

Gerçek ölçekli UASB reaktörlerde metanojenik popülasyon dinamiği

Bahar KASAPGİL İNCE^{1*}, Mustafa KOLUKIRIK^{2,3}, Orhan İNCE²

¹Boğaziçi Üniversitesi, Çevre Bilimleri Enstitüsü, 34342, Bebek, İstanbul

²İstanbul Teknik Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 34469, Maslak, İstanbul

³İstanbul Teknik Üniversitesi, Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü, 34469, Maslak, İstanbul

Özet

Bu çalışmada, alkol distilasyon atıksularını arıtan, kısaca IUASB, TUASB ve CUASB olarak adlandırılan üç farklı gerçek ölçekli yukarı akışlı anaerobik çamur yatağı (UASB) reaktörünün 2002-2004 yılları arasındaki işletme performansları, Metan Arke komünite yapıları ve Potansiyel Metan Üretim (PMÜ) hızları tartışılmıştır. Aynı süreçte UASB reaktörlerinden 2-12 kg KOİ/m³.gün aralığındaki organik yükleme hızlarında, %60-95 aralığında KOİ giderim verimleri elde edilmiştir. Spesifik Metan Aktivite (SMA) test sonuçları IUASB, TUASB ve CUASB reaktörlerinin PMÜ hızlarının 2002 yılında sırasıyla 321, 344 ve 256 mL CH₄/gUAKM.gün iken, 2004 yılında sırasıyla 133, 109 ve 108 mL CH₄/gUAKM.gün değerlerine düştüğünü göstermiştir. Reaktörlerden elde edilen gerçek metan üretim (GMÜ) hızları, reaktör çamurlarının PMÜ hızları ile oranlandığında elde edilen değerler, 0.1-0.4, reaktörlerin maksimum kapasitelerinin çok altında yüklendiklerini göstermektedir. Floresanlı yerinde hibritleşme (FISH) sonuçları her üç reaktörde de baskın metanojenlerin, asetoklastik bir cins olan Methanosaeta'ya ait olduğunu göstermiştir. Hidrojen kullanan metan arkelerinden Methanobacteriales TUASB ve CUASB reaktörlerinde, Methanococcales ise IUASB reaktöründe baskın halde bulunmaktadır. IUASB ve TUASB reaktörlerinin asetoklastik metan üretim kapasitelerinde meydana gelen, sırasıyla %59 ve %68'lik kayıplara paralel olarak, reaktörlerde rastlanan tek asetoklastik cins olan Methanosaeta'nın rölatif miktarında sırasıyla %25 ve %11'lik kayıplar, hidrojen kullanan metanojenlerin rölatif miktarlarında ise sırasıyla %20 ve %24'lük bir artış meydana gelmiştir. CUASB reaktöründeki metanojenik komünite yapısı zaman içerisinde stabil kalmıştır.

Anahtar Kelimeler: Floresanlı yerinde hibritleşme, spesifik metan aktivite testi, metanojenler, UASB reaktör, alkollü içki endüstrisi atıksuları.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Bahar KASAPGİL İNCE. bahar.ince@boun.edu.tr; Tel: (212) 359 70 16.

Makale metni 02.04.2007 tarihinde dergiye ulaşılmış, 11.06.2007 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 30.10.2007 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Methanogenic population dynamics in full-scale UASB reactors

Extended abstract

A prerequisite for stable performance in an anaerobic treatment system is maintenance of active methanogenic populations in the system. However, there are few published studies available that assess performance of a full-scale anaerobic reactor in relation to the make up of reactor biomass in terms of qualitative and quantitative measures of methanogenic species and their activities. This study was undertaken to assess changes in performance of three full-scale upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors, namely IUASB, TUASB and CUASB, at wastewater treatment plants of Istanbul Alcohol (Raki), Tekirdag Alcohol (Raki) and Canakkale Alcohol (Cognac) distilleries in relation to qualitative and quantitative measures of the relevant archaeal methanogenic populations. Composition and quantity of archaeal methanogens were determined using fluorescent in situ hybridization (FISH) combined with epifluorescence microscopy. Specific methanogenic activity (SMA) test was used to determine the potential methane production (PMP) rates of the anaerobic sludges.

The IUASB reactor performed well achieving COD removal efficiencies of no lower than 80% at a range of OLRs from 6-11 kg COD m⁻³ day⁻¹ in years between 2001 and 2004. The TUASB reactor also performed well achieving COD removal efficiencies between 70% and 85% at OLRs in a range of 2-12 kg COD m⁻³ day⁻¹ between 2001 and 2004. COD removal efficiency of the TUASB reactor varied between 60% and 80% at OLRs in a range of 2.5-12 kg COD m⁻³ day⁻¹ between 2002 and 2004.

According to the SMA tests results PMP rates of the IUASB, TUASB and CUASB sludges were 321, 344 and 256 mL CH₄gVSS⁻¹ day⁻¹ respectively in the year 2002 and decreased to 133, 109 and 108 CH₄gVSS⁻¹ day⁻¹ respectively after two years of operation. When the PMP rates were compared with actual methane production (AMP) rates obtained from the three UASB reactors, AMP/PMP ratios were evaluated to be between 0.1 and 0.4. These results can be interpreted that the three UASB reactors were under loaded compared to their potential acetoclastic methanogenic capacities. This could have been due to retaining high amount of granular sludges within the UASB reactors resulting in F/M (food to microorganisms) ratios in a range of 0.02-0.07 gCOD

gTVS⁻¹ day⁻¹ which is much lower than the typical values reported for similar reactors in literature. Since all other operational parameters such as pH, temperature, alkalinity, nutrients etc. have been maintained within their typical ranges, it was concluded that the prolonged operation of the three UASB reactors under very low F/M ratios might have lead to the significant decreases in the PMP rates of the reactor sludges.

FISH results revealed that the relative abundance of archaeal cells within the IUASB, TUASB and CUASB sludges were in range of 14-18%, 15-17% and 14-15% respectively. Methanosaeta spp. were the predominant methanogen in all of the anaerobic sludges. However, over time the relative abundance of acetoclastic Methanosaeta in the IUASB and TUASB reactors reduced from 83% ± 1.6 and 90% ± 1.2 to 58% ± 2.1 and 79% ± 1.4 of the archaeal population respectively. These decreases coincided with 59% and 68% decreases in the acetoclastic methanogenic capacities and 20% and 24% increases in the relative abundance of hydrogenotrophic methanogens in the archaeal population of the IUASB and TUASB sludges respectively. Although a 58% decrease in the acetoclastic methanogenic capacity of the CUASB sludge was detected, the reactor sludge had stable archaeal community structure. Among the hydrogenotrophic methanogens, Methanococcales followed by Methanobacteriales were dominant methanogens within the IUASB reactor. This study is the first that reports dominance of Methanococcales among the hydrogenotrophic methanogens within UASB reactors. Methanobacteriales was the predominant hydrogenotrophic methanogen within the both TUASB and CUASB reactors.

In this study the significant decreases in the activity of methanogens was detected at an early stage by using the SMA test so that process conditions can be changed, and collapse of the reactors can be avoided. The SMA test and FISH results showed that the reduction of acetoclastic methanogenic activity in IUASB and TUASB reactors is related to loss of Methanosaeta spp. However, acetoclastic methanogenic activity losses in the CUASB reactor were not reflected in the archaeal community structure of the reactor sludge.

Keywords: Fluorescence in situ hybridization, specific methanogenic activity, methanogens, UASB reactor, alcohol distillery effluents.

Giriş

Alkollü içki endüstrisi atıksuları orta şiddetteki seviyelerin üzerinde organik kirletici içeren atıksulardır. Bu tip atıksuların arıtımında yüksek biyokütle içeriğine ve zengin mikrobiyal çeşitliğe sahip olan yukarı akışlı anaerobik çamur yatağı (UASB) reaktörü yaygın olarak kullanılmaktadır. Anaerobik proseslerin başarısı arıtılan atıksu tipine ve proses parametrelerinin doğru seçimine bağlıdır. Bunlara ek olarak, istenilen KOİ giderim verimini elde edebilmek ve sistem stabilitesinin sürekliliğini sağlayabilmek için, reaktörde yeterli miktarda aktif metan arke popülasyonları tutulmalıdır. Bu nedenle, anaerobik reaktörlerin işletilmesi sırasında metan *Arke*'nin sayısında, türlerinde ve aktivitelerinde meydana gelebilecek değişimleri floresanli *yerinde* hibritleşme (FISH), mikroskopik sayım, en muhtemel sayı (MPN), adenozin üç fosfat (ATP), koenzim F₄₂₀, dehidrojen aktivite ve spesifik metan aktivite (SMA) testi gibi mevcut yöntemleri kullanarak belirlemek önemlidir (Jawed ve Tare, 1999; Hofman-Bang vd., 2003). Anaerobik çamurun asetoklastik metan kapasitesini ölçmek için kullanılan SMA testi, reaktör işletmeye alma dönemlerinde sistemde tutulması gereken uçucu askıda katı madde (UAKM) miktarının belirlenmesini ve sisteme uygulanabilecek optimum organik yüklemenin hesaplanmasını sağlayarak, bu tür sistemlerin işletmeye alma sürecini kısaltmaktadır (İnce vd., 1995). Ayrıca işletme sırasında, olumsuz işletme şartları nedeniyle asetoklastik metan *Arke* türlerinin aktivitesinde meydana gelen değişimleri belirleyerek, sistem performansının artırılmasında ve sistem stabilitesinin sürekliliğinin sağlanmasında bir kontrol parametresi olarak kullanılabilir (İnce vd., 2005).

Biyolojik çamur numunelerindeki asetoklastik metan *Arke*'yi gözlemek ve saymak rutin kültür ekimine dayalı yöntemlerle mümkün olmamaktadır. Çünkü, metan *Arke*'nin saf kültürlerinin elde edilmesi ve çoğaltılması laboratuvar şartlarında çok zor gerçekleştirilmektedir (Hofman-Bang vd., 2003). Bu tür kısıtlamaları olmayan moleküler teknikler ise geleneksel yöntemlerin bu eksikliklerini tamamlamış ve mikrobiyal ekolojiye yeni bir boyut kazandırmıştır.

Spesifik mikrobiyal türlerin kendi doğal ortamlarında saptanması ve sayımı amacıyla kullanılan, kültürden bağımsız bir moleküler yöntem olan floresanli *yerinde* hibritleşme (FISH) ile anaerobik biyolojik çamur numunelerindeki aktif mikrobiyal toplulukların tanımlanması başarı ile yapılabilmektedir (Wagner vd., 2003).

Bu çalışmada, üç farklı Tekel içki fabrikasına ait atıksuları arıtan gerçek ölçekli UASB reaktörlerinin 2002-2004 yılları arasındaki işletme performansları ile reaktörlerden bu süreç içerisinde alınan biyolojik çamur örneklerinin mikrobiyal komünite yapıları ve potansiyel metan üretim (PMÜ) hızları tartışılmıştır. PMÜ hızlarını belirleyebilmek için SMA test düzeneği kullanılmıştır. Biyolojik çamur örneklerinin mikrobiyal komünite yapısı FISH tekniği kullanılarak belirlenmiştir. UASB reaktörlerinin performansları, metan aktiviteleri ve mikrobiyal kompozisyonları birbirleriyle ilişkilendirilerek, bu tip sistemlerin stabilitesinin uzun vadeli korunmasına yönelik öneriler getirilmiştir.

Materyal ve yöntem

Yukarı akışlı çamur yatağı reaktörlerinin özellikleri

İstanbul UASB (IUASB), Çanakkale UASB (CUASB) ve Tekirdağ UASB (TUASB) reaktörleri sırasıyla Tekel İstanbul, Çanakkale ve Tekirdağ İçki Fabrikalarının iki aşamalı anaerobik-aerobik biyolojik arıtma sistemlerinin anaerobik safhalarında kullanılmaktadır. IUASB, CUASB, TUASB reaktörlerinin hacimleri sırasıyla 143, 190 ve 476 m³'tür. Reaktörlerdeki sıcaklık, pH ve KOİ:N:P oranı sırasıyla 35-37°C, 6.4-7.5 ve 400:5:1 değerlerinde tutulmaktadır. IUASB, CUASB, TUASB reaktörlerindeki alkalinite sırasıyla 1300-1700, 1400-1700 ve 1200-1500 mgCaCO₃/L CaCO₃ değerlerinde, reaktörlere uygulanan besin/biyokütle (F/M) oranları ise sırasıyla 0.04-0.06, 0.02-0.07 ve 0.02-0.03 gKOİ/ gUAKM.gün değerlerinde tutulmaktadır. Reaktörlere uygulanan F/M oranı UASB reaktörlerine uygulanan tipik F/M oranlarının bir hayli altında kalmaktadır (0.5-1 gKOİ/g.UAKM.gün) (Driessen, 1994; Baier ve Delavy, 2005; Ince vd., 2005).

Tablo 1. Atıksu özellikleri

| Parametre | Tekirdağ (Rakı) | Çanakkale (Konyak) | İstanbul (Rakı) |
|-------------------------|-----------------|--------------------|-----------------|
| KOİ, mg/L | 27 000-32 000 | 11 000-23 000 | 25 000-33 000 |
| BOİ ₅ , mg/L | 13 000-15 000 | 6 000-12 500 | 12 000-16 000 |
| TKN, mg/L | 500-700 | 300-350 | 350-450 |
| SO ₄ , mg/L | - | - | 50-100 |
| Toplam-P, mg/L | 120-150 | 150-200 | 150-250 |
| Ca ⁺⁺ , mg/L | - | - | 170-240 |
| pH | 4.0-6.0 | 6.5-7.0 | 5.5-6.0 |

Atıksu özellikleri

Rakı ve konyak üretiminin yapıldığı Tekel İstanbul, Çanakkale ve Tekirdağ İçki Fabrikaları'ndan kaynaklanan atıksuların özellikleri Tablo 1'de verilmektedir. Türkiye'de içki üretimi genel olarak rakı, konyak, şarap, bira ve likör ürünleri üzerine yoğunlaşmıştır. Kuru üzümün ve anason tohumlarının ham madde olarak kullanıldığı rakı, suma ve rakı üretimi olmak üzere iki ana üretim aşaması ile ürün olarak ortaya çıkmaktadır. Suma üretimi aşamasında, kuru üzümler küçük parçalara ayrılarak su eklendikten sonra 45 ila 56 saat arasında fermentasyon işlemine tabi tutulmaktadır. Fermente edilmiş ara ürün, suyun ve uçucu maddelerin uzaklaştırıldığı distilasyon kolonuna alınmaktadır. Rektifikasyon ünitesinde, alkolün derecesi %93.5-95'e yükseltilmektedir. Suma üretiminin son aşamasında, soğutma ve dinlendirme işlemleri yapılarak ve aynı zamanda şeker eklenerek alkolün derecesi %45-50'ye düşürülmektedir. Rakı üretimi aşamasında, suma 1-4 ay arasında olgunlaştırma, yumuşatma ve yaşlandırma işlemlerinin yapılması için bir tanka alınmaktadır. Ayrıca bu tanka aromatik tadı sağlamak için anason tohumları da eklenir. Konyak üretimi için kullanılan distilasyon işlemi çifte distilasyon olarak adlandırılmaktadır. Düşük alkol içerikli şaraplar, %28'lik alkol oranını yakalamak için ilk distilasyon işleminde kullanılmaktadır. İlk distilasyon işlemi konyağı daha aromatik hale getirmektedir. İkinci distilasyon aşamasında, ham konyak özü 12 saat süresince

distile edilmektedir. Bu özün alkol oranı yaklaşık %69 ile %72 arasında olup, meşe varillerde 3 ila 25 yıl arasında olgunlaştırılmaktadır. Ol-

gunlaştırma işlemi sırasında, her yıl konyağın %2-4'ü buharlaşarak, alkol oranı yaklaşık %40'a düşürülmektedir.

Analitik metodlar

UASB reaktörlerinin işletilmesi sırasında sıcaklık, pH, KOİ ve biyogaz üretimi parametreleri ve reaktör çamurlarının askıda katı madde (AKM), uçucu askıda katı madde (UAKM), toplam katı madde (TKM) ve toplam uçucu katı madde (TUKM) konsantrasyonları izlenmiştir. Gaz kompozisyonu, HP 6850 model termal kondaktivite detektörlü bir gaz kromatografi (HP Plot Q Kolon 30 m x 0.53 mm) kullanılarak belirlenmiştir. Tüm analizler Standart Metoda göre yapılmıştır (APHA, 1997).

Spesifik metan aktivite test düzeneği

Bu çalışmada PMÜ hızlarını belirleyebilmek için SMA test düzeneği kullanılmıştır (Monteggia, 1991; Ince vd., 1995). SMA test ünitesi 8 adet 1 litre hacimli anaerobik reaktörden oluşmaktadır. Bu anaerobik reaktörler, sıcaklığı otomatik olarak kontrol edilen bir su banyosunun içerisine yerleştirilmiştir. Reaktörleri belirli bir sabit hızda karıştırarak manyetik bir sistem mevcuttur. DAS 800 Model data işlem kartı içeren bir bilgisayar (Metrabyte Corporation, UK) reaktörlerden çıkan gazı sürekli olarak kaydetmek amacıyla kullanılmıştır. Reaktörlerden çıkan biyogaz üç kollu vanalar kullanılarak kontrol edilmektedir. Bu vanaları kontrol eden ve gelen sinyalleri bilgisayara gönderen bir vana kontrol ünitesi de mevcuttur. SMA test düzeneğinin detayları ve deneysel prosedürü daha önce yayımlanan bir makalede verilmiştir (Ince vd., 1995).

Spesifik metan aktivitesinin hesaplanması

Potansiyel metan üretimi;

$$\text{SMA (mL CH}_4\text{/gUAKM.gün)} = \frac{(A \times B \times C \times 24)}{(D \times E)} \quad (1)$$

formülü ile hesaplanabilmektedir. Burada;

A: 1 saatteki biyogaz üretimi

B: biyogazın metan içeriği

C: vana faktörü

D: SMA test reaktörünün aktif hacmi

E: SMA test reaktöründeki biyokütle konsantrasyonu (gUAKM/L)

olarak verilmektedir.

Aşı çamuru ve besleme çözeltisi

CUASB ve TUASB reaktörleri sırasıyla 1997 ve 1998 yıllarında işletmeye alınmış ve her iki reaktör de IUASB reaktöründen alınan granüler çamur ile aşılacaktır. IUASB, TUASB ve CUASB reaktör çamurlarının Toplam Katı Madde (TKM) ve toplam uçucu katı madde (TUKM) konsantrasyonları Tablo 2’de verilmektedir. SMA test reaktörleri IUASB, CUASB ve TUASB reaktörlerinden alınan çamurlar ile aşılacaktır. Aşı çamurları SMA test reaktörlerinde UAKM konsantrasyonu 2000 mg/L olacak şekilde mineral stok çözeltisi (2500 mg/L KH_2PO_4 , 1000 mg/L K_2HPO_4 , 1000 mg/L NH_4Cl , 100 mg/L MgCl_2 , 100 mg/L $\text{Na}_2\text{S} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 200 mg/L Maya özü) ile seyreltilmişlerdir.

Tablo 2. Reaktör çamurlarının TKM ve TUKM konsantrasyonları

| | TKM (mg/L) | TUKM (mg/L) |
|-------|---------------|---------------|
| IUASB | 154000-159000 | 142000-145000 |
| TUASB | 130000-150000 | 100000-130000 |
| CUASB | 51000-56000 | 45000-47000 |

Kompleks süstratın anaerobik ayrışması sırasında oluşan metan gazının yaklaşık %72’sinin asetik asitten gelmesi nedeniyle SMA testinde besleme çözeltisi olarak asetat kullanılmıştır (Zinder, 1993). SMA testinde maksimum metan üretim hızının elde edildiği asetat konsantrasyonunu bulmak için öncelikle 2000-5000

mg/L asetat konsantrasyonları denenmiş ve 3000 mg/L asetat konsantrasyonu optimum bulunmuştur.

Mikrobiyolojik çalışmalar için numune alımı ve numunelerin fiksasyonu

Her bir reaktörden 3’er numune alınmıştır. Numuneler alınmaz %98’lik etanol (1:1, h/h) eklenmiştir. Örnekler laboratuvara soğuk zincirde ($\leq 4^\circ\text{C}$) saklanarak götürülmüştür ve aynı gün içerisinde fiksasyon işlemi gerçekleştirilerek -20°C ’de muhafaza edilmiştir. Numunelerin fiksasyonu %4 paraformaldehit (PFA) ile yapılmıştır. Fiksasyondan sonra hücreler fosfat tampon çözeltisi (PBS) (130 mM NaCl, 10 mM NaH_2PO_4 , pH 7.2) ile yıkayıp PBS-Etanol (1:1, h/h) karışımı içerisinde -20°C ’de saklanmıştır (Harmsen vd, 1996).

Toplam hücre sayımı

Görüntü alanı başına 50-200 hücre düşecek miktarda (10-30 μL) fikslenmiş hücre jelatinle kaplanmış mikroskop lamı üzerine konmuş ve hava ile kurutulmuştur. Hücrelerin artan etanol konsantrasyonlarında (%50, %80, %100) dehidrasyonları yapılmıştır. Dehidrasyondan sonra 13 μL PBS ve 2 μL SYBR Green I (10000x) DNA boyası eklenmiş ve 30 dk oda sıcaklığında hücreler inkübe edilmiştir. İnkübasyondan sonra hücreler PBS ile iki defa yıkanmışlardır. Bir damla citifluor (Citifluor Ltd., İngiltere) eklendikten sonra preparatların üzeri lamelle kapatılmıştır. Görüntüler, CCD (charged coupled device) Spot RT kamera ve özel bir yazılıma sahip floresan atışmanlı, 100 W’lık yüksek basınçlı civa lambalı Olympus BX 50 model epifloresan mikroskobu kullanılarak elde edilmiştir. Her boyama için 10 rastgele görüntü alınmıştır. Hücre sayımları Image-Pro Plus 5.1 analiz programı (Media Cybernetics, U.S.A.) kullanılarak yapılmış ve sayım sonuçlarının ortalaması ile standart sapmaları hesaplanmıştır.

Floresanlı yerinde hibritleşme yöntemi

UASB reaktör çamurlarındaki toplam *Arke* popülasyonları ve metan *Arke* topluluklarının rölatif miktarlarının belirlenmesi için FISH tekniği kullanılmıştır. Bu çalışmada MC1109 (*Methanococcales*), MB310 (*Methanobacteriales*), MG1200 (*Methanogenium* akrabaları),

MX825 (*Methanosaeta türleri*), MS821 (*Methanosarcina türleri*), MS1414 (*Methanosarcina* + akrabaları) (Raskin vd., 1994) problemleri reaktör ç amurlarındaki metanojenlerin yüzdelerinin belirlenmesi için kullanılmış tır. ARC915 (Stahl vd., 1988) ve UNIV1392 (Pace vd., 1986) problemleri reaktör ç amurlarındaki sırasıyla *Arke* hücrelerinin ve toplam mikrobiyal hücrelerin miktarlarının belirlenmesi amacıyla kullanılmış tır. Tüm problemler Cy3 (5') ile işaretli olup, ticari olarak elde edilmiştir (Qiagen Corp., Almanya).

Görüntü alanı başına 50-200 hücre düşecek miktarda (10-30 µL) fikslenmiş hücre jelatinle kaplanmış mikroskop lamı üzerine konmuş ve hava ile kurutulmuştur. Hücrelerin artan etanol konsantrasyonlarında (%50, %80, %100) susuzlaştırılmaları yapılmıştır. Hücreler hibritleşme tamponu (0.9M NaCl, 2 mg/mL Ficoll, 2 mg/mL Bovine Serum Albumen, 2 mg/mL polivinil pirolidon, 5mM EDTA, pH 8.0, 25 mM NaH₂PO₄, pH 7.0, %0.1 SDS, %10-35 deiyonize formamit, 2.5 ng/µL hibritleşme probu) içerisinde, 46 °C'de 4 saat inkübe edilmiştir (Amann vd., 1990; Manz vd., 1992). İnkübasyondan sonra, hücreler 20 mM Tris-HCl (pH 7.2), 0.01% SDS, 0-5 mM EDTA ve Lathe'nin (1985) formülüne göre ayarlanmış konsantrasyonlarda NaCl içeren yıkama çözeltisi ile iki defa 48 °C'de yıkanmışlardır (Manz vd., 1992). Bir damla citifluor (Citifluor Ltd., United Kingdom) eklendikten sonra, preparatların üzeri lamelle kapatılmış tır. Görüntüler, CCD (charged coupled device) Spot RT kamera ve özel bir yazılıma sahip floresan ataşmanlı, 100 W'lık yüksek basınçlı civa lambalı Olympus BX 50 model epifloresan mikroskobu kullanılarak elde edilmiştir. Her hibridizasyon için 10 rastgele görüntü alınmıştır. Hücre sayımları Image-Pro Plus 5.1 analiz programı (Media Cybernetics, U.S.A.) kullanılarak yapılmış ve sayım sonuçlarının ortalaması ile standart sapmaları hesaplanmıştır.

Deneysel çalışma sonuçları

Yukarı akışlı anaerobik ç amur yatağı reaktörlerinin performansı

2001 ile 2004 yılları arasında UASB reaktörlerinden elde edilen KOİ giderim verimleri ile reaktörlere uygulanan organik yükleme değ erleri

Ş ekil 1-3'te verilmektedir. IUASB reaktörü 6-11 kg KOİ/m³.gün aralığında organik yüklemelemlerde çalıştırılmış ve reaktörden %80'in üzerinde KOİ giderim verimi elde edilmiştir (Ş ekil 1). TUASB reaktörü 2.5-12 kg KOİ/m³.gün organik yüklemede çalıştırılmış ve reaktörden %60-80 aralığında KOİ giderim verimi elde edilmiştir (Ş ekil 2). CUASB reaktörü 2-12 kg KOİ/m³.gün organik yüklemede çalıştırılmış ve reaktörden %70-85 aralığında KOİ giderim verimi elde edilmiştir (Ş ekil 3).

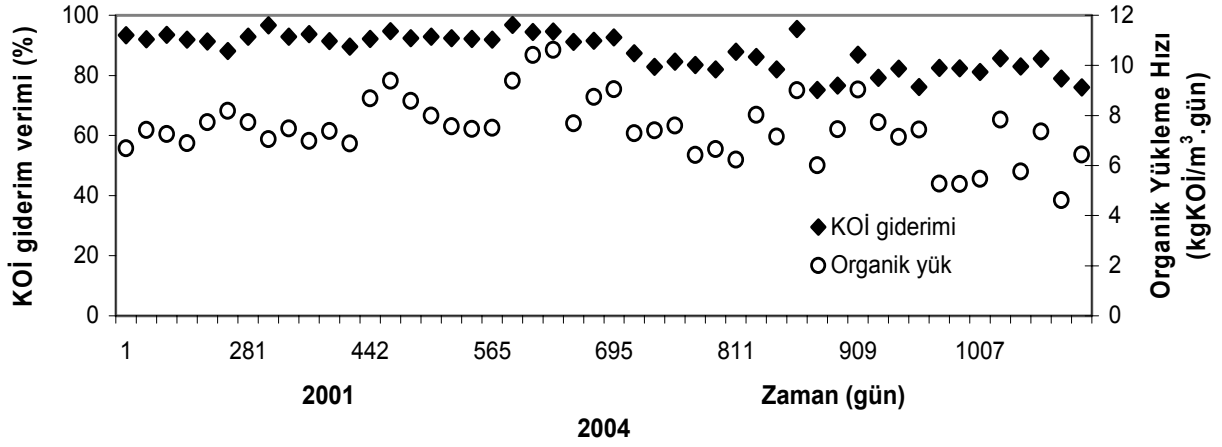
Alkol endüstrisi atıksularını arıtan UASB reaktörlerinden 10 ile 20 kg KOİ/m³.gün aralığındaki organik yüklemelemlerde, %65 ile 95 aralığında KOİ giderim verimleri elde edilebilmektedir (Driessen vd., 1994). Bu çalışmanın konusu olan UASB reaktörlere uygulanan organik yüklemelemler (≤ 12 kg KOİ/m³.gün) bu aralığın alt sınırı içerisinde kalmakta ve her bir reaktörden iyi düzeyde KOİ giderim performansı (%60-95) elde edilmektedir.

Spesifik metan aktivite test sonuçları

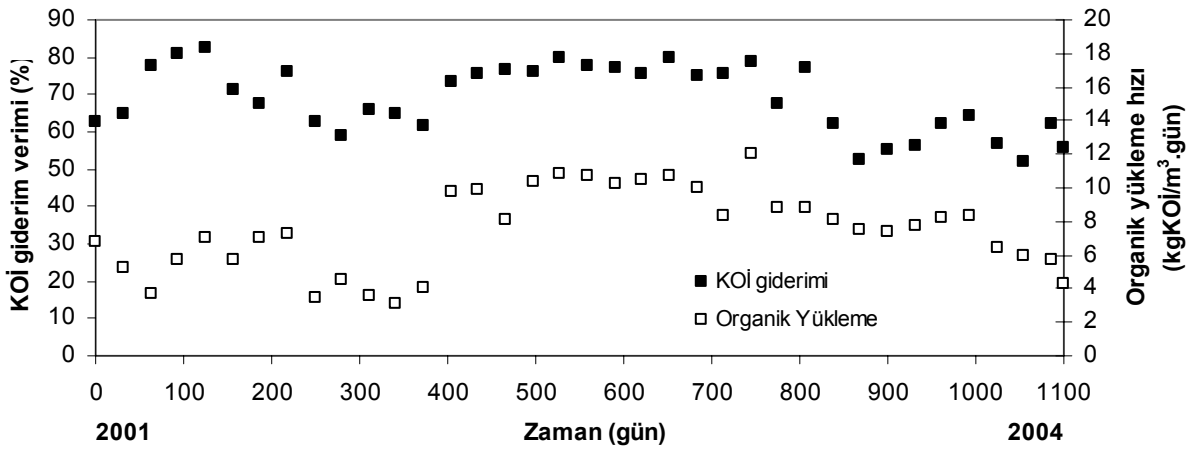
IUASB, TUASB ve CUASB reaktörlerinin SMA test sonuçları sırasıyla Ş ekil 4, Ş ekil 5 ve Ş ekil 6'da verilmektedir. Reaktörlerden elde edilen gerçek metan üretim (GMÜ) hızları ve reaktör ç amurlarının PMÜ hızları Tablo 3'te verilmektedir.

IUASB, TUASB ve CUASB reaktör ç amurlarının 2002-2004 yılları arasında PMÜ hızlarında sırasıyla %59, %68 ve %58'lik kayıplar meydana gelmiştir (Tablo 3). Bu durum sistem performanslarına yansımamıştır. Reaktörlerin GMÜ/PMÜ oranları bu çalışmanın konusu olan UASB reaktörlerinin maksimum kapasitelerinin çok altında yüklendiklerini göstermektedir. Literatürde anaerobik reaktörlerde stabilitenin sürekliliğinin sağlanması ve istenilen sistem performansının elde edilmesi için GMÜ/PMÜ oranı 0.6-0.7 aralığında tutulması gerektiğ i belirtilmiştir (İnce vd., 1995; Monteggia, 1991). Ayrıca, reaktörlere uygulanan F/M oranlarının, 0.2-0.7 gKOİ/g.UAKM.gün, UASB reaktörlerine uygulanan tipik F/M oranlarının (0.5-1 gKOİ/g.UAKM.gün) oldukça altında kalması da reaktörlerin maksimum kapasitelerinin çok altında yüklendiğ ini göstermektedir (Driessen, 1994; Baier ve Delavy, 2005; Ince vd., 2005).

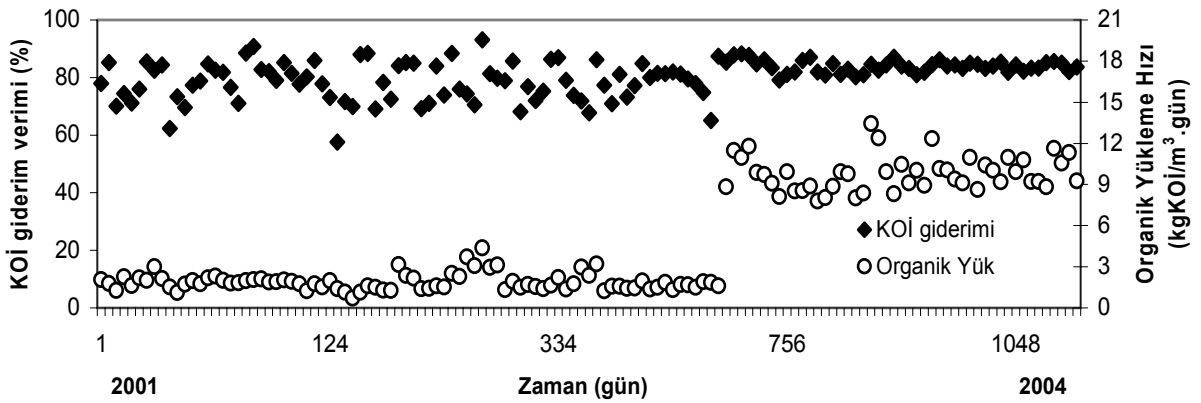
Metanojenik popülasyon dinamiği



Şekil 1. IUASB reaktörünün performansı

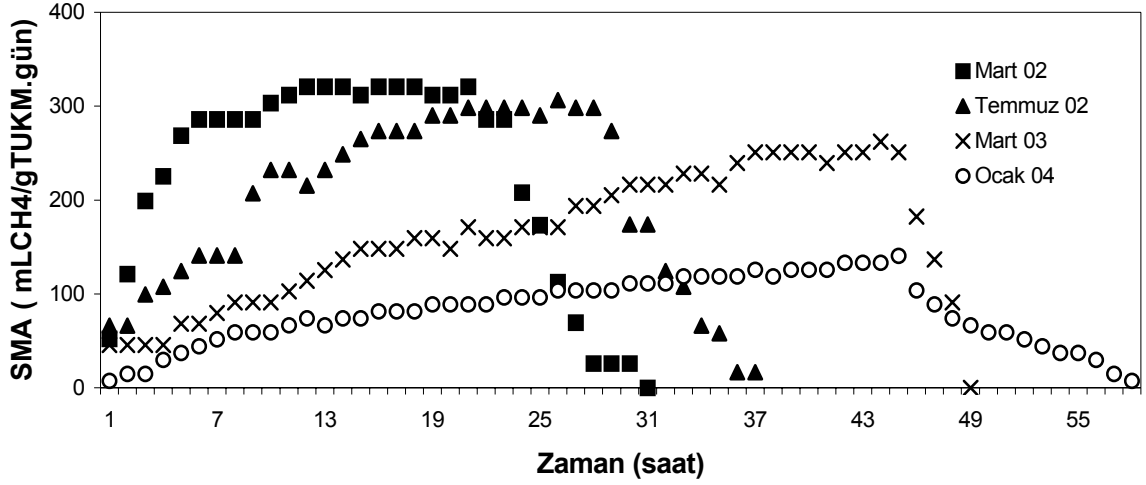


Şekil 2. TUASB reaktörünün performansı

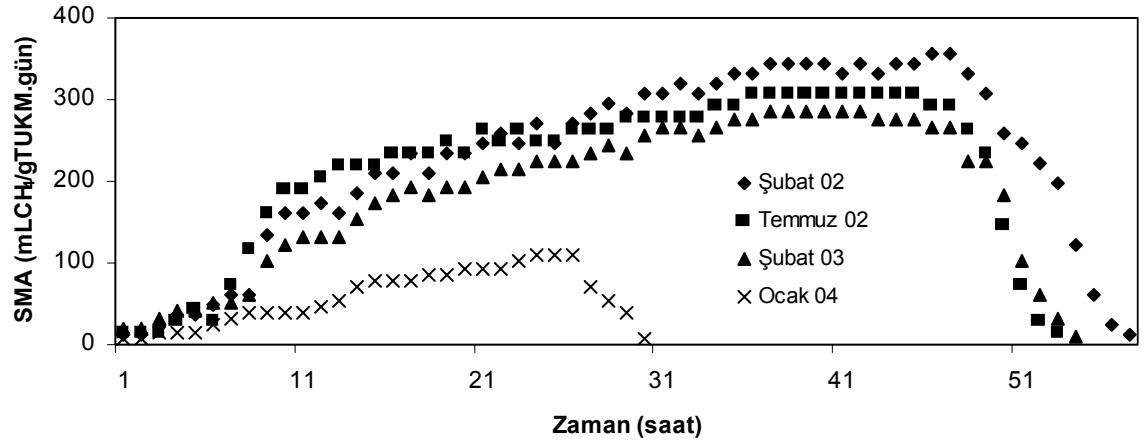


Şekil 3. CUASB reaktörünün performansı

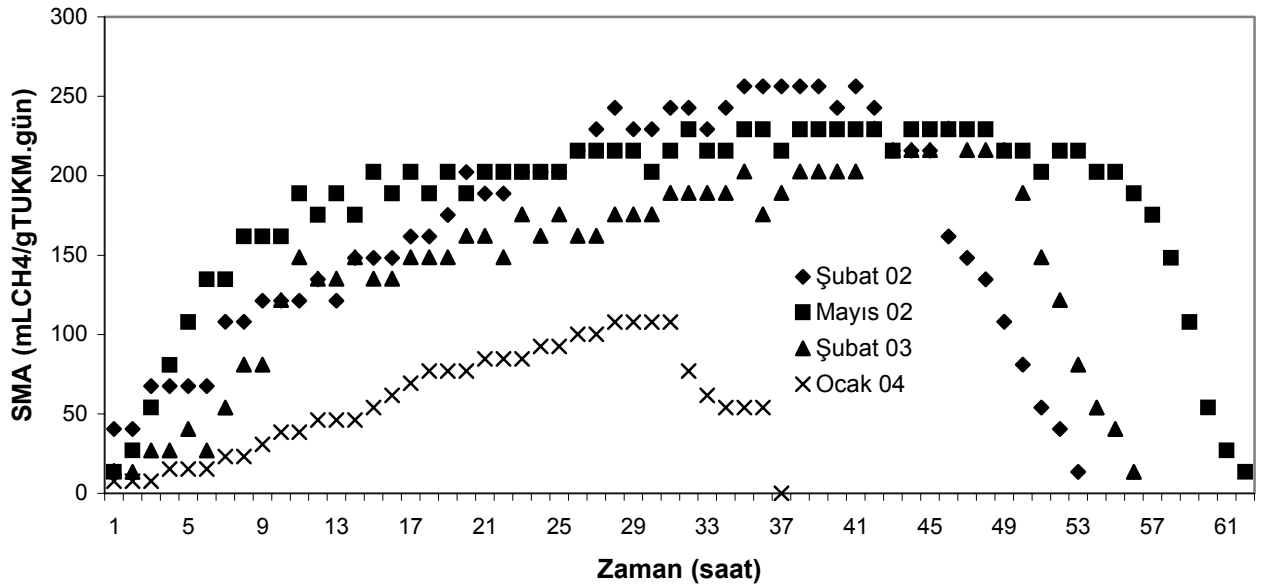
Reaktörlere uygulanan F/M oranı dışındaki, sıcaklık (35-37 °C), pH (6.4-7.5), C:N:P (400:5:1) ve alkalinite (1200-1700 mg CaCO₃/L) gibi diğer işletme parametreleri literatürde belirtilen optimum aralıklarında (Speece, 1996) tutuldukları için, reaktör çamurlarında meydana gelen metanojenik aktivite kayıplarının, reaktörlerin kapasitelerinin çok altında organik yüklemelere maruz bırakılması nedeniyle meydana geldiği sonucuna varılmıştır.



Şekil 4. Spesifik metan aktivite test sonuçları (IUASB)



Şekil 5. Spesifik metan aktivite test sonuçları (TUASB)



Şekil 6. Spesifik metan aktivite test sonuçları (CUASB)

Tablo 3. Reaktörlerden elde edilen GMÜ hızları ve reaktör çamurlarının PMÜ hızları

| | IUASB | | | TUASB | | | CUASB | | |
|-------------|----------------------------------|-----|-------------|----------------------------------|-----|-------------|----------------------------------|-----|-------------|
| | mL CH ₄ /gUAKM.gün | | GMÜ/ PMÜ | mL CH ₄ /gUAKM.gün | | GMÜ/ PMÜ | mL CH ₄ /gUAKM.gün | | GMÜ/ PMÜ |
| | PMÜ | GMÜ | | PMÜ | GMÜ | | PMÜ | GMÜ | |
| Şubat 2002 | | | 0.15 | 344 | 42 | 0.12 | 256 | 49 | 0.19 |
| Mart 2002 | 321 | 48 | | | | | | | |
| Mayıs 2002 | | | | | | | 229 | 48 | 0.21 |
| Temmuz 2002 | 298 | 48 | 0.16 | 307 | 47 | 0.15 | | | |
| Şubat 2003 | | | | 286 | 38 | 0.13 | 216 | 44 | 0.20 |
| Mart 2003 | 251 | 36 | 0.14 | | | | | | |
| Ocak 2004 | 133 | 27 | 0.20 | 109 | 37 | 0.34 | 108 | 45 | 0.42 |

Düşük F/M oranlarında sübstrat kısıtlı olacağı için hücreler elde ettikleri enerjinin büyük bir kısmını hücre bakımı için kullandıklarından yeni hücre üretimi azalmaktadır. Bunun sonucunda anaerobik reaktörde tutulan aktif olmayan hücrelerin zamanla miktarı artabilmektedir. Bu nedenle yaşanan aktivite kayıplarından dolayı sistemden istenilen performans elde edilememektedir. İnce ve diğerleri (2005) düşük F/M oranlarında çalıştırılan gerçek ölçekli anaerobik reaktörlerde zamanla önemli miktarlarda asetoklastik metan aktivite kayıplarının meydana geldiğini SMA testini kullanarak tespit etmişlerdir. Düşük F/M oranlarında çalıştırılan anaerobik reaktörlerde F/M oranını arttırmanın metanojenik aktivite (Sponza vd., 2002) ve KOİ giderim verimi (Baier ve Delavy, 2005) üzerinde olumlu etkileri olduğu da, daha önce rapor edilmiştir. Olası aktivite kayıplarından dolayı ileride sistem performansında bir düşüş yaşamamak için IUASB, TUASB ve CUASB reaktörlerine uygulanan F/M oranları yükseltilmelidir. F/M oranlarını arttırmak için, sistemin potansiyeli göz önünde tutularak (GMÜ/PMÜ oranı 0.6-0.7) reaktörlerden daha fazla çamur çekilmeli veya OYH yükseltilmelidir (İnce vd., 1994, 1995; Monteggia, 1991).

Floresanlı yerinde hibritleşme (FISH) sonuçları

FISH tekniği, UASB reaktörlerinde mevcut metan arkelerinin miktarlarının belirlenmesi amacıyla, reaktör çamurlarına uygulanmıştır. Sonuçlar Tablo 4'te verilmektedir.

IUASB çamurunda *Methanosarcina türleri.*, *Methanosarcina* akrabaları ve *Methanogenium* akrabalarına, TUASB ve CUASB çamurlarında ise *Methanosarcina türleri.*, *Methanosarcina* akrabaları, *Methanococcales* ve *Methanogenium* akrabalarına rastlanmamıştır.

Günümüze kadar tanımlanan metan *Arke*'lerinden sadece *Methanosaeta* ve *Methanosarcina* cinslerinin asetatı sübstrat olarak kullanabildiği bilinmektedir (Zinder, 1993). Bu çalışmada, reaktörlerin hiç birinde *Methanosarcina* cinsine rastlanmamıştır. *Methanosaeta* türleri her üç reaktörde de saptanmakla beraber, reaktörlerde saptanan diğer metan *Arke* türlerine göre de baskın halde bulunmaktadır. Anaerobik reaktörlerde *Methanosaeta*'nın diğer metanojenlere göre sayısal üstünlüğü daha önce de rapor edilmiştir (Angenent vd., 2004). *Methanosaeta*'nın granülasyonu arttırdığı ve daha stabil reaktör performansına neden olduğu düşünülmektedir (MacLeod vd., 1990).

