



**T.C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SENTETİK ORGANİK BİLEŞİKLERİN
AKTİF ÇAMUR SİSTEMLERİNE TOKSİK ETKİLERİNİN
İNDİRGENMESİNDE SEÇİCİLERİN KULLANIMI**

Sevil ÇALIŞKAN ELEREN

**DOKTORA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

BURSA-2008



**T.C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SENTETİK ORGANİK BİLEŞİKLERİN
AKTİF ÇAMUR SİSTEMLERİNE TOKSİK ETKİLERİNİN
İNDİRGENMESİNDE SEÇİCİLERİN KULLANIMI**

Sevil ÇALIŞKAN ELEREN

**Prof.Dr. Ufuk ALKAN
(Danışman)**

**DOKTORA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

BURSA-2008



T.C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SENTETİK ORGANİK BİLEŞİKLERİN AKTİF ÇAMUR SİSTEMLERİNE
TOKSİK ETKİLERİNİN İNDİRGENMESİNDE SEÇİCİLERİN KULLANIMI

Sevil ÇALIŞKAN ELEREN

DOKTORA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu Tez 01/07/2008 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliğiyle
çalışkan ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Ufuk ALKAN

Prof. Dr. Vedat PINARLI

Prof. Dr. Hüseyin S. BAŞKAYA

Danışman

Prof. Dr. Songül SONAL

Doç. Dr. Nuri AZBAR

ÖZET

Bu çalışmada, teknolojinin ilerlemesi ile üretimleri artan ve kullanımları yaygın hale gelen sentetik organik bileşiklerin (SOB) aklime olmayan aktif çamur kültürünün biyogenik substrat tüketim kinetiği üzerindeki etkileri incelenmiştir. SOB olarak EPA'nın öncelikli organik kirleticiler listesi ve Türkiye'de Tehlikeli Maddelerin Su ve Çevresinde Neden Olduğu Kirliliğin Kontrolü Yönetmeliği (76/464/AB)'nde Tehlikeli atıklar sınıfında yer alan ve birçok endüstriden kaynaklanan, fenol, 2-klorofenol (2-CP), 2,4-diklorofenol (2,4-DCP), 1,2,4-triklorobenzen (1,2,4-TCB), asenaften seçilmiştir. Toksikite ve inhibisyon etkisini belirlemek üzere respirometrik yöntemler kullanılmıştır. Klasik ve aerobik seçicili aktif çamur sistemlerinde, SOB'lerin olası toksik etkilerini azaltmak için işletim parametreleri ve aktif çamur modifikasyonlarının etkileri belirlenmiştir. Bu amaçla, çalışmanın ilk aşamasında çamur yaşları 8 gün olan klasik (KAÇS-1) ve aerobik seçicili aktif çamur sistemi (ASAÇS-1) kurulmuştur. İkinci aşamada, klasik sistemin çamur yaşı 15 gün olarak değiştirilmiş (KAÇS-2) ve toksisiteye tepkisi belirlenmiştir. Üçüncü aşamada ise, aerobik seçici ünitesinin F/M oranı 20 (ASAÇS-2) ve 7 mg KOİ/mg UAKM.gün (ASAÇS-3) olarak değiştirilerek toksisiteye tepkisi belirlenmiştir. Çamur yaşı 8 gün olan klasik ve aerobik seçicili aktif çamur sisteminde EC₅₀ değerleri sırası ile fenol için 416 ve 529 mg/L, 2-CP için 78 ve 236 mg/L, 2,4-DCP için 31 ve 87 mg/L, 1,2,4-TCB için 14 ve 21 mg/L, asenaften için 3 ve 3,74 mg/L olarak bulunmuştur. Çamur yaşı 15 gün olan klasik aktif çamur sisteminde EC₅₀ değerleri sırası ile fenol için, 457mg/L, 2-CP için 116 mg/L, 2,4-DCP için 47 mg/L, 1,2,4-TCB için 17 mg/L, olarak bulunmuştur. Aerobik seçici ünitesinin F/M oranı 20 ve 7 mg KOİ/mg UAKM.gün olarak değiştirilerek elde edilen EC₅₀ değerleri sırası ile fenol için, 579 ve 430 mg/L, 2-CP için 276 ve 115 mg/L, 2,4-DCP için 100 ve 47 mg/L, 1,2,4-TCB için 30 ve 19 mg/L, olarak bulunmuştur. Çalışmanın sonuçları, test bileşiklerinin aerobik seçicili aktif çamur sisteminde klasik aktif çamur sistemine göre daha az toksisiteye neden olduğunu göstermiştir. Çamur yaşına göre, test bileşiklerinin 15 günlük çamur yaşına sahip olan klasik sistemde 8 günlük çamur yaşına sahip olan klasik sisteme göre daha az toksisiteye neden olduğunu göstermiştir. F/M oranlarına göre aerobik seçicili sistemler karşılaştırılırsa 20 mg KOİ/mg UAKM.gün'e sahip olan aerobik seçicilerde toksisiteye dayanıklılığın arttığı, 7 mg KOİ/mg UAKM.gün'e sahip olan aerobik seçicilerde toksisiteye dayanıklılığın azaldığı görülmektedir. Klor sayısı arttıkça bileşiklerin toksik etkisi artmaktadır. Yine aromatik halka sayısı ne kadar fazlaysa toksik etki o kadar fazla olmaktadır. Bileşiklerin toksisitesi karşılaştırıldığında çözünürlüğü yüksek olan bileşiklerin daha az toksik etkiye, düşük olan bileşiklerin daha yüksek toksik etkiye sahip olduğu görülür.

Anahtar Kelimeler: Aerobik seçici, Aktif çamur, EC₅₀, İnhibisyon, Oksijen Tüketim Hızı, Respirometre, Sentetik Organik Bileşikler, Toksikite.

ABSTRACT

In this study, the effects of synthetic organic compounds (SOCs) on biogenic substrate utilisation by unacclimated activated sludge culture were investigated. Phenol, 2-chlorophenol (2-CP), 2,4-dichlorophenol (2,4-DCP), 1,2,4-trichlorobenzene (1,2,4-TCB) and acenaphthene were selected as test compounds which take place in the priority pollutant list of EPA and the hazardous materials category of Regulation for Control of the Pollution Caused by Hazardous Materials in Water and Aquatic Environment (76/464/AB) in Turkey. Respirometric methods were used in order to evaluate toxicity and inhibition effect. The influence of modification of activated sludge systems and operation parameters on the possible reduction of toxicity of the SOC were determined in conventional activated sludge and selector activated sludge systems. Hence, in the first stage of the study, two lab scale activated sludge systems were operated continuously with the sludge age of 8 days. In the second stage of the study, sludge age of conventional activated sludge system changed to 15 days and toxicity levels were determined. In the third stage of the study, F/M of aerobic selectors were changed from 12 to 7 and 20 mg COD/mg VSS.day and toxicity were determined. In the first stage EC₅₀ values were found to be 416 and 529 mg/L for phenol, 78 and 236 mg/L for 2-CP, 31 and 87 mg/L for 2,4-DCP, 14 and 21 mg/L for 1,2,4-TCB, 3 and 3,74 mg/L for acenaphthene for the conventional activated sludge and selector activated sludge systems, respectively. In the second stage EC₅₀ values were found to be 457 mg/L for phenol, 116 mg/L for 2-CP, 47 mg/L for 2,4-DCP, 17 mg/L for 1,2,4-TCB for the conventional activated sludge system with the sludge age of 15 days. In the third stage EC₅₀ values were found to be 579 and 430 mg/L for phenol, 276 and 115 mg/L for 2-CP, 100 and 47 mg/L for 2,4-DCP, 30 and 19 mg/L for 1,2,4-TCB for the selector activated sludge systems with 7 and 20 mg COD/mg VSS.day of F/M ratios, respectively. Results of these experiments showed that the selected compounds caused less toxicity in the selector activated sludge system than that in conventional activated sludge system. The comparison of conventional activated sludge systems according to the sludge age showed that the resistance against toxicity increased by increasing sludge age from 8 days to 15 days. The comparison of selector activated sludge systems according to the F/M ratios showed that the resistance against toxicity increased by increasing F/M ratio. Increase in the chlorinated number increased toxicity. The number of the aromatic ring in the molecular structure of the SOC also increased the toxicity effects of the compound. The comparison of the toxicity levels of SOC indicate that the more soluble the SOC is, the less toxic it becomes.

Keywords: Aerobic selector, activated sludge, EC₅₀, Inhibition, Oxygen uptake rate, Respirometer, Synthetic organic compounds, toxicity.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ	v
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi.....	1
1.2. Çalışmanın Amaç ve Kapsamı.....	2
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	4
2.1. Sentetik Organik Bileşikler	4
2.1.1. Sentetik Organik Bileşiklerin Doğadaki Durumu.....	7
2.1.2. Sentetik Organik Bileşiklerin Atıksu Arıtma Tesislerindeki Durumu.....	13
2.1.3. Sentetik Organik Bileşiklerin Biyolojik Arıtımı.....	16
2.1.4. Sentetik Organik Bileşiklerin İnhibisyonu ve Toksikite Mekanizmaları.....	23
2.1.5. Test Bileşikleri.....	27
2.2. Toksikite Belirleme Metotları.....	32
2.2.1. Enzimatik Analizler.....	34
2.2.2. Mikrobiyal Analizler.....	35
2.2.3. Atıksu arıtma tesislerinde toksisitenin değerlendirilmesi için mikrobiyal ve enzimatik testlerin uygulamaları.....	38
2.3. Respirimetrik ölçümler.....	42
2.3.1. Respirimetrik Ölçümlerin Esası.....	44
2.3.2. Oksijen Tüketim Verilerinden Kinetik Parametrelerin Hesaplanması.....	47
2.3.3. Respirimetrik Yöntem İle İnhibisyon Kinetik Analizlerinin Belirlenmesi.....	49
2.3.4. Kinetik Model Yaklaşımları.....	55
2.3.5. İnhibisyon Olayı ve Modellenmesi.....	66
2.3.6. Enzim kinetikleri.....	70
2.4. Aktif Çamur Sistemi.....	75
2.4.1. Biyolojik Seçiciler.....	77
2.4.2. Seçici Etkisi.....	80
2.4.3. Seçici Mekanizması.....	82
2.4.4. Konsantrasyon Gradyanlı Aktif Çamur Sistemlerinin Sentetik Organik Bileşiklerin Giderimine Etkileri.....	90
3. MATERYAL VE YÖNTEM	98
3.1. Materyal.....	98
3.1.1. Aktif Çamur Kültivasyonu.....	98
3.1.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	98
3.1.3. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar.....	99
3.2. Metot.....	99
3.2.1. Laboratuvar Ölçekli Deneysel Sistemler.....	99
3.2.2. Deneysel Yöntem.....	103
3.2.1. EC ₅₀ Belirleme Testi.....	105
3.2.2. Zaman Etkisi Testi.....	106
3.2.3. Kinetik Belirleme Testi (RİKA).....	108

3.3. Doğrusal Olmayan En Küçük Kareler Yöntemi İle Eğri Oturtma	109
3.4. Analitik Yöntemler.....	109
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	113
4.1. Toksikite Belirleme Testleri	114
4.1.1. Farklı Reaktör Konfigürasyonlarında (Aerobik Seçici Etkisi) Toksikite Belirleme Testleri.....	114
4.1.2. Farklı Çamur Yaşlarında Toksikite Belirleme Testleri	124
4.1.3. Farklı F/M Oranlarında Toksikite Belirleme Testleri	129
4.1.4. EC ₅₀ Değerlerinin Karşılaştırılması.....	138
4.2. Zaman Etkisi Testi (Stabilite)	156
4.3. RİKA Analizleri (Kinetik Belirleme).....	162
4.3.1. ASAÇS-1 Veri Analizleri	162
4.3.2. KAÇS-1 Veri Analizleri.....	178
4.3.3. KAÇS-2 Veri Analizleri.....	194
4.3.4. ASAÇS-2 Veri Analizleri	208
4.3.5. ASAÇS-3 Veri Analizleri	223
4.4. Tartışma	238
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	245
KAYNAKLAR	247
TEŞEKKÜR	258
ÖZGEÇMİŞ.....	260

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Sentetik kimyasal bileşiklerin doğadaki durumunu gösteren basit diyagram..	8
Şekil 2.2. Suda çözünen sentetik organik kimyasalların doğadaki durumu.....	9
Şekil 2.3. Suda çözünemeyen sentetik organik kimyasalların doğadaki durumu.....	10
Şekil 2.4. Sentetik organik bileşiklerin doğadaki biyolojik durumu.....	11
Şekil 2.5. Konvansiyonel atıksu arıtma tesisinde kimyasalların durumu	14
Şekil 2.6. 2-klorofenolün mikrobiyal ayrışması.....	19
Şekil 2.7. Meta bölünme yolu ile 2-klorofenolün ayrışması. A:2-chlorophenol, B:3-chlorocatechol, C:5-chloroformyl-2-hydroxy-penta-2,4-dienoic acid, I:fenol hidroksilaz, II:catechol 2,3-dioxygenase.....	19
Şekil 2.8. 2,4-diklorofenolün mikrobiyal ayrışması (I-2,4-diklorofenolhidroksilaz ve II-3,5-diklorokatehol 1,2-dioksijenaz)	20
Şekil 2.9. Kateholün çevredeki kimyasal reaksiyonları ve hücredeki moleküler davranışları. Kimyasal reaksiyonlar: 1- Ağır metallerle kompleks oluşumu, 2- Redoks döngüsü, 3- Ağır metal ve oksijenle reaksiyon ile reaktif oksijen türleri üretimi (ROS), Hücre içindeki moleküler hareket durumları: 4- DNA hasarı, 5- protein hasarı, 6- Membran tarafından adsorpsiyon ve olası etkileşimler. ROS: reaktif oksijen türleri	26
Şekil 2.10.TIE testi seviye 1 genel akış diyagramı	39
Şekil 2.11. Seviye 1 ile ilgili olarak TIE testi seviye 2 genel akış diyagramı.....	40
Şekil 2.12. Seviye 3 yaklaşımları ve çıktıları.....	41
Şekil 2.13. OTH profili ile S_{so} (kolay ayrışan substrat) belirlenmesi	48
Şekil 2.14. Yüksek F/M oranında elde edilen OTH profili.....	49
Şekil 2.15.Tipik bir respirogramın değerlendirilmesi. Çizgiler eksojen (1) ve endojen (2) durumunu göstermektedir ve eğimleri ölçülmüştür. İki eğim arasındaki fark eksojen solunum hızını vermektedir.	53
Şekil 2.16.Bakteriyel hücrede tipik elektron ve enerji akışı	68
Şekil 2.17. İnhibitörlerin elektron ve enerji akımını nasıl engellediğini gösteren şema.	70
Şekil 2.18. Reaksiyon hızının substart konsantrasyonuna bağlı değişimi	71
Şekil 2.19. Rekabetli ve rekabetsiz inhibisyon türleri.....	73
Şekil 2.21.Biyolojik bozunma mekanizması.....	76
Şekil 2.22. Monod eşitliğine dayalı filamentli mikroorganizmaların kinetik seçimi.....	79
Şekil 2.23. Kabarma kontrolü için aerobik biyolojik seçici.....	79
Şekil 2.24. Aerobik seçici substrat giderim mekanizması	81
Şekil 2.25.Tam karışımlı (CSTR) ve aerobik seçicili aktif çamur sistemlerinden alınan biyokütle ile kesikli substrat giderim deneyleri boyunca çözülmüş KOİ giderimi	82
Şekil 2.26. Tam karışımlı (CSTR) ve aerobik seçicili aktif çamur sistemlerinden alınan biyoküttele kesikli substrat giderim deneyleri boyunca solunum hızları.....	83
Şekil 2.27.Kesikli testlerde <i>Zoogloea ramigera</i> ve Tip 021N'in maksimum asetat giderim hızları	84
Şekil 2.28. <i>Zoogloea ramigera</i> ve Tip 021N için asetat konsantrasyonunda kararlı hal büyüme hızı ile ilişkili eğriler (van Niekerk ve ark. 1988).....	85
Şekil 2.29. Aktif çamur mikroorganizmalarının çoğalma karakteristikleri	87
Şekil 3.1. Laboratuvar ölçekli klasik aktif çamur sisteminin şematik diyagramı	100
Şekil 3.2. Laboratuvar ölçekli klasik aktif çamur sistemi	101

Şekil 3.3.Laboratuvar ölçekli aerobik seçicili aktif çamur sisteminin şematik diyagramı	101
Şekil 3.4. Laboratuvar ölçekli aerobik seçicili aktif çamur sistemi	102
Şekil 3.5. İzlenen test akış diyagramı	104
Şekil 3.6. Tipik zaman etkisi testi a-azalan, b- stabil, c-artan inhibisyon.....	107
Şekil 3.7. Respirometrik deney düzeneği.....	111
Şekil 3.8.Respirometrik Metot Deney Düzeneği	112
Şekil 4.1.Aerobik seçicili aktif çamur sistemi-1 için fenole ait EC ₅₀ grafikleri	115
Şekil 4.2.Aerobik seçicili aktif çamur sistemi-1 için 2-klorofenole ait EC ₅₀ grafikleri	116
Şekil 4.3.Aerobik seçicili aktif çamur sistemi-1 için 2,4-diklorofenole ait EC ₅₀ grafikleri	117
Şekil 4.4. Aerobik seçicili aktif çamur sistemi-1 için 1,2,4-triklorobenzene ait EC ₅₀ grafikleri.....	118
Şekil 4.5. Aerobik seçicili aktif çamur sistemi-1 için asenaftene ait EC ₅₀ grafikleri....	119
Şekil 4.6.Klasik aktif çamur sistemi-1 için fenole ait EC ₅₀ grafikleri	120
Şekil 4.7. Klasik aktif çamur sistemi-1 için 2-klorofenole ait EC ₅₀ grafikleri.....	121
Şekil 4.8. Klasik aktif çamur sistemi-1 için 2,4-diklorofenole ait EC ₅₀ grafikleri.....	122
Şekil 4.9. Klasik aktif çamur sistemi -1 için 1,2,4-triklorobenzene ait EC ₅₀ grafikleri	123
Şekil 4.10. Klasik aktif çamur sistemi-1 için asenaftene ait EC ₅₀ grafikleri.....	124
Şekil 4.11. Klasik aktif çamur sistemi-2 için fenola ait EC ₅₀ grafikleri	125
Şekil 4.12. Klasik aktif çamur sistemin-2 için 2-klorofenole ait EC ₅₀ grafikleri.....	126
Şekil 4.13. Klasik aktif çamur sistemi-2 için 2,4-diklorofenole ait EC ₅₀ grafikleri.....	127
Şekil 4.14. Klasik aktif çamur sistemi-2 için 1,2,4-triklorobenzene ait EC ₅₀ grafikleri	128
Şekil 4.15. Aerobik seçicili aktif çamur sistem-2 için fenole ait EC ₅₀ grafikleri.....	130
Şekil 4.16. Aerobik seçicili aktif çamur sistemi-2 için 2-klorofenole ait EC ₅₀ grafikleri	131
Şekil 4.17. Aerobik seçicili aktif çamur sistemi-2 için 2,4-diklorofenole ait EC ₅₀ grafikleri.....	132
Şekil 4.18. Aerobik seçicili aktif çamur sistemi-2 için 1,2,4-triklorobenzene ait EC ₅₀ grafikleri.....	133
Şekil 4.19. Aerobik seçicili aktif çamur sistemi-3 için fenole ait EC ₅₀ grafikleri	134
Şekil 4. 20. Aerobik seçicili aktif çamur sistemi-3 için 2-klorofenole ait EC ₅₀ grafikleri	135
Şekil 4.21. Aerobik seçicili aktif çamur sistemi-3 için 2,4-diklorofenole ait EC ₅₀ grafikleri.....	136
Şekil 4. 22. Aerobik seçicili aktif çamur sistemi-3 için 1,2,4-triklorobenzene ait EC ₅₀ grafikleri.....	137
Şekil 4. 23. Test bileşiklerinin ASAÇS-1 ve KAÇS-1 sistemlerinde EC ₅₀ değerleri ...	140
Şekil 4. 24. Test bileşiklerinin KAÇS-1 ve KAÇS-2 sistemlerinde EC ₅₀ değerleri	144
Şekil 4. 25. Test bileşiklerinin ASAÇS-1, ASAÇS-2 ve ASAÇS-3 sistemlerinde EC ₅₀ değerleri	148
Şekil 4. 26. ASAÇS-1 için zaman etkisi testi	157
Şekil 4. 27. KAÇS-1 için zaman etkisi testi.....	158
Şekil 4. 28. KAÇS-2 için zaman etkisi testi.....	159
Şekil 4. 29. ASAÇS-2 için zaman etkisi testi	160
Şekil 4. 30.ASAÇS-3 için zaman etkisi testi	161

Şekil 4. 31. ASAÇS-1 için fenol RİKA veri grafiği	163
Şekil 4. 32. ASAÇS-1 için fenol V_{max} – inhibitör konsantrasyonu grafiği	164
Şekil 4. 33. ASAÇS-1 için fenol K_s – inhibitör konsantrasyonu grafiği.....	165
Şekil 4. 34. ASAÇS-1 için fenol model grafiği	166
Şekil 4. 35. ASAÇS-1 için 2-klorofenol RİKA veri grafiği.....	167
Şekil 4. 36. ASAÇS-1 için 2-klorofenol V_{max} – inhibitör konsantrasyonu grafiği	168
Şekil 4. 37. ASAÇS-1 için 2-klorofenol K_s – inhibitör konsantrasyonu grafiği.....	169
Şekil 4. 38. ASAÇS-1 için 2-klorofenol model grafiği.....	170
Şekil 4. 39. ASAÇS-1 için 2,4-diklorofenol RİKA veri grafiği	171
Şekil 4. 40. ASAÇS-1 için 2,4-diklorofenol V_{max} – inhibitör konsantrasyonu grafiği .	172
Şekil 4. 41. ASAÇS-1 için 2,4-diklorofenol K_s – inhibitör konsantrasyonu grafiği.....	173
Şekil 4. 42. ASAÇS-1 için 2,4-diklorofenol model grafiği	174
Şekil 4. 43. ASAÇS-1 için 1,2,4-triklorobenzen RİKA veri grafiği.....	175
Şekil 4. 44. ASAÇS-1 için 1,2,4-triklorobenzen V_{max} – inhibitör konsantrasyonu grafiği	176
Şekil 4. 45. ASAÇS-1 için 1,2,4-triklorobenzen K_s – inhibitör konsantrasyonu grafiği	177
Şekil 4. 46. ASAÇS-1 için 1,2,4-triklorobenzen model grafiği.....	178
Şekil 4. 47. KAÇS-1 için fenol RİKA veri grafiği.....	179
Şekil 4. 48. KAÇS-1 için fenol V_{max} – inhibitör konsantrasyonu grafiği	180
Şekil 4. 49. KAÇS-1 için fenol K_s – inhibitör konsantrasyonu grafiği.....	181
Şekil 4. 50. KAÇS-1 için fenol model grafiği.....	182
Şekil 4. 51. KAÇS-1 için 2-klorofenol RİKA veri grafiği.....	183
Şekil 4. 52. KAÇS-1 için 2-klorofenol V_{max} – inhibitör konsantrasyonu grafiği	184
Şekil 4. 53. KAÇS-1 için 2-klorofenol K_s – inhibitör konsantrasyonu grafiği	185
Şekil 4. 54. KAÇS-1 için 2-klorofenol model grafiği.....	186
Şekil 4. 55. KAÇS-1 için 2,4-diklorofenol RİKA veri grafiği.....	187
Şekil 4. 56. KAÇS-1 için 2,4-diklorofenol V_{max} – inhibitör konsantrasyonu grafiği ...	188
Şekil 4. 57. KAÇS-1 için 2,4-diklorofenol K_s – inhibitör konsantrasyonu grafiği.....	189
Şekil 4. 58. KAÇS-1 için 2,4-diklorofenol model grafiği.....	190
Şekil 4. 59. KAÇS-1 için 1,2,4-triklorobenzen RİKA veri grafiği	191
Şekil 4. 60. KAÇS-1 için 1,2,4-triklorobenzen V_{max} – inhibitör konsantrasyonu grafiği	192
Şekil 4. 61. KAÇS-1 için 1,2,4-triklorobenzen K_s – inhibitör konsantrasyonu grafiği	193
Şekil 4. 62. KAÇS-1 için 1,2,4-triklorobenzen model grafiği	194
Şekil 4. 63. KAÇS-2 için fenol RİKA veri grafiği.....	195
Şekil 4. 64. KAÇS-2 için fenol v_{max} – inhibitör konsantrasyonu grafiği	196
Şekil 4. 65. KAÇS-2 için fenol K_s – inhibitör konsantrasyonu grafiği	197
Şekil 4. 66. KAÇS-2 için fenol model grafiği.....	197
Şekil 4. 67. KAÇS-2 için 2-klorofenol RİKA veri grafiği.....	198
Şekil 4. 68. KAÇS-2 için 2-klorofenol V_{max} – inhibitör konsantrasyonu grafiği	200
Şekil 4. 69. KAÇS-2 için 2-klorofenol K_s – inhibitör konsantrasyonu grafiği	200
Şekil 4. 70. KAÇS-2 için 2-klorofenol model grafiği.....	201
Şekil 4. 71. KAÇS-2 için 2,4-diklorofenol RİKA veri grafiği.....	202
Şekil 4. 72. KAÇS-2 için 2,4-diklorofenol V_{max} – inhibitör konsantrasyonu grafiği ...	203
Şekil 4. 73. KAÇS-2 için 2,4-diklorofenol K_s – inhibitör konsantrasyonu grafiği.....	204
Şekil 4. 74. KAÇS-2 için 2,4-diklorofenol model grafiği.....	204
Şekil 4. 75. KAÇS-2 için 1,2,4-triklorobenzen RİKA veri grafiği	205

Şekil 4. 76. KAÇS-2 için 1,2,4-triklorobenzen V_{max} – inhibitör konsantrasyonu grafiği	207
Şekil 4. 77. KAÇS-2 için 1,2,4-triklorobenzen K_s – inhibitör konsantrasyonu grafiği	207
Şekil 4. 78. KAÇS-2 için 1,2,4-triklorobenzen model grafiği	208
Şekil 4. 79. ASAÇS-2 için fenol RİKA veri grafiği	209
Şekil 4. 80. ASAÇS-2 için fenol v_{max} – inhibitör konsantrasyonu grafiği	210
Şekil 4. 81. ASAÇS-2 için fenol K_s – inhibitör konsantrasyonu grafiği	211
Şekil 4. 82. ASAÇS-2 için fenol model grafiği	211
Şekil 4. 83. ASAÇS-2 için 2-klorofenol RİKA veri grafiği	212
Şekil 4. 84. ASAÇS-2 için 2-klorofenol V_{max} – inhibitör konsantrasyonu grafiği	214
Şekil 4. 85. ASAÇS-2 için 2-klorofenol K_s – inhibitör konsantrasyonu grafiği	214
Şekil 4. 86. ASAÇS-2 için 2-klorofenol model grafiği	215
Şekil 4. 87. ASAÇS-2 için 2,4-diklorofenol RİKA veri grafiği	216
Şekil 4. 88. ASAÇS-2 için 2,4-diklorofenol V_{max} – inhibitör konsantrasyonu grafiği	217
Şekil 4. 89. ASAÇS-2 için 2,4-diklorofenol K_s – inhibitör konsantrasyonu grafiği	218
Şekil 4. 90. ASAÇS-2 için 2,4-diklorofenol model grafiği	219
Şekil 4. 91. ASAÇS-2 için 1,2,4-triklorobenzen RİKA veri grafiği	220
Şekil 4. 92. ASAÇS-2 için 1,2,4-triklorobenzen V_{max} – inhibitör konsantrasyonu grafiği	221
Şekil 4. 93. ASAÇS-2 için 1,2,4-triklorobenzen K_s – inhibitör konsantrasyonu grafiği	222
Şekil 4. 94. ASAÇS-2 için 1,2,4-triklorobenzen model grafiği	223
Şekil 4. 95. ASAÇS-3 için fenol RİKA veri grafiği	224
Şekil 4. 96. ASAÇS-3 için fenol V_{max} – inhibitör konsantrasyonu grafiği	225
Şekil 4. 97. ASAÇS-3 için fenol K_s – inhibitör konsantrasyonu grafiği	226
Şekil 4. 98. ASAÇS-3 için fenol model grafiği	226
Şekil 4. 99. ASAÇS-3 için 2-klorofenol RİKA veri grafiği	227
Şekil 4. 100. ASAÇS-3 için 2-klorofenol V_{max} – inhibitör konsantrasyonu grafiği	229
Şekil 4. 101. ASAÇS-3 için 2-klorofenol K_s – inhibitör konsantrasyonu grafiği	229
Şekil 4. 102. ASAÇS-3 için 2-klorofenol model grafiği	230
Şekil 4. 103. ASAÇS-3 için 2,4-diklorofenol RİKA veri grafiği	231
Şekil 4. 104. ASAÇS-3 için 2,4-diklorofenol V_{max} – inhibitör konsantrasyonu grafiği	232
Şekil 4. 105. ASAÇS-3 için 2,4-diklorofenol K_s – inhibitör konsantrasyonu grafiği	233
Şekil 4. 106. ASAÇS-3 için 2,4-diklorofenol model grafiği	233
Şekil 4. 107. ASAÇS-3 için 1,2,4-triklorobenzen RİKA veri grafiği	234
Şekil 4. 108. ASAÇS-3 için 1,2,4-triklorobenzen V_{max} – inhibitör konsantrasyonu grafiği	236
Şekil 4. 109. ASAÇS-3 için 1,2,4-triklorobenzen K_s – inhibitör konsantrasyonu grafiği	236
Şekil 4. 110. ASAÇS-3 için 1,2,4-triklorobenzen model grafiği	237

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2. 1 Çeşitli bileşiklerin kategorileri, bulunma sıklıkları ve kaynakları.....	5
Çizelge 2. 2. Çevrede sentetik organik bileşiklerin durumunu kontrol eden faktörler ...	12
Çizelge 2. 3. Sentetik organik bileşiklerin biyolojik ayrışmasında görev alan mikroorganizmalar	21
Çizelge 2. 4. Test Bileşiklerin Fizikokimyasal Özellikleri	29
Çizelge 2. 5. Çeşitli endüstriler ve içerdikleri test bileşik konsantrasyonları	31
Çizelge 2.6. Kısa süreli bakteriyel toksisite analizleri	36
Çizelge 2. 7. İnhibisyon Tiplerinin Tanımı	74
Çizelge 2.8. Basit lineer tersinir inhibisyon modelleri kullanılarak inhibitör etkilerinin belirlenmesi	75
Çizelge 2.9. İnhibitör konsantrasyonunun, (I) lineer fonksiyonu olarak ifade edilen klasik inhibisyon modelleri	75
Çizelge 2.10. Zoogloea ve Tip 021N için kinetik çoğalma parametrelerinin karşılaştırılması	88
Çizelge 2.11. Aktif çamur mikroorganizmalarının fizyolojik karakteristikleri	89
Çizelge 2.12. Biyolojik Aktif çamur sistemlerinde seçilen test bileşiklerinin kirleticilerin giderimi (Patterson 1985).....	96
Çizelge 3.1. Sentetik Atıksu Kompozisyonu	98
Çizelge 3.2. Bütirik asit enjeksiyon miktarları ve sırası	110
Çizelge 4.1. Aerobik seçicili aktif çamur sistemi-1 için fenole ait EC ₅₀ deney sonuçları	115
Çizelge 4.2. Aerobik seçicili aktif çamur sistemi-1 için 2-klorofenole ait EC ₅₀ deney sonuçları	116
Çizelge 4.3. Aerobik seçicili aktif çamur sistemi-1 için 2,4-diklorofenole ait EC ₅₀ deney sonuçları	117
Çizelge 4.4. Aerobik seçicili aktif çamur sistemi-1 için 1,2,4-triklorobenzene ait EC ₅₀ deney sonuçları.....	118
Çizelge 4.5. Aerobik seçicili aktif çamur sistemi-1 için asenaftene ait EC ₅₀ deney sonuçları	119
Çizelge 4.6. Klasik aktif çamur sistemi-1 için fenole ait EC ₅₀ deney sonuçları	120
Çizelge 4.7. Klasik aktif çamur sistemi-1 için 2-klorofenole ait EC ₅₀ deney sonuçları	121
Çizelge 4.8. Klasik aktif çamur sistemi-1 için 2,4-diklorofenole ait EC ₅₀ deney sonuçları	122
Çizelge 4.9. Klasik aktif çamur sistemi-1 için 1,2,4-triklorobenzene ait EC ₅₀ deney sonuçları	123
Çizelge 4.10. Klasik aktif çamur sistemi-1 için asenaftene ait EC ₅₀ deney sonuçları... ..	124
Çizelge 4.11. Klasik aktif çamur sistemi-2 için fenole ait EC ₅₀ deney sonuçları	125
Çizelge 4.12. Klasik aktif çamur sistemi-2 için 2-klorofenole ait EC ₅₀ deney sonuçları	126
Çizelge 4.13. Klasik aktif çamur sistemi-2 için 2,4-diklorofenole ait EC ₅₀ deney sonuçları	127

Çizelge 4.14. Klasik aktif çamur sistemi-2 için 1,2,4-triklorobenzene ait EC ₅₀ deney sonuçları.....	128
Çizelge 4.15. Aerobik seçicili aktif çamur sistemi-2 için fenole ait EC ₅₀ deney sonuçları.....	130
Çizelge 4.16. Aerobik seçicili aktif çamur sistemi-2 için 2-klorofenole ait EC ₅₀ deney sonuçları.....	131
Çizelge 4.17. Aerobik seçicili aktif çamur sistemi-2 için 2,4-diklorofenole ait EC ₅₀ deney sonuçları.....	132
Çizelge 4.18. Aerobik seçicili aktif çamur sistemi-2 için 1,2,4-triklorobenzene ait EC ₅₀ deney sonuçları.....	133
Çizelge 4.19. Aerobik seçicili aktif çamur sistemi-3 için fenole ait EC ₅₀ deney sonuçları.....	135
Çizelge 4.20. Aerobik seçicili aktif çamur sistemi-3 için 2-klorofenole ait EC ₅₀ deney sonuçları.....	136
Çizelge 4.21. Aerobik seçicili aktif çamur sistemin-3 için 2,4-diklorofenole ait EC ₅₀ deney sonuçları.....	137
Çizelge 4.22. Aerobik seçicili aktif çamur sistemi-3 için 1,2,4-triklorobenzene ait EC ₅₀ deney sonuçları.....	138
Çizelge 4.23. Aerobik seçicili ve klasik aktif çamur sistemlerinden elde edilen EC ₅₀ değerleri	139
Çizelge 4.24. Farklı çamur yaşlarında işletilen iki reaktörden elde edilen EC ₅₀ değerleri	143
Çizelge 4.25. Farklı F/M oranlarında işletilen reaktörlerden elde edilen EC ₅₀ değerleri	147
Çizelge 4.26. ASAÇS-1'de fenol varlığında bütirik asit biyolojik ayrışması için kinetik parametreler.....	163
Çizelge 4.27. ASAÇS-1'de 2-klorofenol varlığında bütirik asit biyolojik ayrışması için kinetik parametreler	167
Çizelge 4.28. ASAÇS-1'de 2,4-diklorofenol varlığında bütirik asit biyolojik ayrışması için kinetik parametreler	171
Çizelge 4.29. ASAÇS-1'de 1,2,4-triklorobenzen varlığında bütirik asit biyolojik ayrışması için kinetik parametreler	175
Çizelge 4.30. KAÇS-1'de fenol varlığında bütirik asit biyolojik ayrışması için kinetik parametreler.....	179
Çizelge 4.31. KAÇS-1'de 2-klorofenol varlığında bütirik asit biyolojik ayrışması için kinetik parametreler	183
Çizelge 4.32. KAÇS-1'de 2,4-diklorofenol varlığında bütirik asit biyolojik ayrışması için kinetik parametreler	187
Çizelge 4.33. KAÇS-1'de 1,2,4-triklorobenzen varlığında bütirik asit biyolojik ayrışması için kinetik parametreler	191
Çizelge 4.34. KAÇS-2'de fenol varlığında bütirik asit biyolojik ayrışması için kinetik parametreler.....	195
Çizelge 4.35. KAÇS-2'de 2-klorofenol varlığında bütirik asit biyolojik ayrışması için kinetik parametreler	199
Çizelge 4.36. KAÇS-2'de 2,4-diklorofenol varlığında bütirik asit biyolojik ayrışması için kinetik parametreler	202
Çizelge 4.37. KAÇS-2'de 1,2,4-triklorobenzen varlığında bütirik asit biyolojik ayrışması için kinetik parametreler	206

Çizelge 4.38. ASAÇS-2’de fenol varlığında bütirik asit biyolojik ayrışması için kinetik parametreler.....	209
Çizelge 4.39. ASAÇS-2’de 2-klorofenol varlığında bütirik asit biyolojik ayrışması için kinetik parametreler	213
Çizelge 4.40. ASAÇS-2’de 2,4-diklorofenol varlığında bütirik asit biyolojik ayrışması kinetik parametreler	216
Çizelge 4.41. ASAÇS-2’de 1,2,4-triklorobenzen varlığında bütirik asit biyolojik ayrışması için kinetik parametreler	220
Çizelge 4.42. ASAÇS-3’de fenol varlığında bütirik asit biyolojik ayrışması için kinetik parametreler.....	224
Çizelge 4.43. ASAÇS-3’de 2-klorofenol varlığında bütirik asit biyolojik ayrışması için elde edilen kinetik parametre değerleri	228
Çizelge 4.44. ASAÇS-3’de 2,4-diklorofenol varlığında bütirik asit biyolojik ayrışması için kinetik parametreler	231
Çizelge 4.45. ASAÇS-3’de 1,2,4-triklorobenzen varlığında bütirik asit biyolojik ayrışması için kinetik parametreler	235
Çizelge 4. 46. Aerobik seçicili sistemlerden elde edilen EC ₅₀ değerlerinin KAÇS-1’e göre % azalmaları.....	240

1. GİRİŞ

1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi

Endüstriyel teknoloji ve üretimdeki artıştan dolayı, çevrede kalıcı (sürekli) ve toksik etkisi olan sentetik organik kimyasallar atıksularda daha sıklıkla görülmeye başlanmıştır. Günümüzde yaklaşık olarak 70000' nin üzerinde sentetik organik kimyasal günlük yaşamın her alanında yaygın olarak kullanılmaktadır. Sentetik organik bileşikler (SOB), çoğunlukla biyolojik olarak güç ayrışabilen ve bir kısmı tehlikeli ve zararlı atık olarak değerlendirilen insan yapımı organik bileşiklerdir. Sentetik organik bileşiklerin pek çoğu kanser yapıcı ve mutajenik özelliktedir. Bu bileşikler, petrokimya, plastik, pestisit, elektronik, tekstil, kağıt, kozmetik, ilaç, metal, ahşap, patlayıcı, enerji endüstrileri ve evsel kullanımdan kaynaklanmaktadır. Bu tür kimyasallar biyolojik olarak güç ayrışabilirliği ve kalıcılığından dolayı doğada ve besin zincirinde birikme eğilimindedirler. Bu eğilim ekolojik dengede bozulmalara neden olabilir. Bu tür kimyasalların insan, hayvan sağlığına ve çevreye olumsuz etkileri bilinmektedir. Bu yüzden, bunların arıtma yöntemlerinin saptanması gün geçtikçe önem kazanmaktadır.

SOB'lerin arıtımında, genellikle fizikokimyasal prosesler kullanılmaktadır, ancak yüksek verimliliğe sahip olmasına rağmen bu tür prosesler ile gerçek bir giderim sağlanamaz yalnızca çamura transferi sağlanır. Diğer taraftan, kimyasal oksidasyon ile de ana bileşiğe benzer ve hatta bazen daha fazla toksik etki gösteren ara ürünler oluşur. Mikrobiyal ayrışma ise istenmeyen ürün oluşmaksızın toksik maddeyi tamamen giderdiği için son derece önemlidir. Çünkü biyolojik ayrışma, CO₂, su ve hücre materyali üretimi ile bu bileşiklerin tamamen mineralizasyonunu sağlar. Son zamanlarda sentetik organik kirleticilerin biyolojik ayrışmasının daha ayrıntılı sonuçlarını ortaya koymak için pek çok çaba harcanmaktadır. Bu tür atıksuları arıtmak amacıyla cazip maliyetli ve güvenilir biyolojik reaktörleri dizayn etmek için biyolojik ayrışma kinetiklerinin tam olarak belirlenmesi önemlidir.

Aktif çamur prosesi, atıksuya iyi aklime olabilecek mikrobiyal topluluktan oluşmanın yanı sıra işletim bakımından genel olarak stabil ve güvenilir olması dolayısı ile evsel ve endüstriyel atıksuların arıtımı için kullanılan en popüler biyoteknolojik procestir. Bu tesislere ani şoklar şeklinde giren toksik ve inhibitör bileşikler biyolojik aktiviteyi olumsuz yönde etkileyebilir. Toksik etkiler, organik atıkların kompleks ve kolay tahmin edilemeyen şekilde biyolojik ayrışmasını inhibe eden (ayrışmayı yavaşlatan) ve çamur çökebilirliğinin bozulması şeklinde olabilir. Bu bileşiklerin arıtma tesislerine ani girişleri veya giriş yükündeki artış sistemin arıtma veriminin azalmasına ve hatta sistemin çökmesine neden olur. Sistemin veriminin kötüleşmesi, arıtma sistemindeki mikroorganizmaların bu bileşikleri ayrıştırma yeteneğinin düşük olmasından ve bu bileşiklerin inhibisyonundan kaynaklanır. Mikrobiyal çoğalma ve substrat giderimini inhibe eden SOB'lerin toksisite mekanizmaları iyi bir şekilde tanımlanmamıştır ve son zamanlarda ilgi uyandırmaya başlamıştır. Endüstriyel atıksularda toksisitenin erken tespit edilmesi, biyokütle inhibisyonunu engelleme ve biyolojik süreci korumak açısından büyük önem taşır.

Sentetik organik bileşikleri içeren atıksuların biyolojik arıtılabilirliği ve bu maddelerin aktif çamur sistemlerinde davranışlarının incelenmesi, sistemlerin arıtma performansları ve tesislerin ilk yatırım ve arıtma maliyetleri açısından önem taşır. Bu nedenle, biyolojik arıtım amacıyla projelendirilmiş farklı reaktörlerin SOB'lerin toksik etkisine karşı gösterdiği tepkinin araştırılması önemlidir.

1.2. Çalışmanın Amaç ve Kapsamı

Bu çalışmanın amacı; son yıllarda giderek önem kazanan ve biyolojik ayrışmaya karşı dirençli olan, ancak uygun koşullar sağlandığı zaman biyolojik olarak ayrışan sentetik organik bileşiklerin arıtma sistemlerine ani girişleri sonucu oluşan toksik etkilerini ortaya koymak ve bu etkilerin, sistemde oluşturulacak modifikasyonlar ve işletme parametreleri ile değişimini saptayarak, bu bileşikleri ayrıştırmaya yetenekli olmayan mikroorganizmaları içeren biyolojik atıksu arıtma tesislerine ani girişlerinde, arıtma tesisinin toksisite ve inhibisyon açısından tepkisini belirlemektir.

SOB'lerin biyolojik ayrışabilirliği ile ilgili bugüne kadar yapılan çalışmalar genelde saf kültürler ile veya sadece tek bir toksik organik bileşiğin ayrıştırılmasına yönelik çalışmalardır. Evsel ve endüstriyel atıksuların birlikte arıtımı, toksik organik bileşiklerin tahmin edilemeyen varlığından dolayı, tesis işletimi için önemli bir risk oluşturmaktadır. Biyolojik arıtma tesisleri atıksu içerisinde var olan her bir toksik organik bileşiğe daima aklime değildir ve bu tür kimyasalların biyolojik reaktörlere ani gelişi biyokütlenin bu bileşiklere aklimasyonu için yeterli süre olmamasından dolayı biyokütlerde olumsuz etkiye ve sistemin bozulmasına neden olabilir. Bu tür bileşiklerin sisteme ani gelişi sonucunda sistemde meydana gelebilecek olumsuz etkiler ve bu etkileri azaltmak üzere alınabilecek işletim tedbirleri önem arz etmektedir. Bu nedenle sentetik organik bileşik içeren atıksuların, biyolojik olarak arıtılabilirliği ya da aktif çamur sistemlerine etkisi konusunda daha fazla çalışmaya ihtiyaç olduğu görülmektedir.

Bu amaçla, respirometrik ölçümler kullanılarak birçok endüstriyel atıksuda bulunması olası olan farklı sentetik organik bileşiklerin aktif çamura olabilecek inhibitif ve toksik etkileri araştırılmıştır. Çalışmada, klasik aktif çamur sistemlerine yüksek maliyet gerektirmeden ilave edilebilen aerobik seçiciler sayesinde, ülkemizde geniş kullanım alanına sahip olan klasik aktif çamur sistemlerinin toksisiteye karşı direncinin artırılması hedeflenmiştir. Bu amaçla, laboratuvar ölçekli klasik ve aerobik seçicili aktif çamur reaktörleri kullanılmış ve atıksu arıtma tesislerine gelebilecek ani toksik yüklerin etkisini gözlemlemek amacı ile aklime olmamış biyokütle kültive edilmiştir. Seçilen test SOB'lerinin farklı reaktör konfigürasyonlarında ve farklı işletme koşullarında işletilen aktif çamur sistemlerinde yetiştirilmiş aklime olmamış karışık biyokütleyle olan toksik ve inhibitör etkilerindeki değişim çalışmanın orijinal yönünü oluşturmaktadır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Sentetik Organik Bileşikler

Sentetik organik bileşikler (ksenobiyotikler,SOB), çoğunlukla insan yapımı, büyük moleküllere sahip, biyolojik olarak güç ayrışabilen ve bir kısmı tehlikeli ve zararlı atık olarak değerlendirilen organik bileşiklerdir (Chong 2005). Sentetik organik bileşiklerin pek çoğu kanser yapıcı ve mutajenik özelliktedir.

SOB'lerin ana kaynakları tarım ve petrokimya endüstrisidir. Bu bileşikler aynı zamanda kimya, plastik, pestisit, elektronik, tekstil, kağıt, kozmetik, ilaç, metal, ahşap, patlayıcı, madencilik, metal işleme, deri, enerji endüstrileri ve evsel kullanımdan da kaynaklanmaktadır. Çözücüler, ahşap koruyucu kimyasallar, katran atıkları, plastikler, soğutucular, biyositler, pestisitler, insektisitler, poliklorlu ve poli bromlu bifeniller, sentetik fiberler, deterjanlar, polietilen, polisitiren, PVC, yağlar, yüzey aktif maddeler gibi toksik kimyasallar sentetik organik bileşiklerden bazılarıdır (Patterson 1985).

Endüstriyel teknoloji ve üretimde artıştan dolayı, çevrede kalıcı (sürekli) ve toksik etkisi olan SOB'ler atıksularda daha sıklıkla görülmeye başlamışlardır. Günümüzde yaklaşık olarak 70000' nin üzerinde sentetik organik kimyasal günlük yaşamın her alanında yaygın olarak kullanılmaktadır. Endüstriyel atıkların bileşenleri olarak toprağa, yüzeysel ve yer altı sularına karışacak şekilde çok büyük miktarlarda organik kimyasal üretilmektedir ve aromatik bileşikler ve pestisitler bunların en önemlileridir. Amerikan Çevre Koruma Dairesi (USEPA) Amerika Birleşik Devletleri'nde pazarlanan 60000'in üzerinde kimyasalı listelemiştir ve bu listeye her gün yenileri eklenmektedir. Çizelge 2.1' de çevre açısından önem gösteren çeşitli sentetik kimyasal sınıfları verilmiştir (Rittmann ve Mc Carty 2001).

Çizelge 2. 1 Çeşitli bileşiklerin kategorileri, bulunma sıklıkları ve kaynakları

Kimyasal Sınıf	Örnek Bileşikler ^a	Bulunma Sıklığı ^b	Endüstriyel Kaynaklarından ve Uygulamalarından Örnekler
Organik Hidrokarbonlar			
Düşük FA	Benzen, ksilen, toluen (BTEX), alkanlar	S	Ham petrol, rafine yakıtlar, boya maddeleri, çözücüler
Yüksek FA	Çok zincirli aromatik hidrokarbonlar (PAH), kreosotlar	Y	Kreosot, kömür katranı, ham petrol, boya maddeleri
Oksijenli Hidrokarbonlar			
Düşük FA	Alkoller, ketonlar, esterler, eterler, fenoller, metiltteriaribütiler (MTBE)	S	Yakıt oksijenatları, çözücüler, boyalar, pestisitler, yapıştırıcılar, farmasötikler, fermentasyon ürünleri, deterjanlar
Halojenli Alifatikler			
Yüksek Klorlu	Tetrakloreten (PCE), trikloeten (TCE), 1,1,1- trikloetan (1,1,1-TCA), karbontetraklorür (CT)	S	Kuru temizleme, yağ giderici çözücüler
Düşük Klorlu	Dikloroetan (DCAlar), dikloroeten (DCE), vinil klorür (VC), diklorometan (DCM)	S	Çözücüler, pestisitler, çöp depolama alanları, biyolojik ayrıştırma yan ürünleri
Halojenli Aromatikler			
Yüksek Klorlu	Pentaklorofenol, poliklorlu bifeniller (PCBler), poliklorlu dioksinler (ör. TCDD),n poliklorlu dibenzoflorlar (ör. TCDF)	Y	Ahşap arıtımı, yalıtkanlar, ısı değiştiriciler, kimyasal sentez yan ürünleri ve yanma
Düşük Klorlu	Diklorobenzen, PCBler	Y	Çözücüler, pestisitler
Nitroaromatikler	Trinitrotoluen (TNT), RDX, HMX	Y	Patlayıcılar
İnorganikler			
Metaller	Cr, Cu, Ni, Pb, Hg, Cd, Zn vs.	S	Madencilik, gazolin katkıları, piller, boyalar, fungusitler
Ametaller	As, Se	S	Madencilik, pestisitler, sulama drenajı
Oksianyonlar	Nitrat, (per)klorat, fosfat	S	Gübreler, kağıt işleme, dezenfeksiyon, hava boşluğu
Radionüklitler	Tritium (3H), Pu, U, Ra, Ce, Tc	N	Nükleer reaktörler, silah üretimi, tıp

^aBileşik kısaltmaları: FA= formül ağırlığı; TCDD=2,3,7,8-tetraklordibenzo-p-dioksin, TCDF=2,3,7,8-tetraklorbenzoforan; RDX=1,3,5-trinitroheksahidro-s-triazin; HMX=oktahidro-1,3,5,7-tetrezoeine

^bYer altı suyu bileşenlerinde yapılan bir araştırmaya göre: S=Çok sık, Y=yaygın, N=Nadir

Kaynak: Rittmann ve Mc Carty, Environmental Biotechnology 2001, s.644

Bu tür kimyasalların insan, hayvan sağlığına ve çevreye olumsuz etkileri bilinmektedir (Rittmann ve Mc Carty 2001). Dünyadaki endüstriyel teknolojiye paralel olarak bu kimyasallara olan ihtiyacın artması ile, bu toksik kimyasalların çevreye

deşarjının neden olduğu etkilerinin değerlendirmesi ve bunların arıtma yöntemlerinin saptanması gün geçtikçe önem kazanmaktadır (Chan ve ark. 1999).

Endüstriyel kimyasalların çevredeki durumlarının ana hatlarının ortaya çıkarılması ve düzenlenmesi için A.B.D.'nde 1963'de Temiz Hava Yasası ve 1977'de Temiz Su Yasası ve ardından çeşitli düzenlemeler ile bu endüstriyel atıklar düzenlenmiş, bu grupta bulunan tehlikeli atıklar da 1976'da Kaynak Koruma ve Düzenleme Yasası (RCRA), Toksik Maddelerin Kontrolü Yasası (TSCA) ve 1980'de Çok Yönlü Çevresel Yanıt, Telafi ve Sorumluluk Yasası (CERCLA) ve sonraki düzenlemelerle değiştirilmiştir (Cheremisinoff 1996). Bu listelenmiş bileşikler tehlikeli olarak belirlenmiştir. Bunlar insan sağlığı ve ekosistem için risk yaratırlar (Levin ve Gealt 1993). Türkiye'de de bu bileşikler, 9/8/1983 tarihli ve 2872 sayılı Çevre Kanununun 8. maddesi ile 1/5/2003 tarihli ve 4856 sayılı Çevre ve Orman Bakanlığı Teşkilat ve Görevleri Hakkında Kanunun 2. ve 9. maddelerine dayanılarak hazırlanan, Tehlikeli Maddelerin Su ve Çevresinde Neden Olduğu Kirliliğin Kontrolü Yönetmeliği (76/464/AB)'nde Tehlikeli atıklar sınıfında yer almaktadır ve bu yönetmelik yüzeysel sularda, haliç sularında, bölgesel sularda kirliliğe neden olan tehlikeli maddelerin belirlenmesi, kirlilik azaltma programlarının oluşturulması, kirliliğin önlenmesi ve izlenmesi, suya deşarj edilen tehlikeli maddelerin envanterinin yapılması, deşarj standartları ve kalite kriterlerinin belirlenmesi ile ilgili teknik ve idari esasları kapsamaktadır. 26/11/2005 tarihli ve 26005 sayılı Resmi Gazete'de yayımlanan Tehlikeli Maddelerin Su ve Çevresinde Neden Olduğu Kirliliğin Kontrolü Yönetmeliği (76/464/AB)'nde yer alan Ek-1 ve Ek-2 tekrar düzenlenmiştir.

SOB'ler evsel ve endüstriyel atıksularda toksik seviyelerde bulunduğunda, bileşiklerin mikroorganizmalara karşı toksik etkileri olduğundan ve arıtma tesisleri bu bileşiklerin arıtımına yönelik dizayn edilmediğinden, tesislerin bozulmasına ve deşarj standartlarının sağlanamamasına neden olurlar (Nirmalakhandan 1998).

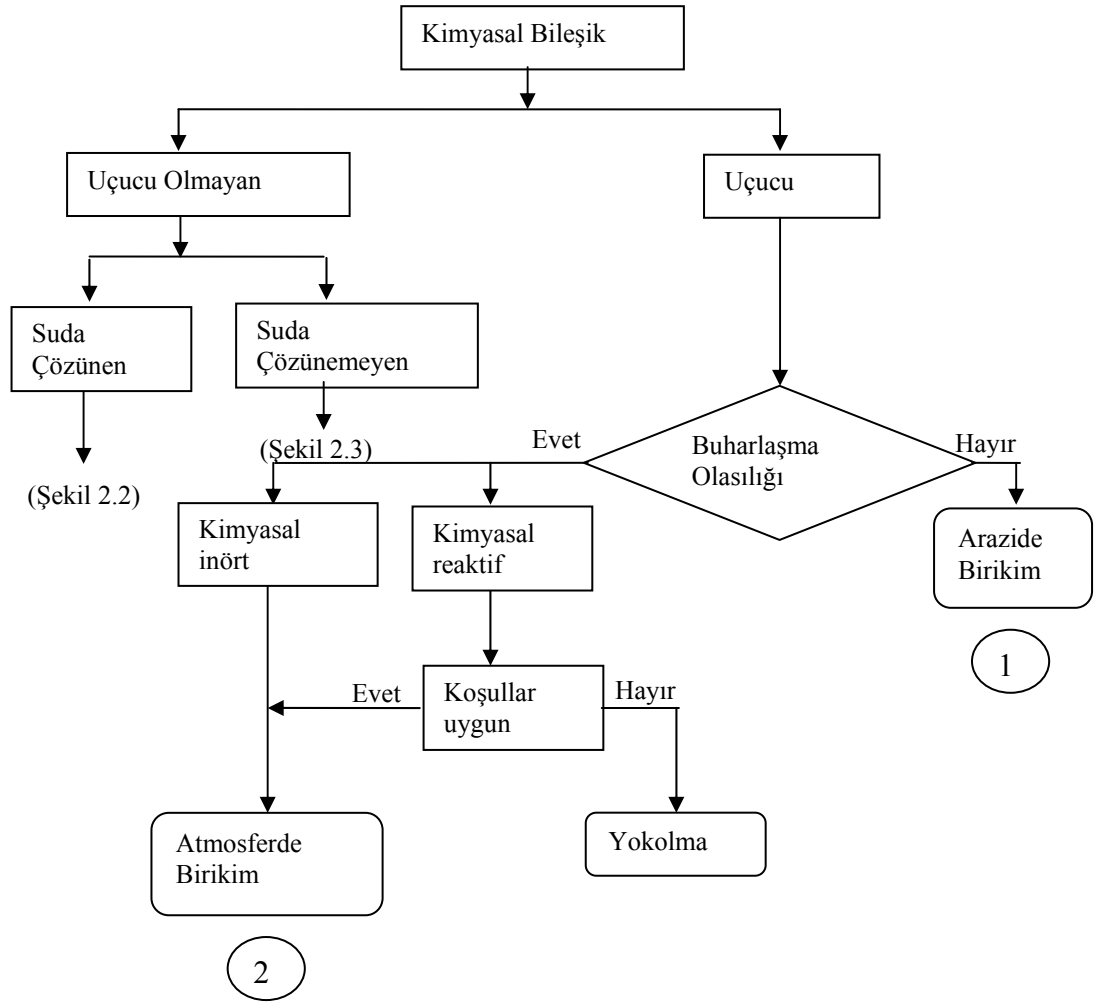
Bu bileşikler genel olarak biyolojik ayrışmaya karşı dirençlidir. Halojenli organik bileşikler (halojenli karbonlar, halojenli aromatikler, pestisitler, PCB'ler) gibi bazı kimyasallar mikrobiyal etkilere karşı çok dayanıklıdır. Oldukça yüksek

konsantrasyonlarda dayanıklı organik bileşikler içeren endüstriyel atıksular toksik, mutajenik veya kanserojenik olabilir ve biyolojik olarak birikebilir (Bitton 1999).

2.1.1. Sentetik Organik Bileşiklerin Doğadaki Durumu

Bir organik bileşiğin doğadaki durumunun basit şekilde şematik gösterimi Şekil 2.1’de verilmiştir. Bu şekil, doğadaki sentetik organik kimyasalların durumunu kontrol eden prosesler ve en önemli parametrelerin genel bir akışını ifade etmektedir. Parametreler, bileşiklerin fiziksel ve kimyasal karakteristiklerini, kimyasal reaksiyonlarla ilgili olan davranışları veya mikrobiyal ayrışmayı ve sıcaklık, ışık ve oksijenin varlığı gibi diğer fiziksel koşulları içerir. Biyosferde sentetik organik kimyasalların dağılımından sorumlu ana prosesler buharlaşma ve atmosferik taşınım, çözülmüş yapıda veya partiküllere adsorplanmış yapıda yüzeysel sularda ve yeraltı suyunda taşınım veya besin zinciri boyunca harekettir. Ana birikim yerleri, atmosfer, topraklar, sedimentler, okyanuslar ve besin zincirinin en üst üyeleridir.

Şekil 2.1, 2.2 ve 2.3’ de verilen şema, tanımlanması zor olduğu ve içeriği bilinmeyen SOB’lerden dolayı oldukça basitleştirilmiştir. Örneğin, hiçbir bileşik suda tam olarak çözünmez. Hatta çok hidrofobik bileşikler olan klorlu çözücüler veya PCB’ler sucul ortamlarda bulunurlar ve yüzeysel sulara ve okyanus sularına transferi PCB’lerin dağılımında ana bileşendir. Sentetik organik kimyasalların durumunun belirlenmesinde diğer önemli mekanizmalar, kimyasal ve mikrobiyal dönüşümler veya ayrışmadır. Kimyasal ve özellikle de mikrobiyal proseslerin her ikisinde de, bileşiğin ayrışmaya karşı uyumlu olması yeterli değildir, biyoayrışabilirlik, oksijen ve nutrientin varlığı veya yokluğu, suyun varlığı, yerli mikrobiyal topluluğun varlığı, sıcaklık ve pH gibi koşullar da sağlanmalıdır.

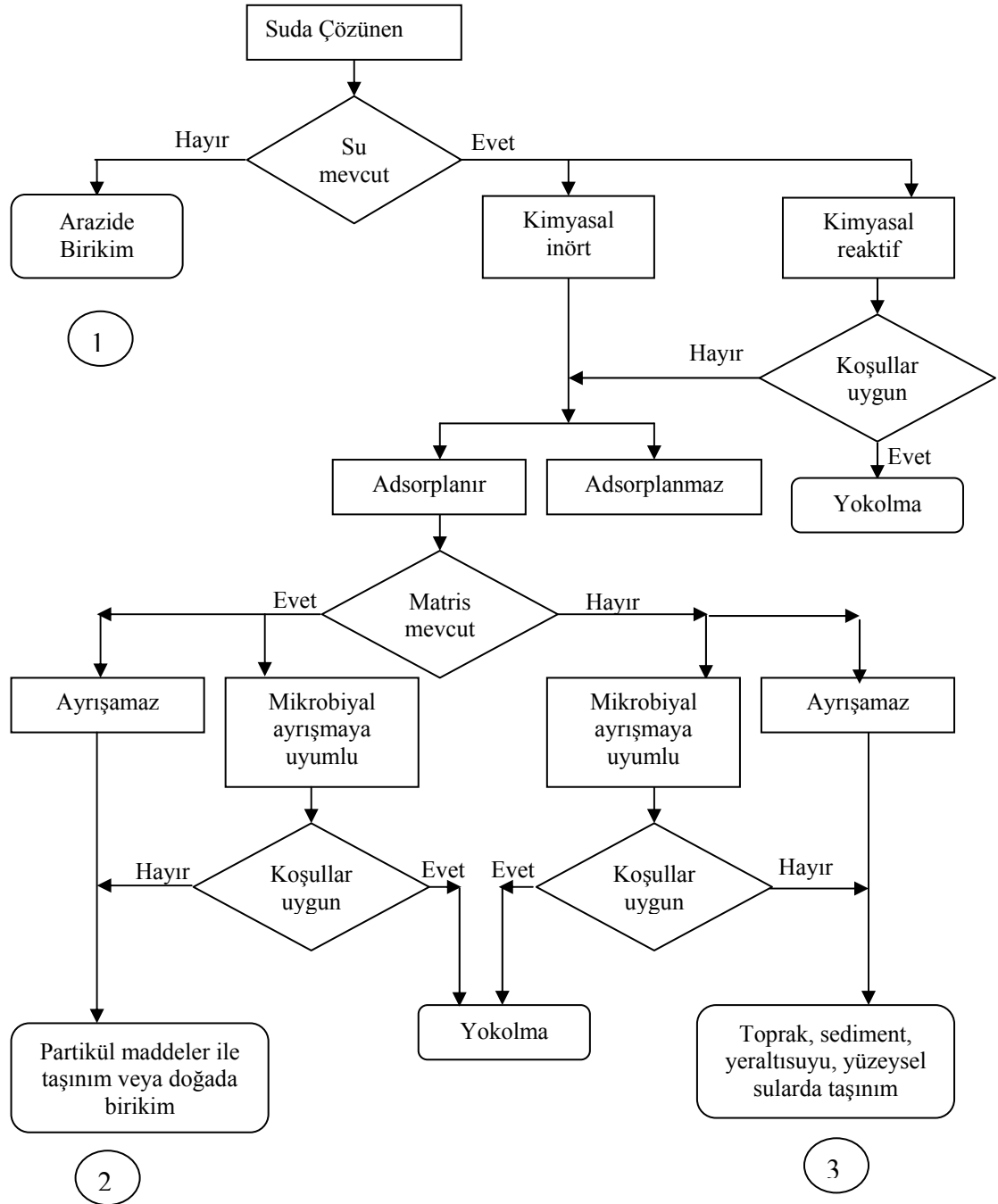


Şekil 2.1. Sentetik kimyasal bileşiklerin doğadaki durumunu gösteren basit diyagram

1- Arazi doldurmalarında klorlu organik çözücüler; uçucu olmalarına rağmen bunlar ayrılabilirler, hatta bunların çok az su çözünürlüğü vardır. Düşük konsantrasyonlarda suda bulunurlar ama bu miktar yine de dikkat çekecek kadar çoktur.

2- CCl_4 , CFC ler atmosferin spesifik kısımları dışında reaktif değildir.

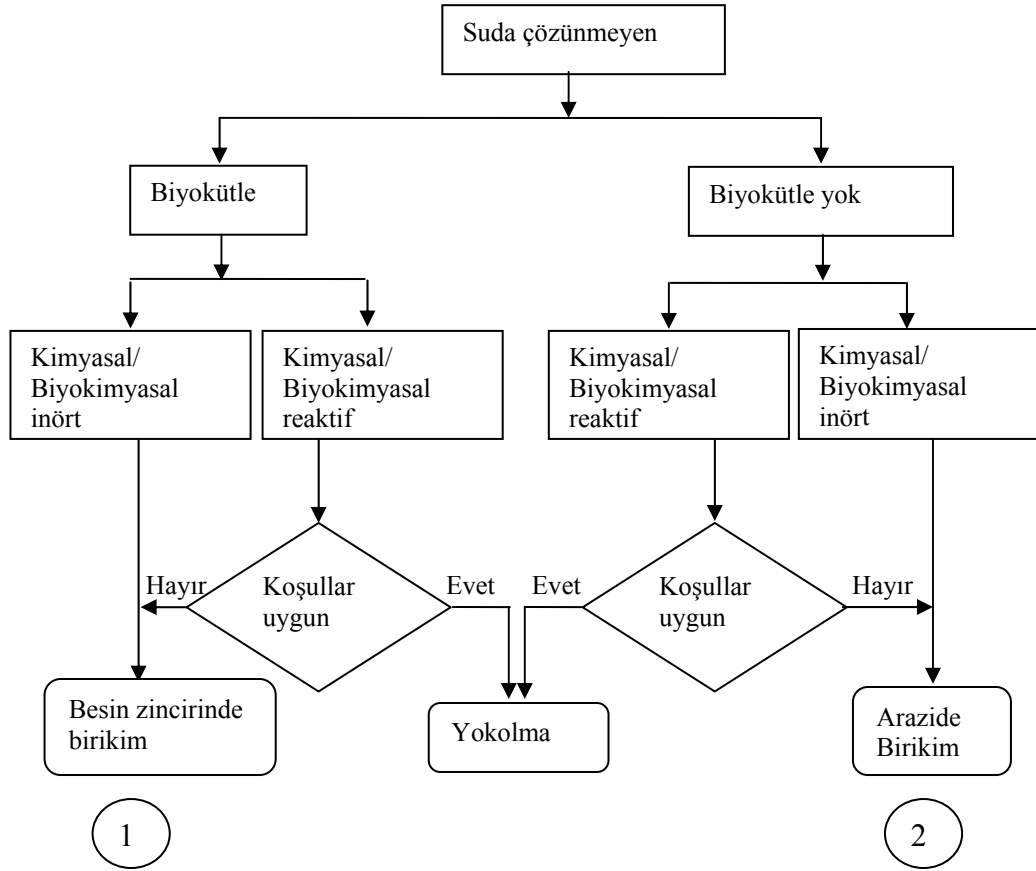
Kaynak: Young ve Cerniglia, Microbial Transformation and Biodegradation of Toxic Organic Chemicals 1995, s.62



Şekil 2.2. Suda çözünen sentetik organik kimyasalların doğadaki durumu

- 1- Kurak iklimlerde suda çözünen pestisitler
- 2- Klorlu benzoik asitler, bazı pestisitler
- 3- Çoğu pestisitler, petrokimyasallar

Kaynak: Young ve Cerniglia, Microbial Transformation and Biodegradation of Toxic Organic Chemicals 1995, s.63



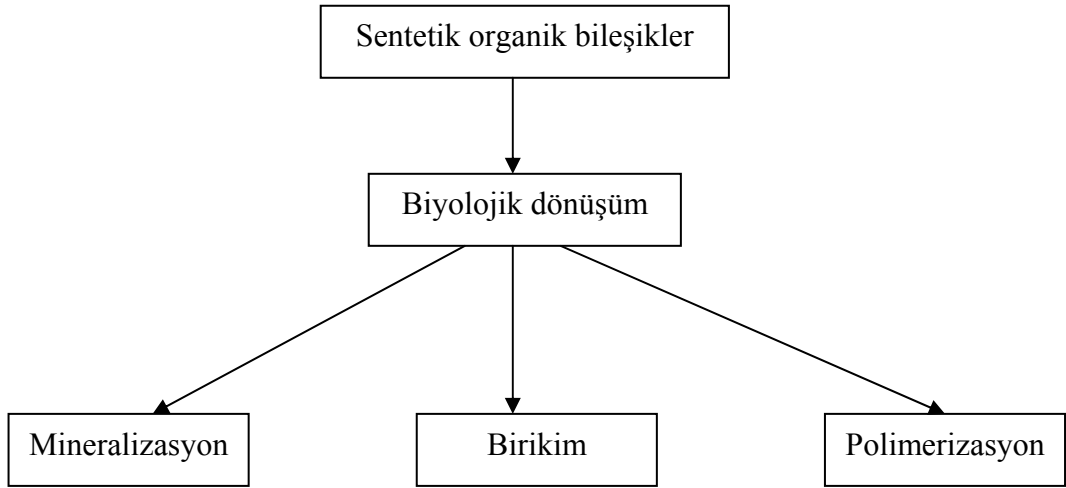
Şekil 2.3. Suda çözünemeyen sentetik organik kimyasalların doğadaki durumu

- 1- DDT, PCB ve benzerleri
- 2- Kömür katranı ve PAH'lar

Kaynak: Young ve Cerniglia, Microbial Transformation and Biodegradation of Toxic Organic Chemicals 1995, s.632

Mikroorganizmalar doğal ve insan yapımı bileşikleri parçalarlar ve bunun sonucunda CO₂, CO veya CH₄ salınır. Doğal organik bileşiklerin mikroorganizmalar tarafından yaygın biçimde ayrıştırıldığı bilinse de, bazı bileşikler biyolojik ayrışmaya karşı oldukça dayanıklıdır ve bunların biyolojik ayrışması olumsuz sonuçlanır (Bitton 1999).

SOB'lerin biyolojik dönüşümü mineralizasyon, birikim veya bileşiklerin polimerizasyonu ile sonuçlanabilir (Şekil 2.4)



Şekil 2.4. Sentetik organik bileşiklerin doğadaki biyolojik durumu

Kaynak: Bitton, Wastewater Microbiology 1999, s.390

Biyolojik, kimyasal ve çevresel faktörler, kimyasalların doğadaki durumunu etkiler. Çizelge 2.2’ de bu faktörlerle ilgili detaylar yer almaktadır.

Pek çok araştırmacı organikleri kısmen veya tamamen ayrıştırma yeteneğinde olan çeşitli sınıflardaki mikrobiyal toplulukları veya mikroorganizmaları izole etmiş ve tanımlamışlardır. Son zamanlarda sentetik organik bileşiklerin biyolojik ayrışması için şifrelenen katabolik plasmid çalışmaları ile biyoayrışmanın genetiğinin anlaşılması üzerine yoğunlaşmıştır (Bitton 1999).

Çizelge 2. 2. Çevrede sentetik organik bileşiklerin durumunu kontrol eden faktörler

Faktörler	Önemi
Kimyasal Faktörler	
Moleküler ağırlık veya büyüklük	Sınırlı aktif taşınım
Polimerik yapı	Hücre dışı metabolizma gerekli
Aromatiklik	Oksijen gerektiren enzimler (aerobik ortamda)
Halojen süstitüsüyonu	Dehalojenasyon enzimlerinin yokluğu
Çözünürlük	Rekabet kısımları
Toksisite	Enzim inhibisyonu, hücre hasarı
Çevresel Faktörler	
Çözünmüş oksijen	O ₂ duyarlılığı ve O ₂ gerektiren enzimler
Sıcaklık	Mezofilik sıcaklık maksimum
pH	Sınırlı pH optimum
Çözünmüş karbon	Çoğalma için organik/kirletici kompleksi veya konsantrasyon bağımlılığı
Partiküller, yüzeyler	Substrat için sorpsiyon rekabeti
Işık	Fotokimyasal artış
Nutrient ve iz elementler	Çoğalmada sınırlamalar ve enzim sentezi
Biyolojik Faktörler	
Enzim mevcudiyeti	Ayrıştırma türlerinin düşük sıklığı
Enzim özelliği	Paralel substratlar metabolize edilmez
Plasmid-kodlanmış enzimler	Ayrıştırma türlerinin düşük sıklığı
Enzim ayarları	Katabolik enzim sentezinin baskılanması
	Aklımasyon veya indükleme gerekli
Rekabet	Düşük yoğunluklu topluluğun yok olması
Habitat seçimi	Ayrıştırıcı topluluğun tespitinin eksikliği

Kaynak: Bitton, Wastewater Microbiology 1999, s.391

SOB'lerin biyolojik ayrışmaya karşı dayanıklılıkları şu nedenlerden kaynaklanabilir (Bitton 1999);

1. Moleküler yapı (örneğin, klorlu veya diğer halojenler ile süstitüsyonlar)
2. Uygun membran taşıma proteinlerinin (permeases) eksikliğinden dolayı bileşiklerin hücreye girişindeki başarısızlık

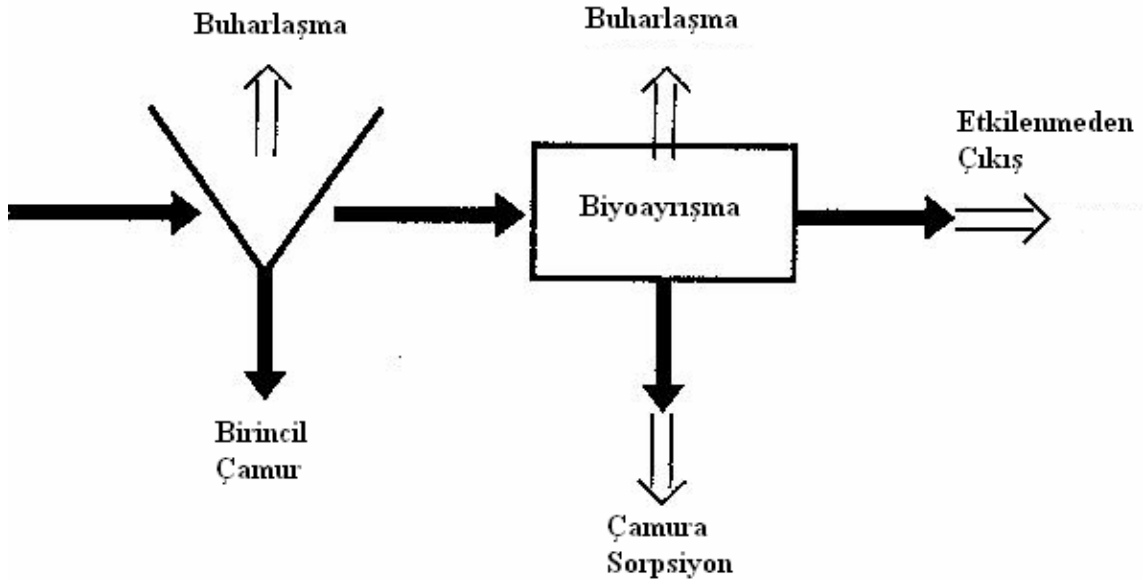
3. Çözünür olmama ve adsorpsiyonun sonucu olarak bileşiklerin uygunsuzluğu, bu durumun da mikrobiyal etki için erişilemez olması
4. Uygun elektron alıcısının mevcut olmayışı
5. Sıcaklık, ışık, pH, O₂, nem veya redoks potansiyeli gibi çevresel faktörlerin uygunsuzluğu
6. Mikroorganizmalar için gerekli çoğalma faktörleri ve diğer nutrientlerin (örn; N, P) mevcut olmayışı
7. Bileşik toksisitesi, mikroorganizmalar ile biyolojik ayrışma potansiyelini etkileyebilir. Sadece saf kültürlerin kullanıldığı biyolojik ayrışma çalışmaları sonucu olarak oluşan bazı ara ürünler, ana bileşikten daha fazla toksik etki yapabilirler.
8. Düşük substrat konsantrasyonu mikroorganizmalar tarafından biyolojik ayrışmayı etkiler. Çok düşük substrat konsantrasyonlarında çoğalan organizmalar substrat için yüksek afiniteye (ilgiye) (yani çok düşük yarı doygunluk katsayısı, K_s) sahiptir. Ortamda bulunan bazı mikroorganizmalar eşik konsantrasyonların altındaki organik substratlarda çoğalamazlar ve bu substratları asimile (sindirim) etme yeteneğine sahip değildirler. Çoğu biyolojik ayrışma çalışmaları, oldukça yüksek substrat konsantrasyonları kullanılarak yürütülür, ancak bu bileşiklerin çevredeki konsantrasyonları çok düşük (ppm veya ppb seviyelerinde) ve laboratuvar koşullarında kullanılan değerlerin çok altında olduğundan bu gerçekçi bir yaklaşım değildir.

2.1.2. Sentetik Organik Bileşiklerin Atıksu Arıtma Tesislerindeki Durumu

Aktif çamur prosesi, atıksuya iyi aklime olabilecek mikrobiyal topluluktan oluşmanın yanı sıra işletim bakımından genel olarak stabil ve güvenilir olması dolayısı ile evsel ve endüstriyel atıksuların arıtımı için kullanılan en popüler biyoteknolojik prosestir (Watanabe ve ark. 2000). Bu tesislere ani şoklar şeklinde giren toksik ve inhibitör bileşikler biyolojik aktiviteyi olumsuz yönde etkileyebilir. Toksik etkiler, oldukça kompleks ve kolay tahmin edilemeyen şekilde organik atıkların biyolojik ayrışmasını inhibe eden (ayrışmayı yavaşlatan) ve çamur çökebilirliğinin bozulması şeklinde olabilir (Ricco ve ark. 2004). Bu bileşiklerin arıtma tesislerine ani girişleri veya

giriş yükündeki artış sistemin arıtma veriminin azalmasına ve hatta sistemin çökmesine neden olur. Sistemin veriminin kötüleşmesi, arıtma sistemindeki mikroorganizmaların bu bileşikleri ayrıştırma yeteneğinin düşük olmasından ve bu bileşiklerin inhibisyonundan kaynaklanır (Quan ve ark. 2004).

Bu tehlikeli bileşiklerin ayrıştırılmasında konvansiyonel arıtmanın başarısı, bileşiğin arıtma tesisinde durumunun ne olacağına bağlıdır (Levin ve Gealt 1993). Organik bileşiğin kimyasal yapısı, biyolojik arıtma proseslerinde organik kimyasalların dönüşümünü ve durumunu etkileyen fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirler. Çözünürlük, buhar basıncı, n-oktanol ve su dağılım katsayısı ve sorpsiyon dağılım katsayısı, sıvı, katı ve gaz arasında organiklerin dönüşümünü, dağılımını ve tanımını etkiler. Kimyasal özellikler, buharlaşma ve atık çamurda sorpsiyon ile organiklerin fiziksel giderimini etkiler. Yükseltgenme (elektronların kaybı), indirgenme (elektron kazanımı), hidroliz, fotoliz ve polimerizasyon gibi organik ve organik olmayan reaksiyonlara organik bileşiklerin katılma yeteneği, kimyasal yapı ve özellikler ile kontrol edilir (Gerardi 1994). Tehlikeli organiklerin biyolojik atıksu arıtma tesislerinde nihai durumuna katkıda bulunan pek çok proses vardır (Şekil 2.5) (Levin ve Gealt 1993, Bitton 1999);



Şekil 2.5. Konvansiyonel atıksu arıtma tesisinde kimyasalların durumu

Kaynak: Levin ve Gealt, Biotreatment of Industrial and Hazardous Waste 1993, s.255

1- Çamur biyokütlesine ve ilave edilmiş aktif karbona sorpsiyon: Polar olmayan organikler atıksu katılarına adsorplanma eğilimindedir ve bazıları ardından gelen sedimentasyonla giderilir, bu da çamur katılarına bunların transferi ile sonuçlanır. Organik bileşikler, biyoreaktörlerde sudan mikrobiyal hücreler gibi katılara tutunarak çamur depolama aktivitesi yardımıyla tesisten ayrılırlar. Bakteriyel, algal ve fungal hücrelerin organik kirleticileri biriktirme ve adsorplama yeteneğinde olduğu iyi bilinmektedir. Aktif çamur biyokütleleri, lindan, diazinon, pentaklorofenol ve PCB gibi organik kirleticileri adsorplama yeteneğindedirler. Bu bileşiklerin adsorplanması genellikle Freundlich izotermine uyar. Bileşik adsorpsiyonu ile oktanol-su dağılım katsayısı arasında iyi bir korelasyon vardır. Aktif karbon da dayanıklı organik kirleticilerin ve ağır metallerin giderimi için uygundur.

2- Buharlaştırma: Bileşikler Henry Kanunu Katsayısı ile ilgili olarak birincil çökeltim tankında, biyoreaktörde veya son çökeltim tankında buharlaştırma ve biyoreaktörlerin güçlü bir şekilde havalandırılması ile atmosfere çıkabilir. Hava ve buharla sıyırma organik kirleticilerin arıtımı için tanımlanmış etkili bir arıtma mekanizması olarak belirtilmesine rağmen, tam ölçekli sistemlerle ilgili çok az çalışma vardır. Hava sıyırma ile giderimin miktarı, hava ve sıvı kirletici konsantrasyonları, difüzyon ve kütle transfer hızları, hava ve sıvı sıcaklıkları, hava-sıvı oranı, yüzey aktif maddelerin varlığı gibi pek çok faktör tarafından yürütülür. Hava sıyırma ile uçucu organik bileşikler ve amonyak giderilir. Hava sıyırma, su fazından hava fazına uçucu organik bileşiklerin transferini sağladığı için, potansiyel toksik bileşiklerin havaya salınmasına neden olur. Bu özellikle klorlu bileşiklerde ele alınır ve bu şekilde bu bileşiklerin %31-71'i atmosfere salınır.

3- Etkilenmeden Geçiş: Tam olarak parçalanamayan, buharlaşamayan veya katılara tutamayan bileşikler tesis çıkış suyu ile biyoreaktörden çıkar ve bu şekilde yüzeysel sulara deşarj edilmiş olur.

4- Biyoayırıştırma: Atıksu mikroorganizmaları tarafından organiklerin biyolojik ayrıştırması değişkendir ve klorlu bileşikler için genellikle yavaştır. Atıksudaki mikrobiyal topluluğun, toksik sentetik organik bileşiklere maruz kalması, tek karbon ve enerji kaynağı olarak sentetik organikleri kullanan uygun enzimlere sahip dayanıklı mikroorganizmaların seçimi ile sonuçlanır. Bu proses aklımasyon veya adaptasyon olarak adlandırılır. Çoğu mikroorganizma, metabolizmanın başlamasından önce

aklimasyon periyoduna ihtiyaç duyar. Sentetik organik bileşiklere daha önce maruz kalmak aklimasyon periyodunu kısaltmaya yardımcı olur.

2.1.3. Sentetik Organik Bileşiklerin Biyolojik Arıtımı

SOB'lerin kullanım alanının, teknolojinin gelişmesi ile gün geçtikçe artması, bu bileşiklerin özellikle evsel ve endüstriyel atıksuların birlikte arıtıldığı atıksu arıtma tesislerindeki davranışlarına olan ilgiyi arttırmıştır. SOB'lerin toksik etkileri bilinmektedir. Bu yüzden, uygun koşullar altında sentetik organik bileşiklerin biyolojik ayrışmasında daha ileri araştırmalara ihtiyaç olduğu görülmektedir.

Toksik organiklerin pek çoğu biyolojik arıtma yöntemleri ile giderilebilir. Biyolojik arıtma teknikleri, toksik maddelerin mikroorganizmalar tarafından, toksik olmayan bileşikler haline dönüştürülmesini sağlar (Levin ve Gealt 1993). Ne var ki, sentetik organiklerin biyolojik olarak ayrışma yöntemi oldukça uzun zaman gerektiren bir işlem olabilir. Bir çok sentetik organik bileşik, mikrobiyal ayrışmaya karşı dirençlidir ya da mikroorganizmalara toksik etkisi vardır. Yine de mikroorganizmalar, sentetik organiklerin çoğunu farklı düzeylerde ve hızlarda ayrıştırabilir. Bazı mikroorganizmalar birden fazla bileşiği farklı hızlarda ayrıştırabilir (Levin ve Gealt 1993).

Biyolojik arıtım konusunda uzun süredir yapılan çalışmalar sayesinde, doğal organik maddelerin biyolojik olarak ayrıştırılmasında izlenen adımlar oldukça gelişmiş olup biyolojik ayrıştırma prosesi oldukça etkili ve verimli olarak uygulanmaktadır. Sentetik organik bileşiklerin dünya üzerinde sadece son 60 yıldır bulunuyor olması nedeni ile mikroorganizmalar bunların çoğunu ayrıştırmak için gerekli enzimatik yolları henüz geliştirememiştir. Aslında arıtma tesislerinde SOB'lerin ayrıştırılması çoğu zaman tesadüfen gerçekleşmektedir. Bu durumda belli koşullar sağlandığı takdirde (gerekli nutrientlerin ve elektron alıcısının varlığı, yeteri kadar uzun çamur yaşı) sentetik organik bileşiklerin biyolojik olarak ayrıştırılması sağlanabilir. Biyolojik ayrışmanın kinetik özelliklerinin yanı sıra, sentetik organik bileşiklerin yapısı, pH, sıcaklık, nutrient ve elektron alıcısının varlığı gibi çevresel faktörler de SOB'lerin biyolojik ayrışmasını etkileyen faktörlerdendir. Sentetik organik bileşikleri içeren bir

atıksuyu biyolojik olarak ayrıştırabilen bir sistemin projelendirilmesi için biyolojik ayrışma hızlarının belirlenebilmesi gerekir (Grady ve ark. 1999).

Organik kirleticiler aerobik veya anaerobik biyolojik arıtma prosesine girdiklerinde aşağıdaki şekilde tepki yaratabilirler (Patterson 1985);

1-İnhibisyon: Organik bileşik biyolojik proseslerin fonksiyonlarını engeller ve tüm prosesi bozabilir.

2-Biyolojik olarak ayrışmayan: Organik bileşik arıtma verimini etkilemez, ama arıtma boyunca büyük ölçüde değişime uğramadan geçer.

3-Kimyasal dönüşüm: Biyolojik proses organik bileşiği farklı kimyasallara dönüştürür.

4-Biyolojik olarak ayrışma: Organik bileşik CO₂ ve su gibi yükseltgenmiş yapılara mineralize edilir ve biyokütle oluşur.

5-Aklımasyon-ayrışma: Organik maddenin ilk girişinde ayrışma gözlenmez ama devam eden maruz kalma olayı, mikroorganizma topluluğunun değişimine ve sonunda toksik maddenin ayrışmasını sağlayan adaptasyona neden olur.

6-Sorpsiyon: Organik bileşik biyolojik ayrışma meydana gelmeden birincil çamura veya karışık sıvı partiküllerine sorpsiyon ile sıvıdan giderilir.

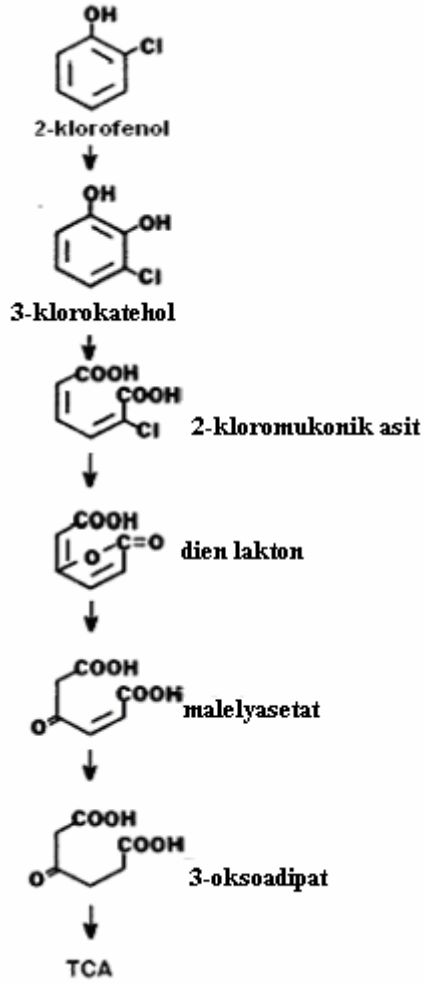
Aerobik biyolojik arıtmanın hızı, molekülün karmaşıklığına bağlıdır. Çok dallı ya da bir çok aromatik halkası olan büyük hidrokarbonların ayrışması zordur. Bu zor ayrışabilirliğin bir nedeninin, suda çözünürlüklerinin düşük olması olduğu düşünülmektedir. Bu konudaki bir başka düşünce ise mikroorganizmaların ilk enzimatik saldırıda bulunacakları yeri bulmakta çektikleri güçlüktür (Rittmann ve McCarty 2001).

Çoğu aromatik bileşikler özellikle de bunların tek benzen halkası içerenleri, önemli oranda bakteriler ile ayrıştırılabilir. Aromatik bileşiklerin biyolojik ayrıştırılmasında kritik adım benzen halkasının bölünmesidir, çünkü böylece bileşik temel metabolik yollarda direkt olarak ilerleyen alifatik ürünlere dönüşür. Zincirin yıkım reaksiyonlarının yapısı ve bunların ikincil reaksiyonlarının çoğu, biyolojik ayrışmanın meydana geldiği çevrenin oksidasyon basamağına bağlıdır. Eğer oksijen varsa, zincir yıkım ve ikincil reaksiyonların çoğu oksidatif ve reaktant olarak moleküler oksijen gerekir (Gottschalk 1986). Diğer taraftan eğer moleküler oksijen yoksa, zincirin yıkım

reaksiyonu indirgenmiştir ve farklı enzim grupları gerekir (Harwood ve ark. 1999). Farklı ikincil reaksiyonlar da gereklidir. Hem yükseltgeyici hem de indirgeyici her iki durum altında da, çoğu bakteri aromatik bileşikleri ayrıştırabildiğinden, bunlar her iki durum için katabolik enzim sentezi yapma yeteneğine sahiptirler (Çınar ve Grady 2001).

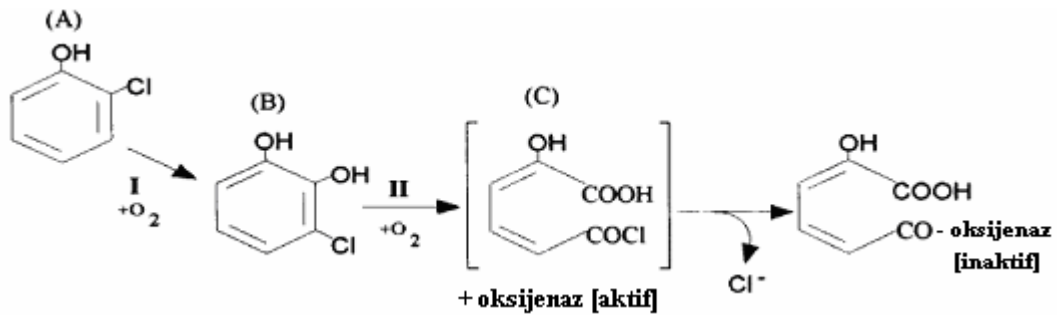
Bakteriler tarafından hidrokarbonların ayrıştırılmasının ilk adımı, NAD(P)H ve moleküler oksijen olarak enerji gereksinimini karşılayan oksijenaz enzimleri tarafından oksijenin molekül içine taşınmasıdır. Oksijenasyon reaksiyonlarında, bir ya da iki -OH grubu hidrokarbon yapısı içine taşınır. Hidrokarbon, eklenen her -OH grubu için iki elektronla yükseltgenir, fakat organizmalar elektronları NADH olarak geri elde etmezler. Aslında bir -OH ilavesi yapan monooksijenasyon tek bir NADH tüketir. Bu nedenle, NADH üretilmesi halinde kazanacakları enerjiyi hücreler kazanamaz. Bunun mikroorganizmalara avantajı, oksijenaz reaksiyonlarının ürünlerinin daha uygun olmasıdır. Özellikle NADH üreten ürünler daha sonraki dehidrojenasyon ve hidroksilasyon reaksiyonlarında kolayca parçalanabilir ve suda çözünürlükleri fazladır (Rittmann ve McCarty 2001). Pek çok sentetik organik bileşik aromatik moleküllere sahip olduğu için, mikroorganizma bu bileşiklerin aromatik halkalarını kırma yeteneğine sahip olmalıdır. Bileşiklerin pek çoğu için farklı mikroorganizmaların kullandığı biyokimyasal yollar açıklanmıştır (Şekil 2.6-2.8).

