

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

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**DENİTRİFİKASYON PROSESLERİ İLE BİYOLOJİK BROMAT
GİDERİMİNİN KESİKLİ REAKTÖRLERDE ARAŞTIRILMASI**

İbrahim BAYHAN

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ŞANLIURFA

2013

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

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**DENİTRİFİKASYON PROSESLERİ İLE BİYOLOJİK BROMAT
GİDERİMİNİN KESİKLİ REAKTÖRLERDE ARAŞTIRILMASI**

İbrahim BAYHAN

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ŞANLIURFA

2013

Yrd. Doç. Dr. Sevgi DEMİREL'in danışmanlığında İbrahim BAYHAN'ın hazırladığı 'Denitrifikasyon Prosesler ile Biyoloji Bromat Gideriminin Kesikli Reaktörlerde Araştırılması' konulu bu çalışma 18/02/2013/ tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Sevgi DEMİREL

Üye: Doç. Dr. M. İrfan YEŞİLNACAR

Üye: Yrd. Doç. Dr. E. Şebnem YILMAZ

Bu Tezin Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında Yapıldığını ve Enstitümüz Kurallarına Göre Düzenlendiğini Onaylarım.

Prof. Dr. Seyit TEMİR
Enstitü Müdürü

Bu Çalışma TÜBİTAK (Proje No: 111Y165) ve HÜBAK (Proje No: 12063) Tarafından Desteklenmiştir.

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
Öz.....	ii
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	v
ÇİZELGELER DİZİNİ	vi
1. GİRİŞ	1
1.1. Dezenfeksiyon	3
1.1.1. Klorla dezenfeksiyon.....	4
1.1.2. Ozonla dezenfeksiyon	7
1.2. İçme Sularında Nitrat	8
1.2.1. Nitratın insan sağlığı üzerine etkileri	8
1.2.2. İçme sularında nitrat kirliliği kaynakları	8
1.2.3. Nitrat giderim yöntemleri	9
1.3. Denitrifikasyon	9
1.3.1. Heterotrofik denitrifikasyon	10
1.3.2. Ototrofik denitrifikasyon	10
1.4. Çalışmanın Amacı	11
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	12
2.1. Biyolojik Bromat Giderimi	15
3. MATERYAL ve YÖNTEM	18
3.1. Reaktörler	18
3.1.1. Ototrofik reaktörler	18
3.1.2. Heterotrofik reaktörler	19
3.2. Analitik Yöntemler	20
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	21
4.1. Kesikli Reaktörlerde Ototrofik Denitrifikasyon Performansının Belirlenmesi	21
4.2. Kesikli Reaktörlerde Heterotrofik Denitrifikasyon Performansının Belirlenmesi	28
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	31
KAYNAKLAR	33
ÖZGEÇMİŞ	35
ÖZET	36
SUMMARY	37

ÖZ

Yüksek Lisans Tezi

DENİTRİFİKASYON PROSELERİ İLE BİYOLOJİK BROMAT GİDERİMİNİN KESİKLİ REAKTÖRLERDE ARAŞTIRILMASI

İbrahim BAYHAN

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Sevgi DEMİREL
Yıl: 2013, Sayfa: 37

Bu çalışmada, laboratuvar ölçekli kesikli reaktörlerde sülfür bazlı ototrofik ve heterotrofik denitrifikasyon prosesi ile bromat indirgenmesi araştırılmıştır. Araştırma süresince tüm kesikli reaktörlerde, 100 ve 500 µg/L başlangıç konsantrasyonlarında bromatın tamamen indirgendiği gözlemlenmiştir. Bütün denemelerde nitrat tamamen giderilmiş olup, BrO_3^- stokiyometrik olarak bromüre dönüşmüştür. Kinetik çalışmalar, sülfür bazlı ototrofik denitrifikasyonda başlangıç nitrat konsantrasyonu arttıkça nitrat indirgenme hızının arttığını ortaya koymuştur. Heterotrofik denitrifikasyonda, harici karbon kaynağı olarak yeterli miktarda metanol bulunduğu takdirde, bromat ve nitratın Birleşik Devletler Çevre Koruma Örgütü (US EPA) limitlerinin altına düştüğü gözlemlenmiştir. Heterotrofik koşullarda deneme sonunda, kalıntı organik maddeye rastlanmamıştır.

ANAHTAR KELİMELER: Bromat, nitrat, sülfür bazlı ototrofik denitrifikasyon, içme suyu.