Hidrojen kullanan metan *Arke*'lerinden *Methanobacteriales* TUASB ve CUASB reaktörlerinde, *Methanococcales* ise IUASB reaktöründe baskın halde bulunmaktadır. Daha önceki çalışmalarda *Methanobacteriales*'in UASB reaktörlerinde baskın olan hidrojenotrofik metan arke türü olduğu rapor edilmiş ve şu ana kadar hiçbir UASB reaktöründe *Methanococcales*'e önemli seviyelerde rastlanmamıştır (Hofman-Bang vd., 2003). İlk defa bu çalışmada *Methanococcales*'in bir UASB reaktöründe diğer

Tablo 4. UASB reaktör ç amurlarında Arke'lerin (Arke) toplam komünite içerisindeki röl atif miktarı, ve *Methanosaeta* türleri (*M.saet*), *Methanobacteriales* (*M.bac*) ve *Methanococcales*'in (*M.coc*) arkeyal komünite içerisindeki röl atif miktarları

| | IUASB (%) | | | | TUASB (%) | | | CUASB (%) | | |
|-------------|-----------|---------------|--------------|--------------|-----------|---------------|--------------|-----------|---------------|--------------|
| | Arke | <i>M.saet</i> | <i>M.coc</i> | <i>M.bac</i> | Arke | <i>M.saet</i> | <i>M.Bac</i> | Arke | <i>M.saet</i> | <i>M.bac</i> |
| Ş ubat 2002 | | | | | 17.2±1.2 | 90±1.2 | 0 | 15.4±1.3 | 59±2.6 | 43±2.6 |
| Mart 2002 | 18.3±0.2 | 83±1.6 | 13±0.5 | 7±1.1 | | | | | | |
| Mayıs 2002 | | | | | | | | 15.1±2.1 | 59±2.8 | 40±1.3 |
| Temmuz 2002 | 15 ± 0.4 | 73±4.7 | 15±0.7 | 11±1.3 | 17.1±1.8 | 88±1.8 | 0 | | | |
| Ş ubat 2003 | | | | | 16.9±1.8 | 89±1.8 | 0 | 15±2.8 | 55±1.7 | 38±1.3 |
| Mart 2003 | 15.2±0.3 | 55±2 | 26±1.3 | 16±1.3 | | | | | | |
| Ocak 2004 | 14.2±0.3 | 58±2.1 | 30±0.7 | 10±0.7 | 15.0±0.7 | 79±1.4 | 24±0.7 | 14.6±0.7 | 53±0.7 | 39±0.7 |

H₂ kullanan metan arke türlerine sayısal baskınlığı rapor edilmiştir. Fakat bu durumu açıklamak mevcut bilgiler ışığında oldukça zordur. Çünkü, hidrojenotrofik metan *Arke*'lerinin birbirleriyle H₂ ve format için yarışları ve bu sübstratlar üzerindeki kinetik sabitleri, asetoklastik metan *Arke*'lerinin asetat için yarışları ve asetat üzerindeki kinetiği gibi yeterince çalışılmamıştır (Stahms vd., 2003; Karadagli ve Ritmann, 2005).

IUASB ve TUASB reaktörlerinin asetoklastik metan üretim kapasitelerinde sırasıyla %59 ve %68'lik meydana gelen kayıplara paralel olarak, reaktörlerde rastlanan tek asetoklastik cins olan *Methanosaeta*'nın röl atif miktarında sırasıyla %25 ve %11'lik kayıplar meydana gelmiştir. Aynı süreç içerisinde, IUASB ve TUASB ç amurlarında mevcut hidrojen kullanan metan *Arke* türlerinin röl atif miktarlarında sırasıyla %20 ve %24'lük bir artış meydana gelmiştir. Bu durum bize zamanla, anaerobik reaktörlerde asettan metan üretiminde, asetatın CO₂'ye sülfat indirgeyici bakteriler tarafından dönüştürülmesi ve daha sonra üretilen CO₂'nin hidrojenotrofik metanojenler tarafından CH₄'e dönüştürülmesi prosesinin, asetoklastik metan *Arke*'leri tarafından doğrudan metan üretimi prosesine göre baskın hale geldiğini göstermektedir. Bu alternatif asettan metan üretim prosesinin önemli ölçüde gerçekleştiği bir çok anaerobik reaktör rapor edilmiştir (Delbe's vd., 2001, Angenent vd., 2002). Bu alternatif metan üretim yolu daha çok stres altındaki anaerobik sistemlerde gözlemlenmektedir (Schnurer vd., 1994; Petersen ve

Ahring, 1992). Bu çalışmada ise anaerobik reaktörlere uygulanan F/M oranı dışında bütün işletme koşulları uygun aralıklarında tutuldukları için, sistemdeki stresin sebebi reaktörlerin düşük F/M oranlarında çalıştırılmaları ile izah edilebilmektedir.

Konyak üretim atıksularını arıtan CUASB reaktöründeki metanojenik komünite yapısı, rakı üretim atıksularını arıtan IUASB ve TUASB reaktörlerindeki metanojenik komünite yapılarının aksine, zaman içerisinde stabil kalmıştır. *Methanosaeta* türlerinin CUASB reaktör ç amurundaki röl atif miktarı değişmemesine rağmen, bu süreç içerisinde reaktör ç amurunun asetoklastik metan üretim kapasitesinde %58'lik bir kayıp meydana gelmiştir. Bu kayıp CUASB reaktöründe tutulan *Methanosaeta* türlerinin miktarında değil, fizyolojik durumunda meydana gelen bir değişim sonucu yaşanmış olabilir. Ayrıca, değişim *Methanosaeta* popülasyonunun toplam miktarında değil de, popülasyondaki türlerin röl atif miktarlarında gerçekleşmiş olabilir ve bu değişim, bu çalışmada kullanılan cins spesifik MX825 probuyla saptanamamış olabilir.

Sonuçlar

İki senelik izleme sürecinde UASB reaktörlerinin performanslarında bir değişim gözlenmemesine rağmen, aynı süreç içerisinde reaktörlerin PMÜ hızlarında meydana gelen önemli kayıplar SMA testi ile tespit edilebilmiştir. GMÜ/PMÜ ve F/M oranları UASB reaktörlerine uygulanan tipik değerlerin bir hayli altında kalmaktadır.

Reaktörlere uygulanan diğer işletme parametreleri literatürde belirtilen tipik değer aralıklarında tutuldukları için, reaktör çamurlarında meydana gelen metanojenik aktivite kayıplarının, reaktörlerin kapasitelerinin çok altında organik yüklemelere maruz bırakılması nedeniyle meydana gelmiş olabileceği sonucuna varılmıştır. Bu nedenle, metan aktivite kayıplarından dolayı ileride sistem performansında bir düşüş yaşamamak için reaktörlere uygulanan F/M oranlarının, sistemin potansiyeli göz önünde tutularak artırılması önerilmiştir.

IUASB ve TUASB reaktör çamurları için FISH sonuçları SMA sonuçlarıyla uyum göstermiş, reaktörlerdeki asetoklastik metan aktivite kayıplarına paralel olarak asetat kullanan *Methanosaeta* cinsinin metan *Arke* topluluğu içerisindeki rölatif miktarı azalmış, hidrojen kullanan metanojenlerin metan *Arke* topluluğu içerisindeki rölatif miktarları artmıştır. CUASB reaktöründe yaşanan önemli metan aktivite kayıplarına rağmen, reaktörün metanojenik komünite yapısı zaman içerisinde stabil kalmıştır.

Teşekkür

Orhan İnce ve Bahar Kasapgil İnce sırasıyla 844 ve 30696 kodlu İTÜ ve 04Y105 ve 02Y103D kodlu BÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenen projelere teşekkür eder. Ayrıca Tekel A.Ş. (Mey Gıda San. Tic. Ltd. Şti.)'ye gösterdikleri işbirliği için teşekkür ederiz.

Kaynaklar

Amann, R. I., Binder, B. J., Olson, R. J., Chisholm, S. W., Devereux, R., Stahl, D. A. (1990). Combination of 16S rRNA-targeted oligonucleotide probes with flow cytometry for analyzing mixed microbial populations, *Applied and Environmental Microbiology*, **56**, 1919-1925.

Angenent, L.T., Sung, S., Raskin, L. (2004). Formation of granules and Methanosaeta fibres in an anaerobic migrating blanket reactor (AMBR), *Environmental Microbiology*, **6**, 315-322.

Angenent, L.T., Sung, S., Raskin, L. (2002). Methanogenic population dynamics during startup of a full-scale anaerobic sequencing batch reactor treating swine waste, *Water Resources*, **36**, 4648-4654.

APHA, AWWA, WPCF. (1997). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 18th ed., American Public Health Association, Washington, DC 20005.

Baier, U., Delavy, P. (2005). UASB treatment of liquid residues from grass bioraffination, *Water Science and Technology*, **52**, 405-411.

Delbe's, C., Moletta, R. Godon, J.J. (2001). Bacterial and archaeal 16S rDNA and 16S rRNA dynamics during an acetate crisis in an anaerobic digester ecosystem, *FEMS Microbiology Ecology*, **35**, 19-26.

Driessen, W.J.B.M. (1994). Experience on anaerobic treatment of distillery effluent with the UASB process, *Water Science and Technology*, **30**, 193-201.

Harmsen, H. J. M., Kengen, H. M. P., Akkermans, A. D. L., Stams, A. J. M. ve de Vos, W. M. (1996). Detection and localization of syntrophic propionate-oxidizing bacteria in granular sludge by in situ hybridization using 16S rRNA-based oligonucleotide probes, *Applied Environmental Microbiology*, **62**, 1656-1663.

Hofman-Bang, J., Zheng, D., Westermann, P., Ahring, B.K., Raskin, L. (2003). Molecular Ecology of Anaerobic Reactor Systems, *Advances in Biochemical Engineering/ Biotechnology*, **81**, 151-203.

Ince, O., Anderson, G.K., Kasapgil, B. (1994). Use of the specific methanogenic activity test for controlling the stability and performance in anaerobic digestion of brewery wastewater. In Proc. 49th Purdue Industrial Waste Conference, Purdue University, West Lafayette, Indiana, USA.

Ince, O., Anderson, G.K., Kasapgil, B. (1995). Control of organic loading rate using the specific methanogenic activity test during start-up of an anaerobic digestion system, *Water Resources*, **29**, 349-355.

Ince O., Kolukırık M., Ayman N., Ince B. (2005). Comparative evaluation of full-scale UASB reactors treating alcohol distillery wastewaters in terms of performance and methanogenic activity. *Journal of chemical technology and biotechnology*, **80**, 138-144.

Jawed M., Tare V. (1999). Microbial composition assessment of anaerobic biomass through methanogenic activity tests, *Water SA*, **25**, 345-350.

Karadagli, F., Rittmann, B.E. (2005). Kinetic characterization of *Methanobacterium bryantii* M.o.H, *Environmental Science and Technology*, **39**, 4900-4904.

- Lathe, R. (1985). Synthetic oligonucleotide probes deduced from amino acid sequence data. Theoretical and practical considerations, *Journal of Molecular Biology*, **183**,1-12.
- MacLeod, F.A., Guiot, S.R., Costerton, J.W. (1990). Layered structure of bacterial aggregates produced in an upflow anaerobic sludge bed and filter reactor, *Applied Environmental Microbiology*, **56**, 1598-1607.
- Manz, W., Amann, R., Ludwig, W., Wagner, M., Schleifer, K-H. (1992). Phylogenetic oligodeoxynucleotide probes for the major subclasses of Proteobacteria: problems and solutions, *Systematic and Applied Microbiology*, **15**, 593-600.
- Monteggia, L. (1991). The Use of a Specific Methanogenic Activity Test Controlling Anaerobic Reactors Doktora Tezi, The University of Newcastle upon Tyne.
- Pace, N.R., Stahl, D.A., Lane, D.J., Olsen, G.J. (1986). The analysis of natural microbial populations by ribosomal RNA sequences, *Advances in Microbiology and Ecology*, **9**, 1-55.
- Petersen, S.P. ve Ahring, B.K. (1992). The influence of sulfate on substrate utilization in a thermophilic sewage sludge digester, *Applied Microbiology and Biotechnology*, **36**, 805-814.
- Raskin L., Stromley J.M., Rittmann B.E., Stahl D.A. (1994). Group-specific 16S rRNA hybridization probes to describe natural communities of methanogens, *Applied Environmental Microbiology*, **60**, 1232-1240.
- Schnurer, A., Houwen, F.P., and Svensson, B.H. (1994). Mesophilic syntrophic acetate oxidation during methane formation by a triculture at high ammonia concentration, *Archives of Microbiology*, **162**, 70-73.
- Speece R.E. (1996). *Anaerobic Biotechnology*, Archæe Press.
- Sponza, Delia Teresa (2002). Tetrachloroethylene (TCE) removal during anaerobic granulation in an upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor. *Journal of Environmental Science and Health, Part A, Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, **37**, 213-236.
- Stahl, D. A., Flesher, B., Mansfield, H. R., Montgomery, L. (1988). Use of phylogenetically based hybridization probes for studies of ruminal microbial ecology, *Applied Environmental Microbiology*, **54**, 1079-1084.
- Stahms, A.J.M, Elferink, S.J.W.H.O., Westerman, P. (2003). Metabolic Interactions Between Methanogenic Consortia and Anaerobic Respiring Bacteria, *Advances in Biochemical Engineering*, **81**, 31-56.
- Wagner, M., Horn, M., Daims, H. (2003). Fluorescence in situ hybridisation for the identification and characterisation of prokaryotes, *Curr Opin Microbiology*, **6**, 302-309.
- Zinder, S. H. (1993). Physiological ecology of methanogens, p. 128-206. In J. G. Ferry (ed.), *Methanogenesis: ecology, physiology, biochemistry and genetics*, Chapman & Hall, NewYork, N.Y.

Kızılırmak Deltası kıyı şeridinde su ve midye örneklerinde PAH kirliliğinin araştırılması

Senem ÜSTÜN KURNAZ, Hanife BÜYÜKGÜNGÖR*

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

Özet

*Polisiklik Aromatik Hidrokarbon (PAH) bileşikleri su ortamına; fosil yakıtların dökülmesi ve sızıntısı, evsel-endüstriyel atıkların ve kanalizasyon sularının deşarjı, atmosferik partiküllerin çökmesi, araç egzozlarının yoğunlaşması, asfalt yol yüzeyinin aşınımı ve süzülmesi gibi nedenlerle PAH bileşiklerini içeren yüzey sularının akışıyla su ortamına girebilmektedir. Böylelikle PAH bileşikleri kirlenmiş nehir sularında yüksek konsantrasyonlarda bulunabilmektedir. Bu sebeple kirlenmiş nehirlerin mansaplandığı deniz ortamlarında da PAH bileşiklerine rastlamak mümkündür. PAH'lar sudaki canlıların bünyelerinde kolayca birikirler ve canlı bünyesinde su ortamından daha yüksek seviyelere ulaşırlar. PAH'lar genellikle deniz ortamında su kütlesinde düşük ve midyelerde yüksek miktarda bulunurlar. Bu çalışmada Samsun İli'nde Kızılırmak Nehri'nin Karadeniz ile birleştiği noktadan mevsimsel olarak alınan su örneklerinde ve aynı tarihlerde alınan *Mytilus Galloprovincialis* türü midye örneklerinde PAH türevlerinden olan krisen, benz(a)piren, naftalen ve antrasen GC-FID ile tayin edilmiştir. Ayrıca midye örneklerinde ekstrakte olabilir organik madde (EOM) tayini de yapılmıştır. Midye örneklerinde su örneklerine nazaran PAH konsantrasyonunun çok daha yüksek olduğu saptanmıştır. Su ve midye örneklerinde saptanan en yüksek toplam PAH konsantrasyonu Mart 2002 tarihinde alınan su örneği için 14.175 ppb ve midye örneği için 431.863 ppb'dir. Çalışma süresi boyunca ortalama konsantrasyonu en yüksek PAH bileşiği su örneklerinde 2.670 ppb konsantrasyonuyla krisendir ve aynı şekilde midye örneklerinde de 167.905 ppb konsantrasyonuyla krisendir.*

Anahtar Kelimeler: *Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar (PAH), Karadeniz, Midye, Ekstrakte Olabilir Organik Madde (EOM).*

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Hanife BÜYÜKGÜNGÖR. hbuyuk@omu.edu.tr; Tel: (362) 312 19 19/1220-1221. Makale metni 12.06.2007 tarihinde dergiye ulaşmış, 20.06.2007 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 30.10.2007 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Investigation of PAH pollution in water and mussel samples in coastal area of Kızılırmak delta

Extended Abstract

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) may reach the aquatic environment by a variety of routes. Major routes of entry of PAH into marine and fresh waters include biosynthesis, spillage and seepage of fossil fuels, discharge of domestic and industrial wastes, fallout or rainout from air, and runoff from land. Spillage and seepage of petroleum into marine and fresh waters is an important source of PAH. Industrial and domestic sewage often contains high concentrations of particulate and soluble PAH. Stormsewage (runoff from roadways) contains PAH from wear and leaching of asphalt road surfaces, wear of vehicle tires that contain carbon black, condensations from vehicular exhaust, and from the all too common practice of oiling roadsides and unpaved roadways with used crankcase oil, which is high in PAH. Relative concentrations of PAH in aquatic ecosystems are generally highest in the sediments, intermediate in aquatic biota, and lowest in the water column. Most of the environmental PAH burden remains relatively near the point sources of PAH, and concentrations decrease approximately with distance from the source. Thus most of the PAH entering the aquatic environment are localized in rivers, estuaries, and coastal marine waters.

In this study, it was aimed to investigate the changes in water quality of Kızılırmak River between April 2001-April 2002 and to determine the pollution accumulation in the mussel samples in the coastal area, in the Kızılırmak Delta where located in the north of the Samsun-Sinop highway with in the borders Bafra, Alaçam and Ondozkuzmayıs townships of Samsun. During a year, water samples and mussel samples were collected from the points where Kızılırmak River joins the Black Sea. The water quality of Kızılırmak River was evaluated based on measurements conducted within the framework of this study. Another aim of this research was to investigate the sea pollution of the coastal area of Kızılırmak Delta by using a different method. *Mytilus galloprovincialis* type mussels were chosen as a biomonitoring organism to achieve this aim. During the study period, March 2002 was determined as the month when the PAH pollution accumulation in the mussel samples was maximum (431,863 ppb).

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) compounds were analyzed in the water samples and mussel samples (*Mytilus galloprovincialis*) from were collected at the same time from the Kızılırmak River joins the Black Sea. Besides, Extractable Organic Matter (EOM) was measured in the mussel samples. To determine the relation between EOM contents and concentrations of PAH compounds that were determined in the mussel samples, linear regression and correlation applications were done between EOM and concentrations of PAH compounds. For analysis of PAH compounds, mussel samples and water samples were collected four times a year at the same time as seasonal. Chrysene, benzo(a)pyrene, naphthalene and anthracene were determined as PAH compounds in the mussels and water samples. In the sample extracts that were obtained from the mussels and the water samples, PAH compounds were measured by using Gas Chromatography with flame ionization detector (FID). In addition, the recovery efficiencies of PAH compounds of extractions were determined by using internal standards and injecting to the gas chromatography and specific retention times of PAH compounds were determined by injecting PAH standards to the gas chromatography.

As a result, it was determined that concentrations of PAH compounds in the mussel samples were higher than concentrations of PAH compounds in the water samples. Due to high molecular weight, low water solubility, sorption tendency to particle matters, accumulation tendency to sediment and to aquatic organisms of PAH compounds, low concentrations of PAH compounds were determined in the water samples. The highest total PAH concentration was 14.175 ppb in water samples and 43.863 ppb in mussel samples in March 2002. The highest mean concentration of PAH compounds was 2.670 ppb (chrysene) in water samples. The highest mean concentration of PAH compounds was 167.905 ppb (chrysene) in mussels samples. It was determined that the lowest of extractable organic matter (EOM) in mussel samples was 18.642 in June 2001, and the lowest of total PAH concentration in mussel samples was 217.673 ppb in June 2001.

Keywords: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH), Black Sea, mussel, Extractable Organic Matter (EOM).

Giriş

Günümüzde insan aktiviteleri nedeniyle oldukça fazla miktarda organik kirletici çevreye bırakılmaktadır. Polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH) bu organik kirletici sınıflarından biridir ve çevrede yaygın olarak bulunurlar. Polisiklik aromatik hidrokarbonlara; hayvan ve bitki dokularında, sedimanda, toprakta, havada ve çeşitli su kaynaklarında rastlamak mümkündür. Bu bileşikler sudaki çözünürlükleri oldukça düşük olduklarından partiküllere ve sedimanlara oldukça kuvvetli bir şekilde absorbe olmaktadır.

Su ortamına çeşitli yollarla karışabilen PAH bileşikleri hem doğal hem de antropojenik kaynaklardan oluşabilmektedir. PAH bileşikleri fosil yakıtların su ortamına dökülmesi ve sızıntısı, evsel ve endüstriyel atıkların deşarjı, atmosferik partiküllerin çökmesi ve yüzey akışıyla su ortamına girebilirler. Özellikle de evsel ve endüstriyel atıksularda oldukça fazla miktarda bulunabilirler (Gary vd.,1985).

PAH'ların denizlere ve tatlı su ortamlarına başlıca giriş yolları;

- biyosentez,
- fosil yakıtların su ortamlarına dökülmesi ve sızıntısı,
- evsel ve endüstriyel atıkların deşarjı ve
- atmosferik partiküllerin çökmesi ve yüzey akışı,

olarak sıralanabilmektedir.

Deniz suyuna ve tatlı suya dökülmesi ve sızıntısı PAH'ların önemli bir kaynağını oluşturur. Her yıl yaklaşık olarak 6 milyon ton petrol (Dünyadaki petrol üretiminin yaklaşık % 0.25'i) doğal ve antropojenik kaynaklardan deniz ve okyanuslara giriş yapmaktadır. Ham rafine petrol toplam PAH'ın belirli bir yüzdesini içerdiği için, kaza ile dökülme ve doğal sızma, su ortamlarına PAH'ların miktarsal olarak önemli bir girişini göstermektedir (Gary vd., 1985).

Su ortamına tüm PAH kaynaklarından giriş yapan toplam PAH ve benz(a)piren (BaP) miktarı atmosfere giriş yapan miktarlardan oldukça düşüktür. Eğer PAH'lar, Dünya'daki tüm okyanus, deniz ve tatlı sularda yani tüm su ortamlarında

eşit dağılsaydı, bunlar ölçülemeyecek kadar düşük miktarlarda olacaklarından, PAH'ların konsantrasyonu belirlenemezdi. PAH yükünün çoğu PAH'ların noktasal kaynağının etrafındadır ve konsantrasyonları kaynaktan uzaklaştıkça yani mesafe arttıkça logoritmik olarak azaldığından PAHlar su ortamında eşit dağılmamaktadır. Bu nedenle su ortamına PAH'ların girişi nehirler, koylar ve kıyusal deniz sularıyla sınırlıdır.

PAH'lar sudaki canlıların bünyelerinde kolayca birikerek (akümülyasyon) canlı bünyesinde su ortamından daha yüksek seviyelere ulaşırlar. Su ekosisteminde PAH'lar genellikle sedimanda en yüksek miktardadır, su canlılarında orta ve su kütlesinde en düşük miktardadırlar.

Bir çok araştırma su organizmalarını dokularında PAH'ların özellikle de benz(a)pirenin mevcut olduğunu göstermiştir (Bedding vd., 1985). Yapılan bazı araştırmalarda Kanada ve Birleşik Devletler'in Pasifik Sahili boyunca deniz midyelerindeki BaP konsantrasyonu ile endüstrileşme, kentleşme ve sahil suyunun rekreasyonel kullanımı arasında oldukça sıkı bir ilişki olduğunu göstermiştir (Üstün vd., 2003).

Midyeler gibi bazı kabuklu deniz canlıları organik maddeleri biriktirme özelliğine sahiptirler ve bu organik maddelerden biri de PAH'lardır (Philips ve Rainbow, 1994). Çalışmaların çoğunda midyelerin biyoindikatör olarak seçilmesinin nedeni ise deniz ortamında çok yaygın olması ve kolay bulunmasıdır (Boehm vd., 1986). Bu çalışmada çalışılan midye örneklerinin *Mytilus galloprovincialis* türünden seçilmesinin nedeni Karadeniz'de yaygın olarak bulunmasıdır. *Mytilus galloprovincialis* türü midyeler düşük sıcaklık ve tuzluluk değerlerinde yaşamaktadır (Atay, 1984).

Kızılırmak Nehri aktığı hat boyunca deşarj kriterlerine uygun olmayan atıksu deşarjlarına maruz kalabilmektedirler. Bu nedenlerle nehir suyunda çeşitli PAH türevlerinin bulunması olasıdır. Dolayısıyla Kızılırmak Nehri'nin Karadeniz'e döküldüğünden dolayı, nehrin mevcut olan kirleticileri belirli bir oranda Karadeniz'in kirletici miktarına katkıda bulunmaktadır. Ayrıca

Karadeniz'den geçen gemi, tanker vb. deniz taşıtlarının yakıtlarını ve petrol kökenli artıklarını su ortamına dökmesi ve sızdırması nedeniyle de deniz suyunda ve midyede çeşitli PAH türevlerine rastlamak mümkündür (Üstün, 2002).

Bu çalışmanın amacı son yıllarda çeşitli kaynaklarla kirliliğe maruz kalan Karadeniz'de Kızılırmak Nehri'nin döküldüğü noktadan mevsimsel olarak, midye ve deniz suyu örnekleri alınarak mevcut PAH kirliliğinin saptanarak petrol türevi bileşiklerin sebep olduğu kirliliğin düzeyinin belirlenmesi ve midye ve su örneklerinde belirlenen PAH konsantrasyonlarının karşılaştırılmasıdır.

Materyal ve metot

Kızılırmak Nehri'nin Karadeniz'e döküldüğü noktanın paralelinden Haziran 2001, Ekim 2001, Ocak 2002 ve Mart 2002 tarihlerinde mevsimsel olarak midye ve su örnekleri alınmıştır. Su ve midye örneklerinde incelenen PAH türevleri benz(a)piren, antrasen, naftalen ve krisen'dir. Bu PAH türevleri seçilirken daha önce yapılmış olan çalışmalar incelenerek deniz sularında ve midye örneklerinden en çok bulunan ve bulunması en olası olan PAH türevleri belirlenmiştir. Alınan su ve midye örneklerinde bu PAH türevleri analiz edilmiştir.

Krisen, benz(a)piren, naftalen ve antrasen standartları analize başlamadan önce temin edilmiştir. PAH analizi sırasında yapılan ekstraksiyonların PAH bileşiklerini geri alım verimlerini saptamak amacıyla iç standart olarak alifatik bileşik olan n-octadecane (n-C₁₈H₃₈) kullanılmıştır.

PAH bileşiklerinin su örneklerinden ekstraksiyonu sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemiyle yapılmıştır (IOC,1989). Su örneklerinin ekstraksiyonu için 2 L hacimli teflon musluklu ayırma hunileri kullanılmıştır. Ayırma hunisine su örneğinin dışında çözücü olarak heksan ve geri alım verimini hesaplamak için n-octadecane (n-C₁₈H₃₈) iç standartı eklenmiştir. Ekstraksiyon işlemi 2 kere yapıldıktan sonra her iki ekstraksiyon sonucu elde edilen heksan fazları birleştirilmiştir. Ekstraktlar ilk önce döner bu-

harlaştırıcıda 15 mL'ye azaltılmıştır. Daha sonra buharlaştırma hunilerinde alınarak su banyosu içerisinde hacmi 2 mL'ye düşürülmüştür. Hacmi 2 mL'ye azaltılan ekstraktlar gaz kromatografisine (GC) enjekte edilmiştir. Detektör olarak FID (alev iyonlaşma detektörü) kullanılmıştır. Su örneklerinin analizinde referans örnek olarak heksan kullanılmıştır. Kromatogram sonucunda iç standart piki görülerek geri alım verimi de hesaplanmıştır. Ekstraktların GC'ye enjeksiyonu ile elde edilen kromatogram sonuçları ile PAH türevlerinin kromatogram sonuçları karşılaştırılmıştır.

Su örneklerinde PAH konsantrasyonu geri alım verimleri de hesaba katılarak,

$$c = \frac{hx Cx Vx 1000}{h' x V_{inj} x Mx R} \quad (1)$$

formülü aracılığıyla hesaplanmıştır. Burada;

c: konsantrasyon (ng/mL) veya (pg/mL),

h: örnek pik alanı,

V: toplam ekstrakt hacmi (mL),

C: enjekte edilen standardın miktarı (ng veya pg),

R: geri alım verimi,

M: ekstrakte edilen örnek miktarı (mL),

h': standart pik alanı,

V_{inj}: enjekte edilen örnek miktarı (µL)'dir.

olarak ifade edilmektedir (Üstün, 2002).

Midye örneklerinden PAH bileşiklerinin ekstraksiyonu sokslet ekstraksiyon yöntemiyle yapılmıştır (UNEP, 1995). Sodyum sülfat (Na₂SO₄) kullanılarak tamamen susuzlaştırılan midye örnekleri sokslet ekstraksiyon cihazında katı-sıvı ekstraksiyon işlemine tabi tutulmuştur. Su örneğinde olduğu gibi iç standart olarak n-octadecane (n-C₁₈H₃₈) kullanılmıştır. Midye örnekleri metanol ile belirli bir süre ekstrakte edilmiştir. Ekstraktlar döner buharlaştırıcı geri soğutma altında 15 mL'ye konsantre edilmiştir. 15 mL'ye konsantre edilen ekstraktlar distilasyon kolonları takılı olan buharlaştırma hunilerine alınarak su banyosu içinde daha da konsantre edilmiştir. Daha sonra ayırma hunileri ile heksan ve sülfürik asit ilave edilerek lipit giderimi yapılmıştır. Ekstraktların hacimleri 2mL'ye

azaldıktan sonra ayırma aşmasına tabi tutulmuştur. Ayırma (fraksiyon) işlemi için alümina ve silikajel kullanılmıştır. Ayırma aşamasından sonra da ekstratların hacimleri yukarıda bahsedilen şekilde 2 mL'ye azaltılmıştır. Hacmi 2 mL'ye azaltılan ekstratlar GC'ye enjekte edilmiştir. Detektör olarak FID (alev iyonlaşma detektörü) kullanılmıştır. Ekstratların GC'ye enjeksiyonu ile elde edilen kromatogram sonuçları ile PAH türevlerinin kromatogram sonuçları karşılaştırılmıştır. Geri alım verimleri de hesaba katılarak PAH bileşiklerinin miktarı Eşitlik (1) kullanılarak hesaplanmıştır. Ancak bu eşitlikte c ile (ng/g) veya (pg/g) biriminde konsantrasyon ve M ile de ekstrakte edilen örnek miktarı (g) ifade edilmektedir.

Su ve midye örneklerinde PAH türevlerinin analizinde UNİCAM 610 Series GC kullanılmıştır. Analiz koşulları Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. PAH türevleri analizinde kullanılan GC koşulları

| | |
|------------------|---|
| Kolon: | DB WAX, 15 mx32 mm, 15 µm film |
| Detektör: | FID, 200°C |
| Taşıyıcı Gaz: | Azot, 1 mL/dak. |
| Make-up Gazı: | Azot, 20 mL/dak. |
| Kuru Hava Akışı: | 300 mL/dak. |
| Hidrojen Akışı: | 30 mL/dak. |
| Kağıt Hızı: | 1 cm/dak. |
| Atenüasyon: | 16 |
| Analiz Süresi: | 70 dak. |
| Fırın Sıcaklığı: | 35° C (2 dak.) 3°C/dak.-170°C(10 dak.) |

Midye örneklerinde ekstrakte olabilir organik madde (EOM) tayininde, midye örneğinin sokslet ekstraksiyon cihazında metanolle ekstraksiyonu sonucunda elde edilen ekstraktan belirli bir hacimde alınmıştır. Ekstrat daha önce sabit tartıma getirilen ve hassas bir terazi ile tartılan temiz bir petri kabına konmuştur. Daha sonra petri kabının içinde bulunan ekstrat tamamen uçurulduktan sonra petri kabı aynı hassas terazi ile tartılarak son ağırlığı belirlenmiştir. Böylelikle EOM tayini yapılmış olur.

Deneysel sonuçlar

Kızılırmak Nehri'nin Karadeniz'e döküldüğü noktanın paralelinden Haziran 2001, Ekim

2001, Ocak 2002 ve Mart 2002 tarihlerinde mevsimsel olarak alınan su ve midye örneklerinde belirlenen PAH bileşiklerinin konsantrasyonları sırasıyla Tablo 2 ve Tablo 3'te verilmiştir.

Tablo 2. Su örneklerinde saptanan PAH bileşiklerinin konsantrasyonu

| Örnekleme Tarihleri | PAH Bileşiğinin Konsantrasyonu (ng/mL;ppb) | | | |
|---------------------|--|-------|----------|----------|
| | Krisen | BaP | Naftalen | Antrasen |
| Haziran 2001 | 0.061 | <ö.1 | 0.071 | 0.089 |
| Ekim 2001 | 0.128 | 0.406 | 0.029 | 0.477 |
| Ocak 2002 | <Ö.L. | 0.051 | <Ö.L | 0.563 |
| Mart 2002 | 10.490 | 0.319 | 2.282 | 1.084 |

*Ö.L: ölçüm limiti; BaP: Benz(a)piren

Tablo 3. Midye örneklerinde saptanan PAH bileşiklerinin konsantrasyonu

| Örnekleme Tarihleri | PAH Bileşiğinin Konsantrasyonu (ng/g-yaş ağırlık; ppb) | | | |
|---------------------|--|--------|----------|----------|
| | Krisen | BaP | Naftalen | Antrasen |
| Haziran 2001 | 105.321 | 16.210 | 88.851 | 7.291 |
| Ekim 2001 | 111.201 | 57.698 | 217.697 | 20.554 |
| Ocak 2002 | 125.066 | 38.866 | 2.448 | 97.145 |
| Mart 2002 | 130.033 | 25.002 | 74.526 | 202.302 |

BaP: Benz(a)piren

Çalışma süresi boyunca mevsimsel olarak alınan midye ve su örneklerinde saptanan toplam PAH konsantrasyonu, analizi yapılan her bir PAH bileşiğinin konsantrasyonlarının toplanması ile bulunarak Tablo 4'de gösterilmiştir.

Tablo 4. Midye ve su örneklerinde saptanan PAH bileşiklerinin toplam konsantrasyonu

| Örnekleme Tarihleri | Toplam PAH Konsantrasyonu | |
|---------------------|---------------------------|------------------------------------|
| | Su Örnekleri (ng/mL; ppb) | Midye Örnekleri (ng/g-yaş ağırlık) |
| Haziran 2001 | 0.221 | 217.673 |
| Ekim 2001 | 1.040 | 407.150 |
| Ocak 2002 | 0.614 | 263.525 |
| Mart 2002 | 14.175 | 431.863 |

Çalışma süresi boyunca midye örneklerinin belirlenen ekstrakte olabilir organik madde (EOM) değerleri Tablo 5'te gösterilmiştir.

Tablo 5. PAH analizlerinde kullanılan midye örneklerinde belirlenen ekstrakte olabilir organik madde (EOM) değerleri

| Örnekleme Tarihleri | EOM ($\mu\text{g/g}$ -yaş ağırlık) |
|---------------------|-------------------------------------|
| Haziran 2001 | 18.642 |
| Ekim 2001 | 25.494 |
| Ocak 2002 | 20.037 |
| Mart 2002 | 23.627 |

Çalışma süresince, alınan su ve midye örneklerinde PAH bileşiklerinin konsantrasyonlarının mevsimsel değişimleri belirlenmiştir. Tablo 2 ve Tablo 3'den de görüldüğü gibi midye örneklerindeki PAH bileşiklerinin konsantrasyonlarının su örneklerindeki göre oldukça fazla olduğu saptanmıştır. *Mytilus galloprovincialis* türü midyelerin 5 cm'den küçük boyutlu olanları normal şartlarda 0.275 L su/saat, 5 cm'den büyük olanları ise 0.19 L su/saat hızla deniz suyunu filtreleyerek besinlerini sağlarlar ve böylece çok fazla kirletici beslenme yoluyla organizmaların bünyesine girerler (Serbanesku vd. 1980). Böylece organizma bünyesinde biriktirilen kirletici çeşit ve konsantrasyonu da fazla olmaktadır.

Tablo 2'den de görüldüğü gibi Haziran 2001 (2001 yaz) tarihinde alınan su örneğinde krisen, naftalen ve antrasen bileşiklerine rastlanmıştır fakat benz(a)piren tespit edilmemiştir. Mevcut olan PAH bileşiklerinin konsantrasyonlarının da düşük düzeyde olduğu belirlenmiştir. Aynı tarihte alınan midye örneğinde ise bu çalışmada incelenen PAH bileşiğinin de mevcut olduğu saptanmıştır.

Su örneğinde benz(a)piren saptanmamasına rağmen midye örneğinde 16.210 ng/g-yaş ağırlık konsantrasyonunda benz(a)piren ölçülmüştür. Bilindiği üzere midyeler çevrelerindeki kirleticileri bünyelerine 10^2 - 10^5 kat daha fazla konsantre edebilmektedirler.

Tablo 4'ten görüldüğü gibi Haziran 2001 tarihinde, incelenen PAH bileşiklerinin toplam konsantrasyonu su örneği için 0.221 ng/mL (ppb), midye örneği için ise 217.673 ng/g-yaş

ağırlık (ppb) bulunmuştur. Su ve midye örneklerinde saptanan PAH bileşiklerinin toplam konsantrasyonları arasındaki fark bariz şekilde anlaşılmaktadır.

Tablo 5'den anlaşılacağı gibi 2001 yaz mevsimi'nde alınan midye örneğindeki ekstrakte olabilir organik madde (EOM) değeri diğer mevsimlerde alınan midyelerin EOM değerlerinin en düşüğüdür ve buna paralel olarak da Tablo 3'den görüldüğü gibi bu tarihte midye örneğindeki toplam PAH konsantrasyonu tüm mevsimlerdeki konsantrasyonların arasında en düşük olanıdır. Telli (1991), yaptığı bir çalışmada PAH analizi için belirlenen organizmaların bünyelerinde biriktirdikleri kirletici konsantrasyonu ile ekstrakte olabilir organik madde (EOM) değerleri arasında net bir ilişki belirlenmiştir (Telli, 1991).

Tablo 2'den anlaşıldığı gibi Ekim 2001 (2001 sonbahar) tarihinde su örneğinde belirlenen PAH bileşiklerinin konsantrasyonu Haziran 2001 tarihine göre oldukça yüksektir.

Ekim 2001 tarihinde Tablo 4'den de görüldüğü gibi su örneklerinde toplam PAH konsantrasyonu 1.040 ng/mL, midye örneklerinde ise 407.150 ng/g-yaş ağırlık bulunmuştur. Daha öncede bahsedildiği gibi midye ve su örneklerindeki PAH konsantrasyonu yaz ayına göre oldukça yüksektir. Midye örneklerinde belirlenen toplam PAH konsantrasyonu yaz ayına göre 2 katına çıkmıştır. Su örneklerinde de toplam PAH konsantrasyonunda bariz bir artış görülmüştür. Bunun nedeni sonbahar ayında yağış ve rüzgar gibi etmenlerle karayollarından araç egzozları ve karayolu yapı malzemesi nedeniyle oluşan PAH bileşiklerinin nehir suyuna karışması olarak izah edilebilmektedir. Dolayısıyla nehrin mansabında bulunan örnekleme noktasındaki PAH yüküne nehir suyu katkıda bulunmuştur.

Ocak 2002 (2002 kış) tarihinde su örneğinde krisen ve naftalen bileşiklerine rastlanmamıştır. Suda mevcut benz(a)piren konsantrasyonu 0.05 ng/mL ve antrasen konsantrasyonu 0.563 ng/mL'dir. PAH bileşiklerinin toplam konsantrasyonu ise 0.614 ng/mL'dir. Bu tarihte midye

örneğinde krisen ve antrasen bileşiklerinin konsantrasyonlarında daha önceki aylara göre artış görülmüştür. Su örneğinde krisen bileşiğine rastlanmamasına rağmen midye örneğinde 125.066 ng/g-yaş ağırlık konsantrasyonunda krisen saptanmıştır. Bu durum krisenin düşük su çözünürlüğünden dolayı midye dokusunda daha yüksek konsantrasyonda bulunduğunu göstermektedir. Çalışma süresince dört mevsim içinde naftalenin en düşük konsantrasyonuna 2002 kış mevsiminde rastlanmıştır.

Tablo 2’de Mart 2002 (2002 İlkbahar) tarihinde su örneklerinde mevcut olan PAH bileşiklerinin konsantrasyonunda artış dikkat çekmektedir. Özellikle su örneklerinde krisen konsantrasyonu daha önceki mevsimlerde çok düşük konsantrasyondaiken Mart 2002 tarihinde 10.490 ng/mL değeri ile diğer mevsimlerdekilere göre oldukça yüksektir. Toplam PAH konsantrasyonu 14.175 ng/mL’dir. Bu değer çalışma boyunca saptanan en yüksek değerdir. Fakat toplam PAH konsantrasyonunun yüksek çıkmasının nedeni krisen konsantrasyonunun diğer mevsimlere göre çok yüksek olmasıdır. Tablo 3’ten görüldüğü gibi Mart 2002 tarihinde alınan midye örneğinde mevcut bulunan antrasen konsantrasyonunda diğer mevsimlere göre artış dikkati çekmektedir. Midye örneklerinde krisen konsantrasyonu dört mevsimde de birbirine benzer konsantrasyondadır.

Antrasen konsantrasyonunda diğer mevsimlere göre yüksek bir artış vardır. Mart 2002 tarihinde midye örneğinde mevcut PAH bileşiklerinin toplam konsantrasyonu 431.863 ng/g-yaş ağırlık’tır. Bu değer çalışma süresince alınan mevsimsel midye örneklerinde mevcut olan toplam PAH konsantrasyonlarının en yüksek değeridir ve Ekim 2001 tarihindeki konsantrasyon değerine yakın bir değerdir. Mart 2002 tarihinde hem su hem de midye örneklerinde mevcut olan PAH bileşiklerinin toplam konsantrasyonu, çalışma süresince mevsimsel olarak alınan midye ve su örneklerinde mevcut olan PAH konsantrasyonlarının en yüksek değerleridir.

Sonuçlar

Kızılırmak Deltası Kıyı Şeridi’nden alınan su ve midye örnekleri birlikte değerlendirildiğinde

beklenen bir durum olarak midye örneklerinde belirlenen PAH konsantrasyonu su örneklerine göre çok daha yüksektir. Örneğin Haziran 2001 tarihinde su örneğinde saptanmayan benz(a)-piren, aynı tarihte midye örneğinde 16.210 ng/g-yaş ağırlık konsantrasyonunda belirlenmiştir ve Ocak 2002 tarihinde su örneğinde bulunmayan krisen, aynı tarihte midye örneğinde 125.066 ng/g-yaş ağırlık konsantrasyonunda belirlenmiştir. Ayrıca su örneklerinde çok fazla çeşit ve miktarda PAH bileşiklerine rastlanmamasının nedeni; bu bileşiklerin suda çözünürlüklerinin düşük olmasından dolayı doğrudan sedimanda ve organizma dokularında birikmeleridir. Midyeler yaşamsal faaliyetleri için gerekli besin maddelerini deniz suyunu filtreleyerek buldukları ortamdan almalarından dolayı polisiklik aromatik hidrokarbonlar midye bünyesine beslenme yoluyla girebilmektedir. (Fliedner, 1997).

Kızılırmak Nehri’nin Karadeniz’e döküldüğü alanda PAH bileşikleri gibi petrol türevi bileşiklerin mevcut olması sadece nehre evsel ve endüstriyel atıksuların deşarjları nedeniyle değil, aynı zamanda deniz taşıtlarının da Karadeniz’den geçerken yakıtlarını ve bunun gibi petrol türevi maddeleri denize dökmesi ya da sızdırması nedeniyledir. Çoğu zaman kıyı şeridinde gözle görünür petrol ve yağ birikintilerine rastlamak mümkündür.

Çalışma alanı olan Kızılırmak Deltası Kıyı Şeridi’nin su ve midye örneklerinde mevcut PAH kirliliği göz önüne alınarak çeşitli sebeplerle petrol türevi bileşiklerin kirliliğine maruz kaldığı anlaşılmaktadır. PAH bileşiklerinin bazılarının sucul organizmalar üzerinde olumsuz etkileri olduğu yapılan çalışmalarda kanıtlandığından dolayı bu durum midye ve diğer su organizmaları için bir tehdit unsuru olarak değerlendirilmektedir.

Kaynaklar

- Atay, D. (1984). Kabuklu Su Ürünleri ve Üretim Tekniği. Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları, 257 ve 914.
- Bedding, N.D., Taylor, P.N. ve Lester, J.N. (1985). Physicochemical behaviour of polynuclear aromatic

- hydrocarbons in primary sedimentation, I. Bath Studies, *Environmental Technology*, **16**, 801-812.
- Boehm, P.D., Requejo, A.G., (1986). Overview of the recent sediment hydrocarbon geochemistry of Atlantic and Gulf Coast outer continental shelf environments, *Estuarine, coastal and shelf science*, **23**, 29-58.
- Fliender, A. (1997). Ecotoxicity of Poorly Water Soluble Substances, *Chemosphere*, **35**, 1-2, 295-305.
- Gary, M.R., Sam, P.D.R. ve Petrocelli., P.D.,(1985). *Fundamentals of Aquatic Toxicology Methods and Applications*, 416-443.
- IOC (1989). Manuel for monitoring oil and dissolved/disperced petroleum hydrocarbons in marine waters and on beaches, Intergovernmental Oceanographic Commission.
- Philips, D. ve Rainbow, P. (1994). Biomonitoring of Trace Aquatic Contaminants, Scholl of Biological Sciences, Queen Mary and Westfield Collage, Mile and Road, London, U.K.
- Serbanescu, O., Munteanu, G., Pecheanu, L., Miheana, R., (1980). M. Galloprovincialis de La Cote Roumaine de la mer Noire, Facteur de Concentration en Meteux Lourds. V^{es} Journal Etud. Pollution, Calgary, C.I.E.S.M., 573-577.
- Telli, A. (1991). Seasonal Changes in the Levels of Polyaromatic Hydrocarbons (PAH_s) and Organochlorine Pesticides in Mytilus Galloprovincialis Along the Turkish Coastal Black Sea, Middle East Technical University the Institute of Marine Science, Ankara, 114.
- UNEP (1995). Determination of Petroleum Hydrocarbons in Selected Marine Organisms, Reference Method For Marine Pollution Studies, **72**.
- Üstün, S. (2002). Kızılırmak Deltası ve Kıyı Şeridinde Kirlilik Araştırması ve Midye Örneğinde Canlılarda Kirlilik Birkiminin İncelenmesi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Samsun.
- Üstün, S., Yücel, S., Akbal, F., Orhan, Y. ve Büyüküngör, H. (2003). Orta Karadeniz Kıyı Şeridinde Biyomonitör Organizma Kullanılarak Polisiklikli Aromatic Hidrokarbon Kirliliğinin Belirlenmesi, XIII. Biyoteknoloji Kongresi, 145-150, Çanakkale.

