diğerleri (2005), sucul ortamdaki fenol ve klorofenollerin gidermek için kurutulmuş *Pleurotus sajor caju* ile yaptıkları

çalışmada bütün fenol ve klorofenollerin 4 saat içinde doygunluk seviyesine ulaştığını bildirmektedir. Yenkie ve Natarajan (1993), adsorban madde olarak granül aktif karbon kullandıkları fenol adsorpsiyonu kinetik çalışmalarında adsorpsiyonun 4 saatte dengeye ulaştığını bildirmiştir. Ravi ve diğerleri (1998), aktif karbon üzerine fenol ve kresolün adsorpsiyonunu araştırmış ve adsorpsiyonun 20 saatte dengeye ulaştığı belirlenmiştir. Rao ve Viraraghavan (2002), 1000 µg/L konsantrasyondaki fenölü gidermek için ön işlemde geçmiş ölü *A. niger* hücreleri ile çalışmış ve biyosorpsiyon 24 saat içinde dengeye ulaşmıştır. Furuya ve diğerleri (1997), granül aktif karbon üzerine klorofenol adsorpsiyonu çalışmış ve adsorpsiyon 2 haftada dengeye ulaşmıştır.

Genel anlamda adsorpsiyon hızını belirleyen birkaç parametre vardır. Su ortamındaki karıştırma hızı, biyokütlenin yapısal özellikleri ve yüzey kimyası (gözeneklilik, yüzey alanı vb.), adsorplayıcı maddenin miktarı, adsorplanan maddenin özellikleri (moleküler boyut ve çözünübilirlik), adsorplanan maddenin başlangıç konsantrasyonu ve elbette aktif adsorpsiyon bölgeleri için adsorplanmak istenen maddeler ile rekabet edebilecek diğer türlerin varlığı (Denizli vd., 2005). Tüm bu parametreler göz önüne alındığında kullanılan biyokütle ve adsorplanmak istenen kirleticiye bağlı olarak biyosorpsiyon çalışmalarında kirleticilerin dengeye ulaşma sü-

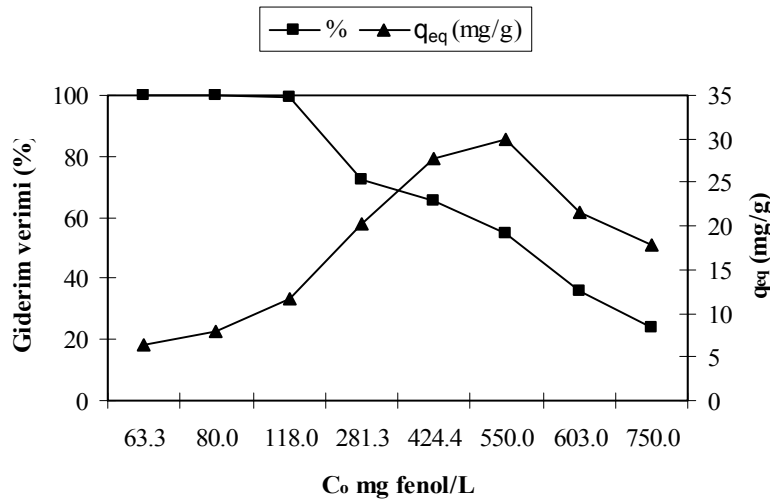
relerinin farklılık göstermesinin sebebi daha iyi anlaşılmaktadır.

### Başlangıç konsantrasyonunun fenol biyosorpsiyonuna etkisi

Fenol konsantrasyonundaki artışın biyosorpsiyon işlemine etkisini değerlendirmek amacı ile yapılmış olan çalışmaların sonuçları Şekil 5'te iki farklı şekilde verilmektedir.

Şekil 5'ten de görüldüğü gibi biyosorpsiyon kapasitesi fenol konsantrasyonunun artması ile artmıştır. Biyokütlenin maksimum yükleme kapasitesi 550 mg/L'lik başlangıç fenol konsantrasyonunda canlı *A. niger* için 30 mg/g olarak bulunmuştur. Fakat fenol konsantrasyonu 550 mg/L'nin üzerine artırıldığı zaman biyokütlenin kimyasal bağlanma bölgeleri olarak kullanılan hücre duvarı ve/yada diğer hücre bileşenlerine fenölün muhtemel sınırlayıcı etkisinden dolayı biyosorpsiyon kapasitesinde azalma görülmüştür.

Bu çalışmaya benzer şekilde Thawornchaisit ve Pakulanon (2007) yaptıkları çalışmada biyokütle olarak kullanılan aktif çamur konsantrasyonu ne olursa olsun fenol konsantrasyonu 4' den 110 mg/L ye arttığı zaman biyosorpsiyon kapasitesinin arttığını belirtmiştir. Fenol moleküllerindeki artıştan dolayı biyokütle ve fenol molekülleri arasındaki çarpışma olasılığının artması böyle bir sonucu ortaya çıkarmıştır. Fa-



Şekil 5. Başlangıç fenol konsantrasyonunun giderim verimi ve biyosorpsiyon kapasitesine etkisi (biyokütle kons., 10 g/L; temas zamanı, 48 h; karıştırma hızı, 125 rpm; doğal pH)



kat fenol konsantrasyonunun 110 mg/L'nin üzerine çıkması biyosorpsiyon kapasitesinin azalmasına sebep olmuştur. 110 mg/L üstündeki fenol konsantrasyonunda sorpsiyon kapasitesindeki azalma fenolün biyokütleye toksik etkisinin olabileceğini göstermiştir.

Aksu ve Yener (2001) ve Aksu ve Akpınar (2000) tarafından yapılan çalışmalarda ise sorpsiyon kapasitesi üzerine fenolün sınırlayıcı etkisi gözlemlenmemiştir. Toksik etkinin aksine, fenol konsantrasyonu 500 mg/L'den daha yüksek olduğu zaman biyokütlenin hücre yapısındaki bağlanma bölgeleri doygunluğa ulaştığı için bu konsantrasyonun üzerinde biyosorpsiyon kapasitesinin azaldığı bildirilmiştir. Bu durum bizim çalışmalarımızda elde ettiğimiz sonucun muhtemel sebebi olabilir.

#### Başlangıç konsantrasyonunun 2-klorofenol ve 4-klorofenol biyosorpsiyonuna etkisi

2-klorofenol ve 4-klorofenol konsantrasyonundaki artışın biyosorpsiyon işlemine etkisini değerlendirmek amacı ile yapılmış olan çalışmaların sonuçları ise sırasıyla Şekil 6 ve Şekil 7'de verilmektedir.

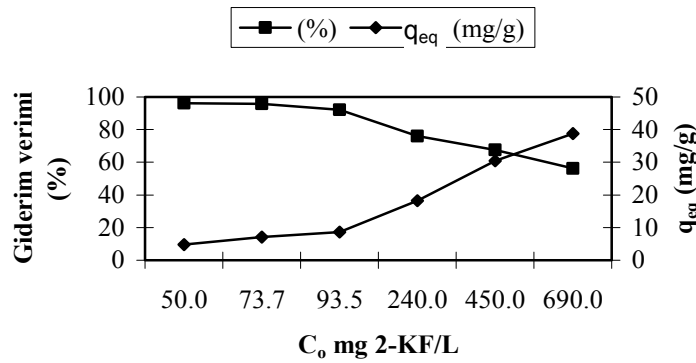
Şekil 6'dan görüldüğü gibi başlangıç 2-KF konsantrasyonu 50 mg/L iken giderim verimi en üst seviyeye ulaşmış ve % 96 verim alınmıştır. Başlangıç konsantrasyonu yaklaşık 100 mg/L'ye kadar arttığında canlı biyokütlenin giderim verimi hala % 90 seviyelerindedir. Fakat konsantrasyon arttıkça giderim veriminde azalma gözlemlenmiş ve en son % 56.23'e kadar düşmüştür. 2-KF biyosorpsiyon kapasitesi ise başlangıç

konsantrasyonunun artması ile artmıştır. Şekil 6'da görüldüğü gibi en düşük verimin alındığı konsantrasyonda biyosorpsiyon kapasitesi en yüksek seviyeye çıkmıştır. Bu konsantrasyonda 38.80 mg/g olan biyosorpsiyon kapasitesi başlangıç konsantrasyonu 50 mg/L iken 4.81 mg/g'dır.

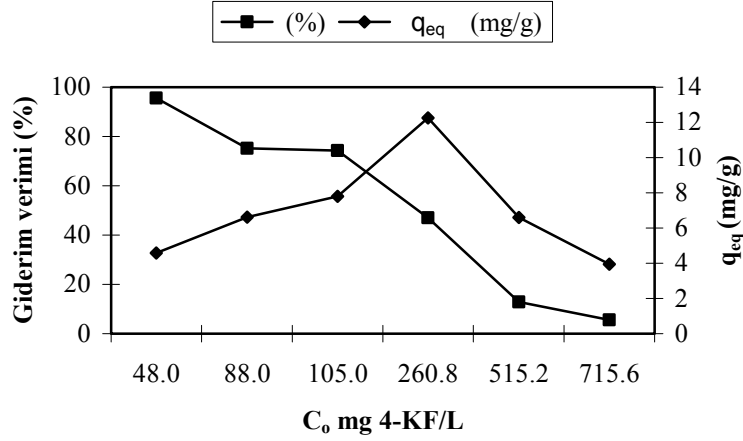
Şekil 7'de görüldüğü gibi biyokütlenin 4-KF bileşiğini giderim verimi başlangıç konsantrasyonunun artması ile azalmaktadır. Başlangıç 4-KF konsantrasyonu 48.0 mg/L'den 260.0 mg/L'ye arttığı zaman giderim verimi yarı yarıya azalarak % 47 seviyesine düşmüştür. Konsantrasyon 715.60 mg/L olduğunda ise biyokütle sadece % 5.52'lik bir giderim sağlayabilmiştir.

Biyokütlenin biyosorpsiyon kapasitesi ise verimin aksine 4-KF konsantrasyonundaki artış ile belirli bir sınır değere kadar artmakta daha sonra Şekil 7'de görüldüğü gibi azalmaktadır.

Başlangıç konsantrasyonu sıvı ve katı safhalar arasında klorofenollerin kütle transfer direncinin üstesinden gelecek önemli bir sürücü güç sağlar. Bu yüzden klorofenollerin başlangıç konsantrasyonunun artması sorpsiyon prosesini artırır (Aksu ve Yener, 2001). Aksu ve Yener (1998), Ladislao ve Galil (2004), Denizli ve diğerleri (2005) yaptıkları çalışmalar sonucunda benzer sonuçlar bildirmektedir. Ortak görüş; fenol ya da klorofenol konsantrasyonundaki artış ile biyokütlenin biyosorpsiyon kapasitesindeki artışın, kirletici ve biyokütle arasındaki temas olasılığının daha fazla olmasından dolayı olabileceğidir.



Şekil 6. Başlangıç 2-KF konsantrasyonunun giderim verimi ve biyosorpsiyon kapasitesine etkisi (biyokütle kons., 10 g/L; temas zamanı, 48 h; karıştırma hızı, 125 rpm; doğal pH)



Şekil 7. Başlangıç 4-KF konsantrasyonunun giderim verimi ve biyosorpsiyon kapasitesine etkisi (biyokütle kons., 10 g/L; temas zamanı, 96 h; karıştırma hızı, 125 rpm; doğal pH)

Aksu ve Yener (1998), fenol, o-klorofenol ve p-klorofenol konsantrasyonunda 500 mg/L'ye kadar olan artışın biyosorpsiyon kapasitesini artırdığını bildirmiştir. Başlangıç kirletici konsantrasyonu 25 mg/L'den 500 mg/L'ye arttığı zaman kuru biyokütle üzerindeki yükleme kapasitesi fenol için 37.1'den 210.3 mg/g'a; o-klorofenol için 36.2'den 239.1 mg/g'a; p-klorofenol için 38.9'dan 247.3 mg/g'a çıkmıştır. Genel olarak kirletici konsantrasyonunun artması her kirletici için biyosorpsiyon veriminde azalmaya sebep olmuştur. Başlangıç kirletici konsantrasyonu daha düşük olduğunda biyosorpsiyon veriminin daha yüksek çıkması dikkat çekmiştir.

### Adsorpsiyon izoterminin modellenmesi

Biyosorpsiyon izotermelerini modellemek için farklı izoterm eşitlikleri geliştirilmiştir. Bunlar arasında oldukça sık kullanılan iki klasik adsorpsiyon modeli Langmuir ve Freundlich izotermeleridir. Bu çalışmada, biyosorpsiyonun dengeye ulaştığı anda farklı fenol, 2-klorofenol ve 4-klorofenol konsantrasyonlarıyla çözeltide kalan konsantrasyon arasındaki ilişkiyi tanımlayabilmek için bu iki model kullanılmıştır. Yapılan modellemeden sonra elde edilen korelasyon katsayıları ve izoterm sabitleri ise Tablo 1'de verilmiştir.

Korelasyon katsayı değerleri ( $R^2$ ) incelendiğinde her üç kirletici için de  $R^2$  değerinin  $>0.9$  ol-

ması sebebiyle Langmuir izoterm modelinin biyosorpsiyonu daha iyi açıkladığı görülmektedir. Freundlich izoterm modeli korelasyon katsayıları ise çok farklılık göstermektedir. *A. niger* üzerine 2-klorofenol biyosorpsiyonunu Freundlich izoterm modeli açıklayabiliyorken 4-klorofenol biyosorpsiyonu çok düşük olan korelasyon katsayısı nedeni ile Freundlich izotermi ile açıklanamamaktadır.

Tablo 1. Sabit sıcaklıkta fenol ve türevlerinin izoterm parametreleri

Langmuir	$Q^0$	$b$	$R^2$
Fenol	19.011	0.052	0.9652
2-Klorofenol	40.984	0.031	0.9628
4-Klorofenol	4.274	0.028	0.9312
Freundlich	$K_F$	$n$	$R^2$
Fenol	11.160	7.570	0.9918
2-Klorofenol	4.003	2.518	0.9918
4-Klorofenol	6.090	63.291	0.0072

Tablo 1'de görülen  $b$  değeri adsorplanabilen maksimum miktarı göstermektedir. Bu durumda Langmuir izoterm modeline göre adsorpsiyon kapasitesi sıralandığında fenol  $>$  2-klorofenol  $>$  4-klorofenol şeklinde bir sıralama yapılabilir.

$n$  katsayısının büyüklüğü adsorpsiyonun uygunluğu hakkında bilgi vermektedir. Genelde  $n$  değerinin 2–10 arasında olması adsorban maddenin elverişli olduğunu gösterir. 1–2 arasında

adsorban maddenin kirleticiyi adsorplaması biraz zordur. n değeri 1'den daha küçük ise adsorpsiyon karakteristiği zayıftır (Hamdaoui ve Naffrechoux, 2007). Bu bilgiye göre Tablo 1 incelendiğinde adsorban madde olarak kullanılan *A. niger*'in fenol, 2-klorofenol ve 4-klorofenölü adsorplama kapasitesinin iyi olduğu söylenebilir.

## Sonuçlar

Fenollü bileşikler içeren atıksular alıcı ortamda ciddi bir kirlilik yaratmaktadır. Bu yüzden bu tür atıksulardan fenollerin uygun bir yöntemle giderilmesi gerekmektedir. Bu nedenle biyolojik materyal olarak *Aspergillus niger* seçilerek endüstriyel atıksularda bulunan fenol ve klorofenollerin giderilmesine yönelik bir çalışma yapılmıştır. Yapılan çalışmada biyosorpsiyon işleminde etkili olduğu düşünülen çeşitli parametrelerin etkisi araştırılarak aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- ❖ Her üç bileşik için de pH ayarlaması yapılmayan örneklerde maksimum biyosorpsiyon kapasitesine ulaşılmıştır.
- ❖ 10.0 g/L mikroorganizma konsantrasyonu ile en yüksek verimin elde edildiği görülmüştür.
- ❖ Kinetik çalışmaları sonucunda fenol ve 2-klorofenölün 48 saat sonunda, 4-klorofenölün ise 96 saat sonunda dengeye ulaştığı tespit edilmiştir.
- ❖ Başlangıç fenol ya da klorofenol konsantrasyonu arttıkça denge anındaki giderim veriminin azaldığı biyosorpsiyon kapasitesinin ise arttığı belirlenmiştir.
- ❖ Genel olarak biyosorpsiyonun, Langmuir izoterm modeline daha iyi uyduğu belirlenmiştir.
- ❖ Bütün deney sonuçları değerlendirildiğinde canlı *A. niger*'in seçilen bileşiklerin biyosorpsiyonunda verimli bir şekilde kullanılabilceği görülmüştür.

## Kaynaklar

Aksu, Z. ve Akpınar, D., (2000). Modelling of simultaneous biosorption of phenol and nickel(II) onto dried aerobic activated sludge, *Separation and Purification Technology*, **21**, 87-99.

- Aksu, Z. ve Yener, J., (1998). Investigation of the biosorption of phenol and monochlorinated phenols on the dried activated sludge, *Process Biochemistry*, **33**, 6, 649-655.
- Aksu, Z. ve Yener, J., (2001). A comparative adsorption/biosorption study of mono-chlorinated phenols onto various sorbents, *Waste Management*, **21**, 695-702.
- APHA, (1995). Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 16th ed., American Public Health Association, Washington D.C.
- Bilgili, M.S., (2006). Adsorption of 4-chlorophenol from aqueous solutions by xad-4 resin: Isotherm, kinetic, and thermodynamic analysis, *Journal of Hazardous Materials*, **B137**, 157-164.
- Bódalo, A., Gómez, J.L., Gómez, E., Hidalgo, A.M., Gómez, M. ve Yelo, A.M., (2006). Removal of 4-chlorophenol by soybean peroxidase and hydrogen peroxide in a discontinuous tank reactor, *Desalination*, **195**, 51-59.
- Brandt, S., Zeng, A.P. ve Decker, W.D., (1997). Adsorption and desorption of pentachlorophenol on cells of *Mycobacterium chlorophenolicum* PCP-1, *Biotechnology Bioengineering*, **55**, 480-489.
- Denizli, A., Cihangir, N., Tüzmen, N. ve Alsancak, G., (2005). Removal of chlorophenols from aquatic systems using the dried and dead fungus *Pleurotus sajor caju*, *Bioresource Technology*, **96**, 59-62.
- Furuya, E.G., Chang, H.T., Miura, Y. ve Noll, K.E., (1997). A fundamental analysis of the isotherm for the adsorption of phenolic compounds on activated carbon, *Separation and Purification Technology*, **11**, 69-78.
- Gomez, M., Matafonova, G., Gomez, J.L., Batoev, V. ve Christofi, N., (2009). Comparison of alternative treatments for 4-chlorophenol removal from aqueous solutions: Use of free and immobilized soybean peroxidase and K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> excilamp, *Journal of Hazardous Materials*, **169**, 46-51.
- Hamdaoui, O. ve Naffrechoux, E., (2007). Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters, *Journal of Hazardous Materials*, **147**, 381-394.
- Hamdaoui, O. ve Naffrechoux, E., (2007). Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part II. Models with more than two parameters, *Journal of Hazardous Materials*, **147**, 401-411.
- Hamdaoui, O. ve Naffrechoux, E., (2009). Adsorption kinetics of 4-chlorophenol onto granular activated carbon in the presence of high frequency

- ultrasound, *Ultrasonics Sonochemistry*, **16**, 15-22.
- Hameed, B.H., Chin, L.H. ve Rengaraj, S., (2008). Adsorption of 4-chlorophenol onto activated carbon prepared from rattan sawdust, *Desalination*, **225**, 185-198.
- Hsieh, F.M., Huang, C., Lin, T.F., Chen, Y.M. ve Lin, J.C., (2008). Study of sodium tripolyphosphate-crosslinked chitosan beads entrapped with *Pseudomonas putida* for phenol degradation, *Process Biochemistry*, **43**, 83-92.
- Jianlong, W., Yi, Q., Horan, N. ve Stentiford, E., (2000). Bioadsorption of pentachlorophenol (PCP) from aqueous solution by activated sludge biomass, *Bioresource Technology*, **75**, 157-161.
- Kapoor, A. ve Viraraghavan, T., (1998). Biosorption of heavy metals on *Aspergillus niger*: effect of pretreatment, *Bioresource Technology*, **63**, 109-113.
- Kargı, F. ve Konya, I., (2006). COD, *para*-chlorophenol and toxicity removal from *para*-chlorophenol containing synthetic wastewater in an activated sludge unit, *Journal of Hazardous Materials*, **B132**, 226-231.
- Ladislao, B. ve Galil, N., (2004). Biosorption of phenol and chlorophenols by acclimated residential biomass under bioremediation conditions in a sandy aquifer, *Water Research*, **38**, 267-276.
- Mangrulkar, P.A., Kamblea, S.P., Meshram, J. ve Rayalua, S.S., (2008). Adsorption of phenol and *o*-chlorophenol by mesoporous MCM-41, *Journal of Hazardous Materials*, **160**, 414-421.
- Nadavala, S.K., Swayampakula, K., Boddu, V.M. ve Abburi, K., (2009). Biosorption of phenol and *o*-chlorophenol from aqueous solutions on to chitosan-calcium alginate blended beads, *Journal of Hazardous Materials*, **162**, 482-489.
- Radhika, M. ve Palanivelu, K., (2006). Adsorptive removal of chlorophenols from aqueous solution by low cost adsorbent-Kinetics and isotherm analysis, *Journal of Hazardous Materials*, **B138**, 116-124.
- Rao, J.R. ve Viraraghavan, T., (2002). Biosorption of phenol from an aqueous solution by *Aspergillus niger* biomass, *Bioresource Technology*, **85**, 165-171.
- Ravi, V.P., Jasra, R.V. ve Bhat, T.S.G., (1998). Adsorption of phenol, cresol isomers and benzyl alcohol from aqueous solution on activated carbon at 278, 298 and 323 K, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **71**, 173-179.
- Thawornchaisit, U. ve Pakulanon, K., (2007). Application of dried sewage sludge as phenol biosorbent, *Bioresource Technology*, **98**, 140-144.
- Xiaoli, C. ve Youcai, Z., (2006). Adsorption of phenolic compound by aged-refuse, *Journal of Hazardous Materials*, **B 137**, 410-417.
- Yenkie, M.K.N. ve Natarajan, G.S., (1993). Determination of specific surface area of granular activated carbon by aqueous phase adsorption of phenol and from pore size distribution measurements, *Separation Science and Technology*, **28**, 1177-1190.

## Demir(II), demir(III) ve hidrojen peroksit gibi işletme parametrelerinin petrol endüstrisi atıksularının arıtımına etkisi

Rukiye ÖZTEKİN, Delya SPONZA \*

DEÜ Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 35160, Buca, İzmir

### Özet

Bu çalışmada, ortam koşulları (25°C), artan sonikasyon süresi, sonikasyon sıcaklığı, demir (II) ( $Fe^{+2}$ ), demir (III) ( $Fe^{+3}$ ) ve hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ ) konsantrasyonlarının bir petrokimya endüstrisi atıksu arıtma tesisinin havalandırma tankı girişinden alınan atıksuya etkisi incelenmiştir. On yedi poliaromatik hidrokarbon (PAH) ve akut toksisite ( $EC_{50}$ ) giderim verimleri gözlenmiştir. Deneyler, sonikasyon frekansı 35 kHz, sonikasyon gücü 640 W, sonikasyon sıcaklıkları 25°C, 30°C ve 60°C'ye ayarlanabilen bir sonikatörde gerçekleştirilmiştir. Petrokimya endüstrisi atıksuyuna sırasıyla, artan sonikasyon süresi (0 dakika, 60 dakika, 120 ve 150 dakika), sonikasyon sıcaklığı (25°C, 30°C ve 60°C),  $Fe^{+2}$  (2 mg/L, 8 ve 20 mg/L),  $Fe^{+3}$  (10 mg/L, 20 ve 50 mg/L) ve  $H_2O_2$  (100 mg/L, 500 ve 1000 mg/L) konsantrasyonlarının etkileri incelenmiştir. Toplam PAH'lar bir gaz kromatografi-kütle spektrofotometrisiyle (GC-MS) analizlenmiştir. %79.65, %96.90, %96.90, %98.56, %96.76 ve %98.04 maksimum toplam PAH giderim verimleri sırasıyla, 25°C'de ortam sıcaklığında 150 dak. sonikasyon süresi sonunda, 60°C sıcaklıkta 150 dak.'lık sonikasyon süresi sonunda, 20 mg/L  $Fe^{+2}$ , konsantrasyonunda 60°C'de,  $Fe^{+3}$  içermeyen kontrolde ve 50 mg/L  $Fe^{+3}$  konsantrasyonunda 60°C'de, 150 dak. sonikasyon süresi sonunda ve  $H_2O_2$  içermeyen kontrolde ve 2000mg/L  $H_2O_2$  konsantrasyonunda 60°C sıcaklıkta 150 dak.'lık sonikasyon süresi sonunda gözlenmiştir. Tek başına sonikasyonun  $Fe^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$  ve  $H_2O_2$  içermeyen kontrol örneklerinde maksimum toplam PAH giderimini sağladığı gözlenmiştir. *Daphnia magna* ile yapılmış olan akut toksisite testlerinde,  $EC_{50}$  değerlerinin (*Daphnia magna* sayısının %50 sini inhibe eden PAH konsantrasyonu) sonikasyon süresi ve sıcaklık arttıkça azaldığı gözlenmiştir. En yüksek akut toksisite giderimleri 150 dakikalık sonikasyon süresi sonunda elde edilmiştir. Yine en yüksek akut toksisite verimlerine en düşük  $Fe^{+2}$  (2 mg/L),  $Fe^{+3}$  (10 mg/L) ve  $H_2O_2$  (100 mg/L) konsantrasyonlarında ulaşılmıştır.  $EC_{50}$  değerleri sırasıyla başlangıç 102.74 mg/L'den 150 dak. sonunda  $EC_4=16.73$  mg/L'ye,  $EC_4=16.83$  mg/L'ye, ve,  $EC_2=4.34$  mg/L'ye düşmüştür.

**Anahtar Kelimeler:** *Daphnia magna*, petrokimya endüstrisi atıksuyu, poliaromatik hidrokarbon, sonikasyon, demir (II) iyonu, demir(III) iyonu.

\*Yazışmaların yapılacağı yazar: Delya SPONZA. delya.sponza@deu.edu.tr; Tel: (232) 412 71 19.

Makale metni 05.11.2009 tarihinde dergiye ulaşılmış, 06.11.2009 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 30.06.2010 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

## Effects of some operational conditions like ferrous ions, ferric ions and hydrogen peroxide on the treatment of petrochemical industry wastewaters

### Extended Abstract

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) are organic compounds which are widely distributed in the environment, formed by the incomplete combustion of organic materials during natural or antropogenic processes. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) comprise a large group of compounds with two or more fused benzene rings that are less soluble in H<sub>2</sub>O and less volatile with increasing molecular weights. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are highly hydrophobic, with a low biodegradability in wastewater treatment plants. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are listed by the United States-Environmental Protection Agency (US-EPA) and the European Union (EU) as priority pollutants and their concentrations therefore need to be controlled in treated wastewater effluents. Due to their toxic, mutagenic and carcinogenic properties the US-EPA classifies sixteen polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) as priority pollutants.

In Izmir-Turkey, the petrochemical industry wastewaters are treated with conventional activated sludge systems and are released to the receiving bodies since low chemical oxygen demand (COD) and polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) removal efficiencies was observed. Although, some studies have been performed to increase the biodegradation of some polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) (naphthalene, phenanthrene, anthracene, pyrene and acenaphthalene) with sonication these have been limited to only three or five PAHs. Therefore, in this study it was aimed to investigate the effects of sonication time, sonication temperature, ferrous ions (Fe<sup>+2</sup>), concentrations, ferric ions (Fe<sup>+3</sup>) concentrations and hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) concentrations increases on sonication of petrochemical industry wastewater taking from the influent of aeration tank of a petrochemical industry wastewater treatment plant. The concentrations of seventeen polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their removal efficiencies were monitored. Furthermore, the acute toxicity was evaluated as EC<sub>50</sub> (effective PAH concentrations

cause 50% inhibition in the number of *Daphnia magna*).

Sonication experiments have been realized at a sonication frequency of 35 kHz, at an ultrasonic power of 640 W and sonication temperatures of 25°C, 30°C and 60°C, with a sonicator. In the petrochemical industry wastewater the effects of ambient temperature (25°C), increasing sonication time (0 min, 60 min, 120 and 150 min), increasing sonication temperatures (25°C, 30°C and 60°C), increasing ferrous ions (Fe<sup>+2</sup>) (2 mg/L, 8 mg/L and 20 mg/L), ferric ions (Fe<sup>+3</sup>) (10 mg/L, 20 mg/L and 50 mg/L) and hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) (100 mg/L, 500 mg/L and 2000 mg/L) concentrations were investigated on total PAH removals. Total polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) measurements were analyzed with a gas chromatography-mass spectrophotometry (GC-MS). 79.65%, 96.90%, 96.90%, 98.56%, 96.76% and 98.04% maximum total PAH removals were found for ambient conditions at 25°C temperature after 150 min of sonication time, at a temperature of 60°C after 150 min of sonication time, at 20 mg/L Fe<sup>+2</sup> concentration and at 60°C temperature and in control without Fe<sup>+3</sup> and at 50 mg/L Fe<sup>+3</sup> concentration at 60°C temperature, after 150 min of sonication time in control containing no-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and in samples containing 2000mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at 60°C temperature after 150 min of sonication time, respectively. The results of this study showed that sonication, alone, without Fe<sup>+2</sup>, Fe<sup>+3</sup> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> provides maximum PAH removals. The acute toxicity tests performed with *Daphnia magna* showed that the EC<sub>50</sub> values (PAH concentration inhibiting the 50% of *Daphnia magna* number) decreased significantly as the sonication time and temperature were increased. The maximum acute toxicity removals were found after 150 min of sonication time. Acute toxicity removals was reached at lowest Fe<sup>+2</sup> (2 mg/L), Fe<sup>+3</sup> (10 mg/L) and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (100 mg/L) concentrations. The EC<sub>50</sub> values decreased from initial 102.74 mg/L to EC<sub>4</sub> =16.73 mg/L, to EC<sub>4</sub> =16.83 mg/L and EC<sub>2</sub> =4.34 mg/ after 150 min of sonication time, respectively.

**Keywords:** *Daphnia magna*, ferric ions, ferrous ions, petrochemical industry wastewater, poliaromatic hydrocarbon, sonication.

## Giriş

PAH; su, hava, evsel ve endüstriyel atıksularda, sedimentte, mikroorganizma bünyesinde ve partiküler olarak çok yaygın bulunmaktadır. Atmosferde taşınım, su ve toprakta ise birikim yapma özelliğine sahip zor ayrışabilen bileşiklerdir (Suslick, vd., 1986; Wheat ve Tumeo, 1997; Taylor vd., 1999; Cataldo, 2000; Grishchenkov vd., 2000; Suslick, 2000; Kim vd., 2001; Huang vd., 2002; Psillakis vd., 2004; Banjoo ve Nelson, 2005; Busetti vd., 2006; Benabdallah El-Hadj vd., 2007). PAH; iki ve daha fazla benzen halkasıyla oluşmuş düz, küme veya açısız olarak birbirine eklenmiş polar olmayan kimyasal yapılardır. İki ve üç halkalı düşük; üçten fazla halkalı ise yüksek moleküllü PAH olarak sınıflandırılmıştır. Çevre Koruma Ajansına (U.S. EPA) göre insan ve çevre sağlığı açısından öncelikli 16 PAH belirlenmiştir. Bu kirleticiler mutajenik, toksik ve kanserojendir (Chen vd., 2004; Cheollee vd., 2005).

Poliaromatik hidrokarbon (PAH) kirleticilerinin ses dalgaları ile parçalanmasında; hidroksil radikalleriyle (OH<sup>•</sup>) parçalanma, pirolizle parçalanma, süper kritik su oksidasyonu ve yanma olmak üzere dört temel mekanizma vardır (Laughrey vd., 2007). Ses dalgalarıyla PAH gideriminde OH<sup>•</sup> oksidasyonu ve pirolitik prosesler veya her iki proses birlikte kullanılmaktadır (David, 2009).

Petrokimya endüstrisi atıksularındaki PAH'ların düşük moleküllüleri aerobik arıtma tesislerinde uçma ile giderilebilmektedir. Anaerobik ortamlarda 4-6 karbon halkalı yüksek moleküllü PAH'ları metanojenik bakteriler parçalayamamaktadır. Türkiye'de bu tür endüstrilerdeki atıksular konvansiyonel aktif çamur sistemiyle verimli bir şekilde giderilememektedirler. Bu nedenle bu çalışmada, ses dalgalarının toksik olan 17 adet PAH içeren petrokimya endüstrisi atıksularının arıtımında; giderim verimine ortam koşulları, artan sonikasyon süresi, sonikasyon sıcaklığı, Fe<sup>+2</sup>, Fe<sup>+3</sup> ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonlarının etkisi incelenmiştir.

## Materyal ve metot

### Deneysel yaklaşım

Petrokimya endüstrisi atıksularının arıtımında; uzunluğu 32±1 cm, yüksekliği 29 cm, genişliği 26±1 cm, su yüksekliği 15 cm ve hacmi 24 L olan BANDELIN Electronic RK510 H sonikatör kullanılmıştır. Sonikatörün işletme frekansı 35 kHz ve gücü 650 W olup; deneyler kesikli olarak; 0., 60., 120. ve 150. dakikalarda numune olarak, pH=7.00'de, 30°C ve 60°C için paralel işletilmiştir. Deneylerde, petrokimya endüstrisi atıksuyunda PAH ve diğer uçucu bileşikler ölçebilmek için 500 mL'lik ağzı kapalı şeffaf cam kaplar kullanılmıştır. Numuneler 4°C'de saklanmıştır.

Tablo 1'de görüldüğü gibi, deneysel çalışmanın birinci basamağında (S1), artan sonikasyon süresinin etkisini görmek amacıyla, ham atıksu 25°C ortam sıcaklığında sonikasyona tabi tutulmuştur. İkinci aşamada (S2), ham atıksu için sonikasyon sıcaklığı 30°C ve 60°C çıkartılmış ve paralel işletilmiştir. Üçüncü etap deneylerde (S3), 2-20 mg/L giriş Fe<sup>+2</sup> konsantrasyonlarında 30°C ve 60°C için paralel işletilmiştir. Dördüncü aşama deneylerinde (S4), giriş Fe<sup>+3</sup> konsantrasyonları 10-50 mg/L için 30°C ve 60°C'de paralel yürütülmüştür. Deneylerin son aşamasında (S5) 100-2000 mg/L giriş H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonlarında 30°C ve 60°C'de paralel işletilmiştir.

*Tablo 1. Deneysel çalışmada uygulanan işletme parametreleri*

Parametreler	Sıcaklık (°C)	Süre (dak) /Konsantrasyon (mg/L)
S1 Süre	25	60, 120 ve 150 dak
S2 Sıcaklık	30 ve 60	
S3 Fe <sup>+2</sup>	30 ve 60 30 ve 60 30 ve 60	2 8 20
S4 Fe <sup>+3</sup>	30 ve 60 30 ve 60 30 ve 60	10 20 50
S5 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	30 ve 60 30 ve 60 30 ve 60	10 20 50

Uygulanan S1, S2, S3, S4 ve S5 deney basamaklarının tümünde petrokimya endüstrisi atıksu arıtma tesisinin havalandırma tankı girişinden alınan atıksuda sonikasyon öncesi ve sonrasında 17 PAH ve akut toksisite (EC değeri) giderim verimlerine etkileri değerlendirilmiştir.

### Numune alınması

Ham atıksu; bir petrokimya endüstrisi arıtma tesisi havalandırma ünitesi girişinden alınmıştır. Aşı çamuru; aynı tesisin son çökeltimden havalandırma ünitesine yapılan geri dönüş hattından alınmıştır. Petrokimya endüstrisi atıksu arıtma tesisinden alınan atıksuyun özellikleri Tablo 2’de verilmiştir.

Tablo 2. Petrokimya endüstrisi atıksu arıtma tesisinden alınan atıksuyun özellikleri (n= 3, ortalama değerler)

Parametreler	Birim	Değerler
Sıcaklık	°C	25
pH		7.53
Çözünmüş oksijen	mg/L	2.1
KOİ <sub>toplam</sub>	mg/L	1475
KOİ <sub>çözünmüş</sub>	mg/L	1150
Yağ-gres	mg/L	206.5
Askıda katı madde	mg/L	982
BOİ <sub>5</sub>	mg/L	584
Toplam N	mg/L	15.4
Nitrat-N	mg/L	1.8
Nitrit-N	mg/L	0.046
Amonyum-N	mg/L	2.20
Toplam P	mg/L	10.6
Toplam PAH	ng/mL	1378

Deneylerde Fe<sup>+2</sup> kaynağı olarak > %99 saflığa sahip FeCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O (MERCK), Fe<sup>+3</sup> kaynağı olarak > %99 saflıkta FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O (MERCK) ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kaynağı ise 30% saflıkta H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (MERCK) kimyasalları kullanılmıştır. Bütün deneysel analizlerde deiyonize saf su kullanılmış olup Purelab UHQ ELGA distilasyon ins. cihazında distile edilmiştir.

Tablo 2’de verilen parametreler için bütün ölçümler Standart Metotlara göre gerçekleştirilmiştir (Standard Methods, 2005). PAH ekstraksiyonu ve analizinde; GC-MS (Agilent 7890N-Agilent 5975, taşıyıcı kolon olarak HP5-

MS, 30 m, 0.25 mm, 0.25 µm) kullanılmıştır. Ultrasonik ekstraksiyon yoluyla; naphthalene (NAP), acenaphthylene (ACL), acenaphthene (ACT), fluorene (FLN), phenanthrene (PHE), anthracene (ANT), carbozole (CRB), fluoranthene (FL), pyrene (PY), benz[a]anthracene (BaA), chrysene (CHR), benz[b]fluoranthene (BbF), benz[k]fluoranthene (BkF), benz[a]pyrene (BaP), indeno[1,2,3-cd]pyrene (IcdP), dibenzo[a,h]anthracene (DahA) ve benzo[g,h,i]perylene (BghiP) analizlenmiştir. PAH’ların tanımlanmasında alıkonma süreleri, hedef ve nitelikli iyonlar ve iç standart kalibrasyon prosedürü kullanılmıştır. PAH ekstraksiyonu ve analizinde kullanılan; aseton, hekzan, petrol eter, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NaSO<sub>4</sub>, diklorometan ≥ %99 saflığa sahip GC grade olup MERCK firmasından alınmıştır. H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Si ≥ %99 saflığa sahip GC grade olup (Sigma-Aldrich) firmasından temin edilmiştir.

*Daphnia magna* akut toksisite testinde test solüsyonu içine 5 veya 10 adet 24 saatlik yeni doğmuş *Daphnia magna* ilave edilmiştir. Beherlerin etkili hacmi 100 mL, pH=7-8, minimum ÇO=6 mg/L ve 20-25°C ortam koşullarında çalışılmıştır. Toksikite testi için 24 saat alıkonma süresi sonunda *Daphnia magna* organizmalarının hayatta kalma oranlarına bakılmıştır. Hareketsiz *Daphnia magna*’lar ölü kaydedilmiştir (APHA, 2005).

### Deneysel sonuçlar

#### Ortam koşullarında (25°C) artan sonikasyon süresinin PAH ve akut toksisite giderim verimine etkisi

Başlangıçta 1378.77 ng/mL toplam PAH konsantrasyonu içeren petrokimya endüstrisi atıksuyunda ortam sıcaklığında sonikasyona tabi tutulmuştur. Şekil 1’de görüldüğü gibi, 60 dak., 120 ve 150 dak. sonikasyon süresi sonunda sırasıyla, %54.92, %61.33 ve %79.65 maksimum toplam PAH giderimleri 60°C’de elde edilmiştir. Ortam koşullarında sonikasyon süresinin 60 dak.’dan 150 dak.’ya çıkarılması maksimum toplam PAH giderim verimini anlamlı bir şekilde artırmaktadır. Sonikasyon süresindeki artışla PAH’ların giderim verimleri artmıştır. Bu ça-



alışmada Little ve diğerleri (2007) tarafından yapılan çalışmanın aksine 150 dak. gibi uzun bir sonikasyon süresi sonunda PAH giderim verimleri azalmamıştır. Bu ekip tarafından yapılan çalışmada sonikasyon süresi 60 dakikadan, 150 dakikaya yükseltince kavitasyonda yüksek sıcaklık ve radikal reaksiyonlarından dolayı parçalanmış PAH'lar yeniden yapılanmakta ve PAH giderme verimi düşmektedir. Şekil 2'de açıklandığı gibi, *Daphnia magna* ile akut toksisite testinde, 25°C'de, EC<sub>50</sub> değeri 102.74 mg/L'den EC<sub>10</sub>=20.38 mg/L'ye düşmüş ve % 80.16'lık bir toksisite giderimi gözlenmiştir. Toksisite giderimi sonikasyon süresinin 60 dakikadan 150 dakikaya çıkarılmasına bağlı olarak EC<sub>50</sub>=102.74 mg/L'den EC<sub>4</sub>=3.58 mg/L'ye düşmesiyle 60°C sıcaklıkta %96.52'ye yükselmiştir.

#### **Artan sonikasyon sıcaklığının PAH ve akut toksisite giderim verimine etkisi**

30°C'de, kontrole göre PAH giderim verimi 60. dak.'lık sonikasyon süresi sonunda %58'den %43'e düşmüştür (Şekil 1). 30°C'de, 120. dak. da PAH giderim veriminde bir artış olmamıştır. 150. dak.da 30°C'de, kontrole göre %12'lik bir artışla toplam PAH giderme veriminin arttığı gözlenmiştir. Sıcaklığın 60°C'ye çıkarılması 60. dak.'lık sonikasyon süresi sonunda kontrole kıyasla toplam PAH giderim verimini arttırmamıştır (Şekil 1). 60°C'de, 120 dak.'da kontrole göre PAH giderim verimi %62'den %79'a yükselmiştir. Yine 60°C'de, 150. dak.'da toplam PAH giderim verimi kontrole göre artmış ve %98'lik bir toplam PAH giderme verimi elde edilmiştir. Sonikasyonda kavitasyon balonu içindeki boşluk sayesinde artan atıksu sıcaklığında PAH molekülleri daha hızlı taşınmaktadır. Daha yüksek sıcaklıklarda (60°C) yayılımında, daha fazla oranda PAH moleküllerinin giderim hızları artmaktadır. Solüsyon sıcaklığında reaksiyon hızında başlangıçtaki artışlar sıcaklık artışıyla kavitasyon balonunun çökme hızını da arttırmaktadır (Laughrey vd., 2001; Psillakis vd., 2004; David, 2009). *Daphnia magna* ile akut toksisite testinde, 60°C sıcaklıkta EC<sub>50</sub> değeri 102.74 mg/L'den EC<sub>4</sub>=3.58 mg/L'ye düşmüş ve %96.52 maksimum toksisite giderimi gözlenmiştir.

#### **Artan Fe<sup>+2</sup> konsantrasyonlarının PAH ve akut toksisite giderim verimine etkisi**

Şekil 3'de belirtildiği gibi, 30°C'de 2 mg/L'lik Fe<sup>+2</sup> konsantrasyonu toplam PAH giderme verimini kontrole kıyasla %48'den %63'e çıkarmıştır. 30°C'de 120. dak.'da toplam PAH giderme verimi %62'den %78'e çıkmıştır. Ancak 150 dak. sonikasyon süresi sonunda kontrole kıyasla PAH gideriminde bir artış gözlenmemiştir. 30°C'de, 8 mg/L'lik Fe<sup>+2</sup> ilavesi 60. dak.'da toplam PAH giderme verimini %4'dan %65'ye çıkarmıştır. Aynı Fe<sup>+2</sup> konsantrasyonu 120. dak.'da PAH giderme verimini kontrole göre %63'den %84'e çıkarmıştır. Ancak 150. dak.da 8 mg/L'lik Fe<sup>+2</sup>, PAH giderme verimini anlamlı bir şekilde arttırmamıştır (%2). 30°C'de, 20 mg/L Fe<sup>+2</sup>'de, kontrole göre toplam PAH giderme verimlerini anlamlı bir şekilde artmıştır. Maksimum toplam PAH giderme verimleri Fe<sup>+2</sup> ilave edilmemiş kontrolde, 8 ve 20 mg/L Fe<sup>+2</sup>'de, 150. dak.'da maksimum olarak bulunmuştur. 60°C'de, 2 mg/L, 8 ve 20 mg/L Fe<sup>+2</sup> için maksimum toplam PAH giderim verimleri 150. dak.'da sırasıyla %85, %95 ve %99 olmuştur (Şekil 4). 60°C'de, 2 mg/L Fe<sup>+2</sup> 60 dak., 120 ve 150 dak. sonunda kontrole göre toplam PAH giderme verimini etkilememiştir. 60°C'de, 8 mg/L Fe<sup>+2</sup> 60 dak., 120 ve 150 dak. sonrası kontrole göre toplam PAH giderme verimini etkilememiştir. 20 mg/L Fe<sup>+2</sup>'de kontrole göre toplam PAH giderme verimi 60. dak., 120. ve 150. dak. sonunda sırasıyla %55, %82 ve %96'den, %73, %87 ve %99'a çıkmıştır. Fe<sup>+2</sup> ilavesiyle O<sub>2</sub> varlığında sonikasyonda oluşan OH<sup>•</sup> radikalleri PAH'lar gibi bazı organik bileşikler daha kolay ve daha hızlı parçalanırlar. Fe<sup>+2</sup> ile sonikasyon reaksiyonlarında açık kahverengi bir çökelek oluşarak çökme eğiliminde olduğundan reaksiyon hızlı başlar ve çabuk sonlanır. Yüksek benzen halkalı PAH'lar bu sonikasyon mekanizması ile yüksek oranlarda giderilmiştir (Yim vd, 2003; Psillakis vd., 2004). Yüksek molekül kütleleriyle PAH'ların yüksek giderimleri Fe<sup>+2</sup>'nin 35 kHz'de etkili sonikasyonuna dayanmaktadır. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin OH<sup>•</sup> formuyla Fe<sup>+2</sup>'nin azalma reaksiyonu; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tüketim hızı ve OH<sup>•</sup> azalmasıyla ilerlemektedir. Fe<sup>+2</sup> kaybı ve OH<sup>•</sup> ile HO<sub>2</sub><sup>•</sup> (hidroperoksil radikali) ile Fe<sup>+3</sup> reaksiyonunun azalması; Fe<sup>+2</sup> formasyonu ile dengelen-

mektedir (Lindsey ve Tarr, 2000). Tablo 3'te, 60°C'de, EC<sub>50</sub> değeri başlangıç 102.74 mg/L'den EC<sub>20</sub>=1.70 mg/L'ye düşmüş ve %98.34 maksimum toksisite giderimi 20 mg/L Fe<sup>+2</sup> konsantrasyonunda bulunmuştur.

#### **Artan Fe<sup>+3</sup> konsantrasyonlarının PAH ve akut toksisite giderim verimine etkisi**

30°C'de, 10 mg/L Fe<sup>+3</sup> 60. ve 120. dak.'da toplam PAH giderme verimini %43'den %58'ye ve %62'den %79'a çıkarmıştır. Ancak 150. dak.'da 30°C'de, 10 mg/L Fe<sup>+3</sup> kontrole kıyasla toplam PAH giderim verimini arttırmamıştır. Şekil 5'te, 30°C'de, 20 mg/L'lik Fe<sup>+3</sup>, 60. ve 120. dak.'da toplam PAH giderim verimi kontrole kıyasla %46'dan %62'ye, %62'den %82'ye arttırmıştır. 150. dak.'da ise kontrole kıyasla toplam PAH giderim veriminde bir artış gözlenmemiştir. 30°C'de, 50 mg/L'lik Fe<sup>+3</sup> konsantrasyonunda 60. ve 120. dak.'da, kontrole kıyasla toplam PAH giderim veriminde %10 ve %15'lik artışlar gözlenmiştir. Ancak 150. dak.'da artış %1 olmuştur. Şekil 6'da, görüldüğü üzere 60°C'de, 10 mg/L Fe<sup>+3</sup> 60. dak., 120. ve 150. dak.'da kontrole kıyasla toplam PAH giderim veriminde bir artışa neden olmamıştır. 60°C'de, 50 mg/L Fe<sup>+3</sup>, 60. dak.'da toplam PAH giderim verimi kontrole kıyasla %60'dan %71'e çıkarmıştır. 120. ve 150. dak. ise kontrole kıyasla 50 mg/L Fe<sup>+3</sup> toplam PAH giderme verimini arttırmamıştır.

Fe<sup>+3</sup> oksijen varlığındaki sonikasyonda OH<sup>•</sup>, PAH'ları Fe<sup>+2</sup> göre daha yavaş parçalar. Fe<sup>+2</sup> iyonlarının çabuk çökme eğilimine karşı Fe<sup>+3</sup> iyonlarının çökme eğilimi daha az olduğundan süre uzadıkça yavaş da olsa parçalanma devam eder (Yim vd., 2003). Tablo 3'de, 60°C'de, EC<sub>50</sub> değeri 102.74 mg/L'den 3.77 mg/L'ye düşmüş olup maksimum %98.97 toksisite giderimi 50 mg/L Fe<sup>+3</sup> konsantrasyonunda ölçülmüştür.

#### **Artan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonlarının PAH ve akut toksisite giderim verimine etkisi**

Şekil 7'de, 30°C'de, 100 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin toplam PAH giderim verimini sırasıyla 60. ve 120. dak.'da %45'den, %60'ye ve %61'den %76'ya çıkardığı görülmektedir. Aynı H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozunda 50. dak.'da toplam PAH gideriminde kontrole göre bir artış olmamıştır. 500 mg/L'lik H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kon-

santrasyonu 30°C'de, toplam PAH giderim verimini kontrole kıyasla %45'den %59'a ve %62'den %74'e çıkarmıştır. 150. dak.'da ise toplam PAH giderim verimini %1.5 oranında arttırmıştır. 30°C'de, 2000 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 60 dak., 120 ve 150 dak. sonunda kontrole kıyasla toplam PAH giderim verimini %8, %6 ve %3 oranında arttırmıştır. Ancak 60°C'de, 100 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kontrole göre toplam PAH giderim verimini arttırmamıştır. Aynı şekilde 60°C'de, 500 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kontrole kıyasla toplam PAH giderim verimini arttırmamıştır. 60°C'de de 2000 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> toplam PAH giderim verimini kontrole kıyasla anlamlı bir şekilde arttırmamıştır (Şekil 8).

Chakinala ve diğerleri (2008) bir oksidan olan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonlarının artışı ile akustik kaviteasyon boyunca PAH giderim veriminin arttığını belirtmişlerdir. PAH'ların parçalanma dereceleri, sıvı ortamdaki OH<sup>•</sup> ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> seviyelerinin artışı ile artmaktadır. PAH içeren atıksuların sonolizinde; OH<sup>•</sup> ve H<sup>•</sup>, suyun ısıl parçalanmasında oluşan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> artışıyla üretilir. Bizim çalışmamızda PAH'ların parçalanma hızlarındaki azalma PAH'ları parçalamak üzere OH<sup>•</sup> radikallerinin yeniden yapılanamaması ve çalışmada kullanılan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonlarının PAH'daki benzen halkasını parçalayamama durumundan kaynaklanmaktadır (Benabdallah El-Hadj vd., 2007). Tablo 3'te, akut toksisite değeri olan EC<sub>50</sub> seviyesinin 102.74 mg/L'den EC<sub>2</sub>=2.27 mg/L'ye düşmesiyle %97.80 maksimum toksisite giderimi 2000 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunda ölçülmüştür.

#### **Sonuçlar**

Bu çalışmada, ortam sıcaklığı (25°C), artan sonikasyon süresi, sonikasyon sıcaklığı, Fe<sup>+2</sup>, Fe<sup>+3</sup> ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonlarının bir petrokimya endüstrisi atıksu arıtma tesisinin havalandırma tankı girişinden alınan atıksuya etkisi incelenmiştir. On yedi PAH ve akut toksisite giderim verimleri izlenmiştir. Deneyler, sonikasyon frekansı 35 kHz, gücü 640 W, sıcaklıkları 25°C, 30°C ve 60°C'de bir sonikatörde, pH=7.00'de gerçekleştirilmiştir. Sonikasyon deneyleri sonunda elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

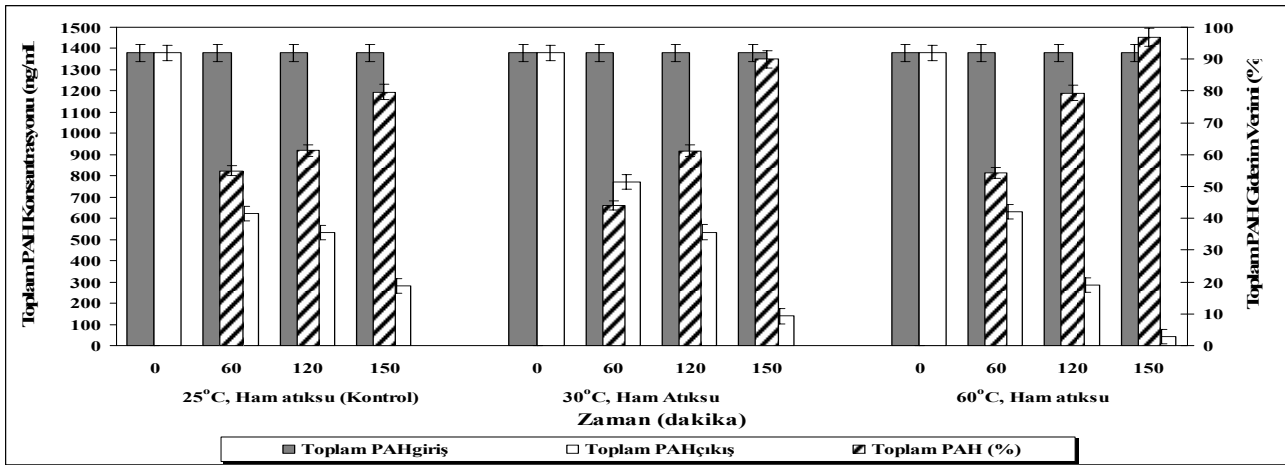
Sıcaklığın 25°C'den 30°C'ye çıkarılması 60. ve 120. dak.'larda PAH gideriminde etkin olmamıştır. Ancak 30°C'de, 150. dak.'da kontrole kıyasla %11'lik bir toplam PAH giderme verimi elde edilmiştir. *Daphnia magna* ile akut toksisite testinde 30°C'de, EC<sub>50</sub> değerinin 102.74 mg/L'den EC<sub>13</sub>=9.67 mg/L'ye azalmasıyla, %90.60 toksisite giderimi gözlenmiştir. Sıcaklığın 25°C'den 60°C'ye çıkarılması PAH giderme verimini 120. ve 150. dak.'da sırasıyla, %60'dan %79'a, %80'den %98'e çıkarmıştır. Sıcaklık artınca PAH giderimi verimi artmıştır. 60°C'de, akut toksisite değerleri EC<sub>50</sub>=102.74 mg/L'den EC<sub>4</sub>=3.58 mg/L'ye düşmüş ve %96.52 toksisite giderim verimi elde edilmiştir (Şekil 1).

