



İÇME SULARINDAN BİYOLOJİK DENİTRİFİKASYON YÖNTEMİYLE NİTRAT GİDERİMİNDE ORTAM KOŞULLARININ ETKİSİ

(EFFECT ON MEDIUM CONDITIONS ON BIOLOGICAL DENITRIFICATION OF DRINKING WATERS)

Şükrü ASLAN*, Ayşen TÜRKMAN*

ÖZET/ABSTRACT

Bu çalışmada içme sularından nitrat gideriminde ortam koşullarının optimizasyonu amaçlanmıştır. Kesikli deneylerde etanol kullanılarak en uygun C/N oranı 1.5 ve pH 7.5 olarak belirlenmiştir. Biyolojik denitrifikasyon çalışmasına sürekli reaktörde devam edilmiş ve hidrolik alıkonma süresinin sistem performansına etkisi incelenmiştir. Hidrolik alıkonma süresinin 2.4 saatten daha yüksek olması durumunda nitrat giderme veriminde önemli bir artış gözlenmezken, daha kısa sürelerde verimde azalma saptanmıştır.

Drinking water denitrification was studied by using ethanol as a carbon source. Batch experiments were carried out in order to determine optimum pH and C/N ratios and to evaluate temperature effects on the bionitrification. Considering the results of the batch experiments; optimum ethanol to nitrate-nitrogen (C/N) ratio was determined as 1.5 and pH of the feeding solution as 7.5 for continuous experiment. The biological denitrification study was carried out continuous mode to evaluate effects of the hydraulic residence time on the system performance. Increasing hydraulic residence time higher than 2.4 hours had little effect on the nitrate and carbon eliminations. The nitrate removal efficiency dropped when q_h was lower than 2.4 hours.

ANAHTAR KELİMELELER/KEYWORDS

Biyolojik nitrat giderimi, İçme suyu
Biological denitrification, Drinking waters

1. GİRİŞ

İçme suyu kaynaklarında nitrat konsantrasyonu dünyada olduğu gibi ülkemizde de artış göstermektedir (Aslan vd., 2001). Yeraltısuyu kaynaklarının nitrat ile kirlenmesi nitrat içerikli gübrelerin aşırı kullanımı, arıtılmış atıksuların ve/veya evsel, endüstriyel atıksuların doğaya arıtılmadan deşarj edilmesi ve hayvansal atıkların düzensiz olarak depolanması sonucu meydana gelmektedir.

İçme suyu kaynaklarının nitrat ile kirlenmesi, altı aydan daha küçük çocuklarda mavi bebek (*methemoglobinemia*) hastalığına ve yetişkenlerde sindirim sisteminde kansere neden olmaktadır (Wasik vd., 2001).

İçme suyunda nitratın neden olduğu olumsuz sağlık etkileri nedeniyle Avrupa ülkeleri, Amerika Birleşik Devletleri ve Dünya Sağlık Örgütü, içme suyunda izin verilebilir nitrat konsantrasyonu 50 mg/l olarak, TSE ise 45 mg/l olarak sınırlandırmıştır.

Türkiye’de kapsamlı olarak içme suyu kirlenmesi çalışması yapılmamasına rağmen, bölgesel çalışmalarda kaliteli içmesuyu kaynaklarının gün geçtikçe azaldığı görülmektedir (Aslan ve Türkman, 2002).

Olumsuz sağlık etkileri nedeniyle içme suyunda nitrat konsantrasyonunun limit değerleri aşması durumunda uzaklaştırılması gerekmektedir. İçme suyundan nitrat gideriminde iyon değiştirme, ters ozmoz, elektrodializ, distilasyon yöntemleri kullanılmasına rağmen biyolojik yöntemle nitrat giderimi daha pratik, verimli ve ekonomik olarak görülmektedir (Green vd., 1994; Volokita vd., 1996a; Bandpi ve Elliot, 1996; Ritmann ve Huck, 1989).