İstanbul'da tüketilen ticari ve şebeke bazlı içme sularının kimyasal ve spektroskopik profilleri

Şerif Altan SÜPHANDAĞ, Ceyda Senem UYGUNER, Miray BEKBÖLET*

Boğaziçi Üniversitesi, Çevre Bilimleri Enstitüsü, Hisar Kampüsü, Bebek, 34342, İstanbul

Özet

İstanbul ili, gerek kültürel gerekse ekonomik anlamda Türkiye'nin çekim merkezi olmasının bedelini ağır ödemektedir. Şehrin aldığı yoğun göçlere bağlı olarak oluşan düzensiz kentleşme ve beraberinde getirdiği altyapı sorunları, şebeke suyu kalite parametrelerinin devamlılığını son derece güç hale getirebilmektedir. Bu çalışmada, İstanbul geneline içme suyu sağlayan su kaynaklarını temsil niteliğinde şehrin farklı bölgelerinden rastgele alınan su örnekleri incelenmiş ve yine şehir genelinde içme suyu alternatifi olarak satılmakta olan bazı şişe suları genel kalite parametreleri ile karşılaştırılmıştır. Kimyasal özellik açısından başta tüm örnekler için toplam organik karbon (TOK) ve çözülmüş organik karbon (ÇOK) değerleri olmak üzere, sertlik, iletkenlik, pH değerleri incelenmiş her iki kaynağa ait su örnekleri için de, spektroskopik bulguları doğrular nitelikte değerlerle karşılaştırılmıştır. Tüm su örneklerinin UV/görünür bölge spektrumlarına ek olarak floresans spektroskopik özellikleri emisyon ve senkron taramalı emisyon spektroskopisi teknikleri uygulanarak incelenmiştir. Örneklerin UV/görünür bölge spektrumlarına bakıldığında, şişe sularının ultraviyole bölgede organik maddelere işaret eden dalga boylarındaki absorpsiyon (soğurma) değerlerinin şebeke sularına oranla yaklaşık yarı yarıya düşük değerde olduğu gözlenmiştir. Şebeke sularının emisyon floresans spektrumlarında ise belirleyici pikler gözükmemekle birlikte, spektrumların genel görüntüsü doğal organik madde bazlı bileşenlerin varlığını işaret eden konturlar vermiştir. Buna karşın senkron taramalı emisyon spektrumlarında yine organik maddelere işaret eden farklı pik değerleri gözlenmiştir. Şişe sularının floresans spektroskopisiyle elde edilen gerek emisyon gerekse senkron taramalı spektrumlarının ise şebeke suları için elde edilen profillerle karşılaştırılabilir düzeyde oldukları görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Şebeke suyu, şişe suyu, ÇOK, TOK, UV/görünür bölge ve floresans spektroskopisi.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Miray BEKBÖLET. bekbolet@boun.edu.tr; Tel: (212) 359 70 12.

Makale metni 04.05.2007 tarihinde dergiye ulaşmış, 13.06.2007 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 30.10.2007 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

The spectroscopic and chemical profiles of commercial and network based drinking waters that are consumed in Istanbul

Extended abstract

The term drinking water can be briefly defined as all water distributed by any agency or individual, public or private sector, for the purpose of human consumption or which may be used in the preparation of foods or beverages or for the cleaning of any utensil or article used in the course of preparation or consumption of food or beverages for human beings. The term "drinking water" also contains the concept that of all the water available for human consumption or used by any institution catering to the public.

The municipal drinking water reaches the end-user, through numerous treatment processes covering disinfection, filtration, and chlorination at source with each complying with the current drinking water standards. However, within the process of treatment, mishaps occurring in the infrastructure, i.e. broken or cracked pipes in the network, seepage from wastewater network, can cause detrimental effects on the quality of drinking water. In the recent years İstanbul Water and Wastewater Association (İSKİ) has began taking water samples near 400 points throughout İstanbul and started replacing the existing old pipes with ones manufactured with the newest technologies providing utmost insulation. The safety limit values for drinking water parameters are assigned by Turkish Institute of Standards, however in the last years further global standards for the safety of drinking water, i.e. United States Environmental Protection Agency (USEPA), European Community (EC), World Health Organization (WHO) have also started to be taken into consideration.

Considering the fact that İstanbul is one of the highest populated metropolises of the world, provision and maintenance of her drinking water needs and standards faced very big challenges in the last decades. This fact has promoted the commercial drinking water enterprises to rise, which required safety regulations as well.

The commercial bottled waters consumed throughout the city are far from being supplied from local sources due to the very high market share threshold in İstanbul. These waters in general have been bot-

tled following the catchments from the sources that are securely protected from anthropogenic pollution. Within the last years, non-spring waters that can fulfill sanitary requirements through rigorous treatment processes such as multiple filtration, uv-treatment, ozonation, and reverse osmosis have started to rank in bottled water market.

In this research, alongside commercial bottled waters, tap waters linked to different water reservoirs supplying water for İstanbul were sampled and analyzed in terms of their chemical and spectroscopic properties and their comparisons were presented in order to set a general profile.

The chemical properties of samples were monitored by measuring their total hardness, total organic carbon (TOC) and dissolved organic carbon (DOC) content, pH and conductivity, portraying a general outline of the water characteristics. These parameters kept accordance with the UV-vis spectral profiles. The organic content showed an intrinsic relation with the reported total trihalomethane (THM) values that are important in portraying the carcinogenic potential of disinfection by-products. Furthermore, rise of the peak heights were in correspondence with the arrangement of the samples according to their TOC values.

The spectroscopic properties were examined through the use of UV/vis and fluorescence spectroscopy. UV/vis spectroscopy in comparison with the commercial bottled water samples yielded approximately doubled absorbance values in the range of 200 – 235 nm range for tap waters. The respective specific UV absorbance values were reported in the range of 0.0179-0.544 L/mg cm for tap waters and 0.063-0.46 L/mg cm for bottled water samples. With its high resolution and peak differentiation, synchronous scan fluorescence spectroscopy yielded explanatory spectrums producing basic peaks at 280 and 356 nm that are most likely representing an organic based component in the tap water. On the other hand, the contourless spectrums reaching maximum at around 450 nm extracted from emission spectroscopy strongly resembled the natural organic matter spectrums adding to the findings of organic content in the sample.

Keywords: Tap water, bottled water, DOC, TOC, UV/vis, and fluorescence spectroscopy.

Giriş

Her birey için “temiz içme suyuna ulaşım” temel bir konudur ve insan haklarının en önemli olgusudur. İçme suyu dar anlamıyla, herhangi bir kurum ya da kişi tarafından insan tüketimi, yiyecek veya içecek hazırlanması, bu hazırlık ve tüketim aşamasında kullanılan her tür malzemenin temizliğinde kullanılması amacıyla tedarik edilen su olarak tanımlanabilir.

İçme suları kaynağında standartlara uygun dezenfeksiyon, filtrasyon, çöktürme, saflaştırma ve klorlama uygulamalarının ardından son tüketiciye kadar ulaşmaktadır. Ancak bu süreç içerisinde şebekeyi oluşturan elemanlarda oluşabilen aksaklıklar, isale hattında ve daha sonra şebeke boruları üzerinde meydana gelebilecek kırılma ve çatlaklar, içme suyunun kalitesini büyük ölçüde tehlikeye sokmaktadır. Son yıllarda, İstanbul Su ve Kanalizasyon İdaresi (İSKİ) yaklaşık 400 noktadan numune alarak ve eskimiş boruları içi özel katkılı beton, dışı epoksi kaplı duktilfont borularla değiştirerek, artımın sürekliliğini artırıcı yönde önemli adımlar atmıştır. İçme sularıyla ilgili sınır değerler Türk Standartları Enstitüsü'nce belirlenen insani tüketim amaçlı suları kapsayan TS 266 (2005) nolu standart esas alınarak belirlenmektedir.

İstanbul'da 1950'lerden itibaren başlayıp artarak devam eden göç hareketleri, devlet ve belediyeler tarafından gerçekleştirilmiş içme suyu temini ile ilgili pek çok hizmeti olumsuz etkilemiş; büyük ya da küçük birçok projenin gerek yapılandırma aşamasını, gerekse akabinde standartlarını muhafaza etmesini son derece güç hale getirmiştir. Bu bağlamda İstanbul gibi bir megapolün içme suyu temini ve kalitesini korumak güçleştiği gibi, zaman içinde oluşan arz ve talep arasındaki dengesizlik, şişelenmiş içme suyu satışını son derece cazip bir pazar haline getirmiştir.

Doğal kaynak suları, içme suları, maden suları ve tıbbi sularda, Sağlık Bakanlığı Temel Sağlık Hizmetleri Genel Müdürlüğü'nün 14.04.1999 Tarih ve 4403 sayılı “Doğal Kaynak, Maden ve İçme Suları ile Tıbbi Suların İstishali, Ambalajlanması ve Satışı” yönetmeliği hükümleri geçerli olmaktadır. Halihazırda piyasada bulunan ti-

carî içme suyu olarak tüketilen ambalajlı sular, yönetmelik gereği ilk çıktığı haliyle temiz ve sağlıklı olmak zorundadır. Ticari içme suları için bu yönetmelikteki kriterler uyarınca verilen ruhsat halk sağlığı açısından bir risk taşımadıkları yönünde bir güvencenin var olduğunu ifade etmekle birlikte sıkı denetim altında olduğu var sayılan bu suların genel durumun ne olduğu açık değildir. Diğer taraftan, şebeke suyunun geçtiği ortamlar dikkate alınırca musluk suyunun içme suyu kalitesi koruyup korumadığı da belirsizlik içermektedir. Dünya Sağlık Teşkilatı (WHO), ABD Çevre Koruma Ajansı (EPA), Avrupa Birliği (EU) ve Türk Standartları Enstitüsü, TSE 266 İçme Suyu Standardı'nda belirtilen parametreler ve ilgili sınır değerler Tablo 1'de verilmiştir. Bu parametreler, bulanıklık, birincil standartlar (mikrobiyolojik, dezenfeksiyon yan ürünleri, inorganik kimyasallar ve radyolojik), ikincil standartlar (pH, estetik ve koku yapan maddeler) ve ilave parametreler (sertlik, serbest klor ve amonyak) olarak sınıflandırılmaktadır.

Avrupa Birliği ile entegrasyon sürecinde olan ülkemiz için AB İçme Suyu Direktifi (1998) büyük önem taşımaktadır. Bu direktif uyarınca musluk suyu kalitesi için bakteriyolojik ve kimyasal kalite standartlarının muslukta sağlanması, tüketicilerin bilgilendirilmesi ve içme suyu kalitesinin düzenli olarak izlenip raporlanması gerekmektedir. Bu bağlamda İstanbul bölgesi su kalite raporları İSKİ internet sitesi aracılığı ile yayımlanmaktadır.

Su kaynaklı sağlık problemlerinin önemli bir kısmı mikrobiyolojik (bakteriyolojik, viral, protozoik ve diğer biyolojik) bulaşmalardan kaynaklanmaktadır. İçme suyunun mikrobiyolojik güvenilirliğinin korunması ancak kaynaktan tüketiciye kadar çeşitli arıtma aşamalarının uygulanması ile mümkün olabilmektedir. Dezenfeksiyon, mikrobiyal patojenlerin yok edilmesi amacı ile uygulanan en önemli süreçtir. Bu amaçla, kimyasal dezenfektanların kullanılmasının bazı toksik özellikte kimyasal “dezenfeksiyon yan ürünlerinin (DYÜ)” oluşumuna neden olduğu bilinmektedir (Rook, 1974). Ancak DYÜ'lerin oluşumuna engel olabilmek amacı ile dezenfeksiyon sürecinin önemi üzerinde tartışma yaratmak yanlış bir yaklaşımdır.

Tablo 1. Şebeke suyu örneklerinin genel kalite parametreleri

| Parametre | TSE 266 (2005) | WHO (1999) | USEPA (2002) | EC (1998) |
|--|----------------|------------|--------------|-----------|
| Bulanıklık | 25 | 5 | 1 | 1 |
| Birincil Standartlar (Mikrobiyolojik), EMS/100 mL | | | | |
| Koliform Bakteri | <1 | 0 | <1 | 0 |
| Birincil Standartlar (Dezenfeksiyon yan ürünleri), µg/L | | | | |
| Toplam Trihalometanlar | - | 460 | 80 | 100 |
| Bromat | - | 25 | 10 | 10 |
| Birincil Standartlar (İnorganik kimyasallar), mg/L | | | | |
| Nitrat | 50 | 50 | 45 | 50 |
| Florür | 1.5 | 1.5 | 0.7-2.4 | 1.5 |
| Alüminyum | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.20 |
| Arsenik | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.01 |
| Baryum | 0.3 | 0.7 | 1 | - |
| Kadmiyum | 0.005 | 0.005 | 0.01 | 0.005 |
| Krom (Toplam) | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 |
| Kurşun | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.01 |
| Civa | 0.001 | 0.001 | 0.002 | 0.001 |
| Selenyum | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 |
| Gümüş | 0.01 | - | 0.05 | - |
| Antimon | 0.01 | 0.005 | 0.006 | 0.005 |
| Berilyum | - | - | 0.004 | - |
| Birincil Standartlar (Radyolojik), pCi/L | | | | |
| Gross Alfa | 1 | 2.7 | 1.5 | - |
| Gross Beta | 10 | 27 | 50 | - |
| İkincil Standartlar (Estetik) | | | | |
| Toplam Çözünmüş Madde, mg/L | 1500 | 1000 | 500 | - |
| Renk (Birim) | 20 | 15 | 15 | - |
| pH | 6.5-9.2 | 6.5-8.5 | 6.5-8.5 | 6.5-9.5 |
| Deterjanlar, mg/L | 0.2 | - | 0.5 | - |
| Klorür, mg/L | 600 | 250 | 250 | 250 |
| Sülfat, mg/L | 250 | 250 | 250 | 250 |
| Bakır, mg/L | 3 | - | 1 | 2 |
| Demir, mg/L | 0.2 | - | 0.3 | 0.2 |
| Mangan, mg/L | 0.05 | 0.5 | 0.05 | 0.05 |
| Çinko, mg/L | 5 | - | 5 | - |
| Koku yapan maddeler, µg/L | | | | |
| Geosmin / MIB | - | - | - | - |
| İlave Parametreler, mg/L | | | | |
| Sertlik (CaCO ₃ olarak) | - | 500 | - | - |
| Kalsiyum | 200 | - | - | - |
| Magnezyum | 50 | - | - | - |
| Potasyum | 12 | - | - | - |
| Sodyum | 175 | 200 | - | 200 |
| Serbest Klor | 0.5 | 5 | - | - |
| Amonyum | 0.5 | 1.5 | - | 1.5 |

Dezenfeksiyon yan ürünlerinin oluşumu uygulamada kullanılan dezenfektan kadar suda bulunan doğal organik maddelerin kimyasal ve yapısal özelliklerine de bağlıdır (Uyguner vd.,

2006). Bu nedenle, gerek şebeke sularında gerekse şişe sularında bulunan organik maddelerin derişimi ve yapısal özellikleri önem arz etmektedir.

Bu araştırmada, İstanbul ili içerisinde bulunan farklı havzalardan beslenen şebeke suları ile ticari içme sularının özellikleri genel kalite parametreleri ve organik madde derişimleri özellikle spektroskopik özellikler açısından karşılaştırılmış ve elde edilen veriler ışığında bir değerlendirme yapılmıştır.

Materyal ve yöntem

İstanbul ili Anadolu ve Avrupa yakalarına bağlı bulunan değişik yerleşim alanlarından farklı bölgeleri temsil niteliği taşıyabilecek şekilde rastgele şebeke suyu örnekleri alınmış ve bunlar S1-S10 olarak tanımlanmıştır. İstanbul bölgesine şebeke suyu sağlayan en önemli arıtma tesisleri ve su verdiği ilçeler dikkate alındığı takdirde S1-S10 örneklerinin dağılımı Tablo 2'de verildiği gibidir.

Tablo 2. Şebeke suyu örneklerinin su arıtma tesisleri, beslendiği kaynaklar ve su verdiği ilçelere göre dağılımı

| Örnek | Su Verdiği İlçeler | Arıtma Tesisi | Beslendiği Kaynaklar |
|-------|--------------------|---------------|----------------------|
| S1 | Beşiktaş | Kağıthane | Terkos, Alibeyköy |
| S2 | Bostancı | Ömerli | Ömerli, Darlık |
| S3 | Üsküdar | Elmalı | Elmalı |
| S4 | Şişli | Kağıthane | Terkos, Alibeyköy |
| S5 | Kadıköy | Ömerli | Ömerli, Darlık |
| S6 | Ümraniye | Ömerli | Ömerli, Darlık |
| S7 | Sarıyer | Kağıthane | Terkos, Alibeyköy |
| S8 | Bağcılar | İkitelli | Sazlıdere |
| S9 | Maltepe | Ömerli | Ömerli, Darlık |
| S10 | Kilyos | Kağıthane | Terkos, Alibeyköy |

İstanbul şehri sınırları içinde satılmakta olan 10 farklı ticari şişelenmiş içme suyu örneği alınarak; bunlar N1-N10 olarak tanımlanmıştır. Örnekleme tüketim sıklığı ve alışkanlıklarından bağımsız olarak rastgele seçilmiştir. Örneklere ait etiketlerde verilen genel su kalite parametrelerinin en az ve en çok değerleri Tablo 3'de verilmiştir.

Şişelenmiş bu içme sularında Tablo 3'de belirtilen özellikler arasından değerlendirmeye yöne-

lik bazı genel kimyasal ve fizikokimyasal parametreler seçilmiş ancak bakteriyolojik parametreler irdelenmemiştir.

Analitik yöntemler

Genel parametreler olarak her iki grup örneğe uygun olabilecek bağlamda, pH, iletkenlik ($\mu\text{S}/\text{cm}$), toplam sertlik ($\text{mg CaCO}_3/\text{L}$), toplam organik karbon, (TOK, $\text{mg C}/\text{L}$) ve çözülmüş organik karbon, (ÇOK, $\text{mg C}/\text{L}$) seçilmiştir. Toplam sertlik ($\text{mg CaCO}_3/\text{L}$) EDTA titrasyon metodu (APHA/AWWA/WPCP, 1998) ile ölçülmüştür. Buna ek olarak pH ve iletkenlik ölçümleri WTW pH 526 pHmetre ve WTW LF 320 iletkenlikölçer ile yapılmıştır.

Test edilen suların içerdiği toplam organik karbon ve çözülmüş organik karbon miktarları, otomatik bir numune alıcı ile donatılmış bilgisayar kontrollü Shimadzu VWP TOC 5000 cihazıyla ölçülmüştür. Cihazın kalibrasyonu standart potasyum hidrojen fitalat (KHP) çözeltisi kullanılarak yapılmış ve kalibrasyon aralığı 0.1 mg/L ile 5 mg/L olarak seçilmiştir. Bu cihaz ıslak oksidasyon/non-dispersif kızılötesi tanımlama (NDIR) sistemiyle çalışıp; toplam karbon için 0 ile 3000 mg/L , inorganik karbon içinse 0 ile 2500 mg/L aralığındaki örnekleri 0.5 $\mu\text{g}/\text{L}$ hassasiyetle okuyabilmektedir. İçme sularının içerdiği organik madde miktarının düşüklüğü nedeniyle tayin hassasiyeti son derece düşük olan bu TOK analiz cihazı seçilmiştir. ÇOK değerleri, örneklerin 0.45 μm gözenek aralığına sahip steril mikro-filtreler vasıtasıyla süzülüp organik madde miktarının ölçülmesiyle elde edilmiştir.

Spektroskopik yöntemler

Ultraviyole/görünür bölge (UV/vis) ve floresans spektroskopisi kullanılarak ölçümler gerçekleştirilmiştir. UV/vis spektrumları, çift ışınlı, Perkin-Elmer Lambda 35 spektrofotometre cihazı kullanılarak yapılmıştır. 200-450 nm dalgaboyu ölçüm aralığında örneklerin absorbanları kaydedilmek suretiyle spektrumlar elde edilmiştir. Tüm spektroskopik yöntemler için örneklerin spektrumları ultrasaf suya (Millipore, Milli-Q Gradient, iletkenliği 18,2 $\mu\text{S}/\text{cm}$) karşı düzelterek okunmuştur.

Tablo 3. Şişe sularına ait etiketlerde verilen genel kalite parametrelerinin en az ve en çok değerleri

| Parametre | En az-en çok değerler | Parametre | En az-en çok değerler |
|----------------------------|-----------------------|--|-----------------------|
| Renk, Pt/Co | 0-4 | Sodyum, mg/L | 0-2.0 |
| Bulanıklık, NTU | 0-1 | Kalsiyum, mg/L | 0.8-28.4 |
| Amonyak, mg/L | 0 | Magnezyum, mg/L | 0.39-4.7 |
| Nitrit, mg/L | 0 | Toplam Sertlik, mg CaCO ₃ /L | 5-85 |
| Nitrat, mg/L | 0.57-7.92 | Toplam Fenolik Madde, mg/L | 0 |
| Klorür, mg/L | 0.15-15 | pH | 6.3-8.1 |
| Florür, mg/L | 0.03-0.5 | Organik madde için sarfedilen O ₂ miktarı, mg/L | 0.3-2.13 |
| Sülfat, mg/L | 2.25-11.8 | Koliform bakteriler | 0 |
| Jerm sayısı 22 °C, 72 saat | 0 | Pseudomonas | yok |
| Jerm sayısı 37 °C, 48 saat | 0 | Fekal streptokok | yok |

Örneklerin floresans spektrumları emisyon ve senkron tarama metoduyla, 150W Xenon ark lambalı, kızıl-hassas fotoçoğaltıcılı tüple donatılmış, Perkin-Elmer LS 55 Luminesans Spektrometre cihazı ile yapılmıştır. Emisyon spektrumları, 350 nm sabit dalga boyunda uyarılan örneklerin 400-600 nm dalga boyu aralığında floresans yoğunluğu (F.Y) kaydedilmek suretiyle çıkartılmıştır. Senkron taramayla elde edilen spektrumlar ise, uyarılma ve emisyon monokromatörleri arasındaki dalga boyu farkı ($\Delta\lambda$) 18 nm olacak şekilde, 200-600 nm uyarım dalga boyu aralığındaki floresans yoğunluklarını kaydetmek suretiyle elde edilmiştir.

Deneysel çalışma sonuçları

Deneysel çalışmaların sonucunda elde edilen bulgular, örneklerin kaynağı esas alınarak iki kısımda incelenmiş ve karşılaştırılmalı olarak tartışılmıştır. Bu amaca yönelik olarak öncelikle genel kalite parametreleri daha sonra ilgili spektroskopik veriler irdelenmiştir.

Şebeke suyu örneklerinin genel kalite parametreleri açısından değerlendirilmesi

Şebeke suyu örnekleri üzerinde genel kalite parametreleri olarak tanımlanmış bulunan pH, iletkenlik ($\mu\text{S}/\text{cm}$), toplam sertlik (mg CaCO₃/L), toplam organik madde (mg C/L) ve çözünmüş organik madde (mg C/L) analizleri gerçekleştirilmiştir (Tablo 4).

Ayrıca karşılaştırma amacı ile, İSKİ tarafından internet sitesi aracılığı ile yayımlanan su kalite raporları incelenip, 2006 yılına ait seçilmiş parametrelerin en az, en çok değerleri ve yıllık ortalama değerleri derlenerek Tablo 5’de verilmiştir. Koliform bakteri sayımı ise tüm örneklerde 0 EMS/100 mL olarak bildirilmiştir.

Tablo 4’te belirtildiği gibi şebeke sularından alınan örneklerde saptanmış bulunan pH değerleri 6.87-7.41 arasında değişmektedir.

Tablo 4. Şebeke suyu örneklerinin genel kalite parametreleri

| Örnek | pH | İletkenlik $\mu\text{S}/\text{cm}$ | Toplam Sertlik mg CaCO ₃ /L | TOK mg C/L | ÇOK mg C/L |
|----------|------|---------------------------------------|--|------------------|------------------|
| S1 | 7.03 | 338 | 136 | 2.99 | 2.71 |
| S2 | 7.32 | 365 | 182 | 3.88 | 2.28 |
| S3 | 7.28 | 351 | 176 | 3.58 | 2.33 |
| S4 | 7.34 | 467 | 188 | 4.41 | 3.46 |
| S5 | 7.32 | 352 | 175 | 3.32 | 2.23 |
| S6 | 7.27 | 381 | 188 | 2.93 | 2.49 |
| S7 | 7.41 | 258 | 102 | 1.97 | 2.05 |
| S8 | 7.07 | 357 | 140 | 3.68 | 3.66 |
| S9 | 6.99 | 300 | 134 | 2.37 | 2.39 |
| S10 | 6.87 | 416 | 164 | 2.05 | 1.86 |
| En az | 6.87 | 258 | 102 | 1.97 | 1.86 |
| En çok | 7.41 | 467 | 188 | 4.41 | 3.66 |
| Ortalama | - | 358.5 | 158.5 | 3.12 | 2.55 |

Sulardaki iletkenlik, suyun elektrik iletme kapasitesini gösterip, suda bulunan toplam çözünmüş madde miktarına işaret eden genel bir parametre olarak kabul edilebilmektedir. Toplam çözünmüş katılar başlıca inorganik tuzlar (başta kalsiyum ve magnezyum olmak üzere, potasyum, sodyum, bikarbonatlar, klorür ve sülfatlar) ve suda az miktarda çözünmüş organik maddelerden oluşmaktadır. Sulardaki toplam çözünmüş madde (TÇM) doğal kaynaklı olabileceği gibi, genellikle kanalizasyon, yağmur suyu, endüstriyel atıksu ve su arıtımında kullanılan kimyasallardan, ya da şebeke sisteminde kullanılan boruların kalitesi ve yapısından kaynaklanabilmektedir. İçme suyunda iletkenlik ölçümleri, çözünmüş iyon miktarıyla ilgili kalitatif bir ölçüt sağlamakta, ancak iyonların özellikleri ve birbirleri arasında oluşabilen reaksiyonlar hakkında bilgi vermemektedir. Şebekeden alınan su örneklerinin iletkenlik ölçümleri 258–467 $\mu\text{S}/\text{cm}$ değerleri arasında değişim sergilemektedir. Bu değerler TSE, WHO ve EPA tarafından belirlenen sınır değerlerin içinde olmakla birlikte en yüksek değer S4 örneğinde gözlenmiştir. Örneklerdeki sertlik parametresi 102-188 $\text{mg CaCO}_3/\text{L}$ arasında değişim göstermektedir. Tablo 5'ten de görülebileceği gibi yıllık ortalamaların 80.2-169 $\text{mg CaCO}_3/\text{L}$ arasında değiştiği göz önüne alındığında sertlik derecesindeki bu değişimlerin örnekleme zamanı ile ilgili olabileceği düşünülmektedir.

Şebeke suları için TOK değerleri 1.97-4.41 mg C/L ve ÇOK değerleri ise 1.86-3.66 mg C/L arasında değişmektedir. En çok TOK değeri S4 örneğinde saptanmış olmakla birlikte en büyük ÇOK değeri S8 örneğinde bulunmuştur. Her iki örneğin de değişik bölgelerden alınmış olduğu düşünüldüğünde, ölçülmüş değerler arasındaki bu farklılığın havzaların genel özelliklerinden kaynaklanabileceği düşünülebilmektedir (Tablo 2).

Toplam organik karbon değerleri sularda bulunan organik madde yükünün bütünsel ifadesi olarak tanımlanmaktadır. Bununla birlikte ÇOK, işlevsel (operasyonel) olarak 0.45 μm 'den küçük olan tüm organik maddeler olarak tanımlanmaktadır (Silveira, 2005). Sanal ortamda yayımlanmış olan İSKİ raporları TOK veya ÇOK değerlerini kapsamamaktadır. Buna karşılık şebeke sularının dezenfeksiyon amacıyla klorlanması sonucu önem kazanan serbest klor (mg/L), koliform bakteri sayımı ve toplam trihalometan (THM, $\mu\text{g/L}$) ölçümleri rapor edilmektedir (Tablo 1 ve Tablo 5). Bu bağlamda ÇOK değerlerini elde etmek için kullanılan filtrasyon işleminin su bünyesinde bulunabilecek mikrobiyolojik kaynaklı kirleticileri uzaklaştırdığı da düşünüldüğünde aradaki farkın biyolojik içerikli kirlenmeye işaret ettiği ve koliform bakteri sayımıyla dolaylı olarak ilişkilendirilebilir nitelikte olduğu söylenebilmektedir. Doğal organik maddelerin aktif klor ile reaksiyonu sonucu oluşan ve kanserojenik özellikleri bilinen başlıca dezenfeksiyon yan ürünleri olan THM miktarlarına dünya çapında sınırlamalar getirilmiştir (Tablo 1). Tablo 5' de belirtilen ve yıl boyunca izlenen THM değerleri ortalamasının bu sınırlamaların oldukça altında seyrettiği saptanmıştır. Diğer taraftan, 2005 yılında yapılan bir çalışmada (Bekbölet vd., 2005) Ömerli ve Büyükçekmece baraj göllerinden beslenen şebeke suyunda, yine aynı çalışmada sergilenen İtalya Alento bölgesi örneğine (75,6 $\mu\text{g/L}$) kıyasla yaklaşık iki misli yüksek THM değerleri saptanmıştır (sırasıyla: 159.4 $\mu\text{g/L}$ ve 128.5 $\mu\text{g/L}$). Her iki baraj gölüne ait şebeke sularının, dezenfeksiyon yan ürünlerinin oluşum kapasitesine göre değerlendirilmeleri durumunda, gerek yıl boyunca gösterdiği salınımlar gerekse yıllık ortalama THM değerleri açısından bu değerlerin oldukça düşük düzeyde olduğu anlaşılmaktadır (Tablo 5). Dezenfeksiyon yan ürünlerinin sınır değerlerin altında bulunması ve koliform bakteri sayımının tüm örneklerde 0 EMS/100 mL olarak rapor edilmiş olması etkin bir dezenfeksiyon işleminin gerçekleştirildiğini göstermektedir.

Dezenfeksiyon yan ürünlerinin sınır değerlerin altında bulunması ve koliform bakteri sayımının tüm örneklerde 0 EMS/100 mL olarak rapor edilmiş olması etkin bir dezenfeksiyon işleminin gerçekleştirildiğini göstermektedir. Ancak, doğal organik maddelerin derişimi, giderimi ve yapısal değişimleri üzerine bilgi verememektedir. Kaba bir yaklaşımla şebeke sularının arıtılması sırasında doğal organik madde miktarındaki etkili azalmaya paralel olarak THM miktarlarında gözlenebilir bir düşüşün sergilendiği söylenebilmektedir.

Tablo 5. İstanbul ili arıtma tesisi çıkışı su kalite parametrelerine ait yıllık değişim ve ortalama değerler (İSKİ, 2006)*

| Arıtma Tesisi | pH | Bulanıklık NTU | Toplam Sertlik mg CaCO ₃ /L | Serbest klor, mg Cl ₂ /L | Toplam THM µg/L |
|---------------|-----------|-------------------|---|--|---------------------|
| Büyük Çekmece | 7.25-7.40 | 0.2-0.4 (0.23) | 147-194 (169) | 1.0-1.5 (1.13) | 22.5-60 (45.4) |
| İkitelli | 7.10-7.50 | 0.2-0.4 (0.28) | 110-145 (128) | 1.0-1.5 (1.11) | 19.5-39.3 (25.8) |
| Kağıthane | 7.00-7.40 | 0.1-0.3 (0.18) | 130-164 (145) | 0.90-1.4 (1.10) | 8.9-30.4 (19.4) |
| Ömerli | 6.80-7.20 | 0.3-0.7 (0.38) | 97-165 (119) | 0.8-1.6 (1.10) | 17.5-40.1 (28.6) |
| Emirli | 6.50-6.80 | 0.2-0.6 (0.37) | 69-117 (80.2) | 0.7-1.6 (1.05) | 14.4-25.5 (20.2) |
| Ömerli | 6.70-7.00 | 0.2-0.6 (0.38) | 68-124 (81.3) | 0.9-2 (1.27) | 4.2-37.3 (20.3) |
| Osmaniye | 6.70-7.40 | 0.2-0.6 (0.37) | 101-131 (111) | 0.7-1.4 (0.98) | 19-39.7 (29.1) |

* Değerler en az-en çok şeklinde ve parantez içinde ise ortalama değer olarak verilmiştir.

Şişe suyu örneklerinin genel kalite parametreleri açısından değerlendirilmesi

Şehirde sıklıkla tüketilen şişe suları, geniş pazar payından dolayı, çoğunlukla yerel su kaynaklı olmaktan uzaktır. Tüketilen suların büyük çoğunluğu antropojenik etkilerden uzak, kaynak sularından kaptajlama yoluyla elde edilip ilave bir arıtım görmeksizin şişelenmiş suları teşkil etmektedir. Buna ek olarak, son yıllarda piyasaya kaynak menşeli olmayan ancak sırasıyla, çok aşamalı filtrasyon, ultraviyole (UV) ışıkla arıtım, ters osmoz, aktif karbon filtrasyonu, son filtrasyon ve ozonlama işlemlerinden geçirilerek temizliği güvence altına alınan sular da katılmıştır. Karşılaştırma amacıyla, piyasadaki toplanan şişe suyu örnekleri için pH, iletkenlik, toplam sertlik ve çözünmüş organik madde içeriği sonuçları en az, en çok ve ortalama değerler olarak tabloda verilmiştir (Tablo 6).

Piyasada sık rastlanan şişe sularına ait ölçülen değerlerin gerek Türk Standartları Enstitüsü TS 266 (2005), gerekse dünya çapında içme suyu standartlarını belirleyen kurumlarca belirlenen limit değerler (WHO; EPA ve EC) çerçevesinde bulunduğu gözlenmiştir. Adı geçen tüm standartlarda içme sularına ilişkin pH aralığı 6.5 alt sınırında verilirken bu parametre ile ilgili en üst sınır Avrupa topluluğu tarafından 9.5 olarak be-

lirtilmiştir. İncelenen içme sularının bu sınır değerler içinde kaldığı gözlenmekle birlikte; N7 örneği için pH en yüksek değerde tespit edilmiş olup, bunu N3 ve N10 su örnekleri takip etmiştir. Bu sular için bulunan toplam sertlik değerleri pH değerlerine nazaran daha yüksek bir salınım gösterirken, örnekler arasında % 90'ı bulan farklılıklara rastlanmıştır. Şişe suyu örneklerinde toplam sertlik miktarları en çok 92 mg CaCO₃/L olarak şebeke suyu örneklerine göre % 50 daha az bulunmaktadır.

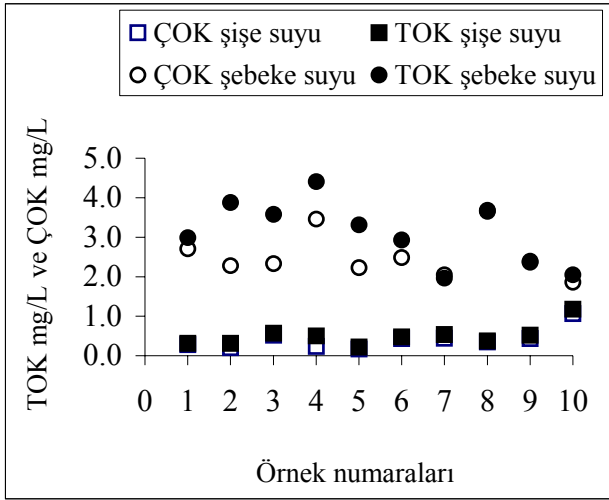
Şişe suyu örneklerine ait iletkenlik ölçümleri grup örnek içinde oldukça farklı düzeyde değişim göstermektedir. Ancak her iki grup örnek sonuçları karşılaştırıldığında, şebeke suyu örneklerinin ortalama değerlerinin içme suyu örnekleri için saptanmış bulunan en çok değere yakın bulunduğu saptanmıştır (Tablo 4 ve Tablo 6). Bu nedenle, diğer su kalite parametreleri ile karşılaştırılabilir bir açıklama getirilememektedir.

Yapılan çözünmüş organik madde ölçümlerinde, en çok TOK değeri N10 örneğinde, en az ise N5 örneğinde saptanmıştır. Buna paralel olarak en yüksek ÇOK değeri yine N10 örneği için 1.07 mg C/L ve en düşük ÇOK değeri ise yine N5 örneği için 0,167 mg C/L bulunmuştur.

Tablo 6. Şişe suyu örneklerinin genel kalite parametreleri

| Örnek | pH | İletkenlik μS/cm | Toplam sertlik mg CaCO ₃ /L | TOK mg C/L | ÇOK mg C/L |
|--------------------|------------|---------------------|---|---------------|---------------|
| N1 | 7.12 | 68.9 | 32 | 0.313 | 0.279 |
| N2 | 6.99 | 13.5 | 12 | 0.315 | 0.204 |
| N3 | 7.41 | 178 | 92 | 0.571 | 0.523 |
| N4 | 6.77 | 26.3 | 24 | 0.508 | 0.236 |
| N5 | 6.80 | 23.8 | 20 | 0.224 | 0.167 |
| N6 | 7.18 | 124 | 56 | 0.477 | 0.434 |
| N7 | 7.55 | 60.3 | 72 | 0.539 | 0.448 |
| N8 | 6.96 | 112 | 32 | 0.374 | 0.354 |
| N9 | 6.92 | 114 | 50 | 0.523 | 0.436 |
| N10 | 7.39 | 328 | 52 | 1.18 | 1.07 |
| En az-En çok değer | 6.77 -7.55 | 13.5- 328 | 12-92 | 0.224-1.18 | 0.167-1.07 |
| Ortalama değer | - | 105 | 44 | 0.502 | 0.415 |

Tüm örneklere ait TOK ve ÇOK miktarlarının değişimlerinin incelenmesi sonucu şişe suyu örneklerinin şebeke suyu örneklerine nazaran çok daha düşük seviyede organik madde içerdikleri anlaşılmaktadır (Şekil 1).



Şekil 1. Tüm su örneklerine ait TOK (mg/L) ve ÇOK (mg/L) değerleri

Şişe suyu için örnekler arası değişimler fazla olmamakla birlikte şebeke sularında gerek örnekler arası gerekse TOK ve ÇOK değerleri arasında oldukça önemli derecede farklılıklar saptanmıştır. TOK ve /veya ÇOK değerlerinin oluşabilecek DYÜ potansiyeli ile doğrudan ilişkili olduğu bilinmektedir. Ancak, nicel sonuçlara dayanarak doğrudan yorum yapılabilmesi, çok örnekli ve işletme parametrelerinin de dikkate

alındığı matematiksel modellerin uygulanması ile gerçekleştirilebilmektedir.

Buna karşılık organik maddelerin yapısal özelliklerinin incelenmesi DYÜ oluşum reaktivitelerine farklı bir bakış getirmektedir. Bu amaçla, UV/görünür bölge spektroskopisi ve floresans spektroskopisi kullanılarak ölçümler yapılmıştır.

Şebeke suyu ve şişe suyu örneklerinin spektroskopik parametreler açısından değerlendirilmesi

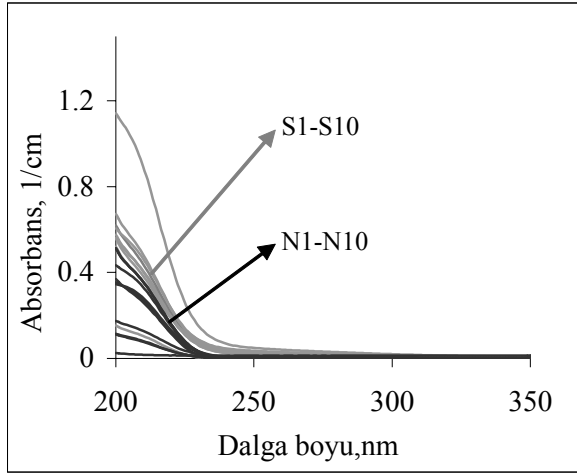
Tüm su örneklerinin UV/görünür bölge ve floresans spektrumları incelenmiştir.

UV/görünür bölge spektroskopisi

Tüm spektrumların genel yapısı doğal organik maddeleri temsilen kullanılan hümik ve fulvik asitlerin UV/vis spektrumlarına eşdeğer görünüm sergilemektedir (Uyguner ve Bekbolet, 2005a) (Şekil 2).

Örneklerin genelde renk içermemeleri, 350 nm'den sonra belirgin bir absorpsiyon değerinin saptanamaması ile açıklanabilmektedir. Şebeke ve içme sularının 200-800 nm dalga boyu aralığında alınan UV/görünür bölge spektrumlarında 235 nm'den itibaren bir hareketliliğe rastlanmamakla beraber 200-235 nm aralığındaki sıralama genelde ÇOK değerlerine paralel olarak bir azalmayı takip etmektedirler (Şekil 2). Kümülatif olarak bakıldığında, şebeke sularının

200-235 nm aralığındaki absorbans değerlerinin, ticari içme sularıyla karşılaştırıldığında, yaklaşık iki kat daha yüksek olduğu gözlenmiştir.



Şekil 2. Şebeke ve şişe suyu örneklerinin UV/görünür bölge spektrumları

Tablo 7. Su örnekleri için UV_{220} (1/cm) ve $SUVA_{220}$ (mg/L cm) değerleri

| Örnek | UV_{220} 1/cm | $SUVA_{220}$ L/mg cm | Örnek | UV_{220} 1/cm | $SUVA_{220}$ L/mg cm |
|-------|--------------------|-------------------------|-------|--------------------|-------------------------|
| S1 | 0.211 | 0.078 | N1 | 0.129 | 0.46 |
| S2 | 0.212 | 0.093 | N2 | 0.014 | 0.069 |
| S3 | 0.194 | 0.083 | N3 | 0.117 | 0.22 |
| S4 | 0.441 | 0.13 | N4 | 0.342 | 1.45 |
| S5 | 0.187 | 0.084 | N5 | 0.0352 | 0.21 |
| S6 | 0.233 | 0.094 | N6 | 0.149 | 0.34 |
| S7 | 0.232 | 0.11 | N7 | 0.0621 | 0.14 |
| S8 | 0.186 | 0.051 | N8 | 0.159 | 0.45 |
| S9 | 0.0428 | 0.018 | N9 | 0.115 | 0.26 |
| S10 | 1.01 | 0.54 | N10 | 0.158 | 0.15 |

Doğal sularda bulunan organik maddelerin derişimini ifade edebilmek için 254 nm dalga boyunda ölçülen absorbans değeri (UV_{254} , 1/cm) eşdeğer bir parametre olarak kullanılabilir. Ancak, örneklerin 254 nm dalga boyunda önemli ve karşılaştırılabilir derecede absorbans değeri vermemeleri nedeni ile ($UV_{254} < 0.010$ 1/cm) tüm su örnekleri için ultraviyole bölgede 220 nm dalga boyunda saptanmış bulunan absorbans değerleri (UV_{220} , 1/cm), Tablo 7’de verilmiştir. Ayrıca Spesifik Ultraviyole absorbansı ($SUVA_{254}$, UV_{254} /organik madde miktarı, L/mg cm) tanımına bir yaklaşım olarak

$SUVA_{220}$ (L/mg cm) değerleri hesaplanarak ifade edilmişlerdir (Tablo 3).

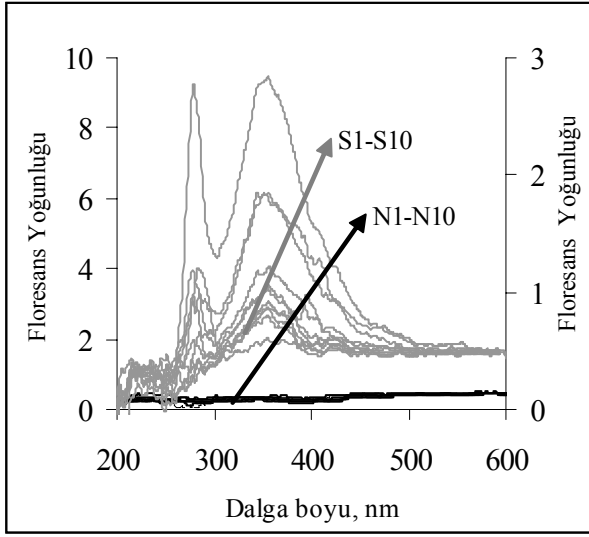
$SUVA_{254}$ (L/mg m) değerlerinin 4’den büyük olması durumunda organik yapının hidrofobik, 3’ten küçük olması halinde ise daha çok hidrofilik özellikte olduğu ifade edilmektedir (Kitiş vd., 2001, Uyguner ve Bekbölet, 2005 a). $SUVA_{254}$ değerinin yüksek olması aynı zamanda dezenfeksiyon işlemi sırasında doğal organik maddelerin daha fazla reaktivite gösterdiğini belirtmektedir. Ancak, gerek UV_{220} (1/cm) gerekse $SUVA_{220}$ (L/mg cm) değerlerinin yorumlanması konusunda tüm örneklerde bulunabilecek nitrat gibi aynı dalga boyu bölgesinde absorbans verebilecek bileşenlerin olası girişimi göz önünde bulundurulmalıdır.

