

# Poliaromatik hidrokarbonların aerobik giderimlerine biyosürfaktanın etkisi

Oğuzhan GÖK\*, Delya SPONZA

Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü Kaynaklar Yerleşkesi 35160 Buca, İzmir

## Özet

*Biyolojik olarak parçalanması oldukça güç olan poliaromatik hidrokarbon (PAH) gibi toksik ve kirlenici maddeler birçok endüstri kuruluşlarının atıksuları ile doğaya bırakılmaktadır. Petrokimya endüstrisi bu endüstri kuruluşları içerisinde büyük ve önemli bir yere sahiptir. PAH'lar ham petrolün işlenmesi sırasında ortaya çıkan, toksik, mutajenik ve karsinojenik bileşiklerdir. Bu çalışma, EPA tarafından petrokimya endüstrilerinde öncelikli olarak belirtilen 15 adet PAH üzerine odaklanmıştır. Laboratuvar koşullarında Sürekli Tam Karışımli Aerobik Tank Reaktör'de (SKTR) beslemesi için atıksu İzmir'deki bir petrokimya endüstrisi atıksu arıtma tesisinin havalandırma ünitesi girişinden alınmıştır. 20 günlük çamur yaşında ve 5 günlük hidrolik bekleme sürelerinde toplam 15 PAH'ın sistem içerisinde giderim verimleri incelenmiştir. Kontrol reaktöründe (biyosürfaktansız) 15 adet PAH içerisinde üç benzen halkalı %35–60 arıtma verimi ile giderilirken yüksek benzen halkalı PAH'ların giderimi %25–50 olarak gerçekleşmiştir. Yüksek benzen halkalı PAH'lar biyolojik olarak çok düşük verimlerle giderilen PAH'ların sürekli karıştırmalı aerobik tank reaktör sisteminde rhamnolipid biyosürfaktanı (15–30–50–150 mg/L) aerobik biyolojik giderim verimine etkileri değerlendirilmiştir. Optimum biyosürfaktan dozu 15 mg/L olarak belirlenmiştir. Bu dozda 15 mg/L rhamnolipid içeren Sürekli Karışımli Tank Reaktörde (SKTR)'de petrokimya endüstrisi atıksularının aerobik arıtılabilirliği ile yapılan çalışmada 30 günlük işletme süresi sonunda maksimum KOİ giderme verimi %78 olmuştur. Kalıcı, zor ayrışabilen PAH'lardan 2 ve 3 benzen halkalı yapılar; %68–94, moleküler ağırlıkları daha büyük olan 4, 5 ve 6 benzen halkalı yapılar %50–74 arıtma verimi ile giderilmiştir.*

**Anahtar Kelimeler:** Aerobik, aktif çamur sistemi, biyosürfaktan, petrokimya, poliaromatik hidrokarbonlar (PAH).

\*Yazışmaların yapılacağı yazar: Oğuzhan GÖK. oguzhan.gok@deu.edu.tr; Tel: (232) 412 71 43.

Bu makale, 11-13 Haziran 2008 tarihleri arasında İstanbul'da düzenlenen 11. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumunda sunulan bildirilen arasından, Su Kirlenmesi Kontrolü Dergisi'nde basılmak üzere seçilmiştir. Makale ile ilgili tartışmalar 21.08.2009 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

## Influence of Biosurfactant on aerobic biodegradation of polyaromatic hydrocarbons

### Extended abstract

Some toxic pollutants such as PAHs which are persistent are releasing to the environment with industrial wastewater flows. These organics are degraded with difficulty and accumulated in the environmental ecosystem. They are toxic and carcinogenic to the humans and to the viable microorganisms resulting in significant irreversible hazardous effects. Petrochemical industry wastewaters are the most important source of the persistent PAHs which are toxic, mutagenic and carcinogenic substances. PAHs are producing during petroleum production. In this study, the aerobic treatability of 15 PAHs was studied since they are named as priority pollutants by EPA. In the laboratory studies, an aerobic stirred reactor was used for the biodegradation of PAHs in the wastewater taken from the influent of aerobic activated tank of the petrochemical industry wastewater treatment plant in Izmir.

The removal efficiencies of acenaphthene (ACT), fluorene (FLN), phenanthrene (PHE), anthracene (ANT), carbazole (CRB), fluoranthene (FL), pyrene (PY), benz[a]anthracene (BaA), chrysene (CHR), benz[b]fluoranthene (BbF), benzo[k]fluoranthene (BkF), benzo[a]pyrene (BaP), indeno[1,2,3-cd]pyrene (IcdP), dibenz[a,h]anthracene (DahA), benzo[g,h,i]perylene (BghiP) were determined in wastewater. The removal efficiencies of 15 PAHs was investigated in the surfactant added aerobic completely stirred tank reactor and in the control reactor without biosurfactant at a sludge retention time of 20 days and at a hydraulic retention time of 5 days in the reactor systems. The COD removal efficiencies in control, in 15 mg/L, 30 mg/L, 50 mg/L and 150 mg/L rhamnolipid containing reactors were 70–77%, 74–79%, 70–78%, 66–72% and 56–65%. The PAHs with 3 benzene rings was degraded with a removal efficiency of 35-60% while the PAHs with 5 benzene ring were removed with a removal efficiency of 25-50% in control reactor. It was observed that the degradation of PAHs with high molecular weights are very difficult. The effect of increasing biosurfactant (15-30-50-150 mg/L) concentrations on the removal of PAHs was investigated in PAHs with high and low benzene rings. For maximum PAH removal the optimum biosurfactant dose was 15 mg/L.

In this dose, the PAHs with 3 benzene ring was removed with a removal efficiency of 68-94%, while the PAHs with 4-5 benzene ring was removed between 50% and 70% under biologic degradation conditions. In 15 mg/L rhamnolipid containing reactor the dissolved COD removal efficiency is high compared to the control reactor. It was found that the increasing of rhamnolipid concentrations did not affect positively the soluble COD removal efficiency while to the highest soluble COD removal efficiency was reached at a rhamnolipid concentration of 15 mg/L. Low dissolved COD removal efficiencies in reactors containing 50 and 150 mg/L rhamnolipid administered reactors compared to control could be attributed to the presence of a possible toxicity for the aforementioned rhamnolipid doses. Since the maximum dissolved COD removal efficiencies was obtained at a rhamnolipid dose of 15 mg/L, this level of a surfactant was obtained as the optimum rhamnolipid dose for a raw Petrochemical Industry wastewaters. The main dissolved COD removal way with simultaneous rhamnolipid uptake pathway and degradation of PAHs could be explained as follows: Since 15 mg/L rhamnolipid is readily biodegradable could be uptaken by the microorganisms to the cells and could be used as feed together with dissolved COD. In the declaration of Ministry of Environment and Forestry on dated 26/11/2005 and numbered 26005 in the Official news paper it was mentioned that “the hydrocarbons namely ANT ve BaP, BbF, BghiP, BkF, FLN, In123cdP ve NaP” are listed in the Regulation Water Pollution Control for Hazardous Compounds (76/464/AB) attachment while there is no a limitation to the receiving water discharge Standard for the aforementioned PAHs. The PAHs namely BaA, CHR, BbF, BkF, BaP, DahA, BghiP and In123cdP have potential cancer risks. The aforementioned PAHs were removed with treatment efficiencies of 65%, 73%, 65%, 63%, 67%, 70%, 60% and 50% in the aerobic completely stirred tank reactor containing 15 mg/L rhamnolipid dose. For this reason it should be added some discharge limitation to the Water and Wastewater Pollution Regulation for PAHs in the petrochemical, dye and chemical industries. Furthermore, the PAH concentrations in the effluent of the aerobic reactors should be assessed with toxicity tests.