30°C'de, 8 ve 20 mg/L Fe<sup>+2</sup> kontrole göre 150. dak.'da maximum PAH giderme verimlerini %13.90 ve %16.20 arttırarak %92.51 ve %95.05'e çıkarmıştır. 2 ve 8 mg/L Fe<sup>+2</sup> konsantrasyonlarında 60°C'de, 60 dak.'da kontrole göre anlamlı bir PAH giderimi olmazken 120. ve 150. dak.'da %7.7 ve %16.40 artışla verim; %86.28'e ve %95.27'e yükselmiştir. 60°C'de, 20 mg/L Fe<sup>+2</sup> ise 60., 120. ve 150. dak.'da max. PAH giderimi verimlerini kontrole göre %24.3, %29.67 ve %19.20 oranında arttırmıştır. 60°C'de, EC<sub>50</sub> değerinin 102.74 mg/L'den EC<sub>20</sub>=1.70 mg/L'ye düşmesiyle %98.34 maksimum toksisite giderimi 20 mg/L Fe<sup>+2</sup>'de bulunmuştur. 10 mg/L, 20 ve 50 mg/L Fe<sup>+3</sup>'in, 30°C'de, 150. dak.'da toplam PAH giderim

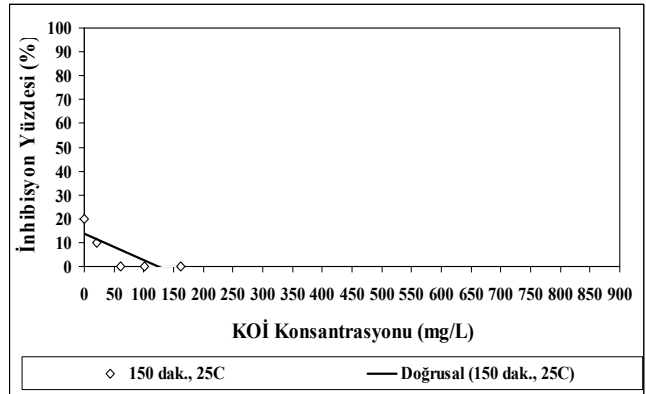
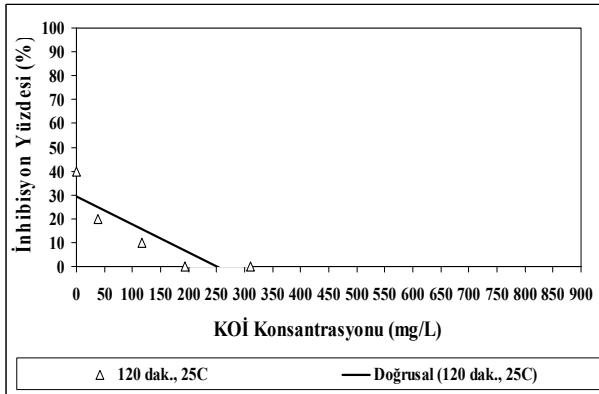
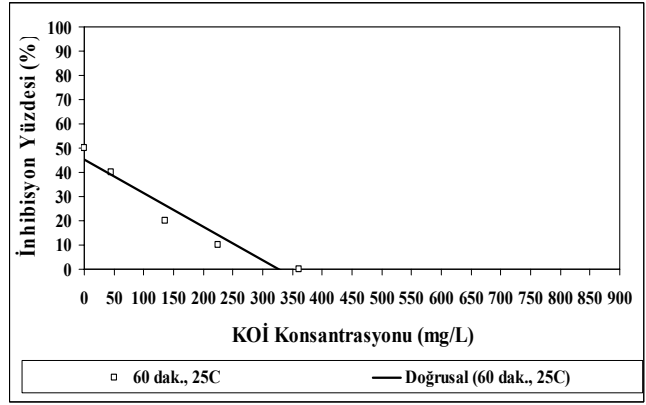
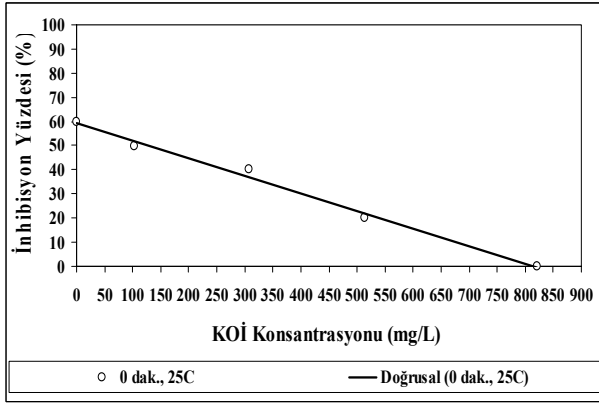
verimine etkisi olmamıştır. Ancak belirtilen Fe<sup>+3</sup> konsantrasyonları 60. ve 120. dak.'da toplam PAH giderim verimlerini kontrole göre arttırmıştır. 60°C'de, 10 mg/L, 20 ve 50 mg/L Fe<sup>+3</sup> anlamlı bir şekilde toplam PAH giderim verimini arttırmamıştır. 20 mg/L Fe<sup>+3</sup> %98 maksimum toksisite giderimini sağlamıştır. 30°C'de, 100 mg/L, 500 ve 2000 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 60. ve 120. dak.'da kontrole kıyasla PAH verimini biraz arttırmış ancak 150. dak.'da arttırmamıştır. 60°C'de ise, 100 mg/L, 500 ve 2000 mg/L'lik H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonları kontrole kıyasla toplam PAH giderimi verimini anlamlı bir şekilde arttırmamıştır. EC<sub>50</sub> değeri 102.74 mg/L'den EC<sub>2</sub>=2.27 mg/L'ye düşerek %97.80 maksimum toksisite giderimi 2000 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunda ölçülmüştür. Bu çalışma sonuçları tek başına sonikasyonun Fe<sup>+2</sup>, Fe<sup>+3</sup> ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> içermeyen kontrol örneklerinde maksimum toplam PAH giderimini sağladığını göstermiştir.

## Teşekkür

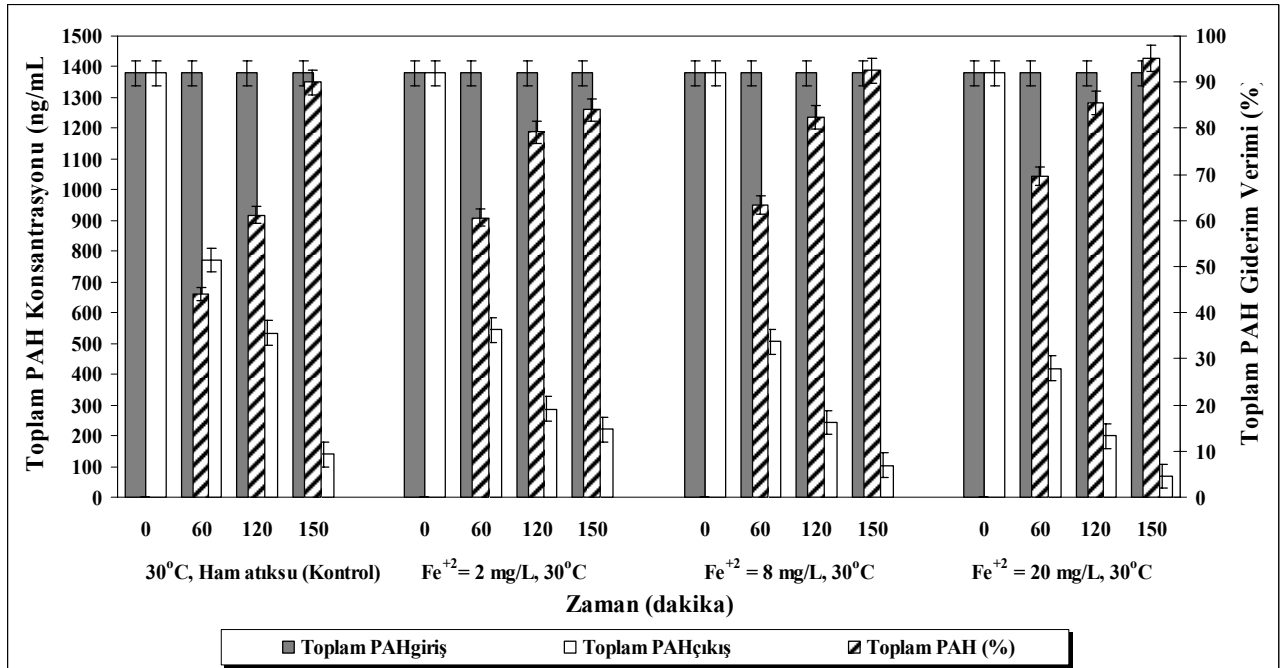
Bu çalışma, Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Çevre Mikrobiyolojisi Laboratuvarlarında yapılmıştır. PAH analizleri, Dokuz Eylül Üniversitesi 2007.KB.FEN.057 no'lu BAP projesinin katkıları ile gerçekleştirilmiştir. PAH analizleri için yöntemi oluşturmada yardımcı olan sayın Prof. Dr. Mustafa ODABAŞI'na ve deneylerde yardımcı olan Yük. Çevre Müh. Oğuzhan Gök'e teşekkür ederiz.



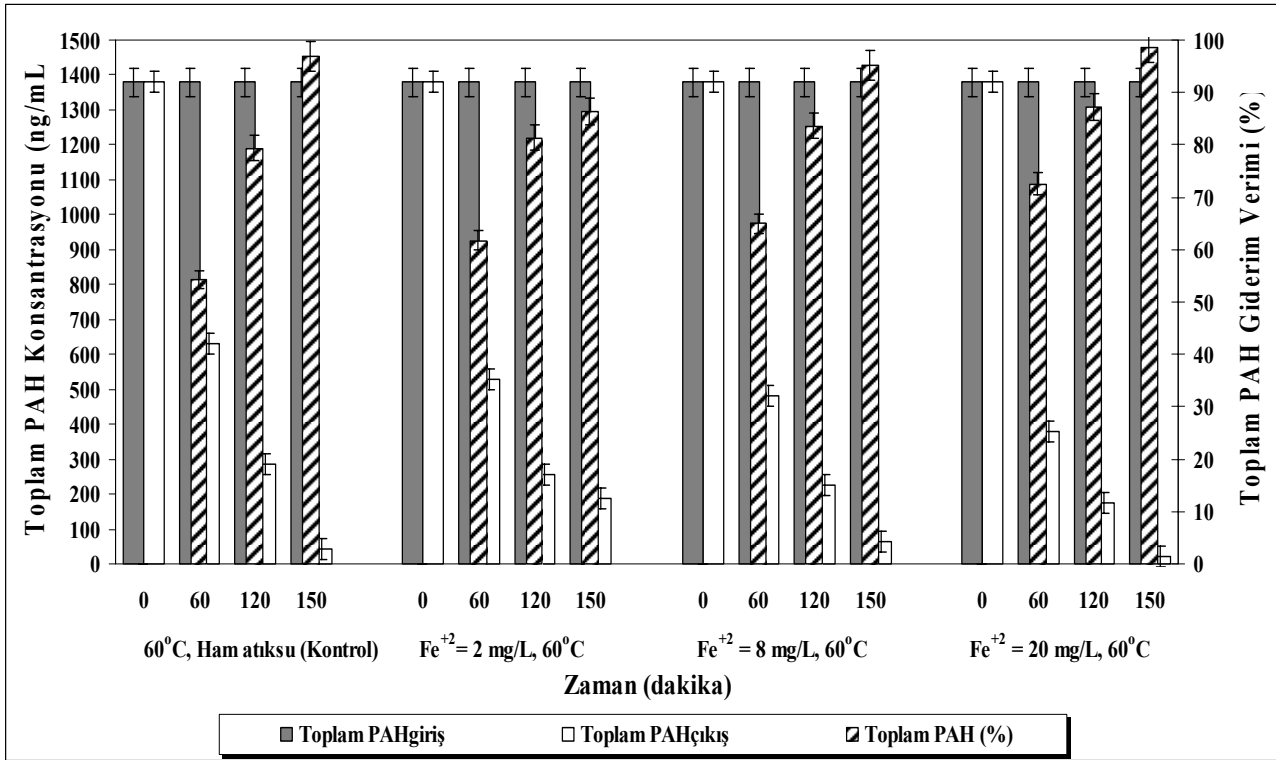
Şekil 1. Artan sonikasyon süresi ve sıcaklığın petrokimya endüstrisi atıksuyunda PAH giderim verimine etkisi



Şekil 2. Sonikasyon süresine bağlı olarak ortam koşullarında ( $25^{\circ}\text{C}$ ) *Daphnia magna* akut toksisite test sonuçları (a) 0. dakika (b) 60. dakika (c) 120. dakika (d) 150. dakika



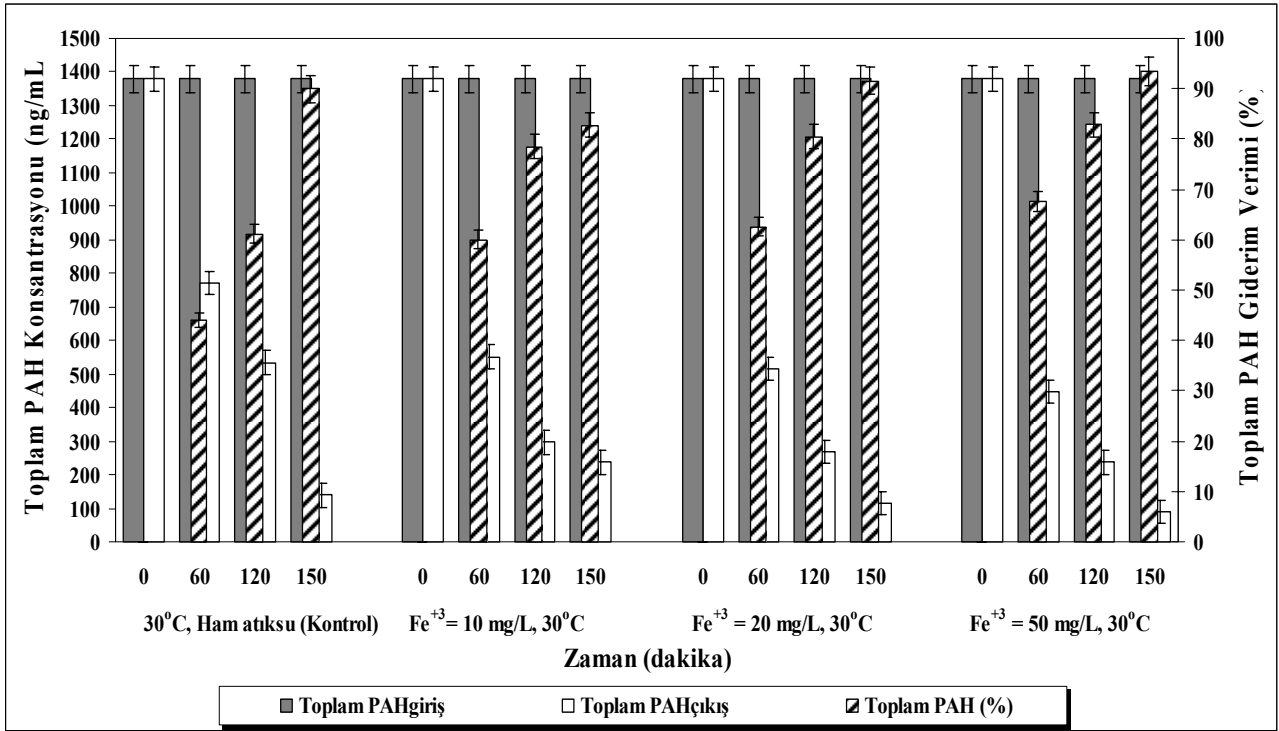
Şekil 3. Artan  $Fe^{+2}$  konsantrasyonlarının petrokimya endüstrisi atıksuyunda  $30^{\circ}\text{C}$ 'de PAH giderim verimine etkisi



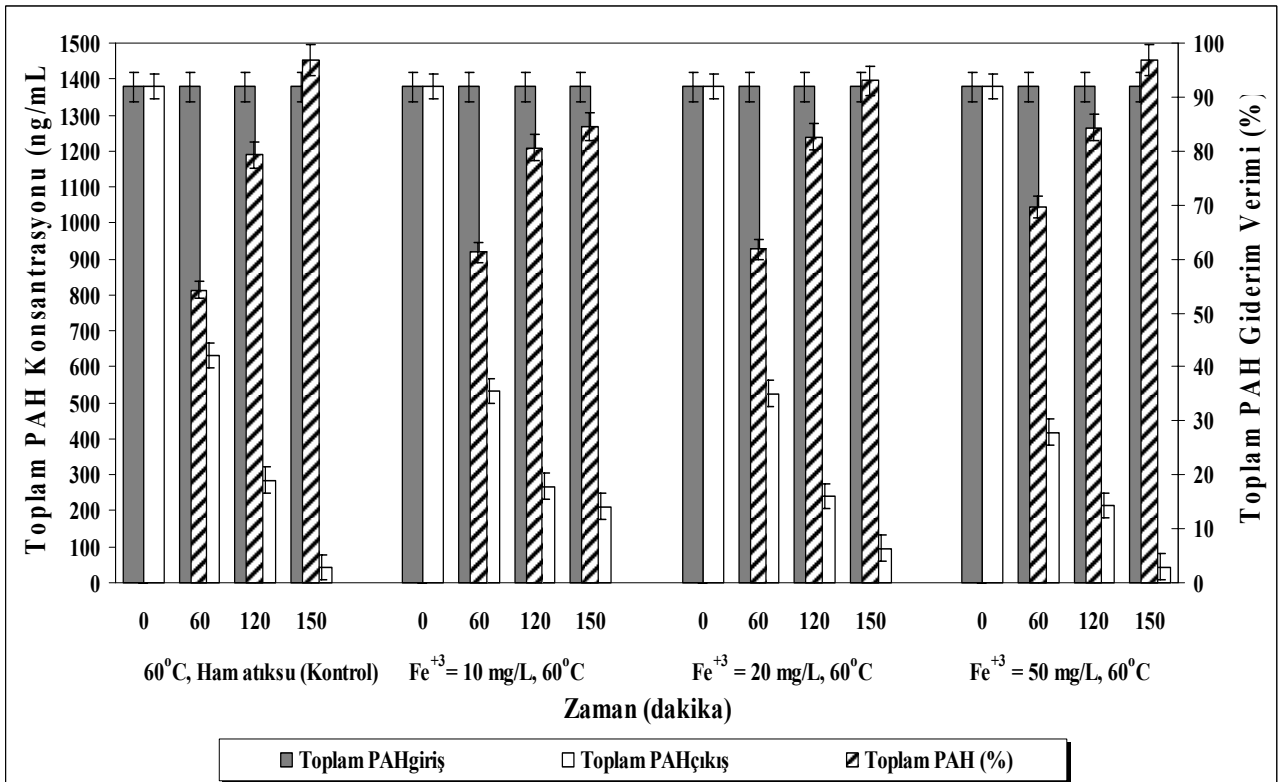
Şekil 4. Artan Fe<sup>+2</sup> konsantrasyonlarının petrokimya endüstrisi atıksuyunda 60°C'de PAH giderim verimine etkisi

Tablo 3. Petrokimya endüstrisi atıksuyunda sonikasyon deneyleri öncesi ve sonrasında *Daphnia magna* akut toksisite değerleri, EC(mg/L)

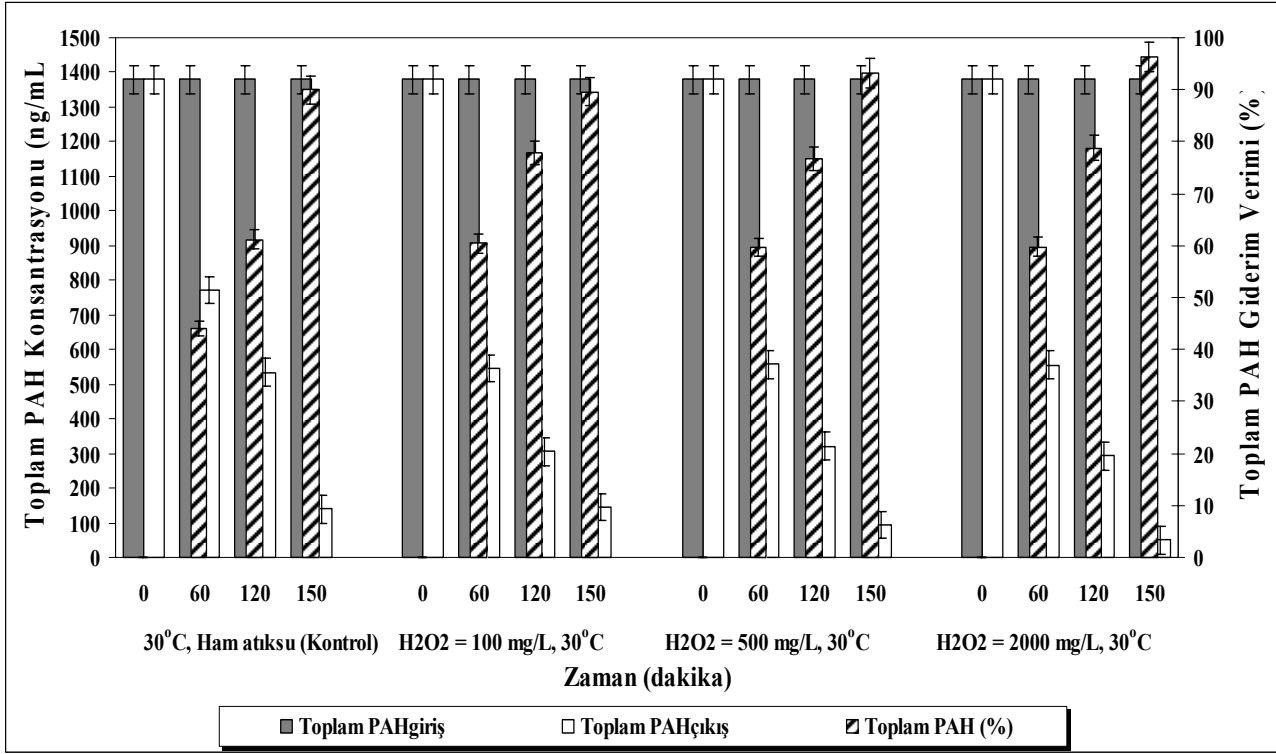
Set	Parametre	EC (mg/L)							
		30°C				60°C			
		0 dak.	60 dak.	120 dak.	150 dak.	0 dak.	60 dak.	120 dak.	150 dak.
S3	Fe <sup>+2</sup> =2 mg/L	EC <sub>50</sub> = 102.74	EC <sub>30</sub> = 41.15	EC <sub>15</sub> = 21.72	EC <sub>4</sub> = 16.73	EC <sub>50</sub> = 102.74	EC <sub>20</sub> = 41.82	EC <sub>14</sub> = 20.37	EC <sub>5</sub> = 15.01
	Fe <sup>+2</sup> =8 mg/L	EC <sub>50</sub> = 102.74	EC <sub>33</sub> = 38.70	EC <sub>20</sub> = 18.59	EC <sub>12</sub> = 7.90	EC <sub>50</sub> = 102.74	EC <sub>25</sub> = 37.82	EC <sub>17</sub> = 17.67	EC <sub>9</sub> = 5.10
	Fe <sup>+2</sup> =20 mg/L	EC <sub>50</sub> = 102.74	EC <sub>50</sub> = 35.54	EC <sub>30</sub> = 16.81	EC <sub>20</sub> = 5.79	EC <sub>50</sub> = 102.74	EC <sub>50</sub> = 32.33	EC <sub>30</sub> = 15.07	EC <sub>20</sub> = 1.70
S4	Fe <sup>+3</sup> =10 mg/L	EC <sub>50</sub> = 102.74	EC <sub>23</sub> = 41.33	EC <sub>12</sub> = 22.21	EC <sub>4</sub> = 17.76	EC <sub>50</sub> = 102.74	EC <sub>18</sub> = 42.37	EC <sub>10</sub> = 21.37	EC <sub>4</sub> = 16.83
	Fe <sup>+3</sup> =20 mg/L	EC <sub>50</sub> = 102.74	EC <sub>42</sub> = 39.74	EC <sub>15</sub> = 20.75	EC <sub>15</sub> = 8.90	EC <sub>50</sub> = 102.74	EC <sub>40</sub> = 41.03	EC <sub>18</sub> = 18.65	EC <sub>7</sub> = 7.52
	Fe <sup>+3</sup> =50 mg/L	EC <sub>50</sub> = 102.74	EC <sub>50</sub> = 37.50	EC <sub>40</sub> = 19.81	EC <sub>10</sub> = 7.54	EC <sub>50</sub> = 102.74	EC <sub>50</sub> = 35.28	EC <sub>40</sub> = 18.17	EC <sub>50</sub> = 3.77
S5	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =100 mg/L	EC <sub>50</sub> = 102.74	EC <sub>18</sub> = 41.45	EC <sub>10</sub> = 23.25	EC <sub>3</sub> = 10.98	EC <sub>50</sub> = 102.74	EC <sub>11</sub> = 50.06	EC <sub>5</sub> = 19.77	EC <sub>2</sub> = 4.34
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =500 mg/L	EC <sub>50</sub> = 102.74	EC <sub>22</sub> = 39.29	EC <sub>10</sub> = 22.65	EC <sub>4</sub> = 6.65	EC <sub>50</sub> = 102.74	EC <sub>23</sub> = 48.71	EC <sub>10</sub> = 26.36	EC <sub>8</sub> = 6.72
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =2000 mg/L	EC <sub>50</sub> = 102.74	EC <sub>50</sub> = 39.19	EC <sub>50</sub> = 20.66	EC <sub>50</sub> = 3.55	EC <sub>50</sub> = 102.74	EC <sub>50</sub> = 49.99	EC <sub>50</sub> = 20.61	EC <sub>50</sub> = 2.27



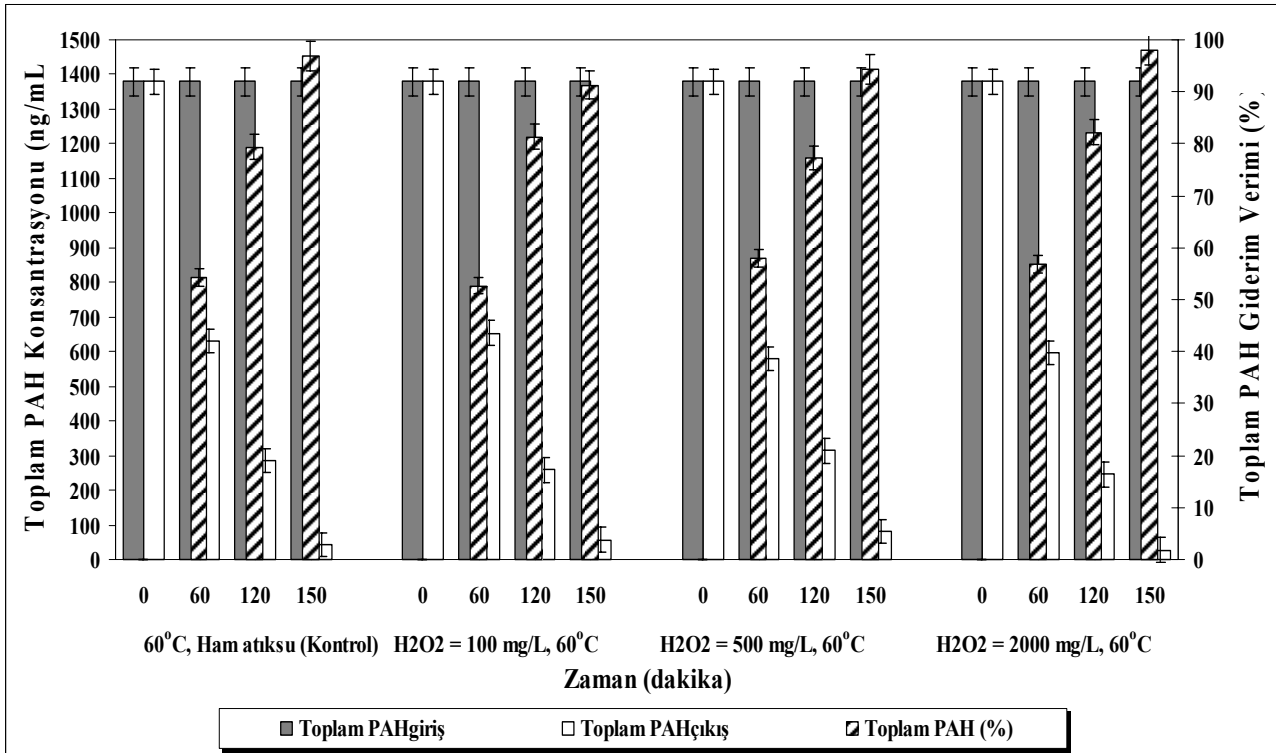
Şekil 5. Artan  $Fe^{+3}$  konsantrasyonlarının petrokimya endüstrisi atıksuyunda  $30^{\circ}C$ 'de PAH giderim verimine etkisi



Şekil 6. Artan  $Fe^{+3}$  konsantrasyonlarının petrokimya endüstrisi atıksuyunda  $60^{\circ}C$ 'de PAH giderim verimine etkisi



Şekil 7. Artan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonlarının petrokimya endüstrisi atıksuyunda 30°C'de PAH giderim verimine etkisi



Şekil 8. Artan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonlarının petrokimya endüstrisi atıksuyunda 60°C'de PAH giderim verimine etkisi

## Kaynaklar

- APHA, (2005). Standard methods for the examination of water and wastewater, 18th ed., American Public Health Association, Washington D.C., USA.
- Banjoo, D.R. ve Nelson, P.K., (2005). Improved ultrasonic extraction procedure for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments, *Journal of Chromatography A*, **1066**, 9-18.
- Benabdallah El-Hadj, T., Dosta, T., Marquez-Serrano, J. ve Mata-Alvaez, R., (2007). Effect of ultrasound pretreatment in mesophilic and thermophilic anaerobic digestion with emphasis on naphthalene and pyrene removal, *Water Research*, **41**, 87-94.
- Busetti, F., Heitz, A., Cuomo, M., Badoer, S. ve Traverso, P., (2006). Determination of sixteen polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous and solid samples from an Italian wastewater treatment plant, *Journal of Chromatography A*, **1102**, 104-115.
- Cataldo, F., (2000). Ultrasound-induced cracking and pyrolysis of some aromatic and naphthetic hydrocarbons, *Ultrasonics Sonochemistry*, **7**, 35-43.
- Chen, B.L., Xuan, X.D., Zhu, L.Z., Wang, J., Gao, Y.Z., Yang, K., Shen, X.Y. ve Lou, B.F., (2004). Distribution of poly aromatic hydrocarbon in surface water, sediment and soils of Hangzhou City, China, *Water Resource*, **38**, 3558-3568.
- Cheollee, B., Shimizu, Y., Matsuda, T. ve Matsui, S., (2005). Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in different size fractions in deposited road particles (DRPs) from Lake Biwa Area, Japan. *Environmental Science and Technology*, **39**, 7402-7409.
- Chakinala, A.G., Gogate, P.R., Burgess, A.E. ve Bremner, D.H. (2008). Treatment of industrial wastewater effluents using hydrodynamic cavitation and the advanced Fenton process, *Ultrasonics Sonochemistry*, **15**, 49-54.
- David, B., (2009). Sonochemical degradation of PAH in aqueous solution. Part I: Monocomponent PAH solution, *Ultrasonics Sonochemistry*, **16**, 260-265.
- Grishchenkov, G.V., Townsend, R.T., McDonald, T.J., Autenrieth, R.L., Bonner, J.S. ve Boronin, A.M., (2000). Degradation of petroleum hydrocarbons by facultative anaerobic bacteria under aerobic and anaerobic conditions, *Process Biochemistry*, **35**, 889-896.
- Huang, W., Tang, X., Felner, I., Kolytyn, Y., ve Gedanken, A. (2002). Preparation and characterization of Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> – TiO<sub>2</sub> via sonochemical synthesis, *Materials Research Bulletin*, **37**, 1721-1735.
- Kim, I.K., Huang, C.P. ve Chiu, P.C., (2001). Sonochemical decomposition of dibenzothiophene in aqueous solution, *Water Research*, **35**, 4370-4378.
- Laughrey, Z., Bear, E., Jones, R. ve Tarr, M.A., (2001). Aqueous sonolytic decomposition of polycyclic aromatic hydrocarbons in the presence of additional dissolved species, *Ultrasonics Sonochemistry*, **8**, 353-357.
- Lindsey, M.E. ve Tarr, M.A., (2000). Inhibition of hydroxyl radical reaction with aromatics by dissolved natural organic matter, *Environmental Science and Technology*, **34**, 444-449.
- Psillakis, E., Goula, G., Kalogerakis, N. ve Mantzavinos, D., (2004). Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous solutions by ultrasonic irradiation, *Journal of Hazardous Materials B*, **108**, 95-102.
- Suslick, K.S., Hammerton, D.A. ve Cline Jr., R.E., (1986). The sonochemical hot spot, *Journal of American Chemical Society*, **108**, 5641-5650.
- Suslick, K.S., (2000). Sonoluminescence and sonochemistry, *Philosophical Transactions of the Royal Society London A*, **361**, 342-368.
- Taylor, J.E., Cook, B.B. ve Tarr, M.A., (1999). Dissolved organic matter inhibition of sonochemical degradation of aqueous polycyclic aromatic hydrocarbons, *Ultrasonics Sonochemistry*, **6**, 175-183.
- Wheat, P.E. ve Tumeo, M.A., (1997). Ultrasound induced aqueous polycyclic aromatic hydrocarbon reactivity, *Ultrasonics Sonochemistry*, **4**, 55-59.
- Yim, B., Yoo, Y. ve Maeda, Y., (2003). Sonolysis of alkyphenols in aqueous solution with Fe(II) and Fe(III), *Chemosphere*, **50**, 1015-1023.



# Ön çökeltme çamuru fermentasyonunda pH'nın çözünmüş besi maddesi oluşumuna etkisi

Emine UBAY ÇOKGÖR<sup>\*1</sup>, Didem OKUTMAN TAŞ<sup>1</sup>, Gülsüm Emel ZENGİN<sup>1</sup>, Derin ORHON<sup>2</sup>

<sup>1</sup> İTÜ İnşaat Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 34469, Ayazağa, İstanbul

<sup>2</sup> Türkiye Bilimler Akademisi, Piyade Sokak No. 27, 06550 Çankaya, Ankara

## Özet

Çalışma kapsamında pH'nın ön çökeltme çamuru fermentasyonu sonucu çözünmüş besi maddesi oluşumuna etkisi incelenmiştir. Bu kapsamda pH kontrollü ve kontrolsüz koşullarda paralel deney setleri yürütülmüştür. 20 °C sabit sıcaklıkta gerçekleştirilen ön çökeltme çamuru fermentasyonu sonucunda çözünmüş Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) salımı ortalama 14 mg/L olarak hesaplanmıştır. Bu değere karşı gelen Uçucu Yağ Asiti (UYA) oluşumu ise 11.7 mg/L KOİ olarak hesaplanmıştır. Elde edilen bu değer, toplam biyolojik ayrışabilir KOİ içeriğinde %5 artışa karşı gelmektedir. Bu değere karşı gelen UYA üretimi ise ortalama 9.2 mg KOİ/L olarak belirlenmiştir. Fermentasyon sonrasında azot (0.4 mg/L) ve fosfor (0.1 mg/L) şeklinde besi maddesi salımlarının ihmal edilebilecek düzeyde olduğu gözlemlenmiştir. Yapılan bütün deneylerin sonucunda asetik asit üretimi toplam UYA'nın %45'inden fazlasını oluşturmuştur. Yüksek pH değerlerinde ve başlangıç UAKM değerlerinin arttığı durumlarda UYA'nın asetik asit içeriğinde düşüş, propiyonik asit ve C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub> asitlerinin oranlarında artış gözlenmiştir. Ön çökeltme çamurunda pH ayarının ve kontrolünün 5.5 ve 6 değerlerinde fermentasyon reaksiyonunu olumsuz yönde etkileyerek daha düşük konsantrasyonda UYA oluşumuna neden olduğu belirlenmiştir. Aynı zamanda pH ayarının ve kontrolünün 5.5 ve 6 değerlerinde asidojenik fazda gecikmeye ve reaksiyon süresinin uzamasına neden olduğu görülmüştür. Yüksek pH değerlerinde ise (pH 7.5) hidroliz fazında iyileşme saptanmış, ancak düşük pH değerlerinde olduğu gibi yüksek pH değerlerinin de asidojenik fazı olumsuz etkilediği gözlemlenmiştir. Çamurun başlangıç pH değerine yakın olan pH 6.5 ve 7 kontrollü setleri ise kontrolsüz setlerle aynı sonuçları verdiği için pH kontrolünün ekonomik anlamda uygulanabilir olmadığı belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Besi maddesi giderimi, çözünmüş fermentasyon ürünleri, KOİ bileşenleri, kütle dengesi, uçucu yağ asitleri.

\*Yazışmaların yapılacağı yazar: Emine UBAY ÇOKGÖR. ubay@itu.edu.tr; Tel: (212) 285 65 76.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ İnşaat Fakültesi'nde tamamlanmış olan "Birincil çamur fermentasyonu ürünlerinin besi maddesi gideren aktif çamur sistemlerine etkisinin incelenmesi" adlı TÜBİTAK İÇTAG-Ç018 nolu araştırma projesinden hazırlanmıştır. Makale metni 27.10.2009 tarihinde dergiye ulaştırılmış, 28.10.2009 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 30.06.2010 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

## Influence of pH on soluble substrate generation with primary sludge fermentation

### Extended Abstract

A significant function of primary sludge fermentation is now regarded as the generation of soluble organic compounds, in particular Volatile Fatty Acids (VFAs), that are necessary for Biological Nutrient Removal (BNR) processes. VFAs are by nature readily biodegradable and therefore most suitable carbon source for denitrification. Their presence in sufficient quantity is also required for biological phosphorus removal systems. The merit of primary sludge fermentation is partial conversion of the settled Chemical Oxygen Demand (COD) into soluble and mostly readily biodegradable components and especially VFAs. In fact, pre-fermentation essentially sustains the first phase of anaerobic biodegradation. It is basically characterized by the generation of soluble COD.

The study was undertaken to evaluate the effect of pH control on the generation of soluble fermentation products from primary sludge. The effect was tested by running parallel experiments under pH controlled and uncontrolled conditions. Primary sludge samples were taken from the Atakoy treatment plant, a small domestic wastewater treatment facility located in Istanbul, Turkey. The effect of pH on primary sludge fermentation was assessed using a series of experiments where the pH of the anaerobic reactor was sequentially adjusted and maintained at the following pH values: 5.5, 6, 6.5, 7, and 7.5 throughout the tests (controlled series).

In fermentation experiments conducted at 20 °C without pH control, the average soluble COD release was 14 mg per liter of wastewater treated, representing a potential increase of 5% in the biodegradable COD content of the primary sedimentation effluent. 27% lower VFA production was observed at pH 5.5, 18% at pH 6.0 and 12% at pH 7.5. The corresponding average VFA generation was 9.2 mg COD/L. Similarly, soluble COD generation was 10% lower at pH 5.5 and remained practically the same at pH 6.0. Increasing the pH to 7.5 resulted in 26% higher soluble COD generation indicating that higher pH favored hydrolysis but not acidification.

Experimental assessment of VFAs composition indicated the predominance of acetic acid in fermentation products. In the majority of runs, the acetic acid fraction of the total VFA was over 45%. The average

COD equivalent of VFAs was computed as 1.36 mg COD mg/L VFA for uncontrolled pH conditions. Increasing the pH level of primary sludge fermentation, the acetic acid percentage of the generated VFAs significantly decreased leading to the production of more propionic acid and C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub> (butyric, izobutyric, valeric ve izovaleric) acids. The highest percentage of the acetic acid production was around 70%, observed at pH 5.5.

In experiments where pH was not controlled, the soluble TKN concentration released changed in the range of 75–175 mg/L with an average value of 97 mg/L, presumably depending on wastewater quality and resulting primary sludge characteristics. The soluble TKN represented on the average 2% of the VSS reduced, 4.6% of the soluble COD released and 5.7% of the VFA COD generated (0.057 mg N/mg COD<sub>VFA</sub>). Soluble P release was practically the same for experiments with pH controlled and uncontrolled runs with an average value of around 20 mg/L. This level corresponded to 1.3–1.4% of the VFA COD produced (0.013 mg P/mg COD<sub>VFA</sub>).

Sludge fermentation experiments without pH control induced an average soluble COD release of 14 mg/L, which varied in the range of 8.4–19.6 mg COD/L. In terms of mass balance, this represents 5% of the biodegradable COD in the primary sedimentation effluent, which would be increased to 279 mg COD/L if the fermenter supernatant were to be added back to the effluent stream. The corresponding average VFA generation was calculated as 11.7 mg COD/L. Also, 0.6 mg/L of the nitrogen and 0.1 mg/L of phosphorus removed by settling were released with primary sludge fermentation.

pH adjustment and control outside the initial pH of the primary sludge had a negative effect on VFA generation. Two general comments may be associated with the pH control (i) delay in acidification/longer fermentation times (ii) lower VFA production. pH adjustment and control in the range of 5.5–6.0 had a negative effect on fermentation efficiency, mainly observed as lower VFA generation and delay in acidification and longer fermentation times. A similar negative effect was also observed when the pH was increased to 7.5. pH control in the 6.5–7.0 range, close to the initial pH of the primary sludge essentially yielded the same results and did not prove meaningful.

**Keywords:** Nutrient removal, soluble fermentation products, COD fractions, mass balance, volatile fatty acids.

## **Giriş**

Ön çökeltme çamurunun fermentasyonunun en önemli işlevlerinden biri özellikle biyolojik besi maddesi gideren sistemlerde gerekli olan Uçucu Yağ Asitleri (UYA) şeklinde çözünmüş organik madde üretmesidir. Kısa zincirli uçucu yağ asitleri (asetik, propiyonik, bütirik ve izo-bütirik asit) karbonhidratların, proteinlerin ve yağların fermentasyonu sonucunda, uzun zincirli yağ asitleri ise (valerik ve izo-valerik asit) proteinlerin fermentasyonu sonucunda üretilmektedir (McInerney vd., 1988). Uçucu yağ asitleri yapı olarak kolay ayrışabilen yapıda olduklarından çoğunluğu denitrifikasyon prosesi için uygundur. Aynı zamanda uçucu yağ asitlerinin yeterli miktarda bulunması biyolojik fosfor gideren sistemlerin uygun bir şekilde çalışabilmesinde de önem kazanmıştır (Mladenovski, 1991). Ham atıksudaki KOİ/N ve KOİ/P oranları, sistemdeki karbonun etkin biyolojik besi maddesi giderebilme kapasitesini belirlemede kullanılmaktadır. Biyolojik azot gideriminde (denitrifikasyon), kütle dengesi hesaplamaları sonucunda gözlemlenen heterotrofik dönüşüm oranı ve seçilmiş çamur yaşı için, sistemde bulunması gereken kullanılabilir organik karbonun KOİ/N oranının 4'ün üzerinde olması gerekmektedir (Orhon ve Artan, 1994). Etkin fosfor gideren sistemlerde ise bu oran çok daha fazla olup KOİ/P oranı 8-15 g KOİ/g P aralığında değişmektedir (Henze ve Mladenovski, 1991).

Ön çökeltme işlemi ile sistemden giriş KOİ değerinin genellikle %30-35 kadarı giderilebilmektedir (Cokgor vd., 2006; Arnai vd., 2006). Fakat işletim sisteminin verimini gösteren en önemli parametre, sistemdeki mevcut KOİ'nin biyolojik arıtılabilirlik özellikleridir. Bu bağlamda, Okutman ve diğerleri (2001) tarafından tanımlanmış olan çok düşük hidroliz katsayısına sahip (1 gün<sup>-1</sup>) çökebilir KOİ, çok yavaş biyolojik ayrışabilme özelliğine sahiptir. Ön çökeltme çamurunun fermentasyonundaki asıl amaç, çökebilir KOİ bileşeninin, çözünmüş ve çoğunlukla kolay ayrışabilir ve özellikle uçucu yağ asitlerine dönüştürülmesidir. Aslında, ön-fermentasyon, anaerobik biyolojik arıtmanın ilk safhasını oluşturmaktadır. Bu safha, hidroliz

ve asidojenik adı verilen iki ardışık prosten oluşmaktadır. Hidroliz adımı, partikül yapıdaki veya yüksek moleküler ağırlığa sahip organik maddeler basit çözünmüş bileşenlere parçalanır. Bu adım genelde çözünmüş KOİ oluşumu ile karakterize edilir. Bir sonraki adım olan asidojenik fazda ise, oluşan bu çözünmüş organik maddeler uçucu yağ asitlerine dönüştürülür. Daha önce yapılan bir çalışmada, fermente olmuş çıkış atıksuyunun ilavesi ile denitrifikasyon hızında 1.8 kg NO<sub>x</sub>-N/m<sup>3</sup>.gün, fosfor giderim veriminde de %40 kadar bir artış gözlemlenmiştir (Gonçalves vd., 1994). Buna ilaveten, yapılan bir başka çalışmada ise, çözünmüş fermentasyon ürünlerinin ilave edilmesi sonrasında denitrifikasyon hızı 6 g NO<sub>3</sub>-N/kg KOİ<sub>top</sub>.saat olarak belirlenmiş, fakat ayrı ayrı asetat ve propiyonat ilavesi yapıldığında ise denitrifikasyon hızları sırasıyla 3.8 ve 1.7 g NO<sub>3</sub>-N/kg KOİ<sub>top</sub>.saat olarak belirlenmiştir (Moser-Engeler vd., 1998). Asit fermentasyonu esnasında, uçucu yağ asitlerinin yanında besi maddesi salınımı da gözlemlenmektedir. Moser-Engeler ve diğerleri (1998) 0.02-0.06 g NH<sub>4</sub>-N/g KOİ ve maksimum 0.005 g PO<sub>4</sub>-P/g KOİ olacak şekilde azot ve fosfor salınımlarını belirtmişlerdir. Bannister ve diğerleri (1998) ise ön çökeltme çamurunda azot ve fosfor salınımlarını sırasıyla 0.005-0.018 mg N/mg başlangıç KOİ ve 0.002-0.008 mg P/mg başlangıç KOİ olarak hesaplamışlardır.

pH parametresi ön çökeltme çamurunun fermentasyonunu önemli ölçüde etkileyen faktörlerden biridir. Skalsky ve Daigger (1995) pH'nın 4.4 ila 7 arasında değişiminin UYA oluşumuna önemli bir etkisi olmadığını fakat pH 7'nin üstüne çıktığında uçucu yağ asidi oluşumunun inhibe olduğunu belirtmişlerdir. Rodriguez ve diğerleri (1998) farklı pH değerlerinde fermentasyon ürünleri oluşumu için bir model geliştirmiş ve bu modele göre nötral pH'da en çok asetatın, düşük pH'larda bütiratın ve pH=5.5'in altında ise etanolün oluşacağını söylemişlerdir. Ahn ve Speece (2006) mevsimsel değişimlerin hidroliz aşamasında son derece etkili olabileceğini fakat bu değişimlerin asidojenik adımda bir etkisinin beklenmediğini

belirtmişlerdir. Ahn ve Speece (2006) alkali koşullarda (pH=9) asidojenik fazda UYA oluşumunun yüksek olacağını vurgulamışlardır. Fakat unutulmamalıdır ki, hidrolitik enzim aktivitesi uygulama pH'sına göre çok değişebilmektedir ve yüksek alkali koşullarda hidroliz adımı biyolojik olmayan prosesler tarafından gerçekleştirilebilmektedir (Batstone vd., 2002)

Bu çalışmanın amacı, ön çökeltme çamuru fermentasyon ürünlerinin üretimine pH'nın etkisinin belirlenmesidir. Bu etki, pH kontrollü ve kontrolsüz olmak üzere yürütülen paralel deneyler kapsamında detaylı bir şekilde incelenmiştir. Buna ilaveten, ön çökeltme çamuru fermentasyonunun çözünmüş azot ve fosfor üretimine olan etkisi kontrollü ve kontrolsüz pH koşullarında araştırılmıştır.

## Materyal ve metot

Ön çökeltme çamuru Ataköy Eysel Atıksu Arıtma Tesisi'nden alınmıştır. pH'nın ön çökeltme çamuru fermentasyonu üzerine etkisini belirlemek amacıyla yürütülen deneysel çalışmada anaerobik reaktörün pH'sı ardışık olarak 5.5, 6.0, 6.5, 7.0 ve 7.5 değerlerine ayarlanmıştır (kontrollü deney seti). Reaktörün pH'sı otomatik pH kontrolör yardımıyla 0.1 N HCl veya 0.1 N NaOH çözeltileri kullanılarak ayarlanmıştır. Ön çökeltme çamurunun pH ayarlamasının fermentasyon prosesi üzerine etkisini belirlemek için aynı ön çökeltme çamuru ile pH ayarı yapılmadan paralel reaktörler işletilmiştir (kontrolsüz deney seti). Fermentasyon deneyleri 10 L'lik laboratuvar ölçekli reaktörlerde gerçekleştirilmiş ve çalışma süresince reaktörler 22°C sabit sıcaklıkta inkübe edilmiştir. Anaerobik şartlar, fermentörün kapağının sıkı bir şekilde kapatılması ile sağlanmıştır. Reaktörler 150 rpm hızında mekanik karıştırıcı ile sürekli karıştırılarak tam karışım sağlanmıştır. pH, Uçucu Yağ Asitleri (UYA), Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ), Askıda Katı Madde (AKM), Uçucu Askıda Katı Madde (UAKM), Toplam Kjeldal Azotu (TKN), Çözünmüş TKN (STKN), Amonyak Azotu (NH<sub>4</sub>-N), Toplam Fosfor (TP), Çözünmüş Fosfor (SP) ve Ortofosfat (PO<sub>4</sub>-P) parametreleri düzenli olarak alınan örneklerde izlen-

miştir. KOİ ve UYA parametreleri dışında bütün parametreler Standart Metodlar'da (APHA, 1995) belirtildiği gibi ölçülmüştür. Fermentörden günde üç defa alınan UYA numuneleri hemen santrifüj edilmiş ve 0.45 µm membran filtrelerden UYA kaybını engellemek için pozitif basınç altında süzölmüştür. UYA konsantrasyonları KOİ'ye, uygun katsayılar kullanılarak çevrilmiştir (asetik asit-1.067; propiyonik asit-1.514; bütirik asit ve izobütirik asit-1.818; valerik ve izovalerik asit- 2.039). Bütirik, izobütirik, valerik ve izovalerik asitleri C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub> asitleri olarak tanımlanmıştır. AKM ve UAKM parametrelerinin belirlenmesinde Whatman GF/C camelyafi filtreler kullanılmıştır. KOİ ölçümleri ISO 6060 (ISO, 1986)'da tanımlandığı şekilde gerçekleştirilmiştir. UYA'lar gaz kromatografisi cihazı ile (Agilent 6890N) FID detektörü ve 0.53 mm iç çapında, 10 m uzunluğunda kapiler kolon kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

## Deneysel sonuçlar

### pH'nın UYA oluşturma potansiyeli üzerine etkisi

Çalışma kapsamında işletilen beş farklı deney setinden bir yıl süreyle alınan ön çökeltme çamuru numunelerinden elde edilen veriler bu bölümde değerlendirilmiştir. Ön çökeltme çamur numunelerinin pH'sı 6.72-6.84 aralığında gözlemlenmiştir ve kontrollü deney setlerinin pH değerleri bu aralığa göre belirlenmiştir. pH 6.5 ve pH 7.0 deney setleri çamurun orijinal pH değerlerinde, pH 5.5 ve 6.0 deney setleri çamurun orijinal pH'sından düşük değerlerde ve pH 7.5 deney seti ise çamurun orijinal pH'sından yüksek değerlerde ön çökeltme çamurunun UYA oluşturma potansiyelini belirlemek için yürütülmüştür. Deney setlerinin sonuçları Tablo 1'de verilmiştir. Ön çökeltme çamurunun UAKM konsantrasyonu, UYA oluşumu açısından önemli bir parametredir. Çalışma sırasında, çamur numunelerinin alındığı atıksu arıtma tesisinin ön çökeltme ünitesinin alt akımında UAKM konsantrasyonu 10000 – 20000 mg/L değerleri arasında gözlemlendiği için ön çökeltme çamur numunelerinin UAKM konsantrasyonları tam ölçekli sistemi temsil edebilmesi açısından 11400–19500 mg/L aralığında seçilmiştir. Ön çökeltme çamurunun başlangıç UAKM konsantrasyonu

Tablo 1. pH'nın UAKM azalması ve UYA oluşumuna etkisi

	pH (başlangıç- bitiş)	Başlangıç UAKM (mg/L)	Çıkış UAKM (mg/L)	Başlangıç KOİ (mg/L)	Azalma $\Delta$ UAKM (mg/L)	UAKM giderimi (%)	$\Delta$ UYA (mg/L)	$\Delta$ UYA KOİ (mg/L)	$\Delta$ Çöz KOİ (mg/L)	$\Delta$ UYA KOİ/ $\Delta$ Çöz KOİ	$\Delta$ UYA/ $\Delta$ UAKM	$\Delta$ UYA KOİ/ $\Delta$ UAKM KOİ*	$\Delta$ Çöz KOİ/ $\Delta$ UAKM KOİ
K	5.5-5.5	11530	8625	20000	2905	25	590	741	1195	0.62	0.20	0.15	0.24
KZ	6.8-6.7	11530	7950	20000	3580	31	810	1067	1325	0.81	0.23	0.17	0.22
K	6.0-6.0	13080	9850	20000	3230	25	890	1128	1945	0.58	0.28	0.23	0.40
KZ	6.7-6.9	13080	7550	20000	5530	42	1090	1393	1945	0.72	0.20	0.17	0.23
K	6.5-6.5	19500	14000	32000	5500	28	2540	3530	3945	0.89	0.46	0.39	0.44
KZ	6.7-5.8	19500	14800	32000	4700	24	2490	3460	3845	0.90	0.53	0.45	0.50
K	7.0-7.0	15640	9630	26950	6010	38	2106	2799	3145	0.89	0.35	0.27	0.31
KZ	6.7-5.9	15640	7500	26950	8140	52	2390	3177	3621	0.88	0.29	0.23	0.26
K	7.5-7.5	11400	8440	18000	2960	26	567	793	1412	0.56	0.19	0.17	0.31
KZ	6.8-6.7	11400	8400	18000	3000	26	646	930	1045	0.89	0.22	0.20	0.22

\*UAKM KOİ başlangıç partiküler KOİ'nin başlangıç UAKM'sine oranından hesaplanmıştır (ortalama=1.63 mg UAKM/mg KOİ)

K : kontrollü; KZ: kontrolsüz

artıkça oluşan UYA konsantrasyonunun da arttığı gözlemlenmiştir (Tablo 1). Başlangıç UAKM konsantrasyonu 19500 mg/L olan pH 6.5 deney setinde en yüksek UYA oluşumu belirlenmiştir. pH 6.5 deney setinin kontrolsüz paralel setinde 2490 mg/L UYA ve 3845 mg/L çözünmüş KOİ oluşmuştur. Oluşan çözünmüş KOİ'nin %90'ı UYA olarak ölçülmüş ve giderilen UAKM konsantrasyonu başına oluşan UYA konsantrasyonu 0.53 olarak hesaplanmıştır. Kontrolsüz setlerde, UAKM konsantrasyonundaki azalma %26-52 değerleri arasında, UYA oluşumu 646-2490 mg/L konsantrasyon aralığında ve çözünmüş KOİ oluşumu ise 1045-3460 mg/L arasında gözlemlenmiştir. Kontrolsüz setlerde fermentasyon reaksiyonu sonunda pH'nın düştüğü ancak gözlenen en düşük pH değerinin 5.84 olduğu tespit edilmiştir. Kontrolsüz setlerin dördünde oluşan çözünmüş KOİ'nin %81 ile %90'ı UYA olarak hesaplanırken sadece 2.deney setinde bu değer %72 olarak belirlenmiştir.

Şekil 1'den de görüldüğü üzere ön çökeltme çamurunun pH'sının başlangıç değerinden farklı pH'lara ayarlanmasının çamurun UYA oluşturma potansiyelini olumsuz yönde etkilediği bulunmuştur. Şekil 1'de pH 5.5, 6.0, 6.5 ve 7.0 değerlerinde pH'sı sabit tutulan kontrollü deney setleri ile kontrolsüz paralel setlerinin UYA profilleri gösterilmiştir. pH 5.5'da %27, pH 6.0'da %18 ve pH 7.5'da %12 daha az UYA oluşumu gözlemlenmiştir. Bu sonuçlardan hareketle pH kontrolünün asidojenik fazda ötelemeye ve daha düşük UYA oluşumuna neden olduğu düşünülmüştür. Çözünmüş KOİ oluşumunda da benzer şekilde kontrollü setlerde düşüş görülmüştür. Ancak pH 7.5 deney setinde çözünmüş KOİ oluşumunun %26 artmasından dolayı yüksek pH değerlerinin hidroliz fazını desteklediği tespit edilmiştir. Çamurun başlangıç pH değerlerine yakın olan pH 6.5 ve 7.0 kontrollü deney setlerinin sonuçları kontrolsüz setlerle çok yakın olduğu için ekonomik açıdan bakıldığında pH ayarlamasına gerek olmadığı görülmüştür.

