

## Kükürt bazlı ototrofik ve metanol bazlı heterotrofik denitrifikasyon süreçlerinin çevresel etkileri

### Environmental effects of sulfur-based autotrophic and methanol based heterotrophic denitrification processes

Elif YAKAMERCAN<sup>1</sup> , Deniz UÇAR<sup>1\*</sup> 

<sup>1</sup>Çevre Mühendisliği Bölümü, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Bursa Teknik Üniversitesi, Bursa, Türkiye.  
elif.yakamercan@btu.edu.tr, deniz.ucar@btu.edu.tr

Geliş Tarihi/Received: 21.06.2021  
Kabul Tarihi/Accepted: 03.01.2022

Düzeltilme Tarihi/Revision: 28.12.2021

doi: 10.5505/pajes.2022.76508  
Araştırma Makalesi/Research Article

#### Öz

Denitrifikasyonda inorganik elektron vericilerinin kullanılması, organik elektron vericilerine göre düşük maliyetli ve daha az atık organik kirlenme riski gibi avantajları nedeniyle popülerlik kazanmaktadır. Kükürt, ototrofik denitrifikasyonda yaygın olarak kullanılmaktadır, ancak asit ve sülfat üretimi, ana dezavantajlarıdır. Gerekli alkaliniteyi sağlamak için kireçtaşı veya çözülmüş alkalinite kaynakları kullanılır. Bu çalışmada, çevresel etkilerini (abiyoetik tükenme, küresel ısınma potansiyeli, ozon tabakasının incelmeye, insan toksisitesi, tatlı su sucul ekotoksisitesi, deniz suyu ekotoksisitesi, karasal ekotoksisite, fotokimyasal oksidasyon (POCP), asitleşme ve ötrofikasyon) belirlemek için üç denitrifikasyon işleminin (kireçtaşı destekli S<sup>0</sup> bazlı, bikarbonat bazlı S<sup>0</sup> bazlı ve metanol bazlı denitrifikasyon) yaşam döngüsü değerlendirmesi (YDD) yapılmıştır. Bu çalışmada YDD için, SimaPro 9.1.1 yazılımının CML 1A baseline, su ayak izi için ise AWARE V1.03 metodu kullanılmıştır. Her üç grupta da başarıyla 25 mg NO<sub>3</sub>-N/L giderimi sağlanmış, ancak S<sup>0</sup> bazlı denitrifikasyonda alkalinite kaynağı olarak NaHCO<sub>3</sub>'ün kullanılması durumunda çevresel etkinin diğer proseslere göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. YDD 'ye göre çevresel etkinin en düşük olduğu durum kükürtün elektron kaynağı olarak ve kireçtaşının alkalinite kaynağı olarak kullanılmasında gerçekleşmiştir. En yüksek çevresel etki elektrik kullanımı kaynaklı olup, bikarbonat beslemeli grupta toplam 75.38 kg CO<sub>2</sub> eşdeğerindeki küresel ısınma potansiyelinin 65 kg'lık kısmı elektrik kullanımından kaynaklanmaktadır. Heterotrofik denitrifikasyonda 1 kg NO<sub>3</sub>-N/m<sup>3</sup> fonksiyonel birim için su ayak izi 24.3 m<sup>3</sup> iken kireçtaşı ve bikarbonat bazlı ototrofiklerde sırasıyla 30.7 m<sup>3</sup> ve 45.1 m<sup>3</sup> tir. Çalışma, ototrofik denitrifikasyonun maliyet ve su kalitesi açısından heterotrofik denitrifikasyona göre avantajları olmasına rağmen, alkalinite kaynağı olarak NaHCO<sub>3</sub> kullanımından kaçınılması gerektiğini göstermektedir.

**Anahtar kelimeler:** Yaşam döngüsü değerlendirmesi, Heterotrofik denitrifikasyon, Ototrofik denitrifikasyon, Kireçtaşı, Sodyum bikarbonat.

#### Abstract

The utilization of inorganic electron donors in denitrification is gaining popularity because of its advantages over organic electron donors, such as low cost and less effluent organic contamination risk. Elemental sulfur is widely used in autotrophic denitrification, but acidity and sulfate production are the main drawbacks of sulfur-based denitrification. Limestone or dissolved alkalinity sources are used to provide alkalinity. A life cycle assessment (LCA) of three denitrification processes (limestone-assisted S<sup>0</sup>-based, bicarbonate-based S<sup>0</sup>-based, and methanol-based denitrification) were performed to determine their environmental impacts (abiotic depletion, global warming potential, ozone depletion, human toxicity, freshwater aquatic ecotoxicity, seawater ecotoxicity, terrestrial ecotoxicity, photochemical oxidation (POCP), acidification and eutrophication) by using the CML 1A baseline of SimaPro 9.1.1 software for LCA, and AWARE V1.03 for water footprint. In all groups, 25 mg of NO<sub>3</sub>-N/L was successfully removed; however, using NaHCO<sub>3</sub> in S<sup>0</sup>-based denitrification, the environmental impact was higher than in other processes. The lowest environmental impact occurred limestone-assisted S<sup>0</sup>-based process. The highest environmental impact is due to the use of electricity, and 65 kg of the global warming potential of 75.38 kg CO<sub>2</sub> equivalent in the bicarbonate-fed group is due to the use of electricity. Water footprint for 1 kg NO<sub>3</sub>-N/m<sup>3</sup> functional unit was found to be 24.3 m<sup>3</sup>, 30.7 m<sup>3</sup> and, 45.1 m<sup>3</sup> for heterotrophic denitrification, limestone and, bicarbonate-based autotrophic, respectively. Autotrophic denitrification has advantages over heterotrophic denitrification in terms of cost and water quality, but the use of NaHCO<sub>3</sub> as a source of alkalinity should be avoided.

**Keywords:** Life cycle assessment, Heterotrophic denitrification, Autotrophic denitrification, Limestone, Sodium bicarbonate.

## 1 Giriş

Su yaşamın ayrılmaz bir parçasıdır. Gelişen sanayi ve artan nüfus ile birlikte temiz suya erişim dünyanın birçok yerinde problem haline gelmiştir. Özellikle gelişmekte olan ülkelerde ve kırsal yerleşim yerlerinde yeraltı suyu, içme suyu kaynağı olarak kullanılmaktadır [1]. Bu nedenle yeraltı suyunun sağlık riski oluşturmaması ve belirli kriterlerde olması önemlidir. Ancak günümüzde yeraltı suyu kalitesini tehdit eden birçok unsur bulunmaktadır. Bunlardan biri de yeraltı suyunda bulunan nitrattır.