**Keywords:** Aerobic activated sludge system, biosurfactant, petrochemical, polyaromatic hydrocarbons (PAHs) .

## Giriş

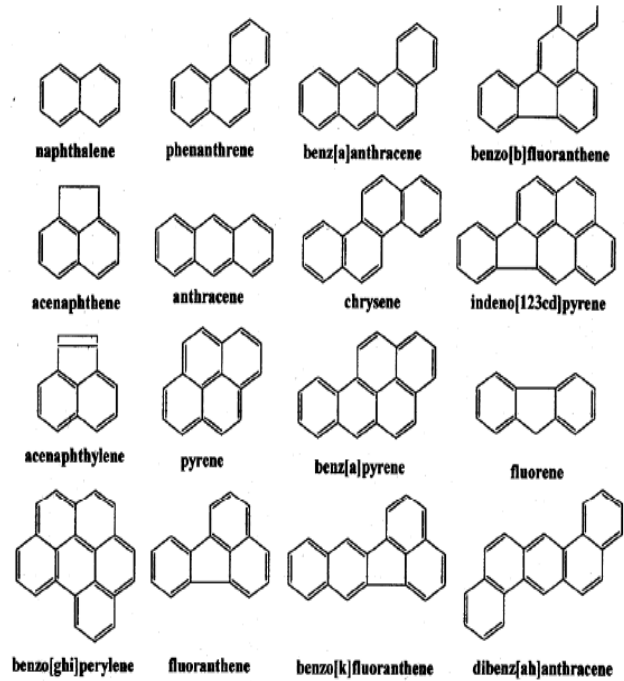
Poliaromatik hidrokarbonlar (PAH) doğal ve antropojenik kaynaklardan ve petrol kökenli kirleticilerin bilinçli veya kaza sonucunda çevreye bırakılmaları, kentsel/endüstriyel tesislerin üretim sonucu atık çıktıları ve taşıt faaliyetleri sonucunda ortaya çıkan tehlikeli organik maddelerdir. (Restrepo vd., 2008). PAH'lar toksik, mutajenik ve kanserojen maddelerdir. Çevreye bırakıldıklarında organik olarak ayrışabilirlikleri çok güç olduklarından biyolojik olarak parçalanması güçtür (Randhir vd., 2003). Zamanla birikimlere yol açarak insan ve canlı ekosistem üzerinde önlemez sonuçlara yol açarlar.

Endüstriyel faaliyetler içerisinde ağır sanayi olarak tanımlanan sektörlerden biri de Petrokimya sanayi tesisleridir. Petrokimya sanayi, nafta, LPG, gaz-yağ gibi petrol ürünleri veya doğal gaza dayalı temel girdileri kullanarak plastikler, lastik ve elyaf hammaddeleri ve diğer organik ara malları üreten ve ambalaj, elektronik, otomotiv, inşaat, tekstil ve tarım gibi birçok sektöre girdi sağlayan bir sanayi koludur (Petkim, 2008). Bünyesinde çok sayıda tesis içeren bu tür endüstriler oldukça yüksek miktarlarda su kullanmaktadır. Atıksu özelliği ise üretim sürecine bağlı olarak değişiklikler göstermektedir. Biyolojik arıtma sistemlerinin yeterli olmadığı durumlarda sisteme bir takım yardımcı maddeler ilave edilerek kirleticilerin giderilmesi sağlanmıştır. Fakat bu tür çalışmaların atıksu ortamında kullanımları hakkında literatür taramasında çok veriye rastlanmamıştır. Daha çok toprak biyoremediasyonu üzerinde çalışmalar yer almakta ve yüksek verimde PAH'ların giderimlerinin sağlandığı belirtilmektedir (Kosaric, 2001). Kullanılan bu yardımcı maddelerin başında biosürfaktanlar gelmektedir. Biosürfaktanlar, karbonhidratları, hidrokarbonları, yağları veya bunların kompozisyonunu karbon kaynağı olarak kullanan aerobik mikroorganizmalar tarafından üretilmektedir ve kullanımda birçok avantajı beraberinde getirmektedir. Bu avantajlardan bazıları, sıcaklık, pH ve tuzluluk değişimlerinden etkilenmemeleri ve biyolojik olarak ayrışabilmeleridir (Bognolo, 1999).

İzmir petrokimya endüstrisi atıksularında düşük karbon halkalı PAH'ların uçuş mekanizması ile giderildiği, 3-6 karbon halkalı PAH'ların ise çok düşük arıtma verimi ile giderildiği veya hiç giderilmediği gözlenmiştir. Bu nedenle bu çalışmada bir petrokimya endüstrisi atıksularında bulunan çözünmüş KOİ ve zor ayrışan PAH'ların giderilmesi için 15-30-50-150 mg/L rhamnolipid konsantrasyonlarında arıtma verimine etkileri incelenmiştir.

## Poliaromatik hidrokarbonlar ve biosürfaktanların çevresel uygulamaları

PAH'lar iki ve daha fazla benzen halkası ile oluşmuş düz, küme veya açısız olarak birbirine eklenmiş polar olmayan kimyasal yapılardır. İki ve üç halkalı yapılar düşük moleküllü, üçten fazla halkalı ise yüksek moleküllü PAH olarak sınıflandırılmıştır. Çevre Koruma Ajansı (U.S. EPA)'ya göre insan ve çevre sağlığı açısından öncelikli 16 PAH belirlenmiştir (EPA, 2002; Pierra vd., 2006). Bu kirleticiler mutajenik, toksik ve kanserojen özelliklere sahiptir (Santos vd., 2008). Bu yapıların fiziksel ve kimyasal özellikleri ile beraber sağlık üzerine etkileri Şekil 1 ve Tablo 1'de verilmiştir.