ABSTRACT

MSc Thesis

INVESTIGATION OF BIOLOGICAL BROMATE REMOVAL BY DENITRIFICATION PROCESS IN BATCH REACTORS

İbrahim BAYHAN

**Harran University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Environmental Engineering**

**Supervisor: Assist. Prof. Dr. Sevgi DEMİREL
Year: 2013, Page: 37**

The effect of various parameters on bromate reduction with sulphur based autotrophic and heterotrophic denitrification process were tested using lab-scale batch reactors. The initial bromate concentraion of 100 and 500 µg/L was completely reduced in all batch reactors. In all experiments, nitrate was completely reduced to below detection, and bromide (Br⁻) was produced stoichiometrically from bromate. Kinetic studies showed that the sulfur-based autotrophic nitrate reduction rate increased with increasing initial nitrate concentration. At stoichiometrically sufficient methanol consantration as an external carbon source, nitrate and bromate were reduced to below US EPA drinking water limits in heterotrophic denitrification conditions. The residual methanol was not observed at the end of the heterotrophic operation conditions.

KEYWORD: Bromate, nitrate, sulfur-based autotrophic denitrification, potable water.

TEŞEKKÜR

Öncelikle Yüksek Lisans eğitimize başlamam için verdiği destek ve cesaretin yanı sıra gerek akademik çalışmaları ve gerekse hayata bakışını her zaman örnek aldığım saygıdeğer hocam Doç.Dr. M. İrfan YEŞİLNACAR'a, yüksek Lisans eğitimimde ve projedeki çalışmalarımda gösterdiği sabrından ve verdiği destekle beni gelecekteki akademik çalışmalar için cesaretlendiren saygıdeğer hocam ve danışmanım Yard.Doç.Dr.Sevgi DEMİREL'e, eğitimim boyunca bana karşı gösterdiği sabır ve desteklerinden dolayı hayat arkadaşım, değerli eşim Serap BAYHAN'a bu projede çok büyük yardımları olan Araştırma Görevlisi İbrahim UYANIK'a yine destek ve yardımlarından dolayı Araştırma Görevlileri Adem YURTSEVER ve Deniz UÇAR'a, projeyi yazmamdaki katkılarından dolayı mesai arkadaşım Abdulmutalip TOHUMEKEN'e, ayrıca yaptığım çalışmalara maddi desteklerinden dolayı TÜBİTAK ve Harran Üniversitesi BAP Koordinatörlüğüne teşekkürü borç bilirim.

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa No
Şekil 1.1. İçme suyu arıtma akım şeması.....	1
Şekil 1.2. Kırılma noktası klorlaması.....	5
Şekil 3.1. Kesikli reaktörler.....	20
Şekil 4.1. Ototrofik kesikli reaktörlerde farklı nitrat konsantrasyonlarında NO ₃ -N, NO ₂ -N, SO ₄ konsantrasyonları değişimi.....	23
Şekil 4.2. Ototrofik kesikli reaktörlerde farklı nitrat konsantrasyonlarında NO ₃ -N, NO ₂ -N, SO ₄ konsantrasyonları değişimi.....	24
Şekil 4.3. Ototrofik kesikli reaktörlerde farklı nitrat konsantrasyonlarında bromat değişimi.....	26
Şekil 4.4. Ototrofik kesikli reaktörlerde farklı nitrat konsantrasyonlarında bromat değişimi.....	27
Şekil 4.5. Ototrofik kesikli reaktörlerde nitrat sülfat korelasyonu.....	28
Şekil 4.6. Heterotrofik kesikli reaktörlerde farklı bromat konsantrasyonlarında NO ₃ -N, NO ₂ -N konsantrasyonları değişimi.....	29
Şekil 4.7. Heterotrofik kesikli reaktörlerde farklı bromat konsantrasyonlarında NO ₃ -N, NO ₂ -N konsantrasyonları değişimi.....	30
Şekil 4.8. Heterotrofik kesikli reaktörlerde farklı metanol konsantrasyonlarında çözülmüş organik karbon değişimi.....	30

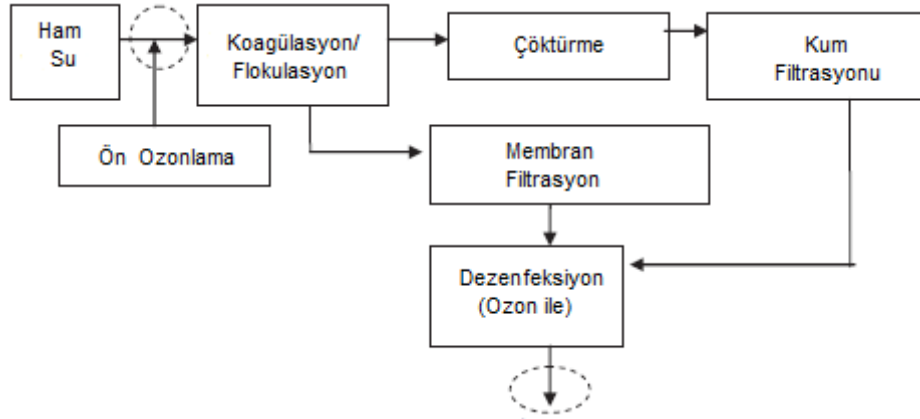
ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa No
Çizelge 3.1. Ototrofik kesikli reaktörlerde işletme koşulları.....	19
Çizelge 3.1. Heterotrofik kesikli reaktörlerde işletme koşulları.....	19
Çizelge 4.1. Ototrofik kesikli reaktörlerde elde edilen reaksiyon hızları.....	25