Çevresel sistemlerde yaşamın bir parçası olan azotun yedi farklı oksidasyon basamağından biri olan nitrat, negatif yükü nedeniyle, toprak partiküllerine adsorbe edilmez ve bunun yerine yağış veya sulamadan sızma yoluyla toprak katmanından akifere taşınır [2]. Sucul ekosistemde normal şartlarda 3 mg/L'nin altında konsantrasyonlarda bulunmaktadır [3]. Ancak azot içeren gübrelerin kullanımı, hayvancılık aktiviteleri, kanalizasyondan kaynaklanan sızıntılar, yeterli arıtım sağlanamamış atıksular yeraltı suyunda nitrat kaynaklı kirliliğe sebep olmaktadır [4],[5]. Yüksek oranda nitrata maruziyet sonucu ciddi sağlık etkileri

\*Yazışılan yazar/Corresponding author

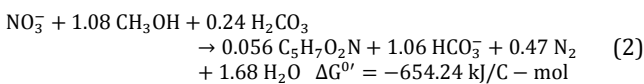
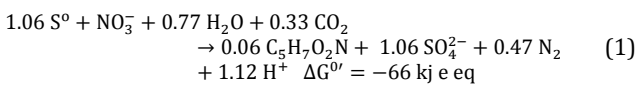
gözlemlenebilmektedir. Bebek ve çocuklarda alyuvarların oksijen taşıma kapasitesinin düşmesi sonucu mavi bebek olarak da adlandırılan methemoglobinemi, yetişkinlerde ise sindirim sistemi sorunlarına yol açan gastropati ve nitrosaminlerin üretimi sonucu gastrik kansere neden olduğu raporlanmıştır [1], [6]. Sağlık etkilerini önlemek için içme suyu olarak kullanılan yeraltı sularında nitrat kontantrasyonuna sınırlandırmalar getirilmiştir. Dünya sağlık örgütüncü (DSÖ), içme suyunda izin verilen nitrat konsantasyonu 50 mg/L (11.3 mg NO<sub>3</sub>-N/L) nin altında iken; [6] Birleşik Devletler Çevre Koruma Ajansı (USEPA) ve Çin yeraltı suyu kalite standardında izin verilen değerler, DSÖ'den daha sınırlayıcı olup sırasıyla 10 mg/L ve 20 mg/L'dir [3]. Ulusal ölçekte ise insani tüketim amaçlı sular hakkında içme suyu standardına (TS266) göre izin verilen nitrat konsantrasyonu 11.3 mg NO<sub>3</sub>-N/L dir [7].

Sıkı yönetmeliklere rağmen yeraltı suyunda yüksek oranda nitrat bulunduğu raporlanmaktadır. Literatürde yapılan çalışmalarda yeraltı suyunda NO<sub>3</sub>-N konsantrasyonunun ortalama 110 mg/L ye kadar çıkabildiği en yüksek nitrat konsantrasyonun ise 500 mg/L ile Gazze şeridinde olduğu belirtilmiştir [8]. Türkiye'de yeraltı sularında nitrat konsantrasyonu için yapılmış çalışmalara göre ise Harran ovasında 4.07-83.22 mg/L aralığında [9], Konya ovası için 3.4-18.9 mg/L [10], Yalvaç-Gelendost ovasında ise 0.73-41.3 mg/L aralığında [11] olduğu raporlanmıştır.

Yeraltı suyunun içilebilir kaliteye sahip olması için nitrat konsantrasyonlarının azaltılması önem arz eder. Yeraltı suyundan nitrat giderimi yerinde arıtma (in-situ) ve yerinde olmayan (ex-situ) arıtma yöntemleriyle mümkündür [6]. İyon değişimi, aktif karbon adsorpsiyonu, ters osmoz, elektrodializ kullanılarak nitrat giderimi sağlanabilmekle birlikte bu proseslerin, maliyetlerinin yüksek oluşu, arıtım sonucu ilave kirlilik kaynağı oluşturması gibi dezavantajları vardır [5],[6]. Doğada azot döngüsünde denitrifikasyon ile nitratın azot gazına dönmesi mümkündür. Nitrat giderim veriminin yüksek olması, ilave bir kirlilik oluşturmayışı ve ucuz olması bu biyolojik denitrifikasyon prosesin avantajlarındandır [6],[8].

Heterotrofik denitrifikasyon prosesinde karbon kaynağı olarak metanol, etanol, asetat ve propiyonat kullanılır [12]-[14]. Ototrofik denitrifikasyon prosesinde, karbon kaynağı inorganik karbon iken; elektron kaynağı olarak hidrojen, sıfır değerlikli demir ve elementel sülfür kullanılmaktadır. Elementel sülfürün diğerlerine göre, toksik olmayışı, kararlı oluşu ve suda çözünmeyişi gibi avantajları nedeniyle ototrofik denitrifikasyon prosesinde yaygın olarak kullanılmaktadır [15]. Sülfür bazlı ototrofik denitrifikasyon sonucunda inorganik karbon kaynağı olarak alkaliliği tüketen sülfat salınımı gerçekleşmesi bir dezavantaj olmakla birlikte, sodyum bikarbonat ve kireçtaşı ilavesi ile alkalinitenin azalmasını önüne geçmek mümkün olmaktadır [6].

Sülfür bazlı ototrofik denitrifikasyon ve metanol bazlı hetetrofik denitrifikasyon proseslerine ait reaksiyonlar aşağıda belirtilmiştir [14],[16],[17].



Literatürde sülfür bazlı ototrofik denitrifikasyonda Thiobacillus, Thiomonas, Ferritrophicum, Flavobacterium, Stenotrophomonas, Cloacibacterium and Pseudoxanthomonas türleri gözlemlenmiş iken hetetrofik denitrifikasyonda Hyphomicrobium, Trichococcus, Rivibacter türlerinin olduğu raporlanmıştır [18].

Heterotrofik ve ototrofik denitrifikasyon proseslerinin avantaj ve dezavantajları mevcuttur. Ototrofik proste asit ve sülfat üretimi dezavantaj iken heterotrofik proste çıkış akımında organik madde bulunması dezenfeksiyon işlemi esnasında istenmeyen dezenfeksiyon yan ürünlerinin oluşumu gözlemlenebilir [19]. Ayrıca ototrofik denitrifikasyon prosesinde, pH'ı nötrde tutmak için ilave alkaliniteye ihtiyaç duyulmaktadır [14],[15]. Bu durum ilave kimyasal ihtiyacına neden olması açısından dezavantajdır. Literatürde, yeraltı sularından heterotrofik, ototrofik ve mikstotrofik denitrifikasyon süreçleri ile nitrat giderimine yönelik çeşitli çalışmalar mevcuttur. Şahinkaya ve arkadaşları kükürt ve kireçtaşı ile doldurulmuş paket yataklı reaktörde 75 mg/L NO<sub>3</sub>-N indirgemesi sağlamış ve çıkış sülfat konsantrasyonunun düşürülmesi için 1.67 oranında metanol/NO<sub>3</sub>-N dozlaması yapmışlardır. Bu sayede 75 mg/L'lik NO<sub>3</sub>-N 'in bir kısmının heterotrofik indirgemesi sağlanmıştır [20]. Sülfatın kontrol altına alındığı bu çalışmanın ardından aynı ekip ototrofik denitrifikasyonun alkalinite ihtiyacını aynı sisteme metanol dozlayarak heterotrofik denitrifikasyonda üretilen alkalinite ile sağlamışlardır [15]. Tek reaktörde gerçekleştirilen bu süreç daha sonraları heterotrofik - ototrofik sıralı kolon sistemlerde gerçekleştirilmiş [9],[21] ve heterotrofik kolon - ototrofik membran sıralı sistemi ile 145 mg/L NO<sub>3</sub>-N in tam giderimi sağlanmıştır [22]. Çalışmalar, heterotrofik ile ototrofik denitrifikasyon sistemlerinin kombinasyonunun iki prosese ait dezavantajlarını (asidite ve sülfat üretimi) minimize ettiğini göstermektedir.

Günümüzde kirleticilerin çevreden uzaklaştırılmasının yanı sıra uygulanan prosesin çevre için olumsuz yan ürünler oluşum potansiyeli, enerji sarfiyatı gibi konuların incelenmesi sürdürülebilirlik için önem kazanmaktadır. Bu bağlamda ürünün üretimden bertarafına kadar süreçte çevresel etkilerin değerlendirmesi yaşam döngüsü değerlendirmesi ile (YDD) yaklaşımı kullanılmaktadır. YDD, ozon incelmesi, küresel ısınma, asitlenme, ötrofikasyon, duman oluşumu, ekotoksiste, partikül solunum etkileri, insan kanserojen etkileri ve insanlarda kanserojen olmayan etkiler gibi çevresel etki parametrelerini değerlendirmek için kullanılır. YDD ticari ürünlerin üretim proseslerini incelemenin yanı sıra atıksu arıtma tesislerinde de kullanılmaktadır.

