

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

**SENTETİK ORGANİK BİLEŞİKLERİN  
AKTİF ÇAMUR SİSTEMİNE ETKİLERİ**

**Berrak EROL NALBUR**

**DOKTORA TEZİ  
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**BURSA-2008**



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

**SENTETİK ORGANİK BİLEŞİKLERİN  
AKTİF ÇAMUR SİSTEMİNE ETKİLERİ**

**Berrak EROL NALBUR**

**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 SİSTEMİNE ETKİLERİ

Berrak EROL NALBUR

DOKTORA TEZİ  
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu Tez 07/04/2008 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof.Dr. Ufuk ALKAN    Prof.Dr.Hüseyin S.BAŞKAYA    Doç. Dr. Nuri AZBAR  
Danışman                      (Asil Üye)                      (Asil Üye)

Doç. Dr. Seval Kutlu AKAL SOLMAZ    Doç. Dr. Feza KARAER  
(Asil Üye)                      (Yedek Üye)

## ÖZET

Bu çalışmada, son zamanlarda üretimleri ve kullanımları yaygın olan sentetik organik bileşiklerin (SOB) aklime olmayan aktif çamur kültürünün biyojenik substrat tüketim kinetiği üzerindeki etkileri incelenmiştir. SOB olarak EPA'nın öncelikli kirleticiler listesinde yer alan ve birçok endüstrinin atıksuyunda bulunabilen SOB'lerden 2-klorofenol (2-CP) ve 2,4-diklorofenol (2,4-DCP), 1,2,4- triklorobenzen (1,2,4-TCB) ve asenaften seçilmiştir. Toksikite ve inhibisyon etkisi belirlenmek üzere respirometrik yöntemler kullanılmıştır. Çalışmada toksisiteyi azaltmak amacı ile aktif çamur sistemlerinin işletim parametrelerinde uygulanabilecek değişimler ve SOB'lerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre toksisite etkileri belirlenmiştir. Bu amaçla, çalışmanın ilk aşamasında çamur yaşları 5 ve 8 gün olan ve anlık olarak doldurulan iki adet laboratuvar ölçekli ardışık kesikli reaktör (AKR) kurulmuştur. İkinci aşamada ise 8 günlük çamur yaşına ve 30, 60 ve 90 dakikalık doldurma süresine sahip üç adet AKR'nin toksisiteye olan tepkisi belirlenmiştir. Çamur yaşı 5 ve 8 gün olan ve anlık olarak doldurulan reaktörlerde EC<sub>50</sub> değerleri sırası ile fenol için, 362 ve 454, 2-CP için 141 mg/L ve 163 mg/L, 2,4-DCP için 40 mg/L ve 91 mg/L, 1,2,4-TCB için 19 mg/L ve 28 mg/L, Asenaften için 2.58 mg/L ve 3.09 mg/L olarak bulunmuştur. Çamur yaşı 8 gün olan ve doldurma süreleri 30, 60 ve 90 dakika olan reaktörlerde ise EC<sub>50</sub> değerleri sırası ile fenol için 498 mg/L 641 mg/L, 468 mg/L, 2-CP için 178 mg/L, 199 mg/L, 174 mg/L, 2,4-DCP için 101 mg/L, 125 mg/L, 97 mg/L ve 1,2,4-TCB için 28.5 mg/L, 28.71 mg/L, 28.43 mg/L olarak bulunmuştur. Çalışmanın sonuçları, test bileşiklerinin 5 günlük çamur yaşına sahip AKR'de 8 günlük çamur yaşına sahip AKR'ye göre daha fazla toksisiteye neden olduğunu göstermiştir. Doldurma sürelerine göre AKR'ler karşılaştırılırsa 60 dakikaya kadar olan doldurma sürelerinde AKR'lerin toksisiteye dayanıklılığın arttığını, 90 dakikalık doldurma süresinde ise toksisiteye dayanıklılığın 30 ve 60 dakikalık doldurma süresine sahip AKR'ye göre azaldığı görülmektedir. Bunun nedeni doldurma süresinin seçicili sitemdeki temas süresine karşılık gelmesi ve çok kısa ve çok uzun temas sürelerinde seçici etkisinin görülmemesidir. Bu nedenle AKR sistemlerinde doldurma süresinin toplam reaksiyon süresine olan optimum oranı 0.041 olarak belirlenmiştir. Bileşiklerin toksisitesi karşılaştırıldığında çözünürlüğü yüksek olan bileşiklerin daha az toksik etkiye, düşük olan bileşiklerin daha yüksek toksik etkiye sahip olduğu görülür. Klor sayısı arttıkça bileşiklerin toksik etkisi artmaktadır. Yine aromatik halka sayısı ne kadar fazlaysa toksik etki o kadar fazla olmaktadır.

**Anahtar Kelimeler:** Aktif çamur, İnhibisyon, Toksikite, Oksijen tüketim hızı, Respirometre, SOB, AKR, EC<sub>50</sub>.

## ABSTRACT

In this study, the effects of synthetic organic compounds (SOCs) on biogenic substrate utilisation of unacclimated activated sludge culture were investigated. 2-chlorophenol (2-CP), 2,4-dichlorophenol (2,4-DCP), 1,2,4-trichlorophenol (1,2,4-TCB) and acenaphthene were selected as test compounds which take place in the priority pollutant list of EPA and can be found in the effluents of many industries. Respirometric methods were used in order to evaluate toxicity and inhibition effect. The effects of operational parameters namely sludge age and feeding time on the possible reduction of toxicity of the SOC were determined in sequencing batch reactors (SBRs). Hence, in the first stage of the study two lab scale SBRs were fed instantly with sludge ages of 5 and 8 days. In the second stage of the study, the responses of the three lab scale SBRs with 8 days of sludge age and feeding times of 30, 60 and 90 minutes against toxicity were determined. In the first stage the  $EC_{50}$  values were found to be 362 mg/L and 454 mg/L for phenol, 141 mg/L and 163 mg/L for 2-CP, 40 mg/L and 91 mg/L for 2,4-DCP, 19 mg/L and 28 mg/L for 1,2,4-TCB for the SBRs with 5 days and 8 days, respectively. In the second stage the  $EC_{50}$  values were found to be 498 mg/L, 641 mg/L, 468 mg/L for phenol, 178 mg/L, 199 mg/L, 174 mg/L for 2-CP, 101 mg/L, 125 mg/L, 97 mg/L for 2,4-DCP and 28.5 mg/L, 28.71 mg/L, 28.43 mg/L for 1,2,4-TCB for the lab-scale SBRs with feeding times of 30 minutes, 60 minutes and 90 minutes, respectively. Results of these experiments showed that the selected compounds caused more toxicity in the SBR operated at a sludge age of 5 days than that of 8 days. The comparison of SBRs according to the feeding times showed that the resistance against toxicity increased by the increasing feeding times until 60 minutes but it decreased with the feeding time of 90 minutes. The reason of which can be explained by the fact that the feeding time of an SBR resembles the contact time of a selector activated sludge system and the selective effect disappears at extremely short and long feeding times. Hence, the optimum ratio of feeding time to total reaction time was determined as 0.041. The comparison of the toxicity levels of SOC indicate that the more soluble the SOC is, the less toxic the SOC becomes, and the less soluble the SOC is the more toxic it becomes. The increase in the chlorinated number increases toxicity. The number of the aromatic circle in the molecular structure of the SOC also increases the toxicity effects of the compound.

**Keywords:** Activated sludge; Inhibition; Toxicity, Synthetic organic chemicals; Oxygen uptake rate; Respirometry, SOC, SBR,  $EC_{50}$ .

## İÇİNDEKİLER

|  |     |
|--|-----|
| ÖZET .....   | iii |
| ABSTRACT .....   | iv  |
| İÇİNDEKİLER.....   | v   |
| ŞEKİLLER DİZİNİ .....  | ix  |
| ÇİZELGELER DİZİNİ .....  | xiv |
| 1. GİRİŞ .....   | 1   |
| 1.1.Çalışmanın Anlam ve Önemi.....   | 1   |
| 1.2. Çalışmanın Amaç ve Kapsamı.....   | 3   |
| 2.KAYNAK ARAŞTIRMASI.....  | 5   |
| 2.1. Sentetik Organik Bileşikler.....  | 5   |
| 2.1.1. Sentetik Organik Bileşiklerin Doğadaki Durumu .....   | 7   |
| 2.1.2. Sentetik Organik Bileşikler ve Biyolojik Arıtım.....  | 12  |
| 2.1.3. Test Bileşikleri .....  | 18  |
| 2.1.3.1. Test Bileşiklerinin Özellikleri .....   | 18  |
| 2.1.3.2. Test Bileşiklerinin Endüstriyel Kaynakları.....   | 21  |
| 2.1.3.3. Test Bileşiklerinin Sağlığa Etkileri.....   | 23  |
| 2.1.3.4. Test Bileşiklerinin Biyolojik Arıtılabilirliği.....   | 24  |
| 2.1.3.5. Test Bileşiklerinin Toksikite Etkilerinin Mekanizması .....   | 26  |
| 2.2. Toksikitenin Saptanması ve Toksikite Azaltılması.....   | 28  |
| 2.2.1. Toplam Toksikite Analizi.....   | 29  |
| 2.2.2. Toksikite Testleri .....  | 29  |
| 2.3. Respirometrik Ölçümler .....  | 33  |
| 2.3.1. Respirometre .....  | 34  |
| 2.3.2. Respirometrik Ölçümlerin Esası .....  | 36  |
| 2.3.2. Oksijen Tüketim Verilerinden Kinetik Parametrelerin Hesaplanması.....                                 | 38  |
| 2.3.3. Respirometrik Ölçümler ile İnhibisyon Kinetik Analizleri .....  | 41  |
| 2.3.4. Kinetik ve Stokiyometrik Parametrelerin Belirlenmesi İçin Teknikler.....                              | 46  |
| 2.3.5. Tekil Substratlar İçin Kesikli Reaktörler Kullanılarak Monod Kinetik Parametrelerinin Bulunması ..... | 47  |

|   |     |
|---|-----|
| 2.3.5.1. Gerçek Kinetik.....  | 51  |
| 2.3.5.2. Mevcut Kinetik.....  | 53  |
| 2.3.6. Kinetik Parametre Değerlendirilmesi .....  | 55  |
| 2.3.7. İnhibisyonun Kinetik Modellenmesi .....  | 56  |
| 2.4. Ardışık Kesikli Reaktörler.....  | 58  |
| 2.4.1. Seçici etkisi .....  | 64  |
| 2.4.2. Konsantrasyon Gradyanlı Aktif Çamur Sistemlerinin Sentetik Organik Bileşiklerin Giderimine Etkileri..... | 68  |
| 3. MATERYAL METOT.....  | 72  |
| 3.1. Materyal.....  | 72  |
| 3.1.1. Aktif Çamur Kültivasyonu.....  | 72  |
| 3.1.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasal Maddeler.....  | 72  |
| 3.1.3. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar .....  | 73  |
| 3.2. Metot .....  | 73  |
| 3.2.1. Deneysel Sistem .....  | 73  |
| 3.2.2. Deneysel Yöntem .....  | 78  |
| 3.2.2.1. EC <sub>50</sub> Belirleme Testi.....  | 80  |
| 3.2.2.2. Zaman Etkisi Testi.....  | 81  |
| 3.2.2.3. Kinetik Belirleme Testi (RIKA).....  | 81  |
| 3.3. Doğrusal Olmayan En Küçük Kareler Yöntemi İle Eğri Oturtma.....  | 83  |
| 3.4. Analitik Yöntemler.....  | 83  |
| 4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA .....  | 85  |
| 4.1. Toksikite Belirleme Testleri.....  | 85  |
| 4.1.1 Farklı Çamur Yaşlarında Toksikite Belirleme Testleri.....   | 85  |
| 4.1.1.1. Reaktör A – EC <sub>50</sub> Deney Bulguları .....   | 86  |
| 4.1.1.2. Reaktör B – EC <sub>50</sub> Deney Bulguları.....  | 91  |
| 4.1.2. Farklı Doldurma Sürelerinde Toksikite Belirleme Testleri.....  | 96  |
| 4.1.2.1. Reaktör C – EC <sub>50</sub> Deney Bulguları.....  | 96  |
| 4.1.2.2. Reaktör D – EC <sub>50</sub> Deney Bulguları .....   | 100 |
| 4.1.2.3. Reaktör E – EC <sub>50</sub> Deney Bulguları.....  | 104 |
| 4.1.3. EC <sub>50</sub> Değerlerinin Karşılaştırılması.....   | 108 |

|   |     |
|---|-----|
| 4.1.3.1. Farklı Çamur Yaşında İşletilen Sistemlerin EC <sub>50</sub> değerlerinin karşılaştırılması .....             | 108 |
| 4.1.3.2. Farklı Çamur Doldurma Sürelerinde İşletilen Sistemlerin EC <sub>50</sub> değerlerinin karşılaştırılması..... | 109 |
| 4.1.4. Farklı Çamur Yaşlarında EC <sub>50</sub> değerlerinin İstatistiksel Değerlendirmesi                            | 109 |
| 4.2. Zaman Etkisi Testi (Stabilite).....  | 114 |
| 4. 3. RİKA Analizleri .....   | 120 |
| 4.3.1. A Reaktörü Veri Analizleri.....  | 120 |
| 4.3.1. 1. Fenol .....   | 120 |
| 4.3.1.2. 2- Klorofenol .....  | 123 |
| 4.3.1.3. 2,4- Diklorofenol .....  | 127 |
| 4.3.1.4. 1,2,4 Triklorobenzen.....  | 131 |
| 4.3.2. B Reaktörü Veri Analizleri .....   | 134 |
| 4.3.2.1.Fenol .....   | 134 |
| 4.3.2.2. 2- Klorofenol .....  | 138 |
| 4.3.2.3. 2,4- Diklorofenol .....  | 142 |
| 4.3.2.4. 1,2,4- Triklorobenzen .....  | 146 |
| 4.3.3. C Reaktörü Veri Analizleri .....   | 149 |
| 4.3.3.1. Fenol .....  | 149 |
| 4.3.3.2. 2- Klorofenol .....  | 153 |
| 4.3.3.3. 2,4- Diklorofenol .....  | 156 |
| 4.3.3.4. 1,2,4 Triklorobenzen.....  | 160 |
| 4.3.4. D Reaktörü Veri Analizleri.....  | 164 |
| 4.3.4.1.Fenol .....   | 164 |
| 4.3.4.2.2- Klorofenol .....   | 167 |
| 4.3.4.3. 2,4- Diklorofenol .....  | 170 |
| 4.3.4.4. 1,2,4 Triklorobenzen.....  | 174 |
| 4.3.5. E Reaktörü Veri Analizleri .....   | 177 |
| 4.3.5. 1.Fenol .....  | 177 |
| 4.3.5.2. 2- Klorofenol .....  | 180 |
| 4.3.5.3. 2,4- Diklorofenol .....  | 183 |
| 4.3.5.4. 1,2,4 Triklorobenzen.....  | 186 |



|                              |     |
|------------------------------|-----|
| 4.4. Tartışma.....           | 190 |
| 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER..... | 197 |
| KAYNAKLAR.....               | 199 |
| TEŞEKKÜR.....                | 213 |
| ÖZGEÇMİŞ.....                | 214 |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

|   |    |
|---|----|
| Şekil 2. 1 Çevrede sentetik bir kimyasal bileşiğin davranışını gösteren basitleştirilmiş diyagram.....  | 9  |
| Şekil 2. 2 Suda çözünen kimyasal bileşiğin doğadaki davranışı.....  | 10 |
| Şekil 2. 3 Suda çözünmeyen kimyasal bileşiğin doğadaki davranışı .....  | 11 |
| Şekil 2. 4 Uçucu kimyasal bileşiğin doğadaki davranışı .....  | 12 |
| Şekil 2. 5 Katehollerin çevrede ve hücredeki kimyasal reaksiyonları ve hücre içindeki moleküler davranış durumları .....  | 28 |
| Şekil 2. 6 Hava boşluklu ve çözülmüş oksijen ölçer respirometrelerin fonksiyonel elemanlarını gösteren şematik diyagram.....  | 35 |
| Şekil 2. 7 OTH profili ile $S_{so}$ belirlenmesi.....   | 39 |
| Şekil 2. 8 Yüksek F/M oranında elde edilen OTH profili.....   | 40 |
| Şekil 2. 9 Tipik bir respirogramın değerlendirilmesi.....   | 44 |
| Şekil 2. 10 $\mu_{H(max)}$ ve $K_s$ 'in Belirlenmesi.....   | 55 |
| Şekil 2. 11 İnhibitörlerin elektron ve enerji akımını nasıl engellediğini gösteren illüstrasyon IC= Hücre içi elektron taşıyıcı (ör. $NAD^+$ ) .....  | 58 |
| Şekil 2. 12 Ardışık kesikli reaktörlerin döngüsel işletimi.....   | 62 |
| Şekil 2. 13 Tam karışımlı sürekli reaktör (TKSR), aerobik seçicili sistem ve Ardışık kesikli reaktörden (AKR) alınan aktif çamurda kesikli substrat giderim deneyleri boyunca aktif çamur ile giderilen çözülmüş $KO_2$ ..... | 65 |
| Şekil 2. 14 Tam karışımlı sürekli reaktör (TKSR), aerobik seçicili sistem ve Ardışık kesikli reaktörden (AKR) den alınan aktif çamurda kesikli substrat giderim deneyleri boyunca aktif çamurda oksijen tüketim hızı .....    | 66 |
| Şekil 2. 15 Artan asetat konsantrasyonlarında tip 021N ve <i>Z. Ramigera</i> 'nın spesifik çoğalma hızındaki değişim.....   | 67 |
| Şekil 3. 1 Ardışık Kesikli Reaktörün Şematik gösterimi.....   | 74 |
| Şekil 3. 2 A ve B Reaktörleri .....   | 74 |
| Şekil 3. 3 Anlık olarak beslenen ardışık kesikli reaktörlerin döngüsel işletim şeması... 75   | 75 |
| Şekil 3. 4 Otomasyonu Sağlanmış Ardışık Kesikli Reaktör .....   | 76 |

|   |     |
|---|-----|
| Şekil 3. 5 Farklı doldurma sürelerine sahip ardışık kesikli reaktörlerin dögüsel işletim şeması ( (a) Reaktör C, (b) Reaktör D, (c) Reaktör E ) ..... | 77  |
| Şekil 3. 6 İzlenen test akış diyagramı .....  | 79  |
| Şekil 3. 7 Respirometrik Metot Deney Düzenegi.....  | 84  |
| Şekil 4. 1 A Reaktöründe Fenole ait $EC_{50}$ grafikleri .....  | 86  |
| Şekil 4. 2 A Reaktöründe 2-CP'ye ait $EC_{50}$ grafikleri .....   | 87  |
| Şekil 4. 3 A Reaktöründe 2,4-DCP'ye ait $EC_{50}$ grafikleri .....  | 88  |
| Şekil 4. 4 A Reaktöründe 1,2,4-TCB' ye ait $EC_{50}$ grafikleri .....   | 89  |
| Şekil 4. 5 A Reaktöründe Asenaftene ait $EC_{50}$ grafikleri .....  | 90  |
| Şekil 4. 6 B Reaktöründe Fenole ait $EC_{50}$ grafikleri .....  | 91  |
| Şekil 4. 7 B Reaktöründe 2-CP'ye ait $EC_{50}$ grafikleri .....   | 92  |
| Şekil 4. 8 B Reaktöründe 2,4-DCP'ye ait $EC_{50}$ grafikleri .....  | 93  |
| Şekil 4. 9 B Reaktöründe 1,2,4-TCB'ye ait $EC_{50}$ grafikleri.....   | 94  |
| Şekil 4. 10 B Reaktöründe Asenaftene ait $EC_{50}$ grafikleri.....  | 95  |
| Şekil 4. 11 C Reaktöründe Fenole ait $EC_{50}$ grafikleri.....  | 96  |
| Şekil 4. 12 C Reaktöründe 2 –CP'ye ait $EC_{50}$ grafikleri.....  | 97  |
| Şekil 4. 13 C Reaktöründe 2,4 –DCP'ye ait $EC_{50}$ grafikleri .....  | 98  |
| Şekil 4. 14 C Reaktöründe 1,2,4 –TCB'ye ait $EC_{50}$ grafikleri .....  | 99  |
| Şekil 4. 15 D Reaktöründe Fenole ait $EC_{50}$ grafikleri .....   | 100 |
| Şekil 4. 16 D Reaktöründe 2-CP'ye ait $EC_{50}$ grafikleri .....  | 101 |
| Şekil 4. 17 D Reaktöründe 2,4 –DCP'ye ait $EC_{50}$ grafikleri.....   | 102 |
| Şekil 4. 18 D Reaktöründe 1,2,4 –TCB'ye ait $EC_{50}$ grafikleri .....  | 103 |
| Şekil 4. 19 E Reaktöründe Fenole ait $EC_{50}$ grafikleri.....  | 104 |
| Şekil 4. 20 E Reaktöründe 2-CP'ye ait $EC_{50}$ grafikleri .....  | 105 |
| Şekil 4. 21 E Reaktöründe 2,4 –DCP'ye ait $EC_{50}$ grafikleri .....  | 106 |
| Şekil 4. 22 E Reaktöründe 1,2,4 –TCB'ye ait $EC_{50}$ grafikleri .....  | 107 |
| Şekil 4. 23 Test Bileşiklerinin A ve B Reaktörlerinde $EC_{50}$ değerleri .....   | 108 |
| Şekil 4. 24 Test Bileşiklerinin Laboratuar Ölçekli AKR'lerde $EC_{50}$ değerleri .....  | 109 |
| Şekil 4. 25 Reaktör A için SOB Zaman etkisi testi .....   | 115 |
| Şekil 4. 26 Reaktör B için SOB Zaman etkisi testleri .....  | 116 |
| Şekil 4. 27 Reaktör C için SOB Zaman etkisi testleri .....  | 117 |

|   |     |
|---|-----|
| Şekil 4. 28 Reaktör D için SOB Zaman etkisi testleri .....                              | 118 |
| Şekil 4. 29 Reaktör E için SOB Zaman etkisi testleri.....                               | 119 |
| Şekil 4. 30 Reaktör A için Fenol RIKA veri grafiği.....                                 | 120 |
| Şekil 4. 31 Reaktör A için Fenol $V_{max}$ – inhibitör konsantrasyonu grafiği.....      | 122 |
| Şekil 4. 32 Reaktör A için Fenol $K_s$ – inhibitör konsantrasyonu grafiği.....          | 122 |
| Şekil 4. 33 Reaktör A için Fenol Model Grafiği .....                                    | 123 |
| Şekil 4. 34 Reaktör A için 2-CP RIKA veri grafiği (Reaktör A) .....                     | 124 |
| Şekil 4. 35 Reaktör A için 2-CP $V_{max}$ – inhibitör konsantrasyonu grafiği.....       | 125 |
| Şekil 4. 36 Reaktör A için 2-CP $K_s$ – inhibitör konsantrasyonu grafiği.....           | 126 |
| Şekil 4. 37 Reaktör A için 2-CP Model Grafiği .....                                     | 127 |
| Şekil 4. 38. Reaktör A için 2,4-DCP RIKA veri grafiği .....                             | 128 |
| Şekil 4. 39 Reaktör A için 2,4-DCP $V_{max}$ – inhibitör konsantrasyonu grafiği .....   | 129 |
| Şekil 4. 40 Reaktör A için 2,4-DCP $K_s$ – inhibitör konsantrasyonu grafiği .....       | 130 |
| Şekil 4. 41 Reaktör A için 2,4-DCP Model Grafiği .....                                  | 130 |
| Şekil 4. 42 Reaktör A için 1,2,4-TCB RIKA veri grafiği .....                            | 131 |
| Şekil 4. 43 Reaktör A için 1,2,4-TCB $V_{max}$ – inhibitör konsantrasyonu grafiği ..... | 133 |
| Şekil 4. 44 Reaktör A için 1,2,4-TCB $K_s$ – inhibitör konsantrasyonu grafiği.....      | 133 |
| Şekil 4. 45 Reaktör A için 1,2,4-TCB Model Grafiği.....                                 | 134 |
| Şekil 4. 46 Reaktör B için fenol RIKA veri grafiği.....                                 | 135 |
| Şekil 4. 47 Fenol $V_{max}$ – inhibitör konsantrasyonu grafiği .....                    | 136 |
| Şekil 4. 48 Fenol $K_s$ – inhibitör konsantrasyonu grafiği .....                        | 137 |
| Şekil 4. 49 Reaktör B için Fenol Model Grafiği .....                                    | 137 |
| Şekil 4. 50 Reaktör B için 2-CP RIKA veri grafiği.....                                  | 138 |
| Şekil 4. 51 Reaktör B için 2-CP $V_{max}$ – inhibitör konsantrasyonu grafiği.....       | 140 |
| Şekil 4. 52 Reaktör B için 2-CP $K_s$ – inhibitör konsantrasyonu grafiği .....          | 140 |
| Şekil 4. 53 Reaktör B için 2-CP Model Grafiği .....                                     | 141 |
| Şekil 4. 54 Reaktör B için 2-CP Model Grafiği ( $I \leq 160$ mg/L) .....                | 142 |
| Şekil 4. 55 Reaktör B için 2,4-DCP RIKA veri grafiği .....                              | 143 |
| Şekil 4. 56 Reaktör B için 2,4-DCP $V_{max}$ – inhibitör konsantrasyonu grafiği .....   | 144 |
| Şekil 4. 57 Reaktör B için 2,4-DCP $K_s$ – inhibitör konsantrasyonu grafiği.....        | 145 |
| Şekil 4. 58 Reaktör B için 2,4-DCP Model Grafiği.....                                   | 145 |
| Şekil 4. 59 Reaktör B için 1,2,4-TCB RIKA veri grafiği .....                            | 146 |

|   |     |
|---|-----|
| Şekil 4. 60 Reaktör B için 1,2,4-TCB $V_{max}$ – inhibitör konsantrasyonu grafiği ..... | 148 |
| Şekil 4. 61 Reaktör B için 1,2,4-TCB $K_s$ – inhibitör konsantrasyonu grafiği .....     | 148 |
| Şekil 4. 62 Reaktör B için 1,2,4-TCB Model Grafiği.....                                 | 149 |
| Şekil 4. 63 Reaktör C için fenol RİKA veri grafiği.....                                 | 150 |
| Şekil 4. 64 Reaktör C için Fenol $V_{max}$ – inhibitör konsantrasyonu grafiği.....      | 151 |
| Şekil 4. 65 Reaktör C için Fenol $K_s$ – inhibitör konsantrasyonu grafiği.....          | 152 |
| Şekil 4. 66 Reaktör C için Fenol Model Grafiği .....                                    | 152 |
| Şekil 4. 67 Reaktör C için 2-CP RİKA veri grafiği.....                                  | 153 |
| Şekil 4. 68 2-CP $V_{max}$ – inhibitör konsantrasyonu grafiği .....                     | 155 |
| Şekil 4. 69 2-CP $K_s$ – inhibitör konsantrasyonu grafiği.....                          | 155 |
| Şekil 4. 70 Reaktör C için 2-CP Model Grafiği .....                                     | 156 |
| Şekil 4. 71 Reaktör C için 2,4-DCP RİKA veri grafiği .....                              | 157 |
| Şekil 4. 72 2,4 –DCP $V_{max}$ – inhibitör konsantrasyonu grafiği.....                  | 158 |
| Şekil 4. 73 2,4 –DCP $K_s$ – inhibitör konsantrasyonu grafiği.....                      | 159 |
| Şekil 4. 74 Reaktör C için 2,4 –DCP Model Grafiği.....                                  | 160 |
| Şekil 4. 75 Reaktör C için 1,2,4-TCB RİKA veri grafiği .....                            | 161 |
| Şekil 4. 76 Reaktör C için 1,2,4-TCB $V_{max}$ – inhibitör konsantrasyonu grafiği.....  | 162 |
| Şekil 4. 77 Reaktör C için 1,2,4-TCB $K_s$ – inhibitör konsantrasyonu grafiği.....      | 162 |
| Şekil 4. 78 Reaktör C için 1,2,4 –TCB Model Grafiği.....                                | 163 |
| Şekil 4. 79 Reaktör D için Fenol RİKA veri grafiği.....                                 | 164 |
| Şekil 4. 80 Reaktör D için Fenol $V_{max}$ – inhibitör konsantrasyonu grafiği.....      | 166 |
| Şekil 4. 81 Reaktör D için Fenol $K_s$ – inhibitör konsantrasyonu grafiği .....         | 166 |
| Şekil 4. 82 Reaktör D için Fenol Model Grafiği .....                                    | 167 |
| Şekil 4. 83 Reaktör D için 2-CP RİKA veri grafiği.....                                  | 168 |
| Şekil 4. 84 2-CP $V_{max}$ – inhibitör konsantrasyonu grafiği .....                     | 169 |
| Şekil 4. 85 2-CP $K_s$ – inhibitör konsantrasyonu grafiği .....                         | 169 |
| Şekil 4. 86 Reaktör D için 2-CP Model Grafiği .....                                     | 170 |
| Şekil 4. 87 Reaktör D için 2,4-DCP RİKA veri grafiği .....                              | 171 |
| Şekil 4. 88 Reaktör D için 2,4 –DCP $V_{max}$ – inhibitör konsantrasyonu grafiği.....   | 172 |
| Şekil 4. 89 Reaktör D için 2,4 –DCP $K_s$ – inhibitör konsantrasyonu grafiği.....       | 173 |
| Şekil 4. 90 Reaktör D için 2,4 –DCP Model Grafiği.....                                  | 174 |
| Şekil 4. 91 Reaktör D için 1,2,4-TCB RİKA veri grafiği .....                            | 175 |

|   |     |
|---|-----|
| Şekil 4. 92 Reaktör D için 1,2,4-TCB $V_{max}$ – inhibitör konsantrasyonu grafiği.....  | 176 |
| Şekil 4. 93 Reaktör D için 1,2,4-TCB $K_s$ – inhibitör konsantrasyonu grafiği .....     | 176 |
| Şekil 4. 94 Reaktör D için 1,2,4 –TCB Model Grafiği.....                                | 177 |
| Şekil 4. 95 Reaktör E için Fenol RIKA veri grafiği .....                                | 178 |
| Şekil 4. 96 Reaktör E için Fenol $V_{max}$ – inhibitör konsantrasyonu grafiği .....     | 179 |
| Şekil 4. 97 Reaktör E için Fenol $K_s$ – inhibitör konsantrasyonu grafiği .....         | 179 |
| Şekil 4. 98 Reaktör E için Fenol Model Grafiği.....                                     | 180 |
| Şekil 4. 99 Reaktör E için 2-CP RIKA veri grafiği .....                                 | 181 |
| Şekil 4. 100 Reaktör E için 2-CP $V_{max}$ – inhibitör konsantrasyonu grafiği .....     | 182 |
| Şekil 4. 101 Reaktör E için 2-CP $K_s$ – inhibitör konsantrasyonu grafiği .....         | 182 |
| Şekil 4. 102 Reaktör E için 2-CP Model Grafiği.....                                     | 183 |
| Şekil 4. 103 Reaktör E için 2,4-DCP RIKA veri grafiği .....                             | 184 |
| Şekil 4. 104 Reaktör E için 2,4 –DCP $V_{max}$ – inhibitör konsantrasyonu grafiği.....  | 185 |
| Şekil 4. 105 Reaktör E için 2,4 –DCP $K_s$ – inhibitör konsantrasyonu grafiği.....      | 185 |
| Şekil 4. 106 Reaktör E için 2,4 –DCP Model Grafiği. ....                                | 186 |
| Şekil 4. 107 Reaktör E için 1,2,4-TCB RIKA veri grafiği.....                            | 187 |
| Şekil 4. 108 Reaktör E için 1,2,4-TCB $V_{max}$ – inhibitör konsantrasyonu grafiği..... | 188 |
| Şekil 4. 109 Reaktör E için 1,2,4-TCB $K_s$ – inhibitör konsantrasyonu grafiği.....     | 188 |
| Şekil 4. 110 Reaktör E için 1,2,4 –TCB Model Grafiği.....                               | 189 |
| Şekil 4. 111 Doldurma süresi yüzdesi ile $\text{ÇHI}$ değerlerinin değişimi .....       | 194 |

## ÇİZELGELER DİZİNİ

|   |    |
|---|----|
| Çizelge 2. 1 Çeşitli bileşiklerin kategorileri, bulunma sıklıkları ve kaynakları.....                                 | 6  |
| Çizelge 2. 2 Dayanıklı bileşiklerin biyolojik ayrışmasını etkileyen faktörler.....                                    | 8  |
| Çizelge 2. 3 Test bileşiklerinin Fizikokimyasal Özellikleri.....  | 20 |
| Çizelge 2. 4 Çeşitli endüstriler ve içerdikleri Test Bileşiği Konsantrasyonları .....                                 | 23 |
| Çizelge 2.5 Seçilen Test Bileşiklerinin Tekstil Atıksularındaki konsantrasyonları .....                               | 24 |
| Çizelge 2. 6 Biyolojik Aktif çamur sistemlerinde seçilen test bileşiklerinin kirleticilerin giderimi .....            | 25 |
| Çizelge 2. 7 İnhibisyon Tiplerinin Tanımı.....  | 56 |
| Çizelge 2.8 Basit lineer tersinir inhibisyon modelleri kullanılarak inhibitör etkilerinin belirlenmesi .....          | 56 |
| Çizelge 2. 9 İnhibitör konsantrasyonunun, (I) lineer fonksiyonu olarak ifade edilen klasik inhibisyon modelleri ..... | 56 |
| Çizelge 3. 1 Sentetik Atıksu Kompozisyonu .....   | 72 |
| Çizelge 3. 2 Bütirik asit enjeksiyon miktarları ve sırası .....   | 83 |
| Çizelge 4. 1 A Reaktöründe Fenole ait $EC_{50}$ Deney Sonuçları .....   | 86 |
| Çizelge 4. 2 A Reaktöründe 2-CP'ye ait $EC_{50}$ Deney Sonuçları.....   | 87 |
| Çizelge 4. 3 A Reaktöründe 2,4-DCP'ye ait $EC_{50}$ Deney Sonuçları .....   | 88 |
| Çizelge 4. 4 A Reaktöründe 1,2,4-TCB'ye ait $EC_{50}$ Deney Sonuçları .....   | 89 |
| Çizelge 4. 5 A Reaktöründe Asenaftene ait $EC_{50}$ Deney Sonuçları .....   | 90 |
| Çizelge 4. 6 B Reaktöründe Fenole ait $EC_{50}$ Deney Sonuçları .....   | 91 |
| Çizelge 4. 7 B Reaktöründe 2-CP'ye ait $EC_{50}$ Deney Sonuçları.....   | 92 |
| Çizelge 4. 8 B Reaktöründe 2,4-DCP'ye ait $EC_{50}$ Deney Sonuçları .....   | 93 |
| Çizelge 4. 9 B Reaktöründe 1,2,4-TCB'ye ait $EC_{50}$ Deney Sonuçları .....   | 94 |
| Çizelge 4. 10 A Reaktöründe 2,4-DCP'ye ait $EC_{50}$ Deney Sonuçları .....  | 95 |
| Çizelge 4. 11 C Reaktöründe Fenole ait $EC_{50}$ Deney Sonuçları .....  | 96 |
| Çizelge 4. 12 C Reaktöründe 2-CP'ye ait $EC_{50}$ Deney Sonuçları.....  | 97 |
| Çizelge 4. 13 C Reaktöründe 2,4-DCP'ye ait $EC_{50}$ Deney Sonuçları .....  | 98 |
| Çizelge 4. 14 C Reaktöründe 1,2,4-TCB'ye ait $EC_{50}$ Deney Sonuçları .....  | 99 |

|   |     |
|---|-----|
| Çizelge 4. 15 D Reaktöründe Fenole ait $EC_{50}$ Denev Sonuçları .....  | 100 |
| Çizelge 4. 16 D Reaktöründe 2-CP'ye ait $EC_{50}$ Denev Sonuçları.....  | 101 |
| Çizelge 4. 17 D Reaktöründe 2,4 –DCP'ye ait $EC_{50}$ Denev Sonuçları.....  | 102 |
| Çizelge 4. 18 D Reaktöründe 1,2,4-TCB'ye ait $EC_{50}$ Denev Sonuçları .....  | 103 |
| Çizelge 4. 19 E Reaktöründe Fenole ait $EC_{50}$ Denev Sonuçları .....  | 104 |
| Çizelge 4. 20 E Reaktöründe 2-CP'ye ait $EC_{50}$ Denev Sonuçları .....   | 105 |
| Çizelge 4. 21 E Reaktöründe 2,4 –DCP'ye ait $EC_{50}$ Denev Sonuçları.....  | 106 |
| Çizelge 4. 22 E Reaktöründe 1,2,4 –TCB'ye ait $EC_{50}$ Denev Sonuçları.....  | 107 |
| Çizelge 4. 23 Farklı çamur yaşında işletilen iki reaktörde test bileşiklerinin $EC_{50}$ değerleri.....                               | 108 |
| Çizelge 4. 24 Farklı doldurma sürelerinde işletilen iki reaktörde test bileşiklerinin $EC_{50}$ değerleri ( $\theta_x = 8$ gün) ..... | 109 |
| Çizelge 4. 25 A ve B Reaktörlerinde Fenole ait $EC_{50}$ Denev Sonuçları.....   | 110 |
| Çizelge 4. 26 A ve B Reaktörlerinde 2-CP'ye ait $EC_{50}$ Denev Sonuçları .....   | 111 |
| Çizelge 4. 27 A ve B Reaktörlerinde 2,4-DCP'ye ait $EC_{50}$ Denev Sonuçları.....   | 112 |
| Çizelge 4. 28 A ve B Reaktörlerinde 1,2,4-TCB'ye ait $EC_{50}$ Denev Sonuçları.....   | 113 |
| Çizelge 4. 29 Fenol varlığında bütirik asit biyolojik ayrışması için kinetik parametreler .....                                       | 121 |
| Çizelge 4. 30 2- CP varlığında bütirik asit biyolojik ayrışması için kinetik parametreler .....                                       | 124 |
| Çizelge 4. 31 2,4- DCP varlığında bütirik asit biyolojik ayrışması için kinetik parametreler.....                                     | 128 |
| Çizelge 4. 32 1,2,4-TCB varlığında bütirik asit biyolojik ayrışması için kinetik parametreler.....                                    | 132 |
| Çizelge 4. 33 Fenol varlığında bütirik asit biyolojik ayrışması için kinetik parametreler .....                                       | 135 |
| Çizelge 4. 34 2- CP varlığında bütirik asit biyolojik ayrışması için kinetik parametreler .....                                       | 139 |
| Çizelge 4. 35 2,4- DCP varlığında bütirik asit biyolojik ayrışması için kinetik parametreler.....                                     | 143 |
| Çizelge 4. 36 1,2,4-TCB varlığında bütirik asit biyolojik ayrışması için kinetik parametreler.....                                    | 147 |



|  |     |
|--|-----|
| Çizelge 4. 37 Fenol varlığında bütirik asit biyolojik ayrışması için kinetik parametreler .....    | 150 |
| Çizelge 4. 38 2- CP varlığında bütirik asit biyolojik ayrışması için kinetik parametreler .....    | 154 |
| Çizelge 4. 39 2,4- DCP varlığında bütirik asit biyolojik ayrışması için kinetik parametreler.....  | 157 |
| Çizelge 4. 40 1,2,4-TCB varlığında bütirik asit biyolojik ayrışması için kinetik parametreler..... | 161 |
| Çizelge 4. 41 Fenol varlığında bütirik asit biyolojik ayrışması için kinetik parametreler .....    | 165 |
| Çizelge 4. 42 2-CP varlığında bütirik asit biyolojik ayrışması için kinetik parametreler .....     | 168 |
| Çizelge 4. 43 2,4- DCP varlığında bütirik asit biyolojik ayrışması için kinetik parametreler.....  | 171 |
| Çizelge 4. 44 1,2,4-TCB varlığında bütirik asit biyolojik ayrışması için kinetik parametreler..... | 175 |
| Çizelge 4. 45 Fenol varlığında bütirik asit biyolojik ayrışması için kinetik parametreler .....    | 178 |
| Çizelge 4. 46 2- CP varlığında bütirik asit biyolojik ayrışması için kinetik parametreler .....    | 181 |
| Çizelge 4. 47 2,4- DCP varlığında bütirik asit biyolojik ayrışması için kinetik parametreler.....  | 184 |
| Çizelge 4. 48 1,2,4-TCB varlığında bütirik asit biyolojik ayrışması için kinetik parametreler..... | 187 |
| Çizelge 4. 49 Doldurma sürelerine göre EC <sub>50</sub> değerleri .....                            | 195 |

## 1. GİRİŞ

### 1.1.Çalışmanın Anlam ve Önemi

Endüstriyel teknoloji ve üretimdeki artıştan dolayı, çevrede biyolojik ayrışmaya karşı dirençli, biriken ve toksik etkisi olan sentetik organik kimyasallar atıksularda daha sıklıkla görülmeye başlamıştır. Günümüzde yaklaşık olarak 70000' in üzerinde sentetik organik kimyasal günlük yaşamın her alanında yaygın olarak kullanılmaktadır. Yeni ve gelişen bu tür kimyasal ürünler ve prosesler tüm dünyada insanların yaşam kalitesini geliştirmiştir. Boya, gıda ürünleri , plastik, giyim, elektronik, ilaç ve sayısız diğer pek çok ürünün üretiminde çeşitli kimyasal bileşiklere gereksinim duyulmaktadır. Sonuç olarak, uzun yıllar boyunca, sık kullanılan kimyasalların miktarı olduğu kadar karmaşıklığı da hızla artmıştır. Ne yazık ki, doğa birçok kimyasal ürünün deposu durumuna gelmiştir. Asırlar boyunca, havanın, nehirlerin, göllerin ve okyanusların tonlarca kimyasal deşarjı, belirli bir yan etki olmaksızın asimile edeceğine inanılmıştır. Doğanın, kimyasalların birikmesine fırsat vermeden birçok bileşiği ayrıştırma yeteneğinin olduğu düşünülmüştür. Bununla birlikte son üretilen bileşiklerin pek çoğu, biyolojik ayrışmaya dirençli olduğu gibi daha fazla toksik duruma gelmiştir. Zamanla, bu bileşikler kabul edilemez konsantrasyonlarda çevrede birikecektir. Sonuçta, ekolojik denge kadar insan sağlığı da toksik kimyasalların artan mevcudiyeti tarafından tehdit edilmektedir.

Bu tür kimyasalların insan, hayvan sağlığına ve çevreye olumsuz etkileri olduğu bilinmektedir. Bu nedenle, bunların arıtma yöntemlerinin saptanması gün geçtikçe önem kazanmaktadır. Çeşitli endüstrilerden kaynaklanan atıksularda sentetik organik bileşiklerin yüksek konsantrasyonlarda olması ve biyolojik arıtmanın ekonomik yönden cazip olması, bu tür atıksuların biyolojik olarak arıtılabilirliği konusunda araştırmaları teşvik etmektedir.

Sentetik organik bileşikler (SOB), çoğunlukla biyolojik olarak güç ayrışabilen ve bir kısmı tehlikeli ve zararlı atık olarak değerlendirilen insan yapımı organik bileşiklerdir. Ayrıca pek çoğu kanser yapıcı ve mutajenik özelliktedir. Bu bileşikler, petrokimya, plastik, pestisit, elektronik, tekstil, kâğıt, kozmetik, ilaç, metal, ahşap, patlayıcı, enerji endüstrileri ve evsel kullanımdan kaynaklanmaktadır. SOB içeren atıksuların arıtımında, biyolojik ayrışma son derece önemlidir. Çünkü biyolojik ayrışma, CO<sub>2</sub>, su ve hücre materyali üretimi ile bu bileşiklerin tamamen mineralizasyonu ile sonuçlanır. Son zamanlarda sentetik organik kirleticilerin biyolojik ayrışması ile ilgili daha ayrıntılı bilgi elde etmek için pek çok çaba harcanmaktadır. Bu tür atıksuları arıtmak amacıyla uygun maliyetli ve güvenilir biyolojik reaktörleri tasarlamak için biyolojik ayrışma kinetiklerinin tam olarak belirlenmesi önemlidir.

Toksik nitelikte olabilecek pek çok SOB'nin belediye atıksu arıtma tesislerine düzensiz ya da yasadışı deşarjı ise çevreye büyük zarar verebilir; çünkü toksik kimyasal ve karışımlar bu tür arıtma tesislerinin organik ve nütrient giderim fonksiyonlarının çok maliyetli bakımı ile sonuçlanabilir. Giriş suyunda toksik kimyasalların bulunmasının aktif çamur prosesinde giderilmesi amaçlanan atık organiklerin ve nütrientlerin giderimine inhibisyon, çamur yoğunluğunun değişmesi, çökeltim verimliliğinin düşmesi gibi etkileri bulunmaktadır. Evsel atıksu arıtmak üzere tasarlanmış bir belediye atıksu arıtma tesisi, ani bir toksik atık içeren giriş suyu aldığı anda, çevre için bir kirlilik kaynağı durumuna gelebilir. Bu da, bu tür sentetik organik bileşiklerin alıcı ortamlarda yaşayan mikroorganizmalar üzerinde biyolojik olarak birikimine neden olur.

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

## 1.2. Çalışmanın Amaç ve Kapsamı

Bu çalışmanın amacı; son yıllarda yaşamın her alanında kullanımı hızla artan SOB'yi içeren atıksuların aktif çamur tesisine olan etkisini ortaya koymak ve bu etkinin işletim koşullarına göre değişimini saptayarak hali hazırda evsel atıksu arıtmak amacı ile işletilen fakat toksik atık içeren atıksu girişi ihtimali yüksek olan arıtma tesislerinin toksisite ve inhibisyon açısından tepkisini belirlemektir.

Çeşitli endüstrilerden kaynaklanan atıksularda SOB'nin çok yüksek konsantrasyonlarda olması, bu tür atıksuların biyolojik arıtma sistemlerine verildiğinde toksik ve inhibitör etki göstermelerine neden olur.

SOB'nin biyolojik arıtılabilirliği ile ilgili yapılan araştırmalar genellikle izole tek bir türle yapılmış çalışmalar veya sadece sentetik organik bileşiğin tek başına ayrışabilirliğini inceleyen çalışmalardır. Çalışmaların büyük kısmı da remediasyona yönelik araştırmalar olduğu için SOB'nin çok düşük konsantrasyonları ile çalışılmıştır. Gelişmekte olan ülkelerde ise evsel atıksu arıtımı amacı ile tasarlanmış belediye atıksu arıtma tesislerine ani bir endüstriyel atıksu deşarjı gerçekleşmesi her zaman için olasıdır. Bu bileşikler karışık atıksu içinde bulunduran endüstriyel atıksular çok yüksek konsantrasyonlarda SOB deşarj edilebilmektedirler. Bu ani deşarj alan evsel atıksu arıtma tesisinin aklimasyon için yeterli süresi olmaması nedeni ile bu bileşikler içeren şok deşarj karşısında gösterebileceği tepki ve bu tepkinin olumsuz etkilerini azaltmak üzere alınabilecek işletim tedbirleri önem arz etmektedir. Bu nedenle sentetik organik bileşik içeren endüstriyel 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 sıkça olası olan farklı sentetik organik bileşiklerin aktif çamura olabilecek inhibitif ve toksik etkileri araştırılmıştır. Çalışmada, aktif çamur sisteminin farklı işletim koşullarına göre toksisiteye verdiği tepkilerdeki değişim belirlenmiştir. Bu amaçla, işletim koşullarındaki esneklikten yararlanılmak üzere

biyoreaktör olarak ardışık kesikli reaktör kullanılmış ve belediye atıksu arıtma tesislerine gelebilecek ani toksik yüklerin etkisini gözlemlemek amacı ile aklime olmamış biyokütle kùltive edilmiştir. Seçilen SOB'nin farklı çamur yaşlarında ve farklı doldurma sürelerinde işletilen ardışık kesikli reaktörlerde yetiştirilmiş aklime olmamış karışık biyokütleyle olan toksik ve inhibitör etkilerindeki değişim çalışmanın orijinal yönünü oluşturmuştur.

## 2.KAYNAK ARAŞTIRMASI

### 2.1. Sentetik Organik Bileşikler

Sentetik organik bileşikler (SOB), çoğunlukla biyolojik olarak güç ayrışan ve çevrede doğal olarak bulunmayan organik bileşiklerdir (SOB) ve bu bileşikler kimyasal endüstri tarafından geliştirilen tamamen insan yapımı organiklerdir (Grady, Daigger ve Lim 1999).

SOB'nin ana kaynakları tarım ve petrokimya endüstrisidir. 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 ve farmakolojik atıklar SOB'nin yaygın kullanılan örnekleridir. Bu toksik kimyasallar dayanıklı bileşiklerin önemli bir kısmını oluşturur. SOB'lerin pek çoğu biyolojik ayrışmaya karşı dayanıklı organik bileşikler olup endüstriyel atıkların bileşenlerini oluşturmakta ve toprağa ve yeraltı sularına karışmaktadır. Amerikan Çevre Koruma Dairesi (USEPA) Amerika Birleşik Devletlerinde 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) .

Sentetik organik bileşiklerin pek çoğu dayanıklı organik kirleticiler olarak adlandırılan ve biyolojik ayrışmaya karşı dirençli olan bileşiklerdir. Dayanıklı organik kirleticiler, poliklorlu bifeniller ve organoklorlu pestisitler gibi ya özellikle üretilen ya da endüstriyel veya dibenzo-*p*-dioksinler ve furanlar (PCDDs/Fs) ve çok halkalı aromatik hidrokarbonlar (PAHs) gibi diğer insan aktiviteleri sonucu istenmeden veya kaza ile oluşan geniş bir gruptur. Dayanıklı organik kirleticilerin bazıları birden fazla kategoriye girebilirler. Bu bileşikler kimyasal/biyolojik ayrışmaya karşı belirgin bir direnç gösterirler, çevrede yüksek taşınma potansiyeline

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

| Kimyasal Sınıf                  | Örnek Bileşikler <sup>a</sup>  | Bulunma Sıklığı <sup>b</sup> | Endüstriyel Kaynaklarından ve Uygulamalarından Örnekler   |
|---------------------------------|--|------------------------------|---|
| <b>Organik Hidrokarbonlar</b>   |  |                              |   |
| 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  |
| <b>Oksijenli Hidrokarbonlar</b> |  |                              |   |
| Düşük FA                        | Alkoller, ketonlar, esterler, eterler, fenoller, metiltertiariübületer (MTBE)  | S                            | Yakıt oksijenatları, çözücüler, boyalar, pestisitler, yapıştırıcılar, farmasötikler, fermentasyon ürünleri, deterjanlar |
| <b>Halojenli Alifatikler</b>    |  |                              |   |
| 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  |
| <b>Halojenli Aromatikler</b>    |  |                              |   |
| 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  |
| <b>Nitroaromatikler</b>         | Trinitrotoluen (TNT), RDX, HMX   | Y                            | Patlayıcılar  |
| <i>İnorganikler</i>             |  |                              |   |
| <b>Metaller</b>                 | Cr, Cu, Ni, Pb, Hg, Cd, Zn vs.   | S                            | Madencilik, gazolin katkıları, piller, boyalar, fungusitler   |
| <b>Ametaller</b>                | As, Se   | S                            | Madencilik, pestisitler, sulama drenajı   |
| <b>Oksianyonlar</b>             | Nitrat, (per)klorat, fosfat  | S                            | Gübreler, kağıt işleme, dezenfeksiyon, hava boşluğu   |
| <b>Radyonüklitler</b>           | Tritium (3H), Pu, U, Ra, Ce, Tc  | N                            | Nükleer reaktörler, silah üretimi, tıp  |

<sup>a</sup>Bileşik kısaltmaları: FA= formül ağırlığı; TCDD=2,3,7,8-tetraklordibenzo-p-dioksin, TCDF=2,3,7,8-tetraklorobenzoforan; RDX=1,3,5-trinitroheksahidro-s-triazin; HMX=oktahidro-1,3,5,7-tetrazoieine

<sup>b</sup>Yer altı suyu bileşenlerinden yapılan bir araştırmaya göre: S=Çok sık, Y=yaygın, N=Nadir

**Kaynak:** Rittmann ve Mc Carty 2001, Environmental Biotechnology, s. 643

sahiptirler, insan ve hayvan dokularında güçlü bir birikim eğilimi gösterirler, insan sağlığına ve çevreye çok düşük konsantrasyonlarda bile belirgin etkileri vardır. Düşük biyolojik ayrışabilirlikleri, bu bileşikleri atıksuyun biyolojik arıtımına karşı dirençli kılar. PCB' ler ve organoklorlar ABD'de ve Avrupa'da 70'lerin ortalarından beri yasaklanmıştır, bununla birlikte bunların bazıları günümüze kadar hala gelişmekte olan ülkelerde kullanılmaktadır. 2001'de dayanıklı organik kirleticiler Stockholm Anlaşması, bu kimyasalların dünya çapında kullanımını ve üretimini yasaklamıştır (Katsoyiannis ve ark. 2007).

Bu bileşikler atıksuda bulunmaları durumunda, aktif çamur mikroorganizmalarınca metabolize edilecek çok bileşenli substratın bir parçasını oluşturur ve aktif çamur sistemlerinde bulunan mikroorganizmalara toksik ya da inhibitör etki yapabilir.

Biyolojik ayrışmaya dirençli olmaları nedeni ile sentetik organik bileşiklerin gerek doğada gerekse besin zincirinde birikme olasılıkları yüksektir. Dolayısı ile sentetik organik bileşiklerin etkileri değerlendirilirken insan sağlığına olduğu kadar çevredeki etkileri de göz önünde bulundurulmalıdır. Bununla birlikte, bazıları uygun koşullar altında biyolojik olarak ayrıştırılabilir.

### **2.1.1. Sentetik Organik Bileşiklerin Doğadaki Durumu**

Organik bileşiklerin bazılarının doğada uzun süre kalmasının ya da atıksu arıtma proseslerinden bozunmadan çıkış nedenini anlamak için bunların ayrışmasını etkileyen faktörleri araştırmak gerekir. Bu faktörler, bileşikle ilgili faktörler ve çevreyle ilgili faktörler olarak ikiye ayrılır. Bunlar Çizelge 2.2'de de özetlenmiştir (Mara ve Horan, 2003).



## Çizelge 2. 2 Dayanıklı bileşiklerin biyolojik ayrışmasını etkileyen faktörler

### 1) Bileşiğe ait spesifik özellikler

|                          |   |
|--------------------------|---|
| Durum                    | Gaz, sıvı ya da katı<br>Yüzey alanı   |
| Çözünürlük<br>Hidrofobi  | Sucul<br>Hidrofobik çözücüler içerisinde çözünebilme yeteneği, hidrofobik bileşikler oldukça düşük suda çözünürlüğe sahiptir.   |
| Adsorbe edilebilirlik    | Toprağın, sedimentin ya da suyun organik ya da inorganik fraksiyonlarına adsorbe edilebilme ya da bu fraksiyonlarla kompleks oluşturabilme yeteneği   |
| Boyut ve Şekil           | Hücre zarından geçebilmeyi ve enzimlerle temasa geçebilme yeteneğini etkileyebilir.   |
| Yük                      | Hücre zarından geçebilmeyi ve enzimlerle temasa geçebilme yeteneğini etkileyebilir.   |
| Toksosite                | Spesifik ya da genel bir etki olabilir  |
| Ayrıntılı moleküler yapı | Önemli faktörler aşağıdadır: <ul style="list-style-type: none"> <li>i. Kolay metabolize edilebilen bir yapısal birim</li> <li>ii. Zor metabolize edilebilen bir yapısal birim</li> <li>iii. Doğal olmayan (xenobiotic) bir yapısal birim</li> <li>iv. Dallenmanın dercesi</li> <li>v. Sübstitüelerin doğası</li> <li>vi. Sübstitüelerin sayısı</li> <li>vii. Sübstitüelerin yeri</li> </ul> |
| Konsantrasyon            | Çok yüksek ya da çok düşük  |

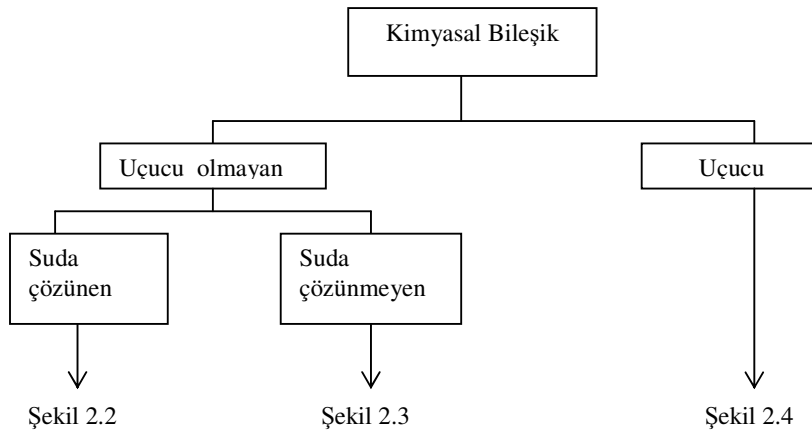
### 2) Çevreye ait özellikler

|  |  |
|--|--|
| Biyotik faktörler  | Mevcut olan veya potansiyel olarak mevcut olan organizmaların varlığı  |
| Abiyotik Faktörler<br><i>Fiziksel</i><br><i>Kimyasal</i> | Sıcaklık ya da basınç<br>Nutrientler- mineraller, çoğalma faktörleri<br>Oksijenin aşağıdaki durumlar için varlığı: <ul style="list-style-type: none"> <li>i. Nihai elektron alıcısı olarak</li> <li>ii. Substrat olarak</li> <li>iii. İnhibitör olarak</li> </ul> Alternatif elektron alıcılarının varlığı: <ul style="list-style-type: none"> <li>i. Nitrat</li> <li>ii. Sülfat</li> <li>iii. Karbon dioksit</li> </ul> pH<br>İnhibitör maddeler<br>Toprak tipi<br>Nem düzeyi<br>Suyun tipi- Tatlı, tuzlu vs. |

**Kaynak:** Mara ve Horan, Handbook of Water and Wastewater Microbiology 2003, s. 564

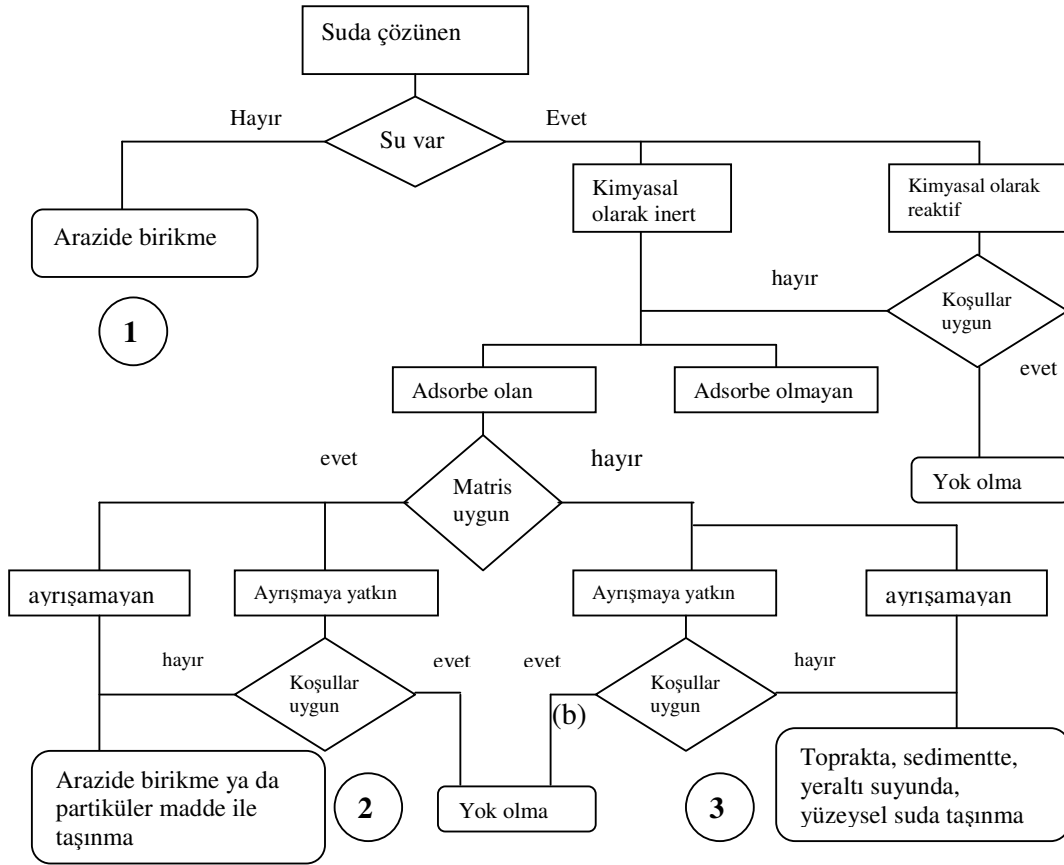
Bir bileşimin biyolojik olarak ayrıştırılmamasının ya da yavaş ayrışmasının nedeni, çevreyle ilgili faktörler, kimyasalın özellikleriyle ilgili faktörler veya bu ikisinin bileşkesi olabilir. Bazen, her iki kategoride yer alan birçok faktör değişik derecelerde etkiye bulunabilir.

SOB'nin çevredeki davranışı, şematik olarak Şekil 2.1., 2.2, 2.3 ve 2.4.' te verilmiştir. Şekiller, bu bileşiklerin çevredeki davranışını kontrol eden en önemli parametreleri ve prosesleri özetlemeyi amaçlamıştır. Parametreler, bir bileşimin fiziki ve kimyasal özelliklerini, kimyasal reaksiyonlara ya da mikrobiyal ayrışmaya bağlı olan davranışını, sıcaklık, su, ışık ve oksijen mevcudiyeti gibi diğer fiziki koşulları kapsar. Sentetik organik kimyasalların biyosferde dağılımını sağlayan başlıca prosesler volatilizasyon ve atmosferik taşınım, yeraltı suyunda ve yüzeysel sularda çözülmüş halde ya da partiküllere adsorblanmış olarak taşınımı ya da besin zincirinde harekettir. Bu kimyasalların başlıca biriktiği alanlar, atmosfer, toprak, sediment, okyanuslar ve bir besin zincirinin en yüksek bireyleridir (Young ve Cerniglia 1995).



**Şekil 2. 1** Çevrede sentetik bir kimyasal bileşimin davranışını gösteren basitleştirilmiş diyagram

**Kaynak:** Young ve Cerniglia, Microbial Transformation and degradation of toxic organic chemicals1995, s.62.



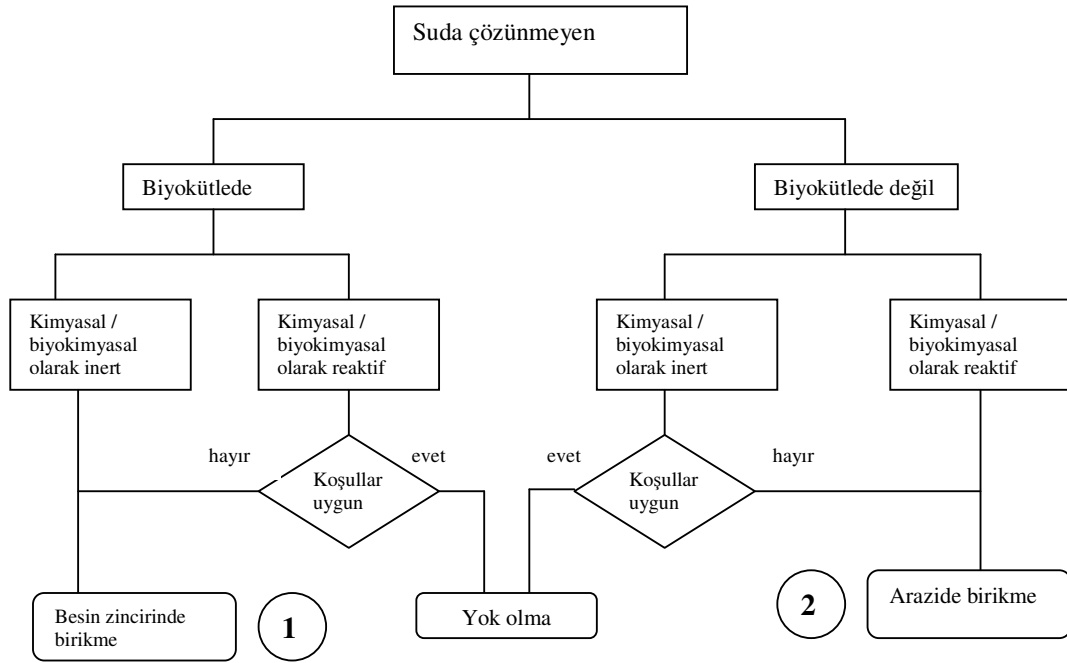
**Şekil 2. 2** Suda çözünen kimyasal bileşiğin doğadaki davranışı

1. Kurak iklimde suda çözünebilen pestisitler.
2. Klorlu benzoik asitler, bazı pestisitler
3. Birçok pestisitler, petrokimyasallar

**Kaynak:** Young ve Cerniglia, Microbial Transformation and degradation of toxic organic chemicals 1995, s.63.

SOB'nin doğadaki davranışı ile ilgili verilen şekiller oldukça basitleştirilmiştir. Örneğin, muhtemelen hiçbir bileşik suda tamamen çözünür değildir. Hatta klorlu bileşikler ya da PCB'ler gibi çok hidrofobik bileşikler dahi sucul çevrede bulunmakta ve taşınmaktadır. SOB'nin davranışını belirleyen diğer önemli mekanizmalar, kimyasal ve mikrobiyal dönüşümler ve ayrışmadır. Hem kimyasal hem de özellikle mikrobiyal proseslerde, bir bileşiğin bozunmaya uygun olması yeterli değildir, aynı zamanda uygun çevresel koşullar da bulunmalıdır. Örneğin CFC'ler oldukça kararlı

bileşiklerdir ve sadece stratosferin belirli bölgelerinde fotokimyasal reaksiyonlara girerler. Çevresel koşulların uygun olmasına çok bağlı olan bir diğer proses sınıfı ise mikrobiyal dönüşümlerdir. Mikrobiyal dönüşümün gerçekleşmesi için gerekli faktörler oksijen ya da nütrientlerin varlığı, suyun varlığı, doğal mikrobiyal toplulukların varlığı ve pH' tır (Young ve Cerniglia 1995).