#### **pH'nın UYA kompozisyonuna etkisi**

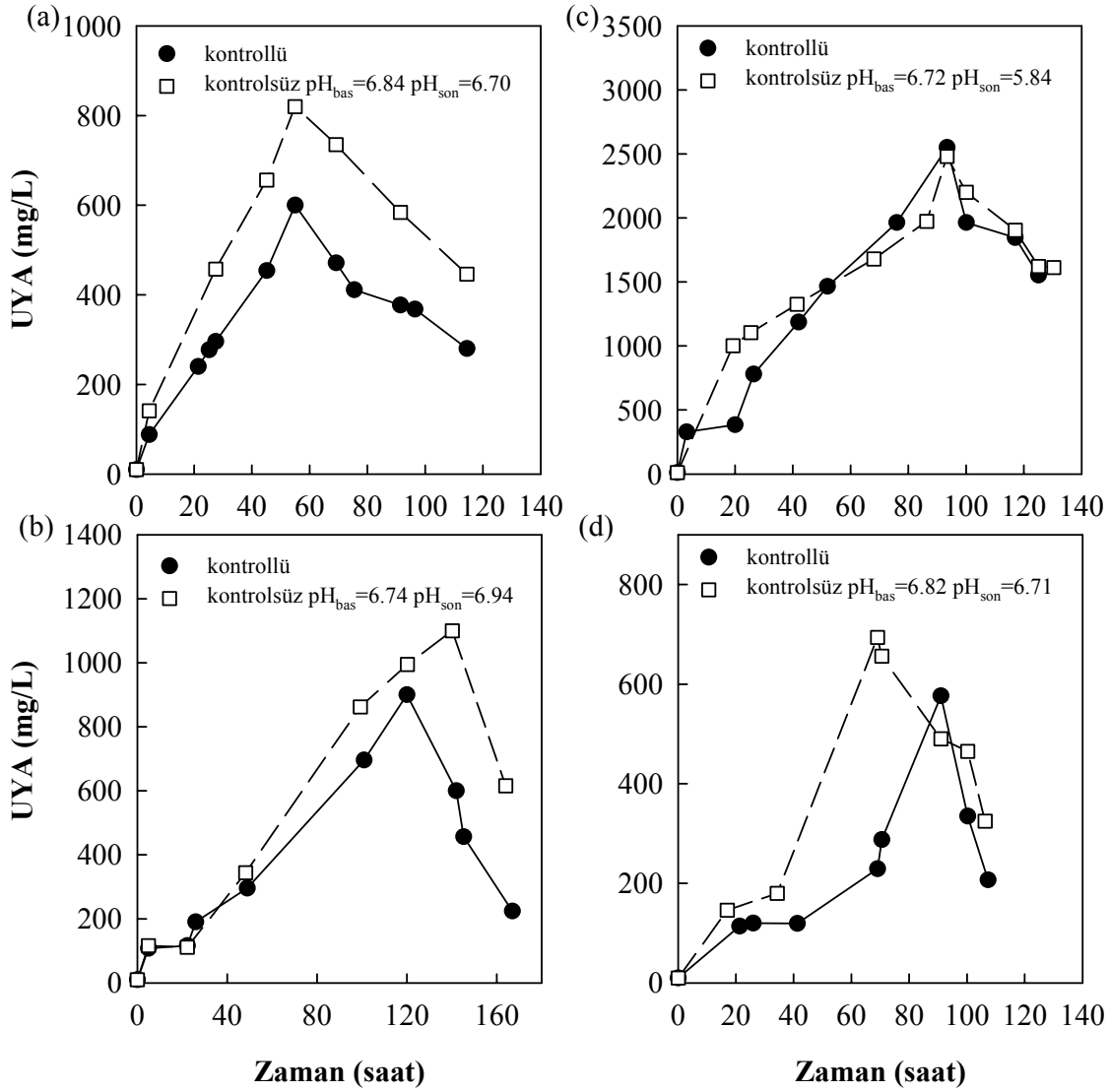
Fermentasyon reaksiyonu sonucu oluşan UYA'ların kompozisyonu, ileri biyolojik arıtma tesislerinin performansını etkileyen önemli bir

faktördür. Asetik asit ve propiyonik asit biyolojik fosfor giderimi açısından düşünüldüğünde en elverişli karbon kaynağı olarak belirlenmiştir (Moser-Engeler vd., 1998; Oehmen vd., 2004). Çalışma kapsamında yürütülen deney setlerinde ön çökeltme çamurunun fermentasyonu sonucunda asetik asit, toplam UYA'nın %45'i olarak ölçülmüştür. Kontrolsüz setlerin UYA'larının ortalama KOİ eşdeğeri 1.36 mg KOİ/mg UYA olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan bu değer aynı ön çökeltme çamurunda yapılan önceki çalışmaların sonuçları ile uyum içindedir (Cokgor vd., 2005; 2006). Bu değer aynı zamanda literatürdeki benzer çalışmaların sonuçları ile de uyumludur (Pitman vd., 1992; Randall vd., 1992; Ucisik, 2002). Başlangıç UAKM konsantrasyonu 6000 ile 20000 mg/L aralığında yürütülen deney setlerindeki UYA kompozisyonu Şekil 2a'da verilmiştir. Başlangıç UAKM konsantrasyonları arttıkça fermentasyon sonucu oluşan asetik asit oranının düştüğü ancak propiyonik asit ve C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub> asit bileşenlerinin arttığı görülmüştür. Benzer bir sonuç Bouzas ve diğerleri (2007) tarafından da rapor edilmiştir. Şekil 2b'de pH'ya bağlı olarak UYA kompozisyonunda meydana gelen değişimler gösterilmiştir. Çamurun başlangıç pH değerinin artırılması asetik asit oranının belirgin şekilde düşmesine ve propiyonik asitle birlikte C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub> asit bileşenlerinin artmasına neden olmuştur; en yüksek asetik asit oluşumu pH 5.5 deney setinde gözlemlenmiştir.

#### **pH'nın azot ve fosfor salımına etkisi**

Ön çökeltme çamurlarının fermentasyonu besi maddesi gideren sistemlerde istenmeyen azot ve fosfor salımına neden olmaktadır. Bu bağlamda, partiküler yapıdaki organik maddelerin hidrolizi sonucunda oluşan besi maddesi salımı ve pH'nın bu salıma olan etkisi incelenmiş ve sonuçlar Tablo 2'de verilmiştir.

pH'nın besi maddesi salımına etkisi aynı zamanda literatürde bazı araştırmacılar tarafından da araştırılmıştır. Ahn ve Speece (2006) çalışma koşullarına bağlı olarak fermentasyon esnasında azot ve fosfor salımlarında farklılıklar gözlemlenmişlerdir. Bu araştırmacılar yaptıkları çalışmalarda yüksek alkali koşullarda (pH 9-11) düşük azot salımları gözlemlerken, yine bu koşullarda



Şekil 1. UYA profillerinin pH kontrollü ve kontrolsüz koşullardaki değişimi (a) pH=5.5 (b) pH=6.0 (c) pH=6.5 (d) pH=7.5

fosfor salım hızlarının arttığını vurgulamışlardır. Fermentasyon esnasında gözlemledikleri bu azot salımındaki azalmanın amonyak sıyırma veya kimyasal çöktürmeden kaynaklanabileceğini vurgulamışlardır. Buna benzer olarak, Chen ve diğerleri (2007), pH aralığının 4-5 seviyesinde olduğu durumlarda yüksek azot salımları gözlemlemişler fakat pH değerleri 9-11 seviyelerine çıktığında düşük azot salımları elde etmişlerdir.

Fermentasyonda azot salımı hidroliz ve amonifikasyon adı altında iki farklı reaksiyon tarafından kontrol edilmektedir. Bu reaksiyonlar aynı zamanda, modellerde aerobik koşullarda

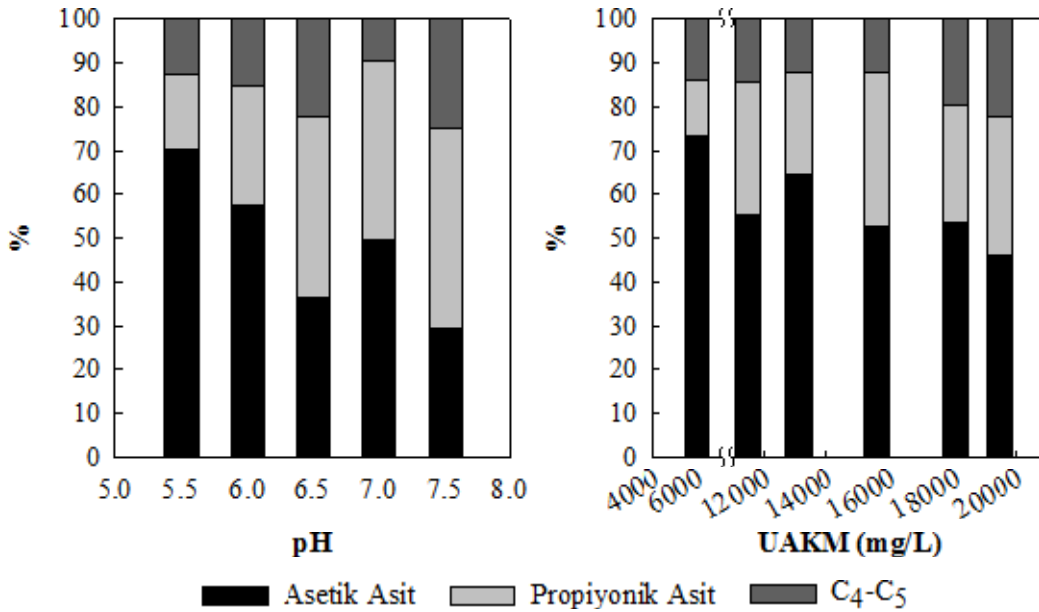
partiküler azotun biyokimyasal dönüşümlerinin tanımlanmasında da kullanılmaktadır (Henze vd., 1987). pH'nın kontrol edilmediği deneylerde, atıksu kalitesine ve bundan kaynaklanan ön çökeltme çamurunun kalitesine bağlı olarak, salınan çözünmüş TKN konsantrasyonu ortalama 97 mg/L olmak üzere, 75-175 mg/L aralığında salınım göstermiştir. Çözünmüş TKN değeri ortalamada, giderilen UAKM'nin %2'sini, salınan çözünmüş KOİ'nin %5.7'sini ve üretilen UYA KOİ'sinin %5.7'sini temsil etmektedir (0.057 mg N/mg KOİ<sub>UYA</sub>). Bu sonuçlar daha önceden literatürde Bannister ve diğerleri (1998) tarafından verilen değerler ile uyum içindedir. Kısmi amonifikasyon, fermentasyonun durduğu ve

maksimum UYA üretiminin gerçekleştiği, 60 mg N/L değerinde  $\text{NH}_4^+$ -N konsantrasyonunun elde edildiği ve yaklaşık %60 çözülmüş TKN salımının olduğu durumda gözlemlenmiştir. pH kontrolünün yapıldığı deneylerde ortalama çözülmüş TKN salımı 90 mg N/L olarak hesaplanmıştır ve bu değer pH'nın kontrol edilmediği setlerden çok az miktarda düşüktür. En az çözülmüş azot üretimi pH'nın 5.5 ve 6.0 olduğu setlerde görülmüştür. Çözülmüş fosfor salımı pH'nın kontrol edildiği ve edilmediği setlerde bir değişim göstermemiş olup 20 mg P/L seviyelerinde ölçülmüştür. Bu değer üretilen UYA KOİ'sinin %1.3-1.4'ü seviyelerindedir (0.013 mg P/mg KOİ<sub>UYA</sub>). Farklı deney setlerindeki 6-35 mg P/L değer aralığı daha önce de değinildiği gibi alınan ön çökeltme çamurunun farklı zamanlardaki kompozisyonunun farklılığından ileri gelebilmektedir.

#### Çözülmüş fermentasyon ürünlerinin kütle dengesi

Çözülmüş fermentasyon ürünlerinin kütle dengesi için kullanılan atıksu arıtma tesisinin giriş atıksu karakterizasyonu ve ön çökeltme ünitesinin ortalama giderme verimleri ile ilgili veriler Cokgor ve diğerleri (2005, 2006) tarafından rapor edilen çalışmalardan alınmıştır. Şekil 3a'dan da görüleceği üzere ön çökeltme prosesi sonun-

da 145 mg/L partiküler KOİ, 4 mg/L amonyak azotu ve 0.4 mg/L fosfor giderimi sağlanmıştır. Elde edilen sonuçların değerlendirilmesi sonucunda kontrolsüz setlerde 14 mg/L çözülmüş KOİ salımı gerçekleştiği, bu değer de 8.4-19.6 mg/L KOİ aralığında değiştiği belirlenmiştir. Kütle dengesinde bu değer, ön çökeltme çıkışında biyolojik olarak ayrışabilir KOİ'nin %5'ini temsil etmektedir; eğer çıkış akımına fermentör üst fazı ilave edilirse çözülmüş KOİ 279 mg/L KOİ'ye yükselecektir. Ortalama oluşan UYA konsantrasyonu ise 11.7 mg/L KOİ olarak hesaplanmıştır. Ön çökeltme ile giderilen 4 mg N/L azotun sadece 0.6 mg N/L'si ve 0.4 mg /L fosforun 0.1 mg P/L'si fermentasyon reaksiyonu sonucunda ortama salınmıştır. Çözülmüş fermentasyon ürünlerine pH kontrolünün etkisinin kütle dengesi ile değerlendirilmesi Şekil 3b'de gösterilmektedir. Paralel yürütülen kontrolsüz setlerle karşılaştırıldığında pH 5.5 ve 6.0 deney setlerinde, çözülmüş KOİ ve UYA oluşumunun daha az olduğu görülmüştür. Çamurun orijinal pH değerine yakın olan pH 6.5 ve 7.0 deney setlerinde ise çözülmüş besi maddesi salımlarında belirgin farklar gözlemlenmemiştir. pH 7.5 deney setinde ise çözülmüş KOİ oluşumu daha fazla iken UYA içeriği %15 daha az hesaplanmıştır.



Şekil 2. Farklı başlangıç UAKM konsantrasyonları (a) farklı pH değerlerinin (b) UYA kompozisyonu değişimine etkisi



Tablo 2. pH'nin fermentasyon esnasında besi maddesi salımına etkisi

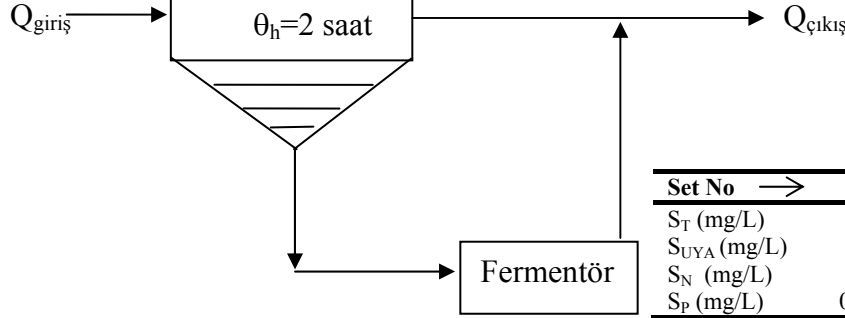
Set No	pH	Başlangıç UAKM (mg/L)	$\Delta$ Çöz TKN (mg/L)	$\Delta$ NH <sub>4</sub> -N (mg/L)	$\Delta$ Çöz P (mg/L)	$\Delta$ Çöz TKN/ $\Delta$ UAKM (%)	$\Delta$ Çöz TKN/ $\Delta$ Çöz KOİ (%)	$\Delta$ Çöz TKN/ $\Delta$ UYA KOİ (%)	$\Delta$ Çöz P/ $\Delta$ UAKM (%)	$\Delta$ Çöz P/ $\Delta$ Çöz KOİ (%)	$\Delta$ Çöz P/ $\Delta$ UYA KOİ (%)
1	5.5	11530	40	28	7	1.3	3.3	5.3	0.24	0.59	0.94
	KZ		75	31	6	2.0	5.6	7.0	0.16	0.45	0.56
2	6.0	13080	53	44	23	1.6	2.7	4.7	0.71	1.18	2.04
	KZ		75	29	19	1.3	3.8	5.4	0.34	0.98	1.36
3	6.5	19050	105	35	18	1.9	2.7	3.0	0.32	0.46	0.51
	KZ		83	55	9	1.8	2.2	2.4	0.19	0.22	0.26
4	7.0	15640	112	84	37	1.9	3.6	4.0	0.62	1.17	1.32
	KZ		174	73	33	2.1	4.8	5.5	0.41	0.91	1.03
5	7.5	11400	138	20	11	4.6	9.7	17.0	0.37	0.78	1.38
	KZ		78	28	35	2.6	7.5	8.3	1.16	3.35	3.76

(a)

$C_{T0} = 445 \text{ mg/L}$   
 $C_{S0} = 390 \text{ mg/L}$   
 $C_{I0} = 55 \text{ mg/L}$   
 $C_N = 43 \text{ mg/L}$   
 $C_P = 8.7 \text{ mg/L}$

$C_{T1} = 300 \text{ mg/L}$   
 $C_{S1} = 265 \text{ mg/L}$   
 $C_{I0} = 35 \text{ mg/L}$   
 $C_N = 39 \text{ mg/L}$   
 $C_P = 8.3 \text{ mg/L}$

Set No →	1	2	3	4	5
$C_{T\text{çıkış}}$ (mg/L)	310	314	318	320	308
$C_{S\text{çıkış}}$ (mg/L)	273	275	281	282	273
$C_{N\text{çıkış}}$ (mg/L)	39.6	39.6	39.4	39.9	39.6
$C_{P\text{çıkış}}$ (mg/L)	8.34	8.44	8.34	8.48	8.58



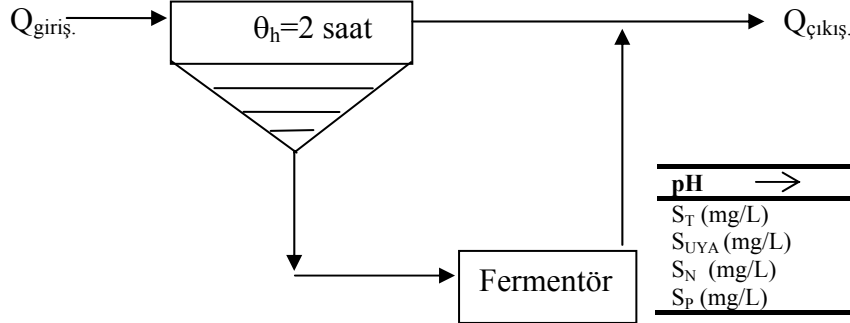
Set No →	1	2	3	4	5
$S_T$ (mg/L)	9.7	14.2	17.5	19.6	8.4
$S_{UYA}$ (mg/L)	7.8	10.2	15.8	17.2	7.5
$S_N$ (mg/L)	0.55	0.55	0.37	0.94	0.63
$S_P$ (mg/L)	0.044	0.14	0.04	0.18	0.28

(b)

$C_{T0} = 445 \text{ mg/L}$   
 $C_{S0} = 390 \text{ mg/L}$   
 $C_{I0} = 55 \text{ mg/L}$   
 $C_N = 43 \text{ mg/L}$   
 $C_P = 8.7 \text{ mg/L}$

$C_{T1} = 300 \text{ mg/L}$   
 $C_{S1} = 265 \text{ mg/L}$   
 $C_{I0} = 35 \text{ mg/L}$   
 $C_N = 39 \text{ mg/L}$   
 $C_P = 8.3 \text{ mg/L}$

pH →	5.5	6	6.5	7	7.5
$C_{T\text{çıkış}}$ (mg/L)	309	314	318	317	311
$C_{S\text{çıkış}}$ (mg/L)	270	273	281	280	271
$C_{N\text{çıkış}}$ (mg/L)	39.3	39.4	39.5	39.6	40.1
$C_{P\text{çıkış}}$ (mg/L)	8.35	8.47	8.38	8.50	8.39



pH →	5.5	6	6.5	7	7.5
$S_T$ (mg/L)	8.7	14.2	18	17	11.4
$S_{UYA}$ (mg/L)	5.4	8.2	16.1	15.1	6.4
$S_N$ (mg/L)	0.29	0.39	0.48	0.61	1.1
$S_P$ (mg/L)	0.05	0.17	0.08	0.20	0.09

Şekil 3. Çözünmüş fermentasyon ürünleri için kütle dengesi (a) pH kontrolsüz deneyler (b) pH kontrollü deneyler

## Sonuçlar

Ön çökeltme çamurunda pH ayarının ve kontrolünün 5.5 ve 6 değerlerinde fermentasyon reaksiyonunu olumsuz yönde etkileyerek daha düşük konsantrasyonda UYA oluşumuna, asidojenik fazda gecikmeye ve reaksiyon süresinin uzamasına neden olduğu görülmüştür. Yüksek pH değerlerinin ise (pH 7.5) hidroliz fazını iyileştirdiği ancak düşük pH değerlerinde olduğu gibi asidojenik fazı olumsuz etkilediği gözlemlenmiştir. Çamurun başlangıç pH değerine yakın

olan pH 6.5 ve 7.0 kontrollü setler ise kontrolsüz setlerle aynı sonuçları verdiği için pH kontrolünün anlamlı olmadığı belirlenmiştir.

Tüm deney setlerinde asetik asit, UYA bileşenleri içinde %45'den yüksek oranlarda ölçülerek UYA'ları oluşturan bileşenler içinde en yüksek oranda gözleneni olmuştur. UYA kompozisyonu başlangıç UAKM konsantrasyonu ve pH değerlerinden etkilenmiştir. Başlangıç UAKM konsantrasyonundaki artış ve yüksek pH değerle-

rinde, asetik asit oranı düşerken propiyonik asit ve C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub> asitlerinin oranları artmıştır.

Deneysel sonuçların kütle dengesi kurularak değerlendirilmesi sonucunda, ön çökeltme çamurunun fermentasyonunun ortalama 14 mg/L çözünmüş KOİ sağlayarak ön çökeltme ünitesinin çıkışında biyolojik ayrışabilir KOİ seviyesini %5 oranında arttırdığı bulunmuştur. Bu değere karşı gelen UYA oluşumu ise 11.7 mg/L KOİ olarak hesaplanmıştır. Ön çökeltme çamurunun fermentasyonu sonucu ortama salınan azot ve fosfor konsantrasyonları ihmal edilebilir boyutta gözlemlenmiştir.

## Kaynaklar

- Ahn, Y.H. ve Speece, R.E. (2006). Elutriated acid fermentation of municipal primary sludge, *Water Research*, **40**, 2210–2220.
- Arnai, Z.C., Gutierrez, J.C., Lebrato, J. (2006). Biomass stabilization in the anaerobic digestion of wastewater sludges, *Bioresource Technology*, **97**, 10, 1179–1184.
- Bannister, S.S., Pitman, A.R., Pretorius, W.A. (1998). The solubilisation of N and P during sludge acid fermentation and precipitation of the resultant P, *Water SA*, **24**, 337–342.
- Batstone, D.J., Keller, J., Angelidaki, I., Kalyuzhnyi, S.V., Pavlostathis, S.G., Rozzi, A., Sanders, W.T.M., Siegrist, H., Vavilin, V.A. (2002). Anaerobic Digestion Model no 1. Scientific and Technical Report No. 13. IWA Publishing, London, UK.
- Bouzas, A., Ribes, J., Ferrer, J., Seco, A. (2007). Fermentation and elutriation of primary sludge: Effect of SRT on process performance, *Water Research*, **41**, 747–756.
- Chen, Y., Jiang, S., Yuan, H., Zhou, Q., Gu, G. (2007). Hydrolysis and acidification of waste activated sludge at different pHs, *Water Research*, **41**, 683–689.
- Cokgor, E.U., Oktay, S., Zengin, G.Z., Artan, N., Orhon, D. (2005). Effect of primary sludge fermentation products on mass balance for biological treatment, *Water Science and Technology*, **51**, 105–114.
- Cokgor, E.U., Zengin, G.E., Tas, D.O., Oktay, S., Randall, C.W., Orhon, D. (2006). Respirometric assessment of primary sludge fermentation products, *Journal of Environmental Engineering ASCE*, **132**, 68–74.
- Ferreiro, N., Soto, M. (2003). Anaerobic hydrolysis of primary sludge: influence of sludge concentration and temperature, *Water Science and Technology*, **47**, 239–246.
- Gonçaves, R.F., Charlier, A.C., Sammut, F. (1994). Primary fermentation of soluble and particulate organic matter for wastewater treatment, *Water Science and Technology*, **30**, 53–62.
- Henze, M., Grady Jr., L.C.P., Gujer, W., Marais, G.V.R., Matsuo, T. (1987). A general model for single-sludge wastewater treatment systems, *Water Research*, **21**, 505–515.
- Henze, M., Mladenovski, C. (1991). Hydrolysis of particulate substrate by activated sludge under aerobic, anoxic and anaerobic conditions, *Water Resources*, **25**, 61–64.
- ISO (1986). Water quality-determination of the chemical oxygen demand. Ref No.ISO 6060.
- Maharaj, I., Elefsiniotis, S.S. (2001). The role of HRT and low temperature on the acidphase anaerobic digestion of municipal and industrial wastewaters, *Bioresource Technology*, **76**, 191–197.
- McInerney, M.J. (1988). Anaerobic Hydrolysis and Fermentation of Fats and Proteins. In: Zehnder, A.J.B. (Ed.), *Biology of Anaerobic Microorganisms*. Wiley, New York.
- Moser-Engeler, R., Udert, K.M., Wild, D., Siegrist, H. (1998). Products from primary sludge fermentation and their suitability for nutrient removal, *Water Science and Technology*, **38**, 265–273.
- Oehmen, A., Yuan, Z., Blackall, L.L., Keller, J. (2004). Short-term effects of carbon source on the competition of PAO and GAO, *Water Science and Technology*, **50**, 139–144.
- Okutman, D., Övez, S., Orhon, D. (2001). Hydrolysis of settleable substrate in domestic sewage, *Biotechnology Letters*, **23**, 1907–1914.
- Orhon, D., Artan, N. (1994). Modelling of Activated Sludge Systems. Technomic Publishing Co. Inc., Lancaster, Pennsylvania.
- Pitman, A.R., Lötter, L.H., Alexander, W.V., Deacon, S.L. (1992). Fermentation of raw sludge and elutriation of resultant fatty acids to promote excess biological phosphorus removal, *Water Science and Technology*, **25**, 185–194.
- Randall, C.W., Barnard, J.L., Stensel, H.D. (1992). Design and Retrofit of Wastewater Treatment Plants for Biological Nutrient Removal. In: Eckenfelder, W.W., Malina, J.F., Patterson, J.W. (Eds.), *Water Quality Management Library*. Technomic Publishing Company, Lancaster, Pennsylvania, vol. 5.

- Rodriguez, G.C., Gonzalez-Barcelo, O., Gonzalez-Martinez, S. (1998). Wastewater fermentation and nutrient removal in sequencing batch reactors, *Water Science and Technology*, **38**, 255–264.
- Skalsky, D.S., Daigger, G.T. (1995). Wastewater solids fermentation for volatile acid production and enhanced biological phosphorus removal, *Water Environment Research*, **67**, 230–237.
- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. (1995). 19th edn. American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC, USA.
- Ucisik, A.S. (2001). Controlled acidification of primary and activated sludge. M.Sc. Thesis, Technical University of Denmark.

## Tilosin ve eritromisinin anaerobik/aerobik ardışık sistemde arıtılabilirliği ve toksisite giderimi

Hakan ÇELEBİ, Delya SPONZA\*

DEÜ Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 35160, Buca, İzmir

### Özet

Bu çalışmada tilosin ve eritromisin antibiyotiklerinin arıtılabilirliği Anaerobik Çok Kademeli Yatak Reaktör (AÇKYR) ve onu takip eden aerobik Sürekli Karıştırmalı Tank Reaktör (SKTR) sistemi kullanılarak araştırılmıştır. Çalışmada artan konsantrasyonlarda (50,100,150,200,250 mg/l) reaktöre verilen tilosin ve eritromisinin KOİ, antibiyotik giderim verimleri ve AÇKYR'de gaz üretim miktarları üzerine etkisi incelenmiştir. Ayrıca, artan tilosin ve eritromisin konsantrasyonlarının AÇKYR'nin bölmelerinde ve çıkışında pH ve Toplam Uçucu Yağ Asidi (TUYA) değişimlerine etkileri incelenmiştir. Tilosin ve eritromisin ile sürekli işletim boyunca atıksu debisi 2 l/gün ve Hidrolik Bekleme Süresi (HBS) ise 2.25 günde AÇKYR reaktörde sabit tutulmuştur. KOİ giderim verimleri, AÇKYR'de eritromisin için %70–100 ve tilosin için ise %80-95 olarak bulunmuştur. Ardışık anaerobik/aerobik reaktör sisteminde tüm tilosin ve eritromisin konsantrasyonlarında yaklaşık %95 KOİ ve %100 antibiyotik giderim verimleri elde edilmiştir. AÇKYR'de üretilen toplam gaz ve metan gazı miktarı tilosin ile eritromisin için sırasıyla maksimum 138 l/gün ve 89.7 l/gün ile 144 l/gün ve 100.8 l/gün olarak bulunmuştur. Toplam gaz miktarı antibiyotik konsantrasyonlarının artırılmasıyla bir değişim göstermemiştir. Ancak, metan gaz içeriği %70'den %60'a düşmüştür. Anaerobik reaktörde seçilen her iki antibiyotik için çıkış pH değerinin 7.1-7.9 ile optimum değerler arasında olduğu, Toplam Uçucu Yağ Asit (TUYA) konsantrasyonunun ise sıfır yada sıfıra yakın olduğu bulunmuştur. AÇKYR/SKTR ardışık sistem giriş ve çıkışlarında *Daphnia magna* ile yapılan akut toksisite testleri sonucunda ise anaerobik ve aerobik reaktör giriş örneklerinde tilosin ve eritromisin için EC<sub>50</sub> değerleri sırasıyla 52 mg/l ve 15 mg/l olarak hesaplanmıştır. Eritromisin için anaerobik ve aerobik reaktör girişlerinde EC<sub>50</sub> değerleri sırasıyla 73 mg/l ve 12 mg/l olarak hesaplanmıştır. Anaerobik ve aerobik reaktör çıkışlarında ise EC<sub>50</sub> değerleri tilosin için 15 mg/l ve 0 mg/l iken eritromisin antibiyotiği için ise EC<sub>50</sub> değerleri sırasıyla 12 mg/l ve 3 mg/l'dir. AÇKYR/SKTR ardışık reaktör eritromisin ve tilosin antibiyotiklerinin akut toksisite testlerini sırasıyla sırasıyla %99 ve % 100 oranında gidermiştir.

**Anahtar kelimeler:** Anaerobik Çok Kademeli Yatak Reaktör (AÇKYR), anaerobik/aerobik ardışık sistem, *Daphnia magna* (su piresi), eritromisin, tilosin.

\*Yazışmaların yapılacağı yazar Delya SPONZA. delya.sponza@deu.edu.tr; Tel: (232) 412 71 19.

Makale metni 30.10.2009 tarihinde dergiye ulaşılmış, 02.11.2009 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 30.06.2010 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

## Treatability of erythromycin and tylosin in sequential anaerobic/aerobic reactor system and toxicity removal

### Extended abstract

The successful application of anaerobic technology for the treatment of industrial wastewaters depends on the development of high rate bioreactors. The anaerobic multi-chamber bed reactor (AMCBR) which is a high rate bioreactor has many advantages compared to the anaerobic reactors such as simple design due to no special gas or sludge separation, lower sludge generation, longer biomass retention times, lower hydraulic retention times and higher stability to organic and hydraulic shock loads. The most significant advantage of the AMCBR is its ability to separate acidogenesis and methanogenesis longitudinally down the reactor. This can permit different bacterial population to dominate each compartment, acidification is predominating in the first compartment section and methanogenesis is dominant in the third compartment. The separation of acetogenic/methanogenic phases causes an increase in protection against toxic materials and higher resistance to changes in environmental parameters such as pH, temperature and organic loadings.

The pharmaceuticals, including their precursor compounds and transformation products, are discharged into the environment intentionally and unintentionally during manufacturing processes and through consumption or disposal of used and unwanted drugs. Pharmaceuticals have been detected in groundwater, surface water, and stream as well as in sludge, soil and sediment samples. Antibiotics are regarded as persistent contaminants due to their continual introduction into the ecosystem. The occurrence of antibiotics in the environment has therefore received considerable attention. The activities such as sewage, medical wastes, medicine production, food production and livestock production are the sources of antibiotics. Macrolide groups of antibiotics have a wide area of usage in human healthy and veterinary medicine. Specially, Tylosin and Erythromycin are a broad spectrum antibiotics. Generally, they are used for growing of livestock in health (for *Streptococci*, *Staphylococcus aureus*, *Legionella pneumophila*, *Haemophilus to be killed*)

and in veterinary healthy. Since the wastewater containing antibiotics have low  $BOD_5/COD$  ratios, it is thought that this ratio could be increased by using sequential anaerobic multi-chamber bed reactor (AMCBR)/aerobic completely stirred tank reactor (CSTR) system.

In this study the anaerobic treatability of tylosin and erythromycin antibiotics were investigated using a sequential anaerobic (AMCBR)/aerobic (CSTR) reactor system. The effects of increasing tylosin and erythromycin antibiotics concentrations (50, 100, 150, 200, 250 mg/l) on the COD and antibiotics removal efficiencies, gas productions in anaerobic multichamber bed (AMCBR) reactor were investigated. Moreover, the effects of increasing tylosin and erythromycin concentrations on the change of pH, volatile fatty acid accumulation were investigated in the effluent and in the compartments of AMCBR reactor. The hydraulic retention times (HRT) and flow rates were kept constant as 2.25 day and 2 l/day, respectively, in the AMCBR reactor through continuous operation. The COD and antibiotics removal efficiencies were obtained as 95% and 100% in the sequential anaerobic/aerobic reactor system at all tylosin and erythromycin concentrations. Total gas and methane gas in AMCBR were found to be approximately 144 l/day and 100.8 l/day at all erythromycin concentrations and 138 l/day and 89.7 l/day at all tylosin concentrations, respectively. Total gas production did not show a change with increased tylosin and erythromycin concentrations. However, methane gas percentage decreased from 70% to 60%. pH values in the effluent and in the compartment of the anaerobic reactor were between optimum values as 7 and 7.9. The TVFA values in the effluent of AMCBR reactor were found as zero. The acute toxicity of antibiotics were monitored with *Daphnia magna* acute toxicity test. The results of this test showed that the toxicity in both antibiotics decreased after anaerobic AMCBR reactor system. After anaerobic pre-treatment and sequential aerobic treatment if the treated wastewaters are diluted at ratios of 3/4 the effluent wastewater did not show toxicity and could be given to the receiving area.

**Keywords:** Anaerobic multi-chamber bed reactor, anaerobic/aerobic sequential system, *daphnia-magna* (water fleas), erythromycin, tylosin.

## Giriş

Antibiyotikler çeşitli kullanımlar sonucu çevreye bırakılmakta ve taşınım prosesleri ile insanlara ulaşmaktadırlar. Antibiyotiklerin insan vücudu tarafından az miktarda emildiği ve bunun sonucunda hiç değişmeden ya da dönüşerek idrar ve dışkı olarak vücuttan atıldığı bilinmektedir. Eritromisin ve tilosini de içeren Makrolid grubu antibiyotikler gram pozitif ve negatif bakterilere karşı etkin olup veterinerlik uygulamalarında yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar (Wang vd., 2006). Eritromisin *Saccharopolyspora erythraea* tarafından üretilmiş, tarımsal faaliyetlerde ve veterinerlikte yoğun olarak uygulanmaktadır (Torano ve Guchelaar, 1998). Tilosin, *Streptomyces fradiae* tarafından üretilen bir antibiyotik olup tarımsal faaliyetler ile kümes hayvanlarının tedavisinde uygulanmaktadır (Hassan vd., 2008).

Atıksu arıtma sistemlerinde antibiyotiklerin aşırı tüketimi ile konsantrasyonlarının arttığı ve 670-2900 ng/l aralığında olduğu saptanmıştır (Gulkowska v.d.,2008). Anaerobik yatak reaktör kullanılarak ilaç sanayi atıksularının arıtımı sonucunda %98 KOİ verimi elde edilmiştir (Nandy ve Kaul, 2001). Shimada ve diğerleri (2007) anaerobik ardışık kesikli reaktör kullanarak tilosin içeren atıksularda yaptıkları çalışmada KOİ giderme verimini %95.7-99.5 arasında saptamışlardır. Chelliapan ve diğerleri (2006) tilosin içeren atıksuların arıtımında yukarı akışlı anaerobik reaktör kullanarak %90 KOİ ve %97 tilosin giderimi elde etmişlerdir. Amin ve diğerleri (2006) eritromisin içeren atıksuların arıtımında ardışık kesikli reaktörde %95 KOİ verimi belirlemişlerdir.

Bu çalışmada ardışık AÇKYR/SKTR reaktör sistem kullanılarak artan tilosin ve eritromisin konsantrasyonlarının KOİ, antibiyotik giderim verimleri, metan ve toplam gaz üretimleri ve metan gazı yüzdesi üzerine etkileri incelenmiştir. Ayrıca AÇKYR'nin her bölmesinde pH ve toplam uçucu yağ asidi değerleri belirlenmiştir. Arıtma sonrası *Daphnia magna* kullanılarak akut toksisite değişimleri incelenmiştir.

## Materyal ve yöntem

### Kullanılan Sentetik Atıksu

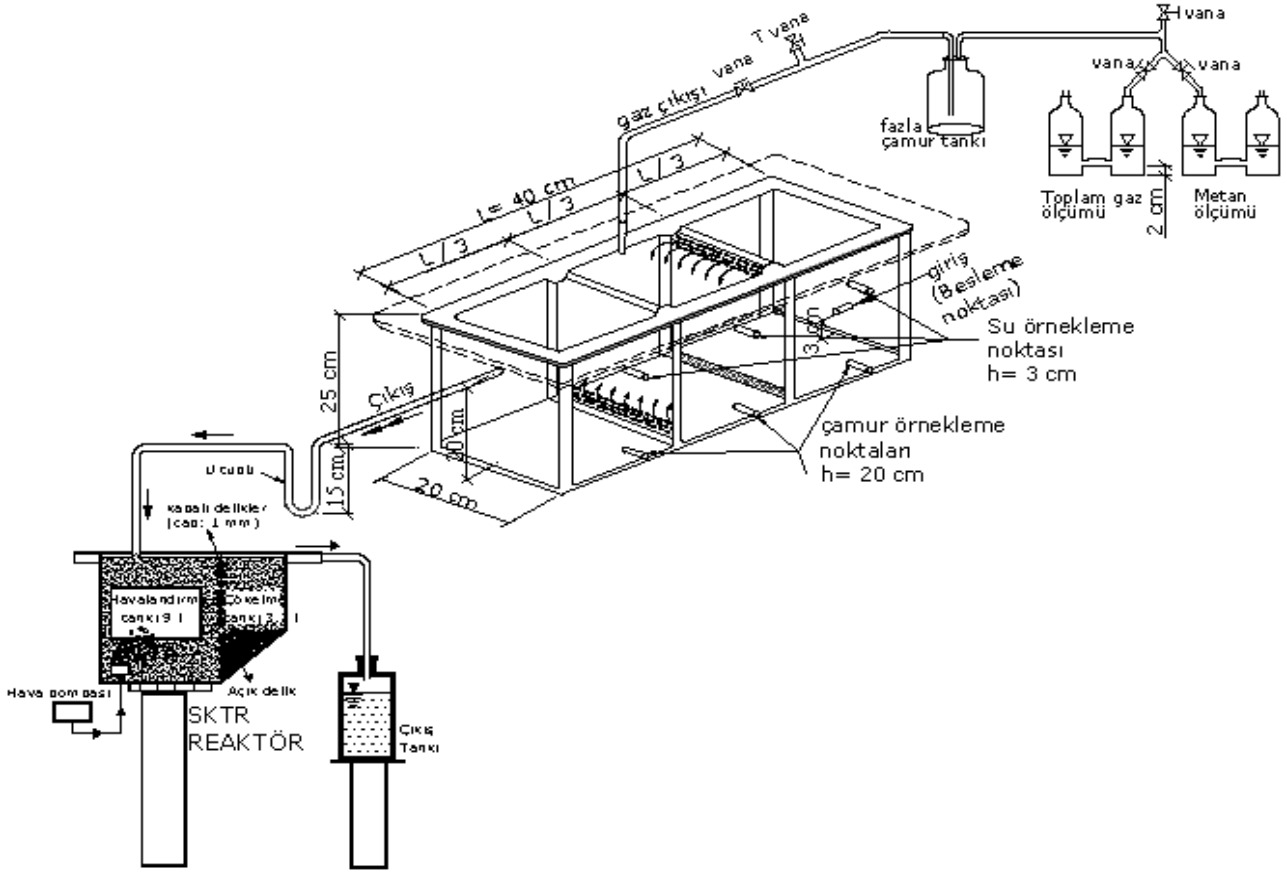
Tilosin ve eritromisin konsantrasyonlarının yanı sıra karbon ve enerji kaynağı olarak 4000 mg/l KOİ değerini verecek şekilde melas, Vanderbilt mineral ortamı besi maddesi olarak kullanılmıştır. Ayrıca AÇKYR'de *metan archae* aktivitesinin sağlanması için alkalinite ve pH, 3600–4800 mg/l NaHCO<sub>3</sub> ilavesi ile sağlanmıştır. Anaerobik koşullar için ise sodyum tiyoglikolat kullanılmıştır (Speece, 1996).

### Deney sistemi ve aşı mikroorganizma

Etkin hacmi 4.5 litre ve üç bölmeye ayrılmış olan bir AÇKYR ve onu takip eden SKTR reaktör sistemi kullanılmıştır. Laboratuvar koşullarında kurulan model reaktör sistemi Şekil 1'de gösterilmiştir. Aerobik (SKTR) reaktör havalandırma ve çökeltim bölmeleri olmak üzere iki kısımdan oluşmaktadır. AÇKYR reaktör çelik konstrüksiyon olup, reaktörün alt kısmını tamamen kaplayan bir elektronik ısıtıcının üzerine yerleştirilmiş ve sıcaklık 37°C'ye ayarlanmıştır. AÇKYR için aşı çamur İzmir'de Pakmaya Fabrikası'nın atıksularını arıtan yukarı akışlı çamur yatak reaktörün metanojenik tankından alınmış olup askıda katı madde konsantrasyonu 65 g/l olarak saptanmıştır. Aerobik tam karışım reaktör ise yine Pakmaya Fabrikası'nın aerobik reaktöründen alınan aktif çamur ile aşılanmıştır ve askıda katı madde 3.5 g/l olarak hesaplanmıştır. Çalışmada kullanılan anaerobik ve aerobik reaktör ile ilgili işletim parametreleri Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. AÇKYR/SKTR reaktör için işletme koşulları

İşletme Parametreleri	AÇKYR	SKTR
HBS (gün)	2.25	1.15
Org. Yük. Hızı (gKOİ/gün)	1.78	0.88
Debi (l/gün)	2.00	2.00
Çamur yaşı (gün)	96	20
Reaktör hacmi (l)	4.5	9
Yük. İnd. Potansiyeli(mV)	-330	+90
Sıcaklık (°C)	37 ±1	20 ±1
F/M oranı (gKOİ/gUAKM. gün)	0.36	0.04



Şekil 1. Anaerobik (AÇKYR)/aerobik (SKTR) ardışık reaktör sistemi

## Analitik yöntemler

KOİ ölçümleri kapalı reflüks kolorimetrik yöntemi ile spektrofotometrede yapılmıştır (APHA-AWWA, 2005). Toplam gaz oluşan gazın doymuş NaCl ve %2'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içeren sıvıdan (Beydilli vd., 1997), metan ise oluşan gazın %3'lük NaOH içeren sıvıdan (Raz0-Flores vd., 1997) geçirilmesi ile günde yarım saat yada 1 saat süre ile izlenerek hesaplanmıştır. Metan gaz yüzdesi ise; Dräger Pac®Ex metan analiz cihazı ile ölçülmüştür. pH WTW330 marka pH-metre ile ölçülmüştür. Toplam uçucu yağ asitleri (TUYA) titrimetrik olarak bulunmuştur (Anderson ve Yang, 1992). Akut toksisite testleri nötral pH'ta yapılmış olup AÇKYR ve SKTR'nin giriş ve çıkış noktalarından alınan örneklerle uygulanmıştır. *Daphnia magna*'lar toksisite testinde kullanılmıştır (APHA-AWWA, 2005). Agilent-1100 marka HPLC kullanılarak tilosin için; C<sub>18</sub> (250x10mm,10µm) kolon, (35:65) asetonitril+amonyum asetat mobil fazı,

290 nm ve eritromisin; C<sub>18</sub> (125x3mm, 5µm), (30:70/95:5) asetonitril+amonyum asetat ve 287 nm UV detektör kullanılmıştır (Hu vd.,2008).

## Sonuçlar

### Anaerobik/aerobik reaktör sisteminde KOİ uzaklaştırma verimi

Bu çalışmada artan tilosin ve eritromisin konsantrasyonlarında anaerobik (AÇKYR) /aerobik (SKTR) reaktör sisteminde KOİ uzaklaştırma verimleri incelenmiştir. Şekil 2 'de görüldüğü üzere yaklaşık 4000 mg/l giriş KOİ konsantrasyonuna sahip sentetik atıksu, tilosin ve eritromisin konsantrasyonlarının 50 mg/l'den 250 mg/l'ye artırıldığında anaerobik reaktörde KOİ giderim verimi %83-95 arasında kalmıştır. Anaerobik/aerobik reaktör sisteminde toplam KOİ uzaklaştırma veriminin ise artan tilosin ve eritromisin konsantrasyonlarına bağlı olarak %87-97 arasında kaldığı ve değişmediği gözlenmiştir. Minimum 50 mg/l tilosin ve

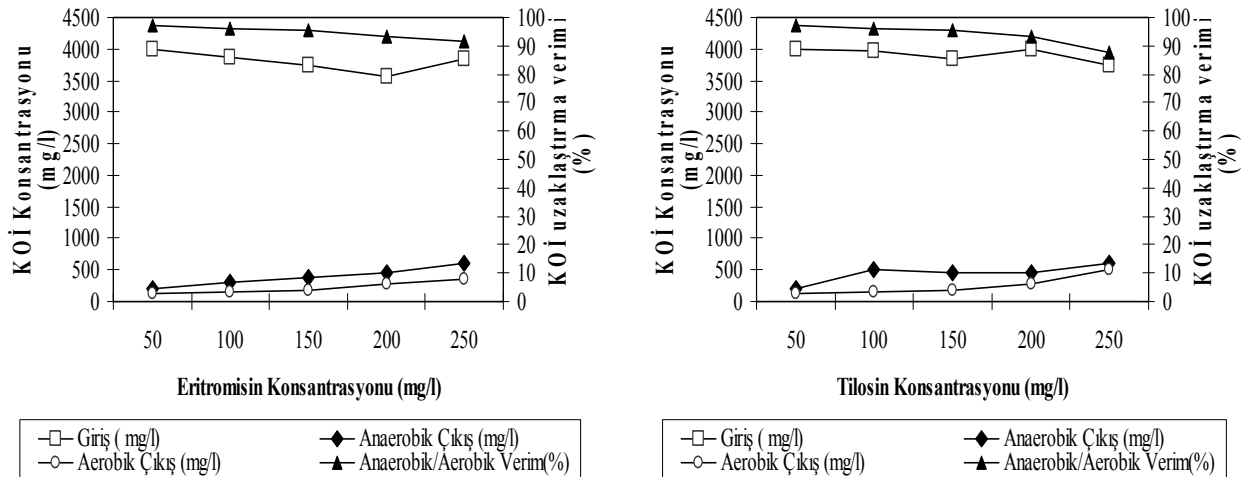


eritromisin konsantrasyonunda anaerobik reaktörde %95 KOİ giderim verimine ulaşılırken, anaerobik reaktör çıkışında KOİ konsantrasyonu tilosin ve eritromisin için 200 mg/l olarak bulunmuştur (Şekil 2). Aerobik reaktörden sonra KOİ konsantrasyonu sırasıyla 130 ve 120 mg/l değerine düşmüş ve toplam KOİ giderim verimi %97'ye ulaşmıştır. Maksimum eritromisin konsantrasyonunda ise 3872 mg/l olan giriş KOİ konsantrasyonu anaerobik arıtım sonrası 765 mg/l'ye, anaerobik arıtımı takiben aerobik arıtım sonrası da 400 mg/l'ye düşmüş ve toplam KOİ giderim verimi %90 olarak bulunmuştur. Maksimum tilosin konsantrasyonunda ise 3742 mg/l olan giriş KOİ değeri anaerobik arıtım sonrası 612 mg/l'ye ve anaerobik arıtımın sonrasında aerobik arıtım ile 502 mg/l'ye düşmüş ve toplam KOİ giderim verimi %87 olarak belirlenmiştir (Şekil 2). Bu sonuçlar bize melasın AÇKYR'de karbon ve enerji kaynağı olarak mikroorganizmalar tarafından kullanıldığını ve de ayrıca tilosin ve eritromisinin de melasla birlikte yardımcı substrat olarak tüketildiğini göstermektedir. Anaerobik/aerobik ardışık sistemin AÇKYR reaktöründe KOİ'nin büyük oranda giderildiği gözlenmiştir. Toplam KOİ'nin %95'inin anaerobik reaktörde geri kalan %2'lik kısmının ise aerobik reaktörde giderildiği gözlenmiştir. Toplam sistemde aerobik reaktörün

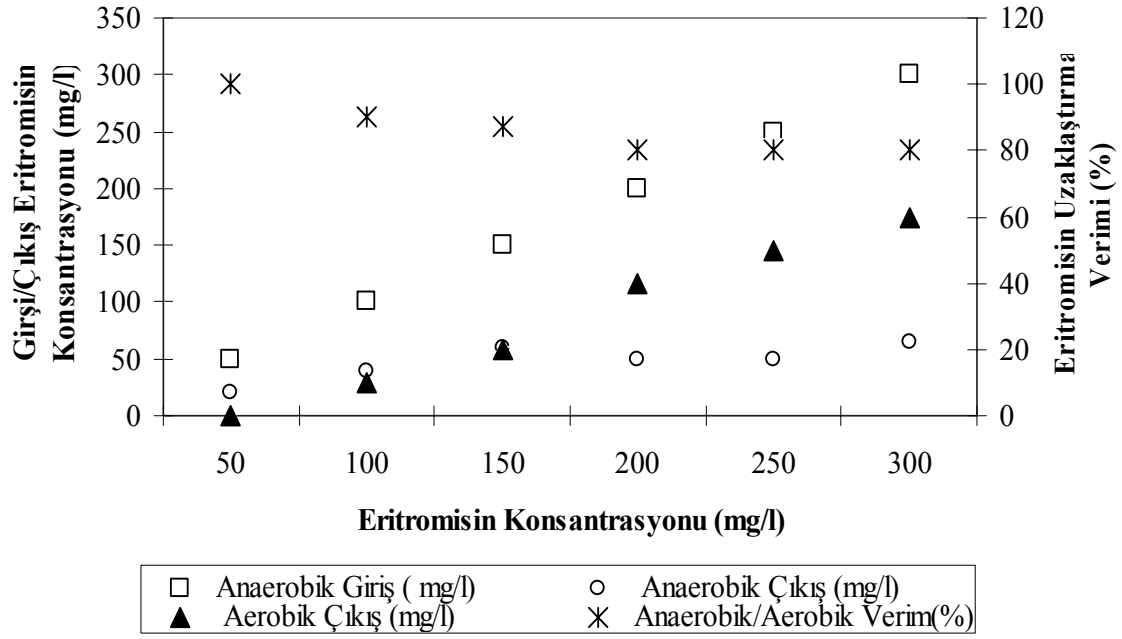
toplam KOİ giderimine etkisinin az olduğu saptanmıştır.

#### Anaerobik/aerobik reaktör sisteminde tilosin ve eritromisinin uzaklaştırma verimi

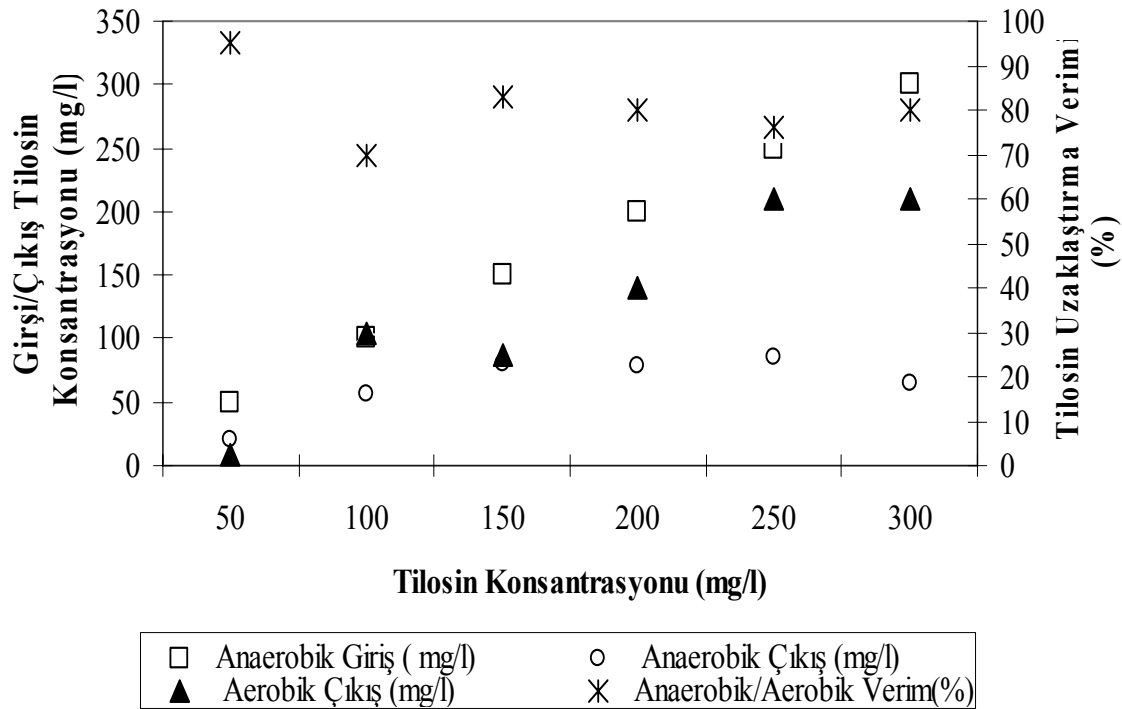
Şekil 3a ve b'de tilosin ile eritromisin giderim verimleri gösterilmiştir. Giriş tilosin ve eritromisin konsantrasyonları 50 mg/l'den 100,150,200,250 mg/l'ye kadar artırılmış olup anaerobik reaktör çıkışında sırası ile 20-40-60-50-50 mg/l eritromisin ve 20-57-80-79-85 mg/l tilosin konsantrasyonlarına rastlanmıştır. Aerobik reaktör çıkışında ise 0-10-20-40-30 mg/l eritromisin ile 2.5-30-25-40-60 mg/l tilosin konsantrasyonlarına ulaşılmıştır. Anaerobik/aerobik sistemde giderim verimi her konsantrasyonda sırasıyla eritromisin için %100, %90, %87, %80, %80 ve %80 iken tilosinde ise %95, %70, %83, %80 ve %76 olarak bulunmuştur (Şekil 3a,b). Bu sonuçlar anaerobik şartlar altında tilosin ve eritromisinin AÇKYR'de büyük miktarda arıtılabilirliğini ve kalan konsantrasyonlarının da aerobik sistemde giderildiğini göstermektedir. KOİ'nin aksine eritromisin ve tilosinin düşük yüzdelerinin anaerobik reaktörde giderildiği gözlenmiştir. Eritromisinin anaerobik reaktörde %43-66 ve aerobik reaktörde ise %30-88 oranlarında giderildiği gözlenmiştir. Tilosin için ise anaerobik reaktörde %60-80 ve aerobikte %67-100 arasında giderim gözlenmiştir.