Mikrobiyologlar organik toksikleri ayrıştırma yeteneğine sahip pek çok mikroorganizma türünü izole etmişlerdir. Çizelge 2.3' de bu mikrobiyal türlerin bazıları listelenmiştir.



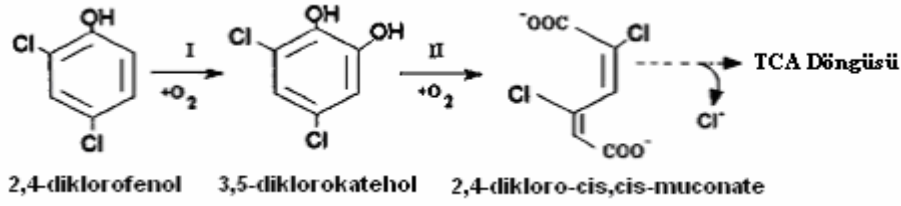
Şekil 2.6. 2-klorofenolün mikrobiyal ayrışması

Kaynak: Chaudhry ve Chapalamadugu, Biodegradation of Halogenated Organic Compounds, Microbiological Reviews 1991, s.69.



Şekil 2.7. Meta bölünme yolu ile 2-klorofenolün ayrışması. A:2-klorofenol, B:3-klorokatehol, C:5-kloroformil-2-hidroksi-penta-2,4-dienoik asit, I:fenol hidroksilaz, II:katehol 2,3-dioksijenaz.

Kaynak: Farrell ve Quilty, Degradation of mono-chlorophenols by a mixed microbial community via a *meta*- cleavage pathway, Biodegradation 1999, s.354.



Şekil 2.8. 2,4-diklorofenolün mikrobiyal ayrışması (I-2,4-diklorofenolhidroksilaz ve II-3,5-diklorokatehol 1,2-dioksijenaz)

Kaynak: Şahinkaya ve Dilek, Effects of Feeding Time on The Performance of Sequencing Batch Reactor Treating a Mixture of 4-CP and 2,4-DCP, Journal of environmental Management 2007, s. 434.

Organik maddelerin biyolojik ayrışabilirliği, genellikle substratın ortamdan giderilmesi veya BOİ ya da KOİ giderimi ile değerlendirilir. Daha kesin yaklaşımlar, radyoaktif olarak etiketlenmiş (radiolabeled) ana substrat ve/veya metabolik ürünlerin ve mineralizasyon ürünlerinin (CO_2 ölçülmesi veya CH_4 üretimi) oluşumunu kapsar (Bitton 1999).

Mikroorganizmaların ayrıştırmaya çalıştığı kirletici çok nadir olarak, mikroorganizmalar tarafından enerji ya da karbon kaynağı olarak kullanılır. Çoğu durumda kometabolizma mekanizması kullanılır. Kometabolizmada organik bileşik, metabolik ürünlere dönüştürülür ama bunlar mikroorganizma için karbon ve enerji kaynağı olarak hizmet etmez (Bitton 1999). Kometabolizmada çoğalma besin olarak kullanılan uygun, kolay ayrışabilen ve ortamda fazlaca bulunan bir substratın üzerinden gerçekleşir ve bazı özel enzimler yardımı ile de toksik maddeler parçalanır. Mikroorganizmalar kometabolize ettikleri substrattan hiçbir besin kazanımı elde etmezler. Kometabolizma durumunda reaksiyonu gerçekleştiren mikroorganizma için oluşan ürün bir kör-nokta ürünüdür. Sonuç olarak kometabolizma, enerji ve hücre çoğalmasını sağlayabilmek için başka bir substratın varlığına ihtiyaç duyar (Grady ve ark. 1999). Biyolojik detoksifikasyon çalışmalarında saf kültürler ya da karışık kültürler kullanılabilir. Tehlikeli atıklardaki toksik organiklerin parçalanmasında karışık kültürlerin saf kültürlerle karşı potansiyel avantajları vardır. Karışık kültürler özellikle toksik organiklerin CO_2 , CH_4 , H_2S , N_2 gibi ürünlere kadar ayrıştırılması gerektiği zaman kullanışlıdır. Tersine saf kültürler, nutrient ve uygun enzim eksikliği nedeni ile yeterince verimli olmayabilir ve birikebilen toksik ara ürünler üretebilir.

Çizelge 2. 3. Sentetik organik bileşiklerin biyolojik ayrışmasında görev alan mikroorganizmalar

Organik Kirlenmeler	Organizma
Fenolik bileşikler	<i>Achromobacter</i> , <i>Alcaligenes</i> , <i>Acinetobacter</i> , <i>Arthrobacter</i> , <i>Azotobacter</i> , <i>Bacillus cereus</i> , <i>Flavobacterium</i> , <i>Pseudomonas putida</i> , <i>P.aeuginosa</i> ve <i>Nocardia</i> <i>Candida tropicalis</i> , <i>Debaromyces</i> <i>subglobosus</i> ve <i>Trichosporon cutaneoum</i>
Benzoatlar ve ilişkili bileşikler	<i>Achromobacter</i> , <i>Bacillus</i> spp., <i>Micrococcus</i> , <i>Moraxella</i> , <i>Mycobacterium</i> , <i>P.putida</i> ve <i>P. fluorescens</i>
Hidrokarbonlar	<i>Echerichia coli</i> , <i>P.putida</i> ve <i>Candida</i>
Yüzey aktif maddeler	<i>Alcaligenes</i> , <i>Achromobacter</i> , <i>Bacillus</i> , <i>Citrobacter</i> , <i>Clorstidium resinae</i> , <i>Corynebacterium</i> , <i>Flavobacterium</i> , <i>Nocardia</i> , <i>Pseudomonas</i> , <i>Candida</i> ve <i>Cladosporium</i>
Pestisitler	
DDT	<i>P.aeuginosa</i>
Linurin	<i>B.sphaericus</i>
2,4-D	<i>Arthrobacter</i> ve <i>P.cepacia</i>
2,4,5-T	<i>P.cepacia</i>
Parathion	<i>Pseudomonas</i> spp. ve <i>Echerichia coli</i> ; <i>P.stutzeri</i> ve <i>P. aeruginosa</i>

Kaynak: Bitton, Wastewater Microbiology 1999, s.395

Toksik olan bu tür kimyasalların parçalanması için geliştirilen genetik olarak işlenmiş mikroorganizmaların kullanımı da giderek artmaktadır. Genetik olarak işlenmiş mikroorganizmalar, özellikle aromatik bileşiklerin ve yüksek derecede klorlu bileşiklerin ayrıştırılması için geliştirilmiştir. Pek çok sentetik organik bileşiğin katabolizmasını sağlayan genler plazmit kökenlidir. Katabolik plazmitler (veya ayrıştırıcı plazmitler), sentetik organik bileşiğin dönüşümünü kontrol eden ekstra kromozomal DNA elementleridir ve bunlar klorlu bileşikler olarak adlandırılan biyolojik ayrışmaya oldukça dayanıklı ve toksik sentetik organik bileşiklerin artımında kullanılır. Genetik ekolojistler ise, gen seviyelerinin artırılması ve yükseltgenmesi ile doğal mikrobiyal topluluğun yeteneklerinin artırılmasına yönelik çalışmaktadırlar. Doğal mikrobiyal topluluğun artan aktivitesi, toksik organik kirleticilerin ayrıştırılmasının artırılmasını sağlar (Bitton 1999).

İstenilen atıksu arıtma tesisi verimi, reaktör konfigürasyonu, havalandırma yoğunluğu, hidrolik bekletme zamanı ve çamur yaşı gibi dizayn ve işletme parametrelerinin uygun seçimi ile sağlanır. Giriş atıksu akımının tutarlı ve verimli bir şekilde arıtımını sağlayan atıksu arıtma tesislerinin işletimi ve dizaynı hakkında bilgilere sahip olunmasına rağmen, sentetik organik kimyasalların ani ve yüksek konsantrasyonlarda girişine atıksu arıtma tesislerinin tepkisi ve farklı sentetik organik kimyasalların bu tesislerdeki akıbeti ile ilgili pek çok şey bilinmemektedir. Atıksu arıtma tesislerinin sentetik organik kimyasallara vereceği tepkinin bilinmesi, aktif çamur sisteminin performansında şok yüklemelerin etkisini ölçmeyi ve bu geçici durum boyunca alıcı ortama verilen kirleticinin miktarının tahminini mümkün kılar.

SOB'lerin biyolojik ayrışabilirliği ile ilgili bugüne kadar yapılan çalışmalar genelde saf kültürler ile veya sadece tek bir toksik organik bileşiğin ayrıştırılmasına yönelik çalışmalardır. Evsel ve endüstriyel atıksuların birlikte arıtımı, toksik organik bileşiklerin tahmin edilemeyen varlığından dolayı, tesis işletimi için önemli bir risk oluşturmaktadır. Biyolojik arıtma tesisleri atıksu içerisinde var olan her bir toksik organik bileşiğe daima aklime değildir ve bu tür kimyasalların biyolojik reaktörlere ani geliş biyokütlenin bu bileşiklere aklimasyonu için yeterli süre olmamasından dolayı biyoküttele olumsuz etkiye ve sistemin bozulmasına neden olabilir. Bu tür bileşiklerin sisteme ani geliş

sonucunda sistemde meydana gelebilecek olumsuz etkiler ve bu etkileri azaltmak üzere alınabilecek işletim tedbirleri önem arz etmektedir. Bu nedenle sentetik organik bileşik içeren atıksuların, biyolojik olarak arıtılabilirliği ya da aktif çamur sistemlerine etkisi konusunda daha fazla çalışmaya ihtiyaç olduğu görülmektedir.

2.1.4. Sentetik Organik Bileşiklerin İnhibisyonu ve Toksikite Mekanizmaları

Sentetik organik bileşikler, inhibisyon ve toksisite etkileri aracılığı ile biyojenik organik madde giderimini ve nitrifikasyonu yavaşlatarak biyoreaktörün performansını etkileyebilir. İnhibisyon, toksik kimyasalların varlığında çoğalma ve substrat kullanımı gibi mikrobiyal proseslerin hızının azalmasıdır. Toksikite ise toksik kimyasalların varlığında tüm mikrobiyal aktivitenin durmasıdır. İnhibitörün konsantrasyonunun artması ile inhibisyon artar ve inhibitörün konsantrasyonu mikrobiyal aktivitenin durmasına neden olacak kadar yüksek konsantrasyona eriştiği zaman toksisite meydana gelir (Grady ve ark. 1999).

Mikrobiyal çoğalma ve substrat giderimini inhibe eden SOB'lerin toksisite mekanizmaları iyi bir şekilde tanımlanmamıştır ve son zamanlarda ilgi uyandırmaya başlamıştır. Başka bir deyişle, bu konu ile ilgili bilgiler sınırlıdır. Bununla birlikte, inhibisyon ve toksisite için mekanizmanın aynı olma olasılığı düşünülmektedir, sonunda kümülatif hasara kadar daha fazla zarar ile birlikte reaksiyon hızının yavaş ilerlemeye başlaması tüm aktivitenin bozulmasına yeterli olacak ve toksisite meydana gelecektir (Grady ve ark. 1999).

Bazı sentetik organik bileşikler, daha genel ve spesifik olmayan etkilere sahip iken diğerleri mikrobiyal hücre üzerinde çok çeşitli spesifik etkilere sahiptir. Spesifik etkiler arasında, metallerin değişimi ile radikal oluşumu reaksiyonları, makromoleküller ile reaksiyona giren hidroksil radikalleri oluşumu; enzimlerdeki tiol grupları ile organik asitlerin reaksiyonları, biçimlerinin ve böylece reaksiyon hızlarının değişimleri; enzimlerdeki amino asit kısmındaki zincirler ile kovalent bağlarının oluşumu, aktif kısımlarının biçimlerinin değişimi; ve protein sentezi ile girişimdir. Bunun yanısıra, biyojenik organik bileşiklerin benzeri olan sentetik organik bileşikler enzimin aktif

kısmı ile geri döndürülemez şekilde bağlanır ve enzimlerin aktivitelerini engeller (Grady ve ark. 1999).

Spesifik olmayan etkiye en iyi örnek, hidrokarbonların hareketleri ile gerçekleşir. Pek çok hidrokarbon amfifildir, yani hem hidrofobik hem hidrofilik kısma sahiptir. Bunlar hücrel membranları oluşturan fosfolipidler gibi davranırlar ve bu membranlarda çözünme yeteneğindedirler. Hidrokarbonlar membranda çözünürken, stoplazmayı çevreden ayıran bariyer olarak görev yapan, enerji uyumunu sağlayan ve belirli enzimler için uzaysal organizasyon sağlayan ana fonksiyonlara zarar vererek yapısal bütünlüğü bozar (Grady ve ark. 1999). Fenoller hücre zarının (stoplazmik membran) geçirgenliğini etkiler ve seçiciliğini değiştirerek azot, fosfor gibi temel elemanların hücre dışına çıkmasına yol açar (Tünay 1996). Düşük konsantrasyonlarda, bu fonksiyonların değişikliği sadece hücre aktivitesini düşürür. Bununla birlikte ortamda hidrokarbon konsantrasyonlarının artması ile membrandaki konsantrasyonları da artar, böylece büyük bir bozunma ve etkiye neden olur. Sonunda, konsantrasyon yeterli derecede yüksek olduğunda, hücre fonksiyonları durur (Grady ve ark. 1999).

Fenolün ve türevlerinin toksik etkisi, yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarında semikinon olarak bilinen serbest radikallerin oluşumu ile direkt olarak ilişkilidir. Fenolün toksisitesi, aromatik halkadaki süstitüentlerin pozisyonu ve tipine bağlıdır. Fenole, dördüncü pozisyon (hidrokinon) ve ikinci pozisyonda (katehol) ikinci -OH grubunun ilavesi bileşiğin radikal aktivitesini artırır. Semikinonun esas belirteçleri, kinon, katehol ve katehol aminlerdir. Fizyolojik koşullarda semikinon radikalinin oksijen ile kolaylıkla reaksiyona girerek oksijenin diğer toksik türlerinin habercisi olan süperoksit radikalini ürettiği bilinmektedir (Bukowska ve Kowalska 2003). Katehole kadar biyolojik dönüşüme maruz kalan fenoller, semikinonun habercisi olabilir. Semikinonlar, proteinlerin -SH, nükleik asitlerin -NH₂ gibi nükleofilik kalıntıları ile bağlanma yeteneğindedirler. Bağlanmanın sonucu olarak makromoleküller inaktivasyona maruz kalabilir. Kateholün toksisitesi, semikinonun oluşumu ve bunların proteinlerin uzaysal yapılarındaki etkileri olarak ortaya çıkarken, yağlarda (lipid) herhangi bir değişim olmaz (Bukowska ve Kowalska 2003).

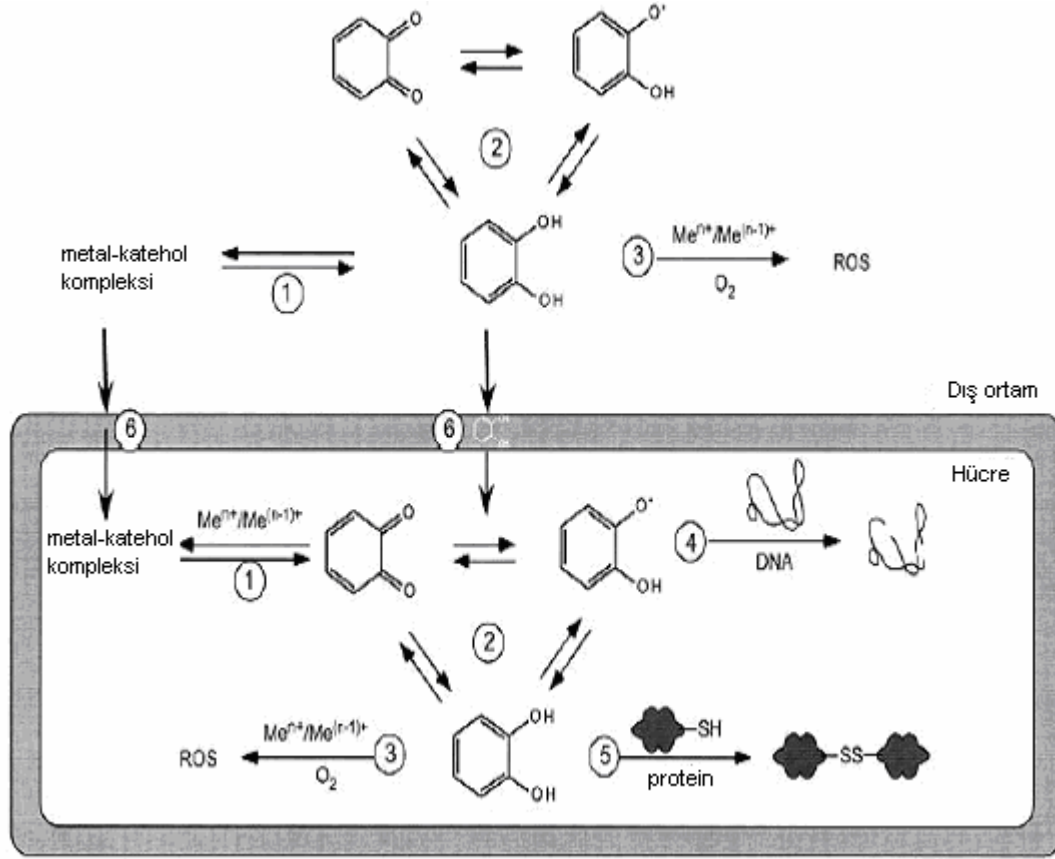
Monoklorofenollerin aerobik ayrışmasında ilk adım klorokatehole dönüşümdür (Farrell ve Quilty 1999). Kateholler, aromatik bileşiklerin ve ligninin mikroorganizmalar tarafından parçalanması sonucu üretilen ara ürünlerdir. Katehollerin mikroorganizmalara toksik etkisi geçmiş yıllarda ortaya koyulmuş ve benzen, toluen ve klorobenzende kültive edilen organizmalarda farklı sonuçlar gözlenmiştir.

Kateholün çevredeki kimyasal reaksiyonları ve hücredeki faaliyetlerin moleküler şekilleri Şekil 2.9’ da verilmiştir. Kateholler iki ve üç değerlikli metaller ile kompleks oluştururlar. Kateholler, aynı zamanda semikinon radikalleri ve ortobenzokinon arasındaki döngü ile redoks reaksiyonlarına da uğrayabilirler (Schweigert ve ark. 2001).

Kateholik bileşikler reaktif moleküllerin heterojen gruplarına aittir, ama bunların reaktivitesi çoğunlukla katehol çekirdeği tarafından belirlenir. Kateholler hızlı bir şekilde, semikinon radikalleri ve kinonları oluşturmak için yükseltgenmeye maruz kalırlar. Bazı durumlarda, semikinon radikalleri ve kinonlar, kateholden daha fazla reaktif olurlar, bu türlerin zararlı etkileri de göz önüne alınmalıdır. Kateholik bileşiklerin toksisitesini açıklamak için sıklıkla bahsedilen mekanizmalar; (i)redoks reaksiyonları ile reaktif oksijen türleri (ROS) üretimi; (ii)DNA arilleşmesi veya yükseltgenme yıkımının oluşumunda DNA yıkımı; (iii)sülfidril arilleşmesi veya yükseltgenme ile protein yıkımı; (iv)membranlarda enerji geçişinde elektron transferinin engellenmesidir. Bu kimyasal ve biyolojik reaksiyonların çoğunun özeti Şekil 2.3’de verilmiştir. Katehol ve klorlu kateholler hücreler için sentetik organik bileşik olarak görülür (Schweigert ve ark. 2001).

Redoks kimyası: Bakteri, bitki ve hayvanlardaki pek çok enzim kateholün benzokinonlara yükseltgenmesini katalizleyebilir. Katehol enzimatik olarak yükseltgendiği zaman veya oksijen ve ağır metallerin varlığında, moleküler oksijene bir elektron transfer edilir, sonuç olarak süperoksitleyici (O_2^-) oluşur. Ağır metallerin varlığında süperoksitleyici hidrojen peroksite (H_2O_2) ve hidroksil radikaline ($-OH$) indirgenir. Bu reaktif oksijen türleri (ROS) eğer elimine edilmezler ise, organizmalara ve hücrelere zararlı olabilir (Schweigert ve ark. 2001).

Katehol lipofilik değildir ve membranda veya yağ dokularında çok birikmez. Bununla birlikte alkali veya halojenli kateholler yüksek dağılım katsayısına sahiptir ve bu yüzden lipitlerde birikir(Schweigert ve ark. 2001).



Şekil 2.9. Kateholün çevredeki kimyasal reaksiyonları ve hücredeki moleküler davranışları. Kimyasal reaksiyonlar: 1- Ağır metallerle kompleks oluşumu, 2- Redoks döngüsü, 3- Ağır metal ve oksijenle reaksiyon ile reaktif oksijen türleri üretimi (ROS), Hücre içindeki moleküler hareket durumları: 4- DNA hasarı, 5- protein hasarı, 6- Membran tarafından adsorpsiyon ve olası etkileşimler. ROS: reaktif oksijen türleri

Kaynak: Schweigert N., J. B. Z. Alexander ve Eggen R. I. L. 2001. Chemical properties of catechols and their molecular modes of toxic action in cells, from microorganisms to mammals, *Environmental Microbiology* 3(2), s.82.

Kateholler DNA ve proteinler gibi makromoleküllere zarar veren oksidant olarak, lipid peroksidasyonunu önleyici ve antioksidan olarak görev yapabilir. Kateholler redoks döngüsü aktivitelerinden dolayı membran fonksiyonlarını da bozabilir. Katehol DNA hasarına neden olabilir. Hidrojen peroksit, süperoksit ve hidroksil radikalleri de DNA hasarına neden olabilir.

Yükseltgenmiş kateholler proteinlerin sülfidril grubu ile reaksiyona girer. Böylece katehol sülfidril gruplarına direkt olarak bağlanır ve proteinleri inaktive eder veya protein radikalleri üretir.

Katehol hücrede negatif etkilere sahip olmasının yanı sıra, lipid peroksidasyonunu inhibe etme gibi pozitif etkilere de sahiptir. Çoklu yağ asitlerinin yükseltgenme modifikasyonları olan lipid peroksidasyonu, çeşitli yükseltgenme bileşikleri tarafından başlatılan bir reaksiyon zinciridir. Bu membran yıkımı için ana yardımcıdır. Katehol ve katehol türevlerinin, lipid peroksidasyonunu güçlü şekilde inhibe ettiği görülmüştür.

2.1.5. Test Bileşikleri

Bileşiklerden 3 tanesi EPA'nın dirençli, biyolojik olarak birikebilen ve toksik özellik gösteren öncelikli kirleticiler (priority PBT) listesinde, 1 bileşik Türkiye'de Tehlikeli Maddelerin Su ve Çevresinde Neden Olduğu Kirliliğin Kontrolü Yönetmeliği'nin Çok Tehlikeli Maddeler Listesi'nde (Yönetmelik EK-1), 3 bileşik Daha Az Tehlikeli maddeler sınıfında (Yönetmelik EK-2) ve tümü CERCLA (The Comprehensive Environmental Response, Compensation and Liability Act) Kapsamlı Çevresel Tepki, Telafi ve Sorumluluk Hareketi Listesi'nde bulunan ve son zamanlarda kontrolüne özel olarak önem verilen beş adet kimyasal, test bileşiği olarak seçilmiştir. Bunlar; Fenol, 2-Klorofenol, 2,4-Diklorofenol, 1,2,4-Triklorobenzen, Asenaften'dir.

2.1.5.1. Test Bileşiklerinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Fenol, safken renksiz-beyaz bir katıdır, bununla birlikte ticari ürün olarak bir miktar su içeren bir sıvıdır. Fenol, tatlı ve zift gibi belirgin bir kokuya sahiptir. Sudan daha yavaş buharlaşır ve suda orta derecede çözünürlüğe sahiptir. Fenol hem insan yapımı bir kimyasaldır hem de doğal olarak bulunur.

Klorofenoller, klorürlerin (bir ila beş tane) fenole eklenmiş olduğu bir grup kimyasaldır. Fenol, en basit aromatik hidrokarbon olan benzenden türetilmiş, benzenin

bir hidrojen atomunun yerine hidroksil grubu eklenmiş, aromatik bir bileşiktir. Beş tip klorofenol mevcuttur: monoklorofenoller, diklorofenoller, triklorofenoller, tetraklorofenoller ve pentaklorofenoller. Tümünde toplam 19 değişik klorofenol bulunmaktadır.

Oda sıcaklığında sıvı olan 2 klorofenolün dışında tüm klorofenoller katıdır. Klorofenollerin güçlü ilaç tadı ve kokuları vardır, çok düşük miktarlarının (ppb ile ppm düzeyinde) bile suda tadı hissedilebilir. Çok düşük miktarlardaki klorofenoller balıkların tadını bozabilir. Tüm bileşikler ticari olarak üretilmektedir.

2-klorofenol, 4-klorofenol, 2,4-diklorofenol ve pentaklorofenol gibi klorofenoller önemli su kirleticilerini temsil eder ve US EPA tarafından öncelikli kirletici olarak adlandırılır (Callahan ve ark. 1979).

Klorlu bir benzen olan 1,2,4- triklorobenzen (1,2,4-TCB) hoş kokulu, renksiz bir sıvıdır. Sudaki çözünürlüğü orta derecededir. 1,2,4-TCB'in tek karbon ve enerji kaynağı olarak kullanıldığı aerobik koşullarda, tam mikrobiyal mineralizasyonu gerçekleşmektedir.

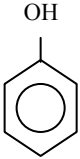
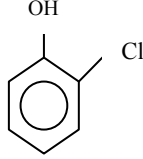
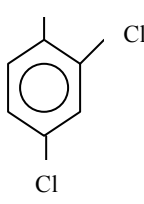
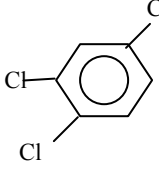
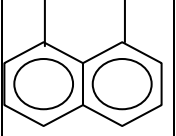
Bir poliaromatik hidrokarbon (PAH) olan asenaften, beyaz, suda az çözünen bir katıdır. Asenaften bir çok PAH bileşiğinden daha fazla zararlı etkiye sahiptir.

Test bileşiklerinin fizikokimyasal özellikleri Çizelge 2.4'de verilmiştir.

2.1.5.2. Test Bileşiklerinin Endüstriyel Kaynakları

Fenolik kirleticilerinin, petrol rafinerileri, kimyasal tesisler, patlayıcı fabrikaları, reçine fabrikaları ve kok kömürü fırınları gibi pek çok karakteristik kaynakları vardır. Fenolün diğer kaynakları, uçak bakımı, dökümhane işlemleri, kağıt hamuru tesisleri, kauçuk iyileştirme tesisleri, çorap fabrikaları, tekstil fabrikaları ve cam yünü fabrikalarıdır.

Çizelge 2. 4. Test Bileşiklerin Fizikokimyasal Özellikleri

	Fenol	2-Klorofenol	2,4-Diklorofenol	1,2,4-Triklorobenzen	Asenaften
CASS Numarası	108-95-2	95-57-8	120-83-2	120-82-1	83-29-9
Kimyasal Formül	C ₆ H ₆ O	C ₆ H ₅ ClO	C ₆ H ₃ Cl ₂ OH	C ₆ H ₃ Cl ₃	C ₁₂ H ₁₀
Kimyasal Yapı					
Moleküler Ağırlık (g/mol)	94.11	128.56	163	181.46	154.21
Renk	Renksiz- açık pembe	Açık Amber	Beyaz	Renksiz	Beyaz
Fiziksel Durum	Kristal katı sıvı (%8 su ile)	Sıvı	Katı	Sıvı	Katı
Çözünürlük (mg/L)	87 000	20 000	4500	31	1.93
Kaynama Noktası (°C)	181.8	174.9	210	213	96.2
Ergime noktası (°C)	43	9.3	45	17	95
Yoğunluk (g/cm³)	1.0545	1.2634	1.383	1.46	1.225
pKa	0.3513	8.49	7.68		4.447x10 ⁻³
Log K_{OW}	1.46	2.17	3.06	4.12	3.98
Log K_{oc}	1.21-1.96	1.25-3.7	2.49	3.8	3.66
K_H (atm*m³/mol)	4x10 ⁻⁷	6.8x10 ⁻⁶	4.29x10 ⁻⁶	4.33x10 ⁻³	7.93x10 ⁻⁵

CASS: Chemical Abstract Services

2- klorofenol boya maddelerinde ve katkı maddesinde bulunur. Kaynakları; kömür madenleri, tekstil fabrikaları, kereste üretim prosesleri, eczacılık, elektrik enerjisi,

dökümhaneler, demir ve çelik fabrikalarıdır. Pestisit, biyosit ve ahşap koruma ürünlerinin üretiminde çok geniş oranda kullanılmasından dolayı, klorlu fenoller en önemli kirletici sınıfını oluşturmaktadır.

2,4-diklorofenolün kaynakları tekstil fabrikaları, kağıt hamuru-kağıt fabrikaları, otomatik ve diğer çamaşırhaneler, eczacılık, elektrik enerjisi, deri tabakhaneleri ve bitim işlemleri, demir ve çelik fabrikalarıdır.

1,2,4-triklorobenzen en çok kullanılan klorobenzendir. Boya taşıyıcısı, pestisit ara ürünleri, ısı transfer araçları, transformatörlerde dielektrik sıvısı, yağ giderici ve kimyasal fabrikalarda solvent olarak pek çok yerde kullanılan çevresel kirleticilerdir (Schroll ve ark. 2004). Kaynakları; tekstil fabrikaları, elektrik enerjisi, dökümhane ve demirsiz metal fabrikalarıdır.

Asenaften, tekstil fabrikaları, kereste üretim prosesleri, petrol rafinerileri, eczacılık, dökümhaneler, demirsiz metal fabrikaları, demir ve çelik fabrikalarından kaynaklanabilmektedir.

Test bileşiklerinin çeşitli endüstrilerdeki konsantrasyonları Çizelge 2.5' te verilmiştir.

Çizelge 2. 5. Çeşitli endüstriler ve içerdikleri test bileşik konsantrasyonları

Test Bileşiği	Endüstriyel Kaynak	Konsantrasyon (µg/L)	
		Ortalama	Aralık
Fenol	Tekstil fabrikaları	-	0.1-1700
	Kömür madenleri	-	0.0045-12
	Petrol rafinerileri	-	0.040-0.080
	Petrokimyasal	-	0.050-0.6
2-klorofenol	Kömür madenleri	12	0-86
	Tekstil fabrikaları	78	-
	Kereste üretim prosesleri	15	0-42
	Eczacılık	2.4	0-22
	Elektrik enerjisi	27	-
	Dökümhaneler	53	0-210
	Demir ve çelik fabrikaları	1400	0-36000
2,4-diklorofenol	Tekstil fabrikaları	26	0-41
	Kağıt hamuru-kağıt fabrikaları	2	-
	Çamaşırhaneler	2	0-10
	Eczacılık	1	0-5
	Elektrik enerjisi	240	-
	Deri tabakhaneleri ve bitim işlemleri	16	-
	Demir ve çelik fabrikaları	35	-
1,2,4-triklorobenzen	Tekstil fabrikaları	410	0-2700
	Elektrik enerjisi	10	-
	Dökümhane	7	-
	Demirsiz metal fabrikaları	22	0-260
Asenaften	Tekstil fabrikaları	8.7	0-12
	Kereste üretim prosesleri	170	0-55000
	Petrol rafinerileri	280	37-522
	Eczacılık	12	0-100
	Dökümhaneler	21	0-200
	Demirsiz metal fabrikaları	7.4	0-100
	Demir ve çelik fabrikaları	9	0-53

Kaynak: Patterson, Industrial Wastewater Treatment Treatment Technology 1985, s. 305-318

2.1.5.3. Test Bileşiklerinin Sağlığa Etkileri

Fenolün solunum yoluyla alınması sonucu, insanda olumsuz etkileri olduğu belirlenmiştir. Düşük oranda ortaya çıkan kronik etkiler; solunum ile ilgili kanser, kalp hastalıkları ve bağışıklık sistemindeki etkileridir. Fenole derinin maruz kalması ile karaciğer hasarı ve kırmızı kan hücrelerinin yıkımı gerçekleşir. Konsantre fenolün oldukça düşük miktarları, insan ölümü ile sonuçlanabilir. Uluslararası Kanser Araştırmaları Dairesi (IARC) fenolü insanlarda kanser yapıcı bir kimyasal olarak sınıflandırmamıştır.

Klorofenoller, yüksek toksisitesi ve kanserojen tehlikesinden dolayı, çevresel kirleticiler olarak önemli ekolojik problemdir (Quan ve ark. 2003).

2,4-diklorofenol, solunum yoluyla alınması ve deri ile teması sonucu akciğerleri tahriş edebilir, karaciğer ve böbrekte hasara neden olabilir. Kısa süreli maruz kaldığında karaciğer, böbrek ve böbreküstü bezlerinde değişime neden olur. Uluslararası Kanser Araştırmaları Dairesi (IARC) klorofenolleri kanserojen olarak nitelendirmiştir.

1,2,4-triklorobenzen, kısa süreli maruz kaldığında karaciğer, böbrek ve böbreküstü bezlerinde değişime neden olur.

Asenaften, solunum yoluyla alınması sonucu burun, boğaz ve akciğerleri tahriş edebilir. Deri ile teması sonucu karaciğer ve böbrekte hasara neden olabilir. Bir çok PAH türü Sağlık ve İnsan Hizmetleri Bölümü (DHHS), EPA ve Uluslararası Kanser Araştırmaları Dairesi (IARC) tarafından kanserojen olarak tanımlanırken, asenaften bu kuruluşlarca kanserojen olarak sınıflandırılmamıştır.

2.2. Toksikite Belirleme Metotları

İnsan aktiviteleri sonucu üretilen evsel ve endüstriyel kirleticiler, çevreye olan olumsuz etkilerini azaltmak, halk sağlığını korumak ve kirliliği önlemek için atıksu

arıtma tesislerinde yeterli derecede artırılmalıdır. Atıksu arıtımı fiziksel, kimyasal ve biyolojik metotların kombinasyonu ile yürütülür ve aktif çamur bu biyolojik metotlar arasında yüksek performansından dolayı en çok kullanılan metottur (Pujol ve Canler 1992, Oliveira ve ark. 2007).

Aktif çamur, kompleks mikroorganizma topluluğundan oluşur ve atıksu içeriğinin ve tesis işletiminin neden olduğu çevresel koşullardaki küçük bir değişim, belirli kimyasalların biyoayırmasını sağlayan bu toplulukta meydana gelen olayların aksamasına ve böylece arıtılan atıksuyun çıkış kalitesinin düşmesine neden olabilir (Madoni ve ark. 1996, Forney ve ark. 2001, Dalzell ve ark. 2002). Atıksu arıtma tesislerinin inhibitör bileşiklere karşı davranışı; değişen organik yüklemeleri, biyokütle konsantrasyonu, hidrolik alıkonma süresi ve aktif çamur organizmalarının biyolojik adaptasyonundan dolayı değişebilir (Strotmann ve ark. 1995). Aktif çamur ile arıtmadan önce ve sonra, çıkış suyunun kimyasal ve ekotoksikolojik karakterizasyonu, atıksu arıtma tesisinin performansının değerlendirilmesinde çok önem arz etmektedir (Gutierrez ve ark. 2002). Hem doğal hem de mühendislik gerektiren sucul sistemlerde birçok düşük konsantrasyonlu toksik bileşiğin meydana getirdiği çevresel etkisini izlemek için toksisite deneyleri gerekli bir araçtır.

Endüstriyel atıksularda toksisitenin erken tespit edilmesi, biyokütle inhibisyonunu engelleme ve biyolojik süreci korumak açısından büyük önem taşır. (Freitas dos Santos ve ark. 2002, Beach ve ark. 1995).

Kimyasal analizler genellikle pahalı, anlaşılması zor, uzun süreçli, uzman personele ihtiyaç duyulan analizlerdir ve bu analizler toksisite ile direkt ilgisi olmayan tüm toksik kimyasalların atıksudaki toplam değerini tespit eder. Biyolojik metotlar ise maddelerin biyolojik olarak atıksuda olası konsantrasyonlarını tespit edebilen analizleri kapsayan, kullanımı kolay, süreci hızlı ve gerçek toksisiteyi ifade eder (Pernetti ve ark. 2003). Aslında aktif çamur arıtma sistemleri her biri toksik bileşiklere farklı reaksiyon gösteren bakteri türleri ve protozoaların karışımından meydana geldiği için biyolojik arıtmada çıkış suyunun gerçek toksisitesini tespit edebilmek, ölçümlerin direkt olarak aktif çamurda uygulanmasıyla mümkündür. Son yıllarda çalışmalar sularda ya da çıkış

sularında toksik kirletici düzeyini hızlı ve duyarlı bir şekilde belirlemek için kısa-sürelî biyolojik testlerin geliştirilmesi üzerinde yoğunlaştırılmıştır.

Amonyak tüketim hızı, oksijen tüketim hızı, karbon giderimi, ATP testi, uçucu askıda katı madde tayini gibi değişik parametrelerle aktif çamurda inhibiyonu tespit edebilmek mümkündür.

Atıksu arıtma tesislerinde mikrobiyal toksisite analiz uygulamaları dört kategoriye ayrılır (Bitton 1999):

- 1- İlk kategori, toplama sistemlerinde çeşitli noktalarda atıksuyun toksisitesini izlemek için bu analizlerin kullanımını içerir. Asıl amaç, toksik etkiye karşı biyolojik arıtma prosesini korumaktır. Bu izleme testi, atıksu arıtma tesisine giren toksik maddenin kaynağının kesin olarak yerini belirlemek için önemlidir.
- 2- İkinci kategori, endüstriyel atıksulardan gelen toksisiteyi nötralize etmek amacıyla ön arıtma opsiyonlarını değerlendirmek için proses kontrolünde bu toksisite analizlerinin kullanımını içerir.
- 3- Üçüncü kategori, atıksu ve çamur arıtımında kullanılan biyolojik proseslerin toksik inhibisyonunu ortaya çıkarmak için kısa süreli mikrobiyal ve enzimatik analiz uygulamalarını ilgilendirir.
- 4- Son kategori, toksik kimyasalı karakterize etmek için toksisite giderim değerlendirmesinde (TRE-toxicity reduction evaluation) bu hızlı analizlerin kullanımını ilgilendirir.

Enzimatik ve mikrobiyal analizler atıksu arıtma tesislerinde toksisitenin değerlendirilmesi için sıklıkla kullanılır.

2.2.1. Enzimatik Analizler

Enzimler mikrobiyal hücrelerde biyolojik reaksiyonların katalizlenmesinde görev yapan proteinlerdir. Sucul ortamlarda, bazı enzimler (dehidrojenaz vb.) mikrobiyal aktivite ile iyi bir korelasyon halindedir. Basit enzimatik analizler kullanılarak su ve atıksuda kimyasal toksisite hızlı bir şekilde belirlenebilir. Atıksu arıtma tesislerini de

içeren pek çok sucul ortamda toksisitenin değerlendirilmesi için pek çok enzim (dehidrojenaz, ATPaz, fosfotaz, esteraz, üreaz vb.) incelenmiştir. Son gelişmeler, enzimatik aktivite yerine enzim biyosentezinde, kimyasalların inhibitör etkisine dayalı testleri içermektedir. Enzim biyosentezi, atıksu çıkışının toksisitesinin değerlendirilmesinde kullanılan diğer yöntemlere göre daha az duyarlıdır (Bitton 1999).

2.2.2. Mikrobiyal Analizler

Toksisitenin belirlenmesinde pek çok bakteriyel analiz kullanılabilir. Bu testlerin dayandığı temeller Çizelge 2.6'da verilmiştir.

Atıksu arıtma tesislerinde kullanılan Microtox, Polytox, Toxi-Chromotest ve metPAD/metPLATE gibi ticari toksisite testleri de mevcuttur.

Bioluminescence Metodu:

Varolan toksisite analizlerinin çok azı aktif çamur mikroorganizmaları ile direkt olarak ilgilidir. Atıksu toksisitesinin değerlendirilmesi için, tam olarak incelenmiş en iyi test sistemi Microtox analizidir. Microtox analizi ışık üreten reaksiyonları katalizleyen enzimler için kodlanma prosesine sahip olan *Vibrio fischeri* bakterisinin doğal olarak lüminesans üretmesine dayanır. Toksik maddelerin varlığı *Vibrio fischeri*'nin lüminesansı önlenir. Atıksu toksisitesinin incelenmesi için kullanıldığında *Vibrio fischeri* analizinin oldukça duyarlı olduğu bulunmuştur. Yaygın olarak kullanılan Microtox ve Biotox analizleri deniz lüminesans bakterilerine dayandığından aktif çamur mikroorganizmalarını temsil etmede başarısızdır (Ren 2004).

Çizelge 2.6. Kısa süreli bakteriyel toksisite analizleri

Analiz	Testin temeli
Microtox <i>Spirillum volutans</i>	<i>Vibrio fischerii</i> 'nin biyoluminesansının inhibisyonu Toksik maddeler, flagellaların dönen kısımlarının koordinasyonun kaybı ile birlikte hareketliliğin kaybına neden olur.
Çoğalma inhibisyonu	Katı çoğalma ortamında inhibisyon zonunun ölçümü yolu ile veya mikrobiyal süspansiyon için absorbans belirlenmesi yolu ile karışık kültür veya saf kültürün (<i>Aeromonas</i> , <i>Pseudomonas</i>) çoğalma inhibisyonunun ölçümü
Canlılık analizi	Agar plakada bakteriyel kültürün canlılığında toksiklerin etkisinin ölçümü
ATP analizi	Mikroorganizmaların ATP seviyelerinde toksik kimyasalların inhibitör etkisi
ATP-TOX analizi	Luciferaz enzimi aktivitesinin inhibisyonu ve bakteriyel kültürün ATP ölçümü yolu ile çoğalma inhibisyonuna dayanan test
Respirometri	Örneklere mikrobiyal solunumda toksik maddenin etkisinin ölçümü
Toxi-Kromotest	<i>Escherichia coli</i> 'de β -galaksidaz'ın biyosentezinin inhibisyonuna dayanır.
α -Glukosidaz biyosentez analizi	<i>Bacillus licheniformis</i> 'de α -Glukosidaz'ın biyosentezinin inhibisyonuna dayanır.
Nitrobakter biyoanalizi	Nitritin nitrate oksidasyonunun inhibisyonunun ölçümü
Mikrokalorimetri	Mikrobiyal topluluk ile ısı üretimindeki düşüşün ölçümü

Kaynak: Bitton, Wastewater Microbiology 1999, s.419

Nitrifikasyon/denitrifikasyon inhibisyon analizleri:

Nitrifikasyon analizleri, saf nitrifikasyon veya nitrifiye aktif çamur bakterileri kullanılarak yürütülür. Amonyak içeren substratın yokluğu, nitrit ve/veya nitratın varlığı izlenebilir ve nitrifikasyon inhibisyon değerlendirilmesi için kullanılabilir. Nitrifikasyon esasen bir oksidasyon prosesi olduğu ve oksijen gerektirdiği için, nitrifikasyon inhibisyonu respirometre kullanılarak da değerlendirilebilir. Ana unsur, nitrifikasyon

bakterilerinin solunumunu heterotrofik bakterilerin solunumundan ayırt etmektir (Ren 2004).

Moleküler tabanlı analiz ve sensörler

Toksikolojide kullanımı, ısı şok proteinleri gibi stres proteinlerinin belirlenmesine dayanır (Ren 2004).

Respirometre metotları:

Biyolojik proseslerin, atık sularda bulunan toksik maddelerden tam olarak etkilenip etkilenmeyeceğini anlamak için, bileşiğin biyokütle üzerindeki inhibisyon etkisini bilmek bir avantaj olarak gösterilmektedir. Endüstriyel atıksularda toksisitenin erken tespit edilmesi, biyokütle inhibisyonunu engelleme ve biyolojik süreci korumak açısından büyük önem taşır. Bunlar esas alınarak, toksik bileşiklerin aktif çamur sistemlerinde kinetik parametrelere etkileri hakkında birçok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalarda aerobik biyokütle üzerinde yapılan toksisite testlerinde, basit, hızlı ve düşük maliyetli bir yöntem olması gibi nedenlerden dolayı respirometrik yöntem oldukça yaygın bir şekilde kullanılmıştır. Bunlardan oksijen tüketim hızı ile inhibisyon tespiti en basit ve en hızlı metottur (Mrafkova ve ark. 2003).

Respirometre, heterotrofik bakteri ve nitrifikasyon bakterilerinin her ikisi için de atıksu toksisitesinin değerlendirilmesinde kullanılır. Bioluminescence metodu ile karşılaştırıldığında, çamur aktivitesinin ve böylece çamura toksik etkinin nasıl olduğunun belirlenmesi için direkt bir metottur. Aktif çamurun respirometrik ölçümlerinin iyi şekilde yapıldığı ve standardizasyonun sağlandığı pek çok test mevcuttur (OECD, EPA, ISO). Bu tür testlerin temeli, aktif çamurun veya toksik maddelerin varlığında çamur organizmalarının indirgenebilen solunum hızıdır. Bakteriyel solunum hızının en yaygın ölçümü oksijen tüketim hızıdır.

Respirasyonun aerobik bakterilerin temel aktivitesi olduğuna ve aktif çamurun respirasyon inhibisyon testinin aktif çamur aktivitesinin izlenmesi için oldukça yaygın bir şekilde kabul edilmiş olduğuna şüphe yoktur (Strotmann ve ark. 1995, Gendig ve ark. 2003). Bu testte, çözünmüş oksijen konsantrasyonundaki azalma zamanının

fonksiyonu olarak kaydedilir. Aktif çamura toksik madde girdiği zaman, mikroorganizmaların oksijen tüketimi azalabilir, sistem bozulabilir veya düşük arıtma verimiyle sonuçlanabilir (Kilroy ve Gray, 1992, Gutierrez ve ark.2002). Bu nedenlerden dolayı, oksijen tüketim hızı (OTH), aerobik mikrobiyal dönüşümün değerlendirilmesi için anahtar parametre olarak dikkate alınır (Vollertsen ve ark.1999).

2.2.3. Atıksu arıtma tesislerinde toksisitenin değerlendirilmesi için mikrobiyal ve enzimatik testlerin uygulamaları

A.B.D.'de, atıksu arıtma tesislerinde toksik madde deşarjı Ulusal Kirlilik Deşarj Sistemleri (National Pollutant Discharge System-NPDS) kapsamında düzenlenmiştir. İzinler düzenleyici kurumlar tarafından çıkarılmıştır. Toplanan kimyasal verilere ek olarak, balıklar, omurgasızlar ve algler gibi test organizmalarını kullanarak yapılan toksisite testlerini (WET-whole effluent toxicity) de yürütmek gerekli olabilir. Biyoluminesans bakteri gibi mikroorganizmaları kullanan WET testleri daha hızlı ve standart analizlerden daha ekonomiktir (Bitton 1999).

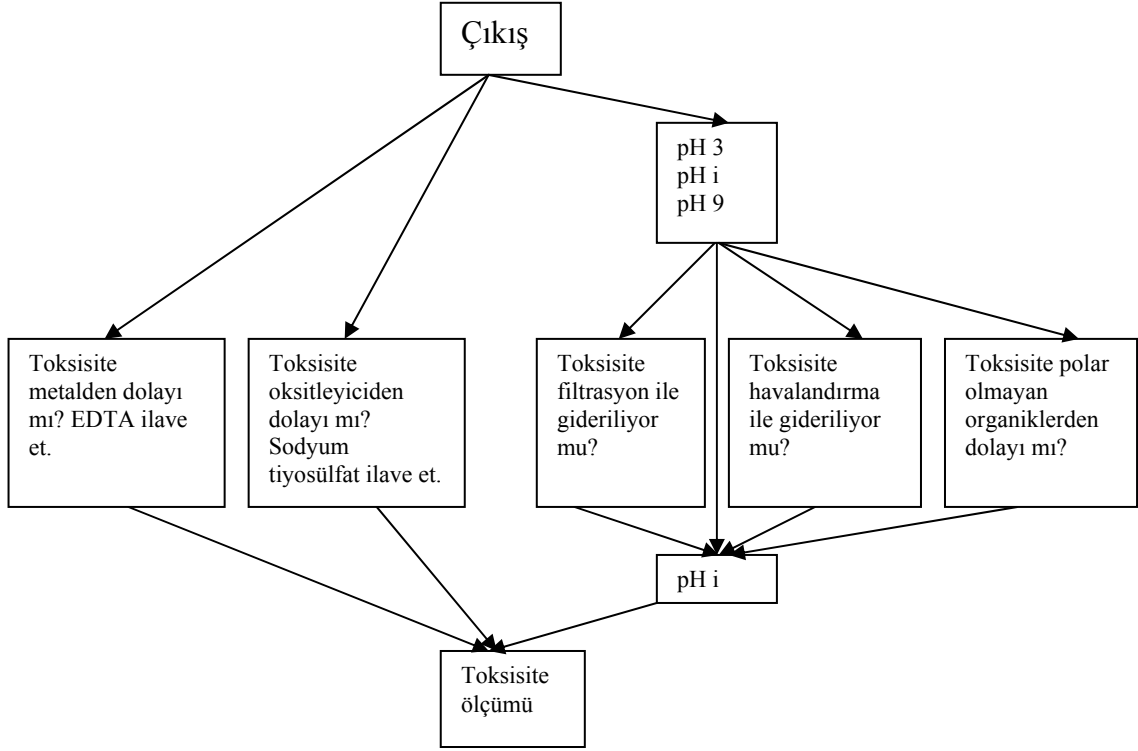
Mikrobiyal toksisite testleri, A.B.D. EPA tarafından önerilen toksisite belirleme (TIE) ve toksisite giderim (TRE) değerlendirmesinde toksik maddenin karakterizasyonunun yürütülmesi için uygun araçlardır. EPA, endüstriyel çıkış suyu toksisitesinin karakterizasyonu için geniş kapsamlı bir yönerge geliştirmiştir. Bu yönergenin ana amacı, çıkış sularının suçlu organizmalara toksik etkisinin azaltılmasında şirketlere destek vermektedir. Bu yönerge üç kısma ayrılır (EPA 2007):

Seviye 1: Toksisite Karakterizasyon Yöntemi (EPA 1992)

Seviye 2: Toksisite Belirleme Yöntemi (EPA 1993a)

Seviye 3: Toksisite Doğrulama Yöntemi (EPA 1993b)

Seviye 1 yöntemi, toksik maddenin genel kimyasal kategorisini belirlemek amacıyla çıkışın değerlendirilmesi için kullanılan metotları belirtir. Bu çıkış Şekil 2.10'da verilen çeşitli işlemlere tabi tutulur ve kimyasal olarak arıtılır. Bu testler için *Daphnia magna* ve çeşitli balık türleri gibi test organizmaları kullanılır (EPA 2007).

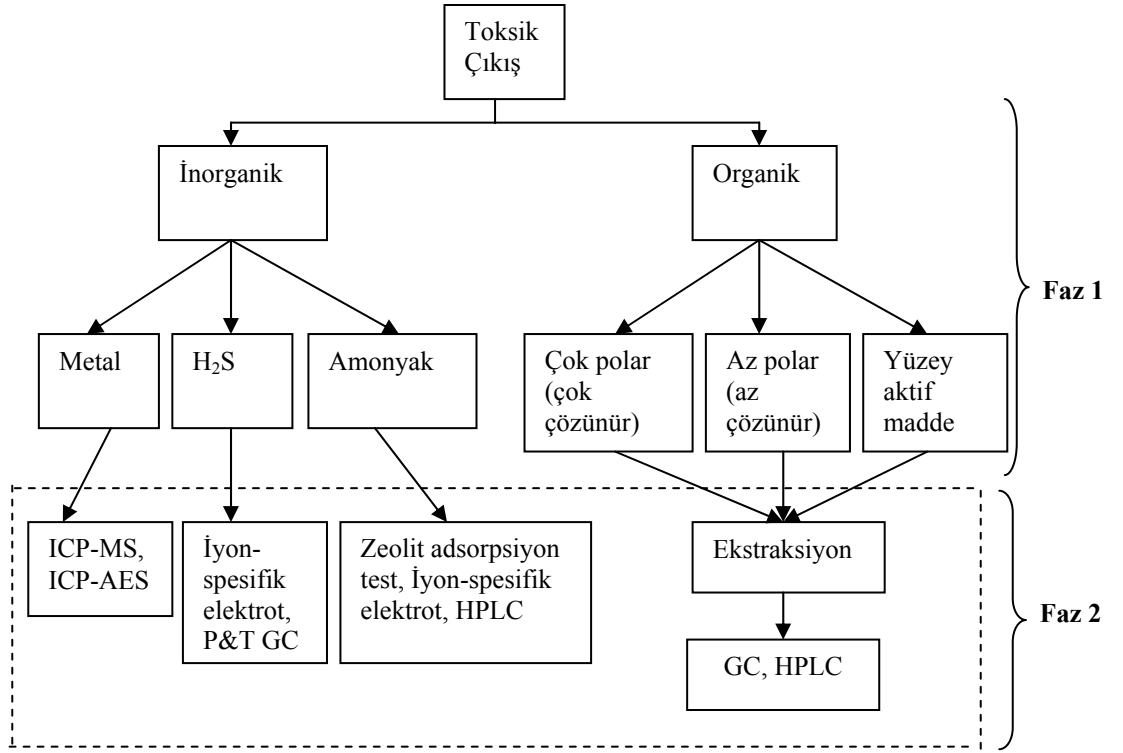


Şekil 2.10.TIE testi seviye 1 genel akış diyagramı

Kaynak: EPA: U.S. Environmental Protection Agency. 2007. Toxicity Identification Evaluation (TIE); A Short Review. Reimer Analytical & Associates Inc. 5.s. 4.

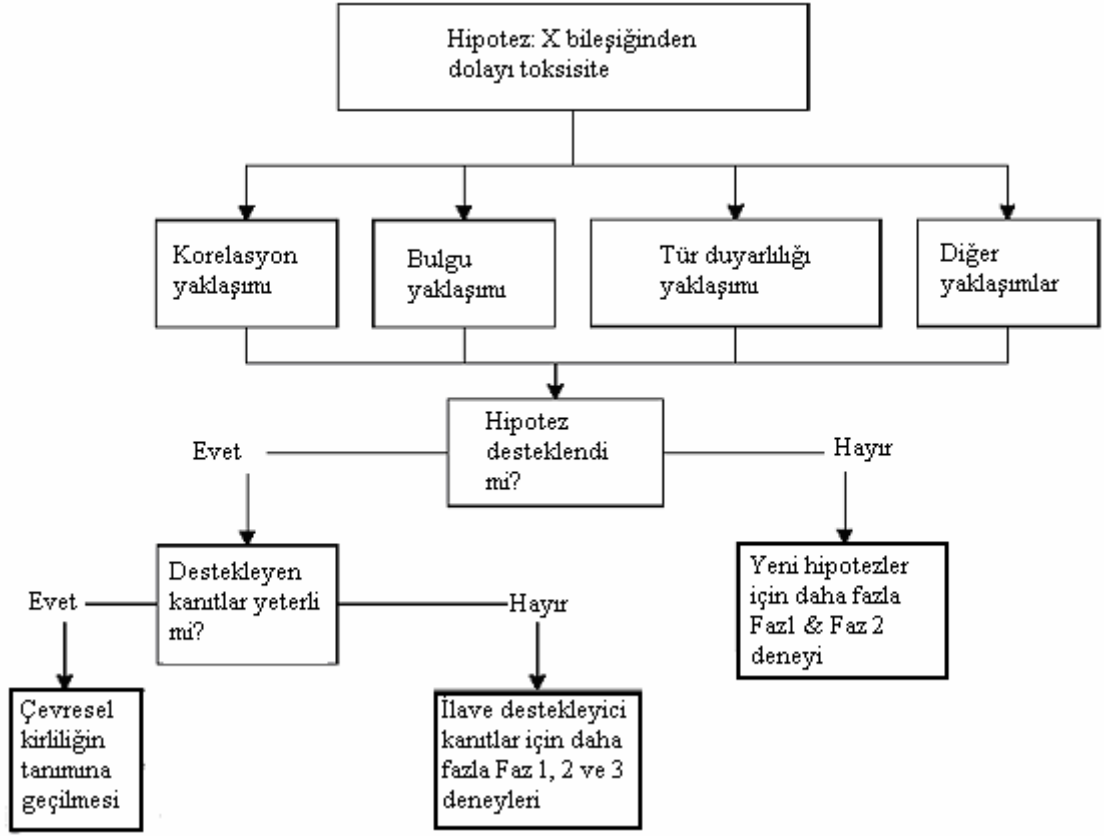
Seviye 1 testinin sonucuna bağlı olarak Şekil 2.11’ de verildiği gibi toksik madde kimyasal sınıflara ayrılabilir. Bir sonraki adımda (Seviye 2) toksik maddenin belirlenmesi için GC, HPLC ve ICP-AES gibi çeşitli analitik teknikleri uygulanır.

Seviye 1 ve Seviye 2 sonuçları ile olası toksisite belirlenmesi ile bu hipotezin doğru olup olmadığını onaylamak için Seviye 3 testleri yürütülür. EPA Seviye 3 yönergesi Şekil 2.12’de gösterildiği gibi pek çok yaklaşım içerir.



Şekil 2.11. Seviye 1 ile ilgili olarak TIE testi seviye 2 genel akış diyagramı

Kaynak: EPA: U.S. Environmental Protection Agency. 2007. Toxicity Identification Evaluation (TIE); A Short Review. Reimer Analytical & Associates Inc. 5.s. 12.



Şekil 2.12. Seviye 3 yaklaşımları ve çıktıları

Kaynak: EPA: U.S. Environmental Protection Agency. 2007. Toxicity Identification Evaluation (TIE); A Short Review. Reimer Analytical & Associates Inc. 5.s. 23.

Seviye 1 testleri, kimyasalların geniş alanda toksisitesini belirlemek için dizayn edilen tarama analizleridir. Seviye 2 testleri, toksik bileşiği tanımlamaya, karakterize etmeye ve miktarını belirlemeye çalışır. Seviye 3 testleri, kronik sağlık ve ekolojik etki verilerini değerlendirir. Eğer seviye 1 testleri ile bileşik potansiyel olarak toksik materyal olarak bulundu ise, ardından sıra ile seviye 2 ve seviye 3 testleri yardımıyla toksik maddenin karakterizasyonu ve tanımlanmasına çalışılır. Aksine, eğer seviye 1 testleri ile bileşik toksik materyal olarak bulunmadı ise, test sonlandırılır (Volskay 1988).

Seviye 1 toksisite tarama biyolojik analizleri, karakteristik olarak çabuk, duyarlı, ekonomik ve güvenilirdir. Tersine, seviye 2 ve seviye 3 testleri kompleks ve pahalıdır. Girişteki toksik maddeler, biyolojik atıksu arıtma tesislerinin performansını tehdit ettiği zaman, mümkün olduğunca kısa sürede uygun düzeltici hareket belirlenmelidir. Sonuç

olarak, toksisite testlerinin zamanında ve yerinde bir uygulama olarak gerçekleştirilmesi gereklidir. Test zamanı kadar testin maliyetini de azaltmak için, seviye 2 testinin ekipman ve yöntemleri seviye 1'in tamamlayıcısı olarak değerlendirilir (Volskay 1988).

2.3. Respirometrik ölçümler

Aktif süspansiyona atıksuyun ilavesi ile oluşan reaksiyonlar ve aktif çamurun solunum hızı; reaksiyon hızı, BOİ, biyolojik ayrışma eğrisi, maksimum substrat kullanım hızı, atıksuyun toksisitesi, yeni atıksuya aktif çamurun adaptasyonu ve arıtma tesisi için oksijen tüketimi gibi bazı parametreler ile belirlenebilir (Roš 1993).

Respirasyon hızı genellikle respirometre ile ölçülür. Respirometreler, çok basit şekilde manuel olarak işletilen şişelerden, örnek alınması, kalibrasyonu ve respirasyon hızının hesaplanmasının otomatik olarak yapıldığı tam olarak işletilen aletler şeklinde düşünülebilir. Tüm respirometreler, biyokütlenin sıvıdan kullandığı çözülmüş oksijenin hızını ölçen basit tekniklere dayanır. Bu, çözülmüş oksijenin ölçülmesi ile direkt veya gaz oksijenin ölçülmesi endirekt olarak yapılabilir (Spanjers ve ark. 1998).

Respirometre terimi, atıksu örneğinde bulunan mikrobiyal popülasyon tarafından sarf edilen oksijen tüketiminin ölçülmesi ve mikroorganizma aktivitesinin belirlenmesinde mevcut olan imkanlardan bir tanesi olarak tanımlanır (Suschka ve Ferreira 1986). 1924'de Warburg solunumu ölçmek için basit bir manometre geliştirmiştir, böylece atıksudaki mikrobiyal aktivite anlaşılmıştır. Bugün kullanılan respirometrelerin çoğunun temeli büyüklük, şekil ve otomasyon derecesi ile Warburg respirometresine dayanır (Mahendraker 1995).

Çıkış konsantrasyonları ve arıtma maliyetleri, biyokütle çoğalması ve giderilen substrattaki hız ile büyük ölçüde etkilenir. Çünkü respirasyon hızı, biyokütle çoğalması ve substrat giderimi ile direkt olarak ilişkilidir, aktif çamur prosesinin kontrolünde biyokütlenin etkili bir araç olduğu açıktır. Respirometri, iyi tanımlanmış deneysel koşullar altında biyolojik oksijen tüketim hızının yorumu ve ölçümüdür. Çünkü oksijen tüketimi, biyokütle çoğalma ve substrat gideriminin her ikisi ile de direkt olarak

ilgilidir, respirometre aktif çamur prosesinin işletimi ve modellenmesi için yararlı bir tekniktir. İlk yıllarda bu tekniğin uygulaması, çoğunlukla atıksuyun biyokimyasal oksijen ihtiyacının ölçümüne odaklanmıştır. O zamanlarda, respirometri çözünmüş oksijenin kimyasal analizine ihtiyaç duyan orijinal BOİ testine alternatif bir araç olarak görülmüştür. Daha sonra 1960'ların başlarında respirometre daha fazla geliştirilmiş ve bu teknik, proses kontrolünde daha fazla kullanılmaya başlamıştır. Son birkaç yıldır, biyokinetik karakteristiklerin elde edilebilmesi için respirometrenin kullanılması artmıştır ve aktif çamur prosesinin modellenmesinde en önemli bilgi kaynaklarından biri olarak göz önüne alınmıştır (Spanjers ve ark. 1998).

Respirometrik teknik, verilen atıksuyun biyoayrışabilirliğinin değerlendirilmesinde oldukça ekonomik ve son derece kullanışlı bir yoldur. Respirometre çeşitli proses koşullarının simülasyonu için kullanılabilir ve bu da gerçek tesisin dizaynından önce proseste değişen koşulların etkisinin iyi bir şekilde anlaşılmasında yardım eder. Oksijen tüketim ölçümlerinden toplanan veriler, aktif çamur tesisinin dizaynı için gerekli parametrelere dönüştürülebilir. Bu cihaz, atıksu toksisitesinin değerlendirilmesinde de kullanılabilir. Bugün kullanılan ticari respirometreler çok yönlüdür ve veri eldesi ve analizi için bir bilgisayar ile birleştirilmiştir. Gelecekte bu cihazlar, endüstri tarafından üretilen kimyasal bileşiklerin hızla çoğalmasına paralel olarak atıksu çeşitliliğindeki kompleksliğin de artması ile birlikte daha da önem kazanacaktır. Respirometreler, proses ve oksijen gereksinimlerinin on-line kontrolü için de aktif çamur tesislerinde çok etkili bir şekilde kullanılmaktadır. Bu tekniğin kirletici ile kontamine olmuş toprakların tehlikeli atık yönetimi alanı ve çıkış suları ve çamurların arazide kullanımları ile ilgili değerlendirilmesi gibi pek çok kullanım alanı vardır (Mahendraker 1995).

Respirometrenin çeşitli kullanım alanları şu şekilde özetlenebilir.

- 1- BOİ ölçümü
- 2- Aktif çamur tesisinin on-line kontrolü
- 3- Biyokinetik katsayıların belirlenmesi (inhibitör olmayan ve inhibitör olan maddeler için)
- 4- Proses modellerinin simülasyonu

- 5- Kritik substrat konsantrasyonunun tahmini ve proseste inhibitör maddeler için kritik çoğalma hızları
- 6- Çıkış kalitesinin tahmini
- 7- Mevcut biyolojik proseste yeni atıksuyun etkilerinin değerlendirilmesi
- 8- Endüstriyel deşarjların göreceli biyoayrışabilirliğinin belirlenmesi için bir araç
- 9- Toksikite ve çıkış bileşiminin sınıflandırılması
- 10- Yüksek sertlikteki yer altı suyunun arıtılabilirlik çalışmaları
- 11- Sedimentin oksijen ihtiyacının belirlenmesi
- 12- Sucul organizmaların solunum analizleri ve
- 13- Anaerobik ayrışmanın kinetik analizi (Mahendraker 1995).

2.3.1. Respirometrik Ölçümlerin Esası

Respirometrenin kullanım maksadı, enerji dengesi kullanılarak oksijen tüketimi kavramında varolan kinetik verilerin sağlanmasıdır. Bu kavram, substrat biyoayrışmasında kullanılan elektronların tümünün, ya çözülmüş mikrobiyal ürünlere dönüşümü (S_p) veya yeni biyokütleyle dönüşümü ya da son elektron alıcısına transfer edilebilmesi olarak ifade edilebilir (Suschka ve Ferreira 1986).

Heterotrofik çoğalmada respirometrik yöntemler, organik maddeden 1 e^- transfer edilmesi halinde bu e^- 'nu alacak elektron alıcısı miktarının deneysel olarak belirlenmesi esasına dayanmaktadır. Ortamın aerobik olması halinde elektron alıcısı olarak oksijenin, anoksik olması durumunda ise nitrat tüketiminin ölçülmesi hedeflenmektedir. Bu yöntemler biyolojik olarak ayrışabilen organik madde üzerindeki çoğalmanın bir göstergesidir (Sözen 1995).

En genel halde elektron alıcısı

$$\frac{e^- \text{ alıcısı miktarı}}{\Delta t} = -(1 - f_x Y) \cdot \frac{(C_{so} - C_s)}{\Delta t} - (1 - f_E) \cdot b f_x X \quad (2.1)$$

ifadesine göre çoğalma ve içsel solunum mekanizmaları ile tüketilmektedir. Burada,

Y; dönüşüm oranını [mg UAKM/mg KOİ],

b ; içsel solunum hızını [1/gün],

f_E ; inert biyokütle fraksiyonunu,

f_x ; KOI/UAKM oranını,

X ; aktif biyokütle konsantrasyonunu [mg UAKM/l],

C_{so} , C_s ; giriş ve çıkış akımındaki biyolojik olarak ayrışabilen organik madde konsantrasyonunu [mg KOI/l] göstermektedir.

Aerobik koşullar söz konusu olduğunda ortamdaki oksijenin değişimi,

$$\frac{\Delta S_o}{\Delta t} = -(1 - f_x Y_H) \cdot \frac{(C_{so} - C_s)}{\Delta t} - (1 - f_E) \cdot b_H f_x X_H \quad (2.2)$$

olmaktadır. Burada,

İndis H; aerobik solunum yapan heterotrof organizmaları,

S_o ; oksijen konsantrasyonunu [mg/l] göstermektedir

Roš ve arkadaşlarına (1988) göre, aktif çamurun metabolizmasının net bir göstergesini oluşturan, havalandırma tankından sağlanan aşı kültüründe meydana gelen ayrışma prosesini simüle eden biyolojik oksijen tüketimi, substrat giderimi ile yakından ilgilidir (Dircks ve ark. 1999, Orupöld ve ark. 2001). Çünkü oksijen tüketimi, biyokütle çoğalması ve substrat giderimi ile direkt olarak ilişkilidir ve aerobik çoğalma prosesinde substrat tüketiminin ölçülmesi yerine kullanılabilir.



S: Enerji substratı konsantrasyonu (g KOİ/L³)

X: Biyokütle konsantrasyonu (g KOİ/L³)

Y : Biyokütle dönüşüm oranı (g KOİ/ g KOİ)

Denklem 2.3 tüm aerobik kemotrofik çoğalmayı simgeleyen genel bir stokiyometridir. Kemoheterotrofik çoğalma durumunda, S karbondioksite yükseltgenen karbon kaynağını gösterir (Riefler 1998).

Aerobik ortamda respirometre, çözülmüş oksijen konsantrasyonundaki değişimlerin ölçümü ya da biyolojik ayrışma sonucu CO₂ oluşumunun belirlenmesidir. ÇO (ya da CO₂) konsantrasyonları kolaylıkla ve sürekli olarak izlenebildiği için biyolojik ayrışma çalışmalarında genellikle etkili bir alternatiftir. Ayrıca çözülmüş oksijen ölçerin çıkışı, veri depolaması ve daha sonraki değerlendirme için bir kişisel bilgisayara bağlanabilir (Grady 1999).

Substrat ve oksijen tüketiminin bu bağıntı yardımıyla direk olarak ilişkili olmaları nedeni ile oksijen tüketim profilleri, Y'nin belirlenmesine de olanak sağlayacak şekilde substrat tüketim profilleri ile aynı bilgiyi sağlar (Riefler 1998).

Substrat giderim profillerinin elde edilmesine nazaran oksijen tüketim profillerinin ölçülmesinin pek çok avantajı vardır (Rozich 1992, Vanrolleghem ve ark. 1995):

- Çözülmüş oksijen propları çok duyarlıdır, çok düşük oksijen konsantrasyonlarını ve oksijen konsantrasyonlarındaki çok küçük değişimleri çok küçük hatalar ile ölçebilir. Bu duyarlılık, substrat kullanımının kimyasal analizleri ile sağlanamaz (Ellis ve ark. 1996a).
- Çözülmüş oksijen ölçümlerini on-line olarak yapmak mümkündür, böylece reaktörü durdurup kütle değişimi yapmak gerekmez bu da direkt kütle kaybı veya buharlaşmadan kaynaklanan hataları önler (Naziruddin ve ark. 1995).
- Çözülmüş oksijen profillerinin toplanması otomatik yapılabilir ve sürekli gerçekleştirilebilir, böylece minimum deneysel ve analitik çaba ile çok daha kaliteli veri noktaları sağlanabilir.
- Aerobik kemotrofik mikroorganizmalar elektron vericisi olarak kullanılan herhangi bir bileşik için son elektron alıcısı olarak oksijeni kullandıklarından aynı teknik ve metodoloji, çoğalma için karbon ve enerji kaynağı olarak görev alan karışık veya tekil substratların gideriminde biyokinetik parametrelerin belirlenmesi için kullanılabilir (Ellis ve ark. 1996a).

- Respirometre hem gerçek hem de mevcut biyokinetiklerin ölçülmesini sağlar (Ellis ve ark. 1996a; Smets ve ark. 1994) ve mevcut parametrelerin üstünlüğünün onaylanması giderek artmaktadır (Ellis ve ark. 1996b, Grady ve ark. 1996; Nguyen ve Shieh 1995, Smets ve ark. 1994).

Respirometrik ölçümlerde hız bir dizi faktör tarafından etkilenmektedir. Bunlar,

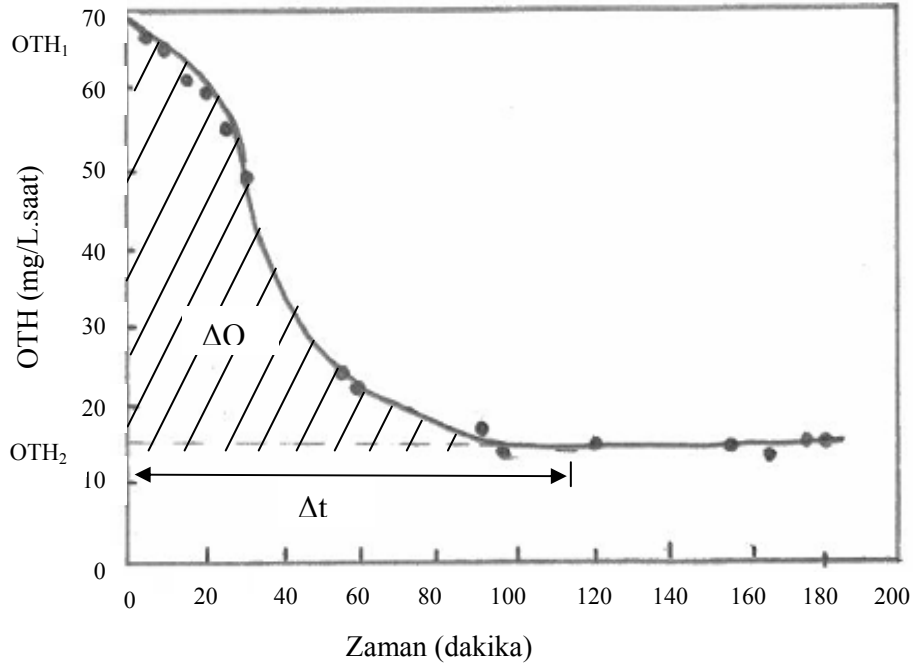
- Substratın bileşimi
- Substratın konsantrasyonu
- Oksijen/Nitrat konsantrasyonu
- Karıştırma derecesi
- Askıda katı madde konsantrasyonu (flok büyüklüğü, biyofilm kalınlığı)
- Sıcaklık
- pH
- Nutrient miktarı şeklinde sıralanmaktadır (Henze 1986).

2.3.2. Oksijen Tüketim Verilerinden Kinetik Parametrelerin Hesaplanması

Aerobik ortamda oksijen tüketimi ölçümüne dayanan bir uygulama Kappeler ve Gujer (1992)'e aittir. Bu yöntem Ekama ve ark.(1986) tarafından önerilen yöntem ile aynı teorik esaslara dayanmaktadır. Kesikli olarak yürütülen deneylerle 3-4 saat boyunca oksijen tüketim hızındaki (OTH) değişim gözlemlendikten sonra oluşturulan OTH profilleri yardımıyla kinetik sabitler (μ_{max} , b ve K_s) belirlenebilir (Kappeler ve Gujer 1992).

Maksimum spesifik çoğalma hızlarının belirlenmesinde kullanılan respirometrik yöntemler, konvansiyonel Lineweaver-Burk yönteminden farklı olarak aktif biyokütle bazında sonuç vermekte ve uygulanan yönteme bağlı olarak bazı kabullere dayanmaktadır. Respirometrik yöntemlerle maksimum spesifik çoğalma hızının belirlenmesi, en hızlı ayrışabilen çözülmüş organik maddelerin tamamının bu hız sabiti ile giderildiği varsayımına dayanmaktadır (Sözen 1995).

Ekama ve arkadaşlarının (1986) tanımladıkları respirometrik yöntem bu konudaki temel çalışmalardan birini oluşturmaktadır. Kolay ayrışan organik madde kısıtlayıcı değilse ($S_s \gg K_s$) çoğalma maksimum hızla gerçekleşmekte ve buna bağlı olarak başlangıçta hızlı bir elektron alıcısı tüketimi gözlenmektedir (OTH_1) (Şekil 2.13). Bu hızlı tüketim atıksudaki kolay ayrışabilen substrattan olduğu kadar, yavaş ayrışan substratın hidrolizi ile oluşan organik maddeden de kaynaklanmaktadır. Kolay ayrışan organik madde miktarı azaldıkça elektron alıcısı tüketim hızı yavaşlamakta ve hidroliz hızının hakim olduğu ikinci bir seviyeye ulaşmaktadır (OTH_2) (Şekil 2.13). Maksimum çoğalma koşullarında içsel solunumdan kaynaklanan e^- alıcısı tüketiminin kolay ayrışan substrat üzerindeki çoğalmadan kaynaklanan tüketim yanında ihmal edilebilecek mertebede olduğu düşünülmektedir (Sözen 1995).

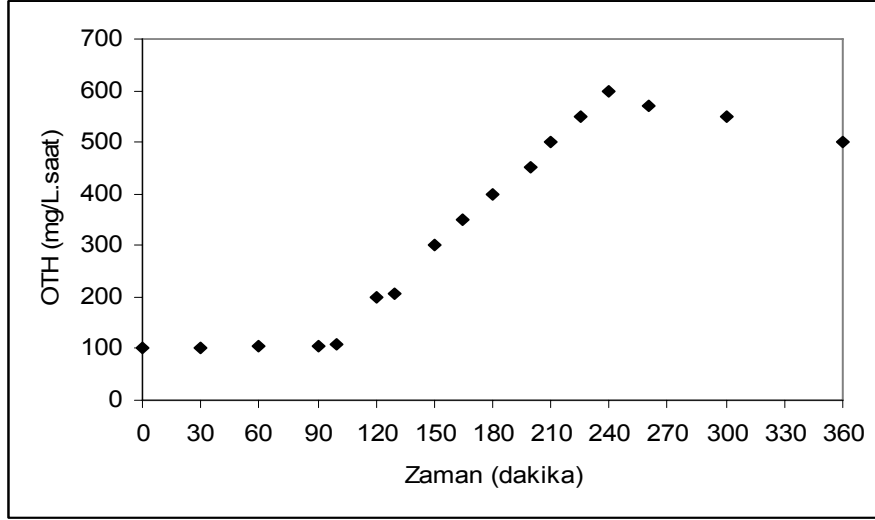


Şekil 2.13. OTH profili ile S_{so} (kolay ayrışan substrat) belirlenmesi

Kaynak: Sözen S. 1995. Aktif Çamur Sistemlerinde Respirometrik Ölçümlerin Kullanımı, İTÜ Dergisi 5(2) s.28.

Heterotrofik organizmaların maksimum çoğalma hızlarının belirlenebilmesi amacıyla önerilen bir diğer yöntem başlangıçtaki aktif biyokütle konsantrasyonlarından bağımsız olarak sonuç vermesi özelliği ile dikkat çekmektedir (Kappeler ve Gujer 1992). Maksimum çoğalma hızının belirlenebilmesi için yürütülen kesikli deneyde

santrifüjlenmiş atıksu çok düşük konsantrasyonda biyokütle ile aşıl原因 olarak (atıksu/biyokütle hacim oranı 10/1) OTH ölçülmektedir. Deneyin ilk periyodunda çoğalma kolay ayrışan substrat üzerinde olduğundan çok hızlı olmuş, düşük mikroorganizma konsantrasyonları ile başladığından artan biyokütle miktarına bağlı olarak gittikçe artan OTH değerleri elde edilmiştir. Kolay ayrışan substrat kısıtlayıcı olduğunda, çoğalma hidroliz sonucu oluşan substrat üzerinde devam etmektedir. Bu kademede OTH hidroliz hızına bağlı olarak yavaşlamaktadır (Şekil 2.14).



Şekil 2.14. Yüksek F/M oranında elde edilen OTH profili

Kaynak: Sözen S. 1995. Aktif Çamur Sistemlerinde Respirometrik Ölçümlerin Kullanımı, İTÜ Dergisi 5(2) s.30

2.3.3. Respirometrik Yöntem İle İnhibisyon Kinetik Analizlerinin Belirlenmesi

Son yirmi yıldır modelleme çalışmalarından aktif çamur prosesi hakkında çok şey öğrenilmiştir. Çalışmaların çoğu doğal olarak mevcut (biyojenik), kolay ayrışabilen organik maddeler üzerinedir ve bir çoğu giderim kinetiklerini göstermek üzere Monod denklemini kullanmışlardır. Buna göre biyokütle çoğalması ve substrat giderimi birlikte gerçekleşir ve biyokütle dönüşüm oranı, Y , iki reaksiyonu birbirine bağlayan terimdir (Volskay ve Grady 1990):

$$r_x = -r_s \cdot Y \quad (2.4)$$

Denkleimde r_x , biyokütle çoğalma hızı ve $-r_s$ substrat tüketim hızıdır. r_s aşağıdaki şekilde de gösterilebilir:

$$-r_s = qX \quad (2.5)$$

Burada q , spesifik substrat giderim hızıdır ve bu da aşağıdaki denklemlerle substrat konsantrasyonuna bağlıdır:

$$q = q_m \frac{S_s}{K_s + S_s} \quad (2.6)$$

Denkleimde q_m maksimum substrat tüketim hızı ve K_s de yarı doygunluk sabitidir. Sonuçta, modelleme çalışmalarında kullanılacak hızlı biyolojik ayrışabilir organik maddenin gideriminin belirlenmesi basitçe q_m , K_s ve Y 'nin belirlenmesine bağlıdır ve bu amaçla bir çok yöntem önerilmiştir (Volskay ve Grady 1990).

Gittikçe daha çok önem arz eden sentetik organik kimyasalların etkilerinin ve davranışının belirlenmesinde aynı yaklaşım uygulanabilir. Bununla birlikte bu amaçla modeller kullanılmadan önce, sentetik organik bileşiklerin bazı özellikleri göz önünde bulundurulmalıdır (Grady 1990). SOB'ler üç ana etki gösterirler ve hepsi de belirlenmelidir. Birincisi, bunlar substrat inhibisyonu yolu ile kendi biyolojik ayrışmalarına karşı inhibitör etki gösterirler ve bu olayı göstermek üzere önemli ve geniş çalışmalar yapılmıştır (Han ve Levenspiel 1988, Mulchandani ve Luong 1989). Sonuçta, uygulanacak model tipleri ve bunlardaki parametrelerin tahmin teknikleri oldukça iyi tanımlanmıştır. İkincisi, SOB'ler hem biyojenik hem de sentetik substratları ayrıştırabilen mikroorganizmaların biyojenik organik madde kullandıklarındaki ayrışma hızını etkileyebilir (ya da tersi olabilir). Sonuç olarak kompleks etkileşimler gerçekleşir (Machado ve Grady 1989). Bu olaya ait modeller için en iyi form şu an için kesin değildir (Grady 1990). Son olarak, SOB'ler, kendilerini ayrıştıramayan mikroorganizmalarca biyojenik organik maddenin biyolojik ayrışmasını inhibe edebilirler. Şaşırtıcı olarak bu inhibisyon konusunda oldukça az araştırma yapılmıştır.

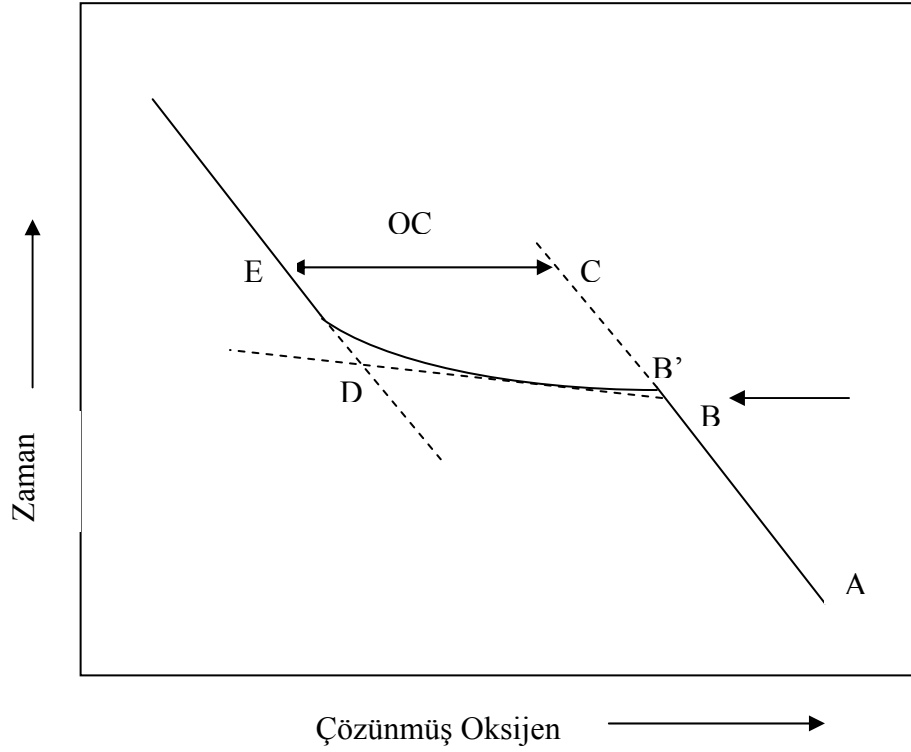
Sonuçta, SOB'lerin aktif çamur prosesinde biyogenik maddenin giderimine olan etkilerini modellemek isteyen bir mühendis için rehber olabilecek bilgi çok azdır (Volskay ve Grady 1990).

Hartman ve Laubenberger (1968), sentetik organik bileşiklerin biyogenik substratları tanımlayan q_m ve/veya K_s 'e etkilerini açıklamak için enzim kinetiğini eşdeğer mekanizma olarak kullanmışlar, bu suretle de biyogenik maddelerin gözlenen ayrışma kinetiklerindeki değişimi açıklamaya çalışmışlardır. Üstelik inhibisyonun tipi, artan inhibitör konsantrasyonunun bu kinetik parametreler üzerinde etkili olma derecesine göre tanımlanmıştır. İnhibisyon tipi hakkındaki bilgi reaktör dizaynının başarısında önemlidir çünkü bir reaktörün tasarımının bir inhibitörün şok yüklemelerine vereceği tepki buna bağlıdır. Üstelik, eğer etkileri matematiksel modellerle kantitatif olarak belirlensek, reaktör konfigürasyonu, hidrolik bekletme süresi, çamur yaşı vb. gibi değişkenlerin etkilerinin reaktör tasarımı üzerindeki etkileri modelleme çalışmaları ile araştırılabilir ve böylece daha uygun biyoreaktör tasarımı gerçekleştirilebilir. Bununla birlikte, gerekli modellerin gelişimi konusunda mühendise rehberlik edecek oldukça az bilgi mevcuttur. Sonuç olarak sentetik organik bileşiklerin, kendilerini biyolojik olarak ayrıştıramayan mikroorganizmaların biyogenik substratı kullanım kinetiğine etkilerini izlemek üzere kullanılacak basit bir protokol geliştirilmesi konusunda bir çalışma yürütülmüştür (Volskay ve ark. 1990).

Volskay ve arkadaşlarının (1990) kullandığı yöntemde, sentetik organik bir bileşiğin biyogenik maddelerin biyolojik ayrışmasına olan etkisinin belirlenmesi, biyokütlenin farklı konsantrasyonlarındaki sentetik organik bileşiğin bulunduğu ortamdaki biyolojik ayrışmasını tanımlayan q_m ve K_s 'nin tahminini gerektirir. q_m ve K_s 'nin tahmini çok zaman alıcıdır, bu nedenle farklı sentetik organik bileşik substrat konsantrasyonlarında, olabildiğince basit bir yöntem kullanılarak defalarca ölçülmesi gerekir. Yapılan literatür araştırması sonucunda Čech ve arkadaşlarının (1984) geliştirdiği respirometrik yöntem 3 saat gibi bir sürede tam bir set kinetik parametrelerin ölçülebilmesi nedeni ile oldukça uygun görünmektedir. Bunun iki avantajı vardır. Birincisi, bir çok sentetik organik bileşik substrat konsantrasyonunun etkisinin tek bir günde ölçümüne olanak tanır. Deneylede karışık bir mikrobiyal kütleye sahip mikroorganizma kullanıldığı için, bu

kinetik çalışma esnasında ana popülasyonun değişme olasılığını minimize eder. İkinci olarak, özellikle biyokütlenin testten önce sentetik organik bileşikle hiç karşılaşmaması nedeni ile, biyokütlenin ksenobiyotik bileşiğe kısa süreli maruz kalması sonucunda mikroorganizmaların bileşiği ayrıştırabilmesi için gerekli enzimleri geliştirmesi olasılığını azaltır. Aklımasyonun biyokütlenin inhibitöre tepkisini değiştirmekte etkili olduğu anlaşılmıştır. Bununla birlikte değişim genellikle sentetik organik bileşiğin konsantrasyonunun uzun maruz kalma sürelerinde sentezlenen enzimlerle azaldığı düşünülmektedir. Sentetik organik bileşiğin biyolojik ayrışmasının etkisi uygun biyolojik ayrışma terimleri içeren biyojenik ve sentetik organik bileşikler için kütle dengeleri oluşturulması ile gerçekleştirilen model çalışmaları ile saptanabilir. Böylece aklime edilmemiş biyokütlenin kullanımı problem teşkil etmez (Volskay ve Grady 1990).

Temelde yöntem şu şekildedir (Čech ve ark. 1984). Belirli bir biyojenik substrata aklime edilen biyokütle kapalı bir respirometre kabına yerleştirilir. Kap yüksek bir çözünmüş oksijen konsantrasyonu elde edilene kadar oksijenle havalandırılır. Sonra oksijen kaynağı kapatılır ve içsel solunum hızı, bir kaydedici sistem yardımı ile çözünmüş oksijen konsantrasyonunun zamana karşı işaretlenmesi ile ölçülür. İçsel solunum hızının saptanmasından sonra, çözünmüş oksijen konsantrasyonunun kaydı devam ederken küçük bir konsantrasyonda biyojenik substrat enjekte edilir. Substrata tepki olarak biyokütle solunum hızını substrat tükenene kadar yavaş yavaş artırır. Uygun biyokütle konsantrasyonunun seçimi ile, hücre kütleindeki değişim ihmal edilebilir. Böylece oksijen tüketim hızı substratın tükenmesi sonucunda başlangıçtaki içsel solunum hızına döner. İçsel solunum hızı ve substrat ilavesinden hemen sonraki oksijen tüketim hızı arasındaki fark belirli bir substrat konsantrasyonu (S_{si}) ile ilişkili olan net eksojen solunum hızıdır (v_i). Şekil 2.15’de bu görülmektedir. Tek bir substrat eklendiğinde, ilaveden sonraki oksijen tüketim hızı substrat tamamen tüketilene kadar lineerdir. Üstelik net hız, eklenen konsantrasyona bağlı olarak substrat tüketim hızının bir ölçüsüdür ve böylece bu konsantrasyona bağlı olarak q ile orantılıdır. Enjeksiyonlar, farklı substrat konsantrasyonlarına karşı (S_s) tüm respirasyon hızı (v) tanımlanana kadar tekrar edilir. v , S_s ile bağlantılı olduğu için aynı şekilde q da S_s ile ilişkili olduğu için, veriler v_{max} ve K_s elde etmek üzere analiz edilir (Volskay ve Grady 1990).



Şekil 2.15. Tipik bir respirogramın değerlendirilmesi. Çizgiler eksojen (1) ve endojen (2) durumunu göstermektedir ve eğimleri ölçülmüştür. İki eğim arasındaki fark eksojen solunum hızını vermektedir.

Kaynak: Čech, J.S., J. Chudoba, P. Grau. 1984. Determination of Kinetic Constants of Activated Sludge Microorganisms. Water Science and Technology, 17. P. 262.

Respirasyonun içsel solunum fazında, heterotrofik mikroorganizmalar A-B-C çizgisi ile gösterildiği gibi uzun bir zaman sürecinde sabit bir hızla oksijen tüketir. B zamanında, hesaplanmış, küçük bir hacimde konsantre substrat çözeltisi enjektör ile hücre içine enjekte edilir. Başlangıç substrat konsantrasyonu, S, olarak miktarı bilinen bu doz kolayca hesaplanabilir. Substrat çözeltisi gerekli tüm nütrientlerle dengelenmiştir. Kısıtlı miktarda substratın respirometrik hücreye ilavesi respirasyon hızında, B-D çizgisi ile gösterilen geçici bir artışa neden olabilir. Aslında B-E eğrisinin maksimum tanjant değeri olan bu çizgi S substrat konsantrasyonunun sabit toplam respirasyon hızıdır. Substrat konsantrasyonu zamanla düştüğünde, düşük konsantrasyonlarda substrat konsantrasyonuna bağlı olan respirasyon hızı da düşer. Substrat tükendiğinde (E noktası) respirasyon hızı belki çok az farklı olarak başlangıçtaki orijinal içsel solunum hızına eşit bir değer düşer (Čech ve ark. 1984).

Bir konsantrasyonla yapılan ölçümler tamamlandığı zaman, hücreye yeni bir doz substrat enjekte edilebilir. Bu birkaç kez tekrar edilebilir. Çözünmüş oksijen konsantrasyonu 2 mg/L'nin altına düştüğü zaman yeniden havalandırma gereklidir.

Eğer S ve r_x 'in bunlara karşı gelen değerleri mevcutsa denklem 2.7 her iki sabit de hesaplanabilir.

Bir respirogram belirlenirken önce içsel solunum hızı $r_{x,e}$ ve toplam solunum hızı $r_{x,t}$ hesaplanmalı ve net oksijen tüketimi OC ölçülmelidir.