Literatürde ecoinvent V2.01 veri tabanı kullanılarak, atıksu arıtma tesisleri için yapılan YDD çalışmasında elektrik kullanımının en yüksek çevresel etkiye sebep verdiği ve proses bazında incelendiğinde aerobik reaktörlerin, anaerobik reaktörlere göre daha yüksek çevresel etkisinin olduğu belirtilmiştir [23]. Membran kapasitif deiyonizasyon prosesi ile yapılmış çalışmada nitrat giderimi YDD uygulanmış ve toplam çevresel etkinin temelini materyallerin üretim proseslerinin oluşturduğu, en yüksek çevresel etkinin su tüketimi olduğu ve havaya verilen emisyonların su ve toprağa verilenlerden daha dominant olduğu raporlanmıştır [24]. Atıksudan amonyak azotu giderimi için Open LCA 1.8 ve ecoinvent 3.5 database kullanılarak yapılan YDD çalışmasında nitrikasyon-denitrifikasyon, kısmi nitritasyon-anomox ve elektrodializ proseslerinin karşılaştırıldığı çalışmada elektrik kullanımının en yüksek çevresel etkiye sebep olduğu belirtilmiştir [25].

Literatürde, atıksu arıtımında denitrifikasyon prosesinde metanol kullanılması durumunda birim kg NO<sub>3</sub><sup>-</sup> giderimi başına 1.4 kg CO<sub>2</sub> salınımının gerçekleştiği ve bu değer in etanol ve asetik aside kıyasla daha düşük olduğu raporlanmıştır [26].

Su ayak izi, bir ürünün üretiminden bertarafına kadar harcanan ve kirlenen su miktarını ifade eden 2003 yılında kullanılmaya başlanan bir terimdir [27]. Literatürde, tarımsal ürünler, endüstri ve atıksu arıtma tesisi için yapılmış çalışmalar mevcuttur [28]-[31]. Su ayak izi, yağmurdan kaynaklanan yeşil su ayak izi, bir ürünün üretiminde kullanılan toplam yeraltı ve yerüstü su kaynakları mavi su ayak izi iken; kirlilik yükünü azaltmak için kullanılan su ise gri su ayak izi olarak nitelendirilir [29]. Atıksu arıtma tesisi su ayak izi çalışmalarına göre toplam su ayak izinin %95' i gri su ayak izi iken %5' i mavi su ayak izinden kaynaklandığı ve atıksuların arıtılması ile gri su ayak izinde azalma olduğu raporlanmıştır [27]. Çin'de yapılan bir çalışmada, 1 m<sup>3</sup> evsel atıksuyun arıtılması ile gri su ayak izinde ortalama 6.78 m<sup>3</sup> azalma gerçekleştiği belirtilmiştir [32]. Başka bir çalışmada arıtılmamış suya göre, su arıtıldığında gri su ayak izinde BOİ<sub>5</sub> için %32.25, toplam azot için %16.44 ve toplam fosfor için %9.56'lık bir azalma olduğu raporlanmıştır [29].

Günümüzde YDD için Simapro, Gobi, Umberto NXT ve Open LCA gibi paket programları kullanılmaktadır. Geniş veri bankasının bulunması, kolay ve esnek kullanım imkanı vermesi ve proses ekleyebilme özelliği nedeniyle Simapro programı yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu çalışma kapsamında Simapro 9.1.1 kullanılarak YDD yapılmıştır. ISO 14040 ve ISO 14044 standartları esas alınmıştır [33]. Bu çalışmada belirlenen sınır bölgelerinde (reaktörler) girdi ve çıktılar belirlenmiş, sabit değerler program veri bankasından alınarak her bir proses için çevresel etkiler belirlenmiştir.

Bu çalışmanın amacı, karbon kaynağı olarak metanolün kullanıldığı kükürt bazlı heterotrofik ve alkalinite kaynağı olarak bikarbonat ve karbonatın kullanıldığı kükürt bazlı ototrofik denitrifikasyon proseslerin yeraltı suyundan nitrat giderim performansını incelemek, Simapro programı yardımıyla YDD ve su ayak izi miktarını hesaplayıp çevre için en duyarlı prosesin seçimini yapmaktır. Bu çalışma ile farklı denitrifikasyon proseslerinin nitrat azotu giderim veriminin yanı sıra yaşam döngüsü değerlendirmesi ve su ayak izi hesaplamaları yapılarak çevresel etki açısından prosesleri karşılaştırılmıştır. Literatürde daha önceden benzer konuda çalışma olmaması, bu çalışmayı özgün kılmakta ve bilime katkı sağlamaktadır.

## 2 Materyal metot

### 2.1 Reaktörler ve işletim koşulları

Çalışmada 3 adet yukarı akışlı kolon reaktör kullanılmıştır (S<sup>0</sup>-Kireçtaşı, S<sup>0</sup>-Bikarbonat ve metanol bazlı reaktör). S<sup>0</sup>-Kireçtaşı ve metanol bazlı reaktörler 122 gün boyunca işletilirken S<sup>0</sup>-Bikarbonat reaktörü 369 gün boyunca işletilmiştir.

S<sup>0</sup>-Kireçtaşı reaktörüne 0.5-1 mm çapında elementel kükürt granülleri ve 1-2 mm boyutlarında kireçtaşı eklenmiştir. Elementel kükürtün kireçtaşına hacimsel oranı, Kılıç ve diğerlerinin yaptığı çalışmanın sonuçlarına göre 2/1 olarak seçilmiştir [34]. S<sup>0</sup>-Bikarbonat reaktörü sadece granüler elementel kükürt (0.5-1 mm) ile doldurulmuştur. Metanol bazlı reaktör ise 0.5-1 mm gözenek çapına sahip kum ile doldurulmuştur. Kükürt içeren ototrofik reaktörler başka bir denitrifikasyon reaktöründen alınan aşı çamur ile aşılırken

metanol bazlı reaktör gerçek ölçekli bir Bardenfo sisteminin anoksik bölmesinden alınan çamur ile aşlanmıştır. Reaktör öncesinde olası mikrobiyal faaliyeti engellemek için reaktöre giriş suları 4 °C'de tutulmuştur. Muhtemel fototrofik büyümenin engellenmesi için reaktörler alüminyum folyo ile kaplanmıştır.

Çeşme suyuna KNO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> eklenerek sentetik yeraltı suyu oluşturulmuş ve çalışma boyunca reaktörlere beslenmiştir. Ayrıca heterotrofik reaktör için metanol ile beslenmiştir. Tüm reaktörler haftada yaklaşık 3 defa anyon analizleri pH, KOİ, alkalinite ve sülfür ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Giriş besinleri de sülfür haricinde diğer tüm parametreler için haftada bir defa örneklenmiştir.

Biyoreaktörlere ait işletim koşulları Tablo 1'de sunulmuştur. Hidrolik bekleme süresi (HRT) kademeli olarak düşürülmüş ve NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N yükleme yükleme oranı kademeli olarak arttırılmıştır.

Karbon kaynağı olarak metanol kullanılmıştır. Sistemde nitrit birikiminin engellenmesi ve karbon içeren ikincil kirleticilerin oluşmasının önüne geçilmesi için literatüre benzer olarak C/N oranı (mg CH<sub>3</sub>OH:NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N) 1.5 olarak belirlenmiştir [14].

Tablo 1. Reaktörlere ait nitrat yükleme oranları ve hidrolik bekleme süreleri.

Table 1. Nitrate loading rate and hydraulic retention time for reactors.