Şekil 1. Öncelikli olarak belirlenmiş PAH'ların kimyasal yapıları

Tablo 1 PAH'ların fiziksel, kimyasal ve sağlık üzerine etkisi (Randhir vd., 2003)

PAH	Halka Sayısı	Molekül Ağırlık	Çözünürlük (µg/l)	Log K <sub>ow</sub>	Kanser Sınıflandırması	
					U.S. EPA	IARC
Naphthalene	2	128	31000	3.4	D	3
Acenaphthylene	3	152	16500	4.0	D	3
Acenaphthene	3	153	3800	4.2	D	3
Fluorene	3	166	1900	4.3	D	3
Phenanthrene	3	178	1100	4.4	D	3
Anthracene	3	178	45	4.5	D	3
Flouranthene	4	202	130	5.2	D	3
Pyrene	4	202	260	5.3	D	3
Benzo(a) anthracene	4	228	11	5.9	B2	2A
Chrysene	4	228	6	5.6	B2	3
Benzo (b) flouranthene	5	252	1.5	5.7	B2	2B
Benzo (k) flouranthene	5	252	0.8	6.2	B2	2B
Benzo (a) pyrene	5	252	3.8	6.3	B2	2B
Dibenz(a,h) anthracene	5	278	0.6	6.5	B2	--
Benzo[g,h,i]perylene	6	276	0.3	6.7	B2	--
Indeno[1,2,3-c,d]pyrene	6	276	0.2	6.9	B2	--

D, 3: sınıflandırılmamış

2A-B2-2B: kanser riski yüksek

Poliaromatik hidrokarbonlar biyolojik olarak güç ayrışabilen organik maddeler olduklarından konvansiyonel arıtma sistemleri içerisinde giderimlerinde yetersiz kalınabilmektedir. Bir takım yardımcı maddeler kullanılarak bu kirleticilerin çözünürlüklerini arttırmak suretiyle arıtmaları sağlanabilir.

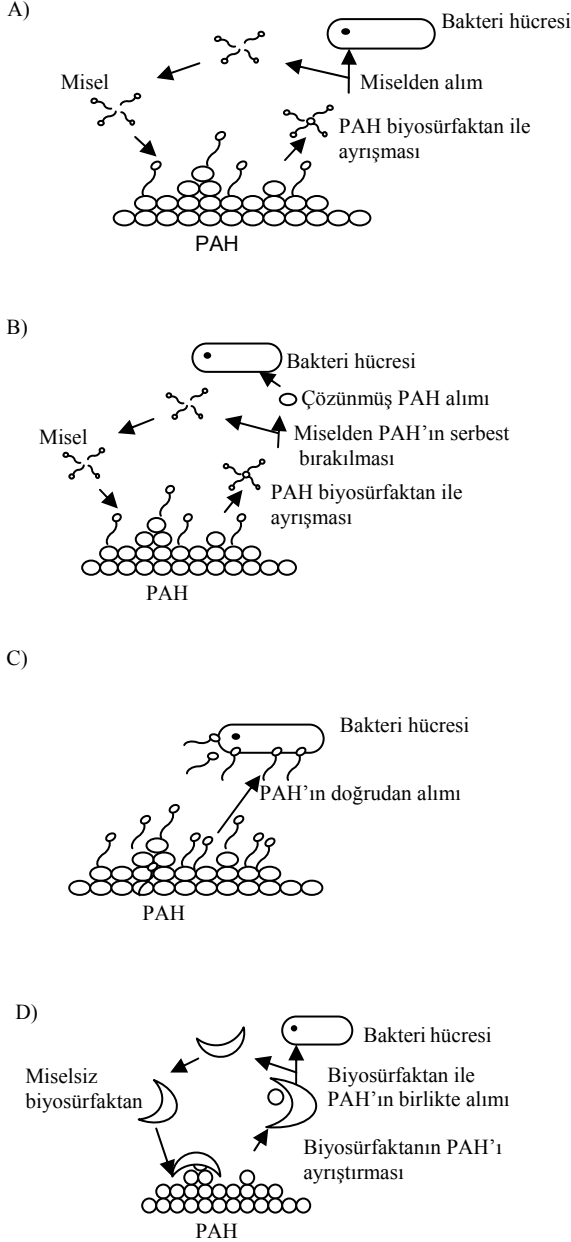
Biyosümfaktanlar yüzeysel ve yüzeyler arasındaki gerilimi düşürür, hidrofilik ve hidrofobik faaliyet gösterir (Bognolo, 1999). Bu özellikleri nedeni ile Şekil 2'de belirtilen mekanizmalar sayesinde PAH'ların giderilmesi gerçekleştirilmektedir (Randhir vd., 2003). Bu mekanizma A'da biyosümfaktan misellerinin PAH'ları doğrudan alımları ve bakteri hücrelerine sunması şeklinde olmaktadır. B mekanizmasında misellerin PAH'ı su fazında bırakarak bakteri hücrelerine sunması şeklinde gerçekleşmektedir. C mekanizmasında ise bakteri hücrelerinin alımı kolaylaştırmak için biyosümfaktan misellerin yardımı ile PAH'ın alımı ve son mekanizma D'de miselsiz olan biyosümfaktan PAH'ın parçalanması ile biyosümfaktanın da bakteri hücrelerine alımı şeklinde gerçekleşmektedir.

Yuan ve diğerleri (2000) PAH'ların aerobik karışık kültür kullanarak ayrışabilirliğini incele-

mişlerdir. Karışık kültürde aerobik koşullarda 5 adet PAH'dan (penantren, asenaften, antrasen, floren ve piren) 28 saat, 10 ve 12 işletme süresi sonunda penantren, asenaften ve antrasenin tamamen ayrıştığı rapor edilmiştir. 28 saat sonunda penantrenin saatte 0.18 mg/L, asenaftenin günlük 0.5 mg/L ve pirenin günlük 0.42 mg/L konsantrasyonun tamamen ayrıştığı gözlemlenmiş, ancak antrasen ve florenin aerobik olarak ayrışmadığı belirtilmiştir. Zhang (1997) tarafından yapılan diğer bir çalışmada ise mono-rhamnolipid ve di-rhamnolipid biosümfaktanları kullanılarak phenanthrene'nin çözünürlüğünün artırılması amaçlanmıştır. Mono-rhamnolipid'in di-rhamnolipida göre daha verimli olduğu ve çözünürlüğün 3.63–34.8 µg/mL değerleri arasında olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Barkay (1999) tarafından yapılan çalışmada biosümfaktan olarak kullanılan ve *Acinetobacter radioresistens* KA53 den üretilen Alasa'nın 50-500 µg/mL konsantrasyonlarının su ortamında penantren, floranten ve pirenin çözünürlüklerini 6.6-25.7 ve 19.8 kat arttırdığını belirtilmiştir.