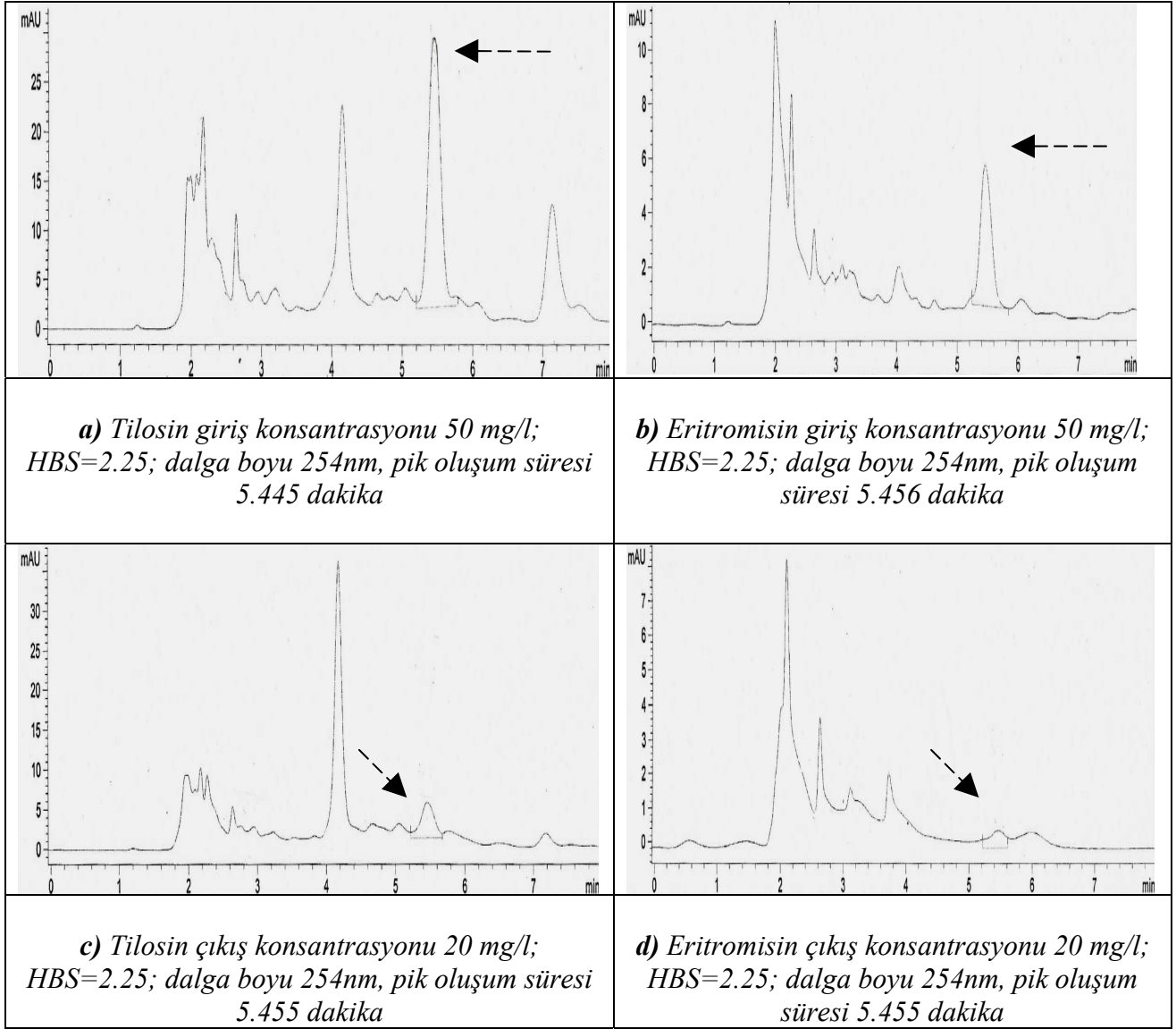
Şekil 2. Artan tilosin ve eritromisin konsantrasyonunda anaerobik/aerobik sistemde KOİ giderimi (n=3, ortalama değerler)



Şekil 3a. Artan antibiyotik konsantrasyonunda anaerobik/aerobik sistemde eritromisin giderimi (n=3, ortalama değerler)



Şekil 3b. Artan antibiyotik konsantrasyonunda anaerobik/aerobik sistemde tilosin giderimi (n=3, ortalama değerler)

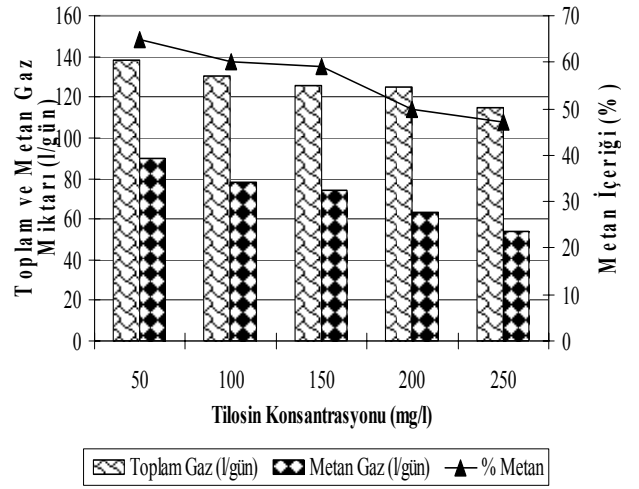
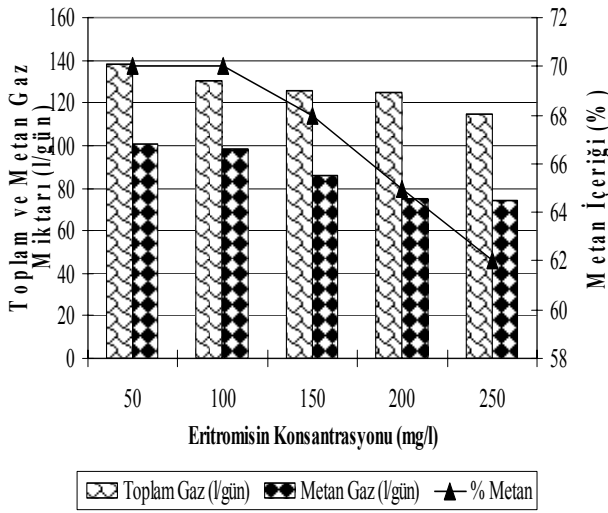


Şekil 4. Anaerobik AÇKYR reaktör giriş ve çıkış örneklerine ait HPLC kromotogramları

#### Artan antibiyotik konsantrasyonlarının Anaerobik AÇKYR reaktörde günlük toplam gaz ve metan gazı üretimi üzerine etkisi

Şekil 5'te artan tilosin ve eritromisin konsantrasyonlarının günlük toplam gaz, metan gazı üretimi ve metan gazı yüzdesi değişimlerine etkisi gösterilmiştir. 50 mg/l eritromisin konsantrasyonunda günlük toplam gaz üretimi 144 l/gün, metan gazı üretim miktarı 100.8 l/gün ve metan içeriği ise %70 iken tilosin içeren anaerobik reaktörde ise toplam gaz üretimi 138 l/gün, metan gazı üretimi 89.7 l/gün ve metan içeriği %65 olarak bulunmuştur. Şekil 5'te görüldüğü üzere tilosin ve eritromisin konsantras-

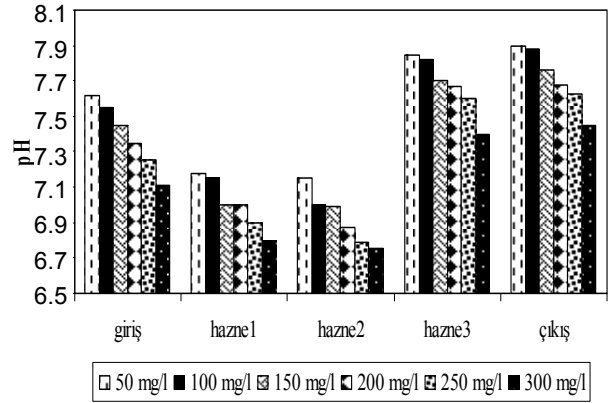
yonlarının artmasıyla toplam gaz ve metan gazı üretim miktarı çok fazla bir değişim göstermemiştir. Toplam gaz miktarının eritromisin için 118 -144 l/gün arasında, metan gazı miktarının ise 70.8-100.8 l/gün arasında olduğu gözlenmiştir. Tilosinde ise toplam gaz miktarı 115-138 l/gün arasında metan gazı ise 54-89.7 l/gün arasında belirlenmiştir. Fakat metan içeriğinin, antibiyotik konsantrasyonunun 50 mg/l'den 250 mg/l'ye çıkartılması sonucunda eritromisinde %70'den %60'a ve tilosinde ise %65'ten %47'ye düştüğü gözlenmiştir. Ancak bu yüksek antibiyotik konsantrasyonlarında bile anaerobik reaktörün oldukça kararlı olduğu gözlenmiştir.



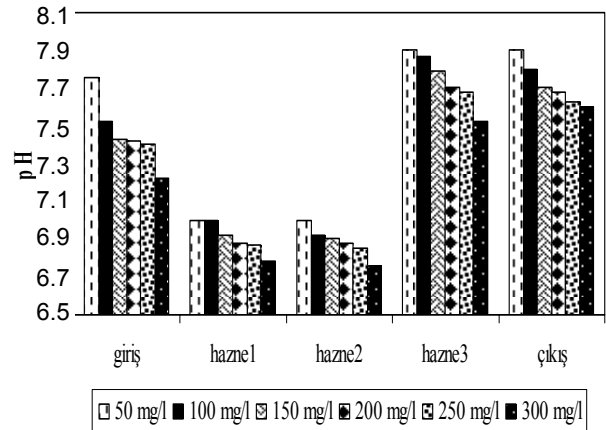
Şekil 5. AÇKYR'de toplam ve metan gazı, metan yüzdesi değişimleri (n=3, ortalama değerler)

### Artan tilosin ve eritromisin konsantrasyonlarının AÇKYR reaktörün haznelerinde pH ve Toplam Uçucu Yağ Asidi (TUYA) değişimlerine etkisi

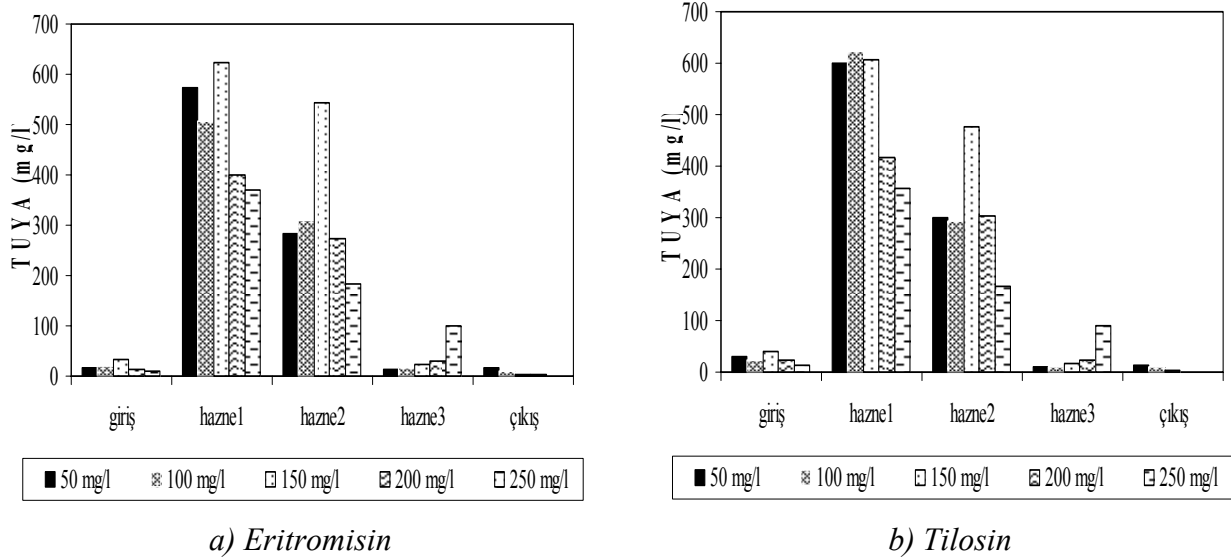
Şekil 6a ve 6b ile Şekil 7a ve 7b'de artan tilosin ve eritromisin konsantrasyonlarında AÇKYR'de pH ve TUYA değişimleri gösterilmiştir. Şekil 6a ve 6b'de görüldüğü üzere eritromisin antibiyotiginde asidojen bakterilerin baskın olduğu Hazne 1 ve Hazne 2'de pH'nin 7.00 civarında olduğu, metanlaşmanın aktif olduğu Hazne3 ile çıkışta ise pH'nin 7.8-7.9'a yükseldiği gözlenmiştir. Aynı şekilde tilosin içeren anaerobik reaktörde Hazne1 ve Hazne2'de pH'nin 7.00 civarında olduğu ve Hazne3 ile çıkışta ise pH'nin 7.8-7.9 civarında olduğu gözlenmiştir. Bu değerler anaerobik metanojenik bakteriler için optimum pH değerleri arasındadır (Speece, 1996). Birinci bölmede oluşan TUYA, çıkışta tamamen uzaklaştırılarak CO<sub>2</sub> ve metana dönüşmüştür. AÇKYR'nin çıkışında 250 mg/l tilosin ve eritromisin konsantrasyonunda TUYA konsantrasyonu sıfır ve diğer konsantrasyonlarda ise sıfıra yakın olarak bulunmuştur (Şekil 7a/7b). Bu durum bize anaerobik ayrışma esnasında oluşan uçucu yağ asitlerin tamamının metan gazı ve CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O gibi nihai ürünlere dönüştüğünü göstermektedir.



Şekil 6a. Eritromisin içeren AÇKYR reaktörde pH değişimleri (n=3, ortalama değerler)



Şekil 6b. Tilosin için pH değişimi (n=3, ortalama değerler)



Şekil 7. AÇKYR reaktörde TUYA değişimleri (n=3, ortalama değerler)

#### AÇKYR/SKTR ardışık sistemde akut toksisite testleri

Tablo 2'den görüldüğü üzere başlangıçta 50 mg/l tilosin için giriş atıksuyunda tüm *Daphnia magna*'lar düşük seyreltmelerde ölmekte yüksek seyreltmelerde ise sadece 6-8 adet *Daphnia magna* ölmektedir. 24 saat inkübasyon sonucu anaerobik AÇKYR reaktör çıkışında ise seyreltilmemiş örnekte 10 adet *Daphnia magna* ölmüş olup, yüksek seyreltmeli örneklerde ise ölen *Daphnia magna* sayısı azalmıştır. 3/4 oranında arıtılmış anaerobik reaktör çıkışında ise *Daphnia magna*'ların ölmediği saptanmıştır. Tilosin içeren anaerobik reaktör çıkışında EC<sub>50</sub> değeri başlangıç 52 mg/l değerinden 15 mg/l'ye düşmüş olup akut toksisite %71 oranında azalmıştır. Aerobik reaktör çıkışında ise toksisitenin önemli oranda giderildiği ve *Daphnia magna*'ların 1/2, 1/4, 3/4 ve 1/10 seyreltmelerde ölmediği gözlenmiştir. Aerobik reaktör çıkışında EC<sub>50</sub> değeri 15 mg/l'den 0 mg/l'ye düşmüş olup akut toksisite %100 oranında giderilmiştir. Eritromisin antibiyotiğinde ise girişte tilosinde olduğu gibi düşük seyreltmelerde tüm *Daphnia magna*'lar ölmüş, yüksek seyreltmelerde ise sadece 7-8 adet *Daphnia magna* ölmüştür. 24 saat inkübasyon sonucu AÇKYR reaktör çıkışında seyreltilmemiş örnekte 10 adet *Daphnia magna* ölmüş olup, yüksek seyreltmeli örneklerde ise ölen *Daphnia magna* sayısı azalmıştır (Tablo 3). 3/4 oranında seyreltilmiş anaerobik reaktör çıkışı

şında ise *Daphnia magna*'ların ölmediği saptanmıştır. Anaerobik reaktör çıkışında EC<sub>50</sub> değeri başlangıç 73 mg/l değerinden 12 mg/l'ye düşmüş olup akut toksisite %84 oranında azalmıştır. Aerobik reaktör çıkışında ise toksisitenin önemli oranda giderildiği ve *Daphnia magna*'ların 1/2, 1/4, 3/4 ve 1/10 seyreltmelerde ölmediği gözlenmiştir. Aerobik reaktör çıkışında EC<sub>50</sub> değeri 12 mg/l'den 1,95 mg/l'ye düşmüş olup akut toksisite %85 oranında giderilmiştir (Tablo3).

Tablo 2. Tilosin içeren reaktör sistemde akut toksisite testi

(Tilosin=50mg/l, EC<sub>50</sub> anaerobik giriş=52 mg/l, EC<sub>50</sub> anaerobik çıkış=15 mg/l, EC<sub>50</sub> aerobik giriş=15 mg/l, EC<sub>50</sub> aerobik çıkış=0 mg/l) (n=3, ortalama değerler)

Seyrelme Oranı	Anaerobik Reaktör		Aerobik Reaktör		
	Ölü <i>Daphnia magna</i> sayısı		Ölü <i>Daphnia magna</i> sayısı		
	GİRİŞ	ÇIKIŞ	GİRİŞ	ÇIKIŞ	
	T=0	T=24 Saat	T=24 Saat	T=0	T=24 Saat
0	10	10	10	10	3
1/10	10	10	3	3	0
1/4	10	8	1	1	0
1/2	10	7	1	1	0
3/4	10	6	0	0	0

**Tablo 3. Eritromisin içeren reaktör sistemde akut toksisite testi**  
 (Eritromisin=50mg/l,  $EC_{50}$ anaerobik giriş=73 mg/l,  
 $EC_{50}$  anaerobik çıkış=12 mg/l,  
 $EC_{50}$  aerobik giriş=12 mg/l,  $EC_{50}$  aerobik çıkış=1.95 mg/l)  
 (n=3, ortalama değerler)

Seyrelme Oranı	Anaerobik Reaktör		Aerobik Reaktör	
	Ölü <i>Daphnia magna</i> Sayısı		Ölü <i>Daphnia magna</i> Sayısı	
	GİRİŞ T=0	ÇIKIŞ T=24 Saat	GİRİŞ T=0	ÇIKIŞ T=24 Saat
0	10	10	10	2
1/10	10	10	1	1
1/4	10	10	1	0
1/2	10	8	0	0
3/4	10	7	0	0

## Tartışma

Mohan ve diğerleri (2001) tarafından yapılan bir çalışmada eritromisin, tilosin gibi çeşitli antibiyotikler içeren ilaç endüstrisi atıksularının anaerobik koşullarda 1.25 kgKOİ/m<sup>3</sup>.gün organik yüklemde %80 KOİ giderme verimi olduğu saptanmıştır. Shimada ve diğerleri (2008) yaptıkları anaerobik ardışık kesikli reaktörde tilosin içeren sentetik atıksuyun arıtımı çalışmasında KOİ gideriminin %95.7 olduğunu saptamışlardır.

Ayrıca, Chelliapan ve diğerleri (2006); makrolid grubu antibiyotikler içeren ilaç sanayi atıksularının anaerobik arıtımı ile ilgili çalışmalarında 0.43 ve 3.73 kg/m<sup>3</sup>.gün'lük farklı organik yüklemelerde KOİ giderim veriminin %70-85 arasında olduğunu belirlemişlerdir. Pallavi ve diğerleri ise (2009) ilaç sanayi atıksularında yaptıkları çalışmada 7440 mg/l olan giriş KOİ konsantrasyonunu 2032 mg/l'ye düşürmüşler ve %73 KOİ giderim verimi elde etmişlerdir. Çalışmamızda bulduğumuz %95-97 KOİ giderme verimleri ve literatürdeki sonuçlara bakıldığında anaerobik (AÇKYR)/aerobik (SKTR) ardışık sistemde yüksek verimler elde edilebildiği görülmektedir. Jacobsen ve diğerleri (2004) eritromisin ile yaptıkları antibiyotik giderim çalışmalarında 128.5 mg/l olan antibiyotik konsantrasyonunu 0.857 mg/l'ye indirilerek antibiyotiğin giderim veriminin %99 olduğunu bulmuşlardır. Bu çalışmada elde edilen eritromisin

giderim verimleri bizim çalışmamız ile benzerlik göstermektedir. Chelliapan ve diğerleri (2006); makrolid grubu içeren ilaç sanayi atıksularının anaerobik arıtımı sonucunda oluşan gazın %85'inin metan olduğunu belirtmişlerdir. Mohan ve diğerleri (2001), eritromisin ve tilosin gibi çeşitli antibiyotikler içeren ilaç endüstrisi atıksularının anaerobik koşullarda arıtımında oluşan gazın %60'ının metan olduğunu saptamışlardır. Bizim çalışmamızda ise %45-70 metan elde edilmiş olup belirtilen çalışmalar ile paralellik göstermektedir. Pallavi ve diğerleri (2009) yaptıkları çalışmada antibiyotik içeren ilaç sanayi atıksularında anaerobik arıtmadan sonra TUYA konsantrasyonunu 7554 mg/l'den 323 mg/l'ye düşürmüşlerdir. Bu çalışmada ölçülen TUYA konsantrasyonları literatürdeki elde edilen konsantrasyonlardan çok daha düşük olup AÇKYR reaktörün kararlı hal koşullarını göstermektedir.

Yapılan çalışma 50-250 mg/l konsantrasyonlar arasında eritromisin ve tilosin antibiyotiklerinin anaerobik AÇKYR ve aerobik SKTR ardışık reaktörlerde yüksek verimlerle giderildiğini göstermiştir. Ardışık anaerobik AÇKYR ve aerobik SKTR reaktör sisteminde 50 mg/l'lik tilosin ve eritromisin konsantrasyonlarında %97 toplam KOİ giderme verimi elde edilmiştir. Ardışık sistemde aerobik reaktör KOİ gideriminden ziyade antibiyotik giderimlerini sağlamaktadır. Girişte 50 mg/l tilosin antibiyotiği anaerobik reaktörde 20 mg/l'ye, aerobik reaktörde ise 2.5 mg/l'ye düşürülmüştür. 50 mg/l giriş eritromisin antibiyotiği içeren anaerobik reaktörde ise 20 mg/l'ye düşüktükten sora geri kalan konsantrasyonu aerobik reaktörde tamamen giderilmiştir. Akut toksisite giderimi anaerobik reaktörde tilosin için %71, eritromisin için ise %85 olmuştur. Aerobik reaktörde ise tilosin antibiyotiği için %100 ve eritromisin antibiyotiği için %85 akut toksisite giderimleri sağlanmıştır. Buna göre toplam anaerobik/aerobik ardışık sistemde toplam akut toksisite her iki antibiyotik için yaklaşık % 99 - %100 oranında giderilmiştir.

## Teşekkür

106 Y 306 numaralı proje ile bu araştırmayı kısmen destekleyen TÜBİTAK'a teşekkür ederiz.

## Kaynaklar

- Amin, M.M., Zilles, J., Greiner, J., Charbonneau, S., Raskin, L. ve Morgenroth, E., (2006). Influence of the antibiotic erythromycin on anaerobic treatment of a pharmaceutical wastewater, *Environmental Science Technology*, **40**, 3971-3977.
- Anderson, G.K. ve Yang, G., (1992). Determination of bicarbonate and total volatile acid concentration in anaerobic digesters using a simple titration, *Water Environment Research*, **64**, 53-59.
- APHA-AWWA, (2005). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 17th edition, American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC, USA.
- Beydilli, M.I., Pavlosathis, S.G., ve Tincher, W.C., (1998). Decolorization and toxicity screening of selected reactive azo dyes under methanogenic conditions, *Water Science and Technology*, **38**, 4-5, 225-232.
- Chelliapan, S., Wilby, T. ve Sallis, P.J., (2006). Performance of an up-flow anaerobic stage reactor (UASR) in the treatment of pharmaceutical wastewater containing macrolide antibiotics, *Water Research*, **40**, 507-516.
- Daughton, C.G., (2008). Pharmaceuticals in the environment: sources and their management, *Comprehensive Analytical Chemistry*.
- Gulkowska, A., Leung, H.W., So, M.K., Taniyasu, S.N., Yamashita, Yeung, L.W.Y., Richardson, Bruce J., Lei, A.P., Giesy, J.P., Lam, Paul, K.S. (2008). Removal of antibiotics from wastewater by sewage treatment facilities in Hong Kong and Shenzhen, China, *Water Research*, **42**, 395-403.
- Hassan, S., Shaddad, S., El Tayeb, I.B. ve Omer, M.A., (2008). Detection of tylosin residue levels following intramuscular injection in desert sheep, *Research Journal of Pharmacology*, **2**, 1, 1-3.
- Hu, D., Fulton, B., Henderson, K. ve Coats, J., (2008). Identification of tylosin photoreaction products and comparison of ELISA and HPLC methods for their detection in water, *Environmental Science Technology*, **42**, 2982-2987.
- Jacobsen, A.M., Halling-Sørensen B., Ingerslev F. ve Hansen, S.H. (2004). Simultaneous extraction of tetracycline, macrolide and sulfonamide antibiotics from agricultural soils using pressurised liquid extraction, followed by solid-phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, **1038**, 157-170.
- Mohan, S.V., Prakasham, R.S., Satyavathi, B., Annapurna, S.V. ve Ramakrishna, S., (2001). Biotreatability studies of pharmaceuticals wastewater using an anaerobic suspended film contact reactor, *Water Science and Technology*, **43**, 2, 271-276.
- Nandy, T. ve Kaul, S.N. (2001). Anaerobic pretreatment of herbal-based pharmaceutical wastewater using fixed-film reactor with recourse to energy recovery, *Water Research*, **35**, 351-362.
- Pallavi, V., Daga, K., Gehlot, P. ve Chaudhary, S., (2009). Anaerobic Treatability of Pharmaceutical Wastewaters. *Asian Journal of Chemistry*, **21**, 3, 1979-1982
- Razo-Flores, E., Luijten, M., Donlon, B.A., Lettinga, G. ve Field, J.A., (1997). Complete biodegradation azo dye Azodisalicylate under anaerobic conditions, *Environmental Science and Technology*, **31**, 7, 2098-2103.
- Shimada, T., Zilles, J.L., Mergenroth, E. ve Raskin, L., (2008). Inhibitory effects of the macrolide antimicrobial tylosin on anaerobic treatment, *Biotechnology and Bioengineering*, **101**, 1, 73-82.
- Speece, R.E., (1996). *Anaerobic biotechnology for industrial wastewaters*, 114-115, Archae Pres, USA,
- Torano, J.S. ve Guchelaar, H.J., (1998). Quantitative determination of the macrolide antibiotics erythromycin, roxithromycin, azithromycin and clarithromycin in human serum by high-performance liquid chromatography using precolumn derivatization with 9-fluorenylmethyloxycarbonyl chloride and fluorescence detection, *Journal of Chromatography B*, **720**, 89-97.
- Wang, J., Leung, D.P. ve Lenz, S., (2006). Determination of five macrolide antibiotic residues in raw milk using liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry, *Journal of Agricultural Food Chemistry*, **54**, 2873-2880.

# İleri biyolojik atıksu arıtma tesislerinde model bazlı proses optimizasyonu

Seval SÖZEN\*, Derin ORHON, Emine UBAY ÇOKGÖR, Güçlü İNSEL, Özlem KARAHAN, Nevin YAĞCI, Serdar DOĞRUEL, Gülsüm Emel ZENGİN BALCI, Tuğba ÖLMEZ HANCI, Didem OKUTMAN TAŞ, Ebru DÜLEKGÜRGEN, Aslı Seyhan ÇIĞGIN, İlke PALA, Tuğçe KATIPOĞLU

İTÜ İnşaat Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 34469, Ayazağa, İstanbul

## Özet

*Avrupa Birliği'ne uyum sürecinde ele alınan atık sorunu kapsamında, alıcı ortamlara yapılacak deşarjlarda konvansiyonal parametrelerin yanısıra azot ve fosfor (besi maddesi) parametrelerinin de belli standart değerlerin altına indirilmesi gerekli hale gelmiştir. Bu nedenle, "Kentsel Atıksu Arıtımı Yönetmeliği, 2006" ile uyum sürecinde olan ülkemizde azot ve fosfor standartları mevzuatımıza dâhil edilmiştir. "Kentsel Atıksu Arıtımı Yönetmeliği, 2006" kapsamında mevcut tesislerin besi maddesi giderimine yönelik olarak geliştirilmesi, yeni kurulacak tesislerin ise besi maddesi giderecek şekilde en uygun arıtma teknolojisi kavramı çerçevesinde boyutlandırılması gereklidir. Besi maddesi giderimine yönelik en uygun arıtma teknolojisi biyolojik prosesler, bunlar arasında en ekonomik çözüm ise aktif çamur sistemleri olarak tanımlanmaktadır. Bu çalışma aktif çamur tesislerinin, Avrupa Birliği normlarında performansını sağlayabilecek optimum tasarım ve işletme süreçlerinin değerlendirilmesini amaçlamaktadır. Bu kapsamda, bir örnek olarak ele alınan İstanbul Su ve Kanalizasyon İdaresi (İSKİ) Paşaköy İleri Biyolojik Atıksu Arıtma Tesisi'nde mevcut durumda atıksu karakterizasyonu ve sistem performansı deneysel olarak belirlenmiş, elde edilen bilgiler kullanılarak sürekli kullanıma uygun olacak model-bazlı tasarım ile işletme simülasyon programları hazırlanmış ve işletme optimizasyonu çerçevesinde çıkış besi maddesi konsantrasyonlarının düşürülmesi amacıyla işletme senaryoları oluşturularak önerilerde bulunulmuştur. Yürütülen senaryo analizleri ile, havalandırma tanklarındaki çözünmüş oksijen seviyelerinin uygun ayarlanması, tesisin geri devir denitrifikasyonu prensibi yerine  $A^2O$  veya UCT tipi sistem şeklinde işletilmesi ile sistem veriminin artırılabilceği ve dolayısıyla çıkış besi maddesi konsantrasyonlarının azaltılabileceği belirlenmiştir.*

**Anahtar Kelimeler:** İleri biyolojik atıksu arıtma tesisi, atıksu karakterizasyonu, model-bazlı tasarım, işletme optimizasyonu.

\*Yazışmaların yapılacağı yazar: Seval SÖZEN. sozens@itu.edu.tr; Tel: (212) 285 65 44.

Bu makale İTÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından desteklenen "İleri biyolojik atıksu arıtma tesislerinin tasarım kriterlerinin incelenmesi ve model bazlı proses optimizasyonu" başlıklı araştırma projesinden hazırlanmıştır. Makale metni 01.09.2009 tarihinde dergiye ulaşmış, 30.09.2009 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 30.06.2010 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.



## Model based process optimization of enhanced wastewater treatment plants

### Extended abstract

The Urban Wastewater Treatment Directive published in the Official Gazette No. 26047 of 08.01.2006 was adapted from the "The Council Directive (91/271/EEC)" concerning urban wastewater treatment was accepted in European Union Countries, which imposes enforcements about the collection and treatment of wastewater. This directive requires that also nitrogen and phosphorus (nutrients) to be removed together with the conventional parameters. In this context, it is very important to follow and apply the technological advances while the harmonization of legislations in Turkey with European Union Standards.

Mathematical models are frequently used for the design and optimum operation of wastewater treatment systems. In order to use the activated sludge models for the process design and control, it is crucial to understand the behavior of complex biological reactions under steady and dynamic conditions. The initial step for the use of models should be, a model calibration according to the data obtained from the treatment plant and an analysis of the behavior of the treatment plant under dynamic influent and environmental conditions (Vanrolleghem et al., 2003). After the calibration of the prepared model according to the operational conditions of the treatment plant, the model can be used for the optimization of the plant, meeting the effluent quality standards, minimizing operational costs and for developing appropriate process control strategies. On the other hand the effect of changes in the process conditions on the model stability should be taken into consideration (Insel et al., 2007).

The aim of this study was to evaluate the optimum design and operational criteria of advanced biological wastewater treatment plants by applying international monitoring and evaluation mechanisms that will increase the performance to norms required in the European Union. Accordingly, İSKİ Paşaköy Advanced Biological Wastewater Treatment Plant (ABWWTP) was chosen as a model plant and in the first stage on influent wastewater characterization, chemical oxygen demand (COD) fractionation and performance of the activated sludge system were experimentally determined.

In the second stage, using the dimensions of the İSKİ Paşaköy ABWWTP units and the experimentally determined operational parameters, model calibration studies were conducted. On this context, theoretical parameters of model-based design and operational simulation programs applied for the plant were evaluated.

In the last stage of the study, for operational optimization, according to the results obtained from the experimental and simulation studies conducted at İSKİ Paşaköy ABWWTP, operational scenarios were developed and suggestions were made.

In the scenario analysis reduction of effluent phosphorus and total nitrogen concentration was aimed and the effect of (i) the aeration system control, (ii) recycle denitrification (iii) influent VFA concentration was analyzed and the effect of (iv) different system configurations was evaluated.

The results of statistical data analysis of wastewater characterization studies conducted at İSKİ Paşaköy Advanced Biological Wastewater Treatment Plant aiming nitrogen and phosphorus removal revealed that due to low influent Chemical Oxygen Demand (COD), Total Kjeldahl Nitrogen (TKN), Total Phosphorus (TP) and Volatile Fatty Acids (VFA) concentrations, high efficiencies of biological phosphorus removal was not achievable.

According to the scenario analysis performed for the treatment plant it has been concluded that it is possible to increase the removal efficiency of the system and achieve lower effluent total nitrogen and phosphorus concentrations by setting the dissolved oxygen levels to appropriate levels and operating the systems as an  $A^2O$  or a UCT type system instead of a recycle denitrification system.

It has been concluded that if the scenario analyses were applied it is not possible to meet the European Union Effluent Quality Standard of 1.0 mg/l for the phosphorus parameter. Experimental and model based studies have to be conducted for the installation of a fermentation process together with different system configurations that are required to meet the effluent quality standard by biological treatment.

**Keywords:** Paşaköy wastewater treatment plant, wastewater characterization, model based optimization, process control.

## Giriş

Turizm potansiyelinin ve doğal güzelliklerin büyük bir kısmını barındıran ve bu özelliği ile ülke ekonomisine büyük katkıda bulunan bölgelerimizde atıksu sorunu, son yıllarda kirlenmeye paralel olarak güncellik kazanmakta ve bu sorunun çözümüne yönelik alternatifler büyük ilgi görmektedir. Turistik kıyı bölgelerimizde deniz ekosistem kalitesinin korunması, turizm ve sürdürülebilir kalkınma açısından önemi göz önüne alındığında, Türkiye'nin birçok bölgesinde öncelikli öneme sahiptir.

Avrupa Birliği'ne üye ülkelerde 1991 yılında bu yana yürürlükte olan "Kentsel Atıksuların Arıtımı Direktifi (91/271/EEC)", Çevre ve Orman Bakanlığı tarafından Türk mevzuatlarına uyarlanarak "Kentsel Atıksuların Arıtılması Yönetmeliği" adıyla 08 Ocak 2006 tarihli ve 26047 sayılı Resmi Gazete'de yayımlanarak yürürlüğe girmiştir. Bu yönetmelik ile "Hassas Bölge" tanımını dâhilindeki tüm alıcı ortamlara yapılacak deşarjlarda konvansiyonal parametrelerin yanı sıra azot ve fosfor (besi maddesi) parametrelerinin de giderilmesi zorunlu kılınmıştır.

Ülkemizde Avrupa Birliği'ne üye ülkelerde uygulanan ve atıksuların toplanması, arıtılması, uzaklaştırılması ile ilgili konularda çeşitli yaptırımlar getiren bu mevzuata uyum sağlayabilmesi için, mevzuatın gerektirdiği ölçüde arıtma yapılabilmesi ve bu kapsamda teknolojik gelişmelerin izlenmesi ve uygulanması büyük önem taşımaktadır.

Matematik modeller atıksu arıtma sistemlerinin tasarımı ve optimum koşullarda işletilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Modellerin kullanımını ilk aşamada, arıtma tesisinden elde edilen verilerle yürütülen model kalibrasyonu (model calibration) ile tesisin dinamik giriş ve çevresel koşullar altındaki davranışının incelenmesini hedeflemelidir (Vanrolleghem vd., 2003).

Oluşturulan model, ele alınan sistemin işletme koşullarına uygun olarak kalibre edildikten sonra arıtma tesisinin optimizasyonu, çıkış standartlarının sağlanması, işletme maliyetinin azaltılması, uygun proses kontrol stratejilerinin geliştiri-

lmesi amaçlarıyla kullanılabilir. Ancak, proses şartlarının değiştirilmesinin modelin güvenilirliğine etkisi de gözönüne alınmalıdır (Insel vd., 2007).

Aktif çamur sistemlerinin etkin olarak proses tasarımı ve kontrolünde kullanılabilmesi için kompleks yapıdaki biyolojik reaksiyonların denge ve dinamik koşullar altında davranışının anlaşılması gerekmektedir. Bunun için günümüzde azot ve fosfor giderimi yapan aktif çamur tesislerinin tasarımı, iletilmesi ve kontrolünde aktif çamur modelleri yaygın olarak kullanılmaktadır.

Bu çalışma ile ileri biyolojik atıksu arıtma tesislerinin, Avrupa Birliği normlarında performansını sağlayabilecek optimum tasarım ve işletme sürecinin, dünyada uygulanan izleme ve değerlendirme mekanizmalarının uyarlanması sureti ile değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Bu çerçevede, yürütülen çalışma bir örnek olarak seçilen İstanbul Su ve Kanalizasyon İdaresi (İSKİ) Paşaköy İleri Biyolojik Atıksu Arıtma Tesisi'nde (İBAAT), ilk aşamada, atıksu karakterizasyonu, kimyasal oksijen ihtiyacı fraksiyonasyonu ve aktif çamur sistemi performansı deneysel olarak belirlenmiştir.

İkinci aşamada ise İSKİ Paşaköy İBAAT ünite boyutları ve deneysel olarak belirlenen işletme parametreleri kullanılarak model kalibrasyonu çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda, tesis için uygulanan model-bazlı tasarım ile işletme simülasyon programlarının teorik parametreleri değerlendirilmiştir.

Çalışmanın son aşamasında ise, İSKİ Paşaköy İBAAT'nde gerçekleştirilen deney ve simülasyon sonuçları doğrultusunda, işletme optimizasyonuna yönelik olarak işletme senaryoları geliştirilmiş ve önerilerde bulunulmuştur.

Senaryo analizlerinde çıkış fosfor ve toplam azot parametrelerinin düşürülmesi amaçlanarak (i) havalandırma sisteminin kontrolü, (ii) geri devir denitrifikasyonunun etkisi (iii) giriş akımındaki uçucu yağ asidi konsantrasyonunun etkisi araştırılmış ve (iv) değişik sistem konfigürasyonlarının etkisi incelenmiştir.

## Materyal ve yöntem

Tasarıma esas olacak verilerin elde edilmesi için atıksu karakterizasyonunun istatistiksel olarak değerlendirilmesi kapsamında, kurak hava debisini karakterize edici nitelikte kum tutucu çıkışından, haftanın her gününü kapsayacak biçimde farklı günlerde alınan 30 adet atıksu numunesi üzerinde detaylı bir karakterizasyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla alınan atıksu numuneleri, maksimum yük değerlerine karşılık gelen iki saatlik zaman diliminde 15'er dakikalık aralıklarla hazırlanan kompozit numunelerden oluşturulmuştur. Bu numunelerde, Uçucu Yağ Asidi (UYA), Toplam Kimyasal Oksijen İhtiyacı (TKOİ), Süzölmüş Kimyasal Oksijen İhtiyacı (SKOİ), Çökelmiş Kimyasal Oksijen İhtiyacı (Çök. KOİ), Askıda Katı Madde (AKM), Uçucu Askıda Katı Madde (UAKM), Toplam Kjeldahl Azotu (TKN), Amonyak Azotu (NH<sub>4</sub>-N), Toplam Fosfor (TP), Orto-Fosfat (orto-P) ve Nitrat Azotu (NO<sub>3</sub>-N) analizleri gerçekleştirilmiştir.

İSKİ Paşaköy İBAAT'ndan alınan aktif çamur içindeki heterotrofik ve ototrofik biyokütle aktivitesini ölçülmesi amacı ile respirometrik analizler yürütülmüştür. Heterotrofik biyokütle aktivitesi oda sıcaklığında (20° C), Ekama ve diğerleri (1986) ve Insel ve diğerleri (2003) tarafından önerilen respirometrik bazlı yöntem ile ölçülmüştür. Ototrofik bakterilerin 20 °C'deki aktivitelerinin belirlenebilmesi amacıyla Spanjers ve Vanrollegheem (1995) tarafından önerilen respirometrik bazlı yöntem uygulanmıştır. Ra Combo-1000 respirometre cihazında yürütülen respirometrik deneyler atıksu arıtma tesisinin havalandırma reaktöründen alınan biyokütle numuneleri ile yürütülmüştür. Respirometrik profillerin modellenmesi ile biyokütle aktivitesi elde edilmiştir.

İSKİ Paşaköy İBAAT ünite boyutları ve deneysel olarak elde edilen işletme parametreleri WEST simülasyon programına tanıtılmış ve model kalibrasyonu çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Şekil 1'de İSKİ Paşaköy İBAAT'nin WEST programına tanıtılmış akım şeması gösterilmektedir.

Deneysel çalışmalarda Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) ISO 6060 (1986) yöntemi uyarınca

gerçekleştirilmiştir. Diğer parametrelerin analizleri Standart Methodlar (APHA 2005)'da belirtildiği şekilde yapılmıştır. SKOİ, nitrat ve nitrit numuneleri 0.45 µm, UYA numuneleri ise 0.22 µm gözenek çapına sahip membran filtrelerden süzülerek elde edilmiştir. UYA analizleri Agilent 5890 model gaz kromatografında yürütülmüştür. Analizler için 30 m uzunluğunda, 1 µm kalınlığa sahip ve 0.53 mm delik genişlikli DB-FFAP kolon kullanılmıştır. Aseton ve çift distile su çözücü olarak kullanılırken, kuru hava, helyum ve hidrojen tüpleri ile de gaz sağlanmıştır. Nitrit ve nitrat analizleri, DIONEX ICS-1500 model iyon kromatografında yürütülmüştür.

## Deneysel çalışma sonuçları

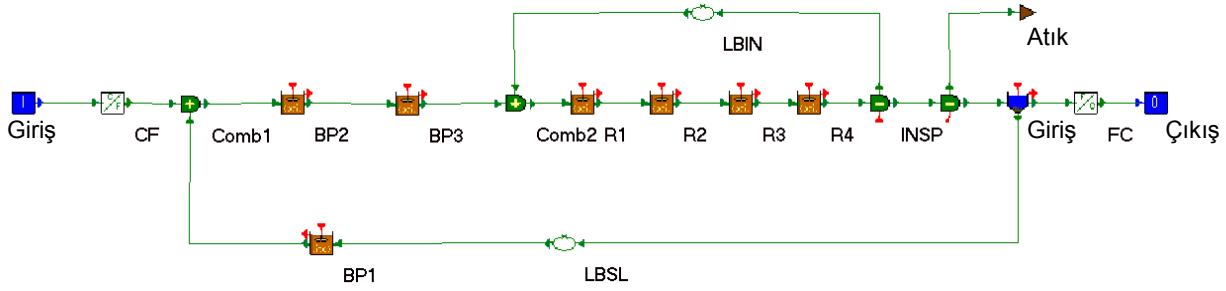
### Atıksu karakterizasyonu

İSKİ Paşaköy İBAAT'ndan alınan 30 adet numune üzerinde yürütülen deneyler sonucunda atıksu karakterizasyonu ve bu sonuçların istatistiksel değerlendirilmesi Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Atıksu karakterizasyonu istatistiksel değerlendirmesi

Parametre	Ortalama (Ş)	Standart sapma (s)	Değişim katsayısı (s/Ş)
Debi, m <sup>3</sup> /gün	76206	5358	0.07
TKOİ, mg/L	670	134	0.20
Çök. KOİ, mg/L	409	98	0.24
SKOİ, mg/L	249	81	0.32
UYA, mg/L	21	6	0.29
TKN, mg/L	79	16	0.21
NH <sub>4</sub> -N, mg/L	60	17	0.28
TP, mg/L	14.8	2.8	0.19
PO <sub>4</sub> -P, mg/L	9.0	2.8	0.31
AKM, mg/L	464	199	0.43
UAKM, mg/L	294	68	0.23

Ortalama değeri 76206 m<sup>3</sup>/gün olan kurak havaya ait atıksu debisi incelendiğinde standart sapmasının 5358 m<sup>3</sup>/gün olduğu ve çok değişkenlik göstermediği gözlenmektedir. Kirletici parametreler istatistiksel açıdan değerlendirildiğinde, sırasıyla 670±134 mgKOİ/L, 79±16 mgN/L, 14.8±2.8 mgP/L ve 21±6 mgKOİ/L seviyelerinde olduğu görülen KOİ, TKN, TP ve UYA seviyelerinin bi-



Şekil 1. İSKİ Paşaköy İBAAT-WEST simülasyon şeması

yolojik fosfor giderimi açısından oldukça düşük olduğu görülmektedir. Tablo 1'den kirletici parametrelerin arasında en çok değişim gösterenin AKM olduğu anlaşılmaktadır. UAKM parametresindeki değişim  $294 \pm 68$  mg/L seviyesinde olup AKM parametresine göre daha az değişim göstermektedir. UAKM'den bağımsız olarak AKM parametresinin daha yüksek olması arıtma tesisine kum-silt gibi inert maddelerin geldiğinin göstergesidir.

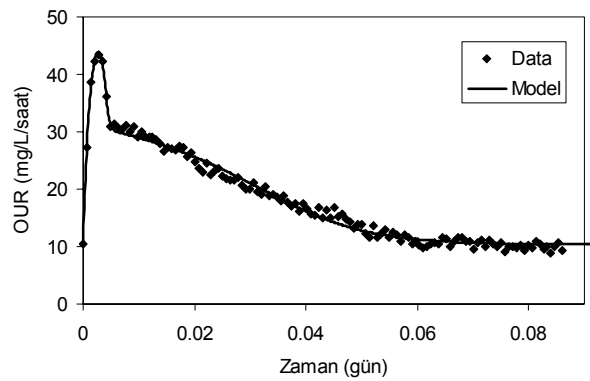
#### Model bazlı simülasyon çalışmaları

İSKİ Paşaköy İBAAT giriş atıksuyunun KOİ fraksiyonlarının, kinetik ve stokiyometrik parametrelerinin tespiti için İSKİ Paşaköy Atıksu Arıtma Tesisi 24 saatlik kompozit kum tutucu çıkışından alınan ham atıksu ve havalandırma tankından alınan biyokütle ile organik karbon giderimi yapan bakteriler (heterotrofik) ve ototrofik (nitrifikasyon) bakteriler üzerinde respirometrik analizler yapılmıştır.

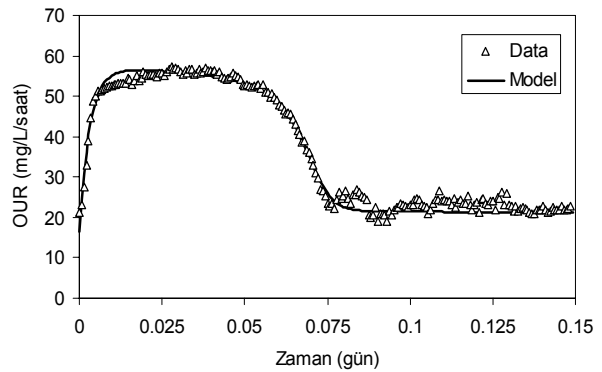
Respirometrik profillerin Aktif Çamur Model No.1 (ASM1) (Henze vd., 1987) modelleme yaklaşımıyla modellenmesi ile biyokütle aktivitesi ile birlikte modele ait stokiyometrik ve kinetik parametreler de belirlenmiştir. Şekil 2'de respirometrik deney sonuçları ve model kalibrasyonu ile elde edilen profiller verilmektedir.

Heterotrofik OTH profilinden hareketle, kolay ayrışan organik madde miktarı kompozit atıksu için 25 mg/L olarak bulunmuştur. Ham atıksuyun UYA içeriği de düşük seviyelerde olup, kolay ayrışabilen KOİ'nin hemen hemen tamamını oluşturmaktadır. Yavaş ayrışan organik madde fraksiyonu ise toplam atıksu KOİ'sinin

%84'ü mertebesinde olup KOİ fraksiyonlarının büyük bir çoğunluğunu oluşturmaktadır.



(1)



(2)

Şekil 2. OTH profilleri ve model kalibrasyonu sonuçları (1) heterotrofik (2) ototrofik bakteriler

Tablo 2'de yürütülen respirometrik deney sonuçlarının modellenmesi sonucu elde edilmiş olan model kinetik ve stokiyometrik katsayılar verilmektedir. Belirlenen katsayılar evsel atıksuya ait literatür değerleri ile karşılaştırıldığında özellikle maksimum ototrofik çoğalma

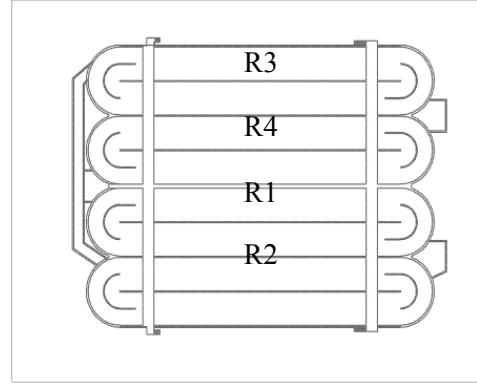
hızı,  $\hat{\mu}_A$  ve maksimum hidroliz hızı,  $k_h$  düşük seviyelerdedir. Diğer model parametreleri ise literatürle uyum göstermektedir. Ototrofik bakterilerin aktivitesinin düşük olması arıtma tesisine zaman zaman ulaşan toksik maddelerin metabolizma üzerindeki olumsuz etkisi olarak yorumlanabilir.

## Senaryo analizleri

### Havalandırma sistemi kontrolü

Havalandırma tankı 4 adet biyoreaktörden ibaret olup ön denitrifikasyon ve simültane nitrifikasyon denitrifikasyon prensibine göre işletilmektedir. Atıksular öncelikle kum tutucu sonrasında anaerobik reaktörlerden sonra Şekil 3'ten verilen havalandırma tankına girmekte ve ile 1, 2, 3 ve 4 nolu tankları takip etmektedir. İçsel geri devir (nitrat geri devri) 4 nolu tanktan 1 nolu tanka yapılmaktadır. 3 ve 4 nolu tanklarda çözülmüş oksijen sürekli kontrol edilmektedir.

Tablo 3'te kalibrasyon için kullanılan veriler ve denge durumu koşullarında havalandırma tankı içerisinde çözülmüş oksijenin (ÇO) ayarlanması ile elde edilebilecek çıkış suyu kalitesini gösteren 3 ayrı senaryoya ait simülasyon sonuçları verilmektedir.



Şekil 3. Havalandırma tankı reaktör konfigürasyonu

Havalandırma tankı reaktörlerinin içinde ÇO konsantrasyonları ortalama değer olarak alınmıştır. Tanklara sağlanacak oksijen proses şartlarında hacimsel oksijen transfer katsayısı,  $K_{La}$  olarak gösterilmiştir. Özetle Senaryo 1 ve 2'de mevcut ön denitrifikasyon sistemine ek olarak ÇO konsantrasyonlarını ayarlayarak çıkış suyu kalitesi hesaplanmıştır. Diğer senaryoda ise içsel geri devir (IR) kaldırılarak simültane nitrifikasyon denitrifikasyon prosesi incelenmiştir.

Tablo 4'te elde edilen senaryo analizi simülasyon sonuçlarına göre ön denitrifikasyon prosesi-

Tablo 2. İSKİ Paşaköy İleri Atıksu Arıtma Tesisi için tahmin edilen parametreler (20 °C)

Parametre	Birim	Değer	Literatür
<b>Heterotrofik biyokütle</b>			
Maksimum heterotrofik çoğalma hızı, $\hat{\mu}_H$	gün <sup>-1</sup>	3.5	1.0-6.0
Heterotrofik yarı doygunluk sabiti, $K_S$	mgKOİ/L	4.0	0.3-20
Heterotrofik içsel solunum hızı, $b_H$	gün <sup>-1</sup>	0.20	0.10-0.25
Maksimum hidroliz hızı, $k_h$	gün <sup>-1</sup>	1.50	0.5-3.0
Hidroliz yarı doygunluk sabiti, $K_X$	gKOİ/gKOİ	0.02	0.005-0.30
Heterotrofik dönüşüm oranı, $Y_H$	gKOİ/gKOİ	0.58	0.40-0.70
Aktif heterotrofik biyokütle konsantrasyonu*	mgKOİ/L	2500	-
<b>Ototrofik biyokütle</b>			
Maksimum ototrofik çoğalma hızı, $\hat{\mu}_A$	gün <sup>-1</sup>	0.56	0.2-1.2
Ototrofik çoğalma yarı doygunluk sabiti, $K_{NH}$	mgKOİ/L	0.35	0.1-3.0
Ototrofik içsel solunum hızı, $b_A$	gün <sup>-1</sup>	0.15	0.05-0.17
Ototrofik dönüşüm oranı, $Y_A$	gKOİ/gN	0.24	0.10-0.25
Aktif ototrofik biyokütle konsantrasyonu*	mgKOİ/L	150	-

\*Havalandırma tankı içindeki aktif biyokütle konsantrasyonu

Tablo 3. İSKİ Paşaköy İBAAT senaryo analizleri

Parametre	Birim	Mevcut durum	Senaryo 1	Senaryo 2	Senaryo 3
<b>Havalandırma tankı</b>					
ÇO Konsantrasyonu					
R1	mgO <sub>2</sub> /L	0.01	0.01	0.01	0.42
R2	mgO <sub>2</sub> /L	0.73	1.81	0.90	0.44
R3	mgO <sub>2</sub> /L	1.86	1.86	1.83	0.44
R4	mgO <sub>2</sub> /L	2.10	0.30	0.80	0.48
Hacimsel oksijen transfer katsayısı, K <sub>L</sub> a <sub>r</sub>					
R1	mgO <sub>2</sub> /L	-	-	-	130
R2	mgO <sub>2</sub> /L	150	220	165	115
R3	mgO <sub>2</sub> /L	190	190	190	100
R4	mgO <sub>2</sub> /L	150	70	110	85
İçsel Geri Devir Oranı, IR					
Nitrat Tüketim Hızı, NTH	-	3.6	3.6	4.1	0.0
BP1					
R1	mgN/L/saat	8.0	5.9	6.7	2.8
R2	mgN/L/saat	6.4	5.2	6.1	2.7
R3	mgN/L/saat	1.7	0.8	1.6	2.5
R4	mgN/L/saat	0.8	0.8	0.8	1.8
R4					
R1	mgN/L/saat	0.6	3.3	1.6	8.5
<b>Çıkış besi maddesi konsantrasyonu</b>					
Amonyum Azotu	mgN/L	0.7	1.5	0.8	1.9
Nitrat Azotu	mgN/L	9.5	7.3	8.0	11.0
Toplam Azot	mgN/L	10.2	8.8	8.8	12.9
Orto-Fosfat	mgP/L	5.6	3.6	4.7	7.0

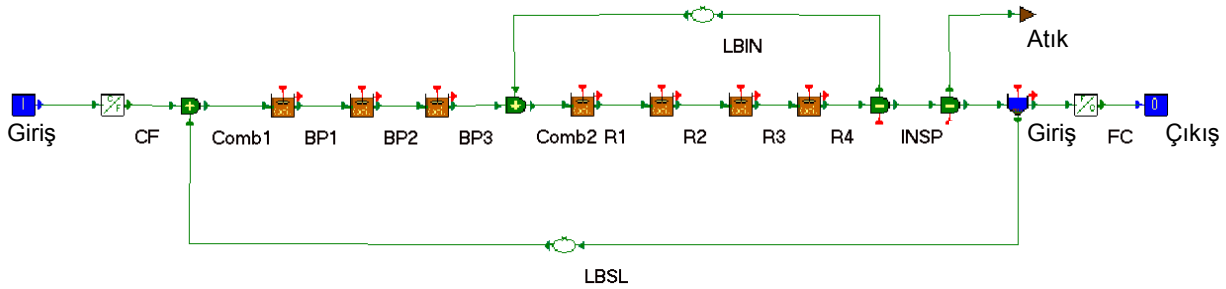
ne ek olarak havalandırma tanklarında oksijen seviyeleri ayarlanarak toplam azot ve fosfor giderimi iyileştirilmiştir. Özellikle ikinci reaktörde (R2) oksijen seviyesi artırılıp son reaktörde (R4) oksijen konsantrasyonu azaltılarak toplam denitrifikasyon verimi artırılmıştır. Mevcut durumda ve senaryolardaki Nitrat Tüketim Hızları (NTH) hesaplanmıştır. Denitrifikasyon veriminin artmasına paralel olarak biyolojik fosfor giderimi de iyileştirilmiştir.