- a. S konsantrasyonundaki substrat oksidasyonunun spesifik hızı:

$$r_{x,ox} = r_{x,t} - r_{x,e} \quad (2.7)$$

- b. S konsantrasyonundaki substrat gideriminin spesifik hızı

$$r_x = \frac{r_{x,ox}}{OC/S} \quad (2.8)$$

- c. Substrat oksidasyonunun katsayısı

$$1 - Y = \frac{OC}{S} \quad (2.9)$$

- d. Biyokütle dönüşüm oranının katsayısı:

$$Y = 1 - \frac{OC}{S} \quad (2.10)$$

Tüm büyüklükler, oksijen birimleri halinde ifade edilmiştir.

Respirometrik metot substrat konsantrasyonlarının 1 mg/l'nin altında olması durumunda dahi respirasyon hızlarındaki değişiklikleri ölçecek kadar duyarlıdır.

2.3.4. Kinetik Model Yaklaşımları

Bakteriyel çoğalmanın nicel (miktar) ölçümleri, doğada ve mühendislik çevrelerinde organik bileşiklerin akıbetini ölçmek için gereklidir. Biyolojik arıtma sistemlerinde, giriş nutrient yüklemelerinin asimilasyonu için bakteriyel topluluğun yeteneğinin önceden tahmini, proseslerin işletimi ve dizaynı için kullanılan matematik modellerin temelidir. Çoğalma hızı, asimilasyon kapasitesini ölçen kinetik bir parametredir. Etkili modellerde, kinetik parametreler bakteriyel popülasyonun in-situ (orijinal atıksu ortamında) ayrıştırma yeteneğini tam olarak yansıtmalıdır.

Atıksu endüstrisinde, heterotrofik ve ototrofik bakterilerin her ikisi için de çoğalma ve substrat oksidasyonunun maksimum hızlarının tahmini için kesikli reaktör denemeleri kullanılmıştır (Ekama ve ark. 1986). Bakteriyel çoğalmayı ölçmek için bu denemelerin öneminin farkına varılmıştır. Kesikli denemelerde kinetik parametreleri belirlemek için, bakteriyel çoğalma ve substrat giderimi (kolaylıkla giderilen) arasındaki ilişkiyi belirlemeliyiz. Standart yaklaşım, substrat ve spesifik çoğalma hızı (μ) arasındaki ilişkinin Monod kinetiğine uyduğunu varsayar.

$$\mu = \mu_{\max} \frac{S}{K_s + S} \quad (2.11)$$

Burada μ_{\max} : maksimum spesifik çoğalma hızı (saat⁻¹), S: substrat konsantrasyonu (mg/L), K_s : Afinite veya yarı doygunluk katsayısı (mg/L)'dir.

Bu eşitlik önceleri bakterileri sadece saf kültürleri için kullanılırken, biyolojik arıtma sistemlerinin işletimi ve dizaynında karışık kültürler için de başarı ile kullanılmıştır.

Bu sistem modelinin kullanımında, aşırı substrat sağlandığında ($S \gg K_S$) (K_S , yarı doygunluk sabiti) bakteriyel topluluk maksimumda ($\mu = \mu_{max}$) çoğalacaktır; bu kesikli deneylerin temelidir.

Aktif çamur kesikli deneylerinde, doymuş substrat koşulları, tam ölçekli havalandırma reaktöründen karışık sıvının küçük bir miktarına, fazla (aşırı) miktarda ham atıksuyun eklenmesi ile elde edilir. Bakteriyel çoğalma hızı, başlangıç oksijen kullanım hızı (OUR) ölçümünden çıkarılır (Ekama ve ark. 1986). Bununla birlikte, metot son zamanlarda tam olarak gözden geçirilmiş ve pek çok yaklaşımlar olduğu görülmüştür (Grady ve ark. 1996).

Kinetik model yaklaşımlarının amacı, biyolojik atıksu arıtma tesislerinde organik kimyasalların çıkış konsantrasyonlarının tahmini için kullanılabilen basit ama temelde güvenilir bir araç geliştirmektir. Bu amacı gerçekleştirmek için biyolojik sistemlerde substrat kullanımının ve mikroorganizmaların çoğalmasını etkileyen temel ilkelerin anlaşılması gereklidir. Biyolojik atıksu arıtma tesisleri karışık mikroorganizma topluluklarından oluşur. Karışık topluluğun toplam çoğalma hızı, sıcaklık, pH ve mevcut O_2 seviyesi gibi faktörlere olduğu gibi besin ve nutrientlerin kullanılabilirliğine de bağlıdır. Bu karışık topluluk içindeki her bir mikroorganizma yaşamını devam ettirmek ve çoğalmak için yeterli bir süre sistemde kalmalıdır. Substratı kullanan bakteriyel topluluğun korunması için gerekli olan bu alıkonma süresi bakterilerin çoğalma hızına bağlıdır.

Zaman ile bakteriyel topluluğun hızı, konsantrasyonundaki değişim veya çoğalma hızı aşağıdaki eşitlik ile verilebilir.

$$r_x = \mu \cdot X \quad (2.12)$$

burada, μ : spesifik çoğalma hızı ($saat^{-1}$), X : mikroorganizma konsantrasyonu (mg/L) dur.

İnhibitör olmayan substratlar için bakterilerin spesifik çoğalma hızı, substrat konsantrasyonunun fonksiyonu olarak Monod eşitliği (denklem 2.11) ile açıklanabilir.

Eşitlik 2.11 eşitlik 2.12'de yerine koyularak, mikroorganizma topluluğundaki değişim substrat kullanımının bir fonksiyonu olarak şu şekilde elde edilir:

$$r_x = \mu_{\max} \cdot \frac{S}{K_s + S} \cdot X \quad (2.13)$$

Kendi biyolojik ayrışmasına inhibitör etkisi olan bir bileşik için ise Andrews denklemi yaygın olarak kullanılmaktadır (Andrews 1968):

$$r_x = -\mu_{\max} \left(\frac{S}{K_s + S + \frac{S^2}{K_I}} \right) X \quad (2.14)$$

K_I : İnhibisyon katsayısı, mg/L

Monod ve Andrews denklemleri genellikle bileşiğin tek karbon ve enerji kaynağı olarak kullanıldığı tek substrat sistemlerinde kullanılır. Bu denklemler, konsantrasyonu belli bir biyokütle tarafından ayrıştırılacak kinetik parametreleri bilinen bir bileşiğin çok bileşenli bir besin içindeki davranışını tanımlamakta da kullanılır (Grady 1990).

Biyolojik ayrışmanın kinetik parametrelerinin elde edilmesi için alternatif teknikler değerlendirilirken iki konu göz önünde bulundurulmalıdır (Ellis ve ark. 1996a).

1. Biyokütlenin çoğalma geçmişi, kullanılan test koşullarına bağlı olarak elde edilen kinetik parametreleri etkileyebilir. Bu bağlamda en önemli faktör organizmaların deneyden önceki spesifik çoğalma hızlarıdır, çünkü bu biyokütlenin fizyolojisini ve biyokütlenin kompozisyonunu belirler (RNA düzeyleri, protein ve makromoleküller). Sürekli kültür içindeki bir biyokütlenin spesifik çoğalma hızları çamur yaşındaki azalma ile birlikte artarken, aynı zamanda yürütülen ardışık kesikli deneylerle ölçülen maksimum spesifik

çoğalma hızı (μ_{max}) artabilir (Sokol 1987, Templeton ve Grady 1988). K_s , çamur yaşındaki değişimden μ_{max} kadar sistematik olarak etkilenebilir ya da etkilenmeyebilir. Buradan görülmektedir ki, belirli bir kültüre ve substrata ait olan kinetik parametreler geçmişteki çoğalma koşullarını simgeler ve sabit olmayabilir.

2. Kinetik deneyleri değerlendirirken göz önünde bulundurulması gereken ikinci durum, kesikli testteki başlangıç substrat-biyokütle oranıdır (S_0/X_0). Bu oran o substrat için elde edilen kinetik parametreleri etkiler (Buitron ve Capdeville 1993, Chudoba ve ark. 1992).

2.3.4.1. Kinetik Parametrelerin Ölçümü

Kullanılan farklı işletme koşullarından dolayı, literatürde bulunan sonuçlar ve çeşitli deneysel verileri karşılaştırmanın doğru olmayacağı açıktır. Bunu uygun hale getirmek amacıyla, kesikli deneylerden sağlanan veriler genel parametreler ile ilişkilendirilmelidir. Pitter ve Chudoba'ya (1990) göre, böyle parametreler başlangıç substrat konsantrasyonunun (S_0) başlangıç biyokütle konsantrasyonuna (X_0) oranı olabilir. Kesikli kültürde en önemli parametrelerden bir tanesi, eksojen substrat giderimi boyunca hücre çoğalması olup olmayacağını belirleyen bu orandır (Ellis ve ark. 1996b).

Kesikli deney boyunca, başlangıç substrat konsantrasyonu (S_0), aşısı olarak adlandırılan başlangıç biyokütle konsantrasyonu (X_0) ile teması geçer. X_0 parametresi karbon ve enerji kaynağı tüketicisini temsil ederken, S_0 parametresi biyosentez için karbon ve enerji kaynağını temsil eder. Biyokütle substrat ile teması geçtikten sonra, karışık kültürün mikroorganizmaları substratı gidermeye başlar, bu substrat giderim ve biyokütle büyüme eğrisi değişimleri ile kanıtlanmıştır (Chudoba ve ark. 1992).

Karışık kültürlerin kesikli kültürde en önemli parametrenin, $KOİ$ /biyokütle olarak S_0/X_0 olduğu görülmektedir. Bu oran yeteri kadar düşük olduğunda (kesikli kültürün gelişimine bağlı olarak 2-4'ün altında), eksojen substrat giderimi boyunca hücrede artış meydana gelmez. Bu koşullar altında, biyokütle artışı çoğunlukla

depolama polimerlerinin sentezinden dolayıdır. Bu da, S_0/X_0 oranının artması ile gözlenen dönüşüm oranı, Y_{obs} 'ün azaldığını da gösterir. Yüksek S_0/X_0 koşulları altında, substratın büyük kısmının oksitlenmesi ile sonuçlanan hücre çoğalması için daha fazla enerji harcanır. Yüksek S_0/X_0 oranlarında kesikli kültür, mikrobiyal polimerlerin yüksek konsantrasyonlarını üretir. Kinetik katsayıları sağlamak amacı ile biyolojik ayırma çalışmaları için, karışık kültür mikroorganizmalarının önemli çoğalmasını engellemek için, düşük S_0/X_0 oranlarında çalışılması gerekmektedir. Çünkü karışık kültürün kesikli kültürü boyunca hücre çoğalması, yavaş büyüyenler ve hızlı büyüyenler arasındaki oranı değiştirir. Orijinal karışık kültürün temsilcisi olan kinetik katsayıları elde etmek için tek yol düşük S_0/X_0 oranlarında çalışmaktır (Chudoba ve ark. 1992).

2.3.4.2. Gerçek (Intrinsic) Kinetikler ve Mevcut (Extant) Kinetikler

Mikrobiyal topluluğun fizyolojik durumu mikroorganizmanın çoğalma koşulları ile belirlenir. Çünkü fizyolojik durum kültürdeki hücrelerin makromoleküler içeriğinin ölçümüdür. Eğer kültür çok yüksek hızda çoğalıyorsa (maksimum çoğalma hızına yakın bir hızda) hücrelerin protein sentezlediği sistem gelişecek ve hücre, çoğalma substratını kullanmak için gerekli olan tüm enzimlerin yüksek seviyelerini içerecektir. Eğer kültür düşük hızlarda çoğalıyorsa (sınırlı substrat koşulları altında), hücreler depolarını korumak için protein sentezleme sistemlerinin seviyelerini ayarlayacaklardır. Bu da düşük enzim seviyelerini içerdikleri anlamına gelir. Deneyler sonucunda elde edilen parametre değerleri fizyolojik duruma bağlı olduğundan, kinetik parametre değerlerinin ölçümü için kesikli deney dizayn edildiği zaman, topluluğun fizyolojik durumu ve nasıl değiştiği dikkate alınmalıdır (McAvoy ve ark. 1998).

Fiziksel durumun etkisini dikkate almada yardımcı olması için bilimsel bir adlandırma önerilmiştir. Bu iki uç koşul, kinetik deney boyunca elde edilebilecek kültürün fiziksel durumunu sınırlar. Eğer fizyolojik durumun değişmesine izin verilmez ise, elde edilen kinetik parametre değerleri kinetik testlerde kullanılan mikroorganizmanın sağlandığı ortamdaki koşullarını yansıtır. Parametreler ortamda bulunan mevcut olan güncel koşulları yansıttığı için **mevcut** olarak adlandırılır (Grady ve ark. 1999).

Diğer uç durumda, eğer kültürün fizyolojik koşullarının test boyunca değişimine izin verilirse, burada hücrenin protein sentez sistemi tamamen gelişecek ve bakteri verilen sıcaklık ve pH'da test substratında hızla çoğalmasına izin veren enzim sistemlerine sahip olacaktır, bu test boyunca elde edilen kinetik parametreler ise **gerçek** olarak adlandırılır. Bu isimler, parametre değerlerinin yalnızca kültürlerdeki bakterilerin tipleri ve substratın yapısına bağlı olduğu gerçeğinden gelmektedir. Gerçek kinetikler, kültürün geçmişinden bağımsızdır. Gerçek parametreler daha çok organik kimyasalların biyolojik ayrışabilirliğinin karşılaştırılması için kullanılır iken, mevcut parametreler ise işletilen bir reaktörün verilen bir organik bileşiğin giderimi ile ilgili performansının tahmini için kullanılır (Grady ve ark. 1999).

A. Gerçek kinetikler

Yüksek S_0/X_0 oranlarında, biyokütlenin oldukça düşük miktarları, substratın yüksek miktarı ile karşı karşıya kalır. Başlangıç enerji seviyesi yüksektir ve bu enzim, protein ve nükleik asit sentezi gibi hücre kopyalanması döngüsü boyunca meydana gelen farklı sentetik reaksiyonlar için yeterlidir. Sonuç olarak eksojen substrat giderimi boyunca mikroorganizmanın sayısı artar, bu substrat giderimi ve biyokütle çoğalma oranının artması ile belirlenir. Katabolik prosesler ile enerji üretimi için tüketilen substratın bir kısmının yüksek olacağı açıktır (hücre çoğalması ve bakım prosesinin yüksek enerji ihtiyacı talebinden dolayı) (Chudoba ve ark. 1992, McAvoy ve ark. 1998, Grady ve ark. 1999).

Kesikli test boyunca gerçek kinetik parametre değerlerinin belirlenmesinin anahtarı, biyolojik ayrışmayı sağlayan bakterilerin protein sentezlenmesini ve enzim sistemlerini tamamen geliştirmeleri için izin verecek yeterli substratı sağlamaktır. Bu olay, genellikle başlangıç substrat biyokütle oranı (S_0/X_0) kimyasal oksijen ihtiyacı cinsinden en az 20 olduğu durumlarda elde edilir. KOİ, mevcut elektronların bir ölçütü olduğu için tüm organik bileşenleri KOİ cinsinden ifade etmek, özellikle biyolojik ayrışma sırasında O_2 tüketimi kullanılacaksa, oldukça uygundur. Herhangi bir organik kimyasalın kütle birimi başına KOİ'si, materyalin CO_2 ve suya dönüşümünün stokiyometrik denge eşitliğinin yazılması ile kolaylıkla belirlenebilir. Biyokütlenin KOİ

değeri yaygın olarak 1,42 mg KOİ/mg UAKM veya 1,25 mg KOİ/mg AKM olarak varsayılır. Ek olarak başlangıç substrat konsantrasyonunun (S_0), yaklaşık μ_{max} hızında desteklenen çoğalma için tahmin edilen K_s değerinden büyük olması beklenir. Her bir substrat için gerçek K_s değeri, KOİ olarak 10 mg/L'den az olma eğilimindedir, bu nedenle deneylerde KOİ olarak S_0 değerinin 20 mg/L ve başlangıç biyokütle değerinin de KOİ olarak 1 mg/L seçilmesi başarılı bir deney için yeterlidir. Başlangıç biyokütle konsantrasyonu olarak yalnızca, test kimyasalının biyolojik ayrışmasından sorumlu aktif biyokütle kısmının kullanıldığı dikkate alınmalıdır. Bu genellikle ikincil biyolojik atıksu arıtma sistemlerinde toplam biyokütlenin fraksiyonu olacaktır. Bu yaklaşım yalnızca, substrat biyokütle oranının 20 olduğu bakteriyel çoğalmaya inhibitör olmayan kimyasallar için kabul edilir (Grady 1999, McAvoy ve ark. 1998). Eğer bileşik çoğalma hızına inhibitör ise, Monod eşitliğinin modifiye edilmesi (Andrews) gerekir.

Gerçek kinetik parametre değerlerinin belirlenmesi yönteminde, substrat ve biyokütle kesikli reaktöre alınır ve biyolojik ayrışma zamanla takip edilir (McAvoy ve ark. 1998). Üç tip veri toplanıp kullanılır; substrat kullanımı, biyokütle çoğalması ve oksijen tüketimi. Bu üç hızın dengelenmiş çoğalma boyunca orantılanması sonucu;

$$r_{xa} = -Y \cdot r_s = \frac{Y}{1-Y} r_0 \quad (2.15)$$

Burada, r_s : substrat kullanım hızı, r_{xa} : aktif veya ilgili biyokütle çoğalma hızı ve r_0 : oksijen tüketim hızıdır. Tüm hızlar mgKOİ/l.saat cinsinden ifade edilir. Eşitlik 2.15'deki tüm organik kimyasal konsantrasyonların KOİ cinsinden ifade edildiği varsayılmaktadır. Y, yine KOİ cinsinden kütle substrat başına mikroorganizmanın kütlesini ifade eden dönüşüm oranıdır. Oksijen tüketim hızı negatif işaret ile elde edilecektir. Deneysel olarak üç veri setinin eşitliği verilmektedir, ama özellikle O_2 tüketiminin kullanımı respirometre aracılığı ile otomatik olarak toplanabildiğinden oldukça uygundur. Kesikli reaktördeki substrat ve biyokütlenin kütle denge eşitlikleri, parametreler için varsayılan değerlerin kullanıldığı uygun nümerik metotlar ile yazılmalı ve eşzamanlı olarak çözülmelidir. Eğer parametre tahminleri için O_2 tüketim verileri kullanılacak ise, teorik substrat ve biyokütle eğrilerinin sonuçları aşağıda verilen

KOİ dengesi yardımı ile eşdeğer O₂ tüketim eğrilerine dönüştürülür (McAvoy ve ark. 1998).

$$\text{Oksijen tüketimi} = \text{Giderilen substrat KOİ} - \text{Oluşan Biyokütle KOİ} \quad (2.16)$$

Teorik veri eğrisi ve gerçek veri eğrisi karşılaştırılır ve parametre değerleri, teorik ve gerçek eğriler arasında en iyi uyum sağlanana kadar düzeltilir. En iyi eğri ile ilgili parametre değerleri en iyi tahmin olarak dikkate alınır.

Gerçek kinetik parametrelerin ölçülmesi için çeşitli araştırmacılar bir çok respirometrik yöntem kullanmış ve deneysel yöntem literatürde tanımlanmıştır. Ekama ve ark. (1986) ve Kappeler ve Gujer (1992) OTH ölçülmesi için havalandırmanın durdurulduğu respirometreler kullanmış ve bir sonraki OTH tüketimi için biyokütle tekrar havalandırılmıştır. Ubay ve ark. (1998) ve Sözen ve ark. (1998) aklime biyokütle ile aşılınmış havalandırılmış 1 L'lik bir reaktör kullanmışlardır. Periyodik olarak karışık sıvı örnekleri alınmış ve OTH ölçülmüştür. Her iki teknik de her bir OTH ölçümü için 5-10 dakika gerektirmiştir. Brouwer ve arkadaşlarının (1998) kullandığı teknikte, respirometreden önce ve sonra her dakika ÇO konsantrasyonunun ölçüldüğü 3L'lik havalandırılmış bir reaktöre biyokütle örneği konularak ve respirometredeki karışık sıvı örneğini sürekli geri devrettirerek (respirometredeki hidrolik bekletme süresi 2 dk) daha yüksek bir ölçüm frekansı yakalanmıştır. Yukarıdaki bu teknikler test sırasında biyokütleyle sağlanan oksijeni göz önünde bulundurmaz ve sonuçta Denklem 2.15'den Y oranının hesaplanmasını teorik olarak imkansız hale getirir. Kong ve arkadaşları (1996) respirometrik testleri aerobik kesikli bir reaktörde uygulamıştır. Reaktördeki ÇO konsantrasyonu sürekli olarak ölçülmüş ve oksijen çözünürlüğü matematiksel bir modele bağlanmıştır. Kong ve arkadaşları (1996) tarafından kullanılan yöntem Y, μ_{\max} ve K_s değerlerini bağımsız olarak bulunmasını sağlar (Dochain ve ark. 1995, Vanrolleghem ve ark. 1995). Bununla birlikte yazarlar hesaplarında tahmini bir Y değeri kullanmıştır. Bunun muhtemel nedenlerinden biri model parametrelerinin pratik tanımlanabilirliğini düşüren karmaşık bir model kullanılmasıdır (oksijenin çözünürlüğünün de göz önünde bulundurulması nedeni ile).

B. Mevcut kinetikler

Kesikli reaktörde yüksek S_0/X_0 oranları, bakteriyel toplulukta orijinal atıksu ortamındakinden uzak, büyük değişimlere neden olur ve ölçülmüş kinetikler en yavaş büyüyen bakterilerin karakteristiklerini yansıtmaya veya bakteri topluluğun fizyolojik durumunda değişikliklere neden olmaya daha uygundur. Bu nedenle, kesikli denemelerde düşük S_0/X_0 oranları (<2) tercih edilir. Bu koşullar altında, bakteriyel hücre artış (çoğalma) hızının, orijinal arıtma ortamındakinden farklı olmadığı varsayılır (Chudoba ve ark. 1991, 1992).

Chudoba ve arkadaşları (1992), kinetik karakteristiklerini ölçmek için tipik olarak kullanılan, kesikli denemelerin, başlangıç substratının biyokütle konsantrasyonuna oranı (S_0/X_0) ile etkilendiği üzerinde durmuşlardır. Bu oranın 2'den az olması gerektiğini önermişlerdir. Son zamanlarda, diğer araştırmacılar da (Grady ve ark. 1996; Ellis ve ark. 1996b) benzer olarak, orijinal arıtma çevresindekileri belirten kinetik çoğalma parametreleri için S_0/X_0 oranlarının 0,02 (Grady ve ark. 1999) veya 0,025 (McAvoy ve ark. 1998) gibi düşük değerlerde olması gerektiğini açıklamışlardır. Düşük oranların amaçları, orijinal arıtma prosesininkinden uzak topluluk yapısının ve bakteriyel fizyolojik durumunun değişimini en aza indirmeyi garanti altına almak içindir.

Kesikli deney boyunca hücre çoğalmasındaki önemli değişimleri engellemek ve bundan dolayı orijinal çevredeki bakteriyel popülasyona çok yakın olması için, Chudoba ve arkadaşları (1992), düşük S_0/X_0 oranlarını önermişlerdir. Düşük S_0/X_0 oranının bazı üstünlükleri vardır.

1. Düşük S_0/X_0 oranı çok hızlı bir biyolojik ayrışma tepkisi gösterir. Hızlı bir deney biyokütlerdeki değişimleri engellemek açısından önemlidir.
2. Bununla birlikte özellikle konvansiyonel analitik yöntemler uygulandığında test bileşiğinin tükenişinin ölçülmesini zorlaştırır. Sonuçta konvansiyonel analitik yöntemler yerine substrat tüketiminin ölçülmesi için vekil ölçümler kullanılır.

Monod (veya Andrew) kinetik parametrelerinin mevcut değerlerinin belirlenmesi için gereksinimler, gerçek değerlerin belirlenmesi için olan gereksinimlerin tam tersidir. Diğer bir deyişle, mevcut kinetik değerleri biyokütlenin elde edildiği ortamdaki

koşullarını yansıtır. Sonuç olarak test koşulları, test boyunca biyokütlenin fizyolojik durumunda çok az değişim olmasını sağlar. Kesikli test boyunca düşük S_0/X_0 oranlarının (0,02) korunması ile sağlanır. Başlangıç biyokütle (X_0), test kimyasalını ayrıştırma yeteneğinde olan biyokütlenin fraksiyonunu yansıtır. İlave edilen substrat miktarı varolan biyokütle miktarına göre oldukça düşük olduğundan, biyokütle çoğalması ihmal edilebilir, sadece substrat için kütle dengesi eşitliği kullanılır. Böylece, sadece substrat kaybı veya oksijen tüketimindeki veriler toplanabileceği için hesaplama kolaylaştırılmış olur. Parametreler arasında uygun ayırım için başlangıç substrat konsantrasyonu (S_0), mevcut K_s değerlerinin yakınında (gerçek K_s değerlerinden daha düşük) olmalıdır. Bu da KOİ olarak S_0 'ın 1-2 mg KOİ/L civarında olmasını gerektirir (McAvoy ve ark. 1998).

Mevcut kinetik parametre değerlerinin belirlenmesi için iki respirometrik yöntem uygundur.

1. Lamb ve ark. (1964) tarafından geliştirilmiş ve Chudoba ve ark. (1985) tarafından tasfiye edilmiş olan ilk metot belirli konsantrasyonlarda substratın respirometre içine enjeksiyonuna dayanır. Bu yöntemde, biyokütle işletilen reaktörden direkt olarak alınır ve sabit sıcaklıkta tutulan su ceketli respirometre içine yerleştirilir. Respirometre manyetik karıştırıcı ile karıştırılır. Çözünmüş oksijendeki değişiklik prob yardımı ile kaydedilir. Çözünmüş oksijen sistemin kinetikleri etkilemeye başlayan belirli bir değere düşer, saf oksijen ilave edilerek çözünmüş oksijen seviyesinin yükseltilmesine çalışılır. Stabil oksijen tüketim hızı sağlandıktan sonra test üstündeki port yardımı ile respirometreye az miktarda bileşik ilave edilir (McAvoy ve ark. 1998).

Substrat enjeksiyona yanıtta net oksijen tüketim hızı (OTH) substrat kullanım hızı ile orantılıdır. Test bileşiğinin enjeksiyonunu takiben, respirometredeki çözünmüş oksijen konsantrasyonu ilk enjeksiyon değerlerinin eğimine geri dönünceye kadar saniyede 5-10 kez sıklıkla ölçülür. OTH, substratın biyoayırması ile ilgili aktif biyokütle ile bölünerek, enjeksiyon ile sağlanan substrat konsantrasyonu ile ilişkili spesifik çoğalma hızını hesaplamak için kullanılabilen spesifik oksijen tüketim hızını (SOUR) verir (Grady 1999).

$$\mu_H = \left(\frac{Y_H}{1 - Y_H} \right) \cdot (SOUR) \quad (2.17)$$

Fazla substrat konsantrasyonunda enjeksiyon yapılması, spesifik çoğalma hızında substrat konsantrasyonunun etkisini gösteren veri serilerini sağlar. Sonuç olarak, Monod (veya Andrews) eşitliği en küçük kareler yöntemi gibi belirli teknikler kullanılarak veri setlerine uydurulabilir.

2. Diğer mevcut respirometrik teknik, sağlanan oksijen tüketim eğrisine teorik oksijen tüketim eğrisinin uydurulması yardımıyla kinetik parametreleri tek bir substrat enjeksiyonu ile belirlenmesine dayanır. Bu yol, gerçek kinetik parametre değerlerinin belirlenmesi için kullanılan metoda dayanır. Bununla birlikte sadece substrat kütle dengesi eşitlikleri çözülmesi ile eğri oturtma basitleştirilir (Grady 1999).

Mevcut biyokinetik parametrelerin üstünlüğü artan bir hızla fark edilmeye başlanmıştır (Riefler 1998, Ellis ve ark. 1996b, Grady ve ark. 1996; Nguyen ve Shieh, 1995, Smets ve ark. 1994). Toplulukta meydana getirilen değişiklik ve fizyolojik durumlarındaki değişiklik ile bakteriyel topluluğun çevresel koşullara adaptasyonu olur, her iki durumda da topluluğun gözlenen değerleri ortaya koyulur (Grady ve ark. 1996). Bu gerçekten dolayı, sürekli reaktörü taklit eden ve oradaki koşullara benzer koşullar altında biyokinetik parametreleri sağlamak önemlidir. Bu da biyokinetik analizler boyunca fizyolojik durum değişimlerini minimize etmek ile sağlanır (Grady ve ark. 1996). Pratikte bu, biyokinetik analizlerin sürekli ana reaktörden alınan biyokütle ile yürütülebileceği ve substratın çok küçük dozlarının alınımının izlenebileceği anlamına gelir. Respirometre oksijen konsantrasyonundaki küçük değişimlere karşı duyarlı olduğundan, fizyolojik durum değişiklikleri minimize edilirken biyokinetik parametreler respirometre vasıtası ile substratın çok küçük dozları ile sağlanabilir. Böylece respirometre mevcut biyokinetik parametrelerin ölçümü için idealdir.

Aynı zamanda Chudoba ve ark. (1992), dizayn amacı için kesikli testler yürütüldüğü zaman mevcut kinetik parametrelerin sağlandığı oranların kullanılmasını önermişlerdir. Bu kinetik ölçümler, sürekli kültürlerden sağlamış hücrelerin şok yükleme gibi ani girdilere verecekleri yanıtların kavranması ve değerlendirilmesini sağlayabilir (Grady ve ark. 1996).

2.3.5. İnhibisyon Olayı ve Modellenmesi

Toksik bileşik arıtma tesisini tehdit ettiği zaman, toksik maddenin inhibitör yapısını değerlendirebilmek ve böylece uygun doğru önlemi hızlı ve doğru bir şekilde gerçekleştirebilmek çok önemlidir. Toksik maddelerin, pek çok mikroorganizmanın metabolik aktivitesi için gerekli olan enzimatik aktivitesini bozduğu bilinmektedir. Örneğin enzimlerdeki sülfidril grupları, azota bağlı klor içeren protein türevlerini oluşturmak için klor ile değişime tabi tutulur. Bazı fenollerin mikrobiyal hücre membranını bozduğu ve hücre yüzeyine bağlı oksidaz enzimlerini inhibe ettiği bilinir. Sonuç olarak, substratın hücre membranında aktif taşınımı zarar görür. Toksik bileşikler tarafından enzimatik aktivitenin bozulması, bakteriyel dehidrojenaz ve diğer solunum sistemlerini de inhibe edebilir. Örneğin, toksik madde oksidatif fosforilasyonu ile ilişkili aktiviteyi inhibe ettiği zaman oksidatif fosforilasyonun ayrılması meydana gelir. Ardından, hücre adenosin trifosfat (ATP) üretimini yapamaz ve böylece biyosentezi de içeren normal hücre bakımının dağılımına neden olur. Bunların hepsi, en uygun iyileştirici hareketleri yerine getirebilmek ve mikrobiyal popülasyonda toksik maddenin etkisini tamamen karakterize etmek için enzim kinetiklerinin anlaşılmasına ihtiyaç duyulduğunu gösterir (Volskay 1988).

Biyolojik proseslerin tüm modelleri, bakım ve hücre sentezi için gerekli enerjiyi kazanmak amacı ile birincil elektron verici ve elektron alıcı substratların kullanımını gerçekleştiren aktif biyokütlenin bakımı ve çoğalması için önemlidir. Bu nedenle model, aktif biyokütle ve birincil substratlarda kütle dengesi ile başlamalıdır. Tehlikeli bileşikler çoğu zaman birincil substrat olabilmelerine rağmen, bunlar genelde bu amaca hizmet etmez ve ikincil substrat olarak giderilirler. Bu yüzden her bir ikincil substrat için ayrı bir kütle dengesi gereklidir. Birincil ve ikincil substratların kullanımı

bağlantılıdır, çünkü ikincil substratı kullanabilmesi için biyokütlenin çoğalma yeteneğini birincil substrat üzerinden sağlaması gerekir. Birincil substrat ikincil substratın dönüşümünü direkt olarak inhibe ederken, ikincil substrat birincil substrat kullanımını ve hücre dönüşümünü inhibe ederek biyokütlenin çoğalmasını değiştirilebilir. Bu inhibitör etkiler kinetik parametreler vasıtasıyla modellenir. Kinetik parametre değerleri inhibitör bileşenlerin varlığı ile değişir (Levin ve Gealt 1993, Grady ve ark. 1999).

Bakteri ve funguslar biyolojik ayrışma reaksiyonlarından sorumludur ve biyolojik arıtmada kullanılır. Çoğu ayrışma reaksiyonu bu hücrelerin normal metabolizmasının bir parçası olmasına rağmen, mikrobiyal metabolizmanın ana amacı çoğalma ve bakımdır.

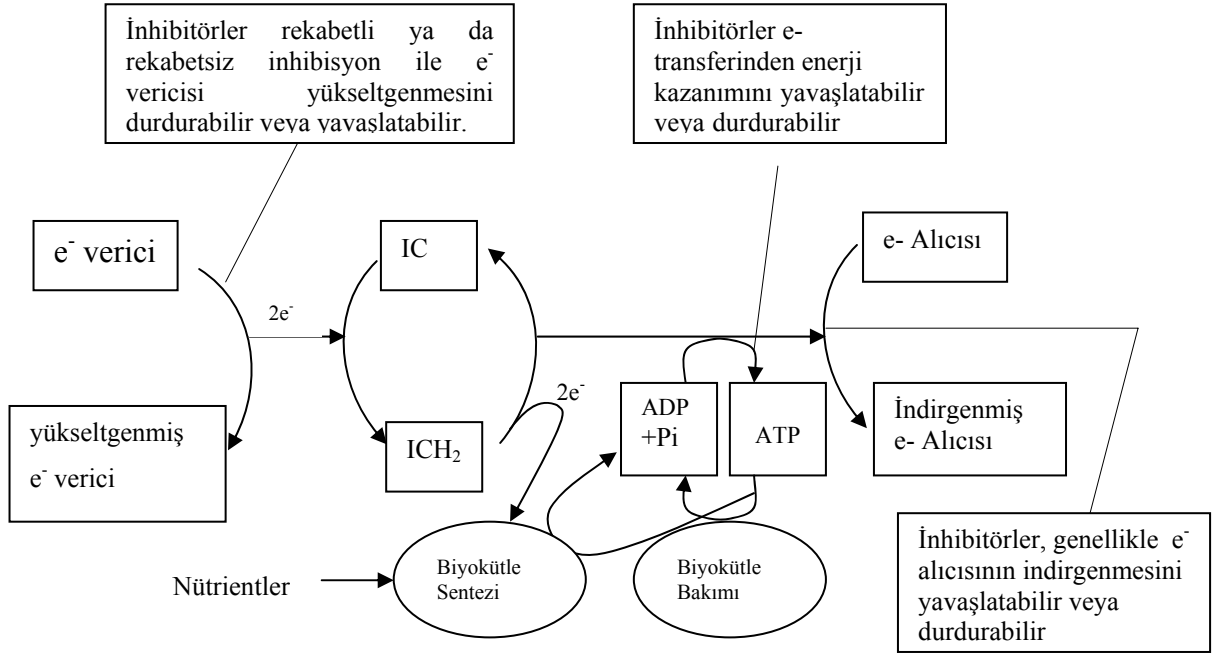
Mikroorganizmalar, çevrelerinden elde ettikleri nutrientler, elektronlar ve enerji ile kendilerini korur ve çoğalırlar. Nutrientler C, N, P, S ve hücre bileşenlerinin yapısından oluşan diğer minör elementler; karbonhidrat, aminoasit, lipid ve nükleik asitlerdir. Elektronlar, çeşitli nutrientlerin hücre bileşenlerinde kullanılan kimyasal yapılara indirgenmesi ve biyokütle korunması ve sentezi için ihtiyaç duyulan enerjiyi üretmek için gereklidir.

Mikrobiyal metabolizmada en temel proses elektron verici substrattan elektron alıcı substrata elektronların transferidir. Şekil 2.16 içsel kosubstratın (ICH_2) indirgenmesi ile taşınan ve vericinin (D) oksidasyonlarından salınan elektronları göstermektedir. ICH_2 ile taşınan elektronların bazıları elektron alıcı substrata (A) transfer edilir ve bu transfer yüksek enerjili depo bileşiği adenosin trifosfat (ATP) biçiminde enerji üretir. ATP'nin bir kısmı ve elektronların geri kalanı yeni biyokütle üretimi için kullanılırken geri kalan ATP hücrenin bakım ihtiyacını sağlamak için kullanılır (Levin ve Gealt 1993).

Substrat kullanımının inhibitörleri, direkt olarak enzim ile reaksiyona girerek enzim katalizleyen reaksiyonları yavaşlatırlar. İnhibitörler bazı durumlarda, substrat kullanımında tek enzim aktivitesini etkiler, bazı durumlarda substratın kullanımını yavaşlatır. Bir diğer durumda ise, endirekt etki olarak solunum gibi genel hücre fonksiyonlarını etkiler ve indirgenmiş biyokütle seviyeleri partiküler substrat kullanımını yavaşlatabilir. Son olarak, inhibitörün negatif etkisini dengelemek için hücresel çalışmalar gibi bazı reaksiyonlar ise inhibitörler ile hızlanır (Grady ve ark. 1999).

Enzimlerin inhibisyonu, elektron verici substratın başlangıç oksidasyon reaksiyonları boyunca meydana gelebilir. Ayrışma hızının yavaşlaması hemen meydana gelen bir etkidir. Buna ilave olarak, indirgenmiş elektron akışı, elektronları (ICH_2) veya enerjiyi (ATP) indirgeyen diğer reaksiyonların yavaşlaması veya biyokütlenin kaybına neden olabilir. Elektron taşıma zincirinin diğer tarafında, alıcı reaksiyonların inhibisyonu elektron akışını ve enerji üretimini önler ve böylece biyokütlenin kaybına neden olur. İlginç şekilde, alıcı reaksiyonun inhibisyonu indirgenmiş elektron taşıyıcıların (ICH_2) yığılmasına neden olur ve reaksiyonlar için artan hız, kosubstrat olarak indirgenmiş elektron taşıyıcılar gerektirir. Vericilerden alıcılara elektronların akışına rağmen ayrıştırıcılar enerji üretimini elimine eder veya indirger. Ayrıştırma hücre çoğalması veya diğer enerji gerektiren reaksiyonları inhibe eder. Bazı durumlarda ayrıştırma inhibisyonu, alıcıya daha fazla elektron gönderilmesi ile düşük enerji dönüşümlerini karşılamak için hücrelerin girişim yapması ile biyokütle başına alıcı kullanımında artışa neden olur (Levin ve Gealt 1993).

İnhibisyon direkt veya endirekt olarak ikincil substratın biyolojik ayrışmasını etkileyebilir. Direkt etkileme durumunda, inhibitör ikincil substratı ayrıştıran enzimi etkiler. Endirekt durumda ise, birincil substrat kullanımının elektron ve enerji akışını yavaşlatır. Bu birincil substrat kullanımının inhibisyonu ICH_2 gibi içsel kosubstratın kullanılabilirliğini değiştirerek ve/veya aktif biyokütle miktarının azaltılması ile ikincil substratın dönüşümünü yavaşlatabilir. Şekil 2.17'de birincil elektron ve enerji akışını, inhibisyonun nasıl etkilediği gösterilmiştir (Grady ve ark. 1999).



Şekil 2.17. İnhibitörlerin elektron ve enerji akımını nasıl engellediğini gösteren şema

Kaynak: Levin M.A. ve M.A. Gealt. 1993. Biotreatment of Industrial and Hazardous Wastes. McGraw-Hill Professional Publishing, USA, s.119.

2.3.6. Enzim kinetikleri

2.3.6.1. Michelis-Menten kinetiği

Biyokimyasal reaksiyonların inhibisyonunda esas etkenin enzimler olması nedeniyle enzim-inhibitör reaksiyonları ile ilgili kinetik modeller geliştirilmiştir. Bu modeller genellikle enzim-substrat ilişkilerini, Michelis-Menten denklemlerine dayandırmaktadır. Bu model, aktif çamurda substrat giderimini ifade eden Monod Modeli ile eşdeğerdir. Enzim kataliz reaksiyonunun hızını belirleyen Michelis-Menten denklemi esas olarak;

$$v = \frac{V_{max} \cdot S}{K_m + S} \quad (2.18)$$

şeklinde verilmektedir. Burada;

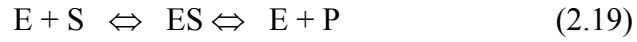
v : reaksiyon hızını (zaman⁻¹)

V_{\max} : maksimum reaksiyon hızını (zaman⁻¹)

S : substrat konsantrasyonunu (mg/L)

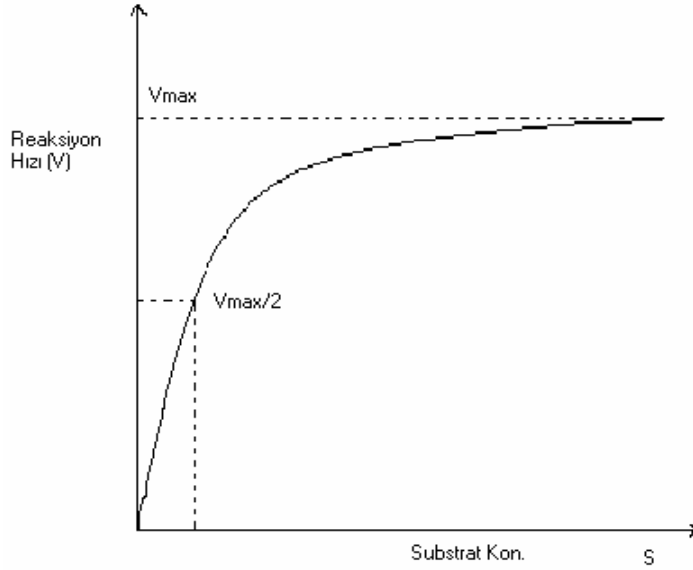
K_m : yarı doyumluk katsayısını (Michelis katsayısı) (mg/L) ifade etmektedir.

Michelis-Menten kinetikleri biyokimyasal reaksiyonun enzimatik olarak katalizlendiğini varsayar.



Burada ;E: Enzim, S: Substrat, ES: Enzim substrat ara ürünü ve P:Ürün olarak ifade edilmektedir.

Michelis-Menten kinetiğinde reaksiyon hızının substrat konsantrasyonuna karşı çizilen grafiği Şekil 2.18' de verilmiştir.



Şekil 2.18. Reaksiyon hızının substrat konsantrasyonuna bağlı değişimi

Eğrinin şekli, maksimum reaksiyon hızı (V_{\max}) ve yarı doyumluk katsayısı (Michelis katsayısı) (K_m) ile belirlenir. Özel koşullar altında verilen enzimatik reaksiyon, maksimum reaksiyon hızı (V_{\max}) ve yarı doyumluk katsayısı (Michelis katsayısı) (K_m) belirlenmiş koşullarda kimyasal sistemin karakteristiğidir. Michelis

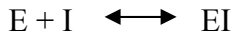
katsayısının değeri, ara ürün ES kompleksinin enzim-substrat bağının gücünün bir göstergesidir. Michelis katsayısının oldukça düşük değerleri substrat ve enzim arasındaki bağ oldukça güçlü olduğunu gösterir (Snoeyink ve Jenkins 1980).

2.3.6.2. Enzim kinetiği

Endüstriyel ve evsel atıksu arıtma tesislerinde oldukça fazla sayıda toksik madde bulunmaktadır. Bu inhibitör maddeler enzim ile katalizlenmiş reaksiyonların aktivitesini düşürür. Enzim inhibisyonunun dört tipi vardır: rekabetli, rekabetsiz, yarı rekabetli ve karışık inhibisyon. Bu dört tip inhibisyon, enzim ile katalizlenmiş reaktan ve ara ürün varlığında inhibitör bileşiğin tepkisinin nasıl olduğunu gösterir.

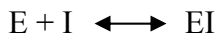
Rekabetli İnhibisyon

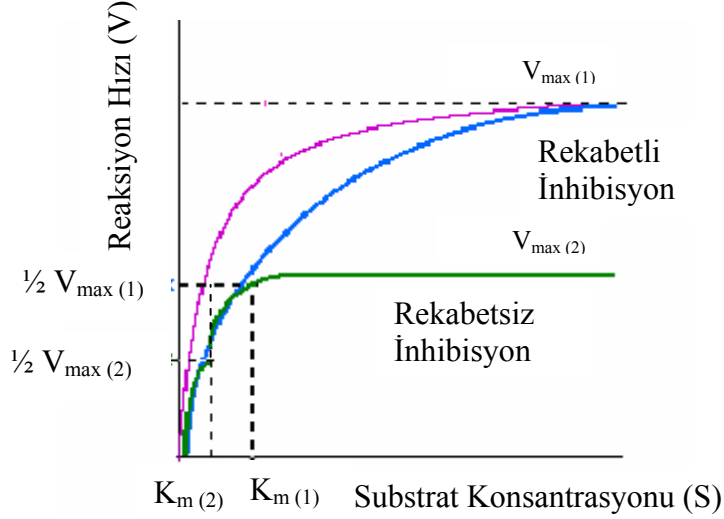
Rekabetli inhibisyonda, substrat (S) ve inhibitör (I) enzimin aynı aktif kısmına bağlanmak için rekabet halindedirler.



Rekabetsiz İnhibisyon

Rekabetsiz inhibisyon, inhibitörün (I) enzim ve enzim-substrat kompleksinin her ikisine de bağlanması ile meydana gelir. Enzim-substrat-inhibitör kompleksi ürüne dönüşemediği için inhibisyon meydana gelir.

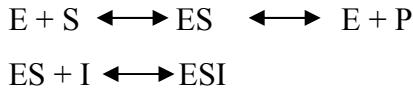




Şekil 2.19. Rekabetli ve rekabetsiz inhibisyon türleri
(1):Rekabetli inhibisyon, (2):Rekabetsiz inhibisyon

Yarı rekabetli inhibisyon

Yarı rekabetli inhibisyon, inhibitörün (I) serbest enzime bağlanmadığı, yalnızca enzim-substrat kompleksine bağlandığı zaman meydana gelir. Substrat (S) bağlandığında inhibitör için bağlanma kısmının varlığı enzimin yapısında değişim meydana getirir. ESI kompleksi ürün (P) oluşturamadığı için inhibisyon meydana gelir



Karışık İnhibisyon

Karışık inhibisyon, rekabetli ve rekabetsiz inhibisyonun karışımıdır. Hem EI hem de ESI kompleksleri oluşur ve katalitik olarak inaktiftir. Bununla birlikte, rekabetsiz inhibisyondan farklı olarak, karışık inhibisyonun etkisi ile K_m artarken V_{max} azalır.

2.3.6.3. Monod Kinetiği

Monod eşitliği, sınırlı nutrientin fonksiyonu olarak mikroorganizmaların spesifik çoğalma hızını açıklayan matematiksel bir eşitliktir (Eşitlik 2.11).

$$\mu = \frac{r_x}{X} \quad (2.20)$$

Burada;

r_x = canlı bakterinin üretim hızı (mg/L.saat)

X = canlı bakteri hücresi konsantrasyonu (mg/L)

Monod modeli saf kültürler ve tekil substratlar için geliştirilmiş olsa da, karışık kültürler ve çoklu substratlar için de sıklıkla kullanılmaktadır.

Monod ve Michelis-Menten eşitlikleri karşılaştırılırsa, eksponansiyel hücre çoğalması ve enzim kinetikleri yapılarının birbirine çok yakın paralellikte olduğu görülür. Çoğu bakterinin çoğalması ve bakımı için gerekli olan enzimatik olarak katalizlenmiş metabolik proseslerin sayısı göz önüne alındığı zaman bu şartıcı değildir. Sonuç olarak araştırmacılar bakteriyel hücre çoğalma inhibisyonunu açıklamak için enzim inhibisyon modellerini benimsemişlerdir (Volskay 1988).

İnhibitörler Çizelge 2.7'de gösterildiği gibi inhibitör konsantrasyonunun artması ile μ_{\max} ve K_s 'deki etkiler ile tanımlanır. İnhibitör konsantrasyonuna karşı çizilen V_{\max}/V_{\max}^* ve K_s/K_s^* (veya K_s^*/K_s) doğrularının denklemleri inhibitörün rekabetli, rekabetsiz, yarı rekabetli ya da karışık inhibisyon modellerinden hangisine uyduğunu gösterir (Çizelge 2.8 ve 2.9) (Volskay, 1988).

Çizelge 2. 7. İnhibisyon Tiplerinin Tanımı

İnhibitör Tipi	V_{\max} üzerindeki etkisi	K_s üzerindeki etkisi
Rekabetli	Değişmez	Artar
Rekabetsiz	Azalır	Değişmez
Yarı Rekabetli	Azalır	Azalır
Karışık	Azalır	Artar

Çizelge 2.8. Basit lineer tersinir inhibisyon modelleri kullanılarak inhibitör etkilerinin belirlenmesi

İnhibitör Tipi	V _{max} üzerindeki etkisi	K _s üzerindeki etkisi
Rekabetli	$V_{max}^* = V_{max}$	$K_s^* = K_s [1 + (I/K_i)]$
Rekabetsiz	$V_{max}^* = V_{max} / [1 + (I/K_i)]$	$K_s^* = K_s$
Yarı Rekabetli	$V_{max}^* = V_{max} / [1 + (I/K_i)]$	$K_s^* = K_s / [1 + (I/K_i)]$
Karışık	$V_{max}^* = V_{max} / [1 + (I/K_i)]$	$K_s^* = K_s [1 + (I/K_i)]$

Çizelge 2.9. İnhibitör konsantrasyonunun, (I) lineer fonksiyonu olarak ifade edilen klasik inhibisyon modelleri

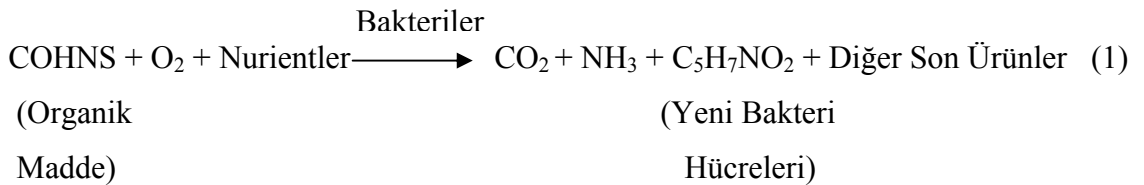
İnhibitör Tipi	V_{max} / V_{max}^*	K_s / K_s^* (ya da K_s^* / K_s)
Rekabetli	$V_{max} / V_{max}^* = 1$	$K_s^* / K_s = [1 + (I/K_i)]$
Rekabetsiz	$V_{max} / V_{max}^* = 1 + (I/K_i)$	$K_s^* / K_s = 1$
Yarı Rekabetli	$V_{max} / V_{max}^* = 1 + (I/K_i)$	$K_s / K_s^* = [1 + (I/K_i)]$
Karışık	$V_{max} / V_{max}^* = 1 + (I/K_i)$	$K_s^* / K_s = [1 + (I/K_i)]$

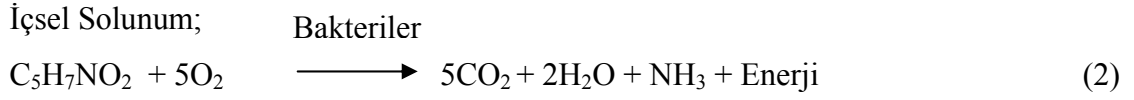
2.4. Aktif Çamur Sistemi

Aktif çamur sistemi, aerobik heterotrofik bakteriler tarafından atıksuda bulunan çözülmüş organik maddelerin, CO₂, H₂O, NO₃ ve yeni biyokütlelere oksitlenmesini sağlayan ve günümüzde evsel ve endüstriyel atıksuların arıtımında kullanılan en yaygın aerobik askıda büyüme prosesidir.

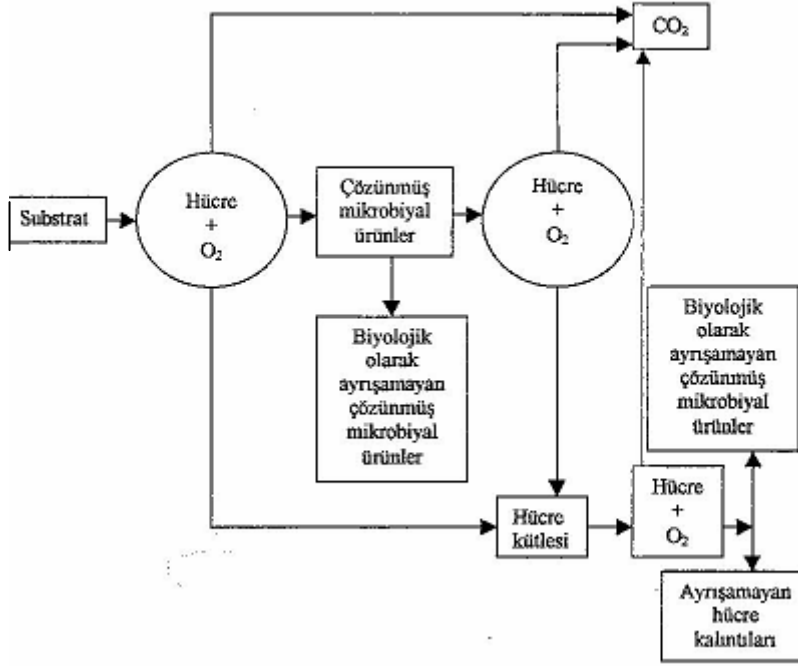
Aerobik aktif çamur proseslerinde organik madde, biyolojik metabolizma yolu ile çözültiden ayrılırken, organizmalar oksijen tüketir ve yeni hücreler sentezlenir (Eckenfelder ve Grau 1992). Oksidasyon ve çökeltme prosesleri, aktif çamur sistemlerinde sırası ile havalandırma ve çökeltim tanklarında gerçekleştirilir.

Oksidasyon ve sentez;





Şekil 2.20'de organik içerikli bir atıksuyun biyooksidasyonunu göstermektedir.



Şekil 2.20. Biyolojik bozunma mekanizması

Kaynak: Eckenfelder ve Grau, 1992. Activated Sludge Process Design and Control Theory and Practice. s.24.

Aktif çamur sistemlerinin iki amacı vardır:

- 1- havalandırma tankında biyoayrışabilir organik maddenin oksidasyonu (çözünmüş organik maddelerin yeni biyokütleyle dönüşümü)
- 2- arıtılmış çıkış suyundan biyokütlelerin ayrılması (çökeltme) (Bitton 1999)

Aktif çamur flokları, organik ve inorganik partiküller kadar bakteriyel hücreler de içerir. Flok büyüklükleri $<1 \mu m$ ile $\geq 1000 \mu m$ arasında değişir (Bitton 1999). Aktif çamur flokları biyolojik ve biyolojik olmayan bileşenlerden oluşur. Biyolojik olmayan bileşenler, organik ve inorganik partiküllerdir. Biyolojik bileşenler de mantar, protozoa,

ve bazı metazoalar ve bakterilerin geniş bir topluluğundan oluşur. Flokların temelinde heterotrofik bakteriler gözlenir (Jenkins ve ark. 2004).

Aktif çamur floğunun içerisinde ideal koşullar altında filamentli ve flok yapıcı mikroorganizmalar denge halinde olmalıdır. Ancak bazı koşullarda bu denge bozulmakta ve aktif çamur sistemlerinde, çamur ayrılmasında problemler meydana gelmektedir (Bitton 1999). Biyolojik arıtma sistemlerini etkileyen en önemli problemlerden bir tanesi, filamentli mikroorganizmaların sayısındaki artış dolayısı ile ortaya çıkan çamur kabarma problemidir. Özellikle filamentli bakterilerin neden olduğu çamur kabarmasının çözümünde kullanılan seçiciler aynı zamanda aktif çamur modifikasyonlarından bir tanesi olarak da kullanılmaktadır.

2.4.1. Biyolojik Seçiciler

Aktif çamur sistemlerinde karşılaşılan en yaygın problemlerden biri çamur kabarmasıdır ve bu genellikle filamentli bakterilerin aşırı büyümesi ile ilişkilidir. Bu olayın, düşük çözünmüş oksijen konsantrasyonu, nutrient eksikliği, yüksek sülfid konsantrasyonu (septik atıksular) ve düşük organik yükleme (düşük besin-mikroorganizma oranı; F/M) gibi değişik nedenleri olduğu görülmüştür (van Niekerk ve ark. 1987).

Yüksek giriş atıksu substrat konsantrasyonu veya substrat konsantrasyon gradyanlarının sağlandığı laboratuvar denemeleri ve arazi çalışmaları, düşük F/M' in neden olduğu çamur kabarmasını önlenebileceğini veya iyileştirilebileceğini göstermiştir. Yüksek atıksu substrat konsantrasyonları pratikte, atıksuyun havalandırma tankına aralıklı beslendiği ardışık kesikli reaktörler (AKR) veya ana havalandırma tankına gelen akıma bir veya daha fazla küçük havuz (seçici) veya piston akımlı reaktörün ilavesi yapılarak havalandırma tankı konfigürasyonlarının ilavesi ile yaratılabilir (van Niekerk ve ark. 1987).

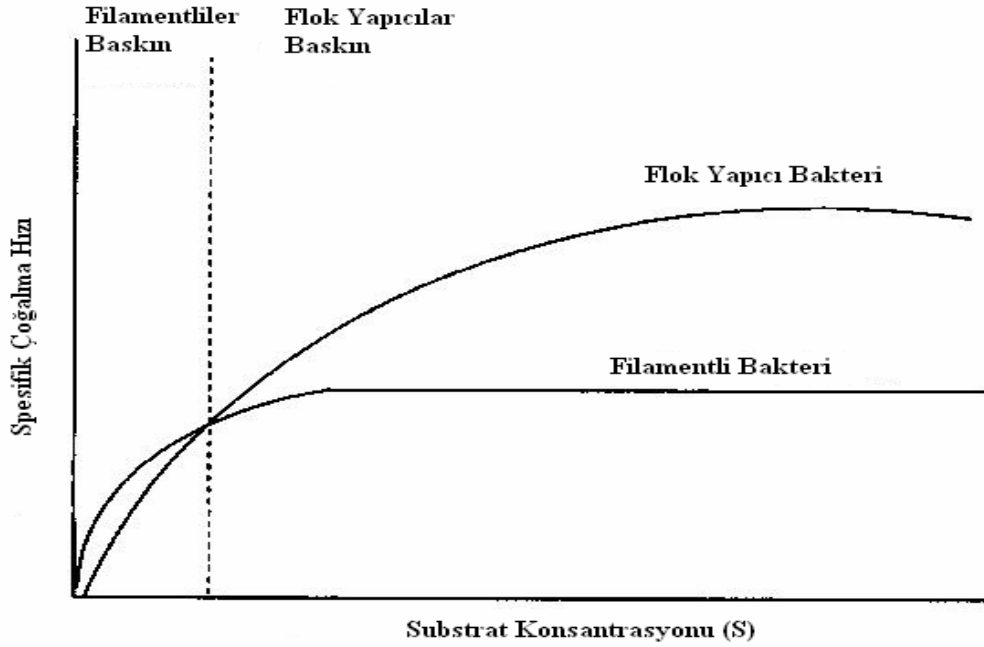
İlk olarak Chudoba ve arkadaşları (1973), giriş atıksuyu ve aktif çamur geri devri için küçük ayrı ilk karışım zonunu (bölgesini) içeren aktif çamur sistemini tanımlamak için “seçici” terimini kullanmışlardır. “Seçici” terimi, istenilen çökelme karakteristiğine sahip aktif çamur organizmalarının seçimini planlama rolünden kaynaklanmaktadır. (Jenkins ve ark. 2004).

Biyolojik seçiciler, filamentli bakterilere karşı flok yapıcı bakterilerin çoğalmasına olanak sağlayan, böylece kabarmanın kontrolüne yardımcı olan alternatif bir proses konfigürasyonudur. Seçiciler, istenmeyen filamentli mikroorganizmaların aşırı büyümelerini engellemek için belirli parametrelerin (F/M oranı, elektron alıcı) ayarlanabildiği tank veya bölmelerdir. Gelen atıksu ve geri devir ettirilen aktif çamur, havalandırma havuzuna verilmeden önce istenilen koşullar altında seçici tankına karıştırılır (Bitton 1999).

Biyolojik seçicilerin üç tipi vardır:

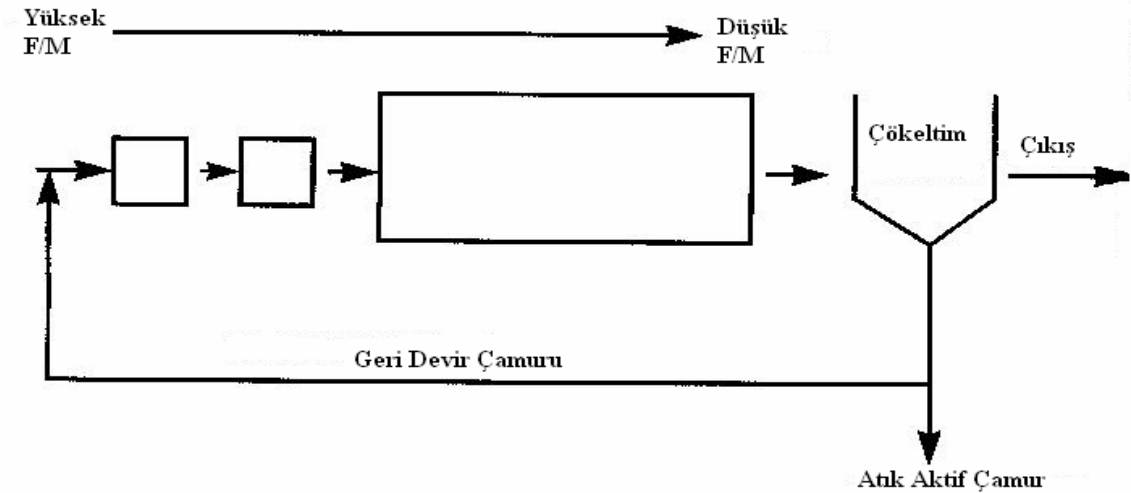
1. Aerobik seçici: Kinetik seçim kavramı 1970’lerde ortaya çıkmıştır (Chudoba ve ark 1973). Kinetikler Monod eşitliği’ne dayanır. Oldukça yüksek substrat konsantrasyonlarında ($S > K_S$), spesifik çoğalma hızı, μ_{max} tarafından kontrol edilir. Bununla birlikte düşük substrat konsantrasyonlarında ($S < K_S$) spesifik çoğalma, çoğunlukla K_S tarafından kontrol edilir. Düşük K_S değerlerinden dolayı, düşük substrat konsantrasyonlarında filamentli bakteriler baskındır (Chudoba ve ark. 1973) (Şekil 2.21) Tersine, yüksek substrat konsantrasyonları altında ise flok yapıcı bakteriler baskındır. Böylece aerobik seçici, reaktör boyunca substrat konsantrasyon gradyanı (F/M gradyanı) yaratır. Bu gradyan, aynı tank içinde F/M gradyanı sağlanması ile veya seri halde pek çok reaktör kullanılarak yaratılabilir (Chudoba ve ark 1973, Sykes 1989) (Şekil 2.22). Bu konfigürasyon, reaktörün başındaki çözünmüş substratın çoğunu alan flok oluşturan bakterilerin seçici avantajını sağlar. Sürekli beslemeli tam karışimli sistemler gibi substrat konsantrasyonunun düşük olduğu sistemlerde (tipik olarak $C_S < K_S$ tir), daha yüksek spesifik çoğalma hızına sahip olmaları nedeni ile filamentli bakterilerin substrat tüketimi, flok yapıcı bakterilere göre baskındır. Piston akımlı reaktör veya SBR sistemleri gibi substrat konsantrasyonunun yüksek olduğu

sistemlerde, filamentli bakterilerin büyüme hızı flok yapıcı bakterilerden daha düşük beklendiği için filamentli bakteriler baskılanır (Martins ve ark. 2004).



Şekil 2.21. Monod eşitliğine dayalı filamentli mikroorganizmaların kinetik seçimi

Kaynak: Bitton, Wastewater Microbiology 1999, s.22.



Şekil 2.22. Kabarma kontrolü için aerobik biyolojik seçici

Kaynak: Bitton, Wastewater Microbiology 1999, s.226

2- Anoksik seçici: Anoksik koşullar elektron alıcı olarak nitratın varlığında ve oksijenin yokluğunda tanımlanır. Anoksik seçicide, elektron alıcı olarak nitratı kullanarak organik maddeyi alabilen flok yapıcı bakteriler filamentli bakterilerden daha baskın olurlar.

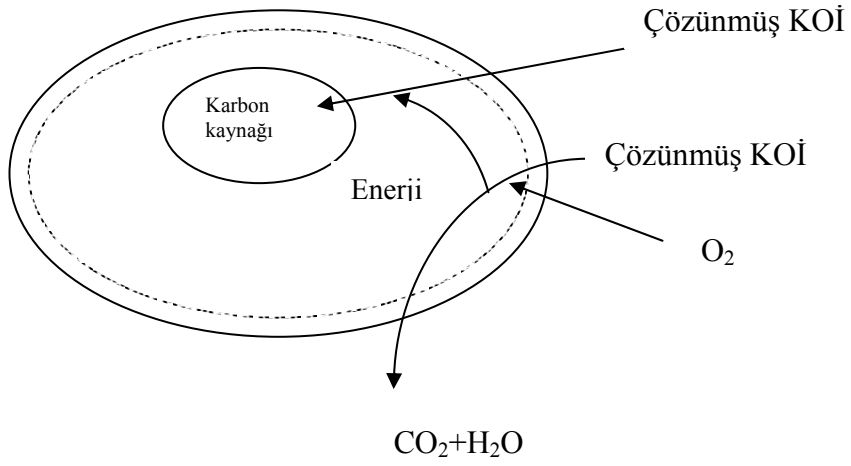
3- Anaerobik seçici: Elektron alıcı olarak nitrat veya oksijen yoktur. Bu seçicilerde polifosfatı biriktiren flok yapıcı bakteriler çoğalır.

2.4.2. Seçici Etkisi

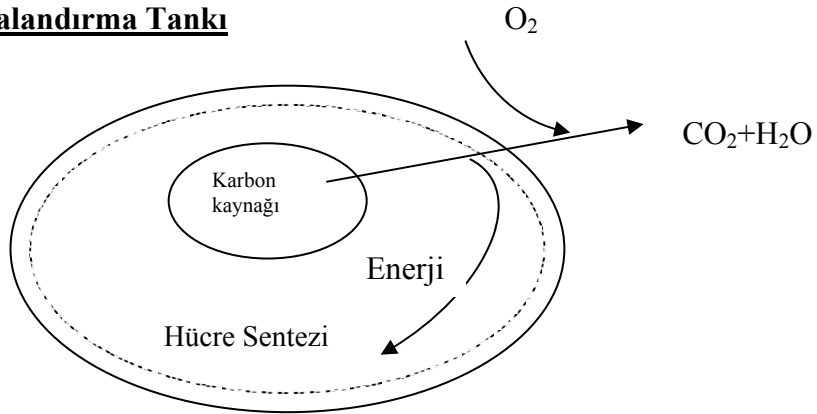
Kesikli doldur boşalt sistemi veya seçicili sistemler gibi bölmelere ayrılmış reaktörlerde aktif çamur, önce beslendiği arkasından açlığa bırakıldığı ardışık çevresel koşullara tabi tutulduğunda, çözülmüş substratı hızlı bir şekilde alması ve daha sonra “açlık” periyodu boyunca kullanmak için içsel olarak depolama yeteneğinin gelişmesi ile bu duruma çamurun mikrobiyal hazırlığını ayarlar. Şekil 2.23’de aerobik seçicili sistemde organik maddelerin nasıl kullanıldığı basit bir şekilde gösterilmiştir. Çözülmüş substratın kullanımı ve depolanması yeteneği “seçici etkisi”nin temelidir. Çünkü çoğu filamentli organizma bu olaya, flok yapıcı topluluğun bazı üyelerinden daha az yeteneklidir (Jenkins ve ark. 2004). Seçicilerin fonksiyonu, yüksek F/M’ li ortamlarda kısa bekletme sürelerinin sağlanması ile filamentli organizmaların fazla büyümesini önlemektir (Chudoba ve ark. 1974, Eckenfelder ve Grau 1992).

Seçici etkisi Şekil 2.24 ve 2.25’de verilmiştir. Bu eğriler, tam karışımli (CSTR) ve seçicili aktif çamur sistemlerinden alınan aktif çamurlar ile yapılan kesikli testlerde, çözülmüş substrat konsantrasyonunun (çözülmüş KOİ) ve solunum hızının (çözülmüş oksijen giderim hızının) zaman ile değişimini karşılaştırır (van Niekerk ve ark. 1987, Jenkins ve ark. 2004). Seçicili aktif çamur sistemi çözülmüş KOİ’yi tam karışımli aktif çamur (CSTR) sisteminden daha hızlı bir şekilde alır (Şekil 2.24). Seçicili aktif çamur sisteminde hızlı çözülmüş KOİ giderimi meydana gelirken, çözülmüş oksijen kullanım hızı da yükselir (Şekil 2.25). Bu periyot boyunca seçicili aktif çamur tarafından tüketilen çözülmüş KOİ’nin toplam kütesinin ve çözülmüş oksijenin toplam kütesinin ölçümleri, çözülmüş KOİ’nin yalnızca küçük bir kısmının (genellikle %25’den az ve sık olarak %10 kadar) oksijen tüketimi ile belirlenebildiğini gösterir. Bu, çözülmüş KOİ’ nin önemli kısmının oksitlenmeden ziyade depolandığı anlamına gelir (Jenkins ve ark 2004).

Aerobik Seçiciler



Havalandırma Tankı



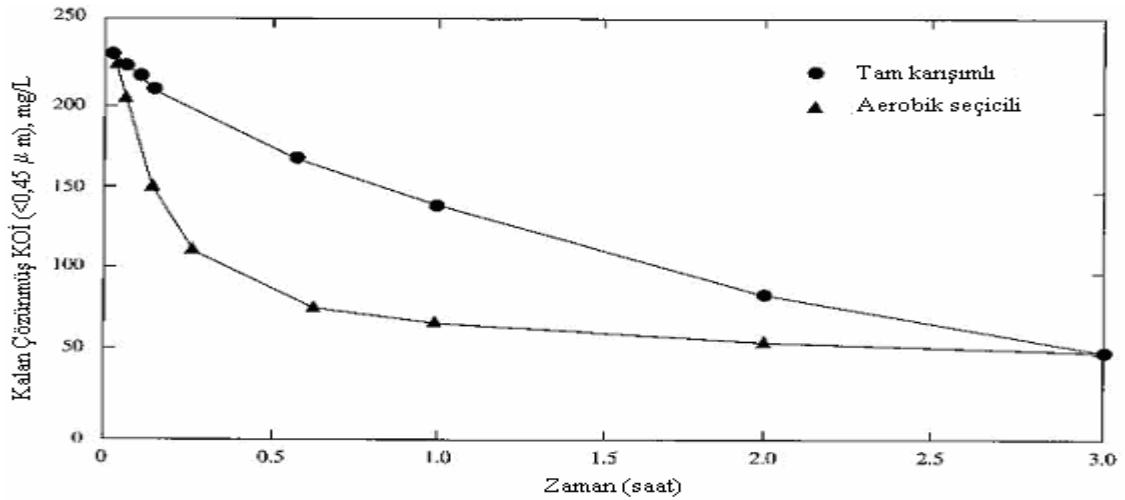
Şekil 2.23. Aerobik seçici substrat giderim mekanizması

Kaynak: Jenkins ve ark. 2004, Manual on the Causes and Control of Activated Sludge Bulking and Foaming. s.116

2.4.3. Seçici Mekanizması

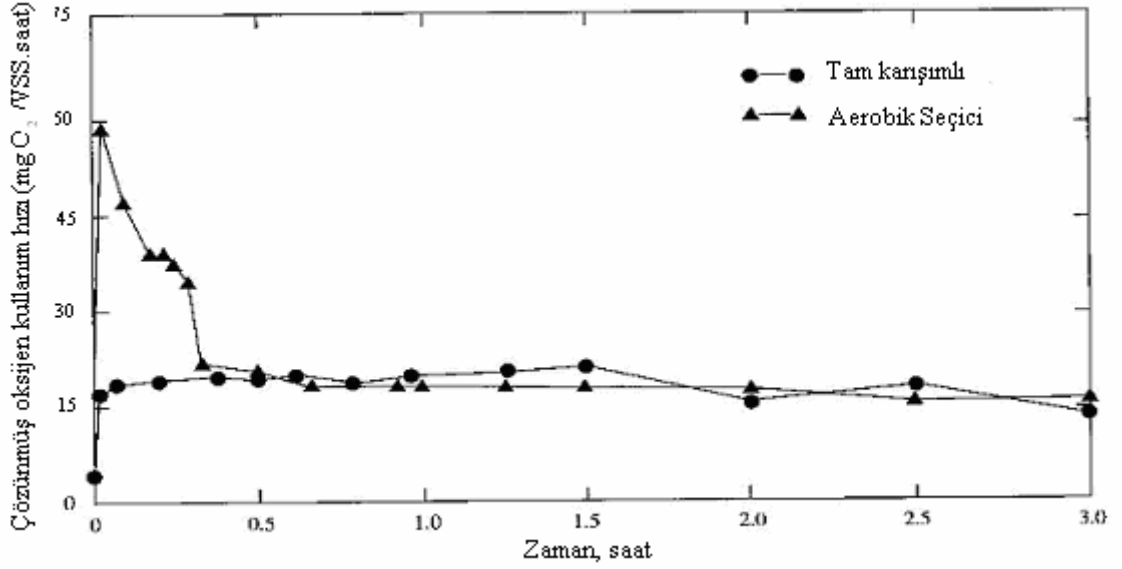
Seçici sistemleri, sadece filamentli organizmaların bazı tiplerine karşı değil aynı zamanda çözülmüş substratı hızlı bir şekilde alan ve depolama yeteneğine sahip olan belirli organizma tiplerinin (çoğunlukla filamentli olmayan) seçimini de sağlamasının anlaşılması açısından önemlidir. Bu yüzden organizmalar seçicili sistemde hayatta kalmak için, yüksek çözülmüş substrat giderim hızı ve büyük substrat depolama kapasitesine sahip olmalıdır (Jenkins ve ark. 2004). Bu karakteristik, tam karışimli ve sürekli beslemeli aktif çamur sistemlerinde çoğalan flok yapıcı mikroorganizmalarda baskın değildir.

van Niekerk ve arkadaşları (1987) seçicilerin, filamentli mikroorganizmalara karşı flok yapıcı mikroorganizmaları seçtiği ve flok yapıcı mikroorganizmaların metabolizmasını değiştirdiği kanıtlamışlardır. van Niekerk ve arkadaşları (1987) aerobik seçicilerde büyük miktarlarda zoogloeal kolonilerin geliştirildiğini göstermişlerdir. İzole edilen bu kolonilerin yüksek çözülmüş substrat giderim hızlarına ve büyük substrat depolama kapasitelerine sahip olduğu ve bu kolonilerin tam karışimli aktif çamur sistemlerinde gözlenmediği belirtilmiştir.



Şekil 2.24. Tam karışimli (CSTR) ve aerobik seçicili aktif çamur sistemlerinden alınan biyokütle ile kesikli substrat giderim deneyleri boyunca çözülmüş KOİ giderimi

Kaynak: Jenkins ve ark. 2004, Manual on the Causes and Control of Activated Sludge Bulking and Foaming. s.112



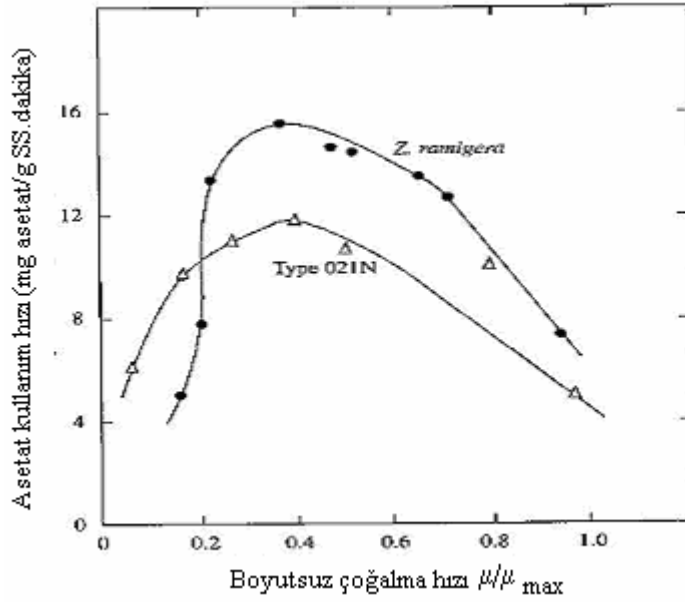
Şekil 2.25. Tam karışım (CSTR) ve aerobik seçicili aktif çamur sistemlerinden alınan biyokütlede kesikli substrat giderim deneyleri boyunca solunum hızları

Kaynak: Jenkins ve ark. 2004, Manual on the Causes and Control of Activated Sludge Bulking and Foaming. s.113

Şekil 2.26, aktif çamurdan izole edilen iki tip organizmanın seçici reaktörüne benzer koşullarda kesikli kültürde, asetatı (basit, çözülmüş substrat) alma yeteneğini göstermektedir (van Niekerk ve ark. 1987). *Zoogloea ramigera* tipik olarak aerobik seçicili aktif çamur sisteminde bulunan flok yapıcı bir bakteridir. Tip 021N ise, yüksek çözülmüş KOİ konsantrasyonlu atıksuları arıtan aktif çamur sisteminde kabarmaya neden olabilen ve asetatı iyi büyüeyebilen filamentli bir organizmadır. *Zoogloea ramigera*'nın asetat giderim hızı, test edilen büyüme hızı aralığının çoğunda Tip 021N'in giderim hızından daha büyüktür. Asetat sürekli beslendiğinde ise (tipik olarak kararlı tam karışım aktif çamur sistemi (CSTR)) grafik tamamen farklı olur. Şekil 2.27, düşük asetat konsantrasyonlarında, Tip 021N'in *Zoogloea ramigera* ile daha fazla mücadele edebildiğini göstermektedir.

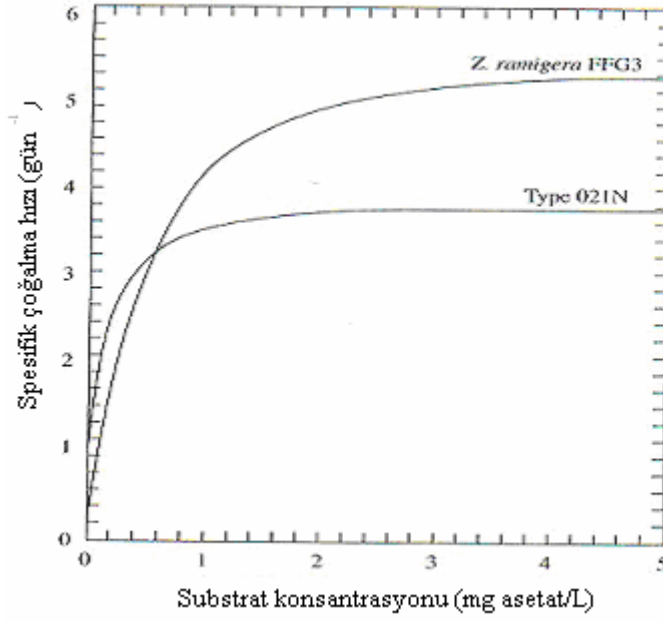
Aerobik seçicilerde, aerobik solunum ve depolama, çözülmüş KOİ giderimi için birincil mekanizmadır. Organik maddeler mikrobiyal hücre içine transfer edildiği ve depolama ürünlerine dönüştürüldüğü zaman enerji kaynağı gereklidir. Bu enerji, substratın bir kısmının oksitlenmesi ile üretilir (Jenkins ve ark. 2004).

Açlık koşulları altında havalandırma havuzunda hayatta kalabilmeyi geliştirme yeteneğinin yanında, organizmalar seçicide alınan ve depolanan substratı kullanabilme yeteneğine de sahip olmalıdır. Eğer bu yetenek olmazsa, organizmalar azalmış depolama kapasitesi ile seçicilere geri dönecektir. Sonuç olarak, bu durum çözünmüş organik substratın seçicilerden havalandırma havuzuna geçmesine ve depolama kapasitesinin doymasına neden olabilir. Eğer bu meydana gelirse, seçici etkisi için gerekli olan besin/açlık döngüsü elimine edilecektir ve filamentli mikroorganizmaların tekrar büyümesine neden olunacaktır (Jenkins ve ark. 2004). Bu yüzden çözünmüş organik bileşiğin hızlı giderimini sağlamak için seçicilerin boyutları ve mikroorganizmalar tarafından da depolanmış substratın kullanımı için uygun koşulları sağlama açısından da havalandırma havuzunun dizaynı önemlidir (Jenkins ve ark. 2004).



Şekil 2.26. Kesikli testlerde *Zoogloea ramigera* ve Tip 021N'in maksimum asetat giderim hızları

Kaynak: Jenkins ve ark. 2004, Manual on the Causes and Control of Activated Sludge Bulking and Foaming, s.113



Şekil 2.27. *Zoogloea ramigera* ve Tip 021N için asetat konsantrasyonunda kararlı hal büyüme hızı ile ilişkili eğriler (van Niekerk ve ark. 1988).

Kaynak: Jenkins ve ark. 2004, Manual on the Causes and Control of Activated Sludge Bulking and Foaming, s.114

Seçicide substrat giderim mekanizması, aktif çamurun rekabetçi çevresinden kaynaklanır. Çoğu aktif çamur filamentli organizmaları aerobtur. Bundan dolayı aerobik seçicide seçim prosesi, yalnızca substratı hızlı alma ve depolama yeteneğine bağlı olarak meydana gelir. Seçimin bu tipi kinetik seçim olarak adlandırılır (Wanner 1994).

Seçiciler, filamentli mikroorganizmaların baskılanmasını ve flok oluşturan mikroorganizmaların büyümesini destekleyen ve böylece çamur çökebilirliğini geliştiren koşulları sağlar. Seçiciler, mikrobiyal seçimi gerçekleştirmek için kinetik ve metabolik seçim olmak üzere iki mekanizma kullanır. Kinetik seçim yüksek organik madde/biyokütle faktörü ile elde edilir, böylece biyolojik olarak kolay ayrışabilir substratı yüksek hızda alma yeteneğine sahip mikroorganizmalar için seçici avantaj sağlanır. Mekanik seçim ise, kullanılabilir son elektron alıcısının seçici içinde kontrolü ile gerçekleşir. Aerobik seçiciler kinetik seçimi kullanır (Grady ve ark. 1999).

Kinetik seçim teorisi, filamentli mikroorganizmaların düşük maksimum çoğalma hızına (düşük μ_{max}) ve yüksek substrat afinitesine (düşük K_S) sahip olması esasına dayanır. Diğer taraftan, flok oluşturan mikroorganizmalar yüksek maksimum çoğalma hızı (yüksek μ_{max}) ve düşük substrat afinitesi (yüksek K_S) ile karakterize edilebilir. Karışık kültürde, düşük substrat konsantrasyonlarında (tipik olarak düşük F/M) filamentli mikroorganizmalar baskın olacaktır. Yarı doygunluk katsayısı, K_S deneysel olarak respirometrik yöntem kullanılarak belirlenir. Tam karışimli reaktörden alınan aktif çamur, aerobik seçici reaktörden alınan çamur ile karşılaştırıldığında yüksek substrat afinitesine (düşük K_S değerlerine) sahiptir.

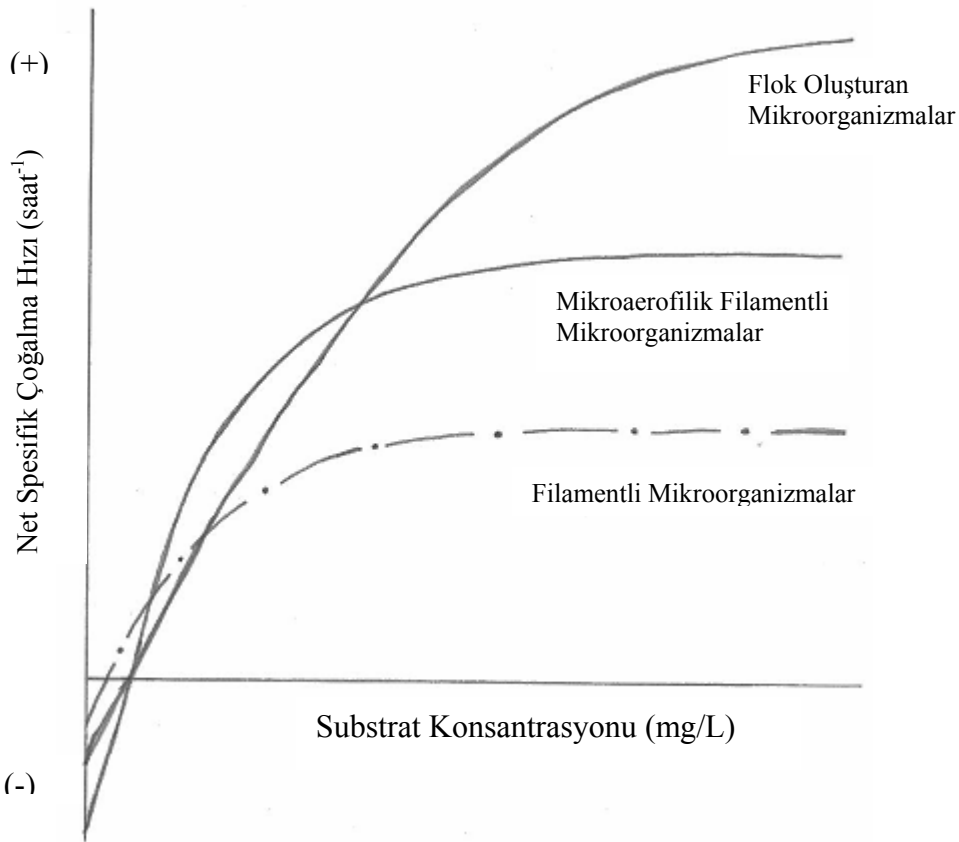
Chudoba ve arkadaşlarının (1973) önerdiği kinetik seçim teorisine ilave olarak şiddetli açlığa dayanıklılık teorisi, şiddetli açlığa dayanmak için mikroorganizmaların farklı yeteneklerinin kavranmasını içine alır. Bu hipotez, tüm aktif çamur mikrobiyal popülasyonunun üç sınıf model mikroorganizmadan oluştuğunu ileri sürer (Şekil 2.28) (van Niekerek ve ark. 1987):

- 1- Orta şiddetli açlığa dayanıklı olan hızlı büyüyen flok yapıcı mikroorganizmalar
- 2- Sınırlandırılmış açlığa dayanıklı olan hızlı büyüyen mikroaerofilik filamentli mikroorganizmalar
- 3- Yüksek miktarda açlığa dayanıklı olan yavaş büyüyen filamentli mikroorganizmalar

Tam karışimli aktif çamur tesisinde baskın mikroorganizma türleri ortamdaki substrat konsantrasyonuna ve dolayısı ile F/M oranına bağlıdır. Düşük F/M 'de işletilen aktif çamur tesisinde yavaş büyüyen şiddetli açlığa dayanıklı mikroorganizmalar baskındır. Şiddetli açlığa dayanıklılık teorisi de kinetik seçim teorisi ile aynı kısıtlamaları içerir, çünkü bu teori de sadece çözünmüş substrat ile beslenen kararlı haldeki tam karışimli sistemlerde geçerlidir.

Pek çok araştırmacı, düşük nutrient veya oksijen konsantrasyonu altında, substrat tüketimine filamentli bakterilerin morfolojisinin yardımcı olduğunu belirtmişlerdir. Pipes (1967), filamentli bakterilerin yüzey alanı/hacim oranının (A/V) flok şeklinde

toplanmış bakterilere göre daha yüksek olduğunu göstermiştir. Bu morfolojik fark, substratın flok içine yayılıp flok oluşturan mikroorganizmaların büyük çoğunluğuna ulaşamadığını, buna karşılık filamentli mikroorganizmaların kısıtlayıcı substrat ile direkt temas halinde olduğunu gösterir (van Niekerk ve ark. 1987). Özellikle, düşük substrat konsantrasyonlarında, yüksek A/V oranlarında hücelere kütle transferi daha kolay gerçekleşebildiği için, bu yüksek A/V oranına sahip organizmalar avantajlıdır. Bu özellik, bu organizmaların düşük substrat konsantrasyonlarında, oldukça yüksek büyüme hızlarına erişmesini sağlar (Martins ve ark. 2004).



Şekil 2.28. Aktif çamur mikroorganizmalarının çoğalma karakteristikleri

Kaynak: van Niekerk A.M., Jenkins D. ve Richard A.G. 1987. The Competitive Growth of *Zoogloea ramigera* and Type 021N in Activated Sludge and Pure Culture- A model for low F/M Bulking. *Journal WPCF*, 59, 5, 270 s.

Lau ve ark. (1984), sınırlayıcı substrat olarak glikoz ve çözülmüş oksijende büyüyen flok oluşturuucu bakteri *Citrobacter sp.* ve filamentli bakteri *S.natans*

arasındaki yarışını açıklayan matematik bir model geliştirmiştir. Bu model mikrobiyal floklar içerisinde substrat kütle transfer sınırlamalarından dolayı floklar oluşturan bakterilerin rekabetçi dezavantaja uğramalarını açıklar (van Niekerk ve ark. 1987).

van Niekerk ve ark. (1987)'in yapmış olduğu çalışmadan elde ettiği, iki farklı deneysel aktif çamur reaktöründen izole edilen mikroorganizmalara ait kinetik büyüme parametreleri Çizelge 2.11'de verilmiştir. Bu türler arasındaki farklar dikkat çekicidir. Aerobik seçicili aktif çamur reaktöründen izole edilenler genelde, tam karışımli reaktörden izole edilenler ile karşılaştırıldığında yüksek maksimum çoğalma hızı, yüksek maksimum substrat giderimi ve yüksek respirasyon (solunum) hızına sahiptir.

Çizelge 2.10. Zoogloea ve Tip 021N için kinetik çoğalma parametrelerinin karşılaştırılması

Kinetik Parametreler	Zoogloea (Flok Oluşturan mikroorganizma)	Tip 021N (Filamentli mikroorganizma)
Maksimum çoğalma hızı μ_{max} (gün ⁻¹)	5.5	3.9
Yarı doygunluk sabiti K_S (mg Hac/l)	0.3	0.07
Dönüşüm katsayısı Y (mg/mg)	0.51	0.38
İçsel bozunma Hızı b_H (gün ⁻¹)		
Düşük Seyreltme	0.08	0.03
Yüksek Seyreltme	0.8	0.19

Kaynak: van Niekerk A.M., Jenkins D. ve Richard A.G. 1987. The Competitive Growth of *Zoogloea ramigera* and Type 021N in Activated Sludge and Pure Culture- A model for low F/M Bulking. *Journal WPCF*, 59, 5, 262-273.

Aerobik seçicili reaktörler ve tam karışımli aktif çamur reaktöründen izole edilen bakterilerin morfolojik, fizyolojik ve büyüme karakteristiklerinin bazıları önemli miktarda farklıdır (Çizelge 2.11). İzole edilen iki grubun büyüme ve substrat giderim özellikleri de oldukça farklıdır. Bu fark, maksimum çoğalma hızı ve maksimum çözünmüş substrat giderim hızındaki farklar ile gösterilebilir. İki deneysel aktif çamur

reaktöründeki farklı büyüme çevresi, farklı mikrobiyal popülasyonlarının seçildiğini gösterir.

Çizelge 2.11. Aktif çamur mikroorganizmalarının fizyolojik karakteristikleri

Fizyolojik özellik	Flok oluşturan mikroorganizmalar	Filamentli mikroorganizmalar	
		Yüksek organik yükleme	Düşük organik yükleme
1- Substrat afinitesi	Düşük	Yüksek	Yüksek
2- Maksimum çoğalma hızı	Yüksek	Orta	Düşük
3- İçsel solunum hızı	Orta	Yüksek	Düşük
4- Şiddetli açlığa dayanıklılık	Orta	Düşük	Yüksek
5- Depo ürünlerini biriktirme yeteneği	Çok yüksek	Orta	Düşük
6- Depo ürünlerini biriktirme hızı	Çok yüksek	Orta	Düşük

Kaynak: van Niekerk A.M., Jenkins D. ve Richard A.G. 1987. The Competitive Growth of *Zoogloea ramigera* and Type 021N in Activated Sludge and Pure Culture- A model for low F/M Bulking. *Journal WPCF*, 59, 5, 262-273.