Biyolojik nitrat gideriminde, anoksik ortam koşullarında denitrifikasyon bakterileri oksijen yerine nitrat veya nitriti elektron alıcı olarak kullanmakta, organik madde ise elektron verici olarak davranmaktadır. Yeraltısularında denitrifikasyon için yeterli miktarda organik karbon kaynağı bulunmaması nedeniyle sisteme organik madde ilavesi gerekmektedir. Yapılan çalışmalarda metanol, etanol ve asetik asit yaygın olarak kullanılmaktadır. Metanolün toksik etkisi nedeniyle son yıllarda kullanımından vazgeçilmiştir (Gomez vd., 2000; Lee vd., 2001; Hoek vd., 1988; Wasik vd., 2001; Green vd., 1994; Bandpi ve Elliot, 1996; Delanghe vd., 1994; Fonseca vd., 2000; Dahab and Sirigina, 1994; Bandpi vd., 1999; Dahab ve Kalagari, 1996; Adriaan, 1992).

Bu çalışma kapsamında içme sularından nitrat gideriminde etanol organik karbon kaynağı olarak kullanılarak, en uygun Karbon/Azot (C/N) oranı, pH ve sıcaklık parametresi kesikli çalışmalarda belirlenerek sürekli çalışmada hidrolik alıkonma süresinin nitrat giderme verimine etkisi incelenmiştir.

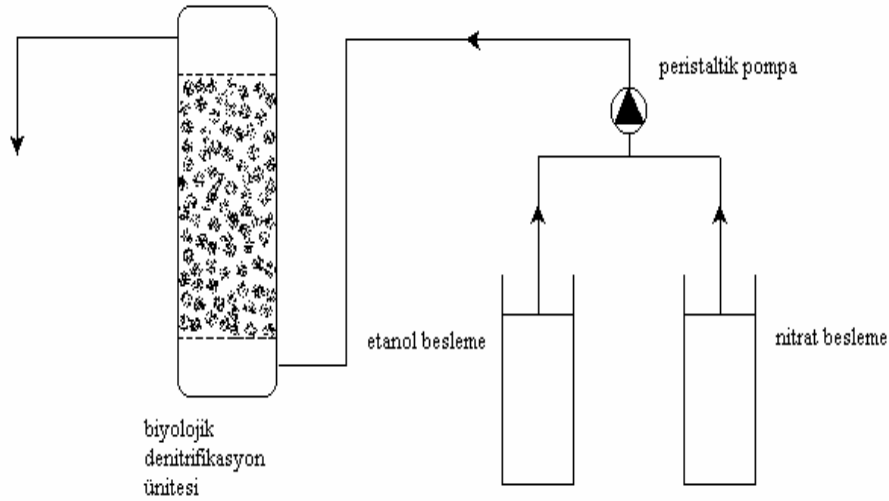
2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Biyolojik Denitrifikasyon Kesikli Deney Çalışmaları

Biyolojik denitrifikasyon mikroorganizmaları, laboratuvarında mevcut denitrifikasyon deney düzeneğinden alınarak geliştirilmiştir. Kesikli deneysel çalışmada 3 günde % 90’ın üzerinde nitrat giderimi elde edilmiştir. Çalışmada optimum C/N oranı, pH ve sıcaklığın nitrat giderme verimine olan etkisi belirlenmiştir. Başlangıç pH’ı NaOH çözeltisi ile 7.5’e ayarlanmıştır. Sıcaklık etkisinin belirlenmesi için 5-37.5°C aralığında çalışılmıştır. Başlangıç nitrat konsantrasyonu 100 mg/l olmak üzere C/N oranı 0.3-3.0, pH’ın mikroorganizma aktivitesine etkisinin belirlenmesi için pH 3.5-11 aralığında çalışılmıştır.

2.2. Biyolojik Denitrifikasyon Sürekli Deney Çalışmaları

Deneysel çalışma paslanmaz çelik, 15 cm çapında 60 cm yüksekliğinde ünite kullanılarak yapılmıştır (Şekil 1). Biyolojik reaktör yukarı akışlı olarak işletilmiş ve 10 mm çapında plastik dolgu malzemesi kullanılmıştır. Denitrifikasyon ünitesi 5.3 L sıvı hacme ve 1 m² yüzeyel alana sahiptir (190 m²/m³).