Floresans Spektroskopisi

Sağladığı yüksek orandaki çözünürlük ve pik ayırımı sayesinde özellikle kimyasal niteliği bilinmeyen çözeltilerin analizinde senkron taramalı floresans spektroskopisi ayrıntılı sonuçlar vermektedir (Senesi, 1990; Santos vd., 2001; Peuravuori vd., 2002). Literatürde doğal sularda ve doğal sularda bulunan organik maddelere model maddeler olarak kabul edilen hümik ve fulvik asitlerin yapısal özelliklerine yönelik floresans spektroskopisi yönteminin uygulandığı araştırmalar bulunmaktadır (Marhaba ve Kochar, 2000; Li ve Korshin, 2002, Uyguner ve Bekbölet, 2005b).

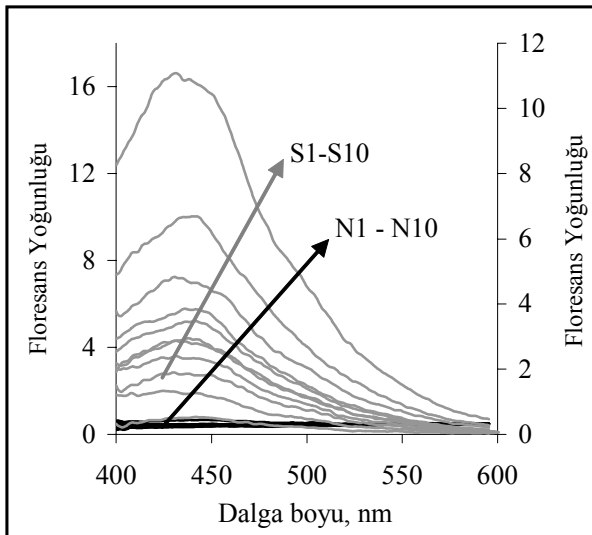
Şebeke ve şişe suyu örneklerinde yapılan floresans senkron tarama ile elde edilen emisyon spektrumları arasında, kümülatif açıdan bakıldığında, şişe sularında önemli derecede bir hareketliliğe rastlanmamakla beraber, şebeke sularından alınan örneklerde başlıca 280 nm ve 356 nm aralığında olmak üzere pik değerler görülmektedir (Şekil 3). Senkron tarama için seçilen dalga boyu aralığının ($\Delta\lambda$) 18 nm olduğu göz önünde bulundurulduğunda, musluk sularının uyarıldığı dalga boyu olan 262 nm, 254-280 nm aralığına karşılık gelmektedir. Fenolik maddeler, anilin türevleri, benzoik asitler, polienler ve polisiklik aromatik hidrokarbonlar için $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin bu aralıkta gerçekleştiği (Chin vd., 1994; Gauthier vd., 1987) düşünüldüğünde, 262

nm dalga boyunda uyarılan suların verdiği emisyon piklerinin, içme sularındaki organik maddelerin farklı floroforlarına işaret ettiği söylenebilir.



Şekil 3. Şebeke ve şişe suyu örneklerinin senkron tarama floresans spektrumları

Öte yandan, şebeke sularının 350 nm'de uyarılması sonucu elde edilen spektrumlar (Şekil 4), doğal organik maddeler için literatürde verilmiş olan (Uyguner vd., 2007) spektrumlara benzeyen geniş, hareketsiz ve yaklaşık 450 nm'de belirli bir pik yüksekliğine sahip profiller vermiştir.



Şekil 4. Şebeke ve şişe suyu örneklerinin emisyon floresans spektrumları

Bu spektrumlar senkron spektrumlarda olduğu gibi farklı dalga boylarında pikler vermemekle beraber, şişe suları için elde edilen emisyon spektrumlarıyla karşılaştırıldığında, senkron taramalı spektrumlarda olduğu gibi ÇOK ölçüm sonuçlarıyla örtüşen bir sıralama verebildiği görülmektedir. Şebeke suyu numunelerinin senkron taramalı spektrumlarında vermiş oldukları 280 ve 356 nm dalga boylarındaki azalan yoğunlukları için gözlenen sıralamanın, ÇOK değerlerindeki azalmayla paralellik göstermesi bu dalga boylarının organik kaynaklı bileşenleri belirlemede önemli olduğunu göstermektedir. Bu bağlamda, içme suyu analizinde senkron taramalı floresans spektroskopisi uygulamalarında bu dalga boylarının metodolojik bir öneme sahip oldukları da söylenebilmektedir.

Bazı örneklerin (S4, S9 gibi) 350 nm'de uyarılmış emisyon spektrumlarında 450 nm'de vermiş oldukları floresans yoğunlukları, senkron tarama ile elde edilen yoğunluk değerleriyle paralellik göstermektedir. İncelenen şişe sularının emisyon spektrumlarının floresans yoğunluğu değerlerinin uygulanan yöntemle bağlı olmaksızın dar bir aralıkta değişim gösterdiği saptanmıştır (Tablo 8).

Tablo 8. Şişe suyu örneklerinin pik dalga boylarındaki floresans yoğunlukları

| Örnek | Emisyon F.Y. (450 nm) | Senkron Tarama F.Y. (280 nm) | Senkron Tarama F.Y. (356 nm) |
|-------|-----------------------|------------------------------|------------------------------|
| N1 | 0.363 | 0.069 | 0.330 |
| N2 | 0.405 | 0.344 | 0.234 |
| N3 | 0.514 | 0.592 | 0.358 |
| N4 | 0.380 | 0.105 | 0.259 |
| N5 | 0.421 | 0.117 | 0.243 |
| N6 | 0.447 | 0.069 | 0.330 |
| N7 | 0.478 | 0.196 | 0.345 |
| N8 | 0.654 | 0.328 | 0.375 |
| N9 | 0.383 | 0.326 | 0.295 |
| N10 | 0.387 | 0.217 | 0.284 |

Buna karşın, Tablo 9'da verilen senkron taramalı emisyon spektrumlarında hem 280 nm hem de 356 nm dalga boylarında saptanan floresans yoğunluğu değerleri şebeke suyu örneklerinde sap-

tanmış olan değerlerden farklı olmakla birlikte karşılaştırılabilir seviyede bulunmuştur.

Tablo 9. Şebeke suyu örneklerinin pik dalga boylarındaki floresans yoğunlukları

| Örnek | Emisyon F.Y. (450 nm) | Senkron Tarama F.Y. (280 nm) | Senkron Tarama F.Y. (356 nm) |
|-------|-----------------------|------------------------------|------------------------------|
| S1 | 6.19 | 0.500 | 1.85 |
| S2 | 2.64 | 0.561 | 1.03 |
| S3 | 2.22 | 0.909 | 0.859 |
| S4 | 10.4 | 2.74 | 2.84 |
| S5 | 2.68 | 0.325 | 0.918 |
| S6 | 3.65 | 1.12 | 1.22 |
| S7 | 4.41 | 0.831 | 1.79 |
| S8 | 3.26 | 0.301 | 1.06 |
| S9 | 1.82 | 0.238 | 0.799 |
| S10 | 1.16 | 0.373 | 0.373 |

Sularda bulunan organik maddelerin nicel oranlarına bağlı olmaksızın nitel olarak benzeşim gösterebildikleri ve farklı spektroskopik analiz yöntemleri ile değerlendirilebileceği anlaşılmaktadır.

Sonuçlar

Bu çalışmada, İstanbul ili içerisinde farklı su kaynaklarından beslenen şebekeleri temsil etmek üzere rastgele alınan su örnekleriyle, yine İstanbul ili bölgesinde satılmakta olan ticari şişe suları genel su kalite parametreleri ve spektroskopik özellikler açısından incelenmiş ve ortaya çıkan profilin değerlendirilmesi yapılmıştır.

Ticari amaçlı satılan şişe sularının genel olarak kalite parametrelerine büyük uyum gösterdiği gözlenmiş ve şebeke suyu ile ilgili yapılan kıyaslarda büyük ölçüde şahit özelliği gösterebileceği anlaşılmıştır. Örneklerin spektroskopik incelenmesi, özellikle floresans spektroskopisindeki farklı teknik yaklaşımların organik bileşenleri belirlemede önemli olduğu anlaşılmıştır.

Teşekkür

Bu çalışma Boğaziçi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından BAP 05S103 ve 06S106 kodlu projeler ile desteklenmiştir. Teşekkür ederiz.

Kaynaklar

- APHA/AWWA/WPCP, (1998). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19th Edition, American Public Health Association, Washington DC.
- Bekbölet, M., Uyguner, C.S., Selçuk, H., Rizzo, L., Nikolaou, A.D., Meriç S. ve Belgiorno, V., (2005). Application of oxidative removal of NOM to drinking water and formation of disinfection by-products, *Desalination*, **176**, 155-166.
- Chin, Y.P., Aiken, G., ve O'Loughlin, E., (1994). Molecular weight, polydispersity, and spectroscopic properties of aquatic humic substances. *Environmental Science and Technology*, **28**, 1853-1858.
- Gauthier, T.D., Seltz, W.R., ve Grant, C.L., (1987). Effects of structural and compositional variations of dissolved humic materials on pyrene *K*, values, *Environmental Science and Technology*, **21**, 3, 243-248.
- Kitiş, M., Karanfil, T., Kilduff, J.E. ve Wigton, A., (2001). The reactivity of natural organic matter to disinfection by-products formation and its relation to specific ultraviolet absorbance, *Water Science and Technology*, **43**, 2, 9-16.
- Li, C.W., ve Korshin, G.V., (2002). Studies of metal-binding sites in natural organic matter and their role in the generation of disinfection by-products using lanthanide ion probes, *Chemosphere*, **49**, 6, 629-636.
- Marhaba, T.F., ve Kochar, I.H., (2000). Rapid prediction of disinfection by-product formation potential by fluorescence, *Environmental Engineering and Policy*, **2**, 1, 29-36.
- Peuravuori, J., Koivikko R. ve Pihlaja, K. (2002). Characterization, differentiation and classification of aquatic humic matter separated with different sorbents: synchronous scanning fluorescence spectroscopy, *Water Research*, **36**, 4552-4562.
- Rook, J.J., (1974). Formation of haloforms during chlorination of natural waters. *Proceedings of the society for water treatment and examination*, **23**, 234-243.
- Santos, E.B.H., Filipe, O.M.S., Duarte, R.M.B.O., Pinto, H. ve Duarte A.C., (2001). Fluorescence as a tool for tracing the organic contamination from pulp mill effluents in surface waters, *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, **28**, 364-371.
- Senesi, N., (1990). Molecular and quantitative aspects of the chemistry of fulvic acid and its interactions with metal ions and organic chemicals

- Part II: The fluorescence spectroscopy approach. *Analytica Chimica Acta*, **232**, 77-106.
- Silveira, M.L.A. (2005). Dissolved organic carbon and bioavailability of N and P as indicators of soil quality, *Scientia Agricola*, **62**, 5, 502-508.
- TS 266, (2005). İnsani tüketim amaçlı sular hakkında yönetmelik, *Türk Standartları*, Ankara.
- Uyguner, C.S. ve Bekbolet, M., (2005)a. Implementation of spectroscopic parameters for practical monitoring of natural organic matter, *Desalination*, **176**, 47-55.
- Uyguner, C.S. ve Bekbolet, M., (2005)b. Evaluation of humic acid photocatalytic degradation by UV-vis and fluorescence spectroscopy, *Catalysis Today*, **101**, 3-4, 15, 267-274.
- Uyguner C.S., Bekbolet M., ve Swietlik J., (2006). *Natural Organic Matter: Definitions and characterization*, in Nikolau, A., Rizzo, L., Selçuk, H., (Eds), *Control of Disinfection Byproducts in Drinking Water Systems*, Nova Publishers, Hauppauge NY,
- Uyguner, C.S., Suphandag, S.A., Kerc, A., ve Bekbolet, M., (2007), Evaluation of adsorption and coagulation characteristics of humic acids preceded by alternative advanced oxidation techniques, *Desalination*, **210**, 183-193.
-
- USEPA (2002). Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı. Drinking water contaminants, <http://www.epa.gov/safewater/contaminants/index.html>, (14.03.2007)
- EC (1998). Avrupa Birliği İçme Suyu Direktifi, http://europa.eu.int/lex/pri/en/oj/dat/1998/l_330/l_33019981205en00320054.pdf, (14.03.2007)
- WHO (1999). Dünya Sağlık Teşkilatı, Guidelines for drinking-water quality, http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq0506.pdf (16.03.2007)
- İstanbul Su ve Kanalizasyon İdaresi <http://www.iski.gov.tr>, (5.3.2007)

Ön çökeltme çamuru fermentasyon ürünlerinin biyolojik besi maddesi gideren sistemlerde kütle dengesi üzerine etkisi

Emine UBAY ÇOKGÖR*, Seda OKTAY, Didem OKUTMAN TAŞ, Gülsüm Emel ZENGİN, Nazik ARTAN, Derin ORHON

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

Özet

Ön çökeltme çamuru fermentasyonunun kolay ayrışabilir organik madde oluşturma potansiyeli ve karbon, azot ve fosfor üzere oluşan ön çökeltme ürünlerinin kütle dengesine olan etkisi, laboratuvar ortamında, 20°C sabit sıcaklıkta gerçekleştirilen kesikli deneyler ile incelenmiştir. Fermentasyon sonucunda, ön çökeltme çamurundaki uçucu askıda katı madde'nin %18'den %30'a varan oranlarda çözünmüş biyolojik ayrışabilir KOİ'ye dönüştürüldüğü gözlenmiştir. Fermentasyon sonrasında, çözünmüş KOİ'nin %85'inin uçucu yağ asitlerinden oluştuğu belirlenmiştir. Uçucu Yağ Asitlerinin (UYA) dağılımı, %47 asetik asit, %35 propiyonik asit, %9 bütirik asit ve %9 valerik asit olarak bulunmuştur. Toplamda oluşan UYA'ların KOİ karşılığı 1.38 mg KOİ/ mg UYA olarak hesaplanmıştır. Biyolojik fermentasyon sonrasında elde edilen ve toplam uçucu yağ asitlerinin yaklaşık yarısını oluşturan asetat, denitrikasyon ve biyolojik besi maddesi gideren sistemlerde çok önemli bir karbon kaynağıdır. Ön çökeltme çamurunun fermentasyonu sonucunda, çözünmüş azot üretiminde 0.7 - 3.6 mg NH₄-N/g KOİ ve çözünmüş fosfor üretiminde 0.3 - 0.8 mg PO₄-P/g KOİ dönüşüm oranları belirlenmiştir. Fermentasyon ürünlerinin, 0.4'ten 0.1'e doğru düşen anoksik hacmin proses hacmine oranı (V_{DN}/V) çalıştırma koşullarına bağlı olarak ön çökeltme çıkış akımında denitrifikasyon potansiyelini (N_{DP}) %10 - 20 arasında arttırdığı görülmüştür. Fermente olmuş ön çökeltme çamurunun üst fazının geri kazanılabilen kısmı, çıkış akımının kolay ayrışabilir KOİ içeriğini %5 ve aynı zamanda çözünmüş azot ve fosfor içeriğini de %2 arttırabilmektedir.

Anahtar Kelimeler: Aktif çamur, besi maddesi giderimi, çökelebilen KOİ, fermentasyon ürünleri, KOİ bileşenleri, kolay ayrışabilir KOİ, ön çökeltme.

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

Makale metni 08.06.2007 tarihinde dergiye ulaşılmış, 20.06.2007 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 30.10.2007 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Effect of primary sludge fermentation products on mass balance for biological nutrient removal system

Extended abstract

Nutrient removal from wastewater is the main concern, especially in areas sensitive to eutrophication. Coastal zones open to touristic activities require wastewater treatment involving maximum nutrient control in order to maintain the delicate balance between excessive land use and desired water quality. Effective biological nitrogen and phosphorus removal requires full utilization of the internal pool coming from the process influent. In most cases, primary settling is the commonly prescribed step before biological wastewater treatment. It removes a significant portion of the influent COD, around 30 to 40% in domestic sewage. Primary settling step is sometimes omitted to increase the internal carbon potential in cases where the magnitude of the COD available in the influent is critically limiting for the desired level of nutrient removal. It is a fact that, the nature and the biodegradation rate of the available carbon are important factors for an efficient system operation. The COD fractionation identifying fractions with different biodegradation rates has been a milestone in understanding and modeling the substrate utilization, especially in nutrient removal. This study evaluates mass balance applicable to internal organic carbon pool of domestic sewage in terms of different COD fractions, with the specific objective of investigating the potential of simple (uncontrolled) primary sludge fermentation for the generation of readily biodegradable substrate. Fermentation products were also evaluated by means of respirometric analyses.

Batch experiments were conducted, at 20°C constant temperature, to investigate the potential of primary sludge fermentation for the generation of readily biodegradable substrate and to evaluate the effect of primary sludge fermentation products on mass balance including nitrogen and phosphorus.

Limited fermentation without pH control converted 17% of the particulate COD removed from sewage by means of primary settling to simpler soluble compounds, mainly to VFAs through acidification of the sludge in the fermenter. Experimental evaluation shows that fermentation converted between 18 to 30% of the initial volatile suspended solids (VSS) in

the sludge into soluble biodegradable COD. Approximately 85% of the soluble COD is volatile fatty acids after the fermentation process. The net yield giving the fraction of the total COD in the primary sludge converted into volatile fatty acids (VFA's) varied in the range of 0.095 to 0.19 g VFA COD/g COD. The average fraction of the VFA's in fermentation is 47% acetic acid, 35% propionic acid, 9% butyric acid and 9% valeric acid. Based on these observations, the COD equivalent of VFA was calculated as 1.38 mg COD/mg VFA. The recoverable fraction of the fermented sludge supernatant was calculated to have the potential of increasing the biodegradable COD content of the primary effluent by 5% and the readily biodegradable COD in the effluent by 30%.

The results clearly showed that the predominant fermentation products are always acetic and propionic acid, independent of the values of the operational parameters. The most important volatile fatty acids obtained during the biological fermentation process is acetate with approximately half of total VFA concentration, which is one of the most important carbon source for denitrification and biological nutrient removal processes. Ammonium and phosphate release during biological fermentation process were less than 1% and 2%, respectively. Therefore, the fermentation may be used directly in the BNR process without any separation of ammonia and phosphate. Primary settling reduced N_{DP} of the raw sewage by 17 to 29%, approaching the level of the COD fraction removed as V_{DN}/V ratio increases. Fermentation products provided an additional denitrification potential of around 2 mg N/L, increasing N_{DP} of the primary effluent in the range of 10 to 20% depending on the gradual decrease of the operating V_{DN}/V ratio from 0.4 to 0.1. Model simulation indicated that fermentation products could improve the biological P removal potential of the primary effluent reducing the effluent P concentration from 2.7 mg P/L to 0.6 mg P/L. The recoverable fraction of the fermented sludge supernatant may potentially increase the readily biodegradable COD content of the primary effluent by 5% and soluble nitrogen and phosphorus content by 2%.

Keywords: Activated sludge, nutrient removal, settleable COD, fermentation products, COD fractionation, readily biodegradable COD, primary settling.

Giriş

Atıksularda besi maddesi giderimi, özellikle ötrofikasyona hassas bölgelerde çok önemlidir. Turistik aktivitelerin yoğun olduğu sahil şeritlerinde, mümkün olan en üst seviyede alan kullanımını ve istenilen su kalitesini sağlamak için, yüksek seviyede besi maddesi kontrolü gerekmektedir. Aktif çamur sistemleri ile biyolojik arıtma günümüzde hala en çok tercih edilen besi maddesi giderme yöntemleri arasında yer almaktadır. Besi maddesinin yüksek giderimi, aktif çamurdaki karbon kaynağının en etkin biçimde kullanılmasını gerektirmektedir. Besi maddesi giderimi için organik karbon kütle dengesinin basit stokiyometrisi hem teorik hem de deneysel olarak daha önceki çalışmalarda incelenmiştir (Wentzel vd., 1989; Henze vd., 1995; Orhon ve Artan, 1994). Genelde kullanılan yöntem, kütle dengesinin kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ) gibi geleneksel karbon parametreleri ile ifadesi şeklindedir. Giriş akımındaki karbon miktarının stokiyometrik olarak yeterliliği, girişteki KOİ/N ve KOİ/P oranlarından belirlenebilmektedir. Orhon ve Artan (1994), denitrifikasyon prosesi için KOİ/N oranını, seçilen çamur yaşında gözlenen heterotrofik dönüşüm katsayısına bağlı olarak 4 ila 6 arasında değiştiğini belirtmişlerdir. Benzer kütle dengeleri, ileri fosfor giderimi yapılan sistemler için de verilmiştir (Wentzel vd., 1989; Henze vd., 1995). Genellikle, yüksek KOİ konsantrasyonuna veya düşük TKN/KOİ (0.05) ve TP/KOİ (0.01) oranına sahip atıksularda, biyolojik besi maddesi gideren sistemler iyi bir performansla işletilebilmektedir (Banister vd., 1998).

Nitrifikasyon ve denitrifikasyonun ortak kullanıldığı sistemlerde, KOİ'nin bir kısmının oksijen ile okside olmasından ötürü, KOİ/N gereksinimi teorikte belirlenen değerden daha yüksektir. Bu oran genelde 5 - 10 g KOİ/g N arasında değişmektedir. İleri biyolojik fosfor gideren sistemlerde fosfor salınması için de fermente olmuş substrat, özellikle uçucu yağ asiti şeklinde gerekmektedir ve bu kolay ayrışabilir maddeler aynı zamanda denitrifikasyon prosesinde de kullanılmaktadır (Randall vd., 1992; Rössle ve Pretorius, 2001). Bu nedenle, fosfor gideriminin de olduğu sistemlerde, 8 - 15 g KOİ/g N gibi

çok daha yüksek oranlar gerekmektedir (Henze ve Mladenovski, 1991).

Ön çökeltme genellikle biyolojik arıtmanın hemen öncesindeki adım olarak tanımlanmaktadır. Bu işlem, evsel atıksulardan giriş KOİ değerinin %30 - 40'ını giderebilmektedir. Söz konusu adım, bazı durumlarda giriş karbon potansiyelini arttırmak ve besi maddesi gideriminde gerekli limitlere ulaşmak için iptal edilebilmektedir. Fakat ardışık azot ve fosfor gideren sistemlerde, karbon kaynağına olan rekabetli gereksinim bu prosesleri daha karmaşık bir hale getirebilmektedir. Bu sistemlerde etkin bir işletim için, mevcut karbonun biyolojik ayrışma hızı, ortamdaki besi maddesi/karbon oranlarından çok daha önem kazanmaktadır. Denitrifikasyon potansiyeli, toplam organik karbonun farklı biyolojik ayrışma özelliklerine sahip KOİ bileşenleri olarak dağılımına bağlıdır (Sözen vd., 2002).

Özellikle besi maddesi gideren sistemlerde, farklı biyolojik ayrışma hızlarına sahip KOİ bileşenlerinin belirlenmesi, besi maddesi kullanımının anlaşılması ve modellenmesinde çok önemli bir adım olmuştur (Henze, 1992; Orhon ve Çokgör, 1997; Çokgör vd., 1998). Bu yaklaşım ile mevcut toplam KOİ'deki biyolojik ayrışabilen ve inert KOİ bileşenleri belirlenebilmekte ve biyolojik olarak ayrışabilen KOİ ise kendi arasında, kolay ayrışabilen KOİ, (S_S), hızlı hidroliz olabilen KOİ, (S_H) ve yavaş ayrışabilen partiküler KOİ, (X_S) olarak sınıflandırılmaktadır. Orhon vd. (2002), mevcut ayrışma hızlarındaki farklılıklardan dolayı, ön çökeltme sonrasında çökelebilen, (X_{SS}) ve çökelemeyen KOİ, (X_S) olarak partiküler KOİ'yi de kendi arasında ikiye ayırmışlardır. Farklı özelliklerdeki çözülmüş ve partiküler KOİ bileşenlerinin tanımlanması, aktif çamurun davranış ve performansını belirlemede kullanılan, çok bileşenli mekanistik modellerin geliştirilmesinde temel oluşturmuştur.

Günümüzde en çok kullanılan modellerden biri olan Aktif Çamur Model No.1 (ASM1), S_S 'in basit moleküllerden oluştuğu ve heterotrofik biyokütlenin büyümesinde tek kullanılan substrat olduğu varsayımı üzerine kurulmuştur. Yavaş ayrışan substrat bileşenleri olan S_H ve X_S 'in ise daha kompleks maddelerden oluştuğu

düşünülmüş ve ancak hidroliz sonrasında S_5 'e dönüştürüldükten sonra kullanıldığı öngörülmüştür. Heterotrofik büyüme için enerji gerekmektedir. Yavaş ayrışan substratların hidrolizinde ise enerji ve elektron alıcısı gerekmemektedir. Model aynı zamanda heterotrofik biyokütle için, ölüm-yenilenme prosesini (Henze vd., 1987) veya içsel solunum prosesini (Orhon ve Artan, 1994) içermektedir. Aktif Çamur Modeli No.3 (ASM3), ASM1'in organik karbon gideriminin modifiye edilmiş şekli olarak önerilmiştir (Gujer vd., 1999). Bu modele göre bütün S_5 önce içsel solunum ürünü olarak depolanmaktadır. Bu proses enerji gerektirmektedir ve bu enerji de oksijenli solunumdan karşılanmaktadır. Söz konusu modelde aynı zamanda depolanan ürünlerin heterotrofik büyüme için tek substrat olduğu varsayılmaktadır. Biyolojik aşırı fosfor giderimi ile ilgili olarak Aktif Çamur Modeli No.2d (ASM 2d) sıkça kullanılmaktadır.

Ön çökeltme uygulaması ile, atıksuda mevcut olan organik karbonun büyük bir kısmı uzaklaştırılmaktadır (Orhon vd., 2002). Fakat gerçekte ön çökeltme ile giderilen bu organik karbon, yavaş ayrışabilen yapısından ötürü, azot ve fosfor giderimi için çok elverişli olmamaktadır. Bu nedenle, gerçek bir değerlendirmede çökelebilen bu yavaş ayrışan KOİ bileşeni besi maddesi gideriminde karbon kaynağı olarak ele alınmamalıdır. Fakat bu bileşen kolay ayrışabilen KOİ oluşumuna katkısı olan bir bileşen olarak değerlendirilmelidir. Kanallarda uzun bekleme süreleri esnasında, arıtma tesislerindeki anaerobik ortamlarda veya önfermentörlerde bu bileşenin fermentasyonu, ilave kolay ayrışabilir KOİ üretimi için en ucuz yol olarak görülmektedir (Hatziconstantinou vd., 1996; Bannister ve Pretorius, 1998; Münch ve Koch, 1999). Biyolojik fermentasyon, atıksu arıtma tesislerinde oluşan çamurun anaerobik biyolojik asidifikasyonu esasına dayanmaktadır. Günümüzde ön çökeltme çamuru fermentörleri düşük organik yükte çalışan biyolojik besi maddesi gideren tesislerde, sistem verimini arttırmak için yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Bunlarda temel işlem, kompleks organik maddelerin daha basit yapıdaki asetik ve propiyonik asit gibi uçucu yağ asitlerine anaerobik ortamda parçalanmalarıdır.

Ön fermentörlerde, UYA konsantrasyonu, yavaş ayrışabilen maddelerin kolay ayrışabilen KOİ'ye (S_5) ve sonra da S_5 'in UYA'lara fermentasyonu ile artmaktadır (Randall vd., 1992; Rössle ve Pretorius, 2001).

Bu çalışmada, evsel atıksudaki farklı KOİ bileşenleri üzerinden organik karbon kütle dengesi oluşturulmuştur ve ön çökeltme çamurunun fermentasyonunun kolay ayrışabilir substrat oluşumu üzerine etkisi belirlenmiştir. Ayrıca, ön çökeltme çamuru fermentasyonunun azot ve fosfor kütle dengeleri üzerine olan etkileri hem deneysel hem de ASM1 ve ASM3 modelleri yardımıyla incelenmiştir.

Materyal ve yöntem

Çalışmada kullanılan ön çökeltme çamuru, İstanbul'da bulunan Ataköy Atıksu Arıtma Tesisi'nden (AAT) temin edilmiştir. Çalışmanın ilk aşamasında ön çökeltmenin giriş ve çıkış akımlarında detaylı bir karakterizasyon çalışması yapılmış ve hem konvansiyonel parametreler hem de KOİ bileşenleri için kütle dengeleri kurulmuştur. Ön çökeltme çamuru numuneleri, 2 saatlik hidrolitik bekletme süresi ile çalıştırılan ön çökeltme tankının alt akımından alınmış ve 20 litre'lik kaplarda 4°C'de muhafaza edilmiştir. Çalışmanın ikinci aşamasında, laboratuvar ortamında, 10 litre hacime sahip silindirik şeklindeki pH kontrolsüz bir fermentörde, 20°C sabit sıcaklıkta, tesisten alınan ön çökeltme çamurlarının fermentasyonu gerçekleştirilmiştir. Fermentör homojeniteyi sağlamak için, 150 rpm hızda, mekanik bir karıştırıcı ile sürekli olarak karıştırılmıştır. Anaerobik şartlar, fermentörün kapağının sıkı bir şekilde kapatılması ile sağlanmıştır. Fermentasyon esnasında, UYA'ların 6 türü (asetik asit, propiyonik asit, bütirik asit, izobütirik asit, valerik asit ve izovalerik asit), askıda katı madde (AKM), uçucu askıda katı madde (UAKM) ve KOİ parametreleri düzenli olarak alınan örneklerde izlenmiştir. Deneyler, KOİ ve UYA parametreleri dışında bütün parametreler için Standart Metodlar'da (1995) belirtildiği gibi gerçekleştirilmiştir. KOİ ve UYA numuneleri fermentörden günde üç defa 30 mL olarak alınmış ve alınır alınmaz hemen santrifüj edilmiş ve 0.45 µm membran filtrelerden UYA kaybını en-

gellemek için pozitif basınç altında süzülmüştür. AKM ve UAKM parametrelerinin belirlenmesinde Whatman GF/C cam-elyafı filtreler kullanılmıştır. KOİ ölçümleri ISO 6060 (1986)'da tanımlandığı şekilde gerçekleştirilmiştir. UYA kompozisyonu gaz kromatografik yöntem ile (ATI Unicam 610 Series, FID detektörü) iç çapı ve uzunluğu sırasıyla 0.53 mm ve 10 m olan kapiler kolon kullanılarak yapılmıştır. UYA konsantrasyonları KOİ'ye, uygun katsayılar kullanılarak çevrilmiştir (1.067 asetik asit; 1.514 propiyonik asit; 1.818 bütirik ve izobütirik asit; 2.039 valerik ve izovalerik asit). Deneyler esnasında pH değerleri 5.8 ile 7 arasında değişim göstermiştir. Fermentasyonun sonu, görülen en yüksek UYA konsantrasyonu ile belirlenmiş ve bu noktada alınan numunelerde, toplamda, çökeltme sonrasındaki üst fazda ve süzölmüş atıksuda KOİ bileşenleri respirometrik yöntemler ile belirlenmiştir. Sonuçlar, ASM1 ve ASM3 modelleri kullanılarak değerlendirilmiştir. Oksijen tüketi hızı (OTH) ölçümleri, bilgisayar bağlantılı Manoterm RA-1000 respirometre ile gerçekleştirilmiştir.

Deneyisel çalışma sonuçları

Ön çökeltme kütle dengesi

Ön çökeltme çamurundan alınan numunelerde gerçekleştirilen fermentasyon deneylerine paralel olarak, Ataköy AAT girişinden alınan günlük kompozit numunelerde atıksu karakterizasyonu yapılmıştır. Alınan bu numuneler iki saat süresince basit çökeltmeye bırakılmış ve çökeltme sonrasında çöken çamurun özellikleri incelenmiştir.

Deneyisel karakterizasyon çalışmaları sonucunda, giriş akımının karakteristik özelliği, ortalama toplam KOİ (C_{T0}), 445 mg/L, çözünmüş KOİ (S_{T0}), 155 mg/L, partiküler KOİ (X_{T0}), 290 mg/L olarak belirlenmiştir. Bulunan bu ortalama toplam KOİ, daha önceden yapılan bir çalışmada verilen 425 mg/L (Orhon vd., 2002) değeri ile son derece uyumludur. Bu sonuç aynı zamanda tesise gelen ortalama KOİ değerinin çok değişmediğinin de bir göstergesidir. Giriş akımında, ortalama toplam askıda katı madde (AKM) ve uçucu askıda katı madde (UAKM) değerleri sırasıyla 210 mg/L ve 180 mg/L olarak ölçülmüştür. Bu değerlerin birbirine oranı UAKM/AKM, 0.86

olarak belirlenmiştir. Toplam Kjeldahl azotu (TKN) ve toplam fosfor (TP) değerleri de sırasıyla, 43 mg/L ve 8.7 mg/L olarak saptanmıştır.

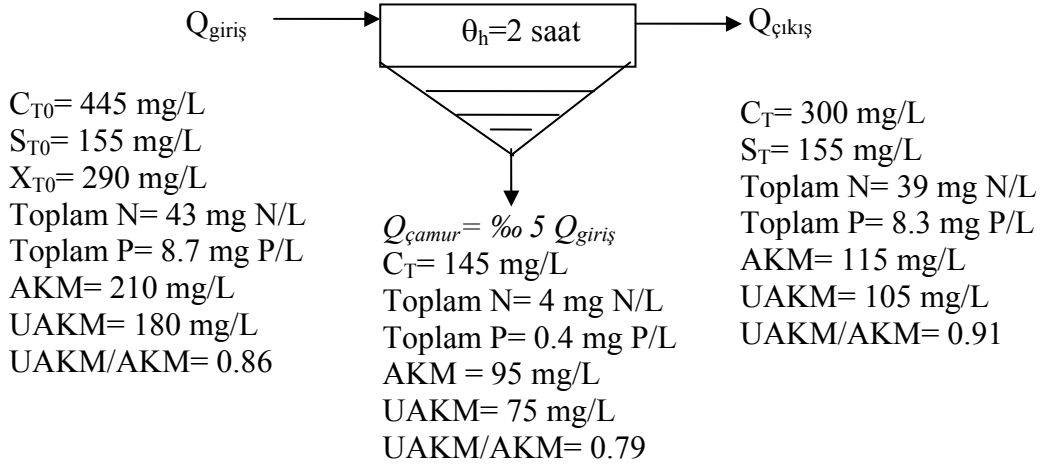
Ön çökeltme sonrasında giriş akımındaki KOİ'nin %32'si (145 mg/L) giderilmiştir ve bu sonuç daha önceden literatürde evsel atıksuların basit çökeltmesi için belirtilen %30 - 35 değerleri ile uyumludur. Ön çökeltme ile aynı zamanda %45 AKM (95 mg/L), %42 UAKM (75 mg/L) giderimi sağlanmıştır. Bu da inorganik yapıdaki maddelerin daha hızlı çökeltme özelliğinden dolayı UAKM/AKM oranında 0.79 değerine düşüş ile sonuçlanmıştır. Çalışılan atıksuyun bölgesel olarak gözlemlenen yapısındaki değişikliklerden ötürü, bu çalışmada belirlenen AKM giderim oranı literatürde genelde verilen giderim oranından (%60 - 70) daha düşüktür. Çamurdaki partiküler KOİ içeriği 1.53 mg KOİ/mg AKM ve 1.93 mg KOİ/mg UAKM olarak hesaplanmıştır. Ön çökeltme sonrasında TKN ve TP'deki giderim oranları sırasıyla %9 ve %5 şeklindedir. Ön çökeltme etrafındaki basit kütle dengesi Şekil 1' de gösterilmektedir.

Ön çökeltme çamurunun fermentasyonu

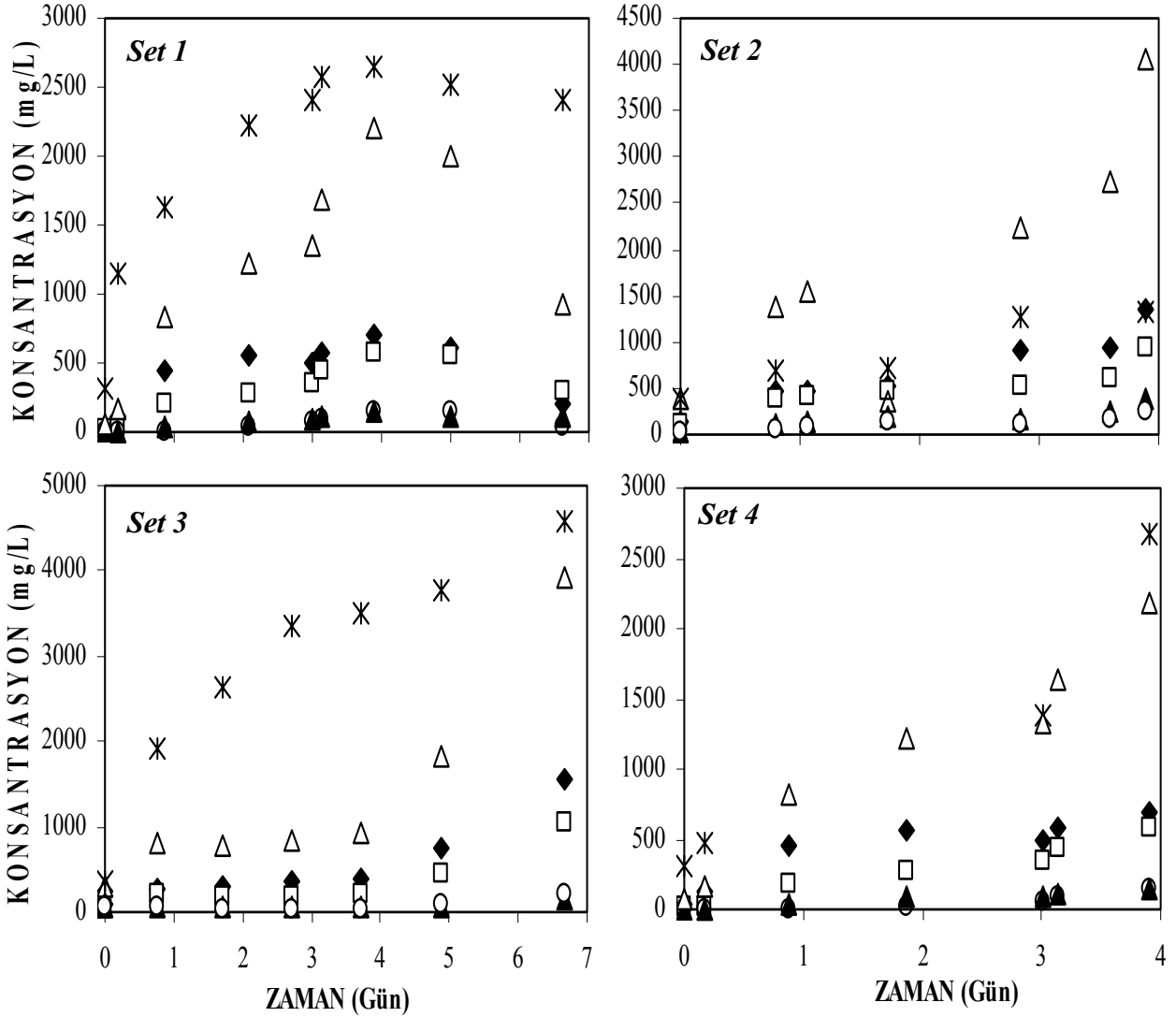
Ön çökeltme çamurunun fermentasyonunun UYA üretimine katkısı, laboratuvar ölçekli 20°C sabit sıcaklıkta çalıştırılan kontrolsüz fermentörde incelenmiştir. Çalışma, Ataköy arıtma tesisinden, ön çökeltme tankının alt akımından farklı günlerde alınan dört çamur numunesi üzerinde gerçekleştirilmiştir.

Deneyler esnasında oluşan UYA'lar, alınan numunelerde sürekli olarak izlenmiştir. Dört set için UYA ve KOİ oluşumları Şekil 2'de verilmektedir. Her dört set için de asidifikasyon adımı uçucu yağ asitleri konsantrasyonlarındaki düşüşten de anlaşılacağı üzere 3 ila 7 gün içerisinde tamamlanmaktadır. Asidifikasyon sonundaki deneylerden elde edilen sonuçlar Tablo 1'de verilmektedir. Bu sonuçlardan da görüldüğü gibi test edilen çamurun özelliğine ve işletme koşullarına bağlı olarak asidifikasyon sonunda çözünmüş KOİ değeri 2000 - 4000 mg/L arasında değişmektedir. KOİ değerindeki bu artış asidifikasyon sonucunda oluşan UYA'lardan kaynaklanmaktadır.

E. Ubay Çokgör ve diğerleri



Şekil 1. Ön çökeltme tankı için kütle dengesi



Şekil 2. Ön çökeltme çamurunun fermentasyonu sonrasında dört set için KOİ ve UYA profilleri (* SKOİ Δ UYA ◆ Asetik Asit □ Propionik Asit ○ Bütirik Asit ▲ Valerik Asit)

Tablo 1. Asidifikasyon adımı sonunda önemli parametrelerdeki değişimler

| SET No | Zaman (gün) | AKM/UAKM (mg/L) | UYA (mgUYA/L) | UYA (mgKOİ/L) | Çözünmüş KOİ (mgKOİ/L) | TKN/ÇTKN (-) | NH ₄ -N (mg N/L) | TP/ÇP (-) | PO ₄ -P (mg P/L) |
|--------|----------------|-----------------|---------------|---------------|------------------------|--------------|-----------------------------|-----------|-----------------------------|
| 1 | t ₀ | 13000/10500 | 55 | 65 | 315 | 705/100 | 15 | 33/16 | 16 |
| | t ₄ | | 1580 | 2210 | 2650 | 705/160 | 77 | 33/30 | 28 |
| 2 | t ₀ | 25000/19500 | 280 | 375 | 390 | 1100/350 | 22 | 60/30 | 17 |
| | t ₄ | | 2915 | 4060 | 4640 | 1100/380 | 37 | 60/39 | 34 |
| 3 | t ₀ | 18800/15600 | 205 | 310 | 370 | 530/44 | 22 | 98/41 | 11.4 |
| | t ₇ | | 2945 | 3915 | 4585 | 530/258 | 118 | 98/74 | 19.4 |
| 4 | t ₀ | 15300/11400 | 70 | 90 | 300 | 880 | 56 | 92/23 | 7.5 |
| | t ₃ | | 1150 | 1710 | 2050 | 880 | 84 | 92/80 | 18.1 |
| Ort. | t ₀ | 18025/14250 | 153 | 210 | 345 | 805/165 | 29 | 71/28 | 13 |
| | t ₅ | | 2148 | 2975 | 3480 | 805/266 | 79 | 71/56 | 25 |

Fermentasyon sonucu oluşan UYA tür dağılımına bakıldığında, toplam uçucu yağ asitlerinin %50'sini asetik asit, %30'unu propiyonik asit ve geri kalan %20'sinin de bütirik ve valerik asitinden oluştuğu görülmüştür. Bu sonuçlar kapsamında toplamda oluşan UYA'larının KOİ eşdeğeri 1.38 mg KOİ/ mg UYA olarak hesaplanmıştır. Tablo 2'de verilen bu sonuçlar aynı çamur ile daha önceden gerçekleştirilen çalışmalardaki sonuçlar (Çokgör vd., 2006) ve literatürde verilen, 1.33 - 1.41 arasında değişen KOİ/UYA oranları ile uyumludur (Pitman vd., 1992; Randall vd., 1992; Üçışık, 2001).

Fermentasyon ürünlerinin kütle dengesine etkisi

Ön çökeltme çamurunun fermentasyonu sonucunda çamurdaki UAKM'nin %18 - 30'unun çözünmüş KOİ'ye dönüştüğü görülmüştür. Genelde asidifikasyon adımının başarısı hidroliz olabilen organik maddelerin UYA'lara dönüşerek çözünmüş biyolojik ayrışabilen KOİ'ye katkıda bulunması ile tanımlanmaktadır. UYA'ya dönüşen toplam KOİ miktarını gösteren net dönüşüm oranı da bu amaçla kullanılan bir parametredir. Bu değer, 0.13 g UYA/g KOİ ortalama değerine sahip olup; 0.095 ila 0.19 g UYA/g KOİ arasında değişmektedir. Bannister ve Pretorius (1998) benzer deneylerde, net dönüşüm oranı için daha düşük olan 0.05 - 0.11 g UYA/g KOİ aralığını vermişlerdir. Ataköy Atıksu Arıtma Tesisi ön çökeltme çamurunun fermentasyonu sonucunda, çözünmüş azot üre-

timi için 0.7 - 3.6 (ortalama 2.1) mg NH₄-N/g KOİ ve çözünmüş fosfor üretimi için 0.3 - 0.8 (ortalama 0.55) mg PO₄-P/g KOİ dönüşüm oranları bulunmuştur. Asidifikasyonun derecesini gösteren bir diğer parametre de fermentasyon sonrasında, toplam çözünmüş KOİ, (ÇKOİ) içindeki UYA oluşumundan kaynaklanan KOİ miktarıdır. Bu çalışmada elde edilen ortalama oran 0.85 g UYA KOİ/g ÇKOİ şeklindedir. Farklı setlerde bu orandaki değişim %83 - 88 gibi dar bir aralıkta gözlenmiştir. Bu sonuçlar aynı zamanda daha önceden de literatürde verilmiş olan %85 - 96 (Eastman, 1977) ve %87 - 95 (Christensson vd., 1998) oranlarıyla uyum içindedir.