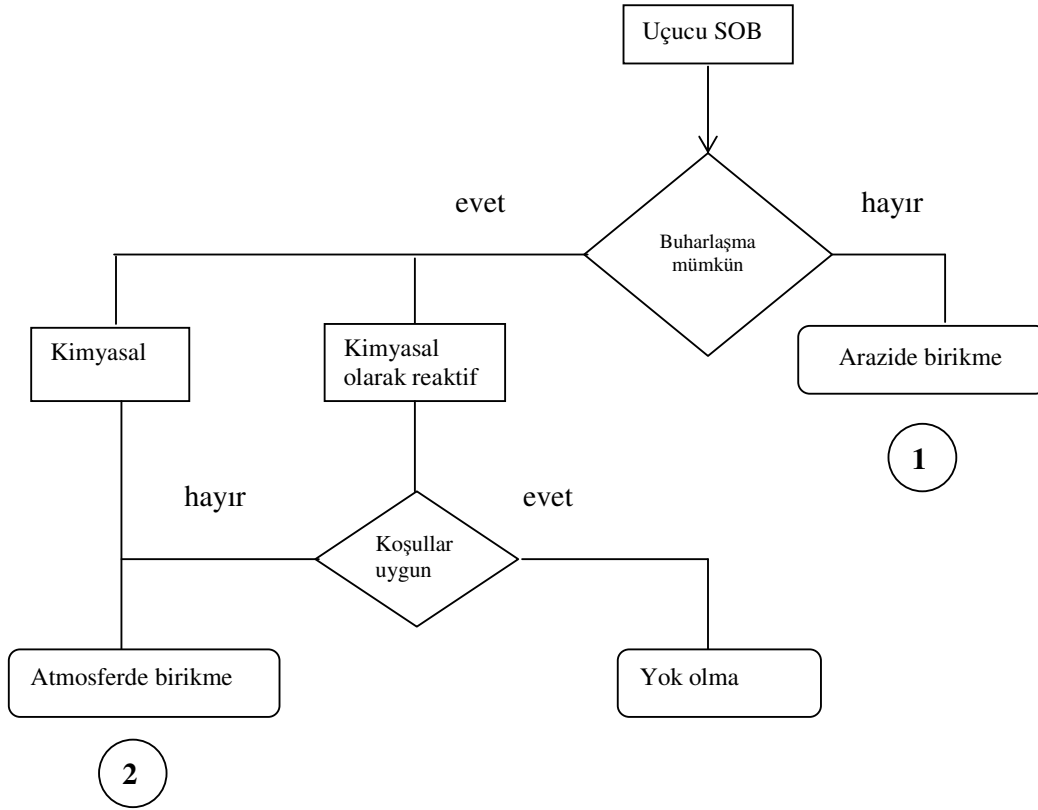


**Şekil 2. 3** Suda çözünmeyen kimyasal bileşiğin doğadaki davranışı

1. DDT, PCBler, vs.

2. Tar kömürü ve PAHlar

**Kaynak:** Young ve Cerniglia, Microbial Transformation and degradation of toxic organic chemicals 1995, s.64.



#### Şekil 2. 4 Uçucu kimyasal bileşiğin doğadaki davranışı

1.Çöp depolama alanlarındaki klorlu çözücüler, uçucu olmalarına rağmen yakalanabilirler, yine suda fazla çözünür olmamalarına rağmen suda düşük konsantrasyonlarda bulunabilir, fakat bu miktar yine de dikkat çekecek kadar çoktur.

2. CCl<sub>4</sub>, CFCl<sub>3</sub>ler atmosferin bazı spesifik kısımları dışında reaktif değildir.

**Kaynak:** Young ve Cerniglia, *Microbial Transformation and degradation of toxic organic chemicals*1995, s.62.

#### 2.1.2. Sentetik Organik Bileşikler ve Biyolojik Arıtım

Aktif çamur prosesi, güvenilir, verimli ve yüksek kaliteli çıkış suyu sağlaması nedeni ile evsel ve endüstriyel atıksu arıtımında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu proseste mikroorganizmalar, hücre çoğalması ve bakımı için yükseltgenme/indirgenme biyoreaksiyonlarını gerçekleştirir (Russel ve Cook 1995). Artan endüstriyel atıksu deşarjı sonucu aktif çamur prosesi, ağır metaller ve toksik organikler gibi çeşitli inhibitör kirleticilerle karşı karşıya kalmıştır. Bu bileşiklerin aktif çamurun biyokimyasal reaksiyonları üzerinde olumsuz etkileri bulunmakta,

buna bağlı olarak sistem arıtma verimini düşürmekte ve hatta sistemin çökmesine neden olmaktadır. Son zamanlarda toksik organiklerin aktif çamura inhibitör etkisi konusundaki araştırmalar hız kazanmıştır (Tomei ve ark. 2003; Ricco ve ark. 2003).

Genel olarak aktif çamur sistemlerinde arıtılabilecek özellikteki atıksuların bir bileşeni olabilmeleri açısından bu bileşiklerin aktif çamur mikroorganizmalarına etkisi ve bunların aktif çamur sistemleri ile arıtılabilirliği araştırma konusudur. Son yıllarda bu çalışmalar özellikle bu bileşiklerin mikroorganizmalara olan toksik etkisi üzerinde olduğu kadar bu bileşiklerin aktif çamur sistemlerinde giderimi üzerinde yoğunlaşmıştır.

Biyolojik arıtım konusunda uzun süredir yapılan çalışmalar sayesinde, doğal organik maddelerin biyolojik olarak ayrıştırılmasında izlenen adımlar oldukça gelişmiş olup biyolojik ayrıştırma prosesi etkili ve verimli olarak uygulanmaktadır. Sentetik organik maddelerin dünya üzerinde sadece son elli yıldır bulunuyor olması nedeni ile mikroorganizmalar bunları ayrıştırmak için gerekli enzimatik yolları henüz geliştirememiştir. Aslında arıtma tesislerinde sentetik organik bileşiklerin ayrıştırılması çoğu zaman tesadüfen gerçekleşmektedir. Bu durumda, gerekli koşullar sağlandığı takdirde (gerekli nütrientlerin ve elektron alıcısının varlığı, yeteri kadar uzun çamur bekletme yaşı) sentetik organik bileşiklerin biyolojik olarak ayrıştırılması sağlanabilir. Biyolojik ayrışmanın kinetik özelliklerinin yanı sıra, sentetik organik bileşiğin yapısı da biyolojik ayrışmayı etkileyen faktörlerdendir. pH, sıcaklık, nütrient ve elektron alıcısının varlığı gibi çevresel faktörler de sentetik organik bileşiklerin ayrıştırılmasını etkiler. Sentetik organik bileşik içeren bir atıksuyu biyolojik olarak ayrıştırabilen bir sistemin projelendirilebilmesi için biyolojik ayrışma hızlarının belirlenebilmesi gerekir. (Grady ve ark. 1999).

Endüstriyel atıksuların pek çok tipine (ör. Tekstil atıksuyu) kimyasal ve/veya biyolojik arıtma uygulanabildiğı halde, kimyasal arıtılabilirlik çalışmaları, sadece bu tür bir arıtma ile güvenilir sonuçlar alınmadığını, atıksudaki kirletici konsantrasyonlarının istenilen düzeylere indirilemediğini göstermektedir (Germirli 1986). Biyolojik arıtma ve özellikle aktif çamur sistemleri ise endüstriyel atıksuların

arıtımında en yaygın kullanıma sahip arıtma teknolojileridir. Bu nedenle aktif çamur sistemlerinin daha verimli çalışması için, endüstriyel atıksuların içerdiği sentetik organik bileşiklerin biyolojik ayrışabilirliği konusu önem kazanmıştır.

Atıksuların karakterizasyonunda yaygın olarak kullanılan BOİ<sub>5</sub> ve KOİ deneyleri ile biyolojik olarak ayrıştırılmayan ya da zor ayrılan sentetik organik bileşikler ölçülemez. Endüstri kuruluşlarında, temizlik işlemleri sırasında yüksek organik yüklü banyoların aniden boşaltılmaları nedeni ile ani biyolojik yükler oluşabilir (Göknil ve ark. 1984). Bu organik maddelerin varlığı da göz önünde bulundurularak endüstriyel atıksuların tek başına veya evsel atıksularla birlikte biyolojik olarak arıtılabilirliği ve bu maddelerin aktif çamur sistemlerindeki davranışlarının incelenmesi sistemlerin verimli çalışabilmesi açısından önemlidir.

Sentetik organiklerin bir kısmı biyolojik arıtma yöntemleri ile giderilebilir. Biyolojik arıtma teknikleri, mühendislerce kullanılan mikroorganizmaların toksik maddeleri, toksik olmayan bileşikler haline dönüştürmesinden yararlanır (Levin ve Gealt 1993). Ne var ki, sentetik organiklerin biyolojik olarak ayrışma yöntemi oldukça uzun zaman gerektiren bir işlem olabilir. Bu bileşiklerin büyük kısmı, 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). Sentetik organik madde içeren bir atıksuyu biyolojik olarak ayrıştırabilen bir sistemin projelendirilmesi için biyolojik ayrışma hızlarının belirlenebilmesi gerekir.

Cerniglia (1992) yürüttüğü çalışmada PAH'ların aerobik koşullar altında biyolojik olarak ayrışabildiğini göstermiştir. 2 ve 4 halkalı bileşikler pek çok organizma tarafından aerobik olarak ayrıştırılabilir. 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 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 olduğu düşünülmektedir. (Yuan, S.Y. 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, S.Y. ve ark. 2000).

Aerobik koşullar altında tek karbon ve enerji kaynağı olarak kullanılan 1,2,4-triklorobenzenin tam mineralizasyonu gözlenmiştir. 1,2,4-triklorobenzen, dioksijenaz ve dihidrojenaz sistemleri ile biyolojik olarak klorlu katehollere ayrışır. Sonra orto bölünme yoluyla trikarboksilik asit döngüsüne yönelir (Schroll, R. ve ark. 2004).

Düşük klorlu benzenler aerobik koşullar altında mineralize edilebilir. Mono-, di-, tri- ve hatta tetraklorobenzenlerin aerobik mineralizasyonunun olduğu rapor edilmiştir (Schroll, R. 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). Seçilen sentetik organik bileşikler ile ilgili literatürde başka bir çalışma bulunmamaktadır.



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).

SOB'nin çıkış suyunda istenen bir konsantrasyonda olmasını sağlamak amacı ile tasarlanan biyolojik arıtma tesisinde biyolojik ayrışma hızları belirlenmek zorundadır. Bu da modellerin kullanımını ve bu modellerdeki parametrelerin belirlenmesini gerektirir. Modelleme amacı ile biyolojik ayrışma iki ana kategoriye ayrılmıştır: *çoğalmaya bağlı* biyolojik ayrışma modeli ve *kometabolik* biyolojik ayrışma (Grady, Jr, Daigger ve Lim 1999).

Biyolojik ayrışma, büyük çoğunlukla *çoğalmaya bağlı* olarak gerçekleşir. Bu tür biyolojik ayrışmada, mikroorganizmalar karbon ve enerjilerini SOB'nin bozunmasından elde eder ve SOB, mikrobiyal çoğalma için tek karbon ve enerji kaynağı olarak davranabilir. Sonuçta, SOB'nin mineralizasyonu gerçekleşir. Arıtma tesislerinde saf mikrobiyal kültürler yerine hemen hemen her zaman doğal mikrobiyal toplulukların kullanılması nedeni ile SOB'nin topluluktaki pek çok türün ortaklaşa çalışması sonucu ayrıştırılması söz konusudur (Grady, Jr, Daigger ve Lim 1999).

SOB genellikle toksik olarak nitelenmesine karşın, toksisite çoğunlukla tekil bileşiklerin göreceli toksisitesi ve temas düzeyinin bir fonksiyonudur. SOB içeren bir atıksu akımının biyolojik bir arıtma tesisine girmesi, aşağıdaki tepkilerden birisine neden olabilir (Patterson 1985):

- İnhibisyon- bileşik biyolojik prosesin düzgün işlemlerini engeller ve tüm arıtım etkinliği bozulur.
- Biyolojik olarak ayrışmama- biyolojik proses arıtım verimini engellemez fakat dayanıklıdır ve arıtım sisteminden hiç değişikliğe uğramadan çıkar.
- Kimyasal dönüşüm- biyolojik proses organik bileşiği farklı bir kimyasala dönüştürür ve bu nedenle organik bileşik daha sonra spesifik analitik test prosedürü ile belirlenemez.

- Biyolojik olarak ayrışma- organik bileşik karbondioksit ve su gibi yükseltgenmiş formlara mineralize edilir ve biyokütle oluşur.
- Aklimasyon-ayrışma- organik bileşiğin ortama ilk girdiği anda biyolojik ayrışma gerçekleşmez fakat temasın devam etmesi halinde ortamdaki mikrobiyal popülasyonun dönüşümü ya da adaptasyonu gerçekleşir ve böylece toksik bileşik biyolojik olarak ayrıştırılır.
- Adsorpsiyon- organik madde atıksu akımından biyolojik ayrışma olmaksızın toprak partikülleri, birincil çamur, ya da karışık sıvı partiküllerine tutunarak giderilir.

Çok ender durumda, mikroorganizmalar tarafından ayrıştırılmaya çalıştırılan kirletici, mikroorganizmalar tarafından enerji ya da karbon kaynağı olarak kullanılır. Çoğu durumda kometabolizma mekanizması kullanılır. Kometabolizma, bir bileşiğin başka bir bileşiğin zorunlu mevcudiyeti durumunda bozunması olarak adlandırılabilir (Mara ve Horan 2003). Diğer bir deyişle kometabolizma, organik bir bileşiğin, bu bileşiği ya da bu bileşiğin dönüşüm ürünlerini karbon ya da enerji kaynağı olarak kullanamayan mikroorganizmalarca dönüştürülmesidir (Grady, Jr, Daigger ve Lim 1999). Sonuçta, mikroorganizmalar kometabolize ettikleri substrattan hiçbir besin kazanımı elde etmezler. Kometabolizma, hedef organığın biyolojik olarak bozunmasını sağlayabilecek özel enzimlerin eksikliğinden kaynaklanmaktadır. 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, Jr, Daigger ve Lim 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<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>S, N<sub>2</sub> vs.'ye kadar ayrıştırılması gerektiği zaman kullanışlıdır. Tersine saf kültürler, nutrient ve uygun enzim eksikliği nedeni ile yeterince verimli olmayabilir ve birikebilen toksik ara ürünler üretebilir.

Toksik olan bu tür kimyasalların biyolojik olarak ayrıştırılması 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.

Sentetik organik bileşiklerin kullanım alanının, teknolojinin gelişmesi ile gün geçtikçe artması, bu bileşiklerin özellikle evsel ve endüstriyel atıksuların birlikte arıtıldığı atıksu arıtma tesislerindeki davranışlarına olan ilgiyi de artırmıştır. Sentetik organik bileşiklerin toksik etkileri bilinmektedir. Bu nedenle, uygun koşullar altında bu bileşiklerin biyolojik ayrışması konusu dışındaki alanlarda da ileri araştırmalara ihtiyaç olduğu görülmektedir.

### **2.1.3. Test Bileşikleri**

3 tanesi EPA'nın dayanıklı, biyolojik olarak birikebilen ve toksik özellik gösteren öncelikli kirleticiler (priority PBT) listesinde olan (Ek 1) ve tümü CERCLA (The Comprehensive Environmental Response, Compensation and Liability Act) Kapsamlı Çevresel Tepki, Telafi ve Sorumluluk Hareketi Listesi'nde (Ek 2) bulunan, son zamanlarda kontrolüne özel olarak önem verilen beş adet kimyasal, test bileşiği olarak seçilmiştir. Bunlar; Fenol, 2-Klorofenol, 2,4-Diklorofenol, 1,2,4-Trikloronbenzen, asenaften'dir.

#### **2.1.3.1. Test Bileşiklerinin Özellikleri**

##### **Fenol**

Fenol, Amerika'da şu anda bulunan 1467 NPL<sup>1</sup> bölgesinin 481'inde bulunmuştur. Fenol, safken renksiz-beyaz bir katıdır, bununla birlikte ticari ürün

---

<sup>1</sup> Amerikan Çevre Koruma Dairesi (EPA) Amerika'daki en ciddi zararlı atık bölgelerini belirlemiştir. Bu bölgeler Ulusal Öncelikli Listesi'ni (National Priorities List-NPL) oluşturmuştur ve bu bölgelerin uzun süreli olarak temizlenmesi hedeflenmiştir.

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.

### **2-Klorofenol (2-CP) ve 2,4-Diklorofenol (2,4-DCP)**

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 tad ve kokuları vardır, çok düşük miktarlarının (ppb ila ppm düzeyinde) bile suda tadı hissedilebilir. Çok düşük miktarlardaki klorofenoller balıkların tadını bozabilir. Tüm bileşikler ticari olarak üretilmektedir.

### **1,2,4-Triklorobenzen (1,2,4-TCB)**

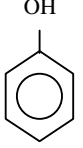
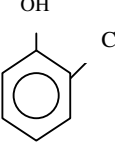
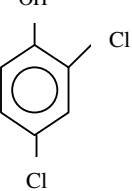
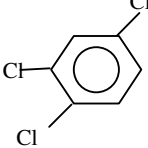
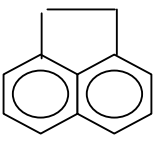
Klorlu bir benzen olan 1,2,4- triklorobenzen (1,2,4-TCB) aromatik, renksiz bir sıvıdır. Sudaki çözünürlüğü orta derecededir. 1,2,4-TCB'in tek karbon ve enerji kaynağı olarak kullanıldığı aerobik koşullarda tam mikrobiyal mineralizasyonu gerçekleşmektedir.

### **Asenaften**

Bir poliaromatik hidrokarbon (PAH) olan asenaften, beyaz, suda az çözünen bir katıdır. Asenaften bir çok PAH bileşiğinden daha fazla zararlı etkiye sahiptir. NPL atık sahalarında oldukça yüksek konsantrasyonlarda bulunabilmektedir.

Test bileşiklerinin özellikleri Çizelge 2.3'te verilmiştir.

**Çizelge 2. 3** Test bileşiklerinin Fizikokimyasal Özellikleri

|  | Fenol   | 2-Klorofenol  | 2,4-Diklorofenol  | 1,2,4-Triklorobenzen  | Asenaften   |
|--|---|---|---|---|---|
| Kimyasal Formül                          | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O   | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ClO   | C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> OH                                  | C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>                                       | C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>   |
| CAS Numarası                             | 108-95-2  | 95-57-8   | 120-83-2  | 120-82-1  | 83-29-9   |
| Kimyasal Yapı                            |  |  |  |  |  |
| Moleküler Ağırlık (g/mol)                | 94.11   | 128.56  | 163   | 181.46  | 154.21  |
| Renk                                     | Renksiz-<br>açık pembe  | Açık Amber  | Beyaz   | Renksiz   | Beyaz   |
| Fiziksel Durum                           | Kristal katı<br>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°C   | 96.2  |
| Ergime noktası (°C)                      | 43  | 9.3   | 45  | 17°C  | 95  |
| Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )            | 1.0545  | 1.2634  | 1.383   | 1.46  | 1.225   |
| pKa                                      | 0.3513  | 8.49  | 7.68  |   | 4.447x10 <sup>-3</sup>  |
| Log K <sub>OW</sub>                      | 1.46  | 2.17  | 3.06  | 4.12  | 3.98  |
| Log K <sub>oc</sub>                      | 1.21-1.96   | 1.25-3.7  | 2.49  | 3.8   | 3.66  |
| K <sub>H</sub> (atm*m <sup>3</sup> /mol) | 4x10 <sup>-7</sup>  | 6.8x10 <sup>-6</sup>  | 4.29x10 <sup>-6</sup>   | 4.33x10 <sup>-3</sup>   | 7.93x10 <sup>-5</sup>   |

CAS: Chemical Abstract Services

### 2.1.3.2. Test Bileşiklerinin Endüstriyel Kaynakları

Fenolik bileşikler, pek çok endüstriyel atıksuda yaygın olarak bulunabilir. Bu tür atıksular, insektisit, herbisit, kumaş boyası veya boya maddeleri, kağıt hamuru ve kağıt ve diğer sentetik kimyasal fabrikalarından kaynaklanır. Bunlardan başka fenolik kirleticilerin karakteristik kaynağı olan endüstriler; yağ rafinerileri, kimyasal fabrikaları, patlayıcı imalatı, reçine imalatı ve kömür fırınlarıdır. Fenollerin diğer kaynakları; uçak bakımı, dökümhane işletmeleri, orlon imalatı, kağıt işleme fabrikalarında kostik hava fırçaları, kauçuk geri kazanım fabrikaları, azot fabrikaları, naylon çorap fabrikaları, tekstil fabrikaları ve cam yünü fabrikalarıdır. Halka süstitüelerinin yapısı ve sayısına bağlı olarak çoğu fenolik bileşik toksik olabilir (Autenrieth ve Bonner, 1991).

Tekstil endüstrilerinde fenoller; yün terbiyesi, dokunmuş kumaş terbiyesi, örgü kumaş terbiyesi, halı terbiyesi, açık elyaf ve iplik terbiyesi, dokusuz yüzeyli kumaş imali, keçeleştirilmiş kumaş işlenmesi ve koza işleme ve doğal ipek üretiminden kaynaklanır. Fenolik maddelerin esas kaynağı muhtemelen son terbiye işlemlerinde kullanılan fenol-formaldehit reçinesindeki fenoldür (Göknil vd., 1984).

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 vd., 1979).

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

2,4-diklorofenolün kaynakları tekstil fabrikaları, karton ve kâğıt 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 kaynaklandıkları endüstriler ve bu endüstrilerin atıksularında bulunma konsantrasyonları Çizelge 2.4.' te verilmiştir.

Tekstil atıksuları boyarmaddelerden ve proste kullanılan diğer kimyasallardan kaynaklanan birçok farklı sentetik organik bileşik içerebilir. Seçilen test bileşiklerinin tekstil endüstrisi atıksuyundaki konsantrasyon ve ortalama değerleri Çizelge 2.5.'te verilmiştir.

**Çizelge 2. 4** Çeşitli endüstriler ve içerdikleri Test Bileşiği Konsantrasyonları

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

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

### 2.1.3.3. Test Bileşiklerinin Sağlığa Etkileri

Fenolün solunum yolu ile alınması sonucu kısa süreli etkiler solunum rahatsızlıkları, baş ağrıları ve göz yanmalarıdır. Yüksek dozlarda görülen kronik etkiler güçsüzlük, kas ağrıları, anoreksiya, kilo kaybı ve bitkinlik, düşük dozda görülen kronik etkiler ise akciğer kanserinde artış, kalp hastalıkları ve bağışıklık sistemine olan etkilerdir.

Uluslararası Kanser Araştırmaları Dairesi (IARC) fenolü insanlarda kanser yapıcı bir kimyasal olarak sınıflandırmamıştır.



**Çizelge 2.5** Seçilen Test Bileşiklerinin Tekstil Atıksularındaki konsantrasyonları

| Bileşik               | Konsantrasyon (µg/L) |          |
|-----------------------|----------------------|----------|
|                       | Ortalama             | Aralık   |
| Fenol                 | -                    | 0.1-1700 |
| 2 Klorofenol          | 78                   | -        |
| 2,4-Diklorofenol      | 26                   | 0-41     |
| 1,2,4- Triklorobenzen | 410                  | 0-2700   |
| Asenaften             | 8.7                  | 0-12     |

**Kaynak:** Patterson, Industrial Wastewater Treatment Treatment Technology 1985, s. 307

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

1,2,4-triklorobenzen, kısa süreli maruz kalındığında 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 Uluslar arası Kanser Araştırmaları Dairesi (IARC) tarafından kanserojen olarak tanımlanırken, Asenaften bu kuruluşlarca kanserojen olarak sınıflandırılmamıştır.

#### **2.1.3.4. Test Bileşiklerinin Biyolojik Arıtılabilirliği**

Yapılan çalışmalar, seçilen test bileşiklerinin aktif çamur sistemlerinde belirli oranlarda giderilebileceğini göstermiştir. Bu bileşiklerin aktif çamur sistemlerindeki giderim verimleri Çizelge 2.6'da verilmiştir.

**Çizelge 2. 6** Biyolojik Aktif çamur sistemlerinde seçilen test bileşiklerinin kirleticilerin giderimi

| 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 <sup>c</sup> | 24100                       | 5500                        | 77              |
|                      | AS-I <sup>c</sup> | 75000                       | 3600                        | 95              |
| 1,2,4-Triklorobenzen | AS-M              | 0.6                         | -                           | 83              |
|                      | AS-               | 285                         | -                           | 67+             |
|                      | I(11)             | 234                         | 39                          | 83              |
|                      | AS-I(5)           |                             |                             |                 |
| Asenaften            | AS-M              | 0.9                         | -                           | 95              |

AS = Aktif çamur, M = Evsel tesisler, I = Endüstriyel tesisler, c: pilot ölçekli veri  
Parantez içindeki sayılar verilerin kaç tesisin ortalamasından elde edildiğini gösterir

**KAYNAK :** Patterson, Industrial Wastewater Treatment Treatment Technology 1985, s. 344-351

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 ayrıştırdığını 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.

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

Rozich ve arkadaşları (1985) çalıştırdıkları üç adet kemostat sisteminde 50–1000 mg/L arasındaki fenol konsantrasyonlarında optik yoğunluk ile AKM ve KOİ ölçümleri yaparak kinetik katsayıları belirlemiştir.

Cooper Brown ve ark. (1990) aklımasyon reaktörü olarak iki basamaklı, geri devirsiz bir kemostat sistemi kullandıkları çalışmada biyojenik 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 doyumluk katsayısı, inhibisyon katsayısı ve dönüşüm oranı belirlenmiştir.

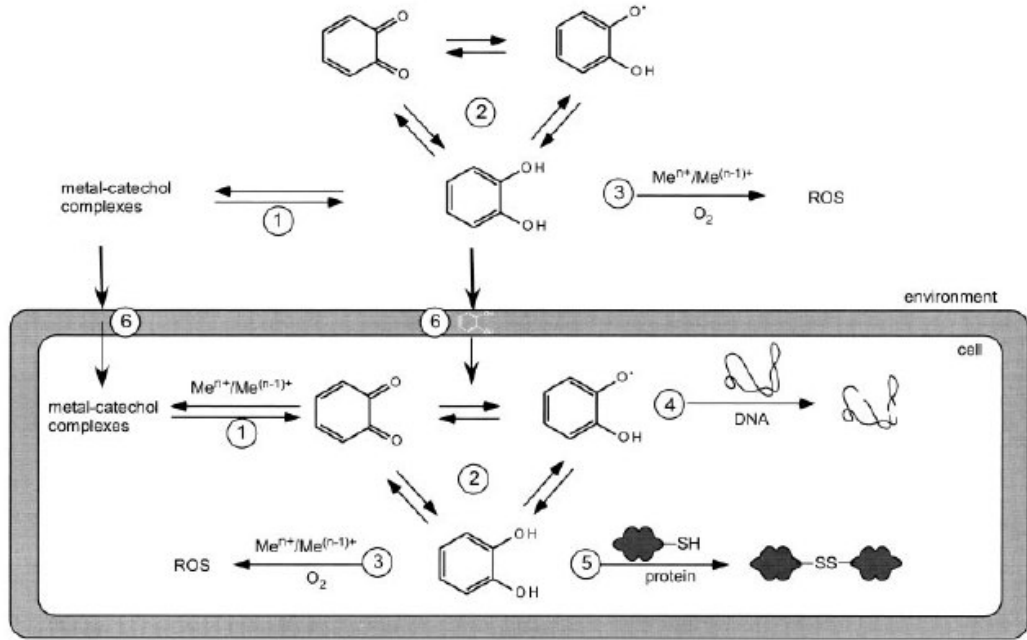
#### **2.1.3.5. Test Bileşiklerinin Toksikite Etkilerinin Mekanizması**

Fenollerin ve bunların türevlerinin toksik etkileri, yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları sırasında oluşan ve semikinon olarak bilinen serbest radikallerin oluşmasına bağlıdır. Kinon, katehol ve kateholaminlerin oluşumu, semikinonların oluşacağına esas göstergesidir. Fizyolojik koşullarda semikinon radikallerinin oksijenin toksik türlerinin bir işareti olan süperoksit anyon radikallerini oluşturmak üzere hemen oksijenle reaksiyona girer (Lown 1985). Katehollerini oluşturmak üzere biyolojik olarak dönüştürülen fenoller semikinonların öncüleri olacaktır (Zhang, Robertson, Kolachana, Davison ve Smith 1993, Hiraka ve Kawanishi, 1996). Semikinonlar proteinlerin ve nükleik asitlerin –SH ve –NH<sub>2</sub> gibi nükleofilik kalıntılarına bağlanabilir (Takahashi ve ark. 1987). Bu bağlanmanın sonucunda makromoleküllerin inaktivasyonu gerçekleşir (Segura ve diğ 1997). Kateholün toksisitesi her şeyden önce semikinonların oluşumu ve bunların proteinlerin yapısına etkisi sonucu gerçekleşir (Bukowska ve Kowalska 2003).

Kateholler, hücrede hem lipid peroksidasyonunu engelleyen antioksidan hem de DNA ve proteinler gibi makromoleküllerin yıkımına neden olan pro-oksidan davranışı sergileyebilir (Schweigert ve ark. 2001).

Kateholik bileşikler reaktif moleküllerin oluşturduğu heterojenik bir gruba dahil olmakla birlikte, reaktiviteleri katehol çekirdeği ile tanımlanır. Kateholler pek çok açıdan kendilerine göre daha reaktif olan semikinon radikallerini ve kinonları oluşturmak üzere yükseltgenbildikleri için bu türlerin yıkıcı etkisi daha çok göz önünde bulundurulmalıdır. Kateholik bileşiklerin toksisitesini açıklayan en bilinen mekanizmalar : (i) redoks reaksiyonları sonucu ROS (reaktif oksijen türleri) oluşumu (ii) DNA yıkımı (iii) sülfidril arilasyon ya da yükseltgenmesi ile protein yıkımı (iv) enerji dönüşümünü sağlayan membranlardaki elektron transferi ile etkileşimde bulunmak. Katehollerin toksisiteye neden olan bu çok çeşitli etkilerin tümünü birden gösterebilmesi nedeni ile hangi durumda hangi mekanizmanın toksisitede etkili olduğunu açığa kavuşturmak zordur. Katehol ve klorlu katehollerde, ayrılma reaksiyonları toksisiteye neden olan ana mekanizmalardır. Bununla birlikte ayrılma reaksiyonları muhtemelen doğal olarak oluşan endojen katehollerin toksisitesine neden olmayacaktır, çünkü bunlar fizyolojik koşullarda yüklenen iyonik formlar (ör. Kateholaminler) şeklinde olabilir ve bu nedenle membranlardan içeri sızmaları daha zor olur ya da kompleks yapılar halinde bulunurlar ve lipofilik yapıları nedeni ile membranlara girmeleri engellenir (Opperhuizen ve ark 1985). Bu nedenle hücre içinde doğal olarak oluşmuş katehollerin toksisitelerini, birikerek DNA ve protein hasarları şeklinde göstermeleri daha olasıdır (Schweigert ve ark. 2001).

Katehol toksisitesindeki temel toksik prosesler, mikroorganizmalardan memelilere kadar farklı hücre tiplerinde benzerdir. Farklı hücre tiplerindeki reaksiyonlardan bulunan bilgiler Şekil 2.5.'te özetlenmiştir.



**Şekil 2. 5** Katehollerin çevrede ve hücredeki kimyasal reaksiyonları ve hücre içindeki moleküler davranış durumları

Kimyasal reaksiyonlar: 1) Ağır metallerle kompleks oluşumu 2) Redoks döngüsü 3) Ağır metal ve oksijenle reaksiyon ile reaktif oksijen türleri (ROS) üretimi. Hücre içindeki moleküler hareket durumları: 4) DNA hasarı 5) protein hasarı 6) Membran tarafından absorpsiyon ve olası etkileşimler.

**KAYNAK:** Schweigert ve ark., Chemical properties of catechols and their molecular modes of toxic action in cells, from microorganisms to mammals 2001, s. 82.

## 2.2. Toksisitenin Saptanması ve Toksisite Azaltılması

Dünya çapında artan endüstrileşme ve kimyasallara duyulan yüksek ihtiyaç nedeni ile çevreye deşarj edilen toksik bileşiklerin çevresel etkisini belirlemek daha önemli hale gelmiştir. Hem doğal sucul sistemlerde hem de arıtma tesisleri ve bunların çıkış sularında birçok düşük konsantrasyonlu toksik bileşiğin çevresel etkisini izlemek için toksisite deneyleri gerekli bir araçtır. Araştırma çalışmaları, temiz sularda ya da deşarj sularında toksik kirletici düzeyini hızlı ve duyarlı bir şekilde belirlemek için kısa-sürelili biyolojik deneylerin geliştirilmesi üzerinde yoğunlaştırılmıştır. Geliştirilen pek çok biyolojik toksisite yöntemi arasında mikroorganizmalara yönelik toksisite testleri önemlidir, çünkü prokaryotlar ekolojik sistemlerde önemli rol oynarlar. Mikrobiyal deneyler aynı zamanda basit, hızlı ve

ucuzdur. Bu türde pek çok test geliştirilmiştir. Bu testlerin çoğunda solunum hızı, ATP içerikleri, enzimatik aktivite, bakteriyel ışınım ve substrat tüketim hızı toksisite gösteren parametreler olarak kullanılmıştır (Gutierrez 2002). Bu yöntemler arasında mikrobiyal solunum ölçümüne dayanan yöntem, hızlı ve basit olması nedeni ile çok kullanılan bir yöntemdir.

### **2.2.1. Toplam Toksikite Analizi**

Deşarj suyundaki toplam toksisiteyi ( Whole Effluent Toxicity-WET) belirlemek üzere Amerikan Çevre Koruma Dairesi (U.S EPA) (1985, 1988a, 1989a), American Public Health Association (APHA) (1989), American Society for Testing and Materials (ASTM) (1990) ve devlet kuruluşlarının belirlediği çeşitli test protokolleri mevcuttur. Kronik toksisite testleri daha uzun süreli ve büyüme, çoğalma gibi direk öldürücü olmayan fakat sağlığı etkileyen etkileri içerirken, akut toksisite testleri ölüm ve hareketsizlik gibi kısa sürede sonuç verecek yöntemleri gerektirir. Tüm yöntemlerin özel test koşulları vardır fakat bunlara burada ayrıntılı olarak değinilmeyecektir (sıcaklık, dayanıklılık vs.) (Ford 1992).

### **2.2.2. Toksikite Testleri**

Toksik ve inhibitör bileşikler genellikle endüstriyel atıksularda bulunurlar ve bunların doğal biyolojik aktivite üzerindeki negatif etkilerinin önlenmesi için genellikle bir kimyasal ve biyolojik adım kombinasyonunu içeren spesifik bir arıtım döngüsü gereklidir. Bu bileşikler daha çok büyük endüstriyel tesislerin atıksuyunda görülmekle birlikte evsel atıksu arıtma tesislerinin giriş suyuna karışan küçük ya da mevsimsel endüstriyel tesislerden de kaynaklanabilir. Bunun yanı sıra, evsel ve endüstriyel atıksuların birlikte arıtılabilirliğine yönelik eğilim toksik bileşiklerin bu tesislerin giriş suyunda bulunması olasılığını artırmaktadır. Bu ekonomik olarak tercih edilebilir olsa da biyokütleyle olabilecek zararlı etkileri önlemek için endüstriyel ve evsel atıksu oranlarının belirlenmesinde çok dikkat gerektirir ve bu da çıkış suyunun kalitesini etkiler (Ricco ve ark. 2004).

Toksik etkiler biraz daha karmaşıktır ve kolay öngörülemezler. Toksik etkiler hem organik atığın biyolojik ayrışmasına inhibisyonu, hem de çamur çökeltim etkileşimini kapsar. Toksik ve biyolojik olarak kolay ayrışmayan bileşiklerin evsel aktif çamur tesislerine etkisini belirlemek amacı ile konu ile ilgili literatürde pek çok toksisite izleme yöntemi geliştirilmiştir. Bunlar bakteriyel aktivitenin belirteci olarak aşağıdaki değişkenlerin belirlenmesine dayanır (Ricco ve ark. 2004):

- Çoğalma hızı
- Enzimatik aktivite (dehidrojenaz ve adenozin trifosfat (ATP) miktarı ölçümü, vs.)
- Bakteriyel ışınım (lüminesans) (microtox test)
- Metabolik ısı üretimi (mikrokalorimetrik teknikler)
- Solunum hızı.

Çevreden ya da endüstriyel bir atıksudan alınan örneklere genellikle kimyasal analizler uygulanır. Kimyasal analizler, araştırmacıya örneğin içinde ne olduğuna dair bilgi verir. Basit bir karışım durumunda ya da örneğin içinde belirli bir bilinen bileşiğin bulunması durumunda hızlı olması, kesin sonuç vermesi ve uygun maliyetli olması nedeni ile kimyasal analizler tercih edilir. Bununla birlikte, kimyasal analizlerden elde edilen sonuçlar, potansiyel olarak zararlı bileşik karışımları içeren örneklerin güvenilirliği konusunda kesin yargılara varmak için yeterli değildir. Karakterize edilmemiş çoklu bileşik karışımları içeren bir örneğin güvenliği hakkında güvenilir bilgi elde etmek zor, maliyetli ve zaman alıcıdır.

Toksisite, örneğin ne içerdiği ile değil, içeriğe bakmaksızın örneğin etkisi ile ilgilidir. Toksisitenin bir çok değişkene sahip karmaşık bir olgu olması nedeni ile toksisite deneyleri de karmaşıktır. İlk toksisite testleri, fazla gelişmiş olmamakla birlikte - kömür madenindeki kanarya örneğinde olduğu gibi- amaca hizmet etmiştir. Günümüzün çok daha güvenilir çevresel toksisite ölçümleri aynı prensibe dayanmaktadır: bilinmeyen bir örnekle bir organizmanın temas ettirilmesi ve zararın oluşup oluşmadığının izlenmesi.

Basit enzim testleri gibi basit toksisite indikatörleri, toksisite hakkında bilgi vermekle birlikte genellikle basit bir model sistemine dayanmaktadır ve yaygın

toksisite etkilerini ya da düşük sinerjistik etkileri belirlemede yeteri kadar hassas değildir.

Potansiyel toksik kirleticilerin izlenmesinde en verimli zaman ve para kullanımına izin verecek test yaklaşımları kabul görmektedir. EPA 3 aşamalı izleme programı kullanılmaktadır. 1. düzey testler çok geniş aralıktaki kimyasalların toksisitesini belirlemek için tasarlanmıştır. 2. düzey testler toksik bileşikleri tanımlamak, nitelemek ve karakterize etmeyi amaçlar. 3. düzey testlerse kronik sağlık ve ekolojik etki verilerini değerlendirir. 1. düzey deneyler sırasında potansiyel olarak toksik bir kimyasal bulunursa, toksik kimyasalı tanımlamak ve/ya da karakterize etmek üzere ardından 2. ve 3. düzey testler uygulanır. Giriş suyundaki bir toksik kirlenici biyolojik bir atıksu arıtma tesisini tehdit ederse uygun iyileştirme önlemleri en kısa zamanda belirlenmelidir. Sonuçta, toksisite testleri, verimli ve kısa süreli bir şekilde uygulanmalıdır. Deneylerin hem süresini hem maliyetini azaltmak üzere, 1. düzey deneyleri tamamlayacak 2. düzey deneylerin donanımı ve yöntemleri gerekmektedir.

Atıksuyun toksisitesini belirlemek için pek çok biyodeny kullanılabılır. Biyo-indikatör olarak kullanılan organizmalar arasında biyo-ışınım yapan deniz bakterisi *Vibrio fishceri*, sucul mikroorganizma *Daphnia Magna*, *Selenastrum capricornutum*, *Nitellopsis Obtuse*, *Thamnocephalus platyurus*, *Tetrahymena thermophila* sayılabilir.

Biyo-ışınımlı (Biyoluminesans) bakteriler toksisite testlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Goicolea ve ark., 1998; Iizumi ve ark. 1998; Chaudri ve ark. 1999). En yaygın olarak kullanılan biyo-ışınımlı bakteri, bir deniz bakterisi olan *Photobacterium phosphoreum* (*Vibrio fishcheri* olarak da bilinir). Atıksu toksisitesini test etmek için kullanıldığında Microtox testi özellikle endüstriyel çıkış atıksuyunun toksisitesini izlemek için (Sanchez ve ark. 1988; Logue ve ark. 1989; Ince ve Erdogdu 1998) ve evsel atıksu arıtma tesislerinin giriş suyunu izlemek için kullanılır (Ren ve Frymier 2003).



Tüm organizma testleri ekolojik olarak geçerliliği kanıtlanmış standart analizlerdir. Fakat bu analizler maliyetlidir ve uygulanmaları özel donanımlı laboratuarlarda sonuca ulaşmak için günler hatta haftalar gerektirir.

Karakterize edilmemiş çoklu bileşikler içeren bir örneğin güvenilirliği konusunda çabuk ve güvenilir bilgi elde etmek her zaman zor, maliyetli ve uzun süreli olmuştur. Respirometrik deneyler bu prosesi daha kolay duruma getirir.

Literatürde farklı yöntemlerle yapılmış çok miktarda veri mevcuttur. Yine yöntemlerin karşılaştırılması ile ilgili de pek çok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalardan birisi farklı laboratuarlarda yürütülen ve beş farklı hızlı toksisite testini karşılaştıran ve aktif çamura uygulanan (Nitrifikasyon inhibisyonu, respirometri, adenozin trifosfat lüminesansı, enzim inhibisyonu ve *Vibrio fischeri*) kapsamlı bir çalışmadır (Dalzell ve ark. 2002). Bu çalışmanın sonucunda testleri karakterize eden farklı bekletme süreleri nedeni ile testlerin duyarlılıklarının doğrudan ölçümleri arasında karşılaştırma yapılmasının zorluğu vurgulanmıştır. 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. Gutierrez ve diğerleri (2002) tarafından da Mikrotox<sub>s</sub> ve oksijen tüketim inhibisyonunu karşılaştıran bir çalışma yürütülmüştür. Çalışmada hem bir sentetik çamur (laboratuar ölçekli bir tesisten) hem de gerçek bir evsel aktif çamur ile çalışılmış ve her iki kültür için de toksisite tepkilerinde belirgin bir farklılık gözlemlenerek birlikte Mikrotox<sub>s</sub>'un genellikle daha yüksek duyarlılıkta olduğu belirlenmiştir. Benzer bir yaklaşımla, Ricco ve arkadaşları (2004) yaptıkları çalışmada birçok endüstriyel atıksu arıtma tesisinde görülebilecek tipik ksenobiyotiklerden olan dört bileşiğin, 3,5-diklorofenol, formaldehit, 4-nitrofenol ve diklorometan'ın toksisitesi, en çok kullanılan iki yöntem kullanılarak değerlendirilmiştir: respirometrik bir teknik ve bir deniz bakterisi olan *Photobacterium phosphoreum*'un bioluminesansine dayanan Mikrotox<sub>s</sub> yöntemi.

Çalışmada respirometri için referans olarak basit bir prosedür olan OECD Method 209 seçilmiştir. Çalışma sonucunda her iki yöntemin biyolojik yöntemler olmasına rağmen oldukça yakın sayılabilecek sonuçlar verdiği bildirilmiştir. Microtox<sub>s</sub> su ve atıksu toksisitesinin belirlenmesi alanında biyo-ışınımlı bakterileri kullanan en yaygın araçtır ve literatüre bakıldığında neredeyse respirometrik ölçümler kadar tercih edildiği görülecektir. Üstelik, son zamanlarda aynı çalışma prensibine dayanan ve yarı-sürekli okumalar verebilecek bir çevrimiçi enstrüman da geliştirilmiştir. Bu da atıksu arıtma tesisi uygulamalarında acil erken uyarı cihazı olarak kullanılmak üzere geliştirilmiştir. Bununla birlikte, Microtox<sub>s</sub>'un atıksu arıtımı alanında kullanımının halen tartışmalı olduğu söylenebilir (Ricco ve ark. 2004). Bazı araştırmacılar (Salanitro ve ark. 1990) Microtox<sub>s</sub>'un seçilen bakteriyel kültürlerle endüstriyel atıksuların toksisitesinin belirlenmesinde çok başarılı olduğunu savunurken, birçokları da (Gutierrez ve ark. 2002, Kong ve ark. 1993) bu yöntemler karşılaştırıldığında respirometrik yöntemlerin çok daha duyarlı olduğunu savunmaktadır.

### ***2.3. Respirometrik Ölçümler***

Evsel ve endüstriyel atıksuların biyolojik arıtımı, bu suların akarsu veya diğer alıcı ortamlara verilmeden önce, kirliliğin tespiti için kullanılan en yaygın yöntemdir. Aktif çamur ile atıksuların biyolojik arıtımı, çözünmüş organik ve inorganik maddeleri ve koloidal ve çökelemeyen katıları giderir. Bu maddelerin çoğu, özellikle de SOB'ler, çok yavaş bir şekilde ayrıştırılabilir veya biyolojik arıtma tesislerinin havalandırma havuzlarında bulunan mikroorganizmalara toksik etkide bulunabilir.

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

Aktif çamurun oksijen kullanım hızının respirometrik ölçümü mikroorganizma aktivitesinin belirlenmesinde mevcut olan imkânlardan bir tanesi olarak tanımlanmaktadır (Suschka ve Ferreira 1986). Respirometrik metot, ilk kez 19. yüzyılda atıksular için oksijen tüketim hızını belirlemek amacı ile Adney tarafından sabit basınçlı monometrik cihaz geliştirildiği zaman ortaya çıkmıştır. Fakat daha sonra yöntemin doğruluğuna rağmen rutin çalışmalar için uygun olmadığı görülmüştür. Daha sonra Sierp tarafından, Adney'in bu cihazı geliştirilmiş ve modifiye edilmiştir. Günümüzde respirometreler, tesise gelen atıksuyun arıtılabilirliği ve potansiyel toksisitesini değerlendirebilmek için atıksu arıtma tesislerinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Tzoris 2002).

### 2.3.1. Respirometre

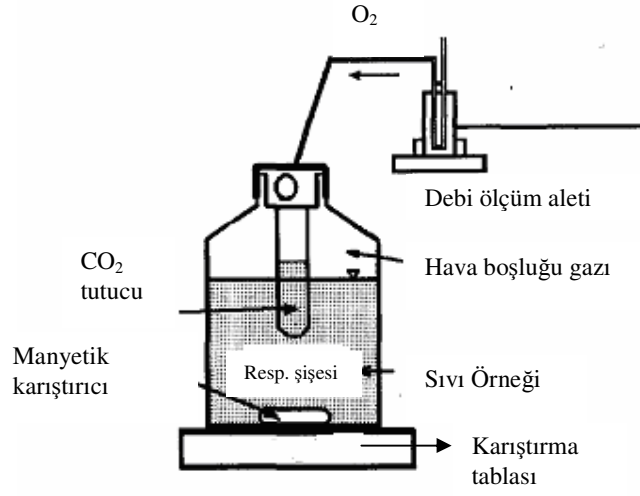
Respirometreler canlı organizmaların solunumunu ölçen cihazlardır. Ticari olarak mevcut respirometreler iki genel sınıfta toplanır (Young and Cowan 2004)

- Çözünmüş oksijen tüketen cihazlar
- Hava boşluklu gaz respirometreleri

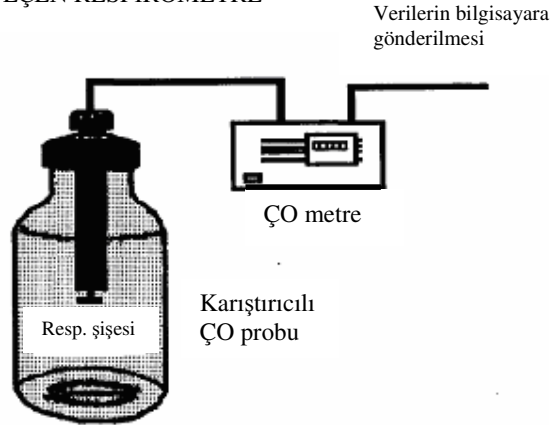
Hava boşluklu gaz respirometreleri daha sonra iki ana gruba ayrılır: oksijen girişli respirometreler ve hava boşluğundaki oksijeni tüketen respirometreler (Şekil 2.6.). Oksijen girişi olan respirometreler mikroorganizmalar tarafından kullanılan oksijeni telafi etmek için ortama küçük miktarlarda (0.04 ila 2 mg) oksijen ilave ederler. Ana prensip, reaksiyon kabında, mikroorganizmalarca tüketilene eşit miktarda oksijen vererek ortamdaki oksijenin sabit olmasını sağlamaktır.

Hava boşluğundaki oksijeni tüketen respirometreler basınçtaki değişimi ya da hava boşluğundaki oksijen tüketimini ölçerek bunu mikrobiyal oksijen tüketimi ile ilişkilendirirler. Hava boşluklu gaz respirometrelerinde, hava boşluğundaki gazda biriken karbon dioksiti absorblamak üzere reaksiyon kabının içinde ya da dış gaz geri devir döngüsünde kostik madde içeren bir gaz temizleyici yer alır. Karıştırma genellikle manyetik karıştırıcılarla ya da örneğin dağıtıcı cihazlarla havalandırılması ile sağlanır. Sıcaklık kontrolü, reaksiyon kabının bir su banyosu içine oturtulması ile ya da sıcaklık kontrollü bir inkübatöre yerleştirilmesi ile sağlanır.

HAVA BOŞLUKLU GAZ  
RESPİROMETRESİ



ÇÖZÜNÜŞ OKSİJEN  
ÖLÇEN RESPİROMETRE



**Şekil 2. 6** Hava boşluklu ve çözülmüş oksijen ölçer respirometrelerin fonksiyonel elemanlarını gösteren şematik diyagram

### 2.3.2. Respirometrik Ölçümlerin Esası

Respirometrenin kullanım maksadı, enerji dengesi olarak oksijen tüketimi kullanılarak var olan gerçek kinetik verilerin sağlanmasıdır. Bu kavram, substratın biyolojik ayrışmasında açığa çıkan elektronların tümünün, çözülmüş mikrobiyal ürünlere ( $S_p$ ) 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 azotu tüketiminin ölçülmesi hedeflenmektedir. Bu yöntemler biyolojik olarak ayrışabilen organik madde üzerindeki çoğalmanın bir göstergesidir (Sözen, 1995).

En genel halde elektron alıcısı

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

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,

$$\frac{\Delta S_o}{\Delta t} = -(1 - f_x Y_H) \cdot \frac{(C_{so} - C_s)}{\Delta t} - (1 - f_E) \cdot b_H f_x X_H \quad (2)$$

olmaktadır. Burada,

H alt indisi; aerobik solunum yapan heterotrof organizmaları,

S<sub>O</sub>; oksijen konsantrasyonunu [ mg/l] göstermektedir

Aerobik sistemler için ilgili oksijen tüketim profili yardımı ile substrat tüketim profilinin oluşturulması kinetik katsayıların saptanmasında pek çok yöntemi elimine etmektedir. Oksijen tüketimi, aerobik kemotrofik çoğalmanın iki prosesi arasındaki stokiometrik bağıntı nedeni ile substrat tüketiminin dolaylı bir ölçümü olarak kullanılmaktadır (Riefler ve ark. 1998).



S: enerji substratı konsantrasyonu g KOİ/L<sup>3</sup>,

X: Biyokütle konsantrasyonu (g KOİ/L<sup>3</sup>)

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

Denklem 3 tüm aerobik kemotrofik çoğalmayı simgeleyen genel bir stokiometridir. Kemoheterotrofik çoğalma durumunda, S karbondioksite yükseltgenen karbon kaynağını gösterir. Substrat ve oksijen tüketiminin bu bağıntı ile direk olarak ilişkili olmaları nedeni ile oksijen tüketim profilleri Y'nin belirlenmesine de olanak sağlayacak şekilde substrat tüketim profilleri ile aynı bilgiyi sağlar.

Oksijen tüketim profillerini elde etmenin substrat giderim profillerini ölçmeye karşı pek çok avantajı vardır (Rozich 1992, Vanrolleghem ve ark. 1995):

1. Çözünmüş oksijen problemlerinin çok duyarlı olması nedeni ile çok düşük oksijen konsantrasyonları ve çözünmüş oksijen konsantrasyonlarındaki çok küçük değişiklikler çok düşük hata ile ölçülür. Bu duyarlılık spesifik çoğalma substratları için yapılan kimyasal analizler ile sağlanamaz (Ellis ve ark. 1996a)

2. Oksijen tüketim hızları çevrim içi olarak ölçülebildiği için reaktörü durdurup kütleyi değiştirmek gerekmez ve bu da direk kütle kaybı ya da volatilizasyon kayıplarından kaynaklanacak hataları engeller (Naziruddin ve ark. 1995).
3. Çözünmüş oksijen profillerinin elde edilmesi otomatikleştirilebilir ve sürekli olarak uygulanabilir. Bu nedenle çok az deneysel ve analitik çaba ile yüksek kalitede veri noktalarına erişilebilir.
4. Aerobik kemotrofik mikroorganizmalar elektron verici olarak davranan herhangi bir bileşiği giderirken oksijeni nihai elektron alıcı olarak kullandığı için aynı ekipman ve yöntem, çoğalma için karbon ve enerji kaynağı olarak kullanılabilir herhangi bir saf ya da karışık substrat için kullanılabilir (Ellis ve ark. 1996a).
5. Respirometri ile hem mevcut hem de gerçek biyokinetik parametreler saptanabilir (Ellis ve ark. 1996b; Grady ve ark. 1996; 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).

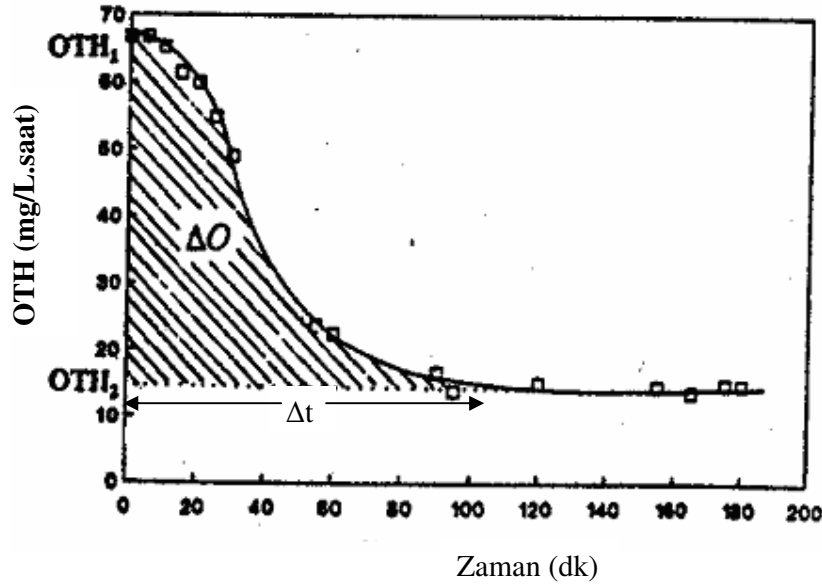
### **2.3.2. Oksijen Tüketim Verilerinden Kinetik Parametrelerin Hesaplanması**

Aerobik ortamda oksijen tüketimi ölçümüne dayanan bir uygulama Kappeler ve Gujer (1992)'e aittir. Bu yöntem Ekama ve arkadaşları (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 ( $\mu_{\max}$ ,  $\hat{\mu}$ , 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 yöntemle bağlı olarak bazı kabullere dayanmaktadır. Respirometrik yöntemlerle maksimum spesifik çoğalma hızının belirlenmesi, en hızlı ayrışabilen çözünmüş 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 2.7.). Bu hızlı tüketim atıksudaki kolay ayrışabilen substrattan olduğu kadar, yavaş

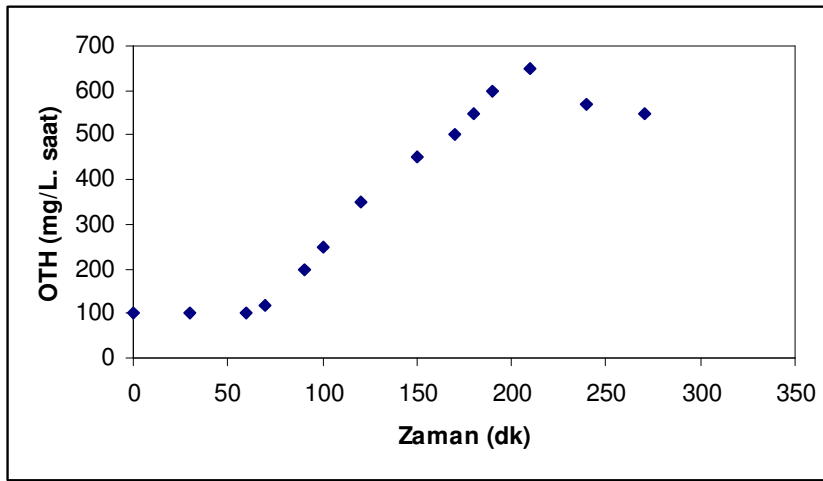


Şekil 2. 7 OTH profili ile  $S_{s0}$  belirlenmesi



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<sub>2</sub>) (Şekil 2.7.). Maksimum çoğalma koşullarında içsel solunumdan kaynaklanan e<sup>-</sup> alıcısı tüketiminin kolay ayrışan substrat üzerindeki çoğalmadan kaynaklanan tüketim yanında ihmal edilebilecek mertebede olduğu düşünülmektedir. (Sözen, 1995).

Heterotrof 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 olmakta, 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 kademedede OTH hidroliz hızına bağlı olarak yavaşlamaktadır (Şekil 2.8).



Şekil 2. 8 Yüksek F/M oranında elde edilen OTH profili

### 2.3.3. Respirometrik Ölçümler ile İnhibisyon Kinetik Analizleri

Son yirmi yıldır modelleme çalışmalarından aktif çamur prosesi hakkında çok şey öğrenilmiştir. Çalışmaların çoğu doğal olarak biyojenik, kolay ayrışabilen organik maddeler üzerinedir ve birçoğu 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):

$$r_x = -r_s \cdot Y \quad (4)$$

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

$$-r_s = qX \quad (5)$$

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

$$q = q_m \frac{S_s}{K_s + S_s} \quad (6)$$

Denklemden  $q_m$  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, SOB'nin bazı özellikleri göz önünde bulundurulmalıdır (Grady, 1990). SOB üç ana etki gösterir ve hepsi de belirlenmelidir. Birincisi, bunlar substrat inhibisyonu yolu ile kendi biyolojik

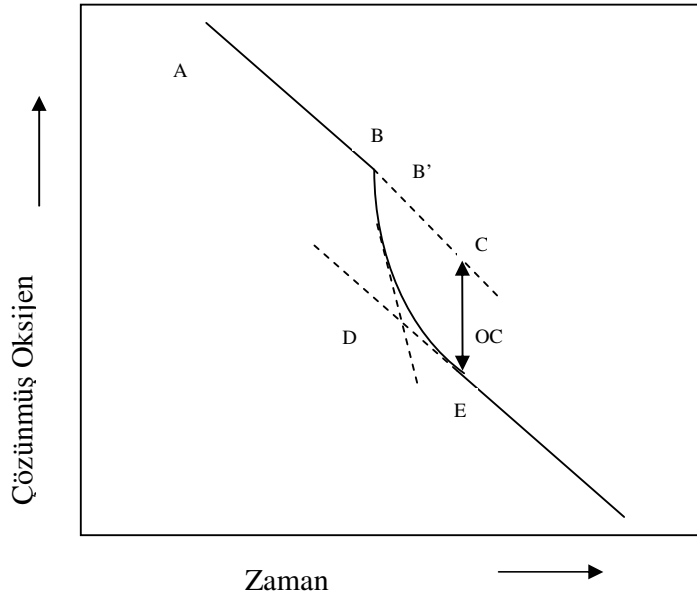
ayrışmalarına karşı inhibitör etki gösterirler ve bu olayı göstermek üzere önemli ve geniş çalışmalar yapılmıştır (Han ve Levenspiel, 1988; Mulchandani ve Luong, 1989). Sonuçta, uygulanacak model tipleri ve bunlardaki parametrelerin tahmin teknikleri oldukça iyi tanımlanmıştır. İkincisi, SOB'ler, biyojenik ve SOB substratları ayrıştırabilen mikroorganizma topluluğunun, biyojenik organik madde tüketimi 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, kendilerini ayrıştıramayan mikroorganizmaların biyojenik organik maddeyi biyolojik olarak ayrıştırmasını inhibe edebilirler. Bu inhibisyon konusunda oldukça az araştırma yapılmıştır. Sonuçta, SOB'nin aktif çamur prosesinde biyojenik maddenin giderimine olan etkilerini modellemek isteyen bir mühendis için rehber olabilecek bilgi çok azdır (Volskay ve Grady, 1990).

Hartman ve Laubenberger (1968), SOB'nin biyojenik substratları tanımlayan  $q_m$  ve/veya  $K_s$ 'e etkilerini açıklamak için enzim kinetiğini eşdeğer mekanizma olarak kullanmışlar, bu suretle de biyojenik 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 tasarımının başarısında önemlidir, çünkü bir reaktörün tasarımının bir inhibitörün şok yüklemelerine vereceği tepki buna bağlıdır. Üstelik, eğer etkileri matematiksel modellerle kantitatif olarak belirlersek, 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. Bunun sonucunda Volskay ve arkadaşları tarafından (1990) SOB'nin, bu bileşikleri biyolojik olarak ayrıştıramayan mikroorganizmaların biyojenik substratı kullanım kinetiğine etkilerini izlemek üzere kullanılacak basit bir protokol geliştirilmesi konusunda bir çalışma yürütülmüştür.

Volskay ve arkadaşlarının (1990) kullandığı yöntemde, SOB'nin biyojenik maddelerin biyolojik ayrışmasına olan etkisinin belirlenmesi, biyokütlenin farklı konsantrasyonlarındaki SOB'nin 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 SOB substrat konsantrasyonlarında, olabildiğince basit bir prosedür kullanılarak defalarca ölçüm yapılması gerekir. Yapılan literatür araştırması sonucunda Cech ve arkadaşlarının (1985) geliştirdiği respirometrik yöntem 3 saat gibi bir sürede kinetik parametrelerin ölçülebilmesi nedeni ile oldukça uygun görünmektedir. Bunun iki avantajı vardır. Birincisi, birçok SOB substrat konsantrasyonunun etkisinin tek bir günde ölçümüne olanak tanır. Deneylerde karışık bir mikrobiyal kütleye sahip mikroorganizma kullanıldığı için, bu kinetik çalışma esnasında ana popülasyonun değişme olasılığını minimize eder. İkinci olarak, özellikle biyokütlenin testten önce SOB ile hiç karşılaşmaması nedeni ile, biyokütlenin SOB'ye kısa süreli maruz kalması sonucunda mikroorganizmaların bileşiği ayrıştırabilmesi için gerekli enzimleri geliştirmesi olasılığını azaltır. Aklimasyonun biyokütlenin inhibitöre tepkisini değiştirmekte etkili olduğu anlaşılmıştır. Bununla birlikte değişim genellikle ksenobiyotik bileşiğin konsantrasyonunun uzun maruz kalma sürelerinde sentezlenen enzimlerle azaldığı düşünülmektedir. SOB'nin biyolojik ayrışmasının etkisi uygun biyolojik ayrışma terimleri içeren biyojenik ve SOB için kütle dengeleri oluşturulması ile gerçekleştirilen model çalışmaları ile saptanabilir. Böylece aklime edilmemiş biyokütlenin kullanımı problem teşkil etmez (Volskay ve Grady, 1990).

Volskay tarafından SOB'ler için modifiye edilen respirometrik yöntem temelde şu şekildedir (Cech ve ark. 1985). 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 2.9). 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. 9** Tipik bir respirogramın değerlendirilmesi.

Çizgiler eksojen (1) ve endojen (2) durumunu göstermektedir ve eğimleri ölçülmüştür. İki eğim arasındaki fark eksojen solunum hızını vermektedir.

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.

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 7 ile verilen denklem oluşturulur ve 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:

$$r_{X,OX} = r_{X,t} - r_{X,e} \quad (7)$$

b. S konsantrasyonundaki substrat gideriminin spesifik hızı

$$r_x = \frac{r_{X,OX}}{OC/S} \quad (8)$$

c. Substrat oksidasyonunun katsayısı

$$1 - Y = \frac{OC}{S} \quad (9)$$

d. Biyokütle dönüşüm oranının katsayısı:

$$Y = 1 - \frac{OC}{S} \quad (10)$$

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 ve Stokiyometrik Parametrelerin Belirlenmesi İçin Teknikler

Artılabilirlik çalışması kapsamında askıda çoğalan biyoreaktörler için kinetik ve stokiyometrik parametrelerin belirlenmesi büyük önem taşır. Bununla birlikte araştırmacının pek çok teknik arasından doğru seçimi yapabilmesi için hangi modele göre araştırma yapacağını dikkatle belirlemesi gerekmektedir. Kinetik katsayıların saptanmasında göz önünde bulundurulması gereken farklı yöntemlerin izlendiği modeller aşağıda sıralanmıştır (Grady ve ark. 1999):

- Geleneksel aktif çamur modeli ile basit çözünmüş substrat modeli
- Geleneksel aktif çamur modeli ile aktif biyokütle fraksiyonunun (fa) eksikliğinde basit çözünmüş substrat modeli
- Tekil substratlar için Kesikli Reaktörlerin Kullanılması ile Monod Kinetik Sabitlerinin Saptanması
  - a) Gerçek (Intrinsic)
  - b) Mevcut (Extant)
- Ölüm-Yenilenme Modeli ile Kompleks substrat modeli (ASM1, ASM3)

### 2.3.5. Tekil Substratlar İçin Kesikli Reaktörler Kullanılarak Monod Kinetik Parametrelerinin Bulunması

S konsantrasyonundaki inhibitör olmayan substratın, X konsantrasyonundaki aklime bakteriyel kültür ile biyolojik ayrışmasının modellenmesi için Monod denklemi yaygın şekilde kullanılmaktadır (Grady ve Lim, 1980):

$$r_s = -\frac{\hat{\mu}}{Y} \left( \frac{S}{K_s + S} \right) X \quad (11)$$

$r_s$ : substrat tüketim hızı, mg/(L.hr)

$\hat{\mu}$ : maksimum spesifik çoğalma hızı, hr<sup>-1</sup>,

$K_s$ : yarı doygunluk sabiti, mg/L,

$Y$ : gerçek çoğalma verimi, mg/mg.

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

$$r_s = -\frac{\hat{\mu}}{Y} \left( \frac{S}{K_s + S + \frac{S^2}{K_I}} \right) X \quad (12)$$

$K_I$ : 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 hızı çamur yaşındaki azalma ile birlikte artarken, aynı zamanda yürütülen ardışık kesikli deneylerle ölçülen maksimum spesifik çoğalma hızı  $\hat{\mu}$  artabilir (Sokol, 1987; Templeton ve Grady, 1988).  $K_s$ , çamur yaşındaki değişimden  $\hat{\mu}$  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 (Bultron ve Capdeville, 1993; Chudoba ve ark. 1992).

Farklı işletme koşullarında elde edilen sonuçların ve çeşitli deneysel verileri karşılaştırmanın, uygulanan farklı deneysel yöntemler nedeni ile doğru olmayacağı açıktır. Bunu uygun hale getirmek amacıyla, kesikli deneylerden sağlanan veriler genel parametreler ile ilişkilendirilmelidir. Pitter ve Chudoba' ya (1990) göre, sonuçların karşılaştırılabilir olması amacı ile uygulanabilecek ana genel parametre başlangıç substrat konsantrasyonunun ( $S_0$ ) başlangıç biyokütle konsantrasyonuna ( $X_0$ ) oranıdır. Bu oran, kesikli kültürde eksojen substrat giderimi boyunca hücre çoğalması olup olmayacağını belirler.

$S_0/X_0$  oranı 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 kültivasyonu boyunca hücre çoğalması, yavaş çoğalanlar ve hızlı çoğalanlar arasındaki oranı değiştirir. Orijinal karışık kültürün temsilcisi olan kinetik katsayıları elde etmek için tek yol düşük  $S_0/X_0$  oranlarında çalışmaktır.