#### Geri devir çamurunda denitrifikasyonun etkisi

İSKİ Paşaköy İBAAT, Geri Devir Çamurunun Denitrifikasyonu (GDÇD) için çalıştırılan BP1 tankının etkisini belirlemek için respirometrik

analizlerde elde edilen sonuçlar kullanarak simülasyon çalışmaları yapılmıştır. Simülasyon diyagramı Şekil 4'te verilmektedir. Proseste işletme parametreleri ile ilgili bir değişiklik yapılmamıştır. Arıtma tesis işletme parametreleri, çıkış besi maddesi konsantrasyonları ile birlikte performans analizi Tablo 4'te özetlenmiştir.

Tablo 4'te görülen çıkış kalitesi değerlerine göre tesis standart A<sup>2</sup>O prensibine göre çalıştırıldığında biyolojik azot ve fosfor çıkış kalitesi iyileşmektedir. KOİ/TKN=10.5 oranının nispeten yüksek olmasından dolayı azot giderimi daha verimli sağlanmaktadır. Buna bağlı olarak aşırı biyolojik fosfor gideriminde iyileşme görülmektedir.



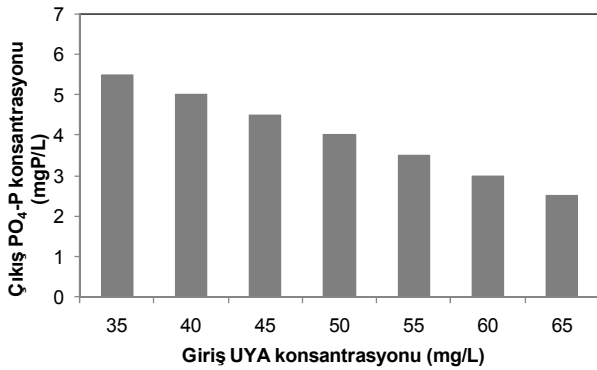
Şekil 4. İSKİ Paşaköy İleri Atıksu Arıtma Tesisinin geri denitrifikasyonsuz WEST işletme şeması

Tablo 4. GDÇD ve standart A<sup>2</sup>O prosesleri performans analizi

Parametre	Birim	GDÇD	Standart A <sup>2</sup> O
<b>BP1 Çıkış</b>			
Amonyum Azotu, NH <sub>4</sub> -N	mgN/L	1.9	28.8
Nitrat Azotu, NO <sub>3</sub> -N	mgN/L	0.6	0.3
Orto-Fosfat, PO <sub>4</sub> -P	mgP/L	8.1	11.8
<b>BP3 Çıkış</b>			
Amonyum Azotu, NH <sub>4</sub> -N	mgN/L	30.7	30.8
Nitrat Azotu, NO <sub>3</sub> -N	mgN/L	0.0	0.0
Orto-Fosfat, PO <sub>4</sub> -P	mgP/L	24.0	25.5
<b>Arıtma Çıkış Kalitesi</b>			
Amonyum Azotu, NH <sub>4</sub> -N	mgN/L	0.7	1.5
Nitrat Azotu, NO <sub>3</sub> -N	mgN/L	9.5	7.0
Toplam Azot, TN	mgN/L	10.2	8.5
Orto-Fosfat, PO <sub>4</sub> -P	mgP/L	5.6	4.5

### Giriş akımındaki UYA konsantrasyonunun etkisi

Şekil 1’de verilen simülasyon akım diyagramı kullanılarak giriş atıksuyunda UYA konsantrasyonundaki değişimin çıkıştaki orto fosfat (PO<sub>4</sub>-P) parametresine etkisi araştırılmıştır. Şekil 5’te giriş atıksuyundaki UYA konsantrasyonunu artırarak elde edilen çıkış PO<sub>4</sub>-P parametresi diyagramı gösterilmiştir. Buna göre UYA’da her 10 mgKOİ/L artışı yaklaşık 1 mg/L fosfor giderimi sağlamıştır.



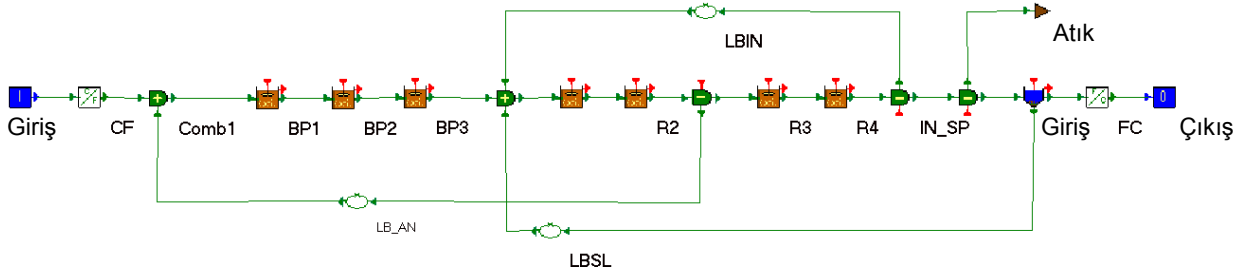
Şekil 5. Giriş atıksuyu UYA konsantrasyonunun çıkış PO<sub>4</sub>-P kalitesine etkisi

Cokgor ve diğerleri (2006) tarafından İSKİ Ataköy Atıksu Arıtma Tesisi’nden alınan atıksu numuneleri primer çamuru üzerinde yürütülen fermentasyon çalışmalarının sonucunda her 7.0 gr UAKM’den 1 g UYA elde edildiği tespit edilmiştir. İSKİ Paşaköy arıtma tesisi için benzer bir değerlendirme yapıldığında giriş atıksu

debisi Q=77000 m<sup>3</sup>/gün, UAKM konsantrasyonunu 275 mgUAKM/L olduğuna göre ön çökeltme işlemi uygulandığında ortalama %40 UAKM giderimde elde edilecek KM miktarı 8500 kg olmaktadır. Elde edilebilecek UYA miktarı günde 1210 kgKOİ/gün olmaktadır. Bu değer giriş atıksuyundaki UYA değerini ancak 15-20 mgKOİ/L arttırabilmektedir. Bu durumda ek olarak en fazla 1.5 mg/L fosfor giderimi sağlanabilir.

### Mevcut sistemin UCT sistemi ile karşılaştırılması

İSKİ Paşaköy İBAAT’nin atıksu karakterizasyonu incelendiğinde ölçülen KOİ/TKN oranında University Cape Town (UCT) tipi aktif çamur konfigürasyonu önerilmektedir. Mevcut konfigürasyonun biyolojik nütrient giderimi performansı ile karşılaştırmak amacı ile tesis WEST bilgisayar programı kullanılarak UCT konfigürasyonunda simüle edilmiştir (Şekil 6). Bu konfigürasyonda çamur akımı ile gelen nitrat geri devri anoksik tanklara (R1, R2) yapılmaktadır. Bio-P tanklarına (BP1-BP3) çamur geri devri ise nitratın minimum seviyede olduğu anoksik tank çıkışından yapılmaktadır. Bu durumda geri devir denitrifikasyondan elde edilen avantaj bu prosesle kazanılmış olmaktadır. Aynı zamanda geri devir denitrifikasyonu sırasında nitratın tamamen tükenmesi sonucunda fosfor salımı da engellenmiş olmaktadır. Proses verimi incelendiğinde, UCT prosesi ile daha düşük çıkış toplam azot ve fosfor konsantrasyonlarının elde edilebileceği belirlenmiştir (Tablo 5).



Şekil 6. UCT Sisteminin WEST Programındaki Akım Şeması

Tablo 5. UCT sistemi sonuçlarının mevcut sistem ile karşılaştırılması

Parametre	Birim	Değer	
		GDÇD	UCT
Amonyum Azotu, NH <sub>4</sub> -N	mgN/L	0.7	1.8
Nitrat Azotu, NO <sub>3</sub> -N	mgN/L	9.5	6.7
Toplam Azot, TN	mgN/L	10.2	7.5
Orto-Fosfat, PO <sub>4</sub> -P	mgP/L	5.6	3.7

## Sonuçlar

Besi maddesi (azot ve fosfor) giderimini hedefleyen İSKİ Paşaköy İleri Biyolojik Atıksu Arıtma Tesisi'nde yürütülen atıksu karakterizasyonu çalışmaları sonucunda elde edilen istatistiksel veriler incelendiğinde girişteki KOİ, TKN, TP ve UYA konsantrasyonlarının düşük olması nedeniyle biyolojik fosfor gideriminin verimli bir şekilde gerçekleştirilemediği tespit edilmiştir.

İSKİ Paşaköy İBAAT atıksuyuna ait kinetik ve stokitometrik katsayıların belirlenmesi amacıyla yürütülen respirometrik deney sonuçları modellenmiş ve belirlenen katsayılar evsel atıksuya ait literatür değerleri ile karşılaştırılmıştır. Elde edilen veriler doğrultusunda, ototrofik bakterilerin aktivitesine ait katsayıların düşük olduğu ve bunun atıksu ile tesise ulaşan toksik maddelerin biyokütle üzerindeki olumsuz etkilerinden kaynaklandığı belirlenmiştir.

İSKİ Paşaköy İBAAT çıkış azot ve fosfor konsantrasyonlarının Kentsel Atıksu Arıtımı Yönetmeliği'ne uygun olarak iyileştirilmesi için arıtma tesisinin optimize edilmesi amacıyla model bazlı senaryo analizi sonuçları ve öneriler aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- Havalandırma tanklarındaki çözünmüş oksijen seviyelerinin uygun ayarlanması ile tesisin azot ve fosfor giderim veriminin iyileştirilebileceği ve tesis çıkışında fosfat konsantrasyonunun 3.6 mgP/L mertebelerine indirilebileceği belirlenmiştir.
- Geri devir denitrifikasyonunun etkisi incelendiğinde tesisin standart A<sup>2</sup>O prensibine göre çalıştırılması durumunda azot ve fosfor çıkış kalitesinin iyileştirilebileceği belirlenmiştir. KOİ/TKN oranının yüksek tutulması ile azot giderim verimi ve buna bağlı olarak aşırı biyolojik fosfor giderim verimi artırılabilir. KOİ/TKN oranının düşük değerlere ulaşması ise, çıkış nitrat standardını tutturmada sıkıntı yaratacak ve çıkıştaki nitrat azotu konsantrasyonunun yükselmesi sonucunda biyolojik fosfor giderimi olumsuz etkilenecektir. Prosesin çevrimiçi ölçümlerle kontrol edilmesi önerilmektedir.
- Biyolojik fosfor giderimi için gerekli olan UYA seviyesi giriş atıksuyunda çok düşük seviyelerdedir (ortalama 20 mg/L). Giriş UYA seviyesinin düşük olması fosfor giderim veriminin az olmasına neden olmaktadır. Ancak, tesisin uçucu askıda katı madde konsantrasyonu dikkate alınarak yapılan hesaplamalar sonucunda, sistemin UYA kon-



santrasyonunun artırılması durumunda mevcut koşullarda ek olarak en fazla 1.5 mg/L fosfor giderimi sağlanabileceği tespit edilmiştir.

- Atıksu arıtma tesisinin UCT tipi sistem şeklinde tasarlanması durumunda, çıkış toplam azot ve fosfor konsantrasyonları sırası ile 7.5 ve 3.7 mg/L seviyesine düşürülebileceği belirlenmiştir. Geri devir denitrifikasyonu yerine bu konfigürasyonun uygulanması durumunda nitratın tamamen tükenmesi ve paralel olarak fosfor salımının engellenmesi ile ek avantaj sağlanabileceği ortaya konulmuştur.

Sonuç olarak, önerilen senaryo analizlerinin uygulanması durumunda, çıkış azot konsantrasyonunun nüfusu 100 000 kişiden fazla olan yereleşim yerleri için Kentsel Atıksu Arıtma Yönetmeliği'nde verilen deşarj limiti olan 10.0 mg/L değerinin altına düşürülebileceği, ancak fosfor parametresi için deşarj limiti olan 1.0 mg/L değerinin sağlanamayacağı tespit edilmiştir. Bu standardın biyolojik arıtma ile sağlanabilmesi için fermentasyon prosesi ile birlikte değişik sistem konfigürasyonları için deneysel olarak ve model bazlı sistem optimizasyonu çalışmalarının yürütülmesi gerekmektedir.

## Kaynaklar

- APHA, (2005). Standard methods for the examination of water and wastewater, 21<sup>th</sup> Ed., Washington D.C.
- Cokgor, E.U., Zengin, G.E., Tas, D.O., Oktay, S., Randall, C.W. ve Orhon, D., (2006). Respirometric assessment of primary sludge fermentation products, *Journal of Environmental Engineering-ASCE*, **132**, 1, 68-74.

- Ekama, G.A., Dold, P.L. ve Marais, G.v.R., (1986). Procedures for determining influent COD fractions and the maximum specific growth rate of heterotrophs in activated sludge systems, *Water Science and Technology*, **18**, 91-114.
- Henze, M., Grady C.P.L.Jr., Gujer, W., Marais, G.v.R. ve Matsuo, T., (1987). Activated sludge model No.1, IAWPRC Science and Technical Report No. 1, IAWPRC, London.
- Insel, G., Orhon, D. ve Vanrolleghem, P.A., (2003). Identification and modelling of aerobic hydrolysis mechanism-application of optimal experimental design, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **78**, 4, 437-445.
- Insel, G., Sin, G., Lee, D.S., De Pauw, D., Weijers, D. ve Vanrolleghem, P.A., (2007). Evaluation of prediction performance of ASM2d for an intermittently aerated carousel type EBPR plant after three years its calibration, 10<sup>th</sup> IWA Specialist Conference "Design, Operation and Economics of Large Wastewater Treatment Plants, 9-13 Eylül, Vienna. .
- ISO 6060, International Standards Organization, Water Quality – Determination of the chemical oxygen demand, Ref.No. ISO 6060-1986.
- Kentsel Atıksuların Arıtılması Yönetmeliği, (2006). 08 Ocak 2006 tarihli ve 26047 sayılı Resmi Gazete.
- Spanjers, H. ve Vanrolleghem, P.A., (1995). Respirometry as a tool for rapid characterization wastewater and activated sludge, *Water Science and Technology*, **31**, 2, 105-114.
- Vanrolleghem, P.A., Insel, G., Petersen, B., Sin, G., De Pauw, D., Nopens, I., Dovermann, H., Weijers, S. ve Gernaey, K., (2003). A comprehensive model calibration procedure for activated sludge models, *Proceedings, 76<sup>th</sup> Annual Technical Exhibition and Conference, October 11-15, 2003, Los Angeles, California U.S.A.*

## Deşarj-bağımlı ve deşarj-ağırlıklı sistemlerde zehirlilik ile kirletici parametreler arasındaki ilişki

Elçin (HEPSAĞ) GÜNEŞ\*, İlhan TALINLI

İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programı, 34469, Ayazağa, İstanbul

### Özet

*Endüstrileşmenin hızlı olduğu bölgelerde, akışı sürekli olmayan, tatlı su miktarı genellikle yağışlarla orantılı olan ve deşarjlar için alıcı ortam olarak kullanılan nehir ve dereler atıksu kanalları haline gelebilmektedir. Bu su kaynakları deşarj-bağımlı ve deşarj-ağırlıklı sistemler olarak sınıflandırılarak, farklı şekilde yönetilmesi gereken sistemlerdir. Bu çalışma, böyle nehir ve nehir kollarına sahip, endüstrileşmenin çok hızlı gerçekleştiği ve yaklaşık 1000 endüstrinin arıtılmış veya arıtılmamış deşarjlarını alan Ergene Nehri ve kollarında yapılmıştır. Çok karmaşık özellikteki birçok deşarj alan bu nehir ve nehir kollarının, kirlenme durumlarına bağlı olarak zehirliliklerinin belirlenmesi sürdürülebilir kullanımlarının sağlanabilmesi ve yönetimlerinin doğru şekilde yapılması için önemli bir veri sağlayacaktır. Bu çalışmada bu nehir ve nehir kollarından numuneler alınmış ve kirletici parametreler ile *Vibrio fischeri* organizmasına zehirlilik etkileri ölçülmüştür. Çalışma sonuçlarında, bölgedeki özellikle deşarj-bağımlı sistemlerin kimyasal parametreler ve zehirlilik açısından oldukça etkilenmiş oldukları görülmüştür. Referans bölge olarak seçilen su kaynağının kimyasal parametreler ve zehirlilik açısından kirlenmediği, en çok kirlenmiş bölgenin tekstil ağırlıklı organize sanayi ve deri organize sanayi ile daha birçok endüstrinin deşarjlarını birlikte alan ve deşarj-bağımlı bir sistem olan Çorlu Deresi ile bir kolu olan Sinandede Deresi olduğu görülmüştür. *Vibrio fischeri* test organizmasının zehirliliğine neden olan parametreler istatistiksel analizler yapılarak belirlenmiş ve çoklu regresyon analizi kullanılarak regresyon modeli kurulmuştur. Kurulan regresyon modeline göre zehirlilik ölçütlerinden olan  $EC_{10}$  değeri en çok Çözünmüş Oksijen (ÇO), Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) ve Toplam Çözünmüş Maddelerden(TÇM) etkilenmiştir.*

**Anahtar Kelimeler:** Deşarj-bağımlı sistemler, deşarj-ağırlıklı sistemler, *Vibrio fischeri*, zehirlilik.

\*Yazışmaların yapılacağı yazar: Elçin (HEPSAĞ) GÜNEŞ, ehpsag@corlu.edu.tr; Tel: (282) 652 94 75.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programı'nda tamamlanmış olan "Havzalar için zehirlilik parametresi ile deşarj etki indeksi geliştirilmesi" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 06.06.2009 tarihinde dergiye ulaştırılmış, 10.03.2009 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 30.06.2010 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

## The relationship between chemical parameters and toxicity in effluent - dependent and effluent - dominated systems

### Extended abstract

*Effluent - dependent and effluent - dominated systems here we call them effluent – dependent / dominated systems are defined as surface water consist primarily of discharge wastewater and/or runoff from urban and agricultural areas. An effluent - dominated stream contains more effluent than receiving water (> 50% effluent). An effluent - dependent stream is 100 % effluent and would cease flow if anthropogenic sources were to stop discharging. Effluent – dependent / dominated systems have many different properties than natural water bodies as most characteristics of them are dependent on human activities. Mostly without the human generated flow, some effluent - dependent / dominated rivers would be ephemeral. The two major characteristics of such these systems are an increase in pollution and an increase in dry weather base flow. Effluent – dependent / dominated rivers described in this study are in heavily industrialized area. The study area-Ergene River Basin- is situated in the north west of Turkey in Thrace Region. This basin is one of the biggest basins in the region. It has 11.325 km<sup>2</sup> drainage areas and Ergene River and its branches collects waters of the watershed and discharges and this basin have effluent -dependent and effluent - dominated streams. In the basin, rapid industrialization caused many problems to environment quality of the waters in recent years. Total about 1000 industries wastewater effluents in the region are flushed directly into the river and streams. Some branches of the river have intermittent flow in dry seasons. So sometimes these streams receive little or no upstream dilution and effluents may comprise the majority of stream flows. In the basin, Ergene River is effluent - dominated and Çorlu and Sinandede streams are effluent - dependent streams. Çorlu stream and Ergene River are important, because they collect complex discharges of textile and leather industries, various industries wastewaters and municipal wastewaters. A field survey is conducted to detect a relationship between chemical parameters and toxicity in the river and streams samples. Understanding relationship of these systems is critical for maintaining water quality and offers challenges in regulatory permitting and moni-*

*toring. And these data could be used for proper management of such these systems in similar basins.*

*In the current study toxicity of samples were determined with reconstituted freeze-dried bacteria called *Vibrio fischeri*. All calculations to determine percent inhibition effect (INH %) was performed with the Biotox<sup>TM</sup> Software (Aboatox, Turku, Finland). Chemical parameters for wastewater samples included pH, Dissolved Oxygen (DO), Total Dissolved Solids (TDS), Temperature (T), Biochemical Oxygen Demand (BOD<sub>5</sub>), Chemical Oxygen Demand (COD), Total Phosphate (TP), Total Sulfide (TS), Ammonium Nitrogen (NH<sub>3</sub>-N), Total Suspended Solids (TSS) and heavy metals were determined. After the results of the experiments, cause-effect relationship between chemistry and toxicity, ambient quality of effluent – dependent / dominated systems and degree of necessity of toxicological data for point sources pollution control were determined in effluent – dependent / dominated systems. For all cases data are presented as mean ± S.E. After assessment of the data it is found that Çorlu and Sinandede stream are the most polluted waters regarding to chemical and toxicological parameters. It is supposed that toxicity is caused by complex discharges. Because those streams collected the textile organized and the leather organized areas and lots of the other industries wastewaters. The Ergene stream which is chosen as reference ambient water wasn't polluted in respect of chemical parameters and, because of this result, it is supposed that it didn't show toxicity to *Vibrio fischeri*. Statistical analyses were conducted to understand chemistry-toxicity relationship between EC<sub>10</sub> and various chemical parameters. Statistical analyses are done by using SPSS 13.0 statistic programme. Significant correlations were observed between EC<sub>10</sub> values and COD, DO and TDS. The present study suggested that COD and TDS can be assumed as a good indicator of the potential toxicity of ambient waters of such these effluent – dependent / dominated systems. After multiple regression analyses, the data of COD, DO and TDS which have smaller than 0.01 P-values elected for setting multiple regression model. R<sup>2</sup> of the model was 0.95.*

*It was concluded that toxicity testing is a useful tool supplementing chemical analyses of the potential hazard from point sources in effluent – dependent / dominated rivers.*

**Keywords:** *Effluent - dependent systems, effluent - dominated systems, *Vibrio fischeri*, toxicity.*

## Giriş

Akışı ve debileri çoğunlukla yağışlarla orantılı olan su kaynakları endüstrilerin yoğun olduğu bölgelerde deşarjlar için alıcı ortamlar olarak kullanıldığında, kaliteleri deşarjlara bağlı olarak değişim göstermektedir. Söz konusu sistemlerin hidrolojik özellikleri, su kaliteleri, ekolojik özellikleri farklı şekilde ele alınmakta ve modelleme ve yönetimleri farklı şekilde yapılmaktadır. Bu tip sistemlere deşarj-bağımlı sistemler (effluent-dependent systems) ve deşarj-ağırlıklı sistemler (effluent-dominated systems) adı verilmektedir (Brooks vd., 2006; Mladenov vd., 2005). Adı geçen bu sistemlerin tanımları aşağıdaki şekilde yapılmaktadır (Novotny, 2007):

—*Deşarj-ağırlıklı sistemler*: Bu sistemlerde yılın büyük bir bölümünde (en az 183 gününde) nehrin sularının %50'sinden fazlasını atıksu deşarjları oluşturmaktadır. Bu sistemlerin kesikli akması zorunlu değildir.

—*Deşarj-bağımlı sistemler*: Yüksek yağışlar sırasında sürekli, bunun dışında kesikli akışa sahip ve sürdürülebilirliğinin deşarjlarla sağlandığı sistemlerdir. Deşarj-bağımlı sistemleri deşarj-ağırlıklı sistemlerden ayıran en önemli özellik bu sistemlerde sudaki yaşamın deşarjlarla sürmesidir.

Kentleşme ve sanayileşmenin hızla artışı, endüstriyel ve evsel atıksuların arıtma sonrası veya arıtılmadan su kaynaklarına deşarjlarını artırdığından, dünyanın birçok bölgesinde deşarj-bağımlı ve deşarj-ağırlıklı nehirler atıksu deşarjlarını toplayan kanallara dönüşmüşlerdir. Noktasal kirletici kaynak deşarjlarının yanında kent sel yağmur suları, sediment kirliliği ve yeraltı suyu tablasının düşüşü de bu sistemleri etkilemektedir. Bu sistemlerin en önemli iki özelliği kirliliğin yüksek olması ve kurak zamanlarda atıksu deşarjları özelliklerini göstermesidir. Atıksu deşarjları kurak zamanlarda bu sistemlerdeki su akışını artırmaktadırlar. Bu akışı oluşturan deşarjlar genellikle nutrientler, amonyak ve organik maddeler açısından kirletilmişlerdir (Onnis-Hayden vd., 2006).

Akışların çoğunlukla deşarjlardan oluştuğu ve çok karmaşık özellikteki atıksuları taşıyan bu tip

sistemlerde kirletici parametre analizlerinin yanında zehirlilik parametresine de bakılması ve bu parametreler arasındaki ilişkilerin belirlenmesi, bu sistemlerin yönetimleri açısından oldukça önemlidir. Literatürde Toplam Çözünmüş Madde (TÇM), Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı (BOİ<sub>5</sub>), Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ), Toplam Fosfor (TP), Toplam Sülfür (TS), Amonyum Azotu (NH<sub>3</sub>-N), Askıda Katı Madde (AKM) ve ağır metaller gibi kirletici parametreler ile zehirlilik ilişkilerinin araştırıldığı birçok çalışma mevcuttur. Bu çalışmalarda zehirlilik etkisi, canlı topluluğunun %50'sini etkileyen efektif konsantrasyon (EC<sub>50</sub>) veya 100/EC<sub>50</sub> olarak ifade edilen zehirlilik birimleri (TU) şeklinde ifade edilmektedir. Bu çalışmalara ayrıntılı bir şekilde aşağıda değinilmektedir.

Endüstriyel atıksuların arttığı bir aktif çamur prosesinin giriş ve çıkışından alınan numunelerde kirletici parametrelerden BOİ<sub>5</sub>, KOİ, AKM, TN ve NH<sub>3</sub>-N parametreleri ile *Daphnia pulex* ve *Lactuca siva*'ya zehirlilik etkileri araştırılmıştır. Çalışma sonuçlarında sadece arıtma tesisi çıkışından alınan numunelerde zehirlilik ile KOİ ve azotlu maddeler arasında kuvvetli ilişkiler belirlenmiştir (Sánchez-Meza vd., 2007).

Pivato ve Gaspari (2006)'nin yaptıkları bir çalışmada ise sızıntı suyunda *Vibrio fischeri* organizması'na zehirlilik etkisi ve çeşitli kirletici parametreler (KOİ, BOİ<sub>5</sub>, TKN, pH, iletkenlik, sertlik, NH<sub>3</sub>-N, TP, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, F<sup>-</sup>, As, Cd, Be, Co, Cr, Mn, Zn, Ca, Mg, Na vb.) analiz edilmiştir. Çalışma sonucunda KOİ, NH<sub>3</sub> ve 15 dk'luk zehirlilik birimi (TU:100/EC<sub>15</sub>) ölçümleri (TU15) arasında kuvvetli ilişkiler belirlenmiştir. Ağır metallerin zehirlilik deneyinde 30 dk'luk temas süresi sonrasında tepki verdiği görülmüştür. KOİ, NH<sub>3</sub> ve TU15 arasındaki ilişkinin denklemi, regresyon analizi sonrasında R<sup>2</sup>= 0.99 olmak üzere, aşağıdaki gibi bulunmuştur:

$$TU15 = 2.157 \log KOİ + 11.275 \log NH_3 - 31.180 \quad (1)$$

22 farklı sızıntı suyunun çeşitli organizmalara (mikroalgler, su pireleri, rotiferler, protozoalar, kabuklular, luminesans bakteriler) zehirlilik etkisinin ve kirletici parametrelerin (KOİ, NH<sub>3</sub>,

organik azot, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Fe, Zn, Cu vb.) analiz edildiği bir çalışmada alkalinite, KOİ ve NH<sub>3</sub> parametrelerinin zehirliliği arttırdıkları bulunmuştur. Bu organizmalardan luminesans bakterinin organik yüklemelere en hassas bakteri olduğu belirlenmiştir. Basit ve çoklu regresyon analizleri sonuçlarında NH<sub>3</sub> ve alkalinite ile zehirlilik ilişkisinin kuvvetli olduğu belirtilmiştir (Bernard vd., 1997).

Literatürde zehirlilik ile TÇM ilişkisinin araştırıldığı çalışmalar da bulunmaktadır. Bu çalışmalar iyonik dengesizliklerin oluşturduğu anyon ve katyonların, akut ve kronik zehirliliğe başka bir toksik madde olmasa da neden olabildiğini göstermiştir. Bir çalışmada TÇM'lerin tatlı su organizmalarında zehirliliğe neden olması değişen osmotik basıncın organizmanın osmotik basıncı düzenleme kapasitesini etkilemesinden kaynaklandığı belirtilmiştir (McCulloch vd., 1993). Mount ve diğerlerinin (1997) yaptıkları çalışmada yüksek çözünmüş maddeye sahip sularda zehirlilik ile sudaki iyonik maddeler arasında ilişki bulunmuştur. Çalışmada TÇM, iletkenlik, tuzluluk gibi kolektif parametrelerin zehirlilik ilişkisinin ihmal edilemeyecek düzeyde olduğu belirtilmiştir.

Ülkemizde havzalarda deşarj-bağımlı ve deşarj-ağırlıklı sistemlerin olup olmadığı araştırılmakta ve deşarjların yoğun olduğu bölgelerde alıcı ortamların nasıl etkilendiği ve zehirlilikleri konusunda araştırmalar yapılmamaktadır. Bu çalışma deşarj-bağımlı ve deşarj-ağırlıklı sistemlerin yer aldığı, endüstrilerin çok yoğun olduğu ve nehir ve derelerin bir atıksu kanalı gibi kullanıldığı, yaklaşık 1000 adet endüstrinin deşarjını alan Ergene Havzası'ndaki su kaynaklarında yapılmıştır. Çalışmada Ergene Havzası'nda bulunan Ergene Nehri ve kollarından numuneler alınarak fiziksel-kimyasal karakterizasyonları ile *Vibrio fischeri* biyoluminesans inhibisyon testi ile zehirlilik analizleri yapılmıştır. Çalışmada zehirliliğe neden olan kirlenici parametrelerin tayini hedeflenmiş, zehirlilik ile kirlenici parametreler arasındaki korelasyonlar belirlenmiş ve korelasyonların en yüksek olduğu parametreler kullanılarak regresyon modeli kurulmuştur. Bulunan bu sonuçlara dayanarak

endüstrilerin yoğun şekilde bulunduğu deşarj-bağımlı ve deşarj-ağırlıklı nehirlerde kirlenici parametrelerle zehirlilik ilişkisinin belirlenmesi ve bu bilginin bu sistemlerin yönetimi için kullanılması hedeflenmiştir.

## Materyal ve yöntem

### Numune alma bölgesi

Numune alma bölgesi olan Ergene Havzası, Trakya'da Kuzey Marmara Havzası, Meriç Havzası ve Bulgaristan sınırı ile çevrilidir. Meriç Nehri'nin en önemli kolu olan ve Ergene Havzası'nda yer alan Ergene Nehri, Ergene Deresi adıyla Yıldız dağlarının 312 rakımlı Taşpınar Tepesi civarındaki Güneşkaya mevkiindeki kaynaklardan doğmakta ve güneye doğru inmektedir. İnanlı yakınlarında Çorlu Deresi'ni alarak Ergene Nehri adı altında kuzeybatıya dönmektedir. Havzada yer alan endüstrilerden günlük olarak 228 250 m<sup>3</sup> su artırılarak veya artırılmaksızın Ergene Nehri'ne deşarj edilmektedir (TBMM Raporu, 2002). Ergene Nehri'nin en önemli kolu, tekstil ve deri organize sanayi, gıda, kimya, boya gibi birçok endüstrinin deşarjlarını alan ve kurak zamanlarda akışı olmadığından deşarj-bağımlı bir sistem olarak değerlendirilmesi gereken Çorlu Deresi'dir. Derelerdeki ve Ergene Nehri'ndeki zehirliliği belirlemek amacıyla en kirlenmiş kollarından olan ve deşarj-bağımlı sistemler olarak değerlendirilmesi gereken Çorlu Deresi ve Sinandede Deresi'nin çeşitli noktalarından numuneler alınmıştır. Ergene Nehri'nin kirlenmemiş durumundaki kalitesinin belirlenmesi amacıyla Ergene Deresi'nin kaynağına yakın bir noktadan ve tüm deşarjların etkilerinin görülebilmesi için deşarj-ağırlıklı sistem olarak değerlendirilmesi gereken Ergene Nehri'nden numuneler alınmıştır. N1-N6 arasında numaralanmış olan numune alma yerleri Şekil 1'de gösterilmiştir.

### Numune alma yöntemleri

Atıksu numuneleri grab numuneler olarak 2 L'lik asitle yıkanmış polietilen şişelerde alınmıştır. Dereler ve nehirlerden alınan numuneler Mart 2006-Haziran 2007 arasında toplanmıştır. Tüm numuneler alındıktan sonra +4°C'de buzdolabında Standart Metotlara (APHA, 1992) göre korunarak saklanmış ve mümkün olan en kısa



Şekil 1. Numune alma noktaları

sürede analiz edilmişlerdir. Atıksuların zehirlilik analizleri de mümkün olan en kısa sürede yapılmıştır.

#### Numunelerin karakterizasyonu

**Kirletici parametrelerin ölçümü-** Su ve atıksulardaki pH, Çözünmüş Oksijen (ÇO), TÇM ve sıcaklık gibi parametrelerin ölçümleri yerinde arazi ölçekli aletlerle yapılmıştır. BO<sub>5</sub>, KOİ, TP, TS, NH<sub>3</sub>-N ve AKM gibi parametreler Standart Metotlara göre analiz edilmişlerdir. Renk parametresi atıksular 0.45 µm'lik membran filtrelerle süzöldükten sonra 340 nm'de UV visible AQUAMATE spektrofotometre ile ölçülmüştür. Numunelerin ağır metal analizleri için Standart Metotlar'daki 3030E parçalama prosedürü kullanılmıştır. Bu prosedüre göre parçalama nitrik asitle yapılmıştır. Parçalanmış numunelerdeki ağır metal analizleri atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS, Unicam 929) ile gerçekleştirilmiştir (APHA, 1992).

**Zehirlilik ölçümleri-** Zehirlilik deneyleri *Vibrio fischeri* bakterisini kullanan BioTox™ kiti kullanılarak yapılmıştır. Bu test zehirlilik ölçme prosedürü ISO 11348-3 standardına göre yapılmaktadır (ISO 11348-3). Bu standartta herhangi bir atıksuyun, sedimentin veya toprak numunesinin ışık yayan bir bakteri olan *Vibrio fischeri*'ye olan zehirliliği, numunelerin çeşitli

seyreltilerinin 5-30 dk'lık maruz kalma sürelerine bağlı olarak ışık yayma özelliğinin inhibisyonu ölçülerek bulunmaktadır. Standart test belli bir inkübasyon süresi sonunda optik yoğunluğun ölçümü ile çoğalmanın inhibisyonunu belirlemektedir. Bu testte çoğalmanın inhibe olduğu durum EC<sub>50</sub> değeri ile ifade edilmektedir. EC<sub>50</sub> değeri, sıcaklığa ve maruz kalma süresine bağlı olarak ve hiç toksik madde bulunmadığı ortam referans alınarak ışık şiddetinin %50 düştüğü konsantrasyon olarak tanımlanmaktadır. Bu deneyde inhibisyon yüzdesi aşağıdaki bağıntılarla belirlenmektedir:

$$KF = \frac{IC_{15}}{IC_0} \quad (2)$$

$$INH\% = 100 - \frac{IT_{15}}{KF \times IT_0} \times 100 \quad (3)$$

Bu eşitliklerde;

KF: düzeltme faktörü;  
 IC<sub>15</sub>: şahidin 15 dakika maruz kalma süresi sonundaki ışımaya şiddeti;  
 IC<sub>0</sub>: şahidin ilk ışımaya şiddeti;  
 IT<sub>15</sub>: Numune seyreltilerinin bulunduğu tüpte 15 dk sonraki ışımaya şiddeti;  
 IT<sub>0</sub>: Numune seyreltilerinin konulacağı tüplerde ilk ışımaya şiddetini ifade etmektedir.

Bu bağıntılar kullanılarak numunelerin zehirliliği, inhibisyonun %50 ve %10 olduğu konsantrasyonlar olan EC<sub>50</sub> ve EC<sub>10</sub> değerleri bulunarak belirlenmiştir. Bu çalışmada söz konusu değerler BioTox™ Software bilgisayar programı kullanılarak hesaplanmıştır (Aboatox, Turku, Finland). Zehirlilik deneyleri yapılmadan önce pH 6-8.5 arasında değilse HCl çözeltisi ile 7.0±0.2 arasına getirilmiştir. Tuzluluk değerleri de NaCl çözeltisi ile %2'ye ayarlanmıştır.

## **Deneysel çalışma sonuçları**

### **Fiziksel-kimyasal parametreler ile zehirlilik verilerinin değerlendirilmesi**

Ergene Nehri ve kollarındaki fiziksel-kimyasal parametreler ile zehirlilik parametresinin, toplam 7 numune sonucunda hesaplanmış ortalama ve standart sapma değerleri ve Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'nin (SKKY) kıta içi yüzeysel sular sınıflandırmasındaki IV. sınıf su kalitesi değerleri ile karşılaştırması ve zehirlilik değerlendirmesi Tablo 1'de verilmektedir (SKKY, 2004). Zehirlilik değerlendirilmesi için TU( 100/EC<sub>50</sub>) değerleri kullanılmıştır. TU değerlerinin derecelendirilmesi, Manusadžianas ve diğerlerinin (2003) çalışmalarında belirttikleri skalaya göre yapılmıştır. Buna göre; TU= 0 ise numune toksik değil (nt), TU<1 ise numune az toksik (st), 1<TU<10 ise numune toksik (t), 11<TU<100 ise numune çok toksik (vt), TU>100 ise numune oldukça toksiktir (et). Tablo 1'den de görüldüğü gibi bölgedeki tekstil ve deri organize sanayi arıtma tesislerinin ve diğer bazı endüstrilerin deşarjlarını alan Çorlu Deresi'ndeki N4 istasyonu en kirli ve zehirliliği en yüksek istasyondur. SKKY'deki kıtaiçi yüzeysel suların sınıflandırılması için verilen su kalitesi değerleri ile karşılaştırıldığında referans bölge olan Ergene Deresi N5 istasyonu hariç diğer tüm nehir ve kollarının oldukça kirli ve IV. sınıf su kalitesinde oldukları görülmektedir.

Nehre ve kollarına deşarj edilen atıksular evsel atıksuları da içermekte ve bu atıksular hiçbir klorlama işlemine tabi tutulmadan verilmektedir. Evsel atıksular çok fazla organik karbon ve bakteri içermektedir. Bu durum, bakteriler ile yapılan zehirlilik deneylerinde test kitinde oksijen eksikliğine neden olmakta ve test organiz-

masını etkilemektedir (Hutchings vd., 2004). Bundan dolayı nehir ve kollarında ölçülen zehirliliğin yüksek organik madde konsantrasyonu ve buna bağlı olarak düşük ÇO konsantrasyonu, yüksek NH<sub>4</sub>-N, TS ve Toplam Krom (TCr) konsantrasyonlarına bağlı olduğu düşünülmektedir. Kirlenmemiş bölge olarak seçilen N5 istasyonunun buna bağlı olarak *Vibrio fischeri*'ye de zehirlilik etkisinin olmadığı görülmektedir. Deşarj-bağımlı bir sistem olan N2 istasyonu Çorlu Deresi'nin bir koludur ve büyük çoğunluğu tekstil endüstrisi atıksularını taşımaktadır. N2 istasyonunun düşük krom değerlerine rağmen zehirliliğinin yüksek olması, *Vibrio fischeri* bakterisinin kroma, özellikle Cr<sup>3+</sup>,ya çok hassas olmaması, Cr<sup>3+</sup>'nin organizmalar için gerekli bir mikro element olması ve bu organizmanın Cr<sup>6+</sup>'yı uygun şartlarda Cr<sup>3+</sup>'a dönüştürme kapasitesinin olmasından kaynaklanmaktadır. Buna karşılık bu bakterinin organik maddeye daha hassas olması sebebiyle, bu noktadaki zehirliliğin özellikle tekstil boyalarından kaynaklanan yüksek organik maddeden ve TÇM'den kaynaklandığı düşünülmektedir (Villaescusa vd., 1996; Gueguen, 2004; Fulladosa vd., 2006).

### **Zehirlilik ile kirletici parametreler arasındaki ilişki**

Derelerde yapılan ölçümlerde zehirlilik değeri olan EC<sub>10</sub> değeri ile KOİ, ÇO, TÇM, AKM, TS, TP, NH<sub>4</sub>-N ve TCr parametreleri arasındaki ilişkiler SPSS 13.0 İstatistik Programı ile hesaplanmıştır. İstatistikte parametreler arasında anlamlı bir ilişki olup olmadığına anlaşılması için F değeri, P değeri, t-istatistiği, anlamlılık F değeri ve regresyon katsayıları kullanılmaktadır. P olasılık değerinin 0.01'den küçük olması söz konusu değişkenler arasında anlamlı bir ilişki olduğunu göstermektedir. Genellikle anlamlı bir ilişki olup olmadığına karar vermek amacıyla P değerinin 0.05'ten küçük olması istenmektedir. t-istatistiği ise bağımsız değişkenlerin bağımlı değişkendeki varyasyonlarını açıklamaktadır. t-istatistiği büyüdükçe bağımsız değişkenlerin açıklayıcı etkisi artmaktadır. Tüm bağımsız değişkenlerin etkisini içine alan F değeri t-istatistiğine benzerdir ve regresyon modelinin kalitesini göstermektedir. F değeri ne kadar büyükse parametreler arasındaki ilişki o kadar anlamlıdır. F değerindeki artışa bakılarak düşük t-

istatistiği değerlerine sahip olan bağımsız değişkenler elenerek modelin kalitesi artırılabilir. Anlamlılık F değeri de P değeri ile aynı fonksiyonu görmektedir. Bu değerin 0.1'den küçük olması modelin istatistik olarak anlamlı olduğunu gösterir. Anlamlılık F değerini 0.01'den küçükse oldukça anlamlı bir ilişki söz konusudur. Regresyon katsayıları olan R ve R<sup>2</sup>, 1'e ne kadar yakınsa parametreler arasında o kadar anlamlı bir ilişki söz konusudur (Bayazıt ve Oğuz, 1994; Long vd., 1996).

Yapılan alışmalar sonucunda zehirlilik ile O parametresi arasında lineer bir ilişki diğer parametrelerin ise logaritmaları ile lineer bir ilişki olduğu belirlenmiştir. EC<sub>10</sub> değerini ile kirletici parametreler arasında ilişki olup olmadığının ve bu ilişkinin anlamlı olup olmadığının belirlenmesi için yapılan veri analizi istatistiksel değerleri Tablo 2'de verilmektedir. Tablo 2'den de görüldüğü gibi R<sup>2</sup>=0.956 ve anlamlılık F değerini 3.94.10<sup>-20</sup> (<0.01) ile oldukça yüksek ve anlamlı ilişki belirlenmiştir. Zehirlilik ile hangi parametreler arasında anlamlı ilişki olduğunun belirlenmesi için P değerlerine bakılması gerekmektedir. Tablo 2'den de görüldüğü gibi P değerinin 0.05'ten düşük olduğu parametreler O, KOİ ve TÜM'dir. Düşük t-istatistiğine ve yüksek P değerlerine sahip parametreler elenerek F değerinin ar-

tışı sağlanabildiğinden, O, KOİ ve TÜM parametreleri ile zehirlilik ilişkisi araştırılmıştır. Tablo 3'te bu ilişkinin belirlenmesi için yapılan veri analizi sonucu görülmektedir. Tablodan da görüldüğü gibi P değerini yüksek olan değerler çıkarıldığında bu üç parametre ile zehirlilik ilişkisi çoklu R katsayısı düşmesine rağmen F değerini 89'dan 232'ye yükselmiş ve anlamlılık F değerini ile P değerleri düşmüştür. Buna göre bu üç parametre ile zehirlilik arasında anlamlı bir ilişki söz konusudur. lnKOİ ile O parametresinin P değerlerine bakıldığında 10<sup>-5</sup> mertebesinde oldukları ve 0.01'den oldukça düşük oldukları görülmüştür. lnTM'nin de P değerini 0.01'den düşüktür.

### Çoklu regresyon modeli

Çoklu regresyon analizinde değişkenler arasındaki matematiksel bağıntının bulunabilmesi için SPSS 13.0 İstatistik Programı ile Excel'de veri analizi programı birlikte kullanılmıştır. Modelde bağımlı değişken olan zehirliliğinin ifadesi EC<sub>10</sub> ile bağımsız değişkenler olarak da daha önceki çalışmalarla belirlendiği gibi ilişkinin en anlamlı olduğu değişkenler olan O, KOİ ve TÜM parametreleri kullanılmıştır. Tablo 4'te kullanılan program sonrasında bulunan çıktıların özeti verilmiştir. Yukarıda da belirtildiği gibi bu analiz sonucunda bu ilişkinin matematik modelinin

Tablo 1. Yüzeysel sulardaki kirletici parametrelerin ve zehirliliklerinin değerlendirilmesi (n=7, ortalama±standart sapma)

	N1	N2	N3	N4	N5	N6	IV.sınıf su kalitesi standartları (SKKY, 2004)
pH	10.6±0.5	9.1±0.6	9.0±0.8	7.5±0.5	7.5±0.5	8.5±0.4	<6 veya >9
Sıcaklık (°C)	28±8.1	27.8±2.5	21.3±8.5	22.3±7.3	14.9±8	21.1±6	>30
O (mg/L)	3.7±1.3	1.2±0.8	1.6±0.2	1.4±0.3	6.6±0.5	1.5±0.7	>3
KOI (mg/L)	289±46	404±72	407±159	1010±434	22±9	339±85	70
BOI (mg/L)	79±17	145±34	150±73	382±173		115±42	20
TM (mg/L)	1854±553	2535±1244	2129±1172	2740±872	269±97	2054±459	>5000
AKM (mg/L)	80±9	201±37	105±35	228±41	38±13	150±27	-
TP (mg/L)	1.2±0.3	1.8±0.6	5.2±4.3	4.7±0.8	1.5±1.4	2.8±0.6	>0.65
NH <sub>3</sub> -N (mg/L)	0.8±0.4	11±5.5	8.9±4.8	13.1±2.5	1.4±0.7	11.6±4.1	>2
TCr (mg/L)	0.01±0.01	0.05±0.03	0.03±0.03	27±11.2	-	5±2	>0.2
TS (mg/L)	0.09±0.08	0.8±0.7	0.06±0.07	4.7±3.7	-	1.5±0.5	>0.01
Fe (mg/L)	1.0±0.6	11.3±1.9	12.5±4.8	50±16.9	0.7±0.5	8.6±4.3	>5
Renk (340nm abs)	0.37±0.15	1.1±0.2	0.6±0.16	0.84±0.26	0.002±0.001	0.67±0.15	-
EC <sub>50</sub> (%)	61.9±14.3	22.5±10.9	44.7±13.7	14.5±3.7	-	31.8±5.3	-
EC <sub>10</sub> (%)	23.5±7.2	6.9±2.8	15.5±5.2	4.3±2.3	-	8.5±2.3	-
TU (100/EC <sub>50</sub> )	1.7±0.5 (t)	5.2±2.5 (t)	2.5±1.1 (t)	(t)	-	(t)	-



Tablo 2. Derelerdeki kirletici parametrelerle zehirlilik arasındaki regresyon istatistikleri

Regresyon İstatistikleri		
Çoklu R	0.977	
R <sup>2</sup>	0.956	
Ayarlı R <sup>2</sup>	0.945	
Standart Hata	7.96	
Gözlem Sayısı	42	
ANOVA		
F	89	
Anlamlılık F	3.94.10 <sup>-20</sup>	
	t-istatistiği	P-değeri
ÇO	4.68	4.64.10 <sup>-5</sup>
lnKOİ	-2.56	0.015
lnTÇM	-3.41	0.0017
lnNH <sub>3</sub> -N	2.017	0.052
lnTP	-0.665	0.51
lnTS	0.424	0.647
lnTCr	-0.317	0.759
lnAKM	-1.57	0.126

Tablo 3. Derelerdeki KOİ, ÇO ve TÇM konsantrasyonları ile zehirlilik verileri arasındaki regresyon istatistikleri

Regresyon İstatistikleri		
Çoklu R	0.973	
R <sup>2</sup>	0.948	
Ayarlı R <sup>2</sup>	0.944	
Standart Hata	8.04	
Gözlem Sayısı	42	
ANOVA		
F	232	
Anlamlılık F	1.79.10 <sup>-24</sup>	
	t-istatistiği	P-değeri
ÇO	5.59	2.04. 10 <sup>-6</sup>
lnKOİ	-4.40	8.45. 10 <sup>-5</sup>
lnTÇM	-3.45	0.0014

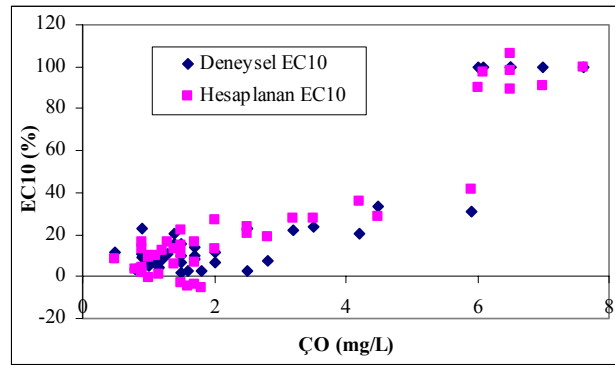
Tablo 4'te verilen katsayılar kullanılarak yapılması durumunda R<sup>2</sup> değeri 0.95 ve anlamlılık F değeri de 1.79.10<sup>-24</sup> olmaktadır.

Bu verilere göre zehirlilik ile ÇO, KOİ ve TÇM parametreleri arasındaki ilişki aşağıdaki modele uymaktadır:

$$EC_{10} = 144.59 + 6.07 \times \text{ÇO} - 10.55 \times \ln \text{KOİ} - 10.36 \times \ln \text{TÇM} \quad (4)$$

Bu modele göre zehirlilik ile ÇO, KOİ ve TÇM parametreleri arasındaki ilişki anlamlıdır. Modele göre çözülmüş oksijen artışı EC<sub>10</sub> değerlerini arttırmakta ve buna göre de zehirliliği azaltmaktadır. Ortamda organik madde ve toplam çözülmüş maddelerin artışı ise EC<sub>10</sub> değerlerinin azalmasına ve buna bağlı olarak da zehirliliğin artmasına neden olmaktadır.

Deneysel sonuçlar ile modelde hesaplama sonucu öngörülen veriler arasındaki ilişki Şekil 2, Şekil 3, Şekil 4 ve Şekil 5'te verilmektedir. Verilen şekillerden de görüldüğü gibi ÇO, KOİ ve TÇM arasında kurulan modelden hesaplanan EC<sub>10</sub> değerleri ile deneylerde ölçülen EC<sub>10</sub> değerleri büyük ölçüde örtüşmektedir.

Şekil 2. ÇO ile EC<sub>10</sub> ilişkisi

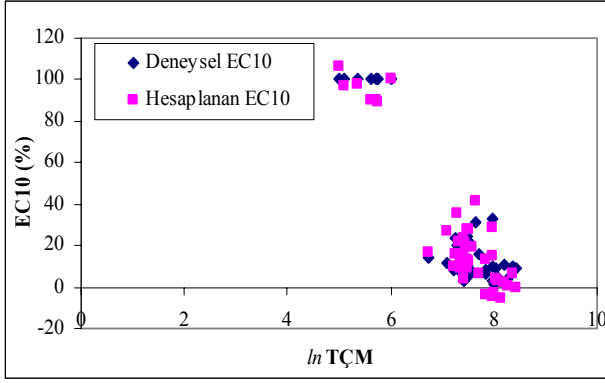
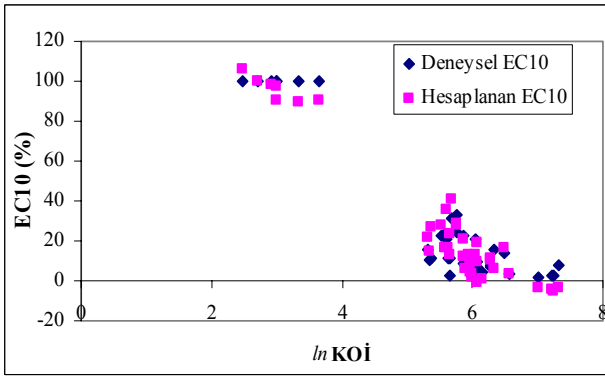
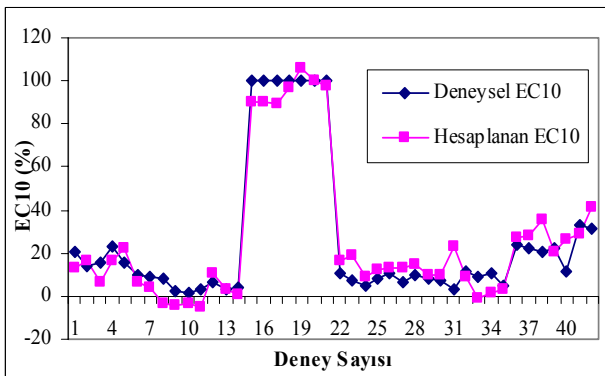
## Sonuçlar

Bu çalışma, havza yönetiminde deşarj-bağımlı ve deşarj-ağırlıklı sistemlerin farklı şekilde ele alınması gerekliliğini ortaya koymak ve endüstrileşmenin çok yoğun olduğu yerlerde bu sistemlerin sürdürülebilirliğinin sağlanması için kirletici parametrelerin yanında, zehirliliğine de bakılması gerekliliğini ortaya koymak amacıyla yapılmıştır. Ayrıca çok farklı karakterdeki atıksuların deşarj edildiği bu sistemlerde zehirliliğe neden olan parametrelerin belirlenmesi ve buna bağlı olarak bu havzada hangi parametreye kısıt konulması gerekliliğinin de araştırılması bu çalışmanın amaçlarındandır. Çalışma sonuçları aşağıdaki şekilde özetlenebilmektedir:

- Ergene Nehri ve kolları SKKY'ye göre IV. Sınıf su kalitesinde olup hiçbir yararlı kullanıma uygun değildir.

Tablo 4. Çoklu regresyon modeli oluşturulurken kullanılan verilerin regresyon istatistikleri

	Katsayılar	Standart Hata	t-istatistiği	P-değeri
Kesişim	144.59	18.38	7.86	$1.78 \cdot 10^{-9}$
ÇO	6.08	1.08	5.6	$2.04 \cdot 10^{-6}$
$\ln KOİ$	-10.55	2.40	-4.4	$8.45 \cdot 10^{-5}$
$\ln TÇM$	-10.36	2.99	-3.46	0.001

Şekil 3. TÇM ile  $EC_{10}$  ilişkisiŞekil 4. KOİ ile  $EC_{10}$  ilişkisiŞekil 5. Deneysel ve hesaplanan  $EC_{10}$  ilişkisi

- Deşarj-bağımlı ve deşarj-ağırlıklı sistemler, özellikle sanayinin çok yoğun ol-

duğu bu tip bölgelerde, sürdürülebilirliklerinin sağlanabilmesi için ayrı şekilde değerlendirilmeleri ve yönetilmeleri gereken sistemlerdir.

- Bu havzadaki alıcı ortamlardan alınan numunelerde, *Vibrio fischeri* organizmasını etkileyen kirletici parametrelerin özellikle KOİ ve TÇM olduğu görülmüştür.
- Nehir ve nehir kollarından alınan numunelerle *Vibrio fischeri* organizması kullanılarak yapılan zehirlilik deneylerinde özellikle kroma karşı hassasiyetinin düşük olduğu tespit edilmiştir.
- Ergene Havzası'nda, bölgenin özellikleri dikkate alınarak, kimyasal-bazlı ve zehirlilik-bazlı deşarj standartlarının birlikte kullanıldığı yeni standartlar geliştirilmelidir.