Petrokimya rafinerisi atıksu özellikleri belirleme konusunda yapılmış olan bir diğer çalışmada biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ<sub>5</sub>) 150-350 mg/L, kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) 300-800

mg/L, fenol seviyesi 20-200 mg/L, yağ 3000 mg/L, askıda katı madde 100 mg/L civarında, benzen 1-100 mg/L ve ağır metal konsantrasyonu 0.1-100 mg/L olduğu belirtilmiştir (Zarooni vd., 2006).



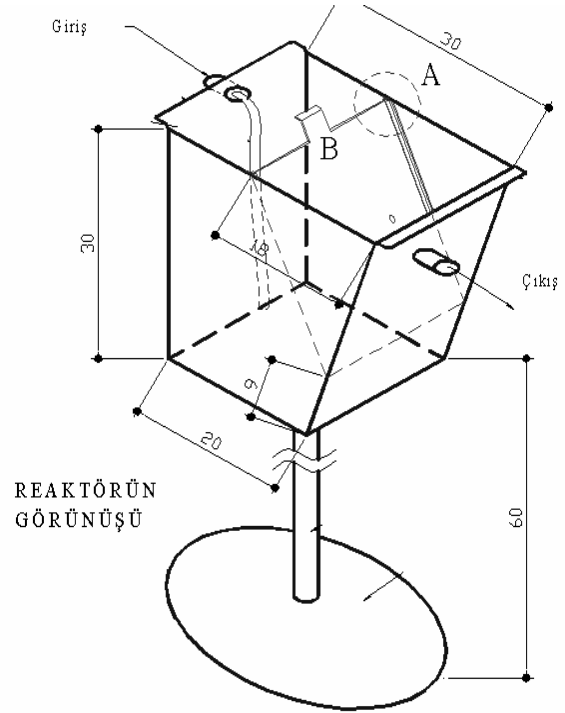
Şekil 2. Biosurfaktanın PAH'leri ayrıştırma mekanizması

## Materyal ve metod

### Deneyel set

Sürekli Karışım Tank Reaktör (SKTR) 8.75 litre havalandırma ünitesi ile 1.15 litre çökeltim tankından oluşmakta olup paslanmaz çelikten

yapılmıştır. İki ünite arası 45 derecelik bir açı yapacak şekilde bir plaka ile ayrılmıştır. Bu plaka üzerinde çamurun geri dönüşümü için delikler mevcuttur. Petrokimya endüstrisi atıksu beslemesi tabandan olup havalandırma pompası ve ona bağlı difüzörler yardımı ile havalandırma da tabandan yapılmıştır. Bekleme süresi boyunca reaktörden çıkış suları ise üstten alınmıştır. Sistem yapılandırması Şekil 3'te verilmiştir.



Şekil 3. Sürekli Tam Karışım Tank Reaktörünün (SKTR) detayları

### Örnek alımı

Çalışma boyunca atıksu İzmir'deki bir petrokimya endüstrisi atıksu arıtma tesisi havalandırma ünitesi girişinden alınmıştır. Aşı mikroorganizma ise petrokimya endüstrisi biyolojik arıtma sistemi içerisinde son çökeltim ünitesinin geri devir hattı üzerinden alınmıştır.

### İşletme parametreleri

SKTR çalışmasında kontrol reaktörüne ve diğer test reaktörlerine günlük 2 l gerçek petrokimya tesisi havalandırma havuzu girişinden alınan atıksu ile besleme yapılmıştır. Havalandırma havuzu aktif çamur sistemi olarak düşünülmüş, hidrolik bekleme süresi 5 gün, organik yükleme 0.3-0.4 g KOİ/L.gün, F/M oranı 0.13-0.14 g

KOI/g MLVSS gün ve çamur yaşı 20 gün olarak belirlenmiştir. Reaktörün işletme süresince pH'ı  $7\pm 0.5$ 'e, sıcaklık  $25\pm 2$ 'ye çözülmüş oksijende  $4\pm 1$ 'e göre ayarlanmıştır.

### Analitik yöntemler

Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) ölçümlerinde Standart Metotlara uygun olarak reflüks kolorimetrik metot kullanılmıştır. Bu metotta  $K_2Cr_2O_7$  ( $HgSO_4$  içerikli),  $H_2SO_4$  ( $Ag_2SO_4$  içerikli) çözeltileri kullanılmış olup, ön hazırlık işlemi sırasında 20 dakika 4000 devirde santrifüj edilmiş numunedan 2.5 mL alınarak, 1.5 mL  $K_2Cr_2O_7$ , 3.5 mL  $H_2SO_4$  çözeltileri kullanılarak,  $148^\circ C$ 'de 2 saat bekleme süresinden sonra 600 nm'de AquaMed model spektrofotometrede ölçülmüştür. Tüm parametre analizleri 2 seri halinde yapılmış olup ortalama değerleri veya standart sapmalı değerleri verilmiştir.

Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı ( $BOI_5$ ) ölçümlerinde WTW Oxi Top 12'lik dijital şişeler kullanılmış olup 5 günlük inkübasyon sonuçları temel alınmıştır. pH, çözülmüş oksijen ve sıcaklık ölçümleri WTW MultiLine P3 pH / Oxi-SET cihazı kullanılarak günlük olarak yapılmıştır. Diğer taraftan TN, TP,  $NH_4$ ,  $NO_2$ ,  $NO_3$  ölçümleri sırası ile 14537, 14729, 14752, 14776, 14773 kodlu merck marka kitlerle Nova Pec.II fotometrede okuma yapılmıştır. Yağ-gres, askıda katı madde (AKM) standart metotlara göre yapılmıştır (APHA., 2005). Ağır metal; krom, kurşun, nikel, kadmiyum ve çinko (Cr, Pb, Ni, Cd, Zn) analizleri için ICP-OES kullanılmıştır.