Yüksek  $S_0/X_0$  oranları biyokütlenin çoğalmasının makromoleküler kompozisyonu ve hücre fizyolojisinin gelişimi ile birlikte gerçekleşmesini sağlar. Eğer oran yeterince yüksekse, biyokütle iç bileşenlerini sınırsız çoğalma için uygun düzeye getirebilecek ve böylece ölçülen kinetik parametreler biyokütlenin deney öncesi çoğalma geçmişinden bağımsız olarak gerçekleştirilecektir. Bu koşullarda belirlenen kinetikler *gerçek kinetik (intrinsic)* olarak adlandırılır, çünkü bunlar belirli bir sıcaklıkta biyokütlenin maksimum içsel aktivitesini gösterir (Grady ve ark. 1996). Genellikle 20:1'den büyük ( $KO_1$  cinsinden)  $S_0/X_0$  oranı gerçek kinetik parametreleri verecektir. Bu oranın  $\mu_{max}$  ve  $K_S$  arasındaki korelasyonu düşürdüğü ve bu parametrelerin bağımsız olarak tahmin olasılığını artırdığı da gösterilmiştir. Yüksek  $S_0/X_0$  oranlarında fizyolojik değişimlerin gerçekleşmesi nedeni ile belirlenen kinetik parametreler sürekli kültür ortamından alınan biyokütlenin gerçek özelliklerinin iyi bir göstergesi olmayabilmektedir. Örneğin, kesikli deneylerde saptanan kinetik parametreler sürekli biyoreaktörden kaynaklanan çıkış suyu konsantrasyonu için yüksek tahminler gerçekleştirebilmektedir. Bu, kısmen kullanılan  $S_0/X_0$  oranlarının biyokütlenin fizyolojisini değiştirmeye yetecek kadar yüksek olması ve biyokütlenin kinetik tepkisini değiştirmiş olmasından kaynaklanabilmektedir.

$$\frac{S_0}{X_0} > 20 \frac{g.subs.COD}{g.hücreCOD} \longrightarrow \text{GERÇEK KİNETİK}$$

$$\frac{S_0}{X_0} < 0.025 \frac{g.subs.COD}{g.hücreCOD} \longrightarrow \text{MEVCUT KİNETİK}$$

Düşük  $S_0/X_0$  oranlarında gerçekleştirilen deneyler hücre çoğalmasının çok hızlı olmasını önler ve böylece biyokütlenin alınmış olduğu ortamdaki fizyolojik durumu sağlar. Bu koşullarda belirlenen kinetik parametre değerleri, *mevcut kinetik (extant)* olarak adlandırılır ve  $e$  alt indisi ile gösterilir (Grady ve ark. 1996). Mevcut kinetik deneyleri, biyokütlenin alındığı sürekli kültür biyoreaktöründen örneğin alındığı andaki koşullar altındaki davranışlarını gösterecek kinetik parametrelerin sağlanması yönünde etkilidir. Bu nedenle *mevcut kinetik* parametrelerin, sürekli biyoreaktörlerin tekil organik bileşiklerin giderimindeki çıkış kalitesini belirlemek için *gerçek kinetik* parametrelerden daha sağlıklı olduğu düşünülmektedir. Düşük  $S_0/X_0$  deneylerinde karşılaşılan bir sorun spesifik kirletici konsantrasyonlarının düşük konsantrasyonlarda çok daha zor olmasıdır. Bu zorluk respirometri (substrat mineralizasyonuna bağlı olarak oksijen tüketiminin ölçülmesi) gibi kirleticinin biyolojik ayrışma sürecini dolaylı olarak belirleyecek yöntemlerin geliştirilmesine yol açmıştır. Respirometri, substrat tüketim deneylerine bağlı kimyasal spesifik analizlerin ağır yükünü ortadan kaldırmıştır. Ayrıca, çözünmüş oksijen (ÇO) verileri sürekli ve otomatik olarak ve az substrat konsantrasyonlarının respirasyonu, çözünmüş oksijen ölçümlerinin yüksek duyarlılığı nedeni ile kolayca belirlenerek teknik daha da basitleştirilmiştir. Son olarak respirometrik testler, biyokütle sürekli sistemden alındıktan hemen sonra uygulanabilir ve bu da fizyolojideki herhangi bir değişimi engeller.

Çevre mühendislerinin ve bilim adamlarının biyolojik arıtma sırasındaki durumu tahmin etmesi için hangi kinetik parametre setinin (*gerçek* ya da *mevcut*) daha faydalı olduğu çok net değildir. Bununla birlikte, organik kimyasalların göreceli biyolojik ayrışmalarını karşılaştırmak için *gerçek* parametreler daha kullanışlı iken, *mevcut* parametreler daha çok işletilen bir biyoreaktörde belirli bir organik

kimyasalın arıtım performansının belirlenmesinde daha etkilidir (McAvoy v.d., 1998).

Chudoba ve ark. (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. Kesikli reaktörde yüksek  $S_0/X_0$  oranları, bakteriyel toplulukta orijinal atıksu ortamından uzak büyük değişimlere neden olur ve ölçülmüş kinetikler en yavaş çoğalan bakterilerin karakteristiklerini yansıtmaya veya bakteri topluluğunun 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 ortamından farklı olmadığı varsayılır (Chudoba vd., 1991, 1992).

Bu konuda diğer bazı araştırmacılar da (Grady ve ark. 1996; Ellis ve ark. 1996) benzer olarak, orijinal arıtma ortamındaki durumu belirten kinetik çoğalma parametreleri için  $S_0/X_0$  oranlarının düşük olması gerektiğini açıklamışlardır. Arıtma ortamında yetişmiş bakteri kültürünün topluluk yapısının ve bakteriyel fizyolojik durumunun değişimini en aza indirmek amacı ile düşük  $S_0/X_0$  oranları kullanılır..

### 2.3.5.1. Gerçek Kinetik

Kesikli bir deney esnasında *gerçek kinetik* parametre değerlerini belirlemek için bakterilerin protein sentezleme ve enzim sistemlerini tam olarak geliştirmesi için yeterli miktarda substrat sağlamak gereklidir. Bu durum, KOİ cinsinden verilen başlangıç substrat- biyokütle oranının ( $S_0/X_0$ ), en az 20 olması ile sağlanabilir. 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 KOİ eşdeğeri, bu bileşiğin  $CO_2$  ve suya dönüşümünün stokiometrik dengesi yazılarak kolaylıkla bulunabilir. Biyokütlenin KOİ'si genellikle 1.42 mg KOİ /mg UAKM ya da 1.25 mg KOİ/mg AKM olarak

kabul edilir. Ayrıca, başlangıç substrat konsntrasyonu ( $S_0$ ) çoğalma hızını yaklaşık  $\mu_{\max}$ 'ta tutabilmek için  $K_s$ 'in tahmin edilen değerinden yüksek olmalıdır. Tekil substratlar için gerçek  $K_s$  değeri, 10 mg/L'den az olacağı için  $S_0$ 'ın 20 mg KOİ /L olarak seçildiği deneylerin başarılı olduğu kabul edilmiştir. Başlangıç biyokütle konsantrasyonunun sadece test kimyasalının ayrışmasından sorumlu kısım olmasına dikkat edilmelidir. Bu genellikle ikincil bir biyolojik atıksu arıtma sistemindeki toplam biyokütlenin bir kısmını oluşturacaktır. Bu yaklaşım sadece substrat-biyokütle oranı 20 olduğunda, bakteriyel çoğalmaya inhibitör etkisi olmayan kimyasallar için geçerlidir. Eğer kimyasal çoğalmayı inhibe ediyorsa Monod ifadesinde modifikasyon gereklidir (McAvoy ve ark. 1998).

Substrat ve biyokütle kesikli bir reaktöre konur ve biyolojik ayrışmanın durumu zamana göre izlenir. Üç tip veri toplanıp kullanılabilir: (1) Substrat azalması, (2) biyokütle çoğalması, (3) oksijen tüketimi. Dengeli çoğalma durumunda bu üç hız

$$\frac{r_{SS}}{\left(-\frac{1}{Y_H}\right)} = \frac{r_{SO}}{(-1)\left[-\left(\frac{1-Y_H}{Y_H}\right)\right]} = \frac{r_{XB}}{1} = r \quad (13)$$

ifadesi ile orantılıdır.

$$r_{SS}: \text{Substrat giderim hızı} = \left(\frac{dS_S}{dt}\right)$$

$$r_{SO}: \text{Oksijen tüketim hızı} = \left(\frac{dS_O}{dt}\right)$$

$$r_{XB}: \text{Biyokütle çoğalma hızı} = \left(\frac{dX}{dt}\right)$$

Geleneksel substrat giderim modeli kullanılarak kesikli bir reaktördeki substrat ve biyokütle için kütle dengesi denklemleri yazılmalı ve parametreler için kabul edilmiş değerler kullanılarak çözümü gerçekleştirilir. Eğer parametrelerin belirlenmesi için oksijen tüketim verileri kullanılacaksa,

$$(-1)S_s + (-1)[-(1 - Y_H)]S_0 + Y_H X_{B,H} = 0 \quad (14)$$

denkleminde gösterildiği gibi eşdeğer oksijen tüketim eğrisine dönüştürülür. Daha sonra teorik veri eğrisi gerçek eğrilerle karşılaştırılır ve teorik ve gerçek eğriler arasında en iyi uyum sağlanana kadar parametre verileri düzenlenir. En uygun eğriye sahip parametre değerleri, bunların en iyi tahminini verir. Monod (ve Andrews) denkleminin yapısı nedeni ile parametrelerin en iyi tahminlerini bulabilmek için sağlıklı bir eğri uydurma rutini gereklidir (Grady ve ark. 1999).

### 2.3.5.2. Mevcut Kinetik

Mevcut parametre değerlerinin biyokütlenin alındıkları çevredeki koşulları temsil etmesi nedeni ile Monod Kinetik parametrelerinin *mevcut* değerlerini belirlemek için gerekenler, *gerçek* değerleri bulmak için gerekenlerin tam tersidir. Test sırasında biyokütlenin fizyolojik durumunda gerçekleşebilecek değişimleri minimize etmek için test koşullarında  $S_0/X_0$  oranı 0.025 seçilmelidir. Başlangıç biyokütle konsantrasyonunun ( $X_0$ ) sadece test kimyasalını ayrışmasından sorumlu kısım olması gerektiği belirtilmelidir. Parametreler arasında uygun ayrımı gerçekleştirmek için başlangıç substrat konsantrasyonunun *mevcut* (extant)  $K_s$  değerine (bazen *gerçek*  $K_s$  değerinden biraz düşük olabilen) yakın olması gerekir. Bu da  $KO_2$  olarak  $S_0$ 'ın 1-2 mg  $KO_2/L$  civarında olmasını gerektirir (McAvoy v.d., 1998).

Monod (ya da Andrews) kinetik parametrelerinin *mevcut* değerlerini bulmak için gereklilikler *gerçek* değerlerini bulmak için olanların tam tersidir.  $S_0/X_0 = 0.02$ . Yine  $X_{B,0}$ 'ın sadece test bileşimini ayrıştıran biyokütle kısmını ifade ettiği unutulmamalıdır. Eklenen substrat konsantrasyonunun, mevcut biyokütlenin miktarına göre çok küçük olması nedeni ile, herhangi bir deneyde biyokütle çoğalmasında ihmal edilebilir ve böylece sadece substrat için yazılmış kütle dengesi kullanılabilir. Bu hesaplamaları bir ölçüde kolaylaştırabilir fakat sadece substrat tüketimi ya da oksijen tüketimi ile ilgili verileri toplamayı gerektirir.

*Mevcut kinetik* parametreleri belirlemek için iki farklı respirometrik yöntem mevcuttur:

1. Birincisi Lamb ve arkadaşları tarafından geliştirilen ve Chudoba ve arkadaşları tarafından yeniden düzenlenen yöntemdir. Bu yöntem bir respirometreye substratın birkaç farklı konsantrasyonda ilave edilmesi esasına dayanır. Bir enjeksiyona karşılık net oksijen tüketim hızı substrat tüketim hızı ve çoğalma hızı ile  $Y_H$  orantı faktörü olmak üzere, daha önce verilen Denklem 10'a göre orantılıdır.

OTH'yi, substratın biyolojik ayrışmasından sorumlu biyokütle konsantrasyonuna bölersek spesifik oksijen tüketim hızını elde ederiz (SOTH). SOTH enjeksiyon ile ortama verilen substrat konsantrasyonuna bağlı olan spesifik çoğalma hızının hesabında kullanılır:

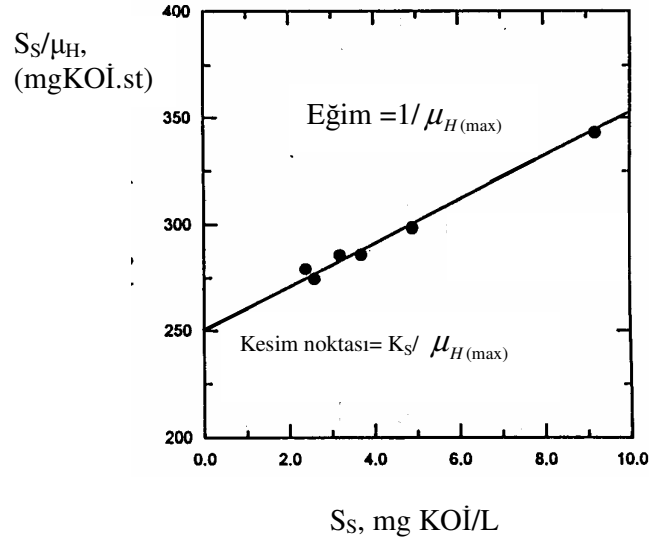
$$\mu_H = \left( \frac{Y_H}{1-Y_H} \right) (SOTH) \quad (15)$$

bir çok substrat konsantrasyonunda yapılan enjeksiyon substrat konsantrasyonunun spesifik çoğalma hızına olan etkisini gösterir. Sonuçta Monod (ya da Andrews) denklemi lineerleştirme teknikleri kullanılarak veri setine uydurulabilir. Aslında,  $\mu_{max}$  ve  $K_s$ 'in belirlenmesi için en iyi yöntem Monod ya da Andrews denkleminin nonlinear parametre tahminini uygulamaktır. Fakat eğer nonlinear parametre tahmini mümkün değilse, en iyi lineerleştirme tekniği Hanes tekniğidir.

$$\frac{S_s}{\mu_H} = \frac{K_s}{\mu_{H(max)}} + \frac{S_s}{\mu_{H(max)}} \quad (16)$$

Böylece  $S_s/\mu_H$  'a karşı  $S_s$ 'i gösteren bir grafik çizilir (Şekil 2.10) . Burada doğrunun eğimi  $1/\mu_{H(max)}$  'ı verir ve ordinatı kesen nokta da  $K_s/\mu_{H(max)}$  'i verir. Deneyin yürütülme şekli nedeni ile substrat konsantrasyonu tahmini hatasızdır, yani bağımsız değişkendir ve  $\mu_H$  tahmini hatalı olabilir (çünkü ölçülen değişken SOTH'dir). Bu

nedenle eğri oturtma amaçlı lineer en küçük kareler yöntemi kullanılabilir (Grady ve ark. 1999).



**Şekil 2.10**  $\mu_{H(max)}$  ve  $K_s$ 'in Belirlenmesi

- Diğer mevcut respirometrik teknik, *gerçek* parametre değerlerinin tahmininde olduğu gibi tek substrat enjeksiyonu ile teorik oksijen tüketim eğrisinin gözlenen oksijen tüketim eğrisine uydurulması ile gerçekleştirilir. Bununla birlikte bir önceki paragrafta belirtildiği gibi eğri oturtma rutini sadece substrat kütle dengesi denklemleri çözülmek zorunda olduğu için daha basittir. *Gerçek* teste olduğu gibi  $S_{s0}$  tahmin edilen  $K_s$  değerine daha yakın veya ondan daha büyük olmalıdır (Grady ve ark. 1999).

### 2.3.6. Kinetik Parametre Değerlendirilmesi

Kinetik parametrelerin belirlenmesi için ya spesifik çoğalma hızlarının hücre çoğalması ile orantılı bir reaksiyon hızının doğru olarak ölçülmesi gereklidir. Solunum hızı bu kriteri karşıladığı ve ölçümü kolay olduğu için kinetik analizlerde yaygın olarak kullanılır. Bu durumda maksimum spesifik solunum hızı  $v_{max}$  olarak ifade edilerek maksimum spesifik çoğalma hızından ayrılır.



### 2.3.7. İnhibisyonun Kinetik Modellenmesi

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 (Şekil2.10. )  $V_{\max}$  ve  $K_s$ 'e olan inhibitör etkilerine göre inhibisyon çeşitlerini tanımlayan parametreler Çizelge 2.7.- 2.9. arasında verilmiştir.

**Çizelge 2. 7** İnhibisyon Tiplerinin Tanımı

| İnhibitör Tipi | Vmax üzerindeki etkisi | Ks üzerindeki etkisi |
|----------------|------------------------|----------------------|
| Rekabetli      | Değişmez               | Artar                |
| Rekabetsiz     | Azalır                 | Değişmez             |
| Yarı Rekabetli | Azalır                 | Azalır               |
| Karışık        | Azalır                 | Artar                |

**KAYNAK** : Volskay, Respiration Inhibition Kinetics Assay 1988, s.109

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

| İnhibitör Tipi | Vmax üzerindeki etkisi                  | Ks 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        | $V_{\max}^* = V_{\max} / [1 + (I/K_i)]$ | $K_s^* = K_s [1 + (I/K_i)]$   |

**KAYNAK** : Volskay, Respiration Inhibition Kinetics Assay 1988, s.109

**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        | $V_{\max} / V_{\max}^* = 1 + (I/K_i)$ | $K_s^* / K_s = [1 + (I/K_i)]$        |

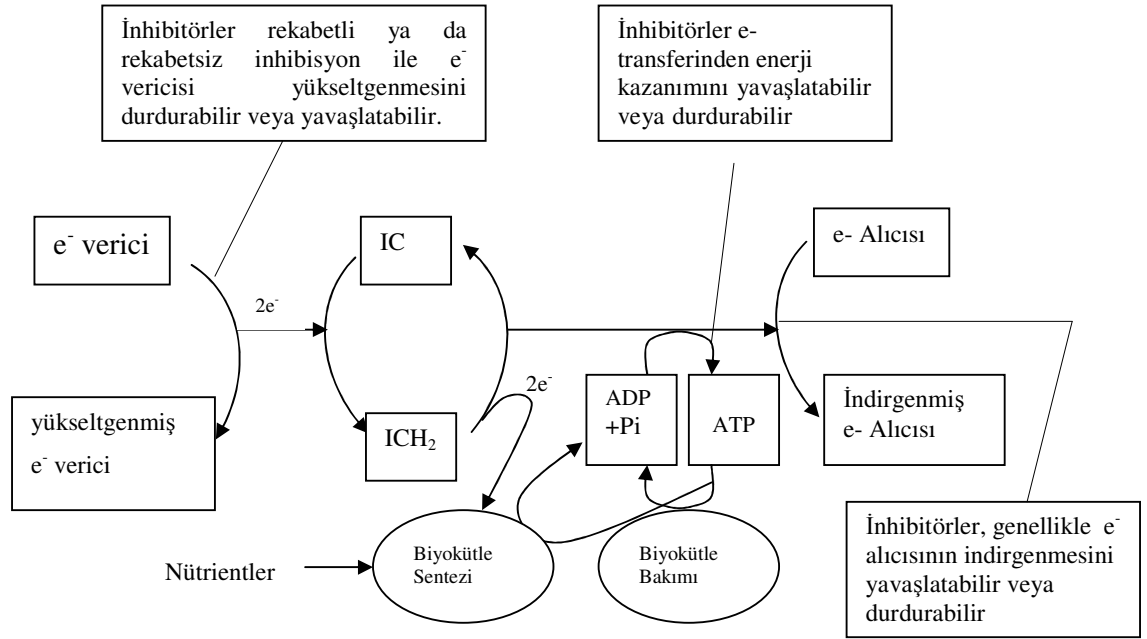
**KAYNAK** : Volskay, Respiration Inhibition Kinetics Assay 1988, s.109

Substrat tüketimi ve mikrobiyal çoğalma hızları inhibitör bileşiklerin bulunması durumunda yavaşlayabilir. Ağır metaller, pestisitler, antibiyotikler, aromatik hidrokarbonlar ve klorlu bileşikler inhibitörlere örnek olarak verilebilir. İnhibitörler, metabolik hızlarla ilgili birçok farklı olayı etkileyebilir.

Olası inhibitörlerin çeşitliliği ve bunların mikroorganizmalar üzerinde yaptığı etki, inhibisyonu oldukça karmaşık hale getirebilir. Bazı durumlarda, inhibitör substrat tüketiminde tek bir enzim aktivitesini etkiler. Böyle bir durumda, substrat tüketimi yavaşlar. Bazı durumlarda ise inhibitör, solunum gibi daha genel hücre fonksiyonlarını etkiler. Bunun sonucu olarak oluşan biyokütle azalması gibi dolaylı etkiler belirli bir substratın tüketimini azaltır. Sonuçta, hücre inhibitörün negatif etkilerini kompanse etmeye çalışırken bazı reaksiyonlar inhibisyon sonucu artar.

Şekil 2.11. inhibitörlerin elektron ve enerji akımını nasıl engellediğini gösteren bir şemadır. Bir ayrıştırıcı enzimin inhibisyonu elektron verici bir substratın başlangıçtaki oksidasyon reaksiyonları sırasında gerçekleşir. Ani etki ayrışma hızının yavaşlamasıdır. Ayrıca düşük elektron akışı biyokütle kaybına ve elektron ya da enerji (ATP) ile ilgili diğer reaksiyonların yavaşlamasına neden olur. Elektron taşınım zincirinin diğer ucunda elektron alımı reaksiyonunun inhibisyonu elektron akışını ve enerji üretimini engelleyerek biyokütle kaybına neden olur. Elektron alıcısı reaksiyonunun engellenmesi, indirgenmiş elektron taşıyıcılarının oluşmasına ve reaksiyon hızlarının artmasına neden olur (Wrenn ve Rittmann 1995, Rittmann ve McCarty 2001).

Aromatik hidrokarbonların ve klorlu bileşiklerin genellikle substrat-inhibisyonuna, başka bir deyişle Haldane ya da Andrews kinetiğine neden olur. Metan üzerinde çoğalan mikroorganizmalarca trikloroetilenin (TCE) kometabolizması rekabetli inhibisyona örnek olarak verilebilir. Aromatik hidrokarbonlar zaman zaman sitoplazmik membranı protonlar için geçirgen hale dönüştürebilir ve böylece karışık inhibisyon etkisi gösterebilir (Şekil 2.10) (Rittmann ve McCarty 2001).



**Şekil 2. 11** İnhibitörlerin elektron ve enerji akımını nasıl engellediğini gösteren illüstrasyon IC= Hücre içi elektron taşıyıcı (ör. NAD<sup>+</sup>)

**KAYNAK:** Rittmann ve McCarty, Environmental Biotechnology 2001, s.192.

#### 2.4. Ardışık Kesikli Reaktörler

Kesikli bir reaktör sürekli bir akım olmaksızın işletilen tam karışimli reaktörlerdir. Reaktörün içerisine uygun miktarda biyokütle ile bir miktar substrat konur ve var olan kirleticiler üzerinden mikroorganizmalar çoğalana kadar reaksiyonun devam etmesi beklenir. Çoğalma gerçekleşince reaksiyon koşulları değişir ve sonuçta çoğalma koşulları da farklılaşır. Kesikli prosesler esnek ve değişken akımların olduğu koşullara rahatlıkla adapte edilebilir. Üstelik elektron alıcının doğası değiştirilerek, tek bir biyoreaktör içinde nütrient giderimi de mümkün olabilir. Bu reaktörlerin işletiminde, bir işlemin diğerini izlemesi nedeni ile bunlar ardışık kesikli reaktörler olarak adlandırılır (AKR).

İlk atıksu arıtım sistemleri (hem biyolojik filtreler, hem de aktif çamur tesisleri) yarı kesikli ya da doldur-boşalt üniteler şeklinde çalışırlardı. Bu rejim kum tutucu olarak çalışan ilk çökeltim tanklarında yürütülürdü. İşletim sistemi, bir süre sonra

sürekli duruma çevrildi. Doldur-boşalt reaktörlerin, sürekli akışlı reaktörlerle değiştirilmesi, aktif çamur tesislerinin arıtım kapasitelerini artırdı ve doldur-boşalt reaktörlerin bazı başlangıç sorunlarını giderdi, bu sorunlar (Wanner 1994):

1. Bazı hassas alıcı sular için uygun olmayan giriş atıksuyuna göre yüksek deşarj akımları
2. Çökeltim esnasında kullanılan difüzörlerin tıkanması
3. Çok iş gücü gerektiren sistemin ortadan kalkması (Otomasyonun olmadığı durumlarda doldur-boşalt reaktörlerin işletim döngüleri manuel olarak idare edilebilir).

İlk uygulamalardan bu yana, doldur-boşalt reaktörler ideal piston akımı simgeleyen deneysel çalışmalarda kullanılmaktadır. Günümüzde doldur-boşalt sistemler daha çok işletim rejimleriyle açıklanan ardışık kesikli reaktörler (AKR) olarak adlandırılmaktadır. Ardışık kesikli reaktörler, günde bir ya da daha fazla olacak şekilde döngüler halinde işletilirler. Her bir döngü, ayrı zaman dilimlerinde gerçekleşen adımlardan oluşur (Wanner 1994) . Adımlar:

1. Doldurma: Arıtılacak atıksu reaktöre pompalanır. Doldurma periyodu statik, karıştırmalı ve hatta havalandırmalı olabilir.
2. Reaksiyon: Bu süreçte, doldurma tamamlandıktan sonra reaksiyonlar başlar. Reaksiyon süreci anoksik, anaerobik ya da aerobik alt süreçlerden oluşabilir.
3. Çökeltim: AKR'lerin en önemli avantajlarından biri aktif çamur ayrışımının, sakin koşullarda reaktörün tüm hacminde gerçekleşmesidir.
4. Boşaltma: arıtılmış atıksu aktif çamurdan ayrılır ve reaktörden deşarj edilir.
5. Dinlenme: Dinlenme boşaltım ve doldurma arasında geçen süreçtir ve genellikle çoklu reaktör düzenlemelerinde kullanılır. Bu periyotta fazla aktif çamur atılabilir.

Birçok ülkede ardışık kesikli reaktörler konusunda ayrıntılı çalışmalar yürütülmüştür. Günümüzde AKR'ler evsel atıksuların arıtımında olduğu kadar tarımsal atıksuların arıtımında da kullanılmaktadır. Son zamanlarda yapılan

deneylerin sonuçları, AKR'lerde  $BOI_5$  ve azotun yanı sıra fosforun da giderilebileceğini göstermiştir.

Aktif çamur sistemi olarak doldur-boşalt (kesikli) olarak işletilen AKR, son zamanlarda arıtma potansiyelini geliştirmek üzere proses modifikasyonları önerilse de, yeni bir sistem değildir. Daha önce belirtildiği gibi, 1914 ve 1920 arasında işleme alınan tüm aktif çamur sistemleri, doldur-boşalt sistemler olarak tasarlanmıştı. Sürekli akımlı proseslerin tercih edilmesinin ardından yeni teknoloji ve donanımların geliştirilmesi ile ardışık kesikli reaktörlere ilgi 1960'ların başında yeniden canlanmıştır (Orhon ve Artan 1994).

AKR prosesi, tek bir tanktan ya da bir seri paralel tanktan oluşabilir. Proses modifikasyonu temel olarak yarı-kesikli işletimini ve biyolojik dönüşüm ve çökeltimin aynı reaktör içinde gerçekleştiği durumu kapsar. Konvansiyonel aktif çamur sistemleri için en azından bir havalandırma tankı ve ayrı bir çökeltim tankı gereksinimi vardır.

AKR prosesi döngüsel bir operasyondur (Şekil 2.12). Atık tank içine beslenir ve tank içinde mevcut olan biyokütle ile karıştırılır (doldurma süresi). Biyolojik dönüşüm için yeterli zaman sağlanır (reaksiyon süresi) ve sonra mikroorganizmalar arıtılmış atıksudan ayrılır (çökeltim süresi). Doldurmadan önce, deşarjdan sonra reaktör dinlenmeye bırakılır (dinlenme süresi) (Orhon ve Artan 1994).

AKR'nin temel prensibi orijinal aktif çamur prosesinin klasik doldur-boşalt mekanizmasına benzese de, AKR'nin gelişimi çok yenidir. Yeni araştırmaların pekçoğu, AKR sisteminin konvansiyonel aktif çamura göre daha avantajlı olduğunu vurgulamaktadır. Bu araştırmaların başlıca örnekleri, doldurma/reaksiyon oranlarının etkisini çalışan Dennis ve Irvine (1979) tarafından verilmiştir farklı doldurma/boşaltma oranlarında çamur çökeltimi özelliklerinin önemli ölçüde değiştiğini göstermektedir. Hopker ve Scroeder (1979) düşük kuvvetteki besleme çözeltilerinin daha kaliteli bir çıkış suyu ile sonuçlandığını göstermiştir (Orhon ve Artan 1994).

Daha büyük akımların arıtımı ve daha iyi bir çıkış suyunun sağlanması konusunda gelecek vaat etse de AKR sistemleri henüz yeterince geliştirilmemiştir. Bu prosesin avantajlarının pek çoğu, işletim parametrelerinin esnekliğine dayanmaktadır. Sistem işletimindeki geniş seçenekler, sadece doldurma/reaksiyon süresindeki oranlar ve havalandırma modlarındaki değişikliklerle bile sabit bir reaktör hacmi ile başarılabilir (Orhon ve Artan 1994).

Ardışık kesikli reaktörün döngüsel işletimini dört ayrı periyot tanımlar:

$$T_C = T_F + T_R + T_S + T_W \quad (17)$$

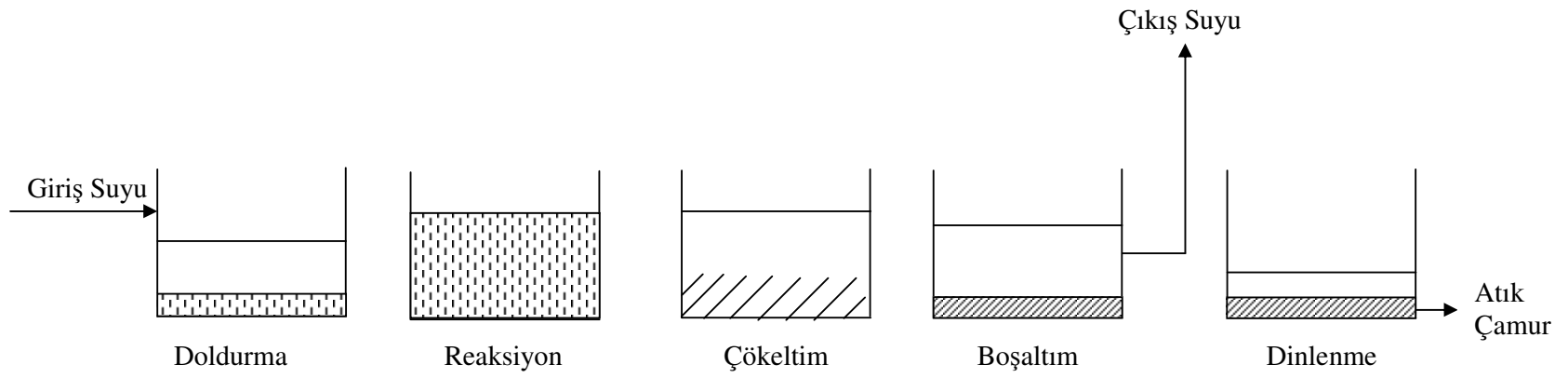
$T_C$  = Toplam döngü zamanı [T]

$T_F$  = Doldurma zamanı [T]

$T_R$  = Reaksiyon zamanı [T]

$T_S$  = Çökeltim zamanı [T]

$T_W$  = Çıkış suyunu deşarjı için dinlenme zamanı [T]



**Şekil 2. 12** Ardışık kesikli reaktörlerin döngüsel işletimi

**KAYNAK:** Orhon ve Artan, Modelling of Activated Sludge Systems 1994, s.17

Doldurma zamanı,  $T_F$ , döngüsel operasyonun önemli bir kısmıdır ve reaktör hacmini  $V_0$ 'dan  $V_F$ 'ye çevirir. Doldur-boşalt sistemlerle kıyaslandığında iki işletim parametresi daha ilave tasarımda esneklik sağlar: bir gündeki döngü sayısı,  $m$  ve kullanılan reaktörlerin sayısı,  $n$ .  $m$ 'nin seçimi bir döngüdeki dolun hacmini ( $V_F$ ) ve toplam döngü süresini tanımlar.

$$Q = mV_F \quad (18)$$

ve

$$T_C = \frac{1}{m} \quad (19)$$

Bu sistemlerde biyokimyasal reaksiyona ayrılmış toplam aktif süre,

$$T_A = T_F + T_R = T_C - (T_S + T_W) \quad (20)$$

Bunun sonucunda, etkili bir çamur yaşı ( $\theta_X^F$ ) aşağıdaki şekilde tanımlanır:

$$\theta_X^F = \frac{T_A}{T_C} \theta_X \quad (21)$$

Eğer dengeleme istenmiyorsa, birden fazla reaktör kullanılarak sürekli bir atıksu akımı alınabilir.  $n$  reaktör için gerekli doldurma zamanı  $T_F$  ağıdaki şekilde tanımlanır:

$$T_F = \frac{T_C}{n} = \frac{1}{m \cdot n} \quad (22)$$

$$T_R = T_A - T_F \quad (23)$$

Her bir reaktör için doldurma hacmi ( $V_F$ ) ve toplam reaktör hacmi ( $V_{Tn}$ ) aşağıdaki şekilde verilir:



$$V_{Tn} = \frac{V_F}{n} = Q \cdot T_F \quad (24)$$

$$V_{Tn} = \frac{V_{Fn}}{\left(1 - \frac{V_0}{V_T}\right)} = \frac{Q \cdot T_F}{\left(1 - \frac{V_0}{V_T}\right)} \quad (25)$$

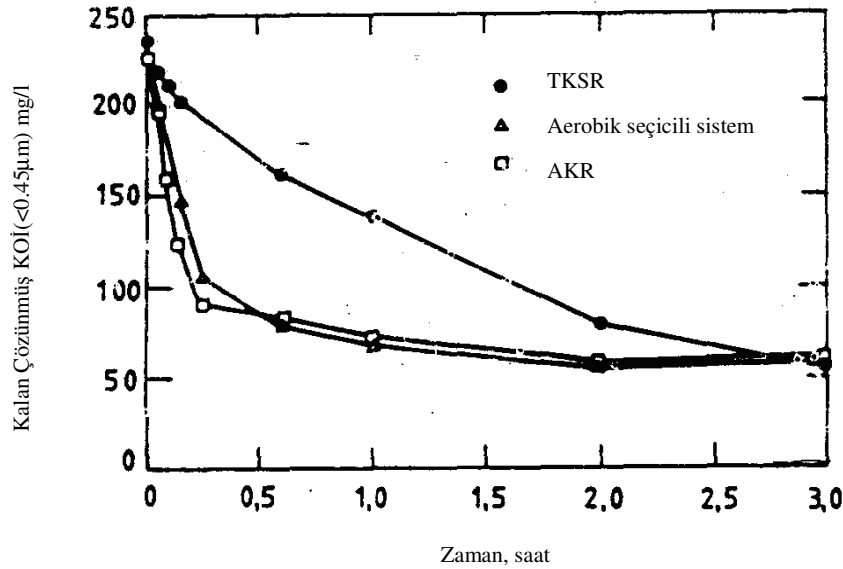
Doldurma süresinin toplam işletim döngüsel zamanı içerisinde tek ihmal edilen kısım olması durumunda ardışık kesikli reaktör, ideal piston akımlı reaktöre en yakın yaklaşımdır. Ara döngüler arasındaki substrat konsantrasyon profilleri, kesikli testlerdeki substrat profillerine benzemekle birlikte aynı biyokütle ile devam etmektedir.

Günümüzde, AKR uygulamaları daha çok  $BOI_5$  ve azotun ya da azot ile fosforun birlikte giderimine yöneliktir. Bu tür uygulamalarda kinetik seçim, anoksik/anaerobik doldurma süresinde gerçekleşen metabolik seçim ile birlikte gerçekleşmektedir. Bu durumda da kısa doldurma süresi reaktör içerisinde konsantrasyon gradyanının gerçekleşmesini ve böylece flok oluşturan bakterilerin çoğalmasını sağlamaktadır. Optimum ardışık kesikli reaktör işletim döngüsü, nütrient giderim gereksinimleri ve filamentli mikroorganizmaların çoğalmasının baskılanması arasında yer almaktadır. Ardışık kesikli reaktörlerin bu özelliği, aktif çamur sistemlerine uygulanan selektörlerle benzerdir ( Tomei 2004, Martins 2003).

#### 2.4.1. Seçici etkisi

Aktif çamur, önce beslenip daha sonra açlık etkisine maruz bırakıldığı bir işletim durumunda çoğaltılırsa, çamurun mikrobiyal yapısı çözünmüş substratı hızla alıp daha sonra açlık döneminde kullanmak üzere içsel olarak depolayacak bir yetenek geliştirerek kendisini bu duruma adapte eder. Bu durum bölmeli reaktörlerde, kesikli doldur-boşalt sistemlerinde ya da seçicili sistemde gerçekleşebilir. Bu çözünmüş substrat alımı ve depolama yeteneği, filamentli mikroorganizmaların birçoğunda flok yapıcı mikroorganizma topluluğunun bazı üyelerine göre daha düşük olması nedeni ile seçici etkisinin temelidir (Jenkins ve ark. 1993). Seçici etkisi Şekil 2.13 ve 14'te

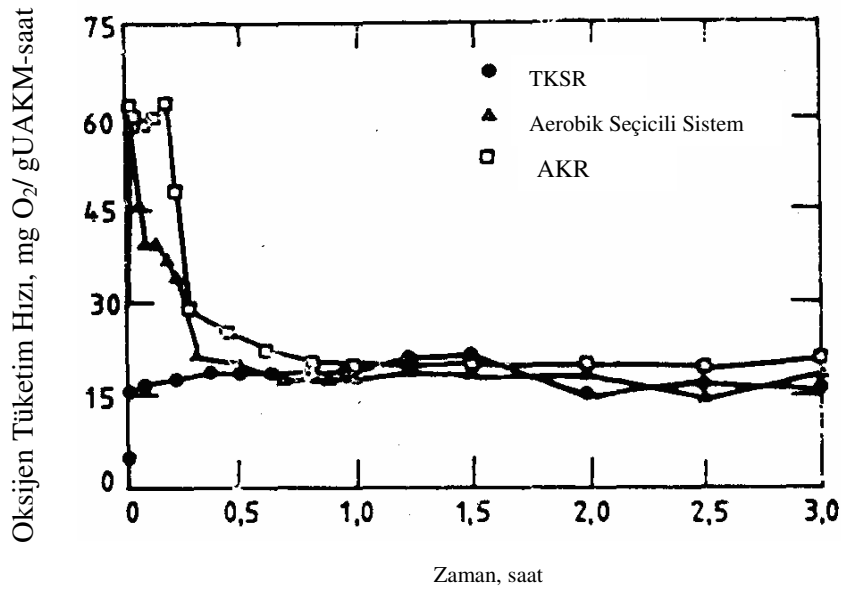
gösterilmiştir. Bu eğriler, tam karışimli sürekli bir aktif çamur tesisinden, selektörlü bir aktif çamur sisteminden ve ardışık kesikli reaktörden alınmış aktif çamurun kesikli bir deneyde çözünmüş substrat konsantrasyonunun (çözünmüş KOİ) ve solunum hızının (oksijen tüketim hızı) zamana karşı değişimini göstermektedir (van Niekerk ve ark. 1987). Seçicili sistem ve AKR'den alınmış aktif çamur, çözünmüş KOİ'yi tam karışimli bir aktif çamur tesisinden alınmış aktif çamura göre çok daha hızlı alır (Şekil 2.13). Çözünmüş oksijen tüketim hızı seçicili sistemden ve AKR'de yetiştirilen aktif çamurun hızlı çözünmüş KOİ alımı sırasında artar (Şekil 2.14). Aktif çamurun almış olduğu çözünmüş KOİ'nin toplam kütesindeki ve başlangıçtaki bu süreçte seçicili aktif çamur tarafından tüketilen çözünmüş oksijenin toplam kütesindeki azalmanın ölçümleri, çözültiden eksilen çözünmüş KOİ'nin sadece çok az bir kısmının (genellikle %25'ten daha az ve genellikle %10 gibi küçük bir değerde) oksijen tüketiminden sorumlu olduğunu göstermektedir. Bu da, çözünmüş KOİ'nin büyük çoğunluğunun yükseltgenmek yerine depolandığının göstergesidir (Jenkins ve ark. 1993).



**Şekil 2. 13** Tam karışimli sürekli reaktör (TKSR), aerobik seçicili sistem ve Ardışık kesikli reaktörden (AKR) alınan aktif çamurda kesikli substrat giderim deneyleri boyunca aktif çamur ile giderilen çözünmüş KOİ

**KAYNAK:** Niekerk ve ark., The Competitive Growth of Zooglea ramigera and Type 021N in Activated Sludge and Pure Culture- A model for low F:M Bulking 1987, s. 263.

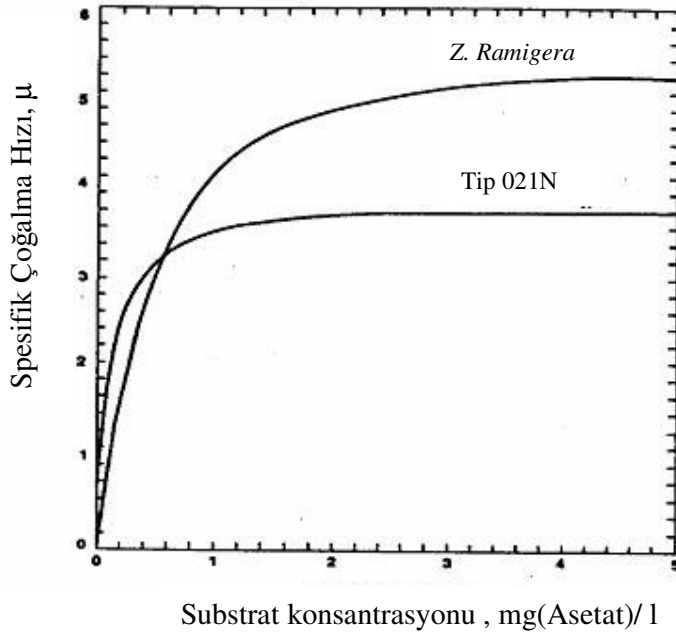
Jenkins (1993), seçici sistemler ve AKR'ler gibi substrat konsantrasyonuna sahip sistemlerin sadece bazı filamentli organizmalara karşı değil, aynı zamanda çözünmüş substratı hızla alma ve depolama yeteneğine sahip bazı organizma tiplerine karşı da seçici etki gösterdiğini bildirmektedir. Bu nedenle seçicili bir sistemde var olabilmek için, bir organizmanın yüksek çözünmüş substrat alım hızına ve büyük miktarda substrat depolama kapasitesine sahip olması gerekmektedir. Bu özellikler tam karışimli sürekli bir aktif çamur tesisinde çoğalan flok yapıcı bakterilerde bulunmamaktadır. Bu nedenle, seçicilerin ve AKR'lerin, filamentli mikroorganizmalara karşı flok yapıcıları seçtiği kadar, flok-yapıcı mikroorganizmaların tipini değiştirdiği de düşünülmelidir. Bunun kanıtı da aerobik seçicilerde ve AKR'lerde çok sayıda amorf zoogleal kolonilerin geliştiğini gösteren van Niekerk ve ark. (1987) tarafından kanıtlanmıştır. Bu koloniler sürekli tam karışimli aktif çamur tesislerinde görünmezler ve izole edildiklerinde yüksek çözünür substrat alım hızları olduğu ve yüksek substrat depolama kapasiteleri olduğu görülmüştür.



**Şekil 2. 14** Tam karışimli sürekli reaktör (TKSR), aerobik seçicili sistem ve Ardışık kesikli reaktörden (AKR) den alınan aktif çamurda kesikli substrat giderim deneyleri boyunca aktif çamurda oksijen tüketim hızı

**KAYNAK:** Niekerk ve ark., The Competitive Growth of Zooglea ramigera and Type 021N in Activated Sludge and Pure Culture- A model for low F:M Bulking 1987, s. 263.

Şekil 2.15 düşük asetat konsantrasyonlarında tip 021N'nin *Z. Ramigera* ile rekabet edebildiğini göstermektedir. van Niekerk ve ark. (1987) hangi tipte tasarlanmış karışık bir kemostat kültürde filamentli organizma tip 021N'nin bu rekabet avantajlarını kullanarak baskın olacağını göstermiştir. Çok sık olmayan aralıklı beslemede asetat uygulanırsa, *Z. Ramigera* baskın hale gelir (kabarmayan); sürekli beslemede ve sık aralıklı beslemede tip 021N baskın hale geçer (kabarma).



**Şekil 2. 15** Artan asetat konsantrasyonlarında tip 021N ve *Z. Ramigera*'nın spesifik çoğalma hızındaki değişim

**KAYNAK:** Niekerk ve ark., The Competitive Growth of Zooglea ramigera and Type 021N in Activated Sludge and Pure Culture- A model for low F:M Bulking 1987, s. 270.

Konsantrasyon gradyanına sahip bir sistemin içinde gerçekleşen enerji metabolizmasının bir başka yönü seçici etkisini değiştirmesidir. Aktif çamurda bulunan filamentli organizmalarının çoğu aerobdur. Bu nedenle, bu tür sistemlerde seçici etkisi, mikroorganizmaların substratı hızlıca alıp depolamasına bağlıdır. Bu tip seçim, *kinetik seçim* olarak adlandırılır. Seçici anoksik ya da anaerobik koşullarla düzenlenirse, kinetik seçim, *metabolik seçim* ile desteklenir. Metabolik seçim, ya denitrifiye etme, ya da hücreye ait inorganik polifosfatı hidroliz edebilme yeteneğidir. Bazı filamentli mikroorganizmaların denitrifikasyon hızı, selektörde ve AKR'de çoğalan bazı flok yapıcı bakterilerden (*Z. Ramigera*) daha düşüktür. Üstelik bu tür filamentli

mikroorganizmaların bazıları (ör. Tip 021N ve *Nocardia amarae*) *Z. Ramigera*'nın yaptığı gibi nitratı azot gazına çevirmektense, sadece nitrite indirgerler (Jenkins, 1993).

#### **2.4.2. Konsantrasyon Gradyanlı Aktif Çamur Sistemlerinin Sentetik Organik Bileşiklerin Giderimine Etkileri**

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

Ellis ve ark. (1996) yaptıkları çalışmada piston akım, 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'lerin besleme noktasının, aerobik seçicilerden tam karışimli reaktöre değiştirilmesi, değişimden önce, yüksek  $\mu_{max}$  ve  $K_s$  değerleri ile Monod kinetiğine uyan

fenol ve 4-klorofenolün değişimden sonra, biyolojik ayrışmanın önemli derecede küçük  $\mu_{max}$  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  $\mu_{max}$ ) 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 karışimli aktif çamur sistemlerine karşı konsantrasyon gradyanlı sistemlerin tercih edilebileceğini gösterir.

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 ayrıştırma 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 doyunluk katsayısı, içsel solunum hızı ve dönüşüm oranı belirlenmiştir. Çalışmada bu kinetik parametreler üzerinde ardışık kesikli reaktörün doldurma süresinin etkisi de araştırılmıştır.

Ellis ve arkadaşları 1995'te 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 kinetik katsayılar belirlenmiştir.

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

Magbanua Jr ve diğerleri 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-kisilen'in kinetik ayrışma katsayılarını belirlemiştir.

Sahinkaya 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 ( $\mu_{max}$ ), kimyasal oksijen ihtiyacı giderim verimi ve çamur aktivitesi üzerinden IC<sub>50</sub> 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.

Sahinkaya 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,  $\mu_{max}$  üzerinden belirlenen IC<sub>50</sub> 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.

Sahinkaya 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.



### 3. MATERYAL METOT

#### 3.1. Materyal

##### 3.1.1. Aktif Çamur Kültivasyonu

Laboratuar ölçekli AKR'ler Çizelge 3.1'de özellikleri verilmiş sentetik atıksu ile beslenmiştir. Sistemlerin beslendiği sentetik atıksu 1040 mg/L'lik KOİ ve C:N:P=100:5:1 oranında nutrient içermektedir.

**Çizelge 3. 1** Sentetik Atıksu Kompozisyonu

| Bileşen                               | Konsantrasyon (mg /L) |
|---------------------------------------|-----------------------|
| Pepton                                | 300                   |
| Yeast Etract                          | 300                   |
| Glikoz                                | 300                   |
| NH <sub>4</sub> Cl                    | 206                   |
| KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>       | 23.7                  |
| K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>       | 30.3                  |
| MgSO <sub>4</sub> . 7H <sub>2</sub> O | 49                    |
| CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O  | 31                    |
| FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O  | 62                    |
| ZnSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O  | 0.42                  |
| MnSO <sub>4</sub> . H <sub>2</sub> O  | 0.32                  |

##### 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'tir. 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  
Vakum Filtre Seti  
KOİ seti  
WTW Oxi 340a Oksijenmetre  
Heidolph marka Pumpdrive PD5006 Peristaltik pompa  
Heidolph marka Pumpdrive-5001 Peristaltik pompa  
Manyetik karıştırıcılar  
Etüv  
Kül Fırını  
Desikatör  
Jencons Sealpette Mikro pipet (20-200 µl)

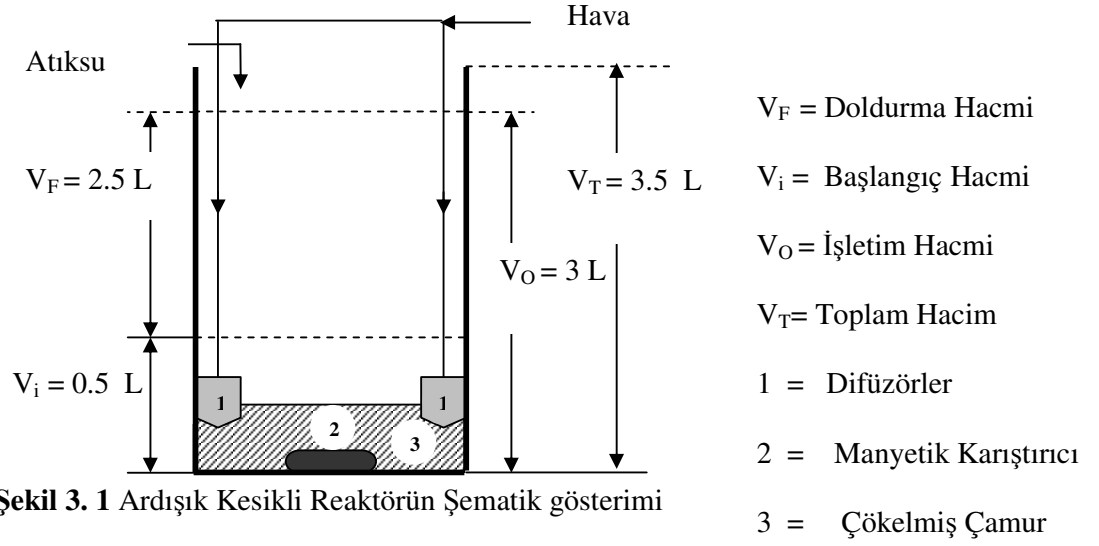
## 3.2. Metot

### 3.2.1. Deneysel Sistem

Tüm testler toplam hacmi 3.5 litre, işletim hacmi 3 litre olan laboratuvar ölçekli ardışık kesikli reaktörlerden alınan aktif çamur kültürü ile yürütülmüştür (Şekil 3.1). Çalışmanın ilk kısmında iki adet 24 saatlik doldur-boşalt döngüsüyle işletilen reaktör kullanılmıştır. Reaktörler 5 (Reaktör A) ve 8 günlük (Reaktör B) çamur yaşlarında çalıştırılmıştır (Şekil 3.2.). A ve B Reaktörlerini gösteren resim Şekil 3.2’de verilmiştir.

Sentetik atıksu laboratuvar ölçekli AKR’ler içine anlık olarak beslenmiş ve karışım havalandırma esnasında karıştırılmıştır. Karıştırma manyetik karıştırıcı ile, havalandırma ise bir hava pompası kullanılarak ince kabarcıklı difüzörler yardımı ile gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon tamamlandığında, havalandırma durdurulmakta ve

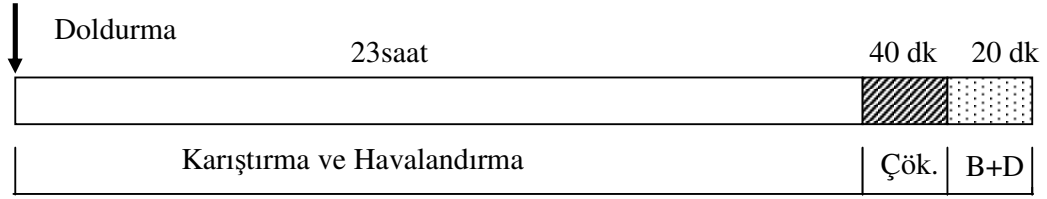
biyokütle 40 dakika süresince çökmeye bırakılmaktadır. Çökeltimin ardından arıtılan su deşarj edilmektedir (Şekil 3.3.).



Şekil 3. 1 Ardışık Kesikli Reaktörün Şematik gösterimi



Şekil 3. 2 A ve B Reaktörleri



Çök.: Çökeltim

B+D: Boşaltım ve Dinlenme

**Şekil 3. 3** Anlık olarak beslenen ardışık kesikli reaktörlerin döngüsel işletim şeması

Çalışmanın ikinci kısmında, doldurma süreleri 30 dakika (Reaktör E) , 60 dakika (Reaktör C) ve 90 dakika olan (Reaktör D) otomasyonu sağlanmış üç ayrı ardışık reaktör kullanılmıştır (Şekil 3.4.). Bu reaktörlere sentetik atıksu birer peristaltik pompa yardımı ile belirtilen doldurma süreleri boyunca işletme hacmi 3.0 L olacak şekilde beslenmiştir. Besleme süresince aktif çamur-sentetik atıksu karışımı karıştırılmaya ve havalandırılmaya devam edilmiştir. Doldurma sona erdikten sonra karıştırma ve havalandırma sürmüştür. Karıştırma manyetik karıştırıcı ile, havalandırma ise bir hava pompası kullanılarak ince kabarcıklı difüzörler yardımı ile gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon tamamlandığında, havalandırma durdurulmakta ve biyokütle çökelmeye bırakılmaktadır. Çökeltimin ardından artılan su deşarj edilmektedir. Ardışık bu döngünün sağlanması amacı ile gerekli otomasyon sistemi kurulmuştur. Reaktör C, D ve E'ye ait döngüsel işletim şemaları Şekil 3.5.'te verilmektedir.

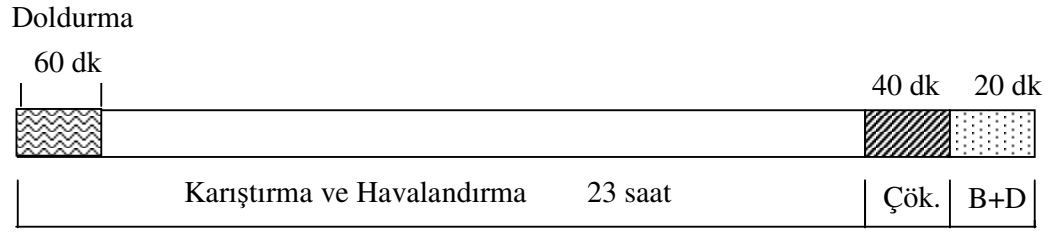


**Şekil 3. 4** Otomasyonu Sağlanmış Ardışık Kesikli Reaktör

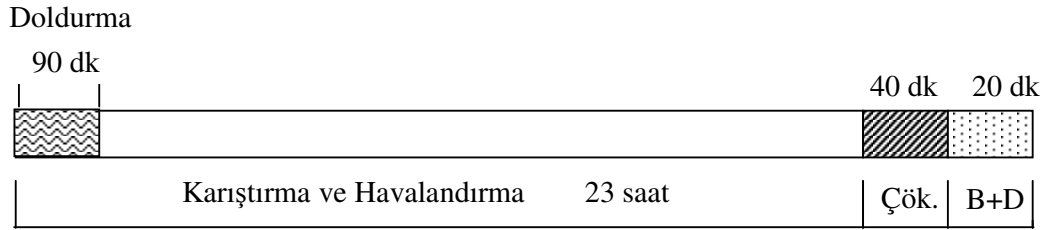
Laboratuar ölçekli sistemler kararlı hale gelmeleri için en az çamur yaşının üç katı süre ile işletilmiştir. Çamur tam karıştırma ve havalandırma periyodunda 5 ve 8 günlük çamur yaşını sağlayacak şekilde atılmıştır.

Reaktörlerde pH ve çözülmüş oksijen konsantrasyonu günde iki kez ölçülmüş ve istenen seviyeye göre ayarlanmıştır. Çalışma boyunca pH ve çözülmüş oksijen konsantrasyonu  $7.5 \pm 0.5$  and  $2 \pm 0.5$  mg/L seviyelerinde tutulmuştur.

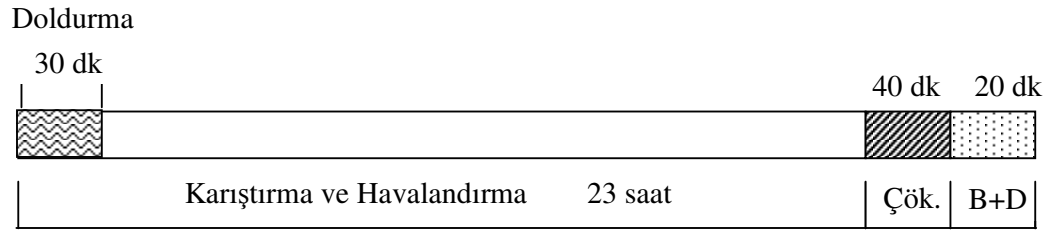
Laboratuar ölçekli sistemlerin performansını izlemek için çıkış suyunda kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), askıda katı madde (AKM) ve çamur hacim indeksi (ÇHI) testleri rutin olarak yapılmıştır.



( a )



( b )



( c )

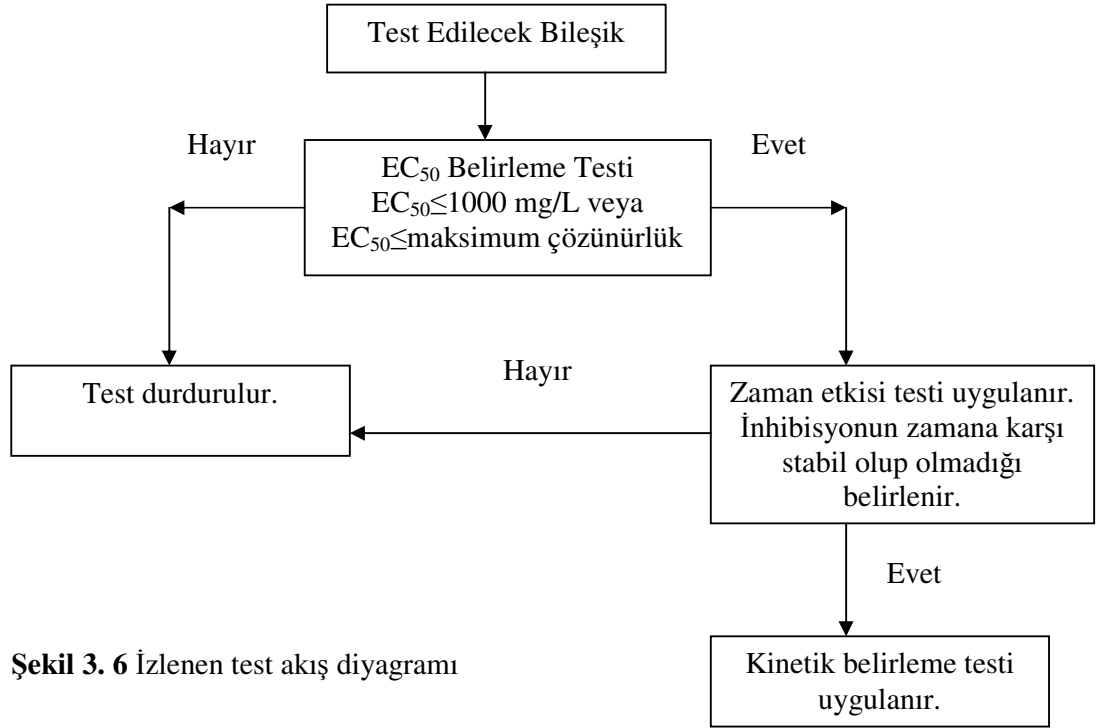
**Şekil 3. 5** Farklı doldurma sürelerine sahip ardışık kesikli reaktörlerin döngüsel işletim şeması ( ( a ) Reaktör C, ( b ) Reaktör D, ( c ) Reaktör E )

### 3.2.2. Deneysel Yöntem

Çalışmada kullanılan temel yöntem kısaca şu şekildedir. Belirli bir biyojenik substrata akliye 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 solunum 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 (Chech ve diğ., 1985; Chudoba ve ark. 1985)

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  $K_{S_{obs}}$  (inhibitör konsantrasyonunun fonksiyonu olarak oksijen tüketim hızı ve yarı doygunluk sabiti) belirlemek 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 diğ., 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 3.8.).



Şekil 3. 6 İzlenen test akış diyagramı

**I. EC<sub>50</sub> Belirleme Testi:** Bileşikler bir sonraki testi garanti edecek düzeyde yeterli inhibisyona sahip olup olmadıklarını belirlemek üzere test edilmiştir. Bu nedenle tüm bileşikler daha ileri bir analiz yapmaya değecek kadar inhibitif özelliğe sahip olup olmadıklarını görmek üzere basit bir eleme testinden (EC<sub>50</sub> Belirleme Testi) geçirilmiştir. 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 diğ, 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<sub>50</sub>, EC<sub>25</sub> ve EC<sub>75</sub> reaktörleri) ve yokluğunda (kontrol reaktörü) yürütülür. EC<sub>50</sub> belirleme testi sırasında elde edilen veriler kullanılacak konsantrasyonun seçiminde yardımcı olur.

### 3.2.2.1. EC<sub>50</sub> Belirleme Testi

Seçilen organik bileşiklerin %50 inhibisyona neden olan konsantrasyonunu (EC<sub>50</sub>) belirleme testi Volskay ve arkadaşlarının önerdiği OECD Metod 209'un (OECD, 1987) bir modifikasyonudur. Bu test uçucu bileşiklerin kaybını minimize eder. Laboratuvar ölçekli olarak iki farklı çamur yaşında işletilen ardışık kesikli reaktörlerden 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 (Şekil 4) içerisine sırası ile yaklaşık KOİ cinsinden 75 mg/L hücre ve 375 mg/L substrat (OECD stok çözeltisi) sağlayacak şekilde uygun miktarlarda ilave edilmiştir. Test bileşiğinin ilavesinden önce, kararlı 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 oksijen tüketim hızı belirlenir. Test şişesinden elde edilen hız, kontrol şişesindeki hızın yüzdesi olarak ifade edilir.

OECD stok çözeltisi içeriği litre başına şu miktarlardadır: peptone, 16 g; beef extract, 11 g; üre, 3 g; NaCl, 0.7 g; CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O, 0.4 g; MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O, 0.2 g; ve K<sub>2</sub>

HPO<sub>4</sub>, 28 g. K<sub>2</sub> HPO<sub>4</sub> konsantrasyonu, test boyunca şişedeki tamponlama kapasitesini arttırmak için OECD metodunda önerilen miktarın 10 katı kadar arttırılmıştır (Volskay ve ark 1988).

### 3.2.2.2. 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, EC<sub>50</sub> belirleme testinde sentetik organik bileşiğin yaklaşık %50 inhibisyon veren konsantrasyonda bulunduran bir respirometreye, 2-3 saatlik periyotta düşük konsantrasyonda biyojenik substratın (0.2 mg/L 20 kez) enjekte edilmesi ile test edilir. Kontrol ve test respirometreleri için ortalama bir eksojen oksijen tüketim 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 istatistiki 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.

### 3.2.2.3. Kinetik Belirleme Testi (RIKA)

Laboratuar ölçekli ardışık kesikli reaktörlerden 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. Oksijen tüketim 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 EC<sub>50</sub> 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.

İçsel 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, aktif olarak bir substratı metabolize eden bakterinin inhibitöre maksimum duyarlılığı göstermesi için gereklidir. Temas süresi sona erdiğinde ve son biyojenik substrat enjeksiyonunun ardından içsel solunum sağlandığında, RIKA veri dozlaması başlar.  $V_{max}$  ve  $K_s$ 'in belirlenmesi için yeterli biyojenik substrat konsantrasyonunun enjeksiyonu gereklidir.

Inhibisyon 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,  $V_{max}$  ve  $K_s$  değerleri Monod denkleminin Sigma Plot 8'de mevcut program ile  $V$ 'ye karşı  $S_s$  verilerine nonlinear eğri uydurma programı ile oturtulur.

**Çizelge 3. 2** Bütirik asit enjeksiyon miktarları ve sırası

| Enjeksiyon Sırası | Respirometredeki Bütirik Asit Konsantrasyonu (mg/L) |
|-------------------|---|
| 1                 |   |
| 2                 | 0.15  |
| 3                 | 0.4   |
| 4                 | 0.2   |
| 5                 | 0.05  |
| 6                 | 0.25  |
| 7                 | 1.0   |
| 8                 | 0.1   |
| 9                 | 0.3   |
| 10                | 0.15  |
| 11                | 0.2   |
| 12                | 0.25  |
| 13                | 0.1   |
| 14                | 0.3   |
| 15                | 0.05  |
| 16                | 0.4   |
| 17                | 1.0   |
|                   | 4.0   |

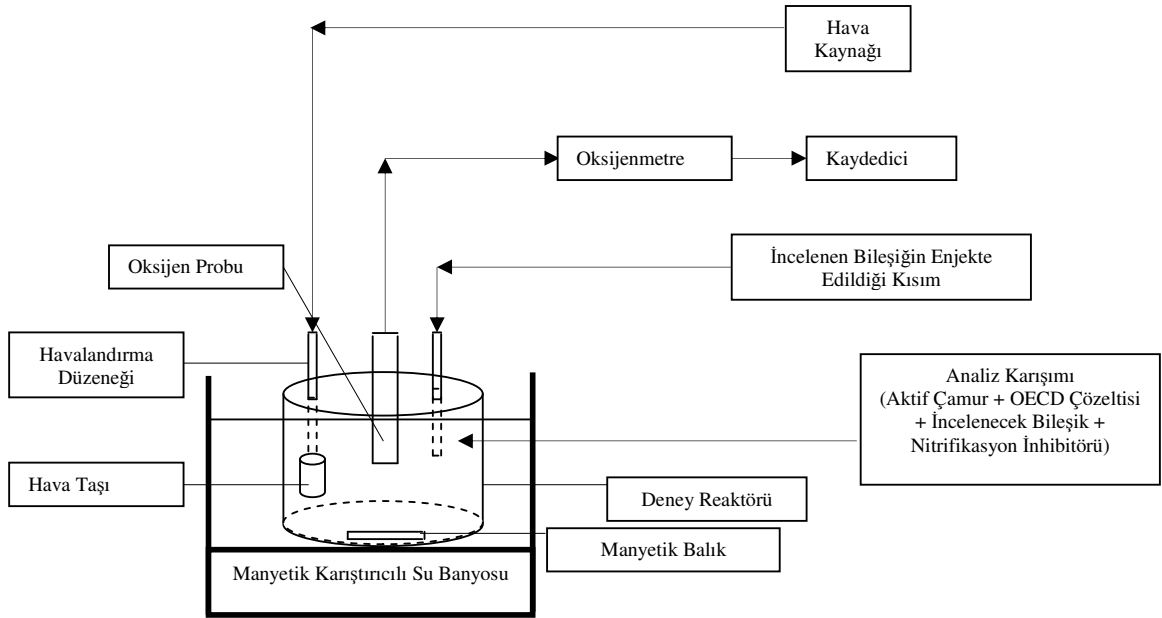
### 3.3. Doğrusal Olmayan En Küçük Kareler Yöntemi İle Eğri Oturtma

Herhangi bir doğrusallaştırma tekniği kullanımından kaynaklanabilecek bir hata nedeni ile, Sigma plot 8.0 programı yardımı ile, bir en küçük kareler yöntem ile eğri oturtma uygulanmış ve  $V_{max}$ ,  $V_{max}^*$ ,  $K_S$  ve  $K_S^*$  değerleri bununla belirlenmiştir.