## Kaynaklar

- APHA, (1992). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 18<sup>th</sup> Ed., American Public Health Association, Washington D.C.
- Bayazıt, M. ve Oğuz, B., (1994). Mühendisler için istatistik, İ.T.Ü. İnşaat Fakültesi, Birsen Yayınevi, İstanbul.
- Bernard, C., Janssen R., Colin, J.R. ve Anne, L.D., (1997). Estimation of the hazard of landfills through toxicity testing of leachates: 2. Comparison of physico-chemical characteristics of landfill leachates with their toxicity determined with a battery of tests, *Chemosphere*, **35**, 11, 2783-2796.
- Brooks, B.W., Riley, T.M. ve Taylor, R.D., (2006). Water quality of effluent-dominated ecosystems: ecotoxicological, hydrological, and management considerations, *Hydrobiologia*, **556**, 365-379.
- Fulladosa, E., Desjardin, V., Murat, J-C., Gourdon, R. ve Villaescusa, I., (2006). Cr(VI) reduction into Cr(III) as a mechanism to explain the low sensitivity of *Vibrio fischeri* bioassay to detect chromium pollution, *Chemosphere*, **65**, 644-650.

- Guéguen, C., Gilbin, R., Pardos, M. ve Dominik, J., (2004). Water toxicity and metal contamination assessment of a polluted river: The Upper Vistula River (Poland), *Applied Geochemistry*, **19**, 153-162.
- Hutchings, M., Johnson, I., Hayes, E., Girling, A.E., Thain, J., Thomas, K., Benstead, R., Whale, G., Wordon, J., Maddox, R. ve Chown, P., (2004). Toxicity reduction evaluation, toxicity identification evaluation and toxicity tracking in direct toxicity assessment, *Ecotoxicology*, **13**, 475-484.
- ISO 11348-3, (1999). Determination of the Inhibitory Effect of Water Samples on the Light Emission of *Vibrio fischeri* (Luminescent bacteria test).
- Long, E.R., Sloane, G.M., Carr, R.S., Scott, K.J., Thusby, G.B. ve Wade, T.L., (1996). Sediment toxicity in Boston Harbor: Magnitude, extent and relationships with chemical toxicants, NOAA Technical Memorandum NOS ORCA 96, Silver Spring, Maryland.
- Manusadžianas, L., Balkelyte, L., Sadauskas, K., Blinova, I., Pöllumaa, L. ve Kahru, A., (2003). Ecotoxicological study of Lithuanian and Estonian wastewaters: Selection of the biotests, and correspondence between toxicity and chemical-based indices, *Aquatic Toxicology*, **63**, 27-41.
- McCulloch, W.L., Goodfellow, W.L. ve Black, J.A., (1993). Characterization, identification and confirmation of total dissolved solids as effluent toxicants, *Environmental Toxicology and Risk Assessment*, Second Volume, 724.
- Mladenov, N., Strzepek, K. ve Serumola, E.M., (2005). Water quality assessment and modeling of an effluent-dominated stream, the Notwane River, Botswana, *Environmental Monitoring and Assessment*, **109**, 97-121.
- Mount, D.R., Gulley, D.D., Hockett, J.R., Garrison, T.D. ve Evans, J.M., (1997). Statistical models to predict the toxicity of major ions to *Ceriodaphnia dubia*, *Daphnia magna* and *Pimephales promelas* (fethead minnow), *Environmental Toxicology and Chemistry*, **16**, 10, 2009-2019.
- Novotny, V., (2007). From wingspread to sustainable urban waters and watersheds, International Symposium and New Directions in Urban Water Management, September 12-14, Unesco, Paris.
- Onnis-Hayden, A., Meharg, R. ve Peary, R., (2006). Effluent-Dominated Rivers in US, Watershed Management, CIVG 262.
- Pivato, A. ve Gaspari, L., (2005). Acute toxicity test of leachates from traditional and sustainable landfills using luminescent bacteria, *Waste Management*, **26**, 1, 1148-1155.
- Sánchez-Meza, J.C., Pacheco-Salazar, V.F., Pavón-Silva, T.B., Guiérrez-García, V.G., Avila-González, C.J. ve Guerrero-García, P., (2007). Toxicity assessment of a complex industrial wastewater using aquatic and terrestrial bioassays *Daphnia pulex* and *Lactuca sativa*, *Journal of Environmental Science and Health*, **42**, 3, 1425-1431.
- SKKY, (2004). Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, 31 Aralık, 25687 Sayılı Resmi Gazete.
- TBMM Raporu, (2002). Ergene Nehri'ndeki kirliliğin ve çevreye etkilerinin araştırılarak alınması gereken önlemlerin belirlenmesi amacıyla kurulan (10/2,6) esas numaralı meclis araştırması komisyonu raporu.
- Villaescusa, I., Marti, S., Matas, C. ve Martinez, M., (1997). Chromium(IV) toxicity to luminescent bacteria, *Environmental Toxicology and Chemistry*, **16**, 5, 871-874.

## Ardışık kesikli reaktörde glikozun biyolojik aşırı fosfor giderimine etkisi

Gülsüm Emel ZENGİN\*, Nazik ARTAN, Takashi MINO

İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Programı, 34469, Ayazağa, İstanbul

### Özet

*Bu çalışmada evsel atıksularda yaygın olarak bulunan glikozun biyolojik fosfor giderimi üzerine etkisi incelenmiştir. Laboratuvar ortamında glikozla beslenen anaerobik-aerobik Ardışık Kesikli Reaktörler (AKR) işletilmiştir; çalışma süresince proses performansında ve mikrobiyal türlerde meydana gelen değişimler izlenmiştir. AKR'nin ilk döneminde Biyolojik Aşırı Fosfor Giderimi (BAFG) aktif olarak görülmüştür. Ancak reaktörün ikinci döneminde BAFG aktivitesi bozulmaya başlamış, son döneminde ise kabarma problemi ile karşılaşmış ve koşullar iyileştirilemediği için işletilmesine son verilmiştir. AKR'nin başlangıç döneminde laktik asit oluşması ve oluşan laktik asitin anaerobik süreçte tüketilmesi sonucu fermentasyon bakterileri ile fosfor depolayan organizmaların (PAO) biyolojik fosfor giderimini birlikte gerçekleştirdiği belirlenmiştir. Laktik asit bakterilerininin glikozu laktik asite fermente ettiği ve PAO'ların anaerobik fosfor salınımından enerji sağlayarak oluşan laktik asidi polihidroksialkonata (PHA) dönüştürdüğü düşünülmüştür. Bu dönemdeki mikroskopik gözlemlerde poli-P depolayan kokların yoğun olarak görülmesi ve filogenetik analiz sonucunda Firmicutes filumuna ait Lactococcus türlerinin mikrobiyal topluluğun önemli bir bölümü olarak tespit edilmesi bu varsayımı desteklemektedir. Ayrıca oluşan PHA'nın %77'sinin 3-hidroksivalerat (3HV) olması ve anaerobik süreçte laktik asitin tüketilmesi laktik asitin PAO'larca kullanılan esas karbon kaynağı olduğunu kanıtlamaktadır. AKR'nin 29'uncu gününde glikojen depolayan organizmalar (GAO) olarak tanımlanan Candidatus Competibacter Phosphatis türü filogenetik analizde yoğun olarak gözlemlenmiş ve BAFG aktivitesinin bozulmasının bu türün baskı hale gelmesinden kaynaklandığı belirlenmiştir. 29'uncu günle birlikte glikojen tüketiminin önemli miktarda artması, glikoz tüketimine karşı salınan fosfor değerinin (0.07 mol P/ mol C) düşmesi sistemde GAO'ların aktif olduğunu göstermektedir.*

**Anahtar Kelimeler:** *Biyolojik aşırı fosfor giderimi, fosfat depolayan organizmalar, glikojen depolayan organizmalar, glikoz.*

\*Yazışmaların yapılacağı yazar: Gülsüm Emel ZENGİN. E-posta: zengingul@itu.edu.tr; Tel: (212) 285 65 40.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Programı'nda tamamlanmış olan "Microbial community and metabolism of enhanced biological phosphorus removal" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 13.01.2009 tarihinde dergiye ulaşmış, 23.02.2009 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 30.06.2010 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

## The effect of glucose on the enhanced biological phosphorus removal in a sequencing batch reactor

### Extended abstract

Since short chain fatty acid (SCFA) is believed to be the favorable substrates for biological phosphorus removal, the majority of the studies on enhanced biological phosphorus removal (EBPR), focus on the metabolism of acetate. However EBPR process can also occur successfully with organic substrates other than acetate. A wide range of organic substances like carboxylic acids, sugars and amino acids can be taken up anaerobically by phosphate accumulating organisms (PAO) enriched sludges but the metabolism of these organic substrates is not clear yet. Hence, the effect of carbon sources other than acetate on EBPR has to be considered deeply. The composition of the organic substrates in domestic wastewater varies remarkably among countries and/or wastewater treatment plants and glucose is a significant simple sugar found widely in wastewaters with an important role in biochemical pathways. EBPR mechanism with glucose found wide interest but results of the reported studies in the related literature are not consistent with each other indicating many different mechanisms of anaerobic uptake and storage of glucose can act in favor of, or against EBPR.

The objective of this study was to investigate the effect of glucose feeding on the performance of the enhanced biological phosphorus removal process. The effect of glucose on process performance and microbial community was studied by operating laboratory-scale alternating anaerobic-aerobic sequencing batch reactors (SBRs).

The SBR fed with glucose as sole carbon source achieved biological phosphorus removal but deteriorated gradually along the operation of the reactor. During the good EBPR period (day 9), 63% of the glucose fed to the reactor was metabolized within 10 minutes of the anaerobic period and a rapid increase in glycogen concentration observed which showed the conversion of external glucose into glycogen. Lactate and acetate were detected in the supernatant and pH was dropped upon the glucose addition which indicated that part of the glucose was fermented to mainly lactate and to small amount of acetate. The results of the molecular analysis performed during this period showed the presence of many diverse fermentative bacteria proving clearly

the glucose fermentation. It is assumed that lactate was the major substrate converted to polyhydroxyalkanoates (PHA) by PAOs due to the significant amount of 3-hydroxyvalerate (3HV) formation and low level of glycogen consumption under anaerobic conditions. But if lactate was the only substrate uptaken by PAOs to be converted to PHA, lactate should be metabolized to acetyl-CoA and propionyl-CoA equally to maintain the redox balance which will result in formation of 3HV and 3-hydroxy-2-methylbutyrate (3H2MB) only. However 12% of the PHA was consisted of 3-hydroxy-2-methylvalerate (3H2MV) and small amount of glycogen was also consumed. Hence glycogen consumption together with lactate changed the ratios of acetyl-CoA and propionyl-CoA metabolized which could explain the formation of 3H2MV. Thus PHA was thought to be derived not only from the lactate but also from glycogen and from small amount of acetate fermented from glucose. The EBPR activity was remarkably deteriorated on the 29<sup>th</sup> day of the SBR operation. The occurrence and predominance of *Candidatus Competibacter Phosphatis* detected on day 29 sludge was significant. 17% of the  $\gamma$ -Proteobacteria were closely related to the *Candidatus Competibacter Phosphatis*. They were postulated as putative glycogen accumulating organisms (GAO) as they compete with PAOs. The dominance of GAOs detrimentally affects phosphorus removal by out-competing the PAOs since glycogen can be used as the energy source and reducing power for PHA accumulation reducing the dependency on polyphosphate degradation for energy supply. The significant increase in glycogen consumption was in accordance with the predominance of GAOs on day 29. The decrease in the total phosphorus content of the sludge (4.3% of the MLVSS) and phosphate release/carbon uptake ratio (0.07 mol P/mol C) indicated clearly the abundance of GAOs over PAOs. SBR was ended due to the bulking problem at the 54th day of operation. In the beginning of the operation of the SBR, the fermentation products were depleted at the end of the anaerobic period but in the latter phase of the operation significant amounts of fermentation products were detected at the end of the anaerobic period and these fermentation products probably stimulated the growth of filamentous bacteria. The lactate accumulation at the end of the anaerobic phase was related to the abundance of GAOs over PAOs.

**Keywords:** Enhanced biological phosphorus removal, phosphate accumulating organisms, glycogen accumulating organisms, glucose.

## Giriş

Biyolojik Aşırı Fosfor Giderimi (BAFG) için en elverişli karbon kaynağı kısa zincirli uçucu yağ asitleri olduğundan BAFG ile ilgili çalışmaların önemli bir kısmı asetat metabolizması üzerinedir. Ancak biyolojik fosfor giderimi, asetat dışındaki birçok farklı organik karbon kaynağı ile de gerçekleştirilmektedir. Fosfor biriktiren organizmalarca zenginleştirilmiş biyokütle, anaerobik ortamda karboksilik asitler, şekerler ve aminoasitler gibi organik maddeleri hücre içine alabilmektedir. Ancak çoğunun anaerobik metabolizmaları henüz bilinmemektedir. Dolayısıyla asetat dışındaki karbon kaynaklarının BAFG üzerine etkisinin araştırılması önem kazanmaktadır.

Basit şekerlerden glikoz, atıksularda yaygın olarak bulunur ve biyokimyasal süreçlerdeki rolü önemlidir. Glikozun BAFG üzerine etkisi ile ilgili yapılan çalışmalara bakıldığında sonuçların tutarlı olmadığı; glikozun karbon kaynağı olarak kullanılmasının biyolojik fosfor giderimine olumlu/olumsuz etki gösterebildiği gözlemlenmiştir. Literatürde yer alan çalışmaların çoğunda, tek karbon kaynağı olarak glikozun kullanılması durumunda fosforun atıksulardan giderilmesinde problemler gözlemlenmiştir. Cech ve diğerleri (1993) glikozla beslenen ve fosfor gideriminin zayıf olduğu BAFG sistemlerinde G-bakterilerinin baskın olduğunu tespit etmişlerdir. G-bakterilerin çoğalmasıyla birlikte biyolojik fosfor gideriminin kötüleştiğini çünkü G-bakterilerinin karbon kaynağını anaerobik ortamda hücre içine alabilmek için polifosfat yerine glikojeni enerji kaynağı olarak kullanabildiklerini öne sürmüşlerdir. G-bakterileri kok şeklinde dörtlü hücreler halinde gözlenen, filogenetik olarak çeşitli, Gram-pozitif veya Gram-negatif özellikte morfolojik bir tanımlamadır. Mino ve diğerleri (1998) glikojeni aerobik olarak depolayabilen ve anaerobik ortamda karbon kaynağını hücre içine alabilmek ve polihidroksialkonat (PHA) olarak depolayabilmek için gerekli enerjiyi glikojeni tüketerek sağlayan bu organizmalara fenotik bir tanımlama olan glikojen depolayan organizmalar (GAO) terimini önermiştir. GAO'ların tek tür olmadığı, mikrobiyal çeşitliliğe sahip olduğu

ve anaerobik ortamda asetat ve glikozu, glikojen ve PHA olarak depolayabildiği belirlenmiştir (Liu vd., 1996). Crocetti ve diğerleri (2002), fosfor giderimi zayıf olan bir BAFG sisteminden alınan çamurdan 16S rDNA gen klon kütüphanesi oluşturarak, *Gammaproteobacteria* grubunda yer alan hedef bakteriler için FISH probu dizayn etmiştir. *Candidatus Competibacter phosphatis* olarak isimlendirilen bu organizmalar, GAO fenotipine tamamen uyumamaktadır.

Randall ve diğerleri (1994), fosfor biriktiren organizmaların (PAO) anaerobik ortamda glikozu doğrudan hücre içine alamadığını ve anaerobik ortamda PAO'ların glikozu tüketebilmesi için öncelikle glikozun kısa zincirli yağ asitlerine dönüşmesi gerektiğini vurgulamıştır. BAFG veriminin glikoz fermentasyonu ile doğrudan ilişkili olması nedeniyle glikozun fosfor giderimini olumsuz etkileyebildiğini belirtmiştir. Yürüttükleri bu çalışmada, glikoz hızlıca fermentasyon bakterileri dışındaki organizmalarca hücre içine alındığı için biyolojik fosfor gideriminin gerçekleşmediği sonucuna varılmıştır. Bununla birlikte BAFG sistemlerinde glikozu karbon kaynağı olarak kullanarak kararlı bir biyolojik fosfor giderimi sağlayan çalışmalar da bulunmaktadır. Wang ve diğerleri (2002) uzun anaerobik reaksiyon süresi, yüksek konsantrasyonda glikoz beslenmesi ve kısa aerobik reaksiyon süreleri gibi spesifik işletme koşulları uygulandığında glikozun biyolojik fosfor giderimine olumsuz etkide bulunmadığını öne sürmüştür. Ancak asetatla beslenen sistemlerin aksine anaerobik fosfor salımının daha düşük olduğu ve 3-hidroksivalerat (3HV) monomerince zengin PHA oluştuğu görülmüştür. Liu (1998) glikozla beslenen BAFG sistemlerinde fosfor giderimi ile çamurun karbonhidrat içeriği arasında doğrudan bir bağlantı olduğunu bulmuştur; işlettikleri sistemde fosfor gideriminin iyi olduğu başlangıç döneminde çamurun karbonhidrat içeriğinin düşük değerlerde olduğunu gözlemlemiştir. İşletme koşulları değişmediği halde, biyolojik fosfor gideriminin zamanla kötüleştiği ve buna bağlı olarak biyokütlenin karbonhidrat içeriğinin de arttığı görülmüştür. Jeon ve diğerleri (2000) BAFG sistemlerine karbon kaynağı

olarak glikoz beslendiğ inde iki farklı mikrobiyal topluluk tarafından biyolojik fosfor gideriminin gerç ekleşt iğ ini ö ne sürmüştür. Önerdikleri modelde, laktik asit üreten organizmalar, glikozu hücre içinde glikojen olarak depolamakta ve bu reaksiyon için gerekli enerjiyi glikozun glikolizi sırasında laktik asit oluşmasıyla açığ a çıkan ATP ile karşılamaktadır. Laktik asit üreten organizmaların sentezledikleri 1 mol glikojene karşın 1 mol laktik asit üretilmiştir. Sentezlenen glikojenin çoğ u depo polimeri olarak depolanmakta, bir kısmı da PHA'ya dönüştürölmektedir. Laktik asit üreten organizmaların enerjiyi çoğ alma için kullanan diğ er asidojenik bakterilerden farklı olarak glikojen depolayabilmek için gerekli enerjiyi laktik asit üreterek sağ layan fakültatif bakteriler olduğ u belirtilmiştir. Modelde göre, ikinci aşamada PAO'lar üretilen laktik asidi daha yavaş bir prosesle PHA olarak depolamakta ve gerekli enerjiyi de polifosfatın hidrolizinden sağlamaktadır.

Bu çalışmanın amacı, glikozun biyolojik aşırı fosfor gideriminin performansı ve mikrobiyal populasyon dinamiğ i üzerine etkisini incelemektir. Bu amaçla, laboratuvar ortamında, glikozla beslenen anaerobik-aerobik ardışık kesikli reaktörler iş letilerek sistem performansı ve mikrobiyal türlerdeki değ iş im izlenmiştir.

### Materyal ve yöntem

Laboratuvar ölçekli ardışık kesikli reaktör (AKR), anaerobik-aerobik konfigürasyonda, 20°C sıcaklık değ erine ayarlanmış izotermal bir odada iş letilmiştir. Reaktörün hacmi 10 L'dir. Ardışık kesikli reaktörün ç amur yaşı 8 gün, hidrolitik bekletme süresi 10 saat olarak ayarlanmıştır. AKR günde 4 çevrimiçi çalışacak şekilde programlanmıştır. Bir çevrimiçi, 30 dakika doldurma, 90 dakika oksijensiz faz, 150 dakika oksijenli faz, 60 dakika ç ökelme ve 30 dakika boşaltma olmak üzere toplam 6 saattir. Ç ökelme fazı sonunda 6 L üst faz reaktörden boşaltılmakta ve konsantre edilmiş organik madde ve 4 L besleme ç özeltisi musluk suyu ile birlikte reaktöre pompalanmaktadır. Ç amur yaşı, aerobik faz sonunda alınan fazla ç amurla 8 güne ayarlanmaktadır. Reaktörün pH değ eri 6.8–7.2 değ erleri arasında pH kontrolör kullanılarak 0.1 N HCl

ve 0.1 N NaOH ile sağ lanmaktadır. Zorunlu oksijensiz ortam, azot gazı verilerek reaktördeki ç özünmüş oksijenin giderimi ile sağ lanmıştır. Oksijenli ortam için hava difüzörler aracılığ ıyla reaktöre beslenmiştir. AKR zamanlama cihazı ile kontrol edilmektedir. Organik ve inorganik besleme ç özeltilerini içeren sentetik atıksuyun içeriğ i Tablo 1'de verilmiştir. Fosforun ç ökelmesini engellemek için besleme ç özelteleri ayrı ayrı hazırlanmıştır. Nitrifikasyonu engellemek için AKR'ye Allylthiourea (ATU) eklenmiştir. Aktif ç amur, Tokyo kentinde bulunan bir BAFG mekanizmasıyla çalış an bir atıksu arıtma tesisinden alınmıştır. Organik madde kaynağ ı olarak glikoz kullanılmıştır. Reaktöre 160 mg C/L (425 mg KOİ/L) glikoz ve 12.5 mg P/L fosfor beslenerek KOİ/P oranı 34 olarak ayarlanmıştır.

AKR her hafta fosfat, nitrat, nitrit, asetat, propiyonat, laktik asit, glikojen, PHA, toplam fosfor (TP), ç özünmüş organik karbon (Ç OK), AKM ve UAKM ölçülerek ve detaylı çevrimiçi analizleri yapılarak takip edilmiştir. Fosfat, nitrit, nitrat ve laktik asit ölçümü iyon kromatografi (761 Compact IC, Metrohm Ltd.) ve kapiler elektroforez (CIA, Waters) ile gerç ekleştirilmiştir. Uçucu yağ asitleri (UYA), organik asit analizi kolonu SCR-101H (Shimadzu, Japan) ve dalgaboyu 210 nm'deki UV detektörü ile yüksek-performans sıvı kromatografi (HP 1100 Series, Agilent Technologies) cihazında ölçölmüştür. Ç OK analizi TOK ölçüm cihazı (TOC-500, Shimadzu, Japan) ile yapılmıştır. Glikojen ölçümü için modifiye fenol-sülfürik asit yöntemi uygulanmıştır (Dubois vd., 1956). AKM ve UAKM standart metotlara göre yapılmıştır (Japan Sewage Works Association, 1997). Toplam fosfor (TP) ölçümü için standart yöntemler uygulanmıştır (1995). PHA, Satoh ve diğ erleri, 1996 tarafından belirtildiğ i şekilde ç amurun metanolitik ayrışmasının ardından gaz kromatografi (GC-14A/FID, Shimadzu) cihazında ölçölmüştür.

Aktif ç amur, Gram boyama ve Metilen mavisi boyama ile rutin olarak gözlenmiş, detaylı mikrobiyal tür analizi için AKR'den aerobik fazın bitiminde aktif ç amur örnekleri alınarak analizi gerç ekleştirilmiştir. Ç amurdan DNA eks-

traksiyonu için FastDNA SPIN toprak kiti (BIO101, Carlsbad, USA) kullanılmıştır. Polimeraz zincir reaksiyonu (PCR), GeneAmp PCR system model 9600 (Perkin-Elmer) ve T3 Thermocycler (Biometra, Germany) ile yürütülmüştür. PCR amplifikasyonu için universal 27f ve 1492r primerleri kullanılmıştır. 27f – 1492r primer seti için uygulanan termal program sırasıyla, 95°C’de 10 dakika süreyle ön-inkübasyon, 94°C’de 25 çevrimlik 30 saniye süren denatürasyon, 48°C’de 30 saniye bağlanma ve 72°C’de 3 dakika uzama şeklindedir. Son uzama için örnekler 72°C’de 10 dakika süreyle inkübe edilmiştir. Çoğaltılan DNA, elektroforez ile doğrulanmıştır (i-Mupid Mini Agarose Gel Electrophoresis Apparatus System Advance Co. Ltd., Tokyo, Japan). PCR ürünleri QIAQuick PCR kiti (QIAGEN, Germany) ile saflaştırılmıştır. Saflaştırılan PCR ürünleri QIAGEN PCR-Klonlama kiti (QIAGEN, Germany) ile üretici firmanın talimatnamesine göre klonlanmıştır. Klonların sekans analizleri MacroGen (Korea) tarafından gerçekleştirilmiştir. Sekans analizlerinin homoloji araştırması GenBank veri tabanında Basic Local Alignment Search Tool (BLAST) programı ile yürütülmüştür. Dizlenme çalışmaları için CLUSTAL W programı kullanılmıştır. Filogenetik ağaç, moleküler evrim genetik analizi (MEGA4) programı ile çizilmiştir.

*Tablo 1. Sentetik atıksuyun içeriği*

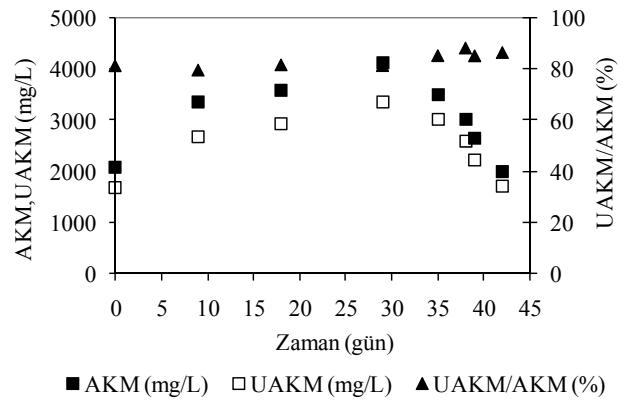
I. Besleme Çözeltisi	Stok (g/5 L)	II. Besleme Çözeltisi	Stok (g/5 L)
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> NO <sub>6</sub>	100	KCl	21
Yeast extract	5	NH <sub>4</sub> Cl	8.8
CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	4.4	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10.8
MgCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	45.35	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	9
		KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	7
		ATU	2

## Deneysel çalışma sonuçları

Glikozla beslenen laboratuvar ölçekli AKR’nin BAFG aktivitesinde, 2 ay süresince belirgin değişimler gözlemlenmiştir. Reaktörün ilk döneminde fosforun, anaerobik fazda üst faza salınımı ve aerobik fazda hücre içine alınması artarak devam etmiş ve biyolojik fosfor giderimi

aktif olarak görülmüştür. Ancak reaktörün ikinci döneminde (10 ile 35’inci günler arası) populasyon dinamiğinde meydana gelen değişimlerle birlikte BAFG aktivitesi bozulmaya başlamıştır. 35’inci günden itibaren ise kabarma problemi ile karşılaşmıştır ve koşullar iyileştirilemediği için 54’üncü günde işletmeye son verilmiştir. Şekil 1’de reaktördeki AKM ve UAKM değerlerinin zamana göre değişimi verilmektedir. AKR’nin ikinci periyodunda AKM değerleri 3000 – 4000 mg/L aralığında iken, 29’uncu günden itibaren kademeli olarak 2000 mg/L değerine düştüğü gözlemlenmiştir.

Çamurdaki TP içeriği ve üst fazdaki fosfor konsantrasyonlarındaki değişim BAFG aktivitesini gösteren önemli parametrelerdir. Atıksu arıtma tesisinden alınan orijinal çamurda TP içeriği %3.3 iken, 9’uncu günde bu değer %6.5 değerine yükselmiş, 29’uncu günde ise %4.3 değerine düşmüş ve 42’inci günde %1.8 değerine inmiştir; 42’inci günde gözlenen çamurdaki TP değeri BAFG mekanizmasının tamamen sona erdiğini göstermektedir (Şekil 2). Verilen bu değerler, aerobik faz sonunda UAKM bazında TP sonuçlarıdır.



*Şekil 1. AKM ve UAKM konsantrasyonlarının zamana göre değişimi*

Reaktörün başlangıç döneminde anaerobik fazda üst faza 9.7 mg P/L fosfat salınmış, anaerobik fazı takip eden aerobik fazda ise 13.5 mg P/L fosfat hücre içine alınmıştır. En yüksek fosfat salınımı (39 mg P/L) ve hücre içine alınımı (40 mg P/L) 9’uncu günde gözlemlenmiştir. Reaktörün 29’uncu gününde fosfat salınımı ve hücre içine alımı sırasıyla 18.1 mg P/L ve 18.2 mg P



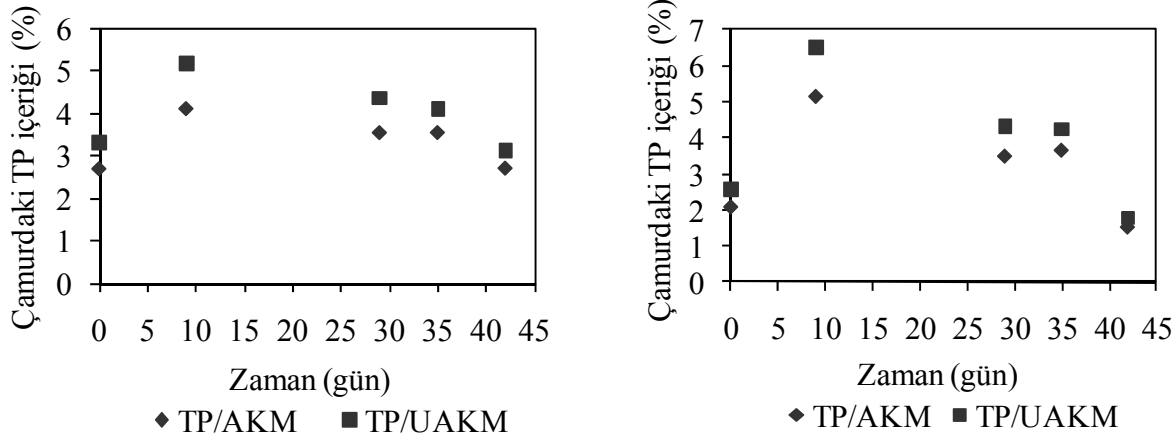
/L olarak ölçülürken, bu değerler 42'inci günde sırasıyla 11.6 mg P /L ve 4.5 mg P /L değerlerine düşmüştür (Şekil 3).

Anaerobik ve aerobik fazlarda üst fazda fermentasyon ürünleri ölçülmüştür. Laktik asidin AKR'nin işletildiği süre boyunca, BAFG aktivitesinden bağımsız olarak anaerobik fazda oluştuğu ancak aerobik fazda tüketim hızının BAFG aktivitesine bağılı olarak değiştiği belirlenmiştir. Asetat oluşumu ise sadece 9'uncu günde gözlemlenmiştir. AKR'nin işletilmesi sırasında aerobik ve anaerobik fazlarda zamana bağılı ölçülen laktik asit konsantrasyonları Şekil 4'te verilmektedir. Şekilden de görüldüğü üzere reaktörün 9'uncu gününde, glikoz hızlıca laktik aside fermente olmakta ve anaerobik faz sırasında tüketilmektedir. 29'uncu günde ise, anaerobik fazda oluşan laktik asitin tüketimi yavaşlamaktadır. 29'uncu günden sonra ise laktik

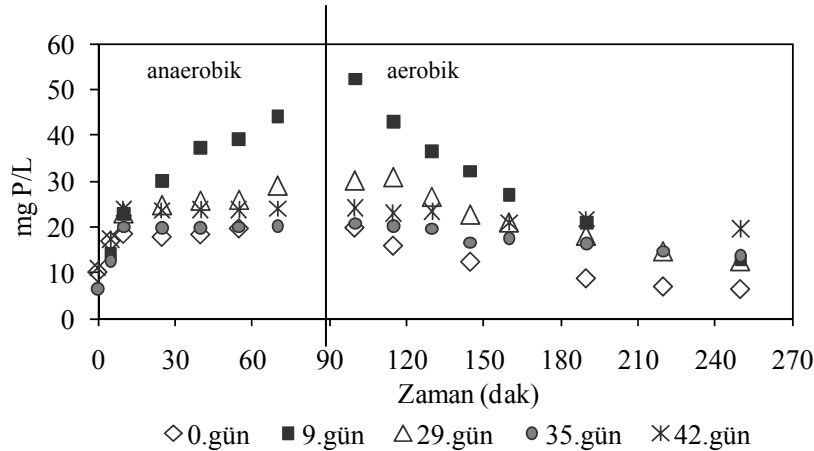
asitin anaerobik fazda tüketilmediği gözlemlenmiştir.

AKR'de sistem performansını izlemek için çamur yaşına bağılı olarak seçilen günlerde detaylı çevrimiçi analizler yürütülmüştür. Çevrim içi analizlerde anaerobik ve aerobik fazlardaki fosfor transformasyonu dışında karbon transformasyonunu belirleyen ÇOK, fermentasyon ürünleri, glikojen ve PHA gibi diğ er önemli parametreler de izlenmiştir. 9'uncu günde yapılan detaylı çevrimiçi analiz sonuçları Şekil 5'te görülmektedir.

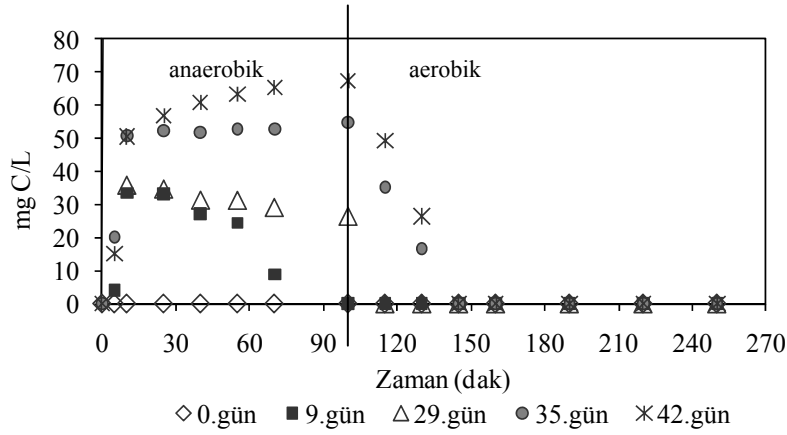
Anaerobik fazın ilk 10 dakikasında ÇOK konsantrasyonu hızlı bir şekilde 60 mg C/L değerine düşmektedir. Aynı anda fermentasyon ürünlerinden laktik asit ve asetat oluşumu gözlemlenmektedir. Laktik asit anaerobik süreçte hücre içine alınmakta ve anaerobik fazın sonunda



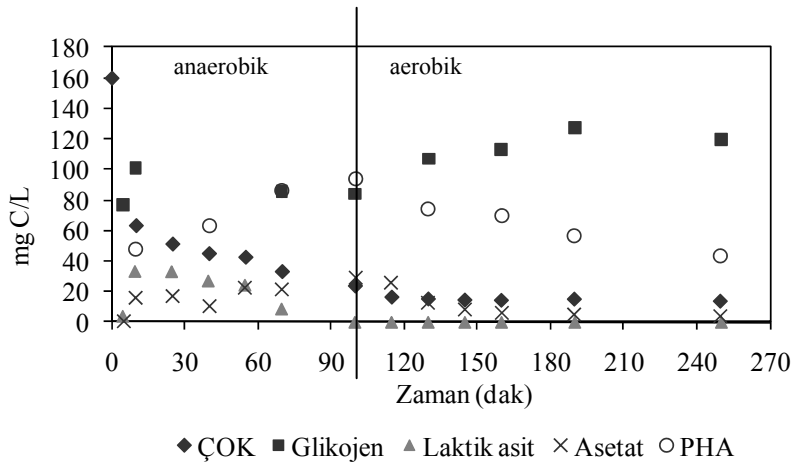
Şekil 2. Çamurdaki toplam fosfor içeriğinin zaman göre değişimi



Şekil 3. AKR'de çevrim içinde gözlenen fosfat profili



Şekil 4. AKR'de çevrim içinde gözlenen laktik asit profili



Şekil 5. 9'uncu gün detaylı çevrimiçi analiz sonuçları

tamamen tüketilmektedir. Anaerobik fazdaki glikojen tüketiminin oldukça düşük olduğu görülmüştür. Anaerobik süreçte 49.4 mg C/L PHA birikmiştir ve sonraki aerobik süreçte PHA'nın tamamı metabolize edilmiştir. Literatürde yer alan çalışmalarda da rapor edildiği üzere, biriken PHA'nın önemli bir kısmı 3-hidroksivaleratdan (3HV) meydana gelmektedir. Anaerobik faz sonunda biriken PHA'nın %77'si 3HV iken 3-hidroksibütirat (3HB), 3-hidroksi-2-metilvalerat (3H2MV) ve 3-hidroksi-2-metilbütirat (3H2MB) oranları sırasıyla %8, %12 ve %3 olarak hesaplanmıştır. Wang ve diğerleri (2002)'nin çalışmalarında glikozla besledikleri reaktörde 3HV, PHA'nın %83'ünü kapsamaktadır. Hollender ve diğerleri (2002) glikozlu BAFG sistemlerinde PHA'nın %88'nin PHV olduğunu rapor etmiştir. Jeon ve Park (2000) ise

3HV/PHA oranını %60 olarak hesaplamıştır. Liu ve diğerleri (1996) glikoz ve laktik asit beslediği BAFG sistemlerinde 3HV/PHA oranını sırasıyla %87 ve %82.6 olarak gözlemlemiştir.

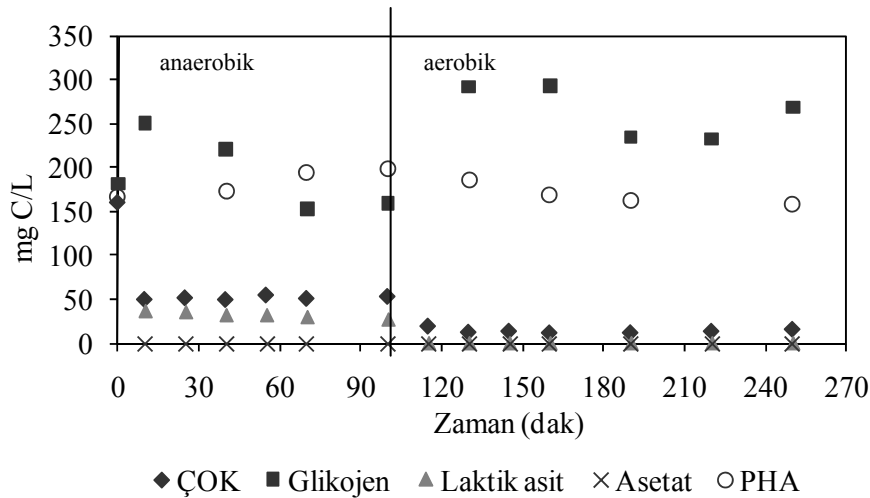
29'uncu günde gerçekleştirilen detaylı çevrimiçi analiz sonuçları Şekil 6'da verilmiştir. ÇOK konsantrasyonu anaerobik fazın hemen başında 160 mg C/L değerinden 50 mg C/L değerine düşmüş ve anaerobik süre boyunca çok değişmemiştir. Oluşan tek fermentasyon ürünün laktik asit olduğu gözlemlenmiş ancak anaerobik fazda tüketilmediği görülmüştür. Anaerobik fazı takip eden aerobik fazda ise laktik asit tamamen tüketilmiştir. Asetat oluşumu ise gözlemlenmemiştir. 9'uncu güne kıyasla glikojen tüketiminin 54 mg C/L değerine artması glikojen biriktiren organizmaların varlığını işaret etmektedir.

BAFG aktivitesindeki düş üş , PHA oluş umuna da yansımıştır, PHA birikimi 31.9 mg C/L olarak ölçülmüştür. 29. günde de PHA'nın yine ağı rlıklı olarak 3HV'den oluş tuğ u ancak 9'uncu güne kı yasla daha düşük bir oranda olduğ u tespit edilmiştir. Anaerobik faz sonunda biriken PHA'nın %68'i 3HV iken 3HB, 3H2MV ve 3H2MB oranları sırasıyla %6, %24 ve %2 olarak hesaplanmıştır. Reaktörün 9'uncu ve 29'uncu günlerinde ölçülen biyokütlenin PHA kompozisyonu Ş ekil 7'de gösterilmektedir. Biyolojik fosfor giderimindeki kötüleş me, anaerobik koş ullarda biriken PHA miktarını azaltırken, PHA kompozisyonunu etkilememiştir.

AKR'nin iş letildiğ i süre boyunca gerçekleştirilen mikroskobik gözlemler morfolojik olarak farklı bakterilerin varlığını göstermiştir. Mikroskobik gözlemlerde, bakterilerin morfolojilerini belirleyebilmek için Gram Boyama ve Metilen-mavisi Boyama yöntemleri uygulanmıştır. Başlangıçta Gram-negatif kok şeklinde hücreler ile birlikte çok az miktarda filamentli organizmalar görülmüştür. 9'uncu günde gözlemlenen metilen mavisi ile boyama sonucu menekşe rengine boyanan kümeler içindeki koklar Poli-P birikimini göstermektedir ki bu dönemde gözlenen iyi BAFG aktivitesi ile de tutarlıdır. 29'uncu günde dör t lü koklar belirgin şekilde baskın hale gelmiştir. Literatürde, glikozun GAO'ların çoğ almasına neden olduğ u vurgulanmıştır ve GAO'lar dör t lü koklar şeklinde görülen belirgin bir morfolojiye sahiptir. 35'inci

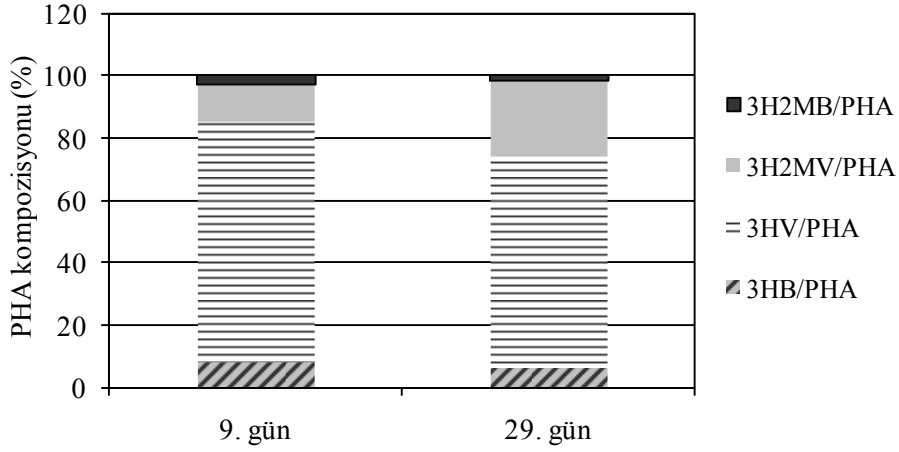
günde yapılan gözlemler açık bir şekilde filamentli organizmaların baskın hale geldiğ ini göstermektedir ve 29'uncu güne benzer şekilde dör t lü koklar belirgin şekilde gözlemlenmiştir. (Ş ekil 8). *Type 0803* ve *Nostocoida Limicola II* isimli iki ana filamentli organizma görülmüştür.

9'uncu ve 29'uncu gündeki mikrobiyal türlerdeki değ iş imi incelemek amacıyla PCR-klonlama yöntemi uygulanmıştır. 200 adet bakteriyel gen klonunun analiz sonuçlarının BLAST veri bankası ile karşılaştırılması sonucunda oluşturulan taksonomik sınıflandırma Ş ekil 9'da gösterilmiştir. 9'uncu günde mikrobiyal topluluğ un önemli bir bölümünün *Firmicutes* filumu olduğ u ve laktik asit bakterileri olarak da tanımlanan *Lactococcus sp.* türleri ile yakından ilgili olduğ u gözlemlenmiştir. 29'uncu günde ise bu filumun tamamen yok olduğ u belirlenmiştir. Filogenetik analizin en önemli sonuçlarından biri 29'uncu günde *γ-Proteobacteria* filumunun %17'sinin *Candidatus Competibacter phosphatis* türü ile yakından ilgili olmasıdır. Glikojen biriktiren organizmalar (GAO), BAFG sistemlerinde biyolojik fosfor gideriminin kötüleş mesinden sorumlu olarak düşünölmektedir ve *Candidatus Competibacter phosphatis*, GAO olarak tanımlanmıştır (Crocetti vd., 2002). GAO'ların baskın olduğ u durumlarda glikojen, enerji ve indirgeme gücü kaynağ ı olarak kullanılarak enerji kaynağ ı olarak kullanılan polifosfatın hidrolizine gereksinimi azaltmaktadır.

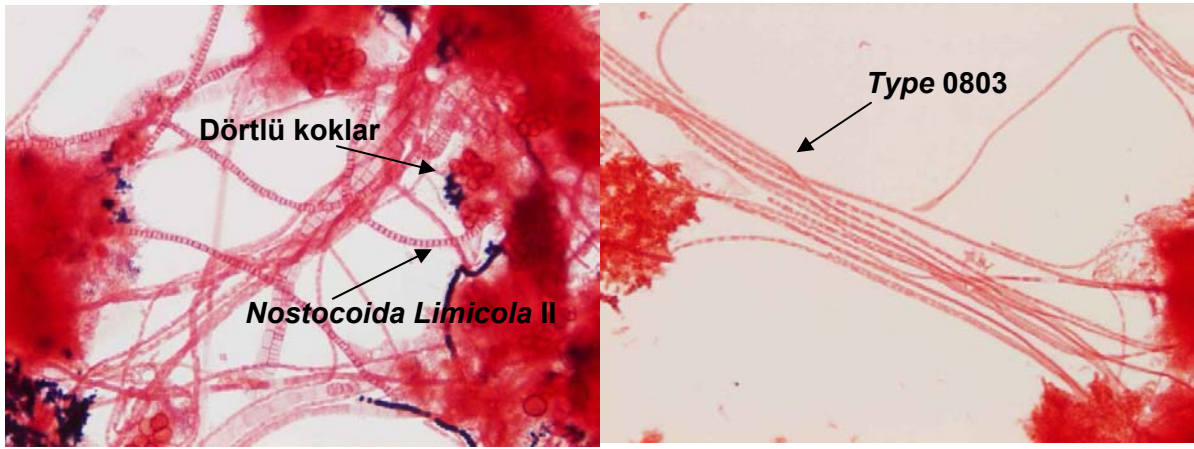


Ş ekil 6. 29'uncu gün detaylı çevrimiçi analiz sonuçları

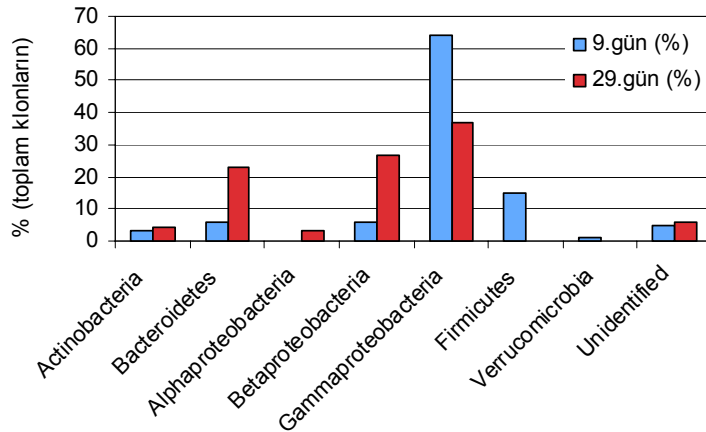
*Ardışık kesikli reaktörde glikozun biyolojik aşırı fosfor giderimine etkisi*



*Şekil 7. 9'uncu ve 29'uncu günlerde biyokütlenin PHA kompozisyonu*



*Şekil 8. 29'uncu günde Gram boyama ile mikroskopik gözlem*



*Şekil 9. Aktif çamur örneklerinden oluşturulan 16S rDNA klon kütüphanesi*

Genel olarak fosfor biriktiren organizmaların glikozu, anaerobik koşullarda doğrudan hücre içlerine alamadıkları ancak glikozun kısa zincirli yağ asitlerine dönüştürüldüğü zaman tüket-

bildikleri bilinmektedir. Moleküler analiz sonuçlarında gözlemlenen pek çok farklı fermentasyon bakterilerinin varlığı glikoz fermentasyonunu kanıtlamaktadır. Çalışma sonuçlarına ben-

zer şekilde Kong ve diğ erleri (2001) de glikozla beslenen BAFG sistemlerinde laktik asit bakterilerinin yoğun olarak görülmekte olduğunu rapor etmiştir. Jeon ve Park (2000), glikozun organik madde kaynağı olarak kullanıldığı durumda, BAFG'nin gerçekleşebilmesi için 2 farklı bakteri türünün ortamda olmasının gerekli olduğunu vurgulamıştır. Bunlardan laktik asit bakterileri, glikozu laktik aside fermente etmekte ve fosfat biriktiren organizmalar anaerobik fosfor salınımdan enerji sağlayarak oluşan laktik asidi PHA'ya dönüştürmektedir. Bu varsayım, BAFG mekanizmasının iyi olduğu dönemde laktik asidin anaerobik fazda tamamen tüketilirken, BAFG mekanizmasının kötüleştiği dönemde laktik asit tüketiminin azalmasını açıklamaktadır. AKR'nin başlangıç döneminde laktik asit oluşması ve oluşan laktik asitin anaerobik fazda tüketilmesi sonucu fermentasyon bakterileri ile Poli-P bakterilerinin biyolojik fosfor giderimini birlikte gerçekleştirdiği belirlenmiştir. Fermentasyon bakterilerinin glikozu fermente etmesi sonucunda PAO'ların fermentasyon ürünlerini anaerobik fazda hücre içlerine aldığı ve PHA'ya dönüştürdüğü düşünülmüştür. Belirgin oranda 3HV oluşumu ve anaerobik fazda laktik asidin tüketilmesinden dolayı laktik asidin PAO'larca kullanılan esas karbon kaynağı olduğu sonucuna varılmıştır. Oluşan PHA'nın %77'sinin 3HV'den oluşması literatürde sunulan çalışmalarla örtüşmektedir.

Satoh ve diğ erleri (1992) tarafından laktik asit için önerilen metabolik modelde, laktik asit redoks dengesini sağlamak için asetil-CoA'ya ve propiyonil-CoA'ya eşit olarak parçalanarak 3HV ve 3H2MB bileşenlerinden oluşan PHA'ya dönüşmektedir. Ancak bu çalışmada, PHA'nın %12'sinin 3H2MV olduğu ve buna paralel olarak az miktarda glikojen tüketildiği belirlenmiştir. Bu sonuçlardan hareketle, laktik asitle birlikte tüketilen glikojenin asetil-CoA ve propiyonil-CoA oranlarını değiştirerek diğ er PHA bileşenlerine ek olarak 3H2MV oluşumuna neden olduğu düşünülmüştür.

AKR'nin 29'uncu gününde *Candidatus Competibacter phosphatis* baskın halde gözlemlenmiştir. BAFG sistemindeki kötüleşmenin bu türün baskın hale gelmesinden kaynaklandığı

düşünülmüştür çünkü GAO'lar fosfat biriktiren organizmalara karşı baskın olduğu durumlarda glikojen, enerji ve indirgeme gücü kaynağı olarak kullanılmakta ve enerji kaynağı olarak kullanılan polifosfata gereksinimi azaltmaktadır. Mikrobiyal analiz sonuçlarına paralel olarak 29'uncu günde önemli miktarda glikojen tüketiminin artması, karbon kaynağı tüketimine karşın salınan fosfor değerinin (0.07 mol P/ mol C) düşmesi sistemde GAO'ların aktif olduğunu göstermektedir.

## Sonuçlar

Glikozla beslenen ardışık kesikli reaktörde başlangıçta biyolojik fosfor giderimi yüksek verimde gerçekleştirilmiştir. Ancak biyolojik aşırı fosfor giderim aktivitesi reaktörün işletimi süresince kademeli olarak kötüleşmiştir.

Glikozun karbon kaynağı olarak kullanılması durumunda; fermentasyon bakterilerinin varlığının biyolojik fosfor gideriminin gerçekleşebilmesi için önemli olduğu görülmüştür. Glikozun fermentasyonu sonucu oluşan laktik asitin fosfat depolayan organizmalarca esas karbon kaynağı olarak tüketildiği ve 3HV'ce zengin PHA olarak hücre içinde depolandığı belirlenmiştir. Dolayısıyla laktik asit bakterileri ile fosfat depolayan organizmaların biyolojik fosfor giderimini birlikte gerçekleştirdiği sonucuna varılmıştır.

Yüksek konsantrasyonda glikoz beslenmesinin literatürde yer alan çalışmaların aksine glikojen metabolizmasını ve dolayısıyla glikojen depolayan organizmaların çoğalmasını desteklediği ve biyolojik aşırı fosfor giderim aktivitesinin bozulmasına neden olduğu bu çalışma ile gösterilmiştir.

## Kaynaklar

- Cech, J.S. ve Hartman, P., (1993). Competition between polyphosphate and polysaccharide accumulating bacteria in enhanced biological phosphate removal systems, *Water Research*, **27**, 7, 1219-1225.
- Crocetti, G.R., Banfield, J.F., Keller, J., Bond, P.L. ve Blackall, L.L., (2002). Glycogen accumulating organisms in laboratory scale and

- full-scale wastewater treatment processes, *Microbiology*, **148**, 3353-3364.
- Dubois, M., Gilles, K.A., Hamilton, J.K., Rebers, P.A. ve Smith, F., (1956). Colometric method for determination of sugars and related substances, *Analytical Chemistry*, **28**, 350-356.
- Hollender, J., van der Krol, D., Kornberger, L., Gierden, E. ve Dott, W., (2002). Effect of different carbon sources on the enhanced biological phosphorus removal in a sequencing batch reactor, *World Journal of Microbiology and Technology*, **18**, 355-360.
- Jeon, C.J. ve Park, J.M., (2000). Enhanced biological phosphorus removal in a sequencing batch reactor supplied with glucose as a sole carbon source, *Water Research*, **34**, 7, 2160-2170.
- Kong, Y.H., Beer, M., Seviour, R.J., Lindrea, K.C. ve Rees, G.A., (2001). Structural and functional analysis of the microbial community in an aerobic: anaerobic sequencing batch reactor (SBR) with no phosphorus removal, *Systematic and Applied Microbiology*, **24**, 597-609.
- Liu, W.T., Mino, T., Nakamura, K. ve Matsuo, T., (1996). Glycogen accumulating population and its anaerobic substrate uptake in anaerobic-aerobic activated sludge without biological phosphorus removal, *Water Research*, **30**, 1, 75-82.
- Liu, Y.H., (1998). Relation between sludge carbohydrate content and biological phosphate removal, *Water Research*, **32**, 5, 1635-1641.
- Mino, T., van Loosdrecht, M.C.M. ve Heijnen, J.J., (1998). Microbiology and biochemistry of the enhanced biological phosphate removal process. *Water Research*, **32**, 11, 3193-3207.
- Randall, A.A., Benefield, L.D. ve Hill, W.E., (1994). The effect of fermentation products on enhanced biological phosphorus removal, polyphosphate storage, and microbial population dynamics, *Water Science and Technology*, **30**, 6, 213-219.
- Satoh, H., Mino, T. ve Matsuo, T., (1992). Uptake of organic substrates and accumulation of polyhydroxyalkanoates linked with glycolysis of intracellular carbohydrates under anaerobic conditions in the biological excess phosphate removal processes, *Water Science and Technology*, **26**, 5-6, 933-942.
- Satoh, H., Ramey, W.D., Koch, F.A., Oldham, W.K., Mino, T. ve Matsuo, T., (1996). Anaerobic substrate uptake by the enhanced biological phosphorus removal activated sludge treating real sewage, *Water Science and Technology*, **34**, 1-2, 9-16.
- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, (1995). 19th edn. American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC, USA.
- Wang, N., Peng, J. ve Hill, G., (2002). Biochemical model of glucose induced enhanced biological phosphorus removal under anaerobic condition, *Water Research*, **36**, 49-58.