S <sup>0</sup> - Bikarbonat	Periyotlar								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Günler	0- 295	296- 305	306- 312	313- 326	327- 333	333- 344	345- 356	357- 363	364- 369
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N yükleme oranı (mg N /L.gün)	50	150	300	300	300	300	300	300	300
HRT (saat)	12	4	2	2	2	2	2	2	2
S <sup>0</sup> - Kireçtaşı	Periyotlar								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Günler	0- 46	47- 57	58- 67	68- 78	79- 85	86- 96	97- 107	108- 115	116- 122
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N yükleme oranı (mg N /L.gün)	50	150	300	300	300	300	300	300	300
HRT (saat)	12	4	2	2	2	2	2	2	2
Metanol bazlı	Periyotlar								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Günler	0- 46	47- 57	58- 67	68- 78	79- 85	86- 96	97- 107	108- 115	116- 122
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N yükleme oranı (mg N /L.gün)	50	300	600	600	600	600	600	600	600
HRT (saat)*	12	2	1	1	1	1	1	1	1

### 2.2 Analitik yöntemler

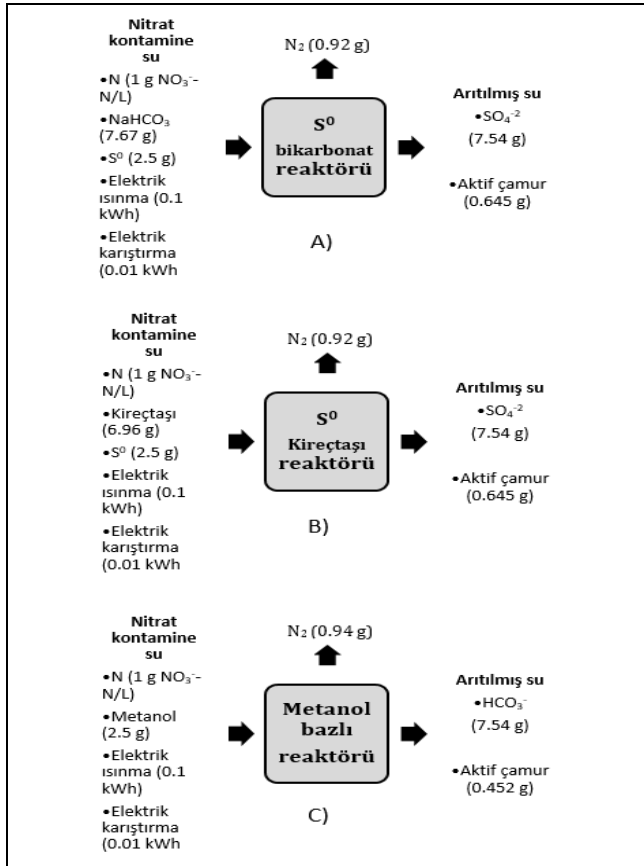
Nitrat iyon kromatografi cihazında (Shimadzu HIC-SP) DIONEX Ion Pac AS9 kolonu ile ölçülmüştür. Alkalinite ve KOİ, Standart Metotlar'a göre ölçülmüştür [35]. Sülfür, Cord-ruwisch tarafından tarif edilen metot izlenerek bir Shimadzu UV-VIS spektrofotometre kullanılarak 480 nm'de spektrofotometrik olarak ölçülmüştür [36]. Numuneler, sülfür ve anyon analizlerinden önce 0.45 µm gözenek boyutlu selüloz asetat siringa filtrelerinden filtre edilmiştir.

## 2.3 Yaşam döngüsü değerlendirme metodolojisi

### 2.3.1 Hedef ve kapsam tanımı

YDD çalışmasının amacı, kireç taşı destekli elementel kükürt bazlı, bikarbonat destekli elementel kükürt bazlı ( $S^0$ -Bikarbonat) ve metanol bazlı denitrifikasyon sisteminin çevresel etkileri açısından karşılaştırmaktır. Her üç sistem de nitrat giderim performansları açısından test edilmiş ve işletim koşulları YDD açısından kıyaslanmıştır.

Hedef kitleler arasında hükümet bakanlıkları ve çevre ve şehircilik bakanlığı gibi düzenleyici otoritelerin yanı sıra araştırmacılar ve bilim camiası yer alır. Fonksiyonel birim (FU), 1 kg  $NO_3^-$ -N yükleme içeriğinde olan 1 m<sup>3</sup> yeraltı suyunun arıtılması olarak tanımlanmıştır. Sistem sınırları her üç reaktör grubu için Şekil 1 (A), (B) ve (C)'de gösterilmiştir.



Şekil 1. Farklı senaryolarda sistem sınırları. (A):  $S^0$ -Bikarbonat. (B):  $S^0$ -Kireçtaşı. (C): Metanol bazlı denitrifikasyon reaktörleri.

Figure 1. System boundaries for different scenarios.

(A):  $S^0$ -Bikarbonate. (B):  $S^0$ -Limestone. (C): Methanol based denitrification reactors.

### 2.3.2 Yaşam döngüsü envanteri

Üç senaryo için, bu çalışmada gerçekleştirilen deneysel verilere öncelik verilmiş ve gerektiğinde literatür kullanılmıştır. Ek olarak, kireçtaşı, bikarbonat veya metanol kullanımı gibi analiz edilen prosesle ilgili arka plan verileri Ecoinvent V3.5 veri tabanından alınmıştır. Ecoinvent veritabanı, çeşitli sürdürülebilirlik değerlendirmelerini destekleyen bir Yaşam Döngüsü Envanteri (LCI) veritabanıdır. Ecoinvent veri kümeleri, modelledikleri endüstriyel veya tarımsal süreçlere, çevreden çekilen doğal kaynaklara, suya, toprağa ve havaya salınan emisyonlara, diğer süreçlerden talep edilen ürünlere

(elektrik), üretilen ürün ve yan ürünler ile üretilen atıklar ilişkin bilgileri içerir [37]. Ecoinvent sürüm 3'ün beşinci güncellemesi 2018 yılında yayınlanmış olup 2000'den fazla yeni ve güncellenmiş veri kümesi içermektedir. Genel olarak su ürünleri yetiştiriciliği ve balık yakalama, atık işleme, taş kömürü ve alüminyum temini, kağıt hamuru, tedarik zincirleri ve karton üretimi ile ilgili veri kümeleri içermektedir [38]. Bu çalışma kapsamında Simapro yazılımında Ecoinvent V3.5 veri tabanı kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan elektrik tüketim değeri gibi sabit değerler bu veri tabanından çekilmiştir. YDD hesaplaması için işletim parametreleri ve reaktör performansı Tablo 2'de sunulmuştur.

Tablo 2. YDD hesabı için işletme parametreleri ve reaktör performansı.

Table 2. Operation parameters and reactor performance for LCA calculation.

	Reaktör Parametreleri	$S^0$ -Bikarbonat	$S^0$ -Kireçtaşı	Metanol Bazlı
Girdiler	Yeraltısuyu (L)	1	1	1
	Nitrat içeriği (g)	1	1	1
	Sülfür (g)	2.5	2.5	
	Metanol (g)	-	-	2.5
	Sodyum bikarbonat (g)	7.67	-	-
	Kireçtaşı (g)	-	6.96	-
	Elektrik (kWh)[39]	0.11	0.11	0.11
Çıktılar	Sodyum bikarbonat (g)	-	-	5.96
	Azot (Atmosferik) (g)	1	1	1
	Çamur (g)	0.645	0.645	0.452
	Sülfat (g)	7.54	7.54	-

### 2.3.3 Yaşam döngüsü etki değerlendirmesi

Farklı senaryoların çevresel etkilerini değerlendirmek için bu çalışmada YDD metodolojisi olarak CML-IA metodolojisi [40] seçilmiştir. CML-IA, Hollanda'daki Leiden Üniversitesi Çevre Bilimi Merkezi (CML) tarafından geliştirilen bir YDD metodolojisidir. Denitrifikasyon reaksiyonları dikkate alınarak abiyotik tükenme, küresel ısınma potansiyeli, ozon tabakasının incelmeye, insan toksisitesi, tatlı su sucul ekotoksitesite, deniz suyu ekotoksitesite, karasal ekotoksitesite, fotokimyasal oksidasyon, asitleşme ve ötrofikasyon gibi çevresel etkileri tartışılmıştır. Kütle tahsisi yapılmıştır. Son olarak, süreç YDD modeli oluşturulup ve Simapro (versiyon 9.1.1) yazılımında analiz edilmiştir.