### 3.4. Analitik Yöntemler

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

Respirometrik ölçümler, plastik kapağı ve bu kapakta havalandırma,  $\text{CO}$  probu girişi ve biyojenik substrat enjeksiyonu için uygun delikler bulunan 500 mL cam respirometre şişelerinde gerçekleştirilmiştir. Tüm respirometrik testler, manyetik karıştırıcılı bir su banyosu içerisinde  $25^{\circ}\text{C}$  sabit sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Respirometri deneyi düzeneği Şekil 3.7. 'de gösterilmiştir.



Şekil 3. 7 Respirometrik Metot Deney Düzeneği

#### 4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Fenol, 2-klorofenol, 2,4-diklorofenol, 1,2,4-triklorobenzen ve asenaften bileşiklerini içeren atıksuların ardışık kesikli reaktörlere olabilecek etkilerini incelemek üzere beş farklı laboratuvar ölçekli ardışık kesikli reaktör işletilmiştir. Sistemlerin işletmeye alınması ve deneylerin yürütülmesi sürecini kapsayan yaklaşık 650 gün boyunca, önce anlık olarak beslenen fakat 5 ve 8 gün olmak üzere farklı çamur yaşlarına sahip iki AKR, daha sonra ise 30, 60 ve 90 dakikalık doldurma sürelerine sahip üç ardışık kesikli reaktör işletilmiştir. Bu sistemler sırası ile A, B, E, C ve D olarak adlandırılmıştır. Sistemlerde AKM, KOİ, ÇHI düzenli aralıklarla ölçülerek sistem performansları izlenmiştir.

Deneylerin ilk aşamasında, test bileşiklerinin laboratuvar ölçekli AKR'lerde kültive edilen mikrobiyal kütleye olan toksisite etkileri belirlenmek üzere  $EC_{50}$  değerleri saptanmıştır. Testler her bir bileşik için en az 4 kez tekrar edilmiş ve daha sonra bu tekrar deneylerinden  $EC_{50}$  değerleri belirlenmiştir.

##### 4.1. Toksisite Belirleme Testleri

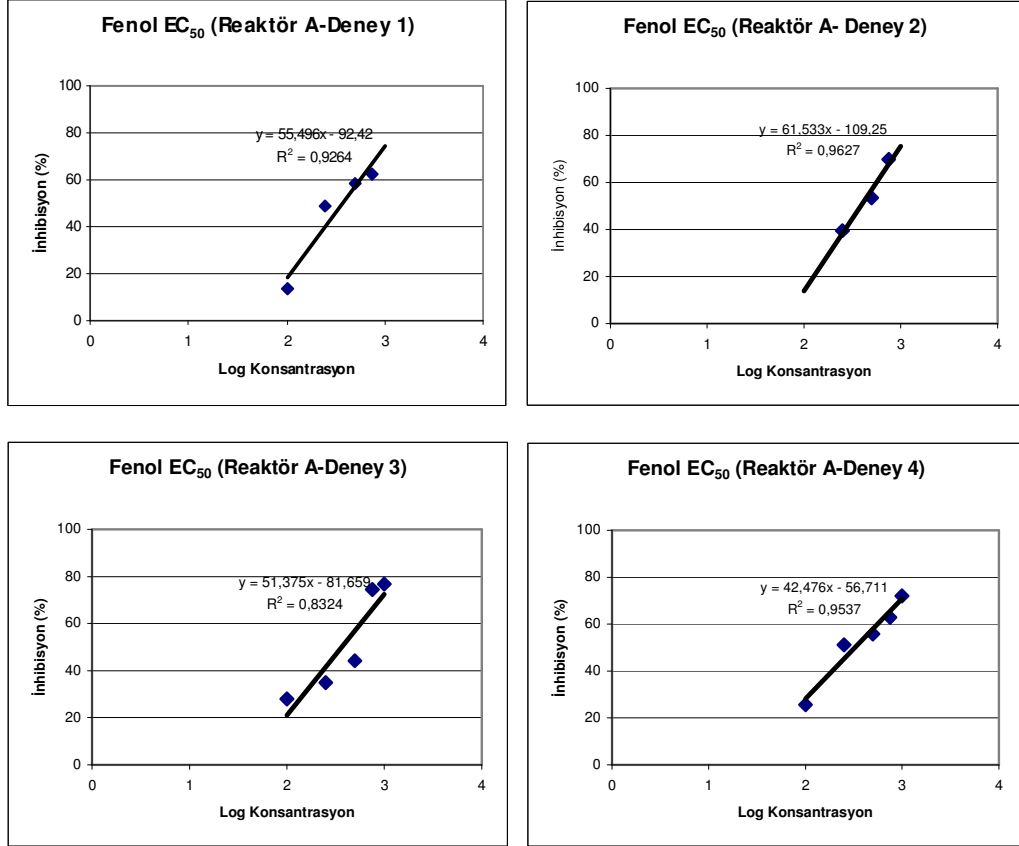
Her bir sentetik organik bileşiğin,  $EC_{50}$  değerlerini bulmak üzere yapılan deneyler her bir reaktör için 4 kez tekrarlanmıştır.

##### 4.1.1 Farklı Çamur Yaşlarında Toksisite Belirleme Testleri

Çamur yaşı 5 gün olan Reaktör A ve 8 gün olan Reaktör B için  $EC_{50}$  belirleme deneyleri sonucunda elde edilen grafikler ve bulguları gösteren çizelgeler aşağıda verilmiştir.

#### 4.1.1.1. Reaktör A – EC<sub>50</sub> Deneysel Bulguları

##### Fenol

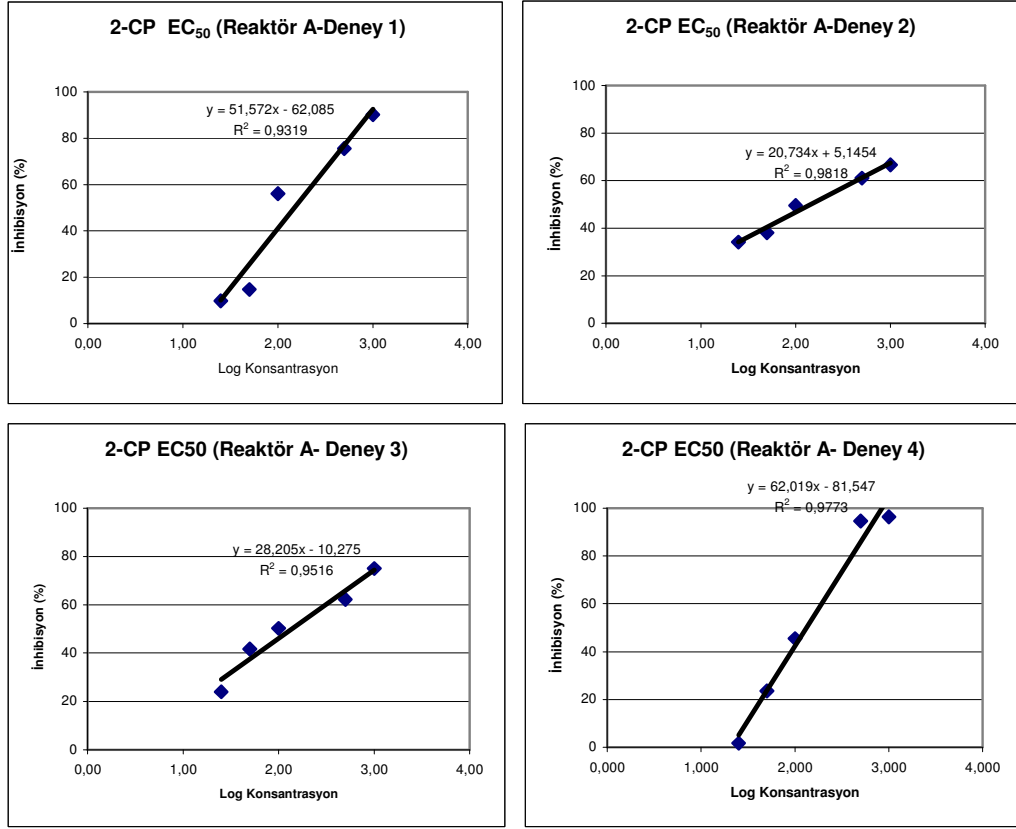


Şekil 4. 1 A Reaktöründe Fenole ait EC<sub>50</sub> grafikleri

Çizelge 4. 1 A Reaktöründe Fenole ait EC<sub>50</sub> Deneysel Sonuçları

| Sistem A Fenol EC <sub>50</sub> |                         |
|---------------------------------|-------------------------|
| Deneysel No                     | EC <sub>50</sub> (mg/L) |
| 1                               | 368.40                  |
| 2                               | 387.30                  |
| 3                               | 365.00                  |
| 4                               | 325.30                  |
| <b>Ortalama</b>                 | <b>361.50</b>           |
| <b>Standart Sapma</b>           | <b>26.05</b>            |
| <b>Varyans</b>                  | <b>678.65</b>           |

## 2- Klorofenol



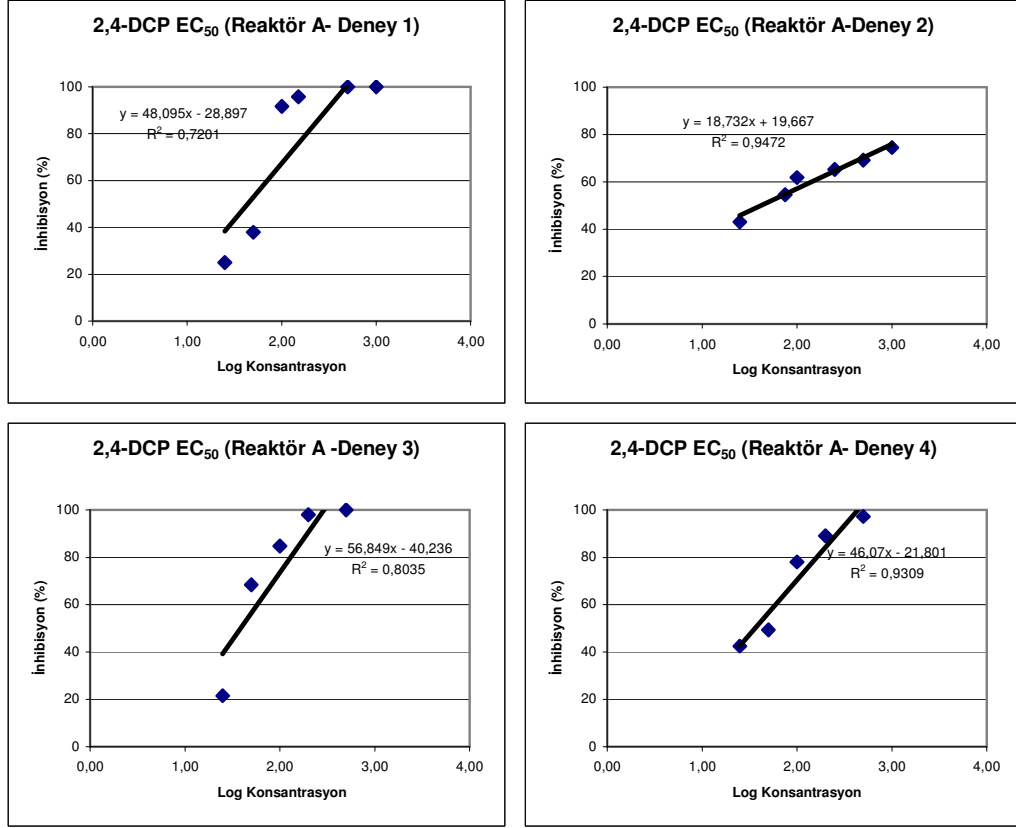
Şekil 4. 2 A Reaktöründe 2-CP'ye ait EC<sub>50</sub> grafikleri

Çizelge 4. 2 A Reaktöründe 2-CP'ye ait EC<sub>50</sub> Deneysel Sonuçları

| Sistem A 2-CP EC <sub>50</sub> |                         |
|--------------------------------|-------------------------|
| Deneysel No                    | EC <sub>50</sub> (mg/L) |
| 1                              | 149.060                 |
| 2                              | 145.680                 |
| 3                              | 137.100                 |
| 4                              | 132.150                 |
| <b>Ortalama</b>                | 140.998                 |
| <b>Standart Sapma</b>          | 7.754536                |
| <b>Varyans</b>                 | 60.13282                |



## 2,4 Diklorofenol

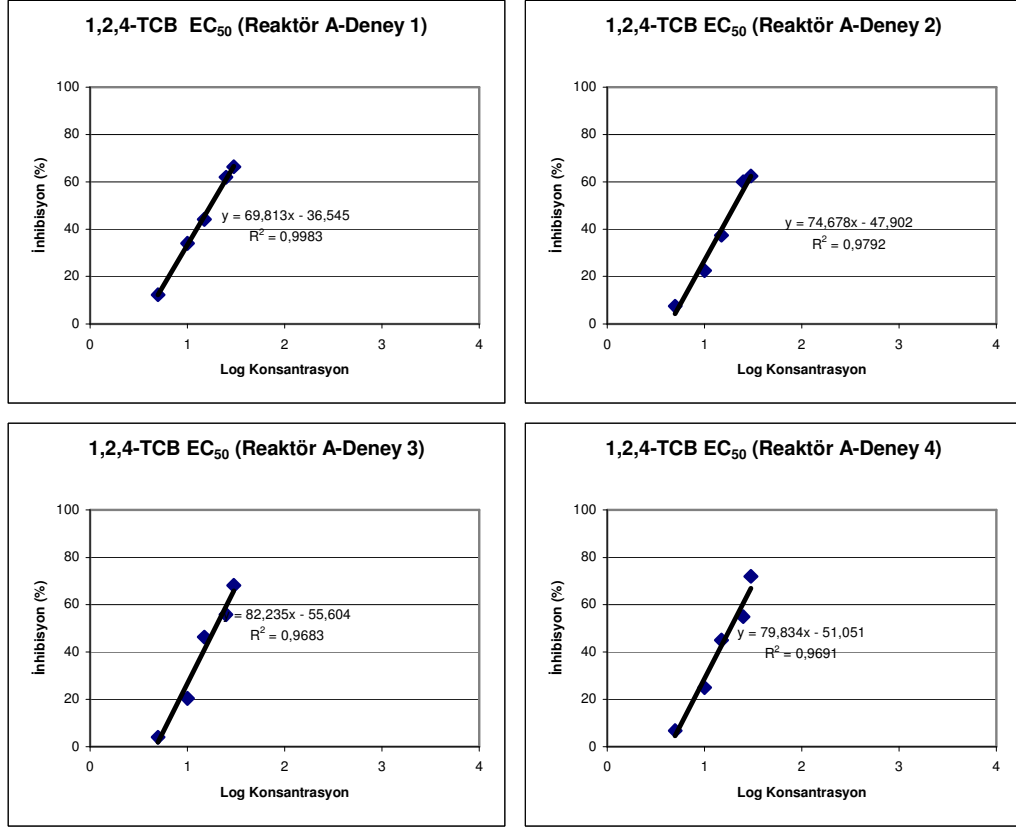


Şekil 4. 3 A Reaktöründe 2,4-DCP'ye ait EC<sub>50</sub> grafikleri

Çizelge 4. 3 A Reaktöründe 2,4-DCP'ye ait EC<sub>50</sub> Deneý Sonuçları

| Sistem A 2,4-DCP EC <sub>50</sub> |                         |
|-----------------------------------|-------------------------|
| Deneý No                          | EC <sub>50</sub> (mg/L) |
| 1                                 | 43.690                  |
| 2                                 | 41.620                  |
| 3                                 | 38.660                  |
| 4                                 | 36.180                  |
| <b>Ortalama</b>                   | 40.038                  |
| <b>Standart Sapma</b>             | 3.2976                  |
| <b>Varyans</b>                    | 10.8743                 |

## 1,2,4-Triklorobenzen

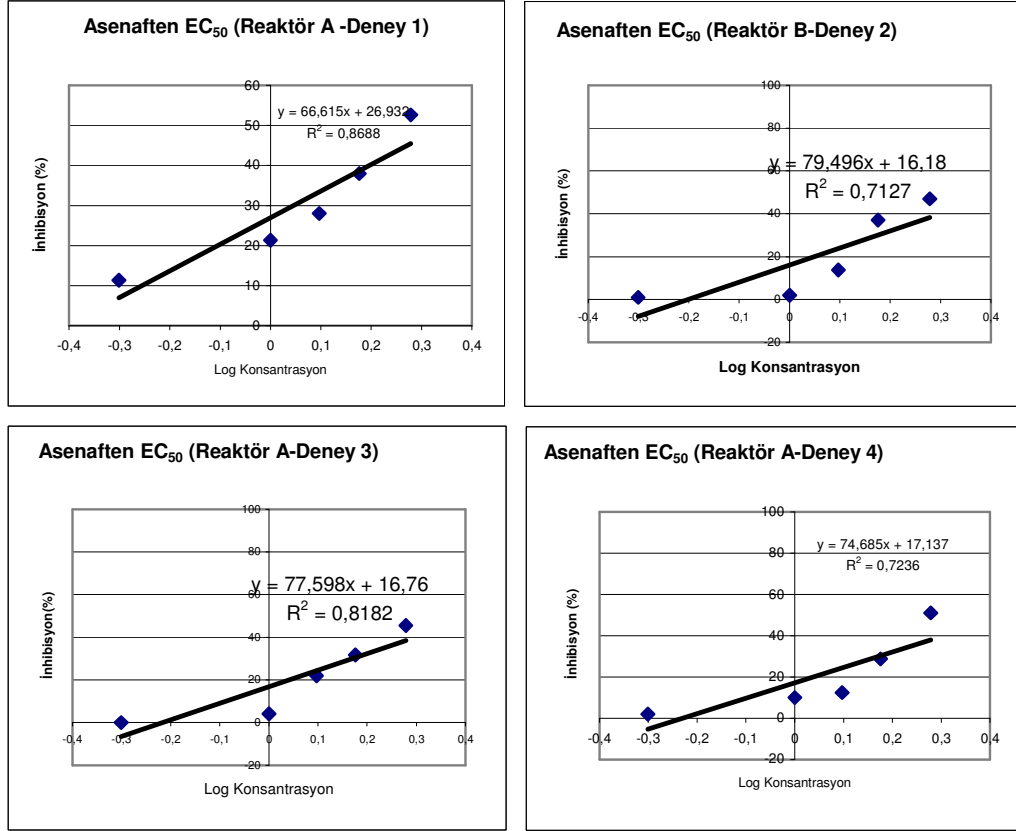


Şekil 4. 4 A Reaktöründe 1,2,4-TCB' ye ait EC<sub>50</sub> grafikleri

Çizelge 4. 4 A Reaktöründe 1,2,4-TCB' ye ait EC<sub>50</sub> Deney Sonuçları

| Sistem A 1,2,4-TCB EC <sub>50</sub> |                         |
|-------------------------------------|-------------------------|
| Deney No                            | EC <sub>50</sub> (mg/L) |
| 1                                   | 17.30                   |
| 2                                   | 20.46                   |
| 3                                   | 19.24                   |
| 4                                   | 18.44                   |
| <b>Ortalama</b>                     | 18.86                   |
| <b>Standart Sapma</b>               | 1.33                    |
| <b>Varyans</b>                      | 1.77                    |

## Asenaften



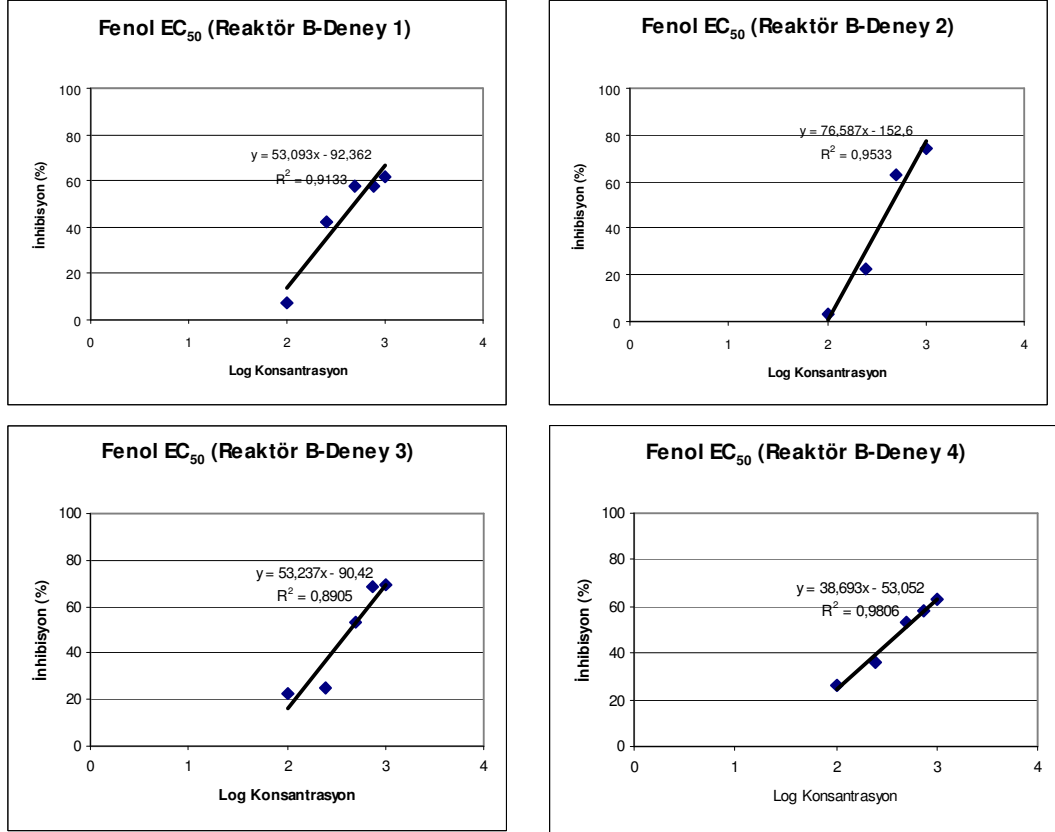
Şekil 4. 5 A Reaktöründe Asenaftene ait EC<sub>50</sub> grafikleri

Çizelge 4. 5 A Reaktöründe Asenaftene ait EC<sub>50</sub> Deney Sonuçları

| Sistem A Asenaften EC <sub>50</sub> |                         |
|-------------------------------------|-------------------------|
| Deney No                            | EC <sub>50</sub> (mg/L) |
| 1                                   | 2.21                    |
| 2                                   | 2.66                    |
| 3                                   | 2.68                    |
| 4                                   | 2.75                    |
| <b>Ortalama</b>                     | 2.58                    |
| <b>Standart Sapma</b>               | 0.25                    |
| <b>Varyans</b>                      | 0.06                    |

### 4.1.1.2. Reaktör B – EC<sub>50</sub> Deneysel Bulguları

#### Fenol

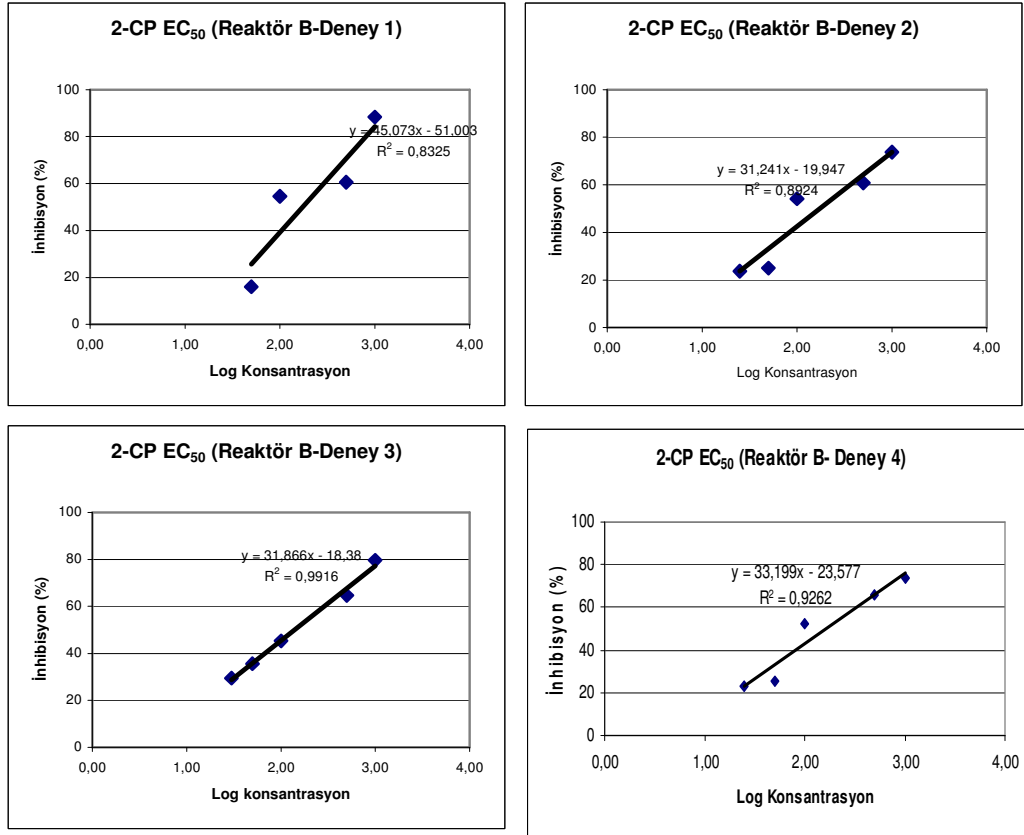


Şekil 4. 6 B Reaktöründe Fenole ait EC<sub>50</sub> grafikleri

Çizelge 4. 6 B Reaktöründe Fenole ait EC<sub>50</sub> Deneysel Sonuçları

| Sistem B Fenol EC <sub>50</sub> |                         |
|---------------------------------|-------------------------|
| Deneysel No                     | EC <sub>50</sub> (mg/L) |
| 1                               | 480.14                  |
| 2                               | 442.00                  |
| 3                               | 434.15                  |
| 4                               | 461.00                  |
| <b>Ortalama</b>                 | 454.32                  |
| <b>Standart Sapma</b>           | 20.57                   |
| <b>Varyans</b>                  | 423.30                  |

## 2- Klorofenol

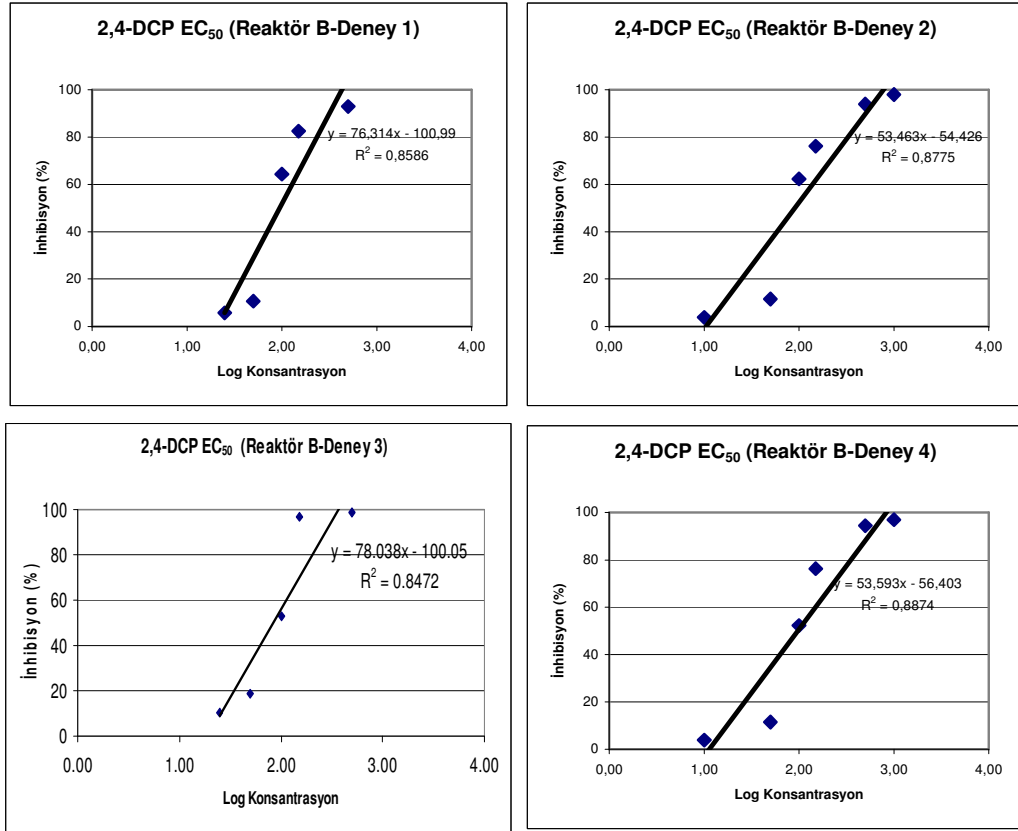


Şekil 4. 7 B Reaktöründe 2-CP'ye ait EC<sub>50</sub> grafikleri

Çizelge 4. 7 B Reaktöründe 2-CP'ye ait EC<sub>50</sub> Deney Sonuçları

| Sistem B 2-CP EC <sub>50</sub> |                         |
|--------------------------------|-------------------------|
| Deney No                       | EC <sub>50</sub> (mg/L) |
| 1                              | 174.130                 |
| 2                              | 173.360                 |
| 3                              | 139.910                 |
| 4                              | 164.520                 |
| <b>Ortalama</b>                | 162.980                 |
| <b>Standart Sapma</b>          | 15.9861                 |
| <b>Varyans</b>                 | 255.5545                |

## 2,4 Diklorofenol

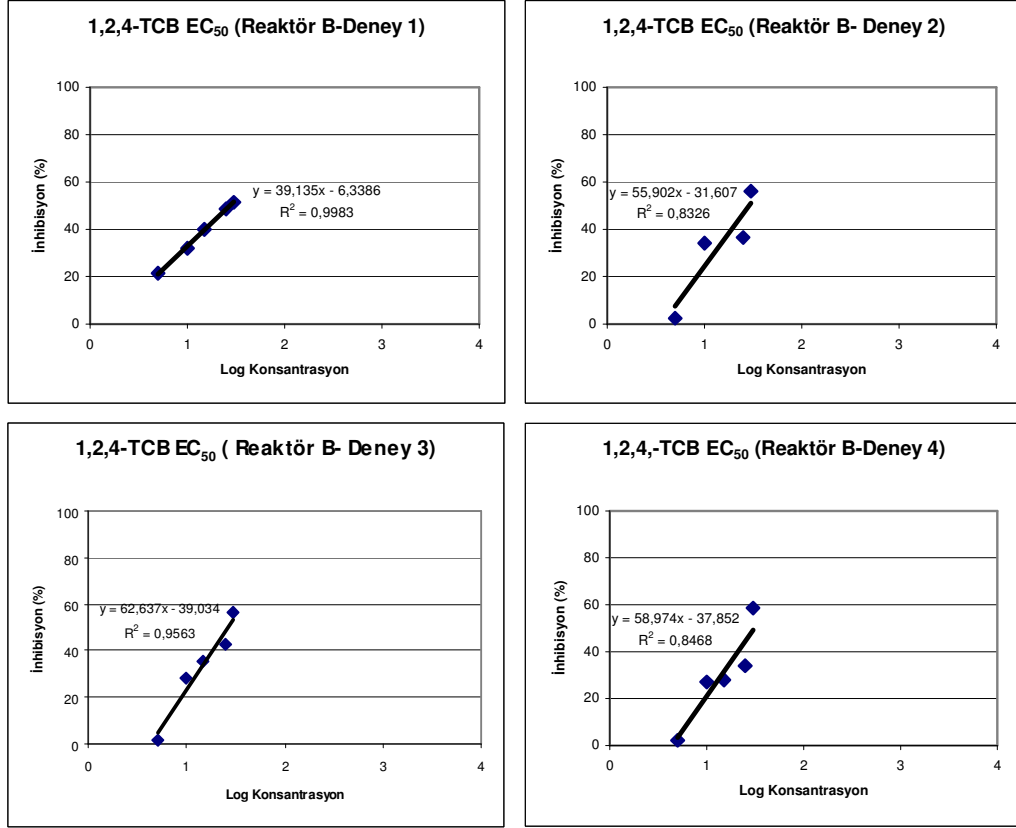


Şekil 4. 8 B Reaktöründe 2,4-DCP'ye ait EC<sub>50</sub> grafikleri

Çizelge 4. 8 B Reaktöründe 2,4-DCP'ye ait EC<sub>50</sub> Deney Sonuçları

| Sistem B 2,4-DCP EC <sub>50</sub> |                         |
|-----------------------------------|-------------------------|
| Deney No                          | EC <sub>50</sub> (mg/L) |
| 1                                 | 95.178                  |
| 2                                 | 89.790                  |
| 3                                 | 83.710                  |
| 4                                 | 96.690                  |
| <b>Ortalama</b>                   | 91.342                  |
| <b>Standart Sapma</b>             | 5.8871                  |
| <b>Varyans</b>                    | 34.6574                 |

## 1,2,4 Triklorobenzen

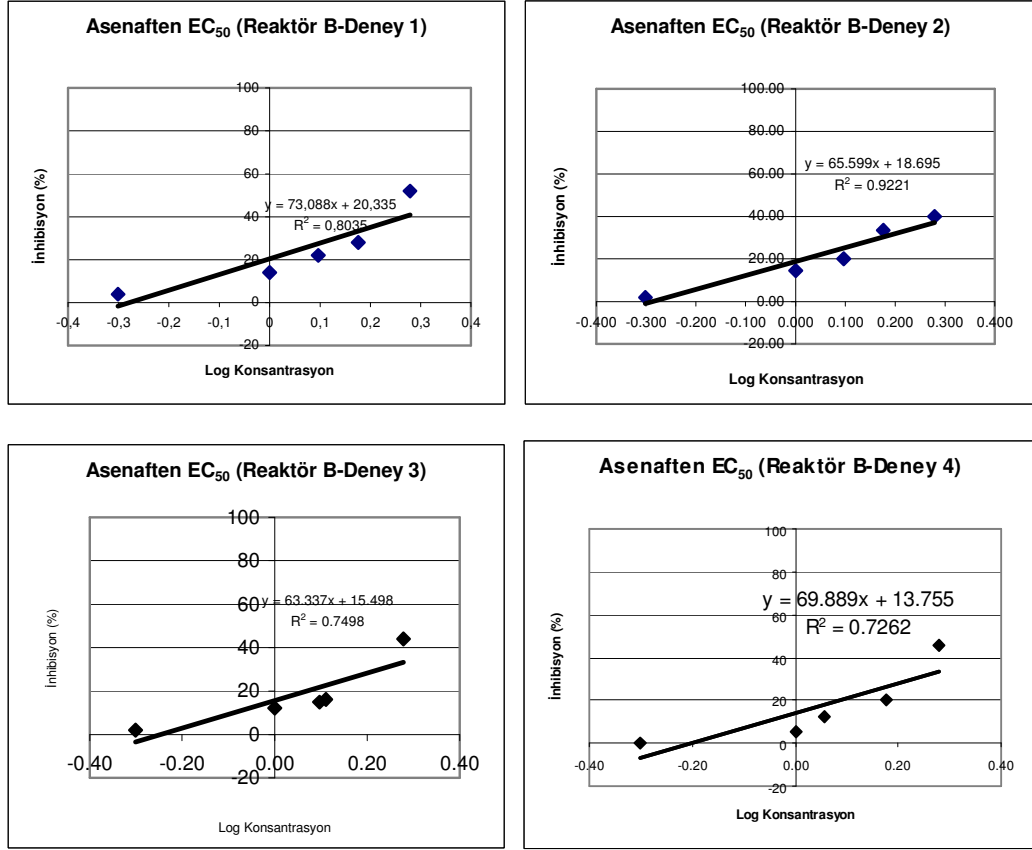


Şekil 4. 9 B Reaktöründe 1,2,4-TCB'ye ait EC<sub>50</sub> grafikleri

Çizelge 4. 9 B Reaktöründe 1,2,4-TCB'ye ait EC<sub>50</sub> Deney Sonuçları

| Sistem B 1,2,4-TCB EC <sub>50</sub> |                         |
|-------------------------------------|-------------------------|
| Deney No                            | EC <sub>50</sub> (mg/L) |
| 1                                   | 27.51                   |
| 2                                   | 28.82                   |
| 3                                   | 26.38                   |
| 4                                   | 30.88                   |
| <b>Ortalama</b>                     | 28.40                   |
| <b>Standart Sapma</b>               | 1.93                    |
| <b>Varyans</b>                      | 3.73                    |

## Asenaften



Şekil 4. 10 B Reaktöründe Asenaftene ait EC<sub>50</sub> grafikleri

Çizelge 4. 10 A Reaktöründe 2,4-DCP'ye ait EC<sub>50</sub> Deney Sonuçları

| Sistem B Asenaften EC <sub>50</sub> |                         |
|-------------------------------------|-------------------------|
| Deney No                            | EC <sub>50</sub> (mg/L) |
| 1                                   | 2.54                    |
| 2                                   | 3.00                    |
| 3                                   | 3.50                    |
| 4                                   | 3.30                    |
| <b>Ortalama</b>                     | 3.09                    |
| <b>Standart Sapma</b>               | 0.42                    |
| <b>Varyans</b>                      | 0.17                    |

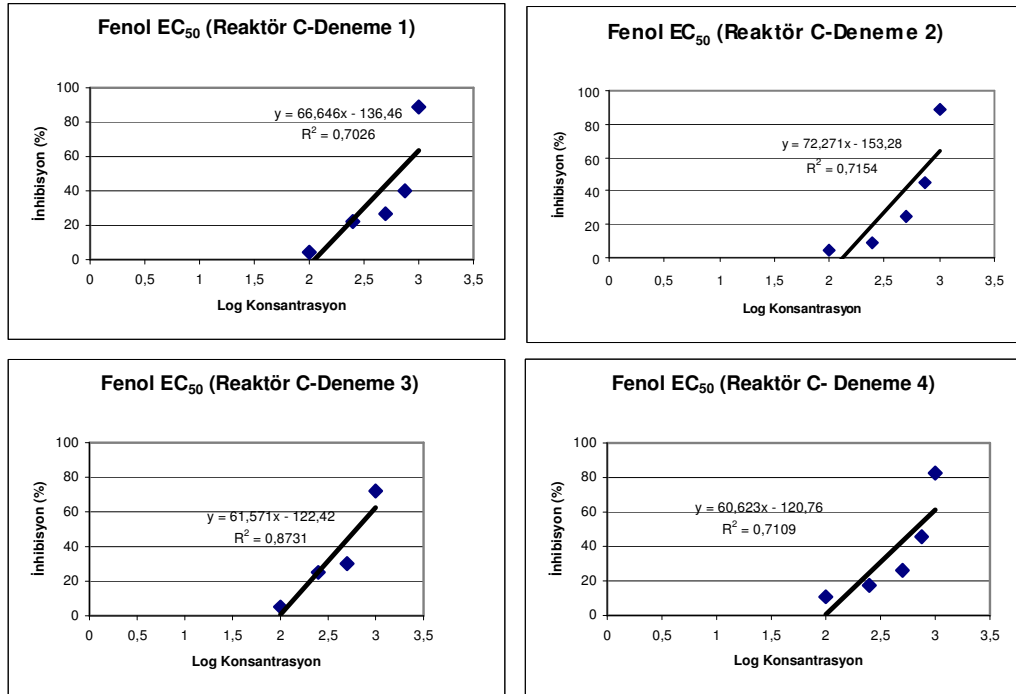


#### 4.1.2. Farklı Doldurma Sürelerinde Toksikite Belirleme Testleri

Her bir sentetik organik bileşiğin, EC<sub>50</sub> değerlerini bulmak üzere yapılan deneyler, Reaktör C, D ve E için 4 kez tekrarlanmış ve deneyler sonucunda elde edilen grafikler ve bulguları gösteren çizelgeler aşağıda verilmiştir.

##### 4.1.2.1. Reaktör C – EC<sub>50</sub> Deney Bulguları

###### Fenol

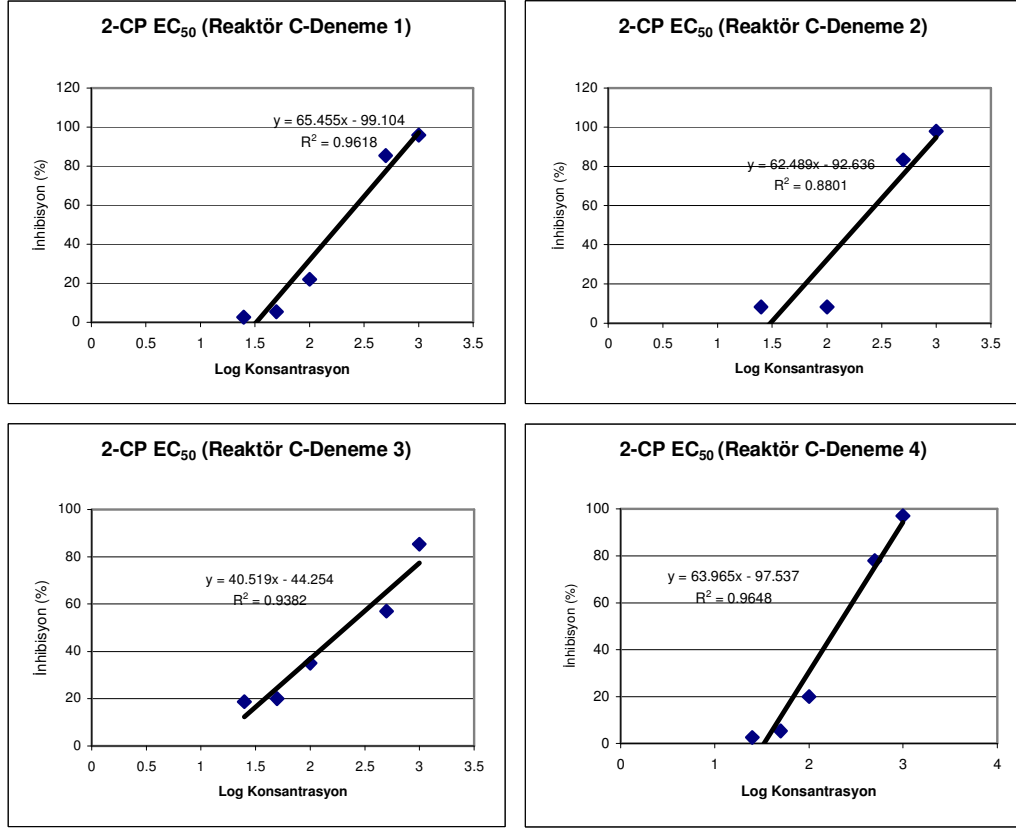


Şekil 4. 11 C Reaktöründe Fenole ait EC<sub>50</sub> grafikleri

Çizelge 4. 11 C Reaktöründe Fenole ait EC<sub>50</sub> Deney Sonuçları

| Sistem C Fenol EC <sub>50</sub> |                         |
|---------------------------------|-------------------------|
| Deney No                        | EC <sub>50</sub> (mg/L) |
| 1                               | 627.7                   |
| 2                               | 650                     |
| 3                               | 631.46                  |
| 4                               | 656                     |
| <b>Ortalama</b>                 | 641.29                  |
| <b>Standart Sapma</b>           | 13.83                   |
| <b>Varyans</b>                  | 191.19                  |

## 2-Klorofenol

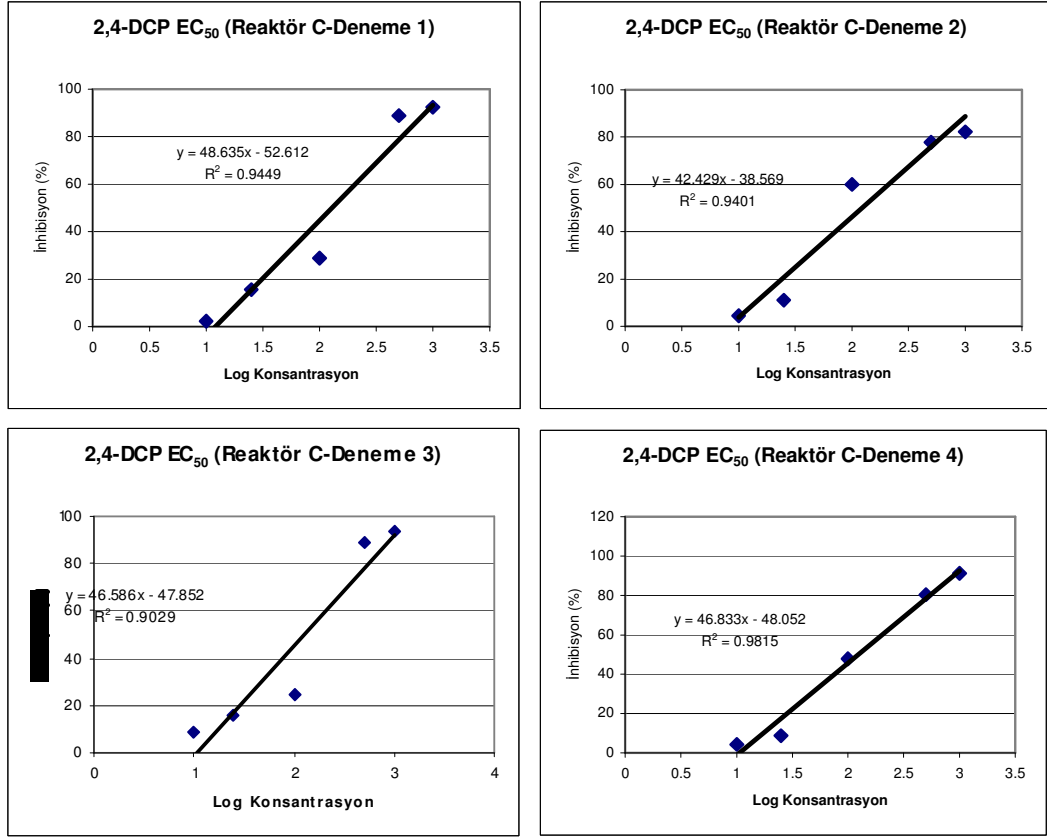


Şekil 4. 12 C Reaktöründe 2 –CP’ye ait EC<sub>50</sub> grafikleri

Çizelge 4. 12 C Reaktöründe 2-CP’ye ait EC<sub>50</sub> Deney Sonuçları

| Sistem C 2-CP EC <sub>50</sub> |                         |
|--------------------------------|-------------------------|
| Deney No                       | EC <sub>50</sub> (mg/L) |
| 1                              | 190                     |
| 2                              | 192                     |
| 3                              | 212                     |
| 4                              | 202.5                   |
| <b>Ortalama</b>                | 199.125                 |
| <b>Standart Sapma</b>          | 10.18475                |
| <b>Varyans</b>                 | 103.7292                |

## 2,4- Diklorofenol

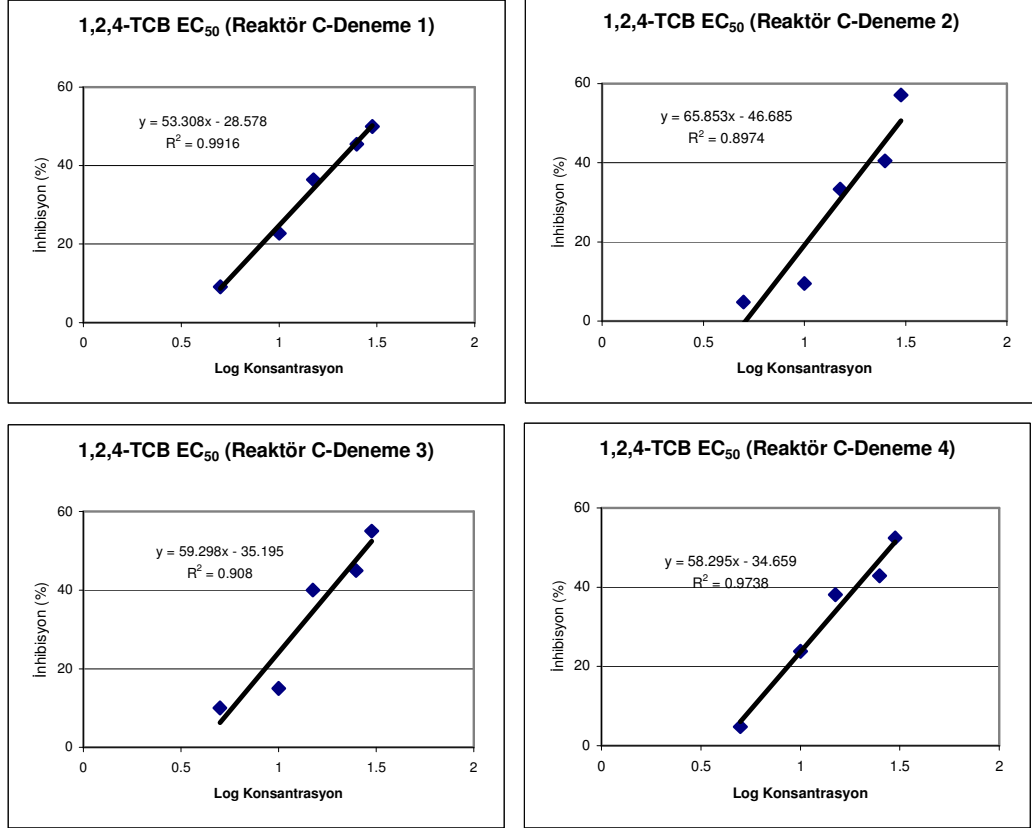


Şekil 4. 13 C Reaktöründe 2,4 –DCP’ye ait EC<sub>50</sub> grafikleri

Çizelge 4. 13 C Reaktöründe 2,4-DCP’ye ait EC<sub>50</sub> Deney Sonuçları

| Sistem C 2,4-DCP EC <sub>50</sub> |                         |
|-----------------------------------|-------------------------|
| Deney No                          | EC <sub>50</sub> (mg/L) |
| 1                                 | 129                     |
| 2                                 | 122                     |
| 3                                 | 126                     |
| 4                                 | 124                     |
| <b>Ortalama</b>                   | 125.250                 |
| <b>Standart Sapma</b>             | 2.9861                  |
| <b>Varyans</b>                    | 8.9167                  |

## 1,2,4- Triklorobenzen



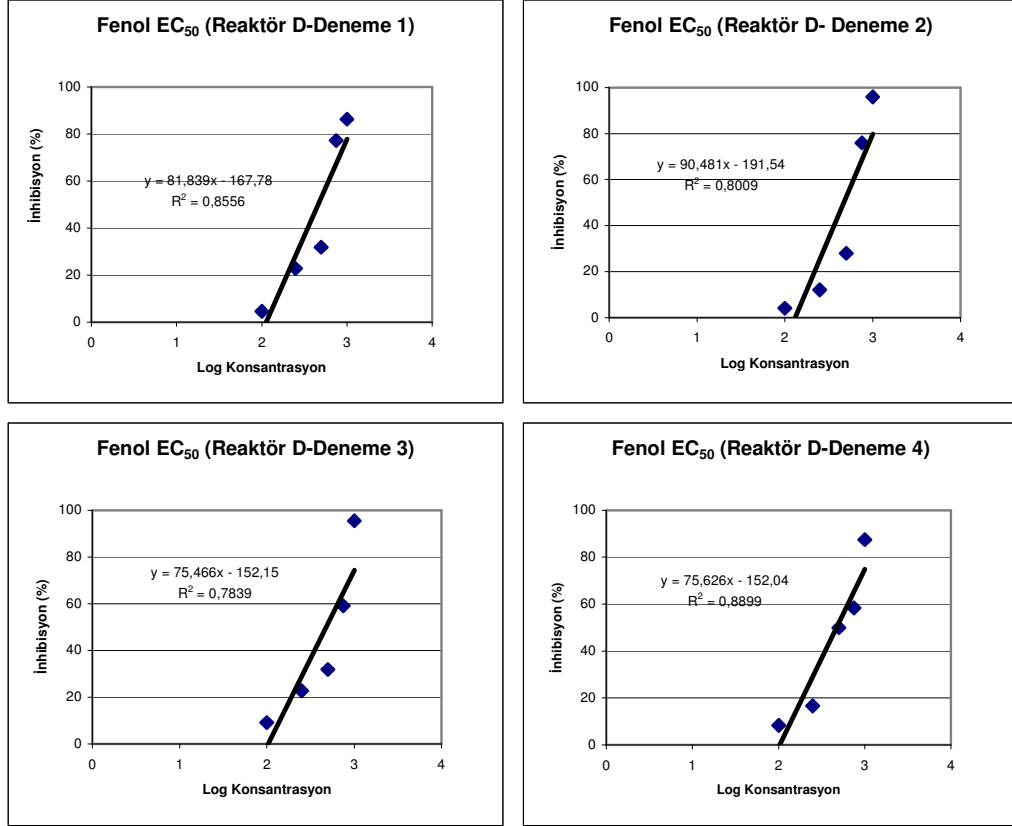
Şekil 4. 14 C Reaktöründe 1,2,4 –TCB’ye ait EC<sub>50</sub> grafikleri

Çizelge 4. 14 C Reaktöründe 1,2,4-TCB’ye ait EC<sub>50</sub> Deney Sonuçları

| Sistem A 1,2,4-TCB EC <sub>50</sub> |                         |
|-------------------------------------|-------------------------|
| Deney No                            | EC <sub>50</sub> (mg/L) |
| 1                                   | 29.79                   |
| 2                                   | 29.4                    |
| 3                                   | 27.33                   |
| 4                                   | 28.33                   |
| <b>Ortalama</b>                     | 28.713                  |
| <b>Standart Sapma</b>               | 1.1092                  |
| <b>Varyans</b>                      | 1.2304                  |

#### 4.1.2.2. Reaktör D – EC<sub>50</sub> Deney Bulguları

##### Fenol

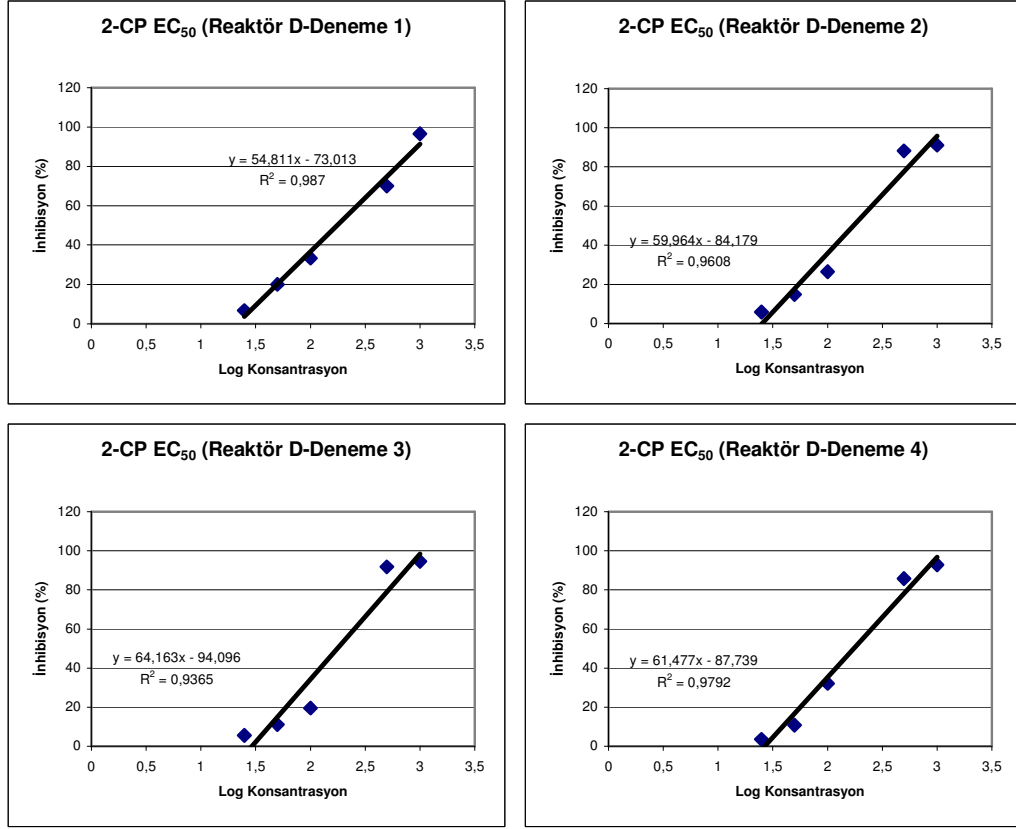


Şekil 4. 15 D Reaktöründe Fenole ait EC<sub>50</sub> grafikleri

Çizelge 4. 15 D Reaktöründe Fenole ait EC<sub>50</sub> Deney Sonuçları

| Reaktör D Fenol EC <sub>50</sub> |                            |
|----------------------------------|----------------------------|
| Deney No                         | EC <sub>50</sub><br>(mg/L) |
| 1                                | 458.88                     |
| 2                                | 467.21                     |
| 3                                | 477.19                     |
| 4                                | 469.42                     |
| Ortalama                         | 468.175                    |
| Standart Sapma                   | 7.5310                     |
| Varyans                          | 56.7162                    |

## 2-Klorofenol

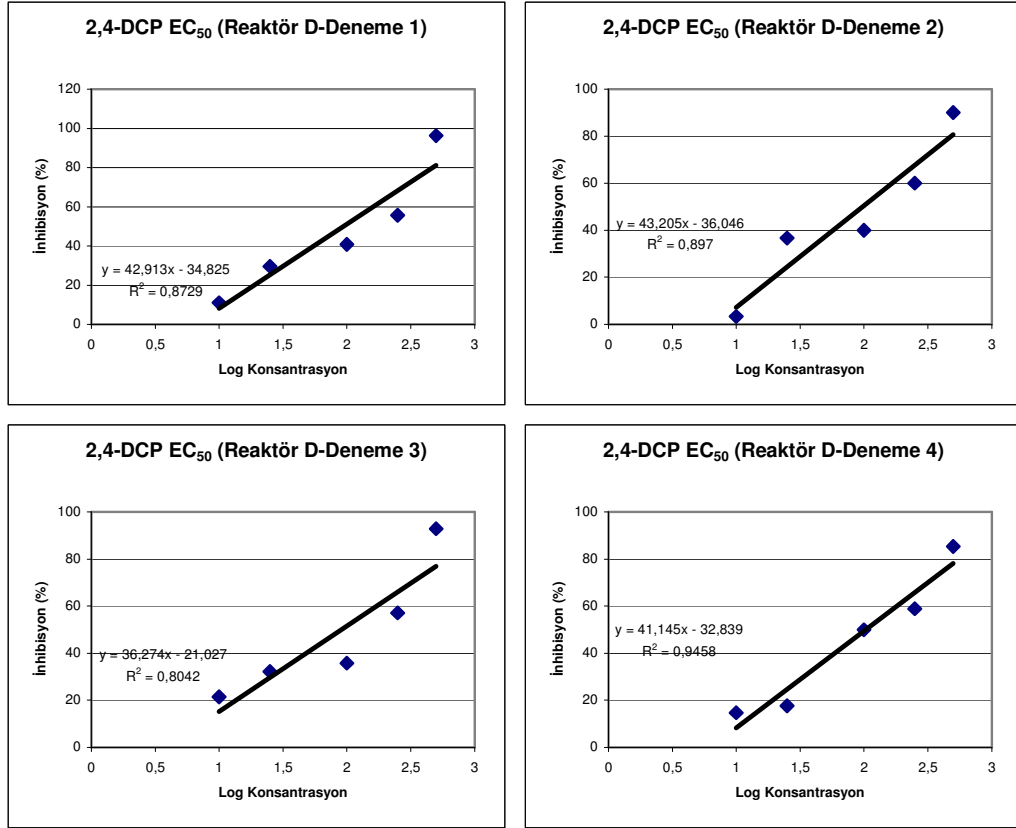


Şekil 4. 16 D Reaktöründe 2-CP'ye ait EC<sub>50</sub> grafikleri

Çizelge 4. 16 D Reaktöründe 2-CP'ye ait EC<sub>50</sub> Deney Sonuçları

| Reaktör D 2-CP EC <sub>50</sub> |                         |
|---------------------------------|-------------------------|
| Deney No                        | EC <sub>50</sub> (mg/L) |
| 1                               | 175.5                   |
| 2                               | 173                     |
| 3                               | 176                     |
| 4                               | 174                     |
| Ortalama                        | 174.625                 |
| Standart Sapma                  | 1.376893                |
| Varyans                         | 1.895833                |

## 2,4- Diklorofenol

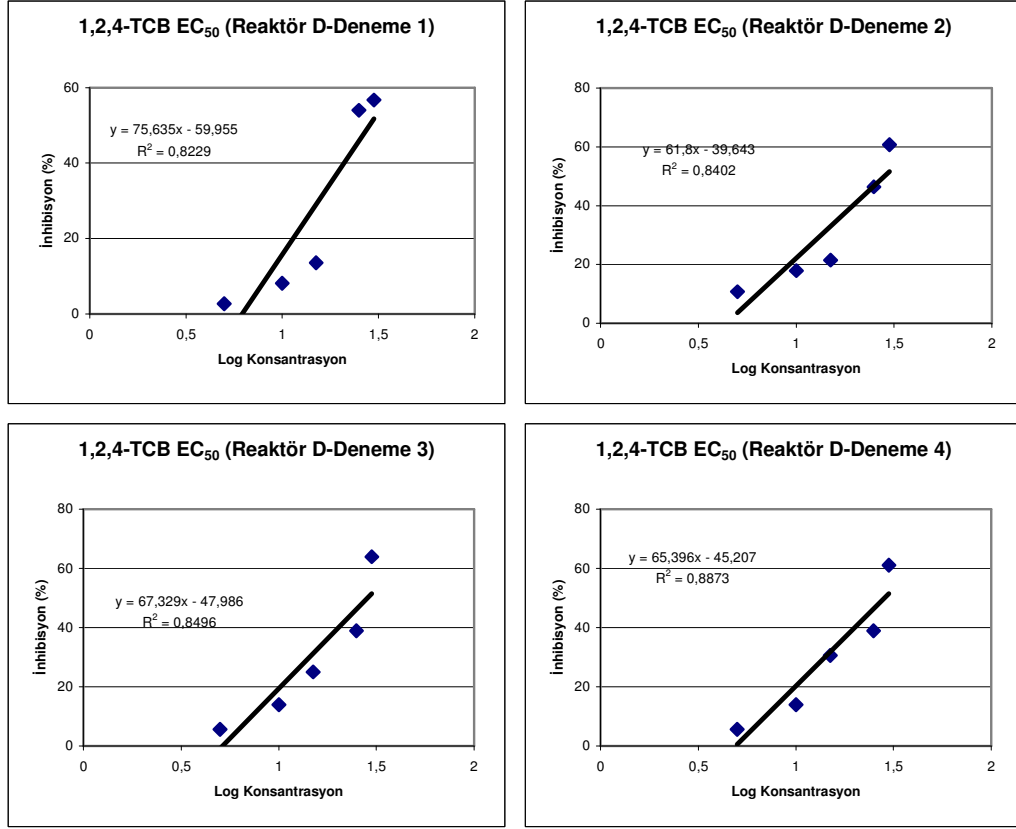


Şekil 4. 17 D Reaktöründe 2,4 –DCP’ye ait EC<sub>50</sub> grafikleri

Çizelge 4. 17 D Reaktöründe 2,4 –DCP’ye ait EC<sub>50</sub> Denev Sonuçları

| Reaktör D 2,4-DCP EC <sub>50</sub> |                         |
|------------------------------------|-------------------------|
| Denev No                           | EC <sub>50</sub> (mg/L) |
| 1                                  | 95                      |
| 2                                  | 98                      |
| 3                                  | 91                      |
| 4                                  | 103                     |
| Ortalama                           | 96.750                  |
| Standart Sapma                     | 5.0580                  |
| Varyans                            | 25.5833                 |

### 1,2,4- Triklorobenzen



**Şekil 4. 18 D** Reaktöründe 1,2,4 –TCB’ye ait EC<sub>50</sub> grafikleri

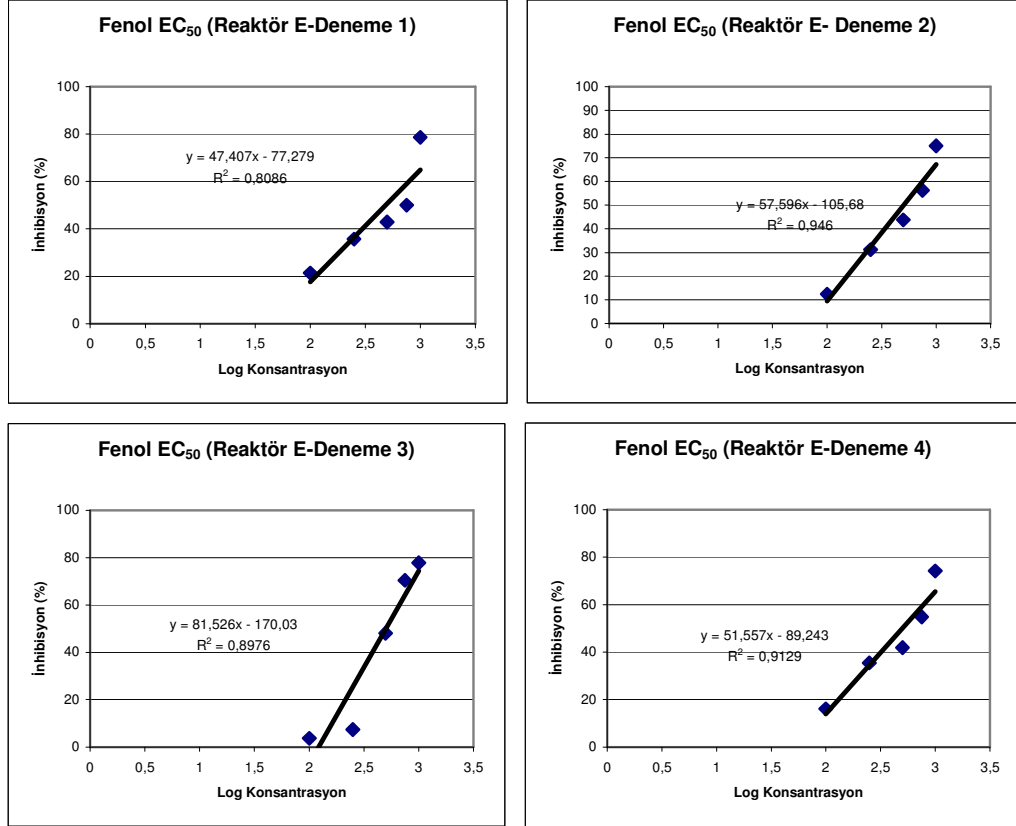
**Çizelge 4. 18 D** Reaktöründe 1,2,4-TCB’ye ait EC<sub>50</sub> Deney Sonuçları

| <b>Reaktör D 1,2,4-TCB EC<sub>50</sub></b> |                               |
|--|-------------------------------|
| <b>Deney No</b>                            | <b>EC<sub>50</sub> (mg/L)</b> |
| 1  | 28.42                         |
| 2  | 28.21                         |
| 3  | 28.53                         |
| 4  | 28.57                         |
| Ortalama                                   | 28.433                        |
| Standart Sapma                             | 0.1613                        |
| Varyans                                    | 0.0260                        |