PAH tayininde, GC-MS (Agilent 6890N-Agilent 5973, taşıyıcı kolan olarak HP5-MS, 30 m, 0.25 mm, 0.25  $\mu m$ ) kullanılmıştır. Başlangıç fırın sıcaklığı  $50^\circ C$ 'de 1 dakika bekletilmiş, dakikada  $25^\circ C$  artırılarak  $200^\circ C$ 'ye yükseltilmiştir.  $200^\circ C$ 'den  $300^\circ C$ 'ye dakikada  $8^\circ C$  ve 5.5 dakika bekleme süreleri seçilmiştir. Enjektör, iyon kaynağı ve guadrapol sıcaklıkları sırası ile 295, 300 ve  $180^\circ C$  olarak belirlenmiştir. Yüksek saflıkta He taşıyıcı gaz olarak dakikada 1.5 ml.dak.<sup>-1</sup>, 45 cm.s<sup>-1</sup> akış hızında kullanılmıştır. PAH ölçümleri için önce numune hazırlama işlemine tabi tutulmuştur. Numuneler 47 mm çapında ve içerisinde XAD-2 amberlit reçine bu-

lunan kolondan geçirilmiş ve reçine kısmı aseton/hekzan karışımı ile çıkartıldıktan sonra üzerine 30 mL aseton/hekzan ilave edilerek 60 dakika sonikatör cihazında bekletilmiştir. Vial içerisinde oluşan faz ayırımı yapılarak azot gazı ile numune miktarı 2 mL'ye kadar azaltılmıştır. Azaltılmış numune clean-up (alumina, silika ve sodyum sülfat kolonunda tutulan PAH, petrolyum eterle alımın)'dan sonra 1 ml'ye kadar düşürülmüştür. Örneklerde asenaftalen (ACT), fluoren (FLN), penantren (PHE), antrasen (ANT), karbazole (CRB), fluoranten (FL), piren (PY), benzo[a]antrasen (BaA), şirisen (CHR), benzo[b]fluoranten (BbF), benz[k]fluoranten (BkF), benzo[a]piren (BaP), indeno[1,2,3-cd]piren (IcdP), dibenz[a,h]antrasen (DahA) ve benzo[g,h,i]piren (BghiP) analizleri yapılmıştır.

### Sonuçlar ve değerlendirme

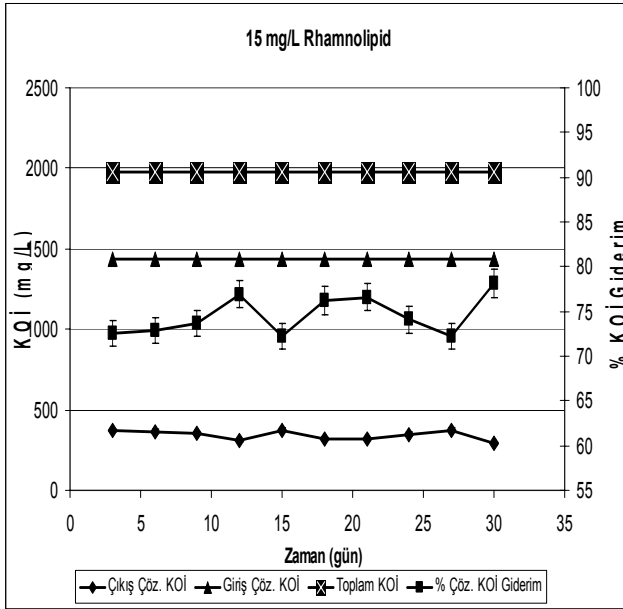
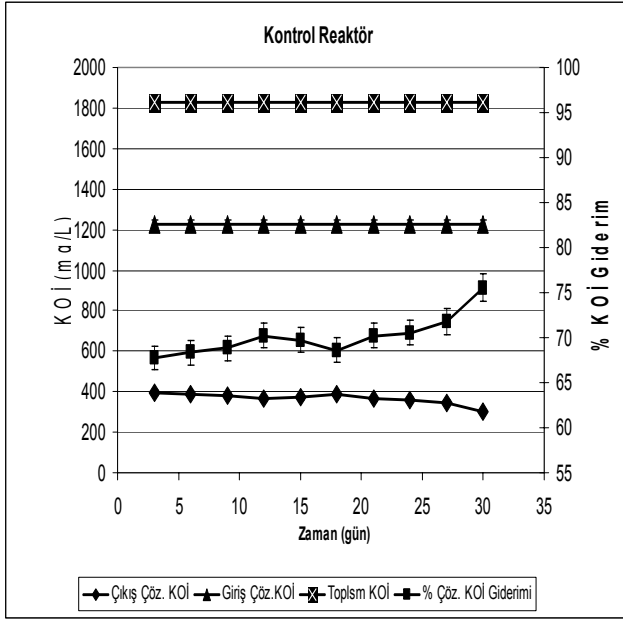
Petrokimya endüstrisine ait artıma tesisi havalandırma havuzundan alınan atıksuyun karakterizasyonu Tablo 2'de verilmektedir.

Tablo 2. Petrokimya tesisi havalandırma ünitesi giriş atıksu özeliği

pH	7.53	Nitrat (mg/L)	1.9
Sıcaklık ( $^\circ C$ )	22.5	Nitrit (mg /l)	0.046
Çöz. Oksijen (mg/L)	3.35	Yağ-gres (mg/L)	506.5
Toplam KOİ (mg/L)	1107	AKM (mg/L)	980
Çöz. KOİ (mg/L)	728	Cd ( $\mu g/L$ )	3.17
$BOI_5$ (mg/L)	384	Cr ( $\mu g/L$ )	4.55
Toplam N (mg/L)	21.0	Ni ( $\mu g/L$ )	25.0
Toplam P (mg/L)	12.0	Pb ( $\mu g/L$ )	12.76
<b>Amonyum (mg/L)</b>	<b>3.26</b>	<b>Zn (<math>\mu g/L</math>)</b>	<b>225.9</b>

Reaktörlerden biri kontrol reaktörü olup diğerleri ise 15, 30, 50, 150 mg/L konsantrasyonlarda rhamnolipid içeren gerçek atıksu ile beslenmiştir. Bir aylık çalışma süresi sonunda reaktörlerin giriş ve çıkış atıksularında Toplam KOİ, Çözülmüş KOİ ve Toplam 15 adet PAH'ın analizi yapılmış ve giderim oranları belirlenmiştir. Kontrol ve rhamnolipid içeren reaktörlerde KOİ konsantrasyon değişimler ve giderim verimleri Şekil 4, 5, 6'da verilmiştir.

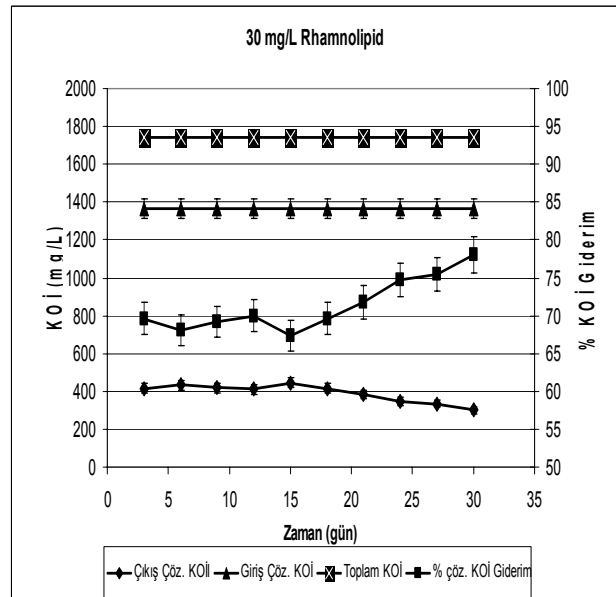
Zamana ve giderim yüzdesine bağlı olarak çizilen grafiklerde toplam KOİ giderim değerlendir-