Şekil 1. Biyolojik denitrifikasyon reaktörü

2.3. Sentetik Besleme Suyu Özellikleri

Sürekli ve kesikli deneysel çalışmalarda kullanılan besleme saf suya nitrat KNO₃ (100 mg NO₃/l), KH₂PO₄, (150 mg/l), NaHCO₃ (325 mg/l) ilavesiyle hazırlanmıştır. Sentetik sıvı ortamı %1 v/v FeSO₄.7H₂O, titriplex, 0.565 mg/l, ve %0.1 v/v iz elementler ZnSO₄.7H₂O, 0.1 g/l, MnCl₂.4H₂O, 0.03 g/l, H₃BO₃, 0.3 g/l, CoCl₂.6H₂O, 0.2 g/l, CuCl₂.2H₂O, 0.01 g/l, NiCl₂.6H₂O, 0.02 g/l, NaMoO₄.2H₂O, 0.03 g/l ile hazırlanmıştır. Sıvı ortam pH'ı 7.5'e NaOH kullanılarak ayarlanmış ve mikroorganizma eklenerek 29°C'de inkübatörde bekletilmiştir. Mikroorganizma nutrient teması için kesikli üniteler günde iki defa çalkalanmıştır.

2.4. Analiz Yöntemi

NO₃, NO₂-N, toplam organik karbon (TOK) analizleri 0.45 µm, 47 mm filtrelerden süzülen su numunelerine uygulanmıştır. 100 mL su örneği filtrelenerek, 103°C'de kurutularak askıda katı madde (AKM) tayini yapılmıştır.

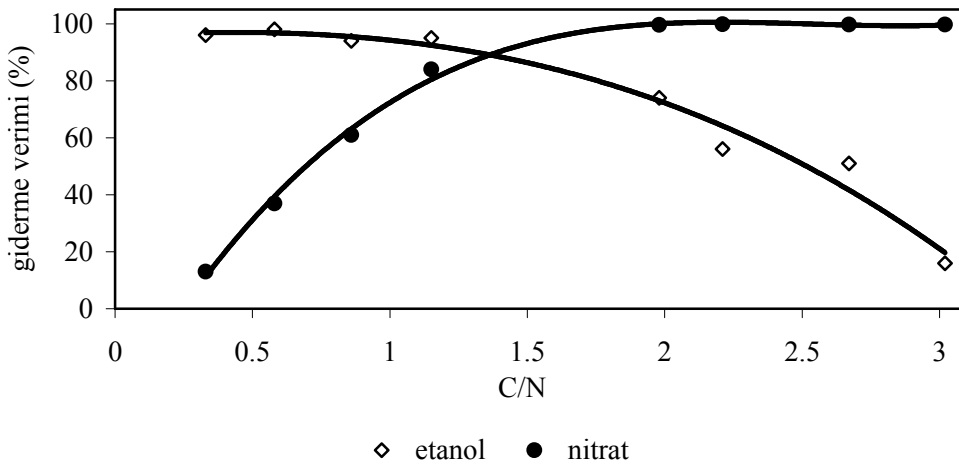
Nitrat analizleri UV spektrofotometre, NO₂-N ve bulanıklık Merck SQ300 fotometre ile yapılmıştır (APHA, 1995). Nitrit analizinde Merck spektrotoquant kit (14776) kullanılmıştır. TOK, yüksek sıcaklıkta TOC analizatörü (Dohrmann DC-190) ve çözünmüş oksijen WTW oksijen metre ile belirlenmiştir.

3. TARTIŞMALAR

3.1. Kesikli Çalışma

3.1.1. Karbon/Azot Oranının Belirlenmesi

Optimum C/N, maksimum nitrat giderimi, minimum kalıntı organik karbon ve nitritin bulunduğu oran olarak belirlenmiştir. Kesikli deney çalışmasında nitrat konsantrasyonu 100 mg/l'de sabit tutularak C/N oranı 0.3-3.0 aralığı için yapılmıştır. Deneysel çalışma sonuçları Şekil 2'de verilmiştir.



Şekil 2. Farklı C/N oranlarında nitrat ve etanol giderme verimi

Kesikli çalışmada en uygun C/N oranı grafikten görüldüğü gibi 1.35 olarak belirlenmiştir. Optimum C/N'de nitrat ve etanol giderme verimi % 90 olarak elde edilmiştir. Daha düşük C/N oranları için ortamda mikrobiyal faaliyet için yeterli karbon kaynağı olmaması sonucu nitrat giderme verimi % 80'den daha düşük gerçekleşmiştir. C/N=1 için nitrat giderme verimi % 70 olarak gerçekleşmektedir. C/N=1.35'den yüksek olması durumunda nitrat giderme veriminde önemli artış olmamasına rağmen sistemde yüksek konsantrasyonda artık karbon kalmaktadır. Bu çalışmada optimum olarak belirlenen C/N oranı Richard ile Delanghe vd. tarafından da sürekli çalışmalarda belirlenmesine rağmen, Dahab ve Sirigina çalışmalarında daha düşük C/N oranlarını kullanmışlardır (Richard, 1989; Delanghe vd., 1994; Dahab ve Sirigina, 1994).