### 4.1.2.3. Reaktör E – EC<sub>50</sub> Deneysel Bulguları

#### Fenol

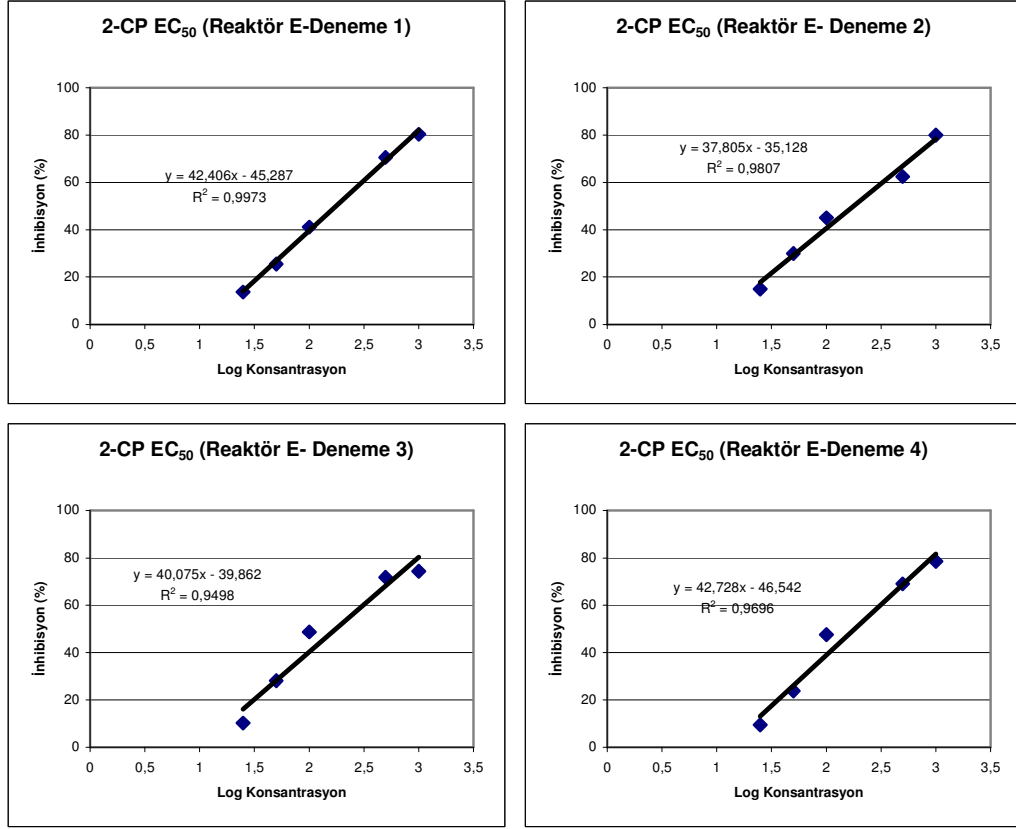


Şekil 4. 19 E Reaktöründe Fenole ait EC<sub>50</sub> grafikleri

Çizelge 4. 19 E Reaktöründe Fenole ait EC<sub>50</sub> Deneysel Sonuçları

| Reaktör E Fenol EC <sub>50</sub> |                  |
|----------------------------------|------------------|
| Deneysel No                      | EC <sub>50</sub> |
| 1                                | 484              |
| 2                                | 504              |
| 3                                | 500              |
| 4                                | 502              |
| Ortalama                         | 497.500          |
| Standart Sapma                   | 9.1469           |
| Varyans                          | 83.6667          |

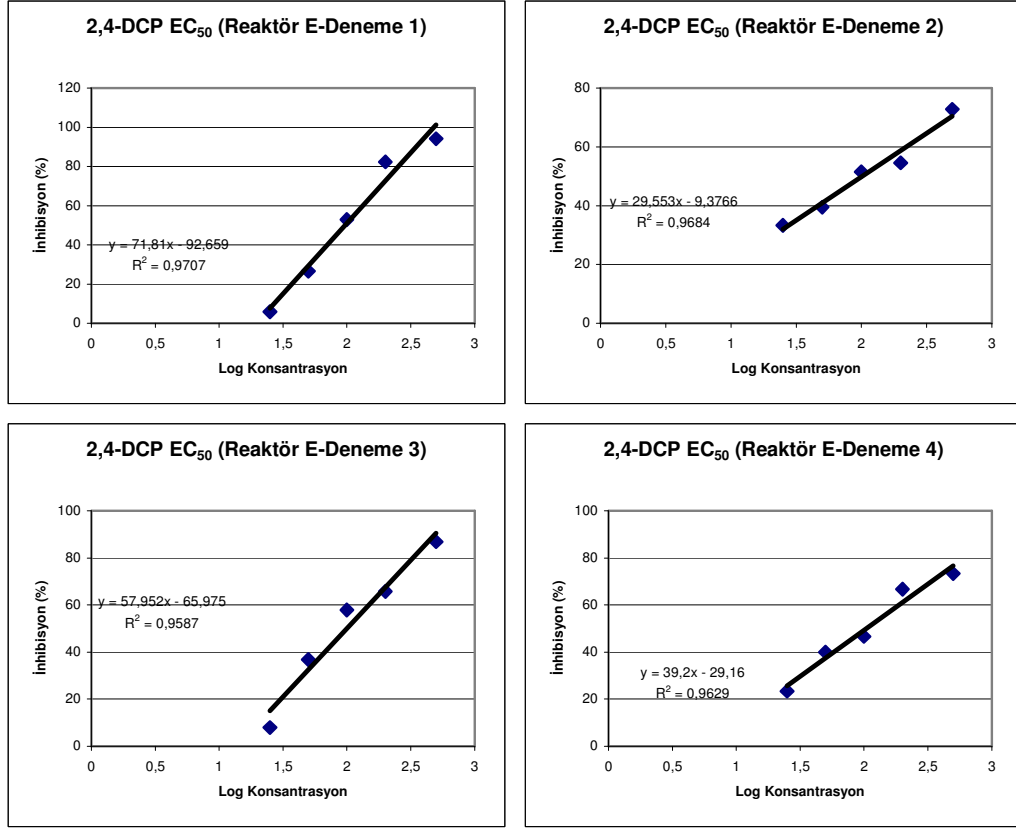
## 2-Klorofenol



Şekil 4. 20 E Reaktöründe 2-CP'ye ait EC<sub>50</sub> grafikleri

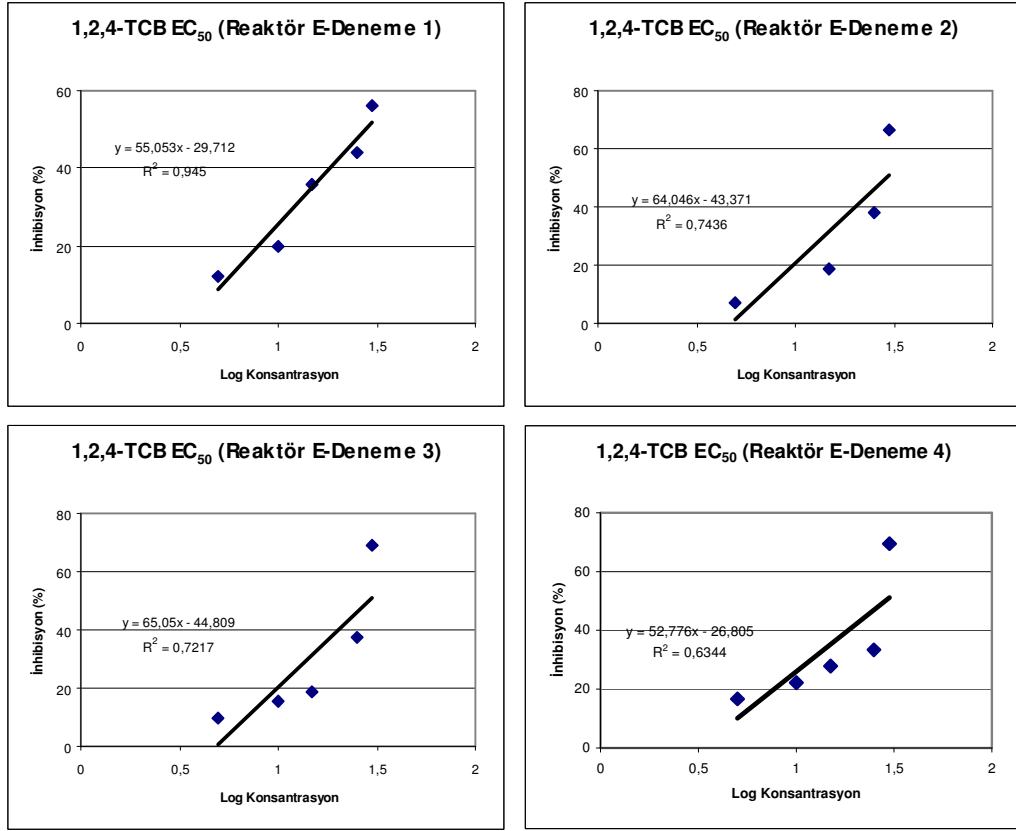
Çizelge 4. 20 E Reaktöründe 2-CP'ye ait EC<sub>50</sub> Deney Sonuçları

| Reaktör E 2-CP EC <sub>50</sub> |                         |
|---------------------------------|-------------------------|
| Deney No                        | EC <sub>50</sub> (mg/L) |
| 1                               | 176                     |
| 2                               | 179                     |
| 3                               | 174                     |
| 4                               | 182                     |
| Ortalama                        | 177.750                 |
| Standart Sapma                  | 3.5000                  |
| Varyans                         | 12.2500                 |

**2,4 –Diklorofenol****Şekil 4. 21** E Reaktöründe 2,4 –DCP'ye ait EC<sub>50</sub> grafikleri**Çizelge 4. 21** E Reaktöründe 2,4 –DCP'ye ait EC<sub>50</sub> Deney Sonuçları

| <b>Reaktör E 2,4-DCP EC<sub>50</sub></b> |                               |
|--|-------------------------------|
| <b>Deney No</b>                          | <b>EC<sub>50</sub> (mg/L)</b> |
| 1  | 96.96                         |
| 2  | 102.13                        |
| 3  | 100.28                        |
| 4  | 104.56                        |
| Ortalama                                 | 100.983                       |
| Standart Sapma                           | 3.2036                        |
| Varyans                                  | 10.2631                       |

### 1,2,4- Triklorobenzen



Şekil 4. 22 E Reaktöründe 1,2,4 –TCB’ye ait EC<sub>50</sub> grafikleri

Çizelge 4. 22 E Reaktöründe 1,2,4 –TCB’ye ait EC<sub>50</sub> Deneç Sonuçları

| Reaktör E 1,2,4-TCB EC <sub>50</sub> |                  |
|--------------------------------------|------------------|
| Deneç No                             | EC <sub>50</sub> |
| 1                                    | 28.05            |
| 2                                    | 28.7             |
| 3                                    | 28.67            |
| 4                                    | 28.53            |
| Ortalama                             | 28.4875          |
| Standart Sapma                       | 0.300929         |
| Varyans                              | 0.090558         |

### 4.1.3. EC<sub>50</sub> Değerlerinin Karşılaştırılması

#### 4.1.3.1. Farklı Çamur Yaşında İşletilen Sistemlerin EC<sub>50</sub> değerlerinin karşılaştırılması

Test bileşiklerinin A ve B Reaktörlerinde elde edilen EC<sub>50</sub> değerleri aşağıda özetlenmiş(Çizelge 4.23) ve Şekil 4.23'te verilmiştir.

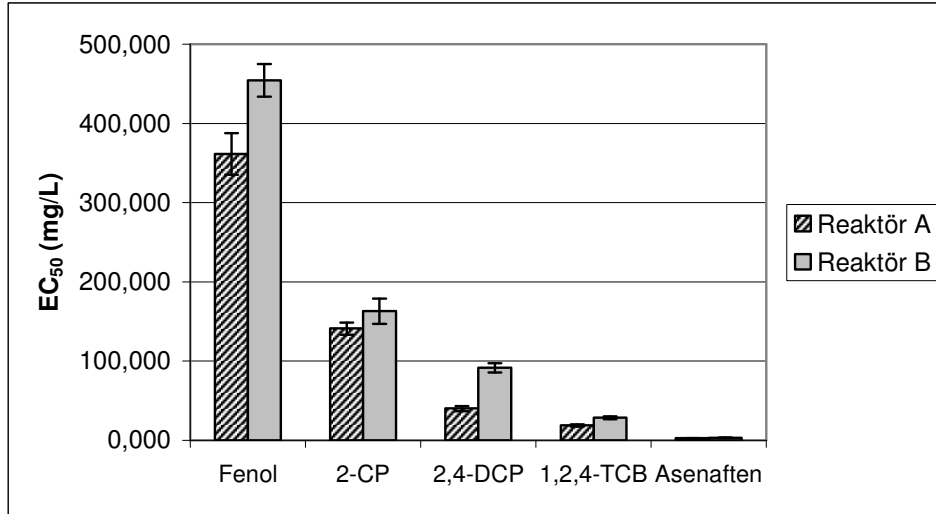
**Çizelge 4. 23** Farklı çamur yaşında işletilen iki reaktörde test bileşiklerinin EC<sub>50</sub> değerleri

| Test Bileşikleri      | EC <sub>50</sub> (mg/L)         |                                 |
|-----------------------|---------------------------------|---------------------------------|
|                       | Reaktör A ( $\theta_x = 5$ gün) | Reaktör B ( $\theta_x = 8$ gün) |
| Fenol                 | 361.50                          | 454.32                          |
| 2-Klorofenol          | 141.00                          | 162.98                          |
| 2,4-Diklorofenol      | 40.04                           | 91.34                           |
| 1,2,4- Triklorobenzen | 18.86                           | 28.40                           |
| Asenaften             | 2.58                            | 3.09                            |

Bu sonuçlara göre her bir reaktör için toksisite sıralaması aşağıdaki şekildedir:

**Asenaften > 1,2,4-TCB > 2,4-DCP > 2-CP > Fenol**

İki reaktör karşılaştırıldığında ise, bileşiklerin Reaktör A'daki EC<sub>50</sub> değerleri, Reaktör B'deki değerlere göre daha düşüktür. Yani bileşikler, çamur yaşı 8 gün olan B reaktöründe, çamur yaşı 5 gün olan A reaktörüne göre daha az toksik etkiye sahiptir (Şekil 4.23).



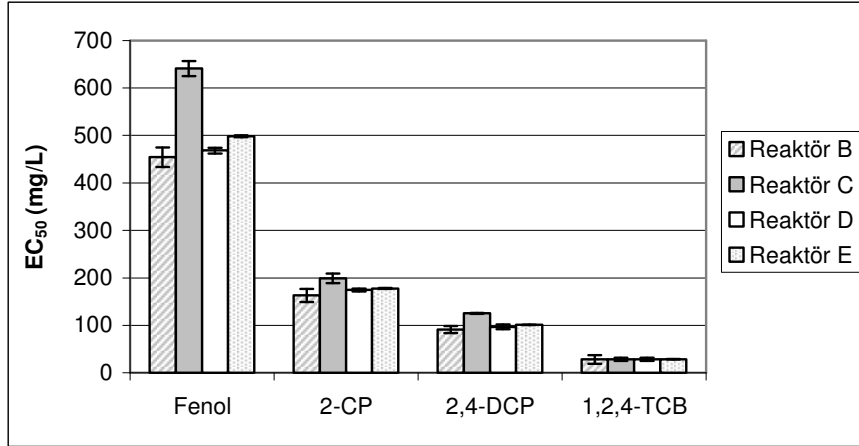
**Şekil 4. 23** Test Bileşiklerinin A ve B Reaktörlerinde EC<sub>50</sub> değerleri

#### 4.1.3.2. Farklı Çamur Doldurma Sürelerinde İşletilen Sistemlerin EC<sub>50</sub> değerlerinin karşılaştırılması

Test bileşiklerinin C, D ve E Reaktörlerinde elde edilen EC<sub>50</sub> değerleri aşağıda özetlenmiş(Çizelge 4.24) ve Şekil 4.24'te verilmiştir.

**Çizelge 4. 24** Farklı doldurma sürelerinde işletilen iki reaktörde test bileşiklerinin EC<sub>50</sub> değerleri ( $\theta_x = 8$  gün)

| Test Bileşikleri     | EC <sub>50</sub> (mg/L) |  |  |  |
|----------------------|-------------------------|--|--|--|
|                      | Reaktör B<br>(Anlık)    | Reaktör C<br>(T <sub>f</sub> = 60 dk.) | Reaktör D<br>(T <sub>f</sub> = 90 dk.) | Reaktör E<br>(T <sub>f</sub> = 30 dk.) |
| Fenol                | 454.32                  | 641.29                                 | 468.175                                | 498                                    |
| 2-Klorofenol         | 162.98                  | 199.125                                | 174.615                                | 178                                    |
| 2,4-Diklorofenol     | 91.34                   | 125.250                                | 96.69                                  | 101                                    |
| 1,2,4-Triklorobenzen | 28.40                   | 28.713                                 | 28.43                                  | 28.5                                   |



**Şekil 4. 24** Test Bileşiklerinin Laboratuvar Ölçekli AKR'lerde EC<sub>50</sub> değerleri

#### 4.1.4. Farklı Çamur Yaşlarında EC<sub>50</sub> değerlerinin İstatistiksel Değerlendirmesi

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

$$H_0 = \delta = 0$$

$$H_1 = \delta \neq 0$$

$\mu_1 - \mu_2 = 0 = \delta$  veya  $\mu_1 = \mu_2$  için test yapılacak.

0.05 önem derecesinde, seçilen bileşiklerin her iki reaktörden alınan kültürler üzerindeki etkisini karşılaştıracağız.

$$\text{Çift yönlü} \Rightarrow \alpha = \frac{0.05}{2} = 0.025$$

### Fenol için A ve B Reaktörlerinin EC<sub>50</sub> değerlerinin farklılığının incelenmesi

$$\alpha = 0.025; n = 6 \Rightarrow t \leq -2.447 \text{ veya } t \geq 2.447$$

**Çizelge 4. 25** A ve B Reaktörlerinde Fenole ait EC<sub>50</sub> Deney Sonuçları

| Reaktör A Fenol EC <sub>50</sub> |                         | Reaktör B Fenol EC <sub>50</sub> |                         |
|----------------------------------|-------------------------|----------------------------------|-------------------------|
| Deney No                         | EC <sub>50</sub> (mg/L) | Deney No                         | EC <sub>50</sub> (mg/L) |
| 1                                | 368.40                  | 1                                | 480.14                  |
| 2                                | 387.30                  | 2                                | 442.00                  |
| 3                                | 365.00                  | 3                                | 434.15                  |
| 4                                | 325.30                  | 4                                | 461.00                  |
| Ortalama                         | 361.50                  | Ortalama                         | 454.32                  |
| Standart Sapma                   | 26.05                   | Standart Sapma                   | 20.57                   |
| Varyans                          | 678.65                  | Varyans                          | 423.30                  |

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

$$= \frac{361.5 - 454.3 - 0}{\sqrt{\frac{(4 - 1) \times 678.7 + (4 - 1) \times 423.3}{4 + 4 - 2} \left( \frac{1}{4} + \frac{1}{4} \right)}} = -2.77 \quad \left. \vphantom{\frac{361.5 - 454.3 - 0}{\sqrt{\frac{(4 - 1) \times 678.7 + (4 - 1) \times 423.3}{4 + 4 - 2} \left( \frac{1}{4} + \frac{1}{4} \right)}}}} \right\} t = -2.77 < t_{0.05} = -2.447$$

Bu durumda Null hipotezi red edilir.

t-testi sonuçlarına göre, fenolün çamur yaşı 5 gün (Reaktör A) ve 8 gün (Reaktör B) olan ardışık kesikli reaktörlerden elde edilen kültürlerle olan toksik etkisini karşılaştırdığımızda, çamur yaşı 8 gün olan sistemin daha avantajlı olduğu, yani fenolün daha yüksek konsantrasyonda toksik etki yaptığı istatistiksel olarak doğrudur.

### 2-CP için A ve B Reaktörlerinin EC<sub>50</sub> değerlerinin farklılığının incelenmesi

$$\alpha = 0.025; n = 6 \implies t \leq -2.447 \text{ veya } t \geq 2.447$$

**Çizelge 4. 26** A ve B Reaktörlerinde 2-CP'ye ait EC<sub>50</sub> Deney Sonuçları

| Sistem A 2-CP EC <sub>50</sub>             |                         | Sistem B 2-CP EC <sub>50</sub>             |          |
|--|-------------------------|--|----------|
| Deney No                                   | EC <sub>50</sub> (mg/L) | Deney No                                   |          |
| 1  | 149.060                 | 1  | 174.130  |
| 2  | 145.680                 | 2  | 173.360  |
| 3  | 137.100                 | 3  | 139.910  |
| 4  | 132.150                 | 4  | 164.520  |
| <b>Ortalama (x<sub>1</sub>)</b>            | 140.998                 | <b>Ortalama (x<sub>2</sub>)</b>            | 162.980  |
| <b>Standart Sapma</b>                      | 7.754536                | <b>Standart Sapma</b>                      | 15.9861  |
| <b>Varyans (S<sub>1</sub><sup>2</sup>)</b> | 60.13282                | <b>Varyans (S<sub>2</sub><sup>2</sup>)</b> | 255.5545 |

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

$$= \frac{140.998 - 162.980 - 0}{\sqrt{\frac{(4 - 1) \times 60.13282 + (4 - 1) \times 255.5545}{4 + 4 - 2} \left( \frac{1}{4} + \frac{1}{4} \right)}} = -2.474 \left. \vphantom{\frac{140.998 - 162.980 - 0}{\sqrt{\frac{(4 - 1) \times 60.13282 + (4 - 1) \times 255.5545}{4 + 4 - 2} \left( \frac{1}{4} + \frac{1}{4} \right)}}}} \right\} t = -2.474 < t_{0.05} = -2.447$$

Bu durumda Null hipotezi red edilir.

t-testi sonuçlarına göre, 2-CP'nin çamur yaşı 5 gün (Reaktör A) ve 8 gün (Reaktör B) olan ardışık kesikli reaktörlerden elde edilen kültürlerle olan toksik etkisini



karşılaştırdığımızda, çamur yaşı 8 gün olan sistemin daha avantajlı olduğu, yani 2-CP'nin daha yüksek konsantrasyonda toksik etki yaptığı istatistiksel olarak doğrudur.

#### 2,4-DCP için A ve B Reaktörlerinin EC<sub>50</sub> değerlerinin farklılığının incelenmesi

$$\alpha = 0.025; n = 6 \implies t \leq -2.447 \text{ veya } t \geq 2.447$$

**Çizelge 4. 27** A ve B Reaktörlerinde 2,4-DCP'ye ait EC<sub>50</sub> Deney Sonuçları

| Sistem A 2,4-DCP EC <sub>50</sub>          |                         | Sistem B 2,4-DCP EC <sub>50</sub>          |                         |
|--|-------------------------|--|-------------------------|
| Deney No                                   | EC <sub>50</sub> (mg/L) | Deney No                                   | EC <sub>50</sub> (mg/L) |
| 1  | 43.690                  | 1  | 95.178                  |
| 2  | 41.620                  | 2  | 89.790                  |
| 3  | 38.660                  | 3  | 83.710                  |
| 4  | 36.180                  | 4  | 96.690                  |
| <b>Ortalama (x<sub>1</sub>)</b>            | 40.038                  | <b>Ortalama (x<sub>2</sub>)</b>            | 91.342                  |
| <b>Standart Sapma</b>                      | 3.2976                  | <b>Standart Sapma</b>                      | 5.8871                  |
| <b>Varyans (S<sub>1</sub><sup>2</sup>)</b> | 10.8743                 | <b>Varyans (S<sub>2</sub><sup>2</sup>)</b> | 34.6574                 |

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

$$= \frac{40.038 - 91.342 - 0}{\sqrt{\frac{(4 - 1) \times 10.8743 + (4 - 1) \times 34.6574}{4 + 4 - 2} \left( \frac{1}{4} + \frac{1}{4} \right)}} = -15.208 \left. \vphantom{\frac{40.038 - 91.342 - 0}{\sqrt{\frac{(4 - 1) \times 10.8743 + (4 - 1) \times 34.6574}{4 + 4 - 2} \left( \frac{1}{4} + \frac{1}{4} \right)}}}} \right\} t = -15.208 < t_{0.05} = -2.447$$

Bu durumda Null hipotezi red edilir.

t-testi sonuçlarına göre, 2,4-DCP'nin çamur yaşı 5 gün (Reaktör A) ve 8 gün (Reaktör B) olan ardışık kesikli reaktörlerden elde edilen kültürlerle olan toksik etkisini karşılaştırdığımızda, çamur yaşı 8 gün olan sistemin daha avantajlı olduğu, yani 2,4-DCP'nin daha yüksek konsantrasyonda toksik etki yaptığı istatistiksel olarak doğrudur.

### 1,2,4-TCB için A ve B Reaktörlerinin EC<sub>50</sub> değerlerinin farklılığının incelenmesi

$$\alpha = 0.025; n = 6 \implies t \leq -2.447 \text{ veya } t \geq 2.447$$

**Çizelge 4. 28** A ve B Reaktörlerinde 1,2,4-TCB'ye ait EC<sub>50</sub> Deney Sonuçları

| Reaktör A 1,2,4-TCB EC <sub>50</sub>       |                         | Reaktör B 1,2,4-TCB EC <sub>50</sub>       |                         |
|--|-------------------------|--|-------------------------|
| Deney No                                   | EC <sub>50</sub> (mg/L) | Deney No                                   | EC <sub>50</sub> (mg/L) |
| 1  | 17.30                   | 1  | 27.51                   |
| 2  | 20.46                   | 2  | 28.82                   |
| 3  | 19.24                   | 3  | 26.38                   |
| 4  | 18.44                   | 4  | 30.88                   |
| <b>Ortalama (x<sub>1</sub>)</b>            | 18.86                   | <b>Ortalama (x<sub>2</sub>)</b>            | 28.40                   |
| <b>Standart Sapma</b>                      | 1.33                    | <b>Standart Sapma</b>                      | 1.93                    |
| <b>Varyans (S<sub>1</sub><sup>2</sup>)</b> | 1.77                    | <b>Varyans (S<sub>2</sub><sup>2</sup>)</b> | 3.73                    |

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

$$= \frac{18.9 - 28.4 - 0}{\sqrt{\frac{(4 - 1) \times 1.8 + (4 - 1) \times 3.7}{4 + 4 - 2} \left( \frac{1}{4} + \frac{1}{4} \right)}} = -11.45 \quad \left. \vphantom{\frac{18.9 - 28.4 - 0}{\sqrt{\frac{(4 - 1) \times 1.8 + (4 - 1) \times 3.7}{4 + 4 - 2} \left( \frac{1}{4} + \frac{1}{4} \right)}}}} \right\} t = -11.45 < t_{0.05} = -2.447$$

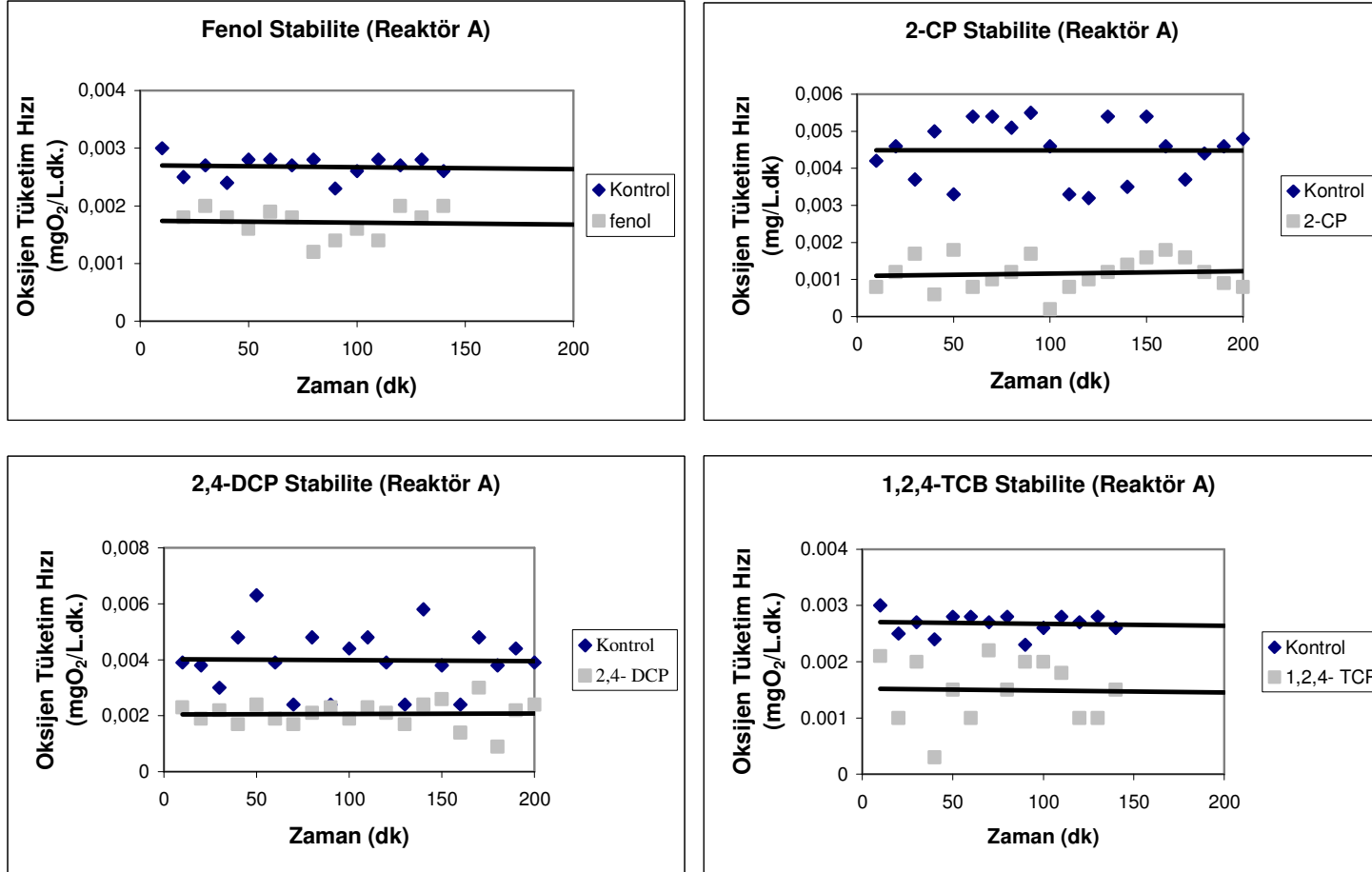
Bu durumda Null hipotezi red edilir.

t-testi sonuçlarına göre, 1,2,4-TCB'nin çamur yaşı 5 gün (Reaktör A) ve 8 gün (Reaktör B) olan ardışık kesikli reaktörlerden elde edilen kültürlerle olan toksik etkisini karşılaştırdığımızda, çamur yaşı 8 gün olan sistemin daha avantajlı olduğu, yani 1,2,4-TCB'nin daha yüksek konsantrasyonda toksik etki yaptığı istatistiksel olarak doğrudur.

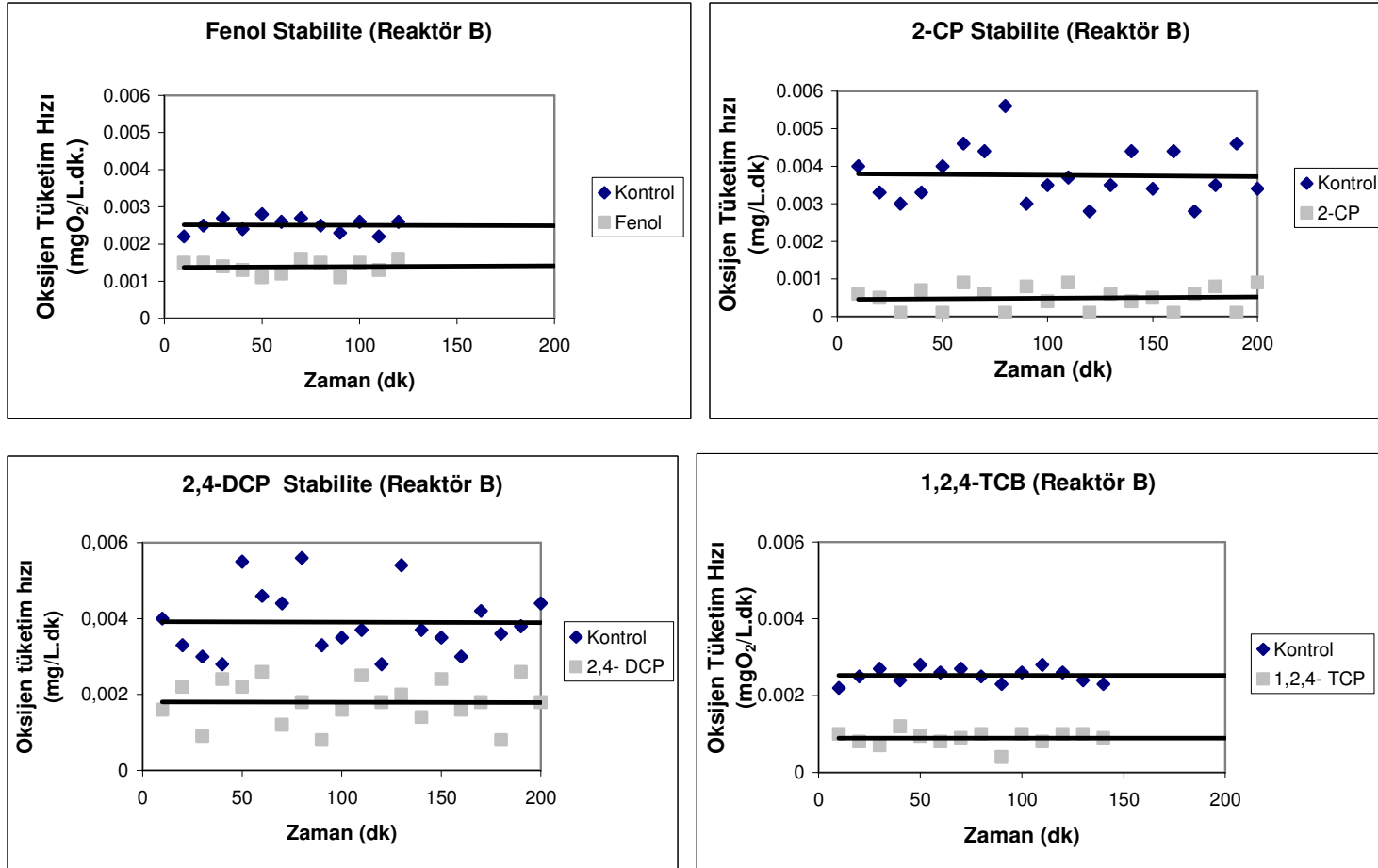
**Asenaften** her iki reaktörde de çözünürlük sınırının (1,93 mg/L) üzerinde EC<sub>50</sub>'ye sahip olduğu için diğer testlere tabi tutulmamıştır.

#### 4.2. Zaman Etkisi Testi (Stabilite)

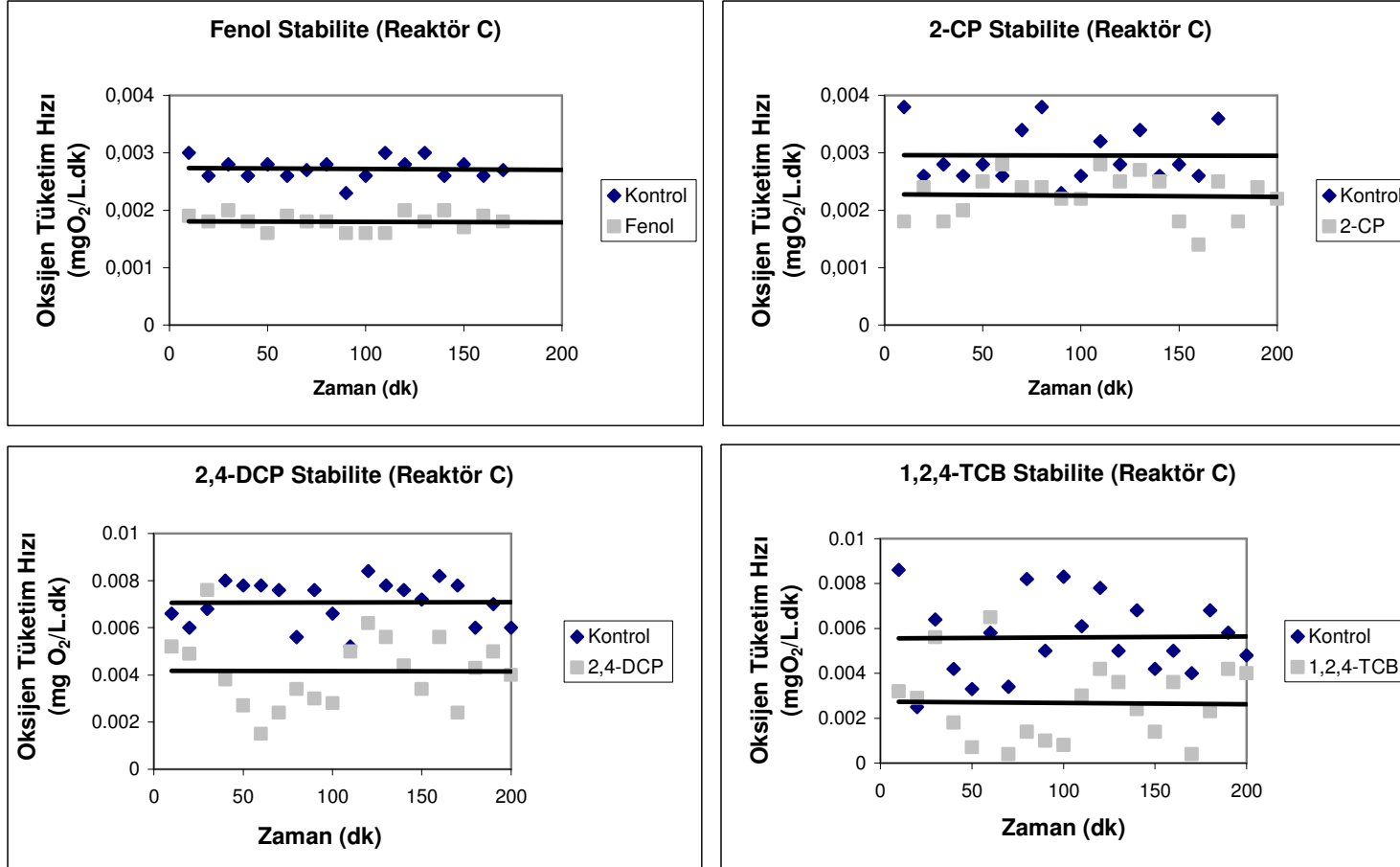
Bir bileşimin, hedef mikroorganizmalara olan toksik etkisi, bazı mikroorganizmaların toksik etkilerini hemen, bazılarının da daha uzun sürede göstermesi nedeni ile temas süresine bağlıdır (Volskay , 1988). Burada uygulanan zaman etkisi testine toksisitenin zamana karşı stabilitesini gösterdiği için stabilite 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 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 4.25.-4.29.). Zaman etkisi testleri, seçilen bileşiklerden fenol, 2-CP, 2-4-DCP ve 1,2,4-TCB'in daha sonra uygulanacak kinetik testler için uygun olduğunu göstermiştir. Kontrol ve test reaktörleri için çizilen grafiklerin eğimlerinin istatistiksel karşılaştırması yapılmamıştır çünkü müsaade edilebilir farklılıklar konusunda nicel ifadeler elde etmek mümkün değildir. Sonuçların değerlendirilmesinde analizi yapan araştırmacının deneysel yargısı, grafiklerin uygunluğu konusundaki en iyi indikatördür.



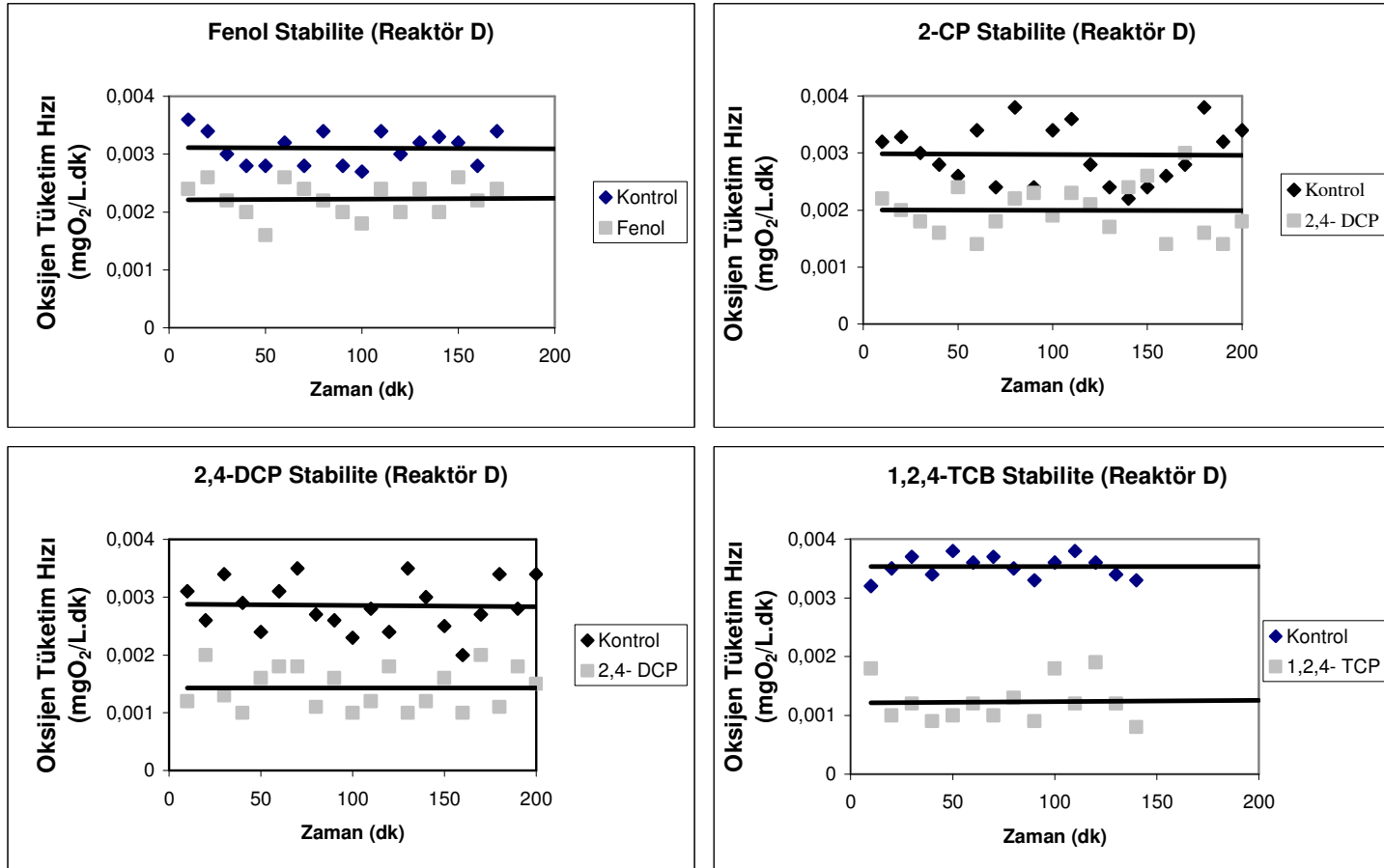
Şekil 4. 25 Reaktör A için SOB Zaman etkisi testi



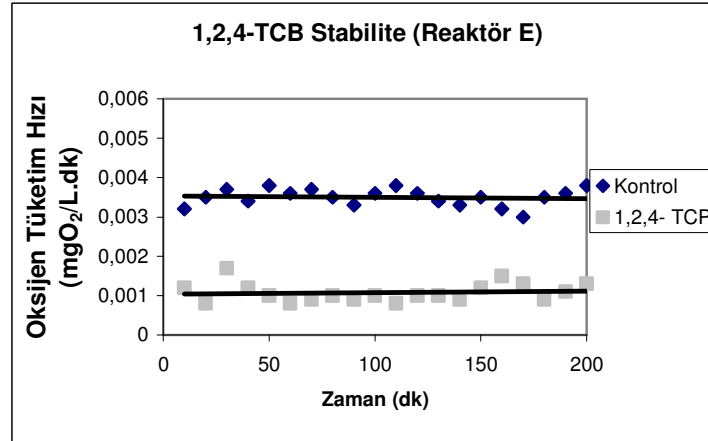
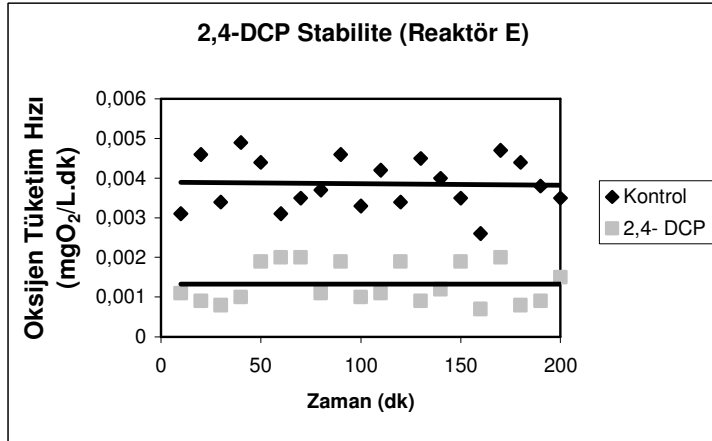
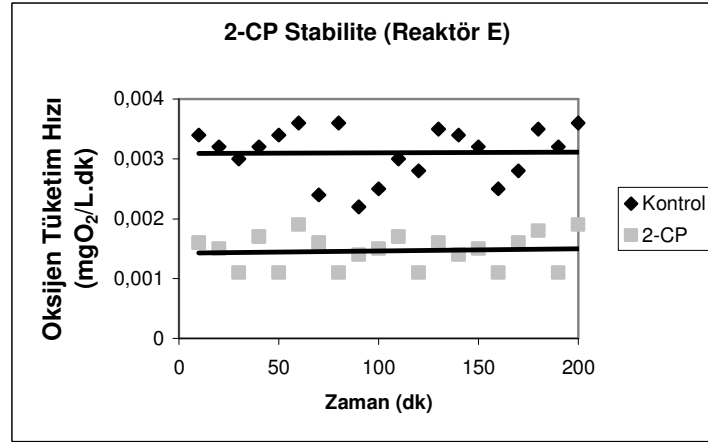
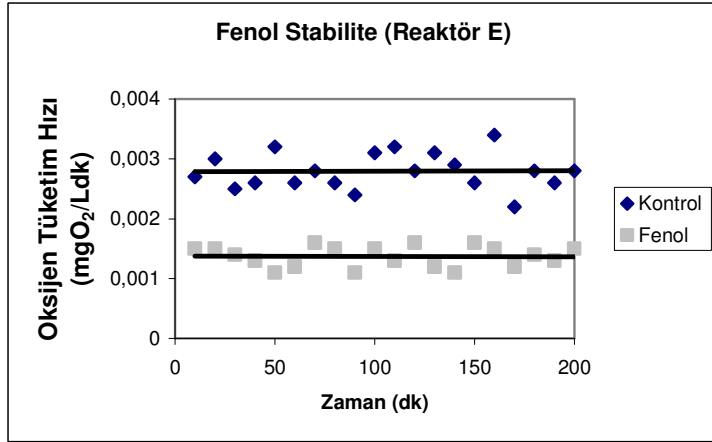
Şekil 4. 26 Reaktör B için SOB Zaman etkisi testleri



Şekil 4. 27 Reaktör C için SOB Zaman etkisi testleri



Şekil 4. 28 Reaktör D için SOB Zaman etkisi testleri



Şekil 4. 29 Reaktör E için SOB Zaman etkisi testleri



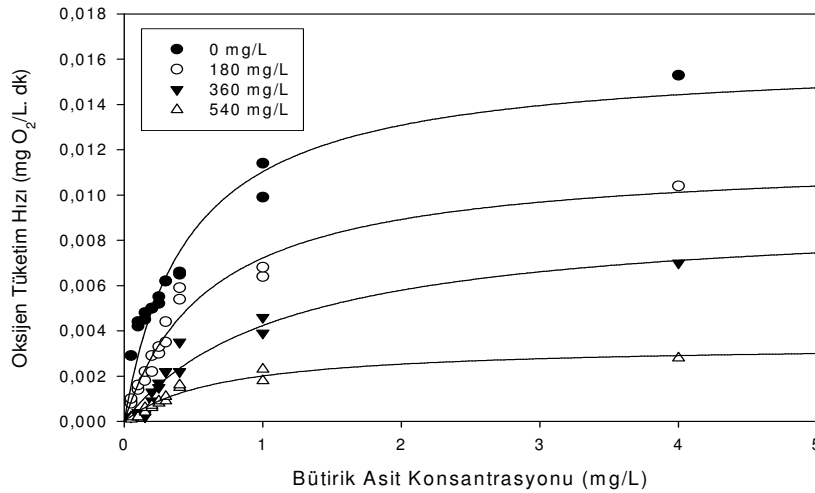
### 4. 3. RIKA Analizleri

Laboratuar ölçekli reaktörlerde, her bir bileşiğe ait veri grafikleri kontrol ve test edilen her bir inhibitör konsantrasyonu için bütirik asit konsantrasyonuna karşı oksijen tüketim hızı veri noktalarını ve bunlara karşılık gelen en uygun Monod eğrilerini içermektedir.

#### 4.3.1. A Reaktörü Veri Analizleri

##### 4.3.1. 1. Fenol

**Veri Grafiği.** Modifiye edilmiş OECD testi ile Fenol için  $EC_{50}$  değeri 361.5 mg/L olarak belirlenmiştir (Çizelge 4.1).  $EC_{25}$ ,  $EC_{50}$  ve  $EC_{75}$  ortalama değerleri olan 180, 360 ve 540 mg/L'lik Fenol konsantrasyonlarında RIKA testi uygulanmıştır. İnhibe olmuş  $V_{max}$  değerleri, kontrol reaktörünün  $V_{max}$  değerleri ile karşılaştırılırsa (Şekil 4.30 ve Çizelge 4.29.) fenolün 180 mg/L'lik konsantrasyonu % 27.3'lük, 360 mg/L %43'lük, 540 mg/L ise %81'lik bir inhibisyon etkisi göstermiştir.

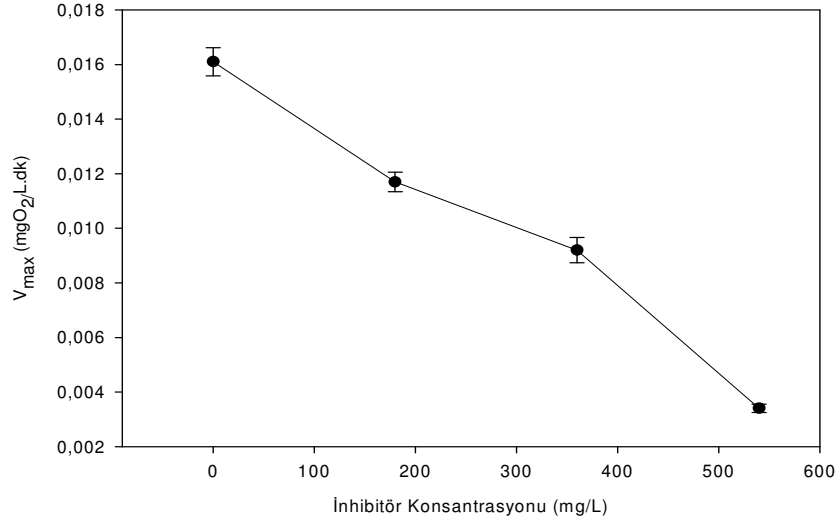


Şekil 4. 30 Reaktör A için Fenol RIKA veri grafiği

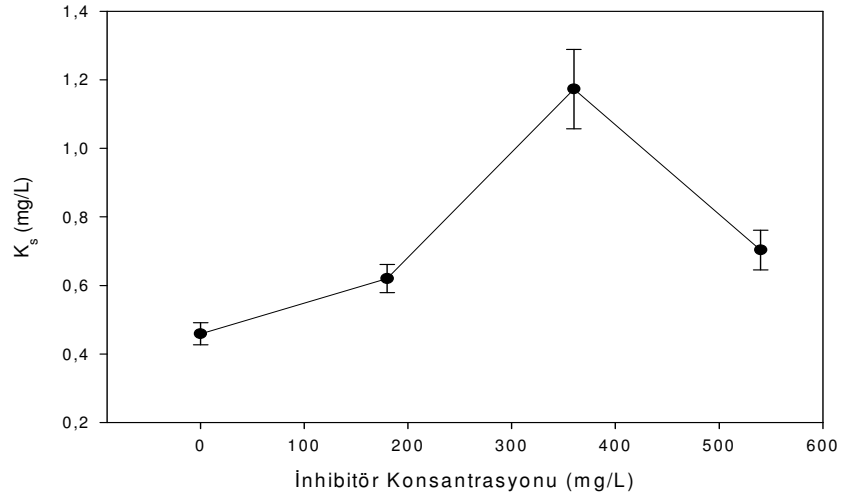
**Çizelge 4. 29** Fenol varlığında bütirik asit biyolojik ayrışması için kinetik parametreler

| İnhibitör konsantrasyonu (mg/L) | % 95 Güven Aralığında $V_{max}$ (mg/L.dk) |         |        |                |
|---------------------------------|---|---------|--------|----------------|
|                                 | $V_{max}$                                 | Düşük   | Yüksek | Standart sapma |
| <b>Kontrol</b>                  | 0.0161                                    | 0.01559 | 0.0166 | 0.0010         |
| <b>180</b>                      | 0.0117                                    | 0.01134 | 0.0121 | 0.0007         |
| <b>360</b>                      | 0.0092                                    | 0.00874 | 0.0097 | 0.0009         |
| <b>540</b>                      | 0.0034                                    | 0.00325 | 0.0036 | 0.0003         |
| İnhibitör konsantrasyonu (mg/L) | % 95 Güven Aralığında $K_s$ (mg/L)        |         |        |                |
|                                 | $K_s$                                     | Düşük   | Yüksek | Standart sapma |
| <b>Kontrol</b>                  | 0.4591                                    | 0.4271  | 0.4911 | 0.0622         |
| <b>180</b>                      | 0.6200                                    | 0.5790  | 0.6610 | 0.0798         |
| <b>360</b>                      | 1.1728                                    | 1.0567  | 1.2890 | 0.2258         |
| <b>540</b>                      | 0.7034                                    | 0.6455  | 0.7613 | 0.1126         |

**Eğilim Grafiği.** Şekil 4.31. 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. Buna karşılık inhibe  $K_s$ 'lerin %95'lik güven aralıkları, kontrol  $K_s$ 'in %95'lik güven aralığı ile çakıştığı için,  $K_s$  değerlerinin artan fenol konsantrasyonları ile arttığını ya da azaldığını istatistiksel olarak söylemek mümkün değildir (Şekil 4.32.). Bu nedenle fenol bileşiği rekabetsiz bir inhibitördür denilebilir.



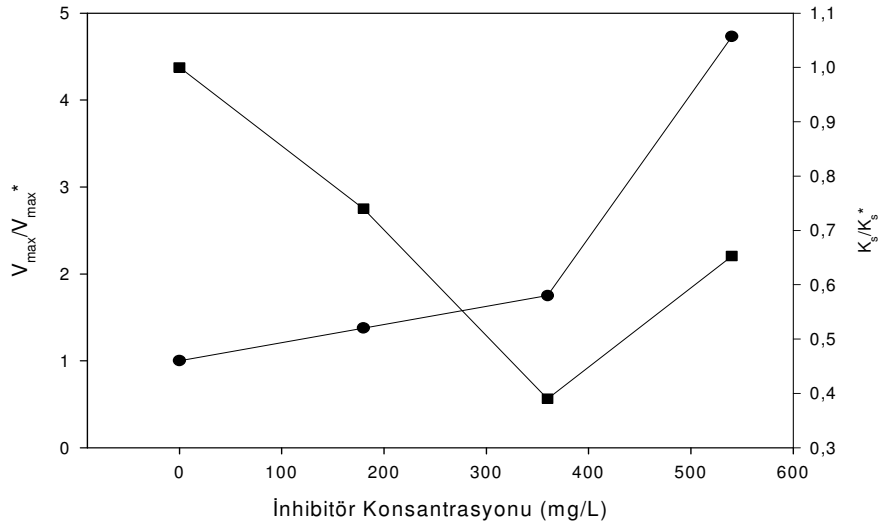
**Şekil 4. 31** Reaktör A için Fenol  $V_{max}$  – inhibitör konsantrasyonu grafiği



**Şekil 4. 32** Reaktör A için Fenol  $K_s$  – inhibitör konsantrasyonu grafiği

### Model Grafiği

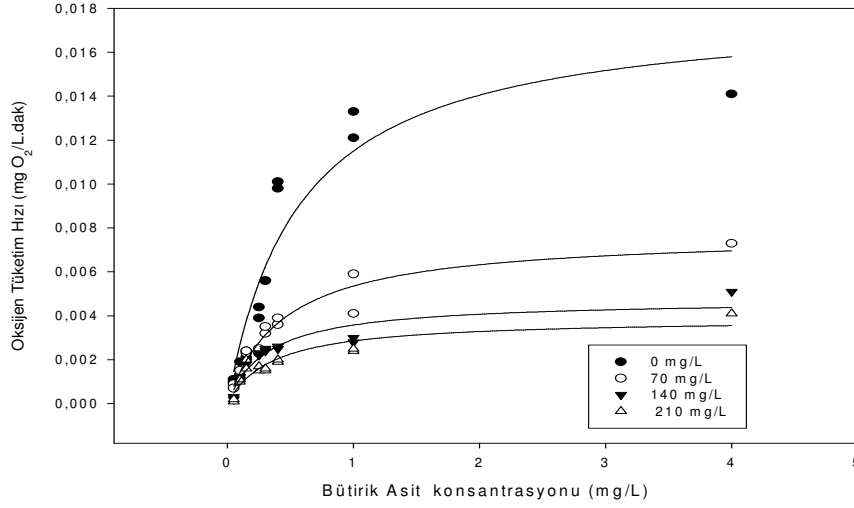
Şekil 4.33'te gösterildiği üzere, fenol için  $V_{max}/V_{max}^*$  ve  $K_s/K_s^*$  eğrileri lineer değildir. Bu nedenle, fenol kinetiğinin geleneksel lineer inhibisyon modelleri ile değerlendirilmesi doğru olmaz.



**Şekil 4. 33** Reaktör A için Fenol Model Grafiği

#### 4.3.1.2. 2- Klorofenol

**Veri Grafiği.** Modifiye edilmiş OECD testi ile 2-CP için  $EC_{50}$  değerı 140 mg/L (Çizelge 4.2.)  $EC_{25}$ ,  $EC_{50}$  ve  $EC_{75}$  ortalama değerleri olan 70, 140 ve 210 mg/L'lik 2-CP konsantrasyonlarında RİKA testi uygulanmıştır. İnhibe olmuş  $V_{max}$  değerleri, kontrol reaktörünün  $V_{max}$  değerleri ile karşılaştırılırsa (Şekil 4.34 ve Çizelge 4.30) 2-CP'nin 70 mg/L'lik konsantrasyonu %57'lik, 140 mg/L %74'lük, 210 mg/L ise %78'lik bir inhibisyon etkisi göstermiştir.

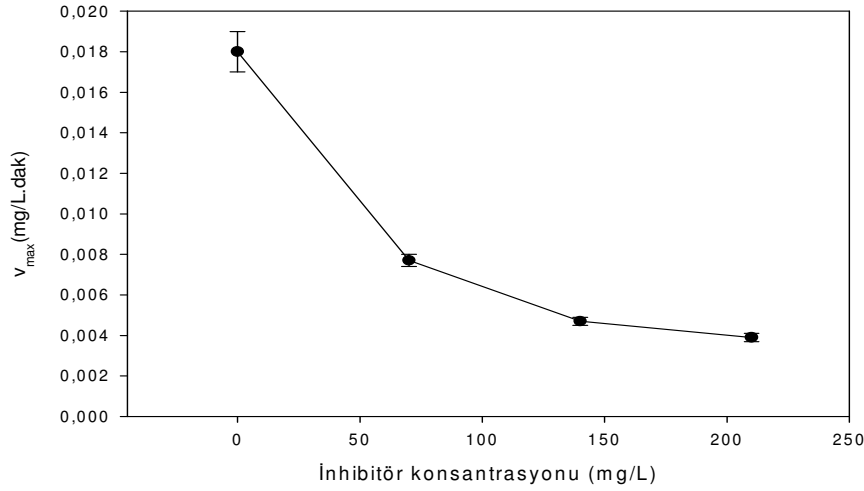


Şekil 4. 34 Reaktör A için 2-CP RIKA veri grafiği (Reaktör A)

Çizelge 4. 30 2- CP varlığında bütirik asit biyolojik ayrışması için kinetik parametreler

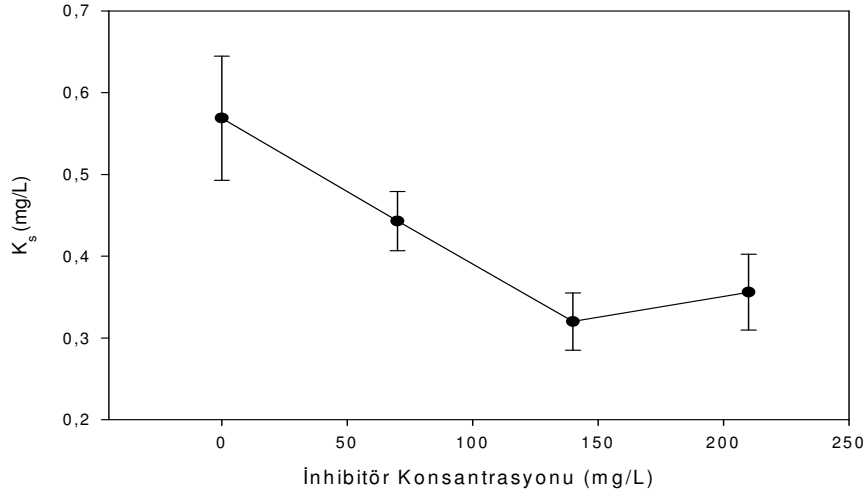
| İnhibitör konsantrasyonu (mg/L) | % 95 Güven Aralığında $V_{max}$ (mg/L.dk) |        |        |                |
|---------------------------------|---|--------|--------|----------------|
|                                 | $V_{max}$                                 | Düşük  | Yüksek | Standart sapma |
| <b>Kontrol</b>                  | 0.018                                     | 0.017  | 0.019  | 0.0021         |
| <b>70</b>                       | 0.0077                                    | 0.0074 | 0.0080 | 0.0005         |
| <b>140</b>                      | 0.0047                                    | 0.0045 | 0.0049 | 0.0004         |
| <b>210</b>                      | 0.0039                                    | 0.0037 | 0.0041 | 0.0004         |
| İnhibitör konsantrasyonu (mg/L) | % 95 Güven Aralığında $K_s$ (mg/L)        |        |        |                |
|                                 | $K_s$                                     | Düşük  | Yüksek | Standart sapma |
| <b>Kontrol</b>                  | 0.5688                                    | 0.4928 | 0.6448 | 0.1478         |
| <b>70</b>                       | 0.4430                                    | 0.4068 | 0.4792 | 0.0704         |
| <b>140</b>                      | 0.3201                                    | 0.2851 | 0.3551 | 0.0681         |
| <b>210</b>                      | 0.3559                                    | 0.3096 | 0.4022 | 0.0901         |

**Eğilim Grafiği.** Şekil 4.35. artan 2-CP 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, 2-CP'nin artan konsantrasyonları ile birlikte azalma eğilimi istatistiksel olarak da doğrudur. Buna karşılık inhibe  $K_s$ 'lerin %95'lik güven aralıkları, kontrol  $K_s$ 'in %95'lik güven aralığı ile çakıştığı için,  $K_s$  değerlerinin artan 2-CP konsantrasyonları ile azaldığını istatistiksel olarak söylemek mümkün değildir (Şekil 4.36.). Bununla birlikte  $K_s$  değerinde de önemli bir azalma görüldüğü için, inhibitörü rekabetsiz yerine, kısmi rekabetli (uncompetitive) olarak değerlendirmek daha doğru olacaktır.



**Şekil 4. 35** Reaktör A için 2-CP  $V_{max}$  – inhibitör konsantrasyonu grafiği.

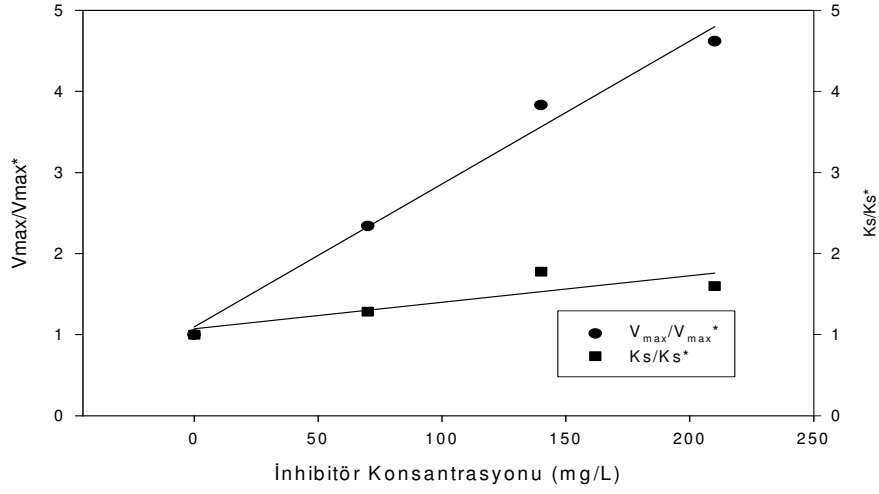
$V_{max}$  eğilimi, inhibe  $V_{max}$  değerinin %95 güven aralığı, kontrol parametresinin %95'lik güven aralığı ile kesişmiyorsa istatistiksel olarak önemli varsayılır.



**Şekil 4.36** Reaktör A için 2-CP  $K_s$  – inhibitör konsantrasyonu grafiği.  $K_s$  eğilimi, inhibe  $K_s$  değerinin %95 güven aralığı, kontrol parametresinin %95’lik güven aralığı ile kesişmiyorsa istatistiksel olarak önemli varsayılır.