Şekil 1'de verilen ön çökeltme tankı etrafındaki basit kütle dengesi çerçevesinde, evsel atıksudaki toplam KOİ'nin yaklaşık %30'unun basit çökeltme sonrasında çökebilir özellikte olduğu belirlenmiştir. Ön çökeltme sonrasında giderilen KOİ miktarı 145 mg/L'dir. Atıksudan basit kütle dengesi çerçevesinde, evsel özellikte ön çökeltme yoluyla giderilen bu partiküler KOİ'nin %17'si bu çamurun fermentasyonu sonrasında başta UYA'lar olmak üzere daha basit çözünmüş bileşenlere dönüşmektedir. Pratik bir yaklaşım ile yoğunlaştırma mekanizması sonrasında, üst fazın sadece %60'ı geri kazanılabilir ve belki biyolojik arıtma ünitelerine geri devir ettirilebilir. Bu şekilde, girişteki karbon geri kazanımı çökelmiş KOİ'den %10 veya arıtılmış 1 litre atıksu başına 14 mg kolay ayrışabilir KOİ ola-

rak elde edilir. Bu miktarlar, ham atıksuda toplam KOİ'nin %3'ünü ve ön çökeltme çıkış akımındaki KOİ'nin %5'ini oluşturmaktadır. Fermentörün üst fazının sisteme geri devri, ön çökeltme çıkışındaki S_{T1}/C_{T1} oranını %51.6'dan %53.8'e yükseltmiştir.

DeneySEL veriler sonucunda biyolojik fermentasyon esnasında az miktarda azot (%1) ve fosfor (%2) salınımı görülmüştür. Bu salınımlar sonucunda ön çökeltme çıkış akımında KOİ/N oranı 7.82'den 8.0'e ve KOİ/P oranı 36.7'den 37.6'ya yükselmiştir. Bu nedenle, fermentasyon işlemi ileri besi maddesi gideren sistemlerde azot ve fosfor ayrımı yapılmadan doğrudan kullanılabilir. Fermentasyon ürünlerinin kütle dengesine olan etkisi şematik olarak Şekil 3'te verilmektedir.

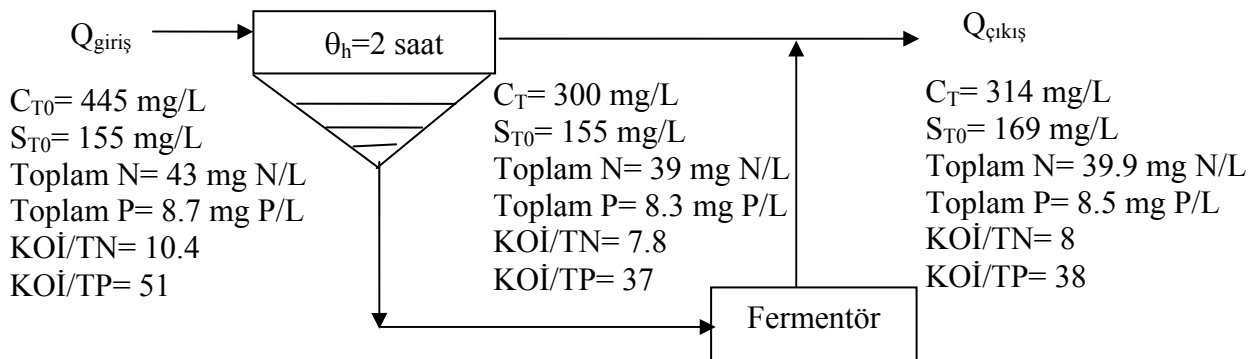
KOİ bileşenleri için ön çökeltmedeki kütle dengesi

KOİ gibi genel parametreler üzerinde gerçekleştirilen kütle dengeleri aslında elverişli olsa da, besi maddesi giderimi açısından, mevcut olan kullanılabilir, biyolojik olarak ayrışabilen organik karbonun tam bir göstergesi olarak uygun

bir parametre değildir. KOİ bileşenlerinin belirlenmesi son yıllarda, farklı hızdaki biyolojik ayrışabilme özelliğine sahip bileşenlerin tanımlanmasında son derece önem kazanmıştır (Henze, 1992; Orhon ve Artan, 1994). Bu yaklaşım ile kolay ayrışabilen KOİ, S_S , hızlı hidroliz olabilen KOİ, S_H , yavaş ayrışabilen KOİ, X_S , çözülmüş inert KOİ, S_I , ve partiküler inert KOİ, X_I belirlenebilmektedir. Bu çalışmada belirlenen ön çökeltme tankının etrafındaki ham ve çökelmiş atıksu kompozisyonları detaylı bir şekilde Şekil 4'te verilmektedir. Bu değerlendirme sonucunda, ön çökeltmede giderilen KOİ, partiküler inert KOİ'nin, (X_I) bir kısmı ve çökelebilen ve çok yavaş biyolojik ayrışma hızına sahip olan X_{SS} 'den oluşmaktadır. Fermentasyon sonucunda sisteme geri devrettirilen üst akımda ise sisteme kolay ayrışabilen KOİ, S_S verilmektedir. Şekil 4'te de gösterildiği gibi fermentörün üst fazının sisteme geri devri, atıksuda ön çökeltme çıkış akımında, kolay ayrışabilen KOİ içeriğinde %31 artış sağlayacak ve toplam biyolojik ayrışabilir KOİ değerini 265 mg/L'den 279 mg/L'ye çıkaracaktır (%5 artış).

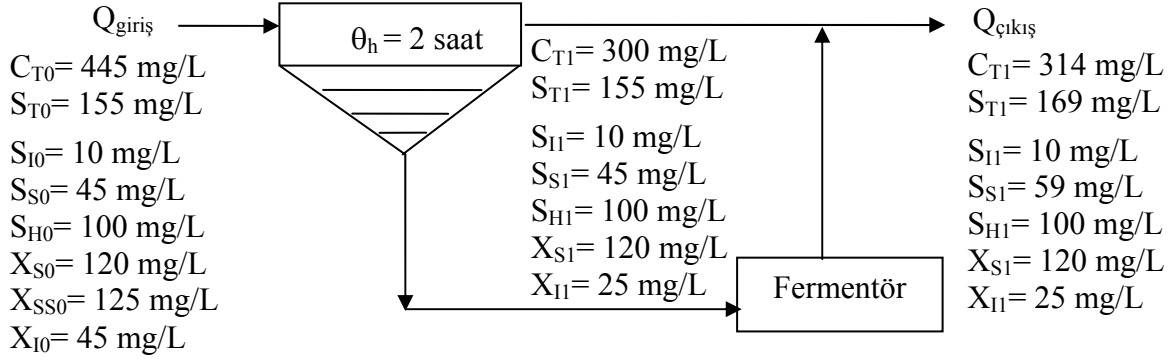
Tablo 2. Farklı setlerde uçucu yağ asiti dağılımları

| SET No | Asetik asit ağırlığı (%) | Propiyonik asit ağırlığı (%) | Bütirik asit ağırlığı (%) | Valerik asit ağırlığı (%) | KOİ/UYA oranı (g KOİ/g UYA) |
|-----------------|--------------------------|------------------------------|---------------------------|---------------------------|-----------------------------|
| 1 | 45 | 36 | 10 | 10 | 1.39 |
| 2 | 46 | 32 | 13 | 9 | 1.40 |
| 3 | 53 | 35 | 5 | 7 | 1.32 |
| 4 | 54 | 31 | 8 | 7 | 1.40 |
| Ortalama | 50 | 33 | 9 | 8 | 1.38 |



Şekil 3. Fermentasyon ürünlerinin kütle dengesine etkisi

Ön çökeltme çamuru fermentasyonu



Şekil 4. Fermentasyon ürünlerinin KOİ bileşenlerine etkisi

Fermentasyon ürünlerinin besi maddesi giderimine etkisi

Fermentasyon ürünlerinin besi maddesi giderimine olan etkisi, denitrifikasyon prosesinin tanımlanması için basit proses stokiyometrisine dayanan kavramlar kullanıldığından, fosfor giderimini göstermek için ise model simülasyonlarına gereksinim duyulduğundan azot ve fosfor parametreleri için ayrı ayrı incelenmelidir. Azot giderimini belirlemede, anoksik ortamda mevcut organik biyolojik ayrışabilir KOİ için elektron alıcısı gereksinimine karşılık azot miktarı olarak tanımlanan, denitrifikasyon potansiyeli (N_{DP}), en uygun parametredir. Denitrifikasyon potansiyeli aynı zamanda atıksudaki kolay ve yavaş ayrışabilir KOİ bileşenleri ve içsel solunum parametreleri ile aşağıdaki şekilde gösterilebilir:

$$N_{DP} = N_{SS} + V_{DN}/V\eta(N_{XS} + N_{ER}) \quad (1)$$

Burada, N_{SS}, N_{XS} ve N_{ER} sırasıyla, kolay ayrışabilir KOİ, yavaş ayrışan KOİ ve içsel solunum için denitrifikasyon potansiyelleridir. V_{DN} reaktördeki anoksik hacim, η ise denitrifikasyon için kullanılan düzeltme katsayısıdır. Proses stokiyometrisine dayanarak, her N_{DP} bileşeni aşağıdaki şekilde tanımlanabilir (Sözen vd., 2002):

$$N_{SS} = (1-Y_H)S_{S1}/2.86 \quad (2)$$

$$N_{XS} = (1-Y_H)X_{S1}/2.86 \quad (3)$$

$$N_{ER} = (1-f_E)b_H\Theta_{XE}Y_H/(1+b_H\Theta_{XE})(S_{S1}+X_{S1})/2.86 \quad (4)$$

Bu eşitliklerde Y_H heterotrofik dönüşüm oranı, b_H içsel solunum katsayısı ve Θ_{XE} efektif çamur yaşıdır.

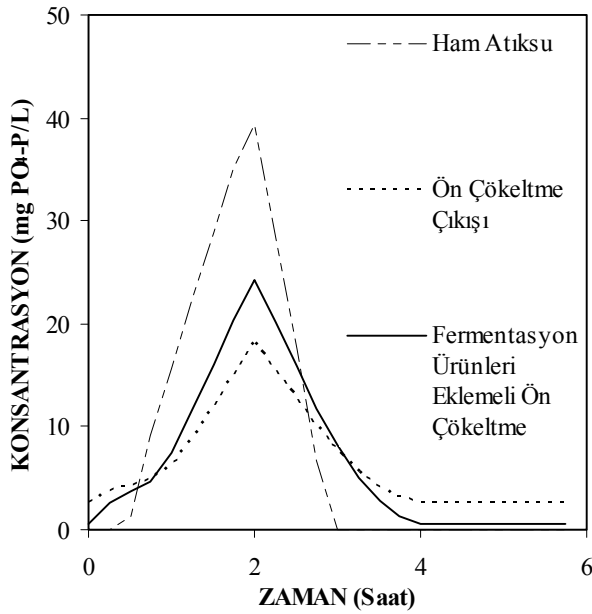
Fermentasyon ürünlerinin N_{DP}'ye olan katkısı, her çevrimde 4 saatlik proses evresine (T_P = 4 saat) ve 1 saatlik atıksu beslemesine (T_F = 1 saat) sahip günde 4 çevrimle çalıştırılan ardışık kesikli bir reaktörde (T_C = 6 saat) eşitlik (1-4) yardımıyla hesaplanmıştır. Hesaplamalar, Θ_X = 10 saat, Y_H = 0.63 gr hücre KOİ/KOİ, b_H = 0.14 /gün, anoksik reaktör, η = 0.8 ve f_E = 0.2 seçilerek yapılmıştır. Anoksik hacmin proses hacmine oranı (V_{DN}/V), efektif çamur yaşı (Θ_{XE}) ve net heterotrofik dönüşüm oranına (Y_{NH}) bağlı olarak 0.1 ve 0.4 arasında değişmiştir. Ham atıksu, ön çökeltme çıkış akımı ve fermentasyon üst fazını da kapsayan ön çökeltme çıkış akımı için N_{DP} değerleri farklı V_{DN}/V oranlarında hesaplanmış ve sonuçlar Tablo 3'te verilmiştir. Bu tablodan da görüldüğü gibi, ön çökeltme sonrasında ham atıksuyun N_{DP}'sinde, V_{DN}/V oranlarındaki artışa da bağlı olarak %17'den 29'a varan bir düşüş görülmüştür. Fermentasyon ürünleri, ön çökeltmenin N_{DP}'sini, V_{DN}/V=0.1 koşulunda, %21 arttırmışlardır. V_{DN}/V oranlarındaki artışa bağlı olarak fermentasyon ürünlerinin N_{DP}'deki pozitif etkisi %10.5 seviyelerine düşmüştür. Bütün farklı işletim koşulları için, N_{DP}'deki değişim 2 mg N/L civarında sabit kalmıştır.

Fermentasyon ürünlerinin fosfor giderimi üzerine olan etkisi sadece fosfor gideriminin yürütüldüğü, aynı ardışık kesikli reaktör düzeneyinde incelenmiştir. İleri biyolojik arıtma için, denitrifikasyon için kullanılan basit stokiyometrik yaklaşım yeterli olmadığından model simülasyonu gerekmektedir. Model simülasyonu ASM2d modeli (Henze vd., 1995) ve AQUASIM bilgisayar programı (Reichert, 1998) kullanılarak

Tablo 3. Fermentasyon ürünlerinin denitrifikasyon potansiyeline etkisi

| V_{DN}/V | θ_{XE} (gün) | Y_{NH} (g KOİ/g KOİ) | N_{DP} | | |
|------------|------------------------|---------------------------|------------|--------------------|--|
| | | | Ham atıksu | Ön çökeltme çıkışı | Ön çökeltme çıkışı fermentasyon ürünleri ilaveli |
| 0.10 | 6.7 | 0.38 | 10.6 | 8.7 | 10.5 |
| 0.20 | 7.5 | 0.36 | 16.4 | 12.5 | 14.5 |
| 0.30 | 8.6 | 0.35 | 22.6 | 16.5 | 18.6 |
| 0.40 | 10 | 0.33 | 29.2 | 20.8 | 23.0 |

gerçekleştirilmiştir. İki saatlik havasız fazda ($T_M/T_P = 0.5$) gerçekleştirilen model simülasyonunun sonuçları Şekil 5'te verilmiştir.



Şekil 5. Ön çökeltmenin ve fermentasyon ürünlerinin biyolojik fosfor giderimine etkisi

Ham atıksuda, ön çökeltme yapılmadan tam bir fosfor giderimi sağlanmıştır. Ön çökeltme sonrasında, biyolojik proses çıkış akımındaki PO_4-P 'unun değeri 2.7 mg/L olarak belirlenmiş ve bu değer fermentasyon ürünleri ilaveli ön çökeltme çıkışında 0.6 mg/L seviyelerine düşmüştür.

Sonuçlar

pH kontrolü yapılmadan fermentasyon, ön çökeltme ile atıksudan ayrılan partiküler KOİ'nin %17'sini genellikle çamurun asidifikasyonu ile UYA'lar gibi daha basit yapıda çözülmüş bile-

şenlere çevirmiştir. Oluşan çözülmüş KOİ'nin %85'i başta asetik ve propiyonik asit olmak üzere kısa zincirli uçucu yağ asitlerinden oluşmaktadır. Toplamda oluşan UYA yüzdeleri de göz önüne alındığında UYA'ların KOİ eşdeğeri olarak 1.38 mg KOİ/mg UYA katsayısı belirlenmiştir. Fermente olmuş çamurun üst fazının geri kazanılabilen kısmının, ön çökeltme çıkış akımındaki biyolojik ayrışabilen KOİ içeriğini %5 ve kolay ayrışabilen KOİ içeriğini ise %30 arttırdığı belirlenmiştir. Fermentasyon ürünlerinin, 0.4'ten 0.1'e doğru düşen V_{DN}/V çalıştırma koşullarına bağlı olarak ön çökeltme çıkış akımında N_{DP} 'yi %10 - 20 arasında arttırdığı görülmüştür. Model simülasyonu sonrasında fermentasyon ürünlerinin aynı zamanda biyolojik fosfor giderme potansiyelini de arttırdığı belirlenmiştir.

Teşekkür

Bu çalışma Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından ICTAG C018 nolu proje ile desteklenmiştir.

Kaynaklar

- Bannister, S.S. ve Pretorius, W.A., (1998). Optimization of primary sludge acidogenic fermentation for biological nutrient removal, *Water SA*, **24**, 1, 35-41.
- Christensson, M., Lie, E., Jönsson, K., Johansson, P. ve Welander, T., (1998). Increasing substrate for polyphosphate accumulating bacteria in municipal wastewater through hydrolysis and fermentation of sludge in primary clarifiers, *Water Environment Research*, **70**, 2, 138-144.
- Çokgör, E.U., Sözen, S., Orhon, D. ve Henze, M., (1998). Respirometric analysis of activated sludge

- behaviour I. Assessment of the readily biodegradable substrate, *Water Research*, **32**, 2, 461-475.
- Çokgör, E.U., Zengin, G.E., Tas, D.O., Oktay, S., Randall, C.W. ve Orhon, D., (2006). Respirometric assessment of primary sludge fermentation products, *Journal of Environmental Engineering ASCE*, **132**, 1, 68-74.
- Eastman, J.A., (1977). Solubilization of organic carbon during the acid phase of anaerobic digestion, *Doktora tezi*, University of Washington, U.S.
- Gujer W., Henze, M., Mino, T. ve van Loosdrecht, M., (1999). Activated sludge model No. 3, *Water Science and Technology*, **39**, 1, 183-193.
- Hatziconstantinou, G. J., Yannakopoulos, P. ve Andreakis, A., (1996). Primary sludge hydrolysis for biological nutrient removal, *Water Science and Technology*, **34**, 1-2, 417-423.
- Henze, M., Grady, C. P. L. Jr., Gujer, W., Marais, G. v. R. ve Matsuo, T., (1987). Activated sludge model No. 1. IAWPRC Science and Technical Rep. No. 1, IAWPRC, London.
- Henze, M. ve Mladenovski, C., (1991). Hydrolysis of particulate substrate by activated sludge under aerobic, anoxic and anaerobic conditions, *Water Resources*, **25**, 1, 61-64.
- Henze, M., (1992). Characterization of wastewater for modeling of activated sludge processes, *Water Science and Technology*, **25**, 6, 1-15.
- Henze, M., Gujer, W., Mino, T., Wentzel, M.C. ve Marais, G.v.R., (1995). Activated sludge model No.2, IAWQ Scientific and Technical Report No. 3, IAWQ, London.
- ISO, (1986). Water quality-determination of the chemical oxygen demand. Ref No. ISO 6060.
- Orhon, D. ve Artan, N., (1994). *Modelling of Activated Sludge Systems*, Technomic Publishing Co. Inc., Lancaster, Pennsylvania, 1994.
- Orhon, D. ve Çokgör, E.U., (1997). COD fractionation in wastewater characterization-The state of the art, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **68**, 283-293.
- Orhon, D., Okutman, D. ve Insel, G., (2002). Characterisation and biodegradation of settleable organic matter for domestic wastewater. *Water SA*, **28**, 3, 299-305.
- Münch, E. ve Koch, F.A., (1999). A survey of prefermenter design, operation and performance in Australia and Canada, *Water Science and Technology*, **39**, 6, 105-112.
- Pitman, A.R., Lötter, L.H., Alexander, W.V. ve Deacon, S.L., (1992). Fermentation of raw sludge and elutriation of resultant fatty acids to promote excess biological phosphorus removal, *Water Science and Technology*, **25**, 4-5, 185-194.
- Randall, C.W., Barnard, J.L. ve Stensel, H.D., (1992). *Design and retrofit of wastewater treatment plants for biological nutrient removal*, In: Eckenfelder W.W, Malina J.F and Patterson J.W (Library eds.) *Water Quality Management Library*, **5**, Technomic Publishing Company, Lancaster, Pennsylvania.
- Reichert, P., Ruchti, J. ve Simon, W., (1998). AQUASIM 2.0, Swiss Federal Institute for Environmental Science and Technology (EAWAG), CH-8600 Dübendorf, Switzerland.
- Rössle, W.H. ve Pretorius, W.A., (2001). A review of characterization requirements for in-line prefermenters Paper 1: Wastewater characterization. *Water SA*, **27**, 3, 405-412.
- Sözen, S., Artan, N., Orhon, D. ve Avcioğlu, E., (2002). Assessment of the denitrification potential for biological nutrient removal processes using OUR/NUR measurements, *Water Science and Technology*, **46**, 9, 237-246.
- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, (1995). 19th edn. American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington D.C., USA.
- Üçışık, A.S., (2001). Controlled acidification of primary and activated sludge. *Yüksek Lisans Tezi*, Technical University of Denmark.
- Wentzel, M.C., Dold, P.L., Ekama, G.A. ve Marais, G.R., (1989). Enhanced polyphosphate organism cultures in activated-sludge systems. 3. Kinetic model, *Water SA*, **15**, 2, 89-102.

Mikrofiltrasyon işleminin zeytinyağı endüstrisi atıksularına uygulanabilirliği

Ezgi OKTAV AKDEMİR*, Adem ÖZER

Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Tınaztepe Kampüsü, 35160, Buca / İZMİR

Özet

Bu çalışma kapsamında, 3 fazlı zeytinyağı üretimi yapan bir tesisten alınan karasu numunesi ile çalışılmış, bu numunenin fiziksel ve kimyasal ön arıtımından sonra mikrofiltrasyon prosesi ile arıtılabilirliği incelenmiştir. Karasuyun fiziksel ön arıtımı amacıyla, kartuş filtreden ve piyasada hava geçirgenliğine göre satılan dört farklı filtre bezinden filtrasyon denemeleri yapılmıştır. Böylece ham numunenin 120000 mg/L olan KOİ konsantrasyonu 77700 mg/L'ye düşürülmüştür. Kimyasal ön arıtımda ise iki kademeli koagülasyon denenmiştir. Numunenin pH'ı önce 2'ye, sonrasında ise 4'e ayarlanmış ve daha sonra kartuş filtreyi takiben filtre bezlerinden süzülmüş, böylece 48000 mg/L KOİ konsantrasyonuna ulaşılmıştır. Fiziksel ve kimyasal ön arıtmadan geçirilmiş olan karasu numuneleri ayrı ayrı mikrofiltrasyon işlemine tabi tutulmuştur. Mikrofiltrasyon denemeleri, 100 – 150 ve 200 L/saat debi ve atmosferik basınç, 1 ve 2 bar basınç altında yapılmıştır. Debi ve basınçtaki artış süzüntü akısını ve KOİ ile TOK konsantrasyonlarını arttırmıştır. Kimyasal olarak ön arıtılmış numuneye daha yüksek akı değerlerinin elde edildiği görülmüştür. Kimyasal arıtma sonrasında uygulanan mikrofiltrasyon işlemi ile elde edilen giderme verimlerinin, fiziksel ön arıtılmış numunenin mikrofiltrasyonu ile elde edilen sonuçlarına göre daha yüksek değerlerde olduğu belirlenmiştir. Kimyasal arıtma ve mikrofiltrasyon kombinasyonu sonucunda en yüksek giderme verimi (%98) AKM parametresi için elde edilirken, yağ-gres için %94, TOK için %75.4, KOİ için ise %74.2 giderme verimleri gözlenmiştir. Buna rağmen ulaşılan konsantrasyonlar hala yüksek mertebededir ve ilave arıtma teknolojilerine ihtiyaç duyulmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Filtrasyon, fiziksel arıtma, karasu, mikrofiltrasyon.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Ezgi OKTAV AKDEMİR. ezgi.oktav@deu.edu.tr; Tel: (232) 412 71 35.
Makale metni 02.04.2007 tarihinde dergiye ulaşmış, 20.07.2007 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 30.10.2007 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Application of microfiltration process to the treatment of olive oil mill wastewaters

Extended abstract

Olive oil mill wastewater (OMWW) is an important environmental pollution problem in Mediterranean countries. Although the duration of campaign for processing olives is continued from November to February, the amount and pollution potential of wastewater are very high. Characteristics of olive mill wastewater depends on the extraction process used and the operating conditions. The main organic constituents of olive mill wastewater are sugars, nitrogenous compounds, volatile acids, polyalcohols, proteins, fats and polyphenol. The main biological and physicochemical characteristics of the OMWW are as follows: BOD: 15000-135000 mg/L, COD: 37000-318000 mg/L, SS: 6000-69000 mg/L, pH: 4.6-5.8 (Oktav and Ozer, 2004). The disposal of highly pollutant olive by-products, especially the aqueous liquor, is an important environmental problem, which needs to be solved. Flexible and efficient treatment plants are needed for the treatment of OMWW; these should assure not only a significant reduction of BOD and COD values, but also the possibility of selectively recovering some valuable compounds that could be used in the same production cycle or as raw material for other process. For these aims, membrane processes should be applied (Turano and others, 2002).

One common problem of membrane filtration of OMWW is the membrane fouling that drastically reduces the efficiency of permeation and also changes its selectivity. Therefore, a pre-treatment step is necessary to decrease membrane fouling and to increase filtration efficiency. By considering this fact, the study was designed to evaluate the effect of different pretreatment methods on performance of membrane process in OMWW treatment. Physical and chemical pretreatment steps were applied before microfiltration in a flat-sheet membrane module, separately.

Cartridge filter filtration and filter cloth experiments were done as physical pretreatment studies. OMWW was first filtered from a 20 μm cartridge filter which was inserted into the influent line to protect the membranes from suspended solids. Wastewater flow rate was 0.4 L/s. Wastewater then filtered from four different filter cloths with different pore size, in membrane cell. All filter cloths were made up of polyester fabric. Filtration experiments were done at 100 L/h flow rate and the concentrate flow control valve (CFCV) was kept open. Filter cloths were used

in order from more permeable to less permeable. The main characteristics of OMW after physical pretreatment were: COD: 77700 mg/L; SS: 3530 mg/L; oil and grease: 1110 mg/L.

As chemical pretreatment experiments, pH of wastewater was first adjusted to pH=2, and then to pH=7. About 50% COD and SS removal were achieved by pH adjustment. However application of cartridge filter and filter cloths to chemical pretreatment effluent increased the efficiency to 60% for COD and 78% for SS.

In the microfiltration experiments, the effect of flow rate and pressure on flux and concentration of organic substance were investigated. The flow rate was varied between 100 and 200 L/h and pressure was controlled at 1 and 2 bars. One set of experimental set was carried out by keeping the concentrate flow control valve (CFCV) open.

Permeate flux became independent of the time for all flow rate and pressure couples. So, all flux experiments were finished after 120 minutes. Pressure and recycle flow rate significantly influenced the permeate flux. Higher flow rate at the membrane surface is a very important factor in increasing the permeate flux. Using higher velocity, the deposited particles are continuously removed from the membrane surface and thus the hydraulic resistance of the fouling layer is reduced. Increase in pressure also increased water fluxes for all pretreatment options. Maximum water fluxes were obtained at 200 L/h flow rate and 2 bar pressure. It can be clearly seen that, fluxes are bigger for the chemically pretreated wastewater. Probably, the flock formation on membrane surface during the microfiltration might increase the flux like filter press filtration.

If the pressure of system was increased, COD and TOC concentration of samples also increased. In addition, increasing flow rate also resulted an increasing in COD and TOC concentration. Maximum removal efficiencies were achieved at 100 L/h flow rate and open CFCV condition.

The experimental results indicated that higher water fluxes and removal efficiencies can be obtained by chemical pretreated compared to physical treatment methods. Removal efficiencies were 98.0%, 94.0%, 75.4%, and 74.2% for SS, oil-grease, TOC, and COD parameters, respectively, with the combination of chemical pretreatment and membrane filtration process. However, the effluent water quality after applied treatment technologies does not satisfy the discharge standards in Turkey. Therefore, the performance of the other advance treatment technologies should be investigated.

Keywords: Filtration, physical treatment, microfiltration, olive oil mill wastewater.

Giriş

Son 20-30 yılda membran proseslerin kullanımı oldukça yaygınlaşmıştır. Kuvvetli atıksuların membran prosesiyle arıtılması sırasında karşılaşılan en büyük güçlük, membran tıkanmasıdır. Bu nedenle, özellikle yüksek organik kirliliğe sahip atıksuların arıtımında, ön arıtım büyük önem taşımaktadır (Koyuncu, 2003). Türkiye için önemli olan endüstrilerden birisi olan zeytinyağı endüstrisinin atıksuları da yüksek kirliliğe sahiptir. Bu atıksuyun genel kirliletiçi özellikleri; KOİ'si 45000-180000 mg/L, BOİ₅'si 35000-100000 mg/L, toplam katı içeriği 24000-120000 mg/L, toplam fenol içeriği 2000-5000 mg/L, yağ-gres konsantrasyonu 500-10000 mg/L, TKN konsantrasyonu 580 mg/L, TP konsantrasyonu 56 mg/L, klorür konsantrasyonu 1200-1800 mg/L ve pH'ı 4.5-5.2 olarak sıralanabilmektedir (Oktav, 2004).

Zeytinyağı üretiminde oluşan karasuyun arıtımında membran uygulanması konusunda yapılmış bazı çalışmalar bulunmaktadır. Turano ve diğerleri (2002) yapmış oldukları bir çalışmada, karasuyu öncelikle santirfüjlemişler, daha sonra ultrafiltrasyon membranından geçirmişlerdir. Santirfüjlemedeki amaç, suda bulunan askıda katı maddelerin uzaklaştırılmasıdır. Böylece membranın karasuyula tıkanması da engellenmiştir. Santirfüjleme sonrasında ayrılan duru suya ultrafiltrasyon işlemi uygulanmıştır. Turano ve arkadaşları tarafından yürütülen bu çalışmanın amacı kirliliğe neden olan maddeleri sudan uzaklaştırmanın yanında yağ, şeker, polifenol gibi yararlı kimi maddelerin geri kazanılmasıdır. Santirfüjleme ve ultrafiltrasyon işlemlerinin kombinasyonundan % 90 KOİ giderme verimi elde edilmiştir.

Canepa ve diğerleri (1988) tarafından yürütülen çalışmada karasuyun arıtımı amacıyla adsorpsiyon ve membran proseslerini birlikte kullanılmıştır. Polimer ve polipiperazin amid adsorpsiyonu amacıyla polisülfon membran kullanıldığı bu çalışmada % 90 KOİ giderme verimi elde edilmiştir.

Bu çalışmada, zeytinyağı üretimi sırasında sıvı yan ürün olarak açığa çıkan karasuyun karak-

terizasyonu ve arıtılabilirliği amaçlanmıştır. Membran tıkanmasını engellemek amacıyla öncelikle fiziksel ve kimyasal ön arıtım çalışmaları yapılmıştır. Ön arıtmadan geçirilmiş olan numune mikrofiltrasyon membranından filtrelenmiş, akı, KOİ ve TOK değerleri saptanarak arıtma verimleri elde edilmiştir.

Materyal ve yöntem

Bu çalışma kapsamında, ham atıksu numunesinin karakterizasyonu yapılarak, numunenin fiziksel, kimyasal ön arıtımı ve mikrofiltrasyon yöntemi ile arıtılabilirliği incelenmiştir.

Ham atıksuyun özellikleri

Deneysel sırasında kullanılan, 3 fazlı üretim yapan zeytinyağı fabrikasından alınan atıksu numunesine ait kirlilik karakteristikleri Tablo 1'de verilmektedir.

Tablo 1. Ham atıksuyun karakterizasyonu

| Parametre | Birim | Değer |
|-----------|-------|--------|
| pH | - | 4.4 |
| KOİ | mg/L | 120000 |
| TOK | mg/L | 46340 |
| AKM | mg/L | 18600 |
| Yağ-Gres | mg/L | 2870 |

Deney düzeneği

Deneysel çalışmalarda kullanılan laboratuvar ölçekli membran sistemi, Osmonics firmasından temin edilmiştir. Bu sistem şematik olarak Şekil 1'de gösterilmektedir. Sistem, hidrolik el pompası, kartuş filtre, düşük basınç pompası, üç fazlı akım ile çalışan yüksek basınç pompası, membran hücre kafesi, basınç ayar vanası, soğutma sistemi ve bir besleme suyu tankından oluşmaktadır. Deneysel başında membran hücre kafesi, hidrolik el pompası ile sıkıştırılmış, bu sayede uygulanacak olan basınca dayanıklı olması sağlanmıştır. Besleme suyu tankı 25 litre hacminde ve dairesel polietilen malzemeden üretilmiştir. Bu tanktan alınan su, hidrofor aracılığı ile kartuş filtreye gönderilmiştir. Kartuş filtreden geçen su yüksek basınç pompasına alınmış, buradan basınçlandırılarak membran hücresinde geçirilmiştir. Membran hücresinde akım, konsantre akım ve süzüntü olmak üzere

ikiye ayrılmıştır. Konsantre akım geri devrettirilmiş, süzüntü ise, akı hesaplamalarının yapılabilmesi için, ayrı bir beherle hassas terazide biriktirilmiştir. Sistemin soğutma tertibatı, besleme tankı içine yerleştirilen, spiral şeklinde sarılmış bakır borudan oluşturulmuştur. Soğutma suyu olarak çeşme suyu kullanılmış, tanktaki suyun sıcaklığı $22\pm 1^{\circ}\text{C}$ 'de tutulmuştur. Deneyler sırasında kullanılan JX mikrofiltrasyon membranı Osmonics firmasından temin edilmiştir. PVDF malzemedan üretilmiş olan bu membran maksimum 3 bar basınca ve 2-11 pH aralığına dayanabilmektedir.

Ön arıtım çalışmaları

Yüksek kirlilik içeren atıksuların membran sistemleri ile arıtımında yaşanan en önemli sorunlardan biri membran geçirgenliğini ve seçiciliğini de azaltan membran tıkanmasıdır. Bu durumda, membran prosesi öncesinde ön arıtma gerekmektedir. Böylece, katı maddelerin sudan uzaklaştırılarak membran filtrasyonun verimi arttırılmaktadır. Bu nedenle, atıksu membrana verilmeden önce, fiziksel ve kimyasal ön arıtımı yapılmıştır.

Karasuyun fiziksel ön arıtımı

Karasuyun fiziksel ön arıtımı amacıyla, kartuş filtreden ve filtre bezinden filtrasyon denemeleri yapılmıştır. 20 μm gözenek çapına sahip olan kartuş filtre, Şekil 1'de de görüldüğü gibi, membran sisteminin başında yer almaktadır. Kartuş filtreden sonra iki vana bulunmaktadır. Membran hücreğine giden vana kapatılıp besleme tankına giden vana açılarak numunenin kartuş filtreden filtrasyonu sağlanmaktadır. 20 litre hacmindeki ham karasu numunesi, kartuş filtreden 1 saat boyunca, 0.4 L/sn debi ile geçirilerek filtrasyon işlemine tabi tutulmaktadır.

Ön filtrasyondan geçirilen numune tekrar besleme tankına alınmış, membran hücreğine içine yerleştirilmiş olan dört farklı filtre bezinden, arka arkaya geçirilmiştir. Bütün filtre bezleri, polyester malzemedan yapılmış ve membran hücreğine yerleştirebilmek için, 10.5x15 cm boyutunda kesilmiştir. Piyasada hava geçirgenliğine göre satılan bu bezlere ait hava ve su geçirgenliği değerleri Tablo 2'de verilmektedir.

Tablo 2. Deneylerde kullanılan filtre bezlerinin hava ve su geçirgenlikleri

| Filtre Bezleri | Hava geçirgenliği (L/dm ² .sa) | Su geçirgenliği (L/m ² .sa) |
|-----------------|--|---|
| Filtre Bezi I | 15 | 1190 |
| Filtre Bezi II | 12 | 952 |
| Filtre Bezi III | 7.2 | 571 |
| Filtre Bezi IV | 3.2 | 254 |

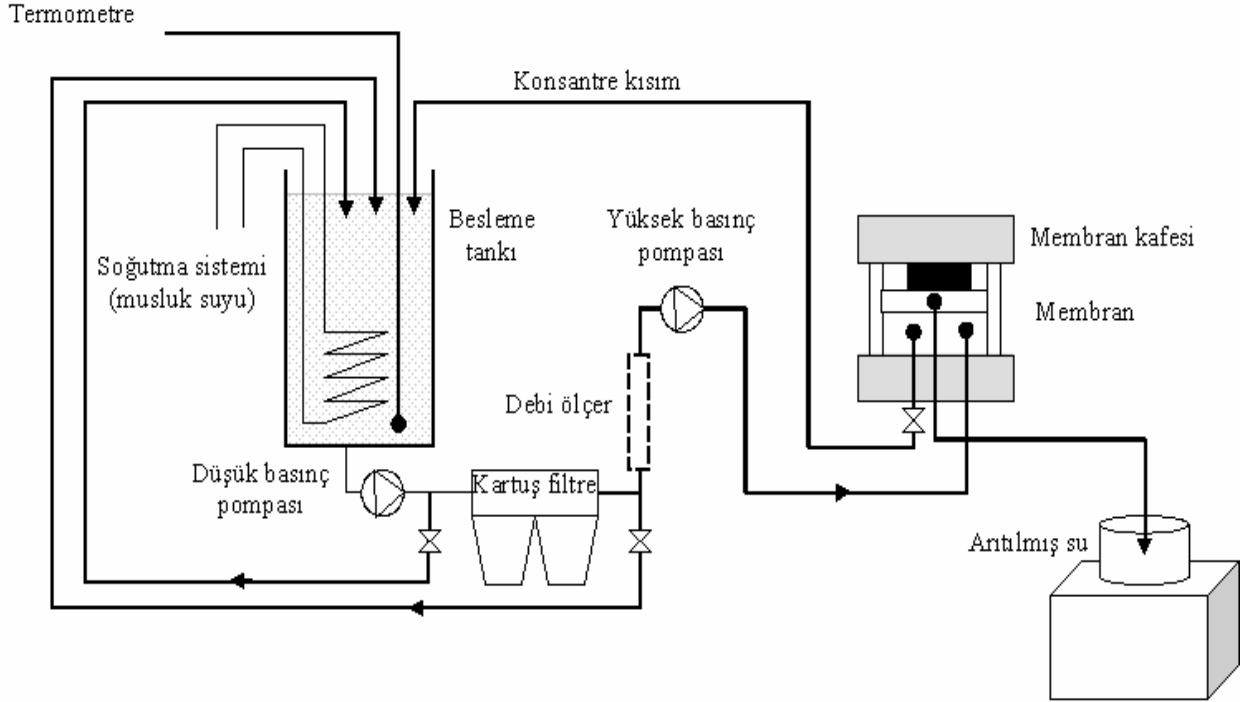
Filtrasyon işlemleri 100 L/sa debide ve atmosferik basınçta yapılmıştır. Membran hücreğine ilk önce, gözenek çapı en büyük olan I numaralı filtre bezi yerleştirilmiştir. 20 litre numune bu bezden 110 dakikada filtrelenmiştir. Filtrelenen karasu ayrı bir yerde toplanmıştır. Membran hücreesindeki filtre bezi değiştirilerek II numaralı filtre bezi sisteme alınmıştır. Bütün numunenin Filtre Bezi II'den süzülmesi 120 dakika sürmüştür. Aynı işlemler sırasıyla Filtre Bezi III ve IV'e de uygulanmıştır. Toplam filtrasyon süreleri sırasıyla 200 ve 600 dakikadır.

Karasuyun kimyasal ön arıtımı

Kimyasal ön arıtım amacıyla önce karasuyun pH'ı %98 saflıktaki konsantre H₂SO₄ çözeltisiyle 2'ye getirilmiş, daha sonra Jar-Test ekipmanında 225 rpm'de 5 dakika hızlı karıştırma, 25 rpm'de 45 dakika yavaş karıştırma ve 2 saat çöktürme işlemlerine tabi tutulmuştur. Bu seviyedeki pH değerinin membrana zarar vermesini engellemek amacıyla numuneye kireç ilave edilerek pH'ı 4'e ayarlanmıştır. Kimyasal ön arıtmadan geçirilmiş olan bu numuneye daha sonra kartuş filtrasyon ve filtre bezlerinden filtrasyon işlemleri, fiziksel arıtma başlığı altında anlatıldığı şekilde uygulanmıştır.

Analitik metodlar

Ham atıksuda kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), pH, askıda katı madde (AKM) ve yağ-gres analizleri, arıtılmış suda ise kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve toplam organik karbon (TOK) analizleri yapılmıştır. KOİ, AKM ve yağ-gres analizleri Standart Metodlar'a göre yapılmıştır (APHA, AWWA, 1992). TOK analizinde DOHRMANN DC-190 yüksek sıcaklıkta TOK ölçüm cihazı, pH ölçümünde ise 890 MD pH-metre kullanılmıştır.



Şekil 1. Laboratuvar ölçekli membran sistemi

Deneysel çalışma sonuçları

Fiziksel ön arıtım denemeleri

Karasuyun ön arıtımı amacıyla öncelikle 20 µm gözenek çapındaki kartuş filtre kullanılmıştır. 0.4 L/sn debide bir saat süren filtrasyon sonucunda filtre üzerinde 1-2 mm katı madde birikmesi gözlenmiştir. Bu işlem sonrası maksimum giderme verimi, AKM parametresi için saptanmıştır (% 49.9). KOİ'de %22.5'lik verim elde edilirken, yağ ve greste pratik olarak bir giderim belirlenmemiştir. Kartuş filtreden geçen su dört farklı filtre bezinden ayrı ayrı süzülmüştür. Filtre bezlerinden çıkışta numuneler alınarak kirletici parametreler ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar Tablo 3'de verilmektedir. Fiziksel ön arıttımdan geçirilerek mikrofiltrasyon membranına beslenen karasuyun KOİ'si 77700 mg/L, AKM'si 3530 mg/L ve yağ-gres konsantrasyonu 1110 mg/L'ye düşürülmüştür.

Kimyasal ön arıtım denemeleri

Kimyasal ön arıtım sonucunda karasuyun KOİ konsantrasyonu 120000 mg/L'den 70000 mg/L'ye düşmüştür. Bu seviyedeki pH değerinin membrana zarar vermesini engellemek amacıyla numuneye kireç ilave edilerek pH'ı 4'e

ayarlanmış, sonuçta 61000 mg/L KOİ konsantrasyonu elde edilmiştir. Bu numuneye daha sonra fiziksel arıtım adımları olarak, kartuş filtrasyon ve filtre bezlerinden süzme işlemleri uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 4'te verilmektedir. Kimyasal ön arıtım sonrasında mikrofiltrasyona verilecek olan karasu numunesinin kirlilik konsantrasyonları, fiziksel ön arıtımına göre daha düşük seviyelerdedir.

Mikrofiltrasyon denemeleri

Mikrofiltrasyon denemelerinde, fiziksel ve kimyasal ön arıttımdan geçirilmiş karasu numuneleri ile çalışılmıştır.

Akı denemeleri

Akı denemeleri, safsuyla, fiziksel ve kimyasal olarak ön arıtılmış olan karasuyula, 100, 150 ve 200 L/sa debilerde, atmosferik basınç, 1 ve 2 bar basınç değerlerinde yapılmıştır. Saf su ile yapılan çalışmalarda elde edilen akılar Tablo 5'de verilmektedir. 100, 150 ve 200 L/sa debilerdeki, fiziksel ve kimyasal ön arıttımdan geçirilmiş karasu numuneleri için elde edilen akı değerleri ise sırasıyla Şekil 2, 3 ve 4'te görülmektedir.

Tablo 3. Filtre bezlerinden filtrasyonla elde edilen kirlilik konsantrasyonları

| Parametre | Ham su | Kartuş filtre | Filtre Bezi I | Filtre Bezi II | Filtre Bezi III | Filtre Bezi IV |
|--------------------------------|--------|---------------|---------------|----------------|-----------------|----------------|
| KOİ (mg/L) | 120000 | 93000 | 87000 | 83200 | 81600 | 77700 |
| KOİ giderme verimi (%) | - | 23 | 28 | 31 | 32 | 35 |
| AKM (mg/L) | 18600 | 9320 | 4440 | 3996 | 3596 | 3530 |
| AKM giderme verimi (%) | - | 50 | 7 | 79 | 81 | 81 |
| Yağ ve gres (mg/L) | 2870 | 2715 | 2258 | 1758 | 1383 | 1110 |
| Yağ ve gres giderme verimi (%) | - | 5 | 21 | 39 | 52 | 61 |

Tablo 4. Kimyasal olarak ön arıtılmış numunenin filtrasyonu

| Parametre | Ham su | Kim. ön arıtım | Kartuş filtre | Filtre Bezi I | Filtre Bezi II | Filtre Bezi III | Filtre Bezi IV |
|--------------------------------|--------|----------------|---------------|---------------|----------------|-----------------|----------------|
| KOİ (mg/L) | 120000 | 61000 | 56100 | 52400 | 51200 | 49400 | 48000 |
| KOİ giderme verimi (%) | - | 49.2 | 53.3 | 56.3 | 57.3 | 58.8 | 60.0 |
| AKM (mg/L) | 18600 | 8040 | 4200 | 2000 | 1800 | 1620 | 1590 |
| AKM giderme verimi (%) | - | 56.8 | 77.4 | 89.2 | 90.3 | 91.3 | 91.5 |
| Yağ ve gres (mg/L) | 2870 | 2130 | 1223 | 1017 | 792 | 623 | 500 |
| Yağ ve gres giderme verimi (%) | - | 25.8 | 57.4 | 64.6 | 72.4 | 78.3 | 82.6 |

Tablo 5. Saf su ile ölçülen akı değerleri (L/m².sa)

| | 100 L/sa | 150 L/sa | 200 L/sa |
|-------------------|----------|----------|----------|
| Atmosferik basınç | 7.5 | 13.3 | 16.9 |
| 1 bar | 77.8 | 86.1 | 97.4 |
| 2 bar | 91.3 | 98.2 | 111.3 |

Çalışılan tüm debi değerlerinde ve bütün basınç değerlerinde, kimyasal ön arıtmadan geçirilmiş olan karasu numunesiyle elde edilen akı değerleri, fiziksel ön arıtıma göre daha yüksektir. Besleme debisinin ve basıncın artmasıyla birlikte akılar da artmaktadır. En yüksek akı değerine 200 L/sa debide ve 2 bar basınçta ulaşılmıştır.