Zoogloea türleri, aerobik seçicili aktif çamurda sıklıkla gözlenir. Konvansiyonel tam karışımli aktif çamur reaktöründen izole edilen bakteriler ile karşılaştırıldığında, oldukça yüksek maksimum çoğalma hızı ve orta derecede karbon substrat afinitesine sahiptir.

Seçicilerin boyutlarından dolayı, seçicilerde F/M oranı havalandırma havuzundakinden büyüktür, bu da yüksek büyüme hızı ve substrat konsantrasyonu ile sonuçlanır. Bu koşullar, yüksek maksimum spesifik büyüme hızı, μ_{max} , ve afinite (ilgi) katsayısı, K_s sergileyen mikroorganizma topluluğunun seçimine izin verir. Çünkü düşük μ_{max} ve K_s değerlerine sahip mikroorganizmalar seçici dezavantajındadır ve çoğu filamentli organizma düşük μ_{max} ve K_s değerleri ile karakterize edilir. Seçici sisteminin işletimi, flok yapıcı mikroorganizma topluluğunun seçiminin onaylanması ile, bu organizmalara karşı kinetik olarak seçime izin verir. Seçicili sistemden izole edilen MLSS (karışık askıda sıvıda)'de kinetik testlerde ilave incelemeler, giderilen substratın

mineralizasyonu için oksijen gereksinimi biyokütlenin oksijen tüketimi ile orantılı değildir (dengesiz büyüme). Bu, hızla asimile edilebilen organik maddenin dönüşümü ile açıklanmıştır (Smets ve ark. 1994).

2.4.4. Konsantrasyon Gradyanlı Aktif Çamur Sistemlerinin Sentetik Organik Bileşiklerin Giderimine Etkileri

Smets ve ark. (1994), asetat, fenol ve 4-klorofenolün tam karışım ve aerobik seçicili aktif çamur sistemlerinde davranışlarını belirlemek için yaptıkları çalışmada, seçicide substrat depolanmasından çok mineralizasyonun ön planda olduğunu belirlemişlerdir. Tam karışım ve aerobik seçicili aktif çamur sistemlerinin, bu bileşiklerin ayrıştırma hızları arasındaki büyük fark, biyokütlelerin 4-klorofenolü ayrıştırması için gerekli zamana dikkat edilmesi ile anlaşılabilir. Seçicili aktif çamur sistemi (SAÇS)'den alınan biyokütlenin 4-klorofenolün 2 mg/L'sini gidermesi için yaklaşık 150 saniye gerekli iken, tam karışım aktif çamur sisteminden alınan biyokütle aynı giriş konsantrasyonunu ayrıştırmak için 1000 saniye gerektirir. Asetat, fenol ve 4-klorofenol giderimi için SAÇS'de yüksek K_s ve μ_{max} değerlerine sahip topluluklar seçilmiştir. SAÇS'den alınan biyokütle ile μ_{max} için sergilenen değerler, tam karışım aktif çamur sisteminden alınan biyokütle ile ölçülen değerlerden asetat, fenol ve 4-klorofenol için sırasıyla 2, 5 ve 8 kat daha yüksek bulunmuştur. Benzer olarak, SAÇS'den alınan biyoküttele ölçülen K_s değerlerinin; asetat, fenol ve 4-klorofenol için tam karışım aktif çamur sisteminden alınan biyokütle ile ölçülen değerlerden sırasıyla 4, 44 ve 53 kat fazla olduğu tespit edilmiştir. Ek olarak fenol ve 4-klorofenolün tam karışım sistemde inhibisyon etkisi göstermesine karşın seçicili aktif çamur sisteminde inhibisyonun ortadan kalktığını belirlemişlerdir.

Ellis ve ark. (1996) yaptıkları çalışmada piston akım, ardışık kesikli reaktör (AKR) ve seçicili sistem gibi yüksek konsantrasyon gradyanına sahip sistemlerin inhibisyona karşı daha dayanıklı olduğunu belirtmişlerdir. Aktif çamur sisteminin işletme koşullarının her bir bileşik için ölçülmüş biyolojik ayrışma kinetiklerinde ve sonuç olarak bu sistemlerin performansında etkiye sahip olduğu da bu çalışmada belirtilmiştir. Ölçülmüş kinetiklerde, SOB bileşiklerin besleme noktasının, aerobik seçicilerden tam

karışımli reaktöre değiştirilmesi, değişimden önce, yüksek μ_{\max} ve K_s değerleri ile Monod kinetiğine uyan fenol ve 4-klorofenolün değişimden sonra, biyolojik ayrışmanın önemli derecede küçük μ_{\max} ve K_s değerleri ile Andrew kinetiğine uyduğu gözlenmiştir. SOB'ler, seçici besleme suyunun içinde yer aldığı zaman, sistemde varolan konsantrasyon gradyanı (yani, seçicide yüksek fenol ve 4-klorofenol konsantrasyonları ve ana reaktörde düşük konsantrasyonlar) yüksek hızlı (yani büyük μ_{\max}) ve düşük afiniteli (yani büyük K_s) enzim sistemleri sergileyen biyokütlenin gelişimini teşvik etme etkisine sahiptir. SOB besleme noktası ana reaktöre değiştirildiğinde ve yalnızca biyojenik besleme bileşikleri seçiciye beslendiği zaman, her iki sistem benzer kinetiklere sahip olmuştur. Bu, reaktör konfigürasyonunun ölçülmüş biyolojik ayrışma kinetiklerinde ve sonuç olarak biyoreaktörün performansının tahmininde büyük etkiye sahip olduğunu gösterir. Seçicilere beslenen bileşikler içinde yer aldığında, seçicili sistemde fenol ve 4-klorofenol için inhibisyonun yokluğu, inhibitör bileşiklerin arıtımı için, konsantrasyon gradyansız tam karışımli aktif çamur sistemlerine karşı konsantrasyon gradyanlı sistemlerin tercih edilebileceğini gösterir.

Çalışmada kullanılması düşünölen bileşiklerden asenaften bir polisiklik aromatik bileşiktir (PAH). PAH'lar aerobik koşullar altında biyolojik olarak ayrışabilir (Cerniglia 1992). 2 ve 4 halkalı bileşikler pek çok organizma tarafından aerobik olarak kolaylıkla ayrışabilir. Oksidasyon, moleküler oksijeni gerektiren oksijenaz ile başlatılır. Yüksek halkalı PAH'lar, kompleksliği ve oldukça düşük çözünürlüklerinden dolayı biyolojik olarak ayrışmaya oldukça dayanıklıdır. Çok halkalı PAH'lar da, düşük halkalı PAH'larda yaşayan organizmalar ile kometabolizma yoluyla aerobik olarak ayrıştırılabilir (Rittman ve McCarty 2001).

Gibson ve ark. (1975)'nin, Güney Taiwan'da yürüttükleri çalışmada, bir toprak örneğinden alınan ve fenantreni karbon kaynağı olarak kullanan aerobik karışık kültür ile PAH'ların potansiyel biyolojik ayrışması incelenmiştir. Karışık kültür piren ve asenafteni etkili bir şekilde ayrıştırma yeteneğinde iken, antrasen ve floreni ayrıştırmada başarısız olmuştur. 5 adet PAH'ın (fenantren, piren, asenaften, antrasen ve floren) karışımını içeren örneklerde, aerobik kültür ile arıtmada ayrışma hızı antrasen ve floren için artarken, fenantren, piren ve asenaften için azalmıştır. PAH'ların etkili bir şekilde

giderimi için birincil prosesin mikrobiyal dönüşüm ve ayrışma olduğuna inanılmaktadır. PAH'ların bakteriler ile ayrışması, halkanın oksidasyonu için oksijenazın tetikleyici olduğu ve arkasından katabolik oluşum, halka bölünmesi ve metabolizmanın geldiği aerobik koşullarda meydana gelir (Yuan ve ark. 2000).

Karışık kültür, fenantren, asenaften ve pireni tek başlarına sıra ile 28 saat, 10 ve 12 günde tamamen ayrıştırmış, ama ne antrasen ne de floreni ayrışmada etkili olamamıştır. Asenaften için ortalama ayrışma hızı 0.5 mg/l/gün'dür (Yuan ve ark. 2000).

Aerobik koşullar altında tek karbon ve enerji kaynağı olarak kullanılması ile 1,2,4-triklorobenzenin tam mineralizasyonu gözlenmiştir. 1,2,4-triklorobenzen, dioksijenaz ve dihidrojenaz sistemleri ile uygun klorlu katehollere biyolojik olarak ayrışır. Sonra orto bölünme yoluyla trikarboksilik asit döngüsüne yönelir. Anaerobik koşullar altında, bazı metanojenik mikrobiyal konsorsiyumlar, 1,4-diklorobenzen yolu ile 1,2,4-triklorobenzeni klorobenzene indirgeme yeteneğindedir (Schroll ve ark. 2004).

Düşük klorlu benzenler aerobik koşullar altında mineralize edilebilir. Mono-, di-, tri- ve hatta tetraklorobenzenlerin aerobik mineralizasyonunun olduğu rapor edilmiştir (Schroll ve ark. 2004). Tek karbon kaynağı olarak klorobenzenleri kullanan, pek çok saf tür izole edilmiştir. Saf kültür ve toprak örneklerinde 1,2,3-triklorobenzenin biyolojik ayrışma ve mineralizasyon çalışmaları yürütülmüştür. Toprakta düşük mineralizasyon hızı gözlenmiştir. (Scheunert ve Korte, 1986, Marinucci ve Bartha 1979). Klorlubenzen bileşiklerinde klor sayısı arttıkça, bileşikler aerobik olarak ayrışmaya karşı dirençli hale gelir (Rittman ve McCarty 2001).

Sentetik organik bileşiklerden asenaften ve 1,2,4- Triklorobenzenin aktif çamur sisteminde giderim verimleri sırası ile %>97 ve %82 olarak belirtilmiştir (Rittman ve McCarty 2001).

Rozich ve arkadaşları (1985) üç adet kemostat sistemi çalıştırmışlardır. Karbon kaynağı olarak yalnızca fenolü kullanarak kesikli büyüme eğrileri elde etmişlerdir. 50-

1000 mg/L arasındaki fenol konsantrasyonlarında optik yoğunluk ile AKM ve KOİ ölçümleri yaparak kinetik katsayıları belirlemiştir.

Brown ve ark. (1990) aklımasyon reaktörü olarak iki basamaklı, geri devirsiz bir kemostat sistemi kullandıkları çalışmada biyogenik substratların yanı sıra 17 sentetik organik bileşiğe aklime edilmiş biyokütleyi mineral tuzları kullanarak kesikli reaktörlerde zenginleştirmiş ve bu zenginleştirilmiş biyokütlenin 20-100 mg/L arasındaki konsantrasyonlarda fenol, 4-klorofenol, m-cresol, 4-nitrofenol, 2,4-dimetilfenol ve 2,4 dinitrofenolü ayrıştırma hızını çalışmışlardır. Çalışmalar elektrolitik respirometre ile yürütülmüş ve çalışma sonunda maksimum spesifik çoğalma hızı, yarı doygunluk katsayısı, inhibisyon katsayısı ve dönüşüm oranı belirlenmiştir.

Smets ve arkadaşları (1994) yaptıkları çalışmada yine çamur yaşı 6 gün olan aerobik seçicili ve klasik iki adet aktif çamur sistemi işletmiş ve çözünmüş oksijenmetre yardımıyla 2 mg KOİ/L'ye karşılık gelen asetat, fenol ve 4- klorofenol için kinetik katsayıları belirlemiştir.

Ellis ve arkadaşları 1996'da yaptıkları çalışmada aerobik seçicili ve klasik olmak üzere, çamur yaşları 6 gün olan, iki adet aktif çamur sistemi işletmiştir. Bu sistemlerden elde edilen biyoküttelede 2-4 mg KOİ/L 'lik fenol ve 4-klorofenol konsantrasyonlarında mevcut kinetik katsayılar belirlenmiştir.

Wang ve ark. (2000), klorofenoleri içeren substratta yetişmiş karışık kültürden izole edilen saf türlerin 2,4,6-triklorofenollerini kullanma yeteneğini araştırmıştır. 5-50 mg/L arasında farklı fenol konsantrasyonları içeren ortamda fenol giderim verimi izlenmiştir.

Orupöld ve ark. (2001) oksijen tüketimini ölçülmesi ile aktif çamurda fenol, katehol, resorcinol, m-cresol ve 5-metilresorcinolün biyooksidasyonunu incelemiştir. Mevcut kinetik ile farklı substratlar için kinetik parametreler belirlenmiştir. Aktif çamurun resorcinol, m-cresol ve 5-metilresorcinolü fenolden daha zor ayrıştırdığını bulmuşlardır.

Hao ve arkadaşları (2002), aktif çamurdan izole ettikleri *Acinetobacter*'i fenolde aerobik olarak çoğaltmayı başarmış, fakat 4-klorofenolde çoğaltamamıştır. Bununla birlikte fenolde çoğalan biyokütlenin 4 klorofenolü kolayca ayırdığını belirlemişlerdir. Çalışmalar fenolün 60-350 mg/L, 4-klorofenolün ise 10-243 mg/L'lik konsantrasyonlarında yürütülmüş ve ölçümler gaz kromatograf ile yapılmıştır. Çalışmada maksimum spesifik çoğalma hızı, inhibisyon katsayısı ve dönüşüm katsayısı belirlenmiştir.

Tomei ve ark. 2003 ve 2004 yılında yaptıkları çalışmalarda Roma'daki bir atıksu arıtma tesisinin aerobik basamağından alınan aşı çamuru ile ardışık kesikli bir reaktörde asetat, pepton ve 4-nitrofenole aklime ettikleri biyokütlenin 4-nitrofenolü ayırıştırma kinetiklerini ve kinetikler üzerinde doldurma süresinin etkisini araştırmışlardır. Nitrofenolün 50 ila 400 mg/L'lik konsantrasyonlarında, çözülmüş oksijen konsantrasyonundaki değişimlerin gözlenerek yapılan çalışmada maksimum spesifik çoğalma hızı, yarı doygunluk katsayısı, içsel solunum hızı ve dönüşüm oranı belirlenmiştir. Çalışmada bu kinetik parametreler üzerinde ardışık kesikli reaktörün doldurma süresinin etkisi de araştırılmıştır.

Magbanua ve arkadaşları (2003), 6, 4.83, 3.67 ve 6 günlük çamur yaşlarında işlettikleri iki aerobik seçicili sistemde fenol, 4-klorofenol, 4-nitrofenol, isophrone, m-toluen ve m-ksilen'in kinetik ayırıştırma katsayılarını belirlemiştir. Kararlı halde işletilen biyolojik arıtma sistemlerinde sentetik organik bileşiklerin (SOB) konsantrasyonlarının önceden tahmin edilmesi ile intrinsic ve extant kinetik parametrelerinin performansları değerlendirmişlerdir.

Şahinkaya ve Dilek (2002) yaptıkları çalışmada, kesikli reaktörlerde 2,4 diklorofenolün hem aklime hem de aklime olmayan aktif çamur üzerindeki etkisini araştırmıştır. Çalışmada aklime olmayan kültür için maksimum spesifik çoğalma hızı (μ_{max}), kimyasal oksijen ihtiyacı giderim verimi ve çamur aktivitesi üzerinden IC_{50} değerleri sırasıyla, 72, 60 ve 47 mg/L olarak bulunmuştur. Aklime olmayan kültürde, düşük konsantrasyonlarda bile KOİ giderim verimi olumsuz etkilenirken, aklime kültür 200 mg/L'ye kadar 2,4-DCP'yi KOİ giderim verimliliği açısından tolere

edebilmektedir. Çalışmada, aklime olmayan kültürün 2,4-DCP giderimini gerçekleştirememesine karşılık, aklime kültürün 148.7 mg/L'lik 2,4-DCP konsantrasyonuna kadar 2,4-DCP'yi giderebilme kapasitesi olduğu gösterilmiştir.

Quan ve ark. (2005)'de 2,4-diklorofenolün ayrıştırılmasını arttırmak için bu bileşiği ayrıştıran mikroorganizmaları aktif çamur sistemine biyoagmantasyonunu (biyo çoğalmasını) sağlamıştır. Bu sistemde klorofenol ve 4-monoklorofenolün de 2,4-diklorofenolün ayrıştırılmasındaki etkilerini araştırmışlardır. 4-monoklorofenolün ilk ilavesi ile 2,4-diklorofenolün ayrışması inhibe olmuş ve artan 4-monoklorofenol konsantrasyonu ile inhibisyon da artmıştır. Kesikli sistem 4-monoklorofenol ilavesi ile de çalıştırılmaya başlanınca 4-monoklorofenolün inhibisyonu azalmıştır ve hatta 2,4-diklorofenolün ayrışmasını arttırmıştır.

Şahinkaya ve Dilek (2005) yürüttükleri diğer bir çalışmada aerobik kesikli reaktörlerde aklime ve aklime olmayan aktif çamur tarafından kolay ayrılan substratın varlığında ve eksikliğinde 4- klorofenolün biyolojik ayrıştırılmasını incelemiş ve biyokinetik katsayıları belirlemiştir. Çalışmada, aklimesyon sonucunda, 4-CP'ün kültür üzerindeki toksik etkisinin önemli derecede azaldığı gözlenmiştir. Örneğin, μ_{max} üzerinden belirlenen IC_{50} değerinin, kültürün aklimesyonu ile birlikte 130'dan 218 mg/L'ye kadar çıktığı belirlenmiştir. 4-CP konsantrasyonunun 300 mg/L'ye kadar çıkmasının aklime kültürün KOİ giderim veriminde herhangi bir etki yaratmamasına karşılık, aklime olmayan kültürde ciddi bir azalmaya neden olduğu gözlenmiştir.

Kargı ve ark. (2005) yaptıkları çalışmada, 10 günlük çamur yaşı, ve 25 saatlik hidrolik bekletme süresine sahip aktif çamur sisteminde giriş suyundaki 2,4-DCP konsantrasyonunun giriş suyu üzerindeki toksisitesini ve çıkış suyu kalitesi üzerindeki etkisini incelemiştir. Giriş ve çıkış suyundaki toksisite değerlendirmesi için dehidrojenaz aktivitesine dayalı Resazurin yöntemi kullanılmıştır. Giriş suyundaki artan 2,4-DCP konsantrasyonları ile birlikte yüzde KOİ, 2,4-DCP ve toksisite giderimleri azalmış ve toksisite düzeyi artmıştır.

Şahinkaya ve Dilek (2006) farklı pepton konsantrasyonlarında işletilen iki ardışık kesikli reaktörde anlık olarak beslenen 200 mg/L 4-CP'ün reaktör performansına, ürün katsayısına (Y), ve 4-CP ayrışma kinetiğine olan etkisini araştırmıştır. Çalışmada 10 gün ve 20 gün olarak farklı iki çamur yaşında işletilen reaktörlerde elde edilen biyokinetik katsayıların aynı olduğu, buna karşılık daha fazla kararlı halde biyokütle içermesi nedeni ile 20 günlük çamur yaşına sahip sistemde daha yüksek ayrışma oranları elde edildiği sonucuna varılmıştır.

Şahinkaya ve Dilek (2007)'de 4-klorofenol ve 2,4-diklorofenolün karışımını arıtan bir ardışık kesikli kesikli reaktörün performansında besleme zamanının etkisi ve bu iki bileşiğin etkileşimlerini araştırmışlardır. Kısa besleme sürelerinde, klorofenollerin düşük giderim ve yükleme hızlarından dolayı biriktiği görülmüştür. Bu birikim daha sonra kendi giderim verimlerini azaltmıştır.

Yapılan çalışmalar, seçilen test bileşiklerinin aktif çamur sistemlerinde belirli oranlarda giderilebileceğini göstermiştir. Bu bileşiklerin aktif çamur sistemlerindeki giderim verimleri Çizelge 2.12'de verilmiştir.

Çizelge 2.12. Biyolojik Aktif çamur sistemlerinde seçilen test bileşiklerinin kirleticilerin giderimi (Patterson 1985)

Bileşik	Arıtma Tipi	Giriş Konsantrasyonu (µg/L)	Çıkış Konsantrasyonu (µg/L)	Giderim Yüzdesi
Fenol	AS	105	-	>99
	AS-I(30)	335	-	>77
2-Klorofenol	AS-I(2)	10	-	46
	AS I(5)	53	35	34
2,4-Diklorofenol	AS-I(2)	13.3	-	25+
	AS-I(5)	347	24	93
	AS-I ^c	24100	5500	77
	AS-I ^c	75000	3600	95
1,2,4-Triklorobenzen	AS-M	0.6	-	83
	AS-I(11)	285	-	67+
	AS-I(5)	234	39	83
Asenaften	AS-M	0.9	-	95

AS = Aktif çamur, M = Evsel tesisler, I = Endüstriyel tesisler,

Kaynak: Patterson, 1985. Industrial Wastewater Treatment Technology. Butterworth Publishers, Stoneham. s 344-350.

Son yıllarda, SOB'lerin kullanım alanlarının ve miktarlarının artan endüstrileşmeye paralel olarak artması, pek çok endüstriden kaynaklanan ve bu çalışmaya konu olan kimyasalların kontrolü, bunların arıtılması ve varolan arıtma sistemlerine bunların toksik ve inhibitör etkilerinin belirlenmesi konusundaki çalışmalar önem kazanmıştır. Bu nedenle, seçilen test bileşikleri ve diğer toksik organik bileşiklerin arıtılması amacıyla işletilen aerobik biyoreaktörlerin etkili dizaynı ve işletimi, aynı zamanda bu bileşiklerin şok yüklemeleri ile sistemlerde meydana gelecek etkilerin belirlenmesi ve alınacak tedbirlerin değerlendirilmesi için biyolojik ayrışma kinetik katsayılarının bulunması önemlidir. SOB'lerin biyolojik sistemlerdeki etkilerini ve bu olumsuz etkilerin azaltılmasına yönelik sistemde yapılacak modifikasyonların belirlenmesi konusundaki bu çalışma ve kinetik katsayıların bulunması konusunda izlenecek yöntem, SOB'leri içeren endüstriyel atıksuların biyolojik arıtılması uygulamalarında yararlı olacaktır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Aktif Çamur Kültivasyonu

Laboratuar ölçekli klasik ve aerobik seçicili aktif çamur sistemleri Çizelge 3.1’de verilmiş olan atıksu ile beslenmiştir. Sistemlerin beslendiği sentetik atıksu 540 mg/L’lik KOİ ve BOİ₅/N/P= 100/5/1 oranında nutrient içermektedir.

Çizelge 3.1. Sentetik Atıksu Kompozisyonu

SENTETİK ATIKSU	Konsantrasyon (mg/L)
Proteose-Pepton	225
Glikoz	197
KH ₂ PO ₄	11,85
K ₂ HPO ₄	15,15
NH ₄ Cl	103
Mg SO ₄ .7H ₂ O	24,5
FeCl ₃ .6H ₂ O	31
CaCl ₂ .2H ₂ O	15,5
MnSO ₄ .H ₂ O	1,64
ZnSO ₄ .7H ₂ O	2,1

3.1.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasal Maddeler

Aktif çamur kültürasyonu için hazırlanan sentetik atıksuda kullanılan tüm kimyasallar, respirometrik çalışmalarda kullanılan test bileşikleri (fenol, 2-klorofenol, 2-4 diklorofenol, 1,2,4- TCB ve asenaften) ve KOİ testi için kullanılan kimyasallar Merck’dir. Respirometrik çalışmalarda HACH nitrifikasyon inhibitörü kullanılmıştır.

3.1.3. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar

WTW pH 330i pH metre

Bioscience, Inc. Manyetik karıştırıcılı su banyosu

Schleicher & Schoell marka 0.45 µm Filtre kâğıdı

Sartorius Vakum Filtre Seti

KOİ seti

WTW Oxi 340a Oksijenmetre

Watson 505Di Peristaltik pompa

İka Mekanik karıştırıcılar

Manyetik karıştırıcılar

Etüv

Kül Fırını

Desikatör

Jencons Sealpette Mikro pipet (20-200 µl)

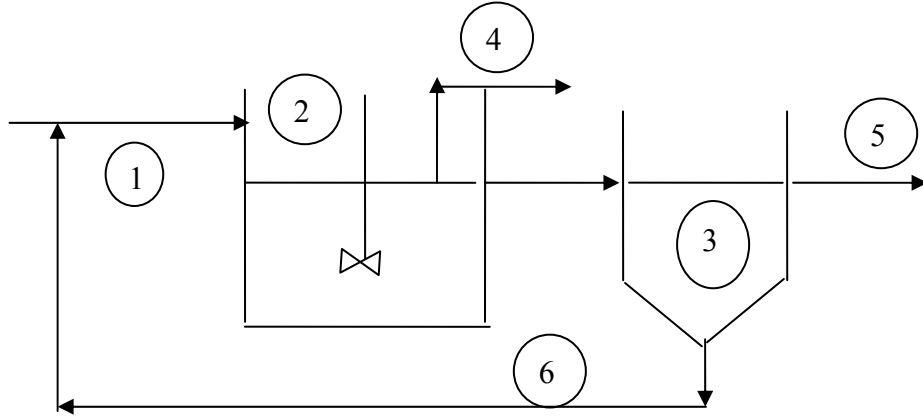
Kompresör

3.2. Metot

3.2.1. Laboratuvar Ölçekli Deneysel Sistemler

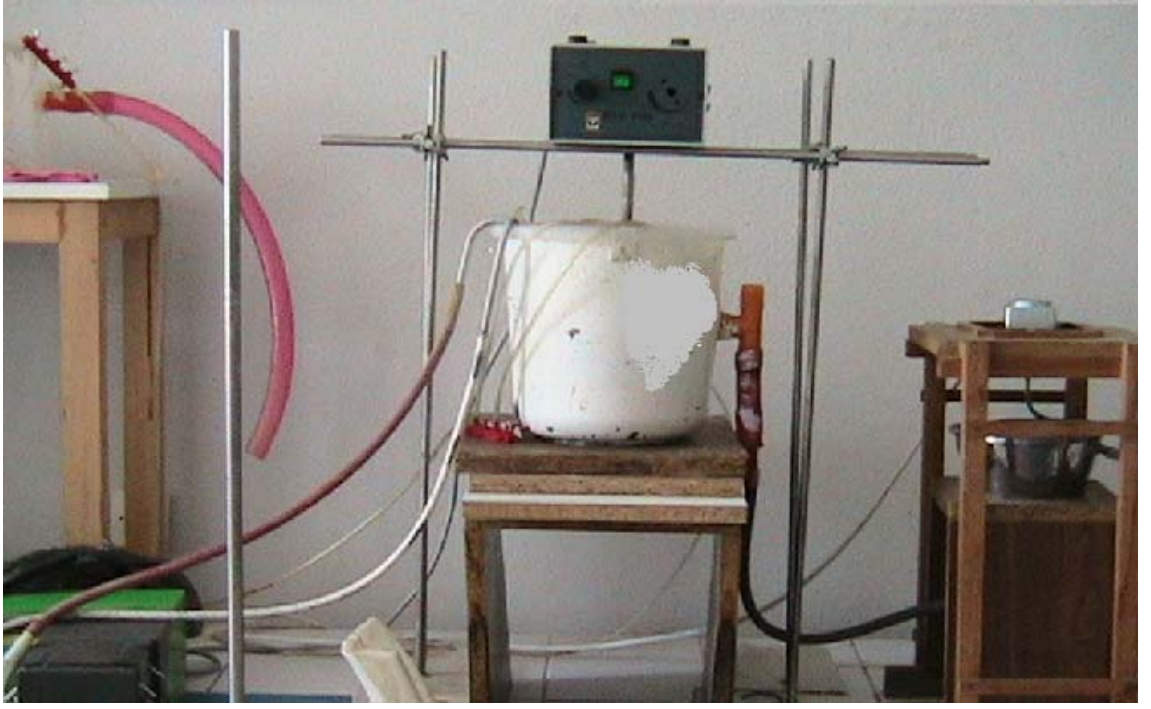
Deneysel çalışmaların tümü, klasik ve aerobik seçicili aktif çamur sistemlerinden alınan aktif çamur kültürleri ile yürütülmüştür. Çalışmanın ilk kısmında 8 günlük çamur yaşında işletilen biri klasik (KAÇS-1), diğeri aerobik seçicili (ASAÇS-1) olmak üzere iki adet aktif çamur sistemi kullanılmıştır. Aerobik seçicili aktif çamur sisteminin seçici ünitesindeki F/M oranı 12,1 mg KOİ/mg UAKM.gündür. Atıksuyun sistemlere giriş debileri 20 L/gün'dür. Bu sistemler, karışık aktif çamur kültürünün karıştırıldığı ve havalandırıldığı 5 litre (r=12 cm, h=11 cm) havalandırma havuzu, çamurun çökeltilip geri devir ettirildiği ve üst fazın çıkış olarak verildiği paslanmaz çelikten yapılmış ve sıyrıcılı 1,8 litrelik (h=26,5 cm, r=8 cm) çökeltim havuzundan oluşturulmuştur. Seçicili sistemde ek olarak, giriş atıksuyu ve geri devir çamurunun karıştırıldığı, her bir bölmesi

288 mL (6 cm x 6 cm x 8 cm) olan ve PVC malzemeden imal edilmiş iki bölmeli aerobik seçici mevcuttur. Bir kompresör yardımıyla hem havalandırma havuzları hem de seçici sistemi havalandırılmıştır. Üniteler arasındaki bağlantılar 8 mm çaplı silikon hortumlarla sağlanmıştır. İki adet peristaltik pompa yardımıyla sentetik atıksu sistemlere ayrı ayrı pompalanmıştır. Aynı pompalar, son çökeltim tanklarından seçicilere çamur geri devrini de sağlamada kullanılmıştır. Çökeltim tanklarında cidarda biriken aktif çamuru sıyırmak amacıyla mekanik sıyırıcılar kullanılmıştır. Aerobik seçiciden havalandırma tankına ve havalandırma tankından çökeltim tankına akım yerçekimi ile sağlanmıştır. Aktif çamur kütlelerinin askıda kalmasının ve iyi bir gaz-sıvı transferinin sağlanması için havalandırma havuzları mekanik karıştırıcılar ile sürekli karıştırılmıştır (Şekil 3.1-3.4).

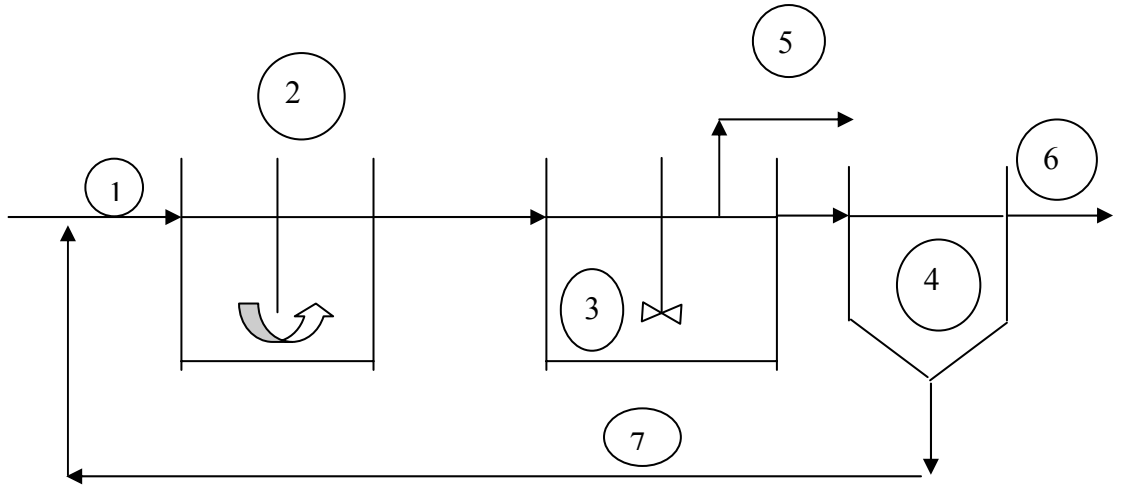


- | | |
|-----------------------|-----------------|
| 1. Giriş | 4. Atılan Çamur |
| 2. Havalandırma Tankı | 5. Çıkış |
| 3. Çökeltim Tankı | 6. Geri Devir |

Şekil 3.1. Laboratuvar ölçekli klasik aktif çamur sisteminin şematik diyagramı



Şekil 3.2. Laboratuvar ölçekli klasik aktif çamur sistemi



1. Giriş

2. Aerobik Seçiciler

3. Havalandırma Tankı

4. Çökeltim Tankı

5. Atılan Çamur

6. Çıkış

7. Geri Devir

Şekil 3.3. Laboratuvar ölçekli aerobik seçicili aktif çamur sisteminin şematik diyagramı



Şekil 3.4. Laboratuvar ölçekli aerobik seçicili aktif çamur sistemi

Çalışmanın ikinci kısmında, klasik aktif çamur sisteminin yaşı 15 güne (KAÇS-2) çıkarılmıştır. Aerobik seçicili aktif çamur sistemlerinin seçici ünitesindeki F/M oranlarının değiştirildiği, çalışmanın son bölümünde ise sistemlerden bir tanesinde, besleme çözeltisi oranları iki katına çıkartılırken ($F/M=20$ mg KOİ/mg UAKM.gün) (ASAÇS-2), diğerinde yarıya ($F/M=7$ mg KOİ/mg UAKM.gün) (ASAÇS-3) indirilmiştir.

İşletilen tüm sistemler kararlı hale gelmeden önce en az üç çamur yaşında işletilmiştir (Bisogni ve Lawrence 1971). Sistemlerde belirlenen çamur yaşlarını sağlamak amacıyla, havalandırma tanklarından her gün hesaplanan miktarda çamur atılmıştır.

Seçici ünitesi ve havalandırma tanklarında sıcaklık, pH ve çözülmüş oksijen konsantrasyonları günde iki kez ölçülmüş ve istenen seviyelere göre ayarlanmıştır.

Sistemlerde, NaOH ve HCl stok çözeltileriyle pH'nın $7,0 \pm 0,5$ mg/L olması sağlanmıştır. Çözünmüş oksijen ve sıcaklık değerleri ise 25 ± 3 °C ve $3,5 \pm 0,5$ seviyelerinde tutulmuştur.

Laboratuvar ölçekli sistemlerin performansını izlemek için, sistemlerde çamur hacim indeksi (ÇHİ) (APHA 1998) ve çıkış suyunda kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve askıda katı madde (AKM) testleri rutin olarak yapılmıştır.

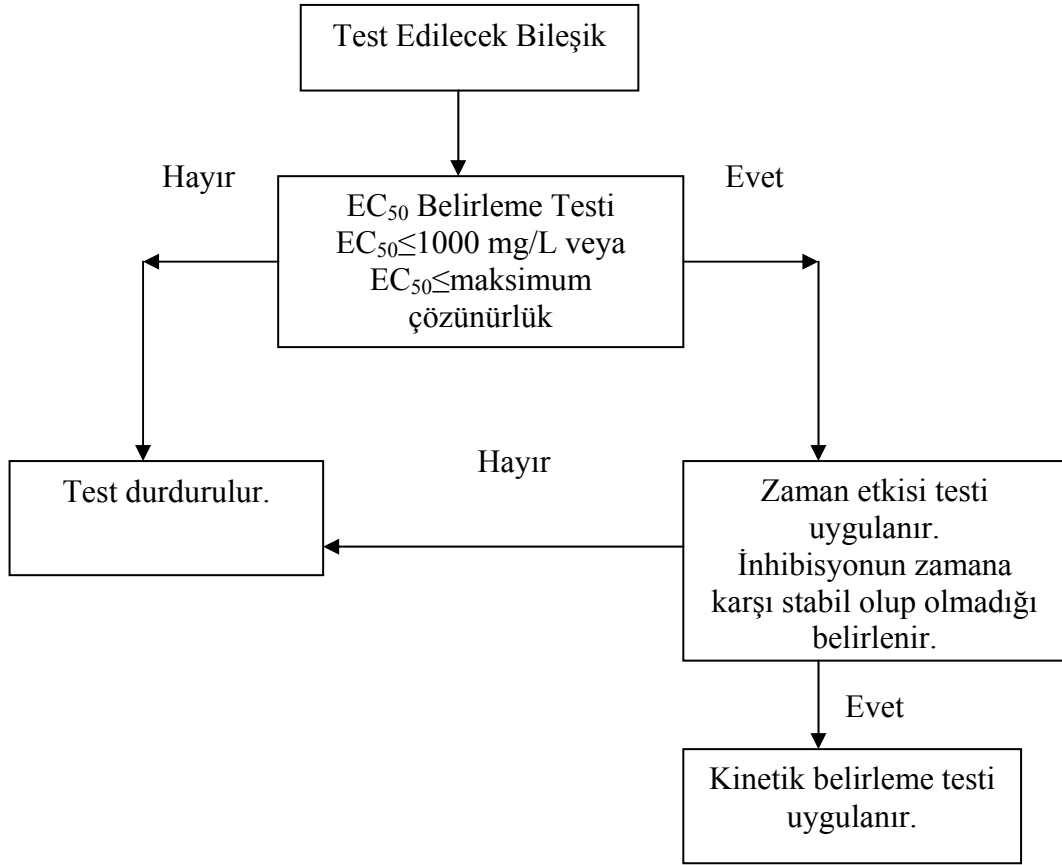
3.2.2. Deneysel Yöntem

Çalışmada kullanılan temel yöntem kısaca şu şekildedir (Chech ve ark. 1984, Chudoba ve ark. 1985). Belirli bir biyojenik substrata aklime edilmiş biyokütle kapalı bir respirometre kabına konur. Kap yüksek bir çözünmüş oksijen (ÇO) konsantrasyonu elde edilene kadar havalandırılır. Daha sonra oksijen kaynağı kapatılır ve içsel respirasyon hızı bir kaydedici ile zamana karşı ÇO konsantrasyonu kaydedilerek ölçülür. İçsel solunum hızına ulaşıldıktan sonra ÇO konsantrasyonunun kaydedilmesine devam edilirken küçük bir konsantrasyonda biyojenik substrat enjekte edilir. Substrata tepki olarak, substrat tükenene kadar, biyokütle respirasyon hızını artırır. Biyokütle konsantrasyonunun uygun seçilmesi ile hücre kütleindeki artış ihmal edilebilir ve böylece substratın tüketiminin ardından oksijen tüketimi başlangıçtaki içsel solunum hızına döner.

Bu yöntemin inhibisyon testine adapte edilmesi çoklu rektörlerin kullanımını ve inhibitör bileşiğinin farklı konsantrasyonlarının uygulanmasını içerir. Buradan v_i (substratın ilavesinden hemen sonra endojen hız ve oksijen tüketim hızı arasındaki fark)'ye karşı S_{si} (belirli bir substrat konsantrasyonu) elde edilir ve bunlar da inhibitörün her bir konsantrasyonundaki kinetik parametre değerleri olan \hat{v}_{obs} ve $K_{S_{obs}}$ ü (inhibitör konsantrasyonunun fonksiyonu olarak oksijen tüketim hızı ve yarı doyumluk sabiti) elde edilmek üzere analiz edilir. Bu daha sonra inhibitör konsantrasyonunun fonksiyonu olarak \hat{v}_{obs} ve $K_{S_{obs}}$ verilerini sağlar ve bu veriler de inhibitörün biyojenik substrat

giderimine olan etkisinin belirlenmesi amacı ile analiz edilir (Volskay ve Grady 1988, 1990, Volskay ve ark. 1990).

Bu çalışmada seçilen sentetik organik bileşiklerin (fenol, 2-klorofenol, 2,4-diklorofenol, 1,2,4-triklorobenzen ve asenaften) doğal olarak varolan (biyojenik) organik maddenin biyolojik ayrışması üzerindeki etkisini ölçmek için respirometreye dayalı bir protokol izlenmiştir (Şekil 3.5).



Şekil 3.5. İzlenen test akış diyagramı

I. EC₅₀ Belirleme Testi: Bileşikler ileri testi garanti edecek düzeyde yeterli inhibisyona sahip olup olmadıklarını belirlemek üzere elenmiştir. Bu nedenle tüm bileşikler daha ileri bir analiz yapmaya değecek kadar inhibitif özelliğe sahip olup olmadıklarını görmek üzere basit bir eleme testinden (EC₅₀ Belirleme Testi) geçirilir. 1000 mg/L'lik bir konsantrasyonda ya da eğer çözünürlük limiti daha düşükse

çözünürlük limitinde en az %50 inhibisyona neden olmayan bir inhibitör üzerinde kinetik belirleme testinin uygulanmamasına karar verilir.

II. Zaman Etkisi Testi: Bu testte gözlenen inhibisyonun kararlılığı belirlenir. Eğer veriler biyolojik aktivite üzerinde biyojenik substratın etkisini doğru olarak yansıtıyorsa inhibitörün etkisi belirli bir konsantrasyonda tüm biyojenik substrat konsantrasyonları için aynı olacaktır. Bununla birlikte bazı inhibitörlerin etkisinin temas süresine bağlı olarak değiştiği bilinmektedir (Dutton ve ark. 1986, King ve Dutka 1986) ve bu da bunları test edecek kinetik belirleme testinin geçerliliğini etkilemektedir. Bu nedenle tüm inhibitörler kinetik belirleme testinin uygulanacağı süre boyunca yeterli tepkiler verip vermedikleri konusunda test edilirler.

III. Kinetik Belirleme Testi: Bu test sentetik organik bileşiğin üç konsantrasyonunda (EC_{50} , EC_{25} ve EC_{75} reaktörleri) ve yokluğunda (kontrol reaktörü) yürütülür. EC_{50} belirleme testi sırasında elde edilen veriler kullanılacak konsantrasyonun seçiminde yardımcı olur.

3.2.1. EC_{50} Belirleme Testi

Seçilen organik bileşiklerin %50 inhibisyona neden olan konsantrasyonunu (EC_{50}) belirleme testi Volskay ve Grady (1988) 'nin önerdiği OECD Metod 209'un (OECD 1993) bir modifikasyonudur. Bu test uçucu bileşiklerin kaybını minimize eder. Laboratuvar ölçekli olarak işletilen aerobik seçicili ve klasik aktif çamur sistemlerinden alınan kültürler ile 30 dakikalık temasın ardından test reaktöründeki solunum hızı test bileşiği içermeyen kontrol reaktöründeki ile karşılaştırılır ve kontrol hızının yüzdesi olarak ifade edilir. Sentetik organik bileşikler (fenol, 2-klorofenol, 2,4-diklorofenol) öncelikle 1000 mg/L'lik bir konsantrasyonda test edilir ya da eğer daha düşükse çözünürlük sınırında (1,2,4-triklorobenzen ve asenaften) test edilir.

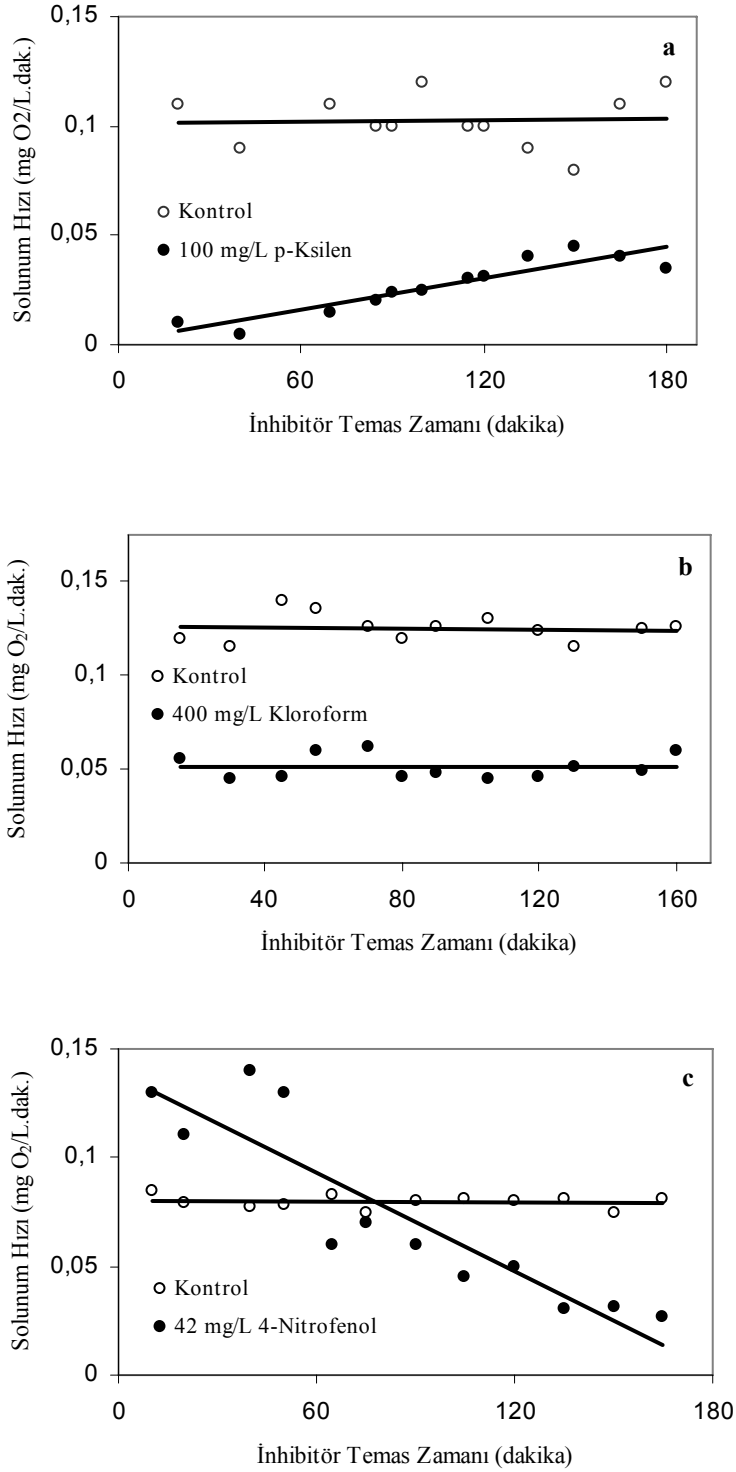
Testin ayrıntıları şu şekildedir. İki adet 500 ml'lik test şişesi içerisine sırası ile yaklaşık KOİ cinsinden 75 mg/L and 375 mg/L hücre ve substrat (OECD stok çözültisi) sağlayacak şekilde uygun miktarlarda ilave edilmiştir. Test bileşiğinin ilavesinden önce,

stabil oksijen tüketim hızı ve oksijen doygunluğunu sağlamak için test şişesi yaklaşık 7 dakika manyetik karıştırıcı ile karıştırılır ve havalandırılır. Karıştırma ve havalandırma durdurulur ve test reaktörüne test bileşiği, kontrol reaktörüne ise aynı miktarda su ilave edilir. Karıştırma tekrar başlatılır ve 26+5 dakika boyunca çözünmüş oksijen konsantrasyonu kaydedilir. Bu veriler yardımcı ile solunum hızı belirlenir. Test şişesinden elde edilen hız, kontrol şişesindeki hızın yüzdesi olarak ifade edilir.

OECD stok çözeltisi içeriği litre başına şu miktarlardadır: pepton, 16 g; beef extract, 11 g; üre, 3 g; NaCl, 0,7 g; CaCl₂.2H₂O, 0,4 g; MgSO₄.7H₂O, 0,2 g; and K₂ HPO₄, 28 g. K₂ HPO₄ konsantrasyonu, test boyunca şişedeki tamponlama kapasitesini arttırmak için OECD metodunda önerilen miktarın 10 katı kadar arttırılmıştır.

3.2.2. Zaman Etkisi Testi

Kinetik belirleme testini yapmak ve gerekli biyojenik substrat konsantrasyonlarının tümünü enjekte etmek için 3 saat gereklidir. Bunun için inhibitörün etkisinin sabit olması gereklidir. Tepkinin kararlılığı, EC₅₀ belirleme testinde sentetik organik bileşiğin yaklaşık %50 inhibisyon veren konsantrasyonda bulunduran bir respirometreye 2-3 saatlik periyotta biyojenik substrattan 20 düşük substrat konsantrasyonları (0.2 mg/L) enjeksiyonun yapılarak test edilir. Kontrol ve test respirometreleri için ortalama bir eksojen respirasyon hızı hesaplamak yerine, tek bir grafikte değerler zamana karşı gösterilir. Daha sonra her bir veri setinden geçen doğrusal çizgiler çizilir ve tepkinin yeteri derecede kararlı olup olmadığını belirlemek üzere incelenir. Kontrol ve test respirometreleri için eğimlerin istatistikî karşılaştırmaları yapılmaz çünkü müsaade edilebilir farklılıklar açısından kantitatif değerlendirme yapmak mümkün değildir. Bunun yerine deneyi gerçekleştiren araştırmacının deneysel karar verme yeteneği uygunluğun en iyi göstergesidir ve tepki örnekleri daha sonra verileceği gibi kararlı ya da kararlı değil diye değerlendirilir. Kararlı ve kararlı olmayan durumlara örnek Şekil 3.6' de verilmiştir.



Şekil 3.6. Tipik zaman etkisi testi a-azalan, b- stabil, c-artan inhibisyon

Kaynak: Volskay, 1988. Respiration Inhibition Kinetics Assay: A Microbial Toxicity, MSc. Thesis, Graduate School of Clemson University., s.90-91.

3.2.3. Kinetik Belirleme Testi (RIKA)

Aerobik seçicili ve klasik aktif çamur sistemlerinden alınan biyokütle, test bileşiği ilave edilmeden önce kararlı respirasyona erişmesi için 30 dk süresince havalanmaya bırakılır ve biyojenik substrat (bütirik asit) enjeksiyonlarına olan tepki net eksojen respirasyon hızı ölçülerek bulunur. Bununla birlikte bu durumda, respirasyon hızının substrat konsantrasyonuna karşı olan eğrisinin tam olarak tanımlanması için, bir dizi biyojenik substrat konsantrasyonu uygulanır. Ayrıca yöntem, hiçbir test bileşiği içermeyen bir kontrol reaktörü ve EC₅₀ belirleme testlerinde karar verilen test bileşiğin %25, 50 ve 75'lik inhibisyonu vermesi muhtemel 3 farklı konsantrasyonunu içeren 3 test reaktörü için 4 kez uygulanır. Deneyler çiftler halinde yürütülür. Daha önceki deneyden %50 inhibisyonu veren konsantrasyon oldukça iyi tanımlandığı için, bu kontrolle birlikte yapılan ilk denemedir. Bu deney çiftinden elde edilen veriler, ikinci çiftteki kullanılacak test bileşiği konsantrasyonlarının ayarlanmasında kullanılır. İkinci çiftte bir kontrol yürütülmemesine rağmen, burada kullanılan biyokütlenin alınma zamanı, birinci çifttekine çok yakındır. Bu nedenle mikrobiyal topluluğun özellikleri değişmez ve dolayısıyla tek kontrol yeterlidir.

İşsel solunumun sağlanması için kullanılan 30 dk'lık sürenin sonunda, test bileşiği ilave edilir ve stabilite testlerinde belirtildiği gibi, kararlı bir tepki sağlanması için 30-45 dakikalık temas süresi sağlanır. Bu temas sürecinde, inhibe olmamış K_s'e en yakın konsantrasyonları sağlamak için 10 dk aralıklarla biyojenik substrat enjekte edilir, böylece biyokütle inhibitöre tepki verirken eksojen substrat sağlanmış olur. Eksojen substratın sağlanması gereklidir çünkü aktif olarak bir substratı metabolize eden bakteri, inhibitöre maksimum duyarlılığı gösterir. Temas süresi sonra erdiğinde ve son biyojenik substrat enjeksiyonunun ardından endojen respirasyon sağlandığında, RIKA veri dozlaması başlar. \hat{v} ve K_s'in belirlenmesi için yeterli biyojenik substrat konsantrasyonunun enjeksiyonu gereklidir.

İnhibisyon testi için kullanılan biyojenik substrat bütirik asittir. Kinetik belirleme testi için, enjekte edilen konsantrasyonlar ve enjeksiyon sıraları Çizelge 3.2'de verilmiştir. Tüm dozlar iki kez tekrarlanmıştır.

Verilen bir inhibitör konsantrasyonu için respirasyon verileri değerlendirilip çizelge haline getirildikten sonra, \hat{v}_{obs} ve K_{obs} değerleri Monod denkleminin Sigma Plot 8'de mevcut program ile v 'ye karşı S_s verilerine nonlinear uydurma programı ile oturtulur.

3.3. Doğrusal Olmayan En Küçük Kareler Yöntemi İle Eğri Oturtma

Herhangi bir doğrusallaştırma tekniği kullanımından kaynaklanabilecek bir hata nedeni ile, Sigma Plot 8.0 programı yardımı ile, en küçük kareler yöntemi ile eğri oturtma uygulanmış ve v_{max} , v_{max}^* , K_s ve K_s^* değerleri belirlenmiştir. Bu doğrusal olmayan yöntemin kullanılmasının nedeni v_{max} ve K_s değerlerinin en doğru şekilde belirleyebilecek teknik olmasıdır. v_{max} ve K_s 'in tahmin edilen değerlerini kullanan teorik bir eğri elde edilmiş ve en küçük kareler ile eğri uydurma yöntemi kullanılarak deneysel verilerden bu eğrinin sapması oluşturulmuştur. v_{max} ve K_s değerleri deneysel verilerin eğriden olan sapması minimum bir değere erişene kadar iteratif olarak değerlendirilmiştir.

3.4. Analitik Yöntemler

AKM ve UAKM testleri örneğin cam elyaf filtreden süzülmesi ile standart metotlara göre yapılmıştır (APHA 1998). KOİ ve ÇHİ testleri de standart metotlara göre yürütülmüştür (APHA 1998). Reaktörler içindeki pH ölçümleri Jenway 3010pHmetre ile, tüm oksijen tüketim hızı ölçümleri de ölçüm verilerini depolayabilen WTW Oxi 340i oksijenmetre ile gerçekleştirilmiştir.

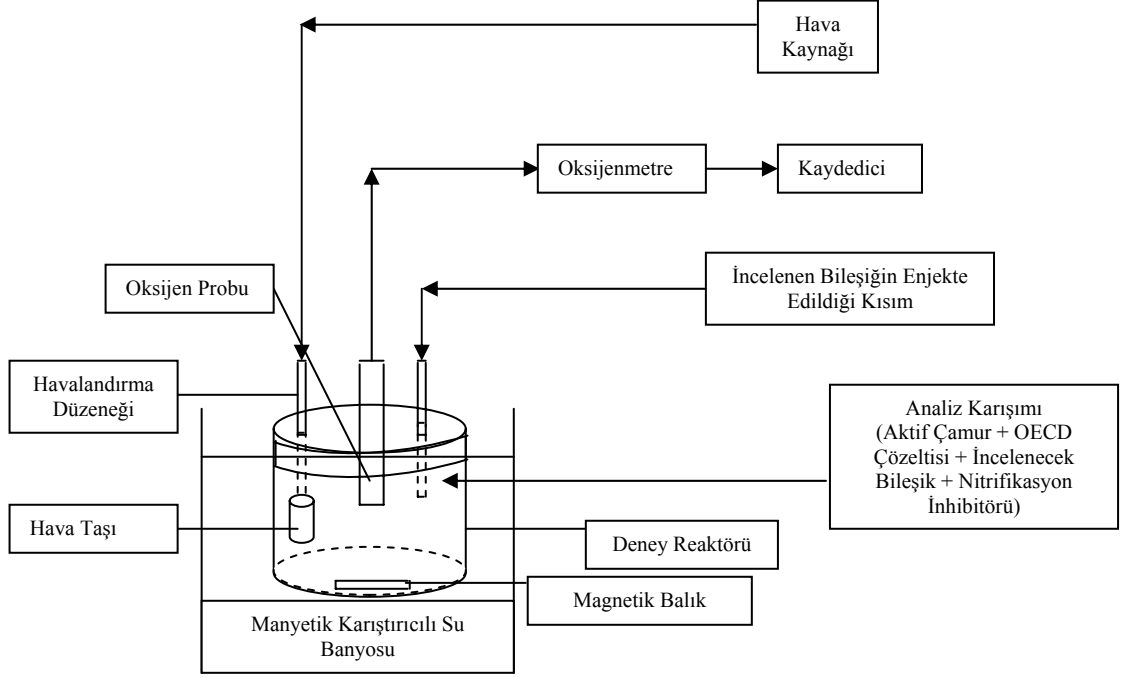
Respirometrik ölçümler, plastik kapağı ve bu kapakta havalandırma, ÇO probu girişi ve biyogenik substrat enjeksiyonu için uygun delikler bulunan 500 mL cam respirometre şişelerinde gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.7). Tüm respirometrik testler, manyetik karıştırıcılı bir su banyosu içerisinde 25°C sabit sıcaklıkta yürütülmüştür. Respirometre deneyi düzeneği Şekil 3.8'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Bütirik asit enjeksiyon miktarları ve sırası

Enjeksiyon Sırası	Respirometredeki Bütirik Asit Konsantrasyonu (mg/L)
1	0,15
2	0,4
3	0,2
4	0,05
5	0,25
6	1,0
7	0,1
8	0,3
9	0,15
10	0,2
11	0,25
12	0,1
13	0,3
14	0,05
15	0,4
16	1,0
17	4,0



Şekil 3.7. Respirometrik deney düzeneği



Şekil 3.8. Respirometrik Metot Deney Düzeneği

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Çalışmada respirometrik ölçümler kullanılarak endüstriyel atıksularda sıkça bulunan fenol, sübstitüe fenoller (2-klorofenol ve 2,4-diklorofenol), sübstitüe benzen (1,2,4-triklorobenzen) ve asenaften bileşiklerinin farklı koşullarda işletilen aktif çamur sistemlerine olabilecek etkileri araştırılmıştır. Bu amaçla sistemler, işletmeye alma ve deneylerin yürütülmesi süreçleri de dahil olmak üzere yaklaşık 700 gün çalıştırılmıştır. Seçilen bileşiklerin, işletilen sistemlerden kültive edilmiş aklime olmamış karışık biyokütle üzerine inhibitör etkilerini belirlemek üzere çalışma üç aşamada yürütülmüştür. İlk olarak, konfigürasyon etkisini incelemek için 8 günlük çamur yaşına sahip biri klasik diğeri aerobik seçicili iki aktif çamur sistemi, ikinci olarak çamur yaşının etkisini incelemek için 15 günlük çamur yaşında işletilen klasik aktif çamur sistemi ve son olarak aerobik seçici ünitesinin F/M oranının etkisini incelemek üzere biri 20 mg KOİ/mg UAKM.gün, diğeri 7 mg KOİ/mg UAKM.gün F/M oranına sahip iki aerobik seçicili aktif çamur sistemi işletilmiştir. Bu sistemler sırası ile KAÇS-1, ASAÇS-1, KAÇS-2, ASAÇS-2 ve ASAÇS-3 olarak adlandırılmıştır. Sistemlerde KOİ, ÇHİ ve AKM deneyleri düzenli aralıklarla yapılarak sistem performansları izlenmiştir.

Sentetik organik bileşikleri ayrıştırma yeteneğine sahip olmayan bakteriyel kültürün biyojenik substrat kullanım kinetikleri üzerindeki etkisini belirlemek için işletilen aktif çamur sistemlerinden alınan aklime olmamış karışık bakteriyel kültür ile yürütülen çalışma üç aşamalı olarak yapılmıştır: (1) Respirometrik metot yardımı ile seçilen bileşiklerin sistemlerdeki EC₅₀ değerlerinin belirlenmesi, (2) Zaman ile bu bileşiklerin inhibisyon etkisinin değişip değişmediğinin belirlenmesi, (3) Her iki sistemden alınan aklime olmamış karışık bakteriyel kültürün inhibisyon kinetiklerinin değerlendirilmesi.

4.1. Toksikite Belirleme Testleri

Test bileşigi olarak seçilen tüm sentetik organik bileşiklerin laboratuvar ölçekli sistemlerde kültive edilen mikrobiyal kütleyle toksik etkilerini belirlemek üzere EC₅₀ değerleri saptanmıştır. Testler her bir bileşik için en az 4 kez tekrarlanmıştır.

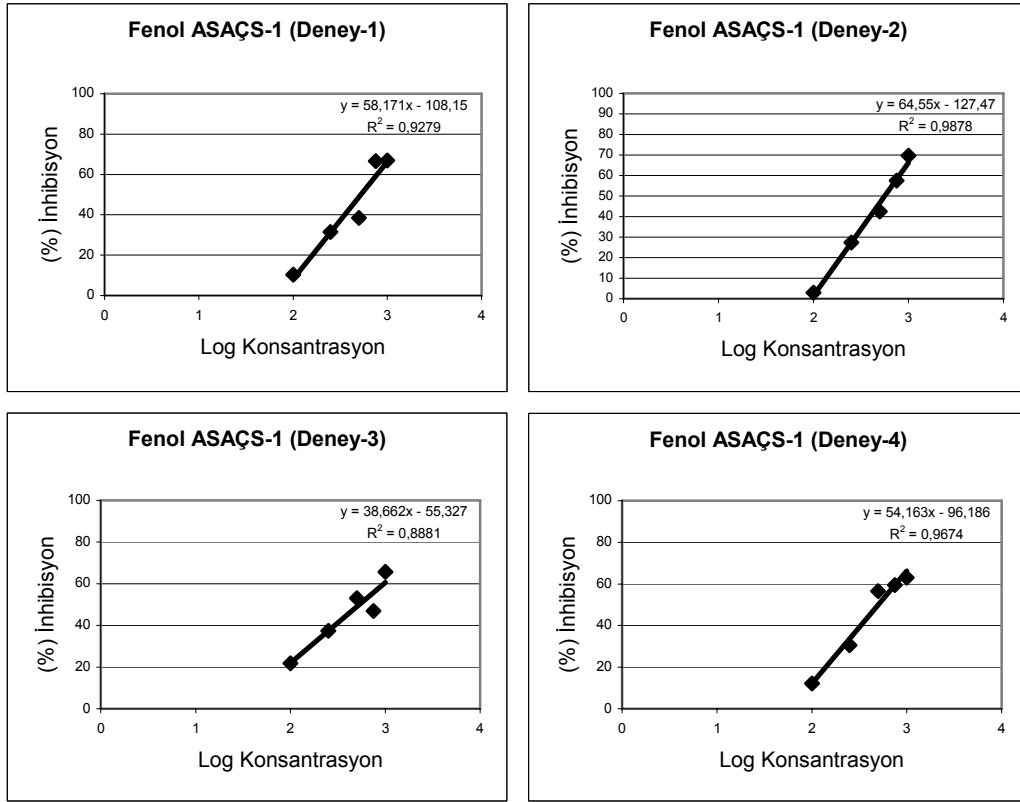
4.1.1. Farklı Reaktör Konfigürasyonlarında (Aerobik Seçici Etkisi) Toksikite Belirleme Testleri

Seçilen sentetik organik bileşiklerin toksisitesi üzerinde, farklı reaktör konfigürasyonlarının ve aerobik seçici ünitesinin etkisini belirlemek için klasik ve aerobik seçicili olmak üzere iki adet aktif çamur sistemi işletilmiştir.

4.1.1.1. Aerobik Seçicili Aktif Çamur Sistemi-1 EC₅₀ Deney Bulguları

Çamur yaşı 8 gün ve aerobik seçici ünitesindeki F/M oranı 12,1 mg KOİ/mg UAKM/gün olan ASAÇS-1 için EC₅₀ belirleme deneyi sonucunda elde edilen grafikler ve bulguları gösteren çizelgeler aşağıda verilmiştir.

Fenol

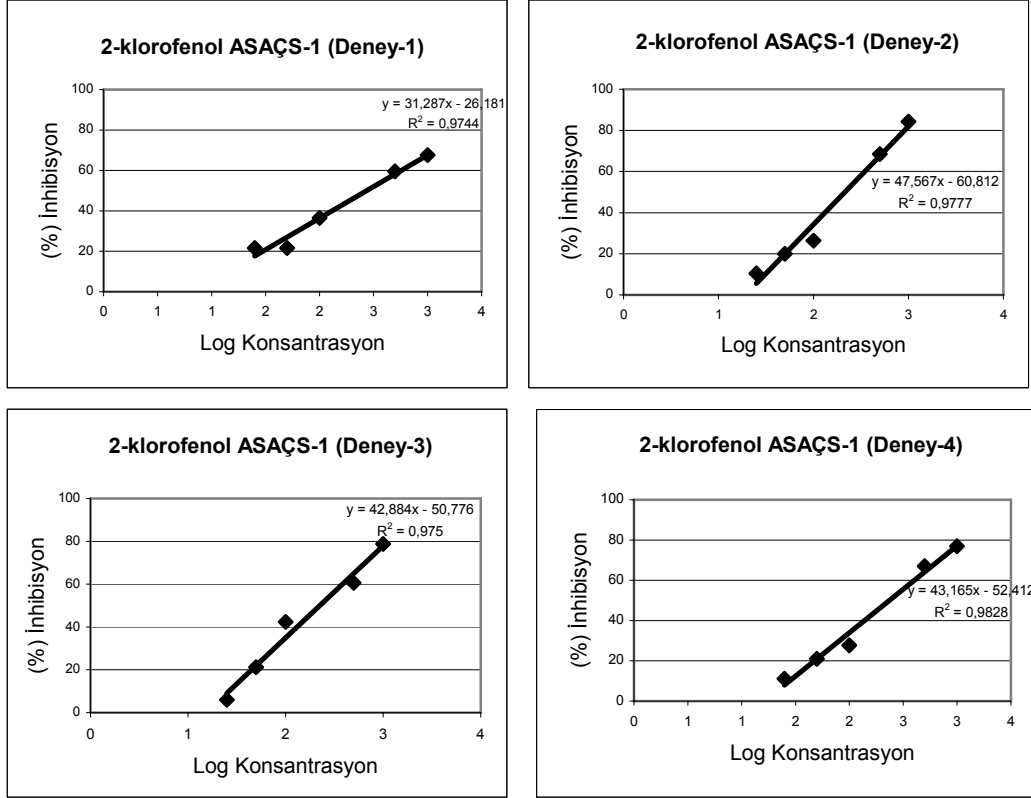


Şekil 4.1. Aerobik seçicili aktif çamur sistemi-1 için fenole ait EC₅₀ grafikleri

Çizelge 4.1. Aerobik seçicili aktif çamur sistemi-1 için fenole ait EC₅₀ deney sonuçları

ASAÇS-1 Fenol	
Deney No	EC ₅₀ (mg/L)
1	523,249
2	561,500
3	530,030
4	500,000
Ortalama	528,695
Standart Sapma	25,3707
Varyans	643,6707

2-klorofenol

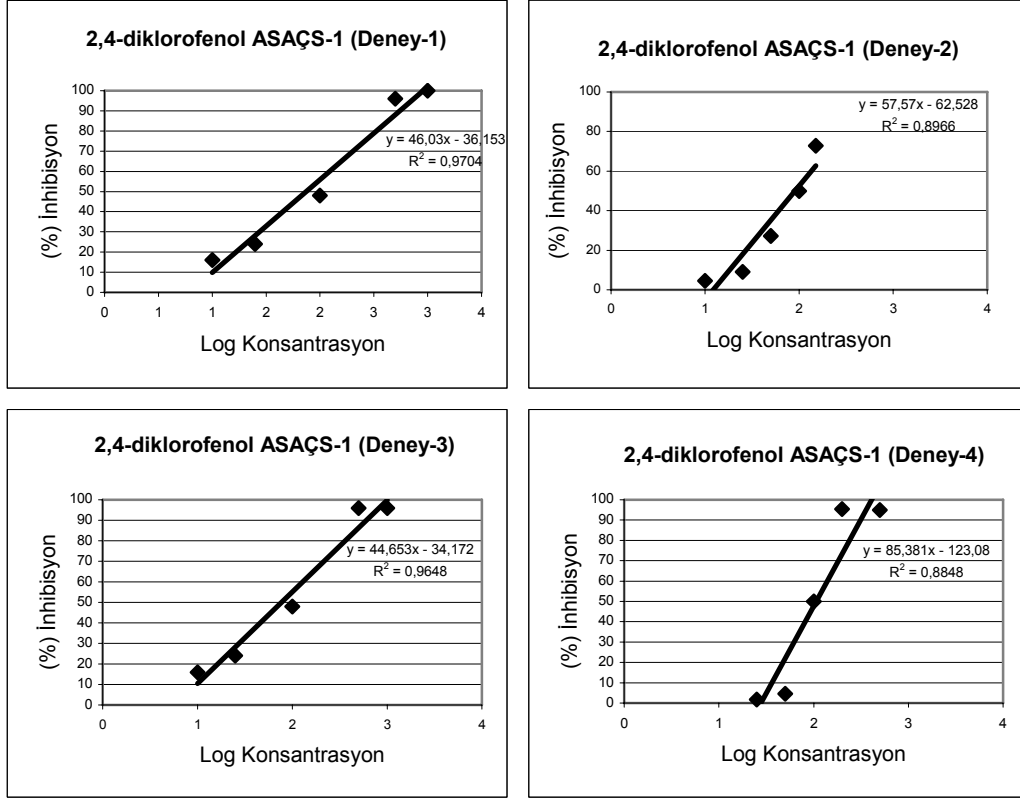


Şekil 4.2. Aerobik seçicili aktif çamur sistemi-1 için 2-klorofenole ait EC₅₀ grafikleri

Çizelge 4.2. Aerobik seçicili aktif çamur sistemi-1 için 2-klorofenole ait EC₅₀ deney sonuçları

ASAÇS-1 2-klorofenol	
Deney No	EC ₅₀ (mg/L)
1	272,210
2	213,598
3	223,860
4	235,800
Ortalama	236,367
Standart Sapma	25,5597
Varyans	653,2982

2,4-diklorofenol

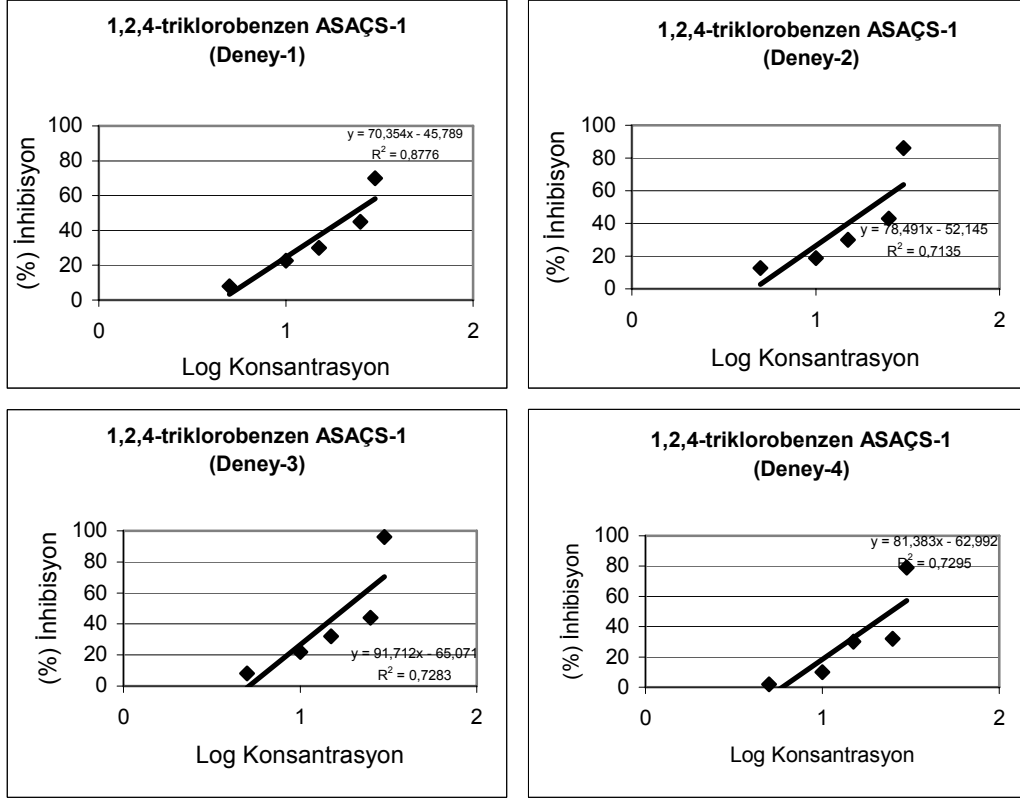


Şekil 4.3. Aerobik seçicili aktif çamur sistemi-1 için 2,4-diklorofenole ait EC₅₀ grafikleri

Çizelge 4.3. Aerobik seçicili aktif çamur sistemi-1 için 2,4-diklorofenole ait EC₅₀ deney sonuçları

ASAÇS-1 2,4-diklorofenol	
Deney No	EC ₅₀ (mg/L)
1	74,420
2	90,080
3	76,740
4	106,450
Ortalama	86,923
Standart Sapma	14,7342
Varyans	217,0963

1,2,4-triklorobenzen

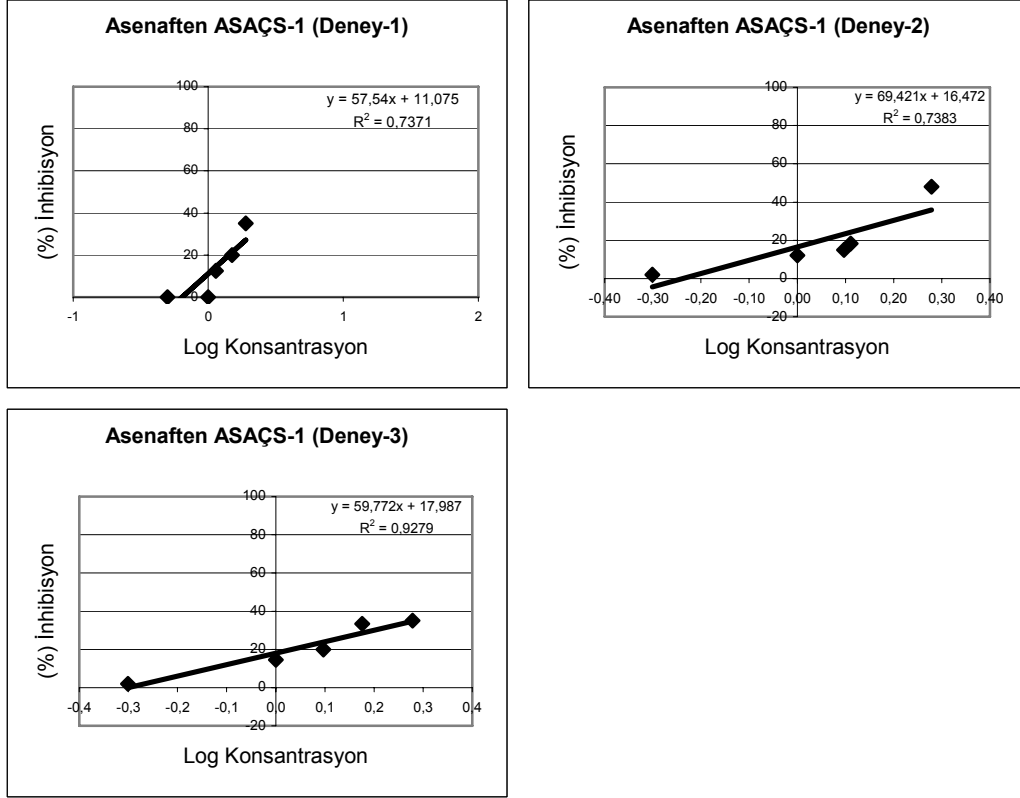


Şekil 4.4. Aerobik seçicili aktif çamur sistemi-1 için 1,2,4-triklorobenzene ait EC₅₀ grafikleri

Çizelge 4.4. Aerobik seçicili aktif çamur sistemi-1 için 1,2,4-triklorobenzene ait EC₅₀ deney sonuçları

ASAÇS-1 1,2,4-triklorobenzen	
Deney No	EC ₅₀ (mg/L)
1	22,980
2	20,010
3	17,970
4	24,450
Ortalama	21,353
Standart Sapma	2,9147
Varyans	8,4956

Asenaften



Şekil 4.5. Aerobik seçicili aktif çamur sistemi-1 için asenaftene ait EC₅₀ grafikleri

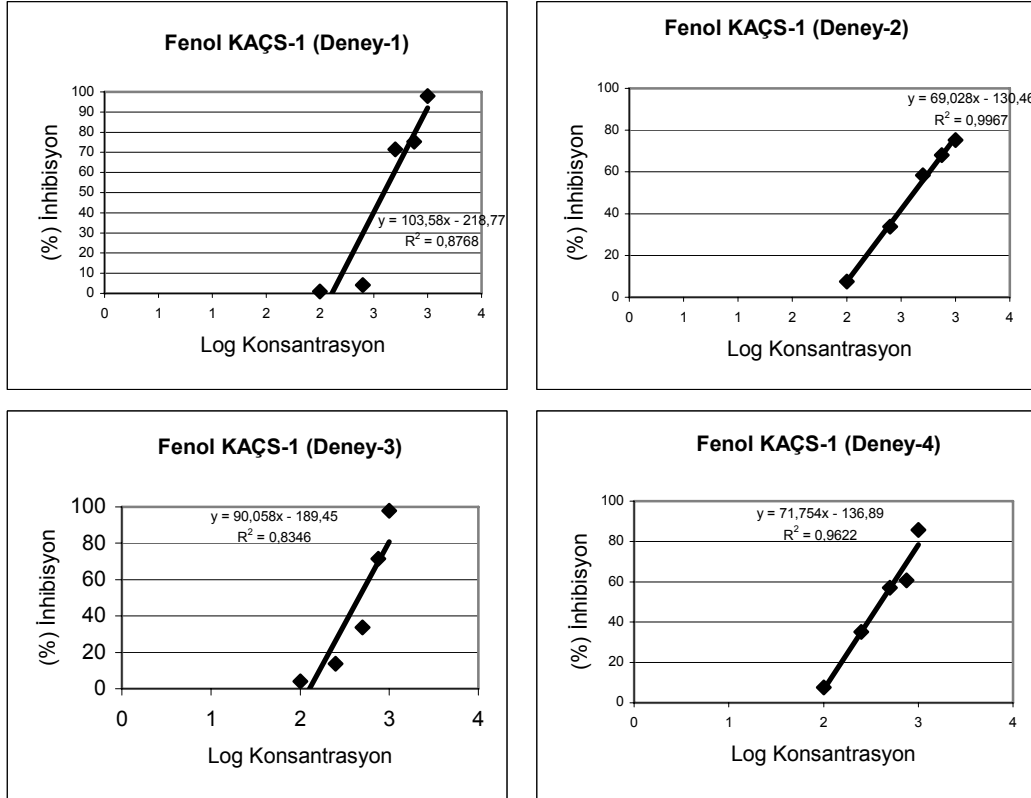
Çizelge 4.5. Aerobik seçicili aktif çamur sistemi-1 için asenaftene ait EC₅₀ deney sonuçları

ASAÇS-1 Asenaften	
Deney No	EC ₅₀ (mg/L)
1	4,750
2	3,430
3	3,040
Ortalama	3,740
Standart Sapma	0,896158
Varyans	0,8031

4.1.1.2. Klasik Aktif Çamur Sistemi-1 EC₅₀ Deney Bulguları

Çamur yaşı 8 gün olan KAÇS-1 için EC₅₀ belirleme deneyi sonucunda elde edilen grafikler ve bulguları gösteren çizelgeler aşağıda verilmiştir.

Fenol

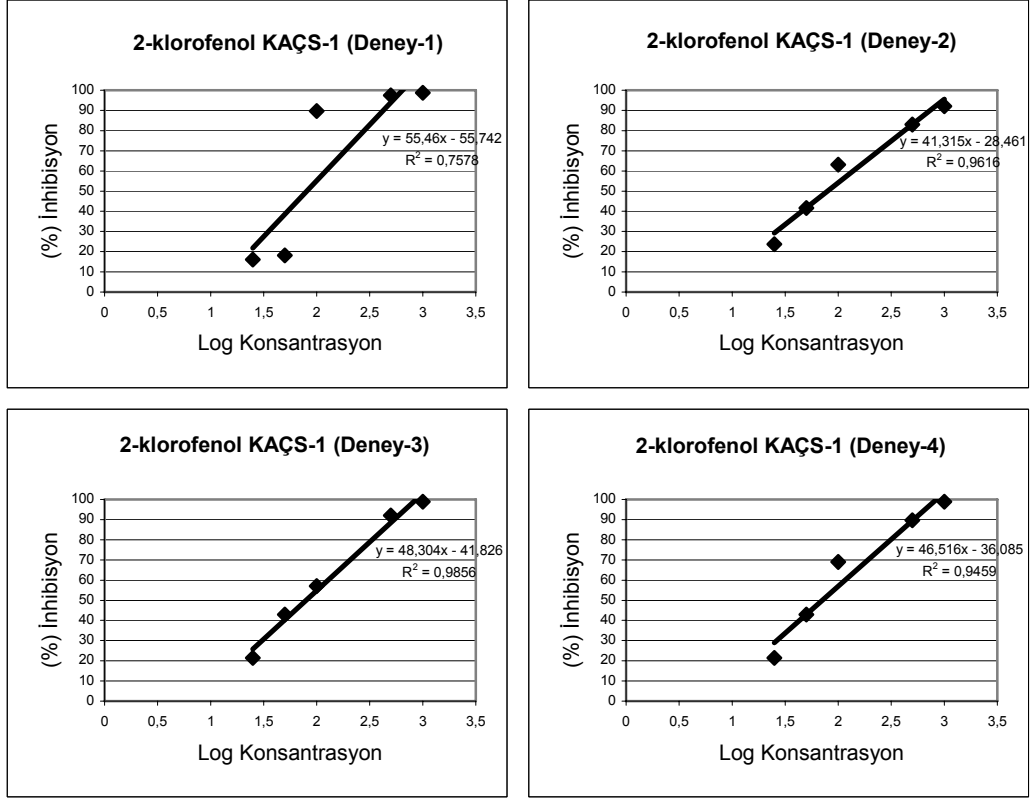


Şekil 4.6. Klasik aktif çamur sistemi-1 için fenole ait EC₅₀ grafikleri

Çizelge 4.6. Klasik aktif çamur sistemi-1 için fenole ait EC₅₀ deney sonuçları

KAÇS-1 Fenol	
Deney No	EC ₅₀ (mg/L)
1	393,374
2	411,435
3	455,871
4	402,340
Ortalama	415,755
Standart Sapma	27,7418
Varyans	769,6091

2-klorofenol

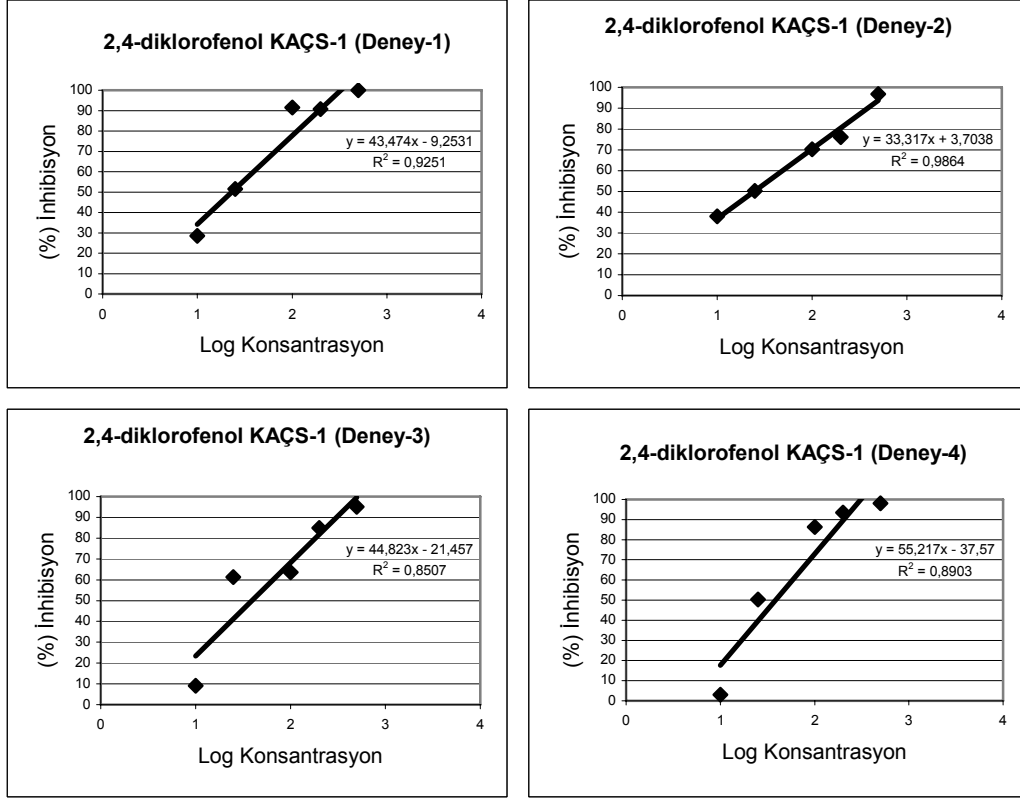


Şekil 4.7. Klasik aktif çamur sistemi-1 için 2-klorofenole ait EC_{50} grafikleri

Çizelge 4.7. Klasik aktif çamur sistemi-1 için 2-klorofenole ait EC_{50} deney sonuçları

KAÇS-1 2-klorofenol	
Deney No	EC_{50} (mg/L)
1	80,656
2	79,270
3	79,616
4	70,901
Ortalama	77,611
Standart Sapma	4,5118
Varyans	20,3561

2,4-diklorofenol

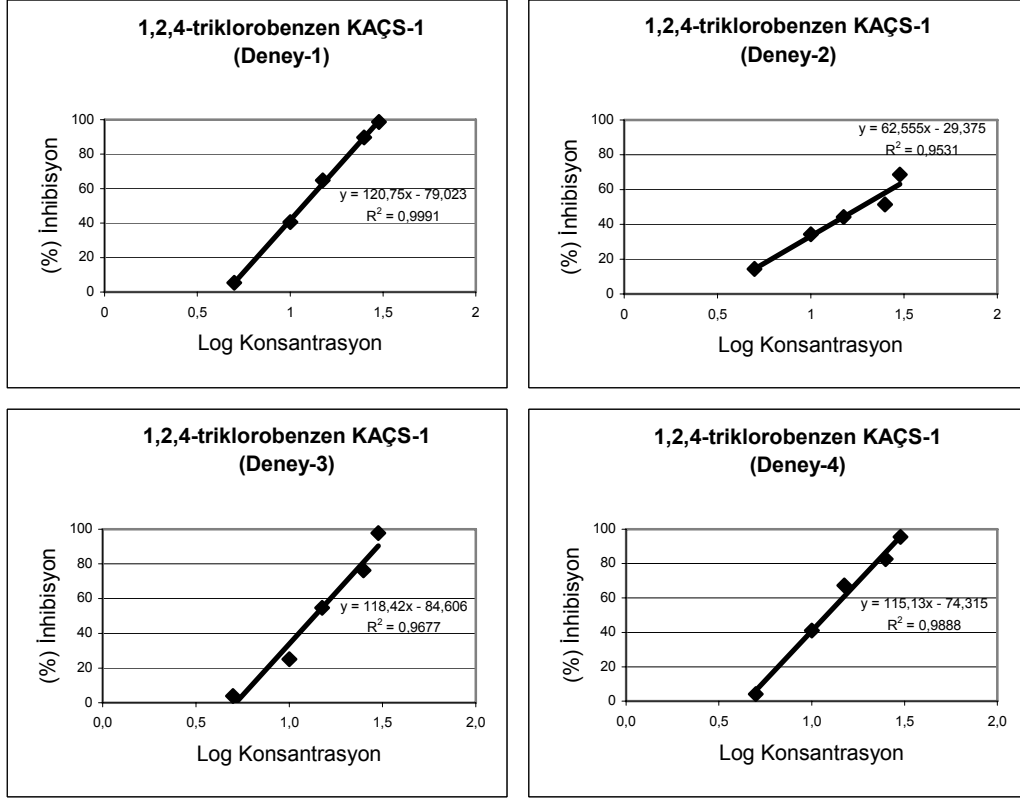


Şekil 4.8. Klasik aktif çamur sistemi-1 için 2,4-diklorofenole ait EC_{50} grafikleri

Çizelge 4.8. Klasik aktif çamur sistemi-1 için 2,4-diklorofenole ait EC_{50} deney sonuçları

KAÇS-1 2,4-diklorofenol	
Deney No	EC_{50} (mg/L)
1	23,070
2	24,520
3	39,280
4	38,541
Ortalama	31,353
Standart Sapma	8,7522
Varyans	76,6009

1,2,4-triklorobenzen

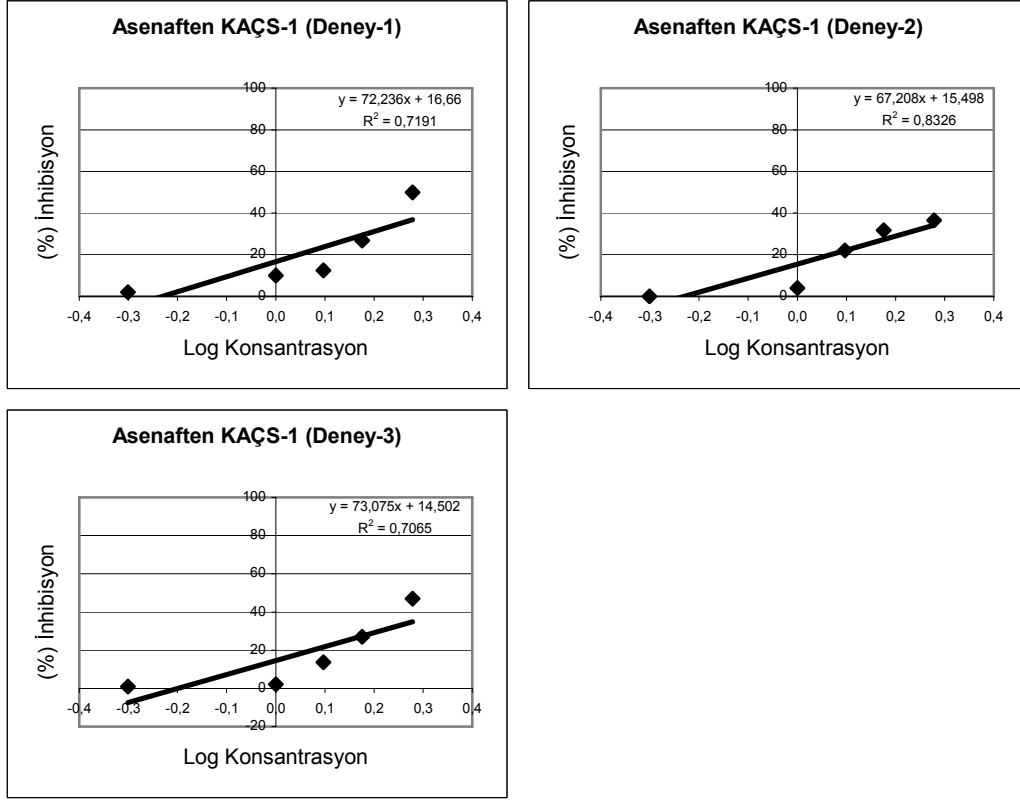


Şekil 4.9. Klasik aktif çamur sistemi -1 için 1,2,4-triklorobenzene ait EC₅₀ grafikleri

Çizelge 4.9. Klasik aktif çamur sistemi-1 için 1,2,4-triklorobenzene ait EC₅₀ deney sonuçları

KAÇS-1 1,2,4-triklorobenzen	
Deney No	EC₅₀ (mg/L)
1	11,710
2	18,570
3	13,690
4	12,020
Ortalama	13,9975
Standart Sapma	3,169936
Varyans	10,04849

Asenaften



Şekil 4.10. Klasik aktif çamur sistemi-1 için asenaftene ait EC_{50} grafikleri

Çizelge 4.10. Klasik aktif çamur sistemi-1 için asenaftene ait EC_{50} deney sonuçları

KAÇS-1 Asenaften	
Deney No	EC_{50} (mg/L)
1	2,89
2	3,26
3	3,06
Ortalama	3,07
Standart Sapma	0,185203
Varyans	0,0343

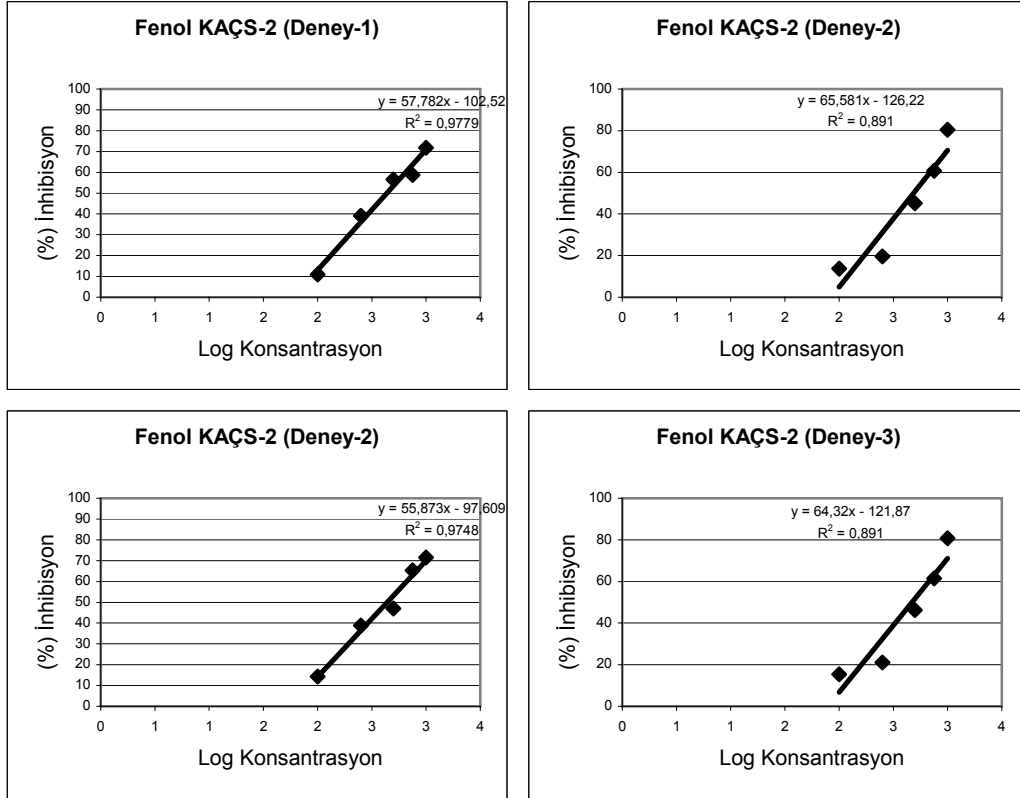
4.1.2. Farklı Çamur Yaşlarında Toksikite Belirleme Testleri

Seçilen sentetik organik bileşiklerin toksisitesi üzerinde çamur yaşının etkisini belirlemek için klasik aktif çamur sisteminin yaşı 8 günden 15 güne yükseltilmiş ve bu sistemden elde edilen biyokütle ile toksisite testleri yürütülmüştür.