# Katı atık depolama alanı sızıntı sularının Anaerobik Akışkan Yataklı Reaktör’de arıtılabilirliği

Hakkı GÜLŞEN\*, Mustafa TURAN

İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programı, 34469, Ayazağa, İstanbul

## Özet

Katı atık depolama alanı sızıntı suyunun kalitesi oldukça değişken olup birçok endüstriyel atıksuya göre daha geniş aralıkta bir kirlilik yüküne sahiptir. Bu çalışmada, İstanbul Avrupa yakası, Kemerburgaz (Odayeri) katı atık düzenli depolama alanı sızıntı sularının Anaerobik Akışkan Yataklı Reaktör’de (AAYR) arıtılabilirliği araştırılmıştır. Çalışmanın yapıldığı akışkan yataklı reaktörün çapı 10 cm, yüksekliği 165 cm, etkili hacmi 13 L’dir. Yatak malzemesi olarak 0.5 mm’lik filtre kumu kullanılmış ve sabit yatak yüksekliği 70 cm’dir. Organik Yükleme (OLR) sekiz kademede sırasıyla 2.5; 4.5; 8; 12; 18; 27; 37 ve 20 kgKOİ/m<sup>3</sup>-gün olarak yapılmıştır. Giderilen KOİ başına üretilen gaz miktarı parametresi izlenerek reaktör kontrol altında tutulmuştur. KOİ giderimi, birinci kademede %80’ler civarında iken, sonraki kademelerde %90’lar seviyesine ulaşmış ve sistem yaklaşık 6 haftada kararlı hale gelmiştir. Yükleme artırıldıkça biyogaz üretimi de artmıştır. Sekiz kademede gerçekleştirilen organik yüklemelerde biyogaz üretimleri, 14 - 203 L/gün arasında değişmiştir. Sistem her yükleme kademesinde kararlı hale ulaştığında, giderilen KOİ başına üretilen toplam gaz miktarı 0.51-0.53 L/gKOİ<sub>gid</sub>.gün olarak elde edilmiştir. Yapılan ölçümlerde toplam gazdaki metan içeriği %75 olarak bulunmuştur. Reaktörün üç noktasından (30, 80 ve 110 cm) kum numuneleri alınarak biyofilm gelişimi izlenmiştir. Tutunmuş biyokütle konsantrasyonunun ( $X_{att}$ ) taban ve tepe noktaları arasındaki değer farkı %3 ile %38 arasında değişmiştir. Yaklaşık yedi ayda ortalama biyokütle konsantrasyonu 70.000 mgUAKM<sub>att</sub>/L değerine erişmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Sızıntı suyu, anaerobik arıtma, akışkan yataklı reaktör, biyogaz üretimi.

\*Yazışmaların yapılacağı yazar: Hakkı GÜLŞEN. gulsenh@itu.edu.tr; Tel: (212) 285 37 76.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programı’nda tamamlanmış olan “Katı atık depolama alanı sızıntı sularının anaerobik akışkan yataklı reaktörde arıtılabilirliği” adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 27.02.2009 tarihinde dergiye ulaşıp, 03.06.2009 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 30.06.2010 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

## Treatability of landfill leachate treatment in anaerobic fluidized bed reactors

### Extended abstract

The sanitary landfill method for ultimate disposal of municipal and industrial solid wastes is widely used in many countries around the world. The leachate generated from a landfill site containing organic, inorganic and heavy metal compounds, is a complex mixture with foul odour.

The flow rate and composition of sanitary landfill leachate vary depending on the site, season and age of the landfill. Leachate from young landfill is usually high-strength wastewaters consisted of 10000 - 70000 mg/L COD, pH of 7-8 and several toxic/hazardous components.

The main applicable methods for leachate treatment include biological, chemical and physical treatment processes. Many investigators have studied treatment of the sanitary landfill leachate using coagulation-flocculation, electro-Fenton method, Sequencing Batch Reactor (SBR), combined electro-Fenton oxidation and SBR, membrane processes Upflow Anaerobic Sludge Blanket (UASB) reactors and moving-bed biofilm process.

The fixed film reactors such as biofilter and fluidized bed reveal a greater efficiency than the conventional systems. The advantage of fluidized bed processes is the accumulation of a large amount of biomass by natural attachment, including high volumetric flow rates, short retention times and good stability performance. The fluidized bed technology has been successfully applied for the treatment of industrial wastewaters, and also the removal of nitrate, phosphorus and refractory/toxic organic.

The Anaerobic Fluidized Bed Reactors (AFBR) have many advantages over the aerobic treatment processes due to lower energy costs and low sludge production. These reactors have been operated with different wastewaters and a large range of organic loading rate values between 3-150 gCOD/L day.

Anaerobic fluidized bed reactors have been applied to different wastewaters for various Volumetric Loading Rates (VLR) ranging from a few kg COD/m<sup>3</sup>.d to as much as 150-180 kg COD/m<sup>3</sup>.d. Although anaerobic biological processes often present the most economical solutions for high strength

wastewater treatment, Advanced Oxidation Processes (AOPs) provide an effective means of treating biorefractory compounds with efficient process control.

In this study, treatability of leachate from Odayeri sanitary landfill located on the European part of Istanbul was investigated in an anaerobic fluidized bed reactor. The experiments have been performed in a pilot-scale fluidized bed reactor having an inner diameter of 10 cm, a height of 165 cm and an effective volume of 13 L. The reactor media was typical filter sand having an arithmetic mean diameter of 0.5 mm and a fixed bed height of 70 cm.

The AFBR experiments were carried out by increasing the Organic Loading Rate (OLR) from 2.5 to 37 kg COD/m<sup>3</sup>.day in eight operating steps. During 270 days of the operation, the feed rate ( $Q_f$ ) and the Hydraulic Retention Time (HRT) were 13 L/d and 1 day, respectively.

Ammonia removal efficiency appeared to be very low, however, ammonia inhibition did not occur during the study. COD removal increased from 80% to 90% with increasing organic loading rates and the AFBR attained steady state conditions with a COD removal of 90% after 6 weeks.

The AFBR systems have the characteristics of three-phase fluidized bed reactors due to the biogas formation. Therefore, the classic solid-liquid fluidized bed can be obtained introducing a correction factor for the biogas effects. Biogas production in the AFBR continuously increased during the leachate treatment process.

The biogas production rate ( $Q_{gas}$ ) (L/d) obtained as 14 L/d after 20 days of the operation, also increased with increasing the OLR and the influent COD. Good biogas production yield ( $Y_{gas}$ ) was obtained as 0.51-0.53 L biogas per g COD<sub>rem</sub> with a methane (CH<sub>4</sub>) content of 75%.

The attached biomass concentration ( $X_{att}$ ) amounted to about 90% of the total biomass concentration and showed an increase throughout the bed between the ranges 3-38%. The mean attached biomass concentration also increased up to 70000 mgVSS<sub>att</sub>/L in the last two months.

**Keywords:** Landfill leachate, anaerobic treatability, fluidized bed reactor, biogas production.



## Giriş

Atıksuların anaerobik akışkan yataklı reaktörlerde arıtılması üzerine dünyada birçok araştırma yapılmasına rağmen, sızıntı sularının bu reaktörlerde arıtılabilirliği ile ilgili çalışmalar oldukça sınırlıdır.

Katı atık depolama alanı sızıntı suyu kalitesi oldukça değişken olup, depolama alanındaki katı atığın derinliği ve türü, depolama yaşı, geri devreden sızıntı suyunun oranı, depolama alanı tasarımı ve işletilmesi gibi pek çok faktöre bağlı olarak değişim göstermektedir. Sızıntı suları, katı atıkların ana bileşenlerinden kaynaklanan organik ve inorganik iyonlar ile ağır metaller dışında mikrokirleticileri de içerebilmektedirler.

Birçok araştırmacı, sızıntı sularının koagülasyon-flokülasyon (Amokrane vd., 1997), elektro-Fenton metodu (Gau ve Chang, 1996), anaerobik ardışık kesikli reaktör, anaerobik hibrit yataklı reaktör (Timur ve Öztürk, 1999; İnanç vd., 2000; Loukidou ve Zouboulis, 2001), anaerobik akışkan yataklı reaktör (Gülşen vd., 2002) ve yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı reaktörde (Öztürk vd., 1999a,b) arıtılabilirliği üzerinde çalışmalar yürütmüştür.

Anaerobik akışkan yataklı reaktörler, hem mezofilik (35°C) hem de termofilik (55°C) olarak çalıştırılabilmektedir (Diez Blanco vd., 1995). Bu tip reaktörlerde biyokütle, akışkan haldeki 0.1- 0.6 mm çaplı kum, antrasit, aktif karbon, doğal kil gibi ince tanecikli yatak malzemesi yüzeyinde tutunmaktadır. Akışkanlaştırılmış yatak malzemesinin özgül yüzeyi 2000-3000 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> gibi yüksek değerlere, biyokütle konsantrasyonları da 30000 mg/L'nin üzerine çıkabilmektedir.

Sızıntı suyunun KOİ değeri çok geniş bir aralıkta değişmekte olup ilk üç yılda konsantrasyon 10000-60000 mg/l arasındadır (Ehrig, 1989; Knox ve Jones, 1979). Akışkan yataklı biyofilm reaktörleri, yüksek hızda su ve/veya hava ile devamlı olarak hareketin sağlandığı biyofilm prosesleridir (İza, 1996). Bu reaktörlerde çok yüksek organik yüklere (40-60 kg KOİ/m<sup>3</sup>.gün) çıkılabilmekte ve düşük hidrolik bekleme sürelerinde (1.5-3 saat) çalışılabilmektedir (Gülşen

vd., 2004a; Turan ve Öztürk, 1996; Öztürk, 1999; Turan, 2000).

Wu ve diğerleri (1988), sıcaklığın, anaerobik sızıntı suyu arıtımına etkisini araştırmışlardır. Söz konusu çalışmada ham sızıntı suyunun anaerobik arıtımında 1.07-2.16 kgKOİ/ m<sup>3</sup>.gün'lük yüklemde %90'ın üstünde bir giderme verimi sağlanmıştır. Hidrolik bekleme süresi 5-20gün, sıcaklık 23-30°C aralığında ve biyogaz üretimi 0.27-0.31 m<sup>3</sup>CH<sub>4</sub>/kgKOİ<sub>gid</sub>'dir. 11°C'de KOİ gideriminin %22'ye ve biyogaz üretiminin 0.16 m<sup>3</sup>CH<sub>4</sub>/kgKOİ<sub>gid</sub> değerine düştüğü tespit edilmiştir.

Anaerobik Akışkan Yataklı Reaktörlerde (AAZR), biyokütle küçük çaplı ağır destek tanecikleri (partiküller) üzerindeki biyofilm tabakası olarak gelişebilmektedir. Biyotaneceklerin akışkan halde tutulabilmesi için, yüksek orandaki geri devir akımı ile yeterli yukarı akış hızının sağlanması gerekmektedir.

AAZR'lerin askıda çoğalan tipte biyokütellerin hakim olduğu sistemlere göre önemli üstünlükleri vardır. Bu tip reaktörlerde yatağın akışkanlaşmasını sağlamak için gerekli yukarı akış hızları 25 – 40 m/sa gibi yüksek değerlere ulaşabilmektedir. Özgül yüzeyi 3000 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>'e ulaşılan küçük çaplı tanecikler (0.2-0.8 mm) üzerindeki biyofilm halinde tutunan biyokütle konsantrasyonu 60 kg/m<sup>3</sup> değerine kadar çıkabilmektedir (Cooper vd., 1984; Heijnen vd., 1991).

Yüksek aktif biyokütle konsantrasyonu sebebiyle, AAZR'lerde çok yüksek arıtma kapasitelerine ulaşabilmektedir. Bu nedenle AAZR'ler, çok kompakt, az yer kaplayan ve son 15 yıldan bu yana yaygın olarak kullanılan yüksek hızlı arıtma sistemleri olarak gündeme gelmektedir.

Bu çalışmada, katı atık depolama alanı sızıntı sularının anaerobik akışkan yataklı reaktörde arıtılabilirliği araştırılmış, sistem için optimum organik yükleme oranı belirlenerek, verimliliği ve pratikte uygulanabilirliği değerlendirilmiştir.

## Materyal ve metod

### Pilot sistem

Bu çalışmada, İstanbul, Kemerburgaz (Odayeri) katı atık depolama alanından temin edilen sızıntı

sularının anaerobik akışkan yataklı reaktörde arıtılabilirliği incelenmiştir. Arıtmada kullanılan pilot-ölçekli akışkan yataklı reaktörün iç çapı 100 mm, yüksekliği 1.65 m ve efektif hacmi 13 L'dir. Reaktörde, ortalama çapı  $d_s = 0.5$  mm, yoğunluğu  $\rho_s = 2.65$  g/cm<sup>3</sup>, küresellik katsayısı  $\psi = 0.75$  ve sabit yatak yüksekliği  $h = 70$  cm olan tipik filtre kumu kullanılmıştır. Besleme ve geri devir akımları, reaktör tabanındaki konik dağıtıcıdan akışkan yatak ortamına pompalanmaktadır (Şekil 1). Sızıntı suyunu beslemede dozaj pompası kullanılmış olup, besleme debisi 13 L/gün mertebesindedir. Akışkan yatağın genişmesi Richardson –Zaki denkleminde hesaplanmıştır.

$$U/U_i = \varepsilon^n \quad (1)$$

$$U_i/U_o = 10^{-d/D} \quad (2)$$

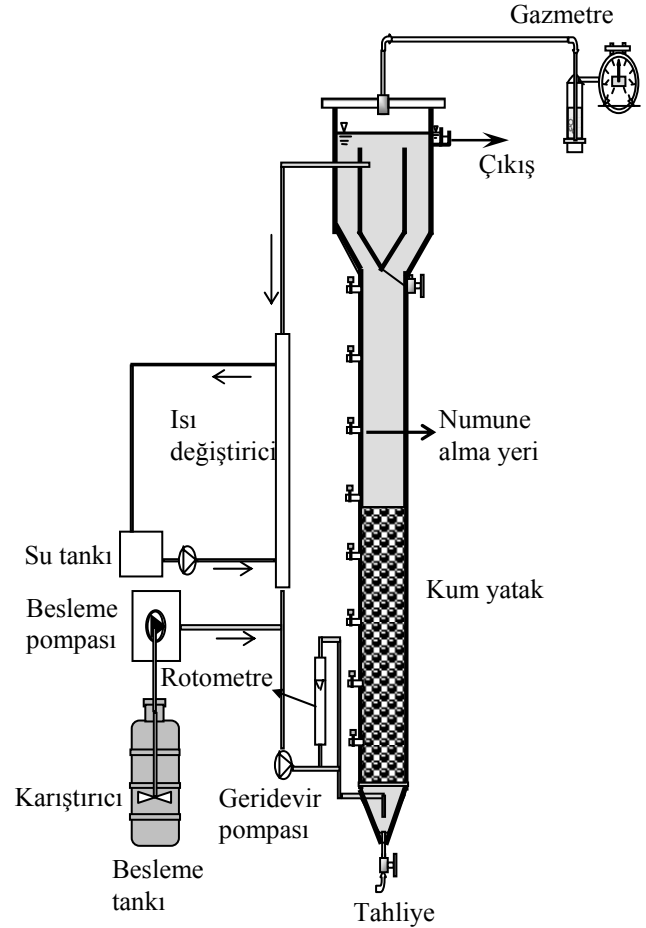
Burada,  $U$  = ortalama hız,  $\varepsilon$  = gözeneklilik,  $n$  = genişleme katsayısı,  $U_i$  = durdurma hızı,  $U_o$  = tanecik çökme hızı,  $d$  = tanecik çapı ve  $D$  = kolon çapıdır. Yatak genişleme katsayısı  $n = 3.4$  ve tanecik çökme hızı  $U_o = 8.2$  cm/s olarak bulunmuştur. Geri devir pompasının debisi 400 L/sa iken, yukarı akış hızı 1.42 cm/s ve yatak porozitesi  $\varepsilon = (1.42/8.2)^{1/3.4} = 0.597$  olmaktadır. Minimum akışkanlaşma hızı 0.62 cm/s olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, genişleme oranı  $E_b$  (%) = 32 olarak bulunmuştur (Gülşen ve Turan, 2004c).

Reaktör ısıyı sirkülasyon hattında yerleştirilmiş bir ısı değiştirici ile kontrol edilmiştir. Giriş pH değerleri 7-8 arasında değişmiştir. Sistem işletmeye alınırken, Tekel-Paşabahçe anaerobik arıtma tesisi çıkış suyu ile aşılanarak bir hafta kapalı devre çalıştırılmıştır. İşletme parametreleri; hidrolik bekleme süresi = 1 gün, reaktör girişindeki KOİ 2500-37000 mg/L, yukarı akış hızı 1-1.4 cm/s ve hacimsel organik yükleme 2.5-37 kgKOİ/m<sup>3</sup>.gün olarak uygulanmıştır. Çalışmalar 35°C de mezofilik ortamda yapılmıştır. Akışkanın dinamik viskozitesi =  $0.73 \times 10^{-2}$  g/cm.s dir.

### DeneySEL tasarım

Kemberburgaz (Odayeri) düzenli katı atık depolama alanı 1995'den beri faaliyettedir. Çalışmada besleme için kullanılan sızıntı suyu

numuneleri katı atık (çöp) depolama alanından haftada bir getirilmiş ve buzdolabında saklanmıştır. Bu çalışmada pilot sistem, İstanbul Tekel-Paşabahçe Şişecam fabrikası, anaerobik yukarı akışlı çamur yataklı reaktörün üst fazından alınan süpernatant ile 2/3 oranında aşılama yapılmıştır (Gülşen ve Turan, 2004b).



Şekil 1. Pilot ölçekli anaerobik akışkan yataklı reaktörün şematik diyagramı

Orijinal sızıntı suyu kuvvetli bir atıksu olduğundan (KOİ 10000-70000 mg/L), deneylerde AAYR sisteminin düşük bir yükten başlayarak yükü artırmak suretiyle kademeli yüklenmesi ve performansının izlenmesi amaçlanmıştır. Bu nedenle, orijinal sızıntı suyu klorlanmış musluk suyu ile seyreltilerek, AAYR sistemi sekiz farklı kademedeki yüklenmiştir. KOİ giderme verimi maksimuma ulaştığında organik yük kademeli olarak artırılmıştır. Bu çalışmada, organik yükleme oranları 2.5 ve 37 kgKOİ/m<sup>3</sup>.gün arasında sekiz kademedeki uygulanmıştır.

Orijinal sızıntı suyunda anaerobik arıtma için gerekli olan miktarda fosfor bulunmamaktadır. Sızıntı suyunun fosfor ihtiyacına bağlı olarak KOİ/N/P= 500/7/1 oranını sağlamak için sızıntı suyuna fosforik asit ilavesi yapılmıştır.

Numuneler çöp depolama alanının en alt seviyesinde bulunan 200 m<sup>3</sup> hacimli bekletme havuzundan alınmıştır. Karakterizasyonda zamana bağlı olarak meydana gelebilecek değişimler çalışma süresince takip edilmiştir.

Reaktörün çıkış sularında pH, alkalinite, sıcaklık her gün, KOİ, Toplam Kjehdahl Azotu (TKN), amonyak azotu (NH<sub>3</sub>-N), Askıda Katı Madde (AKM) ve Uçucu Askıda Katı Madde (UAKM) ölçümleri haftada 3 kez yapılmıştır. Ayrıca gaz üretimi de kaydedilerek giderilen KOİ başına üretilen gaz miktarı izlenerek reaktör kontrol altında tutulmuştur (Tablo 1).

*Tablo 1. Deneysel çalışmada kullanılan depolama sahası sızıntı suyu karakteri*

Parametre	Konsantrasyon (mg/L)
pH	7 - 8
KOİ	10000 - 70000
TKM	37500 - 46000
TÇM	17000 - 35700
TKN	1630 - 2750
NH <sub>3</sub> -N	1030 - 2350
PO <sub>4</sub> -P	6.8 - 16.2
Alkalinite	2500 - 6000

Sızıntı suyu besleme tankındaki çökelmeyi önlemek için Heidolph marka bir karıştırıcı ile sürekli karıştırılmıştır. Reaktördeki pH ve sıcaklık, sırasıyla, WTW pH 330 model pH metre ve Julabo LC4 F model sıcaklık kontrolör kullanılarak ölçülmüştür. Biyogaz üretimi ölçümleri için Ritter TG 05 marka gaz metre kullanılmıştır. Giriş ve çıkış KOİ, sıcaklık, pH, alkalinite, TKN, NH<sub>3</sub>-N, AKM ve UAKM ölçümleri Standart Metodlara göre belirlenmiştir (APHA, 1999).

Biyogaz kompozisyonu (CO<sub>2</sub> ve CH<sub>4</sub> içeriği), termal iletkenlik dedektörü (TCD) (taşıyıcı gaz

akımı 20 mL N<sub>2</sub>/dk) ile donanımlı Hewlett Packard 4890 A model gaz kromatografisi (GC) ile belirlenmiştir. Gaz numuneleri, paslanmaz çelik (1.8 m x 0.6 cm) Porapak Q (100/120 ağ yapılı) kolon ile izotermal olarak ayrılmıştır. Kolon, enjektör ve dedektör sıcaklıkları sırasıyla 50, 50 ve 220°C'ye ayarlanmıştır. Gaz kromatografisinin kalibrasyonu her okuma öncesinde standart gaz (%60 CH<sub>4</sub> ve %40 CO<sub>2</sub>) ile yapılmıştır. Standart gaz ve gaz numuneleri 0.3 mL Gastinght şırınga ile enjekte edilmiştir.

Ayrıca biyokütle ölçümleri için, genişmiş yatak numunesi (biyokütle ve sızıntı suyu) reaktör kolonunun üç farklı yüksekliğinden (30, 80 ve 110 cm) numune musluklar vasıtasıyla alınmıştır. Bu numuneler, bir seramik evaporatör diski içinde 105°C'de 24 saat kurutulmuş ve 550°C'de 1 saat yakılmıştır (Hsu ve Shieh, 1993). Bunların ağırlıkları arasındaki birim reaktör hacmi başına fark, toplam Uçucu Askıda Katı Madde (UAKM<sub>toplam</sub>) olarak toplam biyokütle konsantrasyonunu (X<sub>toplam</sub>) vermektedir. Çıkış Uçucu Askıda Katı Madde (UAKM<sub>çıkış</sub>) konsantrasyonu, askıda biyokütle (X<sub>sus</sub>) olarak ölçülmektedir. Tutunmuş biyokütle konsantrasyonu (X<sub>att</sub>) ise numunedeki X<sub>toplam</sub> ve X<sub>sus</sub> konsantrasyonları arasındaki fark konsantrasyon (UAKM<sub>att</sub>) olarak elde edilmektedir.

### **Deneysel bulgular ve değerlendirme**

Anaerobik akışkan yataklı reaktör, başlangıç KOİ'si 2500 mg/L, debisi 13 L ve bekletme süresi 1 gün olarak işletmeye alınmıştır. KOİ giderme verimi stabil hale geldiğinde giriş KOİ konsantrasyonu artırılarak organik yükleme ayarlanmıştır.

Giriş KOİ'leri sırasıyla 4500, 8000, 12000, 18000, 27000, 37000 ve 20000 mg/L'dir. Bu giriş KOİ'lerine karşılık gelen organik yükleme oranları ise 2.5, 4.5, 8, 12, 18, 27, 37 ve 20 kgKOİ/m<sup>3</sup>.gün'dür. Organik yükleme, ilk üç kademede yüzde yüze yakın oranlarda daha sonraki kademelerde ise yüzde elli oranlarında artırılmıştır (Tablo 2).

Tablo 2. AAYR'ün işletme parametreleri ve arıtma performansı

OLR (kgKOİ/ m <sup>3</sup> .gün)	KOİ (mg/L)		E (%)	Q <sub>gaz</sub> (L/gün)
	Giriş	Çıkış		
2.5	2520	430	83	13.8
4.5	4490	535	88	26
8	8130	825	90	49
12	12010	1210	90	73
18	18015	2000	89	108
27	27025	3050	89	163
37	37010	6750	82	203
20	20020	2150	92	120

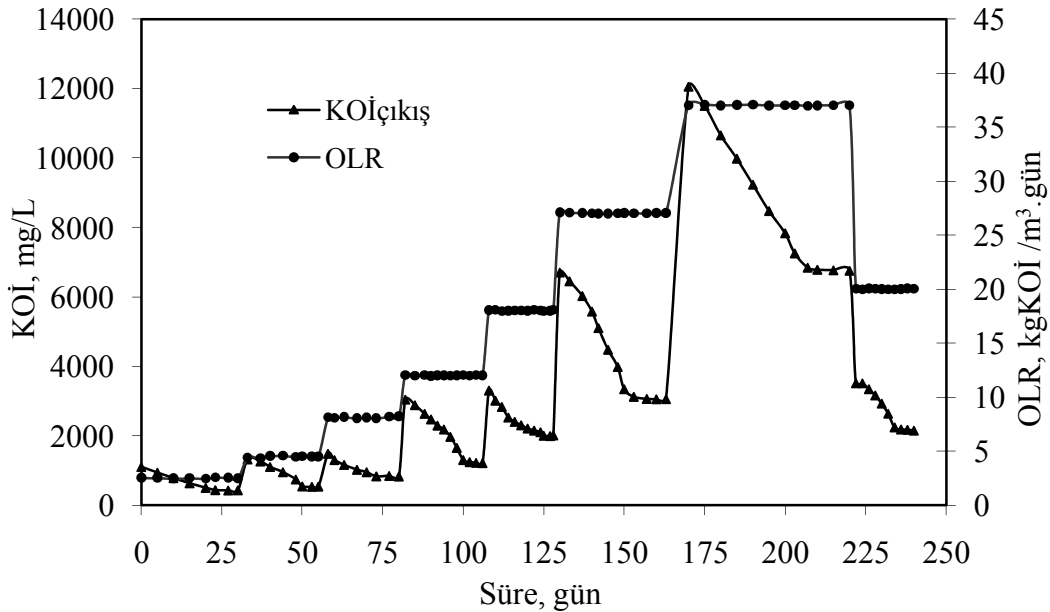
### KOİ giderimi

Her yükleme artışından sonra KOİ giderme verimi bir miktar düşmüş ancak yaklaşık üç hafta sonunda tekrar stabil hale ulaşmıştır. Bundan dolayı sistemde üç haftada bir yükleme artışı yapılabileceği sonucuna varılmıştır. Çıkış KOİ değerleri, giderme verimine bağlı olmaksızın, organik yükleme arttıkça yükselmiştir. Bu değerler sırasıyla 430, 535, 825, 1210, 2000, 3050, 6750 ve 2150 mg/L'dir (Şekil 2). KOİ giderimi birinci yüklemede %80'ler mertebesinde iken bundan sonraki yüklemelerde %90'lar seviyesine ulaşmıştır. 37 kgKOİ/m<sup>3</sup>.gün yüklemesinde KOİ gideriminde ani bir düşüş meydana gelerek

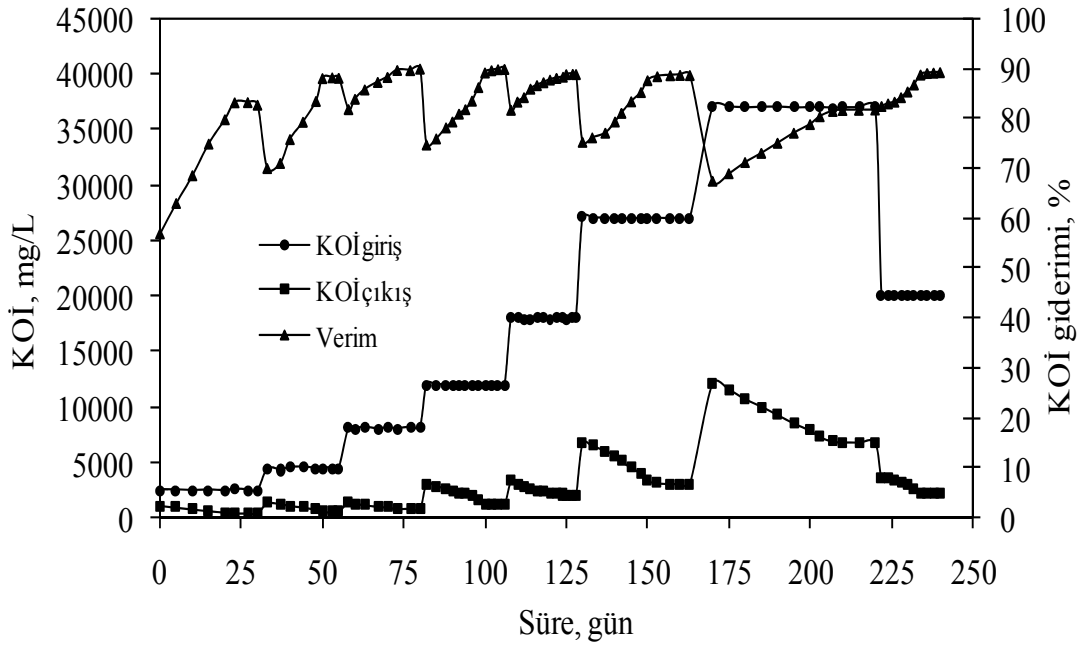
%80'ler seviyesine inmiştir (Şekil 3). Bu verim düşüşünden sonra sistem sabit 20 kgKOİ/m<sup>3</sup>.gün yüklemesinde çalıştırılmaya devam edilmiş ve giderme verimi tekrar %90'lara yükselmiştir. Yapılan çalışmada sistemin organik yükleme aralığı 4 – 30 kgKOİ/m<sup>3</sup>.gün olarak bulunmuştur. Sistem yaklaşık 45 günde ve 2. kademe yükleme sonunda, kararlı %90 giderme değerine ulaşmıştır (Şekil 4). Bu da sistemin alışma devresinin çok kısa sürdüğünü göstermektedir. Kısa olmasının sebebi; sistem orijinal sızıntı suyu ile beslenmeye başlanmadan önce yukarı akışlı çamur yataklı anaerobik reaktörün üst fazından (çıkışından) alınan süpernatant ile bir hafta kapalı devre çalıştırılması ile ilişkilendirilebilmektedir. Aynı zamanda bu üst faza 2/3 oranında sızıntı suyu ilave edilerek sistemin atıksuya alışması sağlanmıştır.

### Biyogaz üretimi

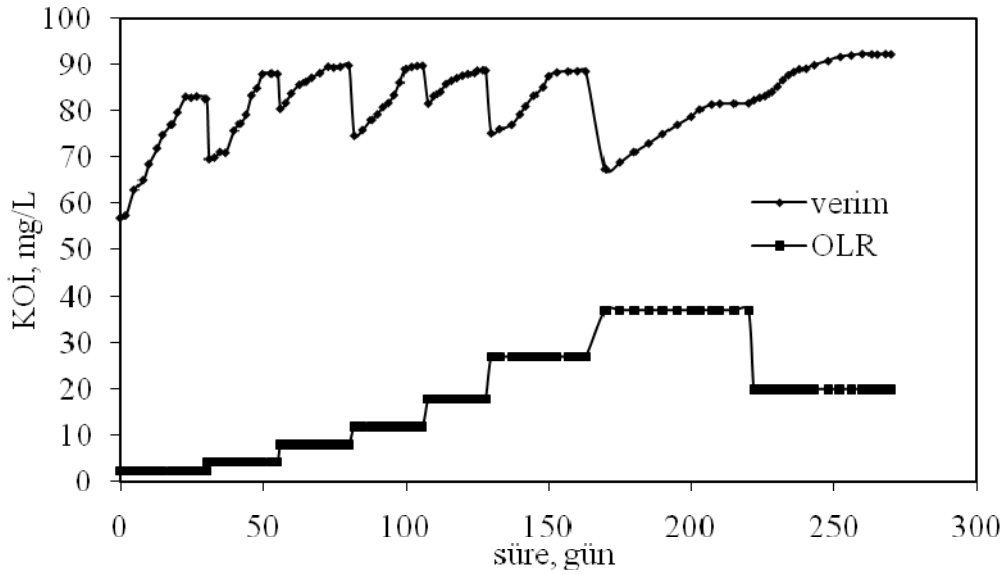
Sistem, bir hafta kapalı devre çalıştırılıp işletmeye alındıktan beş gün sonra biyogaz üretmeye başlamıştır. Biyogaz üretimi sürekli artmış ve KOİ giderim verimi kararlı hale geldiğinde gaz üretimi de o andaki yükleme kademesinde üretebileceği maksimum seviyeye ulaşmıştır. Bu çalışmada uygulanan organik yükleme kademelerinde sırasıyla ortalama olarak 138, 26, 49, 73, 108, 163, 203 ve 120 L/gün gaz üretimi değerlerine



Şekil 2. Organik yükleme ve çıkış KOİ'sinin zamana bağlı ilişkisi



Şekil 3. KOİ giderimi ve giriş-çıkış KOİ'si arasındaki ilişki



Şekil 4. Organik yükleme ve KOİ giderimi arasındaki ilişki

ulaşmıştır. Her yüklemede, KOİ giderim verimi stabil hale ulaştığında, günde giderilen KOİ ( $B_r$ ) başına üretilmesi gereken gaz miktarı ( $Y_{gaz}$ ) 0.51-0.53 L/gKOİ<sub>gid</sub> değerleri arasında kalmıştır (Şekil 5).

Üretimde organik yüklemenin artırıldığı gün ve bunu takip eden birkaç gün içinde önce yavaş sonra hızlı bir artış meydana gelmiştir. Organik yükleme arttıkça günlük gaz üretimi de artmak-

tadır (Şekil 6). HP 4890A model gaz kromatografında yapılan analizlerde toplam gazın metan oranı %75 olarak belirlenmiştir.

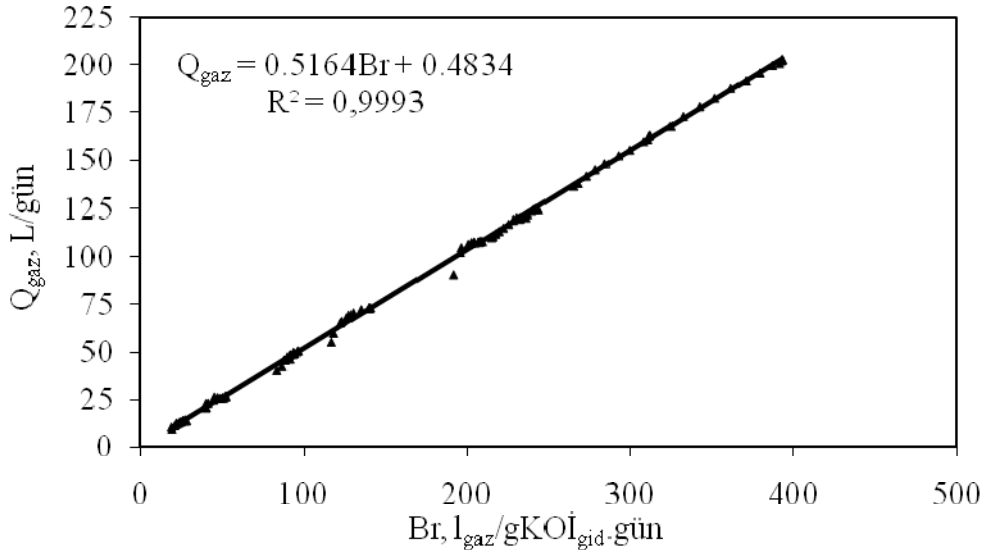
#### Biyofilm gelişimi

Reaktörün üç noktasından (30, 80 ve 110 cm) kum numuneleri alınarak biyofilm gelişimi izlenmiştir. İlk altı organik yükleme esnasında reaktördeki biyokütle konsantrasyonunda çok ciddi bir gelişme gözlenmemiştir. Bu değer orta-

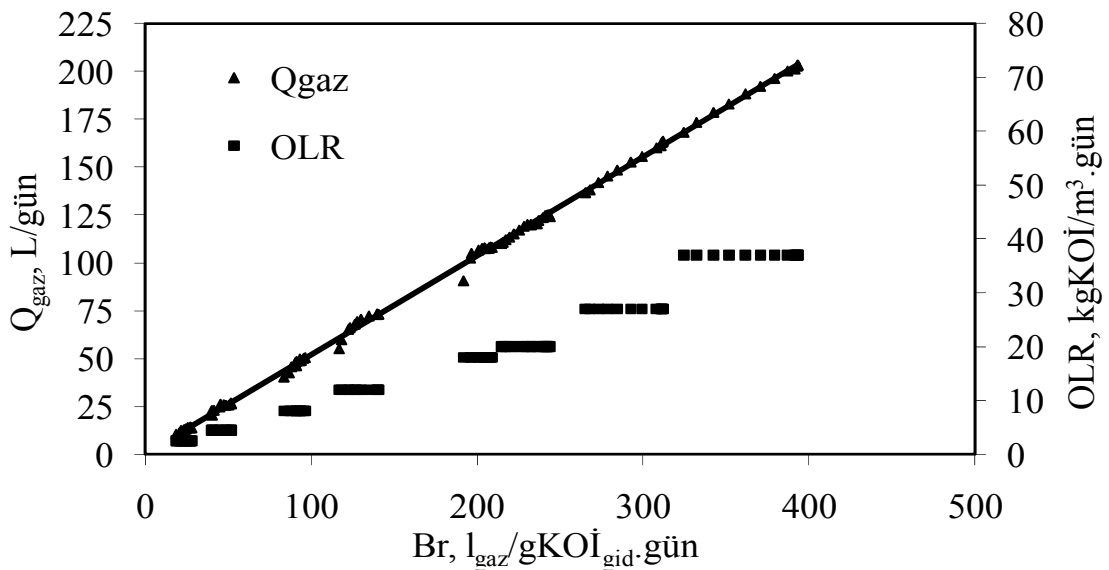
lama 5000 mgUAKM<sub>att</sub>/L olup süre olarak altı aylık bir zaman dilimine karşı gelmektedir. Ancak sistem 37 kgKOİ/m<sup>3</sup>.gün organik yüklemesiyle işletilmeye başladıktan sonra biyofilm hızlı bir şekilde gelişme göstermiştir. Bu gelişim ile reaktördeki yatak seviyesi de yükselmiştir. Bu yükselme miktarı ortalama 30 cm olup reaktördeki biyofilm konsantrasyonu ortalama 70000 mgUAKM<sub>att</sub>/L olarak ölçülmüştür. Bu süre yedi aylık zaman dilimine karşılık gelmektedir. Daha sonra sistem sabit 20 kgKOİ/m<sup>3</sup>.gün organik yüklemesinde çalıştırılmaya devam edildiğinde

de 70000 mgUAKM<sub>att</sub>/L biyokütle konsantrasyonu sabit kalmıştır. Bu da sistemin biyofilm gelişimi açısından stabil hale geldiğini göstermektedir (Şekil 7).

Biyokütle dönüşüm oranı (Y), 0.2-2 kg UAKM<sub>tut</sub>/kgKOİ<sub>gid</sub>.gün değerleri mertebesinde değişiklik göstermektedir. AAYR'de ilk altı kade me organik yüklemelerde tutunmuş biyokütle konsantrasyonu fazla bir artış göstermemiş olmasına karşılık orijinal sızıntı suyu yüklemesinde ise ani bir artış olduğu gözlenmiştir. Reaktörde



Şekil 5. Giderilen KOİ ile üretilen gaz arasındaki ilişki



Şekil 6. Organik yükleme ile gaz üretimi arasındaki ilişki

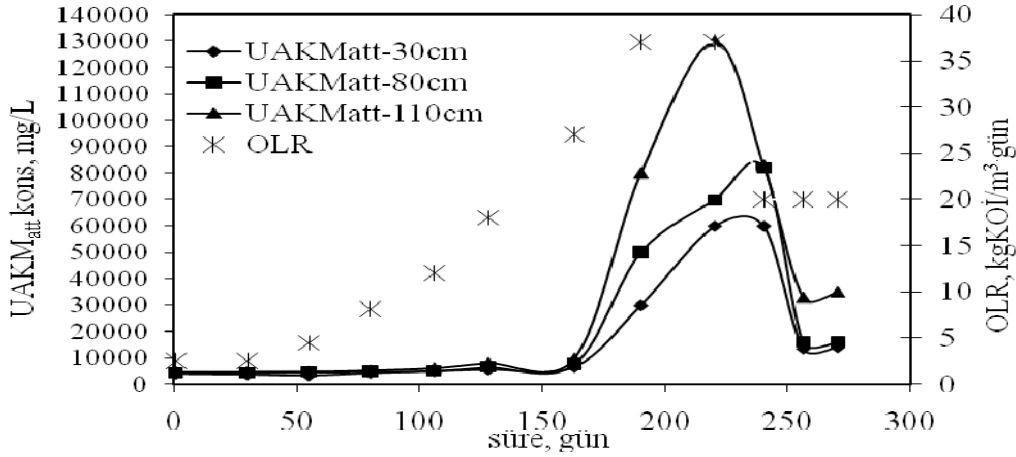
toplam biyotanecek hacmi ( $V_{\text{biyotanecek}}$ ) 6.5 L olup, toplam tutunmuş biyokütle miktarı (TAB), birinci ve ikinci kademe organik yüklemelerde (2.5 ve 4.5  $\text{kgKOI/m}^3\cdot\text{gün}$ ) ortalama 28  $\text{gUAKM}_{\text{att}}$  olarak bulunmuştur. Reaktörde KOİ giderim verimi arttığından dolayı biyokütle dönüşüm oranı (Y) başlangıçta 1.52  $\text{gUAKM}_{\text{att}}/\text{gKOI}_{\text{gid}}\cdot\text{gün}$  iken birinci kademe yüklemenin sonunda Y değeri 1  $\text{gUAKM}_{\text{att}}/\text{gKOI}_{\text{gid}}\cdot\text{gün}$ 'e ve ikinci kademe organik yüklemenin sonunda 0.54  $\text{gUAKM}_{\text{att}}/\text{gKOI}_{\text{gid}}\cdot\text{gün}$  değerine düşmüştür. 20  $\text{kgKOI/m}^3\cdot\text{gün}$  OLR değerinde AAYR'de KOİ giderim verimi %92 seviyesinde sabit olduğunda reaktörde TAB miktarı ortalama 138  $\text{gUAKM}_{\text{att}}$  seviyesinde iken biyofilm konsantrasyonu ortalama 21.25  $\text{kg/m}^3$  ve biyokütle dönüşüm oranı (Y) 0.57  $\text{gUAKM}_{\text{att}}/\text{gKOI}_{\text{gid}}\cdot\text{gün}$  olarak gerçekleşmiştir (Şekil 8).

## Sonuçlar

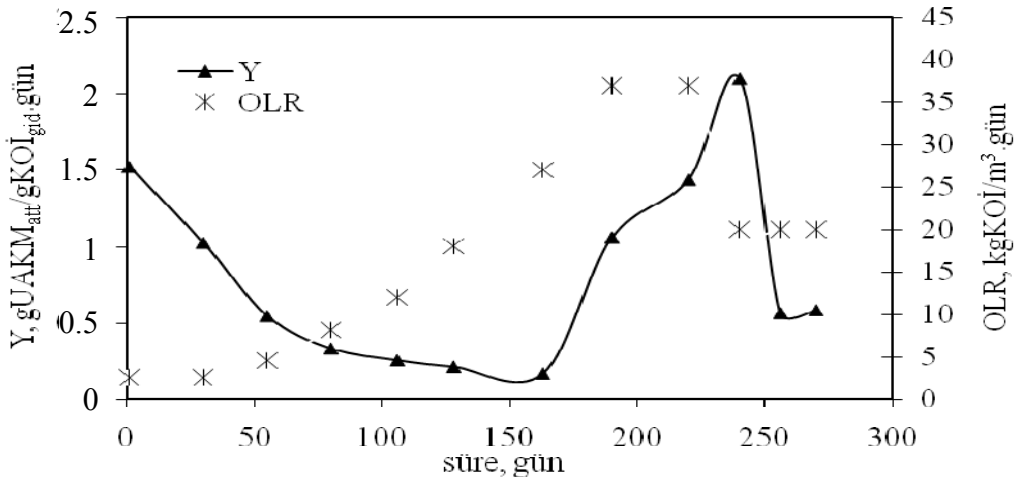
İstanbul'un Avrupa Yakası'ndaki Odayeri düzenli katı atık depolama alanına ait orijinal sızıntı sularının, yüksek aktif biyokütle konsantrasyonuna sahip, kompakt ve az alan ihtiyacı olan anaerobik akışkan yataklı reaktörde arıtılabilirliği çalışmaları yapılmıştır.

Çalışma süresince, sızıntı suyu besleme debisi (Q) 13 L/gün, organik yükleme (OLR) 2.5-37  $\text{kgKOI/m}^3\cdot\text{gün}$ , hidrolik bekleme süresi (HRT) 1 gün olacak şekilde ayarlanmıştır.

KOİ giderimi birinci yüklemelerde %80'ler mertebesinde iken bundan sonraki yüklemelerde kararlı halde %90'lar seviyesinde gerçekleşmiştir. AAYR, 37  $\text{kgKOI/m}^3\cdot\text{gün}$  organik yükleme-



Şekil 7. Sistemde biyofilm gelişimi ve organik yük ilişkisi



Şekil 8. Organik yükleme ve biyokütle dönüşüm oranının zamana bağlı değişimi

sinde beş hafta sonunda sabit %81-82 KOİ giderim verimine ulaşmıştır. Bu verim düşüşünden sonra sistem sabit 20 kgKOİ/m<sup>3</sup>.gün yüklemesinde çalıştırılmaya devam edilmiş ve giderme verimi tekrar %90'lara yükselmiştir.

Bu çalışmada, farklı organik yüklemelerde, AAYR de ortalama üç hafta sonunda maksimum %88-90 KOİ giderim verimine ulaşılmıştır. Buna göre AAYR'ün orijinal sızıntı suyunu kullanarak 1 günlük hidrolik bekletme süresi ile efektif olarak çalıştırılabileceği bulunmuştur. Sistemin organik yükleme aralığı 4 – 27 kgKOİ/m<sup>3</sup>.gün olarak belirlenmiştir.

Yapılan çalışmada, her yükleme kademesinde KOİ giderimi kararlı hale ulaştığında, üretilen toplam gaz miktarı 0.51-0.53 m<sup>3</sup>/kgKOİ<sub>gid</sub>.gün olmuştur. Toplam gazın metan içeriği yaklaşık %75 olup, metan üretim hızı ortalama 0.38 L CH<sub>4</sub>/gKOİ<sub>gid</sub> olarak elde edilmiştir. Organik yükleme değeri 20 kgKOİ/m<sup>3</sup>.gün olan sızıntı suyu ile yapılan çalışmada biyokütlenin substrat kullanım oranı (U) 1.75 gKOİ<sub>gid</sub>/gUAKM<sub>att</sub>.gün olarak bulunmuştur. Biyogazın metan yüzdesi 75 olduğundan üretilen 1 m<sup>3</sup>CH<sub>4</sub>'nın giderilen KOİ eşdeğeri 2.59 kgKOİ<sub>gid</sub>/m<sup>3</sup>CH<sub>4</sub> olarak hesaplanmıştır.

Tutunmuş Biyokütle Miktarı (TAB), AAYR' de ilk altı kademe organik yüklemeye fazla bir artış göstermemiş olup ortalama 35 gUAKM<sub>att</sub> olarak gerçekleşmiştir. Biyokütle dönüşüm oranı (Y) başlangıçta 1.5 gUAKM<sub>att</sub>/gKOİ<sub>gid</sub>.gün iken KOİ giderimi arttığından dolayı azalarak 1 – 0.17 gUAKM<sub>tut</sub>/gKOİ<sub>gid</sub>.gün arasında değişmiştir.

Orijinal sızıntı suyu (OLR 37 kgKOİ/m<sup>3</sup>.gün) ile AAYR işletildiğinde TAB miktarı ani bir artış göstermiş ve bu değeri 560 gUAKM<sub>att</sub> seviyelerine çıkmıştır. Buna bağlı olarak Y değeri artarak kararlı halde 1.43 gUAKM<sub>att</sub>/gKOİ<sub>gid</sub>.gün değerine ulaşmıştır. 20 kgKOİ/m<sup>3</sup>.gün organik yükleme değerinde AAYR'de KOİ giderimi maksimum %92 değerine ulaşmış ve TAB miktarı ortalama 138 gUAKM<sub>att</sub> olarak bulunmuştur. Bu durumda, biyofilm konsantrasyonu ortalama 21.25 kg/m<sup>3</sup> ve biyokütle dönüşüm oranı (Y) 0.57 gUAKM<sub>att</sub>/gKOİ<sub>gid</sub>.gün olarak gerçekleşmiştir.

## Kaynaklar

- Amokrane, A., Comel, C. ve Veron, J., (1997). Landfill leachates pretreatment by coagulation-flocculation, *Water Research*, **31**, 2775-2782.
- Cooper, P., Crabtree, H.E., Austin, E.P. ve Green, M.K., (1984). Some recent developments in sewage treatment in UK with CAPTOR and biological fluidised bed, in *La Biomasse Fixee Dans Le Traitement des Eaux*, 37es Journees Int., CEBEDEAU, Liege, 23-25 Mai, 307-339.
- Diez Blanco, V., Garcia Encina, P.A. ve Fdz-Blanco, F., (1995). Effect of biofilm growth, gas and liquid velocities on the expansion of an Anaerobic Fluidized Bed Reactor (AFBR), *Water Research*, **29**, 7, 1649-1654.
- Ehrig, H.J., (1989). *Leachate quality*, in Christesen, T.H., Cossu, R., Stegmann, R., eds, *Sanitary landfilling: Process, Technology and Environmental Impact*, Academic Press, London, 213-229.
- Gau, S.H. ve Chang, F.S., (1996). Improved Fenton method to remove recalcitrant organics in landfill leachate, *Water Science and Technology*, **34**, 455-462.
- Gülşen, H., Turan, M. ve Armağan, B., (2004a). Anaerobic fluidized bed reactor for the treatment of landfill leachates, *Journal of Environmental Science and Health A*, **39**, 8, 2195-2204.
- Gülşen, H. ve Turan, M., (2004b). Startup of an anaerobic fluidized bed reactor for landfill leachate treatment, *Environmental Technology*, **25**, 10, 1107-1114.
- Gülşen, H. ve Turan, M., (2004c). Anaerobic treatability of sanitary landfill leachate in a fluidized bed reactor, *Turkish Journal of Engineering & Environmental Sciences*, TÜBİTAK, **28**, 1-9.
- Gülşen, H., Altınbaş, M., Alp, K., Turan, M., Öztürk, I. ve Altın, Z., (2002). Combined anaerobic fluidized bed reactor and Fenton's oxidation treatment of landfill leachate, ISWA 2002, World Environment Congress and Exhibition, July 8-12, 2002, İstanbul, Turkey.
- Hsu, Y. ve Shieh, W.K., (1993). Startup of anaerobic fluidized bed reactors with acetic acid as the substrate, *Biotechnology and Bioengineering*, **41**, 347-363.
- Heijnen, J.J., Mulder, A., Weltevrede, R., Hols, J. ve van Leeuwen, H., (1991). Large scale anaerobic-aerobic treatment of complex industrial wastewater using biofilm reactors, *Water Science and Technology*, **23**, 1427- 1436.
- İnaç, B., Çallı, B. ve Saatçi, A., (2000). Characterization and anaerobic treatment of the sanitary



- landfill leachate in İstanbul, *Water Science and Technology*, **41**, 3, 223-230.
- Iza, J., (1996). Fluidized bed reactors for anaerobic wastewater treatment. Anaerobic Treatment Technology for Municipal Wastewater, *Water Science and Technology*, **24**, 8, 257-277.
- Knox, K. ve Jones, P.H., (1979). Complexation characteristics of sanitary landfill leachates, *Water Research*, **13**, 839-846.
- Loukidou, M.X. ve Zouboulis, A.I., (2001). Comparison of two biological treatment processes using attached growth biomass for sanitary landfill leachate treatment, *Environmental Pollution*, **111**, 2, 273-281.
- Öztürk, İ., (1999). *Anaerobik biyoteknoloji ve atıksu arıtımındaki uygulamaları*, Su Vakfı Yayınları, Seher Ofset, İstanbul.
- Öztürk, İ., Altınbaş, M., Arıkan, O., Tüylüoğlu, B.S. ve Baştürk, A., (1999a). Anaerobic and chemical treatability of young landfill leachate, *Proceedings, 7<sup>th</sup> International Waste Management and Landfill Symposium*, October 4-8, Cagliari, Italy.
- Öztürk, İ., Altınbaş, M., Arıkan, O. ve Demir, A., (1999b). Anaerobic UASBR treatment of young landfill leachate, *Fresenius Environmental Bulletin*, **81** 5/6, 389-396.
- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, (1999). 20th edn, American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC, USA.
- Timur, H. ve Öztürk, İ., (1999). Anaerobic treatment of leachate using sequencing batch reactor and hybrid bed filter, *Water Science and Technology*, **36**, 6-7, 501-508.
- Turan, M. ve Öztürk, İ., (1996). Longitudinal dispersion and biomass hold-up of anaerobic fluidized bed reactors, *Water Science and Technology*, **34**, 5-69, 461-468.
- Turan, M., (2000). Mechanisms of biofilm detachment in an anaerobic fluidized bed reactor, *Environmental Technology*, **21**, 177-183.
- Wu, Y.C., Hao D.J., Ou K.C. ve Scholze R.J., (1988). Treatment of leachate from solid waste landfill site using a two-stage anaerobic filter, *Biotechnology and Bioengineering*, **31**, 257-266.

# Havza modelleme: Namnam Havzası'nın sınırlarının belirlenmesi ve karakterizasyonunda BASINS uygulaması

**Mansoor Ahmed BALOCH\***, Ayşegül TANIK

İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programı, 34469, Ayazağa, İstanbul

## Özet

*Hidrolojik Simülasyon Programı-FORTRAN (HSPF) gibi karmaşık modeller, veri analizi ve kuramsal çatıyı biraraya getiren, ileri düzeyde model kalibrasyonuna yönelik araçların kullanımını gerektirmektedir. Noktasal ve yayılı kirletici kaynakların değerlendirilmesi amaçlı kullanılan ve ABD Çevre Koruma Kurumu (USEPA) tarafından geliştirilmiş olan BASINS (Better Assessment Science Integrating Point and Non-point Sources) yazılımı çok işlevli havza analizi ve modelleme aracıdır. BASINS, modeller ile verileri birlikte kullanarak su kalitesi ve havza çalışmalarına destek sağlayabilmektedir. HSPF, BASINS sisteminin çekirdeğini oluşturan modellerden biridir. Bu çalışmada, BASINS aracılığı ile Namnam Havzası'nın sınırları belirlenmiş, karakterizasyonu yapılmış ve HSPF uygulaması için model girdileri oluşturulmuştur. Bu çalışma ile BASINS ilk kez Türkiye koşullarında uygulanmıştır. BASINS sayesinde HSPF için gerekli olan havza karakterizasyonu, veri ön işlemleri, model çıktıları ile ilgili son işlemler, ileri Coğrafi Bilgi Sistemleri (CBS) tabanlı görselleştirme araçları kullanılarak yapılabilmektedir. Çalışma sonunda, HSPF modelinin çalıştırılması için gerekli olan havza alansal verileri, akarsu ağı topolojisi, akarsuyu oluşturan kanalların enkesit geometrileri ve meteorolojik zaman serileri girdi verisi grupları oluşturulmuştur. Sonuç olarak, BASINS yazılımının veri ön işlemleri, havza sınırlarının belirlenmesi ve havzanın karakterizasyonu, model yapılandırılması amaçlı ön işlemler ve havzanın fiziksel özelliklerinin görselleştirilmesi için güçlü bir araç olduğu belirlenmiş ve ABD'nin dışındaki havza verileri ile olabilecek uyumsuzlukların uygun bir çalışma sistemi seçilerek önemli ölçüde ortadan kaldırabileceği anlaşılmıştır.*

**Anahtar Kelimeler:** BASINS, Havza modelleme, HSPF, Havza sınırlarının belirlenmesi, Havza karakterizasyonu, Namnam Havzası.