Besleme debisi, yüzeysel çapraz akım hızını etkilemektedir. Hızdaki artış türbülansı arttırmakta, buna bağlı olarak süzöntü akısı da artmaktadır. Bu durumda ana mekanizma, membran üzerindeki kek tabakası oluşumu etkisinin azalmasıdır. Membran yüzeyindeki türbülans artan hızla artmaktadır. Bunun sonucu olarak, membran yüzeyinde biriken partiküller sıvı hacme taşınmakta, membran üzerindeki tabaka incelmekte ve süzöntü akısı artmaktadır (Brinck vd., 2000).

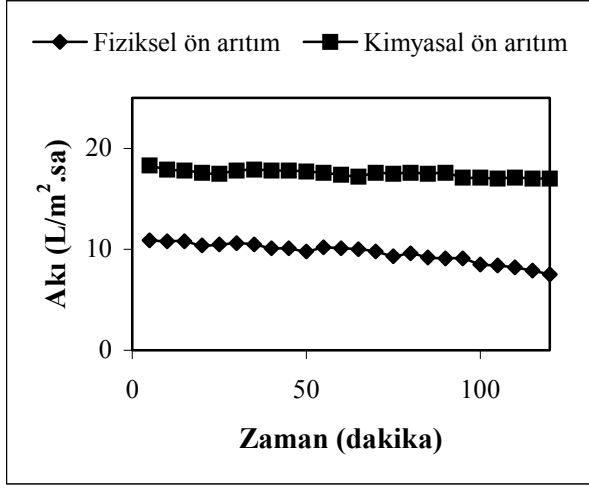
Basınçtaki artışla da akı artmaktadır. Artan basınç, membran yüzeyinden daha fazla sıvının

geçmesine neden olmaktadır. Süzöntü akısının değişik basınçlar altında zamana karşı olan değişimi incelendiği zaman, bütün basınçlar için hemen hemen aynı değişim eğilimi gözlenmektedir. İncelenen bütün basınç değerleri için, basıncın membran kirlenmesi üzerine etkisi zamana bağlı olarak çok fazla değişim göstermemektedir. Belli bir zaman aralığı sonrasında süzöntü akısı sabit bir değere ulaşmaktadır. Bu süreden sonra membran yüzeyinde oluşan kek tabakası dengeye ulaşmakta ve büyüme durmaktadır. Böylece kek tabakasının direnci ve sonrasında oluşan süzöntü akısı sabit değere ulaşmaktadır (Mohammadi ve Esmaelifar, 2005).

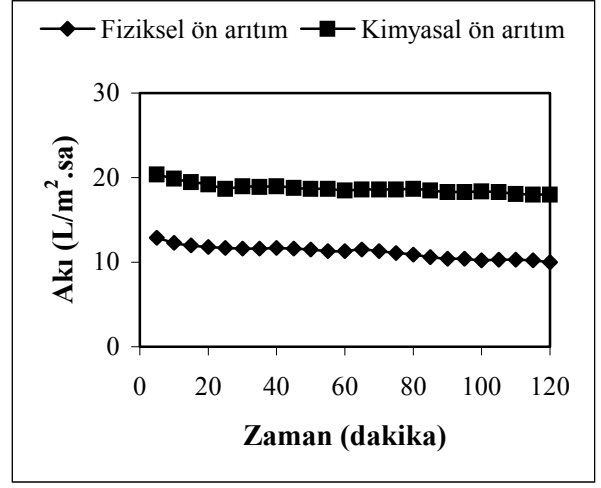
Arıtılabilirlik sonuçları

Mikrofiltrasyon sonrasında 30 dakikalık sürelerle, toplam 120 dakika boyunca ayrı ayrı toplanan süzöntülerde KOİ ve TOK analizleri yapılmıştır. Akıların ölçüldüğü tüm debi ve basınç değerlerinde çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 5 – 13’de grafik olarak gösterilmiştir.

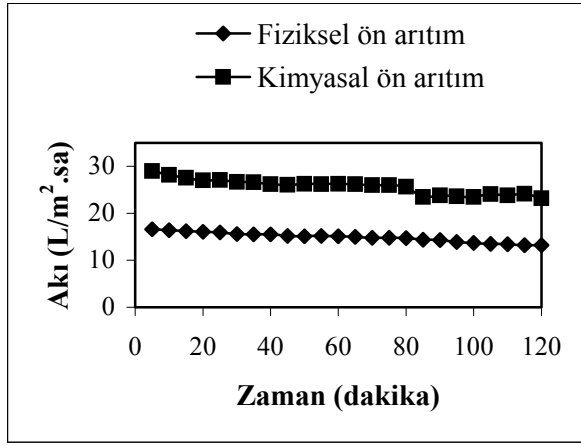
Membrana giriş KOİ konsantrasyonları fiziksel ön arıtma sonrasında 77700 mg/L, kimyasal ön arıtma sonrasında 48000 mg/L’dir. TOK konsantrasyonları ise sırasıyla 25065 mg/L ve 16100 mg/L’dir. 100 L/sa debi ve atmosferik basınç için kimyasal ön arıtım sonrasında en düşük KOİ konsantrasyonu 120 dakikalık filtrasyon



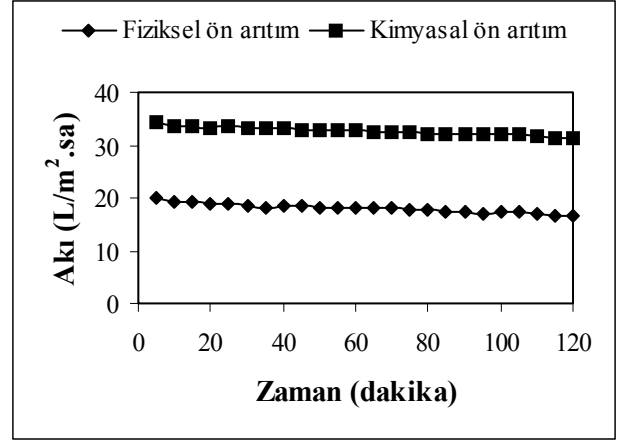
(a)



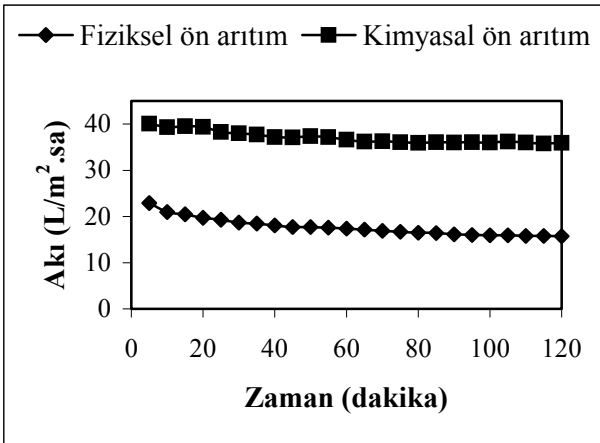
(a)



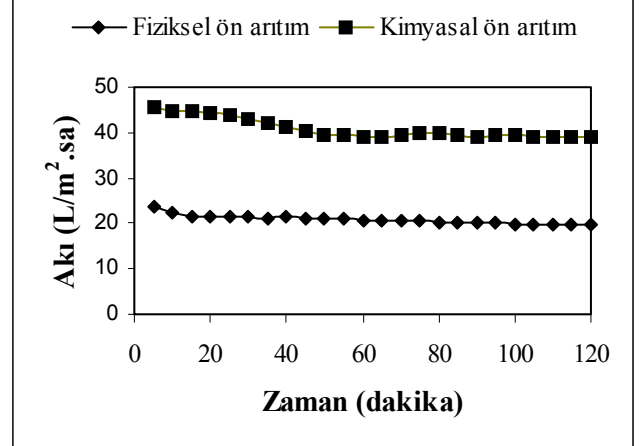
(b)



(b)



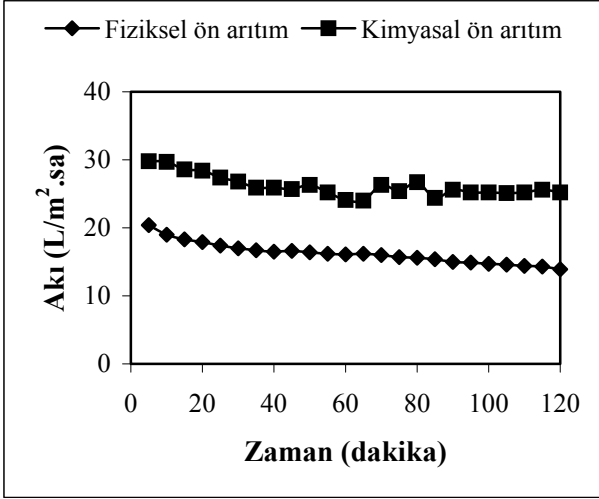
(c)



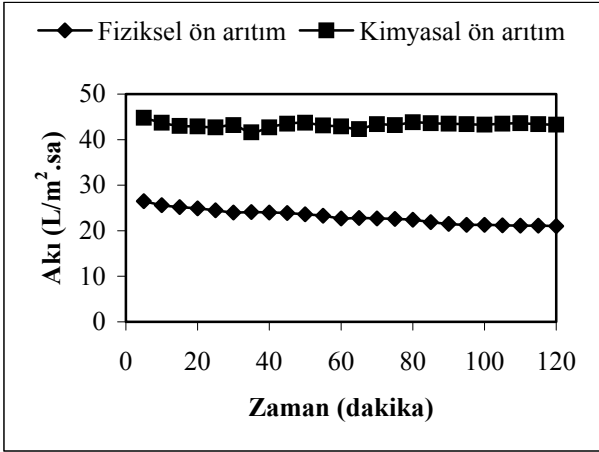
(c)

Şekil 2. 100 L/sa debide fiziksel ve kimyasal ön arıtılmış karasu numunesinin akı grafikleri
(a) atmosferik basınç, (b) 1 bar basınç,
(c) 2 bar basınç

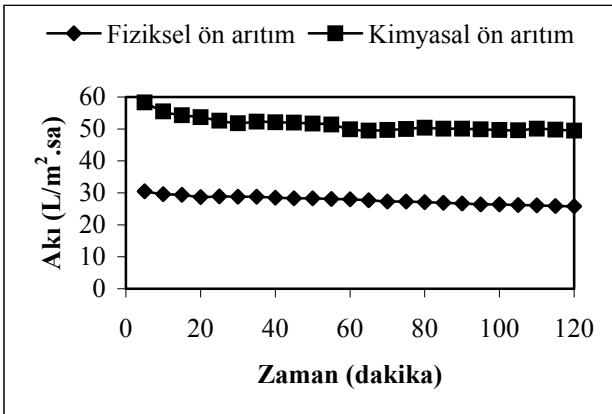
Şekil 3. 150 L/sa debide fiziksel ve kimyasal ön arıtılmış karasu numunesinin akı grafikleri
(a) atmosferik basınç, (b) 1 bar basınç,
(c) 2 bar basınç



(a)



(b)



(c)

Şekil 4. 200 L/sa debide fiziksel ve kimyasal ön arıtılmış karasu numunesinin akı grafikleri
(a) atmosferik basınç, (b) 1 bar basınç,
(c) 2 bar basınç

süresi sonunda, 27500 mg/L olarak elde edilmiştir. Bu koşullarda en yüksek giderme verimlerine 120 dakika sonunda ulaşılmıştır. Toplam KOİ giderme verimi fiziksel ön arıtım sonrasında % 49, kimyasal ön arıtım sonrasında % 77'dir. TOK için elde edilen giderme verimleri ise sırasıyla % 58 ve %78 olarak hesaplanmıştır. Zamana bağlı olarak ölçülen KOİ ve TOK konsantrasyonları Şekil 5'te verilmektedir.

Basınç artışının süzöntü kalitesine etkisini belirlemek amacıyla 100 L/sa debide ve 1 bar basınç altında denemeler gerçekleştirilmiştir. Bir önceki denemede olduğu gibi yine en yüksek arıtım verimi 120 dakika sonunda elde edilmiştir. Toplam KOİ giderme verimleri fiziksel ön arıtılmış numune için % 49, kimyasal ön arıtılmış numune için % 74'dir. Bu durumda ulaşılan KOİ konsantrasyonu sırasıyla 61700 mg/L ve 31700 mg/L'dir. Toplam TOK giderme verimleri ise sırasıyla % 55 ve % 76'tür. KOİ ve TOK konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimleri Şekil 6'da verilmektedir.

Deneyler sırasında kullanılan mikrofiltrasyon membranının dayanabildiği maksimum basınç 3 bardır. Bu nedenle, uygulanan her üç debi değerinde de basınç en fazla 2 bara kadar çıkarılmıştır. 100 L/sa debide ve 2 bar basınç altında yapılan denemelerde ulaşılan en düşük KOİ konsantrasyonu, kimyasal ön arıtım sonrasında 120 dakikada 30900 mg/L olarak bulunmuştur. Toplam KOİ giderme verimleri, fiziksel ön arıtılmış numune için % 48, kimyasal ön arıtılmış numune için % 74, toplam TOK giderme verimleri ise fiziksel ön arıtılmış numune için % 54, kimyasal ön arıtılmış numune için % 76 olarak saptanmıştır. Ön arıtılmış numuneler için KOİ ve TOK konsantrasyonları Şekil 7'de verilmektedir.

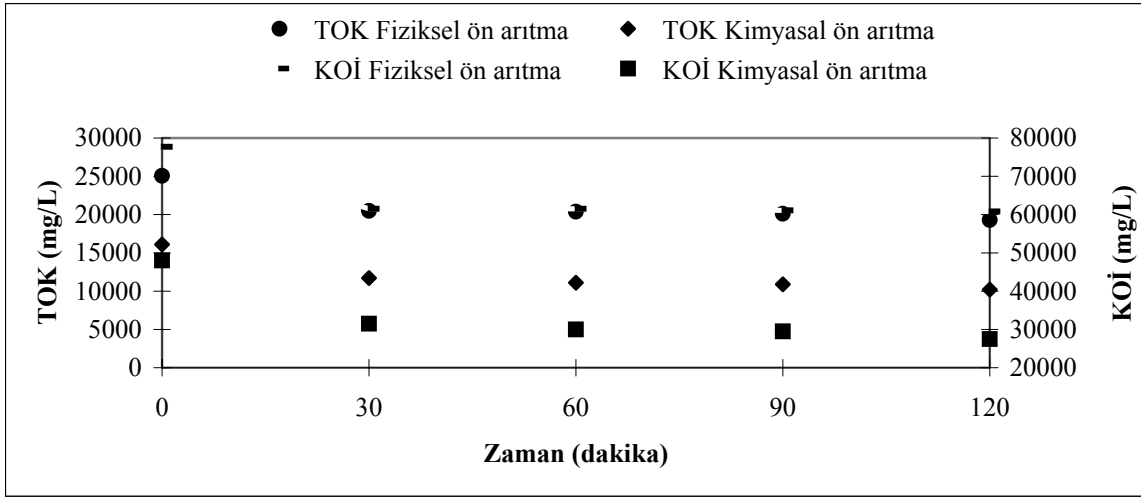
Debideki artışın kirlilik giderme verimine etkisini incelemek amacıyla 150 L/sa debide de denemeler gerçekleştirilmiştir. Atmosferik basınçta yapılan deneylerde 120 dakika sonunda ulaşılan KOİ giderme verimleri, fiziksel ön arıtım için %49, kimyasal ön arıtım için %76, aynı durumda elde edilen KOİ çıkış konsantrasyonları sırasıyla 61600 mg/L ve 28600 mg/L'dir. TOK konsantrasyonları ise fiziksel ön arıtım için

18500 mg/L, kimyasal ön arıtım için 10820 mg/L'dir. Bu koşullarda ulaşılan toplam TOK giderme verimleri sırasıyla % 60 ve %77'dir. KOİ ve TOK çıkış konsantrasyonlarının zamana karşı grafiği Şekil 8'de verilmektedir.

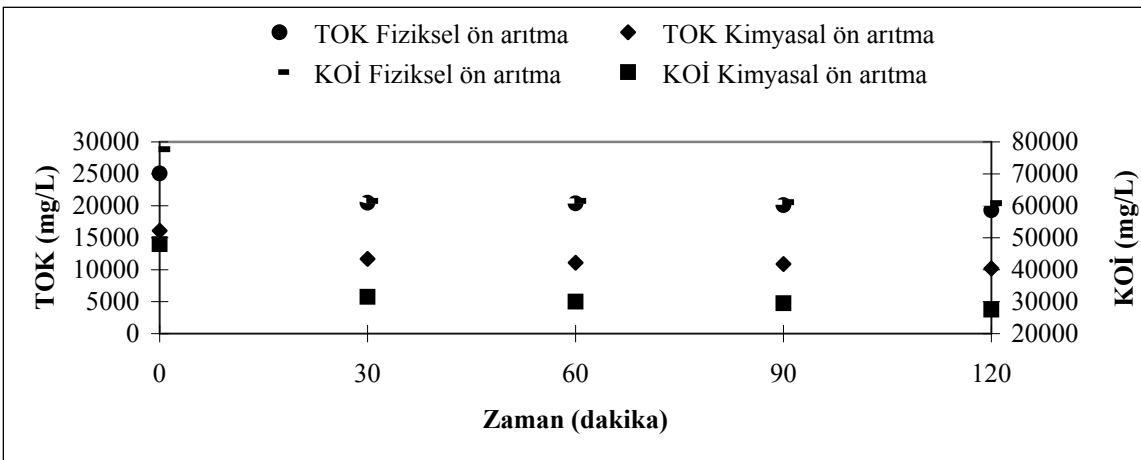
150 L/sa debide ve 1 bar basınç altında yapılan çalışmalarda elde edilen KOİ ve TOK konsantrasyonları, atmosferik basınçta elde edilenlere göre daha yüksek seviyelerdedir. Basıncın artmasıyla birlikte kirleticiler de membrandan geçmeye zorlanmış, bu nedenle membrandan çıkan süzütünün karakteristiği değişmiştir. Bu koşullarda elde edilen toplam KOİ giderme verimleri, fiziksel ön arıtım sonrası için %48, kimyasal ön arıtım sonrası için %73'dir. TOK

giderme verimleri ise sırasıyla %56 ve %76 olarak bulunmuştur. KOİ ve TOK konsantrasyonlarının değişimine ait grafik Şekil 9'da görülmektedir.

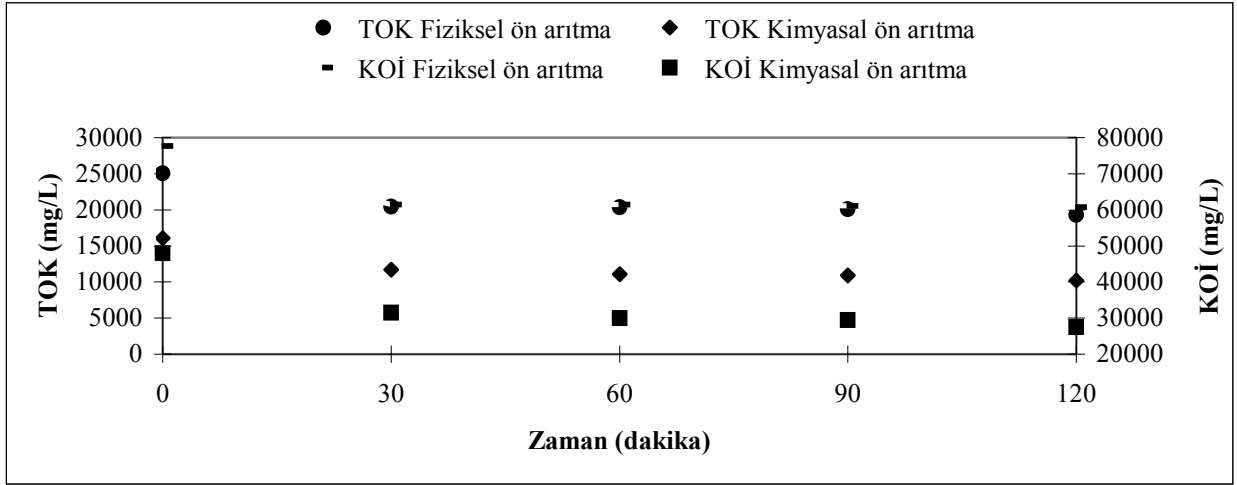
Debi 150 L/sa iken basınç 2 bara çıkarıldığı zaman elde edilen toplam KOİ giderme verimleri fiziksel ön arıtım sonrası için %47, kimyasal ön arıtım sonrası için ise %73'dir. TOK giderme verimleri ise sırasıyla %55.0 ve %74 olarak bulunmuştur. Basıncın biraz daha artmasıyla birlikte elde edilen süzütünün kirletici konsantrasyonlarında daha da artış gözlenmiştir. 150 L/sa debide ve 2 bar basınç altında zamana bağlı olarak elde edilen KOİ ve TOK konsantrasyonlarına ait grafik Şekil 10'da verilmektedir.



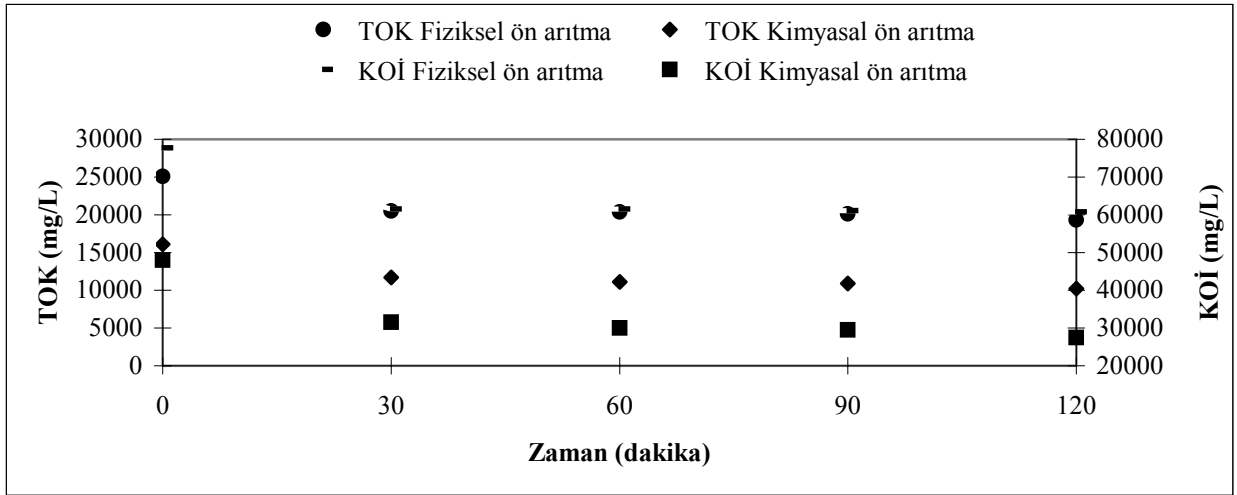
Şekil 5. 100 L/sa debide ve atmosferik basınçta KOİ ve TOK konsantrasyonları



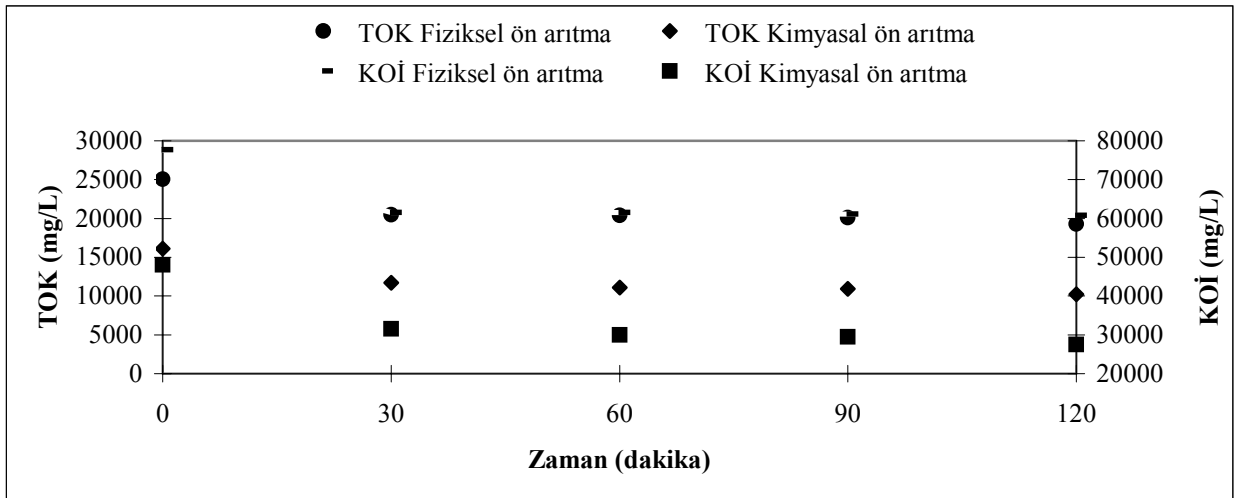
Şekil 6. 100 L/sa debide ve 1 bar basınçta KOİ ve TOK konsantrasyonları



Şekil 7. 100 L/sa debide ve 2 bar basınçta KOİ ve TOK konsantrasyonları

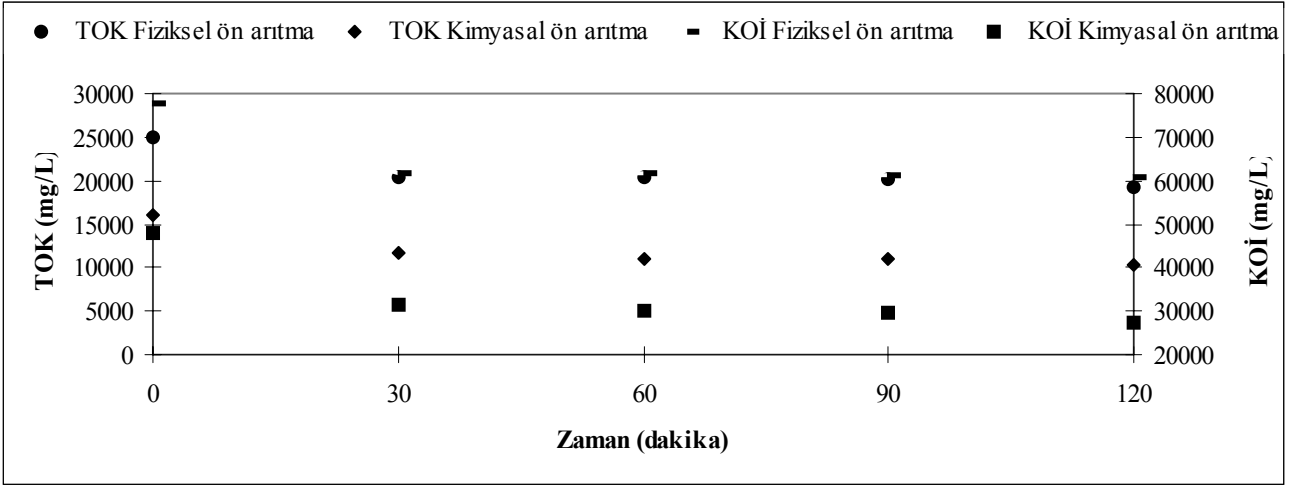


Şekil 8. 150 L/sa debide ve atmosferik basınçta KOİ ve TOK konsantrasyonları

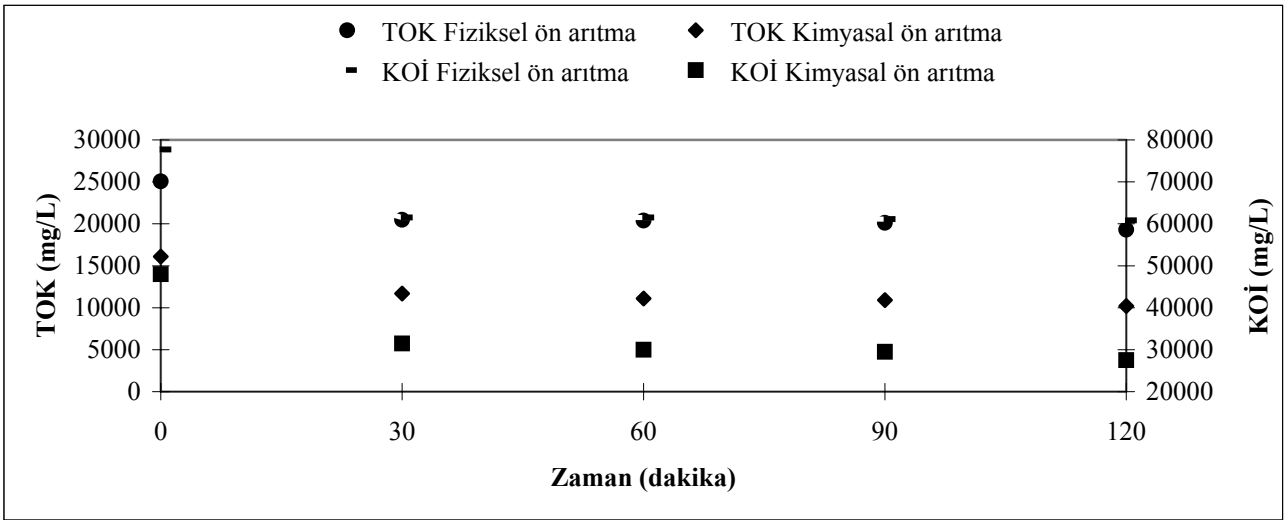


Şekil 9. 150 L/sa debide ve 1 bar basınçta KOİ ve TOK konsantrasyonları

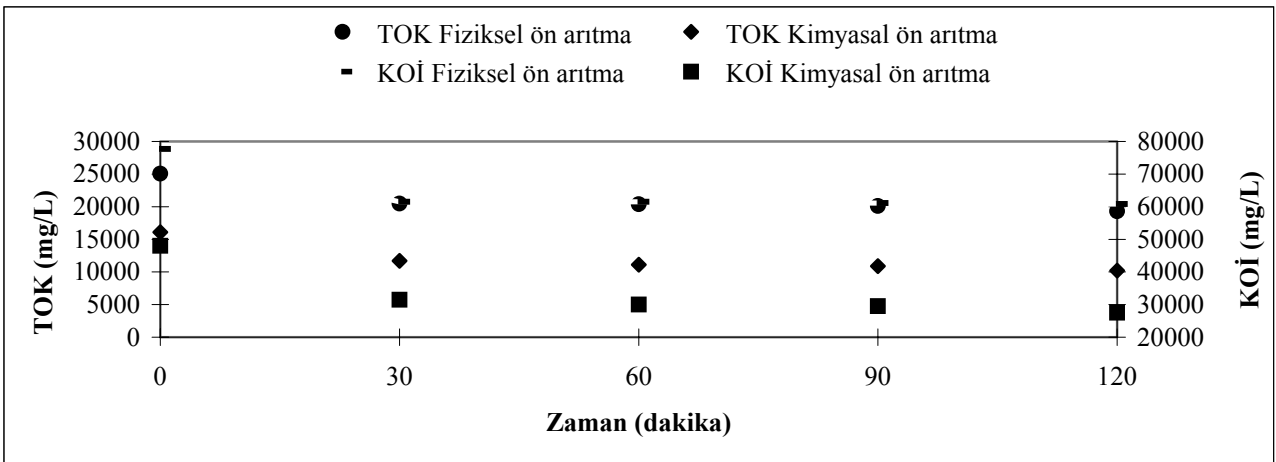
Mikrofiltrasyon işleminin zeytinyağı endüstrisi atıksularına uygulanabilirliği



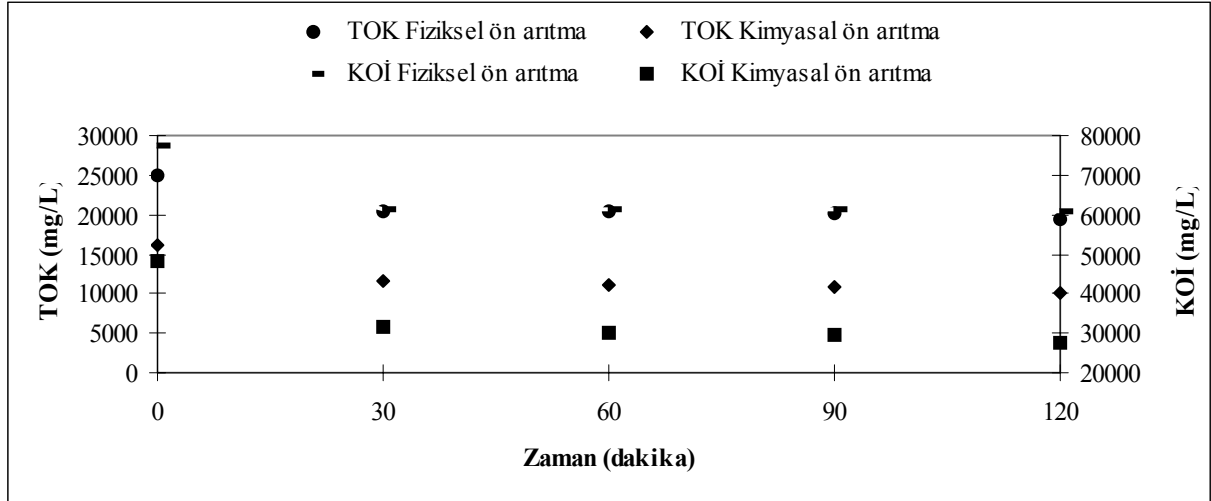
Şekil 10. 150 L/sa debide ve 2 bar basınçta KOİ ve TOK konsantrasyonları



Şekil 11. 200 L/sa debide ve atmosferik basınçta KOİ ve TOK konsantrasyonları



Şekil 12. 200 L/sa debide ve 1 bar basınçta KOİ ve TOK konsantrasyonları



Şekil 13. 200 L/sa debide ve 2 bar basınçta KOİ ve TOK konsantrasyonları

Debideki artışın arıtma verimi üzerine etkilerini incelemek amacıyla besleme suyunun debisi 200 L/sa'a çıkarılarak atmosferik basınçta yürütülen denemelerde en yüksek giderme verimleri 120 dakika sonunda ulaşılmıştır. Fiziksel ön arıtma sonrasında %48 KOİ giderme verimi elde edilirken bu değer kimyasal ön arıtma sonrasında %74'ye çıkmıştır. TOK gideriminde ise sırasıyla %56 ve %76 verim elde edilmiştir. KOİ ve TOK konsantrasyonlarının zamana karşı değişimi Şekil 11'de verilmektedir.

200 L/sa debide basınç 1 bara çıkarıldığı koşullarda arıtma verimlerinde azalma gözlenmiştir. Fiziksel ön arıtılmış numune için % 48 KOİ, % 55 TOK giderme verimi elde edilirken bu verimler kimyasal ön arıtılmış numune için sırasıyla % 73 ve % 72 olarak ölçülmüştür. KOİ ve TOK konsantrasyonlarına ait grafikler Şekil 12'de görülmektedir.

Mikrofiltrasyon ile yapılan son denemede 200 L/sa debide ve 2 bar basınç altında çalışılmıştır. Fiziksel ön arıtma sonrasında % 47 KOİ, %51 TOK giderme verimi, kimyasal ön arıtma sonrasında ise % 72 KOİ, % 73 TOK giderme verimi elde edilmiştir. KOİ ve TOK konsantrasyonlarındaki zamana bağlı değişimler Şekil 13'te verilmektedir.

KOİ ve TOK konsantrasyonlarının basınç, debi ve zamana bağlı olarak değişimleri incelendi-

ğinde, basıncın ve debinin artmasıyla birlikte arıtılmış sudaki KOİ ve TOK konsantrasyonlarının da arttığı, zamana bağlı olarak ise çok fazla bir değişim olmadığı görülmüştür. Basıncın artması membran yüzeyinden daha çok kirliliğin geçmesine neden olmuş, böylece KOİ ve TOK konsantrasyonları da artmıştır. Elde edilen bu sonuçlar karasu ile çalışan diğer yazarların bulgularına da benzerlikler göstermektedir (Mohammadi ve Esmaelifar, 2005). Debinin ve buna bağlı olarak yatay akım hızının artışıyla türbülans artmakta, artan türbülans membran yüzeyinde birikmiş olan maddelerin taşınımına neden olmaktadır. Böylece membran yüzeyindeki kirlenme azalmakta, akı ve arıtılmış sudaki KOİ ve TOK konsantrasyonları artmaktadır. Debinin kirletici konsantrasyonu üzerindeki etkileri diğer araştırmacılar tarafından da incelenmiş, benzer sonuçlar elde edilmiştir (Minhalma vd., 2000; Benitez vd., 2006). Tüm basınç ve debi değerlerinde KOİ ve TOK konsantrasyonlarının zamana karşı değişimlerinde çok fazla farklılık olmadığı gözlemlenmiştir.

Sonuçlar

Bu çalışma kapsamında, fiziksel ve kimyasal olarak ön arıtılmış olan zeytinyağı endüstrisi atıksuyunun mikrofiltrasyon prosesi ile arıtılabilirliği incelenmiştir. Deneyler sırasında kullanılan ham atıksuyun KOİ'si 120000 mg/L, AKM'si 18600 mg/L, yağ-gres konsantrasyonu 2870 mg/L ve TOK konsantrasyonu 46340

mg/L'dir. Karasuyun fiziksel ön arıtımı amacıyla, kartuş filtreden ve dört farklı gözenek çapındaki filtre bezinden filtrasyon denemeleri yapılmıştır. Kimyasal ön arıtmada ise iki kademe koagülasyon denenmiştir. Numunenin pH'ı önce 2'ye, sonra ise 4'e ayarlanmış ve daha sonra kartuş filtreyi takiben filtre bezlerinden filtrasyonu yapılmıştır. Her iki ön arıtım sonrasında numuneler mikrofiltrasyon membranından geçirilmiştir. Membrana giriş KOİ konsantrasyonları fiziksel ön arıtma sonrasında 77700 mg/L, kimyasal ön arıtma sonrasında ise 48000 mg/L'dir. TOK konsantrasyonları ise sırasıyla 25064 mg/L ve 16100 mg/L'dir. 100, 150 ve 200 L/saat debide ve atmosferik basınç, 1 ve 2 bar basınç altında mikrofiltrasyon denemeleri sırasında ulaşılan en düşük KOİ ve TOK konsantrasyonları, fiziksel ön arıtma için Tablo 6'da, kimyasal ön arıtma için ise Tablo 7'de verilmektedir.

Fiziksel ve kimyasal yöntemlerle ön arıtılmış olan karasu numunesinin mikrofiltrasyonu son-

rasında ölçülen KOİ ve TOK konsantrasyonları incelendiğinde, debi ve basınçtaki artışın arıtılmış atıksu kalitesini kötü yönde değiştirdiği görülmektedir. Bu da artan basınç ve debinin, membran yüzeyinde tutulan yağlı katı maddeleri de membrandan geçmeye zorladığı şeklinde açıklanabilmektedir.

Bütün mikrofiltrasyon denemelerinde, çalışılan tüm debi ve basınçlarda elde edilen süzüntüler toplanmış, deneyler sonrasında kompozit hale getirilmiştir. Ham karasu numunesi, ön arıtılmış numuneler ve mikrofiltrasyon sonrasında elde edilen süzüntülere ait kirlilik karakteristikleri Tablo 8'de verilmektedir.

Yapılan tüm çalışmalar sonucunda, mikrofiltrasyon denemelerinde, kimyasal olarak ön arıtılmış numuneyle daha yüksek akı değerlerinin elde edildiği görülmüştür. Ayrıca, kimyasal arıtma sonrasında uygulanan mikrofiltrasyon işlemi ile elde edilen giderme verimleri, fiziksel arıtılmış numuneyle daha yüksek akı değerlerinin

Tablo 6. Fiziksel ön arıtım sonrasında elde edilen en düşük KOİ ve TOK konsantrasyonları

| Debi | Atmosferik basınç | | 1 bar basınç | | 2 bar basınç | |
|----------|-------------------|------------|--------------|------------|--------------|------------|
| | KOİ (mg/L) | TOK (mg/L) | KOİ (mg/L) | TOK (mg/L) | KOİ (mg/L) | TOK (mg/L) |
| 100 L/sa | 60800 | 18302 | 61700 | 20100 | 62000 | 20384 |
| 150 L/sa | 61600 | 19500 | 62400 | 20380 | 63100 | 21856 |
| 200 L/sa | 62322 | 20457 | 62900 | 21327 | 63700 | 22804 |

Tablo 7. Kimyasal ön arıtım sonrasında ulaşılan en düşük KOİ ve TOK konsantrasyonları

| Debi | Atmosferik basınç | | 1 bar basınç | | 2 bar basınç | |
|----------|-------------------|------------|--------------|------------|--------------|------------|
| | KOİ (mg/L) | TOK (mg/L) | KOİ (mg/L) | TOK (mg/L) | KOİ (mg/L) | TOK (mg/L) |
| 100 L/sa | 27500 | 10200 | 31700 | 10990 | 30900 | 11090 |
| 150 L/sa | 28600 | 10820 | 32200 | 11050 | 32800 | 11880 |
| 200 L/sa | 31600 | 11080 | 32500 | 12980 | 33600 | 12460 |

Tablo 8. Bütün numuneler için ölçülen kirlilik konsantrasyonları

| Aritma seçeneği | KOİ (mg/L) | TOK (mg/L) | AKM (mg/L) | Yağ - gres (mg/L) |
|--------------------------------------|------------|------------|------------|-------------------|
| Ham atıksu | 120000 | 46340 | 18600 | 2870 |
| Fiziksel ön arıtma | 77700 | 30500 | 3530 | 1110 |
| Fiziksel ön arıtma + Mikrofiltrasyon | 62000 | 20560 | 2790 | 718 |
| Kimyasal ön arıtma | 48000 | 18530 | 1590 | 500 |
| Kimyasal ön arıtma + Mikrofiltrasyon | 31000 | 11390 | 372 | 172 |

elde edildiği görülmüştür. Ayrıca, kimyasal arıtma sonrasında uygulanan mikro-filtrasyon işlemi ile elde edilen giderme verimleri, fiziksel ön arıtılmış numunenin mikro-filtrasyon sonuçlarına göre daha yüksek değerlerdedir. Kimyasal arıtma ve mikrofiltrasyon kombinasyonu sonucunda en yüksek giderme verimi (%98) AKM parametresi için elde edilirken, yağ-gres için %94, TOK için %75, KOİ için ise %74 giderme verimlerine ulaşılmıştır. Buna rağmen ulaşılan bu konsantrasyonlar hala yüksek değerlerdir ve ilave arıtma teknolojilerine ihtiyaç duyulmaktadır.

Kaynaklar

- American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation (1992). Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater, 18th Edition, Washington.
- Benitez, F.J., Acero J.L. ve Leal, A.I., (2006). Application of microfiltration and ultrafiltration processes to cork processing wastewaters and assessment of the membrane fouling, *Separation and Purification Technology*, **50**, 354-364.
- Brinck, J., Jonsson, A.S., Jonsson, B. ve Lindau, J., (2000). Influence of pH on the adsorptive fouling of the ultrafiltration membranes by fatty acids, *Journal of Membrane Science*, **164**, 187-194.
- Canepa, P., Marignetti, N., Rognoni, U. ve Calgari, S. (1988). Olive mills wastewater treatment by combined membrane processes, *Water Research*, **22**, 12, 1491-1494.
- Koyuncu, I. (2003). An advanced treatment of high-strength opium alkaloid processing industry wastewaters with membrane technology: pre-treatment, fouling and retention characteristics of membranes, *Desalination*, **155**, 265-275.
- Minhalma, M., Dias, C.R., De Pinho, M.N., (2000). Membrane fouling in ultrafiltration of cork processing wastewaters, *Advances in Environmental Research*, **3**, 539-549.
- Mohammadi, T., Esmaelifar, A. (2005). Wastewater treatment of a vegetable oil factory by a hybrid ultrafiltration-activated carbon process. *Journal of Membrane Science*, **254**, 129-137.
- Oktav, E., Özer, A. (2004). Zeytinyağı üretimi atıklarının fiziksel arıtımı, Cumhuriyet Üniversitesi, 1. Ulusal Çevre Kongresi, Çevre 2004 Bildiriler Kitabı, 234-240.
- Turano, E., Curcio, S., De Paola, M., Calabrò, V. ve Iorio, G. (2002). An integrated centrifugation-ultrafiltration system in the treatment of olive mill wastewater, *Journal of Membrane Science*, **209**, 519-531.