### **Model Grafiği**

Şekil 4.37’de gösterildiği üzere, 2-CP için  $V_{max}/V_{max}^*$  ve  $K_s/K_s^*$  eğrileri lineerdir.  $V_{max}/V_{max}^*$  doğrusunun eğimi 0.0176 ve  $K_s/K_s^*$  doğrusunun eğimi 0.0033 olduğu için bunlara ait  $K_i$  değerleri 57 ve 303 mg/L’dir. Bu sonuçlar bize, 2-CP’nin  $V_{max}$  üzerindeki etkisinin  $K_s$  üzerindeki etkisine göre çok daha yüksek olduğunu göstermektedir. Fakat geleneksel inhibisyon modelleri, tek bir inhibisyon katsayısı içermektedir. Dolayısıyla, 2-CP kinetiğinin geleneksel lineer inhibisyon modelleri ile değerlendirilmesi doğru olmaz.

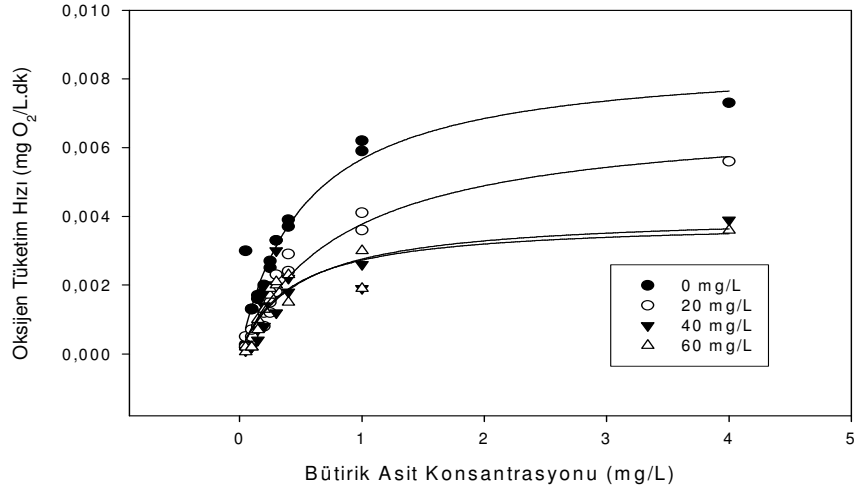


Şekil 4. 37 Reaktör A için 2-CP Model Grafiği

#### 4.3.1.3. 2,4- Diklorofenol

**Veri Grafiği.** Modifiye edilmiş OECD testi ile 2,4-DCP için  $EC_{50}$  değeri 40.038 mg/L (Çizelge 4.3.)  $EC_{25}$ ,  $EC_{50}$  ve  $EC_{75}$  ortalama değerleri olan 20, 40 ve 60 mg/L'lik 2,4-DCP konsantrasyonlarında RİKA testi uygulanmıştır. İnhibe olmuş  $V_{max}$  değerleri, kontrol reaktörünün  $V_{max}$  değerleri ile karşılaştırılırsa (Şekil 4.38. ve Çizelge 4.31) 2,4-DCP'nin 20 mg/L'lik konsantrasyonu %21' lik, 40 mg/L %53'lük, 60 mg/L ise %55'lik bir inhibisyon etkisi göstermiştir.



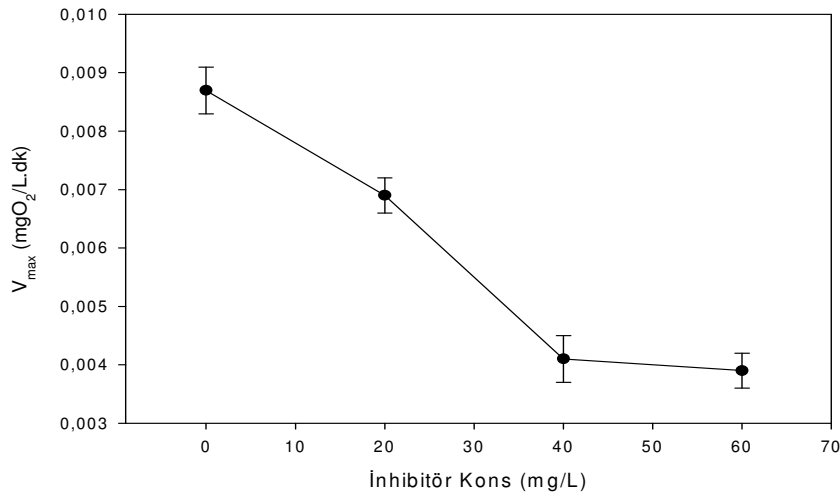


Şekil 4. 38. Reaktör A için 2,4-DCP RİKA veri grafiği

Çizelge 4. 31 2,4- DCP varlığında bütirik asit biyolojik ayrışması için kinetik parametreler

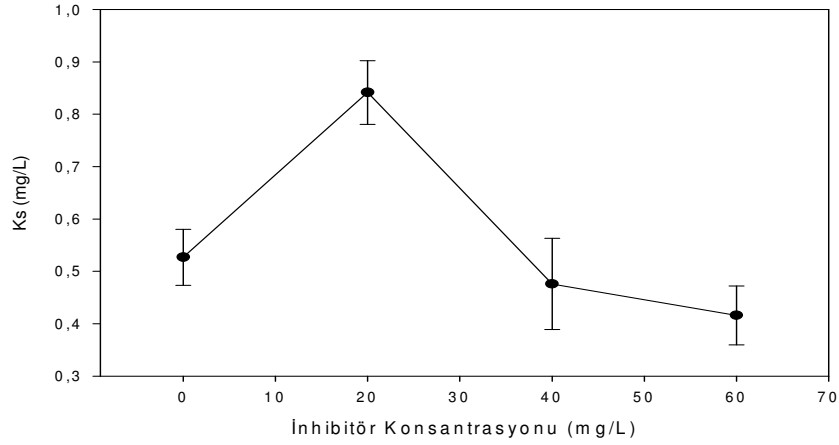
| İnhibitör konsantrasyonu (mg/L) | % 95 Güven Aralığında $v_{max}$ (mg/L.dk) |        |        |                |
|---------------------------------|---|--------|--------|----------------|
|                                 | $v_{max}$                                 | Düşük  | Yüksek | Standart sapma |
| <b>Kontrol</b>                  | 0.0087                                    | 0.0083 | 0.0091 | 0.0008         |
| <b>20</b>                       | 0.0069                                    | 0.0066 | 0.0072 | 0.0005         |
| <b>40</b>                       | 0.0041                                    | 0.0037 | 0.0045 | 0.0007         |
| <b>60</b>                       | 0.0039                                    | 0.0036 | 0.0042 | 0.0005         |
| İnhibitör konsantrasyonu (mg/L) | % 95 Güven Aralığında $K_s$ (mg/L)        |        |        |                |
|                                 | $K_s$                                     | Düşük  | Yüksek | Standart sapma |
| <b>Kontrol</b>                  | 0.5269                                    | 0.4735 | 0.5803 | 0.1039         |
| <b>20</b>                       | 0.8416                                    | 0.7807 | 0.9025 | 0.1184         |
| <b>40</b>                       | 0.4759                                    | 0.3887 | 0.5631 | 0.1696         |
| <b>60</b>                       | 0.4161                                    | 0.3600 | 0.4723 | 0.1095         |

**Eğilim Grafiği.** Şekil 4.39. artan 2,4-DCP 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, 2,4-DCP'nin artan konsantrasyonları ile birlikte azalma eğilimi istatistiksel olarak da doğrudur. Buna karşılık inhibe  $K_s$ 'lerin %95'lik güven aralıkları, kontrol  $K_s$ 'in %95'lik güven aralığı ile çakıştığı için,  $K_s$  değerlerinin artan 2,4-DCP konsantrasyonları ile arttığını ya da azaldığını istatistiksel olarak söylemek kesin değildir (Şekil 4.40.). Bu nedenle 2,4-DCP bileşiği rekabetsiz bir inhibitördür denilebilir.



**Şekil 4. 39** Reaktör A için 2,4-DCP  $V_{max}$  – inhibitör konsantrasyonu grafiği.

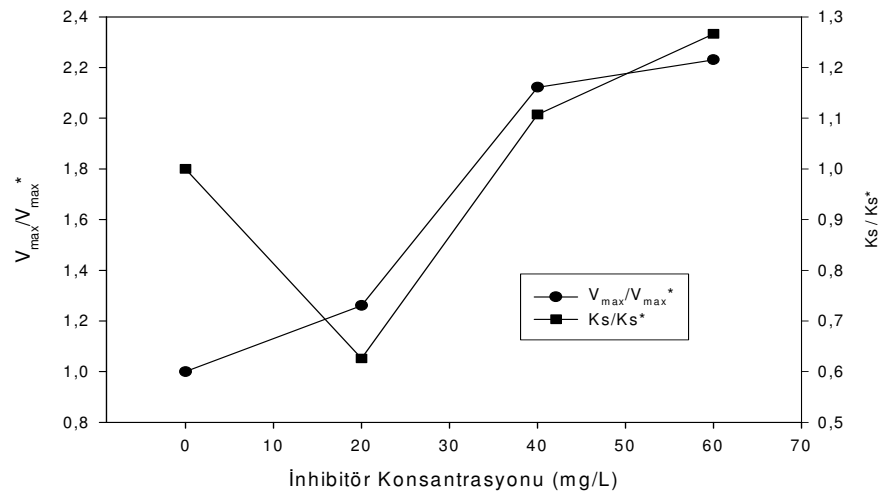
$V_{max}$  eğilimi, inhibe  $V_{max}$  değerinin %95 güven aralığı, kontrol parametresinin %95'lik güven aralığı ile kesişmiyorsa istatistiksel olarak önemli varsayılır.



**Şekil 4. 40** Reaktör A için 2,4-DCP  $K_s$  – inhibitör konsantrasyonu grafiği  $K_s$  eğilimi, inhibe  $K_s$  değerinin %95 güven aralığı, kontrol parametresinin %95'lik güven aralığı ile kesişmiyorsa istatistiksel olarak önemli varsayılır.

### Model Grafiği

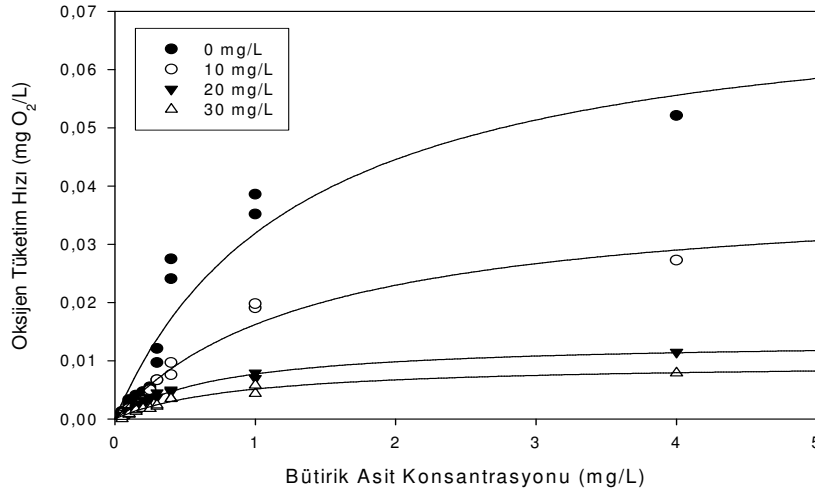
Şekil 4.41'de gösterildiği üzere, 2,4-DCP için  $V_{max}/V_{max}^*$  ve  $K_s/K_s^*$  eğrileri lineer değildir. Bu nedenle, 2,4-DCP kinetiğinin geleneksel lineer inhibisyon modelleri ile değerlendirilmesi doğru olmaz.



**Şekil 4. 41** Reaktör A için 2,4-DCP Model Grafiği

#### 4.3.1.4. 1,2,4 Triklorobenzen

**Veri Grafiği.** Modifiye edilmiş OECD testi ile 1,2,4-TCB için  $EC_{50}$  değerleri 18.86 mg/L olarak belirlenmiştir (izelge 4.4.).  $EC_{25}$ ,  $EC_{50}$  ve  $EC_{75}$  ortalama değerleri olan 10, 20 ve 30 mg/L'lik 1,2,4-TCB konsantrasyonlarında RIKA testi uygulanmıştır. İnhibe olmuş  $V_{max}$  değerleri, kontrol reaktörünün  $V_{max}$  değerleri ile karşılaştırılırsa (şekil 4.42 ve izelge 4.32.) 1,2,4-TCB'nin 10 mg/L'lik konsantrasyonu %'47'lik, 20 mg/L %82'lik, 30 mg/L ise %87'lik bir inhibisyon etkisi göstermiştir.

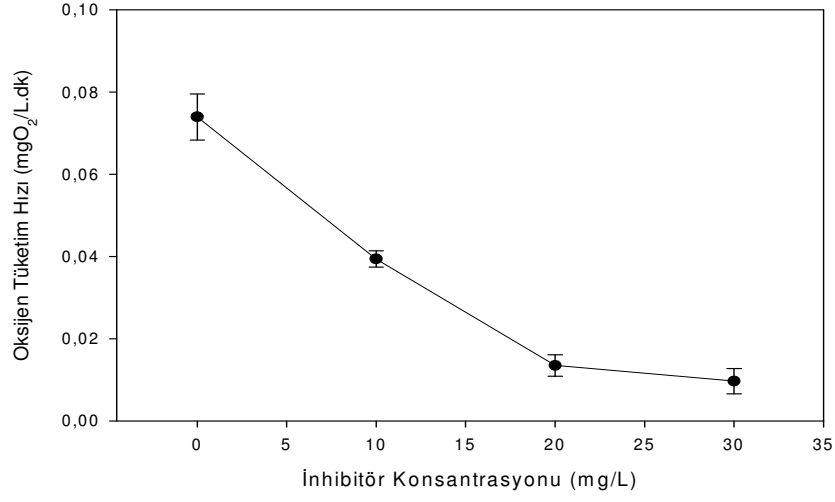


şekil 4. 42 Reaktör A için 1,2,4-TCB RIKA veri grafiği

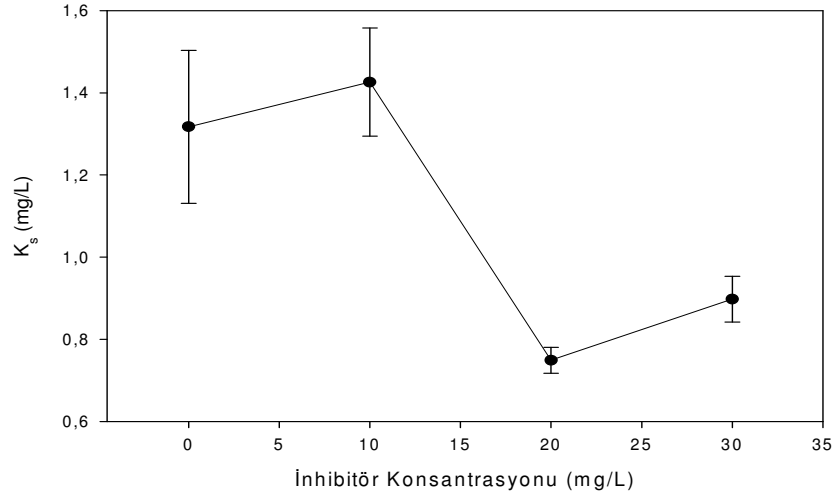
**Çizelge 4. 32** 1,2,4-TCB varlığında bütirik asit biyolojik ayrışması için kinetik parametreler

| İnhibitör konsantrasyonu (mg/L) | % 95 Güven Aralığında $V_{max}$ (mg/L.dk) |        |        |                |
|---------------------------------|---|--------|--------|----------------|
|                                 | $V_{max}$                                 | Düşük  | Yüksek | Standart sapma |
| <b>Kontrol</b>                  |   |        |        |                |
| <b>10</b>                       | 0.0739                                    | 0.0683 | 0.0795 | 0.0109         |
| <b>20</b>                       | 0.0394                                    | 0.0374 | 0.0414 | 0.0038         |
| <b>30</b>                       | 0.0135                                    | 0.0109 | 0.0161 | 0.0005         |
|                                 | 0.0097                                    | 0.0066 | 0.0100 | 0.0006         |
| İnhibitör konsantrasyonu (mg/L) | % 95 Güven Aralığında $K_s$ (mg/L)        |        |        |                |
|                                 | $K_s$                                     | Düşük  | Yüksek | Standart sapma |
| <b>Kontrol</b>                  |   |        |        |                |
| <b>10</b>                       | 1.3173                                    | 1.1313 | 1.5033 | 0.3617         |
| <b>20</b>                       | 1.4257                                    | 1.2942 | 1.5572 | 0.2557         |
| <b>30</b>                       | 0.7493                                    | 0.7179 | 0.7807 | 0.0610         |
|                                 | 0.8978                                    | 0.8420 | 0.9536 | 0.1085         |

**Eğilim Grafiği.** Şekil 4.43. artan 1,2,4-TCB 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, 1,2,4-TCB'nin artan konsantrasyonları ile birlikte azalma eğilimi istatistiksel olarak da doğrudur. Buna karşılık inhibe  $K_s$ 'lerin %95'lik güven aralıkları, kontrol  $K_s$ 'in %95'lik güven aralığı ile çakıştığı için,  $K_s$  değerlerinin artan 1,2,4-TCB konsantrasyonları ile arttığını ya da azaldığını istatistiksel olarak söylemek mümkün değildir (Şekil 4.44.). Bu nedenle 1,2,4-TCB bileşiği rekabetsiz bir inhibitördür denilebilir.



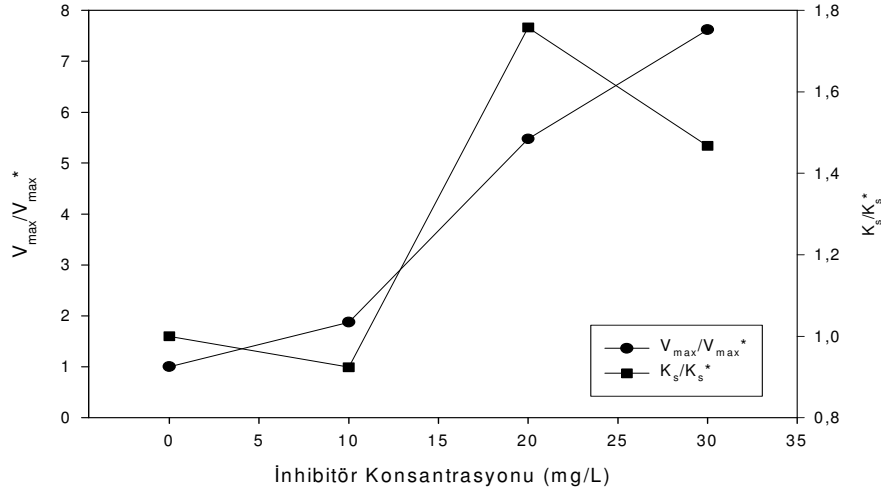
Şekil 4. 43 Reaktör A için 1,2,4-TCB  $V_{max}$  – inhibitör konsantrasyonu grafiği



Şekil 4. 44 Reaktör A için 1,2,4-TCB  $K_s$  – inhibitör konsantrasyonu grafiği.

### **Model Grafiği**

Şekil 4.45’de gösterildiği üzere, 1,2,4-TCB için  $V_{max}/V_{max}^*$  ve  $K_s/K_s^*$  eğrileri lineer değildir. Bu nedenle, 1,2,4-TCB kinetiğinin geleneksel lineer inhibisyon modelleri ile değerlendirilmesi doğru olmaz.

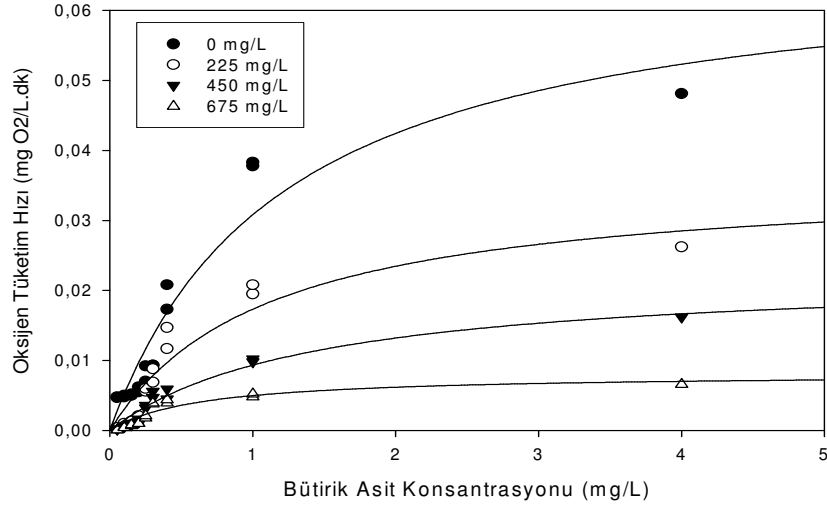


**Şekil 4. 45** Reaktör A için 1,2,4-TCB Model Grafiği

### **4.3.2. B Reaktörü Veri Analizleri**

#### **4.3.2.1.Fenol**

**Veri Grafiği.** Modifiye edilmiş OECD testi ile fenol için  $EC_{50}$  değeri 454 mg/L (Çizelge 4.6.)  $EC_{25}$ ,  $EC_{50}$  ve  $EC_{75}$  yaklaşık ortalama değeri olan 225, 450 ve 675mg/L’lik fenol konsantrasyonlarında RİKA testi uygulanmıştır. İnhibe olmuş  $V_{max}$  değeri, kontrol reaktörünün  $V_{max}$  değeri ile karşılaştırılırsa (Şekil 4.46. ve Çizelge 4.33.) Fenolün 225 mg/L’lik konsantrasyonu %47’ lik, 450 mg/L %67’lik, 675 mg/L ise %88’lik bir inhibisyon etkisi göstermiştir.



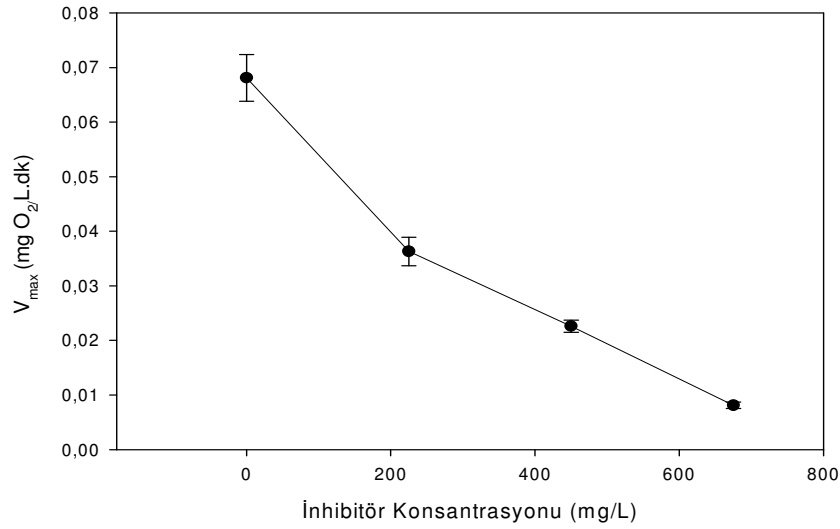
Şekil 4. 46 Reaktör B için fenol RIKA veri grafiği

Çizelge 4. 33 Fenol varlığında bütirik asit biyolojik ayrışması için kinetik parametreler

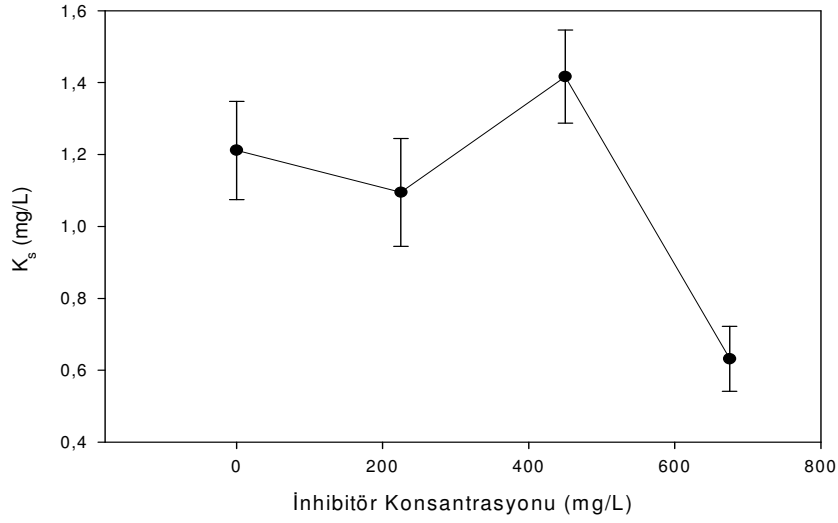
| İnhibitör konsantrasyonu (mg/L) | % 95 Güven Aralığında $V_{max}$ (mg/L.dk) |        |        |                |
|---------------------------------|---|--------|--------|----------------|
|                                 | $V_{max}$                                 | Düşük  | Yüksek | Standart sapma |
| <b>Kontrol</b>                  | 0.0681                                    | 0.0640 | 0.0721 | 0.0079         |
| <b>225</b>                      | 0.0363                                    | 0.0337 | 0.0389 | 0.0051         |
| <b>450</b>                      | 0.0226                                    | 0.0215 | 0.0237 | 0.0022         |
| <b>675</b>                      | 0.0081                                    | 0.0075 | 0.0086 | 0.0011         |
| İnhibitör konsantrasyonu (mg/L) | % 95 Güven Aralığında $K_s$ (mg/L)        |        |        |                |
|                                 | $K_s$                                     | Düşük  | Yüksek | Standart sapma |
| <b>Kontrol</b>                  | 1.2116                                    | 1.075  | 1.3480 | 0.2652         |
| <b>225</b>                      | 1.0949                                    | 0.9450 | 1.2448 | 0.2915         |
| <b>450</b>                      | 1.4166                                    | 1.2872 | 1.5460 | 0.2516         |
| <b>675</b>                      | 0.6318                                    | 0.5414 | 0.7222 | 0.1759         |



**Eğilim Grafiği.** Şekil 4.47. 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. Buna karşılık,  $K_s$  değerlerinin artan fenol konsantrasyonları ile arttığını ya da azaldığını istatistiksel olarak söylemek kesin değildir (Şekil 4.48.). Bu nedenle fenol bileşiği rekabetsiz bir inhibitördür denilebilir.



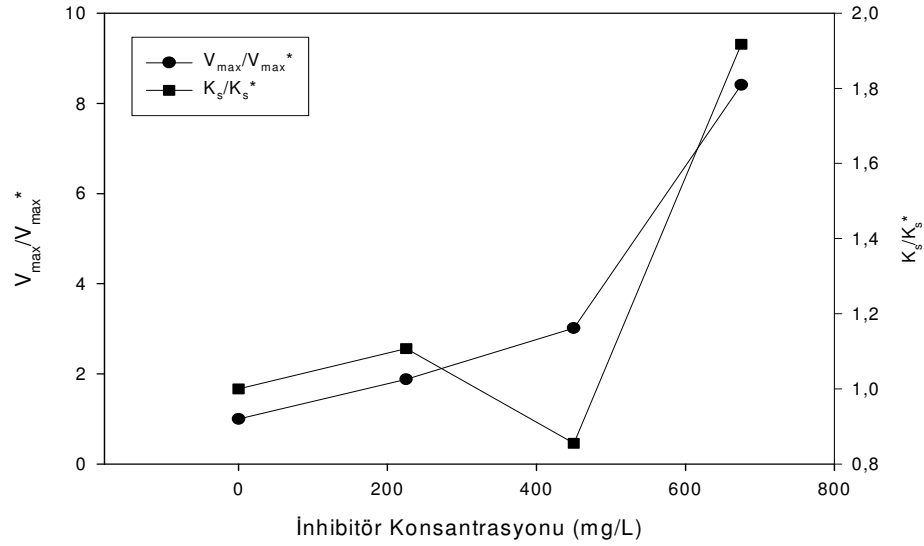
**Şekil 4. 47** Fenol  $V_{max}$  – inhibitör konsantrasyonu grafiği



Şekil 4. 48 Fenol  $K_s$  – inhibitör konsantrasyonu grafiği

### Model Grafiği

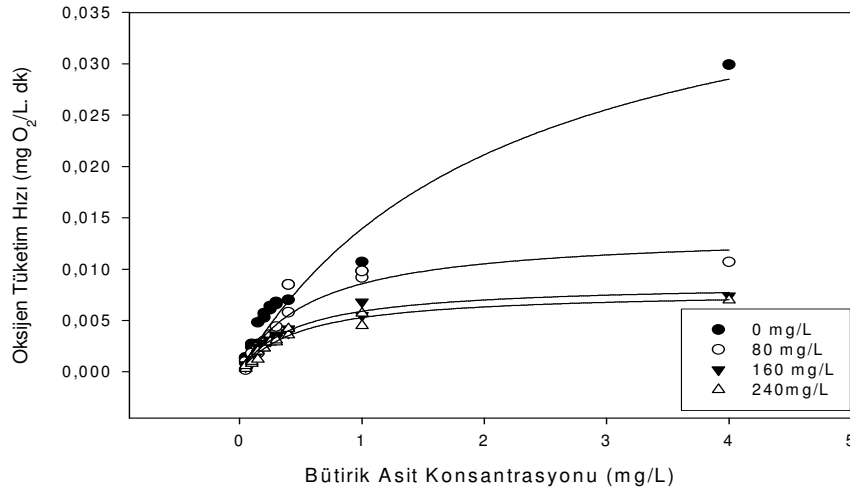
Şekil 4.49. 'da gösterildiği üzere, Fenol için  $V_{max}/V_{max}^*$  ve  $K_s/K_s^*$  eğrileri lineer değildir. Bu nedenle, Fenol kinetiğinin geleneksel lineer inhibisyon modelleri ile değerlendirilmesi doğru olmaz.



Şekil 4. 49 Reaktör B için Fenol Model Grafiği

#### 4.3.2.2. 2- Klorofenol

**Veri Grafiği.** Modifiye edilmiş OECD testi ile 2-CP için  $EC_{50}$  değeri 162.98 mg/L (Çizelge 4.7) olarak bulunmuştur.  $EC_{25}$ ,  $EC_{50}$  ve  $EC_{75}$  yaklaşık değerleri olan 80, 160 ve 240 mg/L'lik 2-CP konsantrasyonlarında RİKA testi uygulanmıştır. İnhibe olmuş  $V_{max}$  değerleri, kontrol reaktörünün  $V_{max}$  değerleri ile karşılaştırılırsa (Şekil 4.50. ve Çizelge 4.34.) 2-CP'nin 80 mg/L'lik konsantrasyonu %69'lık, 160 mg/L %80'lik, 240 mg/L ise %82'lik bir inhibisyon etkisi göstermiştir.

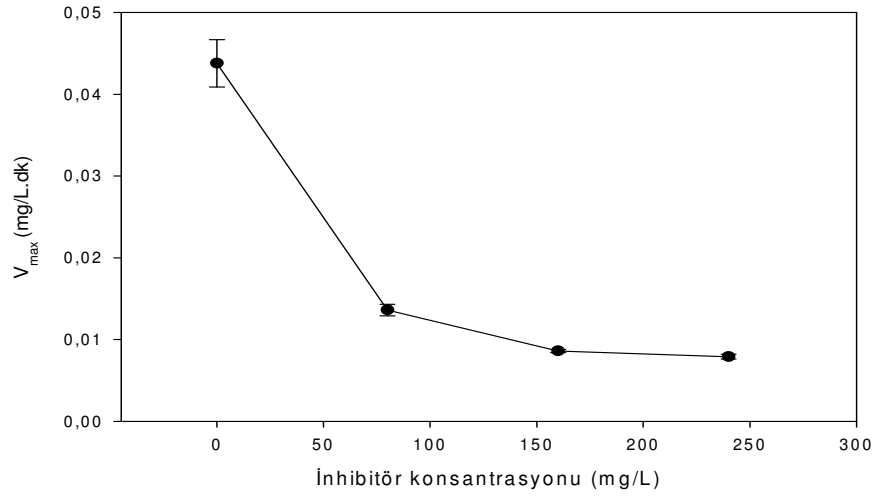


Şekil 4. 50 Reaktör B için 2-CP RİKA veri grafiği

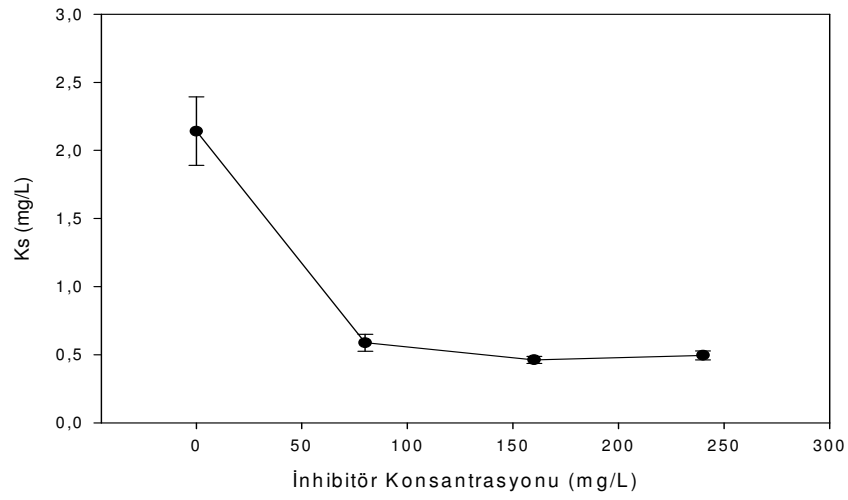
**Çizelge 4. 34** 2- CP varlığında bütirik asit biyolojik ayrışması için kinetik parametreler

| İnhibitör konsantrasyonu (mg/L) | % 95 Güven Aralığında $V_{max}$ (mg/L.dk) |        |        |                |
|---------------------------------|---|--------|--------|----------------|
|                                 | $V_{max}$                                 | Düşük  | Yüksek | Standart sapma |
| <b>Kontrol</b>                  | 0.0438                                    | 0.0409 | 0.0467 | 0.0057         |
| <b>80</b>                       | 0.0136                                    | 0.0129 | 0.0143 | 0.0013         |
| <b>160</b>                      | 0.0086                                    | 0.0084 | 0.0088 | 0.0004         |
| <b>240</b>                      | 0.0079                                    | 0.0076 | 0.0082 | 0.0005         |
| İnhibitör konsantrasyonu (mg/L) | % 95 Güven Aralığında $K_s$ (mg/L)        |        |        |                |
|                                 | $K_s$                                     | Düşük  | Yüksek | Standart sapma |
| <b>Kontrol</b>                  | 2.1419                                    | 1.8907 | 2.3930 | 0.4885         |
| <b>80</b>                       | 0.5875                                    | 0.5258 | 0.6492 | 0.1208         |
| <b>160</b>                      | 0.4624                                    | 0.4367 | 0.4881 | 0.05           |
| <b>240</b>                      | 0.4952                                    | 0.4625 | 0.5280 | 0.0637         |

**Eğilim Grafiği.** Şekil 4.51. artan 2-CP 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, 2,-CP'nin artan konsantrasyonları ile birlikte azalma eğilimi istatistiksel olarak da doğrudur. Aynı şekilde Şekil 4.52'de da inhibe  $K_s$ 'lerin %95'lik güven aralıkları, kontrol  $K_s$ 'in %95'lik güven aralığı ile çakışmadığı görülmektedir. Bu nedenle,  $K_s$  değerlerinin artan 2-CP konsantrasyonları ile azaldığı istatistiksel olarak söylenebilir. Bu nedenle 2-CP bileşiği, B reaktöründen alınan kültür için de kısmi rekabetli (uncompetitive) bir inhibitördür.



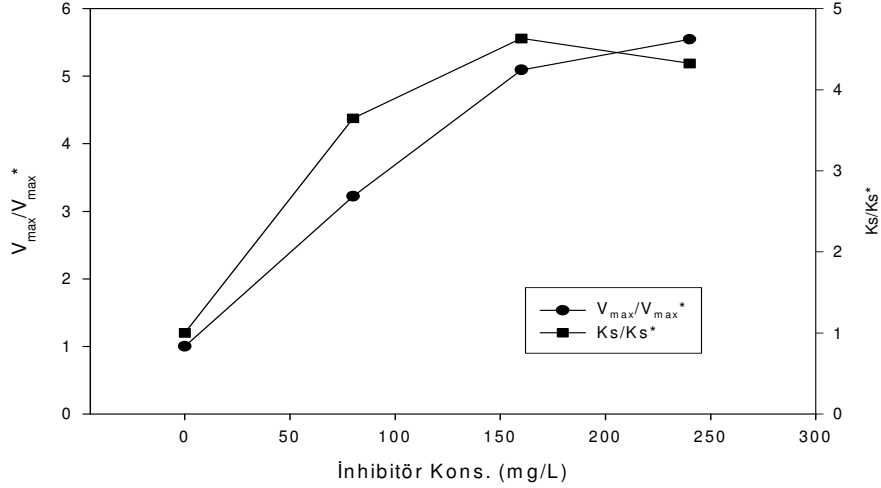
Şekil 4. 51 Reaktör B için 2-CP  $V_{max}$  – inhibitör konsantrasyonu grafiği



Şekil 4. 52 Reaktör B için 2-CP  $K_s$  – inhibitör konsantrasyonu grafiği

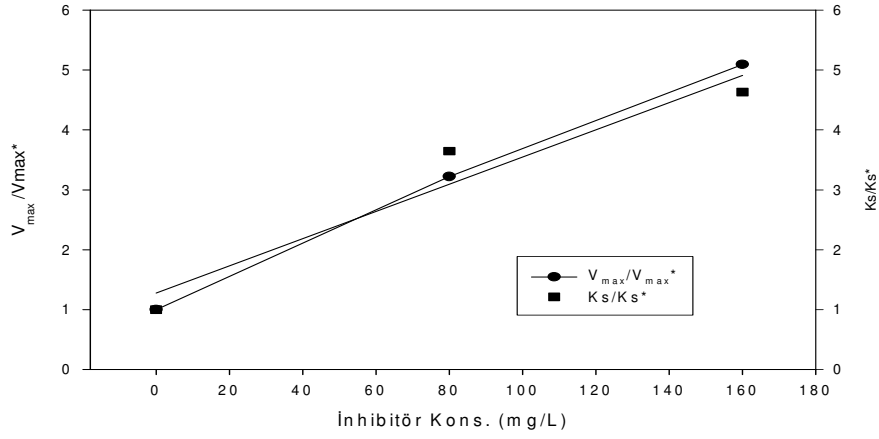
### Model Grafiği

Şekil 4.53'te gösterildiği üzere, 2-CP için  $V_{max}/V_{max}^*$  ve  $K_s/K_s^*$  eğrileri lineer değildir. Bu nedenle, 2-CP kinetiğinin geleneksel lineer inhibisyon modelleri ile değeriendirilmesi doğru olmaz.



**Şekil 4. 53** Reaktör B için 2-CP Model Grafiği

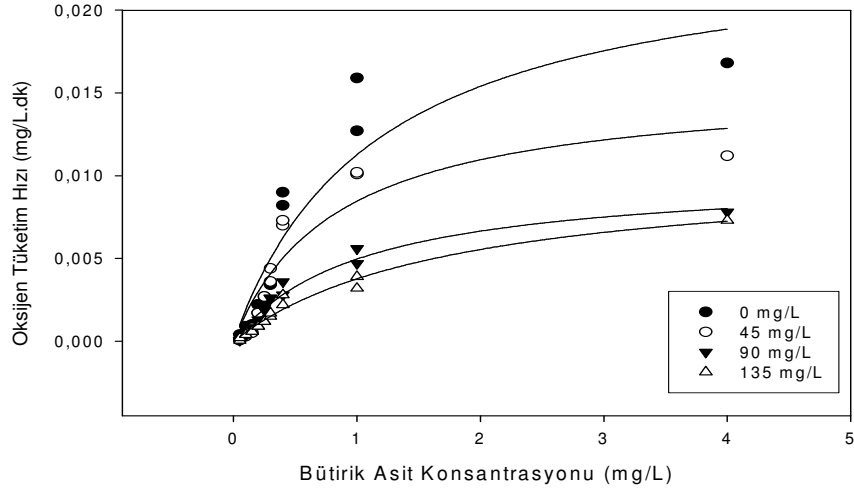
Bununla birlikte, 160mg/L'den daha az konsantrasyonlar için bir lineerlik söz konusudur (Şekil 4.54) .  $V_{max}/V_{max}^*$  doğrusunun eğimi 0.0256 ve  $K_s/K_s^*$  doğrusunun eğimi 0.0227 olduğu için bunlara ait  $K_i$  değeri 39 ve 44 mg/L'dir. Bu  $K_i$  değeri de birbirine çok yakındır. Fakat yüksek konsantrasyonlar için bu lineerlik devam etmediği için, lineer inhibisyon modelleri 2-CP kinetiğinin açıklanması için uygun değildir.



**Şekil 4. 54** Reaktör B için 2-CP Model Grafiği ( $I \leq 160$  mg/L)

#### 4.3.2.3. 2,4- Diklorofenol

**Veri Grafiği.** Modifiye edilmiş OECD testi ile 2,4-DCP için  $EC_{50}$  değeri 91.342 mg/L (Çizelge 4.7)  $EC_{25}$ ,  $EC_{50}$  ve  $EC_{75}$  yaklaşık ortalama değerleri olan 45, 90 ve 135mg/L'lik 2,4-DCP konsantrasyonlarında RIKA testi uygulanmıştır. İnhibe olmuş  $V_{max}$  değerleri, kontrol reaktörünün  $V_{max}$  değerleri ile karşılaştırılırsa (Şekil 4.55. ve Çizelge 4.35.) 2,4-DCP'nin 45 mg/L'lik konsantasyonu %36'lık, 90 mg/L %58'lik, 135 mg/L ise %57'lik bir inhibisyon etkisi göstermiştir.



Şekil 4. 55 Reaktör B için 2,4-DCP RİKA veri grafiği

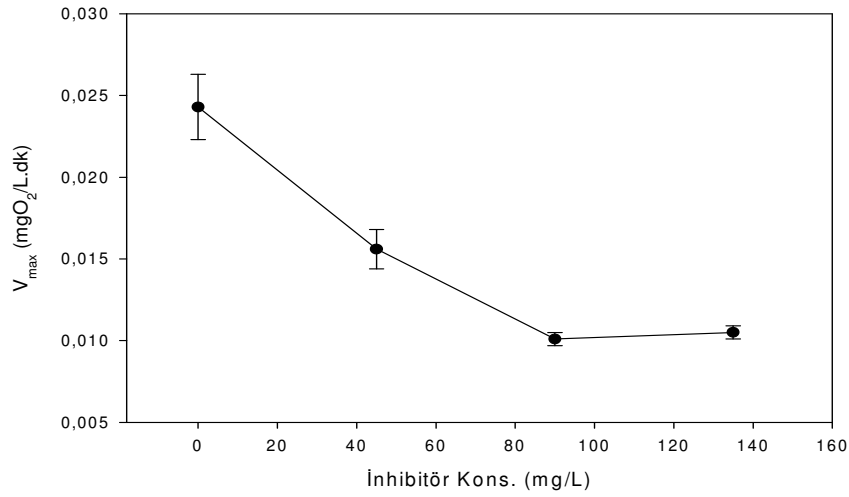
Çizelge 4. 35 2,4- DCP varlığında bütirik asit biyolojik ayrışması için kinetik parametreler

| İnhibitör konsantrasyonu (mg/L) | % 95 Güven Aralığında $V_{max}$ (mg/L.dk) |        |        |                |
|---------------------------------|---|--------|--------|----------------|
|                                 | $V_{max}$                                 | Düşük  | Yüksek | Standart sapma |
| <b>Kontrol</b>                  | 0.0243                                    | 0.0223 | 0.0263 | 0.0039         |
| <b>45</b>                       | 0.0156                                    | 0.0144 | 0.0168 | 0.0023         |
| <b>90</b>                       | 0.0101                                    | 0.0097 | 0.0105 | 0.0008         |
| <b>135</b>                      | 0.0105                                    | 0.0101 | 0.0109 | 0.0008         |
| İnhibitör konsantrasyonu (mg/L) | % 95 Güven Aralığında $K_s$ (mg/L)        |        |        |                |
|                                 | $K_s$                                     | Düşük  | Yüksek | Standart sapma |
| <b>Kontrol</b>                  | 1.1592                                    | 0.9775 | 1.3409 | 0.3534         |
| <b>45</b>                       | 0.8395                                    | 0.7151 | 0.9639 | 0.2419         |
| <b>90</b>                       | 1.0311                                    | 0.9548 | 1.1074 | 0.1484         |
| <b>135</b>                      | 1.7769                                    | 1.6486 | 1.9052 | 0.2496         |

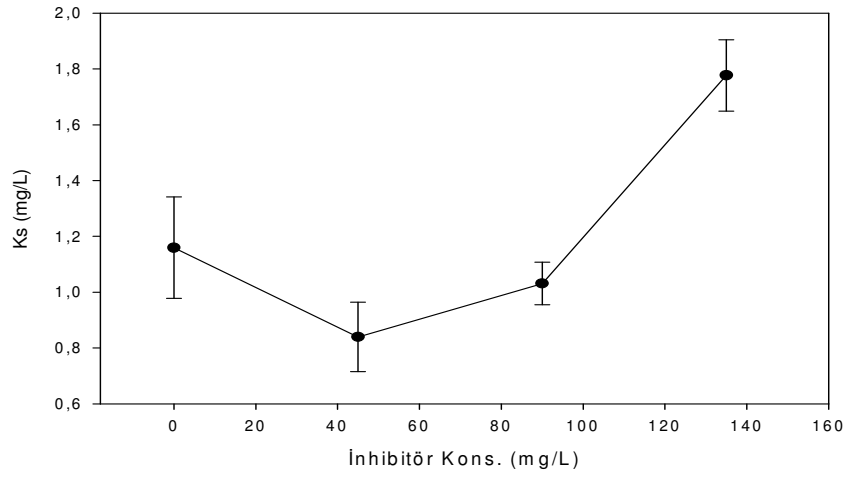
**Eğilim Grafiği.** Şekil 4.56. artan 2,4-DCP konsantrasyonları ile birlikte  $V_{max}$  değerlerinin azalma eğiliminde olduğunu göstermektedir. İnhibe  $V_{max}$  ve kontrol  $V_{max}$ 'ın



%95'lik güven aralıkları çakışmadığı için,  $V_{max}$  değerlerinin, 2,4-DCP'nin artan konsantrasyonları ile birlikte azalma eğilimi istatistiksel olarak da doğrudur. Buna karşılık inhibe  $K_s$ 'lerin %95'lik güven aralıkları, kontrol  $K_s$ 'in %95'lik güven aralığı ile çakıştığı için,  $K_s$  değerlerinin artan 2,4-DCP konsantrasyonları ile arttığını ya da azaldığını istatistiksel olarak söylemek kesin değildir (Şekil 4.57.). Bu nedenle 2,4-DCP bileşiği rekabetsiz bir inhibitördür denilebilir.



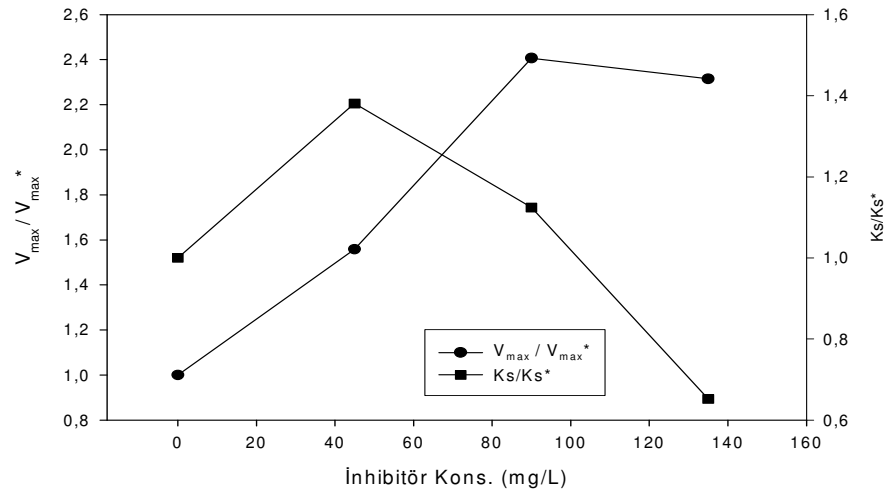
**Şekil 4. 56** Reaktör B için 2,4-DCP  $V_{max}$  – inhibitör konsantrasyonu grafiği



Şekil 4. 57 Reaktör B için 2,4-DCP Ks – inhibitör konsantrasyonu grafiği

### Model Grafiği

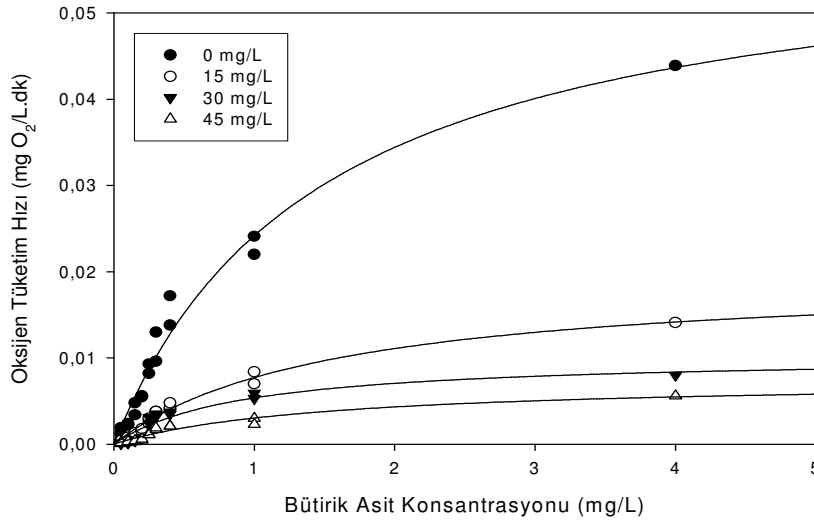
Şekil 4.58.'de gösterildiği üzere, 2,4-DCP için  $V_{max}/V_{max}^*$  ve  $K_s/K_s^*$  eğrileri lineer değildir. Bu nedenle, 2,4-DCP kinetiğinin geleneksel lineer inhibisyon modelleri ile değerlendirilmesi doğru olmaz.



Şekil 4. 58 Reaktör B için 2,4-DCP Model Grafiği

#### 4.3.2.4. 1,2,4- Triklorobenzen

**Veri Grafiği.** Modifiye edilmiş OECD testi ile 1,2,4-TCB için  $EC_{50}$  değeri 28.4 mg/L (izelge 4.10.)  $EC_{25}$ ,  $EC_{50}$  ve  $EC_{75}$  yaklaşık ortalama değerleri olan 15, 30 ve 45mg/L'lik 1,2,4-TCB konsantrasyonlarında RIKA testi uygulanmıştır. İnhibe olmuş  $V_{max}$  değerleri, kontrol reaktörünün  $V_{max}$  değerleri ile karşılaştırılırsa (şekil 4.59. ve izelge 4.36) 1,2,4-TCB'nin 15 mg/L'lik konsantasyonu %67' lik, 30 mg/L %83'lük, 45 mg/L ise %87'lik bir inhibisyon etkisi göstermiştir.

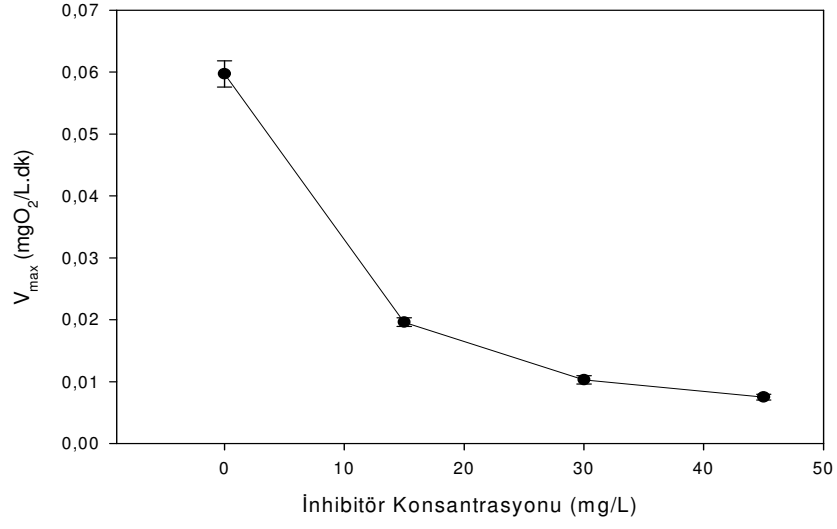


şekil 4. 59 Reaktör B için 1,2,4-TCB RIKA veri grafiği

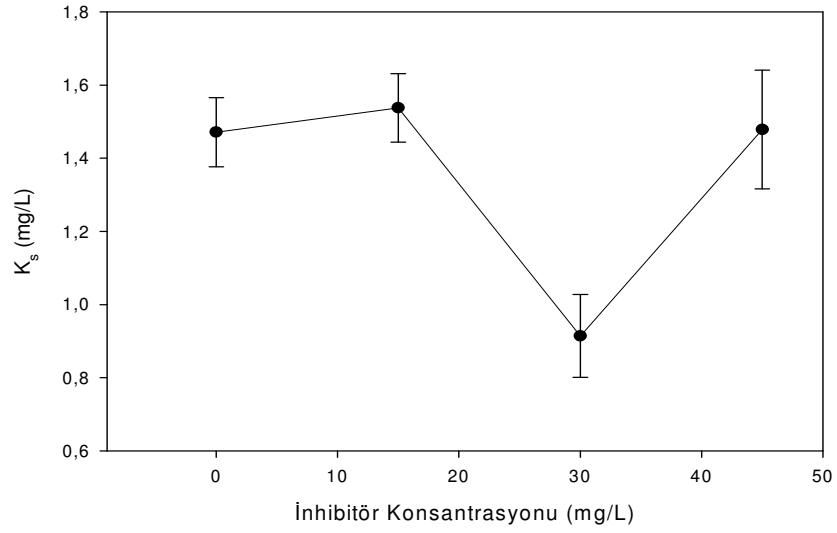
**Çizelge 4. 36** 1,2,4-TCB varlığında bütirik asit biyolojik ayrışması için kinetik parametreler

| İnhibitör konsantrasyonu (mg/L) | % 95 Güven Aralığında $V_{max}$ (mg/L.dk) |         |        |                |
|---------------------------------|---|---------|--------|----------------|
|                                 | $V_{max}$                                 | Düşük   | Yüksek | Standart sapma |
| <b>Kontrol</b>                  | 0.0597                                    | 0.0576  | 0.0618 | 0.0041         |
| <b>15</b>                       | 0.0196                                    | 0.0189  | 0.0203 | 0.0013         |
| <b>30</b>                       | 0.0103                                    | 0.00963 | 0.0110 | 0.0013         |
| <b>45</b>                       | 0.0075                                    | 0.00703 | 0.0080 | 0.0009         |
| İnhibitör konsantrasyonu (mg/L) | % 95 Güven Aralığında $K_s$ (mg/L)        |         |        |                |
|                                 | $K_s$                                     | Düşük   | Yüksek | Standart sapma |
| <b>Kontrol</b>                  | 1.4713                                    | 1.3765  | 1.5661 | 0.1843         |
| <b>15</b>                       | 1.5379                                    | 1.4443  | 1.6315 | 0.1820         |
| <b>30</b>                       | 0.9144                                    | 0.8012  | 1.0276 | 0.2202         |
| <b>45</b>                       | 1.4786                                    | 1.3168  | 1.6404 | 0.3147         |

**Eğilim Grafiği.** Şekil 4.60. artan 1,2,4-TCB 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, 1,2,4-TCB'nin artan konsantrasyonları ile birlikte azalma eğilimi istatistiksel olarak da doğrudur. Buna karşılık,  $K_s$  değerlerinin artan 1,2,4-TCB konsantrasyonları ile arttığını ya da azaldığını istatistiksel olarak söylemek kesin değildir (Şekil 4.61.). Bu nedenle 1,2,4-TCB bileşiği rekabetsiz bir inhibitördür denilebilir.



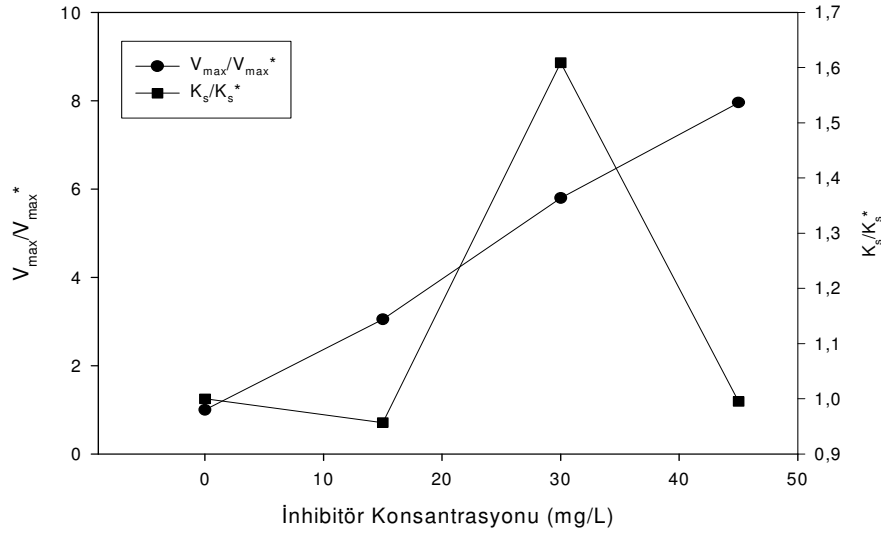
**Şekil 4. 60** Reaktör B için 1,2,4-TCB  $V_{max}$  – inhibitör konsantrasyonu grafiği



**Şekil 4. 61** Reaktör B için 1,2,4-TCB  $K_s$  – inhibitör konsantrasyonu grafiği

### Model Grafiği

Şekil 4.62’de gösterildiği üzere, 1,2,4-TCB için  $V_{max}/V_{max}^*$  eğrisi lineer olup, eğrinin eğiminden yola çıkarak  $K_i$  değeri 6.35 mg/L olarak hesaplanabilir. Buna karşılık  $K_s/K_s^*$  eğrileri lineer değildir. Bu nedenle, 1,2,4-TCB kinetiğinin geleneksel lineer inhibisyon modelleri ile değeriendirilmesi doğru olmaz.

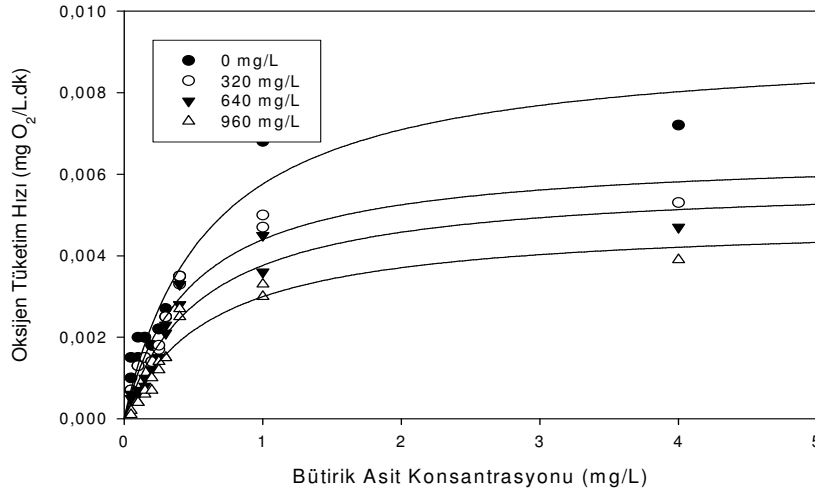


Şekil 4. 62 Reaktör B için 1,2,4-TCB Model Grafiği

### 4.3.3. C Reaktörü Veri Analizleri

#### 4.3.3.1. Fenol

**Veri Grafiği.** Modifiye edilmiş OECD testi ile Fenol için  $EC_{50}$  değeri 640 mg/L olarak belirlenmiştir (Çizelge 4.11.).  $EC_{25}$ ,  $EC_{50}$  ve  $EC_{75}$  ortalama değeri olan 320, 640 ve 960 mg/L’lik Fenol konsantrasyonlarında RİKA testi uygulanmıştır. İnhibe olmuş  $V_{max}$  değeri, kontrol reaktörünün  $V_{max}$  değeri ile karşılaştırılırsa (Şekil 4.63 ve Çizelge 4.37) fenolün 320mg/L’lik konsantrasyonu %’29.35’lük, 640 mg/L %37’lik, 960 mg/L ise %47’lik bir inhibisyon etkisi göstermiştir.

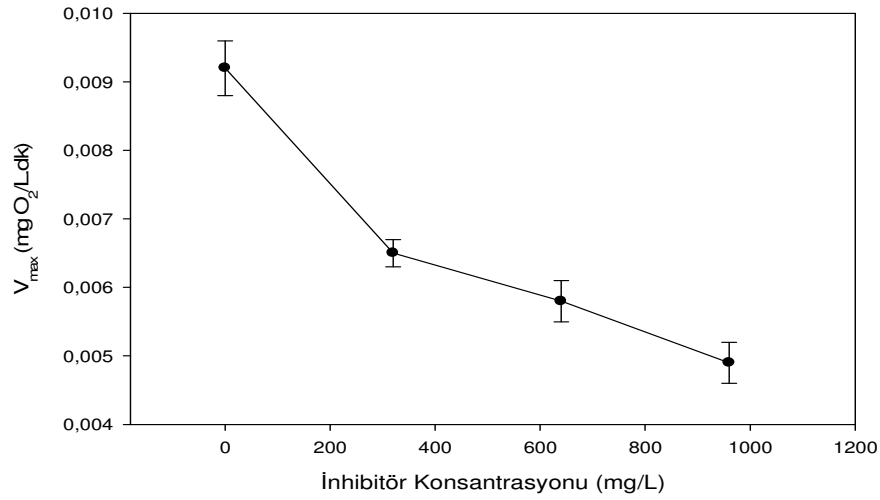


Şekil 4. 63 Reaktör C için fenol RIKA veri grafiği

Çizelge 4. 37 Fenol varlığında bütirik asit biyolojik ayrışması için kinetik parametreler

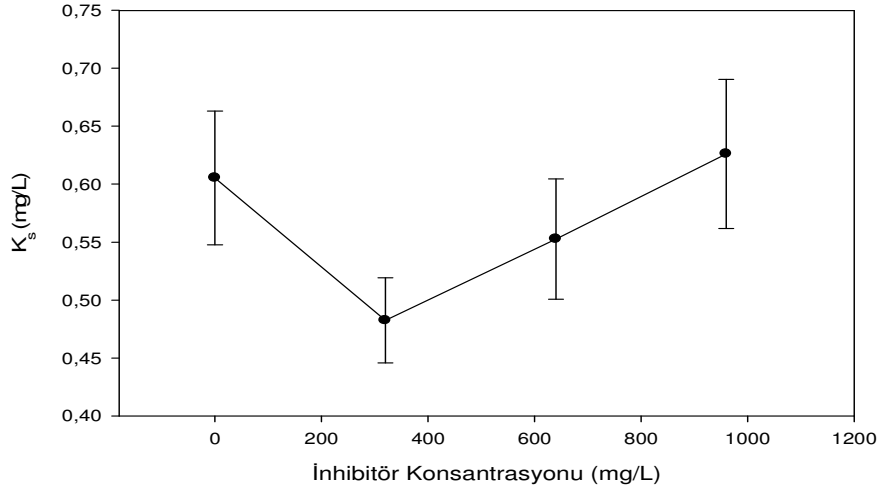
| İnhibitör konsantrasyonu (mg/L) | % 95 Güven Aralığında $V_{max}$ (mg/L.dk) |        |        |                |
|---------------------------------|---|--------|--------|----------------|
|                                 | $V_{max}$                                 | Düşük  | Yüksek | Standart sapma |
| <b>Kontrol</b>                  | 0.0092                                    | 0.0088 | 0.0096 | 0.0008         |
| <b>320</b>                      | 0.0065                                    | 0.0063 | 0.0067 | 0.0004         |
| <b>640</b>                      | 0.0058                                    | 0.0055 | 0.0061 | 0.0005         |
| <b>960</b>                      | 0.0049                                    | 0.0046 | 0.0052 | 0.0005         |
| İnhibitör konsantrasyonu (mg/L) | % 95 Güven Aralığında $K_s$ (mg/L)        |        |        |                |
|                                 | $K_s$                                     | Düşük  | Yüksek | Standart sapma |
| <b>Kontrol</b>                  | 0.6054                                    | 0.5476 | 0.6632 | 0.1125         |
| <b>320</b>                      | 0.4824                                    | 0.4456 | 0.5192 | 0.0715         |
| <b>640</b>                      | 0.5527                                    | 0.5007 | 0.6047 | 0.1012         |
| <b>960</b>                      | 0.6262                                    | 0.5618 | 0.6906 | 0.1252         |

**Eğilim Grafiği.** Şekil 4.64 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. Buna karşılık inhibe  $K_s$ 'lerin %95'lik güven aralıkları, kontrol  $K_s$ 'in %95'lik güven aralığı ile çakıştığı için,  $K_s$  değerlerinin artan fenol konsantrasyonları ile arttığını ya da azaldığını istatistiksel olarak söylemek mümkün değildir (Şekil 4.65). Bu nedenle fenol bileşiği rekabetsiz bir inhibitördür denilebilir.



**Şekil 4. 64** Reaktör C için Fenol  $V_{max}$  – inhibitör konsantrasyonu grafiği

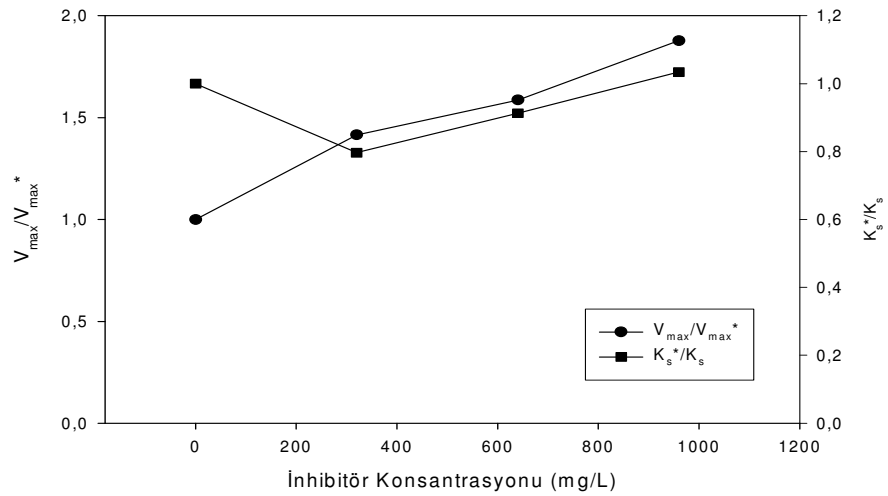




Şekil 4. 65 Reaktör C için Fenol  $K_s$  – inhibitör konsantrasyonu grafiği

### Model Grafiği

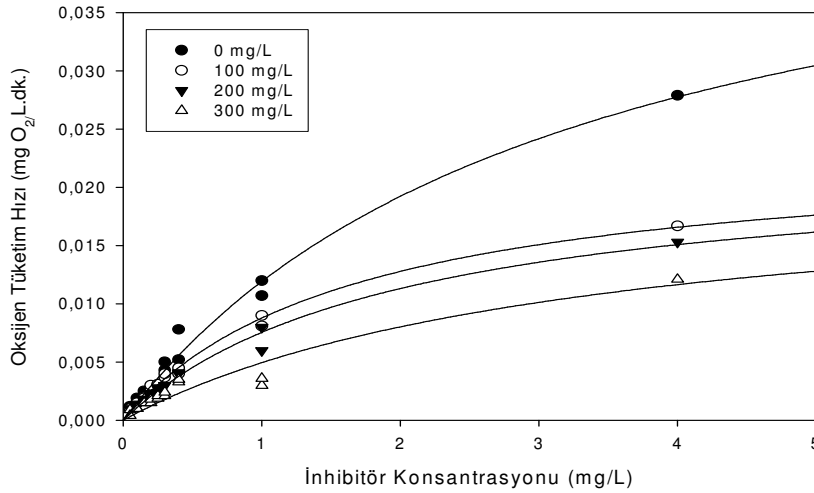
Şekil 4.66'da gösterildiği üzere, fenol için  $V_{max}/V_{max}^*$  ve  $K_s/K_s^*$  eğrileri lineer değildir. Bu nedenle, fenol kinetiğinin geleneksel lineer inhibisyon modelleri ile değerlendirilmesi doğru olmaz.