## 3 Sonuç ve tartışma

### 3.1 Reaktör performansları

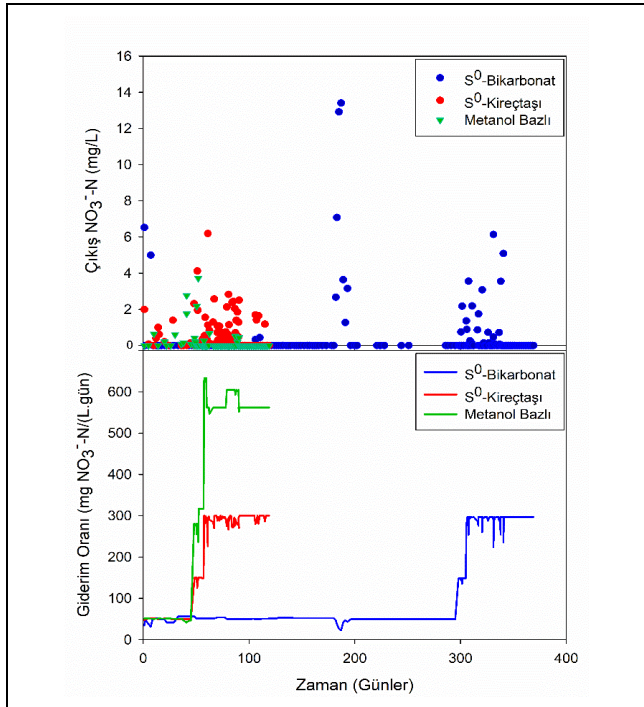
Çalışmada üç denitrifikasyon reaktörü kıyaslanmıştır. Kükürt bazlı denitrifikasyon süreçlerinde üretilen asiditenin dengelenmesi için kireçtaşı ve bikarbonat kullanımı farklı çevresel etkilere sebep olmuştur.



Kireçtaşı beslemeli kükürt bazlı denitrifikasyon reaktörü ( $S^0$ -Kireçtaşı) 119 gün boyunca işletilmiş ve ilk 45 gün boyunca  $0.05 \text{ NO}_3^- \text{ - N g/(L.gün)}$  lük yükleme oranı ile işletilmiştir. Takip eden günlerde nitrat yükü kademeli olarak  $0.15$  ve  $0.3 \text{ NO}_3^- \text{ - N g/(L.gün)}$ 'e çıkartılmıştır. Nitrat yükündeki artış nitrat giderim performansına olumsuz etki yapmamış ve yaklaşık %100 nitrat giderimi gözlenmiştir. 3. Periyotta yükleme oranının artırılması için HRT'nin düşürülmesi, çıkış suyunda nitrat gözlenmesine sebep olmuş ancak nitrat azotu konsantrasyonu  $3 \text{ mg/L}$ 'nin üzerine çıkmamıştır. Reaktör işletimi boyunca ortalama çıkış nitrat konsantrasyonu yaklaşık  $0.3 \text{ mg NO}_3^- \text{ - N /L}$ 'dir.

Metanol bazlı reaktörde ise yükleme oranları sürecin heterotrofik olmasından dolayı 2 kat fazla tutulmuş ve 0-45. günler için  $0.1$ ; 46-57. günler arasında  $0.3$  ve 58. günden sonra ise  $0.6 \text{ g/(L.gün)}$  yükleme hızlarında işletilmiştir. Reaktör işletimi boyunca ortalama çıkış nitrat konsantrasyonu  $0.5 \text{ mg/L NO}_3^- \text{ - N}$ 'den düşük bulunmuştur.

Ototrofik reaktör sadece element kükürt ile doldurulmuştur. Ototrofik reaktör, ilk 312 gün (dönem 1) perklorat olmadan çalıştırılmıştır. Bu dönemde, nitrat yüklemesi  $0.05 \text{ g NO}_3^- \text{ /L.gün}$  idi ve nitrat, operasyonel sorunların ortaya çıktığı 182-193 günleri hariç nitratın tamamı giderilmiştir. Bu sürenin geri kalanında, çıkış nitrat konsantrasyonları cihaz okuma limitlerinin altında olduğu bulunmuştur ( $<0.1 \text{ mg/L}$ ). 2. ve 3. Periyotta ise nitrat yüklemesi sırasıyla  $0.15$  ve  $0.3 \text{ g NO}_3^- \text{ /L.gün}$ 'e yükseltilmiştir. Bu dönemlerde çıkış nitrat konsantrasyonları  $2 \text{ mg/L NO}_3^- \text{ - N}$ 'nin altında bulunmuştur. 2. ve 3. dönemler için, ortalama çıkış nitrat konsantrasyonları  $0.33 \pm 0.7$  ve  $0.54 \pm 1.1 \text{ mg NO}_3^- \text{ /L}$  idi.  $0.04 \text{ mg NO}_2^- \text{ - N/L}$  konsantrasyonunda 300. gün hariç bu dönemlerde çıkış nitrat konsantrasyonları cihaz okuma limitlerinin altında kalmıştır (Şekil 2).



Şekil 2. Reaktörlere ait çıkış nitrat konsantrasyonları ve nitrat giderim oranları.

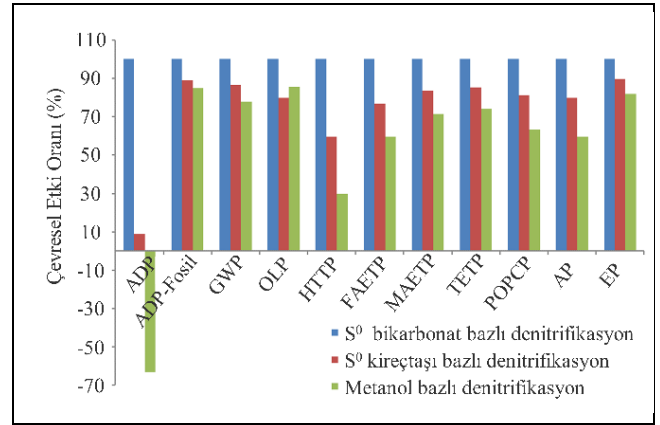
Figure 2. Effluent nitrate concentrations and nitrate removal rates of the reactors.

Sonuç olarak test edilen nitrat yükleme oranlarında tam denitrifikasyon gözlenmiş olup periyot değişimleri ya da işletimden kaynaklanan sorunlar nedeni ile çıkış suyunda nitrat gözlenmiştir. Buna göre tam denitrifikasyon sağlanması için gerekli koşullar belirlenmiş ve Tablo 2'de girdiler olarak sunulmuştur. Bu koşullar ayrıca yaşam döngü analizleri için kullanılmıştır.