Şekil 4. Kontrol ve 15 mg/L rhamnolipid ilaveli reaktörde KOİ değerleri ve giderim yüzdesi

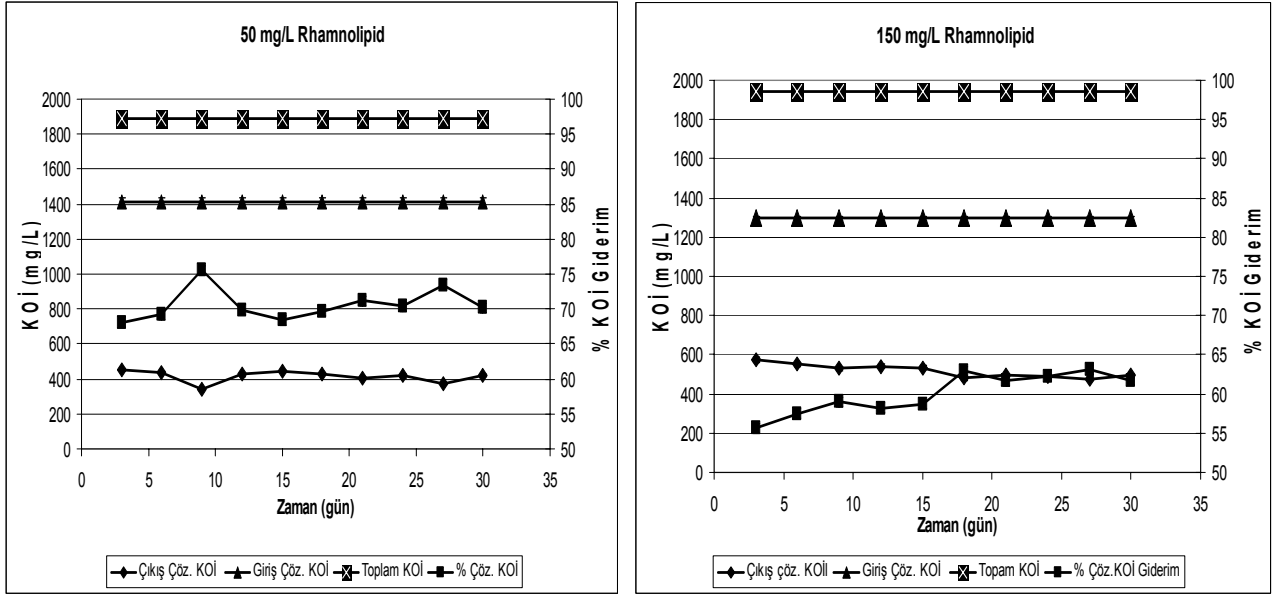
mesinde giriş atıksuda KOİ değerinin 1740–1950 mg/L arasında değişim gösterdiği saptanmıştır. Kontrol reaktörde KOİ giderim yüzdesi 70–77, 15 mg/L rhamnolipid ilaveli reaktörde % 74–79, 30 mg/L rhamnolipid ilaveli reaktörde % 70–78, 50 mg/L rhamnolipid ilaveli reaktörde % 66–72, 150 mg/L rhamnolipid ilaveli reaktörde % 56–65 olarak gerçekleşmiştir. Reaktörlere ilave edilen rhamnolipidin KOİ katkısı sırası ile 30, 100, 300 mg/L olarak belirlenmiştir. Şekillerde gösterilen toplam KOİ rhamnolipidten

kaynaklanan KOİ'leri de içermektedir. 15 mg/L rhamnolipid sürfaktanı içeren reaktörde kontrole göre daha yüksek bir çözünmüş KOİ giderimi elde edilmiştir. Artan rhamnolipid dozlarının KOİ giderimine etkisi olmamış sadece 15 mg/L rhamnolipid içeren reaktörde en yüksek çözünmüş KOİ giderim verimleri elde edilmiştir. 50 ve 150 mg/L rhamnolipid ilave edilmiş reaktörlerde yüksek rhamnolipid konsantrasyonda çözünmüş KOİ'nin kontrole kıyasla azalması bir toksisitenin olması ile açıklanabilir. Bunu belirlemek için tüm rhamnolipid dozları ile *Daphnia magna*'nın kullanıldığı akut toksisite testleri çalışmaları yapılacaktır. Petrokimya endüstrisi atıksularında maksimum çözünmüş KOİ giderimi 15 mg/L'lik rhamnolipid dozu ile elde edildiğinden optimum rhamnolipid dozu 15 mg/L olarak saptanmıştır. Rhamnolipid'in PAH'ı da bünyesinde bulunduran çözünmüş KOİ'yi giderim mekanizması şöyle açıklanabilir: Belli dozlara kadar rhamnolipid biosürfaktanı kolay ayırılabilir bir madde olduğundan mikroorganizmalar tarafından kolaylıkla bünyeye alınabilir (Randhır vd., 2003).



Şekil 5. 30 mg/L Rhamnolipid reaktöründe KOİ değerleri ve giderim yüzdesi

Reaktörlerin PAH giderimi açısından incelenmesi amacıyla reaktörlerin beslenmesi için alınan gerçek petrokimya endüstrisi atıksularının PAH değerlerinin ölçümleri yapılmıştır. 30 günlük



Şekil 6. 50 ve 150 mg/L Rhamnolipid reaktöründe KOİ değerleri ve giderim yüzdesi

işletme periyotlarında reaktörlerin giriş ve çıkışlarından alınan örneklerde iki tekrarlı ölçümler yapılmış olup, 15 adet PAH'ın arıtma verimleri Şekil 7'de verilmiştir. Petrokimya endüstrisi arıtma sisteminin biyolojik havalandırma ünitesi girişinden alınan atıksuda 15 adet PAH analizi yapılmıştır. Üç ve daha yüksek benzen halkalarına sahip PAH'ların giderim verimleri incelenmiştir. Reaktöre giriş suyunda 3 benzen halkalı ACT, FLN, PHE, ANT ve CRB PAH'larının konsantrasyonları 0.19-16.36 ng/ml. 4 benzen halkalı FL, PY, BaP ve CHR, 0.29-1.68 ng/ml olarak bulunmuştur. Beş benzen halkalı PAH'lardan BbF, BkF ve BaP 0.15-0.2 ng/ml arasındaki konsantrasyonlarda ve 6 benzen halkalı PAH'lar IcdP, DahA BghiP ise 0.31-0.50 ng/ml arasında değişen konsantrasyonlarda bulunmaktadır.