Şekil 4. 66 Reaktör C için Fenol Model Grafiği

#### 4.3.3.2. 2- Klorofenol

**Veri Grafiği.** Modifiye edilmiş OECD testi ile 2-CP için  $EC_{50}$  değeri 200mg/L (Çizelge 4.12.) olarak bulunmuştur.  $EC_{25}$ ,  $EC_{50}$  ve  $EC_{75}$  yaklaşık değeri olan 100, 200 ve 300 mg/L'lik 2-CP konsantrasyonlarında RİKA testi uygulanmıştır. İnhibe olmuş  $V_{max}$  değeri, kontrol reaktörünün  $V_{max}$  değeri ile karşılaştırılırsa (Şekil 4.67 ve Çizelge 4.38.) 2-CP'nin 100 mg/L'lik konsantrasyonu %53'lük, 200 mg/L %55'lik, 300 mg/L ise %58'lik bir inhibisyon etkisi göstermiştir.

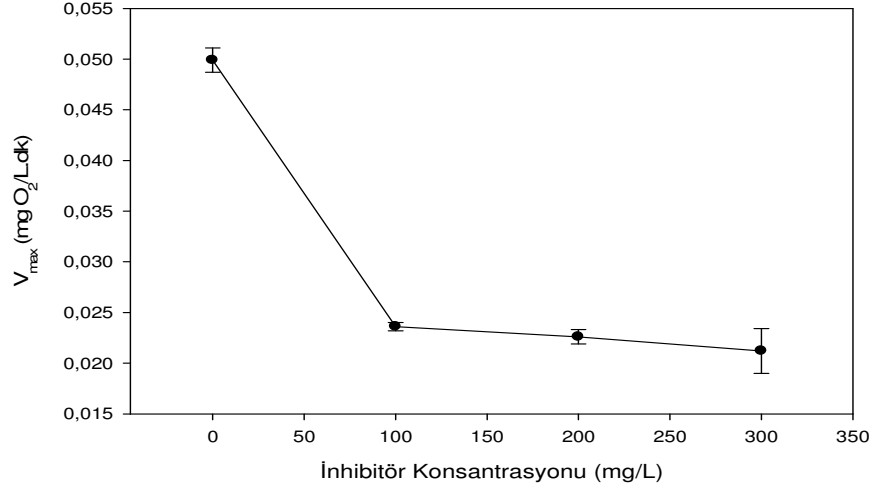


Şekil 4. 67 Reaktör C için 2-CP RİKA veri grafiği

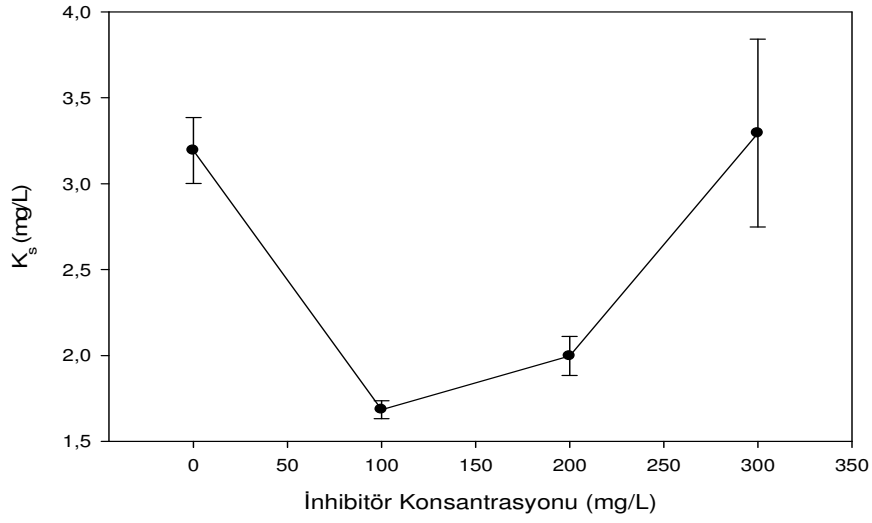
**Çizelge 4. 38 2-** CP varlığında bütirik asit biyolojik ayrışması için kinetik parametreler

| İnhibitör konsantrasyonu (mg/L) | % 95 Güven Aralığında $V_{max}$ (mg/L.dk) |        |        |                |
|---------------------------------|---|--------|--------|----------------|
|                                 | $V_{max}$                                 | Düşük  | Yüksek | Standart sapma |
| <b>Kontrol</b>                  | 0.0499                                    | 0.0481 | 0.0518 | 0.0036         |
| <b>100</b>                      | 0.0236                                    | 0.0232 | 0.0240 | 0.0008         |
| <b>200</b>                      | 0.0226                                    | 0.0219 | 0.0233 | 0.0014         |
| <b>300</b>                      | 0.0212                                    | 0.0190 | 0.0234 | 0.0042         |
| İnhibitör konsantrasyonu (mg/L) | % 95 Güven Aralığında $K_s$ (mg/L)        |        |        |                |
|                                 | $K_s$                                     | Düşük  | Yüksek | Standart sapma |
| <b>Kontrol</b>                  | 3.1930                                    | 3.0006 | 3.3854 | 0.3742         |
| <b>100</b>                      | 1.6843                                    | 1.6315 | 1.7371 | 0.1027         |
| <b>200</b>                      | 1.9971                                    | 1.8840 | 2.1102 | 0.2207         |
| <b>300</b>                      | 3.2941                                    | 2.7472 | 3.8410 | 1.0637         |

**Eğilim Grafiği.** Şekil 4.68. artan 2-CP 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, 2,-CP'nin artan konsantrasyonları ile birlikte azalma eğilimi istatistiksel olarak da doğrudur. Buna karşılık inhibe  $K_s$ 'lerin %95'lik güven aralıkları, kontrol  $K_s$ 'in %95'lik güven aralığı ile çakıştığı için,  $K_s$  değerlerinin artan 2-CP konsantrasyonları ile arttığını ya da azaldığını istatistiksel olarak söylemek mümkün değildir (Şekil 4.69.). Bu nedenle 2-CP bileşiği, doldurma süresi 1 saat olan C reaktörü için rekabetsiz bir inhibitördür denilebilir.



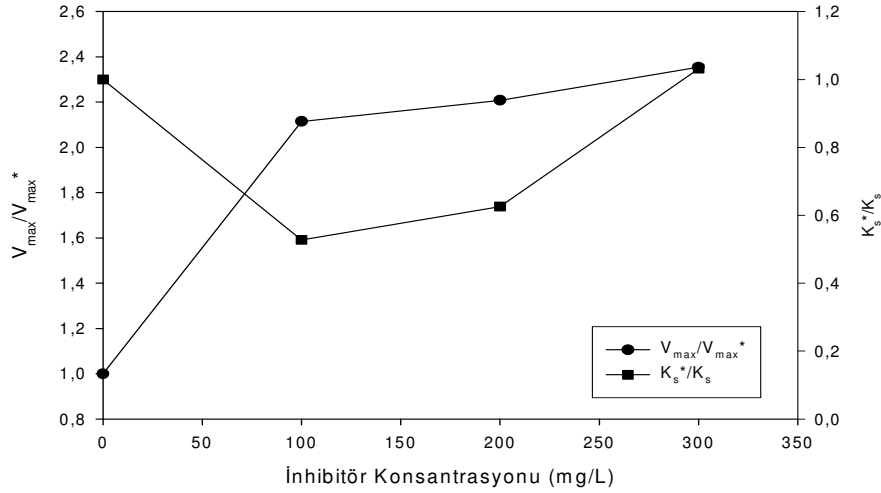
Şekil 4. 68 2-CP  $V_{max}$  – inhibitör konsantrasyonu grafiği



Şekil 4. 69 2-CP  $K_s$  – inhibitör konsantrasyonu grafiği

### Model Grafiği

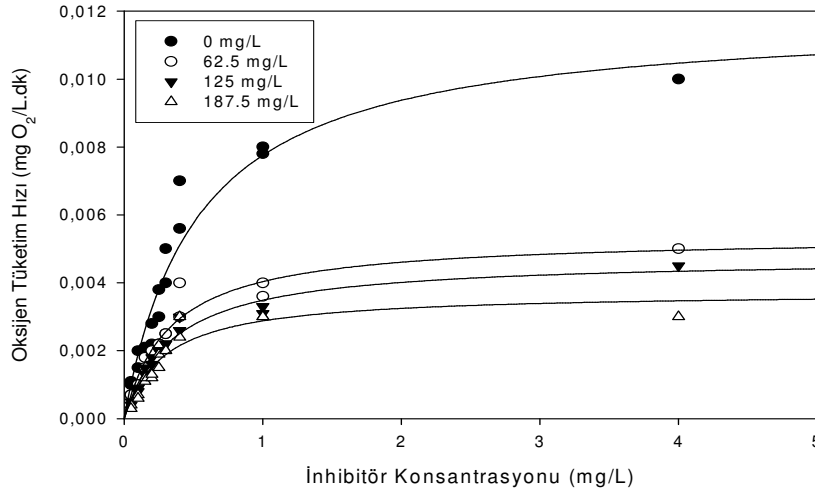
Şekil 4.70’de gösterildiği üzere, 2-CP için  $V_{max}/V_{max}^*$  ve  $K_s/K_s^*$  eğrileri lineer değildir. Bu nedenle, 2-CP kinetiğinin geleneksel lineer inhibisyon modelleri ile değerlendirilmesi doğru olmaz.



Şekil 4. 70 Reaktör C için 2-CP Model Grafiği

#### 4.3.3.3. 2,4- Diklorofenol

**Veri Grafiği.** Modifiye edilmiş OECD testi ile 2,4-DCP için  $EC_{50}$  değerı 125 mg/L (Çizelge 4.13).  $EC_{25}$ ,  $EC_{50}$  ve  $EC_{75}$  yaklaşık ortalama değerleri olan 62.5, 125 ve 187.5 mg/L’lik 2,4-DCP konsantrasyonlarında RİKA testi uygulanmıştır. İnhibe olmuş  $V_{max}$  değerleri, kontrol reaktörünün  $V_{max}$  değerleri ile karşılaştırılırsa (Şekil 4.71. ve Çizelge 4.39.) 2,4-DCP’nin 62.5 mg/L’lik konsantrasyonu %55’ lik, 125 mg/L %61’lik, 187.5 mg/L ise %69’luk bir inhibisyon etkisi göstermiştir.

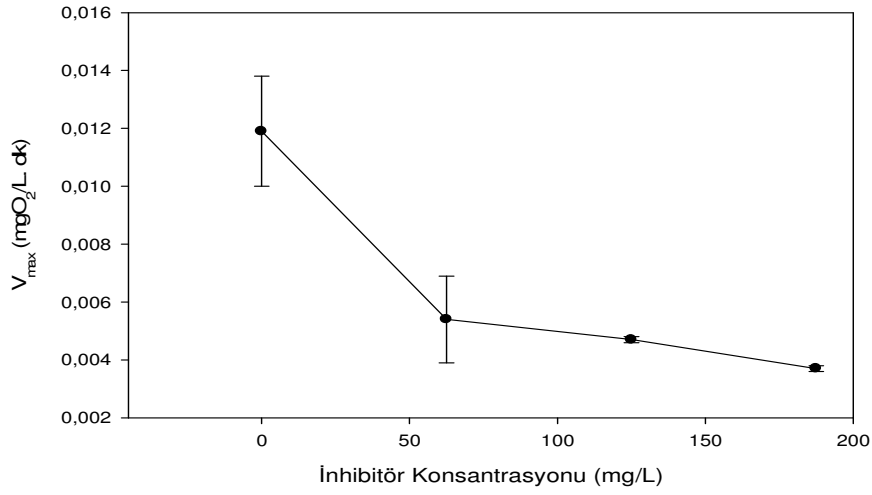


Şekil 4. 71 Reaktör C için 2,4-DCP RİKA veri grafiği

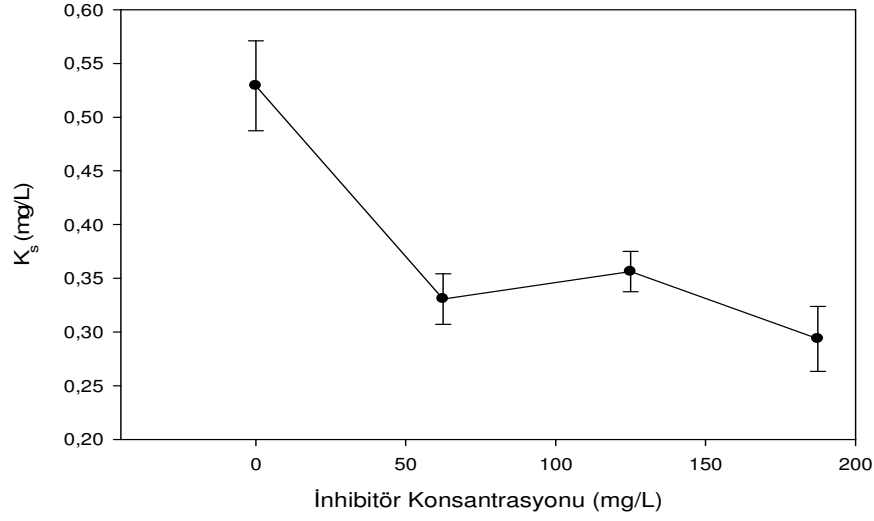
Çizelge 4. 39 2,4- DCP varlığında bütirik asit biyolojik ayrışması için kinetik parametreler

| İnhibitör konsantrasyonu (mg/L) | % 95 Güven Aralığında $V_{max}$ (mg/L.dk) |        |        |                |
|---------------------------------|---|--------|--------|----------------|
|                                 | $V_{max}$                                 | Düşük  | Yüksek | Standart sapma |
| <b>Kontrol</b>                  | 0.0119                                    | 0.0100 | 0.0139 | 0.0009         |
| <b>62.5</b>                     | 0.0054                                    | 0.0039 | 0.0069 | 0.0003         |
| <b>125</b>                      | 0.0047                                    | 0.0046 | 0.0048 | 0.0002         |
| <b>187.5</b>                    | 0.0037                                    | 0.0036 | 0.0039 | 0.0003         |
| İnhibitör konsantrasyonu (mg/L) | % 95 Güven Aralığında $K_s$ (mg/L)        |        |        |                |
|                                 | $K_s$                                     | Düşük  | Yüksek | Standart sapma |
| <b>Kontrol</b>                  | 0.5292                                    | 0.4873 | 0.5711 | 0.0815         |
| <b>62.5</b>                     | 0.3308                                    | 0.3073 | 0.3544 | 0.0458         |
| <b>125</b>                      | 0.3562                                    | 0.3374 | 0.3750 | 0.0365         |
| <b>187.5</b>                    | 0.2937                                    | 0.2635 | 0.3239 | 0.0588         |

**Eğilim Grafiği.** Şekil 4.72. artan 2,4-DCP 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, 2,4-DCP'nin artan konsantrasyonları ile birlikte azalma eğilimi istatistiksel olarak da doğrudur. Aynı şekilde artan inhibitör konsantrasyonu ile  $K_s$  değerleri de azalmaktadır (Şekil 4.73). Bu nedenle 2,4-DCP bileşiği kısmi rekabetli bir inhibitördür denilebilir.



**Şekil 4. 72** 2,4 –DCP  $V_{max}$  – inhibitör konsantrasyonu grafiği.

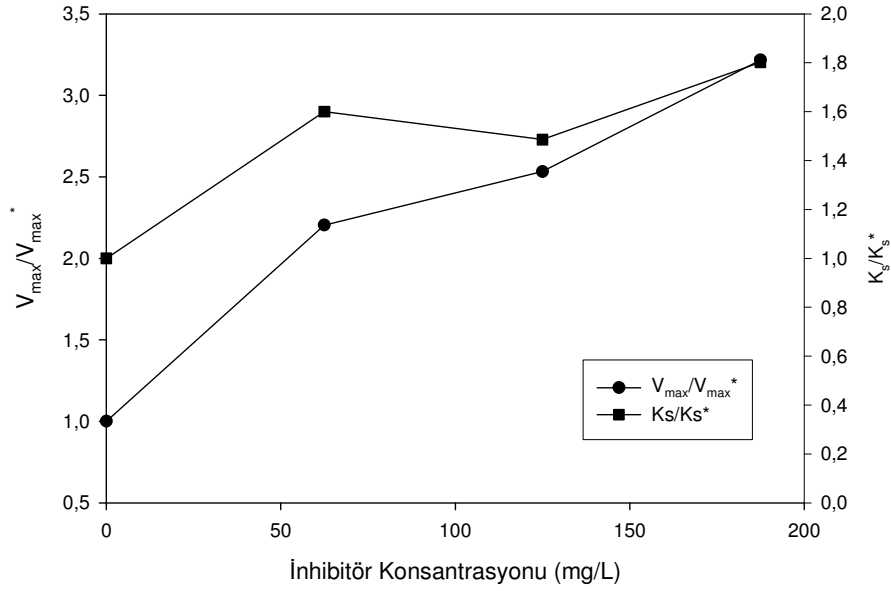


Şekil 4. 73 2,4 –DCP  $K_s$  – inhibitör konsantrasyonu grafiği.

### Model Grafiği

Şekil 4.74'te gösterildiği üzere, 2,4-DCP için  $V_{max}/V_{max}^*$  ve  $K_s/K_s^*$  eğrileri lineer değildir. Bu nedenle, 2,4-DCP kinetiğinin geleneksel lineer inhibisyon modelleri ile değerlendirilmesi doğru olmaz.

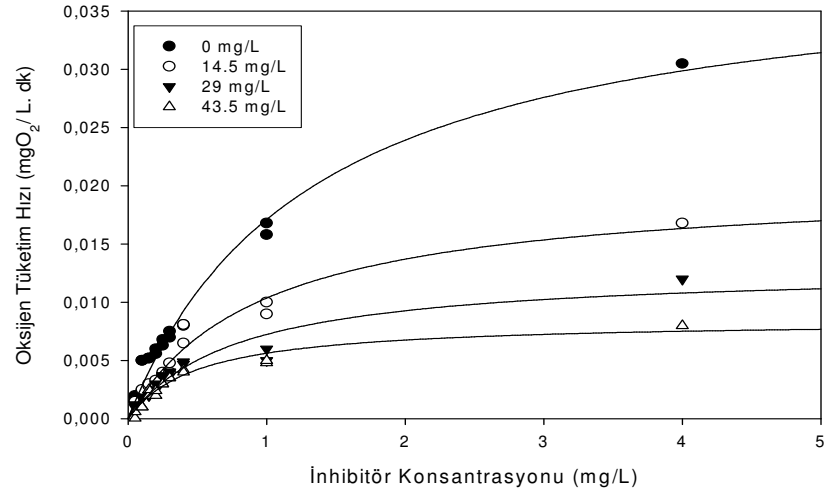




Şekil 4. 74 Reaktör C için 2,4 –DCP Model Grafiği.

#### 4.3.3.4. 1,2,4 Triklorobenzen

**Veri Grafiği.** Modifiye edilmiş OECD testi ile 1,2,4-TCB için  $EC_{50}$  değeri 29 mg/L olarak belirlenmiştir (Çizelge 4.14).  $EC_{25}$ ,  $EC_{50}$  ve  $EC_{75}$  ortalama değerleri olan 14,5, 29 ve 43,5 mg/L'lik 1,2,4-TCB konsantrasyonlarında RİKA testi uygulanmıştır. İnhibe olmuş  $V_{max}$  değerleri, kontrol reaktörünün  $V_{max}$  değerleri ile karşılaştırılırsa (Şekil 3.75 ve Çizelge 40) 1,2,4-TCB'nin 14,5 mg/L'lik konsantrasyonu %49'luk, 29 mg/L %66'luk, 43,5mg/L ise %79'luk bir inhibisyon etkisi göstermiştir.

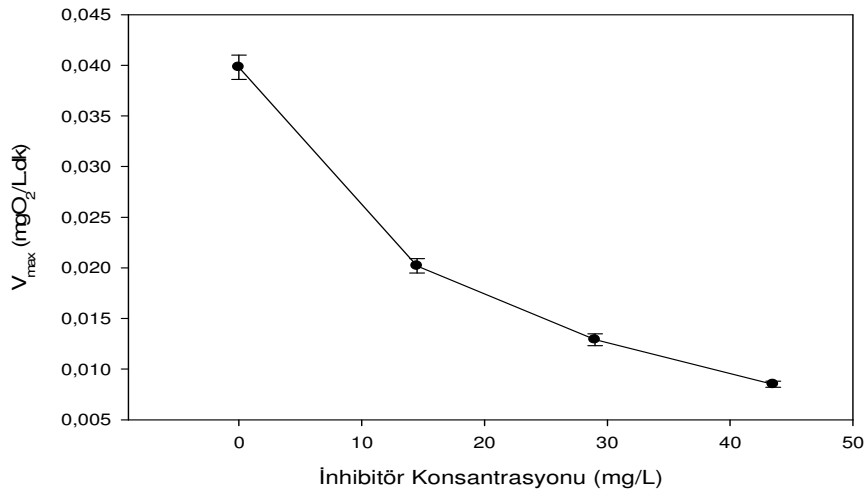


Şekil 4. 75 Reaktör C için 1,2,4-TCB RİKA veri grafiği

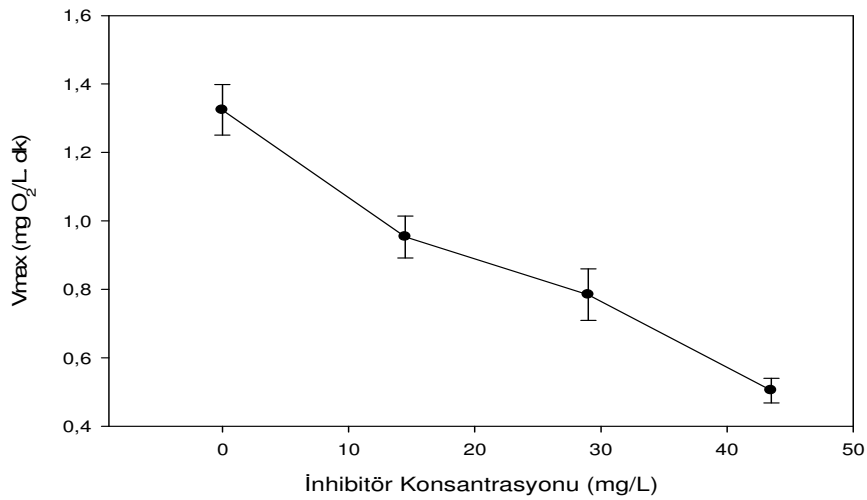
Çizelge 4. 40 1,2,4-TCB varlığında bütirik asit biyolojik ayrışması için kinetik parametreler

| İnhibitör konsantrasyonu (mg/L) | % 95 Güven Aralığında V <sub>max</sub> (mg/L.dk) |        |        |                |
|---------------------------------|--|--------|--------|----------------|
|                                 | V <sub>max</sub>                                 | Düşük  | Yüksek | Standart sapma |
| <b>Kontrol</b>                  | 0.0398   | 0.0386 | 0.0410 | 0.0023         |
| <b>14.5</b>                     | 0.0202   | 0.0195 | 0.0209 | 0.0013         |
| <b>29</b>                       | 0.0129   | 0.0123 | 0.0135 | 0.0012         |
| <b>43.5</b>                     | 0.0085   | 0.0082 | 0.0088 | 0.0006         |
| İnhibitör konsantrasyonu (mg/L) | % 95 Güven Aralığında K <sub>s</sub> (mg/L)      |        |        |                |
|                                 | K <sub>s</sub>                                   | Düşük  | Yüksek | Standart sapma |
| <b>Kontrol</b>                  | 1.3242   | 1.2503 | 1.3981 | 0.1438         |
| <b>14.5</b>                     | 0.9532   | 0.8918 | 1.0146 | 0.1194         |
| <b>29</b>                       | 0.7843   | 0.7090 | 0.8596 | 0.1464         |
| <b>43.5</b>                     | 0.5043   | 0.4681 | 0.5405 | 0.0704         |

**Eğilim Grafiği.** Şekil 4.76. artan 1,2,4-TCB 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. Ayrıca,  $K_s$  değerleri artan 1,2,4-TCB konsantrasyonları ile de azalmaktadır (Şekil 4.77.). Bu nedenle 1,2,4-TCB bileşiği kısmi rekabetli bir inhibitördür denilebilir

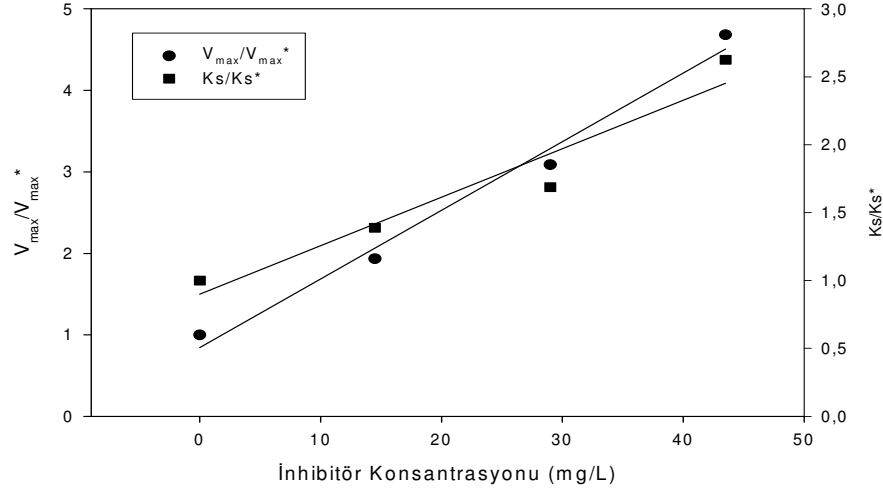


Şekil 4. 76 Reaktör C için 1,2,4-TCB  $V_{max}$  – inhibitör konsantrasyonu grafiği.



Şekil 4. 77 Reaktör C için 1,2,4-TCB  $K_s$  – inhibitör konsantrasyonu grafiği

### Model Grafiği



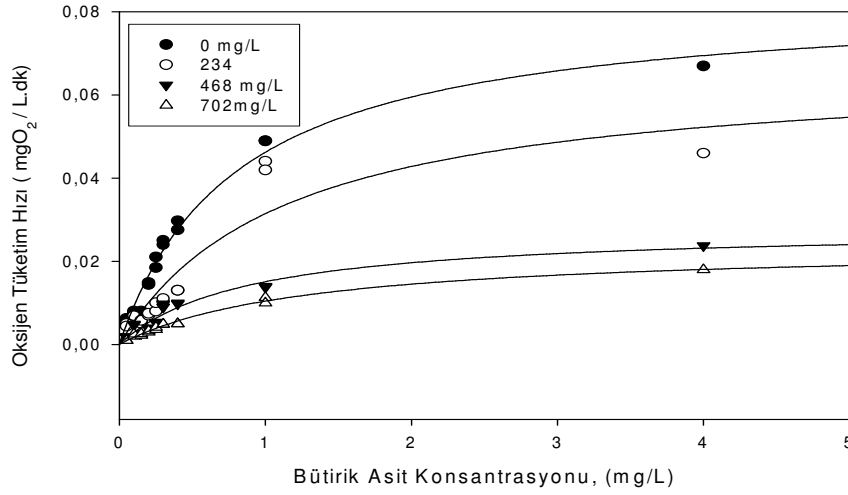
**Şekil 4. 78** Reaktör C için 1,2,4 –TCB Model Grafiği.

Şekil 4.78’de gösterildiği üzere, 1,2,4-TCB için  $V_{max}/V_{max}^*$  ve  $K_s/K_s^*$  eğrileri lineerdir. Bununla birlikte, lineer inhibisyon modeline göre tek bir  $K_i$  değeri olması gerekmekte iken, her iki eğrinin eğimi farklıdır ve farklı  $K_i$  değerleri vermektedir. Bu nedenle, 1,2,4-TCB kinetiğinin geleneksel lineer inhibisyon modelleri ile değeriendirilmesi doğru olmaz.

#### 4.3.4. D Reaktörü Veri Analizleri

##### 4.3.4.1.Fenol

**Veri Grafiği.** Modifiye edilmiş OECD testi ile Fenol için  $EC_{50}$  değeri 425 mg/L olarak belirlenmiştir (Çizelge 4.15).  $EC_{25}$ ,  $EC_{50}$  ve  $EC_{75}$  ortalama değerleri olan 212, 425 ve 637 mg/L'lik Fenol konsantrasyonlarında RİKA testi uygulanmıştır. İnhibe olmuş  $V_{max}$  değerleri, kontrol reaktörünün  $V_{max}$  değerleri ile karşılaştırılırsa (Şekil 4.79. ve Çizelge 4.41.) fenolün 234 mg/L'lik konsantrasyonu %23.7'lik, 468 mg/L %66'lık, 702 mg/L ise %71'lik bir inhibisyon etkisi göstermiştir.

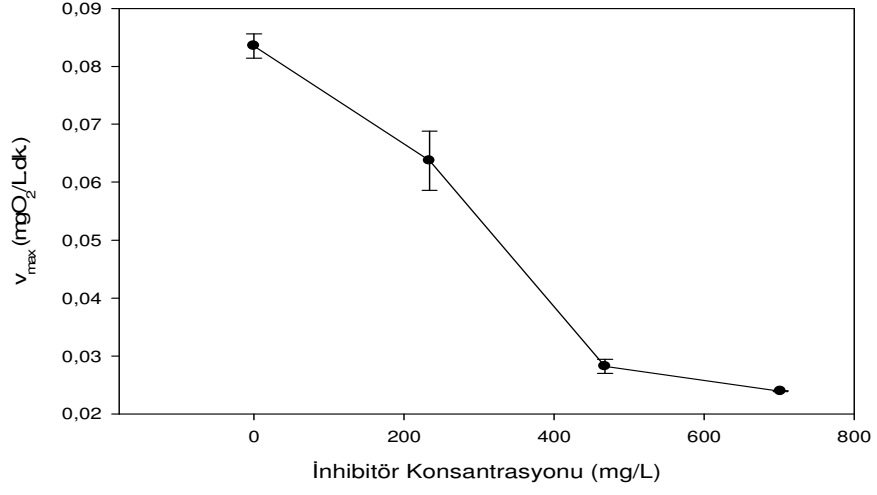


Şekil 4. 79 Reaktör D için Fenol RİKA veri grafiği

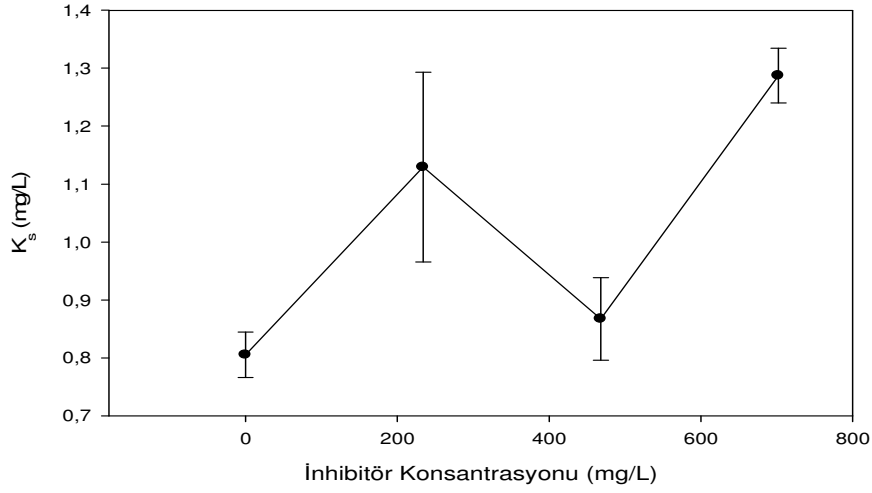
**Çizelge 4. 41** Fenol varlığında bütirik asit biyolojik ayrışması için kinetik parametreler

| İnhibitör konsantrasyonu (mg/L) | % 95 Güven Aralığında $V_{max}$ (mg/L.dk) |        |        |                |
|---------------------------------|---|--------|--------|----------------|
|                                 | $V_{max}$                                 | Düşük  | Yüksek | Standart sapma |
| <b>Kontrol</b>                  | 0.0835                                    | 0.0814 | 0.0856 | 0.0040         |
| <b>234</b>                      | 0.0637                                    | 0.0586 | 0.0688 | 0.0099         |
| <b>468</b>                      | 0.0282                                    | 0.0270 | 0.0294 | 0.0023         |
| <b>702</b>                      | 0.0239                                    | 0.2382 | 0.2392 | 0.0009         |
| İnhibitör konsantrasyonu (mg/L) | % 95 Güven Aralığında $K_s$ (mg/L)        |        |        |                |
|                                 | $K_s$                                     | Düşük  | Yüksek | Standart sapma |
| <b>Kontrol</b>                  | 0.8051                                    | 0.7657 | 0.8445 | 0.0767         |
| <b>234</b>                      | 1.1293                                    | 0.9657 | 1.2929 | 0.3181         |
| <b>468</b>                      | 0.8671                                    | 0.7957 | 0.9385 | 0.1389         |
| <b>702</b>                      | 1.2872                                    | 1.2401 | 1.3342 | 0.0915         |

**Eğilim Grafiği.** Şekil 4.80. 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, 2,4-DCP'nin artan konsantrasyonları ile birlikte azalma eğilimi istatistiksel olarak da doğrudur. Buna karşılık  $K_s$  değerlerinin artan fenol konsantrasyonları ile arttığını ya da azaldığını istatistiksel olarak söylemek mümkün değildir (Şekil 4.81.). Bu nedenle fenolün, D reaktörü için rekabetsiz bir inhibitör olduğu söylenebilir.



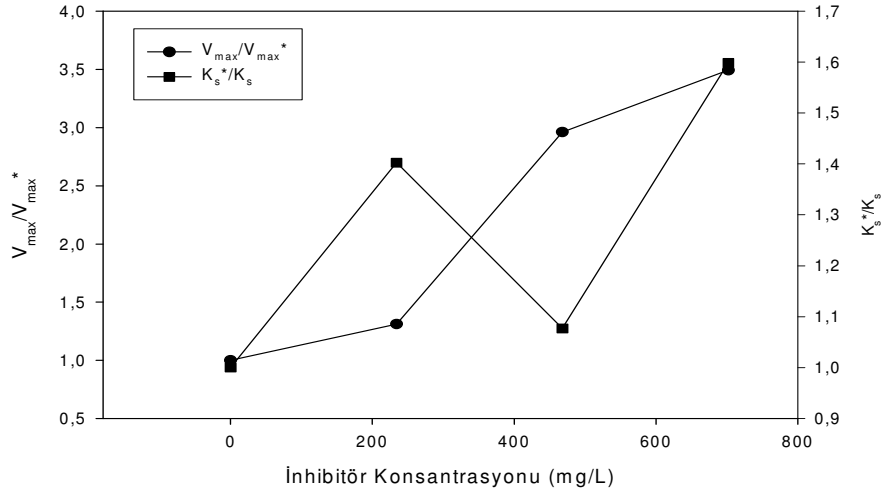
Şekil 4. 80 Reaktör D için Fenol  $V_{max}$  – inhibitör konsantrasyonu grafiği



Şekil 4. 81 Reaktör D için Fenol  $K_s$  – inhibitör konsantrasyonu grafiği

### Model Grafiği

Şekil 4.82.'de gösterildiği üzere, fenol için  $V_{max}/V_{max}^*$  ve  $K_s^*/K_s$  eğrisi lineer değildir. Bu nedenle, fenol kinetiğinin geleneksel lineer inhibisyon modelleri ile değerlendirilmesi doğru olmaz.

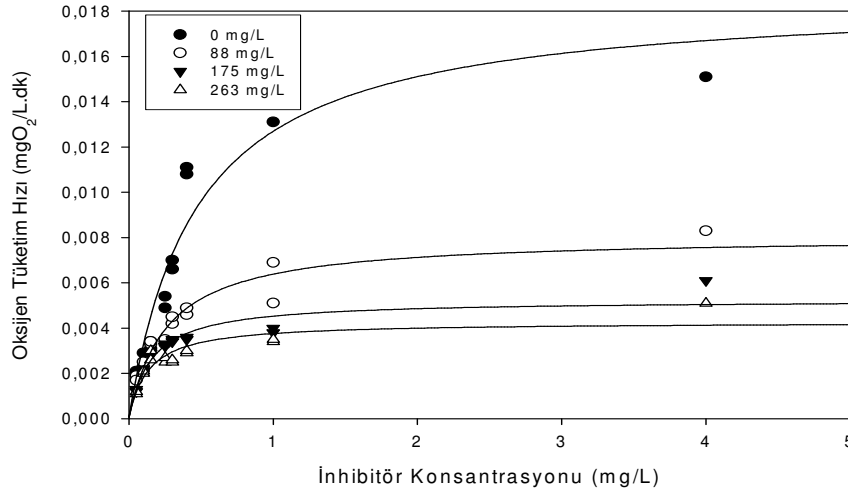


Şekil 4. 82 Reaktör D için Fenol Model Grafiği

#### 4.3.4.2.2- Klorofenol

**Veri Grafiği.** Modifiye edilmiş OECD testi ile 2-CP için  $EC_{50}$  değeri 175mg/L (Çizelge 4.16) olarak bulunmuştur.  $EC_{25}$ ,  $EC_{50}$  ve  $EC_{75}$  yaklaşık değerleri olan 88, 175 ve 263 mg/L'lik 2-CP konsantrasyonlarında RIKA testi uygulanmıştır. İnhibe olmuş  $V_{max}$  değerleri, kontrol reaktörünün  $V_{max}$  değerleri ile karşılaştırılırsa (Şekil 4.83. ve Çizelge 42) 2-CP'nin 88 mg/L'lik konsantrasyonu %56'lık, 175 mg/L %72'lik, 263 mg/L ise %77'lik bir inhibisyon etkisi göstermiştir.





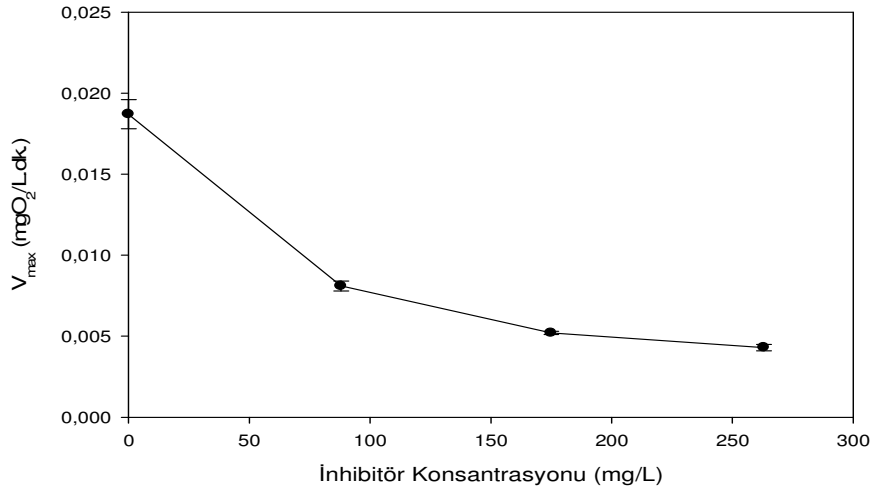
Şekil 4. 83 Reaktör D için 2-CP RİKA veri grafiği

Çizelge 4. 42 2-CP varlığında bütirik asit biyolojik ayrışması için kinetik parametreler

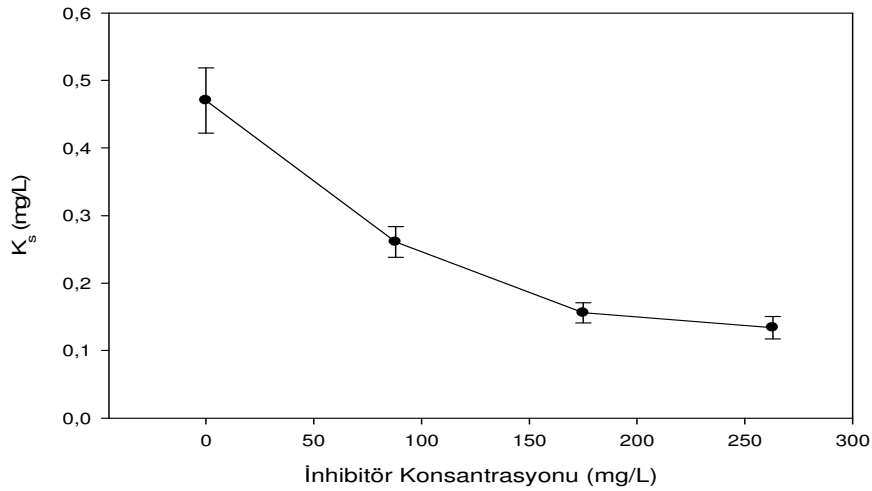
| İnhibitör konsantrasyonu (mg/L) | % 95 Güven Aralığında $V_{max}$ (mg/L.dk) |        |        |                |
|---------------------------------|---|--------|--------|----------------|
|                                 | $V_{max}$                                 | Düşük  | Yüksek | Standart sapma |
| <b>Kontrol</b>                  | 0.0187                                    | 0.0178 | 0.0195 | 0.0016         |
| <b>88</b>                       | 0.0081                                    | 0.0078 | 0.0081 | 0.0005         |
| <b>175</b>                      | 0.0052                                    | 0.0051 | 0.0054 | 0.0003         |
| <b>263</b>                      | 0.0043                                    | 0.0041 | 0.0045 | 0.0003         |
| İnhibitör konsantrasyonu (mg/L) | % 95 Güven Aralığında $K_s$ (mg/L)        |        |        |                |
|                                 | $K_s$                                     | Düşük  | Yüksek | Standart sapma |
| <b>Kontrol</b>                  | 0.4704                                    | 0.4222 | 0.5186 | 0.0938         |
| <b>88</b>                       | 0.2608                                    | 0.2382 | 0.2834 | 0.0439         |
| <b>175</b>                      | 0.1560                                    | 0.1411 | 0.1709 | 0.0290         |
| <b>263</b>                      | 0.1339                                    | 0.1174 | 0.1504 | 0.0321         |

**Eğilim Grafiği.** Şekil 4.84. artan 2-CP 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, 2,-CP'nin artan konsantrasyonları

ile birlikte azalma eğilimi istatistiksel olarak da doğrudur. Aynı şekilde  $K_s$  değerleri de artan 2-CP konsantrasyonları ile azalma eğilimindedir (Şekil 4.85.). Bu nedenle 2-CP bileşiği, doldurma süresi 1.5 saat olan D reaktörü için yarı rekabetli bir inhibitördür denilebilir.



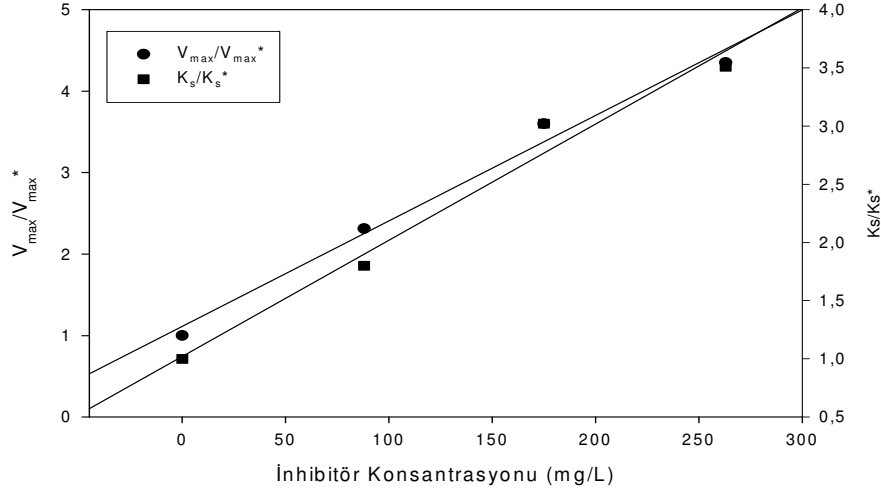
Şekil 4. 84 2-CP  $V_{max}$  – inhibitör konsantrasyonu grafiği



Şekil 4. 85 2-CP  $K_s$  – inhibitör konsantrasyonu grafiği

### Model Grafiği

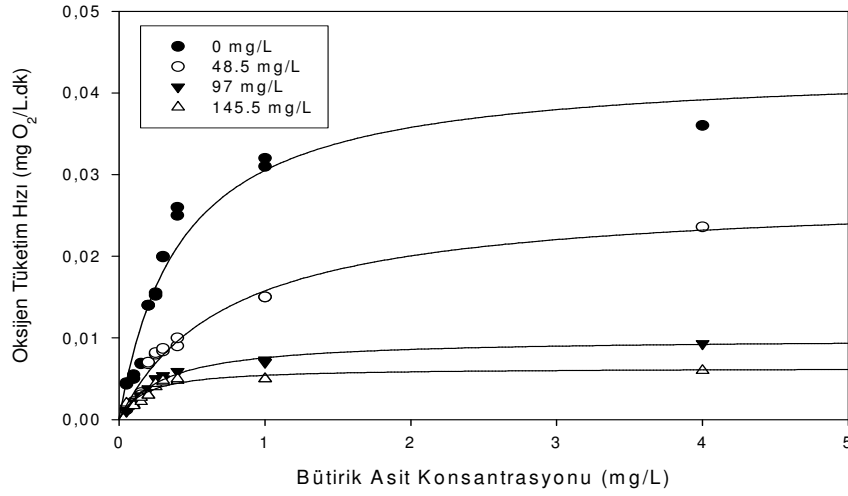
Şekil 4.86’da gösterildiği üzere, 2-CP için  $V_{max}/V_{max}^*$  ve  $K_s^*/K_s$  eğrisi lineer değildir. Bu nedenle, 2-CP kinetiğinin geleneksel lineer inhibisyon modelleri ile değerlendirilmesi doğru olmaz.



Şekil 4. 86 Reaktör D için 2-CP Model Grafiği

#### 4.3.4.3. 2,4- Diklorofenol

**Veri Grafiği.** Modifiye edilmiş OECD testi ile 2,4-DCP için  $EC_{50}$  değerı 125 mg/L (Çizelge 4.17)  $EC_{25}$ ,  $EC_{50}$  ve  $EC_{75}$  yaklaşık ortalama değerleri olan 48.5, 97 ve 145.5 mg/L’lik 2,4-DCP konsantrasyonlarında RİKA testi uygulanmıştır. İnhibe olmuş  $V_{max}$  değerleri, kontrol reaktörünün  $V_{max}$  değerleri ile karşılaştırılırsa (Şekil 4.87. ve Çizelge 4.43.) 2,4-DCP’nin 48.5 mg/L’lik konsantrasyonu %36’lık, 97 mg/L %77’lik, 145.5 mg/L ise %85’lik bir inhibisyon etkisi göstermiştir.

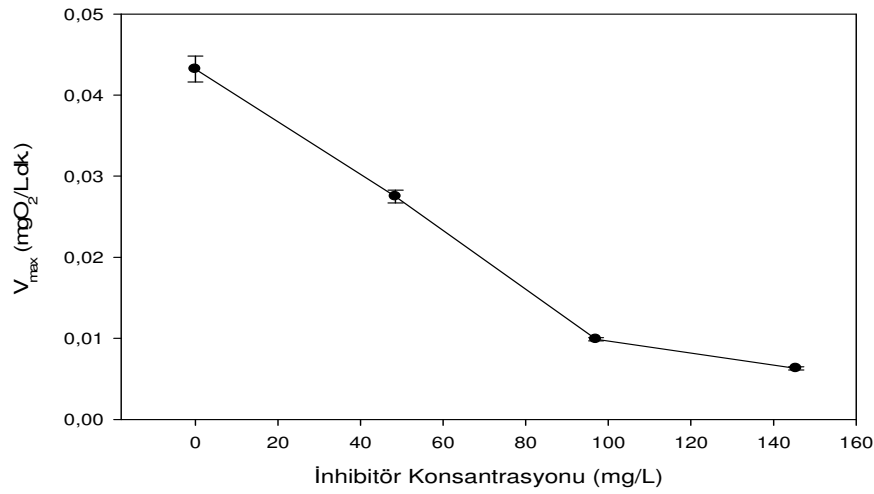


Şekil 4. 87 Reaktör D için 2,4-DCP RİKA veri grafiği

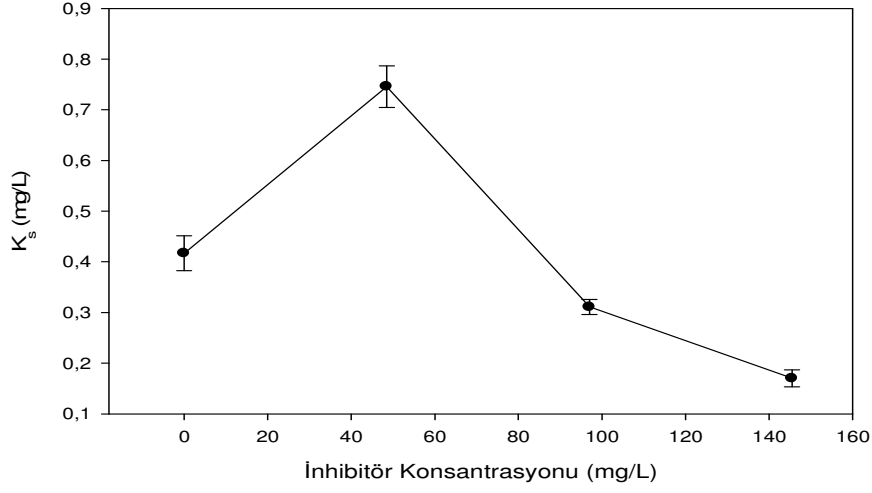
Çizelge 4. 43 2,4- DCP varlığında bütirik asit biyolojik ayrışması için kinetik parametreler

| İnhibitör konsantrasyonu (mg/L) | % 95 Güven Aralığında $V_{max}$ (mg/L.dk) |        |        |                |
|---------------------------------|---|--------|--------|----------------|
|                                 | $V_{max}$                                 | Düşük  | Yüksek | Standart sapma |
| <b>Kontrol</b>                  | 0.0432                                    | 0.0416 | 0.0448 | 0.0031         |
| <b>48.5</b>                     | 0.0275                                    | 0.0267 | 0.0287 | 0.0015         |
| <b>97</b>                       | 0.0099                                    | 0.0097 | 0.0101 | 0.0004         |
| <b>145.5</b>                    | 0.0063                                    | 0.0061 | 0.0065 | 0.0004         |
| İnhibitör konsantrasyonu (mg/L) | % 95 Güven Aralığında $K_s$ (mg/L)        |        |        |                |
|                                 | $K_s$                                     | Düşük  | Yüksek | Standart sapma |
| <b>Kontrol</b>                  | 0.4169                                    | 0.3827 | 0.4511 | 0.0666         |
| <b>48.5</b>                     | 0.7457                                    | 0.7046 | 0.7868 | 0.0799         |
| <b>97</b>                       | 0.3109                                    | 0.2958 | 0.3260 | 0.0294         |
| <b>145.5</b>                    | 0.1700                                    | 0.1534 | 0.1866 | 0.0322         |

**Eğilim Grafiği.** Şekil 4.88 artan 2,4-DCP 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, 2,4-DCP'nin artan konsantrasyonları ile birlikte azalma eğilimi istatistiksel olarak da doğrudur. Buna karşılık  $K_s$  değerlerinin arttığı ya da azaldığı konusunda kesin bir fikir yürütmek mümkün değildir (Şekil 4.89.). Bu nedenle 2,4-DCP bileşiği rekabetsiz bir inhibitördür denilebilir.



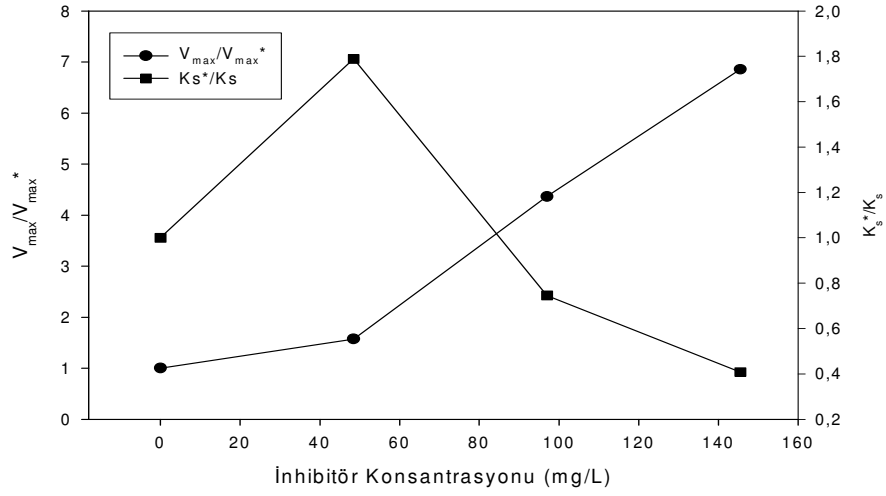
**Şekil 4. 88** Reaktör D için 2,4 –DCP  $V_{max}$  – inhibitör konsantrasyonu grafiği.



**Şekil 4. 89** Reaktör D için 2,4 –DCP  $K_s$  – inhibitör konsantrasyonu grafiği.

### **Model Grafiği**

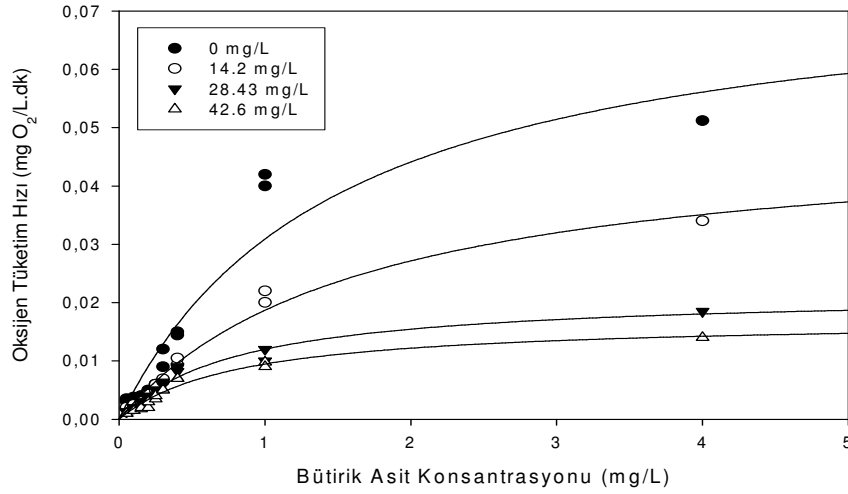
Şekil 4.90'da gösterildiği üzere, 2,4-DCP için  $V_{max}/V_{max}^*$  ve  $K_s/K_s^*$  eğrileri lineer değildir. Bu nedenle, 2,4-DCP kinetiğinin geleneksel lineer inhibisyon modelleri ile değerlendirilmesi doğru olmaz.



Şekil 4. 90 Reaktör D için 2,4 –DCP Model Grafiği.

#### 4.3.4.4. 1,2,4 Triklorobenzen

**Veri Grafiği.** Modifiye edilmiş OECD testi ile 1,2,4-TCB için  $EC_{50}$  değeri 29 mg/L olarak belirlenmiştir (Çizelge 4.18).  $EC_{25}$ ,  $EC_{50}$  ve  $EC_{75}$  ortalama değerleri olan 14,5, 29 ve 43,5 mg/L'lik 1,2,4-TCB konsantrasyonlarında RİKA testi uygulanmıştır. İnhibe olmuş  $V_{max}$  değerleri, kontrol reaktörünün  $V_{max}$  değerleri ile karşılaştırılırsa (Şekil 4.91 ve Çizelge 4.44.) 1,2,4-TCB'nin 14,5 mg/L'lik konsantrasyonu %'49 luk, 29 mg/L %66'luk, 43,5mg/L ise %79'luk bir inhibisyon etkisi göstermiştir.



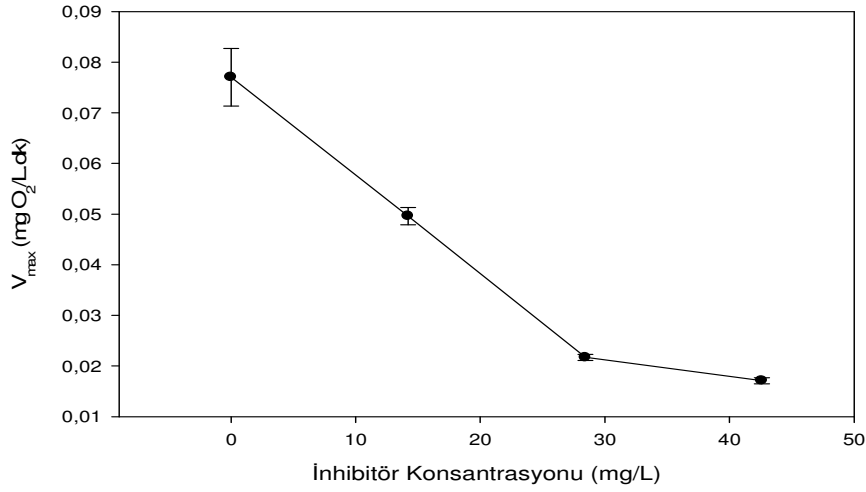
Şekil 4. 91 Reaktör D için 1,2,4-TCB RIKA veri grafiği

Çizelge 4. 44 1,2,4-TCB varlığında bütirik asit biyolojik ayrışması için kinetik parametreler

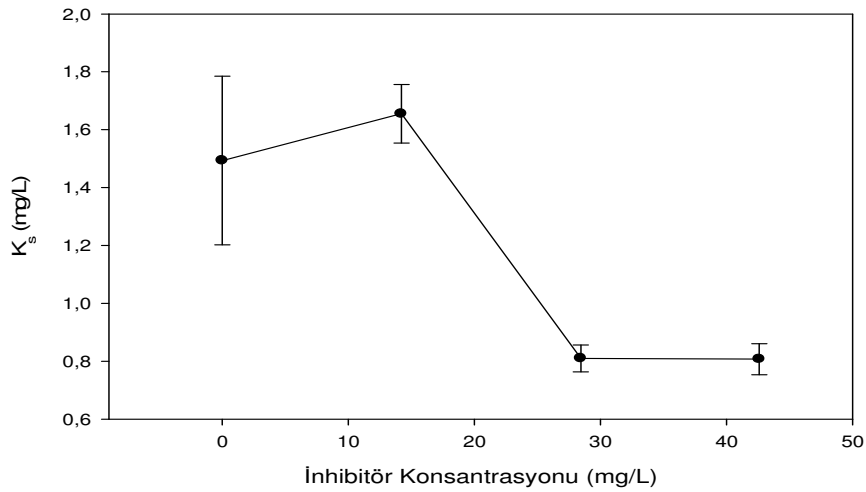
| İnhibitör konsantrasyonu (mg/L) | % 95 Güven Aralığında $V_{max}$ (mg/L.dk) |        |        |                |
|---------------------------------|---|--------|--------|----------------|
|                                 | $V_{max}$                                 | Düşük  | Yüksek | Standart sapma |
| Kontrol                         | 0.0770                                    | 0.0713 | 0.0827 | 0.0110         |
| 14.2                            | 0.0496                                    | 0.0479 | 0.0512 | 0.0032         |
| 28.43                           | 0.0217                                    | 0.0211 | 0.0223 | 0.0012         |
| 42.6                            | 0.0171                                    | 0.0165 | 0.0177 | 0.0011         |
| İnhibitör konsantrasyonu (mg/L) | % 95 Güven Aralığında $K_s$ (mg/L)        |        |        |                |
|                                 | $K_s$                                     | Düşük  | Yüksek | Standart sapma |
| Kontrol                         | 1.4931                                    | 1.2913 | 1.6949 | 0.3924         |
| 14.2                            | 1.6550                                    | 1.5539 | 1.7561 | 0.1967         |
| 28.43                           | 0.8099                                    | 0.7634 | 0.8564 | 0.0905         |
| 42.6                            | 0.8069                                    | 0.7534 | 0.8604 | 0.1041         |



**Eğilim Grafiği.** Şekil 4.92. artan 1,2,4-TCB konsantrasyonları ile birlikte  $V_{max}$  değerlerinin azalma eğiliminde olduğunu göstermektedir. Ancak,  $K_s$  değerlerinin artan 1,2,4-TCB konsantrasyonları ile artma ya da azalma eğiliminde olduğu konusunda istatistiksel olarak kesin bir yargıya varılamaz (Şekil 4.93.). Bu nedenle 1,2,4-TCB bileşiği rekabetsiz bir inhibitördür denilebilir.

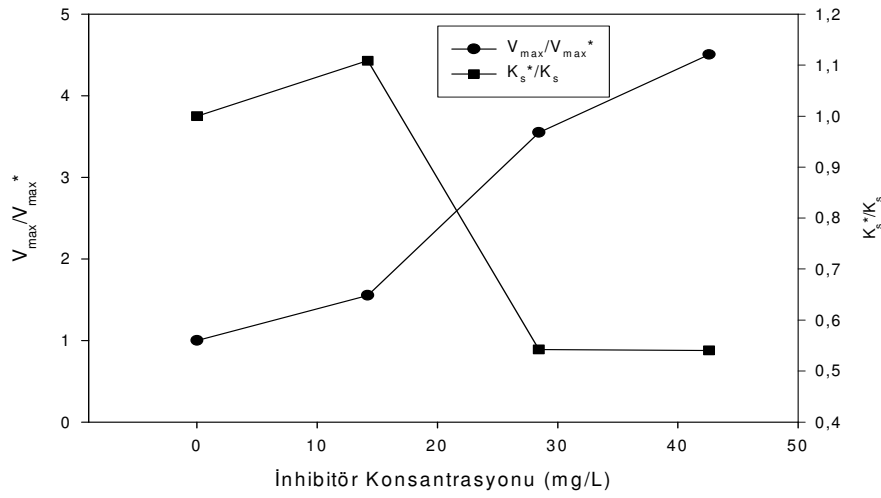


Şekil 4. 92 Reaktör D için 1,2,4-TCB  $V_{max}$  – inhibitör konsantrasyonu grafiği.



Şekil 4. 93 Reaktör D için 1,2,4-TCB  $K_s$  – inhibitör konsantrasyonu grafiği

Şekil 4.94 'te gösterildiği üzere, 1,2,4-TCB için  $V_{max}/V_{max}^*$  ve  $K_s^*/K_s$  eğrileri lineerdir. Bununla birlikte, lineer inhibisyon modeline göre tek bir  $K_i$  değeri olması gerekmekte iken, her iki eğrinin eğimi farklıdır ve farklı  $K_i$  değerleri vermektedir. Bu nedenle, 1,2,4-TCB kinetiğinin geleneksel lineer inhibisyon modelleri ile değerlendirilmesi doğru olmaz.

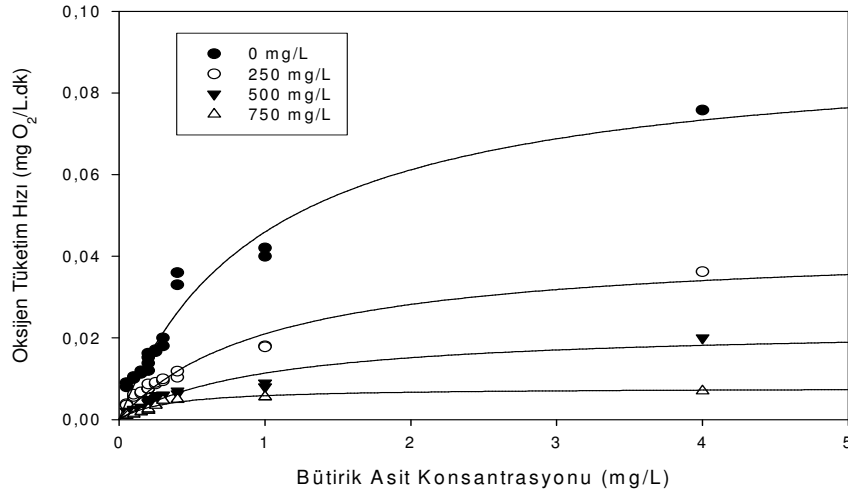


Şekil 4.94 Reaktör D için 1,2,4 –TCB Model Grafiği.

#### 4.3.5. E Reaktörü Veri Analizleri

##### 4.3.5. 1.Fenol

**Veri Grafiği.** Modifiye edilmiş OECD testi ile Fenol için  $EC_{50}$  değeri 500 mg/L olarak belirlenmiştir (Çizelge 4.19 ).  $EC_{25}$ ,  $EC_{50}$  ve  $EC_{75}$  ortalama değerleri olan 250, 500 ve 750 mg/L'lik Fenol konsantrasyonlarında RİKA testi uygulanmıştır. İnhibe olmuş  $V_{max}$  değerleri, kontrol reaktörünün  $V_{max}$  değerleri ile karşılaştırılırsa (Şekil 4.95. ve Çizelge 4.45.) fenolün 250 mg/L'lik konsantrasyonu %' 53'lük, 500 mg/L %75'lik, 750 mg/L ise %92'lik bir inhibisyon etkisi göstermiştir.