### 3.2 Çevresel etki profili

#### 3.1.1 CML-IA ya göre çevresel etki analizi

CML-IA temel V3.06 / EU25 tabanlı metodoloji ile, abiyotik tükenme (ADP), küresel ısınma potansiyeli (GWP), ozon tabakasının incelmesi (ODP), insan toksisitesi (HTP), tatlı su sulcul ekotoksitesitesi (FAETP), deniz suyu ekotoksitesitesi (MAETP), karasal ekotoksitesite (TETP), fotokimyasal oksidasyon (POCP), asitleşme (AP) ve ötrofikasyon (EP) dahil olmak üzere seçilmiş senaryoların çevresel etkileri incelenmiştir (Şekil 3).



Şekil 3. CML-IA temelinde yöntemine göre üç denitrifikasyon grubunun karşılaştırılması.

Figure 3. Comparison of three denitrification groups according to CML-IA basis method.

Her bir prosesin farklı çevresel etkilerin olduğu ve bu etkinin ne kadar olduğu yüzde cinsinden karşılaştırılmıştır. Test edilen 3 denitrifikasyon sürecinden çevreye en fazla etkiye sahip olan grup bikarbonat eklemeli kükürt bazlı denitrifikasyon reaktörü olduğu tespit edilmiştir. Ozon tabakasına olan etki haricinde çevresel açıdan en az etkiye sahip olan ise metanol bazlı denitrifikasyon süreci olduğu belirlenmiştir. Şekil 3'te sunulduğu üzere metanol bazlı denitrifikasyon süreci abiyotik bozunmayı engelleyici bir etkiyi bikarbonat alkalinitesi eşdeğerinde alkalinitenin üretilmesi ile sağlamaktadır. Bikarbonat eşdeğeri alkalinite üretimi diğer çevresel faktörlerde de etki göstermesine rağmen metanol kullanımı ozon tabakası bozunumuna yüksek katkı gösterdiği için bu alanda çevresel etkileri bikarbonat eklemeli kükürt bazlı denitrifikasyon sürecini metanol bazlı denitrifikasyon süreci takip etmektedir.

CML-IA Baseline metodu ile uyumlu bir şekilde bikarbonat beslemeli kükürt bazlı denitrifikasyon maksimum küresel ısınma potansiyeline sahipken, metanol bazlı denitrifikasyon en düşük etkiyi göstermiştir.

Küresel ısınmaya etki açısından kireçtaşı beslemeli kükürt bazlı ve metanol bazlı süreçler, bikarbonat beslemeli kükürt bazlı denitrifikasyon sürecine nazaran sırasıyla %86.7 ve %77.9 oranında etki göstermişlerdir. Her bir prosesin bileşenlerinin

CO<sub>2</sub> eşdeğerleri ise Tablo 3'te sunulmuştur. Buna göre her üç proses için en yüksek küresel etkiyi elektrik kullanımı gerçekleştirirken takip eden en yüksek ikinci bileşen sodyum bikarbonat (bikarbonat bazlı denitrifikasyonda) kullanımınıdır. Metanol bazlı denitrifikasyon ise alkalinite üreten bir proses olduğu için toplamda en düşük küresel ısınma potansiyeline sahiptir.

Tablo 3. Her üç procese ait bileşenlerin kürese ısınma kg CO<sub>2</sub> eşdeğerleri.

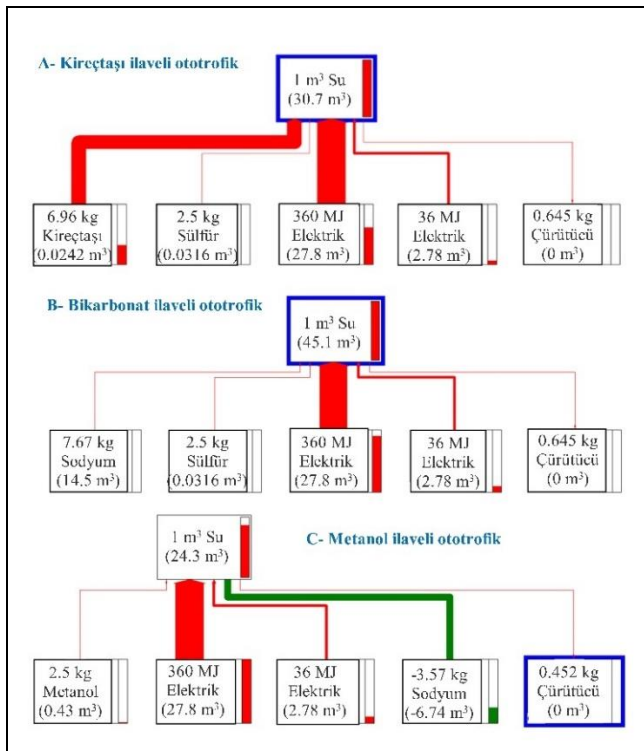
Table 3. Global warming kg CO<sub>2</sub> equivalents of the components of all three processes.

Proses/ Bileşen	S <sup>0</sup> - Bikarbonat	S <sup>0</sup> -Kireçtaşı	Metanol Bazlı
Elektrik	64.9	64.9	64.9
Kireçtaşı	-	0.0191	-
Metanol	-	-	1.64
Sodyum Bikarbonat	10	-	-7.79
Kükürt	0.489	0.489	-
Toplam	75.4	65.4	58.7

Tüm bu analizlere göre sodyum bikarbonatın bir alkalinite kaynağı olarak kullanımı gerek küresel ısınma potansiyeli anlamında gerekse diğer çevresel etkileri anlamında en yüksek olumsuz etkiye sahip süreçtir.

### 3.1.2 Su ayakizi

Son olarak, su ayak izi karşılaştırması için AWARE 1.03 sürümü kullanıldı ve her bir proses için sankey diagramları çizildi (Şekil 4).



Şekil 4. Sankey diagramları.

Figure 4. Sankey diagrams.

Su kullanımı bakımından 1m<sup>3</sup> suyun denitrifikasyonu için harcanan su miktarının hetetrofik denitrifikasyonda ototrofik denitrifikasyona göre daha az olduğu ve metanol ilaveli

proseste su tüketimi 24.3 m<sup>3</sup> iken bu değer, ototrofik denitrifikasyonda kireçtaşı ve bikarbonat ilaveli için sırasıyla 30.7 ve 45.1 m<sup>3</sup> olarak bulunmuştur. Su ayak izi hesaplamalarında eklenen kimyasalın üretim proseslerinden kaynaklanan su ve prosesin işletilmesinde kullanılan enerji dolaylı su kaynaklarını oluşturmaktadır. Her üç procese de kullanılan elektrik aynı olmakla birlikte, literatüre benzer şekilde, toplam su ayak izinde en büyük payı oluşturmaktadır [41]. Metanolün kullanıldığı durumda diğer proseslerden farklı olarak 6.74 m<sup>3</sup> su eşdeğerinde bikarbonat üretilmiştir. Bu durumun nedeni metanolün nitratla reaksiyona girmesi sonucu bikarbonat oluşturmamasıdır [14].

Sülfür katkılı ototrofik denitrifikasyonda kireç taşının daha düşük su ayak izine neden olmasına rağmen, literatürde kireç taşının alkalinite kaynağı olarak kullanımında, kalsiyumun çözünmesi neticesinde suyun sertliğinin arttığı ancak nitrat gidermede bikarbonat kadar etkin olmadığı raporlanmıştır [15],[20]. Kireçtaşı madenciliği ton başına yaklaşık 1.09 m<sup>3</sup> su tükettiği belirtilmiştir [31]. Bikarbonat üretiminde ise proses işlemleri daha uzun ve karmaşık olması nedeniyle su ayak izi daha yüksektir.

Heterotrofik denitrifikasyonda eklenen metanol miktarı önemlidir. Proseste stokiyometrik karbon-azot oranının (mg CH<sub>3</sub>OH/mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N) 2.47 olması gerekir. Stokiyometrik olarak az eklendiği takdirde nitrit suda birikir diğer taraftan fazla eklenen metanol çıkış suyuna geçer ve kirliğe neden olur [42].