1. GİRİŞ

Canlı yaşamı için vazgeçilmez olan su, hızlı nüfus artışı ve endüstrileşme sonucu hızla tüketilmekte ve kirletilmektedir. İlk zamanlarda su kalitesi sadece mikrobiyolojik yönden değerlendirilmiştir. Ancak özellikle sanayi ve tarımdan kaynaklı kirlenmeler sonucunda suyun kimyasal yönden de çeşitli kalite standartlarını sağlaması gerektiği anlaşılmıştır. Özellikle cıva, kurşun, arsenik, bromat gibi maddelerin yanı sıra nitrat, nitrit gibi parametrelerinde su kalitesi açısından önemi ortaya çıkmıştır. Bu nedenle gerek yeraltı suları ve gerekse yüzeysel suların içme amacıyla tüketime verilmeden önce dezenfeksiyonun yanı sıra çeşitli fizikokimyasal arıtma yöntemleriyle arıtılması zorunluluğu ortaya çıkmıştır.

İçme ve kullanma amacıyla tüketime verilecek sular genel olarak Şekil 1.1' de gösterilen işlemlerle fiziksel, kimyasal ve mikrobiyolojik yönden kullanıma uygun hale getirilmektedir.



Şekil 1.1. İçme suyu arıtma akım şeması (Kesikli çizgilerle oluşturulmuş daireler bromat oluşabilecek noktaları göstermektedir) (Listiarini ve ark., 2010)

İçme suyunun ozonlanması ya da aşırı miktarda hipoklorit kullanılarak dezenfeksiyonu sonucunda kanserojen özelliğe sahip bromat oluşmaktadır. Ozonla dezenfeksiyon yapan tam ölçekli tesislerde yapılan araştırma sonucu 5-10 µg/L

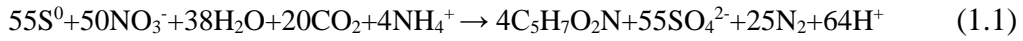
bromat oluşumu gözlemlenmiştir (Krasner ve ark., 1993). Bununla birlikte; ozonlama 1) Klorlu organik bileşiklerin oluşumunun önlenmesi, 2) *Giardia* ve *Cryptosporidium* gibi dirençli patojen türlerin gideriminde daha etkili olması, 3) Pestisit gibi dirençli kirletici konsantrasyonlarının azaltılmasına yol açması gibi nedenlerle klorlamaya önemli bir alternatif oluşturmaktadır (Finch ve ark., 1993). Ozonla dezenfeksiyon uygulamalarındaki artış bromat oluşumu ve giderimi ile ilgili çalışmaları arttırmıştır.

İçme suyu kaynaklarında yüksek konsantrasyonlarda nitrat bulunması, giderek yaygınlaşan bir problemdir. Bu problemin temel sebebi azotlu gübre kullanımının artması olarak gösterilmektedir (Koenin ve Liu, 2001). İçme suyunda 10 mg/L'nin üstündeki nitrat azotunun “mavi bebek sendromu (methemoglobinemia)” hastalığına sebep olduğu bilinmektedir.

Mevcut fizikokimyasal arıtma teknolojileri hem nitrat hem de bromat gideriminde yeterli olmamakla birlikte konsantrasyon ikincil atık oluşumuna sebep olabilmektedirler. Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde denitrifikasyon prosesinin nitrat ve bromat arıtımı için uygun bir alternatif olabileceği öne sürülmektedir (Hijnen ve ark., 1999). Denitrifikasyon prosesi hem ototrofik hem de heterotrofik olarak yürütülebilmektedir. Heterotrofik denitrifikasyon sisteminde; mikroorganizmalar etanol, metanol gibi organik bileşikleri karbon kaynağı olarak kullanmaktadır. Bu prosesin en önemli avantajı yüksek denitrifikasyon hızı ve arıtma kapasitesidir. Ancak, sitokiyometrik olarak yeterli organik madde ilave edilmediği durumlarda nitrit birikimi gözlemlenmiştir (Jianping ve ark., 2003). Fakat aşırı organik madde ilavesi de çıkış suyunda organik madde kalıntısına yol açmaktadır. Bu nedenle yeterli organik madde ilavesinin ayarlanması uygulamada zor olmaktadır.