Evsel atıksu deşarjı öncesinde ve sonrasında Kehli Deresi'nin su kalitesi değişiminin incelenmesi

Ayhan ÜNLÜ*, M. Sara TUNÇ

Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 23119, Elazığ

Özet

Bu çalışmada Keban Baraj Gölü'ne dökülen Kehli Deresi'nin su kalitesinin mesafeyle değişimini incelemek amacıyla su kalitesi parametreleri Nisan ve Haziran 2006 tarihleri arasında analiz edilmiştir. Su örnekleri; Elazığ Kenti Atıksu Arıtma Tesisi çıkış suları Kehli Deresi'ne deşarj edilmeden önce bir noktada ve deşarj edildikten sonra beş farklı noktadan alınmıştır. Tesis çıkış suları deşarj edilmeden önceki noktada Kimyasal Oksijen İhtiyacı(KOI), Toplam Kjeldahl Azotu(TKN) ve Toplam Fosfor(TP) değerleri sırasıyla 10-55 mg/L, 0.47-3.36 mg/L ve 1.84-3.18 mg/L arasında değişirken, deşarjdan sonra KOİ, TKN ve TP değerleri sırasıyla 80-420 mg/L, 4.92-41.16 mg/L ve 7.23-23.93 mg/L arasında değişmiştir. Tesis çıkış sularının deşarj edilmeden önceki noktada organik kirlilik açısından Nisan ayında I. sınıf kaliteli su iken Mayıs ayında IV. ve Haziran ayında II. sınıf kaliteli bir su seviyesinde olduğu tespit edilmiştir. Deşarjdan sonra bütün noktalarda her üç ayda da IV. sınıf kaliteli su seviyesinde olduğu görülmüştür. Bakteriyolojik parametreler açısından deşarjdan önce ve deşarjdan sonra bütün noktalarda IV. sınıf kaliteli bir su seviyesi gözlenmiştir. Yaz aylarında derenin debisi çok azaldığından kirleticileri özümleme kapasitesi hemen hemen bulunmamaktadır. Çalışmanın yapıldığı dönemde kentin atıksularının bir kısmının arıtılarak bir kısmının da arıtılmadan dereye verildiği tespit edilmiştir. Bu şekilde büyük miktarda kirlilik yükü Keban Baraj Gölü'ne ulaşmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Kehli Deresi, su kalitesi, su kirliliği.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Ayhan ÜNLÜ, aunlu@firat.edu.tr, Tel: (424) 237 00 00 dahili: 5606.
Makale metni 03.01.2007 tarihinde dergiye ulaşmış, 18.07.2007 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 30.10.2007 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Investigation of the change in the water quality of the Kehli Stream before and after the discharge of the urban wastewater

Extended abstract:

Water pollution is most commonly associated with the discharge of effluents from sewers or sewage treatment plants, drains and factories. Pollutants that may exist in untreated water include microorganisms such as viruses and bacteria, inorganic pollutants such as salts and metals, pesticides and herbicides, organic pollutants and radioactive pollutants. Water quality objectives provide the basis for pollution control regulations and for carrying out specific measures for the prevention, control or reduction of water pollution and other adverse impacts on aquatic ecosystems. Water quality criteria for surface waters have been widely established for a number of conventional water quality variables such as pH, dissolved oxygen (DO), biochemical oxygen demand (BOD), chemical oxygen demand (COD) and nutrients.

The main aim of this study is to examine the change in the quality of Kehli Stream, which flows into Keban Reservoir with the distance and determine the quality class according to Water Pollution Control Regulation. For this reason, water samples were taken from a station before the effluent of Elazığ Municipal Wastewater Treatment Plant which is discharging into the Kehli Stream and from five different stations after the effluent was discharged into the Kehli Stream between April and June, 2006. DO and temperature, pH and electrical conductivity (EC) were carried out by using a WTW Oxi 330 Analyzer, Orion SA 729 Analyzer and Jenway 4075 Analyzer. Hardness, chloride, total solids (TS), suspended solids (SS), total kjeldahl nitrogen (TKN), ammonium nitrogen ($\text{NH}_4\text{-N}$), COD, total coliform (TC) and fecal coliform (FC) parameters were analysed according to Standard Methods.

At the station before the discharge, it was determined that DO, pH, temperature and EC values varied in the range of 6.66-9.71 mg/L, 7.58-7.74, 14.0-25.9 °C and, 350-860 $\mu\text{mhos/cm}$, respectively. COD, BOD₅, TKN, $\text{NH}_4\text{-N}$, TP, TS, SS, hardness and chloride values varied in the range of 10-55 mg/L, 3-35 mg/L, 0.47-3.36 mg/L, 0.33-3.18 mg/L, 1.84-3.18 mg/L, 470-750 mg/L, 300-360 mg/L, 212-356 mg CaCO_3/l and 4.5-87.97 mg/L,

respectively. TC and FC values were found between $3\text{-}24 \times 10^4$ MPN/100mL and $11\text{-}60 \times 10^3$ MPN/100mL, respectively. After the effluent was discharged, it was determined that DO, pH, temperature and EC values varied in the range of 0.9-8.45 mg/L, 7.09-8.77, 14.9-31.2 °C and 390-1600 $\mu\text{mhos/cm}$, respectively. COD, BOD₅, TKN, $\text{NH}_4\text{-N}$, TP, TS, SS, hardness and chloride values varied in the range 80-420 mg/L, 65-225 mg/L, 4.92-41.16 mg/L, 4.2-40.0 mg/L, 7.23-23.93 mg/L, 460-960 mg/L, 120-560 mg/L, 152-344 mg CaCO_3/L and 24.49-120.96 mg/L, respectively. TC and FC values were found between $5\text{-}90 \times 10^6$ MPN/100ml and $23\text{-}280 \times 10^5$ MPN/100mL, respectively. According to the results obtained, Kehli Stream is negatively affected by domestic discharges and agricultural drainage. The concentration of pollutants in the receiving water after discharge of the effluent is initially high, decreasing as the distance from the point of discharge increases. When wastewater containing high concentration of nutrients was discharged to the aquatic environment, these nutrients can be lead to the growth of undesirable aquatic plants.

Results obtained were evaluated according to Water Pollution Control Regulation. With respect to organic parameters, at the station before the discharge of the effluent, it was determined that while Kehli Stream had the first class water quality in April, it was of the fourth class water quality level in May and on the second class water quality in June. While it was the first class quality water in April, it was of the fourth class water quality in May and June according to physical and inorganic-chemical parameters. In terms of bacteriological parameters, it was the fourth class for the monitoring period (three months). At all the stations after the discharge, it was determined that it was on the fourth class water quality level for all three months according to physical and inorganic parameters, organic parameters and bacteriological parameters. In summer, as the flowrate of the stream decreased, it hardly had the capacity to assimilate the pollutants. During the period the study carried out, it was determined that a portion of the wastewater of the city was discharged into the stream after treatment and the remaining part of the wastewater was discharged into the stream without any treatment. In this way, much of the pollution was discharged into Keban Reservoir.

Keywords: Kehli Stream, water quality, water pollution.

Giriş

Yüzeysel suların bileşimi drenaj havzasındaki doğal faktörlere (jeolojik, topoğrafik, meteorolojik, hidrolojik ve biyolojik) bağlıdır ve yüzeyel akış hacmi, hava şartları ve su seviyelerindeki mevsimsel farklılıklarla değişmektedir (Bartram ve Balance, 1996).

Su kirlenmesi sucul ekosistemlerin etkilenmesine, dengelerinin bozulmasına ve giderek doğadaki tüm suların sahip oldukları özümleme kapasitesinin azalmasına ve yok olmasına yol açabilir (TÇS, 1998). Nehir, göl ve diğer su kaynaklarının kirlenmesinden sonra durumun düzeltilmesi ancak çok büyük mali harcamalar ile mümkün olmaktadır. Bu nedenle atıksu miktarını ve atık konsantrasyonunu en aza indirerek kirliliği kaynağında önleyecek teknoloji ile üretim yapılması, atıksu arıtımında teknik ve ekonomik açıdan uygun arıtma yöntemlerinin seçilmesi esastır (SKKY, 2004).

Organik madde girdisinin, sistemin asimilasyon kapasitesini aştığı durumda çok sayıda değişiklikler oluşturmaktadır. Değişiklikler alıcı ortamın fiziksel karakteristiklerine ve organik yükün miktarına bağlıdır. Organik yükün az olduğu yerde suda tüketilen oksijen fotosentez ve atmosferik havalanma ile kolayca kazanılmaktadır. Alıcı ortamda oksijen tüketim hızı suyun tekrar oksijen kazanma hızını aşarsa, sudaki çözünmüş oksijen konsantrasyonu düşecektir (Abel, 2002).

Çok sayıda çalışma balık yaşamı için en uygun pH'nın 6.5-9 olduğunu doğrulamaktadır. Su sıcaklığına bağlı olarak çeşitli yaşam kademelerindeki özel sucul türler için kritik çözünmüş oksijen konsantrasyonları 5 ile 9 mg/L arasında değişmektedir. Düşük çözünmüş oksijen konsantrasyonu toksik maddelerle bir arada bulunduğu sucul ekosistemdeki zarar artmaktadır. Çünkü bazı ağır metallerin (çinko, kurşun, bakır gibi) toksik etkisi düşük çözünmüş oksijen konsantrasyonlarında daha da artmaktadır (Helmer, 1997).

Serbest amonyak çoğu organizmalar için çok toksiktir. Fakat amonyum iyonu sadece orta derecede toksiktir. pH ve sıcaklık artarken serbest

amonyanın oranı da artmaktadır. Avrupa Kıtaıçı Balıkçılık Danışma Komisyonu (EIFAC) serbest amonyak konsantrasyonunun 0.025 mg/L'yi aşmaması gerektiğini ileri sürmektedir (Abel, 2002). Amonyanın toksik etkisi oksijen eksikliği, sıcaklığın artışı ve diğer toksik maddelerin bulunması ile daha da artmaktadır (Uslu ve Türkman, 1987). Sıcaklık ve pH arttıkça canlı yaşamının korunması için izin verilen NH₃ konsantrasyonu azaltılmalıdır. Örneğin pH=7'de 5 °C'de canlı yaşamının korunması için en fazla 2.40 mg/L NH₃'a izin verilirken, 30 °C'de bu değer 0.74 mg/L'ye düşmektedir. 5 °C'de pH=7'de en fazla 2.40 mg/L NH₃'a izin verilirken pH=9'da 0.16 mg/L değerine düşmektedir (Helmer, 1997). Amonyanın su içerisinde bulunan klor bileşikleriyle reaksiyonu sonucu oluşan kloraminlerin, düşük konsantrasyonlarda dahi su canlıları üzerinde zararlı etkiye sahip oldukları görülmüştür (Şengül ve Küçükğül, 1990).

Atıksularda mevcut olan azot ve fosforun yüksek konsantrasyonları, hem tatlı su hem de deniz gibi pek çok doğal su ortamlarını olumsuz şekilde etkileyen ötrofikasyonun temel sebeplerinden biridir (de-Bashan ve Bashan, 2004). Ötrofikasyon su bünyesinde pek çok zararlı etkiye sahip olabilmekte ve ekosistemin tür bileşimini değiştirebilmektedir. Yüzen bitkilerin aşırı gelişimi su berraklığını azaltmakta ve yüzeyde bir tabaka oluşturmaktadır. Alglerin belirli türleri içme sularında tat ve koku problemlerine sebep olmaktadır (Chapra, 1997).

Mikroorganizmaların tatlı sulardaki yaşam süreleri uzundur. Deşarjdan sonra uzun mesafeler kat ederek deşarjdan uzak noktalara ulaşabilmektedirler. Göllere ve barajlara deşarj edilen patojenler balıkların ve diğer su ürünlerinin zarar görmesine neden olabilmektedir (Alkan vd., 1998).

Tunç ve Ünlü (2003), Elazığ Kenti Atıksu Arıtma Tesisinin Haringet Çayı su kalitesine etkisini araştırmak için Mart 2002-Şubat 2003 arasında çalışma yapmışlardır. Araştırma sonucuna göre Haringet Çayı II. sınıf kaliteli bir su iken tesis çıkış suyu deşarj edildikten sonra IV. sınıf kalitede bir su haline gelmiştir.

Bu çalışmada; Kehli Deresi'ne Elazığ Kenti Atıksu Arıtma Tesisi çıkış suları deşarj edilmeden önce ve deşarjdan sonraki noktalarda mesafeye bağlı olarak su kalitesi değişiminin incelenmesi ve kıta içi su kaynaklarının sınıflarına göre kalite sınıflarının belirlenmesi amaçlanmıştır.

Materyal ve metot

Kehli Deresi'nin Dedepınarı İstasyonu itibariyle yağış alanı 566.6 km² olup DSİ'nin 1989-1996 yılları arasında yapmış olduğu gözlemler sonucunda gözlem süresinde ortalama akım debisi 1.506 m³/s ve minimum akım kuru olarak bulunmuştur. Bu istasyon itibariyle dere boyu 36.6 km ve eğimi 0.012'dir. Yağış yönünden genellikle Mollakendi ve Gunaçtı istasyonlarının özelliklerini taşımaktadır.

Elazığ Kenti Atıksu Arıtma Tesisi 2020 yılına göre projelendirilmiş ve 1994 yılı sonunda birinci kademesi işletmeye alınmıştır. Tesis fiziksel arıtma, biyolojik arıtma ve çamur giderme birimlerinden oluşmaktadır. Tesisin çıkış suları Kehli Deresi (Haringet Çayı) vasıtasıyla Keban Baraj Gölü'nün Uluova bölgesine verilmektedir.

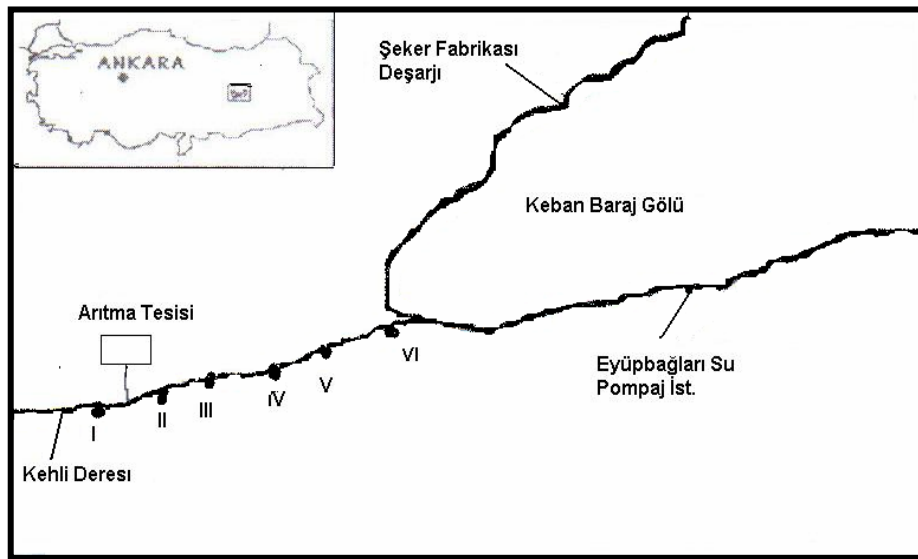
Su örnekleri Kehli Deresi'ne Elazığ Kenti Atıksu Arıtma Tesisi çıkış sularının henüz dökülmediği deşarj öncesi bölgeden (I.nolu), de-

şarjdan 5 m (II.nolu), 70 m (III.nolu), 220 m (IV.nolu), 395 m (V.nolu) sonraki enkesitten ve Keban Baraj Gölü'ne dökülmeden (VI.nolu) hemen önceki kesitten alınmıştır (Şekil 1). Çalışma Nisan, Mayıs ve Haziran 2006 döneminde yapılmıştır. Gözlem dönemi yağışlı ve kurak dönemleri yansıtmaktadır.

Nehir veya akarsulardan alınan örneklerde analiz neticeleri örneğin alındığı derinlik, akış hızı ve sahilden uzaklığı ile değişebilmektedir. Gereklili araçların bulunduğu durumlarda akarsuyun ortasında üstten dibe kadar değişik derinliklerden örnek alınıp daha sonra bu örneklerden karışım hazırlanmalıdır. Eğer sadece bir örnek alınacaksa akarsuyun orta kısmından orta derinlikten alınmalıdır (Kocasoy, 1991). Örnekler bu prensiplere uygun olarak alınmıştır.

Derenin debisi, ortalama akım hızı iki kesit arasında hareket eden yüzer maddenin hızının %85'i alınarak, kabaca hesaplanmıştır (Topacık, 1987). Deşarj noktası yakınında derenin en kesitinde önemli değişimler olmadığından kabaca yapılan bu hesaplamaların gerçek debiyi yansıttığı söylenebilir. Nisan ayında, DSİ'nin verdiği ortalama akım debisi ile hesaplanan değerler birbirine çok yakındır.

Sıcaklık ve çözülmüş oksijen (ÇO) WTW Oxi 330 çözülmüş oksijen metre, pH Orion SA 729



Şekil 1. Kehli Deresi'nden örneklerin alındığı istasyonlar

pH metre, iletkenlik Jenway 4075 kondük-tometre ve biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ₅) ise Lovibond ET 612 BOİ cihazı ile yapılmıştır. KOİ, katı madde, toplam fosfor, çözünmüş fosfor, toplam kjeldahl azotu, amonyum azotu, nitrat azotu, sülfat, sertlik, klorür, toplam ve fekal koliform analizleri standart metotlara göre yapılmıştır (APHA, AWWA ve WPCF, 1989). Sodyum ve potasyum Eppenderf Alev Fotometre, kalsiyum ve magnezyum Perkin Emler Atomik Absorpsiyon Spektrofotometre cihazı ile ölçülmüştür.

Bulgular ve tartışma

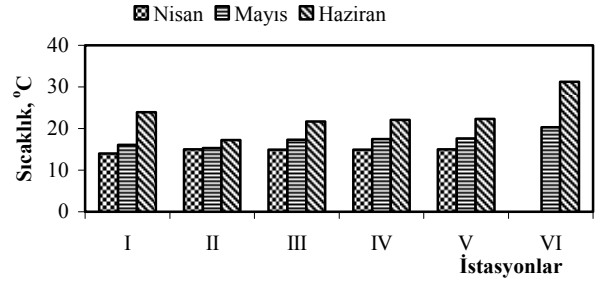
Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği'ne (SKKY) göre kıtaıçi yüzeysel suları 4 grupta sınıflandırılmıştır. Su kaynağından alınan örnekler üzerinde yapılan analiz sonuçlarına göre SKKY'de verilen her parametre grubu için (fiziksel ve inorganik-kimyasal parametreler, organik parametreler, inorganik kirlenme parametreleri, bakteriyolojik parametreler) ayrı ayrı kalite sınıfı tespit edilmektedir. Ayrıca o grup içindeki her bir parametreye göre ayrı ayrı kalite sınıfı belirlenir. Bir gruba ait en düşük kalite sınıfı o grubun sınıfını belirlemektedir (SKKY, 2004).

28 Mayıs 2003'te arıtma tesisine gelen atıksu debisi 47000 m³/gün olarak belirlenmiştir (Tunç, 2003). Bugün bu değerin yapılan hesaplar sonucunda yaklaşık olarak 60000 m³/gün olduğu tahmin edilmektedir. Atıksuyun tamamı tesise alınmadığı için debisi tam olarak bilinmemektedir. Çalışmanın yapıldığı dönemde Nisan ayında Kehli Deresi'nin debisi 135648 m³/gün, Mayıs ayında 59098 m³/gün ve Haziran ayında ise 5369 m³/gün olarak belirlenmiştir.

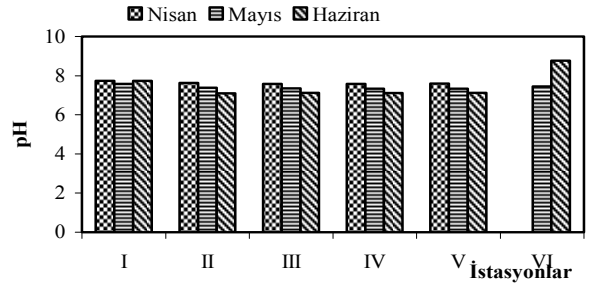
Kehli Deresi'ne atıksu deşarj edilmeden önceki ve sonraki kesitte ortalama sıcaklık değerleri 14.0 °C - 30.2 °C arasında değişmiştir (Şekil 2). Su sıcaklık değerleri mevsimlere bağlı iklimsel artış ve azalışa paralel olarak artış ve azalış göstermiştir. Suyun Keban Baraj Gölü'ne döküldüğü VI nolu noktada su durgun olduğundan sıcaklık diğer noktalara göre artış göstermiştir.

Kehli Deresi'nde pH değerleri 7.09 ile 8.77 arasında değişmiştir (Şekil 3). Canlılar için en uy-

gun pH aralığı 6.5-8.5 değerleri arasındadır (Kalyoncu vd., 2005). Kehli Deresi pH'ı genellikle bu değerler arasındadır. Sadece Haziran ayında VI nolu noktada 8.77'lik bir pH ile aşılmıştır. Algler CO₂'i kullanarak hızlı bir şekilde fotosentez yaptıklarında suyun pH'sının yüksek olmasına sebep olurlar (Mara, 2004). Günün karanlık saatlerinde alg fotosentez sırasında tükettiği CO₂'den fazla miktarda CO₂'i solunumla oluşturur ve suyun pH'ı azalır. Alg üretiminin fazla olduğu yüzeysel sularda suyun pH'ı 10'a kadar ölçülmüştür (Şengül vd., 1993). Bu noktada yüksek pH değerlerinin alg gelişiminden kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir.



Şekil 2. Kehli Deresi'nde farklı istasyonlardaki sıcaklık değişimi

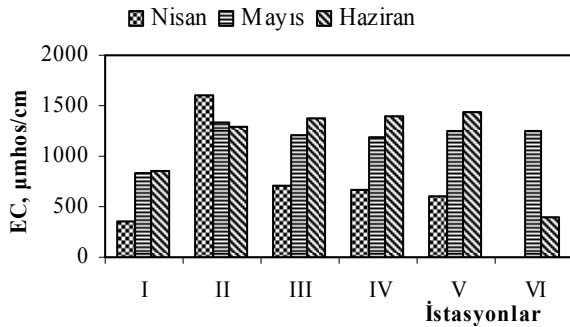


Şekil 3. Kehli Deresi'nde farklı istasyonlardaki pH değişimi

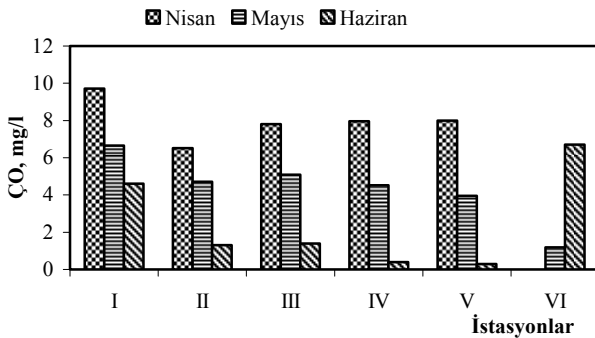
Kehli Deresi'nde elektriksel iletkenlik (EC) 350 ile 1600 µmhos/cm arasında değişim göstermiştir (Şekil 4). I nolu noktada EC 350 ile 860 µmhos/cm arasında olup genellikle diğer noktalara göre düşüktür. Bu noktada en düşük değer Nisan ayında gözlemlenmiştir. Kar sularının akarsulara karıştığı aylarda genellikle düşük elektriksel iletkenlik değerleri tespit edilmiştir (Kalyoncu vd., 2005). Nisan ayındaki bu düşüklük yağmur sularından olabilir. Atıksuyun deşarj edildiği II nolu noktadan itibaren EC'de kirlilikten dolayı

artış gözlenmiştir. Haziran ayında II nolu noktadan V nolu noktaya kadar iletkenlik değeri git tikçe artmıştır. Bu durum atıksu deşarjının yanı sıra dere boyunca yapılan tarımsal sulamadan dereye dönen drenaj sularından kaynaklanmaktadır.

Atıksu deşarjından önce Kehli Deresi'nin çözünmüş oksijen (ÇO) konsantrasyonları 4.6-9.71 mg/L arasında değişmiştir. Atıksu deşarjından sonra ÇO değeri sıcaklık arttikça azalarak 0.9-8.45 mg/L arasında değişmiştir (Şekil 5). Atıksu deşarjından sonra ÇO değeri hızlı bir şekilde düşmüştür. Sulardaki ÇO miktarı suyun sıcaklığına, akış hızına, organik madde yüküne, atmosfer basıncına, tuzluluk miktarına ve biyolojik süreçlere bağlıdır. Sıcak aylarda atıksuyun deşarjından sonraki noktalarda ÇO değerinin canlı hayatının korunması açısından yetersiz kaldığı görülmüştür (0.9-1.4 mg/L). Baraja döküldüğü noktada (VI nolu) gündüz saatlerinde artan ÇO konsantrasyonunun (6.7 mg/L) alg gelişiminden kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir.



Şekil 4. Kehli Deresi'nde farklı istasyonlardaki elektriksel iletkenlik değişimi



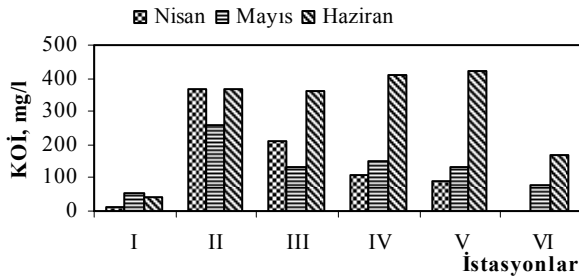
Şekil 5. Kehli Deresi'nde farklı istasyonlardaki çözünmüş oksijen değişimi

SKKY'e göre nüfusu 100000'den büyük olan yerleşim merkezlerinin evsel nitelikli atıksularının alıcı ortama deşarj standardı, 24 saatlik kompozit örnekte BOİ₅ 35 mg/L, KOİ 90 mg/L, AKM 25 mg/L ve pH 6-9'dur. 2 saatlik kompozit örnekte BOİ₅ 40 mg/L, KOİ 120 mg/L, AKM 40 mg/L ve pH 6-9'dur. Haziran ayında Kehli Deresi'ne deşarj edilmeden önce atıksuyun (arıtılmış su + arıtılmamış atıksu) pH'ı 7.15, KOİ'si 360 mg/L, BOİ₅'i 225 mg/L, AKM 240 mg/L'dir. Standartlarla karşılaştırıldığında deşarj edilen parametrelerin konsantrasyonları standartların çok üzerindedir. Atıksu arıtma tesisi bulunmasına rağmen konsantrasyonların bu kadar yüksek olmasının nedeni atıksuyun bir kısmının tesise alınmadan by-pass edilmesidir. Çıkış noktasında arıtılmış su ve arıtılmamış atıksu birleştikten sonra aynı kesitten Kehli Deresi'ne deşarj edilmektedir.

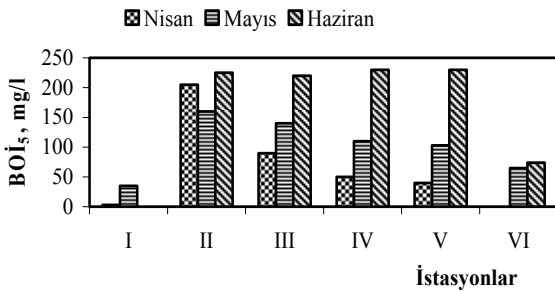
Arıtma tesisi çıkış suları deşarj edilmeden önceki (I nolu) noktada KOİ değeri 10-55 mg/L ve BOİ₅ değeri 3-35 mg/L arasında değişmiştir. Tesis çıkış sularının deşarjından sonraki noktalarda (II-VI arasında) KOİ değeri 80-420 mg/L ve BOİ₅ değeri 65-225 mg/L arasında değişmiştir (Şekil 6 ve Şekil 7). Atıksuyun deşarj edildiği alıcı ortamdaki kirletici konsantrasyonu başlangıçta yüksek olmaktadır. Deşarj noktasına uzaklık arttikça kirletici konsantrasyonu azalmaktadır (Abel, 2002). Şekil 6 ve 7'te görüldüğü gibi deşarj noktasında KOİ ve BOİ₅ değeri yüksek iken deşarj noktasından uzaklık arttikça azalmaktadır. Ancak Haziran ayında azalma olmasının nedeni özellikle IV ve V nolu noktalarda tarımsal sulamanın mevcut olması ve IV nolu noktadan önce arıtma tesisinin çamur yoğunlaştırmasından sızan ya da kurutma yatakları drenaj suları olduğu tahmin edilen farklı bir atıksuyun bir boru ile ayrıca dereye deşarj edilmesidir. Nisan ayında derenin debisi yüksek olduğundan (1.57 m³/s) kirleticileri özümleme kapasitesi de daha yüksektir. Haziran ayında derenin debisi çok azaldığından (0.062 m³/s) özümleme kapasitesi yok denecek kadar azalmıştır.

I nolu noktada toplam kjeldahl azotu (TKN) 0.47 ile 3.36 mg/L ve amonyum azotu ise 0.33 ile 3.18 mg/L arasında değişim göstermiştir (Şe-

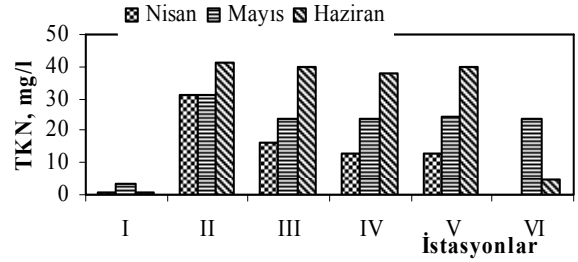
kil 8 ve Şekil 9). Bu sonuçlardan evsel atıksuların ve tarımsal sulama drenaj sularının bu noktadan önce dereye karıştığı söylenebilir. Deşarjdan sonraki noktalarda (II-VI arasında) ise TKN 4.92 ile 41.16 mg/L iken amonyum azotu 4.2 ile 40 mg/L arasında değişim göstermiştir. Haziran ayında deşarjdan sonraki noktalarda TKN 37.52 ile 41.16 mg/L arasında iken VI nolu noktada 4.92 mg/L olmuştur. Bu ayda Keban Baraj Gölü su seviyesi yükseldiğinden, suyunun son noktaya karışması söz konusu olduğu için değer düşük görünmüştür. V nolu noktada azot değerleri önceki noktadan biraz artmıştır. Bu durum bu noktada alıcı ortama verilen arıtma tesisinin kurutma ve yoğunlaştırma havuzlarının süzöntü suları ve tarımsal drenaj sularından kaynaklanmış olabilir. Nisan ayında II nolu noktadan sonra TKN değerinde hızlı bir düşüş gözlenmektedir. Nisan ayında derenin debisi yüksek olduğundan kirleticileri özümleme kapasitesi de daha yüksektir. Haziran ayında atıksu deşarjından önce nitrat azotu 0.3 mg/L iken deşarjdan sonra 0.6-1.3 mg/L arasında değişmiştir. Sadece Haziran ayında nitrat azotu ölçümü yapıldığından grafiğe geçirilememiştir



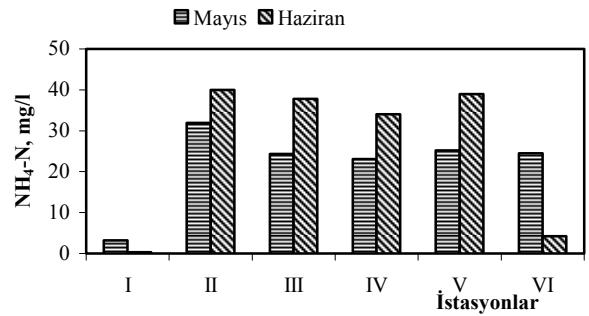
Şekil 6. Kehli Deresi'nde farklı istasyonlardaki KOİ değişimi



Şekil 7. Kehli Deresi'nde farklı istasyonlardaki BOİ₅ değişimi

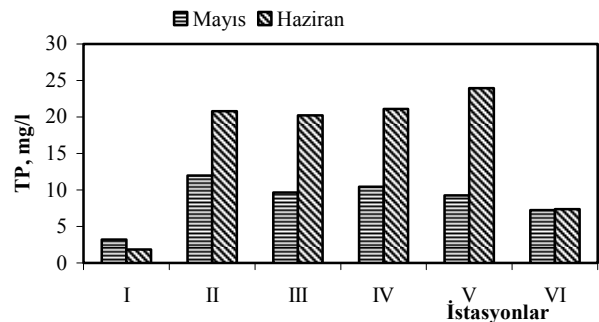


Şekil 8. Kehli Deresi'nde farklı istasyonlardaki toplam kjeldahl azotu değişimi



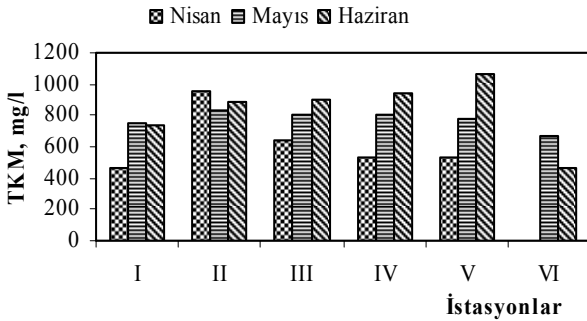
Şekil 9. Kehli Deresi'nde farklı istasyonlardaki amonyum azotu değişimi

Arıtma tesisi çıkış suları deşarj edilmeden önceki I nolu noktada toplam fosfor (TP) değeri 1.84 ile 3.18 mg/L ve toplam çözülmüş fosfor 0.43 ile 1.63 mg/L arasında değişmiştir. Atıksu deşarjından sonraki noktalarda toplam fosfor 7.23 ile 23.93 mg/L ve toplam çözülmüş fosfor 4.68 ile 14.68 mg/L arasında değişmiştir (Şekil 10). Haziran ayında atıksu deşarjından sonraki noktalarda fosfor değerinde artış gözlenmiştir. Alıcı ortamın debisinin az olması, dereye verilen arıtılmamış atıksu miktarının fazla olması ve tarımsal sulama drenaj sularının dereye dönmesi sonucunda artış gözlenmiştir.

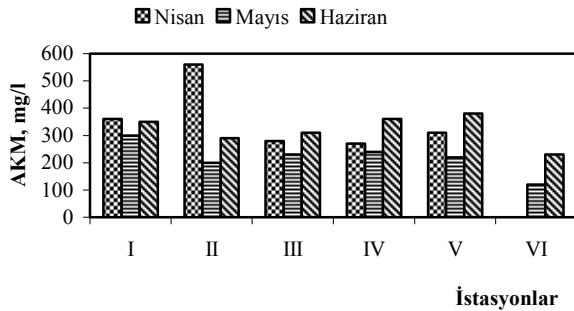


Şekil 10. Kehli Deresi'nde farklı istasyonlardaki toplam fosfor değişimi

I nolu noktada toplam katı madde (TKM) 470 ile 750 mg/L iken askıda katı madde (AKM) 300 ile 360 mg/L arasında değişmiştir (Şekil 11 ve Şekil 12). Nisan ayında yağış olmasına rağmen TKM 470 mg/L iken Mayıs ve Haziran aylarında yağış olmamasına rağmen TKM 740 ile 750 mg/L olup Nisan ayına göre fazla görünmüştür. Bu durum Mayıs ve Haziran aylarında mermer atıksuyu olduğu tahmin edilen bir girdinin alıcı ortama verilmesinden kaynaklanmıştır. Deşarjdan sonraki noktalarda TKM 460 ile 960 mg/L ve AKM 120 ile 560 mg/L arasında değişmiştir. Nisan ayında II nolu noktadaki konsantrasyonlar sonraki noktalardaki değerlerden çok yüksek görünmüştür.



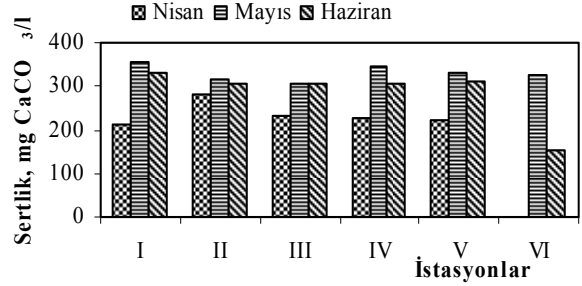
Şekil 11. Kehli Deresi'nde farklı istasyonlardaki toplam katı madde değişimi



Şekil 12. Kehli Deresi'nde farklı istasyonlardaki askıda katı madde değişimi

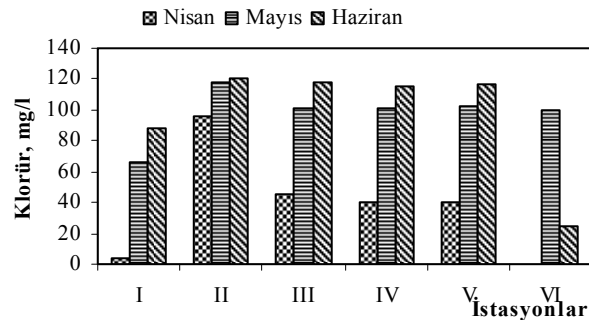
I nolu noktada sertlik değeri 212 ile 356 mg CaCO₃/l arasında değişirken atıksu deşarjından sonraki noktalarda 152 ile 344 mg CaCO₃/l arasında değişmiştir (Şekil 13).

Nisan ayında I nolu noktada sülfat değeri 14 mg/L iken atıksu deşarjından sonra 51-97 mg/L arasında değişmiştir. Sadece Nisan ayında sülfat ölçümü yapıldığından grafiğe geçirilememiştir.



Şekil 13. Kehli Deresi'nde farklı istasyonlardaki sertlik değişimi

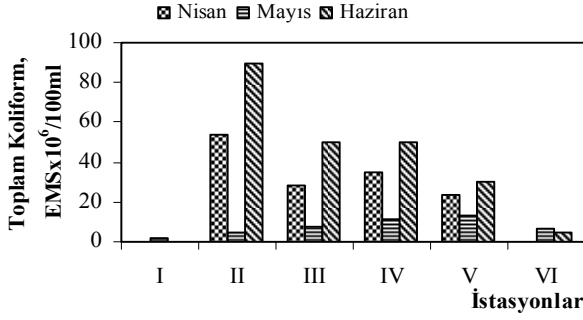
I nolu noktada klorür değeri 4.50 ile 87.97 mg/L arasında değişirken atıksu deşarjından sonraki noktalarda 24.49 ile 120.96 mg/L arasında değişmiştir (Şekil 14). Kirilenmiş sularda klorür miktarı 30-300 mg/L arasında değişim göstermektedir (Kalyoncu vd., 2004). Nisan ayında I nolu noktada klorür değerinin oldukça düşük olduğu gözlenmiştir. Yağıştan dolayı alıcı ortamda konsantrasyonların düştüğü düşünülmektedir. Nisan ayında II nolu noktada klorür konsantrasyonu yüksek iken sonraki noktalarda düşük olmuştur. Bu durumun karışım kesitinde atıksu ile dere sularının tam olarak karışmadığının göstergesi olduğu düşünülmektedir. Diğer aylarda deşarjdan sonraki noktalarda yaklaşık olarak birbirine yakın değerlerdedir. Haziran ayında VI nolu noktada baraj gölüyle karışım olduğu için klorür değeri düşüktür.



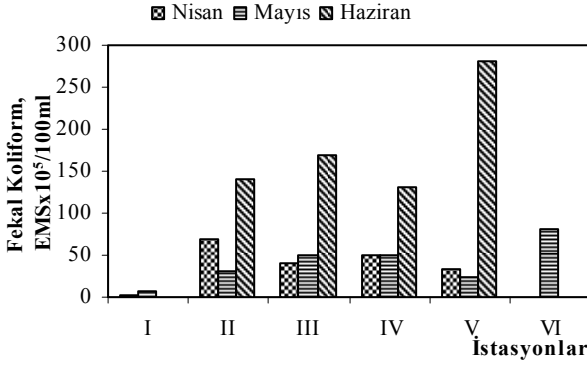
Şekil 14. Kehli Deresi'nde farklı istasyonlardaki klorür değişimi

I nolu noktada toplam koliform değeri 3-24x10⁴ EMS/100 ml ve fekal koliform 11-60x10³ EMS/100ml arasında değişirken atıksu deşarjından sonraki noktalarda toplam koliform değeri 5-90x10⁶ EMS/100ml ve fekal koliform 23-280x10⁵ EMS/100ml arasında değişmiştir

(Şekil 15 ve Şekil 16). Koliform bakteri miktarı genellikle mesafeyle azalmıştır. Mayıs ayındaki değerler diğer aylara göre düşük görünmektedir. Bu durum atıksuya toksik madde karışmasından kaynaklanmış olabilir. Mayıs ayında mesafeyle olan küçük artışların tesisten gelen sızıntı sularından (özellikle IV. kesitte) kaynaklandığı düşünölmektedir.



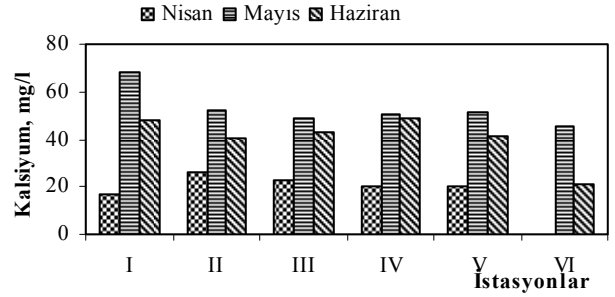
Şekil 15. Kehli Deresi'nde farklı istasyonlardaki toplam koliform değişimi



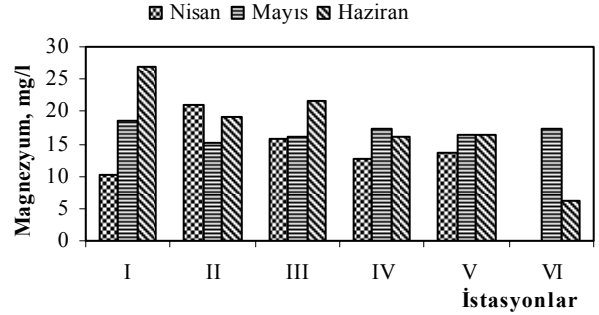
Şekil 16. Kehli Deresi'nde farklı istasyonlardaki fekal koliform değişimi

I nolu noktada kalsiyum değeri 17.2 ile 68.6 mg/L, magnezyum değeri 10.0 ile 26.9 mg/L, sodyum değeri 9.8 ile 47.8 mg/L ve potasyum değeri 1.2 ile 3.5 mg/L arasında değişmiştir. Atıksu değarjından sonraki noktalarda kalsiyum değeri 20.1 ile 52.6 mg/L, magnezyum değeri 6.2 ile 21.8 mg/L, sodyum değeri 29.1 ile 99.8 mg/l ve potasyum değeri ise 4.3 ile 19.3 mg/L arasında değişmiştir (Şekil 17, Şekil 18, Şekil 19 ve Şekil 20). Atıksu değarjından önce kalsiyum ve magnezyum değeri atıksu değarjından sonraki noktalardakinden daha yüksek bulunmuştur. Bu durum daha yukarıdaki bir kesitten mermer, tuğla, vb. bir atıksuyun alıcı ortama verilmesinden kaynaklanmış olabilir.

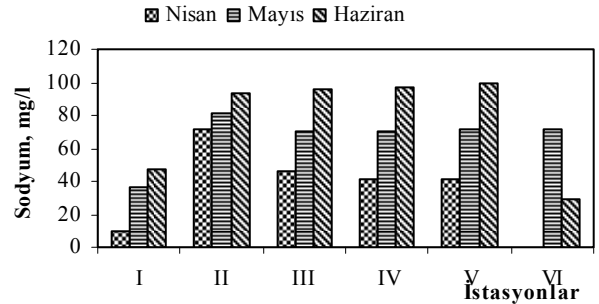
Sodyum adsorpsiyon oranı (SAR) ve sodyum yüzdesi (% Na) meğ/l olarak hesaplanmıştır. Keban Baraj Gölüne dökölen Kehli Deresi'nin ortalama SAR değeri 2.1 ve % Na değeri ise 43.27'dir. SAR değeri ve % Na değeri açısından sulama suyu olarak kullanılabilir. Ancak artırılmış atıksu sulamada kullanılacaksa, atıksu içerisinde bulunan patojen mikroorganizmalar bu su ile sulanan bazı bitkileri tüketen insanlar için tehlike arz ettiğinden, bölgenin toprak yapısı, drenaj durumu, yeraltı su seviyesi, kimyasal bileşimi ve sudaki ağır metal konsantrasyonu incelenmelidir.