4.1.2.1. Klasik Aktif Çamur Sistemi-2 EC₅₀ Deney Bulguları

Çamur yaşı 15 gün olan KAÇS-2 için EC₅₀ belirleme deneyi sonucunda elde edilen grafikler ve bulguları gösteren çizelgeler aşağıda verilmiştir.

Fenol

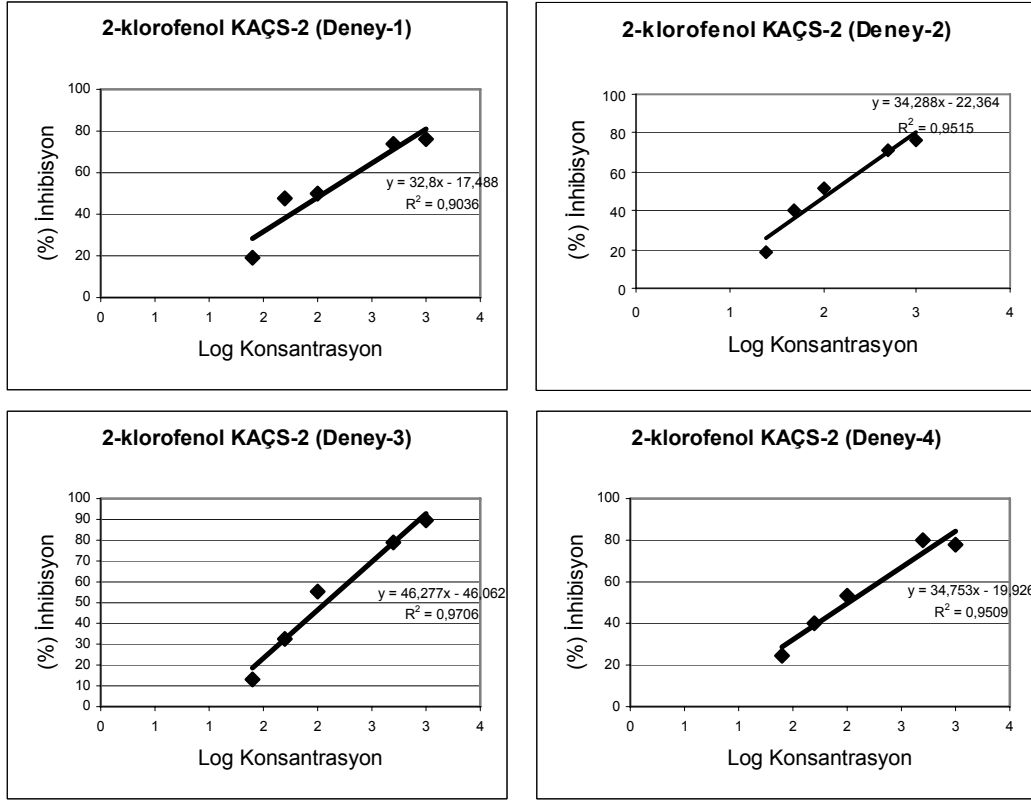


Şekil 4.11. Klasik aktif çamur sistemi-2 için fenola ait EC₅₀ grafikleri

Çizelge 4.11. Klasik aktif çamur sistemi-2 için fenole ait EC₅₀ deney sonuçları

KAÇS-2 Fenol	
Deney No	EC ₅₀ (mg/L)
1	436,000
2	486,500
3	438,400
4	470,011
Ortalama	457,728
Standart Sapma	24,6602
Varyans	608,1259

2-klorofenol

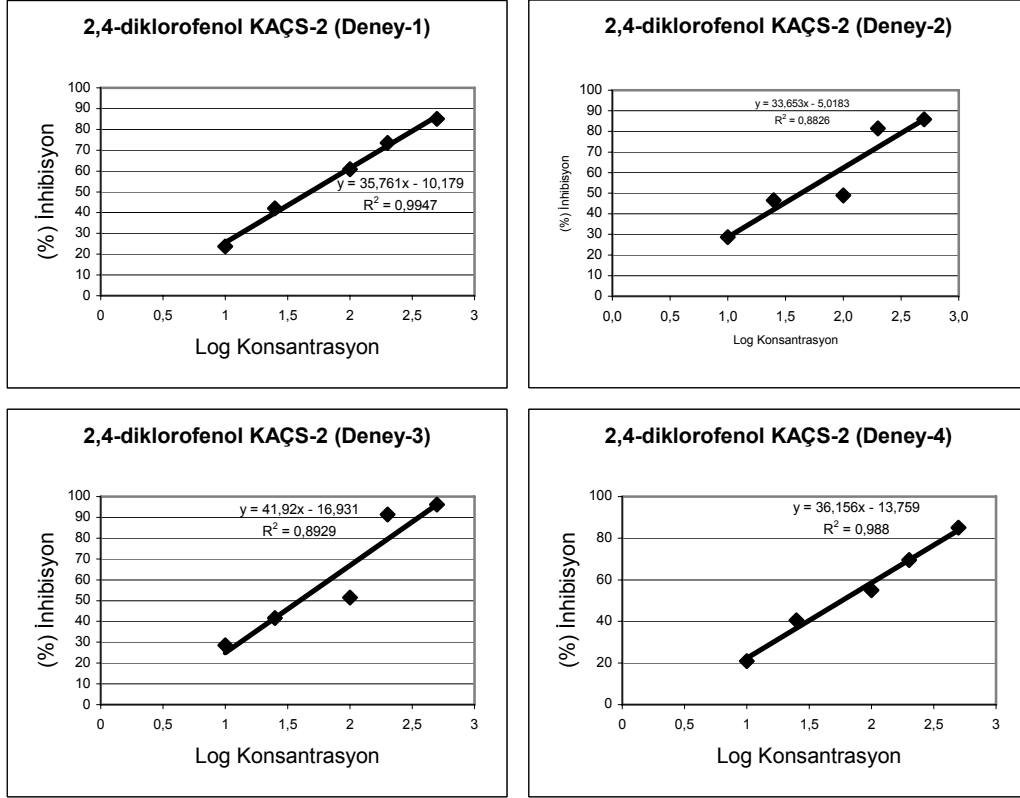


Şekil 4.12. Klasik aktif çamur sistemin-2 için 2-klorofenole ait EC₅₀ grafikleri

Çizelge 4.12. Klasik aktif çamur sistemi-2 için 2-klorofenole ait EC₅₀ deney sonuçları

KAÇS-2 2-klorofenol	
Deney No	EC ₅₀ (mg/L)
1	114,17
2	128,97
3	119,06
4	100,8
Ortalama	115,750
Standart Sapma	11,7150
Varyans	137,2411

2,4-diklorofenol

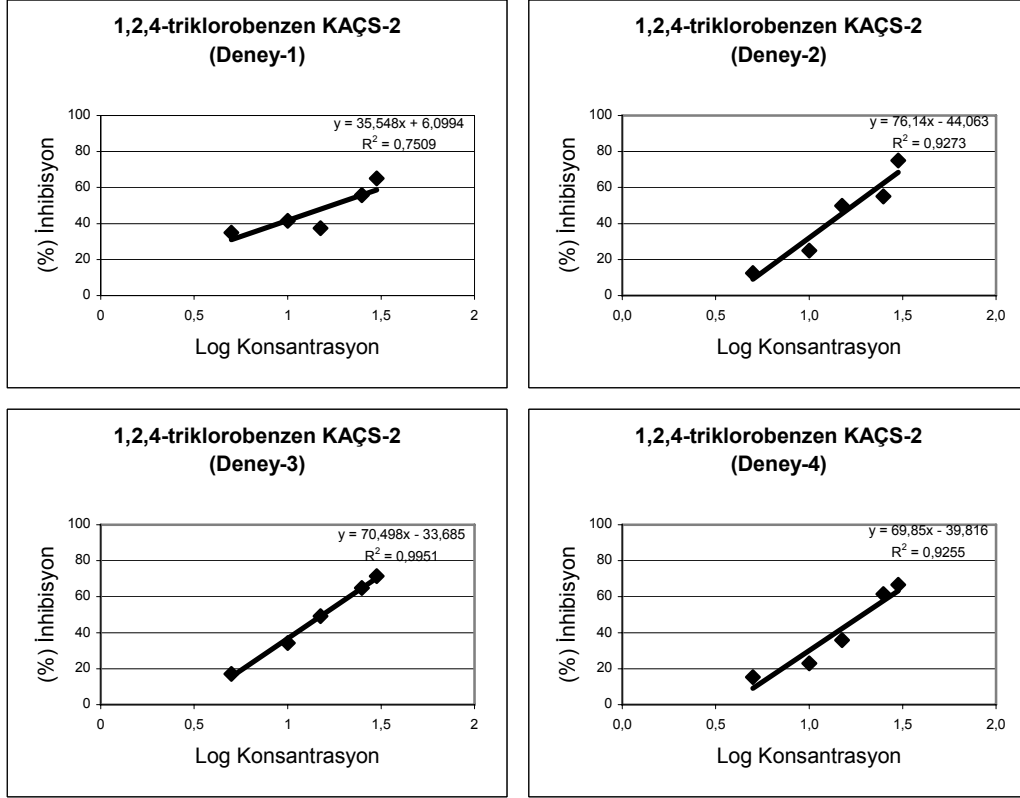


Şekil 4.13. Klasik aktif çamur sistemi-2 için 2,4-diklorofenole ait EC_{50} grafikleri

Çizelge 4.13. Klasik aktif çamur sistemi-2 için 2,4-diklorofenole ait EC_{50} deney sonuçları

KAÇS-2 2,4-diklorofenol	
Deney No	EC_{50} (mg/L)
1	48,170
2	43,140
3	39,500
4	58,000
Ortalama	47,203
Standart Sapma	8,0282
Varyans	64,4515

1,2,4-triklorobenzen



Şekil 4.14. Klasik aktif çamur sistemi-2 için 1,2,4-triklorobenzene ait EC_{50} grafikleri

Çizelge 4.14. Klasik aktif çamur sistemi-2 için 1,2,4-triklorobenzene ait EC_{50} deney sonuçları

KAÇS-2 1,2,4-triklorobenzen	
Deney No	EC_{50} (mg/L)
1	17,17
2	17,19
3	15,38
4	19,31
Ortalama	17,2625
Standart Sapma	1,607262
Varyans	2,583292

Tüm bileşikler için elde edilen EC_{50} değerleri incelendiği zaman, değerlerin KAÇS-1 için elde edilen değerlerden büyük olduğu gözlenmiştir. Asenaften bileşiğinin KAÇS-1 için elde edilen EC_{50} değeri asenaftenin çözünürlük sınırının (1,93 mg/L) üstünde çıkmıştır. Veriler değerlendirildiği zaman KAÇS-2 için de asenaftenin EC_{50} değerinin çözünürlük sınırının üstünde çıkacağı ve diğer test aşamalarına tabi tutulamayacağı için bundan sonraki aşamalarda dikkate alınmamıştır.

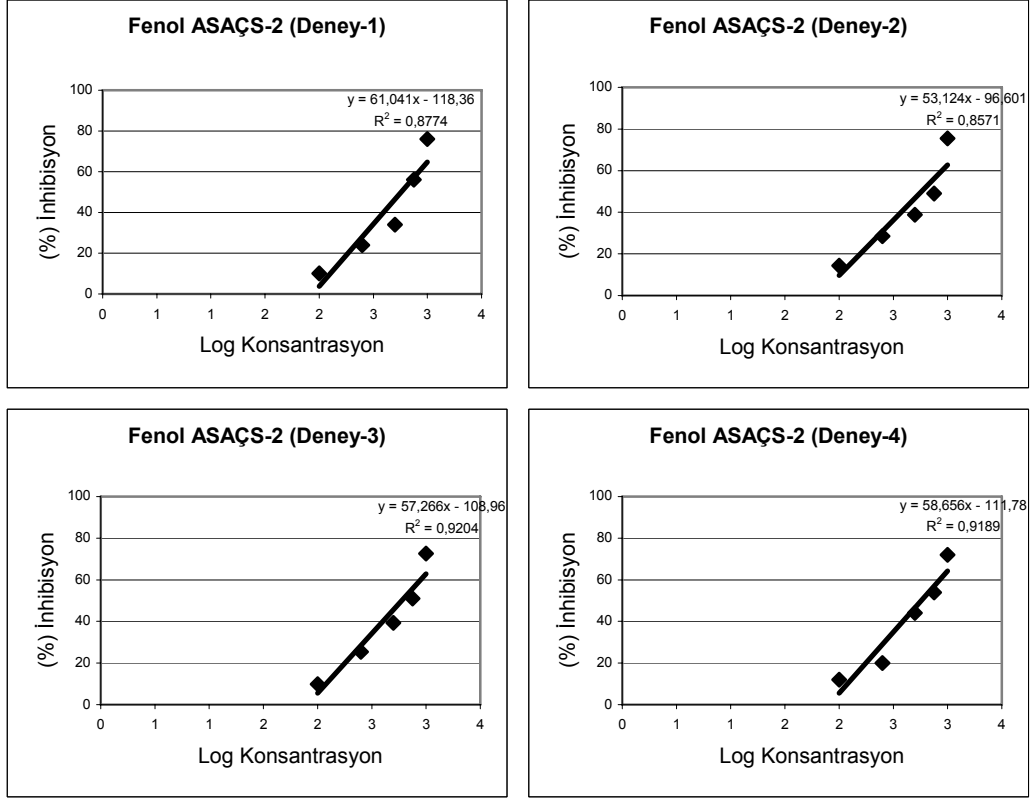
4.1.3. Farklı F/M Oranlarında Toksikite Belirleme Testleri

Seçilen sentetik organik bileşiklerin toksisitesi üzerinde, aerobik seçici ünitesindeki F/M oranlarının etkisini belirlemek için aerobik seçici ünitesinin F/M oranı 12,1 mg KOİ/mg UAKM.gün'den önce 20 mg KOİ/mg UAKM.gün'e yükseltilmiş ve daha sonra da 7 mg KOİ/mg UAKM.gün'e düşürülerek sistemler işletilmiştir.

4.1.3.1. Aerobik Seçicili Aktif Çamur Sistemi-2 EC_{50} Deney Bulguları

Aerobik seçici ünitesindeki F/M oranı 20 mg KOİ/mg UAKM/gün ve çamur yaşı 8 gün olan ASAÇS-2 için EC_{50} belirleme deneyi sonucunda elde edilen grafikler ve bulguları gösteren çizelgeler aşağıda verilmiştir.

Fenol

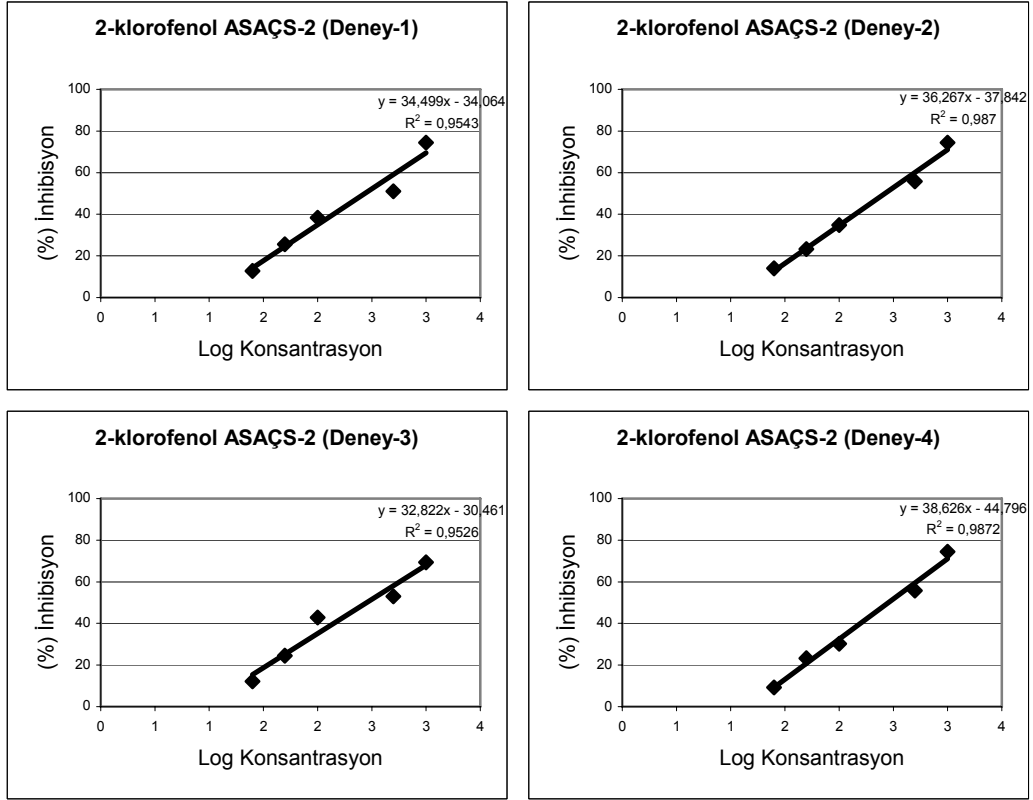


Şekil 4.15. Aerobik seçicili aktif çamur sistem-2 için fenole ait EC₅₀ grafikleri

Çizelge 4.15. Aerobik seçicili aktif çamur sistemi-2 için fenole ait EC₅₀ deney sonuçları

ASAÇS-2 Fenol	
Deney No	EC ₅₀ (mg/L)
1	572,99
2	574,910
3	596,785
4	572,95
Ortalama	579,409
Standart Sapma	11,6202
Varyans	135,0295

2-klorofenol

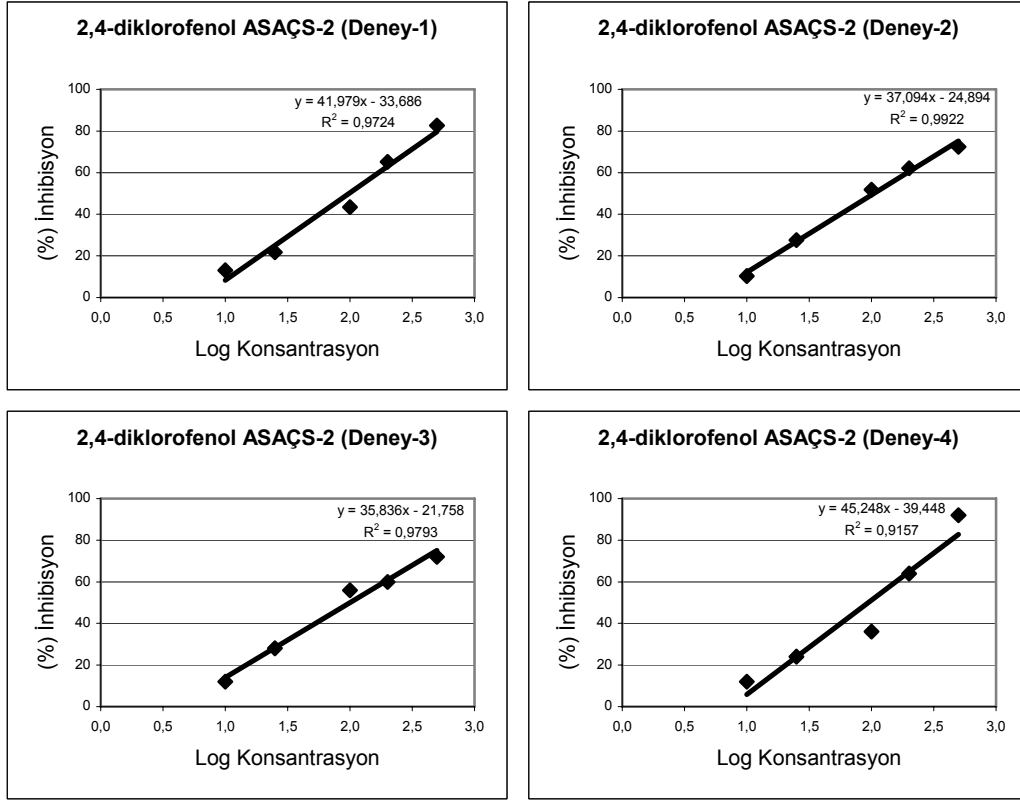


Şekil 4.16. Aerobik seçicili aktif çamur sistemi-2 için 2-klorofenole ait EC₅₀ grafikleri

Çizelge 4.16. Aerobik seçicili aktif çamur sistemi-2 için 2-klorofenole ait EC₅₀ deney sonuçları

ASAÇS-2 2-klorofenol	
Deney No	EC ₅₀ (mg/L)
1	273,34
2	264,297
3	282,77
4	284,578
Ortalama	276,246
Standart Sapma	9,366754
Varyans	87,73608

2,4-diklorofenol

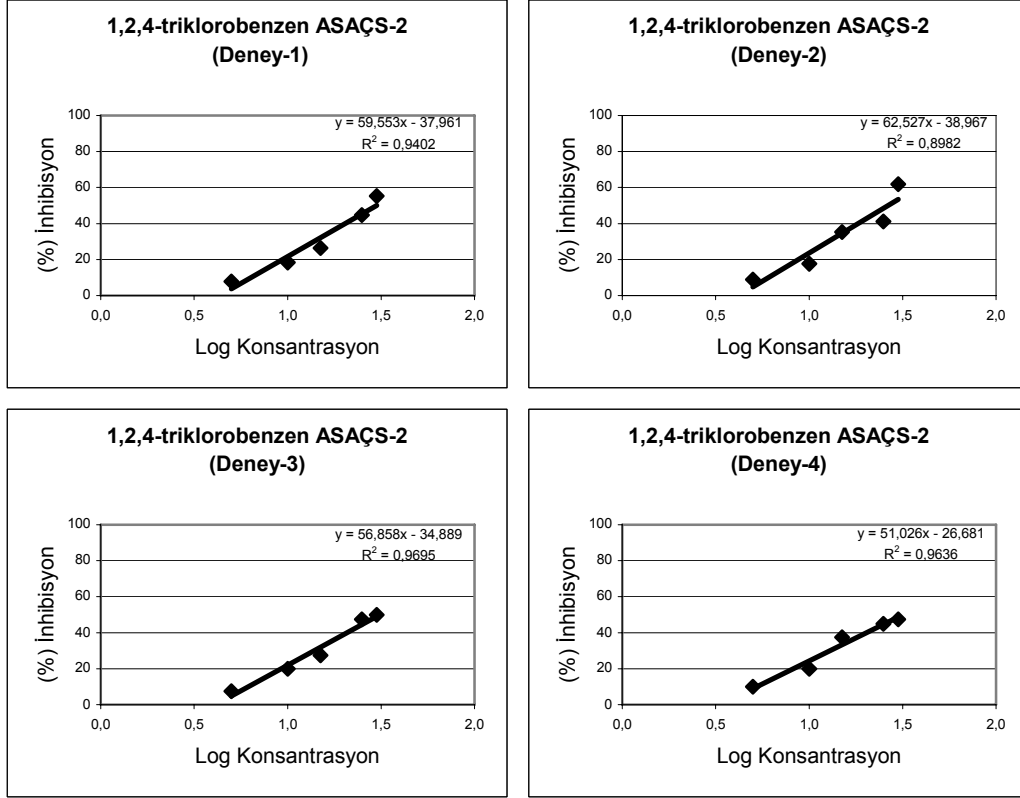


Şekil 4.17. Aerobik seçicili aktif çamur sistemi-2 için 2,4-diklorofenole ait EC₅₀ grafikleri

Çizelge 4.17. Aerobik seçicili aktif çamur sistemi-2 için 2,4-diklorofenole ait EC₅₀ deney sonuçları

ASAÇS-2 2,4-diklorofenol	
Deney No	EC₅₀ (mg/L)
1	98,52
2	104,48
3	100,55
4	94,81
Ortalama	99,590
Standart Sapma	4,0343
Varyans	16,2757

1,2,4-triklorobenzen



Şekil 4.18. Aerobik seçicili aktif çamur sistemi-2 için 1,2,4-triklorobenzen'e ait EC_{50} grafikleri

Çizelge 4.18. Aerobik seçicili aktif çamur sistemi-2 için 1,2,4-triklorobenzen'e ait EC_{50} deney sonuçları

ASAÇS-2 1,2,4-triklorobenzen	
Deney No	EC_{50} (mg/L)
1	29,990
2	26,48
3	31,12
4	31,83
Ortalama	29,855
Standart Sapma	2,3741
Varyans	5,6366

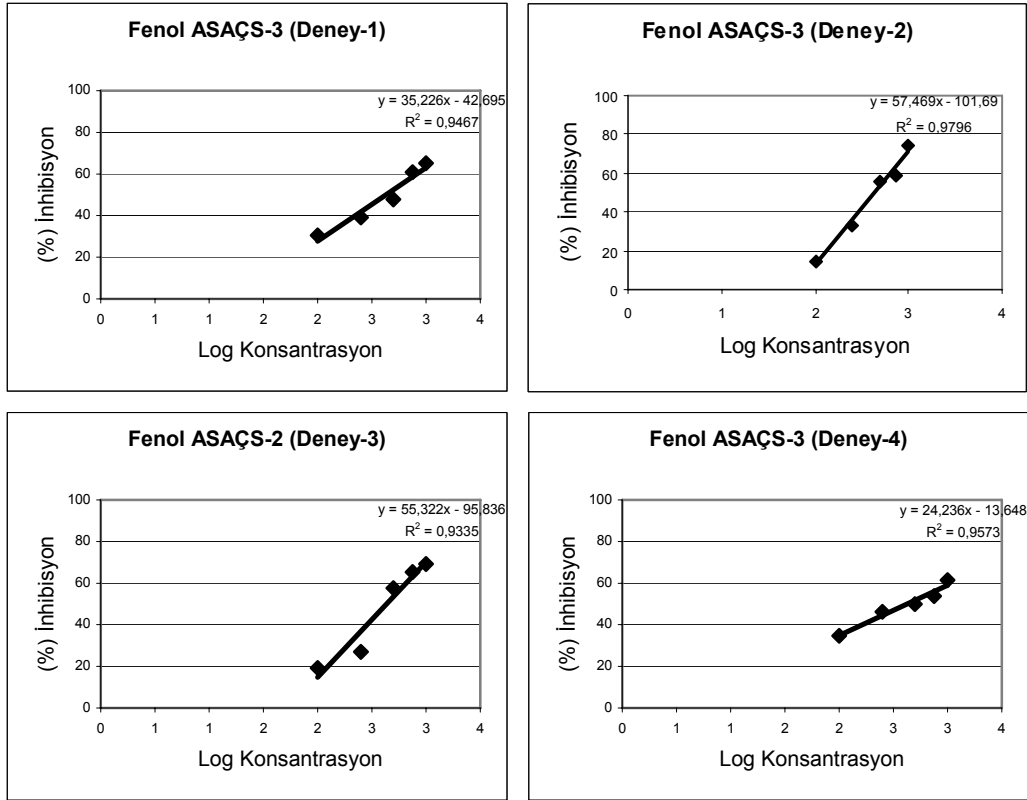
Tüm bileşikler için elde edilen EC_{50} değerleri incelendiği zaman, değerlerin ASAÇS-1 için elde edilen değerlerden büyük olduğu gözlenmiştir. Asenaften bileşiğinin ASAÇS-1 için elde edilen EC_{50} değeri asenaftenin çözünürlük sınırının (1,93 mg/L) üstünde çıkmıştır. Veriler değerlendirildiği zaman ASAÇS-2 için de asenaftenin EC_{50}

değerinin çözünürlük sınırının üstünde çıkacağı ve diğer test aşamalarına tabi tutulamayacağı için bundan sonraki aşamalarda dikkate alınmamıştır.

4.1.3.2. Aerobik Seçicili Aktif Çamur Sistemi-3 EC₅₀ Deney Bulguları

Aerobik seçici ünitesindeki F/M oranı 7 mg KOİ/mg UAKM/gün ve çamur yaşı 8 gün olan ASAÇS-3 için EC₅₀ belirleme deneyi sonucunda elde edilen grafikler ve bulguları gösteren çizelgeler aşağıda verilmiştir.

Fenol

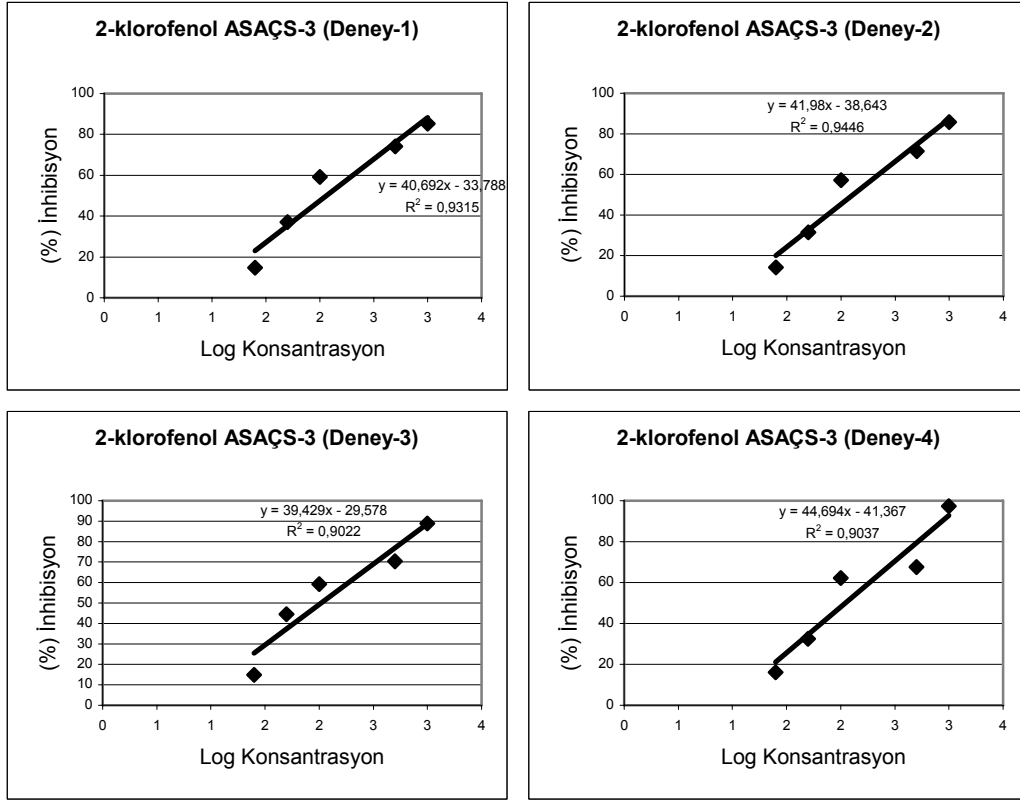


Şekil 4.19. Aerobik seçicili aktif çamur sistemi-3 için fenole ait EC₅₀ grafikleri

Çizelge 4.19. Aerobik seçicili aktif çamur sistemi-3 için fenole ait EC₅₀ deney sonuçları

ASAÇS-3 Fenol	
Deney No	EC ₅₀ (mg/L)
1	427,99
2	436,02
3	432,64
4	422,840
Ortalama	429,873
Standart Sapma	5,7286
Varyans	32,8169

2-klorofenol

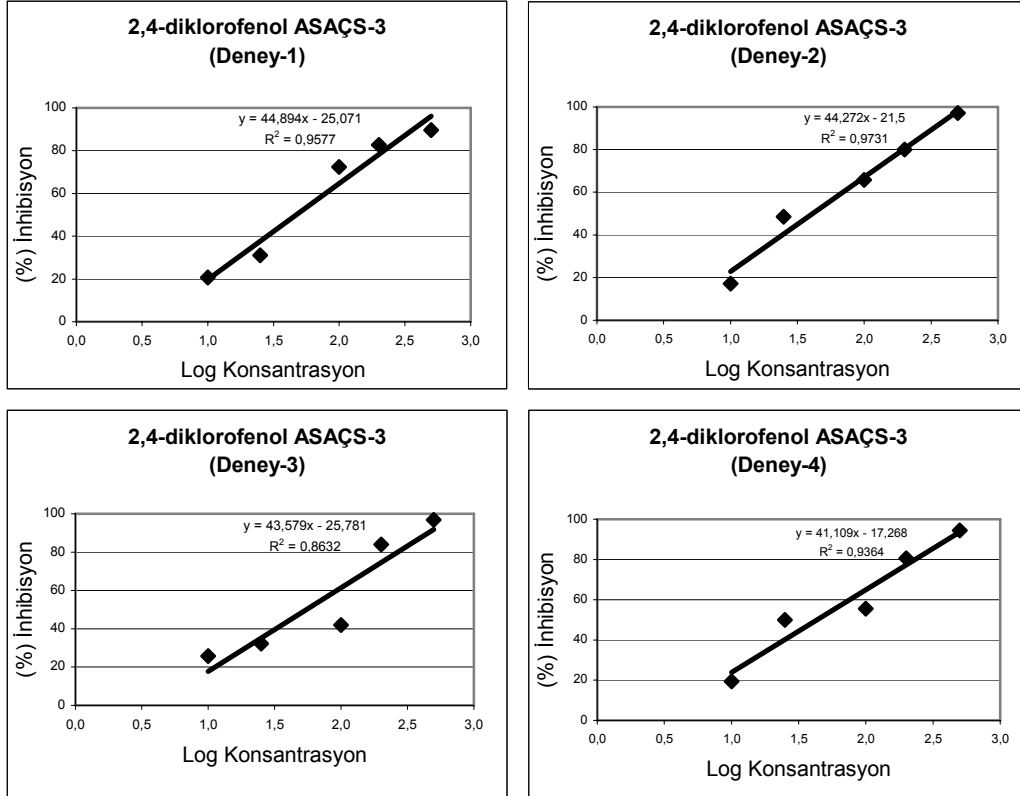


Şekil 4. 20. Aerobik seçicili aktif çamur sistemi-3 için 2-klorofenole ait EC₅₀ grafikleri

Çizelge 4.20. Aerobik seçicili aktif çamur sistemi-3 için 2-klorofenole ait EC₅₀ deney sonuçları

ASAÇS-3 2-klorofenol	
Deney No	EC ₅₀ (mg/L)
1	114,570
2	129,290
3	104,290
4	110,730
Ortalama	114,720
Standart Sapma	10,5989
Varyans	112,3375

2,4-diklorofenol

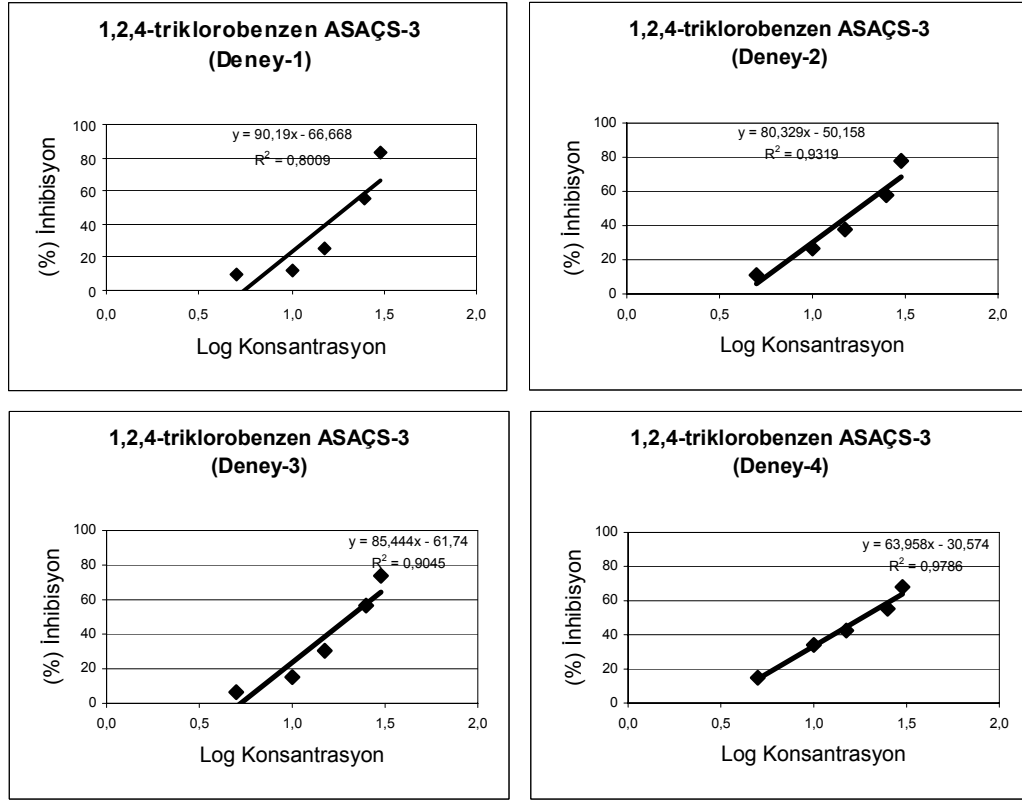


Şekil 4.21. Aerobik seçicili aktif çamur sistemi-3 için 2,4-diklorofenole ait EC₅₀ grafikleri

Çizelge 4.21. Aerobik seçicili aktif çamur sisteminin-3 için 2,4-diklorofenole ait EC₅₀ deney sonuçları

ASAÇS-3 2,4-diklorofenol	
Deney No	EC₅₀ (mg/L)
1	47,009
2	41,210
3	54,820
4	43,280
Ortalama	46,580
Standart Sapma	5,9947
Varyans	35,9362

1,2,4-triklorobenzen



Şekil 4. 22. Aerobik seçicili aktif çamur sistemi-3 için 1,2,4-triklorobenzene ait EC₅₀ grafikleri

Çizelge 4.22. Aerobik seçicili aktif çamur sistemi-3 için 1,2,4-triklorobenzen için EC_{50} deney sonuçları

ASAÇS-3 1,2,4-triklorobenzen	
Deney No	EC_{50} (mg/L)
1	19,66
2	17,65
3	20,31
4	18,18
Ortalama	18,95
Standart Sapma	1,2431948
Varyans	1,5455333

Tüm bileşikler için elde edilen EC_{50} değerleri incelendiği zaman, değerlerin KAÇS-1 için elde edilen değerlerden büyük olduğu gözlenmiştir. Asenaften bileşiğinin KAÇS-1 için elde edilen EC_{50} değeri asenaftenin çözünürlük sınırının (1.93 mg/L) üstünde çıkmıştır. Veriler değerlendirildiği zaman ASAÇS-3 için de asenaftenin EC_{50} değerinin çözünürlük sınırının üstünde çıkacağı ve diğer test aşamalarına tabi tutulamayacağı için bundan sonraki aşamalarda dikkate alınmamıştır.

4.1.4. EC_{50} Değerlerinin Karşılaştırılması

4.1.4.1. Farklı Reaktör Konfigürasyonları İçin EC_{50} Değerlerinin Karşılaştırılması

Farklı reaktör konfigürasyonlarını karşılaştırmak için yapılan deneylerden elde edilen EC_{50} değerleri Çizelge 4.23'de özetlenmiş ve bu değerlerin karşılaştırması Şekil 4.22'te verilmiştir.

Çizelge 4.23. Aerobik seçicili ve klasik aktif çamur sistemlerinden elde edilen EC₅₀ değerleri

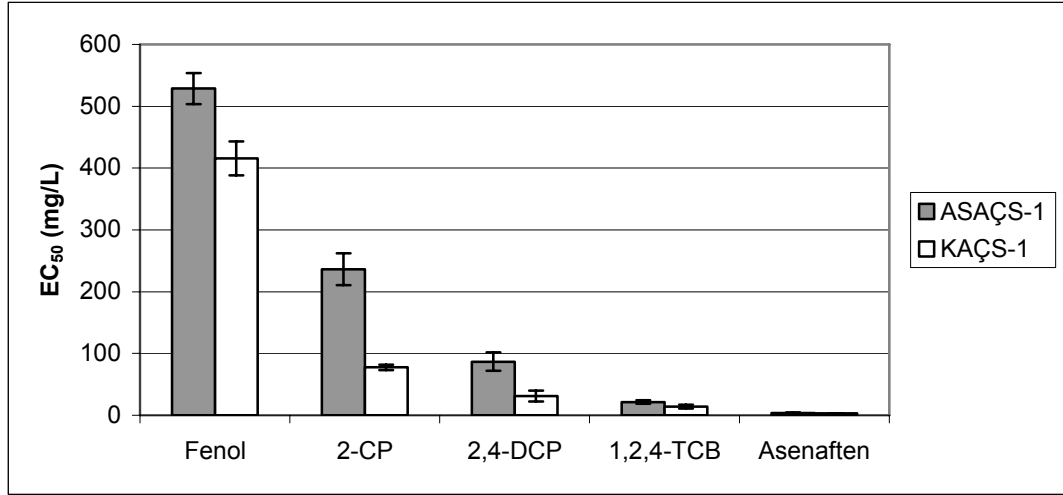
	EC ₅₀ (mg/L)	
	ASAÇS-1 (Θ _c = 8 gün)	KAÇS-1 (Θ _c = 8 gün)
Fenol	528,70±25,37	415,76±24,67
2-klorofenol	236,37±25,56	77,62± 4,52
2,4-diklorofenol	86,92±14,73	31,35±8,75
1,2,4-triklorobenzen	21,35±2,91	14,00±3,17
Asenaften	3,74±0,90	3,07±0,19

Bu sonuçlara göre her bir reaktör için toksisite sıralaması;

Asenaften>1,2,4-triklorobenzen >2,4-diklorofenol >2-klorofenol >fenol şeklindedir.

Aynı çamur yaşında işletilen aerobik seçicili (ASAÇS-1) ve klasik aktif çamur (KAÇS-1) sistemleri karşılaştırıldığında, ASAÇS-1'den alınan biyokütle ile test edilen tüm bileşiklerin (fenol, 2-klorofenol, 2,4-diklorofenol, 1,2,4-triklorobenzen ve asenaften) EC₅₀ değerleri KAÇS-1'den alınan biyokütle ile elde edilen EC₅₀ değerlerinden daha yüksektir. Bu da test bileşiklerinin tümünün KAÇS-1'de, ASAÇS-1'dekinden daha fazla toksik etkiye neden olduğunu göstermektedir (Şekil 4.23).

Bu sonuçlar istatistiksel olarak Null Hipotezi "0 farklılık testi" ile de değerlendirilmiş olup her bir bileşik için aerobik seçicili sistemin üstünlüğü doğrulanmıştır. İstatistiksel değerlendirmeler aşağıdaki gibidir;



Şekil 4. 23. Test bileşiklerinin ASAÇS-1 ve KAÇS-1 sistemlerinde EC_{50} değerleri

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2 - \delta}{\sqrt{\frac{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2}{n_1 + n_2 - 2} \left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} \right)}}$$

\bar{x}_1 = Aerobik seçicili aktif çamur sistemi için bileşiğin EC_{50} değerleri ortalaması

\bar{x}_2 = Klasik aktif çamur sistemi için bileşiğin EC_{50} değerleri ortalaması

S_1^2 = Aerobik seçicili aktif çamur sistemi için bileşiğin EC_{50} değerlerinin varyansı

S_2^2 = Klasik aktif çamur sistemi için bileşiğin EC_{50} değerlerinin varyansı

n_1 = Aerobik seçicili aktif çamur sistemi için bileşiğin EC_{50} değerleri örnek sayısı

n_2 = Klasik aktif çamur sistemi için bileşiğin EC_{50} değerleri örnek sayısı

$\delta = \mu_1 - \mu_2$

$\alpha = 0,05$ önem derecesinde (çift yönlü)

$H_0 = \delta = 0$

$H_1 = \delta \neq 0$

Serbestlik derecesi = $n_1 + n_2 - 2 = 4 + 4 - 2 = 6$

Fenol

$\bar{x}_1 = 528,695$

$\bar{x}_2 = 415,755$

$S_1^2 = 643,6707$

$$S^2_2 = 769,6091$$

$$n_1 = 4$$

$$n_2 = 4$$

$$t = \frac{528,695 - 415,755}{\sqrt{\frac{(4-1)643,6707 + (4-1)769,6091}{4+4-2} \left(\frac{1}{4} + \frac{1}{4}\right)}} = 6,0085$$

$$t_{\text{tablo}} = 2,447 < t_{\text{hesap}} = 6,0085$$

H_0 red edilir.

t testi sonuçlarına göre, fenolün 8 günlük çamur yaşına sahip klasik ve aerobik seçicili aktif çamur sistemlerinden elde edilen kültürlerle olan toksik etkisi karşılaştırıldığında, aerobik seçicili aktif çamur sisteminin istatistiksel olarak daha avantajlı olduğu görülmektedir.

2-Klorofenol

$$\bar{x}_1 = 236,367$$

$$\bar{x}_2 = 77,611$$

$$S^2_1 = 653,2982$$

$$S^2_2 = 20,3561$$

$$n_1 = 4$$

$$n_2 = 4$$

$$t = \frac{236,367 - 77,611}{\sqrt{\frac{(4-1)653,2982 + (4-1)20,3561}{4+4-2} \left(\frac{1}{4} + \frac{1}{4}\right)}} = 12,2332$$

$$t_{\text{tablo}} = 2,447 < t_{\text{hesap}} = 12,2332$$

H_0 red edilir.

t testi sonuçlarına göre, 2-CP'ün 8 günlük çamur yaşına sahip klasik ve aerobik seçicili aktif çamur sistemlerinden elde edilen kültürlerle olan toksik etkisi karşılaştırıldığında, aerobik seçicili aktif çamur sisteminin istatistiksel olarak daha avantajlı olduğu görülmektedir.

2,4-Diklorofenol

$$\bar{x}_1 = 86,923$$

$$\bar{x}_2 = 31,353$$

$$S^2_1 = 217,0963$$

$$S^2_2 = 76,6009$$

$$n_1 = 4$$

$$n_2 = 4$$

$$t = \frac{86,923 - 31,353}{\sqrt{\frac{(4-1)217,0963 + (4-1)76,6009}{4+4-2} \left(\frac{1}{4} + \frac{1}{4}\right)}} = 6,4852$$

$$t_{\text{tablo}} = 2,447 < t_{\text{hesap}} = 6,4852$$

H_0 red edilir.

t testi sonuçlarına göre, 2,4-DCP'ün 8 günlük çamur yaşına sahip klasik ve aerobik seçicili aktif çamur sistemlerinden elde edilen kültürlerle olan toksik etkisi karşılaştırıldığında, aerobik seçicili aktif çamur sisteminin istatistiksel olarak daha avantajlı olduğu görülmektedir.

1,2,4-Triklorobenzen

$$\bar{x}_1 = 21,353$$

$$\bar{x}_2 = 13,9975$$

$$S^2_1 = 8,4956$$

$$S^2_2 = 10,04849$$

$$n_1 = 4$$

$$n_2 = 4$$

$$t = \frac{21,353 - 13,9975}{\sqrt{\frac{(4-1)8,4956 + (4-1)10,04849}{4+4-2} \left(\frac{1}{4} + \frac{1}{4}\right)}} = 3,4162$$

$$t_{\text{tablo}} = 2,447 < t_{\text{hesap}} = 3,4162$$

H_0 red edilir.

t testi sonuçlarına göre, 1,2,4-TCB'nin 8 günlük çamur yaşına sahip klasik ve aerobik seçicili aktif çamur sistemlerinden elde edilen kültürlerle olan toksik etkisi karşılaştırıldığında, aerobik seçicili aktif çamur sisteminin istatistiksel olarak daha avantajlı olduğu görülmektedir.

Asenaften her iki sistemde de çözünürlük sınırının (1,93 mg/L) üzerinde EC₅₀'ye sahip olduğu için diğer testlere tabi tutulmamıştır.

4.1.4.2. Farklı Çamur Yaşlarında EC₅₀ Değerlerinin Karşılaştırılması

Klasik sistemde farklı çamur yaşlarını karşılaştırmak için yapılan deneylerden elde edilen EC₅₀ değerleri Çizelge 4.24'de özetlenmiş ve bu değerlerin karşılaştırması Şekil 4.23'te verilmiştir.

Çizelge 4.24. Farklı çamur yaşlarında işletilen iki reaktörden elde edilen EC₅₀ değerleri

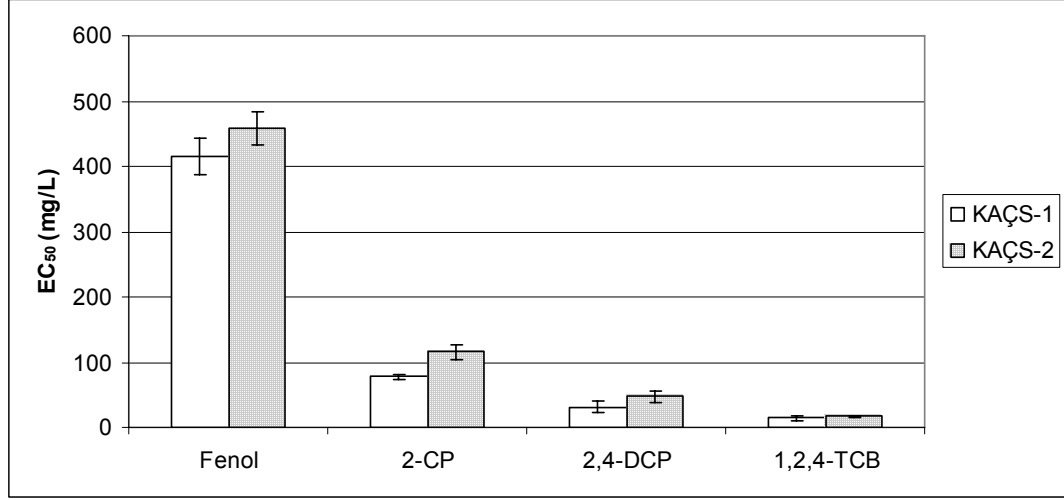
	EC ₅₀ (mg/L)	
	KAÇS-2 (Θ _c = 15 gün)	KAÇS-1 (Θ _c = 8 gün)
Fenol	457,73±24,66	415,76±24,67
2-klorofenol	115,75±11,72	77,62± 4,52
2,4-diklorofenol	47,20±8,03	31,35±8,75
1,2,4-triklorobenzen	17,26±1,61	14,00±3,17

Bu sonuçlara göre her bir reaktör için toksisite sıralaması;

1,2,4-triklorobenzen >2,4-diklorofenol >2-klorofenol >fenol şeklindedir.

Çamur yaşı 8 gün olan KAÇS-1 ve 15 gün olan KAÇS-2 sistemleri karşılaştırıldığında, KAÇS-1'den alınan biyokütle ile test edilen tüm bileşiklerin (fenol, 2-klorofenol, 2,4-diklorofenol ve 1,2,4-triklorobenzen) EC₅₀ değerleri KAÇS-2'den alınan biyokütle ile elde edilen EC₅₀ değerlerinden daha düşüktür. Bu da test

bileşiklerinin KAÇS-1’de, KAÇS-2’dekinden daha fazla toksik etkiye neden olduğunu göstermektedir (Şekil 4.24).



Şekil 4. 24. Test bileşiklerinin KAÇS-1 ve KAÇS-2 sistemlerinde EC₅₀ değerleri

Klasik aktif çamur sisteminin, çamur yaşının artırılması ile toksisitenin ne kadar azaltılacağını görmek amacıyla klasik aktif çamur sisteminin yaşı 15 güne çıkartılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda (Şekil 4.24), tüm bileşiklerin toksik etkisinin çamur yaşının artışı ile azaldığı görülmüştür.

Bu sonuçlar istatistiksel olarak Null Hipotezi “0 farklılık testi” ile de değerlendirilmiş olup her bir bileşik için 15 günlük çamur yaşına sahip klasik sistemin üstünlüğü doğrulanmıştır. İstatistiksel değerlendirmeler aşağıdaki gibidir;

$$\delta = \mu_1 - \mu_2$$

$\alpha = 0,05$ önem derecesinde (çift yönlü)

$$H_0 = \delta = 0$$

$$H_1 = \delta \neq 0$$

$$\text{Serbestlik derecesi} = n_1 + n_2 - 2 = 4 + 4 - 2 = 6$$

Fenol

$$\bar{x}_1 = 457,728$$

$$\bar{x}_2 = 415,755$$

$$S^2_1 = 608,1259$$

$$S^2_2 = 769,6091$$

$$n_1 = 4$$

$$n_2 = 4$$

$$t = \frac{457,728 - 415,755}{\sqrt{\frac{(4-1)608,1259 + (4-1)769,6091}{4+4-2} \left(\frac{1}{4} + \frac{1}{4}\right)}} = 2,2616$$

$$t_{\text{tablo}} = 2,447 > t_{\text{hesap}} = 2,2616$$

H_0 kabul edilir.

t testi sonuçlarına göre, fenolün 8 ve 15 günlük çamur yaşına sahip klasik aktif çamur sistemlerinden elde edilen kültürlerle olan toksik etkisi karşılaştırıldığında, sistemler arasındaki fark istatistiksel olarak önemli değildir.

2-Klorofenol

$$\bar{x}_1 = 115,750$$

$$\bar{x}_2 = 77,611$$

$$S^2_1 = 137,2411$$

$$S^2_2 = 20,3561$$

$$n_1 = 4$$

$$n_2 = 4$$

$$t = \frac{115,750 - 77,611}{\sqrt{\frac{(4-1)137,2411 + (4-1)20,3561}{4+4-2} \left(\frac{1}{4} + \frac{1}{4}\right)}} = 6,0761$$

$$t_{\text{tablo}} = 2,447 < t_{\text{hesap}} = 6,0761$$

H_0 red edilir.

t testi sonuçlarına göre, 2-CP'ün 8 ve 15 günlük çamur yaşına sahip klasik aktif çamur sistemlerinden elde edilen kültürlerle olan toksik etkisi karşılaştırıldığında, 15

günlük çamur yaşına sahip klasik aktif çamur sisteminin istatistiksel olarak daha avantajlı olduğu görülmektedir.

2,4-Diklorofenol

$$\bar{x}_1 = 47,203$$

$$\bar{x}_2 = 31,353$$

$$S^2_1 = 64,4515$$

$$S^2_2 = 76,6009$$

$$n_1 = 4$$

$$n_2 = 4$$

$$t = \frac{47,203 - 31,353}{\sqrt{\frac{(4-1)64,4515 + (4-1)76,6009}{4+4-2} \left(\frac{1}{4} + \frac{1}{4}\right)}} = 2,6691$$

$$t_{\text{tablo}} = 2,447 < t_{\text{hesap}} = 2,6691$$

H_0 red edilir.

t testi sonuçlarına göre, 2,4-DCP'ün 8 ve 15 günlük çamur yaşına sahip klasik aktif çamur sistemlerinden elde edilen kültürlerle olan toksik etkisi karşılaştırıldığında, 15 günlük çamur yaşına sahip klasik aktif çamur sisteminin istatistiksel olarak daha avantajlı olduğu görülmektedir.

1,2,4-Triklorobenzen

$$\bar{x}_1 = 17,2625$$

$$\bar{x}_2 = 13,9975$$

$$S^2_1 = 2,583292$$

$$S^2_2 = 10,04849$$

$$n_1 = 4$$

$$n_2 = 4$$

$$t = \frac{17,2625 - 13,9975}{\sqrt{\frac{(4-1)2,583292 + (4-1)10,04849}{4+4-2} \left(\frac{1}{4} + \frac{1}{4}\right)}} = 1,8373$$

$$t_{\text{tablo}}=2,447 > t_{\text{hesap}}=1,8373$$

H_0 red edilir.

t testi sonuçlarına göre, 1,2,4-TCB'nin 8 ve 15 günlük çamur yaşına sahip klasik aktif çamur sistemlerinden elde edilen kültürlere olan toksik etkisi karşılaştırıldığında, sistemler arasındaki fark istatistiksel olarak önemli değildir.

4.1.4.3. Farklı F/M Oranlarında EC₅₀ Değerlerinin Karşılaştırılması

Aerobik seçicili sistemin daha önce yapılan deneyler sonucu üstünlüğü belirlendiği için bu sistemde farklı işletim koşulları denenmiştir. Bu amaçla, 8 çamur yaşında işletilen aerobik seçicili sistemde, seçici ünitesinde farklı F/M oranlarını karşılaştırmak için yapılan deneylerden elde edilen EC₅₀ değerleri Çizelge 4.25'de özetlenmiş ve bu değerlerin karşılaştırması Şekil 4.24'te verilmiştir.

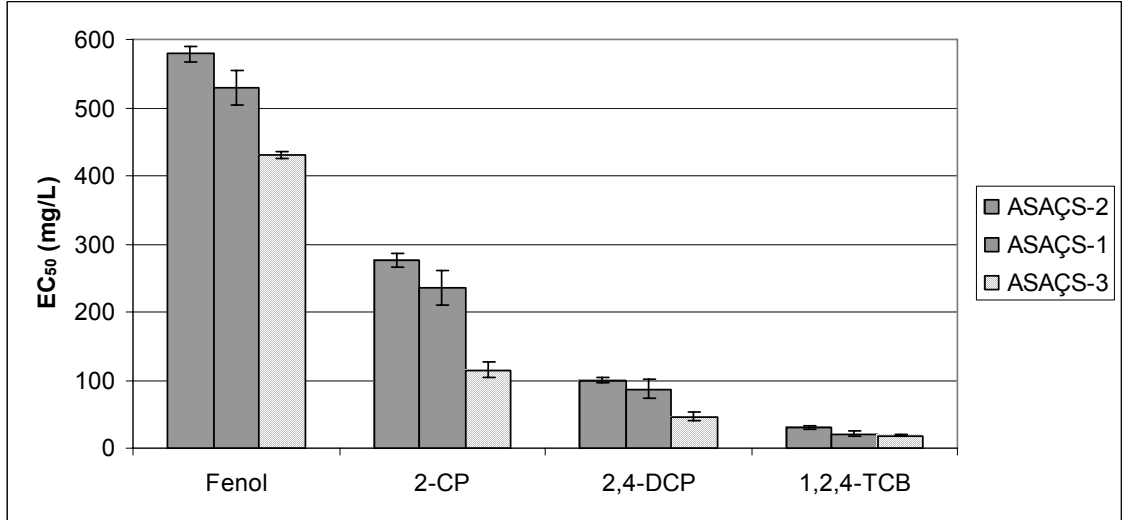
Çizelge 4.25. Farklı F/M oranlarında işletilen reaktörlerden elde edilen EC₅₀ değerleri

	EC ₅₀ (mg/L)		
	ASAÇS-2 (F/M=20 mg KOİ/mg UAKM/gün)	ASAÇS-1 (F/M=12,1 mg KOİ/mg UAKM/gün)	ASAÇS-3 (F/M=7 mg KOİ/mg UAKM/gün)
Fenol	579,41±11,62	528,70±25,37	429,87±5,73
2-klorofenol	276,25±9,37	236,37±25,56	114,72±10,60
2,4-diklorofenol	99,59±4,03	86,92±14,73	46,58±6,00
1,2,4-triklorobenzen	29,86±2,37	21,35±2,91	18,95±1,24

Bu sonuçlara göre her bir reaktör için toksisite sıralaması;

1,2,4-triklorobenzen >2,4-diklorofenol >2-klorofenol >fenol şeklindedir.

Seçici ünitesindeki F/M oranı 12,1 mg KOİ/mg UAKM/gün (ASAÇS-1) iken bu oran 20 mg KOİ/mg UAKM/gün (ASAÇS-2) ve 7 mg KOİ/mg UAKM/gün (ASAÇS-3) olarak değiştirilmiştir. Seçici üniteleri farklı F/M oranlarında olan aerobik seçicili aktif çamur sistemleri karşılaştırıldığında, ASAÇS-2’den alınan biyokütle ile test edilen bileşiklerinin (fenol, 2-klorofenol, 2,4-diklorofenol ve 1,2,4-triklorobenzen) EC₅₀ değerleri, ASAÇS-1 ve ASAÇS-3 için elde edilen EC₅₀ değerlerinden daha yüksektir. Bu da test bileşiklerinin seçici ünitesi F/M oranı en yüksek olan ASAÇS-2’de, diğer iki sistemden (ASAÇS-1 ve ASAÇS-3) daha az toksik etkiye neden olduğunu göstermektedir (Şekil 4.25). Diğer bir ifade ile seçici ünitesi F/M oranının artırılması ile bileşiklerin toksik etkilerinin azaldığı görülmüştür.



Şekil 4. 25. Test bileşiklerinin ASAÇS-1, ASAÇS-2 ve ASAÇS-3 sistemlerinde EC₅₀ değerleri

Seçici ünitesindeki F/M oranının değiştirilmesi ile meydana gelen toksisite değişimleri istatistiksel olarak Null Hipotezi “0 farklılık testi” ile de değerlendirilmiştir. İstatistiksel değerlendirmeler aşağıdaki gibidir;

$$\delta = \mu_1 - \mu_2$$

$\alpha = 0,05$ önem derecesinde (çift yönlü)

$$H_0 = \delta = 0$$

$$H_1 = \delta \neq 0$$

$$\text{Serbestlik derecesi} = n_1 + n_2 - 2 = 4 + 4 - 2 = 6$$

Fenol için ASAÇS-2 ve ASAÇS-1 EC₅₀ değerlerinin farklılığının incelenmesi

$$\bar{x}_1 = 579,409$$

$$\bar{x}_2 = 528,695$$

$$S^2_1 = 135,0295$$

$$S^2_2 = 643,6707$$

$$n_1 = 4$$

$$n_2 = 4$$

$$t = \frac{579,409 - 528,695}{\sqrt{\frac{(4-1)135,0295 + (4-1)643,6707}{4+4-2} \left(\frac{1}{4} + \frac{1}{4}\right)}} = 3,6347$$

$$t_{\text{tablo}} = 2,447 < t_{\text{hesap}} = 3,6347$$

H₀ kabul edilir.

t testi sonuçlarına göre, fenolün ASAÇS-2 ve ASAÇS-1 sistemlerinden elde edilen kültürlerle olan toksik etkisi karşılaştırıldığında, ASAÇS-2'nin istatistiksel olarak daha avantajlı olduğu görülmektedir.

2-Klorofenol için ASAÇS-2 ve ASAÇS-1 EC₅₀ değerlerinin farklılığının incelenmesi

$$\bar{x}_1 = 276,246$$

$$\bar{x}_2 = 236,367$$

$$S^2_1 = 87,73608$$

$$S^2_2 = 653,2982$$

$$n_1 = 4$$

$$n_2 = 4$$

$$t = \frac{276,246 - 236,367}{\sqrt{\frac{(4-1)87,73608 + (4-1)653,2982}{4+4-2} \left(\frac{1}{4} + \frac{1}{4}\right)}} = 2,9299$$

$$t_{\text{tablo}} = 2,447 < t_{\text{hesap}} = 2,9299$$

H₀ red edilir.

t testi sonuçlarına göre, 2-CP'ün ASAÇS-2 ve ASAÇS-1 sistemlerinden elde edilen kültürlere olan toksik etkisi karşılaştırıldığında, ASAÇS-2'nin istatistiksel olarak daha avantajlı olduğu görülmektedir.

2,4-Diklorofenol için ASAÇS-2 ve ASAÇS-1 EC₅₀ değerlerinin farklılığının incelenmesi

$$\bar{x}_1 = 99,590$$

$$\bar{x}_2 = 86,923$$

$$S^2_1 = 16,2757$$

$$S^2_2 = 217,0963$$

$$n_1 = 4$$

$$n_2 = 4$$

$$t = \frac{99,590 - 86,923}{\sqrt{\frac{(4-1)16,2757 + (4-1)217,0963}{4+4-2} \left(\frac{1}{4} + \frac{1}{4}\right)}} = 1,6584$$

$$t_{\text{tablo}} = 2,447 > t_{\text{hesap}} = 1,6584$$

H₀ red edilir.

t testi sonuçlarına göre, 2,4-DCP'ün ASAÇS-2 ve ASAÇS-1 sistemlerinden elde edilen kültürlere olan toksik etkisi karşılaştırıldığında, sistemler arasındaki fark istatistiksel olarak önemli değildir.

1,2,4-Triklorobenzen için ASAÇS-2 ve ASAÇS-1 EC₅₀ değerlerinin farklılığının incelenmesi

$$\bar{x}_1 = 29,855$$

$$\bar{x}_2 = 21,353$$

$$S^2_1 = 5,6366$$

$$S^2_2 = 8,4956$$

$$n_1 = 4$$

$$n_2 = 4$$

$$t = \frac{29,855 - 21,353}{\sqrt{\frac{(4-1)5,6366 + (4-1)8,4956}{4+4-2} \left(\frac{1}{4} + \frac{1}{4}\right)}} = 4,5232$$

$$t_{\text{tablo}}=2,447 < t_{\text{hesap}}=4,5232$$

H_0 red edilir.

t testi sonuçlarına göre, 1,2,4-TCB'nin ASAÇS-2 ve ASAÇS-1 sistemlerinden elde edilen kültürlere olan toksik etkisi karşılaştırıldığında, ASAÇS-2'nin istatistiksel olarak daha avantajlı olduğu görülmektedir.

Fenol için ASAÇS-1 ve ASAÇS-3 EC₅₀ değerlerinin farklılığının incelenmesi

$$\bar{x}_1 = 528,695$$

$$\bar{x}_2 = 429,873$$

$$S^2_1 = 643,6707$$

$$S^2_2 = 32,8169$$

$$n_1 = 4$$

$$n_2 = 4$$

$$t = \frac{528,695 - 429,873}{\sqrt{\frac{(4-1)643,6707 + (4-1)32,8169}{4+4-2} \left(\frac{1}{4} + \frac{1}{4}\right)}} = 7,5990$$

$$t_{\text{tablo}}=2,447 < t_{\text{hesap}}=7,5990$$

H_0 kabul edilir.

t testi sonuçlarına göre, fenolün ASAÇS-1 ve ASAÇS-3 sistemlerinden elde edilen kültürlere olan toksik etkisi karşılaştırıldığında, ASAÇS-1'in istatistiksel olarak daha avantajlı olduğu görülmektedir.

2-Klorofenol için ASAÇS-1 ve ASAÇS-3 EC₅₀ değerlerinin farklılığının incelenmesi

$$\bar{x}_1 = 236,367$$

$$\bar{x}_2 = 114,720$$

$$S^2_1 = 653,2982$$

$$S^2_2 = 112,3375$$

$$n_1 = 4$$

$$n_2 = 4$$

$$t = \frac{236,367 - 114,720}{\sqrt{\frac{(4-1)653,2982 + (4-1)112,3375}{4+4-2} \left(\frac{1}{4} + \frac{1}{4}\right)}} = 8,7927$$

$$t_{\text{tablo}} = 2,447 < t_{\text{hesap}} = 8,7927$$

H₀ red edilir.

t testi sonuçlarına göre, 2-CP'ün ASAÇS-1 ve ASAÇS-3 sistemlerinden elde edilen kültürlerle olan toksik etkisi karşılaştırıldığında, ASAÇS-1'in istatistiksel olarak daha avantajlı olduğu görülmektedir.

2,4-Diklorofenol için ASAÇS-1 ve ASAÇS-3 EC₅₀ değerlerinin farklılığının incelenmesi

$$\bar{x}_1 = 86,923$$

$$\bar{x}_2 = 46,580$$

$$S^2_1 = 217,0963$$

$$S^2_2 = 35,9362$$

$$n_1 = 4$$

$$n_2 = 4$$

$$t = \frac{86,923 - 46,580}{\sqrt{\frac{(4-1)217,0963 + (4-1)35,9362}{4+4-2} \left(\frac{1}{4} + \frac{1}{4}\right)}} = 5,0724$$

$$t_{\text{tablo}} = 2,447 < t_{\text{hesap}} = 5,0724$$

H₀ red edilir.

t testi sonuçlarına göre, 2,4-DCP'ün ASAÇS-1 ve ASAÇS-3 sistemlerinden elde edilen kültürlere olan toksik etkisi karşılaştırıldığında, ASAÇS-1'in istatistiksel olarak daha avantajlı olduğu görülmektedir.

1,2,4-Triklorobenzen için ASAÇS-1 ve ASAÇS-3 EC₅₀ değerlerinin farklılığının incelenmesi

$$\bar{x}_1 = 21,353$$

$$\bar{x}_2 = 18,95$$

$$S^2_1 = 8,4956$$

$$S^2_2 = 1,5455333$$

$$n_1 = 4$$

$$n_2 = 4$$

$$t = \frac{21,353 - 18,95}{\sqrt{\frac{(4-1)8,4956 + (4-1)1,5455333}{4+4-2} \left(\frac{1}{4} + \frac{1}{4}\right)}} = 1,5167$$

$$t_{\text{tablo}} = 2,447 > t_{\text{hesap}} = 1,5167$$

H₀ red edilir.

t testi sonuçlarına göre, 1,2,4-TCB'nin ASAÇS-1 ve ASAÇS-3 sistemlerinden elde edilen kültürlere olan toksik etkisi karşılaştırıldığında, sistemler arasındaki fark istatistiksel olarak önemli değildir.

Fenol için ASAÇS-2 ve ASAÇS-3 EC₅₀ değerlerinin farklılığının incelenmesi

$$\bar{x}_1 = 579,409$$

$$\bar{x}_2 = 429,873$$

$$S^2_1 = 135,0295$$

$$S^2_2 = 32,8169$$

$$n_1 = 4$$

$$n_2 = 4$$

$$t = \frac{579,409 - 429,873}{\sqrt{\frac{(4-1)135,0295 + (4-1)32,8169}{4+4-2} \left(\frac{1}{4} + \frac{1}{4}\right)}} = 23,085$$

$$t_{\text{tablo}}=2,447 < t_{\text{hesap}}=23,085$$

H_0 kabul edilir.

t testi sonuçlarına göre, fenolün ASAÇS-2 ve ASAÇS-3 sistemlerinden elde edilen kültürlerle olan toksik etkisi karşılaştırıldığında, ASAÇS-2'nin istatistiksel olarak daha avantajlı olduğu görülmektedir.

2-Klorofenol için ASAÇS-2 ve ASAÇS-3 EC_{50} değerlerinin farklılığının incelenmesi

$$\bar{x}_1 = 276,246$$

$$\bar{x}_2 = 114,720$$

$$S^2_1 = 87,73608$$

$$S^2_2 = 112,3375$$

$$n_1 = 4$$

$$n_2 = 4$$

$$t = \frac{276,246 - 114,720}{\sqrt{\frac{(4-1)87,73608 + (4-1)112,3375}{4+4-2} \left(\frac{1}{4} + \frac{1}{4}\right)}} = 22,839$$

$$t_{\text{tablo}}=2,447 < t_{\text{hesap}} = 22,839$$

H_0 red edilir.

t testi sonuçlarına göre, 2-CP'ün ASAÇS-2 ve ASAÇS-3 sistemlerinden elde edilen kültürlerle olan toksik etkisi karşılaştırıldığında, ASAÇS-2'nin istatistiksel olarak daha avantajlı olduğu görülmektedir.

2,4-Diklorofenol için ASAÇS-2 ve ASAÇS-3 EC_{50} değerlerinin farklılığının incelenmesi

$$\bar{x}_1 = 99,590$$

$$\bar{x}_2 = 46,580$$

$$S^2_1 = 16,2757$$

$$S^2_2 = 35,9362$$

$$n_1 = 4$$

$$n_2 = 4$$

$$t = \frac{99,590 - 46,580}{\sqrt{\frac{(4-1)16,2757 + (4-1)35,9362}{4+4-2} \left(\frac{1}{4} + \frac{1}{4}\right)}} = 14,672$$

$$t_{\text{tablo}} = 2,447 < t_{\text{hesap}} = 14,672$$

H_0 red edilir.

t testi sonuçlarına göre, 2,4-DCP'ün ASAÇS-2 ve ASAÇS-3 sistemlerinden elde edilen kültürlere olan toksik etkisi karşılaştırıldığında, ASAÇS-2'nin istatistiksel olarak daha avantajlı olduğu görülmektedir.

1,2,4-Triklorobenzen için ASAÇS-2 ve ASAÇS-3 EC₅₀ değerlerinin farklılığının incelenmesi

$$\bar{x}_1 = 29,855$$

$$\bar{x}_2 = 18,95$$

$$S^2_1 = 5,6366$$

$$S^2_2 = 1,5455333$$

$$n_1 = 4$$

$$n_2 = 4$$

$$t = \frac{29,855 - 18,95}{\sqrt{\frac{(4-1)5,6366 + (4-1)1,5455333}{4+4-2} \left(\frac{1}{4} + \frac{1}{4}\right)}} = 8,1382$$

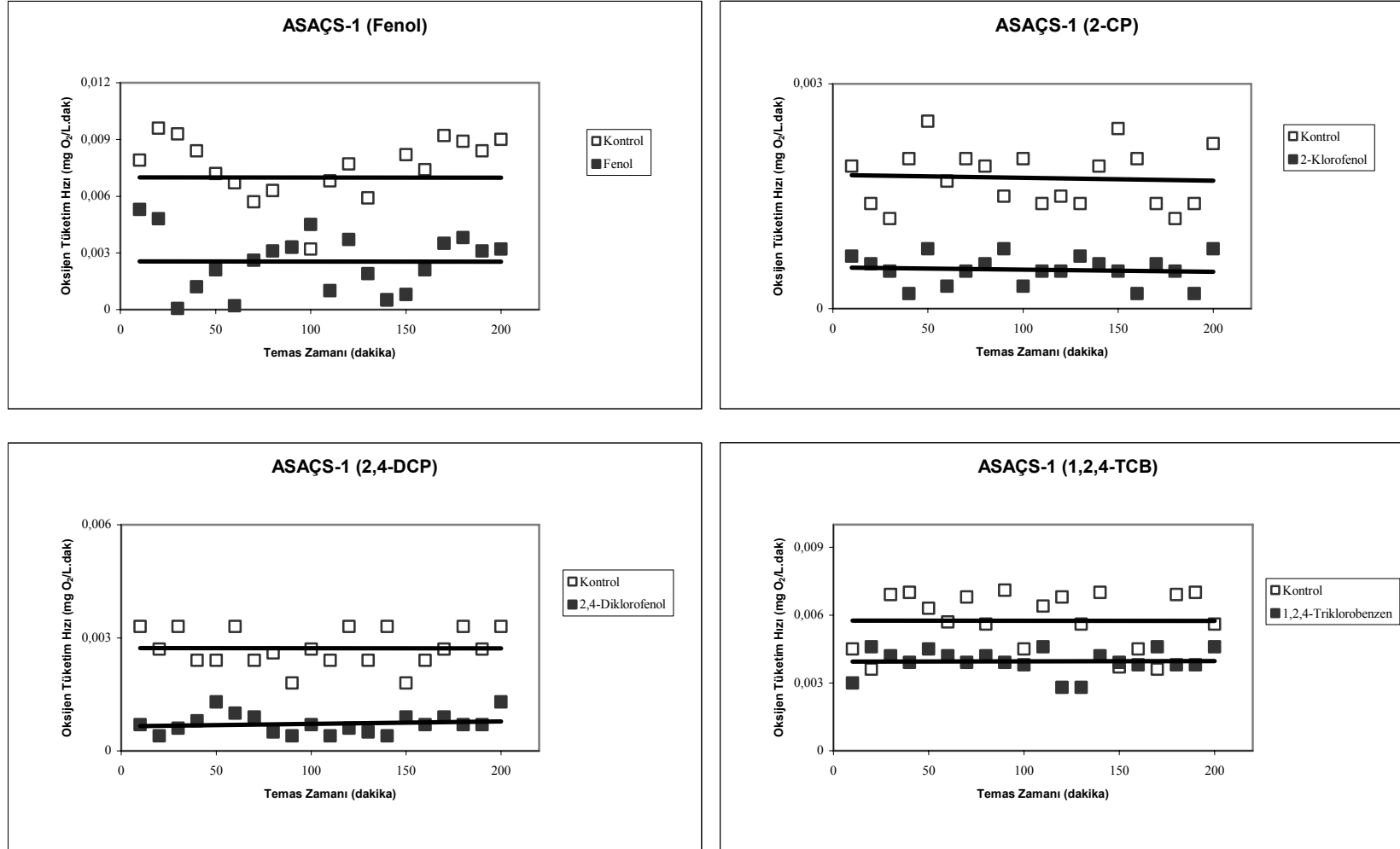
$$t_{\text{tablo}} = 2,447 < t_{\text{hesap}} = 8,1382$$

H_0 red edilir.

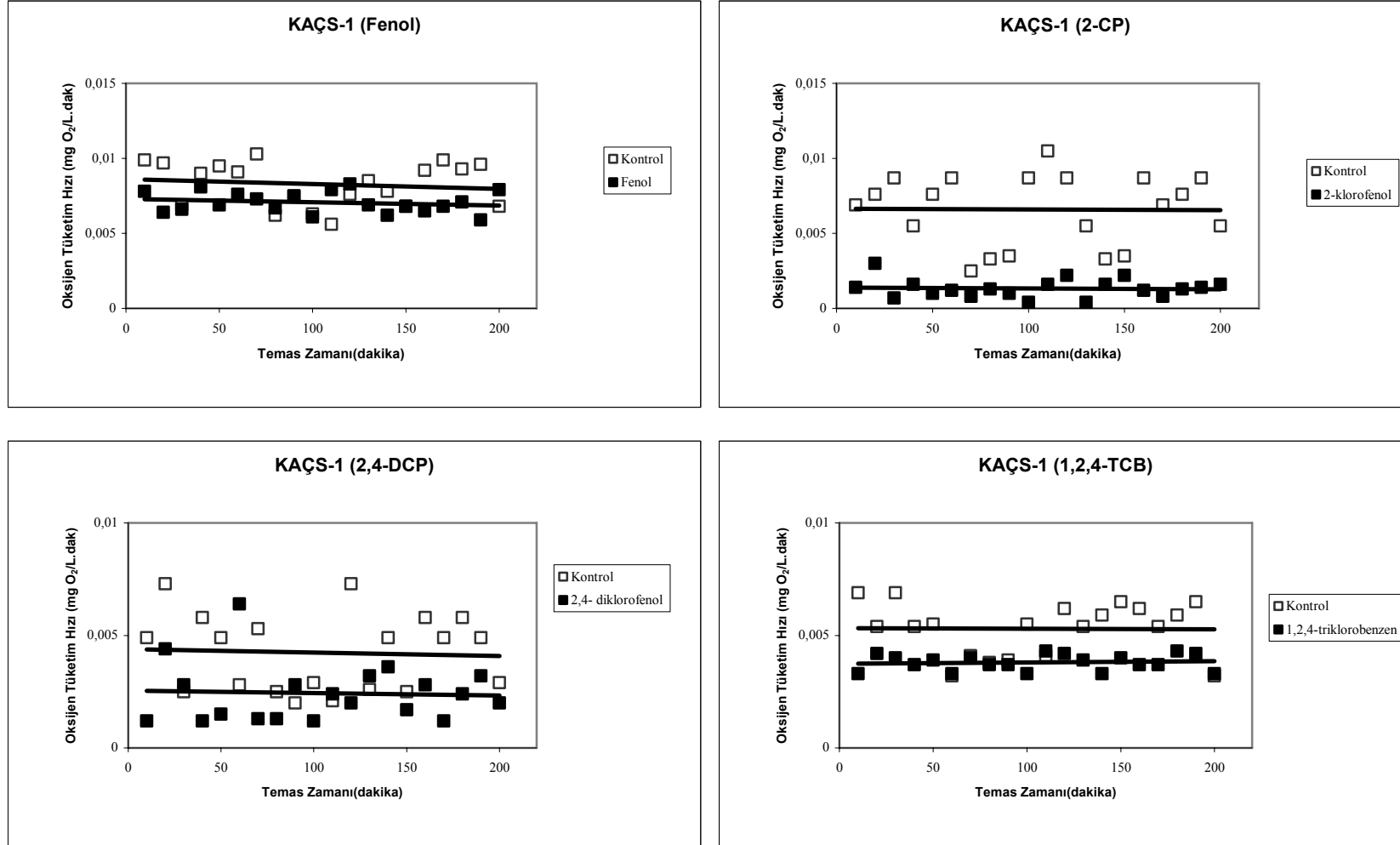
t testi sonuçlarına göre, 1,2,4-TCB'nin ASAÇS-2 ve ASAÇS-3 sistemlerinden elde edilen kültürlere olan toksik etkisi karşılaştırıldığında, ASAÇS-2'nin istatistiksel olarak daha avantajlı olduğu görülmektedir.

4.2. Zaman Etkisi Testi (Stabilite)

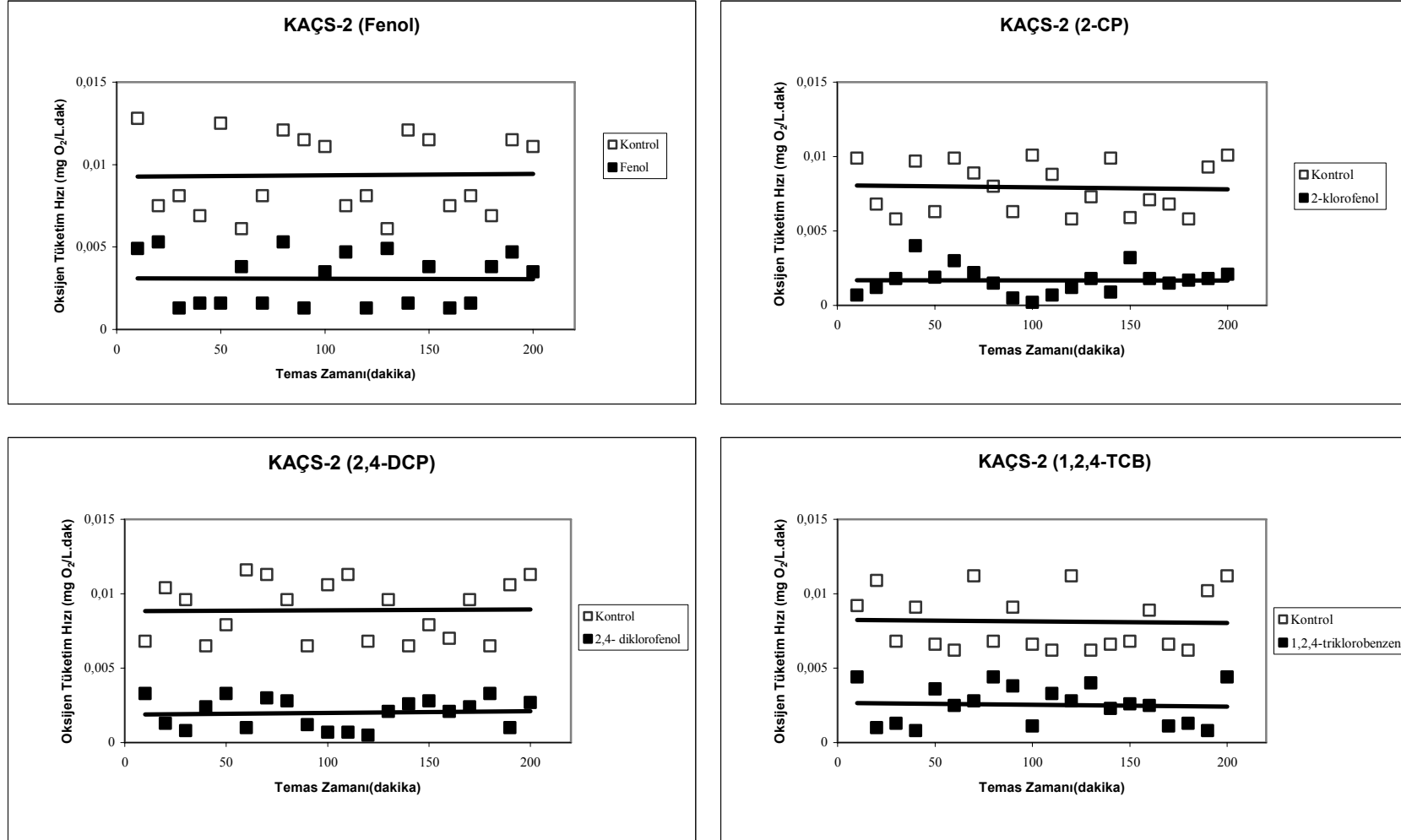
Bir bileşimin, hedef mikroorganizmalara olan toksik etkisi, bazı mikroorganizmaların toksik etkilerini hemen, bazılarının da daha uzun sürede göstermesi nedeni ile temas süresine bağlıdır (Volskay 1988). Burada uygulanan zaman etkisi testine toksisitenin zamana karşı stabilitesini gösterdiği için stabilite testi olarak anılacaktır. Eğer kinetik testler inhibitörün tepkisinin kararlı olmadığı bir süreçte gerçekleştirilirse, belirlenen oksijen tüketim hızları tutarlı olmazsa, sonuçta elde edilen Monod tipi eğrilerden kinetik katsayıların tahmini olanaksız hale gelir. Uygulanan kinetik testler süresince bileşimin sabit bir inhibitör tepki vermesi kinetik testlerin doğru bir şekilde değerlendirilmesi açısından önemlidir. Her bir inhibitör bileşik için yeterli kinetik analiz verisinin elde edilmesi için kinetik testlerin tamamlanması yaklaşık 3-4 saat sürmektedir. Bu nedenle, test bileşiklerinin kinetik testlere uygunluğu gösterilmek üzere 120-200 dakika süresince zaman etkisi testleri uygulanmış (Volskay ve Grady 1988) ve elde edilen sonuçlar aşağıda grafik halinde verilmiştir (Şekil 4.26-4.30). Zaman etkisi testleri, seçilen tüm bileşikler için daha sonra uygulanacak kinetik testler için uygun olduğunu göstermiştir. Kontrol ve test reaktörleri için çizilen grafiklerin eğimlerinin istatistiksel karşılaştırması yapılmamıştır çünkü müsaade edilebilir farklılar konusunda nicel ifadeler elde etmek mümkün değildir. Sonuçların değerlendirilmesinde analizi yapan araştırmacının deneysel yargısı, grafiklerin uygunluğu konusundaki en iyi indikatördür.