3.1.2. Biyolojik Nitrat Gideriminde pH Etkisi

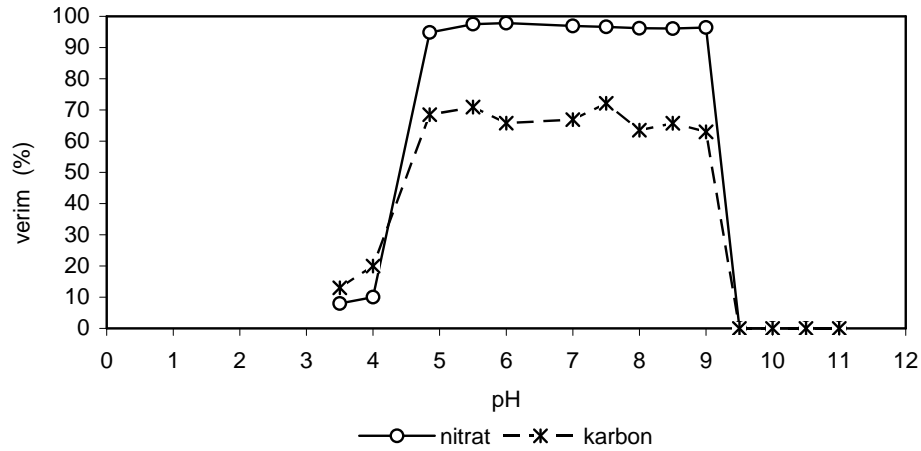
pH'in nitrat giderme verimi üzerine etkisini belirlemek amacıyla pH 3.5-11 aralığında kesikli ünitelerde çalışma yapılmış ve nitrat, TOK ve AKM ölçümleri yapılmıştır. Kesikli deneysel çalışma sonuçları Şekil 3 ve Şekil 4'te verilmiştir.

pH 5-9 aralığında nitrat ve karbon gideriminde önemli bir farklılık belirlenememiştir ve deneysel çalışma sonucunda % 90 nitrat, % 70 karbon giderme verimleri elde edilmiştir. Denitrifikasyon mikroorganizmalarının aktivitelerinde pH=5-9 aralığı dışında düşme

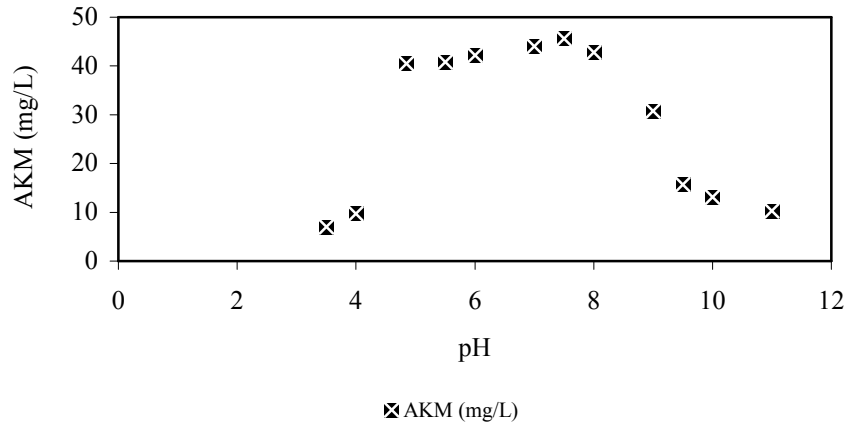
gözlenmiştir. Kesikli deneyler sonucunda çözelti filtre edilerek mikroorganizma (AKM) konsantrasyonu ve suyun pH'ı belirlenmiştir (Şekil 4).