\*Yazışmaların yapılacağı yazar: Mansoor Ahmed BALOCH. mansoorbaloch@gmail.com; Tel: (212) 285 68 84.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programı'nda tamamlanmış olan "Hydrological Simulation Program-Fortran (HSPF) Model as a decision support tool for a developing country- A case study from Turkey" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 01.06.2009 tarihinde dergiye ulaşmış, 18.06.2009 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 30.06.2010 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

## **Watershed modeling: Application of BASINS for the delineation and characterization of Namnam watershed**

### **Extended abstract**

*Calibrated-parameter models are usually constructed from conceptual components and have a number of parameters that can be evaluated based on a trial and correction based fitting of simulated results to observed data. When a calibrated parameter model has a large number of parameters that need calibration, when the connection of these parameter values to physical processes is not straightforward, and when parameters are strongly interrelated, successful completion of a calibration exercise is a real challenge. Hydrological Simulation Program FORTRAN (HSPF) model is one of the such models classified as a conceptual model. It requires topographic, soil, land use, vegetation and other watershed data to evaluate its parameters besides model forcing data. An integrated system that brings together different forms of environmental data analysis and modeling tools is a fundamental instrument for calibration of such a complex model. Better Assessment Science Integrating Point and Non-point Sources (BASINS) is an example of multi-functional watershed analysis and modeling system developed by USEPA that combines data with the modeling tools (HSPF, SWAT, PLOAD and AQUATOX) for watershed and water quality based studies. It integrates data acquisition, data preparation, watershed characterization, application of models, interpretation of model results, and development of maps and tables for integrated analysis of watershed based assessments of point and non-point sources of pollutants using advanced model pre-processing and post-processing tools and Geographic Information Systems (GIS). HSPF is the core watershed model integrated with BASINS. Application of HSPF using BASINS facilitates the utilization of its powerful watershed characterization, data pre-processing, post-processing capabilities and enhanced GIS visualization tools for creation of HSPF input files. The latest version BASINS 4.0 toolkit is built on the open source Map Window GIS platform making it the most comprehensive watershed modeling and analysis system available for free download.*

*The application of BASINS as a watershed analysis and water quality modeling system in USA has been widely cited in the literature. However, because of the intrinsic design and setup of data download tool for watersheds in USA, BASINS has not been applied in countries outside US. This paper describes the detailed*

*stepwise application of BASINS toolkit for the delineation and characterization of Namnam watershed and preparation of HSPF input files for subsequent model application. This study is the first application of BASINS in Turkey. BASINS was used to define the drainage area boundaries and stream network was extracted using DEM. Major land use/land cover segments were defined. Watershed segmentation into sub watersheds was carried out. Other physically-based attributes were calculated for watershed segments. HSPF model within the BASINS models was selected for application. The sub basins, streams and land use GIS layers were created. Weather data file was created using WDMUtil in BASINS. Project file was created using WDMUtil containing flow data for Namnam gauge station for calibration and validation purposes from October 1990 to September 1999. BASINS creates the input parameters for HSPF in English units; therefore, the meteorologic data and flow data were converted into English units using the unit conversion features of WDMUtil. HSPF input files were created after initiating HSPF within BASINS; Watershed File (\*.WSD), Reach File (\*.RCH), Channel Geometry File (\*.PTF), Point Sources File (\*.PSR) and Meteorologic data (\*.WDM).*

*It is believed that the determination of physical characteristics of the individual reach segments, watershed segments and land cover types will improve the parameterization of HSPF model for calibration and validation. Despite the fact that the data download tool of the BASINS is only available for USA watersheds, the application of BASINS for pre-processing of HSPF model setup for Koycegiz watershed enhanced the process of setting up the model network as compared to without its application for this purpose. The model setup created using BASINS is physically more representative of the watershed due to advanced GIS capabilities of the program. BASINS provides broader room for experimentation with watershed model network for optimizing the number of sub watersheds and reaches for simplified modeling setup. It is concluded that BASINS provides a strong toolkit for data preprocessing, watershed delineation, watershed characterization, model setup pre processing and visual representation of physical features of watershed once data compatibility issues are eliminated for watersheds outside USA.*

**Keywords:** *BASINS, watershed modeling, HSPF, watershed delineation, watershed characterization, Namnam watershed.*

## Giriş

Modeller, kavramsal olarak parametreleri ölçülebilen ve parametreleri kalibre edilebilen olmak üzere iki sınıfa ayrılmaktadır. Parametreleri ölçülebilen modeller, havzadaki süreçler ve bunların fiziksel anlamları ile kurulup, bilinen havza özelliklerinden hareket ederek tahmin edilebilen parametreleri kullanmaktadır. Ancak, model uygulamasının kapsamı ve ölçeği arttıkça, model karmaşıklığı da artabilmekte ve buna bağlı olarak gereken parametre sayısı da artmaktadır. Belirsizlik parametrelerinin çoğalması, fiziksel bazlı modellerin havza ölçeğinde uygulanmasını kısıtlamaktadır. Böylece, havza ölçeğinde parametreleri ölçülebilen modellerin uygulanmasını zorlaştırmaktadır (Al-Abed ve Whiteley, 2002). Parametreleri kalibre edilen modeller ise, fiziksel süreçleri tüm ayrıntıları ile ele alan özgün denklemler yerine, süreçleri genel hatları ile temsil eden denklemleri kullanmaktadır. Bu denklemlerin bünyesindeki ampirik katsayılar deneme-yanılma yöntemi ile belirlenmektedir. Çok sayıda model parametresinin olduğu, bu parametrelerin sayısal büyüklüklerinin fiziksel süreçlere olan etkilerinin doğrudan anlaşılamadığı ve de parametrelerin birbirlerinin büyüklüklerini etkiledikleri durumlarda, model kalibrasyonunun başarılı bir şekilde tamamlanması zorlaşmaktadır (Hayashi vd., 2004).

Hidrolojik Simülasyon Programı-FORTRAN (HSPF) kavramsal bir model olup karmaşık yapıdadır. Model parametrelerinin değerlendirilmesinin yanı sıra modelde itici dış güçlerle ilgili verilere ve havzanın fiziksel özelliklerini karakterize eden topografya, zemin özellikleri, arazi kullanımı gibi diğer alansal verilere ihtiyaç duyulmaktadır. Değişik amaçlı çevre verisi analizlerini biraraya getirebilen bütünleşik sistemler, bunun gibi karmaşık yapıdaki modellerin kalibrasyonunda kullanılan temel araçlardır. BASINS (Better Assessment Science Integrating Point and Non-point Sources) ABD Çevre Koruma Kurumu (USEPA) tarafından geliştirilmiş, çok işlevli havza analizi ve modellemesi yapabilen bir yazılımdır. Havza ve su kalitesi çalışmalarında HSPF, Toprak ve Su Analiz Aracı (SWAT), Kirlilik Yüğü (PLOAD) ve AQUATOX gibi modellerle de veri alışverişin-

de bulunabilmektedir. Böylece, bu tip entegrasyonla değişik çevresel verilerin de analizi mümkündür. BASINS veri toplama, veri hazırlama, havza karakterizasyonu, model uygulamaları, model çıktılarının yorumlanması, ve Coğrafi Bilgi Sistemleri (CBS) yardımı ile sonuçların görselleştirilmesi, haritalandırılması ve tabloların oluşturulması süreçlerini bütünleştirmektedir.

HSPF, BASINS sisteminin çekirdeğini oluşturan modellerden biridir. BASINS sayesinde HSPF için gerekli olan havza karakterizasyonu, veri ön işlemleri ve model çıktıları ile ilgili son işlemleri CBS tabanlı görselleştirme araçları kullanılarak yapılabilmektedir. Bu makalede, BASINS ile çalışma alanı olarak seçilen Namnam Havzası'nın sınırları belirlenmiş, karakterizasyonu yapılmış ve HSPF uygulaması için model girdileri oluşturulmuştur. Havza ve alt havza sınırlarının belirlenmesi aşamasında yapılan işlemler, yüzeysel akış-akarsu ağının belirlenmesi, havza dış sınırlarının belirlenmesi ve elde edilen havza bütününe alt havzalara bölünmesidir (Tong ve Chen, 2002). Bu aşamayı takiben yapılan havza karakterizasyonu ile sistemin ana bileşenlerinin özellikleri saptanarak model kalibrasyonuna destek sağlanmaktadır. Havza verilerinin analizinde, MapWindow arayüzünün sağladığı ileri CBS olanakları kullanılmıştır. Havza sınırlarının belirlenmesi ve karakterizasyonu ile uygulanan modelin çatısı kurulmuştur. Bu çalışma ile BASINS Türkiye'de ilk kez uygulanmıştır.

## BASINS'in özellikleri

BASINS 4.0 güncel sürümü, açık kaynak kodlu MapWindow CBS platformu üzerinde yapılandırılmıştır. Bu sürüm internetten ücretsiz olarak temin edilebilmektedir. BASINS, WinHSPF, PLOAD ve AQUATOX modelleri ile WDMUtil ve GenScn yardımcı araçlarını içermektedir.

- WinHSPF, HSPF modelinin Windows™ işletim sistemi altında çalışan grafiksel kullanıcı arayüzlü sürümüdür.
- WDMUtil, alansal havza verileri ile meteorolojik ve diğer zaman serisi verilerini içeren HSPF model girdilerini oluşturup yönetilmesini sağlamaktadır.

- GenScn, HSPF model çıktıları ile çalışan bir sonuçlandırıcı ve senaryo analizi aracıdır.
- PLOAD, yayılı kirletici yüklerin hesaplanmasını sağlayan CBS destekli bir elektronik tablolar aracıdır.
- AQUATOX, kapsamlı bir su ekosistemi modelidir.

Ayrıca, Windows tabanlı bir iklim analiz-değerlendirme aracı WinHSPF ile program arayüzü üzerinden bütünleştirilmiştir (USEPA, 2007). BASINS içinde çalışan bir veri indirme aracı ile; ABD'deki havzalar ile ilgili sürekli güncellenen veriler, BASINS web sitesinden yüklenebilmektedir. Bu veritabanları kullanılarak, havza analizi ve modellemesi işlemleri kolaylaştırılabilmektedir. Bu veritabanları, standart bir paylaşım ve yayınlanma protokolu (örneğin veri yapıları ve dosya biçimleri) ile organize edilmiştir. Bu protokolda elde edilen ve derlenen veriler değişik kurumlardan temin edilebilmektedir. ABD Jeolojik Araştırma Kurumu (USGS), ABD Çevre Koruma Kurumu (USEPA), ABD Ulusal Okyanus ve Atmosfer Dairesi (NOAA) bu kurumlar arasındadır. Kullanılacak veriler çevresel analiz, ulusal elde edilebilirlik, ölçek ve çözünürlük açısından uygunluğa göre seçilmektedir.

ABD'de havza verileri her biri kendi kodu (HUC-Hydrologic Unit Code) olan hidrolojik birimlere bölünmüştür ve bunların her biri kolaylıkla internette indirilebilmektedir. Bu kodlar, her hidrolojik birime özel olup, iki ile sekiz rakamdan oluşabilmekte ve hidrolojik birimlendirme sisteminde dört seviyeli bir sınıflandırmaya dayanmaktadır. ABD toprakları dört seviyede belirlenen oldukça küçük hidrolojik birimlere ayrılmıştır. Bunlar; ortamın hidrolojik özelliklerine bağlı olarak bölgeler, alt bölgeler, hesaplama birimleri ve kataloglama birimleri olarak sınıflandırılmıştır. Hidrolojik birimler kendi aralarında küçükten (kataloglama birimleri) büyüğe (bölgeler) doğru organize edilmiştir. Diğer bir deyişle, HUC bir havzanın en küçük birimidir. ABD topraklarının tümü 2264 hidrolojik birime bölünmüştür (Seaber vd., 1987). BASINS idari sınırların, hidrolojik sınırların ve ana ulaşım ağının da içerildiği kartografik veri-

lere dayanmaktadır. Bu veriler, Sayısal Arazi Modeli (SAM), zemin yapısına ilişkin veriler, arazi kullanımının dağılımı ve akarsu hidrografisi verilerini de içermektedir. Zemin ve arazi kullanım sınıflandırması verileri, CBS yazılımının kullanılmasına elverişli olacak şekilde derlenmektedir. BASINS çeşitli çevresel veri ürünlerini de bünyesinde barındırmaktadır. Bunlar arasında iklim ve hava bölgeleri, akım rasat istasyonları, su kalitesi izleme istasyonları, meteorolojik istasyonlar, sediment izleme istasyonları ve yaban hayatı sayılabilmektedir. Bu veritabanları; su kalitesi değerlendirilmesi, su ortamlarının ve havzaların önceliklerinin belirlenmesi ve hedeflerin konulmasına yardımcı olmak üzere konumsal katmanlar halindedir. BASINS aynı zamanda noktasal kaynaklı deşarjlar ile ilgili kirletici yükler hakkında da bilgi içerebilmektedir. Açık kaynak kodlu CBS yazılımı olan MapWindow, BASINS ile kullanılarak havza karakterizasyonu için entegre bir platform yaratmaktadır. Bu arayüz, havzanın yersel özelliklerini de içerecek şekilde veri kaynaklarının görselleştirilmesini ve entegrasyonunu sağlamaktadır. Bu yazılım, diğer lisanslı CBS yazılımlarına standart CBS verisi aktarılabilir ve paylaşılabilir (shape dosyası, dbf, ve GeoTiff) özelliğine sahiptir. BASINS arayüzündeki CBS fonksiyonları, modelleme sistemine eklenti halindeki değişik modüllerle sağlanmaktadır. 'CBS Araçları' eklentisi, bateslem ve vektör tabanlı görüntü analizi işlevlerini barındırmaktadır. 'Havza Sınırlarını Belirleme' eklentisi, BASINS dahilindeki değişik modelleme araçlarının ihtiyaç duydukları havza karakteristikleri verilerini sağlamak için kullanılmaktadır. CBS'de kullanılan shape dosyaları ise, "Shapefile Editor" eklentisi ile oluşturulabilmektedir. Arayüz verilerin harita ve katman olarak ileri düzeyde düzenlenebilmeleri işlevselliğini sağlamaktadır.

ABD Çevre Koruma Kurumu (USEPA) tarafından geliştirilmiş olan BASINS, su kirliliğini azaltma hedeflerine ulaşabilmek için kullanılan toplam günlük azami yükleri (TMDL) belirlemek amaçlı bir sistemdir. BASINS'in, diğer modelleme yazılımları olan HSPF, SWAT ve PLOAD ile entegrasyonu için, içerdiği ileri sonuçlandırıcı ve sonuçlandırıcı araçları-

nın kapasitelerinin kullanımı gerekmektedir. BASINS'in ABD'deki havza analizi ve su kalite modellemesine yönelik birçok uygulamaya literatürde yer verilmiştir (Carrubba 2000; Bergman vd., 2002; Endreny vd., 2003; Elkaddah ve Carey, 2003; Im vd., 2004; Shirinian-Orlando ve Uchrin, 2007; Choi ve Deal, 2008). BASINS içindeki modelleme araçları tek başlarına çalışabilir olsalar da (Tzoraki ve Nikolaidis, 2007), yazılım tasarım ayrıntıları ve veri yükleme araçlarının özellikleri nedeniyle, ABD dışındaki havzalarda pek uygulama alanı bulamamışlardır. Yukarıda da tartışıldığı üzere, veri indirme aracı BASINS paketinden çıkan tek araç değildir. Veri manipülasyon araçları olan WDMUtil ve GenScn de uygun biçimlendirilmiş verileri işlemede kullanılabilir. CBS becerilerinden, havzanın karakterize edilmesinde ve modellerin çalıştırılması için gerekli girdi verilerinin hazırlanmasında yararlanılabilmektedir.

### Namnam Havzası'nda BASINS'in uygulanması

Şekil 1'de Namnam Havzası'nın içinde olduğu Köyceğiz Gölü Havzası'ndaki yeri gösterilmektedir. BASINS'in havzadaki uygulaması:

- Havza Sınırlarının Belirlenmesi
- Havzanın Karakterizasyonu

aşamalarından oluşmaktadır. Bu aşamalarda BASINS'in içindeki MapWindow arayüzünün CBS becerileri kullanılmıştır.

### Veri analizi

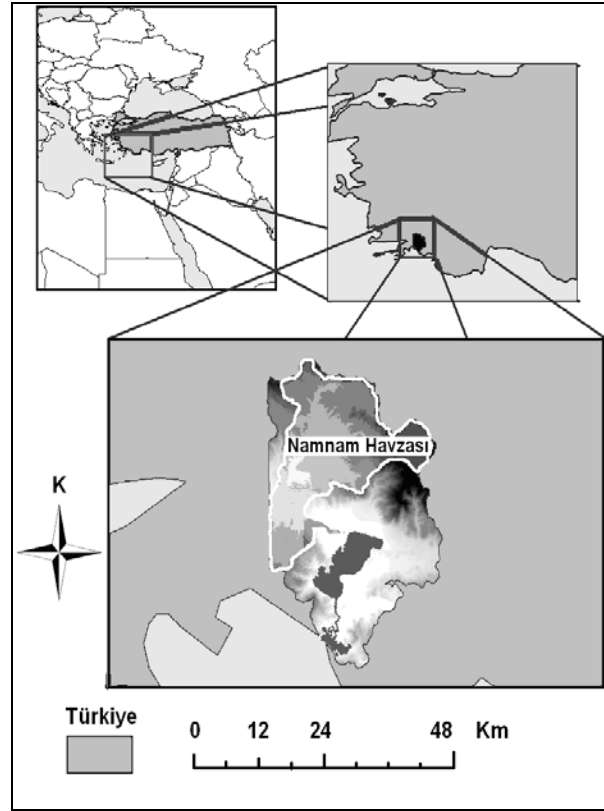
BASINS, havza sınırlarının belirlenmesi ve karakterizasyonu ile ilgili araçlar;

- Sayısal Arazi Modeli Haritası (SAM)
- Arazi Kullanımı Haritası
- Zemin Özellikleri Haritası

üç ana girdi verisi setini kullanmaktadır.

BASINS'te kullanılacak topografik verilerin SAM ızgara (raster) biçiminde olmaları gerekmektedir. Izzgara verileri, dünyayı bir ızgara içine yanyana ve düzenli yerleştirilmiş hücreler olarak tanımlamaktadır. Bu hücreler tipik olarak kare biçiminde ve x- y yönlerinde sıralı olarak yerleştirilmiştir. SAM raster- ızgarasında her hücrenin bir yükselti özneliği bulunmaktadır (Bolstad, 2003). Sayısal topografik haritalar, TC

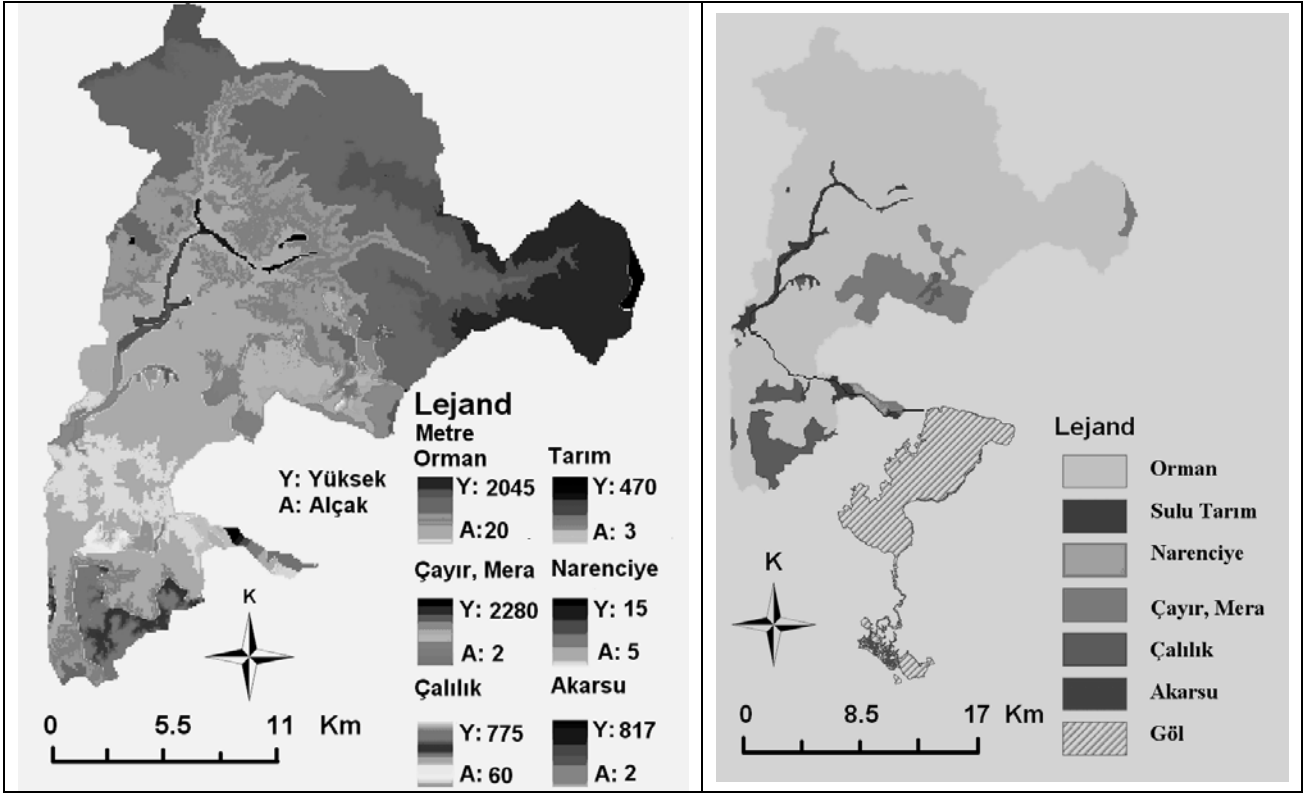
Harita Genel Komutanlığı'ndan 1:25000 ölçeğinde ve AutoCAD dwg biçiminde temin edilmiştir. Bu sayısal haritalar çalışma alanı için 30 x 30 m'lik SAM ızgarasına çevrilmiştir.



Şekil 1. Namnam Havzası'nın konumu

Namnam Havzası'nın arazi kullanım haritaları TC Tarım ve Köyişleri Bakanlığı bünyesindeki Köy Hizmetleri Genel Müdürlüğü'nden temin edilmiştir. BASINS'teki CBS uygulamaları için GIRAS (The Geographic Information Retrieval and Analysis System) ve NLCD (National Land Cover Data) arazi kullanımı/örtüsü sınıflandırma sistemleri kullanılmıştır. Kullanıcı tanımlı arazi kullanımı sınıflandırmasının da kullanılması mümkündür, ancak bu durumda arazi verilerinin model ağı ile bütünleştirilmeleri için bazı ek aşamaların da tamamlanması gerekmektedir.

Bu çalışmada model ağı oluşturulmasının kolaylaştırılması amacıyla, arazi kullanım haritası GIRAS arazi kullanımı/örtüsü sınıflandırmasına dayandırılmıştır. Şekil 2'de Namnam Havzası için geliştirilmiş olan SAM ve arazi kullanım haritası gösterilmektedir.



Şekil 2. Namnam Havzası'nın SAM ve arazi kullanımı/örtüsü haritaları

Zemin yapısı haritası, HSPF modelinin parametrelerinin belirlenmesinde ihtiyaç duyulan havza karakterizasyonu için gereklidir. Bu harita, hidrolojik zemin gruplarını içermelidir. Namnam Havzası için hidrolojik zemin grupları sınıflandırması elde edilememiştir. Bu nedenle, havza karakterizasyonu bu veriseti olmadan yapılmıştır.

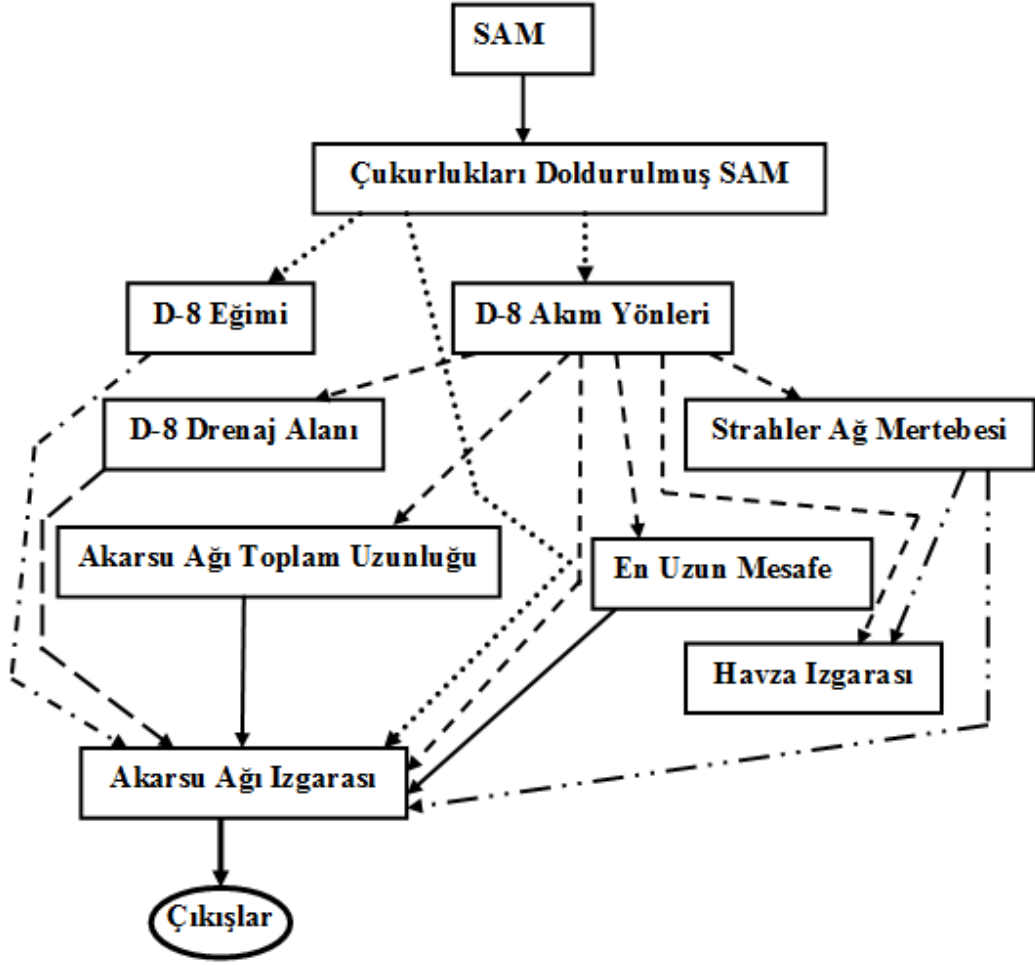
#### Havza sınırlarının belirlenmesinde kullanılan algoritma

Havza sınırlarının belirlenmesi işlemi, herhangi bir kontrol noktası veya çıkış noktası üzerinden yapılmaktadır. Bu noktaya drene olan alanın tümü havza sınırlarını oluşturmaktadır. Havza sınırlarının belirlenmesi, havza bileşenlerinin oluşturulması sürecinin bir adımıdır. Bu süreç, havzanın davranışının analiz edilebilmesi açısından önemlidir. Havzanın sınırlarının belirlenmesi, gerek karakterizasyon gerekse de HSPF modelleme verilerinin hazırlanması için gereklidir.

Namnam Havzası'nda havza sınırlarının belirlenmesi işlemi AWD (Automatic Watershed De-

lineation) kullanılarak yapılmıştır. AWD, Tarboton (1997) tarafından geliştirilmiş olan TauDEM (Terrain Analysis Using Digital Elevation Models) algoritmasını kullanmaktadır. TauDEM, SAM tabanlı bir arazi analizi araçları grubudur ve algoritmanın ilgili süreçleri Şekil 3'te gösterilmektedir. TauDEM algoritmasının ana işlevleri ise aşağıda özetlenmiştir:

*Çukurlukların doldurulması (pit filling)*- Herhangi bir hidrolojik modelleme aracının yapması gereken ilk işlem, SAM'daki çukurluk veya kuyuların ortadan kaldırılmasıdır. Çukurluk veya kuyular, SAM'lardaki bölgesel olarak en düşük kotlu hücrelerdir. Komşu hücrelerin hepsinin kotları bunlardan daha yüksektir ve bu nedenle herhangi bir yöne doğru drene olamazlar. Eğer hücreler SAM ızgarasının kenarları yerine başka bölgelere drene olurlarsa birbirleri üzerine drene olma eğilimine girebilirler ve bu durumda süreç sonsuz bir döngüye girer. Bu çukurluk ve kuyulardaki hücrelerin kotları SAM'in kenarlarına doğru drene olabilecek kadar yükseltilecek bu sorun çözülebilir.



Şekil 3. TauDEM işlevleri

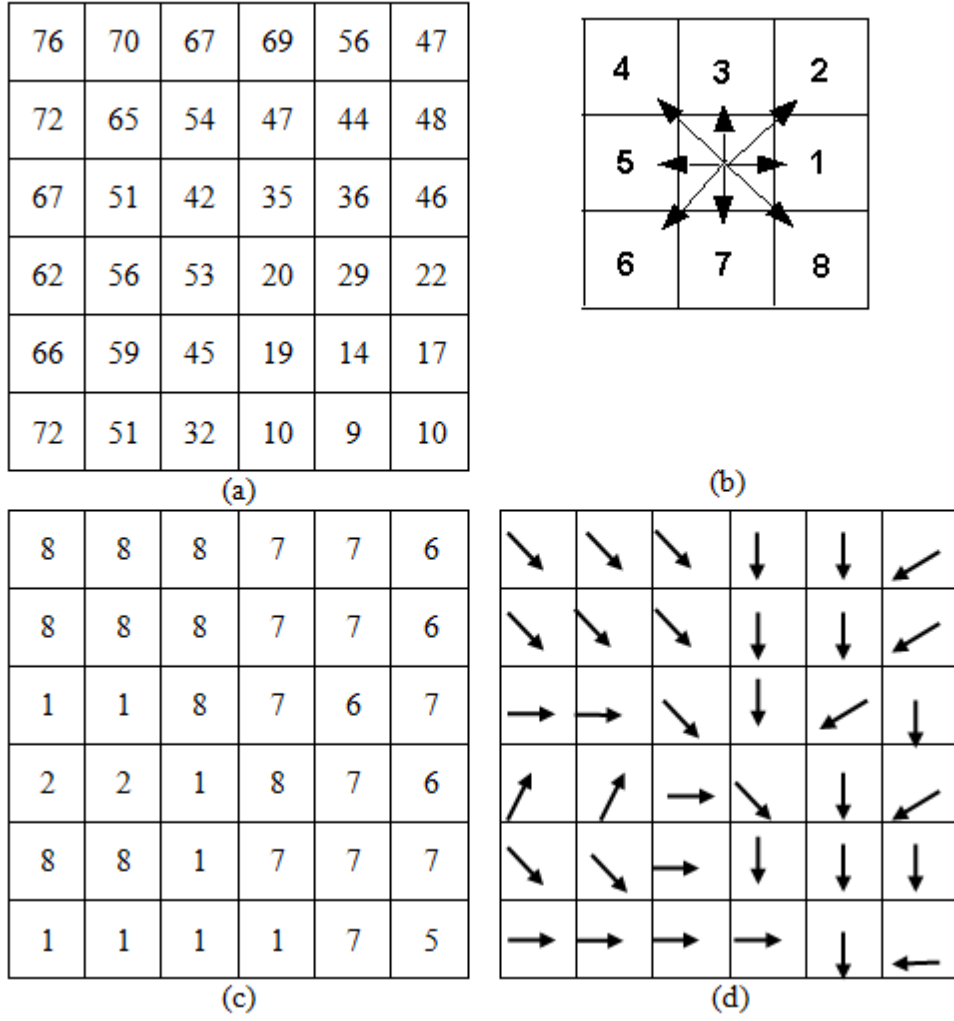
*En yüksek eğimin belirlenmesi-* Eğim, yüksekliğin mesafeye göre en hızlı azaldığı yönde ele alınmakta ve kot farkı/uzaklık olarak (eğim açısının tanjantı olarak) verilmektedir. SAM'ın kenarına komşu olan herhangi bir hücre için akım yönü “veri yok” olarak değerlendirilir.

*Akış yönlerinin belirlenmesi-* Izgaradaki her hücredeki akım yönü bir araya getirilerek arazi-deki drenaj yönleri belirlenir. O'Callaghan ve Mark (1984) tarafından geliştirilen D8 algoritması herhangi bir hücredeki akımın aralarında eğim en fazla olan düşük kottaki komşusuna doğru olduğunu kabul eden tek akım yönlü bir algoritmadır. Bu algoritmada kenardakiler dışındaki her hücrenin sekiz komşusu vardır ve bunlar 1- Doğu, 2- Kuzeydoğu, 3- Kuzey, 4- Kuzeybatı, 5- Batı, 6- Güneybatı, 7- Güney, 8- Güneydoğu olarak kodlanmıştır. Alternatif olarak kullanılabilen Dinf yaklaşımında

(Tarboton, 1997) ise, üçgen petekler dikkate alınarak en fazla eğim olan yönde akış olduğu kabul edilir. Akarsu ağının mevcut olduğu durumlarda ise, akım yönleri bir shape dosyası ile belirlenebilmektedir. Bu seçenek, mevcut akarsu ağı verilerinin havzanın SAM'ından elde edilebilecek akarsu ağından daha kaliteli olması durumunda tercih edilmelidir. Şekil 4a, örnek bir yükselti ızgarasını göstermektedir. Şekil 4b, yukarıda bahsedilen akım yönlerinin tümünü (1- Doğu, 2- Kuzeydoğu, 3- Kuzey, vb.), Şekil 4c ise Şekil 4a'da verilen örnek yükselti ızgarası için gerçek akım yönlerini göstermektedir. Şekil 4c'de sayılarla ifade edilen akım yönleri; Şekil 4d'de oklarla gösterilmiştir.

*Akımı oluşturan drenaj alanının belirlenmesi-* Akışı oluşturan drenaj alanındaki hücre sayısı özyinelemeli (iterasyon temelli) bir yöntem ile belirlenmektedir (Mark, 1988). Her hücrenin





Şekil 4. Akım yönlerinin D8 algoritması ile belirlenmesi (a) yükseklikler, (b) akım yönlerinin kodları, (c) yüksekliklere uygun akım yönleri, (d) akım yönlerinin oklarla sembolik olarak gösterilmesi

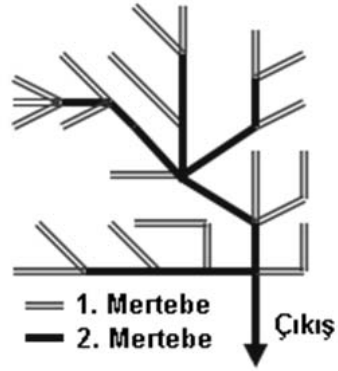
alana kendi katkısı bir olarak alınır ve toplam katkısı kendi katkısı ile membasında o hücreye drene olan hücrelerin katkıları ile toplanarak bulunur. Havzada kalibrasyon amacıyla bir çıkış noktası önceden belirlendiyse, drenaj alanı bu noktadan membaya doğru hesaplanır. Çıkış noktalarından başlayarak yapılan özyinelemeli değerlendirme, ızgaradaki tüm noktalar yerine sadece çıkış noktası için yapılır. Akım yönleri ızgarası kullanılarak; her hücre için, bu hücreye giren akımların ve hücrenin kendisinin toplamı ile hesaplanan bir akım birikme fonksiyonu tanımlanmaktadır. Akım yönleri ızgarası ile oluşturulan akım birikme ızgarası ve akarsu ağı iskeleti, Şekil 5'te gösterilmektedir. Bu örnekte, akarsu ağına katkı için eşik alan büyüklüğü, bir hücrenin alanına eşit alınmıştır. Eşik alan, akarsuyun

tanımlanması için önemlidir. Örneğin eşik alan 5 hücre alanına eşit alırsa, ancak akım birikme fonksiyonunun değeri 5 veya daha çok hücre alanına karşı gelen hücreler, akarsu ağına dahil edileceklerdir.

**Strahler'in ağ mertebeleri-** D8 akım yönleri ızgarası, her hücre için akım yönünü içerecek şekilde tanımlanmıştır. Bu işlev, akım yönü ağını Strahler sistemine göre mertebelendirmektedir. Mansap kısmında olmayan hücrelerin mertebesi birdir. Mertebeleri birbirinden farklı iki veya daha Çok akım yolu birleştiğinde ortaya çıkan yeni akım yolunun mertebesi, membadaki akım yollarından mertebesi en yüksek olana eşittir. Mertebelerin eşit olması durumunda ise, yeni oluşan akım yolunun mertebesi membasındaki-

1	1	1	1	1	1
1	2	2	3	3	1
1	4	8	6	5	1
1	1	1	21	1	2
1	1	1	2	25	1
1	3	5	8	36	2

(a)



(b)

Şekil 5. (a) akım birikme ızgarası, (b) akarsu kolu mertebelerini gösteren drenaj ağı

lerinkinden bir yüksektir. Şekil 4 ve Şekil 5a'da gösterilen örnekteki akarsu kolu mertebeleri, Şekil 5b'te akarsu drenaj ağı olarak ifade edilmektedir. Bu örnekte, ızgaradaki her hücrenin akarsu ağına katkısı olabilmesi için gerekli eşik alanın bir hücrenin alanına eşit alındığı unutulmamalıdır. Bu durumda, tüm hücreler, akarsu ağının bir parçası olacaktır.

**En uzun mesafe-** En uzun mesafe, bir hücre ile o hücrenin kendisine drene olan hücrelerden en uzaktaki ile arasındaki mesafe olarak tanımlanmaktadır. Bu uzunluk her hücre için hesaplanır.

**Akarsu ağı toplam uzunluğu-** Akarsu ağının toplam uzunluğu, her hücrenin kendisine drene olan hücrelerle arasında olan uzaklıkların toplamına eşittir. Hücreler arası olan uzaklıklar, hücre boyutlarına ve akım yönünün düz veya çapraz olduğuna bağlı olarak hesaplanır.

**Akarsu ağı belirlenmesi-** TauDEM akarsu ağının belirlenmesi için birçok yöntem kullanılmaktadır. Konuma göre değişken olan akarsu ağı yoğunluğuna duyarlı olan eğrilik tabanlı (curvature-based) yöntemler ve kullanıcı tarafından tanımlanan eşik değerlere dayalı nesnel yöntemler, bu yöntemlere dâhildir. Mevcut bir akarsu ağının da "Çukurlukların doldurulması-Pits Filling" ve "D8 Akım Yönleri" işlevleri kullanılarak ızgara üzerine dahil edilmesi mümkündür. Akarsu ağı rasteri, bu akım yönlerinden

herhangi birini gerektirmeden tanımlanmaktadır. Akarsu ağı SAM işlemleri ile de belirlenebilir. Bu belirleme sırasında kullanıcının alan ve eğim veya alan ve uzunluk için eşik büyüklükler tanımlaması gerekmektedir. Bu işlemlerle ilgili ayrıntılar Tarboton ve diğerleri (1991, 1992) ve Tarboton ve Ames (2001)'da verilmektedir.

**Havza Bölümlerinin Belirlenmesi-** Akarsu ağı belirlendikten sonra her akarsu bölümü için alt havzalar veya drenaj alanları belirlenmektedir.

### Namnam Havzası'nın sınırlarının belirlenmesi

Bu bölümde, Namnam Havzası'nın sınırlarının belirlenme adımlarına yer verilmektedir. Havza için oluşturulmuş olan SAM, BASINS arayüzüne gönderilmiştir. Bu sırada, SAM için Dünya Koordinat Sistemlerinden (WGS) UTM (Universal Transverse Mercator) 35 N (çalışma alanını içeren bölge) projeksiyonu kullanılmıştır. İleri düzeyde akarsu ağı işleme özelliklerinden dolayı AWD eklentisi havzanın sınırlarının belirlenmesinde kullanılmıştır. Kotlar metre biriminde verilmiş ve SAM temel yükselti veri katmanı olarak seçilmiştir. Namnam Havzası için yüksek kaliteli akarsu ağı çizimleri mevcut olmadığından, BASINS'deki mevcut akarsu ağı yerleştirme seçeneği kullanılamamıştır.

Alt havzaların sayıları ve büyüklükleri çalışmanın amacına göre seçilmelidir. Gereksiz sayıda

çok alt havza bulunması modelleme sürecini karmaşık hale getirip, her alt havza için kalibrasyon yapılması gerekliliğini doğurur. Uygun sayıda alt havza ve akarsu bölümünün bulunduğu sınırları belirlenmiş bir havza elde edebilmek için değişik alan eşik büyüklükleri denenmiş ve alan eşik büyüklüğünün 75 hektar olarak tanımlanmasına karar verilmiştir. Model kalibrasyonu için alt havza çıkış noktaları HSPF debi hesap sonuçlarının çıktılarının üretildiği noktalarda tanımlanmıştır. Bu nedenle, Namnam Çayı'ndaki Devlet Su İşleri (DSİ) izleme istasyonu, hem HSPF çıktısı üreten kesit hem de BASINS havza çıkış noktası olarak tanımlanmıştır.

### **Namnam Havzası'nın karakterizasyonu**

Havza karakterizasyonunda noktasal kaynaklı kirleticilerin tanımlanması için de BASINS kullanılabilir. Bu bağlamda, havzada noktasal kirleticilerin kaynaklandıkları yerler ve konumları, kirlenmiş su ortamları ve arazi kullanım dağılımları bulunabilir. Gerekli veriler genellikle BASINS web sitesindeki ilgili pilot çalışma alanının veritabanlarına ulaşılarak temin edilebilir. Ancak, akarsu bölümlerinin uzunluk ve eğimleri, arazi kullanımı ve alt havzalar gibi bazı fiziksel havza karakteristikleri BASINS içindeki MapWindow CBS becerileri kullanılarak saptanabilir. HSPF'in uygulanması aşamasında, havzanın fiziksel karakteristikleri otomatik olarak aşağıda verilen dört değişik ASCII dosyasında depolanır:

- Havza Dosyası (\*.WSD )
- Akarsu Bölümü Dosyası (\*.RCH )
- Kanal Enkesitleri Dosyası (\*.PTF)
- Noktasal Kaynaklar Dosyası (\*.PSR )

Yukarıda sıralanan bu dosyalar HSPF Kullanıcı Kontrol Girdi (UCI) dosyası hazırlama işlemlerinin başlatılması için gereklidir. Söz konusu bu dosyalar, havzaların her bir akarsu bölümüne ait alanları, değişik arazi kullanımlarına ait alansal verileri, değişik arazi kullanımlarını, her bir akarsu bölümündeki geçirimli ve geçirimsiz arazi kullanımlarına ait alansal verileri, her bir akarsu bölümünün uzunluğunu, yine her bir bölümünün eğimini ve kanal enkesitlerini içermektedir. HSPF uygulaması için gerekli girdi verisi dosyalarının oluşturulmasının yanı sıra, para-

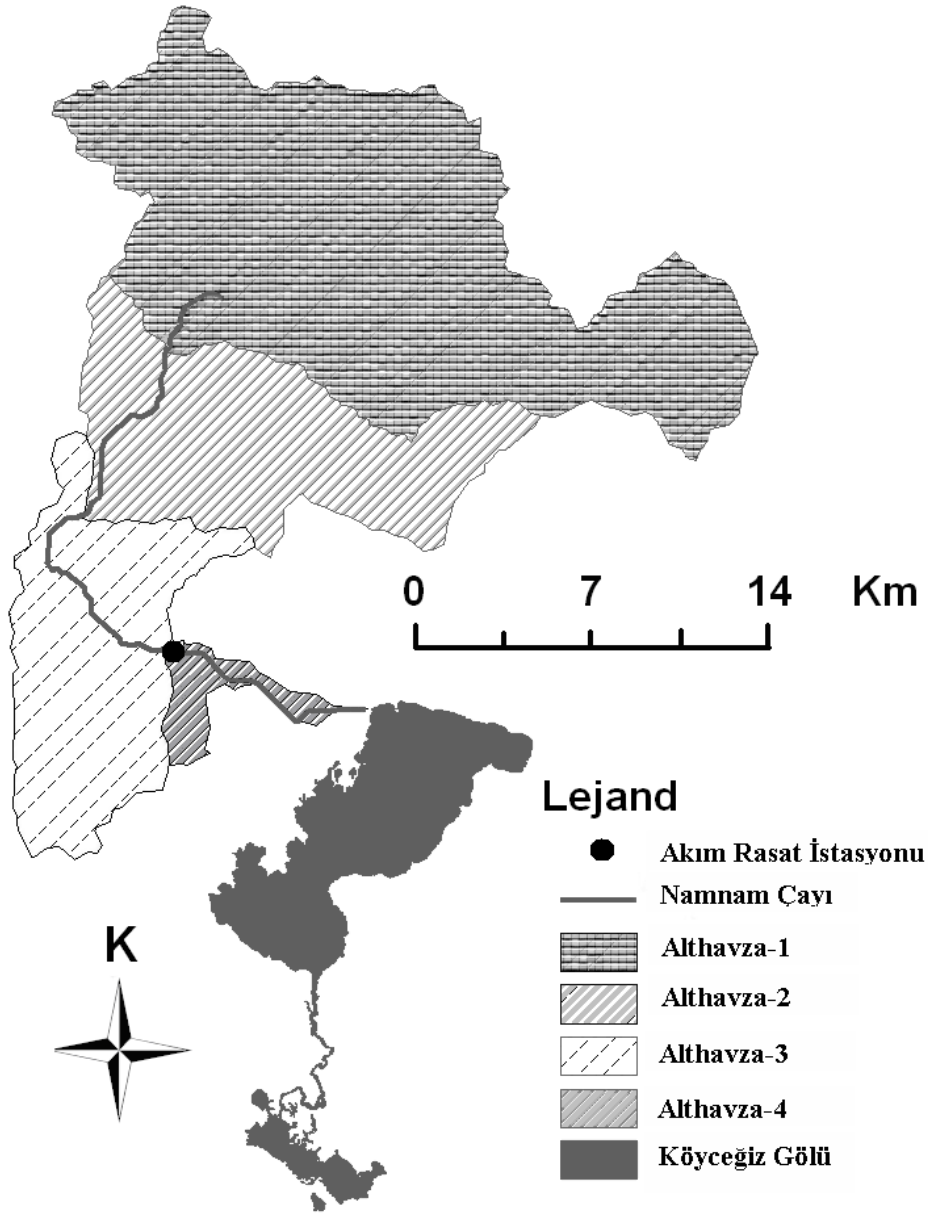
metre tahminlerinde kullanılacak diğer havza özelliklerini (arazi kullanımı, bilinen alanların ortalama kodları ve ortalama eğimleri gibi) belirlemek için CBS becerileri de kullanılabilir.

### **Sonuçlar ve tartışma**

BASINS kullanılarak Namnam Havzası'nda aşağıda sıralanan işler yapılmıştır;

- BASINS içindeki HSPF modeli uygulama için seçilmiştir.
- Alt havzalar, akarsular ve arazi kullanımına ilişkin CBS katmanları oluşturulmuştur.
- Drenaj alanlarının sınırları belirlenmiştir.
- SAM kullanılarak akarsu ağı saptanmıştır.
- Ana arazi kullanımı/arazi örtüsü segmentleri belirlenmiştir.
- Alt havzaların ve drenaj alanlarının sınırları tayin edilmiştir.
- Alt havza ve drenaj alanlarının diğer fiziksel tabanlı öznitelikleri hesaplanmıştır.
- BASINS içindeki WDMUtil kullanılarak meteorolojik veri dosyası oluşturulmuştur.
- WDMUtil'in birim dönüştürme özelliğinden yararlanarak, meteorolojik veri ve akım verileri İngiliz birim sistemine dönüştürülmüştür.
- Kalibrasyon ve doğrulama amacı ile Namnam istasyonuna ait Ekim 1990 ile Eylül 1999 akım verileri içeren WDMUtil kullanılarak proje dosyası oluşturulmuştur.
- BASINS altında çalışan HSPF için gerekli aşağıda sıralanan girdi dosyaları oluşturulmuştur;
  - Havza Dosyası (\*.WSD )
  - Akarsu Bölümü Dosyası (\*.RCH )
  - Kanal Enkesitleri Dosyası (\*.PTF)
  - Noktasal Kaynaklar Dosyası (\*.PSR )
  - Meteorolojik Veri (\*.WDM)

Şekil 6'da Namnam Havzası'nın sınırlarının belirlenmesi ve karakterizasyonu süreci sonunda oluşturulan harita gösterilmektedir. Daha önce de bahsedildiği gibi, sistemin ve ana bileşenlerinin sınırları, iki ayrı ölçüt ile tanımlanıp şekillendirilmektedir. Bu ölçütlerden birisi, akarsu ağına katkıda bulunabilecek hücrelerin akım birikme fonksiyonlarının eşik değerleri, ikincisi ise akarsu bölümlerinin sonlandırıldıkları çıkış noktalarıdır. Birçok kez tekrarlanan özyinelemeli işlemlerden sonra, Namnam Havzası için akarsu



Şekil 6. Havza sınırlarının belirlenmesi, karakterizasyon süreçleri ve üretilen harita

bölmeleri ve alt havzaların sayılarını eniyileyecek eşik alan büyüklüğünün 75 hektar olduğu belirlenmiştir. Model kalibrasyonunu kolaylaştırmak için, Namnam Çayı üzerindeki akım rasat istasyonunun konumu bir çıkış noktası olarak belirlenmiştir. Yukarıda açıklanan ölçütler göz önünde bulundurularak, Namnam Çayı'nın akım ve yayılı kirlenme simülasyonları yapılmıştır. Model ağının yapılandırılması ve çalışmanın amaç ve kapsamı göz önünde bulundurularak sistem, Şekil 6'da gösterildiği gibi dört akarsu bölümü ve akarsu bölümleri ile ilişkili dört alt havzadan oluşacak biçimde tanımlan-

mıştır. Havza sınırları, otomatik havza sınırı belirleme aracının akarsu segmentlerini havzanın SAM'ından çıkardığı topografik parametreler ile tanımlayan "burn-in" özelliği kullanılarak belirlenmiştir. BASINS tarafından oluşturulan akarsu ağı ile gerçek akarsu ağı karşılaştırıldığında aralarında, Namnam Çayı'nın Köyceğiz Gölü'ne ulaştığı bölge dışında, önemli farklılıklar olmadığı belirlenmiştir. Namnam Çayı'nın Köyceğiz Gölü'ne ulaştığı konum, model tarafından gerçek durumdakinden daha kuzeyde bulunmuştur. Bu durum mevcut topografik verilerin duyarlılığı, bu topografik verilerle elde edi-

lebilecek SAM'ın en yüksek yatay (bu çalışmada 30 m) ve düşey (bu çalışmadaki yatay çözünürlük ve arazi eğimleri göz önünde bulundurulduğunda 4-5 m) konumsal çözünürlüğü ve otomatik havza sınırlarını belirleme aracının algoritmik anlamdaki sağlamlılığı gibi nedenlere bağlıdır.

Şekil 6, HSPF kullanılarak yapılan akım ve yayılı kirlenme simülasyonlarında temel yapıyı göstermektedir. Bu yapıda modelleme sürecinin sonraki adımları için sistemin ana bileşenleri; akarsu bölümleri, alt havzalar ve arazi kullanımları biçiminde tanımlanmıştır. Yapılandırma, verilerin erişilebilirliği ve erişilebilmiş verilerin kalitesi ve çözünürlüğü ile yakından ilgilidir.

## Değerlendirme

BASINS, sunduğu imkanlarla alt havza ve akarsu bölümü sayısını modelleme gereksinim ve amaçlarına uygun olarak eniyilenmesi için yapılacak denemelere destek olmaktadır. Sistem sınırlarının bu araç olmadan HSPF ile tanımlanması, kullanıcıya zor bir arayüz sunan UCI dosyalarının içeriklerinin doğrudan değiştirilmesi ile mümkündür. Bu süreç dosya biçimlendirilmesinde yapılabilecek hatalara çok duyarlıdır ve bu nedenle havza modelleme çalışmaları sırasındaki etkinliği azaltmaktadır. Her bir akarsu bölümünün fiziksel karakteristiklerinin, alt havzaların ve arazi kullanımı/örtüsünün belirlenmesinin, HSPF modelinin kalibrasyonu ve belirlenmesinde parametrelendirme kalitesinin artırılmasına yardımcı olduğu pilot bir havzada yürütülen örnek çalışma ile anlaşılmıştır. BASINS'in veri indirme aracının sadece ABD'deki havzaların verilerini indirmede kullanılabilenliğinden Türkiye'deki bir havza için bu araç kullanılarak hazır veri temin edilememiştir. Ancak, BASINS'in diğer veri düzenleme yetenekleri kullanılarak HSPF önışlemcisinin Namnam Havzası için ihtiyaç duyduğu girdiler üretilebilmiştir. BASINS kullanılarak oluşturulan model yapısı, CBS programının ileri düzeydeki becerileri sayesinde havza fiziksel anlamda oldukça iyi temsil edilebilmiştir. Sonuç olarak, BASINS'in veri işleme, havza sınırlarının belirlenmesi, havza karakterizasyonu, model kurulması, model önışlemleri ve

havzanın fiziksel özelliklerinin görselleştirilmesi amaçlarıyla kullanılan kuvvetli bir araçlar grubu olduğu ve veri tutarsızlıkları önlenebildiği takdirde, Türkiye'deki havzalarda da uygulanabileceği bu çalışma ile ortaya konulmuştur.

## Kaynaklar

- Al-Abed, N.A. ve Whiteley, H.R., (2002) Calibration of the Hydrological Simulation Program Fortran (HSPF) model using automatic calibration and geographical information systems, *Hydrological processes*, **16**, 3169-3188.
- Bergman, M.J., Green, W. ve Donnangelo, L.J., (2002). Calibration of storm loads in the South Prong Watershed, Florida, using BASINS/HSPF, *Journal of the American Water Resources Association*, **38**, 5, 1423-1436.
- Bolstad, P., (2003). GIS fundamentals: A first text on Geographic Information Systems, Eider Press White Bear Lake, Minnesota.
- Carrubba, L., (2000). Hydrologic modeling at the watershed scale using NPSM, *Journal of the American Water Resources Association*, **36**, 6, 1237-1246.
- Choi, W. ve Deal, B.M., (2008). Assessing hydrological impact of potential land use change through hydrological and land use change modeling for the Kishwaukee River basin (USA), *Journal of Environmental Management*, **88**, 4, 1119-1130.
- El-Kaddah, D.N. ve Carey, A.E., (2004). Water quality modeling of the Cahaba River, Alabama, *Environmental Geology*, **45**, 323-338.
- Endreny, T.A., Somerlot, C. ve Hassett, J.M., (2003). Hydrograph sensitivity to estimates of map impervious cover: A WinHSPF BASINS case study, *Hydrological processes*, **17**, 1019-1034.
- Hayashi, S., Murakami, S., Watanabe, M. ve Bao-Hua, X., (2004). HSPF simulation of runoff and sediment loads in the upper Changjiang River Basin, China, *Journal of Environmental Engineering*, **130**, 7, 801-815.
- Im, S., Brannan, K.M., Mostaghimi, S. ve Cho, J., (2005). Simulating fecal coliform bacteria loading from an urbanizing watershed, *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, **39**, 3, 66-679.
- Mark, D.M., (1988). *Network models in geomorphology*, Chapter 4 in Anderson M.G., eds, *Modelling in Geomorphological Systems*, John Wiley, 73-97.

- O'Callaghan, J.F. ve Mark, D.M., (1984). The extraction of drainage networks from digital elevation data, *Computer Vision, Graphics and Image Processing*, **28**, 328-344.
- Seaber, P., Kapinos, F. ve Knapp, G., (1987). Hydrologic unit maps, United States Geological Services Water Supply Paper 2294.
- Shirinian-Orlando, A.A. ve Uchrin, C.G., (2007). Modeling the hydrology and water quality using BASINS/HSPF for the upper Maurice River Watershed, New Jersey, *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, **42**, 3, 289-303.
- Tarboton, D.G., (1997). A New method for the determination of flow directions and contributing areas in grid digital elevation models, *Water Resources Research*, **33**, 2, 309-319.
- Tarboton, D.G., Bras, R.L. ve Rodriguez-Iturbe, I., (1991). On the extraction of channel networks from digital elevation data, *Hydrologic Processes*, **5**, 1, 81-100.
- Tarboton, D.G., Bras, R.L. ve Rodriguez-Iturbe, I., (1992). A physical basis for drainage density, *Geomorphology*, **5**, 1/2, 59-76.
- Tarboton, D.G. ve Ames, D.P., (2001). Advances in the mapping of flow networks from digital elevation data, World Water and Environmental Resources Congress, Orlando, Florida, May 20-24, ASCE.
- Tong, S.T.Y. ve Chen, W., (2002). Modeling the relationship between land use and surface water quality, *Journal of Environmental Management*, **66**, 377-393.
- Tzoraki, O. ve Nikolaidis, N.P., (2007). A generalized framework for modeling the hydrologic and biogeochemical response of a Mediterranean temporary river basin, *Journal of Hydrology*, **346**, 112-121.
- U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water, (2007). Better Assessment Science Integrating point and Nonpoint Sources BASINS 4.0, User's Manual, EPA-823-C-07-001.