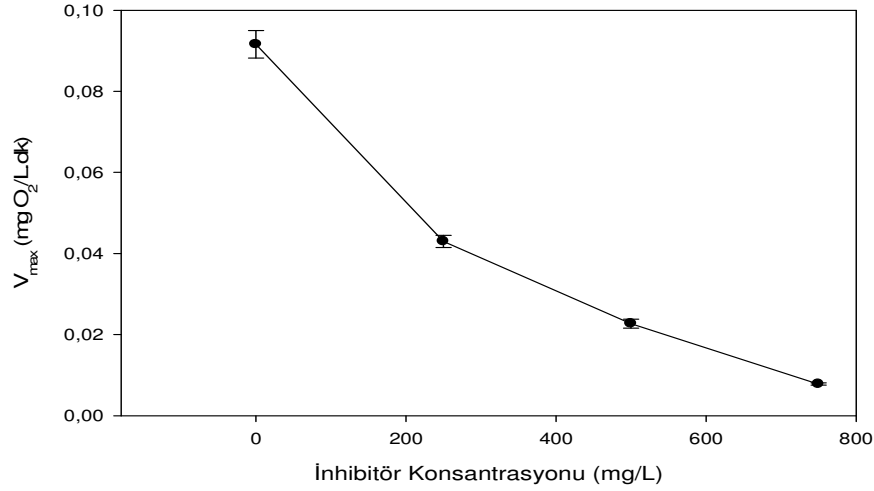
Şekil 4.95 Reaktör E için Fenol RİKA veri grafiği

Çizelge 4.45 Fenol varlığında bütirik asit biyolojik ayrışması için kinetik parametreler

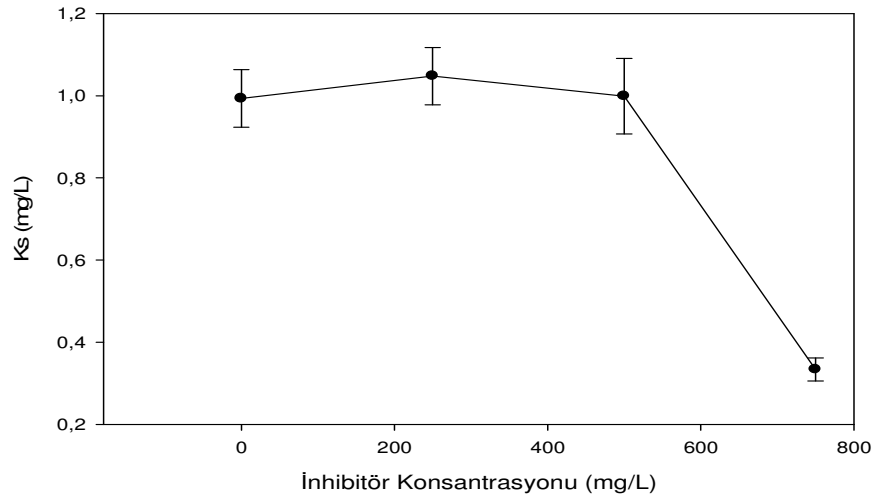
| İnhibitör konsantrasyonu (mg/L) | % 95 Güven Aralığında $V_{max}$ (mg/L.dk) |        |        |                |
|---------------------------------|---|--------|--------|----------------|
|                                 | $V_{max}$                                 | Düşük  | Yüksek | Standart sapma |
| <b>Kontrol</b>                  | 0.0916                                    | 0.0882 | 0.0951 | 0.0067         |
| <b>250</b>                      | 0.0430                                    | 0.0415 | 0.0445 | 0.0030         |
| <b>500</b>                      | 0.0227                                    | 0.0216 | 0.0238 | 0.0022         |
| <b>750</b>                      | 0.0078                                    | 0.0075 | 0.0081 | 0.0006         |
| İnhibitör konsantrasyonu (mg/L) | % 95 Güven Aralığında $K_s$ (mg/L)        |        |        |                |
|                                 | $K_s$                                     | Düşük  | Yüksek | Standart sapma |
| <b>Kontrol</b>                  | 0.9933                                    | 0.9231 | 1.0635 | 0.1365         |
| <b>250</b>                      | 1.0479                                    | 0.9782 | 1.1176 | 0.1356         |
| <b>500</b>                      | 0.9990                                    | 0.9069 | 1.0911 | 0.1792         |
| <b>750</b>                      | 0.3340                                    | 0.3060 | 0.3620 | 0.0544         |

**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. Buna karşılık  $K_s$  değerlerinin artan fenol konsantrasyonları ile arttığını ya da azaldığını istatistiksel olarak söylemek mümkün değildir (Şekil 4.97.). Bu nedenle fenolün, D reaktörü için rekabetsiz bir inhibitör olduğu söylenebilir.



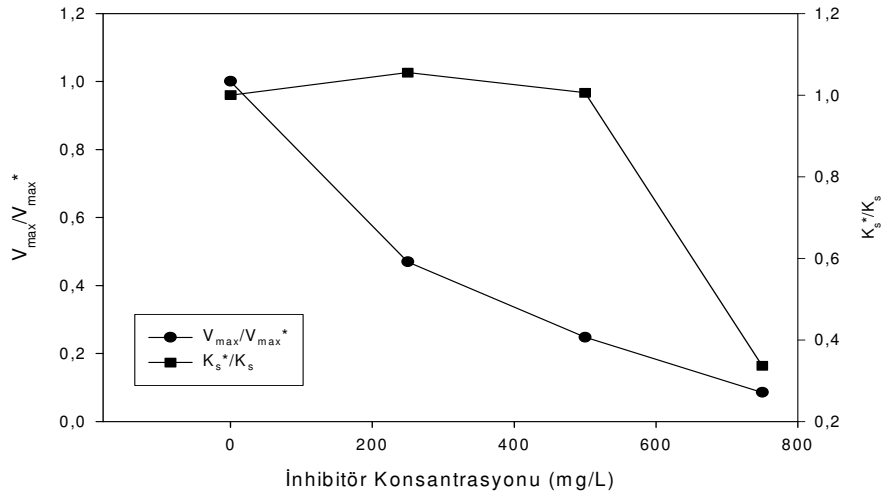
Şekil 4. 96 Reaktör E için Fenol  $V_{max}$  – inhibitör konsantrasyonu grafiği



Şekil 4. 97 Reaktör E için Fenol  $K_s$  – inhibitör konsantrasyonu grafiği

### **Model Grafiği**

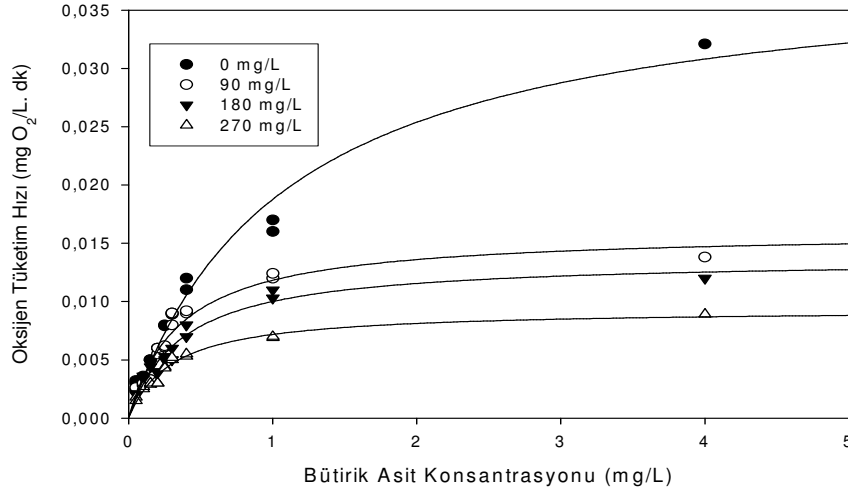
Şekil 4.98.'de gösterildiği üzere, fenol için  $V_{max}/V_{max}^*$  değeri 0.92'lik  $r^2$  değeri ile lineer olmakla birlikte ,  $K_s^*/K_s$  eğrisi 0.59'luk  $r^2$  değeri ile lineer değildir. Bu nedenle, fenol kinetiğinin geleneksel lineer inhibisyon modelleri ile değerlendirilmesi doğru olmaz.



**Şekil 4. 98** Reaktör E için Fenol Model Grafiği

#### **4.3.5.2. 2- Klorofenol**

**Veri Grafiği.** Modifiye edilmiş OECD testi ile 2-CP için  $EC_{50}$  değeri 200mg/L (Çizelge 4.20.) olarak bulunmuştur.  $EC_{25}$ ,  $EC_{50}$  ve  $EC_{75}$  yaklaşık değerleri olan 90, 180 ve 270 mg/L'lik 2-CP konsantrasyonlarında RİKA testi uygulanmıştır. İnhibe olmuş  $V_{max}$  değerleri, kontrol reaktörünün  $V_{max}$  değerleri ile karşılaştırılırsa (Şekil 4.99. ve Çizelge 4.46.) 2-CP'nin 90 mg/L'lik konsantrasyonu %59'luk, 180 mg/L %65'lik, 270 mg/L ise %76'lık bir inhibisyon etkisi göstermiştir.

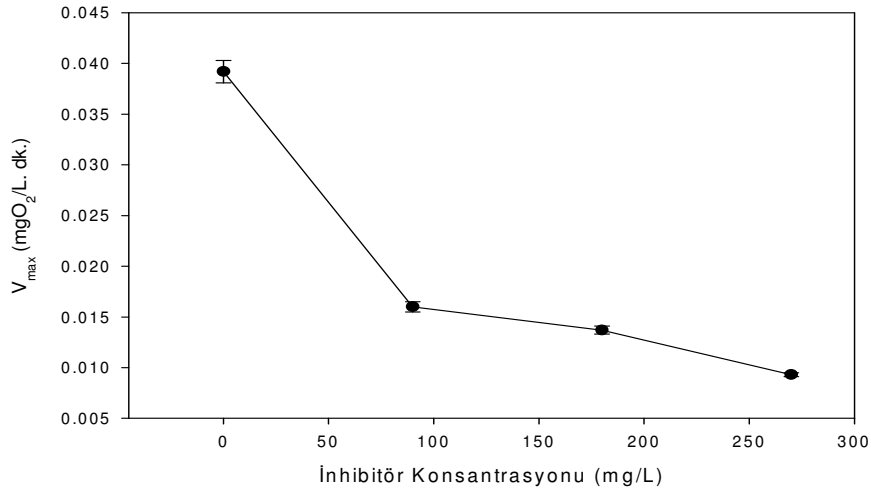


Şekil 4. 99 Reaktör E için 2-CP RIKA veri grafiği

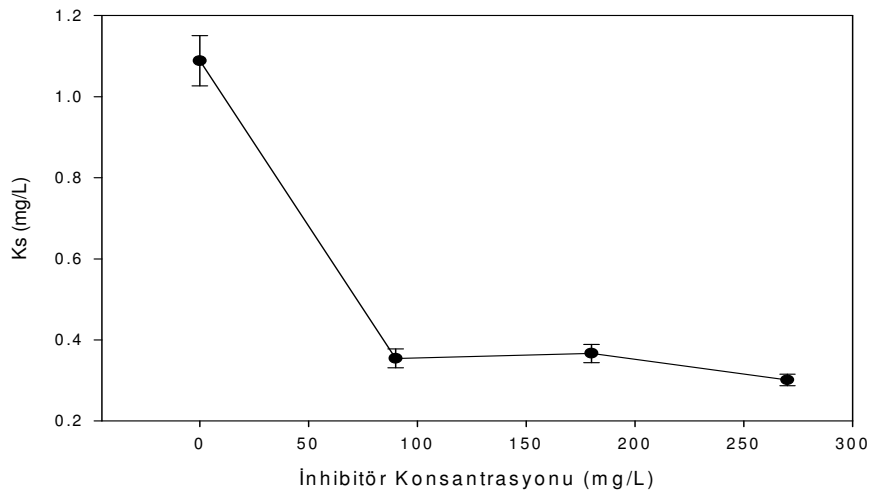
Çizelge 4. 46 2- CP varlığında bütirik asit biyolojik ayrışması için kinetik parametreler

| İnhibitör konsantrasyonu (mg/L) | % 95 Güven Aralığında $V_{max}$ (mg/L.dk) |        |        |                |
|---------------------------------|---|--------|--------|----------------|
|                                 | $V_{max}$                                 | Düşük  | Yüksek | Standart sapma |
| <b>Kontrol</b>                  | 0.0392                                    | 0.0381 | 0.0403 | 0.0021         |
| <b>90</b>                       | 0.0160                                    | 0.0155 | 0.0165 | 0.0009         |
| <b>180</b>                      | 0.0137                                    | 0.0133 | 0.0141 | 0.0007         |
| <b>270</b>                      | 0.0093                                    | 0.0091 | 0.0095 | 0.0004         |
| İnhibitör konsantrasyonu (mg/L) | % 95 Güven Aralığında $K_s$ (mg/L)        |        |        |                |
|                                 | $K_s$                                     | Düşük  | Yüksek | Standart sapma |
| <b>Kontrol</b>                  | 1.0883                                    | 1.0263 | 1.1403 | 0.1108         |
| <b>90</b>                       | 0.3543                                    | 0.3310 | 0.3776 | 0.0454         |
| <b>180</b>                      | 0.3666                                    | 0.3441 | 0.3891 | 0.0438         |
| <b>270</b>                      | 0.3010                                    | 0.2866 | 0.3155 | 0.0281         |

**Eğilim Grafiği.** Şekil 4.100. artan 2-CP 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, 2,-CP'nin artan konsantrasyonları ile birlikte azalma eğilimi istatistiksel olarak da doğrudur. Aynı şekilde  $K_s$  değerleri de artan 2-CP konsantrasyonları ile azalmaktadır (Şekil 4.101.). Bu nedenle 2-CP bileşiği, doldurma süresi 30 dakika olan E reaktörü için yarı rekabetli bir inhibitördür denilebilir.



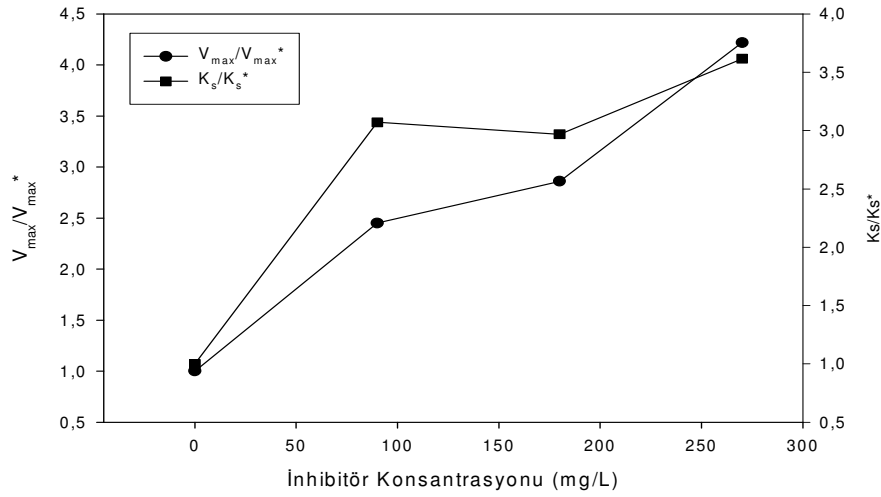
**Şekil 4. 100** Reaktör E için 2-CP  $V_{max}$  – inhibitör konsantrasyonu grafiği



**Şekil 4. 101** Reaktör E için 2-CP  $K_s$  – inhibitör konsantrasyonu grafiği

### **Model Grafiği**

Şekil 4.102’de gösterildiği üzere, 2-CP için  $V_{max}/V_{max}^*$  ve  $K_s/K_s^*$  eğrileri lineer değildir. Bu nedenle, 2-CP kinetiğinin geleneksel lineer inhibisyon modelleri ile değeriendirilmesi doğru olmaz.

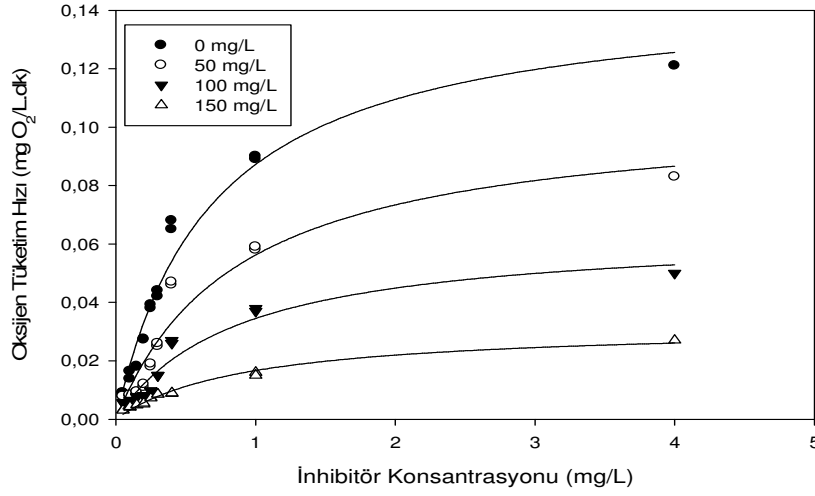


**Şekil 4. 102** Reaktör E için 2-CP Model Grafiği

#### **4.3.5.3. 2,4- Diklorofenol**

**Veri Grafiği.** Modifiye edilmiş OECD testi ile 2,4-DCP için  $EC_{50}$  değeri 125 mg/L (Çizelge 4.21.)  $EC_{25}$ ,  $EC_{50}$  ve  $EC_{75}$  yaklaşık ortalama değeri olan 62,5, 125 ve 187,5 mg/L’lik 2,4-DCP konsantrasyonlarında RİKA testi uygulanmıştır. İnhibe olmuş  $V_{max}$  değeri, kontrol reaktörünün  $V_{max}$  değeri ile karşılaştırılırsa (Şekil 4.103. ve Çizelge 4.47.) 2,4-DCP’nin 62,5 mg/L’lik konsantrasyonu %28’ lik, 125 mg/L %56’lık, 187,5 mg/L ise %78’lik bir inhibisyon etkisi göstermiştir.





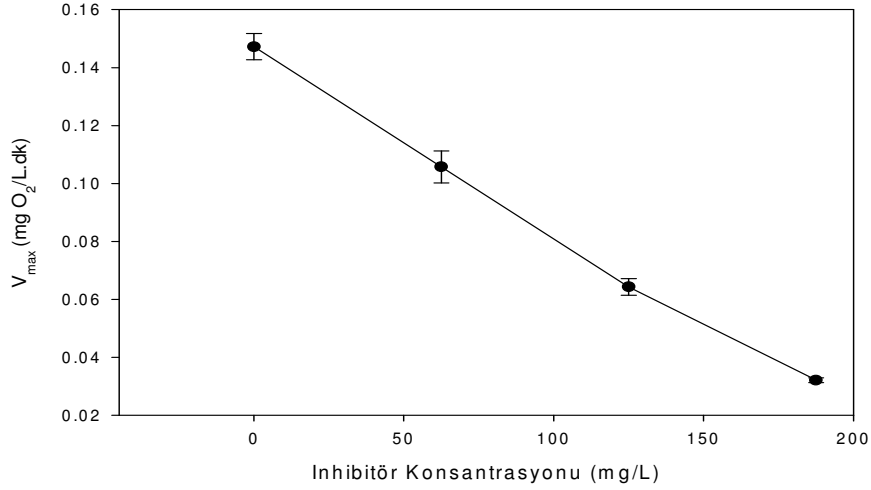
Şekil 4. 103 Reaktör E için 2,4-DCP RİKA veri grafiği

Çizelge 4. 47 2,4- DCP varlığında bütirik asit biyolojik ayrışması için kinetik parametreler

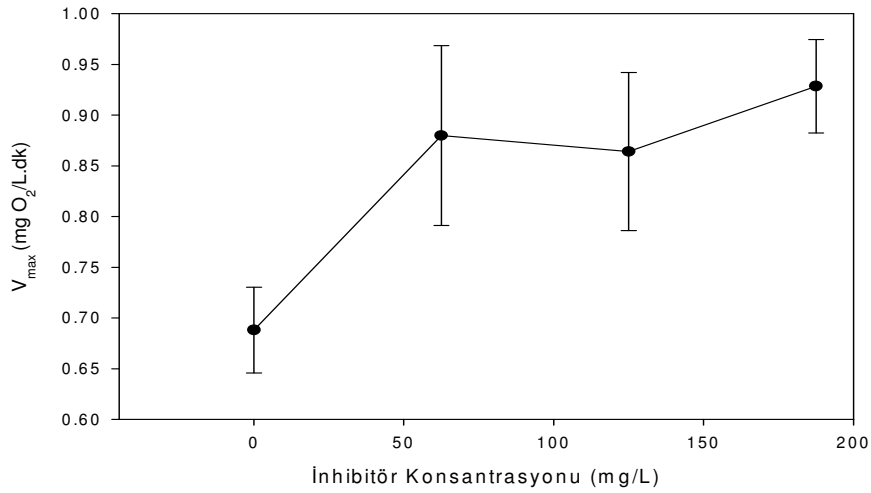
| İnhibitör konsantrasyonu (mg/L) | % 95 Güven Aralığında $V_{max}$ (mg/L.dk) |        |        |                |
|---------------------------------|---|--------|--------|----------------|
|                                 | $V_{max}$                                 | Düşük  | Yüksek | Standart sapma |
| <b>Kontrol</b>                  |   |        |        |                |
| <b>62.5</b>                     | 0.1472                                    | 0.1427 | 0.1517 | 0.0087         |
| <b>125</b>                      | 0.1057                                    | 0.1002 | 0.1112 | 0.0106         |
| <b>187.5</b>                    | 0.0643                                    | 0.0614 | 0.0672 | 0.0057         |
|                                 | 0.0321                                    | 0.0313 | 0.0329 | 0.0016         |
| İnhibitör konsantrasyonu (mg/L) | % 95 Güven Aralığında $K_s$ (mg/L)        |        |        |                |
|                                 | $K_s$                                     | Düşük  | Yüksek | Standart sapma |
| <b>Kontrol</b>                  |   |        |        |                |
| <b>62.5</b>                     | 0.6882                                    | 0.6459 | 0.7305 | 0.0823         |
| <b>125</b>                      | 0.8798                                    | 0.7911 | 0.9685 | 0.1725         |
| <b>187.5</b>                    | 0.8641                                    | 0.7861 | 0.9421 | 0.1517         |
|                                 | 0.9285                                    | 0.8823 | 0.9747 | 0.0899         |

**Eğilim Grafiği.** Şekil 4.104. artan 2,4-DCP 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, 2,4-DCP'nin artan konsantrasyonları ile birlikte azalma eğilimi istatistiksel olarak da doğrudur.  $K_s$  değerlerinin ise artma ya da azalma eğiliminde olduğu istatistiksel olarak söylenemez (Şekil 4.105.). Bu nedenle 2,4-DCP bileşiği rekabetsiz bir inhibitördür denilebilir.



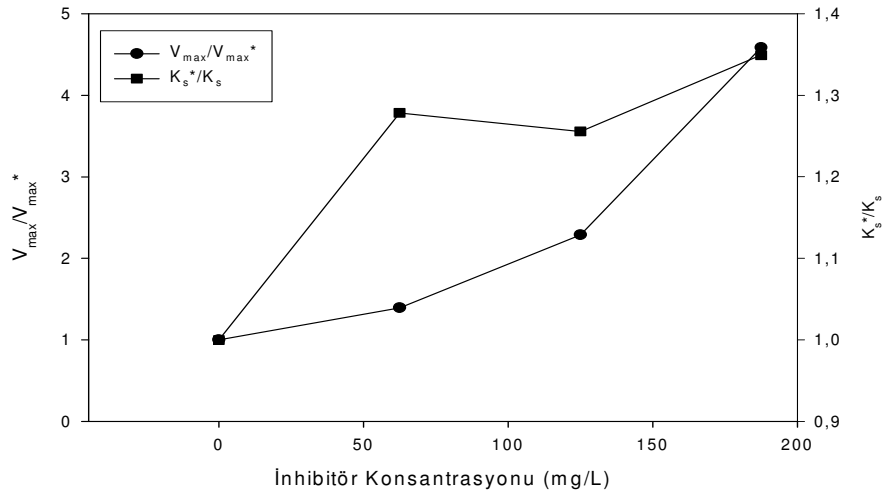
Şekil 4. 104 Reaktör E için 2,4 –DCP  $V_{max}$  – inhibitör konsantrasyonu grafiği.



Şekil 4. 105 Reaktör E için 2,4 –DCP  $K_s$  – inhibitör konsantrasyonu grafiği.

### Model Grafiği

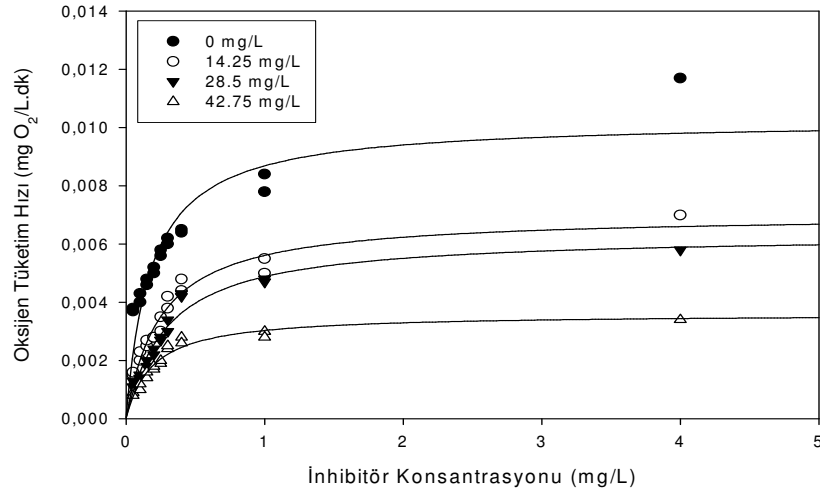
Şekil 4.106'da gösterildiği üzere, 2,4-DCP için  $V_{max}/V_{max}^*$  ve  $K_s/K_s^*$  eğrileri lineer değildir. Bu nedenle, 2,4-DCP kinetiğinin geleneksel lineer inhibisyon modelleri ile değerlendirilmesi doğru olmaz.



**Şekil 4. 106** Reaktör E için 2,4 –DCP Model Grafiği.

#### 4.3.5.4. 1,2,4 Triklorobenzen

**Veri Grafiği.** Modifiye edilmiş OECD testi ile 1,2,4-TCB için  $EC_{50}$  değeri 28.5 mg/L olarak belirlenmiştir (Çizelge 4.22.).  $EC_{25}$ ,  $EC_{50}$  ve  $EC_{75}$  ortalama değerleri olan 14.25, 28.5 ve 42.75 mg/L'lik 1,2,4-TCB konsantrasyonlarında RIKA testi uygulanmıştır. İnhibe olmuş  $V_{max}$  değerleri, kontrol reaktörünün  $V_{max}$  değerleri ile karşılaştırılırsa (Şekil 4.107. ve Çizelge 4.48.) 1,2,4-TCB'nin 14.5 mg/L'lik konsantrasyonu %31'lik, 28.5 mg/L %38'lik, 42.75mg/L ise %65'lik bir inhibisyon etkisi göstermiştir.

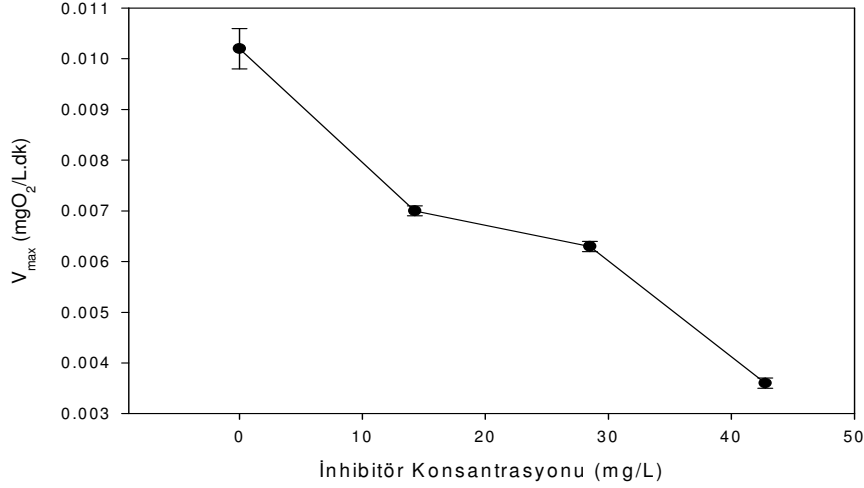


Şekil 4. 107 Reaktör E için 1,2,4-TCB RIKA veri grafiği

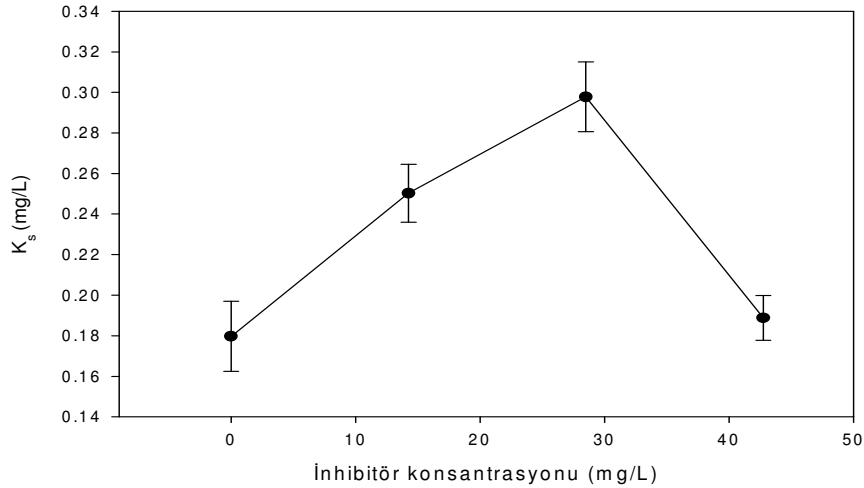
Çizelge 4. 48 1,2,4-TCB varlığında bütirik asit biyolojik ayrışması için kinetik parametreler

| İnhibitör konsantrasyonu (mg/L) | % 95 Güven Aralığında V <sub>max</sub> (mg/L.dk) |        |        |                |
|---------------------------------|--|--------|--------|----------------|
|                                 | V <sub>max</sub>                                 | Düşük  | Yüksek | Standart sapma |
| Kontrol                         | 0.0102   | 0.0098 | 0.0106 | 0.0007         |
| 14.25                           | 0.0070   | 0.0069 | 0.0072 | 0.0003         |
| 28.5                            | 0.0063   | 0.0062 | 0.0065 | 0.0003         |
| 42.75                           | 0.0036   | 0.0035 | 0.0037 | 0.0001         |
| İnhibitör konsantrasyonu (mg/L) | % 95 Güven Aralığında K <sub>s</sub> (mg/L)      |        |        |                |
|                                 | K <sub>s</sub>                                   | Düşük  | Yüksek | Standart sapma |
| Kontrol                         | 0.1797   | 0.1624 | 0.1970 | 0.0336         |
| 14.25                           | 0.2503   | 0.2360 | 0.2647 | 0.0279         |
| 28.5                            | 0.2978   | 0.2806 | 0.3150 | 0.0335         |
| 42.75                           | 0.1888   | 0.1778 | 0.1998 | 0.0214         |

**Eğilim Grafiği.** Şekil 4.108 artan 1,2,4-TCB konsantrasyonları ile birlikte  $V_{max}$  değerlerinin azalma eğiliminde olduğunu göstermektedir. Ayrıca,  $K_s$  değerleri artan 1,2,4-TCB konsantrasyonları ile değişmemektedir (Şekil 4.109). Bu nedenle 1,2,4-TCB bileşiği rekabetsiz bir inhibitördür denilebilir.



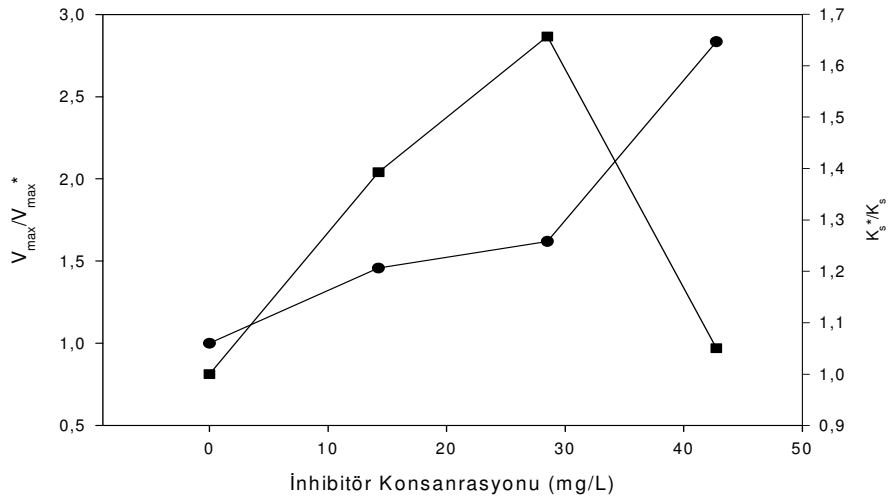
**Şekil 4. 108** Reaktör E için 1,2,4-TCB  $V_{max}$  – inhibitör konsantrasyonu grafiği.



**Şekil 4. 109** Reaktör E için 1,2,4-TCB  $K_s$  – inhibitör konsantrasyonu grafiği

### Model Grafiği

Şekil 4.110'da gösterildiği üzere, 1,2,4-TCB için  $V_{max}/V_{max}^*$  ve  $K_s/K_s^*$  eğrileri lineerdir fakat eğimleri dolayısı ile  $K_i$  değerleri birbirinde farklıdır. Bu nedenle, 1,2,4-TCB kinetiğinin geleneksel lineer inhibisyon modelleri ile değerlendirilmesi doğru olmaz.



**Şekil 4. 110** Reaktör E için 1,2,4 –TCB Model Grafiği.

#### 4.4. Tartışma

Farklı özellikteki sentetik organik bileşiklerin aktif çamur sistemindeki toksik etkilerinin ve AKR'lerde, farklı işletme koşullarının sentetik organik bileşiklerin toksisitesinin azaltılmasına etkisinin belirlenmesine yönelik yapılan bu çalışmada, seçilen sentetik organik bileşiklerinin çözünürlüğüne ve bileşikteki klor sayısına göre toksisite değerlerinin karşılaştırılması gerçekleştirilmiş, çözünürlük azaldıkça ve klor sayısı arttıkça toksisitenin arttığı belirlenmiştir. Ayrıca, AKR'lerde çamur yaşının artmasının ve doldurma sürelerinin optimum seçiminin de sistemin toksisite etkisini azaltıcı rolü olduğu gösterilmiştir.

Çalışmada, AKR'de işletim parametreleri olarak çamur yaşı ve doldurma sürelerindeki değişimin SOB toksisitesine olan etkileri incelenmiştir. Test bileşikleri olarak bir çok endüstriyel atıksuda bulunabilen fenol, 2-klorofenol, 2,4-diklorofenol, 1,2,4-triklorobenzen ve asenaften seçilmiştir. Bu bileşiklerin çamur yaşı 5 ve 8 gün olan ve anlık olarak doldurulan iki AKR'den ve çamur yaşı 8 gün olup doldurma süreleri 30 dakika, 60 dakika ve 90 dakika olan ardışık kesikli reaktörlerden alınan biyokütleyle olan toksik ve inhibitif etkileri araştırılmıştır. Çalışmada toksik etkinin belirlenmesi amacı ile EC<sub>50</sub> Belirleme Testi (Modifiye OECD testi) uygulanmıştır. Bu bileşiklerin zamana göre inhibisyon etkisinin değişip değişmediğini gözlemek üzere zaman etkisi testi ve inhibisyon türünü ve kinetiğini belirlemek üzere de respirasyon inhibisyon kinetik analizleri uygulanmıştır.

Gelişmekte olan ülkelerde belediyelere ait evsel atıksu arıtma tesisleri sıklıkla ve çok miktarda endüstriyel atıksu deşarjı almaktadır. Ani deşarjlar sonucu aklime olmayan atıksu arıtma tesislerine gelen bu tip atıksular, endüstriyel atıksuların arıtılmasına yönelik olarak tasarlanmamış bu tesislerde kimi zaman geri dönüşü olmayan etkilere neden olmaktadır. Bu nedenle, ani toksik deşarjların gelmesi olası bölgelerde evsel atıksu arıtımı için yapılandırılmış veya yapılandırılması düşünülen tesislerin, bu tip deşarjların etkilerini en aza indirecek şekilde tasarlanması gerekmektedir. Bu çalışma sonucunda bu tip ani deşarjları alması olası tesislerinde uygulanabilecek işletim koşulları ortaya konmuştur.

Çalışmada, belirlenen tüm işletme koşullarında (farklı çamur yaşlarında ve doldurma sürelerinde) toksisite sıralaması aşağıdaki şekilde gerçekleşmiştir:

**Asenaften> 1,2,4-TCB>2,4-DCP>2-CP>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; Tomei ve ark. 2004, Eker ve Kargi,2005). Bu çalışmanın sonuçlarına göre ardışık kesikli reaktörlerde, 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 artması ve bunun yanı sıra biyolojik ayrışmanın azalmasıdır.

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 bulmuştur. 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 klorlu fenollerin fenole göre daha fazla inhibisyona neden olduğu, fenol sayısı arttıkça bileşiklerin toksisite etkilerinin de arttığı belirlenmiştir. 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<sub>50</sub> değerlerini belirlemek üzere kullanılan yöntemden farklı olarak kinetik analiz testlerinde uygulanan biyojenik, yani kolay ayrışabilir substratın KOİ eşdeğerleri oldukça düşüktür. Bunun sonucu olarak kinetik analiz testlerinde farklı inhibitör konsantrasyonları kontrol solunum hızına modifiye edilmiş OECD yönteminde belirlenen toksik değerlerden farklı etkilerde bulunmuştur. Bu teslerde tüm



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.

Hem modifiye OECD testinin, hem de kinetik testin 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. Artan çamur yaşı ile toksik etkinin azalmasının nedeni, yüksek çamur yaşına sahip işletme koşullarında yüksek miktarda hücre dışı polimerler oluşması olarak açıklanabilir.

Farklı çamur yaşında işletilen iki reaktörde test bileşiklerinin  $EC_{50}$  değerleri Çizelge 4.23'te verilmiştir. Çalışılan tüm bileşikler için literatürde karşılaştırma değeri bulunamazken, fenol konusunda yapılmış çok sayıda çalışmalardan uygulanan yöntemlere göre çok farklı toksisite değerleri bulunabileceği görülmüştür. Ren ve Frymier'in (2002) biyoluminesan bakteriler ile yaptıkları çalışmada fenolün  $EC_{50}$  değeri 482 mg/L olarak belirlenmiştir. Hall ve arkadaşları (1996) 2,4- dimetil fenol yöntemi kullanarak yaptıkları çalışmada fenolün  $IC_{50}$  değerini 1.8mmol/L, 2,5-diklorofenol yöntemi ile yaptıkları çalışmada ise 0.19 mmol/L olarak belirlemiştir. Kahru ve arkadaşları (1996) Biotox yöntemini kullandıklarında fenolün  $EC_{50}$  değerini 107.4mg/L, Microtox yöntemini kullandıklarında 17.3 mg/L olarak belirlemişlerdir. Arretxe ve arkadaşları (1997) Microtox ile yaptıkları çalışmada fenolün  $EC_{50}$  değerini 28 mg/L olarak bulmuştur. Bu çalışmada OECD 209 yöntemi, doldurma süresi ve/veya çamur yaşının değiştiği reaktörlerden alınan mikroorganizma topluluğunun kullanıldığı koşullarda gerçekleştirilmiş ve elde edilen fenole ait  $EC_{50}$  değerleri 361 ila 641 mg/L arasında değişmiştir. Bununla birlikte, 5 farklı reaktörden elde edilen fenole ait  $EC_{50}$  değerlerinin ortalaması 481 mg/L olup Ren ve Frymier (2002)'in bulduğu sonuca çok yakındır. Bunun dışında farklı yöntemlerle elde edilen diğer toksisite değerlerinin birbiri ile çok da uyumlu olmadığı görülmektedir.

Şahinkaya ve Dilek (2002), 2,4-diklorofenol ile yaptıkları çalışmada aklime olmayan ve aklime kültürde dönüşüm oranı bazında IC<sub>50</sub> değerini bulmuştur. Aklime olmayan kültür için bu değer 75mg/L iken aklime kültür için 170 mg/L olarak belirlenmiştir. Bu çalışmada ise 2,4-diklorofenol için bulunan EC<sub>50</sub> değeri farklı doldurma süreleri ve çamur yaşına göre 40-125 mg/L arasında değişmiş, ortalaması ise 91 mg/L olarak belirlenmiştir. Her iki çalışma arasında hem mikroorganizmaların kültive edildiği işletme koşullarının hem de toksisite belirleme yönteminin farklı olduğu göz önüne alınırsa bileşik için bulunan farklı toksisite değerlerinin nedeni anlaşılacaktır.

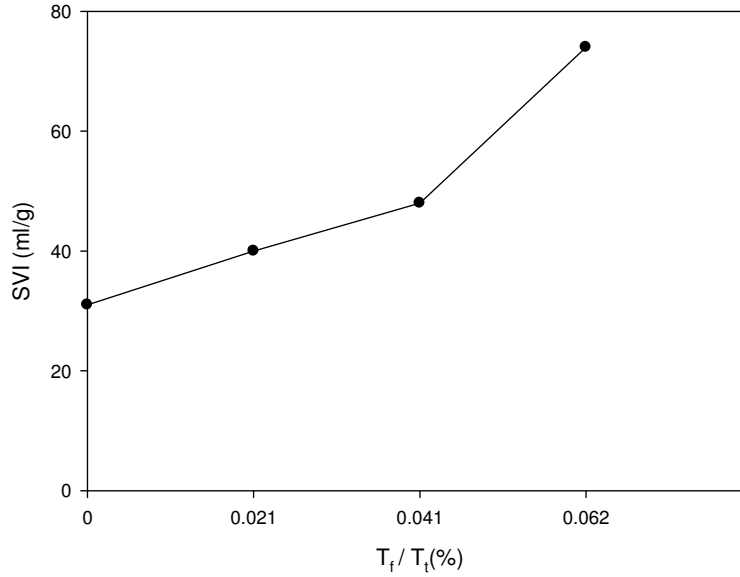
Çalışmada çamur yaşı 5 gün olan ve anlık olarak doldurulan AKR'nin çamur yaşı 8 gün olan AKR'ye göre toksisiteye karşı daha duyarlı olduğu görülmüştür. Çamur yaşının 5 günden 8 güne çıkarılması ile fenol toksisitesi %20, 2-CP toksisitesi %14, 2,4-DCP toksisitesi %56, 1,2,4-TCB toksisitesi ise %16 oranında azalmıştır.

Çamurun çökeltim ve yoğunlaşma özelliklerini belirleyen aktif çamur sistemindeki filamentli mikroorganizma düzeyinin çok önemli olduğu bilinmektedir. Aktif çamurun ÇHI'si floktaki toplam filament uzunluğu ile ilişkilendirebilirler. Araştırmacılar düşük filament sayılarında (10<sup>2</sup> filament/mg UAKM) ÇHI değerinin 100 ml/g olduğunu ve yüksek filament sayılarında (10<sup>2</sup>-10<sup>3</sup> filament /mg UAKM) ÇHI'ın önemli ölçüde arttığını belirtmiştir (Jenkins 1993). Laboratuvar ölçekli AKR'lerde, doldurma süresine bağlı olarak değişmekle birlikte 100ml/gr'dan daha düşük ÇHI değerleri gözlenmiştir. Yapılan basit mikroskopik incelemede, AKR'lerde flok yapıcı bakterilerin baskın olduğu görülmüştür.

Hücre dışı polimer (HDP) üreten bakteri, *Zoogloea ramigera*'nın AKR ve seçicili aktif çamur sistemi gibi konsantrasyon gradyanına sahip sistemlerde zenginleştirildiği bilinmektedir (Norberg ve Persson 1984; van Niekerk 1987; Cha 1990). Literatürde aktif çamurdan izole edilen *Zoogloea ramigera* gibi flok yapıcı bakteriler büyük oranda HDP üretmektedir. HDP'lerin varlığı, inhibitörler için bağlanma bölgesi olarak davranacak birçok fonksiyonel grubun artmasına neden olabilir

(Neufeld ve Hermann 1975; Battistoni ve ark. 1993). Bu nedenle, çamur yaşının SOB'lerin inhibitör etkisini azaltmak için bir kontrol parametresi olarak kullanılması uygun olacaktır.

Doldurma süresine ve doldurma süresinin yüzdesine göre ( $T_f/T_t$ ) ÇHI değerleri Şekil 4.111'de verilmiştir. Martins ve ark. (2003) göre, AKR'deki doldurma süresinin tüm reaksiyon sürecine oranı % 5.4'ten küçük olduğunda çamur çökeltimi çok iyi olacaktır.  $T_f/T_t \geq \%6.2$  olduğunda ise çamur çökeltim özeliği bozulacaktır.



**Şekil 4. 111** Doldurma süresi yüzdesi ile ÇHI değerlerinin değişimi

AKR'lere ait reaktör hacminin işletim süresince zamana bağlı olarak değişmesine rağmen, tam karışimli sürekli reaktörlerin hacmi sabit kalmaktadır (Mohan ve ark. 2005). Bu sistemlerdeki kontrollü, kısa süreli, kararlı olmayan koşullar enzim indüksiyonunu destekleyerek zor ayrışan bileşiklerin ayrışmasını kolaylaştırır (Tomei ve ark. 2004). AKR'lerde doldurma süreleri değiştirilerek, reaktör içindeki substratın pik konsantrasyonu değiştirilebilir ve böylece reaktörün performansı önemli ölçüde etkilenir (Tomei ve ark. 2004, Şahinkaya ve Dilek 2007). Tomei ve ark. (2004) da

AKR’de 4-nitrofenolün biyolojik ayrışmasını ve doldurma süresinin buna etkisini araştırmıştır. Her iki araştırmacı da aklime kültürlerle, biyojenik substrat olmadan bu bileşiklerin ayrışma ve inhibisyon kinetiğini incelemiştir. Tomei ve ark. (2004) uzun bir aerobik doldurma süresinin toksik bileşiğin, biyokütle aktivitesine olan inhibitör etkisini azaltarak proses kinetiğine yararlı bir etki yaptığını bildirmiştir. Şahinkaya ve Dilek (2007) ise yaptıkları çalışmada 4-CP ve 2,4- DCP karışımını arıtan bir ardışık kesikli reaktöre doldurma süresinin etkisini incelemiştir. Bu çalışmanın sonucunda da doldurma süresinin artması ile daha iyi bir biyolojik ayrışma verimi ve daha düşük inhibisyon etkisi elde edildiği bildirilmiştir.

Ne var ki, yukarıda geçen çalışmalardan farklı olarak bu çalışmada biyojenik bir substratın biyolojik arıtımını gerçekleştiren ve inhibitör olan SOB’ye aklime olmamış olan AKR’lerde SOB inhibisyonuna doldurma süresinin etkisi incelenmiştir. Çamur yaşı 8 gün olan fakat farklı doldurma sürelerinde çalıştırılan 4 ayrı AKR’ye seçilen test bileşiklerinin etkisi incelendiğinde literatürde yukarıda verilen sonuçlardan farklı bir sonuca ulaşılmıştır. Çalışmada elde edilen doldurma sürelerine göre EC<sub>50</sub> değerleri Çizelge 4. 49’da verilmiştir (Şekil 4.24).

**Çizelge 4. 49** Doldurma sürelerine göre EC<sub>50</sub> değerleri

|                       | EC <sub>50</sub> (mg/L) |                       |                        |                          |
|-----------------------|-------------------------|-----------------------|------------------------|--------------------------|
|                       | T <sub>f</sub> =Anlık   | T <sub>f</sub> =30 dk | T <sub>f</sub> =1 saat | T <sub>f</sub> =1.5 saat |
| Fenol                 | 454                     | 498                   | 641                    | 468                      |
| 2-Klorofenol          | 163                     | 178                   | 199                    | 175                      |
| 2,4-Diklorofenol      | 91                      | 101                   | 125                    | 97                       |
| 1,2,4- Triklorobenzen | 28.4                    | 28.5                  | 28.7                   | 28.4                     |

Çizelge 4.49’da elde edilen sonuçlara bakıldığında anlık olarak beslenen reaktöre göre, doldurma süresi 30 dakika olan reaktörde fenol toksisitesi %9, 2-CP toksisitesinin %8, 2,4-Diklorofenol toksisitesinin %10 oranında azaldığı görülmektedir. 1,2,4-Triklorobenzenin toksisitesinde ise anlamlı bir azalma gözlenmemiştir. Doldurma süresi 60 dakika olan reaktörde de fenol toksisitesi %27, 2-CP toksisitesi %18, 2,4-DCP toksisitesi %27, 1,2,4-TCB toksisitesi ise %1 oranında azalmıştır. Doldurma süresi 90 dakika olan reaktörde fenol toksisitesi anlık doldurulan reaktöre göre %3, 2-CP

toksisitesi %7, 2,4-DCP toksisitesi %6 oranından azalırken 1,2,4-TCB toksisitesinde anlamlı bir azalma gözlenmemiştir.

Görüldüğü gibi, 90 dakikaya sahip reaktörün  $EC_{50}$  değerlerinin doldurma süresi 60 ve 30 dakikaya göre daha düşük, anlık olarak doldurulan reaktörde elde edilen  $EC_{50}$  değerlerine yakın olduğu görülmektedir. Martins ve ark. (2003) göre AKR'lerde doldurma süresi aerobik bir seçicideki *temas süresine* karşılık gelmektedir.

Temas süresinin  $\text{CHI}$ 'ye olan etkisi oldukça yüksektir. Temas süresi düşürülerek çok güçlü bir substrat gradyanı oluşturulabilir. Proseste güçlü substrat gradyanı oluşturuldukça flok yapıcı mikroorganizmalar artacak ve filamentli mikroorganizmalar ya sistemden dışarı yıkanacak veya en azından azalacak ya da flokların içinde tutulacaktır. Bununla birlikte temas süresi yetersiz olduğunda substrat depolaması gerçekleşmeden, havalandırma tankındaki reaksiyonlara dahil olur. Diğer taraftan, temas süresinin uzun olması durumunda, seçici tam karışımli reaktör gibi çalışacaktır (Martins ve ark 2003). Çizelge 4.50'de özetlenen  $EC_{50}$  değerlerinin önce artması sonra azalması durumu, aerobik temas süresinin 0 dakikadan (anlık) önce 30 sonra 60 dakikaya çıkması ile temas süresinin optimuma yaklaştığını ve 90 dakikaya çıkması da sistemin seçici etkisini yitirmeye başladığının bir göstergesidir.

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

1. Çalışmada tüm işletme koşullarında toksisite sıralaması aşağıdaki şekilde gerçekleşmiştir:

**Asenaften >1,2,4-triklorobenzen> 2,4-diklorofenol> 2-klorofenol >Fenol**

Bu sıralamada, klor gruplarının sayısı ve bileşikteki halka sayısı arttıkça toksisite seviyesinin artmakta olduğu ve çözünürlüğün azalması ile toksisitenin arttığı söylenebilir.

2. Farklı çamur yaşlarında elde edilen sonuçlar incelendiğinde AKR'de yüksek çamur yaşının toksisiteye olan dayanıklılığı artırdığı görülmüştür. 8 günlük çamur yaşına sahip AKR'de, 5 günlük çamur yaşına sahip AKR'ye göre sentetik organik bileşiklerin meydana getirdiği inhibisyonun daha düşük olduğu görülmektedir. Bu da sentetik organik bileşik içeren atıksuların arıtımında kullanılacak sistemlerde çamur yaşının dikkatle belirlenmesinin önemini göstermektedir.

3. 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.

4. AKR'lerde doldurma süresinin toplam reaksiyon süresine olan oranı, sistemlerin toksisiteye olan tepkileri konusunda önem gösterir. Doldurma süresinin ÇHI değerini küçük tutacak kadar kısa, fakat seçici etkisini sağlayacak kadar uzun seçmek gerekmektedir. Bu sürenin optimizasyonu hem reaktör performansı, hem de inhibisyon etkisini minimize etmek açısından önemlidir.

AKR'lerde döngü süreleri farklılık gösterebileceğinden, doldurma süresini toplam reaksiyon süresine oran ( $T_f/T_r$ ) olarak belirlemek doğru olacaktır. Bu çalışma sonucunda  $T_f/T_r$  oranının 0.041 değerini verdiği doldurma süresi optimum doldurma süresi olarak belirlenmiştir.

5. Bileşiklerin inhibitör tepkisini doğru olarak belirlemek için daha kompleks modellerin uygulanacağı bir çalışmanın yürütülmesi yararlı olacaktır.

6. Bileşik karışımlarının sinerjistik ya da antagonistik etkilerinin olup olmadığını değerlendirmek için ileri bir çalışma yürütülmesi önerilir.

**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.

ARRETXE , M., HEAP, J.M., CHRISTOFI, N. 1997. The effect of toxic discharges on ATP content in activated sludge. *Environ Toxicol.*, 12:23-29.

ASTM.1990. *Standard Guide for Performing Evaluations of Underground Storage Tank Systems for Operational Conformance with 40 CFR, Part 280 Regulations.*

AUTENRIETH, R.L., J.S. BONNER, A. AKGERMAN, M. OKAYGUN, E.M. McCREARY. 1991. Biodegradation of phenolic wastes. *Journal of Hazardous Materials*, 28(1-2):29-53.

ANDREWS, J.F. 1968. A Mathematical Model for the Continuous Culture of Microorganisms Utilizing Inhibitory Substrates. *Biotechnology and Bioengineering*, 10:707–723.

BAGBY, M.M. ve J.H. SHERRARD. 1981. Combined Effects of Cd and Ni on the Activated Sludge Process. *Journal WPCF*, 53(11).

BATTISTONI, P., G. FAVA, M.L. RUELLO. 1993. Heavy Metal Shock Load in Activated Sludge Uptake and Toxic Effects. *Water Research*, 27:821-827.



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. ve 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.

CHA, D.K. 1990. Process Control Factors Influencing *Nocardia* Population in Activated Sludge. Ph.D. Dissertation, University of California at Berkeley.

CHAUDRI, A.M., B.P. KNIGHT, V.L.B. BARBOSA-JEFFERSON, S. PRESTON, G.I. PATON, K. KILLHAM, N. COAD, F.A. NICHOLSON, B.J. CHAMBERS, S.P. McGRATH. 1999. Determination of Acute Zn Toxicity in Pore Water From Soils Previously Treated With Sewage Sludge Using Bioluminescence Assays. *Environmental Science and Technology*, 33:1880–1885.

CHECH, J.S., J. CHUDOBA, P. GRAU. 1985. Determination of Kinetic Constants of Activated Sludge Microorganisms. *Water Science and Technology*, 17:259-272.

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.

COOPER BROWN, S., C. P. L.Jr. GRADY, H. H. TABAK. 1990. Biodegradation Kinetics of Substitued Phenolics: Demonstration of a Protocol Based on Electrolytic Respirometry. *Water Research*, 24(7):853-861.

DALZELL, D.J.B., S. ALTE, E. ASPICHUETA, A. DE LA SOTA, J. ETXEBARRIA, 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.

DENNIS, J.A., R.L. IRVINE. 1979. Effect of Fill:React Ratio on Sequencing Batch Reactors. *J. Water Pollut. Control Fed.*, 51:255–263.

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., D.S. BARBEAU, B.F. SMETS, C.P.L.Jr. GRADY. 1996a. Respirometric Technique for Determination of Extant Kinetic Parameters Describing Biodegradation. *Water Environment Research*, 68(5):917-926.

ELLIS, T.G., B.F. SMETS, B.S. MAGBANUA, C.P.L.Jr. GRADY. 1996b. 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.

FORD, D.L. 1992. *Toxicity Reduction Evaluation and Control*, Water Quality Management Library Volume 3, Technomic Publishing Company, Inc., Lancaster. 337 s.

GERMİRLİ, F. 1986. *Physical-Chemical Systems for the Treatment of Textile Dyeing Wastewaters*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 110 s.

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.

GÖKNİL, H., İ. TORÖZ, Y. ÇİMŞİT. 1984. T.C. Başbakanlık Çevre Genel Müdürlüğü, Endüstriyel Atıksuların Kontrol ve Kısıtlama Esasları Projesi, Tekstil Endüstrisi.

GRADY, C.P.L.Jr. ve H.C. LIM. 1980. *Biological Wastewater Treatment: Theory and Applications*, Marcel Dekker, Newyork. 1076 s.

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.

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., SUN, B., PRAKASH, J., NIRMALAKHANDAN, N. 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, 32:430.

HAO, O.J., KIM, M.H., SEAGREN, E.A., KIM., H 2002. Kinetics of Phenol and Chlorophenol Utilization by *Acinetobacter Species*. Chemosphere, 46:797-807.

HARTMANN, L.ve LAUENBERG, G.. 1968. Toxicity Measurements in Activated Sludge. Journal of Sanitary Engineering Div., Proc. Am. Soc. Civ. Eng., 95:775.

HENZE, M., C.P.L.Jr. GRADY, W. GUJER, G.V.R. MARAIS, T. MATSUO. 1987. A General Model for Single-Sludge Wastewater System. Water Research, 21:505-515.

HIRAKU, Y. ve S. KAWANISHI 1996. Oxidative DNA damage and apoptosis induced by benzene metabolites. Cancer Res., 56: 5172-5178.

HOEPKER, E.C. ve SCHROEDER. 1979. The Effect of Loading Rate on Batch Activated Sludge Effluent Quality. J. Wat. Pollut. Control Fed., 52:255.

IIZUMI, T., M. MISUMOTO, K. NAKAMURA. 1998. A Bioluminescence Assay Using *Nitrosomonas Euopaea* for Rapid and Sensitive Detection of Nitrification Inhibitors. Applied and Environmental Microbiology, 64:3656-3662.

İNCE, O., H. NILSUN, G. ERDOĞDU. 1998. Toxicity screening, assessment, and reduction in an industrial wastewater treatment plant. *Water Environment Research*, 70(6):1170-1177.

JENKINS, D., M.G. RICHARD, G.T. DAIGGER. 1993. *Manual on the Causes and Control of Activated Sludge Bulking and Foaming*. Lewis Publishers Inc., Michigan, USA. 191 p.

KAHRU, A., KURVET, M., KULM, I. 1996. Toxicology of phenolic wastewater to luminescent bacteria *Photobacterium phosphoreum* and activated sludges. *Water Sci Technol*. 33: 139-146.

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.

KATSOYIANNIS, A., C. SAMARA. 2007. Comparison of Active and Passive Sampling for the Determination of Persistent Organic Pollutants (POPs) in Sewage Treatment Plants. *Chemosphere*, 67(7):1375-1382.

LEVIN M.A. ve M.A. GEALT. 1993. *Biotreatment of Industrial and Hazardous Wastes*. McGraw-Hill Professional Publishing, New York- SanFrancisco, 331 p.

LOGUE, C.H.L., B. KOOPMAN, G.K. BROWN, G. BILTON. 1989. Toxicity Screening in a Large Municipal Wastewater Mill Effluents and Their Environmental Effects. *J. Wat. Pollut. Control Fed.*, 61:632–640.

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.

LOWN, J. W. 1985. molecular mechanisms of action of anticancer agents involving free radical intermediates. *Adv. Free RAdic. Biol. Med.* 1: 225-264.

MACHADO, R.J. ve C.P.L.Jr. GRADY. 1989. Dual Substrate Removal by an Axenic Bacterial Culture. *Biotechnology and Bioengineering*, 33:327-337.

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.

MARA, D. ve N.J. HORAN. 2003. *Handbook of Water and Wastewater Microbiology*. Academic Press; 1st edition, 832 p.

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., J.J. HEIJNEN, M.C.M. van LOOSDRECHT. 2003. Effect of Feeding Pattern and Storage on the Sludge Settleability Under Aerobic Conditions. *Water Research*, 37:2555-2570.

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.

MULCHANDANI, A. ve J.H.T. LUONG. 1989. Microbial Inhibition Kinetics Revisited. *Enzyme and Microbial Technology*, 11:66-73.

NAZİRÜDDİN, 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.

NEUFELD, R.D. ve E.R. HERMANN. 1975. Heavy Metal Removal by Acclimated Activated Sludge. *J Water Pollut Con Fed.* 47:310-329.

NORBERG, A.B. ve H. PERSSON. 1984. Accumulation of Heavy Metal Ions by *Zoogloea ramigera*. *Biotechnology and Bioengineering*, 26:239-246.

OPPERHUIZEN, A., E. v.d. VELDE, , F.A.P.C. GOBAS, D.A.K. LIEM, J.M.D.v.d. STEEN ve O.Hutzinger. 1985. Relationship between bioconcentration in fish and steric factors of hydrophobic chemicals. *Chemosphere*, 14: 1871-1896.

ORHON, D. ve N. ARTAN. 1994. *Modelling of Activated Sludge Systems*. Lancaster, PA, Technomic Publishing Co. Inc., Basıldığı Yeri. 589 p.

PATTERSON, J.W. 1985. *Industrial Wastewater Treatment Technology*. Butterworth Publishers, Stoneham. 467 p.

PITTER, P. ve J. CHUDOBA. 1990. *Biodegradability of Organic Substances in the Aquatic Environment*, CRC Press, Boca Raton, FL.

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.

REN, S. ve P.D. FRYMIER. 2002. Estimating the toxicities of organic chemicals to bioluminescent bacteria and activated sludge. *Water Res.* 36: 4406-4414.

REN, S. ve P.D. FRYMIER. 2003. Kinetics of the Toxicity of Metals to Luminescent Bacteria. *Adv. Environ. Res.* 7:537–547.

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.

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.

RITTMAN, B.E. ve P.L. McCARTY. 2001. *Environmental Biotechnology: Principles and Applications*. McGraw-Hill Higher Companies, Inc., Newyork, USA. 755 p.

ROS, M. 1993. *Respirometry of Activated Sludge* Technomic Publishing Company Inc., Lancaster, Pennsylvania, USA. 151 p.

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. 1992. *Design and Operation of Activated Sludge Processes Using Respirometry*, Lewis Publishers Inc.,Michigan, USA, 189 p.



ROZICH, A.F., A.F.Jr. GAUDY. 1985. Selection of Growth Rate Model for Activated Sludges, Treating Phenol. *Water Research*, 19(4):481- 490.

RUSSELL, J.B. ve G.M. COOK. 1995. Energetics of Bacterial Growth: Balance of Anabolic and Catabolic Reactions. *Microbiological Reviews* 59:48–62.

SALANITRO, J.P., G.C. LANGSTON, P.B. DORN, L. KRAVETZ. 1990. Activated Sludge Treatment of Ethoxylate Surfactants at High Industrial Use Concentrations. *Water Science and Technology*, 20:125–130.

SANCHEZ, P.S., M.I.Z. SATO, C.M.R.B. PASCHOAL, M.N. ALVES, E.V. FURLAN. 1988. Toxicity Assessment of Industrial Effluents from Using Short-Term Microbial Assays. *Toxicity Assess*, 3:55–80.

SCHEUNERT, I., F. KORTE. 1986. Comparative Laboratory and Outdoor Studies on the Behaviour of <sup>14</sup>C-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 ve 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.

SEGURA-AGUILAR, J., S. BAEZ, M. WIDERSTEN, C.J. WELCH, B. MANNERWIK 1997. Human class Mu glutathione transferases, in particular isoenzyme M2-2, catalyze detoxication of dopamine metabolite aminochrome. *J. Biol. Chem.*, 272: 5727-5731.

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 Respirometric Method. *Water Science and Technology*, 32(11):255–261.

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.

SUSCHKA, J. ve E. FERREIRA. 1986. Activated Sludge Respirometric Measurements. *Water Research*, 20(2): 137-144.

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. Nitrifikasyon - Denitrifikasyon Kinetiğinin Deneysel Karakterizasyonu, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.336 s.

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.

TAKAHASHI, N., J. SCHREIBER, V. FISCHER, R.P. MASON 1987. Formation of glutathione-conjugated semiquinones by the reaction of quinones with glutathione: an ESR study. *Arch. Biochem. Biophys.*, 252: 41-48.

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.

TZORIS, A., D. CANE, P. MAYNARD, E.A.H. HALL. 2002. Tuning the Parameters for Fast Respirometry. *Analytica Chimica Acta*, 460:257-270.

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.

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.

VANROLLEGHEM, P.A., M. van DAELE, D. DOCHAIN. 1995. Practical Identifiability of a Biokinetic Model of Activated Sludge Respiration. Water Research, 29:2561–2570.

VOLSKAY, V.T.Jr. 1988. Respiration Inhibition Kinetics Assay: A Microbial Toxicity, MSc. Thesis (unpublished), Graduate School of Clemson University., p. 226.

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.

WANG, C.C., C.M. LEE, C.J. LU, M.S. CHUANG, C.Z. HUANG. 2000. Biodegradation of 2,4,6-Trichlorophenol in the Presence of Primary Substrate by Immobilized Pure Culture Bacteria. Chemosphere, 41:1873-1879.

WANNER, J. 1994. Activated Sludge Bulking and Foaming Control. Technomic Publishing Company, Inc. Lancaster, Pennsylvania, USA. 327 p.

WRENN, B.A. ve B.E. RITTMANN, 1995. A Model for the effects of Primary Substrates on the Kinetics of Reductive Dehalogenation. Biodegradation, 6(4):295-308.

YOUNG, J.C. ve R.M. COWAN. 2004 Respirometry for Environmental Science and Engineering, SJ Enterprises Springdale, Arkansas USA, 171 p.

YUAN, S.Y., S.H. WEI, B.V. CHANG. 2000. Biodegradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by a Mixed Culture. *Chemosphere*, 41:1463-1468.

ZHANG, L., M.L. ROBERTSON , P. KOLACHANA , A.J. DAVISON, M.T. SMITH  
1993. Benzene metabolite, 1,2,4-benzenetriol, induces micronuclei and oxidative DNA damage in human lymphocytes and HL60 cells. *Environ. Mol. Mutagen*, 21: 339-348.

## TEŞEKKÜR

Planlanma ve yürütülme aşamalarında titiz yönlendirmesi ile sonuca ulaşmamı sağlayan, akademik çalışmanın aslında ne anlama geldiğini öğrendiğim değerli hocam Prof. Dr. Ufuk ALKAN'a teşekkür ederim. Çalışmanın her aşamasında yanımda olan, akademik, teknik ve psikolojik olarak her konuda birbirimize destek olduğumuz, gecelere uzayan laboratuvar çalışma saatlerini birer fincan kahve ve tatlıyla renklendirdiğimiz, laboratuvar ölçekli sistemlerin işletilmesinde hafta sonu, milli ve resmi tatiller ve sadece birer hafta süren yıllık izinlerde hiç sorun çıkmadan birbirimizi desteklediğimiz çalışma arkadaşım sevgili Sevil ÇALIŞKAN ELEREN'e özverili ve sabırlı arkadaşlığı ve beni bütünlediği için teşekkür ederim. Çalışmanın gelişmesindeki değerli katkılarından dolayı aynı zamanda tez izleme jüri üyem olan bölüm başkanımız saygıdeğer Prof. Dr. Hüseyin Savaş BAŞKAYA'ya, diğer jüri üyesi sayın Doç. Dr. Nuri AZBAR'a şükranlarımı sunarım.

Her zaman, her koşulda yanımda olan çalışmamı maddi ve manevi her konuda destekleyen, en ümitsizliğe kapıldığım zamanlarda bana moral veren ve bana hep güvendiğini bildiğim sevgili eşim Sait NALBUR'a, doktora çalışmalarım devam ederken dünyaya gelen ve ne yazık ki onlara yeteri kadar zaman ayıramadığımı düşündüğüm kızım Defne ve oğlum Deniz'e yaşamımı aydınlattıkları için teşekkür ederim. Uzun yıllardır yürüttüğüm akademik çalışmalarda her türlü manevi desteği veren annem Gönül ve babam Erdal EROL ve kardeşim Çağlar EROL'a teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmaya çeşitli aşamalarda vermiş oldukları desteklerden ötürü Çevre Mühendisi Mehmet ÇİÇEKÇİ'ye, Çevre Mühendisi Hayriye YILDIZ'a ve üniversitemiz çalışanlarından Necdet GERCİK'e teşekkür ederim.

Bu çalışmanın maddi desteğini sağlayan Uludağ Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı'na teşekkür ederim.

**ÖZGEÇMİŞ**

01.10.1972 yılında Mucur- Kırşehir’de doğmuştur. 1990 yılında İçel-Mersin Anadolu Lisesi’nden mezun olduktan sonra aynı yıl İstanbul Teknik Üniversitesi İnşaat Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü’nde başladığı lisans eğitimini 1995 yılında tamamlamış, aynı yıl başladığı İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Bölümü’ndeki yüksek lisans eğitimini 1997 yılında tamamlamıştır. 2002 yılında Uludağ Üniversitesi’nde doktora çalışmasına başlamıştır. Evli ve iki çocuk annesidir.