Biyolojik denitrifikasyonda nitratın azot gazına dönüştürülmesi sırasında alkalinite üretilmektedir. pH 5-9 aralığında nitrat giderilmesi sonucu ortam pH'ında artış gözlenirken, optimum pH aralığı dışında mikroorganizma inhibisyonu nedeniyle pH değişimi görülmemektedir.

Delanghe vd. denitrifikasyon çalışmasında optimum pH'ı 8 olarak belirlemesine rağmen Hiscock vd. daha düşük pH'larda çalışmıştır (Delanghe vd., 1994; Hiscock vd., 1991). Wattanachira ve Fujita ile Till vd farklı pH'larda yaptıkları çalışmalarda pH 6-9 aralığında nitrat gideriminde pH'ın önemli etkisi olmadığını belirlemişlerdir (Wattanachira ve Fujita, 1990; Till vd., 1998). Van der Hoek ve Klapwizk ile Van der Hoek vd. pH 9'da nitrat gideriminde inhibisyon etkisi olmadığını belirtmektedirler (Van der Hoek ve Klapwizk, 1987; Van der Hoek vd., 1988). pH 4.5'in altında mikroorganizma aktivitesi engelenmekte, nitrat giderimi %10'a düşmekte ve üniteye 28 mg/l karbon kullanılmadan kalmaktadır.



Şekil 3. Biyolojik nitrat gideriminde pH etkisi

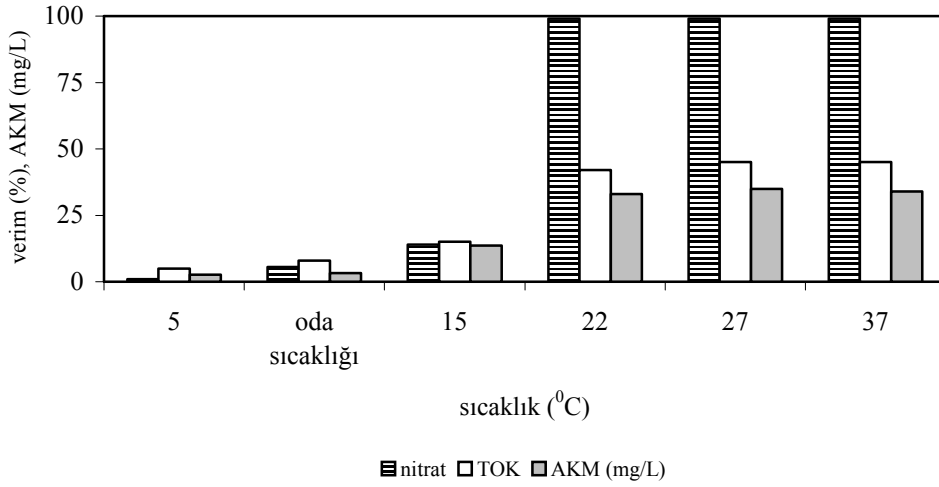


Şekil 4. Farklı pH koşullarında oluşan mikroorganizma konsantrasyonu

3.1.3. Biyolojik Yöntemle Nitrat Gideriminde Sıcaklık Etkisi

Sıcaklığın mikrobiyal aktivite üzerine etkisini belirlemek amacıyla sürekli çalışma ortam sıcaklık aralığı için inkübatörde kesikli denitrifikasyon çalışmaları yapılmıştır. Deneysel sonuçlar Şekil 5'te verilmiştir.

Şekil 5'ten de görüldüğü gibi 22°C, 27°C ve 37°C'de 100 mg/l nitrat tamamen giderilirken karbon giderme verimleri ve üreyen mikroorganizma kütlesi yaklaşık olarak benzerdir. 22°C'tan daha düşük sıcaklıklar için nitrat giderme verimi % 100'den % 14'e düşmüştür. 5°C sabit sıcaklıkta çok düşük oranda nitrat giderme verimi (%1.1) elde edilmiş; oda sıcaklığında yapılan (gün içinde her saat sıcaklık ölçümü yapılmış ve 5°C-15°C aralığında değiştiği gözlenmiştir) denitrifikasyon çalışmasında nitrat ve karbon giderme verimi ve oluşan mikroorganizma kütlesi düşük seviyelerde kalmıştır.