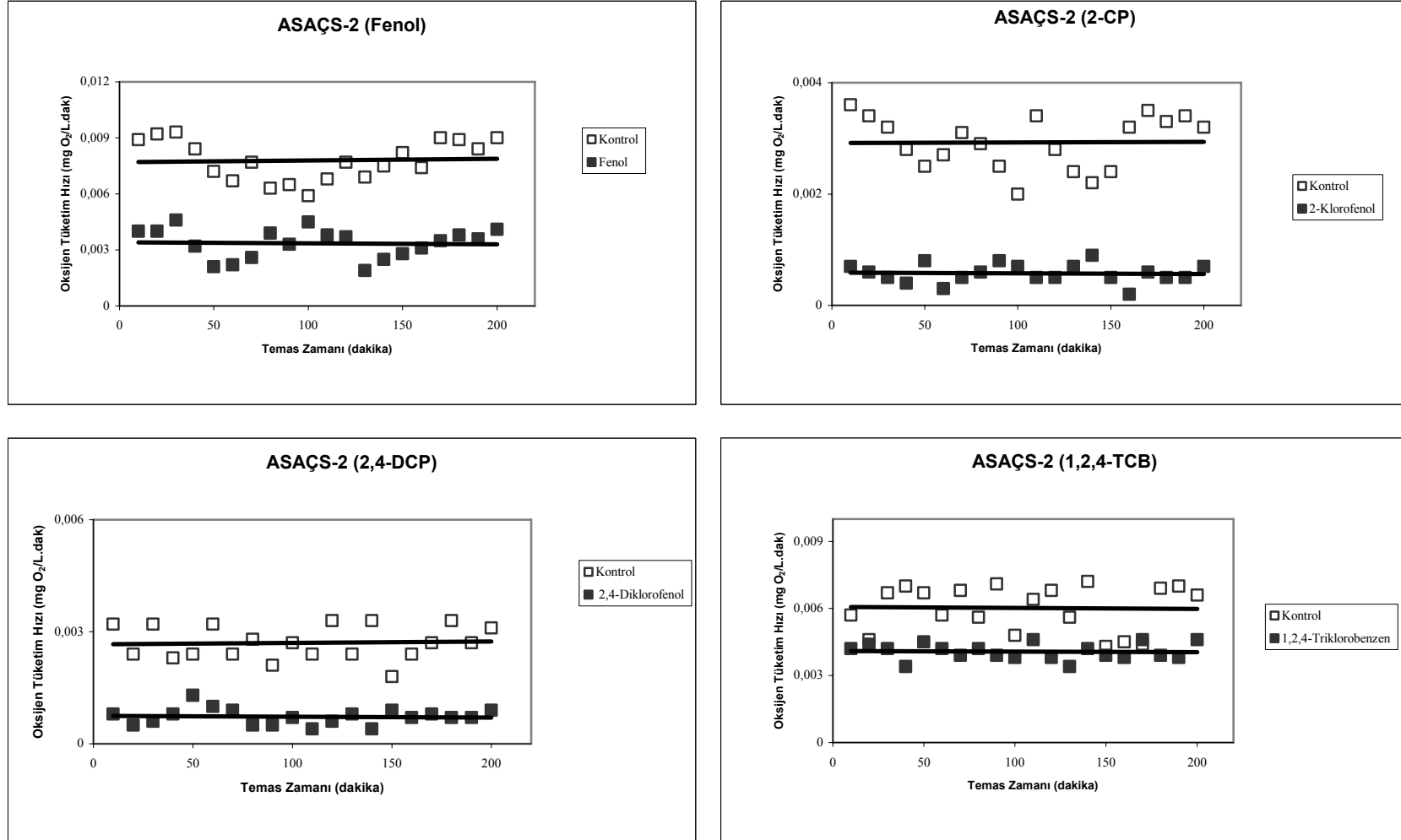
Şekil 4. 26. ASAÇS-1 için zaman etkisi testi



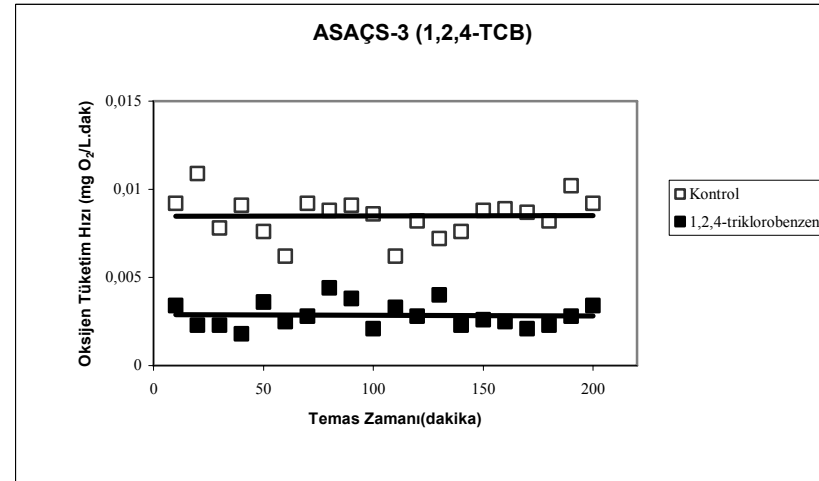
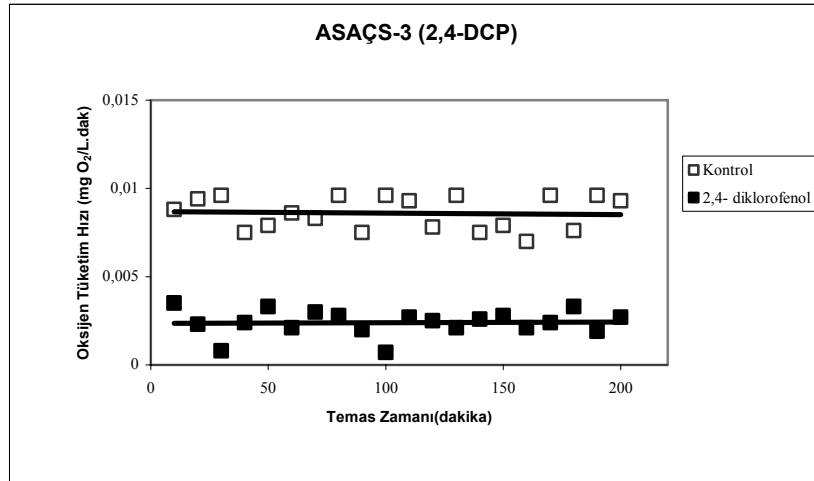
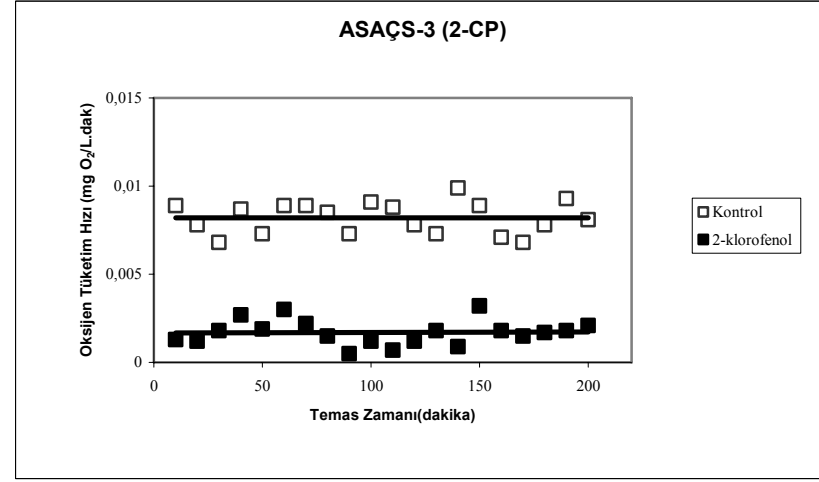
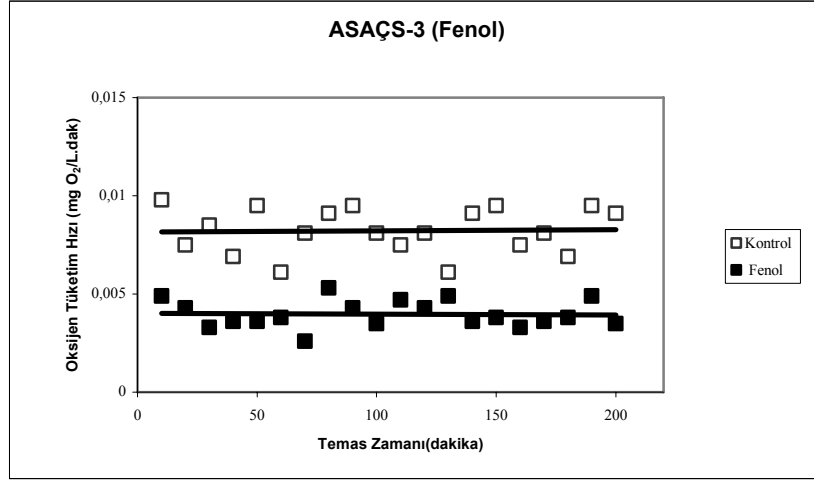
Şekil 4. 27. KAÇS-1 için zaman etkisi testi



Şekil 4. 28. KAÇS-2 için KAÇS-2 etki zaman testi



Şekil 4. 29. ASAÇS-2 için zaman etkisi testi



Şekil 4. 30.ASAÇS-3 için zaman etkisi testi

4.3. RİKA Analizleri (Kinetik Belirleme)

Laboratuar ölçekli reaktörlerde, her bir bileşiğe ait veri grafikleri çizilmiştir. Veri grafikleri, kontrol ve test edilen her bir inhibitör konsantrasyonu için bütirik asit konsantrasyonuna karşı oksijen tüketim hızı veri noktalarından oluşmaktadır. Bu veri noktalarına en uygun Monod eğrileri oturtularak kinetikler belirlenmiştir.

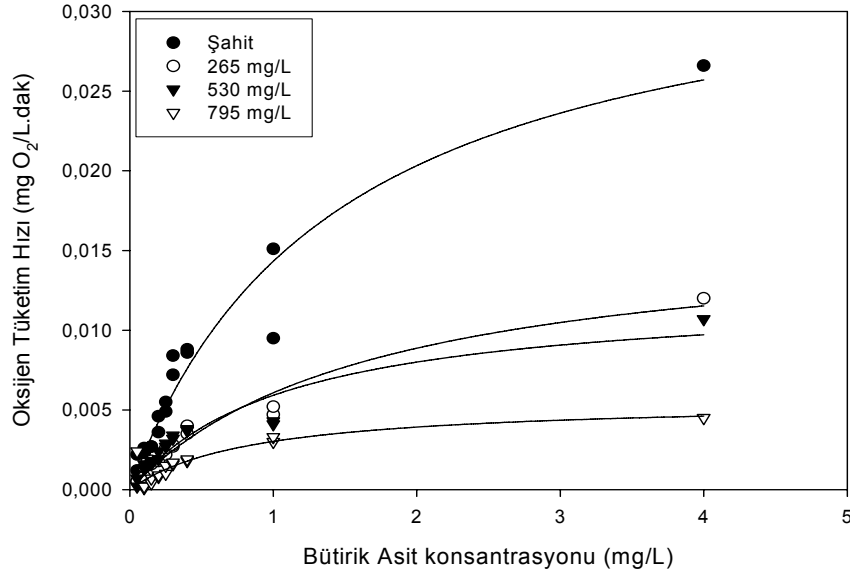
4.3.1. ASAÇS-1 Veri Analizleri

4.3.1.1.Fenol

Monod Eğrileri

Modifiye edilmiş OECD testi ile fenol için EC_{50} değeri 530 mg/L olarak belirlenmiştir. RİKA testi (kinetik belirleme testi) için EC_{25} , EC_{50} ve EC_{75} konsantrasyonları sırası ile 265, 530 ve 795 mg/L olarak seçilmiştir. İnhibe olmuş V_{max} değerleri, kontrol reaktörünün V_{max} değerleri ile karşılaştırıldığında (Şekil 4.31 ve Çizelge 4.26) fenolün 265 mg/L'lik konsantrasyonunun %53'lük, 530 mg/L konsantrasyonunun %65'lik ve 795 mg/L konsantrasyonunun ise %84'lük bir inhibisyon etkisinin olduğu tespit edilmiştir.

Fenol (ASAÇS-1)



Şekil 4. 31. ASAÇS-1 için fenol RİKA veri grafiği

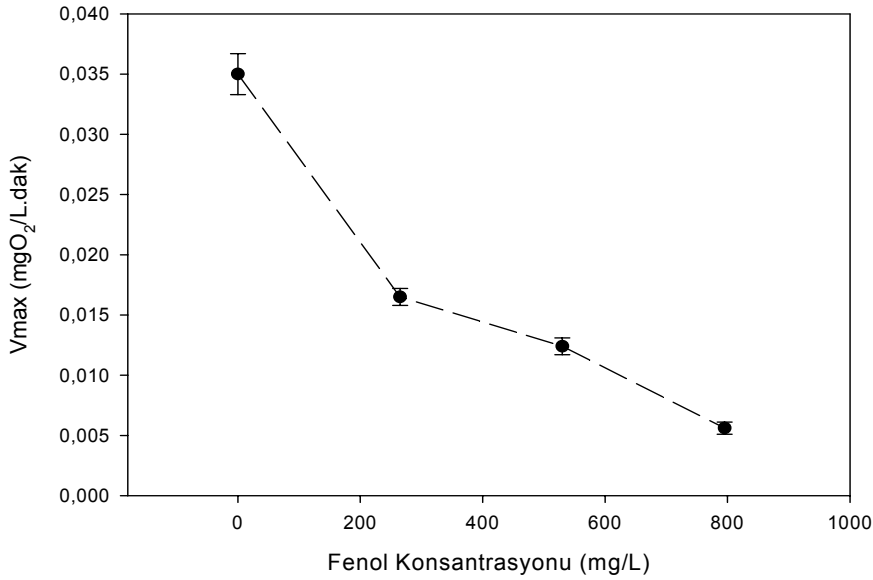
Çizelge 4.26. ASAÇS-1'de fenol varlığında butirik asit biyolojik ayrışması için kinetik parametreler

İnhibitör konsantrasyonu (mg/L)	% 95 Güven Aralığında v_{max} (mg/L.dk)			
	v_{max}	Yüksek	Düşük	Standart sapma
Kontrol	0,035	0,0367	0,0333	0,0034
265	0,0165	0,0172	0,0158	0,0014
530	0,0124	0,0131	0,0117	0,0014
795	0,0056	0,0061	0,0051	0,0009
İnhibitör konsantrasyonu (mg/L)	% 95 Güven Aralığında K_s (mg/L)			
	K_s	Yüksek	Düşük	Standart sapma
Kontrol	1,4403	1,5744	1,3062	0,2609
265	1,7086	1,8454	1,5718	0,2661
530	1,0883	1,2120	0,9646	0,2405
795	0,8454	0,9894	0,7014	0,2801

Eğilim Grafiği.

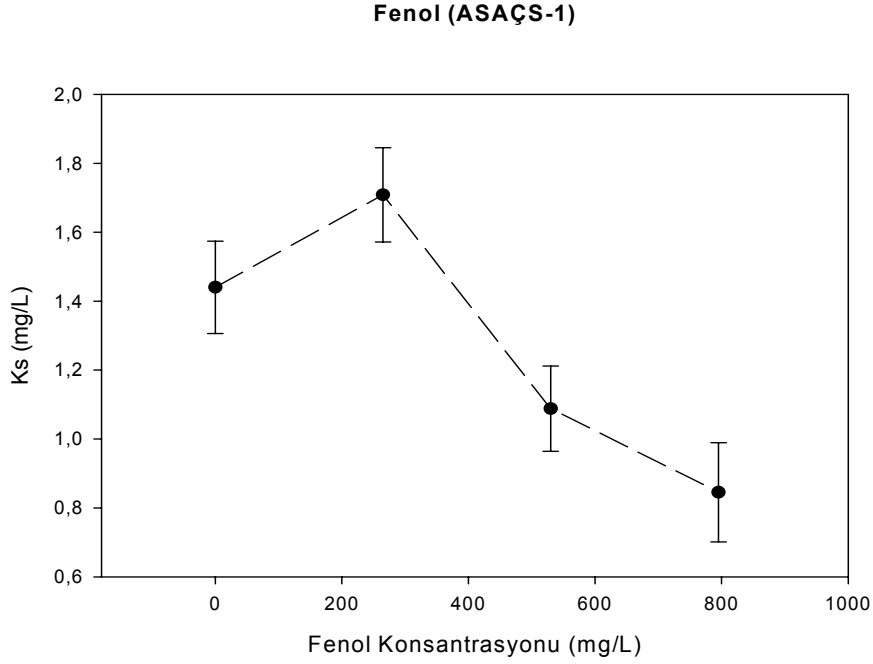
Şekil 4.32 ve 4.33 artan fenol konsantrasyonları ile birlikte V_{max} ve K_s değerlerinin her ikisinin de azalma eğiliminde olduğunu göstermektedir. Kontrol V_{max} ve inhibe V_{max} değerlerinin %95'lik güven aralıkları çakışmadığı için, V_{max} değerlerinin, fenolün artan konsantrasyonları ile birlikte azalma eğilimi istatistiksel olarak da doğrudur. Aynı şekilde, K_s değerlerinin de artan fenol konsantrasyonları ile azaldığını istatistiksel olarak söylemek doğrudur (Şekil 4.32). Sonuç olarak, eğilim grafiklerinin analizi ile inhibisyonu yarı rekabetli olarak değerlendirmek doğru olacaktır.

Fenol (ASAÇS-1)



Şekil 4. 32. ASAÇS-1 için fenol V_{max} – inhibitör konsantrasyonu grafiği

V_{max} eğilimi, inhibe V_{max} değerinin %95 güven aralığı, kontrol V_{max} değerinin %95'lik güven aralığı ile kesişmiyorsa istatistiksel olarak önemli varsayılır.

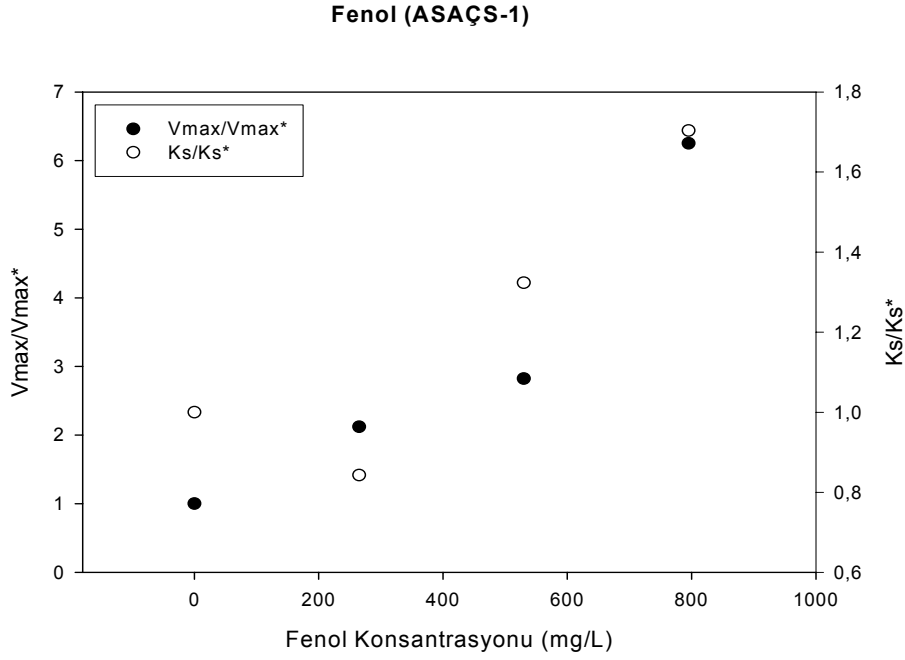


Şekil 4. 33. ASAÇS-1 için fenol K_s – inhibitör konsantrasyonu grafiği

K_s eğilimi, inhibe K_s değerinin %95 güven aralığı, kontrol K_s değerinin %95'lik güven aralığı ile kesişmiyorsa istatistiksel olarak önemli varsayılır.

Model Grafiği

Şekil 4.34' de gösterildiği üzere, fenol için V_{max}/V_{max}^* ve K_s/K_s^* grafikleri lineerdir. V_{max}/V_{max}^* doğrusunun eğimi $6,2 \times 10^{-3}$ ve K_s/K_s^* doğrusunun eğimi 1×10^{-3} olduğu için bunlara ait K_i değerleri sırası ile 161 ve 100 mg/L olarak hesaplanır. Fakat geleneksel inhibisyon modelleri, tek bir inhibisyon katsayısı içermektedir. Bu yüzden fenolün kinetiğinin geleneksel lineer inhibisyon modelleri ile değerlendirilmesi doğru olmayacaktır.



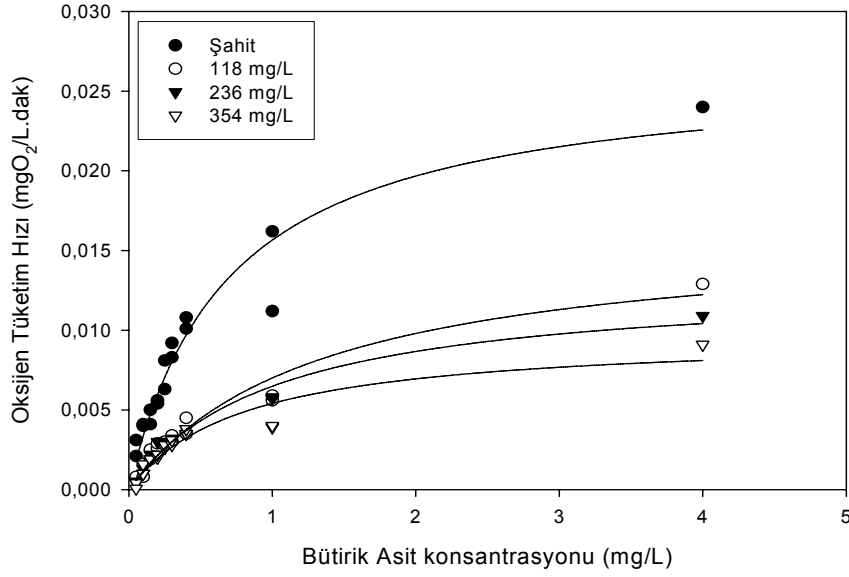
Şekil 4. 34. ASAÇS-1 için fenol model grafiği

4.3.1.2. 2-Klorofenol

Monod Eğrileri

Modifiye edilmiş OECD testi ile 2-klorofenol için EC_{50} değeri 236 mg/L olarak belirlenmiştir. RİKA testi için EC_{25} , EC_{50} ve EC_{75} konsantrasyonları sırası ile 118, 236 ve 354 mg/L olarak seçilmiştir. İnhibe olmuş V_{max} değerleri, kontrol reaktörünün V_{max} değerleri ile karşılaştırıldığında (Şekil 4.35 ve Çizelge 4.27) 2-klorofenolün 118 mg/L'lik konsantrasyonunun %39'luk, 236 mg/L konsantrasyonunun %56'lık ve 354 mg/L konsantrasyonunun ise %63'lik bir inhibisyon etkisinin olduğu tespit edilmiştir.

2-Klorofenol (ASAÇS-1)



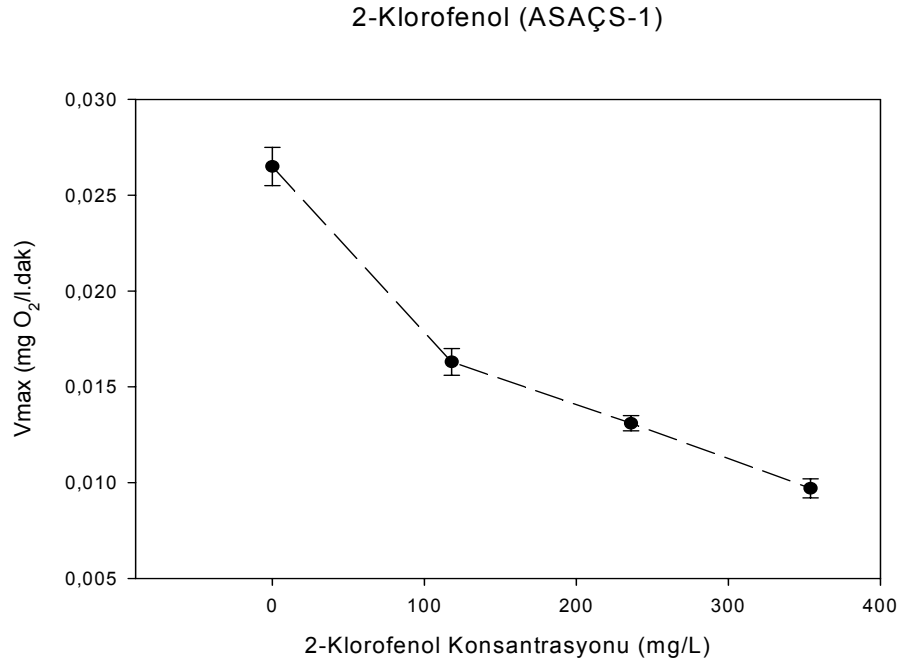
Şekil 4. 35. ASAÇS-1 için 2-klorofenol RİKA veri grafiği

Çizelge 4.27. ASAÇS-1’de 2-klorofenol varlığında butirik asit biyolojik ayrışması için kinetik parametreler

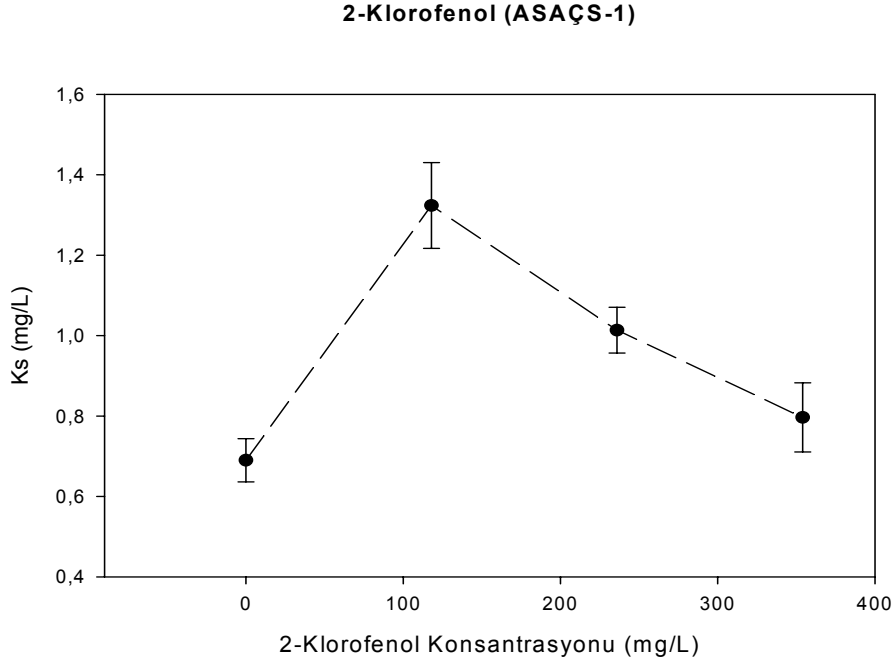
İnhibitör konsantrasyonu (mg/L)	% 95 Güven Aralığında v_{max} (mg/L.dk)			
	v_{max}	Yüksek	Düşük	Standart sapma
Kontrol	0,0265	0,0275	0,0255	0,0020
118	0,0163	0,0170	0,0156	0,0014
236	0,0131	0,0135	0,0127	0,0007
354	0,0097	0,0102	0,0092	0,0010
İnhibitör konsantrasyonu (mg/L)	% 95 Güven Aralığında K_s (mg/L)			
	K_s	Yüksek	Düşük	Standart sapma
Kontrol	0,6901	0,7438	0,6364	0,1045
118	1,3236	1,4302	1,2170	0,2073
236	1,0136	1,0706	0,9566	0,1109
354	0,7966	0,8826	0,7106	0,1672

Eğilim Grafiği.

Şekil 4.36 artan 2-klorofenol konsantrasyonları ile birlikte V_{max} değerlerinin azalma eğiliminde olduğunu göstermektedir. Kontrol V_{max} ve inhibe V_{max} değerlerinin %95'lik güven aralıkları çakışmadığı için, V_{max} değerlerinin, fenolün artan konsantrasyonları ile birlikte azalma eğilimi istatistiksel olarak da doğrudur. Şekil 4.37'de K_s değerlerinin 118 mg/L 2-klorofenol konsantrasyonuna kadar arttığı daha sonra düşüş eğilimine geçtiği görülmektedir. Bununla birlikte inhibe K_s değerlerinin istatistiksel olarak arttığı veya azaldığını söylemek mümkün değildir. Sonuç olarak, eğilim grafiklerinin analizi ile inhibisyonu rekabetsiz olarak değerlendirmek doğru olacaktır.



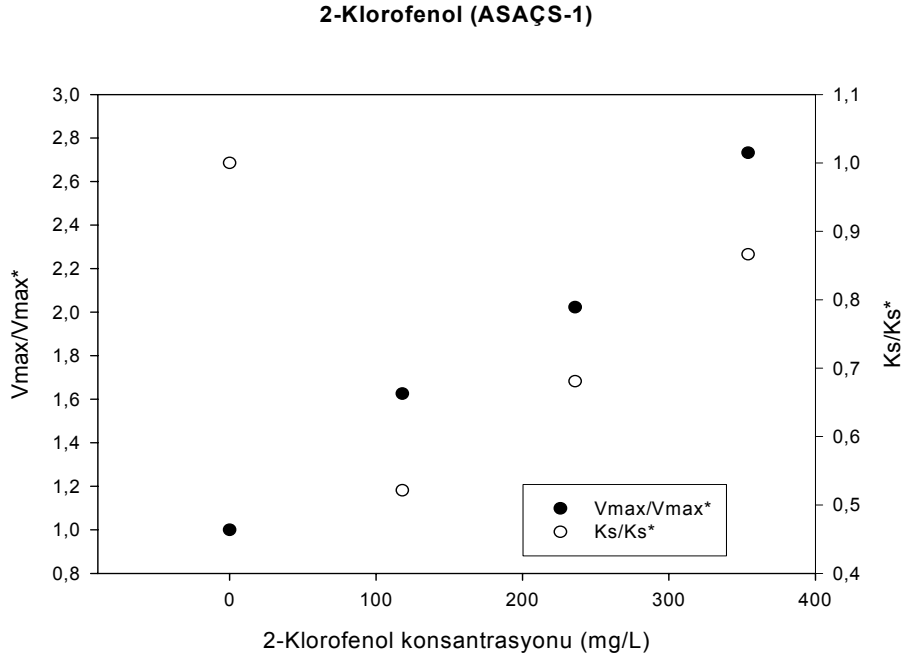
Şekil 4. 36. ASAÇS-1 için 2-klorofenol V_{max} – inhibitör konsantrasyonu grafiği



Şekil 4. 37. ASAÇS-1 için 2-klorofenol K_s – inhibitör konsantrasyonu grafiği

Model Grafiği

Şekil 4.38’de gösterildiği üzere, 2-klorofenol için V_{max} / V_{max}^* grafiği lineer olup eğimi 4.7×10^{-3} dür. Buradan K_i değeri ise 213 mg/L olarak hesaplanır. Bununla birlikte K_s / K_s^* grafiği lineer değildir. Bu yüzden 2-klorofenolü tanımlamak için lineer inhibisyon modelleri uygun değildir ve 2-klorofenolün kinetiğinin geleneksel lineer inhibisyon modelleri ile değerlendirilmesi doğru olmayacaktır.



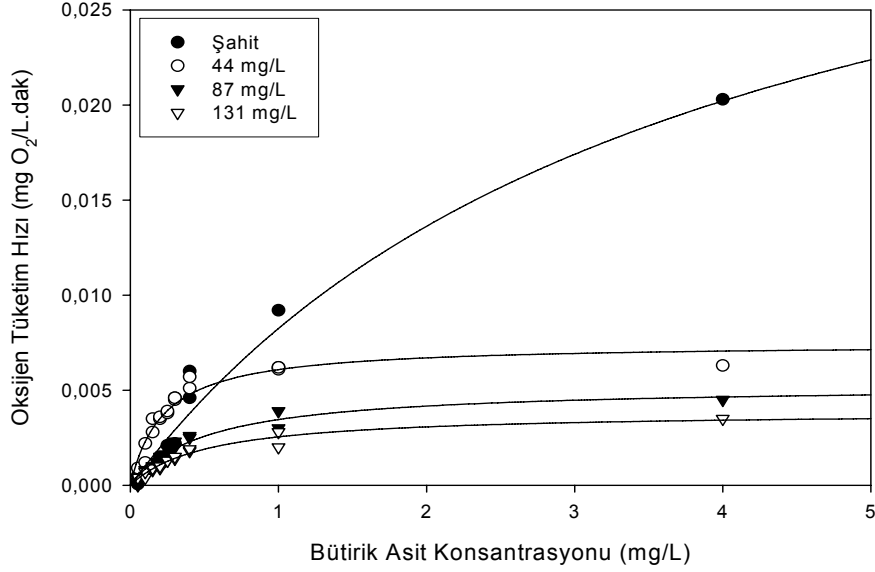
Şekil 4. 38. ASAÇS-1 için 2-klorofenol model grafiği

4.3.1.3. 2,4-Diklorofenol

Monod Eğrileri

Modifiye edilmiş OECD testi ile 2,4-diklorofenol için EC_{50} değeri 87 mg/L olarak belirlenmiştir. RİKA testi için EC_{25} , EC_{50} ve EC_{75} konsantrasyonları sırası ile 44, 87 ve 131 mg/L olarak seçilmiştir. İnhibe olmuş V_{max} değerleri, kontrol reaktörünün V_{max} değerleri ile karşılaştırıldığında (Şekil 4.39 ve Çizelge 4.28) 2,4-diklorofenolün 44 mg/L'lik konsantrasyonunun %81'lik, 87 mg/L konsantrasyonunun %87'lik ve 131mg/L konsantrasyonunun ise %90'lık bir inhibisyon etkisinin olduğu tespit edilmiştir.

2,4-Diklorofenol (ASAÇS-1)



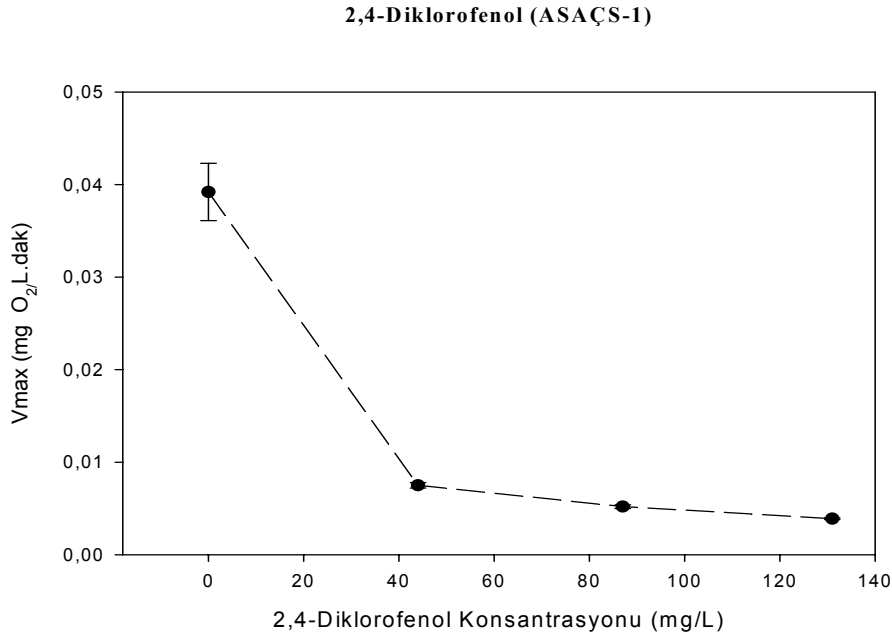
Şekil 4. 39. ASAÇS-1 için 2,4-diklorofenol RİKA veri grafiği

Çizelge 4.28. ASAÇS-1’de 2,4-diklorofenol varlığında bütirik asit biyolojik ayrışması için kinetik parametreler

İnhibitör konsantrasyonu (mg/L)	% 95 Güven Aralığında v_{max} (mg/L.dk)			
	v_{max}	Yüksek	Düşük	Standart sapma
Kontrol	0,0392	0,0423	0,0361	0,0061
44	0,0075	0,0078	0,0072	0,0005
87	0,0052	0,0054	0,0050	0,0004
131	0,0039	0,0040	0,0038	0,0002
İnhibitör konsantrasyonu (mg/L)	% 95 Güven Aralığında K_s (mg/L)			
	K_s	Yüksek	Düşük	Standart sapma
Kontrol	3,7508	4,2280	3,2736	0,9280
44	0,2253	0,2451	0,2055	0,0385
87	0,5172	0,5565	0,4779	0,0765
131	0,5202	0,5541	0,4863	0,0660

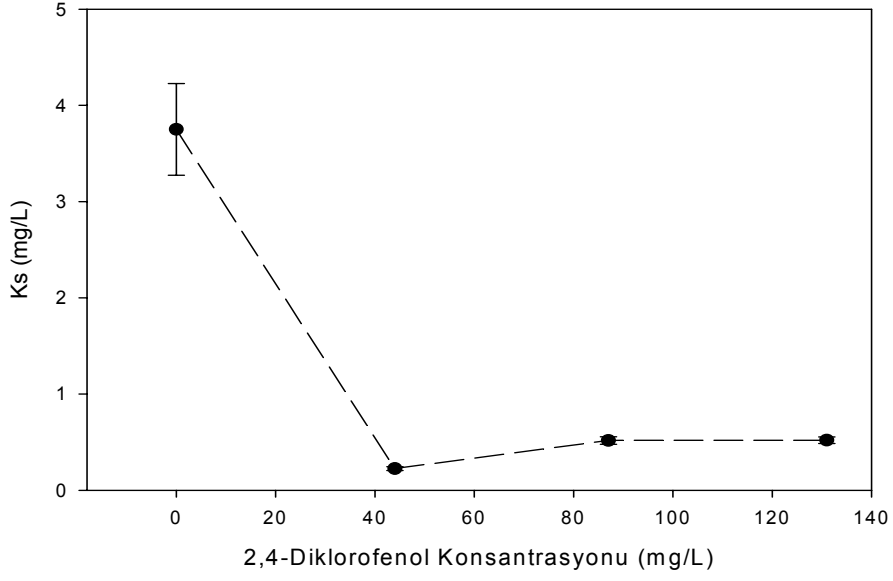
Eğilim Grafiği.

Şekil 4.40 ve 4.41 artan 2,4-diklorofenol konsantrasyonları ile birlikte V_{max} ve K_s değerlerinin her ikisinin de azalma eğiliminde olduğunu göstermektedir. Kontrol V_{max} ve inhibe V_{max} değerlerinin %95'lik güven aralıkları çakışmadığı için, V_{max} değerlerinin, 2,4-diklorofenol artan konsantrasyonları ile birlikte azalma eğilimi istatistiksel olarak da doğrudur. Aynı şekilde, kontrol K_s 'in %95'lik güven aralığı, inhibe K_s 'lerin %95'lik güven aralıkları ile çakışmamaktadır. Bu nedenle K_s değerlerinin artan 2,4-diklorofenol konsantrasyonları ile azaldığını istatistiksel olarak söylemek doğrudur. Sonuç olarak, eğilim grafiklerinin analizi ile inhibisyonu yarı rekabetli olarak değerlendirmek doğru olacaktır.



Şekil 4. 40. ASAÇS-1 için 2,4-diklorofenol V_{max} – inhibitör konsantrasyonu grafiği

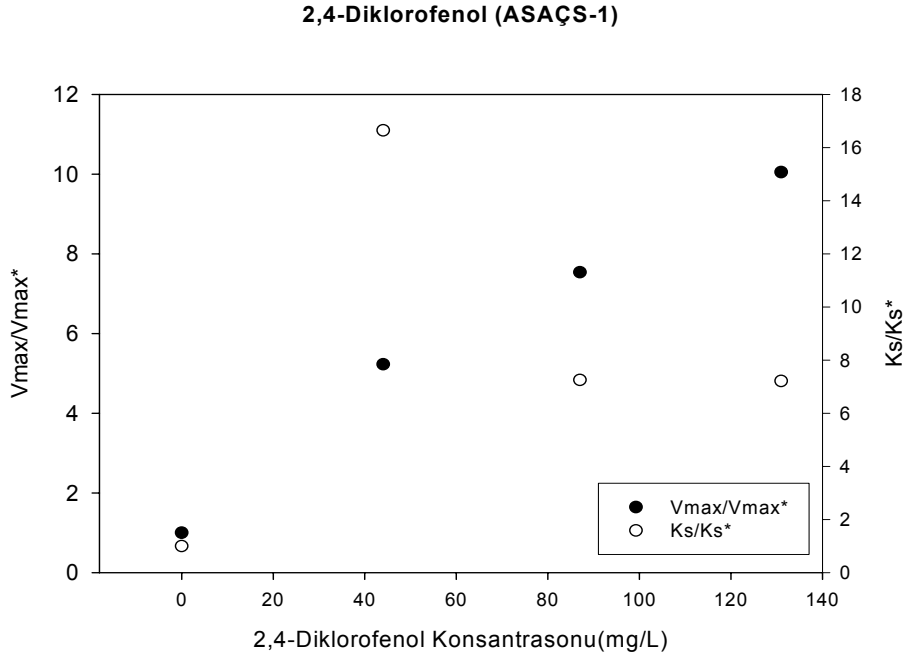
2,4-Diklorofenol (ASAÇS-1)



Şekil 4. 41. ASAÇS-1 için 2,4-diklorofenol K_s – inhibitör konsantrasyonu grafiği

Model Grafiği

Şekil 4.42’de gösterildiği üzere, 2,4-diklorofenol için V_{max}/V_{max}^* grafiği lineer olup eğimi $6,76 \times 10^{-2}$ dir. Buradan K_i değeri ise 15 mg/L olarak hesaplanır. Bununla birlikte K_s/K_s^* grafiği lineer değildir. Bu yüzden 2,4-diklorofenölü tanımlamak için lineer inhibisyon modelleri uygun değildir ve 2,4-diklorofenölün kinetiğinin geleneksel lineer inhibisyon modelleri ile değerlendirilmesi doğru olmayacaktır.



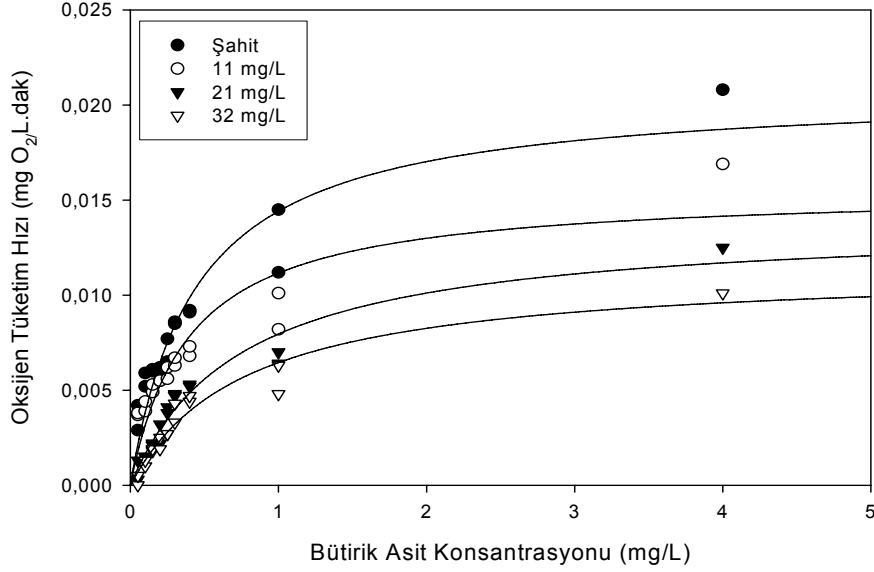
Şekil 4. 42. ASAÇS-1 için 2,4-diklorofenol model grafiği

4.3.1.4. 1,2,4-Triklorobenzen

Monod Eğrileri

Modifiye edilmiş OECD testi ile 1,2,4-triklorobenzen için EC_{50} değeri 21 mg/L olarak belirlenmiştir. RİKA testi için EC_{25} , EC_{50} ve EC_{75} konsantrasyonları sırası ile 11, 21 ve 32 mg/L olarak seçilmiştir. İnhibe olmuş V_{max} değerleri, kontrol reaktörünün V_{max} değerleri ile karşılaştırıldığında (Şekil 4.43 ve Çizelge 4.29) 1,2,4-triklorobenzenin 11 mg/L'lik konsantrasyonunun %25'lik, 21 mg/L konsantrasyonunun %33'lük ve 32 mg/L konsantrasyonunun ise %45'lik bir inhibisyon etkisinin olduğu tespit edilmiştir.

1,2,4-Triklorobenzen (ASAÇS-1)



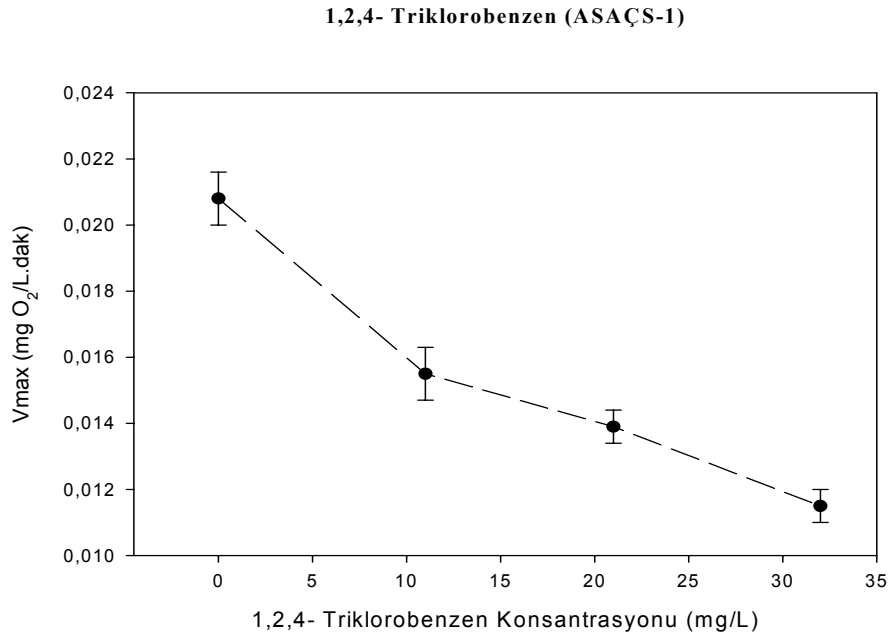
Şekil 4. 43. ASAÇS-1 için 1,2,4-triklorobenzen RİKA veri grafiği

Çizelge 4.29. ASAÇS-1’de 1,2,4-triklorobenzen varlığında bütirik asit biyolojik ayrışması için kinetik parametreler

İnhibitör konsantrasyonu (mg/L)	% 95 Güven Aralığında v_{max} (mg/L.dk)			
	v_{max}	Yüksek	Düşük	Standart sapma
Kontrol	0,0208	0,0216	0,0200	0,0016
11	0,0155	0,0163	0,0147	0,0015
21	0,0139	0,0144	0,0134	0,0010
32	0,0115	0,0120	0,0110	0,0009
İnhibitör konsantrasyonu (mg/L)	% 95 Güven Aralığında K_s (mg/L)			
	K_s	Yüksek	Düşük	Standart sapma
Kontrol	0,4431	0,4809	0,4053	0,0736
11	0,3930	0,2451	0,4378	0,3482
21	0,7444	0,5565	0,7997	0,6891
32	0,7765	0,5541	0,8414	0,7116

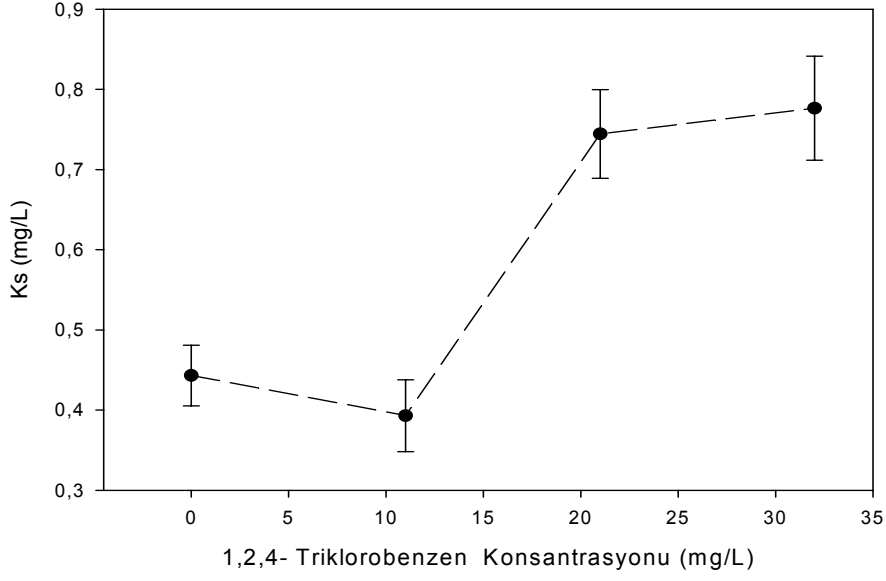
Eğilim Grafiği.

Şekil 4.44 artan 1,2,4-triklorobenzen konsantrasyonları ile birlikte V_{max} değerlerinin azalma eğiliminde olduğunu göstermektedir. Kontrol V_{max} ve inhibe V_{max} değerlerinin %95'lik güven aralıkları çakışmadığı için, V_{max} değerlerinin, 1,2,4-triklorobenzenin artan konsantrasyonları ile birlikte azalma eğilimi istatistiksel olarak da doğrudur. Buna karşılık Şekil 4.45 1,2,4-triklorobenzen konsantrasyonları ile birlikte K_s değerlerinin artma eğiliminde olduğunu göstermektedir. Kontrol K_s 'in %95'lik güven aralığı, inhibe K_s 'lerin %95'lik güven aralıkları çakışmadığı için, K_s değerlerinin, 1,2,4-triklorobenzen artan konsantrasyonları ile birlikte artma eğilimi istatistiksel olarak da doğrudur. Bu nedenle inhibisyonu karışık (mixed) olarak değerlendirmek doğru olacaktır.



Şekil 4. 44. ASAÇS-1 için 1,2,4-triklorobenzen V_{max} – inhibitör konsantrasyonu grafiği

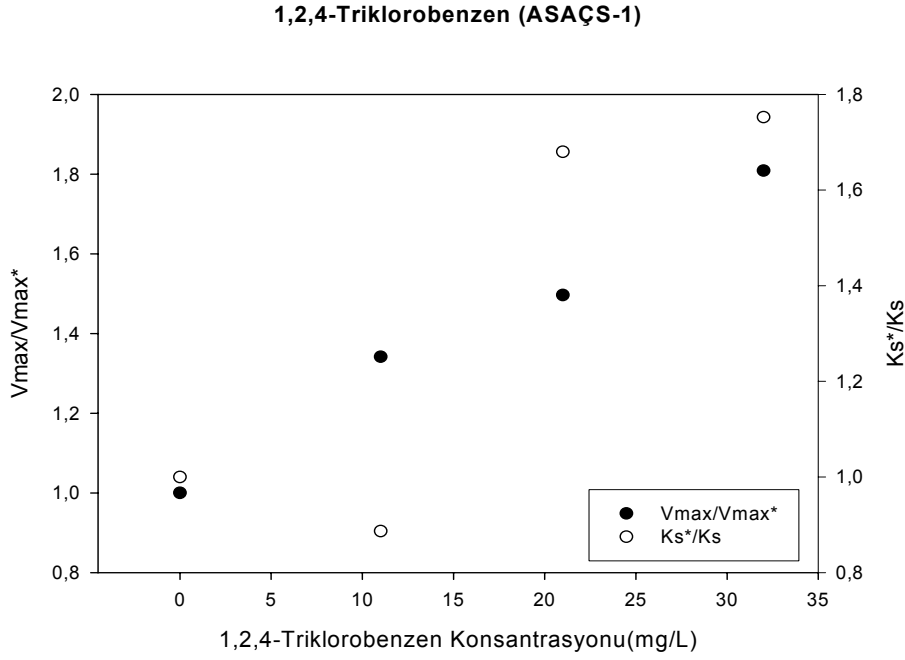
1,2,4-Triklorobenzen (ASAÇS-1)



Şekil 4. 45. ASAÇS-1 için 1,2,4-triklorobenzen K_s – inhibitör konsantrasyonu grafiği

Model Grafiği

Şekil 4.46'de gösterildiği üzere, 1,2,4-triklorobenzen için V_{max}/V_{max}^* grafiği lineer olup eğimi $2,44 \times 10^{-2}$ dir. Buradan K_i değeri ise 41 mg/L olarak hesaplanır. Bununla birlikte K_s^*/K_s grafiğini lineer değildir. Bu yüzden 1,2,4-triklorobenzeni tanımlamak için lineer inhibisyon modelleri uygun değildir ve 1,2,4-triklorobenzenin kinetiğinin geleneksel lineer inhibisyon modelleri ile değerlendirilmesi doğru olmayacaktır.



Şekil 4. 46. ASAÇS-1 için 1,2,4-triklorobenzen model grafiği

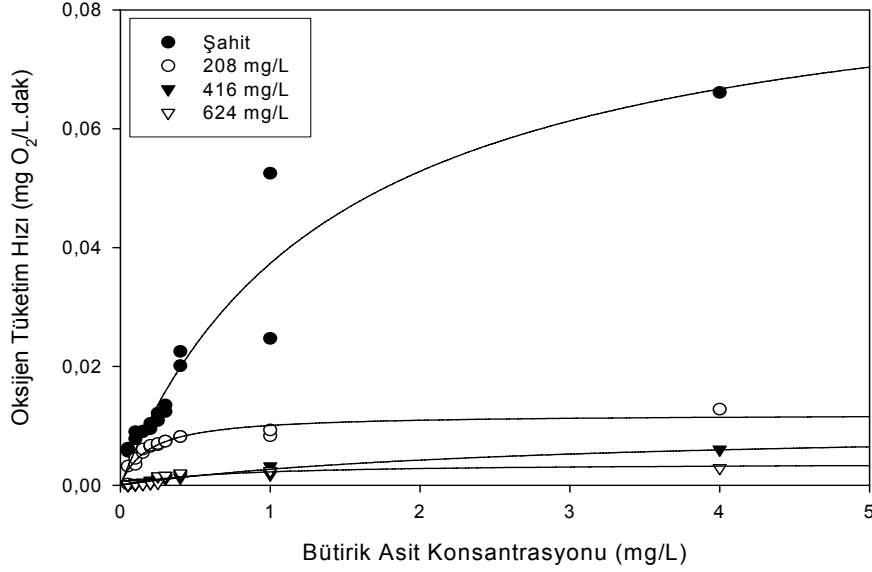
4.3.2. KAÇS-1 Veri Analizleri

4.3.2.1. Fenol

Monod Eğrileri

Modifiye edilmiş OECD testi ile fenol için EC_{50} değeri 416 mg/L olarak belirlenmiştir. RIKA testi için EC_{25} , EC_{50} ve EC_{75} konsantrasyonları sırası ile 208, 416 ve 624 mg/L olarak seçilmiştir. İnhibe olmuş V_{max} değerleri, kontrol reaktörünün V_{max} değerleri ile karşılaştırıldığında (Şekil 4.47 ve Çizelge 4.30) fenolün 208 mg/L'lik konsantrasyonunun %87'lik, 416 mg/L konsantrasyonunun %89'luk ve 624 mg/L konsantrasyonunun ise %96'luk bir inhibisyon etkisinin olduğu tespit edilmiştir.

Fenol (KAÇS-1)



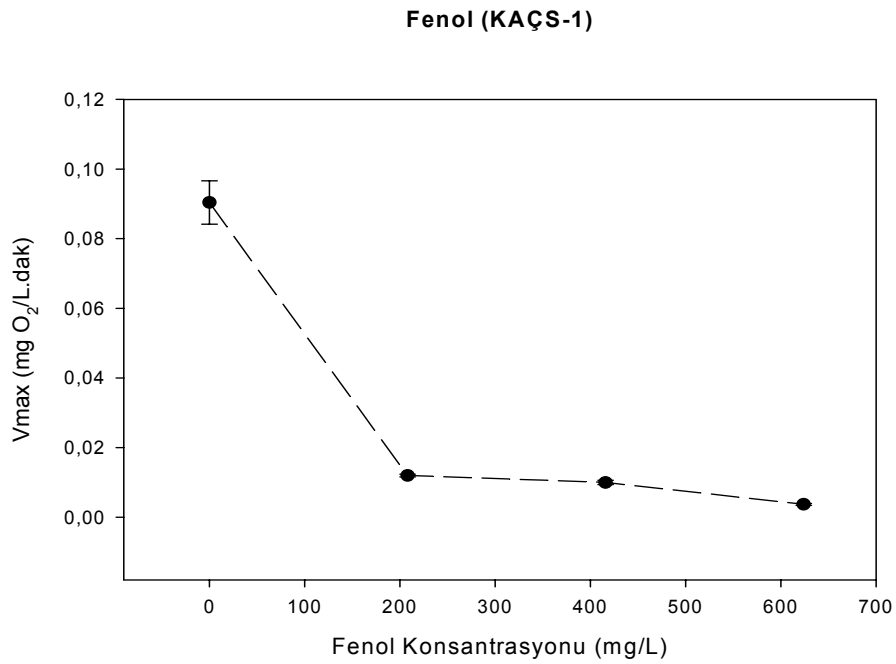
Şekil 4. 47. KAÇS-1 için fenol RİKA veri grafiği

Çizelge 4.30. KAÇS-1’de fenol varlığında butirik asit biyolojik ayrışması için kinetik parametreler

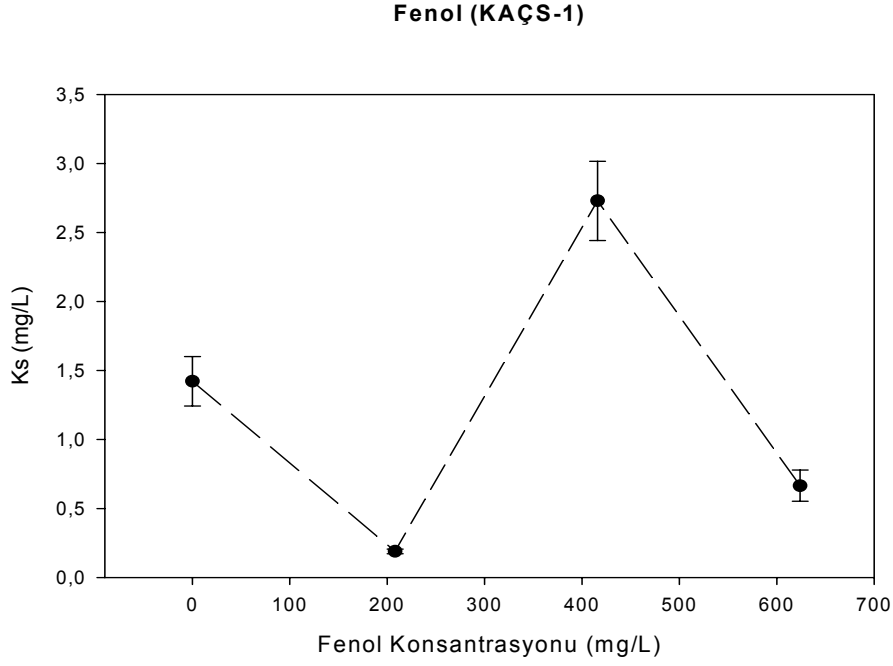
İnhibitör konsantrasyonu (mg/L)	% 95 Güven Aralığında v_{max} (mg/L.dk)			
	v_{max}	Yüksek	Düşük	Standart sapma
Kontrol	0,0904	0,0966	0,0842	0,0120
208	0,0120	0,0124	0,0116	0,0008
416	0,0100	0,0106	0,0094	0,0012
624	0,0037	0,0040	0,0034	0,0006
İnhibitör konsantrasyonu (mg/L)	% 95 Güven Aralığında K_s (mg/L)			
	K_s	Yüksek	Düşük	Standart sapma
Kontrol	1,4224	1,6013	1,2435	0,3479
208	0,1899	0,2070	0,1728	0,0332
416	2,7295	3,0161	2,4429	0,5574
624	0,6656	0,7786	0,5526	0,2198

Eğilim Grafiği.

Şekil 4.48 artan fenol konsantrasyonları ile birlikte V_{max} değerlerinin azalma eğiliminde olduğunu göstermektedir. Kontrol V_{max} ve inhibe V_{max} değerlerinin %95'lik güven aralıkları çakışmadığı için, V_{max} değerlerinin, fenolün artan konsantrasyonları ile birlikte azalma eğilimi istatistiksel olarak da doğrudur. K_s değerlerinin artan fenol konsantrasyonları ile istatistiksel olarak arttığı veya azaldığını söylemek mümkün değildir. (Şekil 4.49). Bu nedenle inhibisyonu rekabetsiz olarak değerlendirmek doğru olacaktır.



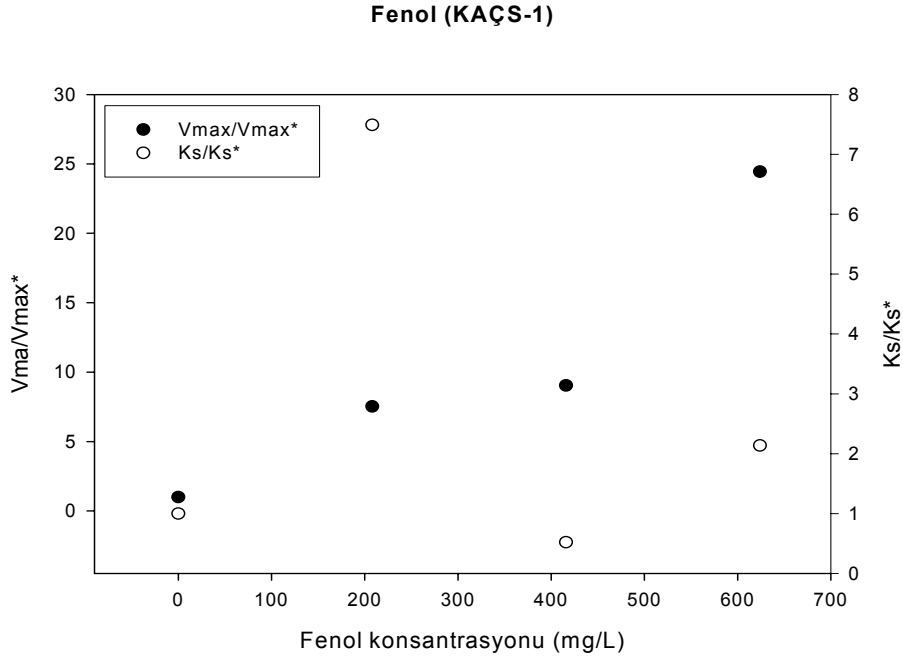
Şekil 4. 48. KAÇS-1 için fenol V_{max} – inhibitör konsantrasyonu grafiği



Şekil 4. 49. KAÇS-1 için fenol K_s – inhibitör konsantrasyonu grafiği

Model Grafiği

Şekil 4.50'de gösterildiği üzere, V_{max}/V_{max}^* grafiği lineer olup eğimi $3,36 \times 10^{-2}$ dir. Buradan K_i değeri ise 30 mg/L olarak hesaplanır. Bununla birlikte K_s/K_s^* grafiği lineer değildir. Bu yüzden fenolü tanımlamak için lineer inhibisyon modelleri uygun değildir ve fenolün kinetiğinin geleneksel lineer inhibisyon modelleri ile değerlendirilmesi doğru olmayacaktır..



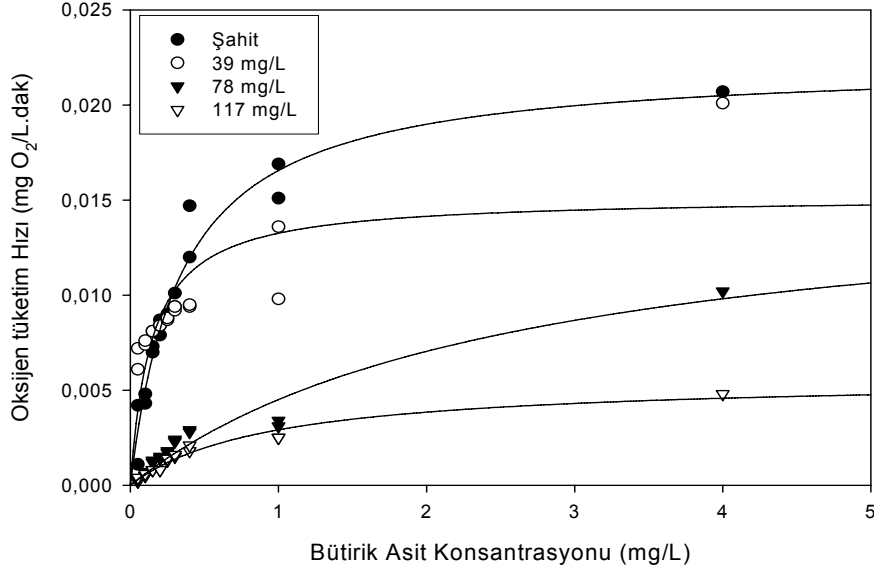
Şekil 4. 50. KAÇS-1 için fenol model grafiği

4.3.2.2. 2-Klorofenol

Monod Eğrileri

Modifiye edilmiş OECD testi ile 2-klorofenol için EC_{50} değeri 78 mg/L olarak belirlenmiştir. RİKA testi için EC_{25} , EC_{50} ve EC_{75} konsantrasyonları sırası ile 39, 78 ve 117 mg/L olarak seçilmiştir. İnhibe olmuş V_{max} değerleri, kontrol reaktörünün V_{max} değerleri ile karşılaştırıldığında (Şekil 4.51 ve Çizelge 4.31) 2-klorofenolün 39 mg/L'lik konsantrasyonunun %32'lik, 78 mg/L konsantrasyonunun %28'lik ve 117 mg/L konsantrasyonunun ise %75'lik bir inhibisyon etkisinin olduğu tespit edilmiştir.

2-Klorofenol (KAÇS-1)



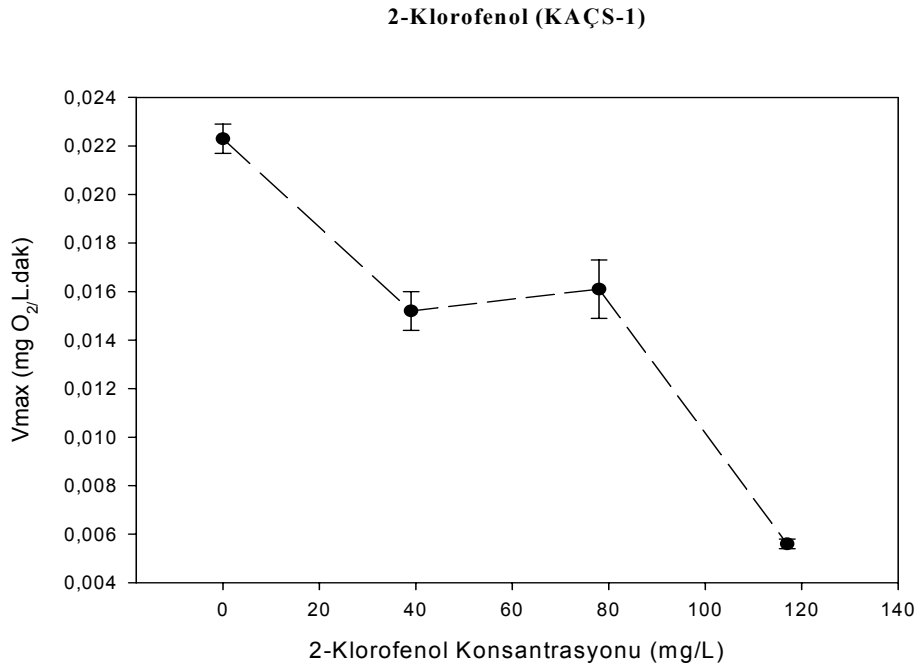
Şekil 4. 51. KAÇS-1 için 2-klorofenol RİKA veri grafiği

Çizelge 4.31. KAÇS-1’de 2-klorofenol varlığında bütirik asit biyolojik ayrışması için kinetik parametreler

İnhibitör konsantrasyonu (mg/L)	% 95 Güven Aralığında v _{max} (mg/L.dk)			
	v _{max}	Yüksek	Düşük	Standart sapma
Kontrol	0,0223	0,0229	0,0217	0,0011
39	0,0152	0,0160	0,0144	0,0016
78	0,0161	0,0173	0,0150	0,0023
117	0,0056	0,0058	0,0054	0,0004
İnhibitör konsantrasyonu (mg/L)	% 95 Güven Aralığında K _s (mg/L)			
	K _s	Yüksek	Düşük	Standart sapma
Kontrol	0,3445	0,3646	0,3244	0,0391
39	0,1437	0,1676	0,1198	0,0464
78	2,5861	2,9134	2,2588	0,6365
117	0,9395	1,0072	0,8718	0,1316

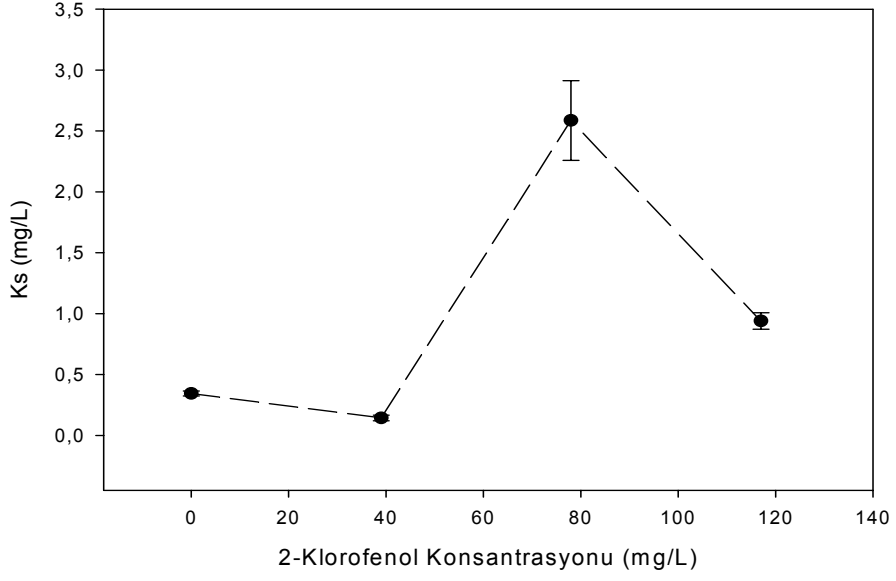
Eğilim Grafiği.

Şekil 4.52 artan 2-klorofenol konsantrasyonları ile birlikte V_{max} değerlerinin azalma eğiliminde olduğunu göstermektedir. Kontrol V_{max} ve inhibe V_{max} değerlerinin %95'lik güven aralıkları çakışmadığı için, V_{max} değerlerinin, 2-klorofenol artan konsantrasyonları ile birlikte azalma eğilimi istatistiksel olarak da doğrudur. Buna karşılık Şekil 4.53 artan 2-klorofenol konsantrasyonları ile birlikte K_s değerlerinin artma eğiliminde olduğu görülmektedir. Kontrol K_s 'in %95'lik güven aralığı, inhibe K_s 'lerin %95'lik güven aralıkları ile çakışmadığı için, K_s değerlerinin artan 2-klorofenol konsantrasyonları ile arttığını istatistiksel olarak söylemek doğrudur. Bu nedenle inhibisyonu karışık (mixed) olarak değerlendirmek daha doğru olacaktır.



Şekil 4. 52. KAÇS-1 için 2-klorofenol V_{max} – inhibitör konsantrasyonu grafiği

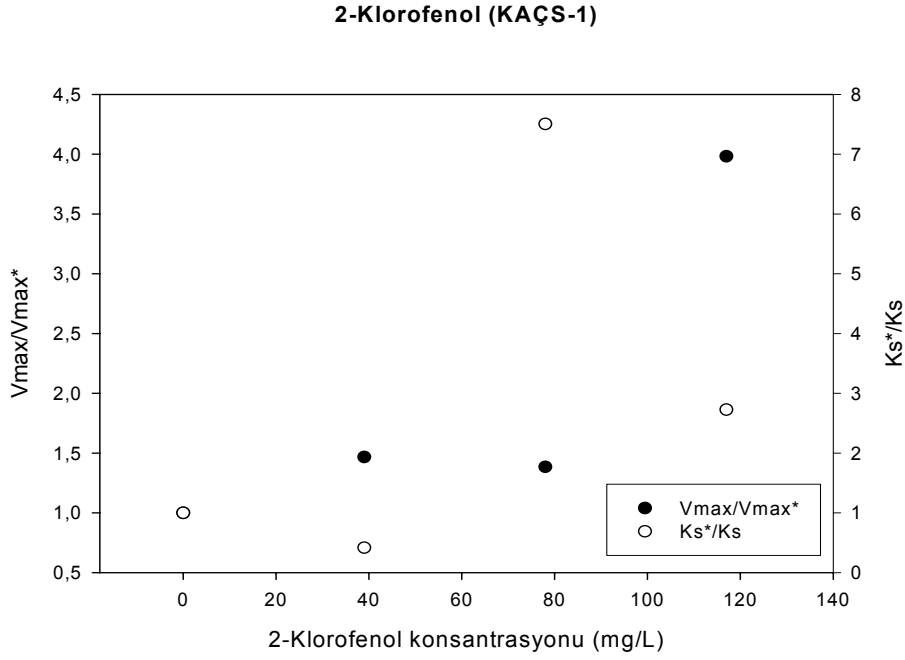
2-Klorofenol (KAÇS-1)



Şekil 4. 53. KAÇS-1 için 2-klorofenol K_s – inhibitör konsantrasyonu grafiği

Model Grafiği

Şekil 4.54’de gösterildiği üzere, 2-klorofenol için V_{max}/V_{max}^* ve K_s^*/K_s grafikleri lineer değildir. Bu nedenle, 2-klorofenol kinetiğinin geleneksel lineer inhibisyon modelleri ile değerlendirilmesi doğru olmayacaktır.



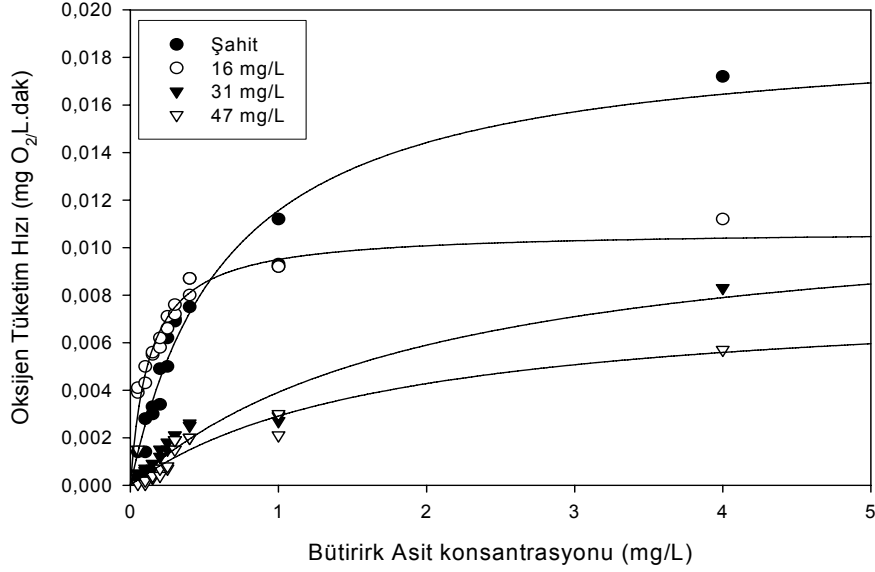
Şekil 4. 54. KAÇS-1 için 2-klorofenol model grafiği

4.3.2.3. 2,4-Diklorofenol

Monod Eğrileri

Modifiye edilmiş OECD testi ile 2,4-diklorofenol için EC_{50} değeri 31 mg/L olarak belirlenmiştir. RIKA testi için EC_{25} , EC_{50} ve EC_{75} konsantrasyonları sırası ile 16, 31 ve 47 mg/L olarak seçilmiştir. İnhibe olmuş V_{max} değerleri, kontrol reaktörünün V_{max} değerleri ile karşılaştırıldığında (Şekil 4.55 ve Çizelge 4.32) 2,4-diklorofenolün 16mg/L'lik konsantrasyonunun %44'lük, 31 mg/L konsantrasyonunun %38'lik ve 47 mg/L konsantrasyonunun ise %58'lik bir inhibisyon etkisinin olduğu tespit edilmiştir.

2,4-Diklorofenol (KAÇS-1)



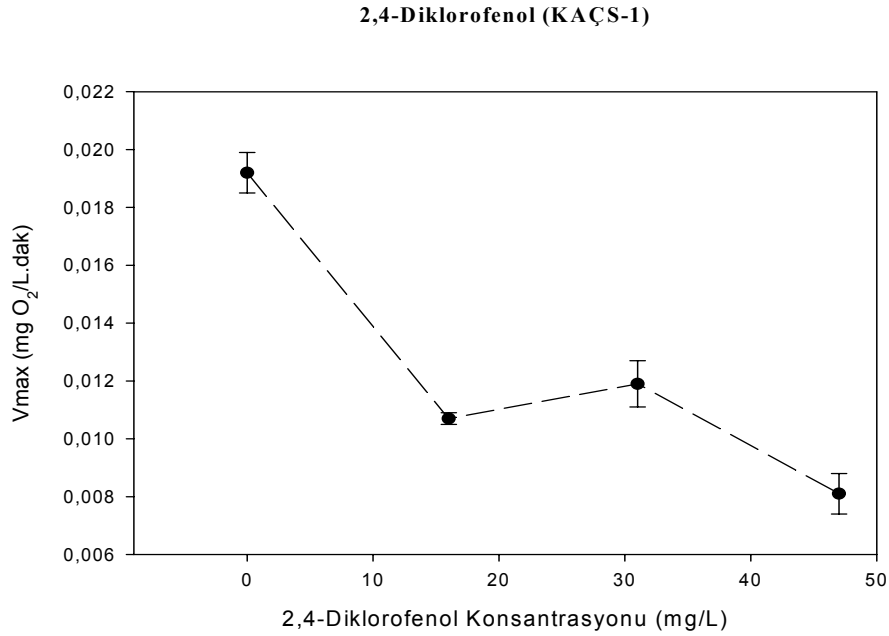
Şekil 4. 55. KAÇS-1 için 2,4-diklorofenol RİKA veri grafiği

Çizelge 4.32. KAÇS-1’de 2,4-diklorofenol varlığında bütirik asit biyolojik ayrışması için kinetik parametreler

İnhibitör konsantrasyonu (mg/L)	% 95 Güven Aralığında v _{max} (mg/L.dk)			
	v _{max}	Yüksek	Düşük	Standart sapma
Kontrol	0,0192	0,0199	0,0185	0,0014
16	0,0107	0,0109	0,0105	0,0004
31	0,0119	0,0127	0,0111	0,0016
47	0,0081	0,0088	0,0074	0,0014
İnhibitör konsantrasyonu (mg/L)	% 95 Güven Aralığında K _s (mg/L)			
	K _s	Yüksek	Düşük	Standart sapma
Kontrol	0,6578	0,7068	0,6088	0,0953
16	0,1302	0,1380	0,1224	0,0151
31	2,0550	2,3063	1,8037	0,4887
47	1,7683	2,0452	1,4914	0,5385

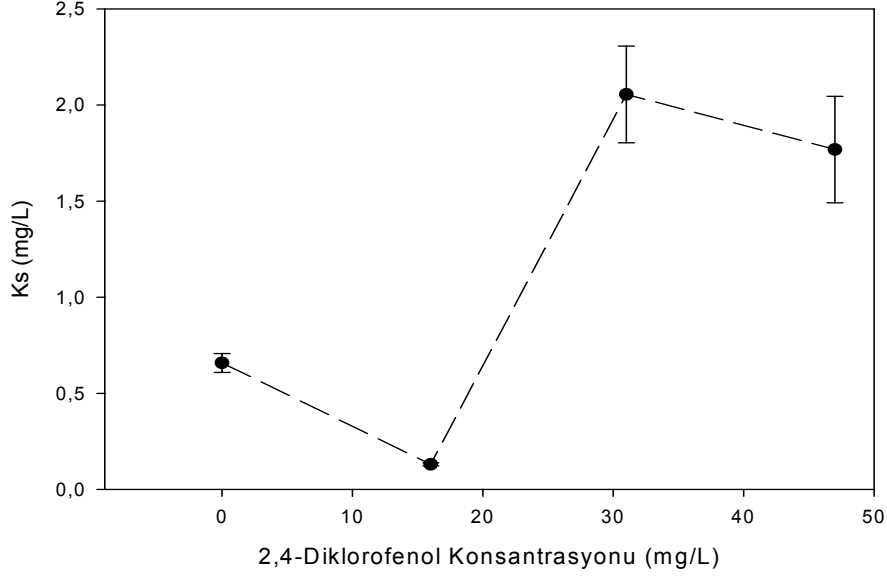
Eğilim Grafiği.

Şekil 4.56 artan 2,4-diklorofenol konsantrasyonları ile birlikte V_{max} değerlerinin azalma eğiliminde olduğunu göstermektedir. Kontrol V_{max} ve inhibe V_{max} değerlerinin %95'lik güven aralıkları çakışmadığı için, V_{max} değerlerinin, 2,4-diklorofenol artan konsantrasyonları ile birlikte azalma eğilimi istatistiksel olarak da doğrudur. Buna karşılık Şekil 4.57 2,4-diklorofenol konsantrasyonları ile birlikte K_s değerlerinin artma eğiliminde olduğunu göstermektedir. Kontrol K_s 'in %95'lik güven aralığı, inhibe K_s 'lerin %95'lik güven aralıkları ile çakışmadığı için, K_s değerlerinin, 2,4-diklorofenol artan konsantrasyonları ile birlikte artma eğilimi istatistiksel olarak da doğrudur. Bu nedenle inhibisyonu karışık (mixed) olarak değerlendirmek daha doğru olacaktır.



Şekil 4. 56. KAÇS-1 için 2,4-diklorofenol V_{max} – inhibitör konsantrasyonu grafiği

2,4-Diklorofenol (KAÇS-1)

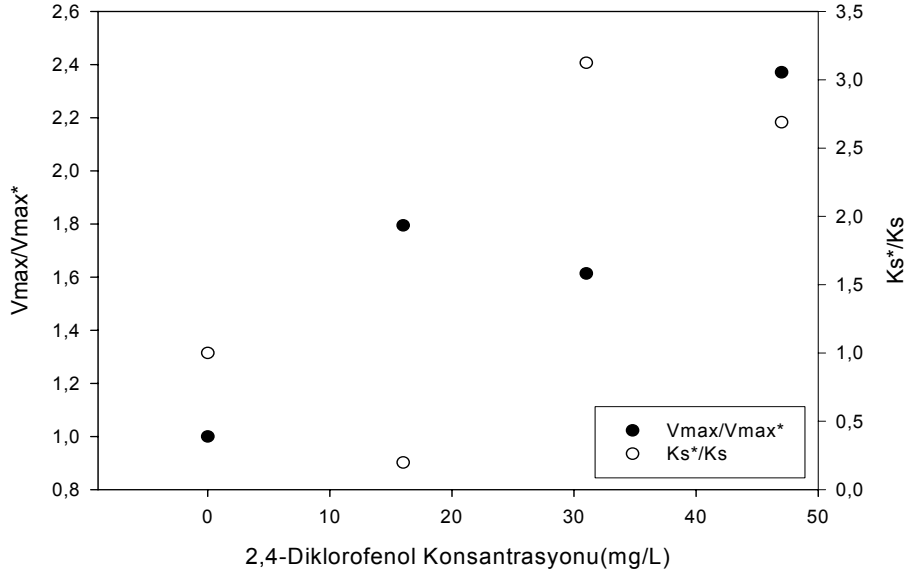


Şekil 4. 57. KAÇS-1 için 2,4-diklorofenol K_s – inhibitör konsantrasyonu grafiği

Model Grafiği

Şekil 4.58’de gösterildiği üzere, 2,4-diklorofenol için V_{max}/V_{max}^* grafiği lineer olup eğimi $2,53 \times 10^{-2}$ dir. Buradan K_i değeri ise 40 mg/L olarak hesaplanır. Bununla birlikte K_s^*/K_s grafiği lineer değildir. Bu yüzden 2,4-diklorofenolü tanımlamak için lineer inhibisyon modelleri uygun değildir ve 2,4-diklorofenolün kinetiğinin geleneksel lineer inhibisyon modelleri ile değerlendirilmesi doğru olmayacaktır..

2,4-Diklorofenol (KAÇS-1)



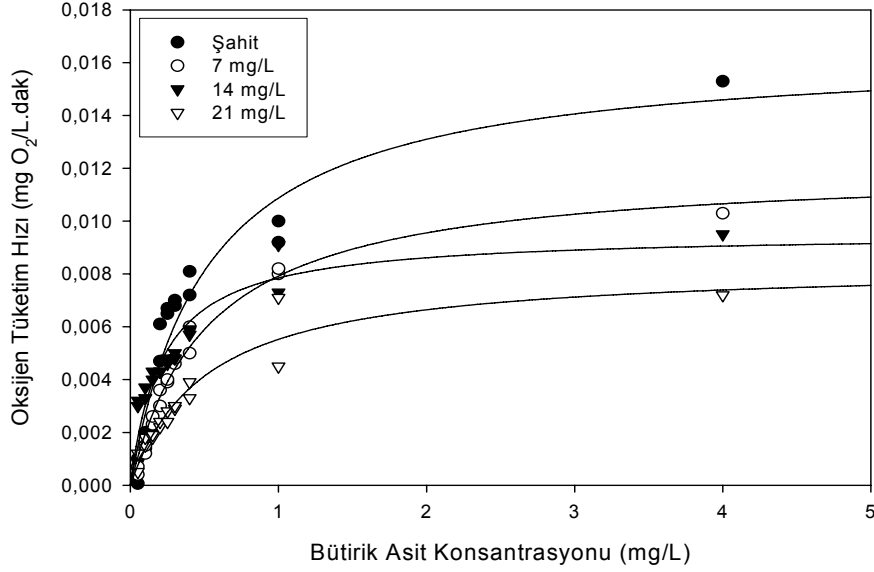
Şekil 4. 58. KAÇS-1 için 2,4-diklorofenol model grafiği

4.3.2.4. 1,2,4-Triklorobenzen

Monod Eğrileri

Modifiye edilmiş OECD testi ile 1,2,4-triklorobenzen için EC_{50} değeri 14 mg/L olarak belirlenmiştir. RİKA testi için EC_{25} , EC_{50} ve EC_{75} konsantrasyonları sırası ile 7, 14 ve 21 mg/L olarak seçilmiştir. İnhibe olmuş V_{max} değerleri, kontrol reaktörünün V_{max} değerleri ile karşılaştırıldığında (Şekil 4.59 ve Çizelge 4.33) 1,2,4-triklorobenzenin 7 mg/L'lik konsantrasyonununun %27'lik, 14 mg/L konsantrasyonununun %42'lik ve 21 mg/L konsantrasyonununun ise %50'lik bir inhibisyon etkisinin olduğu tespit edilmiştir.

1,2,4-Triklorobenzen (KAÇS-1)



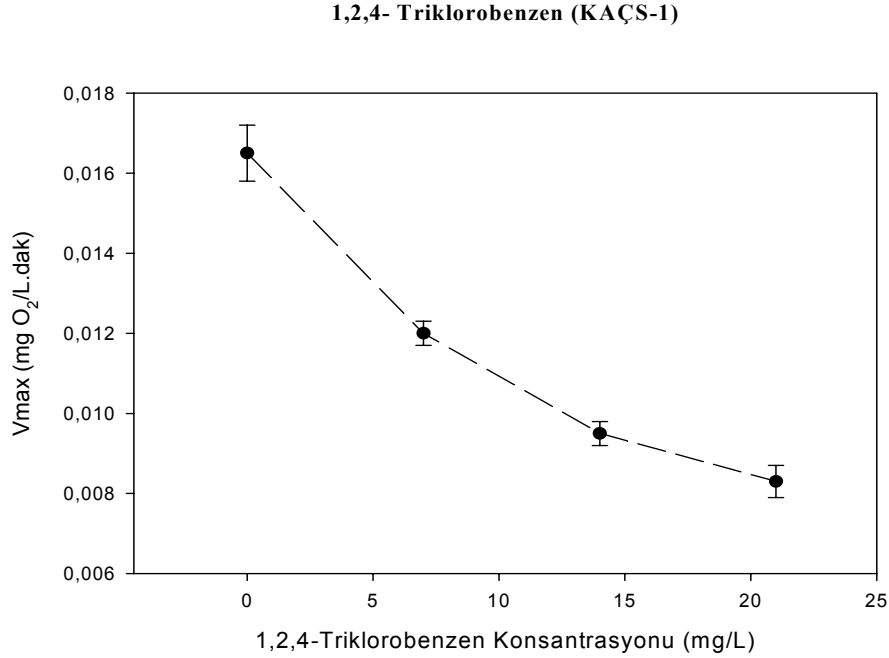
Şekil 4. 59. KAÇS-1 için 1,2,4-triklorobenzen RİKA veri grafiği

Çizelge 4.33. KAÇS-1’de 1,2,4-triklorobenzen varlığında bütirik asit biyolojik ayrışması için kinetik parametreler

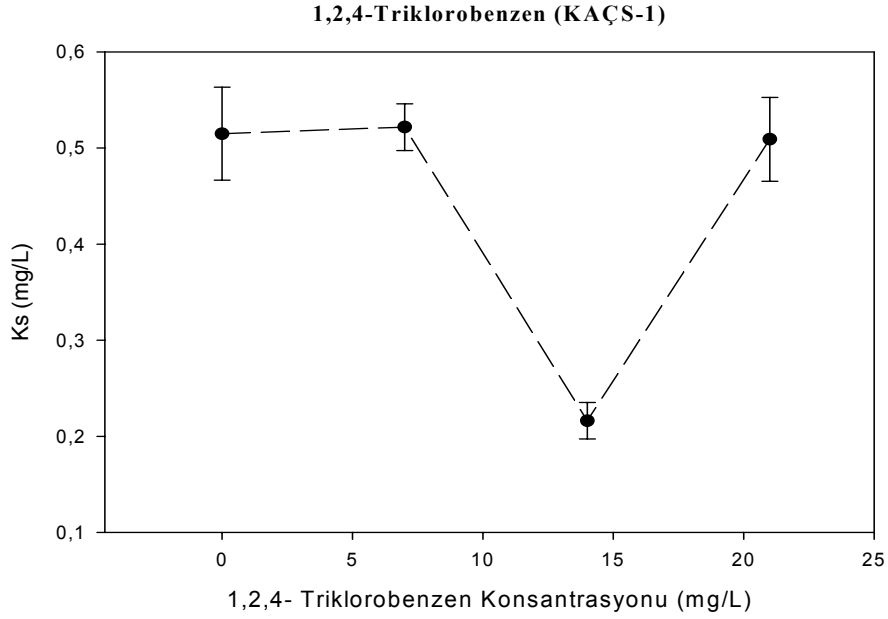
İnhibitör konsantrasyonu (mg/L)	% 95 Güven Aralığında v _{max} (mg/L.dk)			
	v _{max}	Yüksek	Düşük	Standart sapma
Kontrol	0,0165	0,0172	0,0158	0,0014
7	0,0120	0,0123	0,0117	0,0005
14	0,0095	0,0098	0,0092	0,0006
21	0,0083	0,0087	0,0079	0,0007
İnhibitör konsantrasyonu (mg/L)	% 95 Güven Aralığında K _s (mg/L)			
	K _s	Yüksek	Düşük	Standart sapma
Kontrol	0,5149	0,5632	0,4666	0,0940
7	0,5217	0,5460	0,4974	0,0473
14	0,2162	0,2352	0,1972	0,0370
21	0,5091	0,5527	1,4914	0,0848

Eğilim Grafiği.

Şekil 4.60 artan 1,2,4-triklorobenzen konsantrasyonları ile birlikte V_{max} değerlerinin azalma eğiliminde olduğunu göstermektedir. Kontrol V_{max} ve inhibe V_{max} değerlerinin %95'lik güven aralıkları çakışmadığı için, V_{max} değerlerinin, 1,2,4-triklorobenzen artan konsantrasyonları ile birlikte azalma eğilimi istatistiksel olarak da doğrudur. Şekil 4.61'de istatistiksel olarak arttığı veya azaldığını söylemek mümkün değildir. Sonuç olarak, eğilim grafiklerinin analizi ile inhibisyonu rekabetsiz olarak değerlendirmek daha doğru olacaktır.



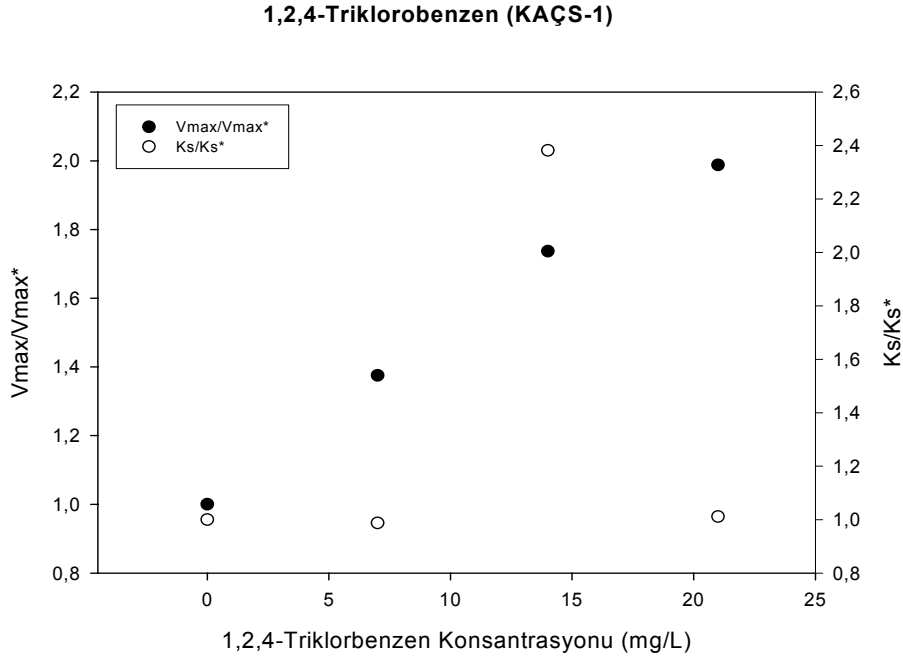
Şekil 4. 60. KAÇS-1 için 1,2,4-triklorobenzen V_{max} – inhibitör konsantrasyonu grafiği



Şekil 4. 61. KAÇS-1 için 1,2,4-triklorobenzen K_s – inhibitör konsantrasyonu grafiği

Model Grafiği

Şekil 4.62’de gösterildiği üzere, 1,2,4-triklorobenzen için V_{max}/V_{max}^* grafiği lineer olup eğimi $4,75 \times 10^{-2}$ dir. Buradan K_i değeri ise 21 mg/L olarak hesaplanır. Bununla birlikte K_s^*/K_s grafiği lineer değildir. Bu yüzden 1,2,4-triklorobenzeni tanımlamak için lineer inhibisyon modelleri uygun değildir ve 1,2,4-triklorobenzen kinetiğinin geleneksel lineer inhibisyon modelleri ile değerlendirilmesi doğru olmayacaktır.