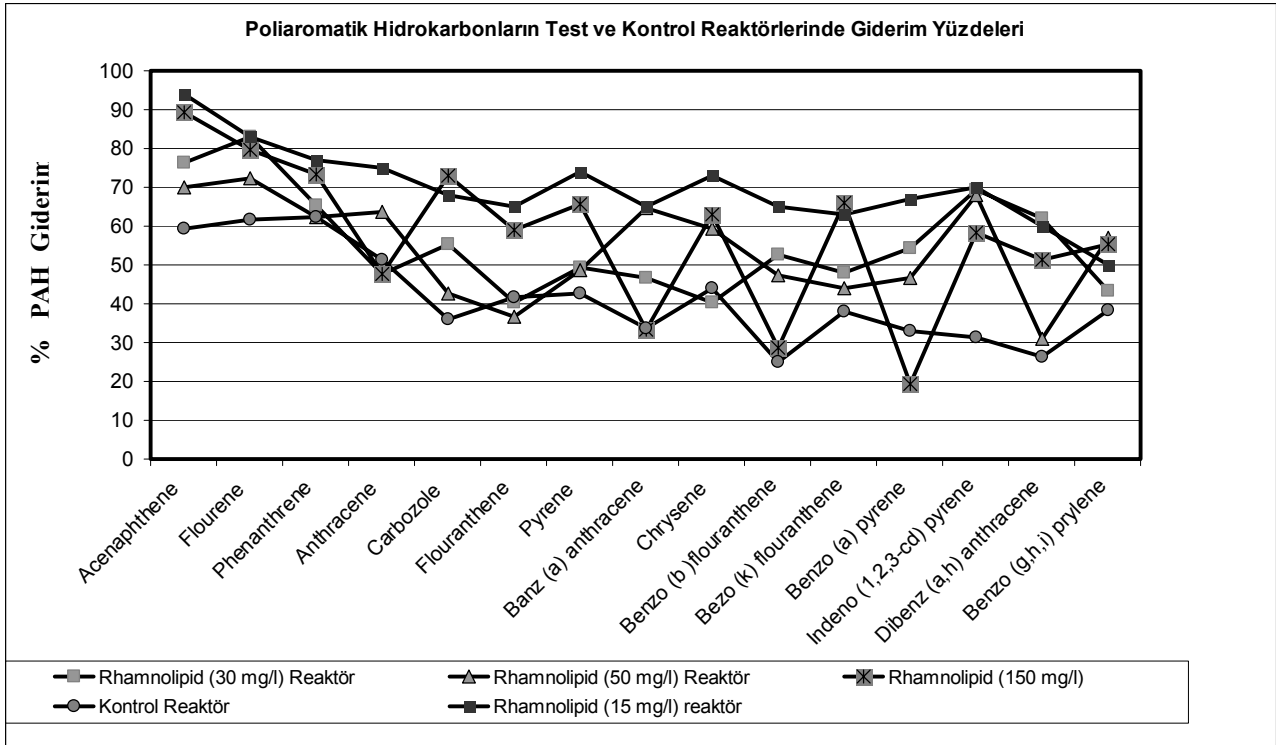
Reaktörlerin 30 günlük işletim süresi sonunda 15 mg/L rhamnolipid ilaveli reaktörlerdeki giderim yüzdeleri, 3 benzen halkalılarda % 68-94, 4 benzen halkalılarda % 65-73.5 benzen halkalılarda % 63-67 ve 6 benzen halkalı PAH'larda % 50-70 arasında bulunmuştur. 30 mg/L rhamnolipid ilaveli ikinci reaktörde benzen halka sayısına göre sırası ile giderim verimleri % 48-76, % 40-49, % 48-54 ve % 43-69 olarak bulunmuştur. 50 mg/L rhamnolipid ilaveli reaktörde % 43-70, % 37-65, % 44-47 ve

% 31-68 150 mg/L rhamnolipid ilaveli reaktörde % 48-80, % 33-63, % 19-66 ve % 51-58 gerçekleşmiş olup kontrol reaktördeki PAH giderim değişimleri % 36-62, % 34-44, % 25-38 ve % 38-57'dir. Manoli ve Samara (2008) yapmış oldukları çalışmalarında, 16 adet PAH'ların konvansiyonel aktif çamur sistemde arıtılmaları sonucu 2 ve 3 benzen halkalı PAH'ların (ACT, FLN, PHE ve ANT) evsel atıksu arıtma tesisi ön arıtım ünitelerinde % 28-67 arasında giderildiğini rapor etmişlerdir. Fakat aktif çamur sistemi içerisinde ise 4, 5 ve 6 benzen halkalı poliaromatik hidrokarbonların giderim yüzdelerinin düşük olduğu belirtilmiştir (% 15-25). Yüksek molekül ağırlığı olan PAH'ların parçalan-masının oldukça zor olduğu anlaşılmaktadır.

## Tartışma

Molekül ağırlığı ve halka sayısı arttıkça çözünürlüğü düşen PAH'ların giderimleri de azalmaktadır. Biyosüfaktan ilavesi ile PAH çözünürlüğünü arttırmak için rhamnolipidin kullanılması ile PAH'ların ayrışabilirliği artmaktadır. 15 mg/L rhamnolipid içeren reaktörde kontrol reaktörüne kıyasla 3 benzen halkalılarda ortalama % 7-32, 4 halkalı PAH'larda % 3-30.5 halkalılarda % 4-29 ve 6 halkalı PAH'larda ise % 5-23 daha iyi verim elde edilmiştir. Fakat halka





Şekil 7. 15 adet PAH'ın çalışma süresince elde edilen giderim verimleri

sayısı ve rhamnolipid doz miktarı attıkça bu artışların azaldığı görülmektedir. En yüksek PAH giderimlerine 15 mg/L rhamnolipid içeren reaktörde ulaşılmıştır. En düşük PAH giderim verimlerine rhamnolipid içermeyen kontrol reaktöründe rastlanmıştır. Burada arıtma veriminin artışı ilave edilen rhamnolipid etkisinin kaynaklandığı belirlenmiştir. Bu artış ACT, FLN, PHE (% 70–94) gibi düşük sayıda benzen halkası içeren PAH'ların gideriminde yüksek arıtma verimi elde edilmesine yardımcı olmuştur. Moleküler ağırlıkları ve halka sayısının az olması ile beraber sudaki çözünürlüklerinin diğer poliaromatik hidrokarbonlara göre yüksek olduğu ve rhamnolipid tarafından ayrışabilmelerine olanak sağlandığı belirtilebilir. Bu bağların koparılması ile elde edilen karbonun bakteriyel hücrenin büyümesi ve enerji kaynağı için kullanıldığını belirtilmiştir (Thiem vd., 1995). 15 mg/L optimum biyosürfaktan konsantrasyonu dışındaki dozlarda PAH arıtma veriminde artış olmamıştır. Molekül ağırlığı yüksek olan PAH'larda giderim verimi azalmıştır. Bu durum, PAH'ın alımının ve bakteri hücresine taşınımına atıksu ortamı içerisindeki optimum biosürfaktan dozu ile sınırlı olduğunu göstermektedir.