Şekil 5. Biyolojik yöntemle nitrat gideriminde sıcaklığın etkisi

Sürekli reaktörde nitrat giderimi çalışmasında sıcaklık salınımı sonucunda denitrifikasyon mikroorganizmaları olumsuz etkilenmekte, sıcaklığın 22°C'den daha düşük olmasına rağmen sıcaklığın sabit kalması durumunda biyolojik aktivite etkilenmemektedir (Aslan, 2002).

Bu çalışma göstermektedir ki, sıcaklık biyolojik nitrat gideriminde önemli bir parametredir ve sıcaklık salınımları mikroorganizma aktivitesini olumsuz yönde etkilemektedir.

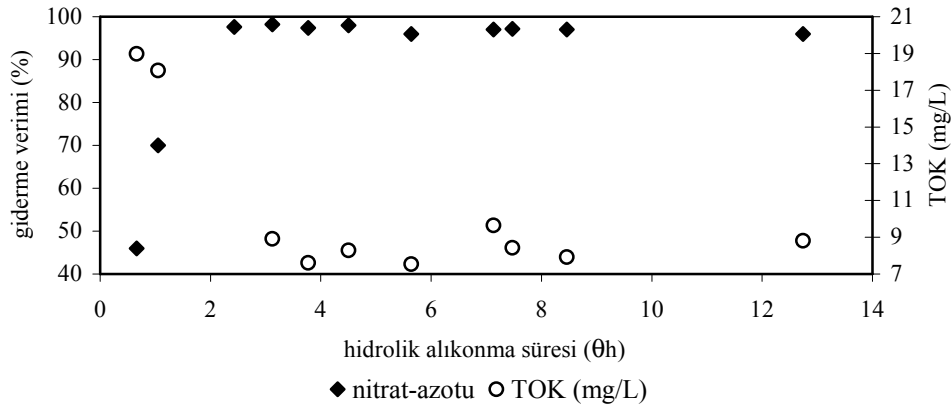
3.2. Sürekli Çalışma

Biyolojik denitrifikasyon reaktörü, kesikli ünitelerden alınan mikroorganizma ile aşılanmıştır. Mikroorganizmanın plastik dolgu malzemesinde büyümesi ve alıştırılması için etanol, nitrat, nutrient ve iz elementleri içeren besleme suyu ile 3 gün süreyle kesikli olarak çalıştırılmıştır. 100 mg/l nitrat ilk 24 saat içinde tamamen giderilmiştir. Alıştırma süresi içinde başlangıçta çıkış suyunda 0.1 mg/l NO₂-N belirlenmiş daha sonraki örneklerde nitrit gözlenmemiştir.

Hidrolik alıkonma süresi çalışması öncesi reaktor bir ay süreyle çalıştırılmış ve çıkış suyunda nitrat, nitrit-azotu, bulanıklık, AKM, pH, TOK, sıcaklık günlük olarak belirlenmiş ve biyolojik denitrifikasyon ünitesinde çözünmüş oksijen ölçümü yapılmıştır.

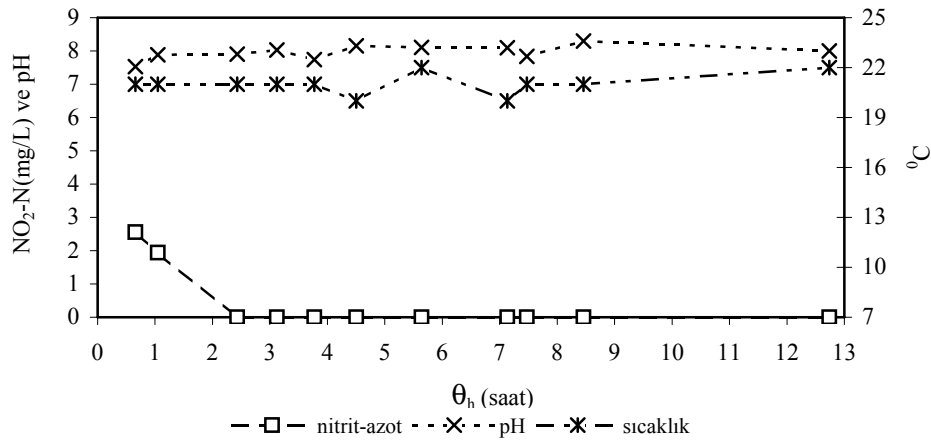
3.2.1. Hidrolik Alıkonma Süresinin Biyolojik Yöntemle Nitrat Giderimine Etkisi