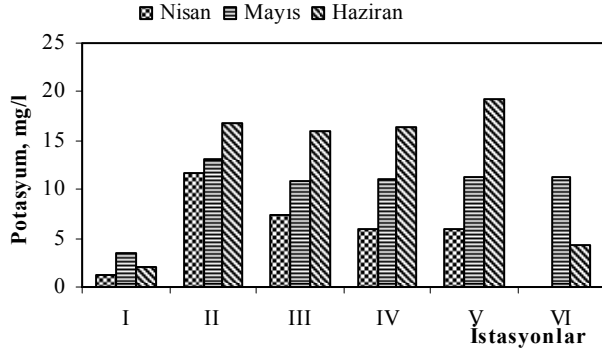
Şekil 17. Kehli Deresi'nde farklı istasyonlardaki kalsiyum değişimi



Şekil 18. Kehli Deresi'nde farklı istasyonlardaki magnezyum değişimi



Şekil 19. Kehli Deresi'nde farklı istasyonlardaki sodyum değişimi



Şekil 20. Kehli Deresi'nde farklı istasyonlardaki potasyum değişimi

Sonuç ve öneriler

Analizlerin yapıldığı ilk kesitten yaklaşık 2.5-3.0 km sonra Keban Baraj Gölü'ne dökülen Kehli Deresi'nin su kalitesi SKKY'deki kıtaçı su kaynaklarının kalite kriterlerine göre sınıflandırılmıştır. Buna göre; tesis çıkış suları Kehli Deresi'ne deşarj edilmeden önceki noktada fiziksel ve inorganik parametreler açısından Nisan ayında I. sınıf kaliteli su iken Mayıs ve Haziran ayında IV. sınıf kaliteli bir su seviyesine düşmüştür. Mayıs ve Haziran ayında amonyum azotu ve toplam fosfor değerinin yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum Elazığ Kenti atıksu deşarjından önce de Kehli Deresi'ne evsel kaynaklı atıksuların deşarj edildiğinin göstergesidir. Aynı zamanda bu dere boyunca yoğun şekilde zirai çalışmalar sürdürülmektedir. Tarımsal drenaj suları da bu derenin kirlenmesinde önemli bir etkidir. Organik kirlilik açısından Nisan ayında I. sınıf kaliteli su iken Mayıs ayında IV. ve Haziran ayında II. sınıf kaliteli bir su seviyesinde olduğu belirlenmiştir. Bakteriyolojik parametreler açısından bütün aylarda IV. sınıf kaliteli bir su seviyesinde olduğu tespit edilmiştir.

Tesis çıkış suları Kehli Deresi'ne deşarj edildikten sonra bütün noktalarda her üç ayda fiziksel ve inorganik parametreler, organik parametreler ve bakteriyolojik parametreler açısından IV. sınıf kaliteli su seviyesine düşmüştür. Atıksu deşarj edildikten sonraki noktalarda Haziran ayında mevcut olan çözünmüş oksijen ile canlı yaşamı mümkün görünmemektedir.

Bir gruba ait en düşük kalite sınıfı o grubun sınıfını belirleyeceğinden deşarjdan önce ve sonra

Kehli Deresi IV. sınıf bir sudur. Soyupak ve diğerleri (1993) Kehli Deresi'nin deşarj edildiği Keban Barajı'nın Uluova Bölgesi'nde derinliğe bağlı olarak yaptıkları araştırmada gölün bu bölgesinin ötrofik duruma geldiğini belirlemişlerdir. Yapılan bu araştırmada da derenin baraj gölüne döküldüğü kısımda gölün bataklık haline dönüştüğü ve ötrofikasyonun bütün özelliklerini taşıdığı gözlenmiştir. Keban Baraj Gölü'nde balıkçılık yoğun olarak Uluova Bölgesi'nde yapılmaktadır. Ayrıca halk rekreasyon amaçlı olarak da Keban Baraj Gölü'nü kullanmaktadır.

Bu çalışma Tunç ve Ünlü (2003)'nün yapmış oldukları çalışma ile karşılaştırıldığında atıksu deşarjından önce Kehli Deresi II. sınıf bir su iken bugün birçok parametre açısından IV. sınıf su seviyesine düşmüştür.

Keban Baraj Gölü su kalitesinin acilen iyileştirilmesi gerekmektedir. Bu amaçla alınması önerilen önlemler aşağıda sunulmuştur.

- Elazığ Kenti Atıksu Arıtma Tesisi, mevcut atıksu miktarını karşılayabilecek düzeyde değildir. Tesisin ikinci kademesi acilen inşa edilerek atıksuyun tamamı tesise alınmalı ve Kehli Deresi'nin Keban Barajı'na döküldüğü bölgede ötrofikasyonun önlenmesi için azot ve fosforu gideren ileri arıtma birimleri ve dezenfeksiyon birimleri de tesise ilave edilmelidir.
- Kehli Deresi'ne ve Keban Baraj Gölü'ne evsel ve endüstriyel hiçbir atıksu arıtılmadan verilmemelidir.
- Kehli Deresi yağış havzasındaki yayılı kaynaklardan (özellikle doğal-yapay gübre ve pestisitler) gelen kirleticilerin kontrol altına alınması gereklidir.
- Atıksu Arıtma Tesisi, proje ve kriterlere uygun olarak işletilmelidir. Hali hazırda tesis amacına, kanun ve yönetmeliklere uygun işletilmemekte, tesiste kalifiye eleman bulunmamaktadır.
- Arıtma Tesisi'nde elektrik kesintisinin olduğu zamanlarda tesis girişindeki sürgülü kapaklar kapatılıp tesise atıksu alınmamaktadır. Bu durumda jeneratör hemen devreye sokulmalı ve atıksuyun tesise sürekli verilmesi sağlanmalıdır.

Kaynaklar

- Abel, P.D., (2002). *Water pollution biology*, The Northum Water Ecology Centre, Uni. of Sunderland, Sunderland, UK.
- Alkan, U., Taşdemir, Y., Karaer, F. ve Teksoy, A., (1998). Evsel atıksuların mikrobiyolojik kompozisyonu ve halk sağlığına etkileri, *Kayseri I. Atıksu Sempozyumu Bildiriler Kitabı*, 22-24 Haziran 1998, 22-28.
- APHA, AWWA, WPCF (1989). *Standart methods for examination of water and wastewater*, American Public Health Association, USA.
- Bartram, J. ve Balance, R., (1996). *Water quality monitoring : A pratical quide to the design and implementation of freshwater quality studies and monitoring programmes*, UNEP/WHO, London.
- Chapra, S.C., (1997). *Surface water-quality modeling*, Mc Graw Hill.
- De-Bashan, L.E. ve Bashan, Y., (2004). Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer(1997-2003), *Water Research*, **38**, 4222-4246.
- Helmer, R., (1997). *Water pollution control: A quide to the use of water quality management principles*, London, UK.
- Kalyoncu, H., Barlas, M., Ertan, Ö.O. ve Çavuşoğlu, K., (2005). Aksu Çayı'nın su kalitesi üzerine bir araştırma, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 9-1, 37-45.
- Kocasoy, G., (1991). *Atıksu arıtma sistemleri*, TMMOB Kimya Mühendisleri Odası, İstanbul.
- Mara, D., (2004). *Domestic wastewater treatment in developing countries*, Earthscan London, Sterling, VA.
- SKKY (2004). Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği. 31 Aralık 2004, Sayı:25687.
- Soyupak, S., Çilesiz, A. ve Yücel, N. (1993). Keban Baraj Gölü'nde (Palu-Elazığ arası) su kirlenmesi problemi. *Doğa-Trj. of Engineering and Environmental Sciences*, 17, 301-304, TÜBİTAK.
- Şengül, F. ve Küçükğül, E.Y., (1993). *Çevre Mühendisliğinde Fiziksel-Kimyasal Temel İşlemler ve Süreçler*, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Yayınları No:153, İzmir.
- Şengül, F. ve Müezzinoğlu, A., (1993). *Çevre Kimyası*, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Yayınları No: 228, İzmir.
- TÇS (1998). *Türkiye'nin çevre sorunları '99*, Türkiye Çevre Vakfı Yayını, Yayın No: 131, Ankara.
- Topacık, D., (1987). *Atıksu arıtma tesisleri işletilmesi*, İ.T.Ü.İnşaat Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Yayın No: 42, İstanbul.
- Tunç, M.S. ve Ünlü, A., (2003). Elazığ Kenti Atıksu Arıtma Tesisinin Haringet Çayı su kalitesine etkisi, *XII. Ulusal Su Ürünleri Sempozyumu Bildiriler Kitabı*, 2-5 Eylül 2003, 56-62, Elazığ.
- Tunç, M.S., (2003) Elazığ Kenti Atıksu Arıtma Tesisi İşletme Parametrelerinin Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 95s.
- Uslu, O. ve Türkman, A., (1987). *Su kirliliği ve kontrolü*, T.C.Başkanlık Çevre Genel Müdürlüğü Yayınları Eğitim Dizisi 1, Ankara.

Pestisit endüstrisi zararlı atıklarının arıtılmasında inhibisyon

Yalçın GÜNEŞ*, İlhan TALINLI

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

Özet

Bu çalışmada bir zararlı atık niteliğinde olan pestisit endüstrisinden kaynaklanan sıvı formdaki atıkların atıksu arıtma sistemi içerisinde en uygun arıtım mekanizmasının tespitine çalışılmıştır. Çalışmalar sırasında endüstrinin dengeleme tankından farklı tarihlerde üç adet numune alınmıştır. Uygulanan deneysel plan çerçevesinde numunelere kimyasal arıtma, ozonlama ve bakteriyel çoğalma inhibisyon testlerinden oluşan deneyler yapılmıştır. Kimyasal arıtma uygulanmalarında en uygun koagülan, doz ve pH tespitleri yapılmıştır. Ozonlama işleminde ise 477 mg/l ozon akısı kullanılarak 15, 30, 45, 60 ve 90. dakikalarda numuneler alınmış ve KOİ (Kimyasal Oksijen İhtiyacı) giderim verimleri hesaplanmıştır. Deneylerin son aşamasında numunelere bakteriyel çoğalma inhibisyon testi deneyleri uygulanmıştır. Deneylerin ilk aşamasında toplam KOİ giderimi bazında her ne kadar önce kimyasal arıtma uygulayıp daha sonra ozonlama yapmak daha iyi bir arıtma performansı sergilemiş olsa da, sadece KOİ giderimine bakarak numunelerin zehirlilikleri hakkında bir yorum yapabilmek mümkün değildir. Bu sebeple ortaya çıkan bütün arıtma alternatifleri için (kimyasal arıtma, ozonlama, kimyasal arıtma + ozonlama ve ozonlama + kimyasal arıtma) ve hamsular için bakteriyel çoğalma inhibisyon testi deneyleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlarla EC₅₀ değerleri ve literatürdeki yaygın substrat inhibisyonu modelleri kullanılarak Ki inhibisyon sabitleri bulunmuştur. Elde edilen sonuçlardan sadece ozonlama işlemi uygulanmış numunelerin EC₅₀ değerlerinin (sırasıyla %24, %9 ve %8) hamsuyun EC₅₀ değerlerinden (%21, %6,5 ve %6) çok farklı olmadığı tespit edilmiştir. Tek başına kimyasal arıtma ve kimyasal arıtma ile birlikte ozonlama seçeneklerinin EC₅₀ değerlerini belirgin bir şekilde arttırdığı görülmektedir. Ki inhibisyon sabiti açısından da durum çok farklı değildir.

Anahtar Kelimeler: Zararlı atık, inhibisyon, ozonlama, kimyasal arıtma, pestisit endüstrisi atıksuları.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Yalçın GÜNEŞ. ygunes@corlu.edu.tr; Tel: (282) 652 94 75.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Programı'nda tamamlanmış olan "Pestisit endüstrisi zararlı atıklarının arıtılmasında inhibisyon" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 11.04.2006 tarihinde dergiye ulaşmış, 01.05.2006 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 30.10.2007 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Inhibition on treatment of pesticide industry hazardous wastes

Extended abstract

According to the stipulations of the RCRA hazardous waste program, the majority of pesticide active materials have been given in priority pollutant lists. They are categorized according to their environmental effects such as biodegradability, toxicity, carcinogenicity and persistency. Particularly, toxicity characteristic of pesticides by bioaccumulation may affect most of animals and hold health effect by appearing in food chain. Spent forms of those pesticide active materials have been considered as hazardous waste according to EPA and the Turkish regulations. In this study, a best practical technology was searched to treat a waste which is hazardous according to EPA lists and Turkish regulations in wastewater treatment system, generated by a pesticide industry.

During the study, three samples were taken from industry's equalization tank in different dates. Samples were characterized and than treatment alternatives were applied. First, coagulation and ozonation were applied to the raw sample separately. And than combinations of ozonation and coagulation were performed, than bacterial growth inhibition test was carried out after each treatment alternative. In combination coagulation and flocculation with ozonation chemical treatment was performed first by using FeCl_3 and $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ and proper coagulant, optimum coagulant dose and pH were determined. NaOH and H_2SO_4 were used for pH adjustment and non-ionic polyelectrolyte was used. Than these samples were ozonated and COD removal efficiencies has been determined by taking samples in 15, 30, 45, 60, 90. minutes. Ozone generator, used in this study, reaches the optimum operating efficiency by 5 L/min oxygen flux and with this flux it produces 477 mg ozone/min. In the next stage of the experiments chemical treatment was performed after ozone oxidation. Thus, treatment efficiencies of each system were determined in the terms of COD.

A series of Jar-Test experiment applying 2 min rapid mixing at 200 rpm, 15 min slow mixing at 15 rpm and 30 min for settling was conducted on wastewater. Chemical treatability test results showed that FeCl_3 treatment efficiency was better than $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

Furthermore the COD values of the samples after chemical treatment by using FeCl_3 and ozonation were reduced to 540 mg/L from 9500 mg/L with a %94 treatment efficiency for first sample, 1830 mg/L from 25000 mg/L with a %92 treatment efficiency for second sample and 2200 mg/L from 29000 mg/L with a %92 treatment efficiency for third sample. With an opposite procedure, when ozonation was applied before chemical treatment overall removal efficiencies were found % 78, %75, and %79 respectively in terms of COD. In the last stage of the experimental procedure bacterial growth inhibition test was performed to the samples. In this study it was found that the treatment efficiencies of ozonation following coagulation were higher than other alternatives. In spite of this, it is not possible to interpret toxicity potential of samples depending on only COD values. Therefore, bacterial growth inhibition test was carried out to the effluents of each treatment alternatives (coagulation, ozonation, coagulation + ozonation and ozonation + coagulation) and raw wastewaters. This test was done in a constant temperature shaker and 250 ml narrow-neck, round bottle was used as reactor. The test mixture in the bottles consisted of specific dilutions of wastewater, buffer solutions, nutrients and microorganisms. The dilution water in the standard biochemical oxygen demand (BOD) test was used as dilution water. In addition one reactor was only fed with glucose for blank sample. The bottles incubated 16 hours at 22 ± 2 °C temperature. After this time bacterial growth has been measured as mg/L with suspended solid experiments. EC_{50} values were evaluated by using graphs in which per cent of SS plotted versus the log of the dilutions. In order to determine the kinetic constants, four substrate inhibition models were evaluated by Least square technique. The results showed that samples that are performed only ozonation have similar EC_{50} values (%24, %9, and %8 respectively) compared to raw wastewater (%21, %6,5 and %6 respectively). It was seen that only chemical treatment or chemical treatment with ozonation alternatives increases apparently the EC_{50} values. Similar results can be concluded for inhibition constant, K_i . K_i values of ozonated wastewater (1021, 848 and 1283 mg/L respectively) and raw wastewater (1484, 1177, 1113 mg /) are quite similar as indicated before.

Keywords: Hazardous waste, inhibition, ozonation, chemical treatment, pesticide industry wastewater.

Giriş

Zararlı atıkların yönetimi konusunda birçok çalışma yapılmakta ve bunların çoğu bu atıkların kaynağında arıtılmalarıyla ilgili olmaktadır. Bir atığın zararlı atık olarak kabul edilebilmesi için dört adet kriterden birisini göstermesi gerekmektedir (UNEP, 1982; EPA, 2003). Bu dört adet kriter; tutuşabilirlik, koroziflik, reaktiflik, ve zehirliktir.

Pestisit endüstrisi atıksuları EPA listelerine ve Tehlikeli Atıkları Kontrolü Yönetmeliği'ne (Tehlikeli Atıkları Kontrolü Yönetmeliği, Resmi Gazete 1995) göre zehirlilik ve tutuşabilirlik kriterleri nedeniyle zararlı atık olarak kabul edilmektedirler. Düşük konsantrasyonlu içme sularının aksine, tarımsal ve endüstriyel faaliyetlerden gelen atıksular zaman zaman 500 mg/L ve daha üzerinde pestisit konsantrasyonları içerebilmektedirler (Chiron vd., 2000). Bunlardan nokta kaynaklı olanlar yani pestisit üretim tesislerinden gelen atıksular küçük boyutlu arıtma tesisleri ile arıtılabilmektedirler. Bu arıtma yöntemleri arasında fiziksel yakalama (aktif karbon adsorpsiyonu, membran teknolojiler vb.) biyolojik ayrıştırma ve kimyasal oksidasyon sayılabilmektedir. Fiziksel yakalama yöntemleri yüksek kirliliğe sahip atıksularda düşük verimlerinden dolayı çok kullanılamamakta ayrıca yakalama sonrasında bu maddelerin de tekrar kontrolü gerekmektedir. Biyolojik arıtmanın bazı yöntemleri organik maddeleri içeren bu atıklar için uygulanmaktadır. Biyolojik arıtma sistemleri iyi tanımlanmış ve nispeten ucuz sistemlerdir. Fakat yüksek konsantrasyonlarda pestisit içeren bu atık türünün atığı ayrıştıran mikroorganizmalar üzerine inhibe edici veya zehirli etkisi olabilmektedir. Birçok durumda oksidasyon teknolojileri kullanarak atığı oksitlemek ve parçalanması daha kolay olan ara ürünler meydana getirmek bu problemin çözümü için yararlı bir yaklaşımdır. Bu amaçla birçok oksidasyon prosesleri kullanılmaktadır. Bunlar arasında fotokimyasal parçalama prosesleri (UV/O₃, UV/H₂O₂), fotokatalizörler (TiO₂/UV, foto-Fenton ayırıcıları) ve kimyasal oksidasyon prosesleri (O₃, O₃/H₂O₂, Fenton) sayılabilir. Cesaret verici laboratuvar ölçekli bilgiler ve bazı endüstriyel ölçekli testlere rağmen kimyasal oksidasyon ile detoksifikasyon hala çok sınırlı

sayıda tesiste kullanılmaktadır (Chiron vd., 2000). Pestisitlerin oksidasyonu ve biyolojik parçalanabilirliklerindeki değişimle ilgili olarak çok miktarda çalışma yapılmıştır.

Ormad ve diğerleri (1997) bir çalışmada organoklorlu pestisitlerin ozonlanmasını araştırmıştır. Bu çalışmada dikofol ve tetradifon pestisitleri üreten bir fabrikanın içinde klorobenzenler, DDT'ler ve diğer organoklorlu bileşiklerin de bulunduğu atıksuları O₃ ve O₃/H₂O₂ kullanılarak oksidasyona tabi tutulmuştur. Çalışma sırasında EC₅₀ olarak ölçülen biotoksosite değerinin %60'lara kadar arttığı tespit edilmiştir. Goi ve diğerleri (2002) ise ozonlanmış nitrofenollerin biyolojik parçalanabilirliğindeki artış ve toksisiteledeki azalmayı incelemiştir. Deneysel sırasında giriş KOİ ve BOİ₇ değerlerine göre ozonlamanın biyolojik parçalanabilirliğe etkisi incelenmiştir. KOİ %38 ile %80 arasında azalmıştır ve aynı zamanda nitrofenollerdeki azalma %77 ile %100 arasındadır. Yapılan çalışma 4,6-DN-o-CR'nin asidik ortamdaki yan ürünü hariç diğer nitrofenollerin ozonlama sırasında ortaya çıkan yan ürünleri nitrofenollerden daha kolay biyolojik parçalanabilir özelliğe sahip olduğunu göstermiştir. pH 9.5'de ise 4,6-DN-o-CR'ninde yan ürünlerinin kendisinden daha fazla biyolojik parçalanabilir olduğu bulunmuştur. Bu da pH'ın ozonlama sırasında ortaya çıkan reaksiyon ürünlerinin biyolojik parçalanabilirliğine son derece önemli bir etki yaptığını göstermektedir. pH 2.5'de 4-NP'nin ve pH 9.5'de 2,4-DNP nin ozonlama yan ürünlerinin tamamen biyolojik olarak parçalanabilir olduğu gözlemlenmiştir.

Bir başka çalışmada da pentaklorofenollerin ozonlanması ve ara ürünlerin biyolojik olarak parçalanabilirliği Hong ve Zeng (2002) tarafından incelenmiştir. Çalışma sırasında ozonlanmış pentaklorofenollerin biyolojik parçalanabilirliği BOİ₅ ve KOİ ölçümleri yapılarak bulunmuştur. Giriş atıksuyundaki PCP konsantrasyonları 26, 25, 24 mg/L'ye kadar pH 7, 10, 12, için seyreltilmiştir. Çalışılan PCP değerlerinde KOİ'de ilk 20 dakikada ozonlama sonucunda belirgin bir azalma gözlenmiştir. Ozonlama olmadan yapılan ölçümlerde PCP için giriş BOİ'si 1-2 mg/L civarında tespit edilmiştir. Ozonlama ile birlikte

BOİ₅ değeri artmaya başlamış ve bu da ara ürünlerin biyolojik olarak daha parçalanabilir olduğunu göstermiştir. Biyolojik olarak parçalanabilir atıksular için BOİ₅ yaklaşık olarak nihai BOİ'nin %60-70'i kadardır. Nihai BOİ ise bu tür atıksularda hemen hemen KOİ değerine eşittir. Burada da 20 dakikalık ozonlama sonucunda BOİ/KOİ oranı 0.6 bulunmuş bu da bu atığın biyolojik arıtma için uygun bir atığa dönüştüğünü göstermiştir. Ayrıca *E. Koli* bakteri gurubuna inhibisyon cinsinden toksisite ve toksisitenin ozonlama ile değişimi de incelenmiştir. Sonuçlar PCP'lerin ozonlama olmadan veya kısa süreli ozonlama sonrasında (9 dakika) *E .coli*'ye kuvvetli bir toksik etki yaptığını göstermiştir. 20 dakika ve daha uzun ozonlama sürelerinde ise atıklar toksik özelliklerini kaybetmişlerdir. 9 dakikalık ozonlamadan sonra toksik etki kalsa da biyolojik inkübasyon yapıldığında bu toksik etki azalmaktadır. Bu ve bunun gibi ozonlamanın biyolojik arıtılabilirliğe ve toksisiteye etkisini gösteren bir çok çalışma mevcuttur (Adams vd., 1997; Stover vd., 1982).

Bu çalışmada da pestisit endüstrisinden kaynaklanan atıksuların arıtılmasına ve zehirliliklerinin giderilmesine kimyasal arıtma ve ozonlamadan oluşan arıtma alternatiflerinin etkisi incelenmeye çalışılmıştır.

Materyal –metot

Zararlı atık tespiti

Deneysel çalışmaları yürütmek amacıyla değişik tarihlerde tesisin dengeleme havuzundan 3 ayrı numune alınmıştır. Atığın yönetmeliklerdeki yeri ve karakterizasyonu Tablo 1 ve Tablo 2 de sırasıyla gösterilmiştir.

Kimyasal Arıtma

Koagülasyon-flokülasyon uygulaması için laboratuvar ölçekli bir Jar-Test ekipmanı kullanılmıştır. Koagülan olarak FeCl₃ ve Al₂(SO₄)₃ kullanılmış, en uygun doz ve pH tespiti için numuneler 2 dakika hızlı 15 dakika yavaş karıştırıldıktan sonra 30 dakika çökmeye bırakılmışlardır. Daha sonra KOİ ve AKM ölçümleri yapılarak kimyasal arıtma giderim verimleri tespit edilmiştir.

Tablo 1. Atığın yönetmeliklerdeki yeri

| Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği (1995) (Numara ve kodlar) | EPA F ve K listeleri (Numara ve kodlar) |
|--|---|
| A653, Y4, Y9, Y10 | F003, F004, F005, K043, K099 |

Tablo 2. Numunelerin karakterizasyonları

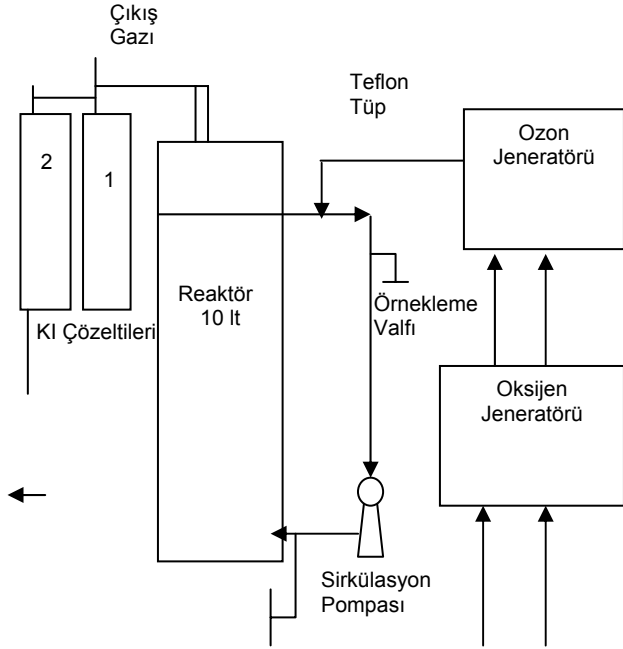
| Parametre | 1. Numune | 2. Numune | 3. Numune |
|-----------------|-----------|-----------|-----------|
| pH | 7.3 | 7.8 | 8 |
| KOİ (mg/L) | 9500 | 25000 | 29000 |
| Ç.KOİ (mg/L) | 7500 | 16450 | 18500 |
| TAKM (mg/L) | 230 | 220 | 450 |
| Yağ-Gres (mg/L) | 400 | 585 | 650 |

Ozonlama

Ozonlama işlemi 28 g/sa ozon üretim kapasitesi olan RXO –15 model Ozonair markalı bir ozonlama cihazı ile yapılmıştır. 9000 volt değerinde elektrik çekmekte ve ozon üretimi bu voltajda platin-gümüş kaplı kontaktörlerde gerçekleştirilmektedir. Oksijeni, oksijen jeneratöründen veya doğrudan havadan alabilecek düzeneğe sahiptir. 5 L/dk'lık oksijen akış hızında optimum çalışma verimine ulaşmaktadır. Oksijenden ozon üretimine 4 dakikalık sürede geçilmektedir. Ozon atıksuya bir teflon boru içerisinde boruya enjeksiyon yolu ile verilmektedir. Atıksu bir boru hattı ile 5 litrelik paslanmaz çelik bir reaktörden sirkülasyon pompası ile sirküle edilmektedir. Bu boru hattı örnekleme ve deşarj işlemlerinde kullanılmak üzere iki adet vana taşımaktadır. Ozon gazının fazlası reaktörün üst kısmından çıkarak içlerinde % 20'lik KI çözültisinin bulunduğu 2 adet gaz yıkama şişesine ulaşmaktadır. Kullanılan ozonlama düzeneğinin şematik bir gösterimi Şekil 1'de verilmiştir. Bu çözültinin Na₂S₂O₃ ile titre edilmesi sonucu şişelerde tutulan ozon gazı miktarı Standart Metotlara göre ölçülmüştür (APHA, 1992).

Bu durumda ozonlama uygulamasında 4 çeşit ozon tanımı yapılarak atık tarafından kullanılan ozon miktarını hesaplamak mümkün olmaktadır. Birincisi uygulanan ozon olarak tanımlanıp ozonlama cihazından verilen 477 mg/dak değerindeki ozon miktarıdır. İkincisi KI çözültisi tarafından tutulan ve boş gaz olarak adlandırılan ozon miktarıdır. Üçüncüsü suyun içinde hızlı bir şekilde bozulan ve kalıntı ozon olarak adlandı-

rılan ozon miktarıdır. Dördüncüsü ise aşağıdaki şekilde hesaplanan ve oksidasyon için kullanılan ozon olarak tanımlanan ozon miktarıdır.



Şekil 1. Ozonlama düzeneği

Kullanılan Ozon = Uygulanan Ozon – (Boş Gaz + Kalıntı Ozon) (1)

Ozon su içinde yaklaşık 4.5 saniye gibi bir sürede tamamen bozunmaktadır (Beltran vd., 1980). Bu nedenle eşitlik (1) de kalıntı ozon miktarı son derece küçük bir değerdir. Eşitlik (1) de uygulanan ozon miktarı ile kalıntı ve çıkış ozonu (reaksiyona girmeden KI tuzaklarında tutulan ozon) miktarları arasındaki fark, bu sistemde ve bu atık için kullanılan ozonu uygulanan ozona eşit kılmaktadır. Sonuç olarak uygulanan ozon dozu mg KOİ/mg uygulanan ozon olarak hesaplanabilmektedir.

Bakteriyel çoğalma inhibisyon testi

Bakteriyel çoğalma ile ilgili deneyler sabit sıcaklık ayarlayıcı bir çalkalayıcıda yapılmış ve reaktör olarak 250 mL hacimli Erlenmayerler kullanılmıştır. Erlenlerdeki test ortamı atıksuyun belirli seyreltilerini, tampon çözeltileri, nütrientleri ve mikroorganizma aşısını içermektedir. Seyrelti suyu olarak standart BOİ deneyinin seyrelti suyu kullanılmıştır. Ayrıca reaktörlerden birisi sadece glikoz ile beslenerek deney

şahit kontrolünde yürütülmüştür. Herhangi bir bulaşmayı engellemek için ağızları kapatılan balonlar 22 ± 2 °C de 16 saat süreli inkübasyona tabi tutulmuşlardır. Bu süre sonunda bakteriyel çoğalma askıda katı madde (AKM) deneyleri ile mg/L olarak ölçülmüştür. Aşağıdaki şekilde hesaplanan AKM yüzde kontrol değerleri ordinatta ve seyrelme oranları apsiste olmak üzere yarı logaritmik bir grafik çizilerek büyümeyi % 50 oranında inhibe eden konsantrasyon değerleri (EC_{50}) bulunmuştur (Alsop vd., 1980).

AKM % kontrol= (16 saat sonra numunenin AKM değeri- numune aşısının AKM değeri)/ (16 saat sonra şahidin AKM değeri – şahit aşısının AKM değeri) (2)

Bulunan μ (özgül çoğalma hızı) ve S (giriş KOİ değeri) değerleri literatürde yaygın olarak bilinen 4 adet substrat inhibisyonu modeline uygulanmış ve en küçük kareler metoduyla deneysel sonuçlara en iyi uyan modeller tespit edilmiştir. Kullanılan modeller Tablo 3'de gösterilmektedir (Luong, 1987).

Bu modellerle kinetik katsayıların (μ_{mex} , k_s , k_i) bulunması sırasında çeşitli kısıt koşulları kullanılmış, kısıt koşullarını sağlayan modeller arasında ($\mu - \mu_i$)² toplamı en küçük olan modelin kinetik katsayıları alınmıştır. Kinetik katsayılar bulunurken kullanılan sınır koşulları Tablo 4'te gösterilmektedir (Luong, 1987).

Analiz

KOİ, AKM, yağ-gres ve boş gaz ölçümleri Standart Metotlara göre yapılmıştır (APHA, 1992). Kalıntı ozon ölçümleri Livibond marka bir fotometre ile kolorimetrik olarak yapılmıştır.

Deneysel prosedür

Çalışmalar sırasında endüstrinin dengeleme tankından farklı tarihlerde üç adet numune alınmıştır. Alınan numunelerin öncelikle karakterizasyonları yapılmış daha sonra bu numunelere bir deneysel plan çerçevesinde arıtma alternatifleri uygulanmıştır. Numunelere kimyasal arıtma (pihtılaştırma-yumaklaştırma), ozonlama ve bakteriyel çoğalma inhibisyon testlerinden oluşan deneyler yapılmıştır. Öncelikle numunelere

FeCl₃ ve Al₂(SO₄)₃ koagulanları kullanılarak kimyasal arıtma uygulanmış ve en uygun koagulan, optimum doz ve pH tespitleri yapılmıştır. Kimyasal arıtma sırasında pH ayarlamaları NaOH ve H₂SO₄ ile yapılmış ve non-iyonik bir polielektrolit kullanılmıştır. Daha sonra bu numuneler doğal pH değerlerinde ozonlama işlemine tabi tutulmuş, 15, 30, 45, 60, ve 90. dakikalarda numuneler alınarak KOİ giderim verimleri hesaplanmıştır.

Tablo 3. Kullanılan modeller (Luong, 1987)

| Modeller | Formül | |
|----------|--|-----------|
| Model 1 | $\mu = \frac{\mu_{\max} S e^{-S/K_i}}{K_s + S}$ | Edwards 1 |
| Model 2 | $\mu = \frac{\mu_{\max} S}{K_s + S + \frac{S^2}{K_i}}$ | Haldane |
| Model 3 | $\mu = \mu_{\max} (e^{-S/K_i} - e^{-S/K_s})$ | Edwards 2 |
| Model 4 | $\mu = \frac{\mu_{\max} S}{(K_s + S) (1 + \frac{S}{K_i})}$ | Andrews |

Burada;

μ_{\max} : Maksimum özgül çoğalma hızı (saat⁻¹)

K_s : Yarı doygunluk hız sabiti (mg/L)

K_i : İnhibisyon sabitidir (mg/L).

Tablo 4. Modellerin sınır şartları (Luong, 1987)

| Sınır koşullar |
|---|
| $K_s \leq K_i$ |
| $\mu_e^* \leq \mu_{\max} \leq 3\mu_e^*$ |
| $K_s \leq 1000 \text{ mg/L}$ |

μ_e^* : Deneylerde ölçülen maksimum özgül çoğalma hızı

Deneylerin sonraki aşamasında ise yukarıda tanımlanan sistemin tam tersi uygulanmış ve numuneler önce ozonlanıp daha sonra kimyasal arıtmaya tabi tutulmuşlardır. Böylece KOİ giderim performansı açısından hangi sistemin daha verimli olduğu ortaya çıkarılmıştır.

Deneylerin son aşamasında ortaya çıkan bütün arıtma alternatifleri (kimyasal arıtma, ozonlama, kimyasal arıtma + ozonlama ve ozonlama +

kimyasal arıtma) ve hamsular için bakteriyel çoğalma inhibisyon testi deneyleri yapılmıştır.

Deneysel sonuçlar

Kimyasal arıtma sonuçları incelendiğinde her üç numunede de FeCl₃'ün Al₂(SO₄)₃'e göre daha iyi bir arıtma performansı sergilediği görülmüştür. Hamsuların kimyasal arıtılmaları sırasında elde edilen en uygun pH ve dozlar Tablo 5'te verilmiştir.

Tablo 5. Hamsuların kimyasal arıtılmalarında en uygun şartlar

| Arıtma alternatifleri | En uygun pH | En uygun doz(mg/L) |
|--|-------------|--------------------|
| Birinci numune | | |
| Kimyasal arıtma (FeCl ₃) | 5 | 1000 |
| Kimyasal arıtma (Al ₂ (SO ₄) ₃) | 7 | 600 |
| İkinci numune | | |
| Kimyasal arıtma (FeCl ₃) | 6 | 2400 |
| Kimyasal arıtma (Al ₂ (SO ₄) ₃) | 8 | 2400 |
| Üçüncü numune | | |
| Kimyasal arıtma (FeCl ₃) | 6 | 2000 |
| Kimyasal arıtma (Al ₂ (SO ₄) ₃) | - | - |

90 dakikalık ozon oksidasyonundan sonra yapılan Jar-Test uygulamasında en uygun pH değerlerinde bir değişiklik meydana gelmemiş sadece dozajlarda değişimler olmuştur. Üçüncü numunenin Al₂(SO₄)₃ kullanılarak arıtılması sırasında gerek hamsuda gerekse ozonlamadan sonra gerçekleştirilen Jar-Test uygulamasında flok elde edilememiş dolayısı ile FeCl₃ en uygun koagulan olarak kabul edilmiştir.

Ayrıca FeCl₃ kullanılarak yapılan kimyasal arıtma ve arkasından ozonlama işlemlerinden sonra numunelerin KOİ değerleri, birinci numune için 9500 mg/l'den %93'lük bir arıtma performansı ile 540 mg/L'ye, ikinci numune için 25000 mg/l'den % 92'lik bir arıtma performansı ile 1830 mg/L'ye, ve üçüncü numune için 29000 mg/L'den %92'lik bir arıtma performansı ile 2200 mg/L'ye düşmüştür. Tam tersi bir işlemlerle önce ozonlama ve daha sonra kimyasal arıtma uygulandığı zaman numunelerin KOİ değerleri, birinci numune için %75'lik bir giderim

verimiyle 2350 mg/L'ye, ikinci numune için %74'lük bir giderim verimiyle 6355 mg/L'ye, ve üçüncü numune için de %79'luk bir giderim verimiyle 6080 mg/L olarak bulunmuştur.

Numunelere sadece kimyasal arıtma uygulandığı zaman elde edilen giderim verimleri birinci, ikinci ve üçüncü numune için sırasıyla %84, %78 ve %79 olarak bulunmuştur.

Numunelere 90 dakika boyunca toplam 4.3g ozon uygulaması ile elde edilen giderim verimleri ise birinci, ikinci ve üçüncü numune için yine sırasıyla % 21, % 24 ve % 23 olarak bulunmuştur.

Numunelere ozonlama uygulamasından sonra elde edilen kimyasal arıtma verimleri ise sırasıyla %68, %66 ve %72 olarak bulunmuştur.

Numunelere kimyasal arıtma uygulamasından sonra elde edilen ozonlama işlemi verimleri ise sırasıyla %63, %65 ve %62 olarak bulunmuştur.

Deneylerin bakteriyel çoğalma inhibisyon testi ile elde edilen EC_{50} , K_i değerleri ve seçilen model tüm arıtma alternatifleri için Tablo 6'da verilmiştir. K_i değerleri bulunurken kullanılan modeller arasında Tablo 4'teki kısıt koşullarını sağlayan modellerle elde edilen çoğalma hızı (μ) değerleri ile deneysel yoldan elde edilen μ değerleri arasındaki farkların karelerinin toplamı $((\mu - \mu_i)^2)$ en küçük olan modelin kinetik katsayıları alınmıştır.

Sonuçlar

Kimyasal arıtma ve ozonlama ile atığın işlenmesinde üç farklı atık karakterinde de önce koagülasyon-flokülasyon ile kimyasal arıtma ve sonra ozonlama yapmanın toplam KOİ gideriminde tersine bir işlemde daha verimli olduğu sonucuna varılmıştır. Burada kimyasal arıtma verimi ile yüksek molekülü yağ, gres, ve hidrokarbonlar ile AKM'nin giderildiği ve ozonlamanın veriminin yükseldiği düşünülebilir.

Her üç ham atığa da doğrudan sadece ozonlama uygulaması ile KOİ giderim veriminin düşük kalmasının sebebi olarak, ham atıklardaki yük-

sek KOİ içeriğinden dolayı beher gram KOİ başına düşen düşük ozon miktarı gösterilebilir.

Tablo 6. Arıtma alternatiflerinin EC_{50} ve K_i değerleri

| Arıtma alternatifleri | EC_{50} (% V) | K_i (mg/L) | Model |
|------------------------------|--------------------|-----------------|-----------|
| Birinci numune | | | |
| Hamsu | | | |
| Kimyasal arıtma + ozonlama * | 21 | 1484 | Haldane |
| Ozonlama | - | - | - |
| Kimyasal arıtma * | 24 | 1021 | Haldane |
| Ozonlama + kimyasal arıtma * | - | 3131 | Edwards 1 |
| | - | 3389 | Haldane |
| İkinci numune | | | |
| Hamsu | 6.5 | 1177 | Haldane |
| Kimyasal arıtma + ozonlama | 94 | 3074 | Edwards 1 |
| Ozonlama | 9 | 848 | Haldane |
| Kimyasal arıtma | 38 | 3245 | Haldane |
| Ozonlama + kimyasal arıtma | 38 | 3619 | Haldane |
| Üçüncü numune | | | |
| Hamsu | 6 | 1113 | Haldane |
| Kimyasal arıtma + ozonlama | 74 | 2844 | Haldane |
| Ozonlama | 8 | 1283 | Haldane |
| Kimyasal arıtma | 40 | 3096 | Haldane |
| Ozonlama + kimyasal arıtma | 48 | 5622 | Edwards 1 |

* Bu alternatiflerin çıkış suları hacimce %96 oranında dahi sistemi şahidin %50'si kadar inhibe etmemiştir.

Ham atıkların doğrudan kimyasal arıtma uygulamasındaki yüksek KOİ giderim veriminin, ozonlama sonrası kimyasal arıtma uygulamasındaki düşmesi, ozonlama ile sıvıda oluşan kalıcı ozon ve serbest radikallerin reaktiflikleri ile kimyasal arıtma verimine negatif etkileri ile açıklanabilir.

Her üç numunede direk ozonlama işleminin diğer alternatiflere göre düşük K_i değerleri vermesi, ozonlama işlemi sırasında ortaya çıkan ara ve yan ürünlerin bakteriyel çoğalmayı inhibe ettiğini göstermektedir. Ancak sudaki kalıcı ozonun da bu etkiyi yapabileceği düşünülebilirse de kimyasal arıtma + ozonlamadan sonra elde edilen yüksek EC_{50} ve K_i değerleri ile sudaki kalıcı ozonun bakteriyel çoğalma üzerine inhibisyon etkisinin ihmal edilebilir düzeyde olduğunu sonucuna varılmıştır. Ayrıca yüksek K_i değerlerinin elde edilmesi biyolojik arıtmada bir ürün inhibisyonu olmadığını da göstermektedir.

EC₅₀ değerleri atığın seyrelti yüzdesi cinsinden konsantrasyon değerleri ve K_i değerleri ise matematik iterasyonla elde edilmiş olan değerlerdir. Sonuçlar incelendiğinde mertebe olarak düşük EC₅₀ değerleri düşük K_i değerleri verse de EC₅₀ ve K_i değerleri arasında büyüklük sırasına göre tam bir korelasyon görülmemektedir. EC₅₀ nin akut zehirlilik etkisi olarak düşünülmesi ile K_i'nin üretildiği model kısıtlarından elde edilmiş olması bu uyumsuzluğun nedeni olarak düşünülmüştür.

Kinetik analizlerde μ değerleri için en küçük kareler farklarının küçük değerler olması inhibisyonun substrat inhibisyonuna uygun olduğunu göstermektedir. Ancak kısıt koşullarını sağlayan modeller arasında $(\mu - \mu_i)^2$ değerleri farklarının çok küçük olması K_i değerlerinde büyük farklara neden olabilmektedir. Bu nedenle kinetik bir sabit olmamasına rağmen K_i ile inhibisyon değerlendirmesinde EC₅₀'lerin göz önünde bulundurulmasının yararı olacağı sonucuna varılmıştır. Örneğin kimyasal arıtma + ozonlamada EC₅₀ ve K_i değerlerindeki yükseklik ve korelasyon bunu göstermektedir.

Kaynaklar

Adams, D.C., Cozzens, A.R., Kim, J.B., (1997). Effects of Ozonation on the Biodegradability of Substituted Phenols, *Water Research*, **31**, 10, 2655-2663

Alsop, G.M., Waggy, G.T., Conway, R.A., (1980). Bacterial Growth Inhibition Test, *J. Water Pollution Control Federation*, **52**, 10, 2452-2456

APHA., (1992). Standard methods for the examination of water and wastewater, 18th Ed., Washington D.C.

Beltran, F.J., Encinar, J.M., Araya, G., (1980). Ozonation of Cresol in Aqueous Solution, *Water Research*, **24**, 11, 1309-1316.

Chiron, S., Alba, F.A., Rodriguez, A., Calvo, E.G., (2000). Review Paper, Pesticide Chemical Oxidation: State of the art, *Water Research*, **34**, 2, 366-377

EPA., (2003). "Introduction to Hazardous Waste Identification," Code of Federal Regulations, Title 40 Parts 261, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C.

Goi, A., Trapido, M., Tuhkanen, T., (2004). A Study of Toxicity, Biodegradability, and some by-products of ozonised nitrophenols, *Advances in Environmental Research*, **8**, 3, 303-311

Hong, P.K.A., Zeng, Y., (2002). Degradation of Pentachlorophenol by Ozonation and Biodegradability of Intermediates, *Water Research*, **36**, 4243-4254

Luong, J.H.T., 1987. Generalization of monod kinetics for analysis of growth data with substrate inhibition, *Biotechnology and Bioengineering*, **29**, 242-248.

Ormad, P., Cortes, S., Puig, A., Ovelheiro, J.L., (1997). Degradation of Organochloride Compounds by O₃ and O₃/H₂O₂, *Water Research* **31**, 9, 2387-2391

Stover, L.E., Wang, W.L., Medley, R.D., (1982). Ozone Assisted Biological Treatment of Industrial Wastewaters Containing Biorefractory Compounds, *Ozone Science and Engineering*, **4**, 177-194

Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği., (1995). *Çevre Bakanlığı, Resmi Gazete, Sayı: 22387*, 27

UNEP., (1982). Hazardous Waste Management, World Health Organization, Copenhagen, United Nations Environment Programme, Nairobi.