Bununla birlikte, yeraltı suyu kaynaklarının arıtılması genel olarak doğal su kaynaklarının korunmasına katkıda bulunabilir. Her iki süreçte de su kullanımının çoğu elektrik tüketimi ve sodyum bikarbonat kullanımına dayanmaktadır. Her işlem için su kullanımı Tablo 4'te verilmiştir.

Tablo 4. İzleme elemanına eklenen her girişin (m<sup>3</sup> su olarak) su ayak izi ve AWARE V1.03'e dayalı kontrol grupları.

Table 4. Water footprint of each inlet (in m<sup>3</sup> of water) added to the monitor and control groups based on AWARE V1.03.

Proses/ Bileşen	S <sup>0</sup> -Bikarbonat	S <sup>0</sup> -Kireçtaşı	Metanol Bazlı
Elektrik	30.6	30.6	30.6
Kireçtaşı	-	0.0242	-
Metanol	-	-	0.43
Sodyum	14.5	-	-11.3
Bikarbonat			
Kükürt	0.0316	0.0316	-
Toplam	45.1	30.7	19.8

Çalışmada alkalinite kaynağı olarak kullanılan sodyum bikarbonat, tüm yöntemler için elektrikten sonra ikinci büyük çevresel etki kaynağıdır. Örneğin su ayak izi için su kullanım oranları yaklaşık 14.5 m<sup>3</sup> su/m<sup>3</sup> arıtılan su (Tablo 4) şeklindedir. Bunu önlemek için sodyum bikarbonata alternatif alkalinite kaynakları kullanılabilir. Kireçtaşı doğal ve ekonomik bir alkalinite kaynağıdır ve CML-IA yönteminin verilerine göre daha düşük çevresel etkilere sahiptir. Çeşitli çalışmalarda sodyum bikarbonata alternatif olarak kullanılmıştır [9].

## 4 Sonuçlar

Denitrifikasyon prosesi ile yeraltı suyundan nitrat giderimi gerçekleştirilebilmektedir. Bu çalışmada alkalinite kaynağı olarak sodyum bikarbonat (1) ve kireçtaşının (2) kullanıldığı sülfür bazlı ototrofik denitrifikasyon ile metanol içeren hetetrofik denitrifikasyon (3) olmak üzere 3 proses için nitrat

giderimi ve yaşam döngüsü analizi ile çevresel etkiler incelenmiştir. Her üç proseste de çıkış nitrat konsantrasyonunun izin verilen limit değerinin altında kaldığı görülmüştür. Yaşam döngüsü analizine göre, küresel ısınma potansiyeli için en büyük etki sodyum bikarbonat beslemeli kükürt bazlı denitrifikasyon da iken en düşük etkinin 24.3 m<sup>3</sup> ile metanol bazlı denitrifikasyonda olduğu belirlenmiştir. Hetetrof denitrifikasyon prosesinin ototrof denitrifikasyona göre daha az su ayakizine sahip ve ozon tabakasına olan etki haricinde çevresel açıdan en az etkiye sahip olduğu belirlenmiştir. Alkalinite kaynağı olarak sodyum bikarbonatın kullanıldığı ototrofik proseste çevresel etki en yüksek seviyede iken, kireç taşının kullanıldığı proseste çevresel etkinin en düşük olduğu gözlemlenmiştir. Alkalinite kaynağı olarak sodyum bikarbonatın kullanıldığı durumda çevresel etkilerin en yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Çalışma, ototrofik denitrifikasyonun maliyet ve su kalitesi açısından heterotrofik denitrifikasyona göre avantajları olmasına rağmen, alkalinite kaynağı olarak sodyum bikarbonatın kullanımından kaçınılması gerektiğini göstermektedir. Kireçtaşı doğal ve ekonomik bir alkalinite kaynağıdır ve sodyum bikarbonata alternatif olarak kullanılabilir.

## 5 Conclusions

Nitrate can be removed from groundwater with the denitrification process. In this study, nitrate removal and life cycle assessment for three processes: sulfur-based autotrophic denitrification, in which sodium bicarbonate (1) and limestone (2) are used as alkalinity sources, and heterotrophic denitrification (3) containing methanol, have been investigated. It was observed that the effluent nitrate concentration remained below the allowed limit value in all three processes. According to the life cycle assessment, it was determined that the biggest effect for global warming potential was in sodium bicarbonate fed sulfur-based denitrification, while the lowest effect was in methanol-based denitrification. It was determined that the heterotrophic denitrification process has less water footprint with 24.3 m<sup>3</sup> than autotrophic denitrification and has the least environmental impact, except the effect on the ozone layer. It was observed that the environmental impact was the highest in the autotrophic process using sodium bicarbonate as the alkalinity source, while the environmental impact was the lowest in the process using limestone. According to all these processes, using sodium bicarbonate as a source of alkalinity causes the highest negative impact in terms of environmental effects. The study shows that although autotrophic denitrification has advantages over heterotrophic denitrification in terms of cost and water quality, the use of sodium bicarbonate as a source of alkalinity should be avoided. Limestone is a natural and economical source of alkalinity and can be used as an alternative to sodium bicarbonate.

## 6 Yazar katkı beyanı

Elif YAKAMERCAN, sonuçların yaşam döngü analizi için yorumlanması, yazım; Deniz UÇAR, sonuçların üretilmesi, metodoloji, yazım.

## 7 Etik kurul onayı ve çıkar çatışması beyanı

"Hazırlanan makalede etik kurul izni alınmasına gerek yoktur".  
"Hazırlanan makalede herhangi bir kişi/kurum ile çıkar çatışması bulunmamaktadır."

## 8 Kaynaklar

- [1] Karunanidhi D, Aravinthasamy P, Subramani T, Kumar M. "Human health risks associated with multipath exposure of groundwater nitrate and environmental friendly actions for quality improvement and sustainable management: a case study from Texvalley (Tiruppur region) of India". *Chemosphere*, 265, 1-11, 2021.
- [2] Kwon E, Park J, Park WB, Kang BR, Woo NC. "Nitrate contamination of coastal groundwater: Sources and transport mechanisms along a volcanic aquifer". *Science of the Total Environment*, 768, 1-11, 2021.
- [3] Wang H, Lu K, Shen C, Song X, Hu B, Liu, G. "Human health risk assessment of groundwater nitrate at a two geomorphic units transition zone in northern China". *Journal of Environmental Sciences*, 110, 38-47, 2021.
- [4] Adimalla N, Qian H, Tiwari DM. "Groundwater chemistry, distribution and potential health risk appraisal of nitrate enriched groundwater: A case study from the semi-urban region of South India". *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 207, 1-10, 2021.
- [5] Hatipoglu G, Kurt Z. "Modeling irrigation with nitrate contaminated groundwater". *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 26(3), 468-480, 2020.
- [6] Della Rocca C, Belgiorno V, Meriç S. "Overview of in-situ applicable nitrate removal processes". *Desalination*, 204(1-3), 46-62, 2007.
- [7] Türk Standartları Enstitüsü. "Sular-İçme ve Kullanma Suları." Ankara, Türkiye, 266, 1997.
- [8] Ucar D, Di F, Yücel A, Nacar T, Sahinkaya E. "Effect of nitrogen loading on denitrification, denitrification and filtration performances of membrane bioreactors fed with biogenic and chemical elemental sulfur". *Chemical Engineering Journal*, 419, 1-10, 2021.
- [9] Ucar D, Cokgor EU, Sahinkaya E, Cetin U, Bereketoglu C, Calimlioglu B, Goncu B, Yurtsever A. "Simultaneous nitrate and perchlorate removal from groundwater by heterotrophic-autotrophic sequential system". *International Biodeterioration & Biodegradation*, 116, 83-90, 2017.
- [10] Büyük G, Akça E, Kume T, Nagano T. "Investigation of nitrate pollution in groundwater used for irrigation in Konya Karapınar region, central Anatolia". *KSÜ Doğa Bilimleri Dergisi*, 19(2), 168-173, 2016.
- [11] Davraz A, Batur B. "Hydrogeochemistry characteristics of groundwater and health risk assessment in Yalvaç-Gelendost basin (Turkey)". *Applied Water Science*, 11(4), 1-21, 2021.
- [12] Oh SE, Bum MS, Yoo YB, Zubair A, Kim IS. "Nitrate removal by simultaneous sulfur utilizing autotrophic and heterotrophic denitrification under different organics and alkalinity conditions: Batch experiments". *Water Science and Technology*, 47(1), 237-244, 2003.
- [13] Ağıl Z, Akgül V, Duyar A, Cirik K. "Nitrat gideriminde kullanılan biyo reaktörlerde heterotrofik, ototrofik ve mikсотrofik proseslerin değerlendirilmesi". *KSÜ Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 21(3), 217-225, 2018.
- [14] Ucar D, Cokgor EU, Şahinkaya E. "Simultaneous nitrate and perchlorate reduction using sulfur-based autotrophic and heterotrophic denitrifying processes". *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 91(5), 1471-1477, 2016.