Çalışma süresince giriş suyu nitrat konsantrasyonu 100 mg/l ve C/N=1.5 olarak sabit tutulmuştur. Kesikli çalışmada optimum C/N=1.35 olarak belirlenmesine rağmen sürekli çalışmada alıkonma süresinin daha kısa olması sistem çıkışında yeterli nitrat giderimi elde edilmesini engellemiş, ayrıca çıkış suyunda nitrit belirlenmiştir. Bu nedenle besleme suyu C/N oranı, 1.5 ayarlaması ile %90'ın üzerinde nitrat giderme verimi elde edilmiştir. Çalışma süresince laboratuvarında su sıcaklığı $22\pm 1^\circ\text{C}$ olarak ölçülmüştür. Deneysel çalışma sonuçları Şekil 6 ve Şekil 7'de verilmiştir.



Şekil 6. Nitrat ve etanol gideriminde hidrolik alıkonma süresinin etkisi

Hidrolik alıkonma süresinin 2.5 saat veya daha uzun olduğu süreler için nitrat giderme verimi ve çıkış karbon konsantrasyonunda önemli farklılık gözlenmemiştir. Bu süreler için nitrat giderme verimi %98 ve üzerinde gerçekleşirken, çıkış suyunda toplam karbon konsantrasyonu 9 mg/l'nin altında ölçülmüştür. Daha uzun bekleme sürelerinde nitrat giderme veriminde artış gözlenmemiştir.



Şekil 7. Farklı hidrolik alıkonma süresinde çıkış suyu pH ve nitrit-azot, ortam sıcaklığı

Hidrolik alıkonma süresinin 2.5 saatten daha düşük olması durumunda çıkış suyunda nitrit belirlenmiş ve nitrat giderme verimi % 46 azalma göstermiştir. Hidrolik alıkonma süresinin 1 saat olması durumunda çıkış suyu nitrat konsantrasyonu 30 mg/l ve nitrit 6 mg/l olarak belirlenmiştir. Alıkonma süresi 1 saatten daha düşük olduğunda çıkış nitrat konsantrasyonu 51 mg/l, nitrit konsantrasyonu ise 8.4 mg/l olarak belirlenmiştir. Reaktör çalışması sırasında biyolojik denitrifikasyon ünitesinde çözülmüş oksijen konsantrasyonu 0.3 mg/l ve daha düşük olmuştur (Şekil 7).

4. SONUÇLAR

Plastik dolgulu reaktörde yapılan denitrifikasyon denemelerinde etanolün karbon kaynağı olarak kullanılması ile yüksek verimde nitrat giderimi elde edilmiştir. 2.5 saat hidrolik alıkonma süresinde %98-99 nitrat giderme verimi elde edilirken, alıkonma süresinin arttırılması verimi etkilememektedir. Hidrolik alıkonma süresi, nitrat giderme verimi ve çıkış suyunda nitrit ve karbon konsantrasyonu açısından önemlidir. C/N ve pH biyolojik denitrifikasyonda mikroorganizma aktivitesini etkileyerek, sistem performansı üzerinde önemli rol almaktadır.