## Sonuçlar

Bu çalışmada bir petrokimya endüstrisine ait atıksu arıtma tesisi havalandırma havuzu girişinden alınan örneklerin KOİ ve PAH cinsinden karakterizasyonu yapılmıştır. Laboratuvarında kurulan 15 mg/L rhamnolipid içeren SKTR'de petrokimya endüstrisi atıksularının aerobik arıtılabilirliği ile yapılan çalışmada 30 günlük işletme süresi sonunda maksimum KOİ giderme verimi % 78 olmuştur. Kalıcı, zor ayrışabilen PAH'lardan ACT, FLN, PHE, ANT, CRB; % 94-83-77-75-68, moleküler ağırlıkları daha büyük olan 4, 5 ve 6 benzen halkalı olanlar (FL, PY, BaA, CHR, BbF, BkF, BaP, IcdP, DahA ve BghiP) % 65-74-65-73-65-63-67-70-60-50 arıtma verimi ile giderilmiştir. Maksimum KOİ ve PAH giderimi için optimum rhamnolipid dozu 15 mg/L olarak belirlenmiştir.

Çevre ve Orman Bakanlığınının 26/11/2005 tarihli ve 26005 sayılı Resmi Gazete'de yayımlanan "Tehlikeli maddelerin su ve çevresinde neden olduğu kirliliğin kontrolü yönetmeliği (76/464/AB)"nin Ek-2'de yer alan poliaromatik hidrokarbon bileşiklerinden ANT ve BaP, BbF, BghiP, BkF, FLN, In123cdP ve NaP bulunmak-

ta fakat deşarj standartları için herhangi bir alıcı ortam konsantrasyon değeri bulunmamaktadır. Tablo1’de belirtilen BaA, CHR, BbF, BkF, BaP, DahA, BghiP ve In123cdP’nin kanser yapma riskleri bulunmaktadır. 15 mg/L dozda rhamnolipid biosürfaktanı ilave edilmiş konvansiyonel aerobik sürekli tam karışım tank (SKTR) reaktörde sırası ile % 65–73–65–63–67–70–60 ve 50 oranlarında arıtılmaktadır. Bu nedenle belirtilen yönetmelik çerçevesinde petrokimya endüstrisi ve diğer endüstriler için PAH’ları içine alan deşarj limitlerinin en kısa zamanda belirlenmesi gerekmektedir. Ayrıca bu PAH’lara ait toksisite testleri ile ilişkilendirilmesi uygun olacaktır.

### Teşekkür

Bu çalışma Dokuz Eylül Üniversitesi 2007. KB.FEN.057 no’lu BAP projesine ayrıca, PAH analizleri için yöntemi oluşturmada yardımcı olan sayın Doç. Dr. Mustafa ODABAŞI ile ekstraksiyon işlemlerinde yardımcı olan Araş. Gör. Yetkin DUMANOĞLU’na teşekkürlerimizi sunarız.

### Kaynaklar

Albert, L.J., Ravendra, N., (2003). Bioremediation of high molecular weight, polycyclic aromatic hydrocarbons: a review of the microbial degradation of benzo[a]pyrene, *International Biodeterioration and Biodegradation*, **45**, 57-88.

APHA, (2005). Standard methods for the examination of water and wastewater. 21st Edition. APHA. Washington, D.C.

Barkay, T.S., Navon-Venezia, S., Ron E.Z., Rosenberg, E., (1999). Enhancement of solubilization and biodegradation of polyaromatic hydrocarbons by the bioemulsifier alasan, *Applied and Environmental Microbiology*, **65**, 2697-2702.

Bognolo, G., (1999). Biosurfactants as emulsifying agents for hydrocarbons, *Physicochemical and Engineering Aspects*, **152**, 41-42.

Kosaric, N., (2001). Biosurfactants and their application for soil bioremediation, *Food Technology Biotechnology*, **39**, 4, 295-304.

Manoli, E., Samara, C., (2008). The removal of polycyclic aromatic hydrocarbons in the wastewater treatment process: experimental calculations and model predictions, *Environmental Pollution*, **151**, 3, 477-485.

Pierre, B., Sabahudin, H., Keith, B.M., John, H.T.L., (2006). Analysis of the 16 environmental protection agency priority polycyclic aromatic hydrocarbons by high performance liquid chromatography-oxidized diamond film electrodes, *Journal of Chromatography A*, **1103**, 248-256.

Randhir, S.M., Rockne, K.J., (2003). Comparison of synthetic surfactants and biosurfactants in enhancing biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons, *Environmental Toxicology and Chemistry*, **22**, 10, 2280-2292.

Restrepo, B., Verbel, J.O., Lu, S., Fernandez, J.G., Avila, R.B., Hoyos, I.O., Aldous, K.M., Addink, R., Kannan, K., (2008). Polycyclic aromatic hydrocarbons and their hydroxylated metabolites in fish bile and sediments from coastal waters of colombia, *Environmental Pollution*, **151**, 3, 452-459.

Santos, E.C., Jacques, R.J.S., Bento, M.F., Maria do Carmo R. Peralba, Selbach P.A. Enilson L.S. Sa’ a, Fla’vio A.O. Camargo, (2008). Anthracene biodegradation and surface activity by an iron-stimulated *Pseudomonas sp.*, *Bioresource Technology*, **99**, 7, 2644-2649.

Thiem, A., Fritzsche, C., (1995). Utilization of solubilized and crystalline mixtures of polyaromatic hydrocarbons by *Mycobacterium sp.*, *Applied Microbiology and Biotechnology*, **42**, 964-968.

U.S. Environmental Protection Agency, (2002). Integrated risk information system (IRIS). Office of Research and Development, National Center for Environmental Assessment, Washington, DC.

Yuan S.Y., Wei S.H., Chang, B.V., (2000). Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by a mixed culture, *Chemosphere*, **41**, 1463-1468.

Zarooni, M.A., Elshorbagy, W., (2006). Characterization and assessment of al ruwais refinery wastewater, *Journal of Hazardous Materials A*, **136**, 398-405.

Zhang, Y., Mailer, W.J., Miller, R., (1997). Effect of rhamnolipids on the dissolution, bioavailability, and biodegradation of phenanthrene, *Environmental Science Technology*, **31**, 2211-2217.

---

<http://www.petkim.com.tr/Petkim/index.jsp?git=petrokimya&go=23> (2007)