- [15] Sahinkaya E, Dursun N. "Sulfur-oxidizing autotrophic and mixotrophic denitrification processes for drinking water treatment: Elimination of excess sulfate production and alkalinity requirement". *Chemosphere*, 89(2), 144-149, 2012.
- [16] Asik G, Yilmaz T, Di Capua F, Ucar D, Esposito E, Sahinkaya E. "Sequential sulfur-based denitrification/denitritation and nanofiltration processes for drinking water treatment". *Journal of Environmental Management*, 295, 1-9, 2021.
- [17] Zhu, J, Wang Q, Yuan M, Tan GY, A, Sun F, Wang C., Lee PH. "Microbiology and potential applications of aerobic methane oxidation coupled to denitrification (AME-D) process: a review". *Water Research*, 90, 203-215, 2016.
- [18] Han, F, Zhang M, Shang H, Liu Z, & Zhou W. "Microbial community succession, species interactions and metabolic pathways of sulfur-based autotrophic denitrification system in organic-limited nitrate wastewater". *Bioresource Technology*, 315, 1-9, 2020.
- [19] Uçar D, Çoğgör EU, Şahinkaya E. "Evaluation of nitrate and perchlorate reduction using sulfur-based autotrophic and mixotrophic denitrifying processes". *Water Science and Technology: Water Supply*, 16(1), 208-218, 2016.
- [20] Sahinkaya E, Dursun N, Kilic A, Demirel S, Uyanik S, Cinar O. "Simultaneous heterotrophic and sulfur-oxidizing autotrophic denitrification process for drinking water treatment: Control of sulfate production". *Water Research*, 45(20), 6661-6667, 2011.
- [21] Ucar D, Cokgor, E. U, Sahinkaya, E. "Heterotrophic-autotrophic sequential system for reductive nitrate and perchlorate removal". *Environmental Technology*, 37(2), 183-191, 2016.
- [22] Yapıcı CŞA, Toprak D, Yıldız M, Uyanik S, Karaaslan Y, Uçar D. "A combo technology of autotrophic and heterotrophic denitrification processes for groundwater treatment". *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 37, 121-127, 2021.
- [23] Pasqualino JC, Meneses M, Abella M, Castells F, "LCA as a decision support tool for the environmental improvement of the operation of a municipal wastewater treatment plant". *Environmental Science and Technology*, 43(9), 3300-3307, 2009.
- [24] Çetinkaya AY. "Life cycle assessment of environmental effects and nitrate removal for membrane capacitive deionization technology". *Environmental Monitoring and Assessment*, 192(8), 1-8, 2020.
- [25] Vineyard D, Hicks A, Karthikeyan KG, Davidson C, Barak P. "Life cycle assessment of electrodialysis for sidestream nitrogen recovery in municipal wastewater treatment". *Cleaner Environmental Systems*, 2, 1-8, 2021.
- [26] Theis T, Hicks A. "Methanol Use in Wastewater Denitrification". University of Illinois, Chicago, ABD, Bilimsel Rapor, 1105602.000 01010712PT01, 2012.
- [27] Morera S, Corominas L, Poch M, Aldaya M, Comas J. "Water footprint assessment in wastewater treatment plants". *Journal of Cleaner Production*, 112, 4741-4748, 2016.
- [28] Vlasopoulos N, Memon FA, Butler D, Murphy R. "Life cycle assessment of wastewater treatment technologies treating petroleum process waters". *Science of the Total Environment*, 367(1), 58-70, 2006.
- [29] Gómez-Llanos E, Durán-Barroso P, Matías-Sánchez A. "Management effectiveness assessment in wastewater treatment plants through a new water footprint indicator". *Journal of Cleaner Production*, 198, 463-471, 2018.
- [30] Muratoğlu A. "Assessment of water footprint of production: A case study for Diyarbakır province". *Journal of The Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 35(2), 845-858, 2020.
- [31] Nezamoleslami R, Hosseinian SM. "An improved water footprint model of steel production concerning virtual water of personnel: The case of Iran". *Journal of Environmental Management*, 260, 1-11, 2020.
- [32] Gu Y, Dong YN, Wang H, Keller A, Xu J, Chiramba T, Li F. "Quantification of the water, energy and carbon footprints of wastewater treatment plants in China considering a water-energy nexus perspective". *Ecological Indicators*, 60, 402-409, 2016.
- [33] International Organization for Standardization. "Environmental Management-Life Cycle Assessment - Principles and Framework (ISO 14040:2006)". Environmental Management Systems Requirement. Switzerland, 44, 2004.
- [34] Sahinkaya E, Kilic A, Duygulu B. "Pilot and full scale applications of sulfur-based autotrophic denitrification process for nitrate removal from activated sludge process effluent". *Water Research*, 60, 210-217, 2014.
- [35] American Public Health Association, American Water Works Association (APHA). "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater". Washington, USD, 2000.
- [36] Cord-Ruwisch R. "A quick method for the determination of dissolved and precipitated sulfides in cultures of sulfate-reducing bacteria". *Journal of Microbiological Methods*, 4(1), 33-36, 1985.
- [37] Ecoinvent. "ecoinvent-database". <https://ecoinvent.org/the-ecoinvent-database> (12.11.2021).
- [38] Open LCA. "ecoinvent 3.5". <https://www.openlca.org/ecoinvent-3-5> (12.11.2021).
- [39] Zhang J, Tian H, Wang X, Tong YW. "Effects of activated carbon on mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of food waste: Process performance and life cycle assessment", *Chemical Engineering Journal*, 399, 1-10, 2020.
- [40] Huijbregts MAJ, Steinmann ZJN, Elshout PMFM, Stam G, Verones F, Vieira MDM, Zijp M, van Zelm R. "ReCiPe2016: a harmonised life cycle impact assessment method at midpoint and endpoint level". *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 22(2), 138-147, 2017.
- [41] Chen KH, Wang HC, Han JL, Liu WZ, Cheng HY, Liang B, Wang AJ. "The application of footprints for assessing the sustainability of wastewater treatment plants: A review". *Journal of Cleaner Production*, 277, 1-15, 2020.
- Liu H, Jiang W, Wan D, Qu J. "Study of a combined heterotrophic and sulfur autotrophic denitrification technology for removal of nitrate in water". *Journal of Hazardous Materials*, 169(1-3), 23-28, 2009.