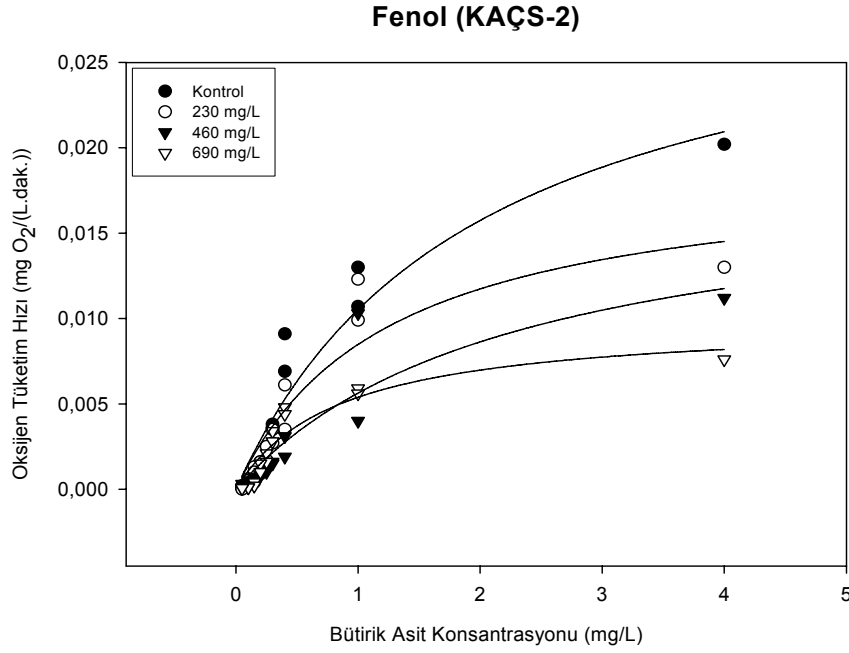
Şekil 4. 62. KAÇS-1 için 1,2,4-triklorobenzen model grafiği

4.3.3. KAÇS-2 Veri Analizleri

4.3.3.1.Fenol

Veri Grafiği

Modifiye edilmiş OECD testi ile fenol için EC_{50} değeri 460 mg/L (Çizelge 4.32) EC_{25} , EC_{50} ve EC_{75} ortalama değerleri olan 230, 460 ve 690 mg/L'lik fenol konsantrasyonlarında RİKA testi uygulanmıştır. İnhibe olmuş v_{max} değerleri, kontrol reaktörünün v_{max} değerleri ile karşılaştırıldığında (Şekil 4.63 ve Çizelge 4.34) Fenolün 230 mg/L'lik konsantrasyonu %39'luk, 460 mg/L %41'lik, 690 mg/L ise %68'lik bir inhibisyon etkisinin olduğu tespit edilmiştir.



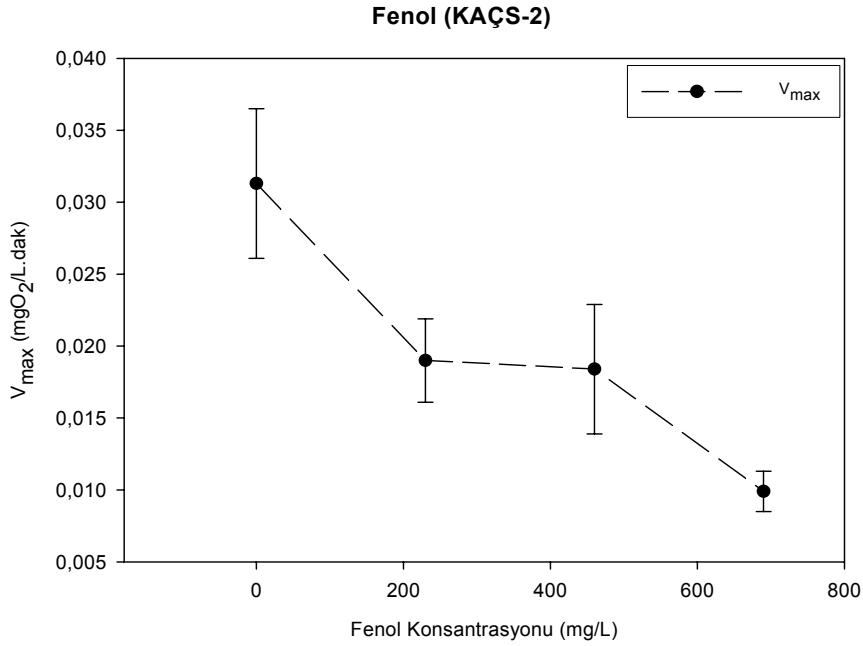
Şekil 4. 63. KAÇS-2 için fenol RİKA veri grafiği

Çizelge 4.34. KAÇS-2’de fenol varlığında bütirik asit biyolojik ayrışması için kinetik parametreler

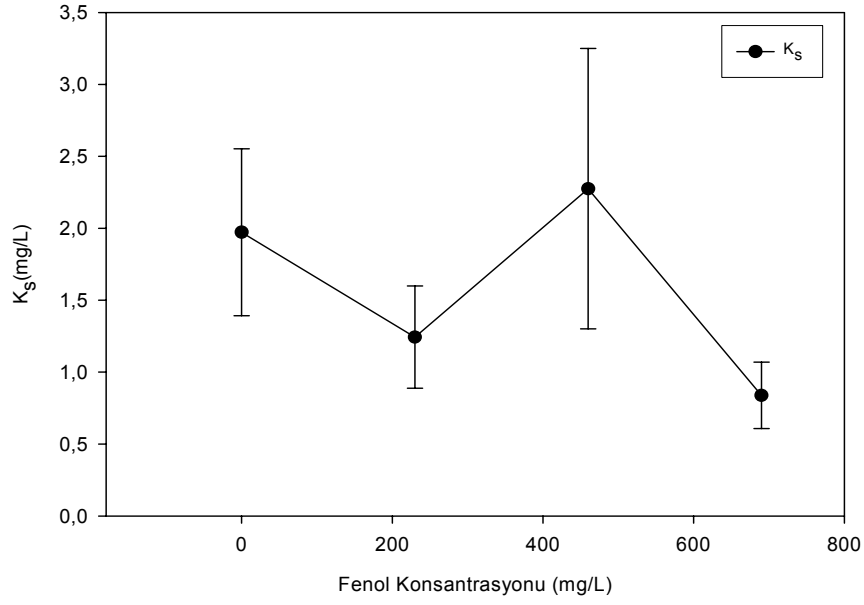
İnhibitör konsantrasyonu (mg/L)	% 95 Güven Aralığında v_{max} (mg/L.dk)			
	v_{max}	Yüksek	Düşük	Standart sapma
Kontrol	0,0313	0,0340	0,0286	0,0052
230	0,0190	0,0205	0,0175	0,0029
460	0,0184	0,0207	0,0161	0,0045
690	0,0099	0,0106	0,0092	0,0014
İnhibitör konsantrasyonu (mg/L)	% 95 Güven Aralığında K_s (mg/L)			
	K_s	Yüksek	Düşük	Standart sapma
Kontrol	1,9724	2,2705	1,6743	0,5797
230	1,2435	1,4262	1,0608	0,3553
460	2,2742	2,7752	1,7732	0,9744
690	0,8385	0,9571	0,7199	0,2306

Eğilim Grafiği.

Şekil 4.64 ve 4.65 artan fenol konsantrasyonları ile birlikte V_{max} ve K_s değerlerinin her ikisinin de azalma eğiliminde olduğunu göstermektedir. İnhibe V_{max} ve kontrol V_{max} 'in %95'lik güven aralıkları çakışmadığı için, V_{max} değerlerinin, fenolün artan konsantrasyonları ile birlikte azalma eğilimi istatistiksel olarak da doğrudur. Bununla birlikte, inhibe K_s 'lerin de %95'lik güven aralıkları, kontrol K_s 'in %95'lik güven aralığı ile çakışmaktadır. İnhibe K_s değerlerinin istatistiksel olarak arttığı veya azaldığını söylemek mümkün değildir. Sonuç olarak, eğilim grafiklerinin analizi ile inhibisyonu rekabetsiz olarak değerlendirmek doğru olacaktır.

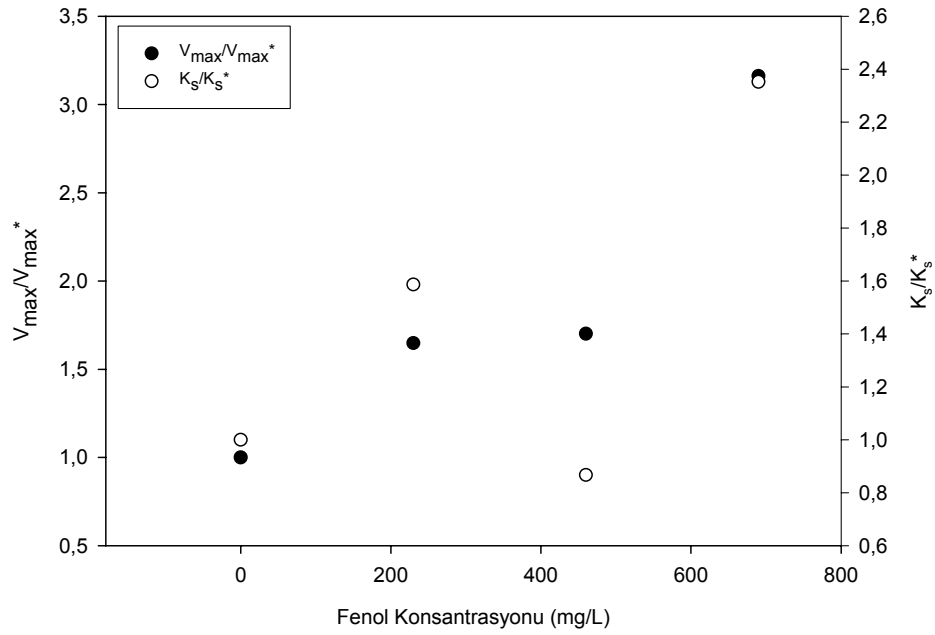


Şekil 4. 64. KAÇS-2 için fenol v_{max} – inhibitör konsantrasyonu grafiği



Şekil 4. 65. KAÇS-2 için fenol K_s – inhibitör konsantrasyonu grafiği

Fenol (KAÇS-2)



Şekil 4. 66. KAÇS-2 için fenol model grafiği

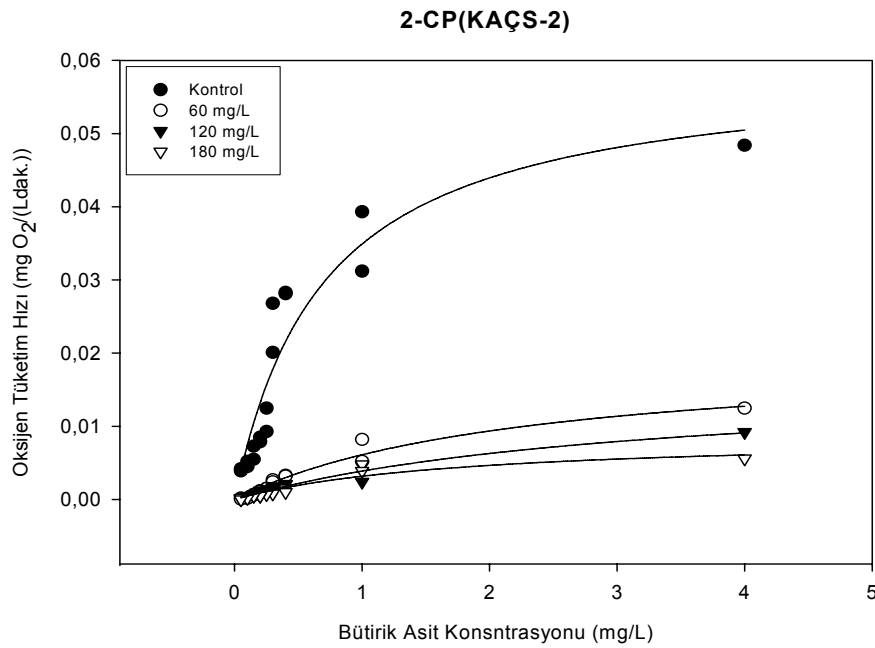
Model Grafiği

Şekil 4.66'da gösterildiği üzere, fenol için V_{max}/V_{max}^* grafiği lineer olup eğimi $2,8 \times 10^{-3}$ dür. Buradan K_i değeri ise 357 mg/L olarak hesaplanır. Bununla birlikte K_s^*/K_s grafiği lineer değildir. Bu yüzden fenölü tanımlamak için lineer inhibisyon modelleri uygun değildir ve fenol kinetiğinin geleneksel lineer inhibisyon modelleri ile değeriendirilmesi doğru olmayacaktır.

4.3.3.2. 2-Klorofenol

Monod Eğrileri

Modifiye edilmiş OECD testi ile 2-klorofenol için EC_{50} değeri 120 mg/L olarak belirlenmiştir. RİKA testi için EC_{25} , EC_{50} ve EC_{75} konsantrasyonları sırası ile 60, 120 ve 180 mg/L olarak seçilmiştir. İnhibe olmuş V_{max} değeri, kontrol reaktörünün V_{max} değeri ile karşılaştırıldığında (Şekil 4.67 ve Çizelge 4.35) 2-klorofenölün 60 mg/L'lik konsantrasyonunun %66'lık, 120 mg/L konsantrasyonunun %72'lik ve 180 mg/L konsantrasyonunun ise %85'lik bir inhibisyon etkisinin olduğu tespit edilmiştir.



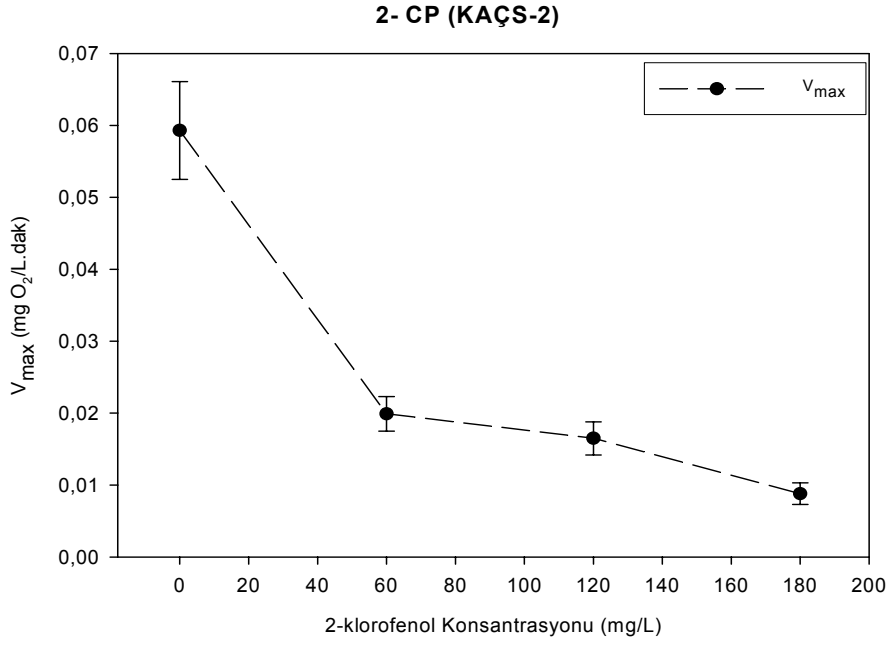
Şekil 4. 67. KAÇS-2 için 2-klorofenol RİKA veri grafiği

Çizelge 4.35. KAÇS-2’de 2-klorofenol varlığında bütirik asit biyolojik ayrışması için kinetik parametreler

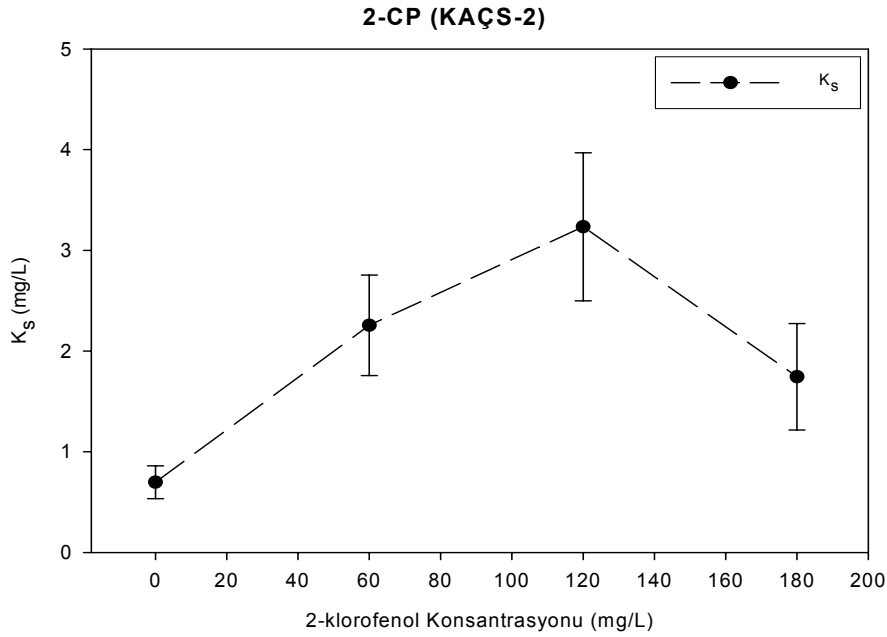
İnhibitör konsantrasyonu (mg/L)	% 95 Güven Aralığında v_{max} (mg/L.dk)			
	v_{max}	Yüksek	Düşük	Standart sapma
Kontrol	0,0593	0,0628	0,0558	0,0068
60	0,0199	0,0211	0,0187	0,0024
120	0,0165	0,0393	0,0177	0,0153
180	0,0088	0,0096	0,0080	0,0015
İnhibitör konsantrasyonu (mg/L)	% 95 Güven Aralığında K_s (mg/L)			
	K_s	Yüksek	Düşük	Standart sapma
Kontrol	0,6978	0,7815	0,6141	0,1628
60	2,2556	2,5121	1,9991	0,4989
120	3,2336	3,6118	2,8554	0,7356
180	1,7451	2,0163	1,4739	0,5274

Eğilim Grafiği.

Şekil 4.68 artan 2-klorofenol konsantrasyonları ile birlikte V_{max} değerlerinin azalma eğiliminde olduğunu göstermektedir. Kontrol V_{max} ve inhibe V_{max} değerlerinin %95’lik güven aralıkları çakışmadığı için, V_{max} değerlerinin, fenolün artan konsantrasyonları ile birlikte azalma eğilimi istatistiksel olarak da doğrudur. Şekil 4.69’da K_s değerlerinin 120 mg/L 2-klorofenol konsantrasyonuna kadar arttığı daha sonra düşüş eğilimine geçtiği görülmektedir. Bununla birlikte inhibe K_s değerlerinin istatistiksel olarak arttığını söylemek doğrudur. Sonuç olarak, eğilim grafiklerinin analizi ile inhibisyonu karışık (mixed) olarak değerlendirmek doğru olacaktır.



Şekil 4. 68. KAÇS-2 için 2-klorofenol V_{max} – inhibitör konsantrasyonu grafiği

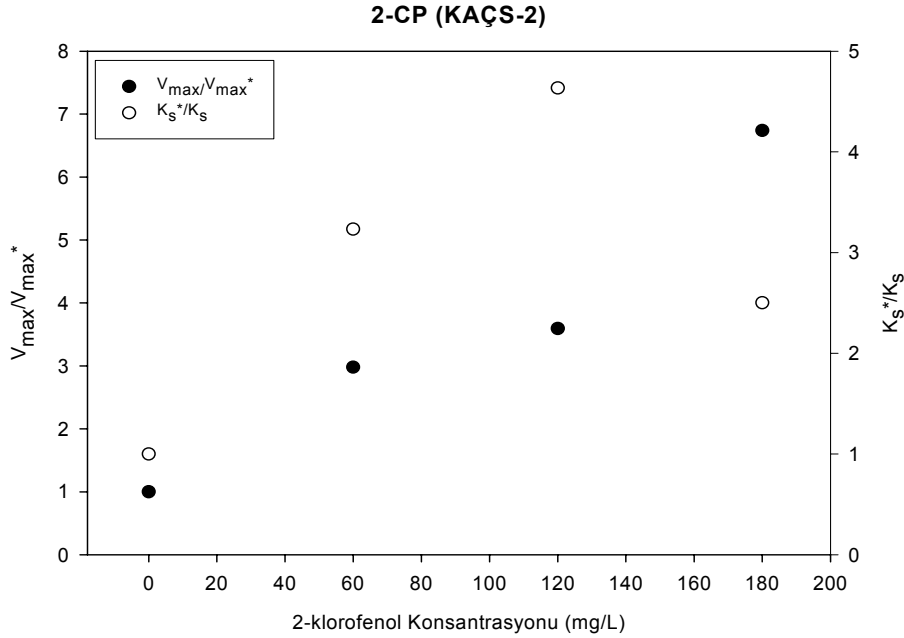


Şekil 4. 69. KAÇS-2 için 2-klorofenol K_s – inhibitör konsantrasyonu grafiği

Model Grafiği

Şekil 4.70'de gösterildiği üzere, 2-klorofenol için V_{max} / V_{max}^* grafiği lineer olup eğimi $29,7 \times 10^{-3}$ dür. Buradan K_i değeri ise 33,7 mg/L'dir. olarak hesaplanır. Bununla

birlikte K_s^*/K_s grafiği lineer değildir. Bu yzden 2-klorofenolü tanımlamak için lineer inhibisyon modelleri uygun değildir ve 2-klorofenolün kinetiğinin geleneksel lineer inhibisyon modelleri ile değerlendirilmesi doğru olmayacaktır.

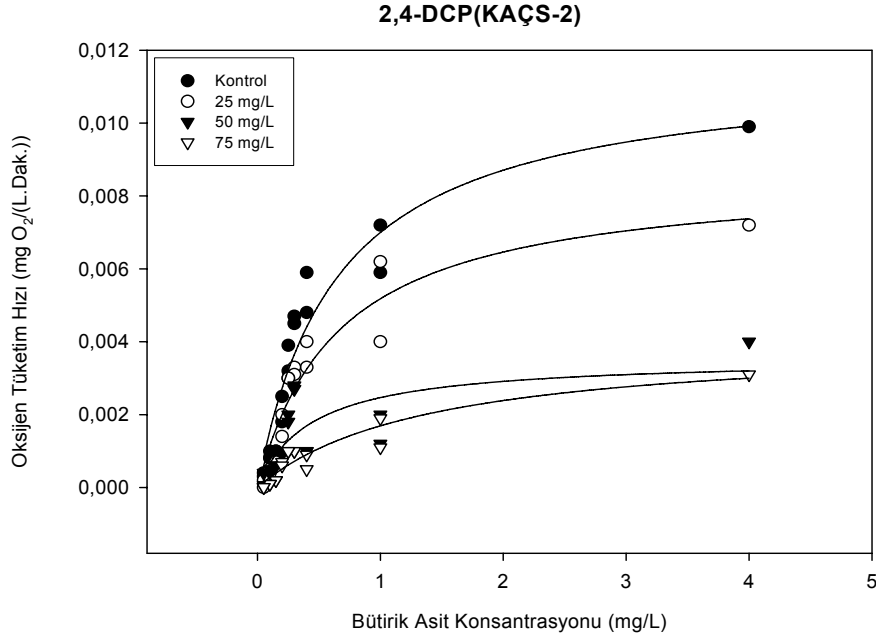


Şekil 4. 70. KAÇS-2 için 2-klorofenol model grafiği

4.3.3.3. 2,4-Diklorofenol

Monod Eğrileri

Modifiye edilmiş OECD testi ile 2,4-diklorofenol için EC_{50} değerı 50 mg/L olarak belirlenmiştir. RİKA testi için EC_{25} , EC_{50} ve EC_{75} konsantrasyonları sırası ile 25, 50 ve 75 mg/L olarak seçilmiştir. İnhibe olmuş V_{max} değerleri, kontrol reaktörünün V_{max} değerleri ile karşılaştırıldığında (Şekil 4.71 ve Çizelge 4.36) 2,4-diklorofenolün 25 mg/L'lik konsantrasyonunun %25'lik, 50 mg/L konsantrasyonunun %69'luk ve 75 mg/L konsantrasyonunun ise %66'lık bir inhibisyon etkisinin olduğu tespit edilmiştir.



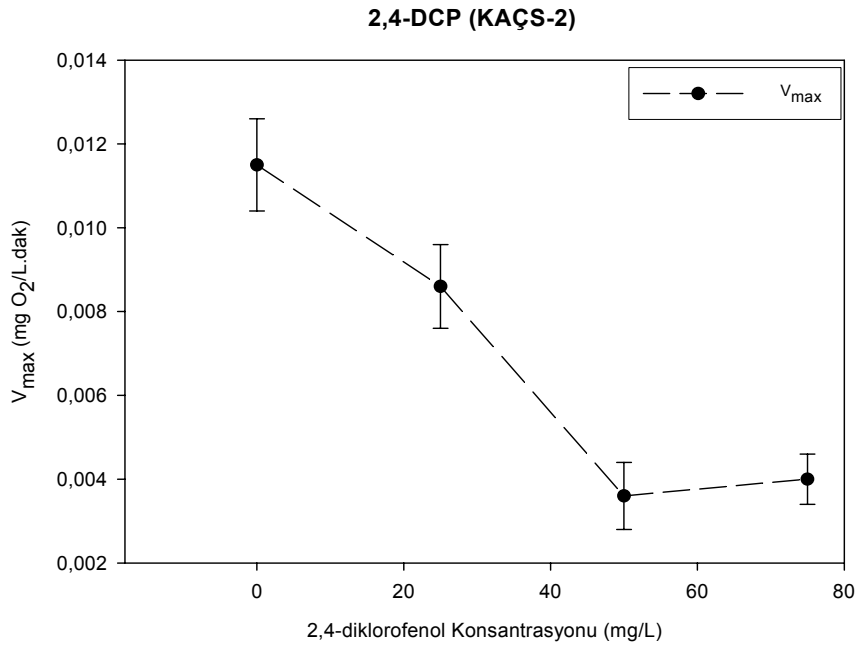
Şekil 4. 71. KAÇS-2 için 2,4-diklorofenol RİKA veri grafiği

Çizelge 4.36. KAÇS-2’de 2,4-diklorofenol varlığında bütirik asit biyolojik ayrışması için kinetik parametreler

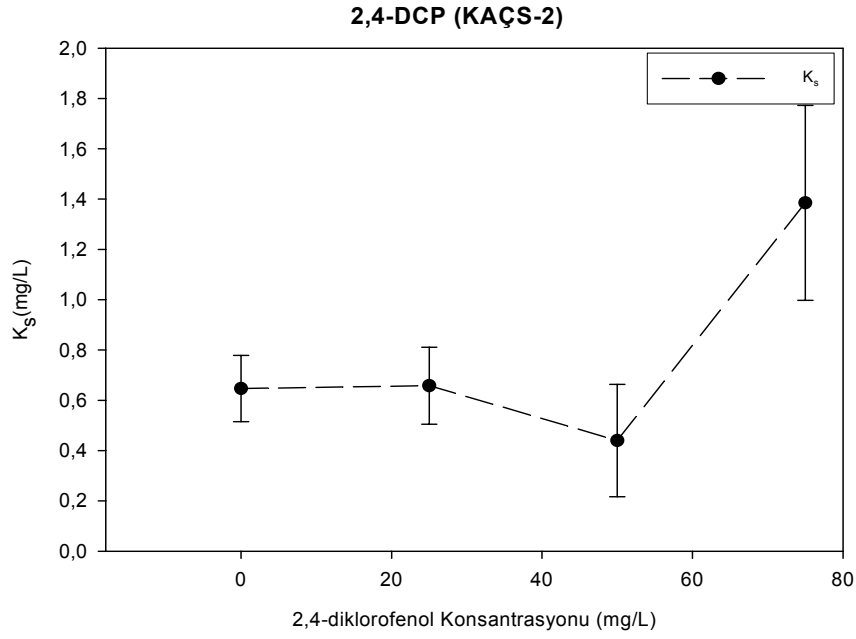
İnhibitör konsantrasyonu (mg/L)	% 95 Güven Aralığında v_{max} (mg/L.dk)			
	v_{max}	Yüksek	Düşük	Standart sapma
Kontrol	0,0115	0,0121	0,0109	0,0011
25	0,0086	0,0091	0,0081	0,0010
50	0,0036	0,0040	0,0032	0,0008
75	0,0040	0,0043	0,0037	0,0006
İnhibitör konsantrasyonu (mg/L)	% 95 Güven Aralığında K_s (mg/L)			
	K_s	Yüksek	Düşük	Standart sapma
Kontrol	0,6465	0,7141	0,5789	0,1314
25	0,6577	0,7364	0,5790	0,1530
50	0,4398	0,5546	0,3250	0,2233
75	1,3848	1,5842	1,1854	0,3878

Eğilim Grafiği.

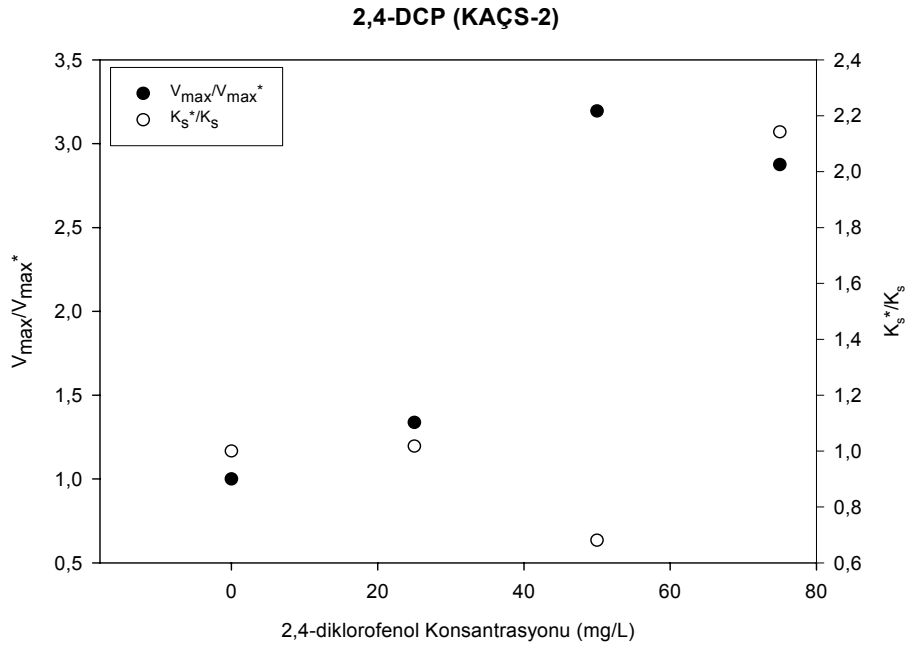
Şekil 4.72 artan 2,4-diklorofenol konsantrasyonları ile birlikte V_{max} değerlerinin azalma eğiliminde olduğunu göstermektedir. Kontrol V_{max} ve inhibe V_{max} değerlerinin %95'lik güven aralıkları çakışmadığı için, V_{max} değerlerinin, fenolün artan konsantrasyonları ile birlikte azalma eğilimi istatistiksel olarak da doğrudur. Şekil 4.73'de K_s değerlerinin istatistiksel olarak arttığı söylemek doğrudur. Sonuç olarak, eğilim grafiklerinin analizi ile inhibisyonu karışık (mixed) olarak değerlendirmek doğru olacaktır.



Şekil 4. 72. KAÇS-2 için 2,4-diklorofenol V_{max} – inhibitör konsantrasyonu grafiği



Şekil 4. 73. KAÇS-2 için 2,4-diklorofenol K_s – inhibitör konsantrasyonu grafiği



Şekil 4. 74. KAÇS-2 için 2,4-diklorofenol model grafiği

Model Grafiği

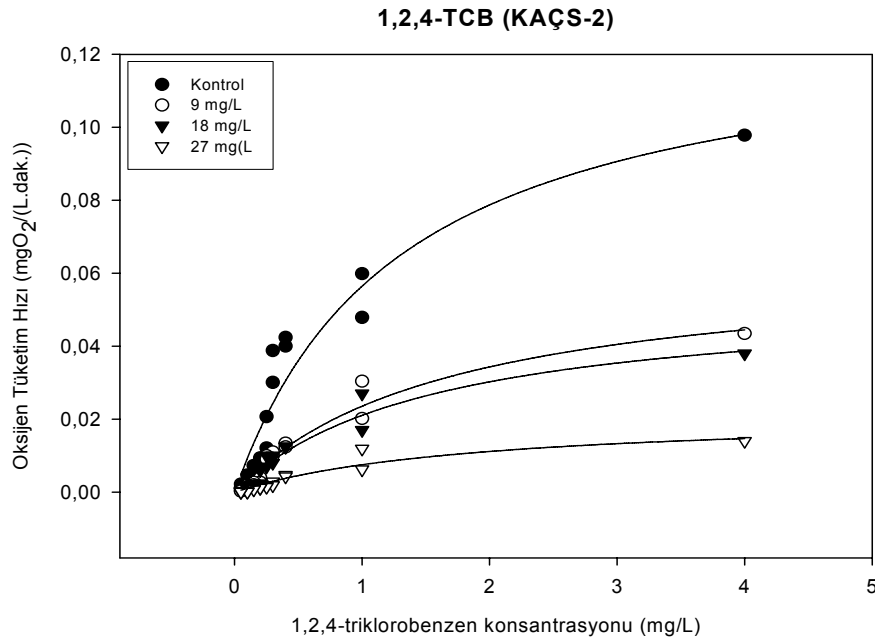
Şekil 4.74’de gösterildiği üzere, 2,4-diklorofenol için V_{max}/V_{max}^* grafiği lineer olup eğimi $29,9 \times 10^{-3}$ dür. Buradan K_i değeri ise 33 mg/L olarak hesaplanır. Bununla birlikte

K_s^*/K_s grafiği lineer değildir. Bu yzden 2,4-diklorofenolu tanımlamak iin lineer inhibisyon modelleri uygun değildir ve 2,4-diklorofenoln kinetiğinin geleneksel lineer inhibisyon modelleri ile değerlendirilmesi doğru olmayacaktır.

4.3.3.4. 1,2,4-Triklorobenzen

Monod Eğrileri

Modifiye edilmiş OECD testi ile 1,2,4-triklorobenzen iin EC_{50} değeri 18 mg/L olarak belirlenmiştir. RİKA testi iin EC_{25} , EC_{50} ve EC_{75} konsantrasyonları sırası ile 9, 18 ve 27 mg/L olarak sečilmiřtir. İnhibe olmuş V_{max} değerleri, kontrol reaktörünün V_{max} değerleri ile karşılaştırıldığında (şekil 4.75 ve Çizelge 4.37) 1,2,4-triklorobenzenin 9 mg/L'lik konsantrasyonunun %51'lik, 18 mg/L konsantrasyonunun %58'lik ve 27 mg/L konsantrasyonunun ise %84'lük bir inhibisyon etkisinin olduğu tespit edilmiştir.



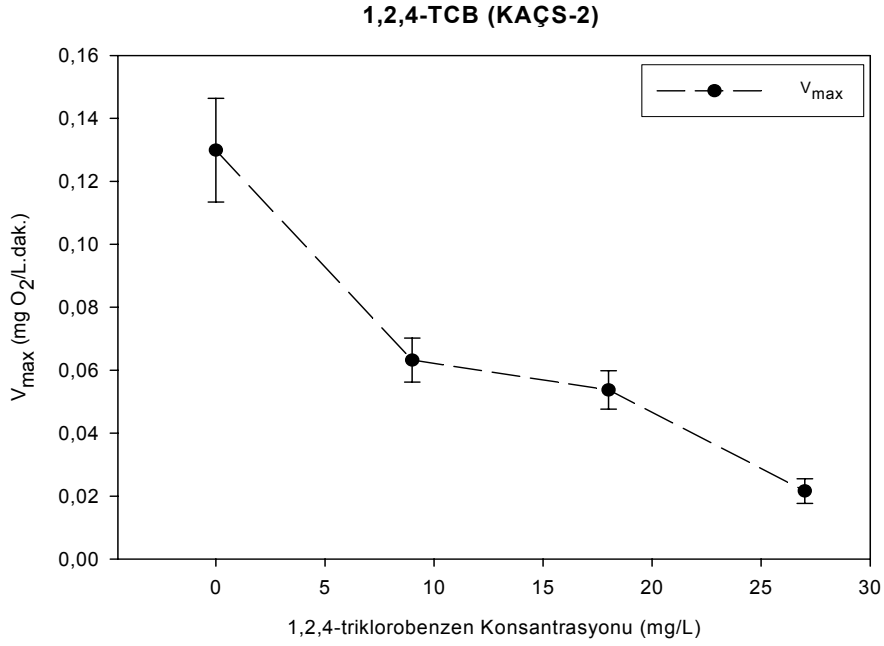
şekil 4. 75. KAÇS-2 iin 1,2,4-triklorobenzen RİKA veri grafiği

Çizelge 4.37. KAÇS-2’de 1,2,4-triklorobenzen varlığında bütirik asit biyolojik ayrışması için kinetik parametreler

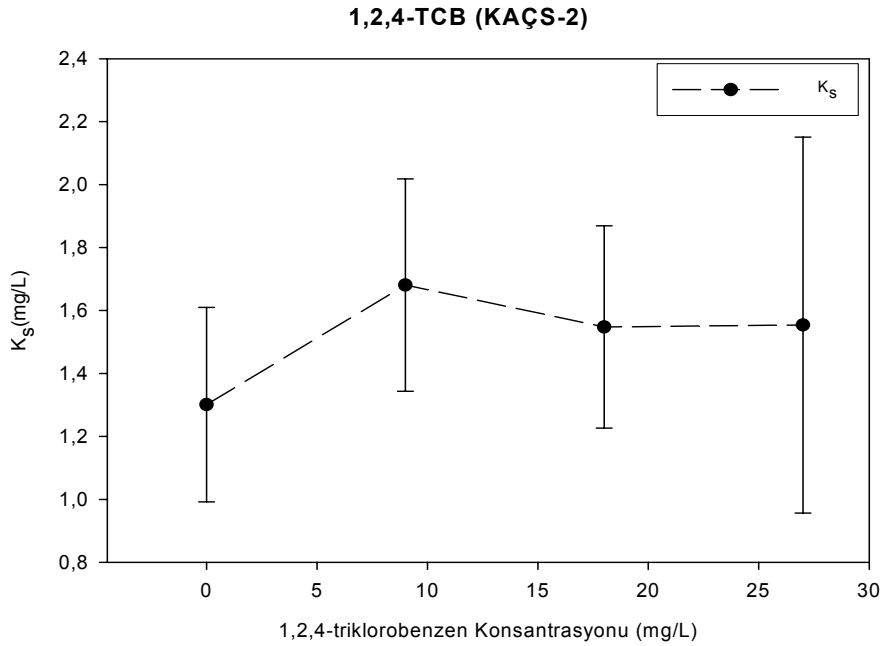
İnhibitör konsantrasyonu (mg/L)	% 95 Güven Aralığında v_{max} (mg/L.dk)			
	v_{max}	Yüksek	Düşük	Standart sapma
Kontrol	0,1299	0,1384	0,1214	0,0165
9	0,0632	0,0668	0,0596	0,0070
18	0,0537	0,0568	0,0507	0,0061
27	0,0216	0,0236	0,0196	0,0039
İnhibitör konsantrasyonu (mg/L)	% 95 Güven Aralığında K_s (mg/L)			
	K_s	Yüksek	Düşük	Standart sapma
Kontrol	1,3011	1,4600	1,1422	0,3090
9	1,6809	1,8544	1,5074	0,3375
18	1,5478	1,7130	1,3826	0,3213
27	1,8610	2,1681	1,5539	0,5972

Eğilim Grafiği.

Şekil 4.76 artan 1,2,4-triklorobenzen konsantrasyonları ile birlikte V_{max} değerlerinin azalma eğiliminde olduğunu göstermektedir. Kontrol V_{max} ve inhibe V_{max} değerlerinin %95’lik güven aralıkları çakışmadığı için, V_{max} değerlerinin, 1,2,4-triklorobenzenin artan konsantrasyonları ile birlikte azalma eğilimi istatistiksel olarak da doğrudur. Buna karşılık Şekil 4.77 1,2,4-triklorobenzen konsantrasyonları ile birlikte inhibe K_s değerlerinin istatistiksel olarak arttığı veya azaldığını söylemek mümkün değildir. Sonuç olarak, eğilim grafiklerinin analizi ile inhibisyonu rekabetsiz olarak değerlendirmek doğru olacaktır.



Şekil 4. 76. KAÇS-2 için 1,2,4-triklorobenzen V_{max} – inhibitör konsantrasyonu grafiği

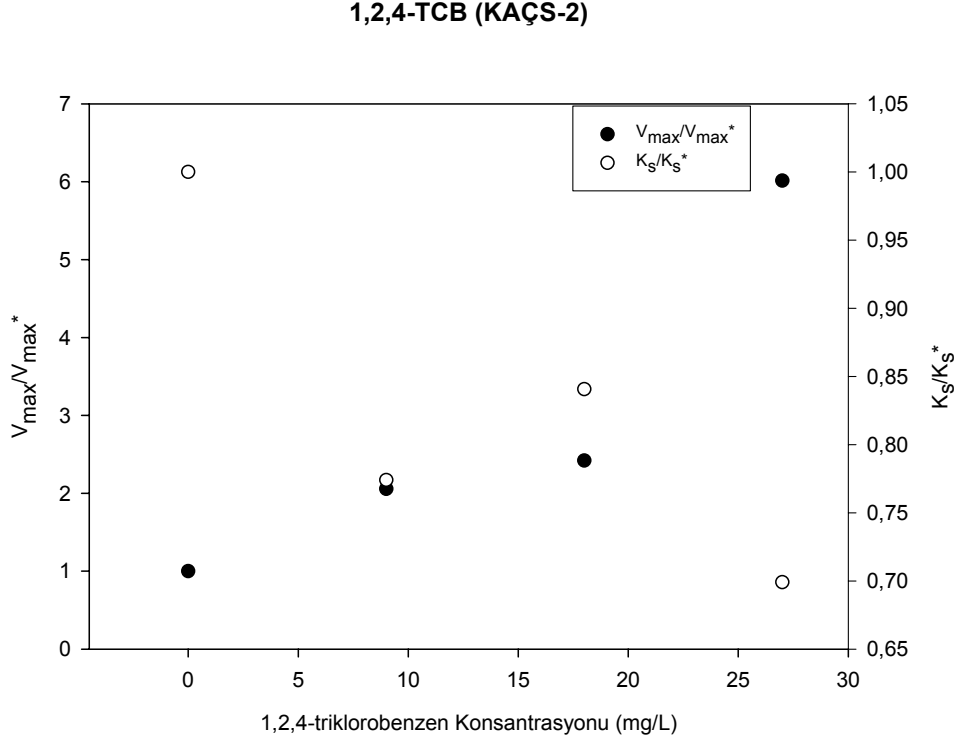


Şekil 4. 77. KAÇS-2 için 1,2,4-triklorobenzen K_s – inhibitör konsantrasyonu grafiği

Model Grafiği

Şekil 4.78’de gösterildiği üzere, 1,2,4-triklorobenzen için V_{max}/V_{max}^* grafiği lineer olup eğimi 0,1712’ dir. Buradan K_1 değeri ise 5,8 mg/L olarak hesaplanır. Bununla birlikte K_s^*/K_s grafiği lineer değildir. Bu yüzden 1,2,4-triklorobenzeni tanımlamak için

lineer inhibisyon modelleri uygun değildir ve 1,2,4-triklorobenzenin kinetiğinin geleneksel lineer inhibisyon modelleri ile değerlendirilmesi doğru olmayacaktır.



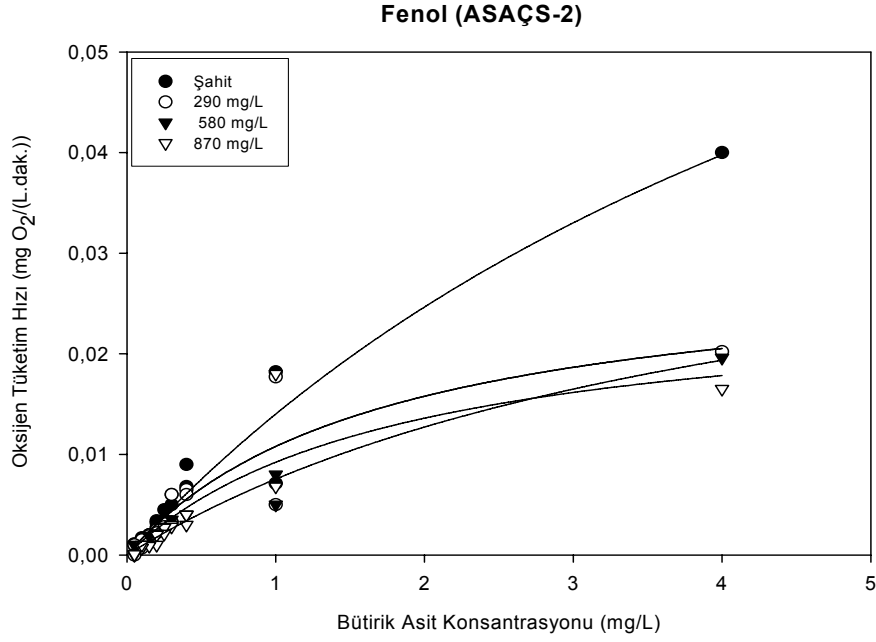
Şekil 4. 78. KAÇS-2 için 1,2,4-triklorobenzen model grafiği

4.3.4. ASAÇS-2 Veri Analizleri

4.3.4.1. Fenol

Veri Grafiği

Modifiye edilmiş OECD testi ile fenol için EC_{50} değeri 580 mg/L, EC_{25} ve EC_{75} ortalama değerleri olan 290 ve 870 mg/L'lik fenol konsantrasyonlarında RİKA testi uygulanmıştır (Şekil 4.79 ve Çizelge 4.38). İnhibe olmuş v_{max} değerleri, kontrol reaktörünün v_{max} değerleri ile karşılaştırıldığında, fenolün 290 mg/L'lik konsantrasyonu %71'lik, 580 mg/L %61'lük, 870 mg/L ise %75'lik bir inhibisyon etkisinin olduğu tespit edilmiştir.



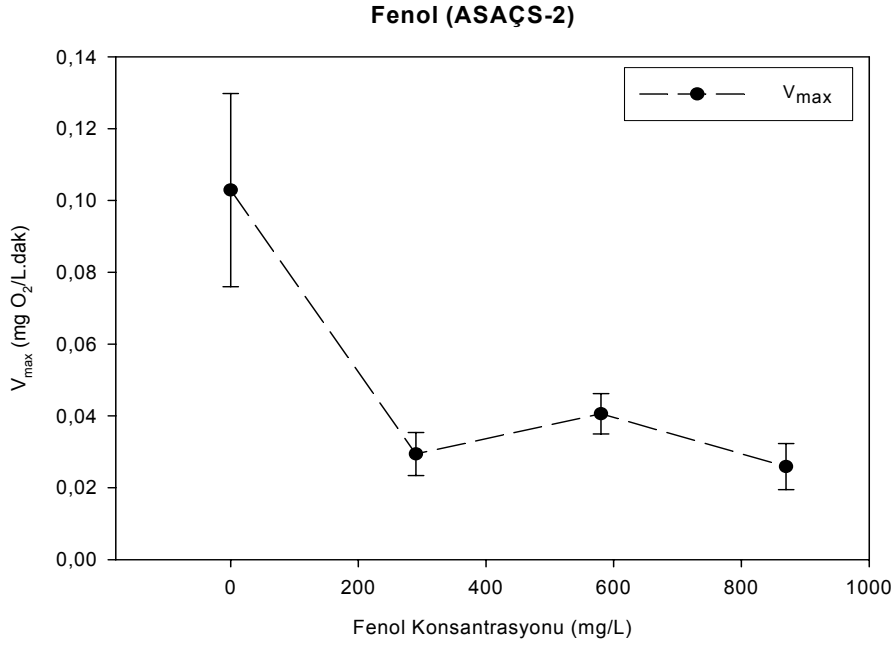
Şekil 4. 79. ASAÇS-2 için fenol RİKA veri grafiği

Çizelge 4.38. ASAÇS-2’de fenol varlığında bütirik asit biyolojik ayrışması için kinetik parametreler

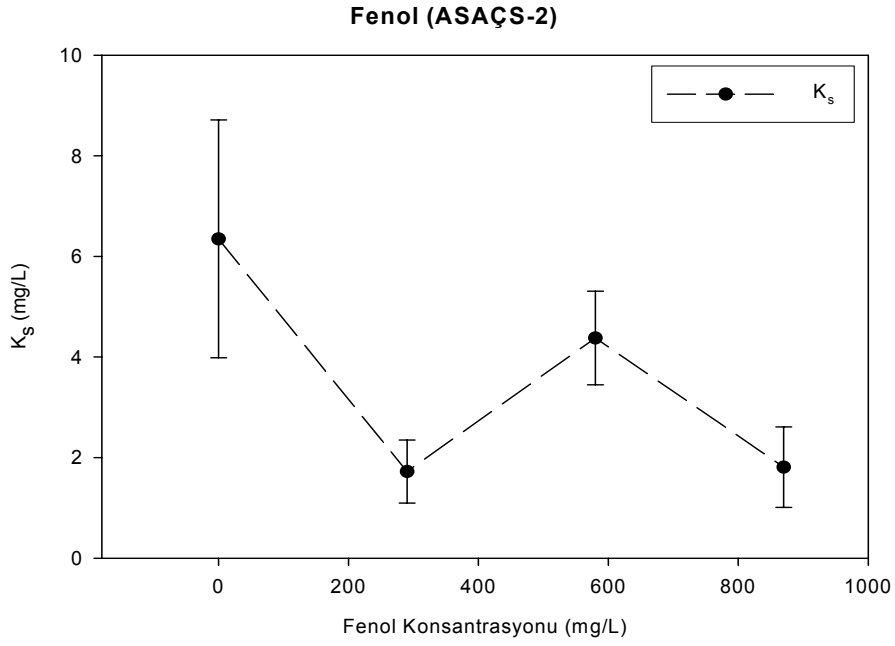
İnhibitör konsantrasyonu (mg/L)	% 95 Güven Aralığında v_{max} (mg/L.dk)			
	v_{max}	Yüksek	Düşük	Standart sapma
Kontrol	0,1029	0,1167	0,0891	0,0269
290	0,0294	0,0325	0,0263	0,006
580	0,0406	0,0435	0,0377	0,0056
870	0,0259	0,0292	0,0226	0,0064
İnhibitör konsantrasyonu (mg/L)	% 95 Güven Aralığında K_s (mg/L)			
	K_s	Yüksek	Düşük	Standart sapma
Kontrol	6,3474	7,5631	5,1317	2,3644
290	1,7222	2,044	1,400	0,6266
580	4,3775	4,8552	3,8998	0,9291
870	1,8081	2,2194	1,3968	0,7999

Eğilim Grafiği.

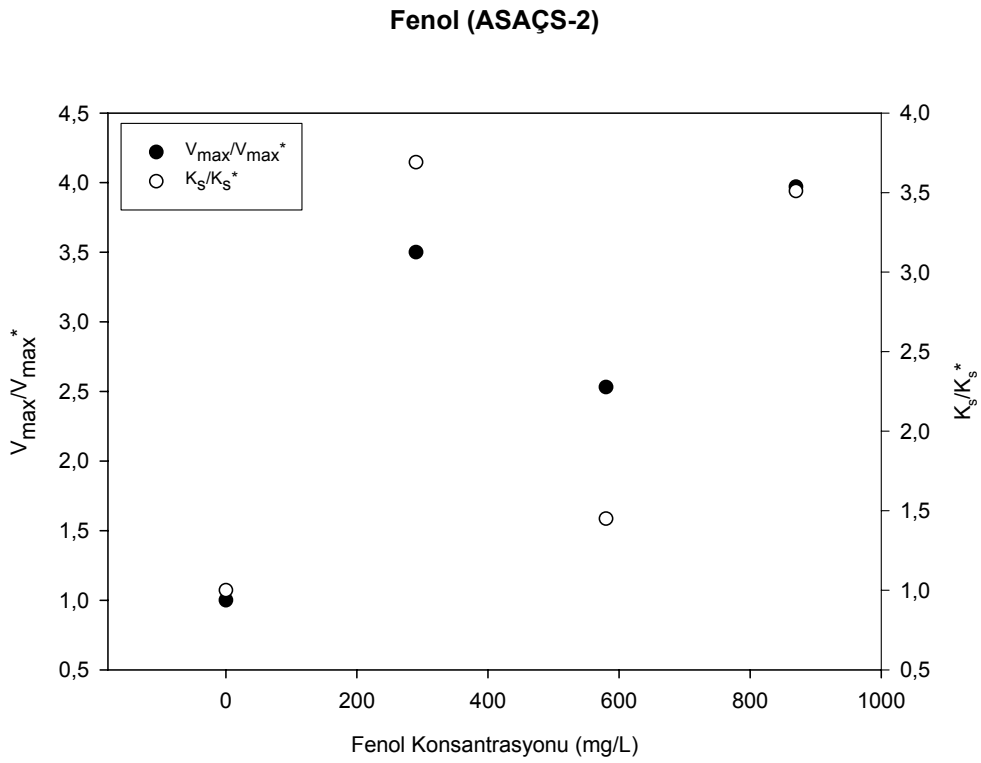
Şekil 4.80 ve 4.81 artan fenol konsantrasyonları ile birlikte V_{max} ve K_s değerlerinin her ikisinin de azalma eğiliminde olduğunu göstermektedir. İnhibe V_{max} ve kontrol V_{max} 'ın %95'lik güven aralıkları çakışmadığı için, V_{max} değerlerinin, fenolün artan konsantrasyonları ile birlikte azalma eğilimi istatistiksel olarak da doğrudur. Aynı şekilde, inhibe K_s 'lerin de %95'lik güven aralıkları, kontrol K_s 'in %95'lik güven aralığı ile çakışmamaktadır. K_s değerlerinin de artan fenol konsantrasyonları ile azaldığını istatistiksel olarak söylemek doğrudur. Sonuç olarak, eğilim grafiklerinin analizi ile inhibisyonu yarı rekabetli olarak değerlendirmek daha doğru olacaktır.



Şekil 4. 80. ASAÇS-2 için fenol v_{max} – inhibitör konsantrasyonu grafiği



Şekil 4. 81. ASAÇS-2 için fenol K_s – inhibitör konsantrasyonu grafiği



Şekil 4. 82. ASAÇS-2 için fenol model grafiği.

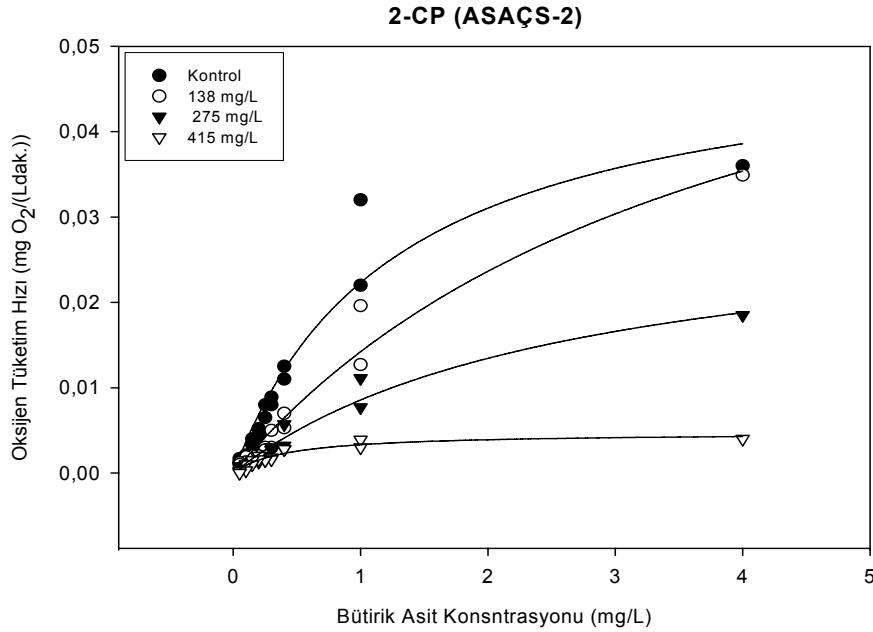
Model Grafiği

Şekil 4.82’de gösterildiği üzere, fenol için V_{max}/V_{max}^* ve K_s/K_s^* grafikleri lineer değildir. Bu nedenle, fenol kinetiğinin geleneksel lineer inhibisyon modelleri ile değerlendirilmesi doğru olmaz.

4.3.4.2. 2-Klorofenol

Monod Eğrileri

Modifiye edilmiş OECD testi ile 2-klorofenol için EC_{50} değeri 275 mg/L olarak belirlenmiştir. RİKA testi için EC_{25} , EC_{50} ve EC_{75} konsantrasyonları sırası ile 138, 275 ve 415 mg/L olarak seğilmiştir (Şekil 4.83 ve Çizelge 4.39). İnhibe olmuş V_{max} değerleri, kontrol reaktörünün V_{max} değerleri ile karşılaştırıldığında 2-klorofenolün 275 mg/L’lik konsantrasyonunun %39’luk bir inhibisyon etkisinin olduğu tespit edilmiştir.



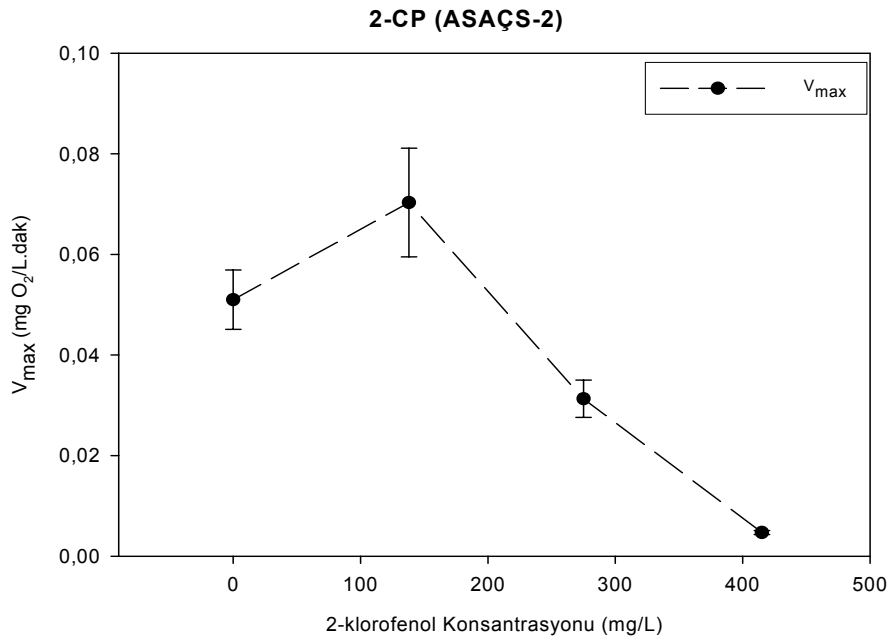
Şekil 4. 83. ASAÇS-2 için 2-klorofenol RİKA veri grafiği

Çizelge 4.39. ASAÇS-2’de 2-klorofenol varlığında bütirik asit biyolojik ayrışması için kinetik parametreler

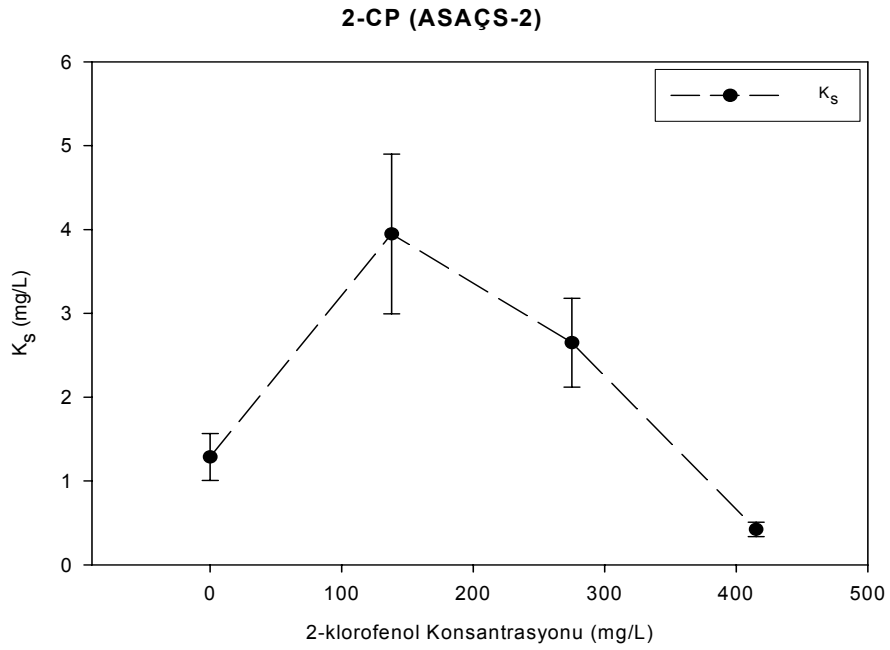
İnhibitör konsantrasyonu (mg/L)	% 95 Güven Aralığında v_{max} (mg/L.dk)			
	v_{max}	Yüksek	Düşük	Standart sapma
Kontrol	0,0510	0,0540	0,0479	0,0059
138	0,0703	0,0758	0,0647	0,0108
275	0,0313	0,0332	0,0294	0,0037
415	0,0047	0,0049	0,0045	0,0004
İnhibitör konsantrasyonu (mg/L)	% 95 Güven Aralığında K_s (mg/L)			
	K_s	Yüksek	Düşük	Standart sapma
Kontrol	1,2856	1,4294	1,1418	0,2796
138	3,9463	4,4366	3,4559	0,9536
275	2,6496	2,9224	2,3768	0,5305
415	0,4226	0,4673	0,3779	0,0896

Eğilim Grafiği.

Şekil 4.84 artan 2-klorofenol konsantrasyonları ile birlikte V_{max} değerlerinin azalma eğiliminde olduğunu göstermektedir. Kontrol V_{max} ve inhibe V_{max} değerlerinin %95’lik güven aralıkları çakışmadığı için, V_{max} değerlerinin, fenolün artan konsantrasyonları ile birlikte azalma eğilimi istatistiksel olarak da doğrudur. Şekil 4.85’de K_s değerlerinin istatistiksel olarak arttığı veya azaldığını söylemek mümkün değildir. Sonuç olarak, eğilim grafiklerinin analizi ile inhibisyonu rekabetsiz olarak değerlendirmek doğru olacaktır.



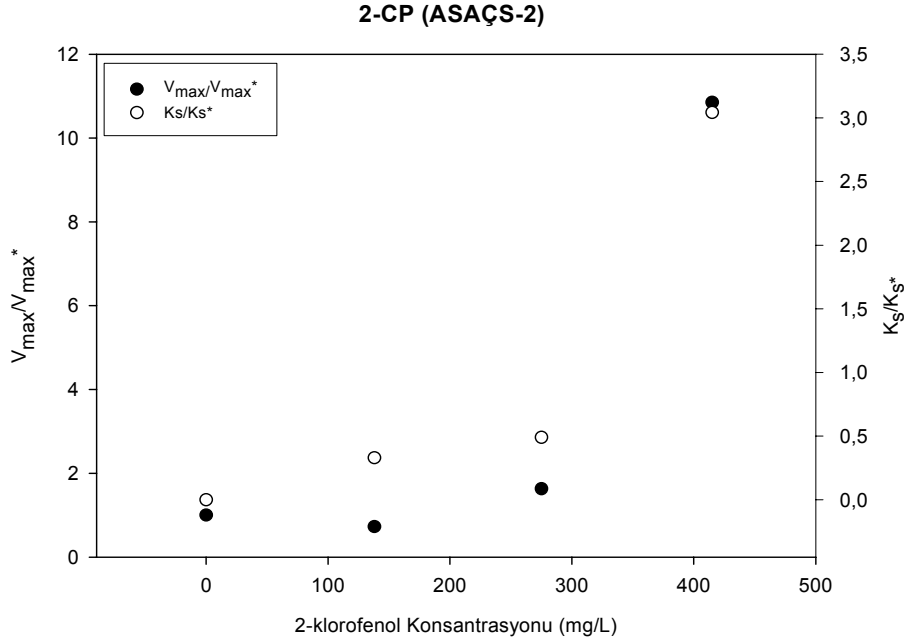
Şekil 4. 84. ASAÇS-2 için 2-klorofenol V_{max} – inhibitör konsantrasyonu grafiği



Şekil 4. 85. ASAÇS-2 için 2-klorofenol K_s – inhibitör konsantrasyonu grafiği

Model Grafiği

Şekil 4.86'da gösterildiği üzere, 2-klorofenol için V_{max}/V_{max}^* ve K_s/K_s^* grafikleri lineer değildir. Bu nedenle, 2-klorofenol kinetiğinin geleneksel lineer inhibisyon modelleri ile değerlendirilmesi doğru olmaz.

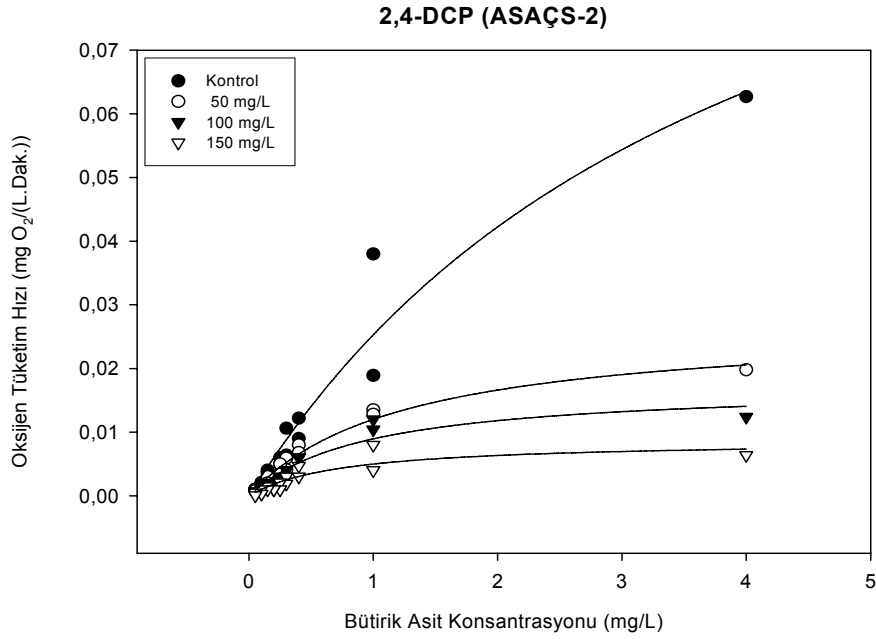


Şekil 4. 86. ASAÇS-2 için 2-klorofenol model grafiği

4.3.4.3. 2,4-Diklorofenol

Monod Eğrileri

Modifiye edilmiş OECD testi ile 2,4-diklorofenol için EC_{50} değerleri 100 mg/L olarak belirlenmiştir. RİKA testi için EC_{25} , EC_{50} ve EC_{75} konsantrasyonları sırası ile 50, 100 ve 150 mg/L olarak sečilmiřtir (Şekil 4.87 ve Çizelge 4.40). İnhibe olmuş V_{max} değerleri, kontrol reaktörünün V_{max} değerleri ile karşılaştırıldığında 2,4-diklorofenolün 50 mg/L'lik konsantrasyonunun %79'lik, 100 mg/L konsantrasyonunun %86'lik ve 131mg/L konsantrasyonunun ise %93'lik bir inhibisyon etkisinin olduğu tespit edilmiştir.



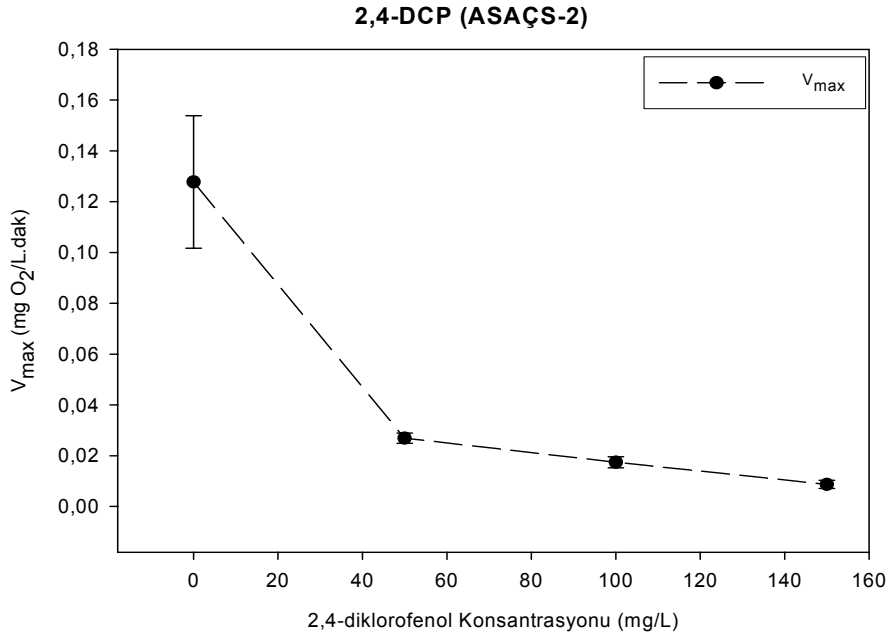
Şekil 4. 87. ASAÇS-2 için 2,4-diklorofenol RİKA veri grafiği

Çizelge 4.40. ASAÇS-2’de 2,4-diklorofenol varlığında bütirik asit biyolojik ayrışması kinetik parametreler

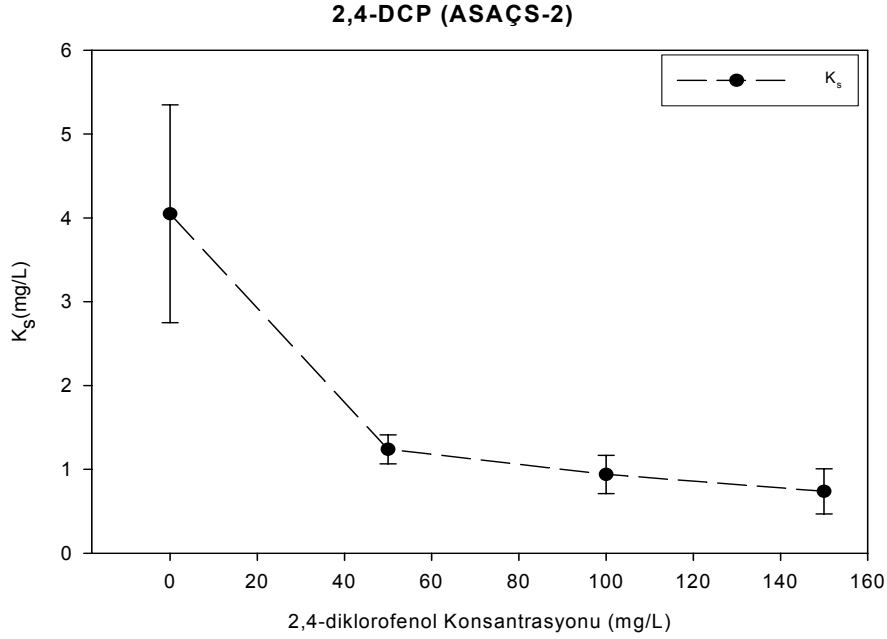
İnhibitör konsantrasyonu (mg/L)	% 95 Güven Aralığında v_{max} (mg/L.dk)			
	v_{max}	Yüksek	Düşük	Standart sapma
Kontrol	0,1278	0,1412	0,1144	0,0261
50	0,0269	0,0279	0,0259	0,0020
100	0,0174	0,0185	0,0163	0,0022
150	0,0087	0,0095	0,0079	0,0016
İnhibitör konsantrasyonu (mg/L)	% 95 Güven Aralığında K_s (mg/L)			
	K_s	Yüksek	Düşük	Standart sapma
Kontrol	4,0483	4,7165	3,3801	1,2995
50	1,2388	1,3276	1,1499	0,1728
100	0,9392	1,0567	0,8217	0,2286
150	0,7378	0,8764	0,5992	0,2695

Eğilim Grafiği.

Şekil 4.88 ve 4.89 artan 2,4-diklorofenol konsantrasyonları ile birlikte V_{max} ve K_s değerlerinin her ikisinin de azalma eğiliminde olduğunu göstermektedir. Kontrol V_{max} ve inhibe V_{max} değerlerinin %95'lik güven aralıkları çakışmadığı için, V_{max} değerlerinin, 2,4-diklorofenol artan konsantrasyonları ile birlikte azalma eğilimi istatistiksel olarak da doğrudur. Aynı şekilde, kontrol K_s 'in %95'lik güven aralığı, inhibe K_s 'lerin %95'lik güven aralıkları ile çakışmamaktadır. Bu nedenle K_s değerlerinin artan 2,4-diklorofenol konsantrasyonları ile azaldığını istatistiksel olarak söylemek doğrudur. Sonuç olarak, eğilim grafiklerinin analizi ile inhibisyonun yarı rekabetli olarak değerlendirmek doğru olacaktır.



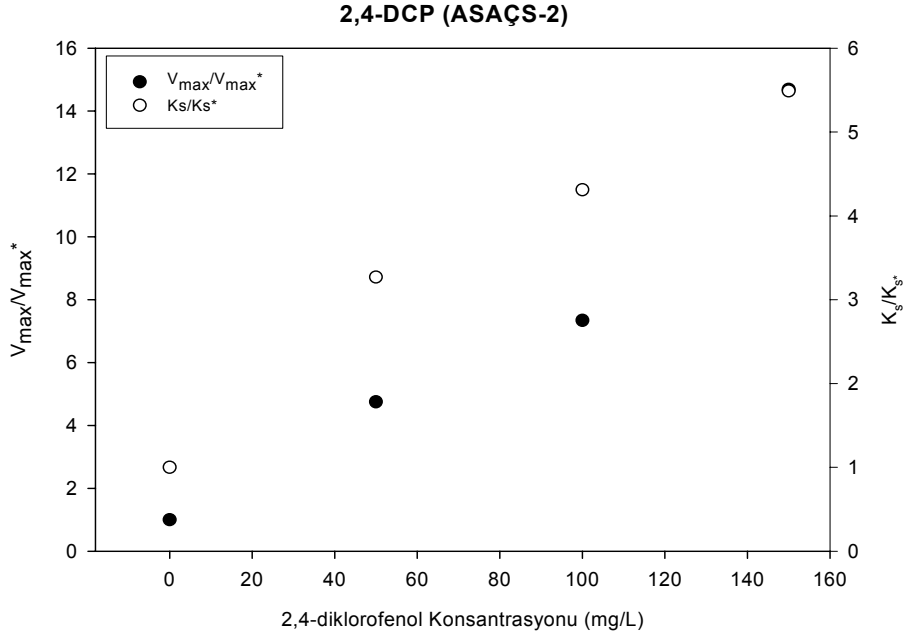
Şekil 4. 88. ASAÇS-2 için 2,4-diklorofenol V_{max} – inhibitör konsantrasyonu grafiği



Şekil 4. 89. ASAÇS-2 için 2,4-diklorofenol K_s – inhibitör konsantrasyonu grafiği

Model Grafiği

Şekil 4.90’da de gösterildiği üzere, 2,4-diklorofenol için V_{max}/V_{max}^* ve K_s/K_s^* grafikleri lineerdir. V_{max}/V_{max}^* doğrusunun eğimi $87,3 \times 10^{-3}$ ve K_s/K_s^* doğrusunun eğimi 29×10^{-3} olduğu için bunlara ait K_i değerleri sırası ile 11,5 ve 34,5 mg/L olarak hesaplanır. Fakat geleneksel inhibisyon modelleri, tek bir inhibisyon katsayısı içermektedir. Bu yüzden 2,4-diklorofenol kinetiğinin geleneksel lineer inhibisyon modelleri ile değerlendirilmesi doğru olmayacaktır.

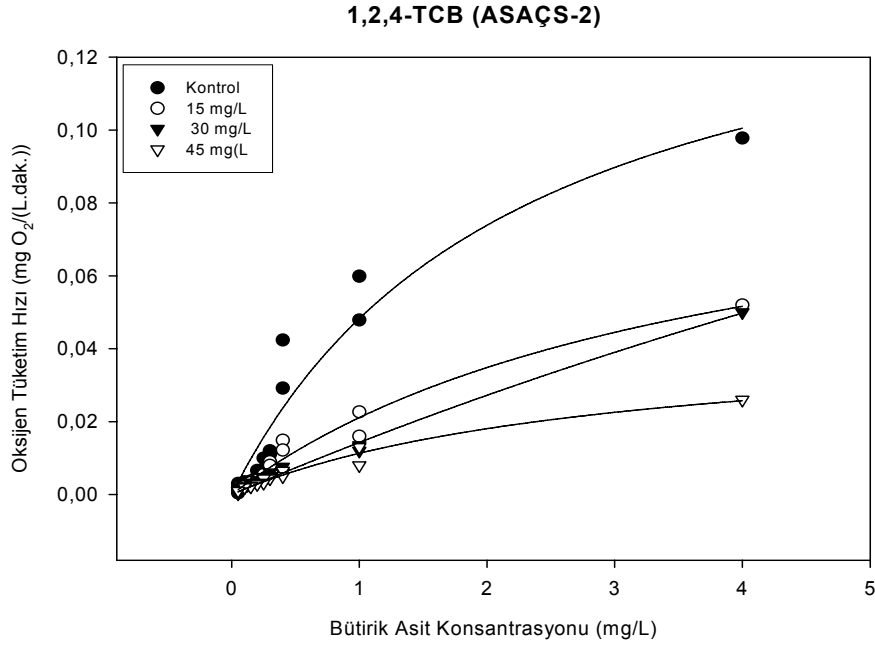


Şekil 4. 90. ASAÇS-2 için 2,4-diklorofenol model grafiği

4.3.4.4. 1,2,4-Triklorobenzen

Monod Eğrileri

Modifiye edilmiş OECD testi ile 1,2,4-triklorobenzen için EC_{50} değeri 30 mg/L olarak belirlenmiştir. RİKA testi için EC_{25} , EC_{50} ve EC_{75} konsantrasyonları sırası ile 15, 30 ve 45 mg/L olarak seçilmiştir (Şekil 4.91 ve Çizelge 4.41). İnhibe olmuş V_{max} değerleri, kontrol reaktörünün V_{max} değerleri ile karşılaştırıldığında 1,2,4-triklorobenzenin 15 mg/L'lik konsantrasyonunun %37'lik, 30 mg/L konsantrasyonunun %69'lük ve 45 mg/L konsantrasyonunun ise %72'lik bir inhibisyon etkisinin olduğu tespit edilmiştir.



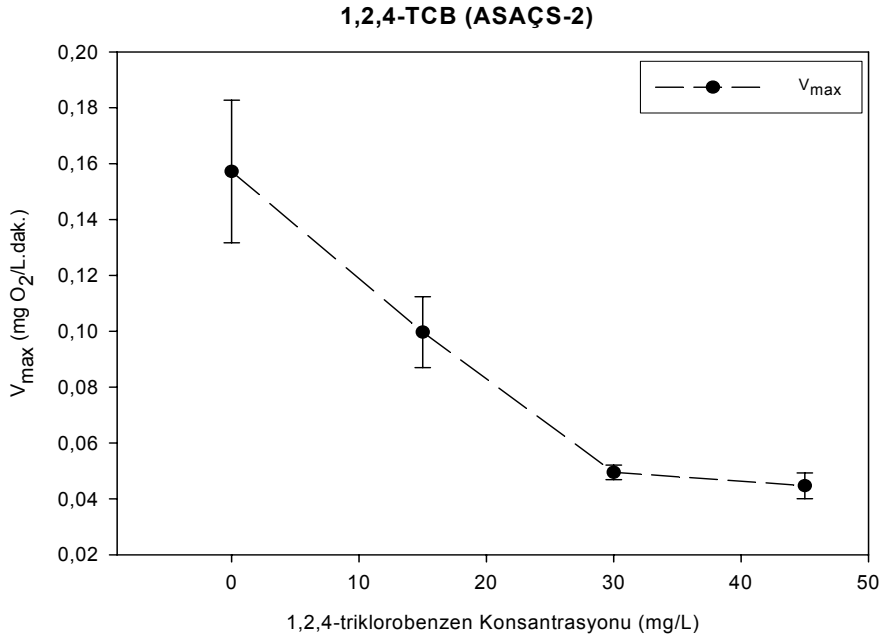
Şekil 4. 91. ASAÇS-2 için 1,2,4-triklorobenzen RİKA veri grafiği

Çizelge 4.41. ASAÇS-2’de 1,2,4-triklorobenzen varlığında bütirik asit biyolojik ayrışması için kinetik parametreler

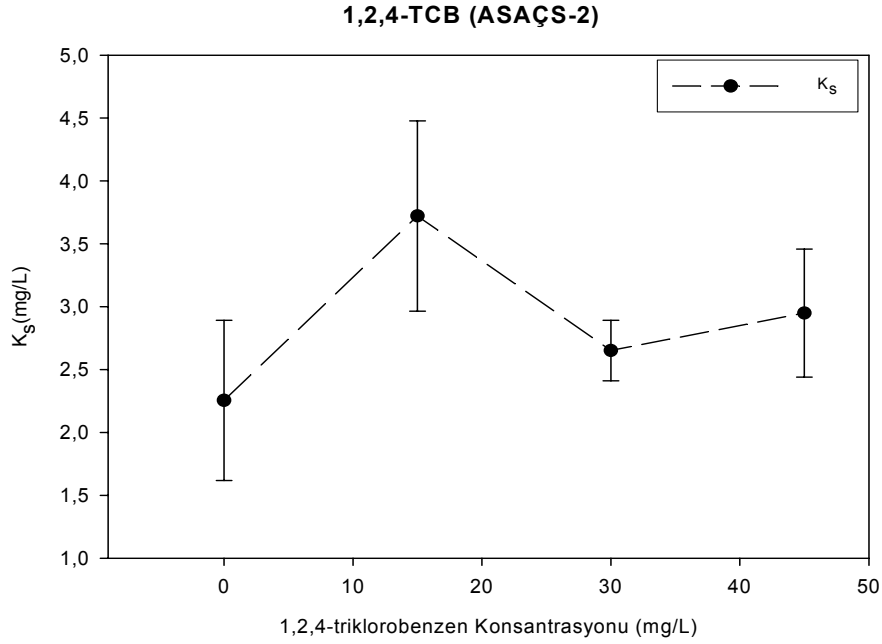
İnhibitör konsantrasyonu (mg/L)	% 95 Güven Aralığında v_{max} (mg/L.dk)			
	v_{max}	Yüksek	Düşük	Standart sapma
Kontrol	0,1572	0,1617	0,1527	0,0255
15	0,0997	0,1062	0,0930	0,0127
30	0,0495	0,0508	0,0482	0,0026
45	0,0447	0,0471	0,0423	0,0046
İnhibitör konsantrasyonu (mg/L)	% 95 Güven Aralığında K_s (mg/L)			
	K_s	Yüksek	Düşük	Standart sapma
Kontrol	2,2547	2,5821	1,9273	0,6368
15	3,7212	4,1105	3,3319	0,7572
30	2,6511	2,7750	2,5272	0,2409
45	2,9491	3,2107	2,6875	0,5088

Eğilim Grafiği.

Şekil 4.92 artan 1,2,4-triklorobenzen konsantrasyonları ile birlikte V_{max} değerlerinin azalma eğiliminde olduğunu göstermektedir. Kontrol V_{max} ve inhibe V_{max} değerlerinin %95'lik güven aralıkları çakışmadığı için, V_{max} değerlerinin, 1,2,4-triklorobenzenin artan konsantrasyonları ile birlikte azalma eğilimi istatistiksel olarak da doğrudur. Buna karşılık Şekil 4.93 artan 1,2,4-triklorobenzen konsantrasyonları ile birlikte K_s değerlerinin istatistiksel olarak arttığı ya da azaldığını söylemek mümkün değildir. Bu nedenle inhibisyonu rekabetsiz olarak değerlendirmek doğru olacaktır.



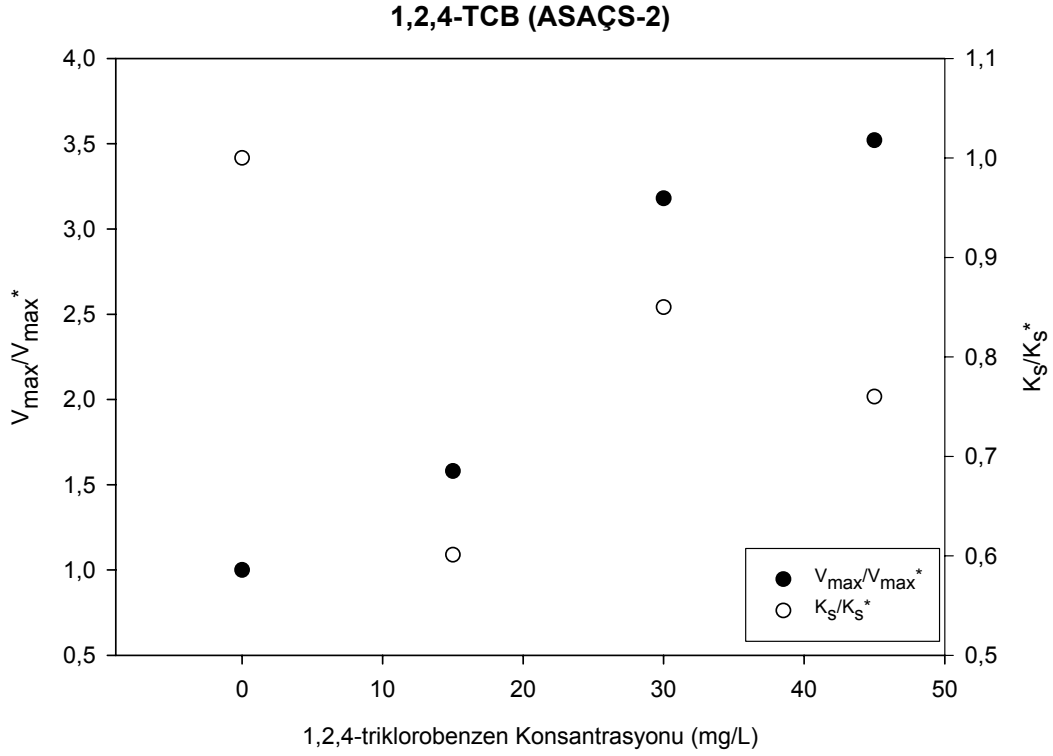
Şekil 4. 92. ASAÇS-2 için 1,2,4-triklorobenzen V_{max} – inhibitör konsantrasyonu grafiği



Şekil 4. 93. ASAÇS-2 için 1,2,4-triklorobenzen K_s – inhibitör konsantrasyonu grafiği

Model Grafiği

Şekil 4.94'de gösterildiği üzere, 1,2,4-triklorobenzen için V_{max}/V_{max}^* grafiği lineer olup eğimi 0,0611' dir. Buradan K_i değeri ise 16,4 mg/L olarak hesaplanır. Bununla birlikte K_s^*/K_s grafiği lineer değildir. Bu yüzden 1,2,4-triklorobenzeni tanımlamak için lineer inhibisyon modelleri uygun değildir ve 1,2,4-triklorobenzenin kinetiğinin geleneksel lineer inhibisyon modelleri ile değerlendirilmesi doğru olmayacaktır.



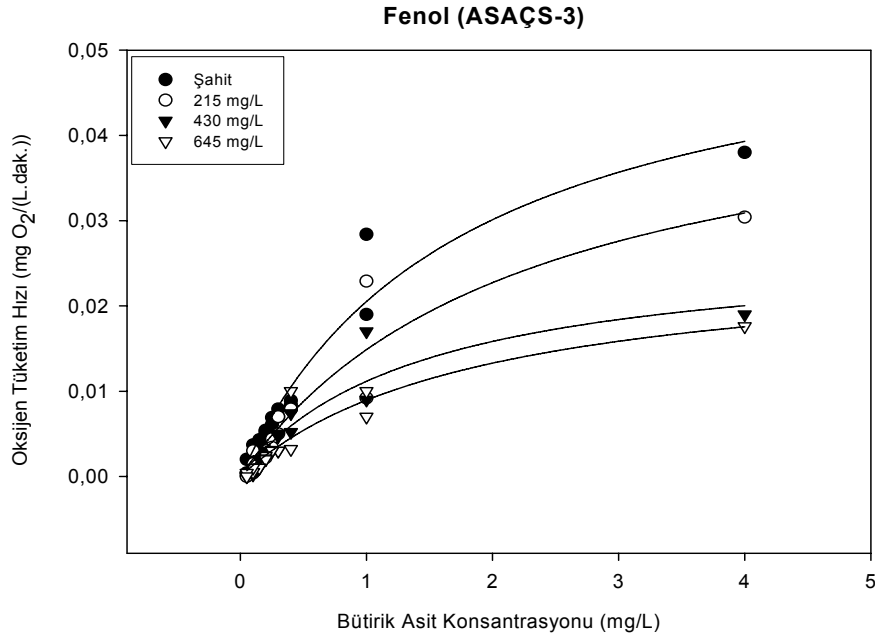
Şekil 4. 94. ASAÇS-2 için 1,2,4-triklorobenzen model grafiği

4.3.5. ASAÇS-3 Veri Analizleri

4.3.5.1. Fenol

Veri Grafiği

Modifiye edilmiş OECD testi ile fenol için EC_{50} değeri 430 mg/L olarak belirlenmiştir. EC_{25} , EC_{50} ve EC_{75} ortalama değerleri olan 215, 430 ve 645 mg/L'lik fenol konsantrasyonlarında RİKA testi uygulanmıştır (Şekil 4.95 ve Çizelge 4.42). İnhibe olmuş v_{max} değerleri, kontrol reaktörünün v_{max} değerleri ile karşılaştırıldığında, fenolün 215 mg/L'lik konsantrasyonu %15'lik, 430 mg/L %52'lik, 645 mg/L ise %54'lük bir inhibisyon etkisinin olduğu tespit edilmiştir.



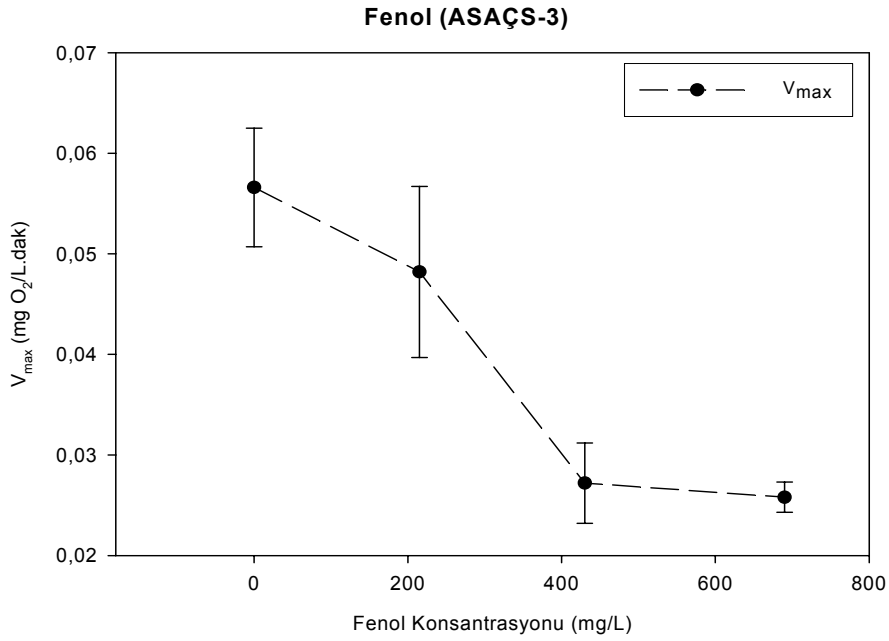
Şekil 4. 95. ASAÇS-3 için fenol RİKA veri grafiği

Çizelge 4.42. ASAÇS-3’de fenol varlığında bütirik asit biyolojik ayrışması için kinetik parametreler

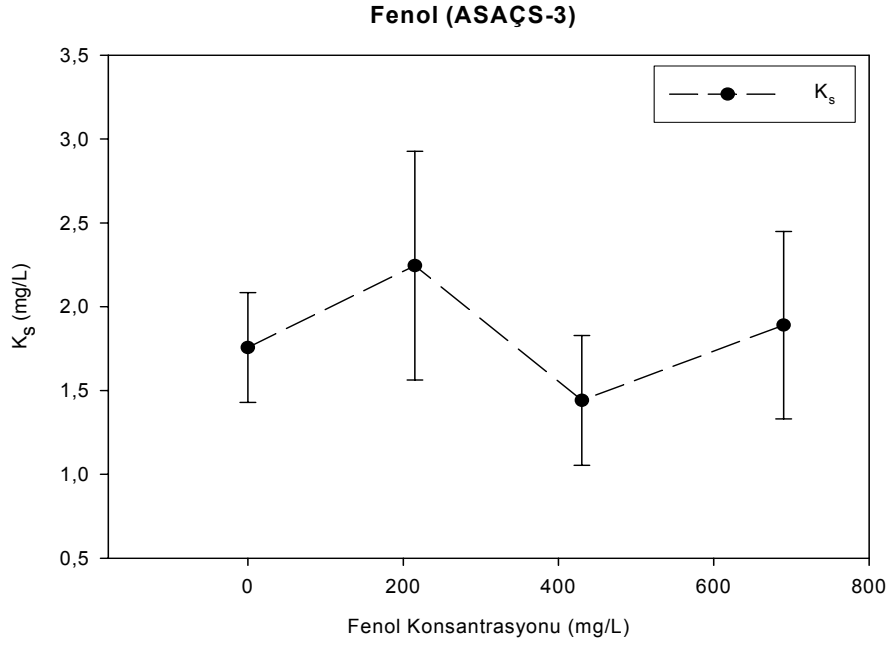
İnhibitör konsantrasyonu (mg/L)	% 95 Güven Aralığında v_{max} (mg/L.dk)			
	v_{max}	Yüksek	Düşük	Standart sapma
Kontrol	0,0566	0,0596	0,0537	0,0059
215	0,0482	0,0526	0,0438	0,0085
430	0,0272	0,0293	0,0251	0,0040
690	0,0258	0,0280	0,0236	0,0043
İnhibitör konsantrasyonu (mg/L)	% 95 Güven Aralığında K_s (mg/L)			
	K_s	Yüksek	Düşük	Standart sapma
Kontrol	1,7565	1,9244	1,5883	0,3272
215	2,2445	2,5950	1,8940	0,6817
430	1,4415	1,6404	1,2426	0,3869
690	1,8897	2,1771	1,6023	0,5590

Eğilim Grafiği.