KAYNAKLAR

- APHA (1995): "Standart Methods for the Examination of Water, Sewage and Industrial Wastes", 19th Edition American Public Health Association, Washington, D.C.
- Adriann H.S. (1992): "Metabolic Pathways in Paracoccus Denitrificans and Closely Related Bacteria in Relation to the Phylogeny of Prokaryotes", Antonie van Leeuwenhoek, 61, 1-33
- Aslan (2002): "Combined Biological Removal of Pesticides and Nitrates in Drinking Waters", Doktora tezi, DEU Çevre Mühendisliği Bölümü, İzmir.
- Aslan Ş., Türkman A. (2002): "Groundwater Pollution Problems in Turkey", XXXII IAH and VI Alhsud Congress 2002, Groundwater and Human Development, Mar Del Plata-Argentina /21-25 de Octubre, p. 143-152.
- Aslan Ş., Türkman A., Övez B., Yüksel M., Sağlam M., Alyanak İ. (2001): "Ege Bölgesi, Urla ve Menemen Yöresinde Yeraltısuyu Kirliliğinin Belirlenmesi", ÇevJeo'2001, Yeraltı Suları ve Çevre Sempozyumu, syf. 125-131
- Badpi M.A., Elliott D.J. (1996): "Nitrate Removal from Groundwater using an Anoxic-Aerobic Rotating Biological Contactor", Water Science and Technology, 34, (1-2), pp 323-330.
- Bandpri M.A., Elliott D.J., Memeny-Mazdek A. (1999) "Denitrification of Groundwater using Acetic Acid as a Carbon Source", Water Science and Technology, 40, (2), pp 53-59.
- Dahab M.F., Sirigina S. (1994): "Nitrate Removal from Water Supplies using Bionitrification and GAC-Sand Filter System", Water Science and Technology, 30, (9), pp. 133-139.
- Dahab M.F., Kalagari J. (1996): "Nitrate Removal from Water using Cyclically Operated Fixed Film Bio-Denitrification Reactors", Water Science and Technology, 34, (1-2), pp.331-338.
- Delanghe B., Nakaruma F., Myoga H., Magarat Y., Guibal, E. (1994): "Drinking Water Denitrification in a Membrane Bioreactor", Water Science and Tech., 30, (6), p 157-160.
- Fonseca A.D., Crespo J.G., Almedia I.S., Reis M.A. (2000): "Drinking Water Denitrification using a Novel Ion-Exchange Membrane Bioreactor", Environmental Science and Technology, 34, 1557-1562
- Gomez M.A., Gonzales-Lopez J., Hantorie-Garcia E. (2000): "Influence of Carbon Source on Nitrate Removal of Contaminated Groundwater in a Denitrifying Submerged Filter", Journal of Hazardous Materials, B80, 69-80.

- Green M., Schnizer, Tarre S.M., Bogdan B., Shelef G., Sorden C.J. (1994): "Groundwater Denitrification using an Upflow Sludge Blanket Reactor", *Water Research*, 28, No, 3, pp 631-637.
- Hiscock K.M., Lloyd J.W., Lerner D.N. (1991): "Review of Natural and Artificial Denitrification of Groundwater", *Water Research*, 25, 1099-1111.
- Hoek J.P., Ven P.J.M., Klapwizk A. (1988): "Combined Ion Exchange/Biological Denitrification for Nitrate Removal from Ground Water Under Different Process Conditions", *Water Research*, 22, (6), 679-684.
- Lee D.U., Lee, S., Choi D., Bae J. (2001): "Effects of External Carbon Source and Empty Bed Contact Time on Simultaneous Heterotrophic and Sulfur-Utilizing Autotrophic Denitrification", *Process Biochemistry*, 36, 1215-1224
- Richard Y.R. (1989): "Operating Experience of Full-scale Biological and Ion-exchange Denitrification Plants in France", *J. Inst. Water Environmental Management*, 3, 154-165.
- Rittmann B.E., Huck P.M. (1989): "Biological Treatment of Public Water Supplies", *Critical Reviews in Environmental Control*, 19, 119-184.
- Till A.B., Weathers L.J., Alvarez P.J. (1998): "Fe⁰ supported Autotrophic Denitrification", *Environmental Science Technology*, 32, 634-639.
- Van Der Hoek J.P., Klapwijk A. (1987): "Nitrate Removal from Groundwater", *Water Research*, 21, 8, 989-997.
- Van Der Hoek J.P., Van Der Ven P.J.M., Klapwijk A. (1988): "Combined Ion Exchange/Biological Denitrification for Nitrate Nitrate Removal from Groundwater Under Different Process Conditions", *Water Research*, 22, 6, 679-684.
- Volokita M., Belkin S., Abeliovich A., Soares M.I.M. (1996a): "Biological Denitrification of Drinking Water using Newspaper", *Water Research*, 30, (4), pp. 965-971.
- Wasik E., Bahdziewicz J., Blasszczyk M. (2001): "Removal of Nitrates from Groundwater by a Hybrid Process of Biological Denitrification and Microfiltration Membrane", *Process Biochemistry* 37, 57-64.
- Wattanachira S. Fujita K. (1990): "The Effects of Filtrate Rate, Temperature, pH, Alkalinity on Biological Denitrification in Granular Filters", *Journal of Japan Water Works Ass.*, 59, 2-8.