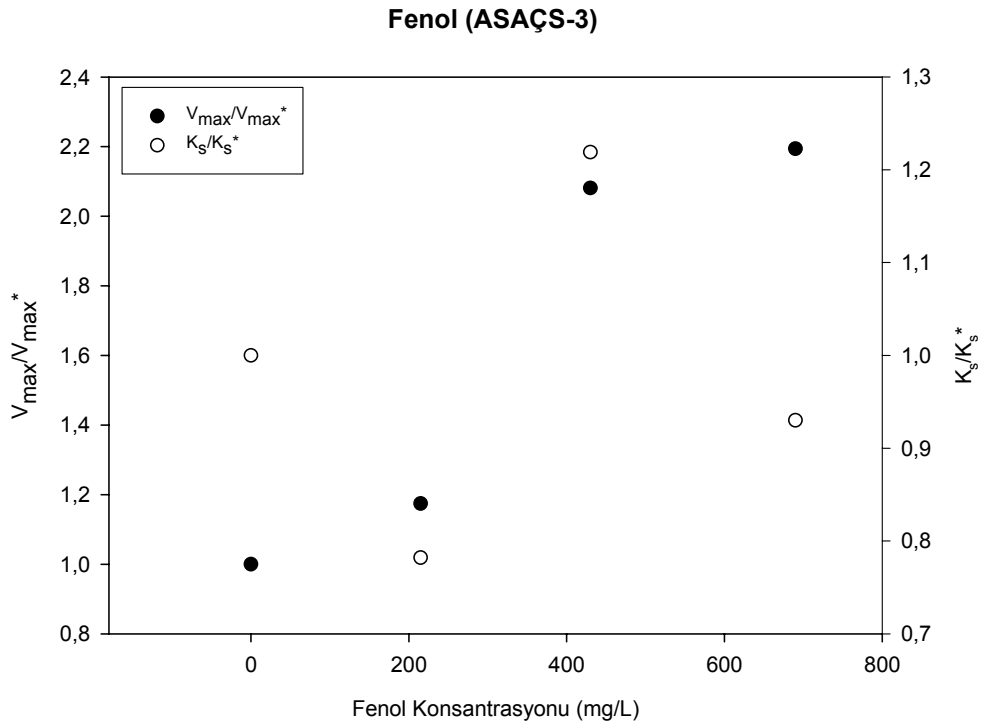
Şekil 4.96 artan fenol konsantrasyonları ile birlikte V_{max} değerlerinin azalma eğiliminde olduğunu göstermektedir. İnhibe V_{max} ve kontrol V_{max} 'ın %95'lik güven aralıkları çakışmadığı için, V_{max} değerlerinin, fenolün artan konsantrasyonları ile birlikte azalma eğilimi istatistiksel olarak da doğrudur. Bununla birlikte, K_s değerlerinin istatistiksel olarak arttığı ya da azaldığını söylemek mümkün değildir (Şekil 4.97). Bu nedenle inhibisyonu rekabetsiz olarak değerlendirmek doğru olacaktır.



Şekil 4. 96. ASAÇS-3 için fenol V_{max} – inhibitör konsantrasyonu grafiği



Şekil 4. 97. ASAÇS-3 için fenol K_s – inhibitör konsantrasyonu grafiği



Şekil 4. 98. ASAÇS-3 için fenol model grafiği.

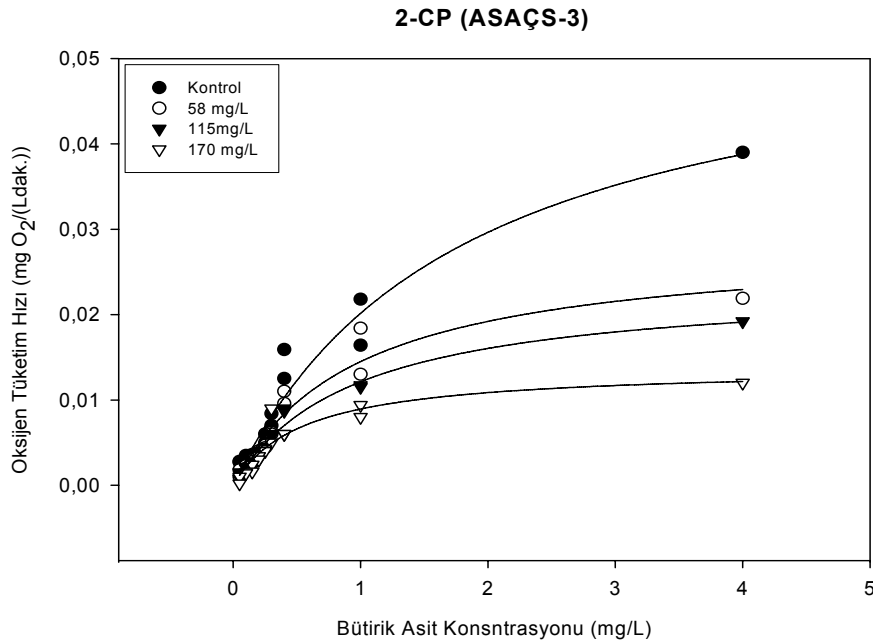
Model Grafiği

Şekil 4.98’de gösterildiği üzere, fenol için V_{max}/V_{max}^* grafiği lineer olup eğimi 0,0019’ dur. Buradan K_i değeri ise 526,3 mg/L olarak hesaplanır. Bununla birlikte K_s^*/K_s grafiği lineer değildir. Bu yüzden fenölü tanımlamak için lineer inhibisyon modelleri uygun değildir ve fenölün kinetiğinin geleneksel lineer inhibisyon modelleri ile değeriendirilmesi doğru olmayacaktır.

4.3.5.2. 2-Klorofenol

Monod Eğrileri

Modifiye edilmiş OECD testi ile 2-klorofenol için EC_{50} değeri 115 mg/L olarak belirlenmiştir. RİKA testi için EC_{25} , EC_{50} ve EC_{75} konsantrasyonları sırası ile 58, 115 ve 170 mg/L olarak seçilmiştir (Şekil 4.99 ve Çizelge 4.43). İnhibe olmuş V_{max} değeri, kontrol reaktörünün V_{max} değeri ile karşılaştırıldığında, 2-klorofenölün 58 mg/L’lik konsantrasyonunun %49’luk, 115 mg/L konsantrasyonunun %57’lik ve 170 mg/L konsantrasyonunun ise %75’lik bir inhibisyon etkisinin olduğu tespit edilmiştir.



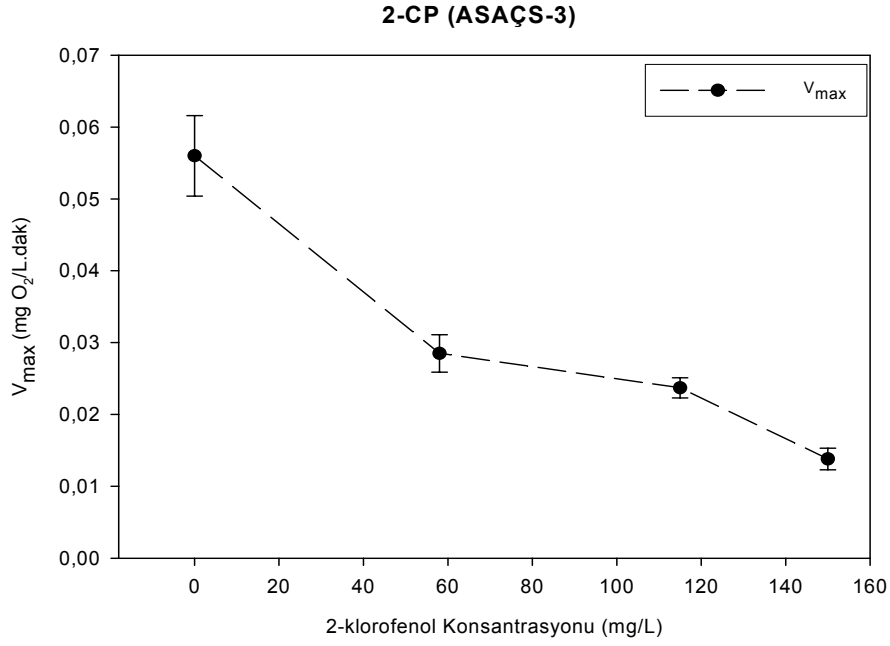
Şekil 4. 99. ASAÇS-3 için 2-klorofenol RİKA veri grafiği

Çizelge 4.43. ASAÇS-3’de 2-klorofenol varlığında bütirik asit biyolojik ayrışması için elde edilen kinetik parametre değerleri

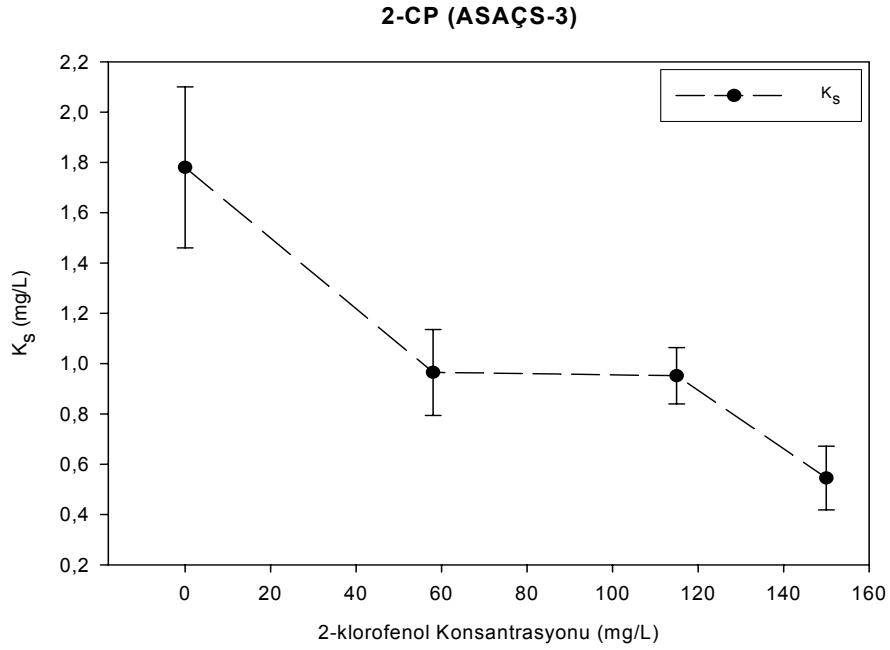
İnhibitör konsantrasyonu (mg/L)	% 95 Güven Aralığında v_{max} (mg/L.dk)			
	v_{max}	Yüksek	Düşük	Standart sapma
Kontrol	0,0560	0,0589	0,0531	0,0056
58	0,0285	0,0298	0,0272	0,0026
115	0,0237	0,0244	0,0229	0,0014
150	0,0138	0,0146	0,0130	0,0015
İnhibitör konsantrasyonu (mg/L)	% 95 Güven Aralığında K_s (mg/L)			
	K_s	Yüksek	Düşük	Standart sapma
Kontrol	1,7803	1,9449	1,6157	0,3202
58	0,9651	1,0534	0,8768	0,1707
115	0,9519	1,0096	0,8942	0,1123
150	0,5451	0,6103	0,4799	0,1268

Eğilim Grafiği.

Şekil 4.100 ve 4.101 artan 2-klorofenol konsantrasyonları ile birlikte V_{max} ve K_s değerlerinin azalma eğiliminde olduğunu göstermektedir. Kontrol V_{max} ve inhibe V_{max} değerlerinin %95’lik güven aralıkları çakışmadığı için, V_{max} değerlerinin, fenolün artan konsantrasyonları ile birlikte azalma eğilimi istatistiksel olarak da doğrudur. Sonuç olarak, eğilim grafiklerinin analizi ile inhibisyonu yarı rekabetli olarak değerlendirmek doğru olacaktır.



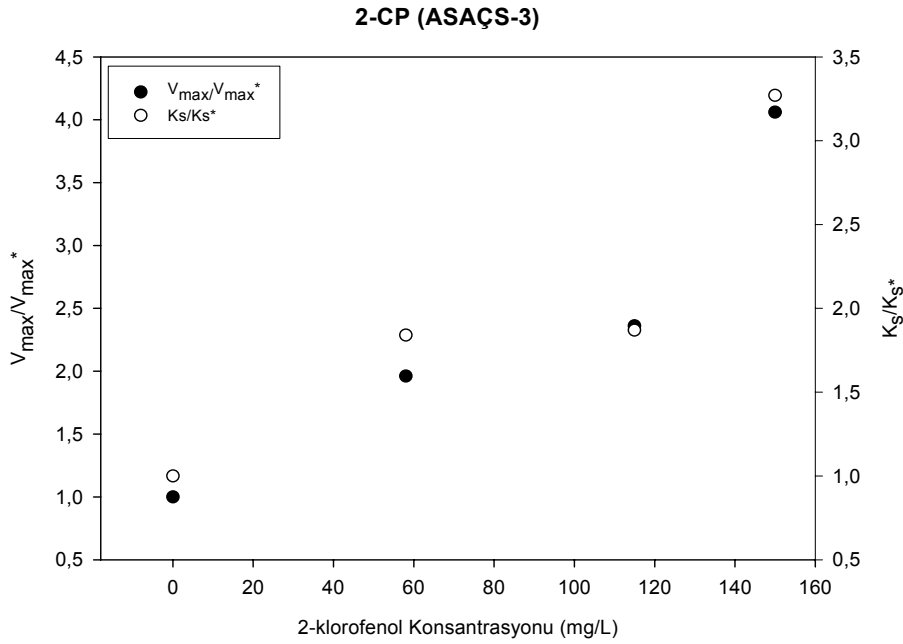
Şekil 4. 100. ASAÇS-3 için 2-klorofenol V_{max} – inhibitör konsantrasyonu grafiği



Şekil 4. 101. ASAÇS-3 için 2-klorofenol K_s – inhibitör konsantrasyonu grafiği

Model Grafiği

Şekil 4.102’de gösterildiği üzere, 2-klorofenol için V_{max}/V_{max}^* ve K_s/K_s^* grafikleri lineerdir. V_{max}/V_{max}^* doğrusunun eğimi $18,2 \times 10^{-3}$ ve K_s/K_s^* doğrusunun eğimi $12,9 \times 10^{-3}$ olduğu için bunlara ait K_i değerleri sırası ile 54,9 ve 77,5 mg/L olarak hesaplanır. Fakat geleneksel inhibisyon modelleri, tek bir inhibisyon katsayısı içermektedir. Bu yüzden 2-klorofenol kinetiğinin geleneksel lineer inhibisyon modelleri ile değerlendirilmesi doğru olmayacaktır.

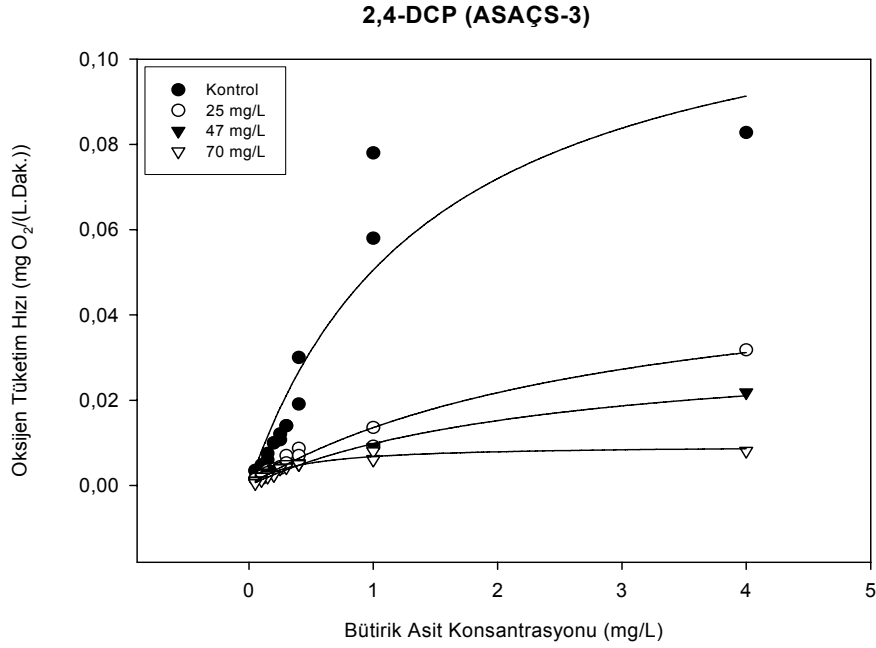


Şekil 4. 102. ASAÇS-3 için 2-klorofenol model grafiği

4.3.5.3. 2,4-Diklorofenol

Monod Eğrileri

Modifiye edilmiş OECD testi ile 2,4-diklorofenol için EC_{50} değeri 47 mg/L olarak belirlenmiştir. RİKA testi için EC_{25} , EC_{50} ve EC_{75} konsantrasyonları sırası ile 25, 47 ve 70 mg/L olarak seçilmiştir (Şekil 4.103 ve Çizelge 4.44). İnhibe olmuş V_{max} değerleri, kontrol reaktörünün V_{max} değerleri ile karşılaştırıldığında, 2,4-diklorofenolün 25 mg/L’lik konsantrasyonunun %56’lık, 47 mg/L konsantrasyonunun %73’lik ve 70 mg/L konsantrasyonunun ise %92’lik bir inhibisyon etkisinin olduğu tespit edilmiştir.



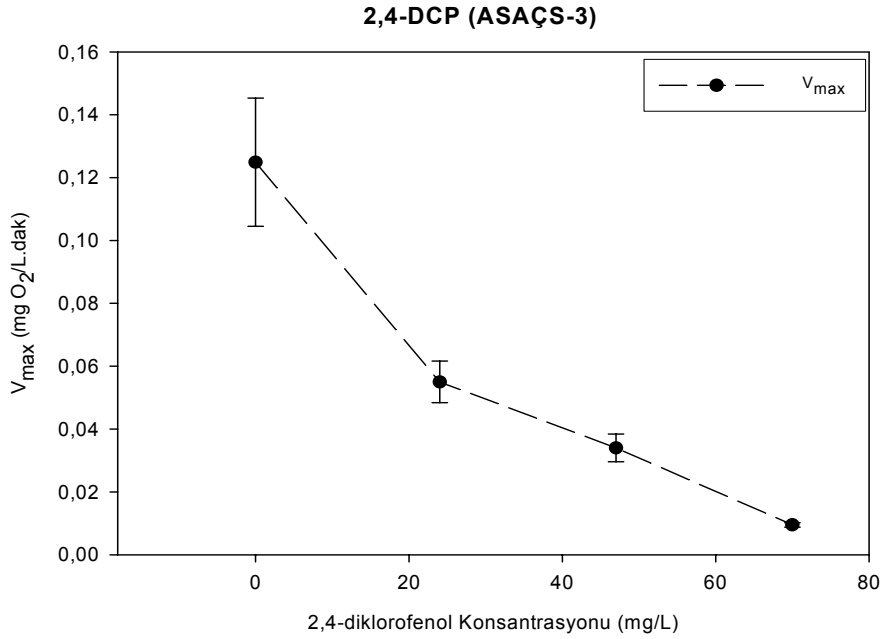
Şekil 4. 103. ASAÇS-3 için 2,4-diklorofenol RİKA veri grafiği

Çizelge 4.44. ASAÇS-3’de 2,4-diklorofenol varlığında bütirik asit biyolojik ayrışması için kinetik parametreler

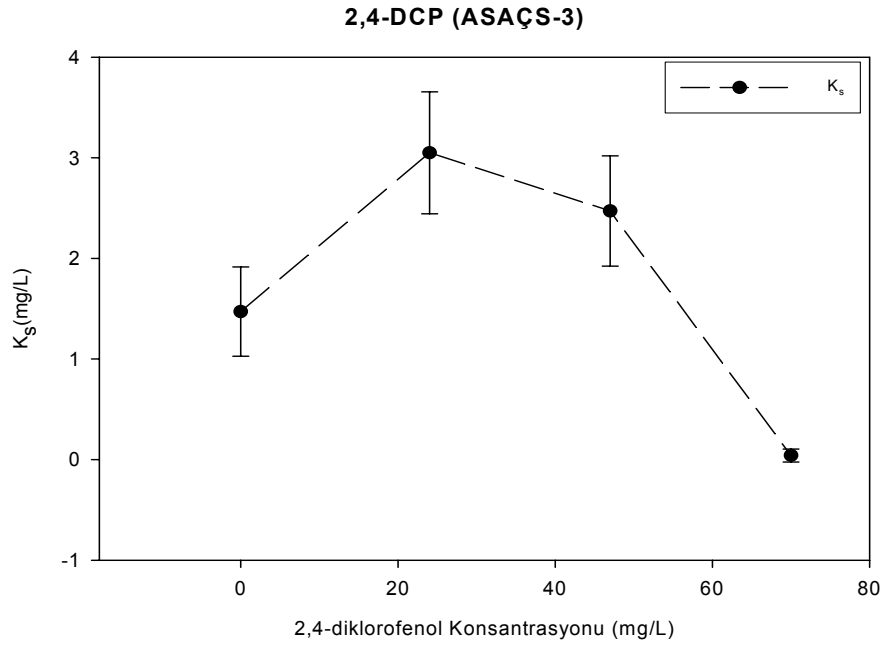
İnhibitör konsantrasyonu (mg/L)	% 95 Güven Aralığında v_{max} (mg/L.dk)			
	v_{max}	Yüksek	Düşük	Standart sapma
Kontrol	0,1249	0,1354	0,1144	0,0204
24	0,0550	0,0584	0,0516	0,0066
47	0,0340	0,0363	0,0317	0,0044
70	0,0095	0,0098	0,0091	0,0007
İnhibitör konsantrasyonu (mg/L)	% 95 Güven Aralığında K_s (mg/L)			
	K_s	Yüksek	Düşük	Standart sapma
Kontrol	1,4708	1,6988	1,2428	0,4434
24	3,0496	3,3616	2,7376	0,6067
47	2,4709	2,7526	2,1892	0,5479
70	0,4008	0,4336	0,3681	0,0637

Eğilim Grafiği.

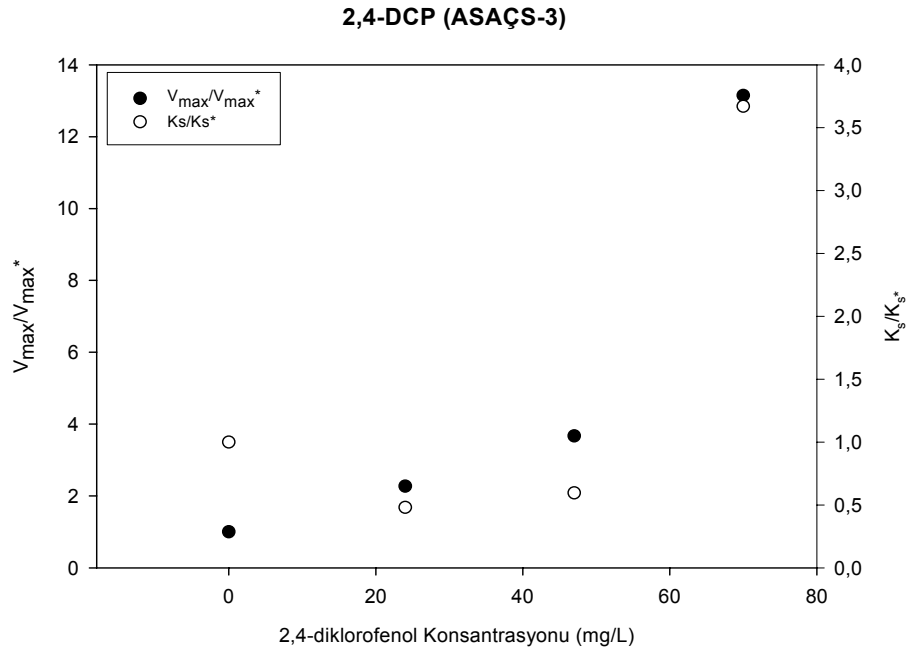
Şekil 4.104 artan 2,4-diklorofenol konsantrasyonları ile birlikte V_{max} değerlerinin azalma eğiliminde olduğunu göstermektedir. Kontrol V_{max} ve inhibe V_{max} değerlerinin %95'lik güven aralıkları çakışmadığı için, V_{max} değerlerinin, 2,4-diklorofenol artan konsantrasyonları ile birlikte azalma eğilimi istatistiksel olarak da doğrudur. Fakat K_s değerlerinin istatistiksel olarak arttığını veya azaldığını söylemek mümkün değildir (Şekil 4.105). Sonuç olarak, eğilim grafiklerinin analizi ile inhibisyonu rekabetsiz olarak değerlendirmek doğru olacaktır.



Şekil 4. 104. ASAÇS-3 için 2,4-diklorofenol V_{max} – inhibitör konsantrasyonu grafiği



Şekil 4. 105. ASAÇS-3 için 2,4-diklorofenol K_s – inhibitör konsantrasyonu grafiği



Şekil 4. 106. ASAÇS-3 için 2,4-diklorofenol model grafiği

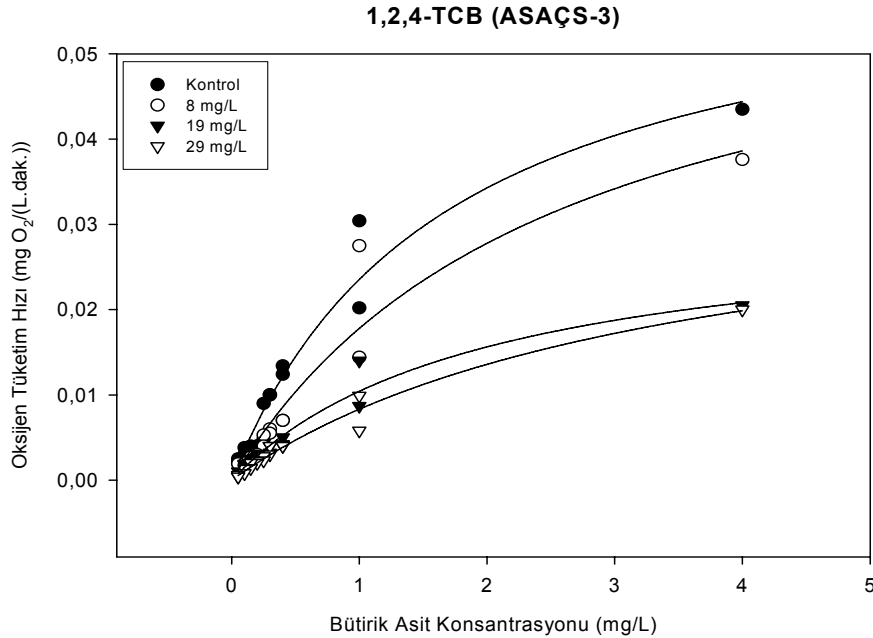
Model Grafiği

Şekil 4.106'da gösterildiği üzere, 2,4-diklorofenol için V_{max}/V_{max}^* grafiği lineer olup eğimi 0,1618' dur. Buradan K_1 değeri ise 6,2 mg/L olarak hesaplanır. Bununla birlikte K_s^*/K_s grafiği lineer değildir. Bu yüzden 2,4-diklorofenölü tanımlamak için lineer inhibisyon modelleri uygun değildir ve 2,4-diklorofenölün kinetiğinin geleneksel lineer inhibisyon modelleri ile değeriendirilmesi doğru olmayacaktır.

4.3.5.4. 1,2,4-Triklorobenzen

Monod Eğrileri

Modifiye edilmiş OECD testi ile 1,2,4-triklorobenzen için EC_{50} değeri 19 mg/L olarak belirlenmiştir. RİKA testi için EC_{25} , EC_{50} ve EC_{75} konsantrasyonları sırası ile 8, 19 ve 29 mg/L olarak seçilmiştir (Şekil 4.107 ve Çizelge 4.45). İnhibe olmuş V_{max} değeri, kontrol reaktörünün V_{max} değeri ile karşılaştırıldığında, 1,2,4-triklorobenzenin 19 mg/L konsantrasyonunun %50'lik bir inhibisyon etkisinin olduğu tespit edilmiştir.



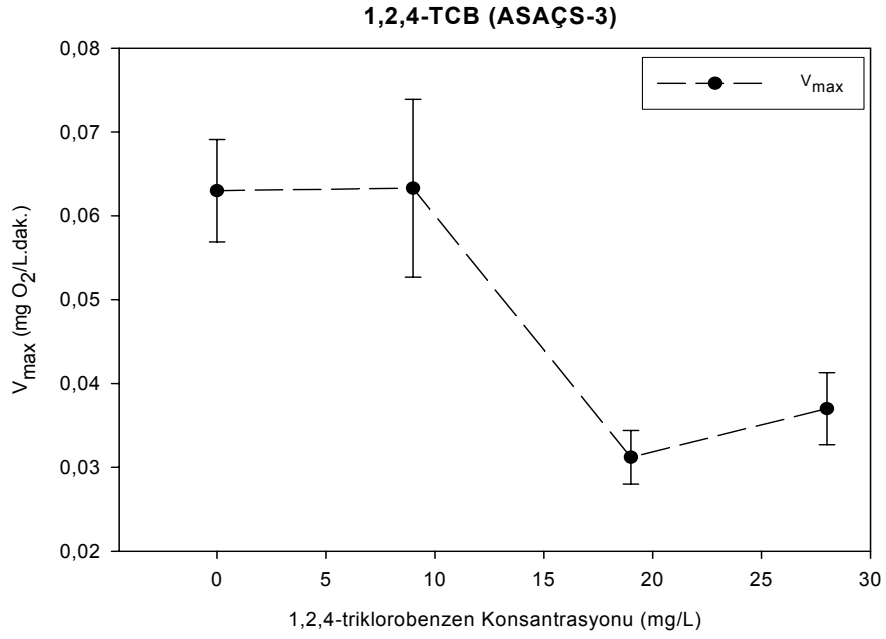
Şekil 4. 107. ASAÇS-3 için 1,2,4-triklorobenzen RİKA veri grafiği

Çizelge 4.45. ASAÇS-3’de 1,2,4-triklorobenzen varlığında bütirik asit biyolojik ayrışması için kinetik parametreler

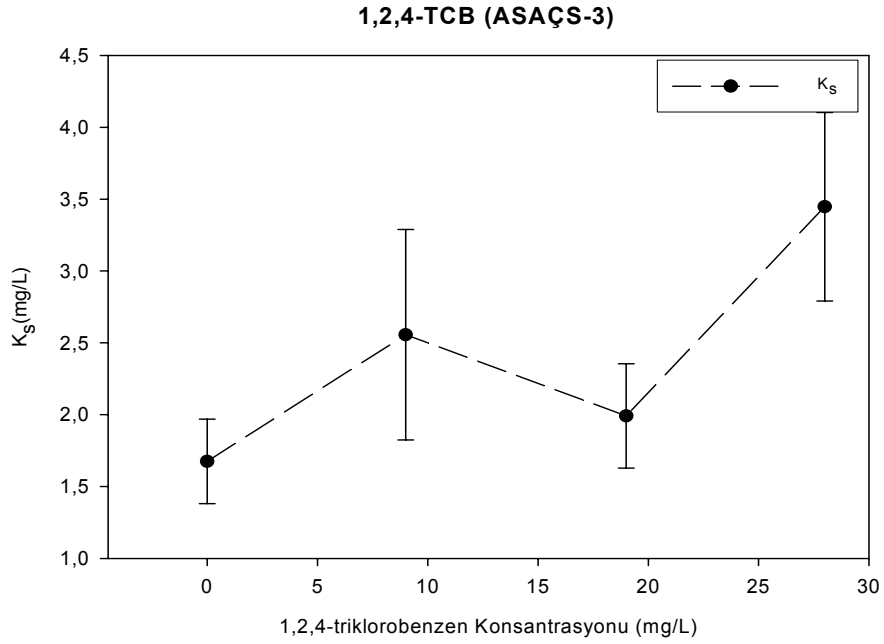
İnhibitör konsantrasyonu (mg/L)	% 95 Güven Aralığında v_{max} (mg/L.dk)			
	v_{max}	Yüksek	Düşük	Standart sapma
Kontrol	0,0630	0,0660	0,0599	0,0061
9	0,0633	0,0668	0,0578	0,0106
19	0,0312	0,0328	0,0296	0,0032
28	0,0370	0,0392	0,0348	0,0043
İnhibitör konsantrasyonu (mg/L)	% 95 Güven Aralığında K_s (mg/L)			
	K_s	Yüksek	Düşük	Standart sapma
Kontrol	1,6748	1,8260	1,5235	0,2941
9	2,5561	2,9324	2,1798	0,7319
19	1,9918	2,1787	1,8049	0,3634
28	3,4471	3,7845	3,1097	0,6561

Eğilim Grafiği.

Şekil 4.108 artan 1,2,4-triklorobenzen konsantrasyonları ile birlikte V_{max} değerlerinin azalma eğiliminde olduğunu göstermektedir. Buna karşılık Şekil 4.109, artan 1,2,4-triklorobenzen konsantrasyonları ile birlikte K_s değerlerinin artma eğiliminde olduğunu göstermektedir. Bu nedenle inhibisyonu karışık (mixed) olarak değerlendirmek doğru olacaktır.



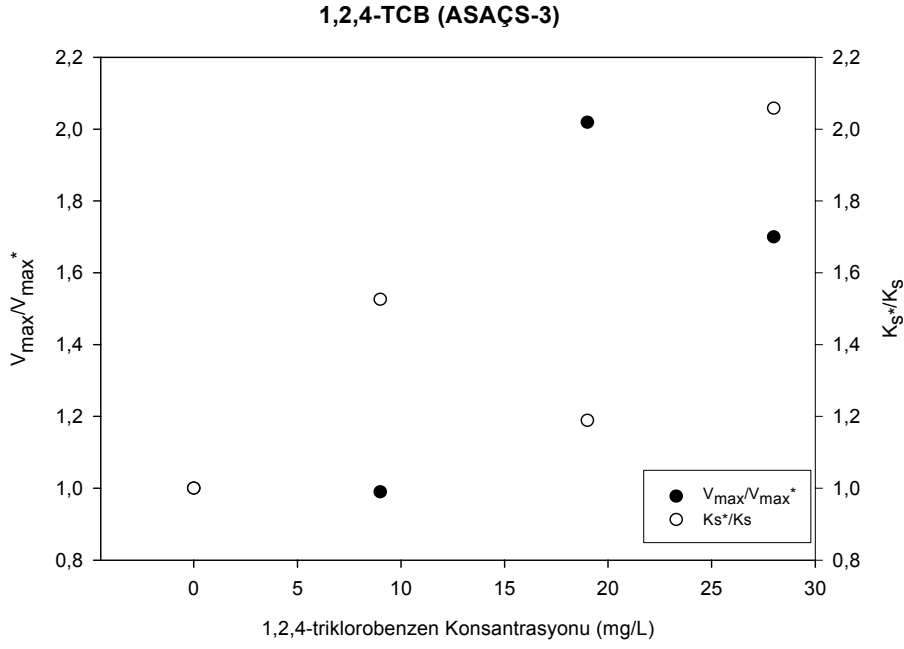
Şekil 4. 108. ASAÇS-3 için 1,2,4-triklorobenzen V_{max} – inhibitör konsantrasyonu grafiği



Şekil 4. 109. ASAÇS-3 için 1,2,4-triklorobenzen K_s – inhibitör konsantrasyonu grafiği

Model Grafiği

Şekil 4.110'da gösterildiği üzere, 1,2,4-triklorobenzen için V_{max}/V_{max}^* ve K_s/K_s^* grafikleri lineer değildir. Bu nedenle, 1,2,4-triklorobenzen kinetiğinin geleneksel lineer inhibisyon modelleri ile değerlendirilmesi doğru olmaz.



Şekil 4. 110. ASAÇS-3 için 1,2,4-triklorobenzen model grafiği

4.4. Tartışma

Farklı özelliğe sahip sentetik organik bileşiklerin aktif çamur sistemine toksik etkileri, mikrobiyal topluluğun farklı koşullarda işletilen aktif çamur sistemlerindeki “mevcut kinetik” durumu göz önünde bulundurularak ve respirometrik teknikler kullanılarak belirlenmiştir. Seçilen sentetik organik bileşiklerin işletilen aktif çamur sistemlerinde kültive edilmiş aklime olmamış karışık biyokütle üzerine inhibitör etkilerinin belirlenmesine yönelik yapılan bu çalışma, farklı aktif çamur modifikasyonları, farklı F/M oranları ve farklı çamur yaşları olmak üzere üç aşamada yürütülmüştür. Test bileşikleri olarak, bir çok endüstriyel atıksuda bulunabilen ve çok fazla kullanım alanına sahip fenol, 2-CP, 2,4-DCP, 1,2,4-TCB ve asenaften seçilmiştir.

Evsel ve endüstriyel atıksuların birlikte arıtılmasına yönelik çalışmaların artmasına paralel olarak, bu tür tesislerde sentetik organik bileşiklerin toksik etkileri de gün geçtikçe önem kazanmaktadır. Özellikle şok yükler şeklinde gelen bu bileşiklerin tesislerdeki etkileri bazen geri döndürülemez sonuçlara neden olmaktadır ve tesis çıkış suları giderek kötüleşmektedir. Bu nedenle sentetik organik bileşiklerin özellikle ani şekilde şok yüklemelerinin sistemlerdeki etkilerinin tahmin edilebilmesi ve bu etkileri en aza indirecek şekilde dizayn edilmesi gerekmektedir. Bu bileşiklerin varolan sistemlerdeki etkilerini azaltmak için sistem modifikasyonları ve işletme parametrelerinin optimizasyonu gereklidir. Bu çalışma sonucunda bu tip ani deşarjları alma olasılığı yüksek olan tesislerde uygulanabilecek işletim koşulları ve küçük bir ünite ilavesi ile modifikasyonun etkisi ortaya konmuştur.

Çalışmada toksik etkinin belirlenmesi amacı ile EC₅₀ Belirleme Testi (Modifiye OECD Testi) uygulanmıştır. Çalışmanın ilk aşamasında, test bileşiklerinin aktif çamur sistemlerine toksik etkilerinde farklı reaktör konfigürasyonlarının etkisini belirlemek için 8 çamur yaşına sahip klasik (KAÇS-1) ve aerobik seçicili (ASAÇS-1) olmak üzere iki adet aktif çamur sistemi işletilmiştir. Bu iki sistemin kullanıldığı deneylerin sonuçları, aerobik seçici ünitesinin klasik sisteme eklenmesinin SOB içeren atıksulara karşı inhibisyon etkisini azaltıp azaltmadığını göstermiştir. Bu bileşiklerin işletilen sistemlerdeki biyokütleyle inhibisyon etkisinin değişip değişmediğini gözlemek üzere ise

zaman etkisi ve kinetiğini belirlemek üzere de respirasyon inhibisyon kinetik analizleri (RİKA) uygulanmıştır. Aynı çamur yaşında işletilen KAÇS-1 ve ASAÇS-1 karşılaştırıldığında, ASAÇS-1 test bileşiklerinin toksisitelerini fenol için %21, 2-CP için %67, 2,4-DCP için %64, 1,2,4-TCB için %33 ve asenaften için %18 oranında azalttığı belirlenmiştir. Seçici ünitesinin ilave edilmesi ile meydana gelen bu toksisite azalmaları istatistiksel olarak değerlendirildiğinde, t değerleri fenol, 2-CP, 2,4-DCP ve 1,2,4-TCB için sırası ile 6,0085, 12,2332, 6,4852 ve 3,4162 olarak hesaplanmıştır. Tüm bileşikler için hesaplanan t değerlerinin, kritik t değerinden ($t_{0.05} = 2.447$) büyük olduğu görülmektedir. Bu istatistiksel hesaplamalar da klasik aktif çamur sistemine seçici ünitesinin ilavesi ile meydana gelen toksisite azalmalarının istatistiksel olarak dikkate değer olduğunu göstermektedir. van Niekerk ve arkadaşları (1987) seçicilerin filamentli mikroorganizmalara karşı flok yapıcı mikroorganizmaları seçtiği ve flok yapıcı mikroorganizmaların metabolizmasını değiştirdiğini kanıtlamışlardır. van Niekerk ve arkadaşları (1987) aerobik seçicilerde büyük miktarlarda zoogloal kolonilerin geliştirildiğini göstermişlerdir. Pipes (1967), filamentli bakterilerin yüzey alanı/hacim oranının (A/V) flok şeklinde toplanmış bakterilere göre daha yüksek olduğunu göstermiştir. Filamentli bakterilerin yüzey alanı geniş olduğundan SOB'lerden daha fazla etkilenirler. Aynı zamanda aerobik seçicilerde baskın konuma getirilen zoogloal kolonilerin önemli miktarda hücre dışı (ekstraselüler) polimerler üretmesi ve bu polimerlerin de toksisite azalmasında önemli katkısı olduğu düşünülmektedir. Görüldüğü gibi test bileşiklerinin tümünün klasik olarak işletilen reaktördeki (KAÇS-1) toksik etkileri, aerobik seçicili olarak işletilen aktif çamur reaktörüne (ASAÇS-1) nazaran daha fazladır. Seçicici gibi substrat gradyanına sahip olan reaktörlerde inhibisyona karşı daha dayanıklı organizmaların geliştiğini ve bu nedenle bu tarz sistemlerin özellikle toksik bileşiklerin arıtımında tercih edilmesi gerektiği (Ellis ve ark. 1996, Smets ve ark. 1994) bu çalışma ile de doğrulanmıştır.

Çalışmanın ilk aşamasında aerobik seçicili sistemin üstünlüğü belirlendiği için çalışmanın ikinci aşamasında aerobik seçicili sistemde farklı işletim koşulları denenmiştir. Bu amaçla 8 çamur yaşında işletilen aerobik seçicili sistemde, seçici ünitesinin F/M oranının test bileşiklerinin toksisitesine olan etkisini belirlemek için 12,1 mg KOİ/mg UAKM.gün (ASAÇS-1)'den ilk olarak 20 mg KOİ/mg UAKM.gün'e

çıkartılmış daha sonra da 7 mg KOİ/mg UAKM.gün'e düşürülmüştür. Çalışmada elde edilen EC₅₀ değerlerinin, aynı çamur yaşında işletilen klasik aktif çamur sistemine (KAÇS-1) göre % azalmaları Çizelge 4.46'da verilmiştir.

Çizelge 4. 46. Aerobik seçicili sistemlerden elde edilen EC₅₀ değerlerinin KAÇS-1'e göre % azalmaları

	KAÇS-1'e Göre Toksikitedeki % Azalma		
	ASAÇS-2 (F/M=20 mg KOİ/mg UAKM/gün)	ASAÇS-1 (F/M=12,1 mg KOİ/mg UAKM/gün)	ASAÇS-3 (F/M=7 mg KOİ/mg UAKM/gün)
Fenol	28	21	3
2-klorofenol	72	67	32
2,4-diklorofenol	69	64	34
1,2,4-triklorobenzen	53	33	3

Farklı F/M oranlarında işletilen ASAÇS-2 ve ASAÇS-1 karşılaştırıldığında, aerobik seçici ünitesi F/M oranı 12,1 mg KOİ/mg UAKM.gün (ASAÇS-1)'den 20 mg KOİ/mg UAKM.gün'e (ASAÇS-2) yükseltilmesi ile fenol, 2-CP, 2,4-DCP ve 1,2,4-TCB için toksik etkideki % azalmalar sırası ile %9, %14, %13 ve %29 olarak belirlenmiştir. ASAÇS-3 ve ASAÇS-1 karşılaştırıldığında ise, aerobik seçici ünitesi F/M oranı 12,1 mg KOİ/mg UAKM.gün'den (ASAÇS-1) 7 mg KOİ/mg UAKM.gün'e (ASAÇS-3) düşürülmesi ile toksik etkilerde artış gözlenmiştir. Bu artışlar fenol, 2-CP, 2,4-DCP ve 1,2,4-TCB için sırası ile %19, %52, %46 ve %11 olarak belirlenmiştir. Seçici ünitesinin F/M oranının değiştirilmesi ile toksik etkide meydana gelen artış ve azalmalar istatistiksel olarak değerlendirildiğinde, ASAÇS-2 ve ASAÇS-1 ile ASAÇS-3 ve ASAÇS-1 için yapılan t testi sonuçlarında, her iki karşılaştırmada da 2,4-DCP için azalma ve artış dönemi değil iken diğer bileşikler için önemli olduğu görülmüştür. Lee ve arkadaşları (1982) çamur hacim indeksi ve seçicilerin ilk bölmesi F/M oranının arasında tutarlı bir ilişki olduğunu göstermişlerdir (van Niekerk, 1985). Araştırmalar, SVI değerinin artması ile filamentli mikroorganizma sayısının da arttığını ($>10^2$ - 10^3 filament /mg UAKM), SVI değerlerinin 100 mL/g'in altında olduğu zaman ise filamentli mikroorganizma sayılarının düşük olduğunu (10^2 filament/mg UAKM) ortaya koymuştur (Jenkins, 1993). Bu çalışmada da, seçici ünitesindeki F/M oranı 20 mg KOİ/mg UAKM.gün iken SVI değerleri 70-90 mL/g, F/M oranı 12,1 mg KOİ/mg

UAKM.gün iken SVI değerleri 85-100 mL/g ve F/M oranı 7 mg KOİ/mg UAKM.gün iken SVI değerleri 105-125 mL/g olarak belirlenmiştir. F/M oranının 7 mg KOİ/mg UAKM.gün'den 20 mg KOİ/mg UAKM.gün'e artırılması ile meydana gelen toksisite azalmaları istatistiksel olarak değerlendirildiğinde ise, F/M oranının 7 mg KOİ/mg UAKM.gün'den 20 mg KOİ/mg UAKM.gün'e artırılması ile meydana gelen toksisite azalmalarının istatistiksel olarak dikkate değer olduğu görülmektedir.

Çalışmanın son aşamasında klasik aktif çamur sisteminin çamur yaşının artırılması ile toksik etkideki değişimi belirlemek için klasik aktif çamur sisteminin çamur yaşı 8 günden 15 güne yükseltilmiştir. Çamur yaşının artırılması ile fenol bileşiğinin toksisitesi %9, 2-CP bileşiğinin toksisitesi %33, 2,4-DCP bileşiğinin toksisitesi %34, 1,2,4-TCB bileşiğinin toksisitesi ise %22 azalmıştır. Çamur yaşının artırılmasının bileşiklerin toksik etkisinde meydana getirdiği azalmalar istatistiksel olarak değerlendirildiğinde, t değerleri fenol, 2-CP, 2,4-DCP ve 1,2,4-TCB için sırası ile 2,2616, 6,0761, 2,6691 ve 1,8373 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlara göre, fenol ve 1,2,4-TCB için bu azalma istatistiksel olarak önemli değil iken, 2-CP ve 2,4-DCP için hesaplanan t değerlerinin, kritik t değerinden ($t_{0.05} = 2.447$) büyük olduğu görülmektedir. Bu da klasik aktif çamur sisteminde çamur yaşının artırılması ile 2-CP ve 2,4-DCP toksik etkisinde azalmaların istatistiksel olarak dikkate değer olduğunu göstermektedir. Hem modifiye edilmiş OECD testinin, hem de kinetik analiz testlerinin sonuçları çamur yaşının artması ile solunum hızının inhibisyonunda bir azalma gerçekleştiğini göstermektedir. Bu davranış literatürde ağır metaller (Bagby ve Sherrard 1981; Lombrana ve ark. 1993) ve organometalik kimyasallar gibi (Stasinakis ve ark. 2001) diğer bazı toksik bileşikler için de doğrulanmıştır. Çamur yaşının artırılması ile hücre dışı (ekstraselüler) polimerlerin miktarının artması olduğu düşünülmektedir. Henriques ve Love (2007) hücre dışı polimerlerin bakterileri toksik etkilere karşı koruyan bir kalkan gibi görev yaptığını belirtmişlerdir. Toksik maddelerin bu hücre dışı polimer matrisi ile etkileşime girdiğini ileri sürmüşlerdir.

Farklı çamur yaşlarında işletilen klasik sistemlerde test bileşiklerinin EC₅₀ değerleri Çizelge 4.24 de verilmiştir. Çalışılan bileşiklerden fenol için literatürde pek çok EC₅₀ değeri var iken 2-klorofenol ve 2,4-diklorofenol ile ilgili sınırlı sayıda çalışma

mevcuttur, hatta 1,2,4-triklorobenzen ile ilgili çalışma mevcut değildir. Fenol için yapılmış çalışmalarda da uygulanan yönteme göre çok farklı toksisite değerleri bulunabileceği görülmüştür. Chan ve arkadaşları (1999) evsel atıksu ile beslenen bir aktif çamurda biyoluminesans yoğunluğu ile fenolün EC₅₀ değerini 608 mg/L ve 2-klorofenolün EC₅₀ değerini 118,2 mg/L olarak OECD ile ise sırası ile 798 ve 380 mg/L olarak belirlemişlerdir. Ren ve Frymier'in (2003) Shk 1 (genetik olarak değiştirilmiş bir mikroorganizma) biyoluminesan bakteriler ile yaptıkları çalışmada fenolün EC₅₀ değeri 482 mg/L olarak belirlerken *V. Fisheri* ile 261 mg/L, *P.putida* ile ise 638 mg/L olarak belirlemiştir. Hall ve arkadaşları (1996) 2,4-dimetil fenol yöntemi ile yaptıkları çalışmada ise fenolün IC₅₀ değeri 1,8 mmol/L, 2,5-diklorofenol yöntemi ile yaptıkları çalışmada ise 0,19 mmol/L olarak belirlemişlerdir. Bu çalışmada fenol ve 2-klorofenol için sırası ile 579,41-415,76 mg/L ve 77,62- 276,25 mg/L olarak bulunan EC₅₀ değerleri literatürdeki bu bulgulara yakındır.

Şahinkaya ve Dilek (2002) yaptıkları çalışmada, kesikli reaktörlerde 2,4-diklorofenolün hem aklime hem de aklime olmayan aktif çamur üzerindeki etkisini araştırmıştır. Çalışmada aklime olmayan kültür için IC₅₀ değerleri, maksimum spesifik çoğalma hızına (μ_{max}) göre 72 mg/L, kimyasal oksijen ihtiyacı giderim verimine göre 60 mg/L ve çamur aktivitesine göre 47 mg/L olarak bulunmuştur. Bu çalışmada aklime olmamış biyokütleler için OECD 209 yöntemi kullanılarak elde edilen 2,4-DCP'e ait EC₅₀ değerleri 31-99 mg/L arasında değişmiştir.

Ayrıca çalışmada, farklı modifikasyona ve farklı işletme koşullarına sahip tüm reaktörlerde toksisite sıralaması aşağıdaki şekilde gerçekleşmiştir;

Asenaften > 1,2,4-triklorobenzen > 2,4-diklorofenol > 2-klorofenol > Fenol

Çoğu araştırmacı fenollerin ve süstitüe fenollerin biyolojik ayrışmasında, aromatik halkadaki klor gruplarının sayısı ve pozisyonunun etkili olduğunu belirtmişlerdir (Alexander ve Lustigman 1966, Annachatre ve ark. 1996; Eker ve Kargı 2006). Alexander ve Lustigman (1966), benzen halkasındaki hidroksil ve karboksil gruplarının biyolojik ayrışma hızını arttırdığını, buna karşın halojen, nitro ve sulfonat gruplarının

biyolojik ayrışma hızını azalttığını bulmuşlardır. Bu çalışmada hem aerobik seçicili hem de klasik aktif çamur sistemlerinde süstitüe-fenoller olan 2-klorofenol ve 2,4-diklorofenol, fenol bileşiğinden daha yüksek derecede inhibisyona neden olmuştur. Bunun nedeni klor gruplarının sayısının arttıkça toksisite seviyesinin artarken biyolojik ayrışmanın azalmasıdır. Fenol benzen halkasına bir hidroksil grubunun bağlanması ile elde edilen bir bileşiktir. 1,2,4-triklorobenzen ise benzen halkasına üç tane klor grubu bağlanması ile oluşur. Fenoldeki hidroksil grubu biyolojik ayrışma hızını artırırken, 1,2,4-triklorobenzen bileşiğindeki klor grupları biyolojik ayrışma hızını azaltmaktadır. Bu çalışmada da fenolün ve süstitüe fenollerin, 1,2,4-triklorobenzenden daha az inhibisyona neden olduğu bulunmuştur. Aynı zamanda halka sayısının artması da toksisite derecesini arttırmaktadır. Bu çalışmada kullanılan bileşiklerden sadece asenaften iki halkaya sahiptir ve en yüksek inhibisyona da asenaften neden olmuştur. Farklı koşullarda işletilen laboratuvar ölçekli beş reaktör için de benzer sonuçlar elde edilmesi, klor gruplarının ve halka sayısının toksisite üzerindeki etkisini doğrulamıştır.

Çalışmada EC_{50} değerlerini belirlemek üzere kullanılan yöntemden farklı olarak kinetik analiz testlerine uygulanan biyojenik, yani kolay ayrışabilir substratın KOI eşdeğerleri düşüktür. Bunun sonucu olarak kinetik analiz testlerinde kontrol solunum hızına göre, farklı inhibitör konsantrasyonlarında elde edilen % inhibisyonlar, modifiye edilmiş OECD yönteminde belirlenen toksik değerlerden farklı etkilerde bulunmuştur. Bu testlerin çoğunda bileşiklerin EC_{50} konsantrasyonlarının kinetik analiz testlerinde daha yüksek inhibisyona neden olduğu görülmektedir. Volskay ve Grady (1990) bu yüksek inhibisyonun olası nedeninin kinetik analiz testi sırasında uygulanan düşük biyojenik substrat olduğunu ileri sürmüştür. Bu açıklamanın ışığında test bileşiklerinin farklı konsantrasyonlardaki biyojenik substrat aralığında, mikrobiyolojik aktiviteye etkide bulunduğu söylenebilir.

Bu çalışma ile aktif çamur sistemlerinde, farklı sistem modifikasyonları ve farklı işletme parametreleri değerlendirilmiştir. Çalıştırılan sistemlerden elde edilen EC_{50} değerleri ile test bileşiklerinin toksik etkisinin, 8 çamur yaşında işletilen ve seçici ünitesi F/M oranının 20 mg KOI /mg UAKM.gün olduğu, aerobik seçicili aktif çamur sisteminde (ASAÇS-2), diğer tüm sistemlerden (KAÇS-1, KAÇS-2, ASAÇS-1 ve

ASAÇS-3) daha az toksik etkiye neden olduğu görülmüştür. Halihazırda işletilmekte olan klasik aktif çamur sistemlerinin önüne küçük bir ünite (seçici) ilavesi ile ve bu ünitenin F/M oranının uygun seçilmesi ile (20 mg KOİ/mg UAKM.gün) SOB'leri içeren atıksuların ani deşarjlarının sistemlerde meydana getirdiği toksik etkileri azaltabileceği ortaya konmuştur.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

1. Halihazırda çok fazla sayıda çalıştırılmakta olan ve toksik atıklar içeren endüstriyel atıksuların da arıtıldığı klasik aktif çamur sistemlerinin önüne bir seçici ünitesinin eklenmesi ile sentetik organik bileşiklerin toksik etkisinin azaltılabileceği görülmüştür.

2. Aerobik seçicili sistemde işletme parametreleri ile (özellikle de F/M) optimizasyonunun sağlanabileceği ve seçicideki F/M oranının da test bileşiklerinin toksisitesinin azaltılmasında önemli bir etkiye sahip olduğu belirlenmiştir. Bu da SOB'leri içeren atıksuların arıtımında kullanılacak olan sistemlerden, seçicilerin F/M oranının dikkatle belirlenmesinin önemini göstermektedir. F/M oranının artırılmasına paralel olarak SVI oranındaki azalma, flok yapıcı bakterilerin arttığına bir göstergesidir.

3. Farklı çamur yaşlarında işletilen klasik aktif çamur sistemlerinden elde edilen sonuçlar incelendiğinde yüksek çamur yaşına sahip sistemin toksisiteye daha dirençli olduğu görülmüştür. 15 günlük çamur yaşına sahip klasik aktif çamur sisteminde sentetik organik bileşiklerin meydana getirdiği inhibisyonun daha düşük olduğu görülmektedir. Bu da çamur yaşının, ağır metallerde olduğu gibi SOB'leri içeren atıksuların arıtımında da etkili olduğunu göstermektedir.

4. Çalışmada tüm işletme şartlarında bileşikler benzer toksisite sıralamasına neden olmuştur.

Asenaften > 1,2,4-triklorobenzen > 2,4-diklorofenol > 2-klorofenol > Fenol

Bu sıralamaya göre, çözünürlük azaldıkça ve bileşikteki halka sayısı ve klor gruplarının sayısı arttıkça toksisite seviyesinin arttığı söylenebilir.

5. Seçilen test bileşikleri zamana karşı kararlı bir inhibisyon göstermiştir. Uygulanan 3 saatlik kinetik analiz testi süresince, biyokütlenin test bileşiklerine gösterdiği tepkinin değişmediği, dolayısıyla bu süre zarfında bu bileşiklerin biyolojik olarak giderimine yönelik herhangi bir enzim indüksiyonunun gerçekleşmediği sonucuna varılmıştır.
6. Bileşik karışımlarının ve diğer toksik etki gösterecek maddelerin sinerjistik ya da antagonistik etkilerinin olup olmadığını değerlendirmek için ileri bir çalışma yürütülmesi önerilebilir.
7. Aerobik seçicili sistemde seçici ünitesindeki diğer işletim parametrelerinin (özellikle hidrolik bekletme süresi), reaktör performansını arttırmak ve inhibisyon etkilerini minimize etmek açısından optimizasyonunun sağlanması yararlı olacaktır.
8. Klasik sistem çamur yaşının arttırılması, klasik sisteme seçici ünitesi eklenmesi veya varolan sistemin ardışık kesikli reaktör şeklinde çalıştırılması gibi işletim modifikasyonlarının maliyet açısından analizlerinin yapılması ve bunların değerlendirilmesi varolan sistemler açısından yararlı olacaktır.
9. Bileşiklerin inhibitör tepkisini doğru olarak belirlemek için daha kompleks modellerin uygulanacağı bir çalışmanın yürütülmesi yararlı olacaktır.

KAYNAKLAR

ALEXANDER, M. ve B.K. LUSTIGMAN. 1966. Effect of Chemical Structure on Microbial Degradation of Substituted Benzenes. *J. Agr. Food Chem.*, 14:410-413.

ANNACHATRE, A.P, S.H. GHEEWALA. 1996. Biodegradation of Chlorinated Phenolic Compounds. *Biotechnol Adv.*, 14:35-56.

APHA. 1998. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (20th ed.), American Public Health Association, Washington, DC.

BAGBY, M.M. ve J.H. SHERRARD. 1981. Combined Effects of Cd and Ni on the Activated Sludge Process. *Journal WPCF*, 53(11).

BEACH, M., J.S. BEACH, F. CADENA. 1995. *Respirometric Methods for Rapid Toxicity/ Inhibition Assessment of Industrial Wastewater*. Industrial Waste Conference, 619-626.

BISOONI, J.J. ve A.W. LAWRENCE. 1971. Relationship Between Biological Solids Retention Time and Settling Characteristics of Activated Sludge. *Water Research*, 5:753-763.

BITTON, G. 1999. *Wastewater Microbiology*, Second Edition, Wiley-Liss John Wiley&Sons Inc. Publication, New York, 578 p.

BROUWER, H., A. KLAPWIJK, K.J. KEESMANN. 1998. Identification of activated sludge and wastewater characteristics using respirometric batch-experiments. *Water Research*, 32:1240-1254.

BROWN, S.C., C. P. L.Jr. GRADY, H. H. TABAK. 1990. Biodegradation Kinetics of Substituted Phenolics: Demonstration of a Protocol Based on Electrolytic Respirometry. *Water Research*, 24(7):853-861.

BUITRON, G. ve B. CAPDEVILLE. 1993. Uptake Rate and Mineralization of Hexadecane and Naphthalene by a Mixed Aerobic Culture. *Water Research*, 27(5):847-853.

BUKOWSKA, B., S. KOWALSKA. 2003. The Presence and Toxicity of Phenol Derivatives Their Effect on Human Erythrocytes. *Current Topics in Biophysics*, 27(1-2):43-51.

CALLAHAN, M.A., M.W. SLIMAK, N.W. GABEL, I.P. MAY, C.F. FOWLER, J.R. FREED, P. JENNINGS, R.L. DURFEE, F.C. WHITMORE, B. MAESTRI, W.R. MABEY, B.R. HOLT, C. GOULD. 1979. *Water-related Environmental Fate of 129 Priority Pollutants*. Volume II Halogenated Aliphatic Hydrocarbons, Halogenated

Ethers, Monocyclic Aromatics, Phthalate Esters, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Nitrosamines, Miscellaneous Compounds, EPA-440/4-79-029b, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC.

CERNIGLIA, C.E. 1992. Biodegradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Biodegradation*, 3(2/3):351-368.

CHAN, C.M., W. LO, K.Y. WONG, W.F. CHUNG. 1999. Monitoring the Toxicity of Phenolic Chemicals to Activated Sludge Using a Novel Optical Scanning Respirometer. *Chemosphere*, 39(9):1421-1432.

CHAUDHRY, G.R. ve S. CHAPALAMADUGU. 1991. Biodegradation of Halogenated Organic Compounds. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 55(1): 59-79.

ČECH, J.S., J. CHUDOBA, P. GRAU. 1984. Determination of Kinetic Constants of Activated Sludge Microorganisms. *Water Science and Technology*, 17:259-272.

CHEREMISINOFF, N.P. 1996. *Biotechnology for Waste and Wastewater Treatment*. Noyes Publications., New Jersey. 231 p.

CHUDOBA, J., J.S. CECH, J. FARKAS, P. GRAU. 1985. Control of Activated Sludge Filamentous Bulking-Experimental Verification of a Kinetic Selection Theory. *Water Research*, 19(2):191-196.

CHUDOBA, J., J. BLÁHAAND, V. MADÉRA. 1974. Control of Activated Sludge Filamentous Bulking. III. Effect of Sludge Loading. *Water Research*, 8:231-237.

CHUDOBA, J., P. GRAU ve V. OTTOVA. 1973. Control of Activated Sludge Filamentous Bulking-II. Selection Of Microorganisms by Means of a Selector. *Water Research*, 7:1389-1406.

CHUDOBA, P., J.J. CHEVALIER, J. CHANG, B. CAPDEVILLE. 1991. Effect of Anaerobic Stabilization of Activated Sludge on its Production Under Batch Conditions at Various S_0/X_0 Ratios. *Water Science and Technology*, 23:917-926.

CHUDOBA, P., B. CAPTEVILLE, J. CHUDOBA. 1992. Explanation of Biological Meaning of the S_0/X_0 Ratio in Batch Cultivation. *Water Science and Technology*, 26(3-4):743-751.

CHONG, N.M. 2005. Development a Tool fr Measuring te Degradation Capacity o Microorganisms for a Xenobiotic. *Enzyme and Microbial Technology*, 37: 467-471.

ÇINAR, Ö. ve GRADY C.P.L. Jr. 2001. Aerobic and Anoxic Biodegradation of Benzoate: Stability of Biodegradative Capability under Endogenous Conditions. *Water Research*, 35(4):1015-1021.

DALZELL, D.J.B., S. ALTE, E. ASPICHUETA, A. DE LA SOTA, J. ETXEARRIA, M. GUTIERREZ, C. C. HOFFMANN, D. SALES, U. OBST, N. CHRISTOFI. 2002. A

Comparison of Five Rapid Direct Toxicity Assessment Methods to Determine Toxicity of Pollutants to Activated Sludge. *Chemosphere*, 47:535–545.

DIRCKS, K., P.F. PIND, H.MOSBAEK, M. HENZE. 1999. Yield Determination by Respirometry-The Possible Influence of Storage Under Aerobic Conditions in Activated Sludge. *Water SA*, 5(1):69-74.

DOCHAIN, D., P.A. VANROLLEGHEM, M.V. DAELE. 1995. Structural Identifiability of Biokinetic Models of Activated Sludge Respiration. *Water Research*, 29(11):2571-2578.

DUTTON, R.J., G. BITTON, B. KOOPMAN. 1986. Rapid Test for Toxicity in Wastewater Systems. *Toxicity Assessment: An International Quarterly*, 1:147-158.

ECKENFELDER, W.W. ve P. GRAU. 1992. Activated sludge Process Design and Control Theory and Practise. Technomic Publishing Company,, Inc. Lancaster, Pennsylvania, USA. 268 p.

EKAMA, G.A., P.L. DOLD, G.V.R. MARAIS. (1986) Procedures for Determining Influent COD Fractions and the Maximum Specific Growth Rate of Heterotrophs in Activated Sludge Systems, *Water Science and Technology*, 18:91-114.

EKER, S. ve F. KARGI. 2006. Impacts of COD and DCP Loading Rates on Biological Treatment of 2,4-Dichlorophenol (DCP) Containing Wastewater in a Perforated Tubes Biofilm Reactor. *Chemosphere*, 64(9):1609-1617.

ELLIS, T.G., B.F. SMETS, B.S. MAGBANUA, C.P.L.Jr. GRADY. 1996a. Changes in Measured Biodegradation Kinetics During the Long Term Operation of Completely Mixed Activated Sludge (CMAS) Bioreactors. *Water Science and Technology*, 34(5-6):35–42.

ELLIS, T.G., D.S. BARBEAU, B.F. SMETS, C.P.L.Jr. GRADY. 1996b. Respirometric Technique for Determination of Extant Kinetic Parameters Describing Biodegradation. *Water Environment Research*, 68(5):917-926.

EPA: U.S. Environmental Protection Agency. 1992. Toxicity Identification Evaluation: Characterization of Chronically Toxic Effluents, Phase I, EPA/600/6-91/005F. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Environmental Research Laboratory, Duluth, MN.

EPA: U.S. Environmental Protection Agency. 1993a. Methods for Aquatic Toxicity Identification Evaluation: Phase II Toxicity Identification Procedures for Acutely and Chronically Toxic Samples. EPA/600/R-92/080. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Duluth, MN.

EPA: U.S. Environmental Protection Agency. 1993b. Methods for Aquatic Toxicity Identification Evaluation: Phase III Toxicity Identification Procedures for Acutely and

Chronically Toxic Samples. EPA/600/R-92/081. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Duluth, MN.

EPA: U.S. Environmental Protection Agency. 2007. Toxicity Identification Evaluation (TIE); A Short Review. Reimer Analytical & Associates Inc. 5:1- 23

FARRELL, A. ve B. QUILTY. 1999. Degradation of Mono-Chlorophenols by a Mixed Microbial Community via a *Meta*-Cleavage Pathway. *Biodegradation*, 10:353-362.

FORD, D.L. 1992. Toxicity Reduction Evaluation and Control, Water Quality Management Library Volume 3, Technomic Publishing Company, Inc., Lancaster. 337 p.

FORNEY, L.J., W.T. LIU, J.B. GUCKERT, Y. KUMAGAI, E. NAMKUNG, T. NISHIHARA, R.J. LARSON. 2001. Structure of microbial communities in activated sludge: potential implications for assessing the biodegradability of chemicals. *Ecotoxicol Environ Safety*, 49:40-53.

FREITAS dos SANTOS, L.F., L. DEFRENNE, A. KREBX-BROWN. 2002. Comparison of Three Microbial Assay Procedures for Measuring Toxicity of Chemical Compounds: Toxalert® 10, Cellsense and Biolog MT2 Microplates. *Anal. Chim. Acta*, 456:41–54.

GENDIG, C., G. DOMOGALA, F. AGNOLI, U. PAGGA, U.J. STROTMANN. 2003. Evaluation and Further Development of the Activated Sludge Respiration Inhibition Test. *Chemosphere*, 52:143-149.

GIBSON, D.T., V. MAHADEVAN, R.M. JERINA, H. YAGI, H.J.C. YEH. 1975. Oxidation of Carcinogens Benzo[a]Pyrene and Dibenz[a,h]Anthracene to Dihydrodiols by a Bacterium. *Science*, 189:295-297.

GOICOLEA, A., R.J. BARRIO, Z.G. DE BALUGERA, I. GOROSTIZA, A.S. VICENTE, A.I. DIAZ. 1998. Study of the Toxicity in Industrial Soils by the Bioluminescence Assay. *Journal of Environmental Science and Health. Part A*, 33(5):863-875.

GRADY, C.P.L.Jr. ve H.C. LIM. 1980. *Biological Wastewater Treatment: Theory and Applications*, Marcel Dekker, Newyork. (Kaç sayf

GRADY, C.P.L.Jr. 1990. Biodegradation of Toxic Organics: Status and Potential. *Journal of Environmental Engineering*, 116:805-828.

GRADY, C.P.L.Jr., B.F. SMETS, D.S. BARBEAU. 1996. Variability in Kinetic Parameter Estimates: A Review of Possible Causes and a Proposed Terminology. *Water Research*, 30(3): 742-748.

GRADY, C.P.L.Jr., G.T. DAIGGER, H.C. LIM. 1999. *Biological Wastewater Treatment*. Marcel Dekker Inc., New York. 1076 p.

GOTTSCHALK, G. 1986. Bacterial Metabolism, Springer Verlag, 281 p.

GUTIERREZ, M., J. ETXEARRIA, L. FUENTES. 2002. Evaluation of Waste Water Toxicity: Comparative Study Between Microtox and Activated Sludge Oxygen Uptake Inhibition. Water Research, 36:919-924.

HALL, E., B. SUN, J. PRAKASH, N. NIRMALAKHANDAN. 1996. Toxicity of Organic Chemicals and Their Mixtures to Activated Sludge Microorganisms. J. Environ. Eng., 122:424-429.

HAN, K., ve O. LEVENSPIEL. 1988. Extended Monod Kinetics for Substrate, Product and Cell Inhibition. Biotechnology and Bioengineering, 32(4):430-447.

HAO, O.J., M.H. KIM, E.A. SEAGREN, H. KIM. 2002. Kinetics of Phenol and Chlorophenol Utilization by *Acinetobacter Species*. Chemosphere, 46:797-807.

HARTMANN, L. ve G. LAUENBERG. 1968. Toxicity Measurements in Activated Sludge. Journal of Sanitary Engineering Div., Proc. Am. Soc. Civ. Eng., 95:775-?????.

HARWOOD, C.S., G. BURCHHARDT, H. HERRMANN, G. FUCHS. 1999. Anaerobic metabolism of aromatic compounds via the benzoyl-CoA pathway. FEMS Microbiol Rev., 22:439-458.

HENRIQUES, I.D.S., N.G. LOVE. 2007. The role of Extracellular Polymeric Substances in the Toxicity Response of Activated Sludge Bacteria to Chemical Toxins. Water Research, 41:4177- 4185.

HENZE, M. 1986. Nitrate Versus Oxygen Utilization Rates in Wastewater and Activated Sludge Systems. Water Research, 18:115-122.

JENKINS, D., M.G. RICHARD, G.T. DAIGGER. 2004. Manual on the Causes and Control of Activated Sludge Bulking and Foaming. Lewis Publishers Inc., Michigan, USA. 191 p.

KAPPELER, J., W. GUJER. 1992. Estimation of Kinetic Parameters of Heterotrophic Biomass Under Aerobic Conditions and Characterization of Wastewater for Activated Sludge Modelling, Water Science and Technology, 25(6):125-139.

KARGI, F., A. UYGUR, H.S. BAŞKAYA. 2005. Phosphate Uptake and Release Rates with Different Carbon Source in Biological Nutrient Removal Using a SBR. Journal of Environmental Management, 76:71-75.

KILROY, A.C. ve N.F. GRAY. 1992. The Toxicity of Four Organic Solvents Commonly Used in the Pharmaceutical Industry to Activated Sludge. Water Research, 26:887-892.

KING, E.F. ve B.J. DUTKA. 1986. *Respirometric Techniques*, In *Toxicity Testing Using Microorganisms*, Vol. I, Edited by G. Bitton and B.J. Dutka, CRC Pres, Inc., Boca Raton, FL, pp. 75-133.

KONG, Z., P. VANROLLEGHEM, P. WILLEMS, W. VERSTRAETE. 1996. Simultaneous Determination of Inhibition Kinetics of Carbon Oxidation and Nitrification with a Respirometer. *Water Research*, 30(4):825-836..

LAMB, J.C.I., W.C. WESTGARTH, J.L. ROGERS, A.P. VERNIMMEN. 1964. A Technique for Evaluating the Biological Treatability of Industrial Wastes. *Journal of Water Pollution Control Federation*, 36:1263-1284.

LAU, A.O., P.F. STROM, D. JENKINS. 1984. The Competitive Growth of Flocc-forming and Filamentous Bacteria: A Model for Activated Sludge Bulking. *J. Water Pollut. Control Fed.*, 56(1):52-61.

LEE, S.E., B.L. KOOPMAN, D. JENKINS, R.F. LEWIS. 1982. The Effect of Aeration Basin Configuration on Activated Sludge Bulking at Low Organic Loading. *Water Science and Technology*, 14:407-427.

LEVIN M.A. ve M.A. GEALT. 1993. *Biotreatment of Industrial and Hazardous Wastes*. McGraw-Hill Professional Publishing, USA, 331 p.

LOMBRANA, J.I., F. VARONA, F. MIJANOS. 1993. Biokinetics Behaviour and Settling Characteristics in an Activated Sludge Under the Effect of Toxic Ni(II) Influenetes. *Water Air Soil Pollut.* 69:57-68.

MACHADO, R.J. ve C.P.L.Jr. GRADY. 1989. Dual Substrate Removal by an Axenic Bacterial Culture. *Biotechnology and Bioengineering*, 33:327-337.

MADONI, P., D. DAVOLI, G. GORBI ve L. VESCOVI. 1996. Toxic Effect of Heavy Metals on the Activated Sludge Protozoan Community. *Water Research*, 30:135-141.

MAGBANUA, B.S., B.F. SMETS, R.L. BOWYER, A.G. RODIECK, R.W.II. SANDERS, W.W. SOWERS, S.B. STOLZE, C.P.L.Jr. GRADY. 2003. Relative Efficacy of Intrinsic and Extant Parameters for Modeling Biodegradation of Synthetic Organic Compounds in Activated Sludge: Steady-State Systems. *Water Environment Research*, 75(2):126-137.

MAHENDRAKER, V., T. VIRARAGHAVAN. 1995. Respirometry in environmental engineering. *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Environmental Science and Engineering & Toxic and Hazardous Substance Control*, 30(4):713-734.

MARINUCCI, A.C., R. BARTHA. 1979. Biodegradation of 1,2,3- and 1,2,4-trichlorobenzene in Soil and in Liquid Enrichment Culture. *Applied Enviromental and Microbiology*, 38:811-817.

MARTINS, A.M.P., P. KRISHNA, J.J. HEIJNEN, M.C.M. van LOOSDRECHT. 2004. Filamentous Bulking Sludge- A Critical Review. *Water Research*, 38:793-817.

McAVOY, D.C., S.D. DYER, N.J. FENDINGER, W.S. ECKHOFF, D.L. LAWRENCE, W.M. BEGLEY. 1998. Removal of Alcohol Ethoxylates, Alkyl Ethoxylate Sulfates, and Linear Alkylbenzene Sulfonates in Wastewater Treatment. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 17(9):1705–1711.

MRAFKOVA, L., D.GOI, V. GALLO, I. COLUSSI. 2003. Preliminary Evaluation of Inhibitory Effects of Some Substances on Aerobic and Anaerobic Treatment Plant Biomasses. *Chem.Biochem.Eng.Q.*, 17(3):243–247.

MULCHANDANI, A. ve J.H.T. LUONG. 1989. Microbial Inhibition Kinetics Revisited. *Enzyme and Microbial Technology*, 11:66-73.

NAZIRUDDIN, M., C.P.L.Jr. GRADY, H.H. TABAK. 1995. Determination of Biodegradation Kinetics of Volatile Organic Compounds Through the Use of Respirometry. *Water Environment Research*, 67:151-158.

NIRMALAKHANDAN, N., E. EGEMEN, C. TREVIZO, S. XU. 1998. Structure and Property Activity Relationship Models for Prediction of Microbial Toxicity of Organic Chemicals to Activated Sludge. *Ecotoxicology and Environmental Safety, Environmental Research, Section B*. 39:112-119.

NGUYEN, V.T. ve SHIEH W.K. 1995. Evaluation of Intrinsic and Inhibition Kinetics in Biological Fluidized Bed Reactors. *Water Research*, 29:2520–2524.

OECD 209. 1993. OECD guideline for testing of chemicals 209. Activated sludge inhibition test.

OLIVEIRA, C.A., C.V.M. ARAÚJO, R.B. NASCIMENTO, U.J. STROTMANN, E.M. da SILVA. 2007. Utilisation of Respirometry to Assess Organic Matter Reduction of Effluents from the Camaçari Industrial Complex (BA, Brazil). *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 50(2):311-319.

ORUPÖLD, K., A. MAŠIRIN, T. TOOMAS. 2001. Estimation of Biodegradation Parameters of Phenolic Compounds on Activated Sludge by Respirometry. *Chemosphere*, 44:1273-1280.

PATTERSON, J.W. 1985. *Industrial Wastewater Treatment Technology*. Butterworth Publishers, Stoneham. 467 p.

PERNETTI, M., L. DI PALMA, C. MERLI. 2003. A Real Time Toxicity Bioassay for Activated Sludge Reactor. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 1(A17):1-11.

PIPES, W.O. 1967. Bulking of activated sludge. *Adv. Appl. Microbiol.*, 9:185-234.

PITTER, P. ve J. CHUDOBA. 1990. Biodegradability of Organic Substances in the Aquatic Environment, CRC Press, Boca Raton, FL.

PUJOL, R. ve J.P., CANLER. 1992. Biosorption and Dynamics of Bacterial Populations in Activated Sludge. *Water Research*, 26:209–212.

QUAN, X., H. SHI, J. WANG, Y. QIAN. 2003. Biodegradation of 2,4 Dichlorophenol in Sequencing Batch Reactors Augmented with Immobilized Mixed Culture. *Chemosphere*, 50: 1069-1074.

QUAN, X., H.SHI, H. LIU, J. WANG, Y. QIAN. 2004. Removal of 2,4-Dichlorophenol in Conventional Activated Sludge System Through Bioaugmentation. *Process Biochemistry*, 39:1701-1707.

QUAN, X., Z. YANG, H. SHI, Q. TANG, Y. QIAN. 2005. The Effect of a Secondary Chlorophenol Presence on the Removal of 2,4-dichlorophenol (2,4-DCP) in an activated Sludge System Bioaugmented with 2,4- DCP Degrading Special Culture. *Process Biochemistry*, 40:3462–3467.

REN, S. ve P.D. FRYMIER. 2003. Kinetics of the Toxicity of Metals to Luminescent Bacteria. *Adv. Environ. Res.* 7:537–547.

REN, S. 2004. Assessing Wastewater Toxicity to Activated Sludge: Recent Research and Developments. *Environmental International*, 30:1151-1164

RIEFLER R.G., D.P. AHLFELD, B.F. SMETS. 1998. Respirometric Assay for Biofilm Kinetics Estimation: Parameter Identifiability and Retrievability. *Biotechnology and Bioengineering*, 57(1):35 – 45.

RICCO, G., M.C. TOMEI, R. ROBERTO, G. LAERA. 2004. Toxicity Assessment of Common Xenobiotic Compounds on Municipal Activated Sludge: Comparison Between Respirometry and Microtox. *Water Research*, 38:2103–2110.

RITTMAN, B.E. ve P.L. McCARTY. 2001. *Environmental Biotechnology: Principles and Applications*. McGraw-Hill Higher Companies, Inc., Newyork, USA. 754 p.

ROS, M. 1993. *Respirometry of Activated Sludge* Technomic Publishing Company Inc., Lancaster, Pennsylvania, USA. 151 p.

ROŠ, M., M. DULAR, P.A. FARKAS. 1988. Measurement of Respiration of Activated Sludge. *Water Research*, 22(11): 1405-1411.

ROZICH, A.F. 1992. Design and Operational Analyses of Activated Sludge Processes Using Respirometrically Calibrated Models, *Water Science and Technology*, 26(3–4):753–762.

ROZICH, A.F., A.F.Jr. GAUDY, P.D. D'ADAMO. 1985. Selection of Growth Rate Model for Activated Sludges, Treating Phenol. *Water Research*, 19(4):481- 490.

SCHEUNERT, I., F. KORTE. 1986. Comparative Laboratory and Outdoor Studies on the Behaviour of ¹⁴C-Labelled Chlorinated Benzenes in Soil. In: J.V. Assinka and W.J.V.D. Brink (Editors), Contaminated Soil, Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht, p.141-143.

SCHROLL, R., F. BRAHUSHI, U. DÖRFLER, S. KÜHN, J. FEKETE, J.C. MUNCH. 2004. Biomineralisation of 1,2,4-Trichlorobenzene in Soils by an Adapted Microbial Population. Environmental Pollution, 127:395-401.

SCHWEIGERT, N., A.J.B. ZEHNDER, R.I.L. EGGEN. 2001. Chemical Properties of Catechols and Their Molecular Modes of Toxic Action in Cells, from Microorganisms to Mammals. Environmental Microbiology, 3(2):81-91.

SMETS, B.F., T.G. ELLIS, S. BRAU, R.W. SANDERS, II C.P.L.Jr. GRADY. 1994. Quantification of the Kinetic Difference Between Communities Isolated from Completely Mixed Activated Sludge Systems Operated with or without a Selector Using a Novel Respirimetric Method. Water Science and Technology, 32(11):255-261.

SNOEYINK, V.L. ve JENKINS D. 1980. Water Chemistry, John Wiley&Sons, New York, NY.

SOKOL, W. 1987. Oxidation of an Inhibitory Substrate by Washed Cells (Oxidation of Phenol by Pseudomonas putida). Biotechnology and Bioengineering, 30:921-927.

SÖZEN S. 1995. Aktif Çamur Sistemlerinde Respirimetrik Ölçümlerin Kullanımı. *Su Kirliliği Kontrolü Dergisi*, 5(2):27-35.

SÖZEN, S., E. UBAY ÇOKGÖR, D. ORHON, M. HENZE. 1998. Respirimetric Analysis of Activated Sludge Behaviour—II. Heterotrophic Growth under Aerobic and Anoxic Conditions. Water Research, 32(2):476-488.

SPANJERS, H., P.A. VANROLLEGHEM, G. OLSSONN, P.L. DOLD. 1998. Respirimetry in Control of the Activated Sludge Process:Principles. Scientific and Technical Report Series, International Association on Water Quality, England. 48 p.

STASINAKIS, A.S., N.S. THOMAIDIS, T.D. LEKKAS. 2001. Toxicity of Organotin Compounds to Activated Sludge. Ecotoxicology and Environmental Safety, Environmental Research, Section B, 49:275-280.

STROTMANN, U.J., A. KEINATH, S.H. HÜTTENHAIN. 1995. Biological Test Systems for Monitoring the Operation of Wastewater Treatment Plants. Chemosphere, 30:327-338.

SUSCHKA, J. ve E. FERREIRA. 1986. Activated Sludge Respirimetric Measurements. Water Research, 20(2): 137-144.

SYKES, J.C. 1989. The use of Biological Selector Technology to Minimize Sludge Bulking. C1-C25. In: Biological Nitrogen and Phosphorus Removal: The Florida Experience. TREEO Center, University of Florida, Gainesville, FL, March 22-23.

ŞAHİNKAYA, E. ve F.B. DİLEK. 2002. Effects of 2,4-Dichlorophenol on Activated Sludge. *Applied Environmental and Microbiology*, 59:361–367.

ŞAHİNKAYA, E. ve F.B. DİLEK. 2005. Biodegradation of 4-Chlorophenol by Acclimated and Unacclimated Activated Sludge-Evaluation of Biokinetic Coefficients. *Environmental Research*, 99:243–252.

ŞAHİNKAYA, E. ve F.B. DİLEK. 2006. Effect of Biogenic Substrate Concentration on Chlorophenols Degradation Kinetics. *J. Chemical Technology and Biotechnology*, 81:1530-1539.

ŞAHİNKAYA, E. ve F.B. DİLEK. 2007. Effect of Feeding Time on the Performance of a Sequencing Batch Reactor Treating a Mixture of 4-CP. *Journal of Environmental Management*, 83(4):427-436.

TEMPLETON, L.L. ve C.P.L.Jr. GRADY. 1988. Effect of Culture History on the Determination of Biodegradation Kinetics by Batch and Fed-Batch Techniques. *Journal Water Pollution Control Federation*, 60:651-658.

TOMEI, M.C., M.C. ANNESINI, R. KLUBERTI, G. CENTO, A. SENIA. 2003. Kinetics of 4-Nitrophenol Biodegradation in Sequencing Batch Reactor. *Water Research*, 37:3803-3814.

TOMEI, M.C., M.C. ANNESINI, R.S. BUSSOLETTI. 2004. 4-Nitrophenol Biodegradation in Sequencing Batch Reactor: Kinetic Study and Effect of Filling Time. *Water Research*, 38:375-384.

TÜNAY, O. 1996. Çevre Mühendisliğinde Kimyasal Prosesler, İTÜ İnşaat Fakültesi Matbaası 155 s.

UBAY ÇOKGÖR, E., S. SÖZEN, D. ORHON, M. HENZE. 1998. Respiriometric Analysis of Activated Sludge Behaviour – I. Assessment of the Readily Biodegradable Substrate. *Water Research*, 32:461-475.

U.S. Environmental Protection Agency. (1985). Technical Support Document for Water Quality-Based Toxics Control. EPA 440/4-85-032 Office of Water, Washington, DC.

U.S. Environmental Protection Agency. (1989). Methods for Measuring the Acute Toxicity of Effluents and Receiving Waters to Freshwater and Marine Organisms, 4th ed. EPA 600/4-90-027, Washington, DC.

WANG, C.C., C.M. LEE, C.H. KUAN. 2000. Removal of 2,4-dichlorophenol by Suspended and Immobilized *Bacillus Insolitus*. *Chemosphere*, 41:447–452.

WANNER, J. 1994. Activated Sludge Bulking and Foaming Control. Technomic Publishing Co Inc., Lancaster, Pennsylvania, USA. 327 p.

WATANABE, K., M. MIYASHITA, S. HARAYAMA. 2000. Reclamation an Activated Sludge Microbial Consortium by Selective Biostimulation. Appl. Microbiol. Biotechnol., 54:719-723.

van NIEKERK, A.M., D. JENKINS, A.G. RICHARD. 1987. The Competitive Growth of *Zoogloea ramigera* and Type 021N in Activated Sludge and Pure Culture- A model for low F:M Bulking. Journal WPCF, 59(5):262-273.

van NIEKERK, A. 1987. Competitive Growth of Flocculant and Filamentous Microorganisms in Activated Sludge. Ph.D. Dissertation, University of California at Berkeley.

VANROLLEGHEM, P.A., M. van DAELE, D. DOCHAIN. 1995. Practical Identificability of a Biokinetic Model of Activated Sludge Respiration. Water Research, 29:2561-2570.

VOLLERTSEN, J., M.C. ALMEIDA, T. HVITVED-JACOBSEN. 1999. Effect of Temperature and Dissolved Oxygen Hydrolysis of Sewer Solids. Water Research, 33:3119-3126.

VOLSKAY, V.T.Jr. 1988. Respiration Inhibition Kinetics Assay: A Microbial Toxicity, MSc. Thesis (unpublished), Graduate School of Clemson University., p. ?-??. kaç sayfa

VOLSKAY, V.T.Jr. ve C.P.L.Jr. GRADY. 1988. Toxicity of Selected RCRA Compounds to Activated Sludge Microorganisms. Journal WPCF, 60(10):1850-1856.

VOLSKAY, V.T.Jr. ve C.P.L.Jr. GRADY. 1990. Respiration Inhibition Kinetic Analysis. Water Research, 24(7):863-874.

VOLSKAY, V.T.Jr., C.P.L.Jr. GRADY, H.H. TABAK. 1990. Effect of Selected RCRA Compounds on Activated Sludge Activity. Research Journal Water Pollution Control Federation, 62(5):654-664.

YUAN, S.Y., S.H. WEI, B.V. CHANG. 2000. Biodegradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by a Mixed Culture. Chemosphere, 41(9):1463-1468.

YOUNG, L.Y. ve C.E. CERNIGLIA. 1995. Microbial Transformation and Biodegradation of Toxic Organic Chemicals. Wiley-Liss, New Jersey. 654 p.

TEŞEKKÜR

Öncelikle çalışmalarım sırasında sağladıkları bilgi, gösterdikleri sabır, özveri ve kalite anlayışı ile her zaman yol gösteren değerli hocam Prof.Dr. Ufuk ALKAN'a,

Çalışmanın her aşamasında birbirimize destek olup, tüm zorlukları, bazen konuşarak, bazen yorularak, bazen ağlayarak ama daima birlikte göğüslediğimiz, tez aşamasında birlikte çalışırken arkadaştan da öte kardeş gibi olduğumuz hatta sistemlerimizi çalıştırmak için tatilleri bile paylaştığımız, bu uzun ve yorucu süreçte karşılaştığımız umutsuz durumlarda pes etmemek için hep beraber yürüdüğümüz çalışma arkadaşım sevgili Berrak EROL NALBUR'a,

Çalışmanın gelişmesinde ve yürümesinde tecrübesinden her zaman yararlandığımız bölüm başkanımız sayın Prof.Dr. Hüseyin S. BAŞKAYA'ya, jüri üyesi sayın Doç.Dr. Nuri AZBAR' a ve Prof.Dr. Vedat PINARLI'ya,

Çalışmalarım sırasında maddi ve manevi yönden her zaman desteğini esirgemeyen, umutsuzluğa kapılıp paniklediğim zamanlarda beni daima sakinleştirip bana destek veren sevgili eşim Mehmet ELEREN'e, doktora çalışmalarım sırasında doğan ve yorucu ve yoğun geçen günlerin sonunda tüm yorgunluğumu bir öpücük ile alan ve annesinin ders çalışmasının bitimini sessizce bekleyen ve ne yazık ki yeterince zaman ayıramadığım kızım İpek ELEREN' e, her zaman her koşulda yanımda olduklarını bildiğim ve beni sürekli destekleyen annem Eşref, babam Mustafa ve kardeşim Senem ÇALIŞKAN'a,

Çalışmanın belirli aşamalarında verdikleri desteklerden dolayı Çevre Mühendisi Hayriye YILDIZ ve Çevre Mühendisi Mehmet ÇİÇEKÇİ'ye, hafta sonları okulda olduğumuzda daima bize tatlı sohbeti ile katılan üniversitemiz çalışanlarından Necdet GERCİK'e

Çalışmanın yürütülmesi konusunda verdikleri maddi destekten dolayı TÜBİTAK-
ARAŞTIRMA ALTYAPISINI DESTEKLEME PROGRAMI, ÇAYDAG araştırma
Grubu'na,

En içten teşekkürlerimi sunarım.

ÖZGEÇMİŞ

16.07.1977 yılında Bursa'da doğmuştur. İlk öğrenimini Hamzabey İlkokulu'nda tamamladıktan sonra orta öğrenimini Bursa Kız Lisesi'nde tamamlamış ve 1994 yılında mezun olmuştur. Aynı yıl Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nü kazanmış ve 1998 yılında mezun olmuştur. 1999 yılında başladığı Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Bölümü'ndeki yüksek lisans eğitimini 2002 yılında tamamlamış ve aynı yıl Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Bölümü'nde doktora eğitimine başlamıştır. Halen Uludağ Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak çalışan Sevil ÇALIŞKAN ELEREN evli ve bir çocuk annesidir.