Ototrofik denitrifikasyon prosesinde elektron verici olarak elemental kükürt ya da hidrojen gazı kullanılmaktadır. Sülfür bazlı ototrofik denitrifikasyon prosesi Avrupa ve Amerika Birleşik Devletleri'nde yapılan çeşitli araştırmalarda kullanılmıştır (Liu ve ark., 2009). Bu çalışmalarda elemental kükürt elektron verici

olarak, kireç taşı da pH düzenleyici ve alkalinite kaynağı olarak kullanılmıştır. Sülfür bazlı ototrofik denitrifikasyon prosesinde, 1 mg/L NO₃-N giderildiği takdirde 7,54 mg/L sülfat oluşmaktadır (Reaksiyon 1.1). Birleşik Devletler Çevre Koruma Örgütü US EPA içme suyu standartlarında sülfat konsantrasyonunu 250 mg/L ile sınırlandırmaktadır. Dolayısıyla aşırı sülfat oluşumu ototrofik denitrifikasyon için bir dezavantajdır.



1.1. Dezenfeksiyon

Bir suyun içerisindeki sağlığa zararlı mikroorganizmaların sudan giderilmesi işlemine "suyun dezenfeksiyonu" denilmektedir. Suların dezenfeksiyonu birkaç şekilde yapılabilir. Çökeltme, yumaklaştırma ve filtrasyon gibi işlemlerle mikroorganizmaların kısmen azaltılması mümkündür. Ancak asıl mikroorganizma giderme yöntemleri aşağıda belirtilmiştir.

- a) Kaynatma ve benzeri fiziki işlemler
- b) Ultraviyole ışınlarıyla dezenfeksiyon
- c) Bakır ve gümüş gibi metal iyonlarıyla
- d) Halojenler (Klor, brom, iyot), ozon, potasyum permanganat gibi oksidantlar ile dezenfeksiyon

Dezenfekte edilecek suyun özelliği (renk, koku, bulanıklık, demir ve mangan içeriği), suda bulunan mikroorganizmanın cinsi gibi özellikler dezenfektan seçiminde önemlidir. Ayrıca pH, suyun sıcaklığı ve temas süresi de dezenfeksiyonun etkinliğinde önemli parametrelerdir (Eroğlu, 2008).

Dezenfeksiyon prosesinde belki de en önemli değişkenlerden birisi temas süresidir. Dezenfektanın belli bir derişimi için temas süresi ne kadar uzun olursa öldürme oranının da o kadar yüksek olduğu gözlemlenmektedir. Aşırı bulanık ve organik madde içeren sularda dezenfektan tüketimi fazla olacaktır.

Günümüzde dezenfeksiyon amacıyla kullanılan en yaygın ve etkili yöntem klor ve ozonla dezenfeksiyondur. Ancak bu yöntemlerin kullanılması sonucu suda çeşitli dezenfeksiyon yan ürünleri meydana gelebilmektedir. Örneğin klorla dezenfeksiyon sonucunda kloraminler, bromür içeren suların ozonla dezenfeksiyonu yapıldığında bromat gibi kanserojen özelliğe sahip dezenfeksiyon yan ürünleri meydana gelebilmektedir.

1.1.2. Klorla dezenfeksiyon

Dünya Sağlık Örgütüne göre içme sularının klorlanması işleminin yaygınlaşması halk sağlığı alanındaki en önemli gelişmelerden birisidir. Halen mevcut alternatifler arasında, ucuz ve uygulaması kolay olması nedeniyle en yaygın dezenfeksiyon yöntemidir.

Klor normal ısı ve basınçta sarımsı - yeşil bir gaz olup, havadan ağırdır. Çok keskin bir kokusu vardır. Aktif bir elementtir. Su olması halinde, normal sıcaklıkta bütün elementlere etki eder. Sadece asal gazlar ve oksijenle reaksiyona girmez. Oda sıcaklığında kuru klor platin, altın ve gümüş gibi metaller ile bakır ve demir ile bir reaksiyon meydana getirmez. Bu sebeple kuru kloru bakır ve demir borularda nakletmek ve çelik kaplarda muhafaza etmek mümkündür.

Suda çözünen klor su ile reaksiyona girerse:



meydana gelir ve pH'ya bağlı olarak reaksiyon aşağıdaki gibi olur:



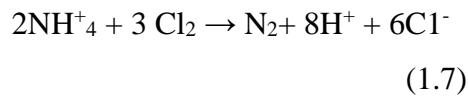
HOCl (Hipokloröz) kuvvetli, OCl⁻ (Hipoklorit) ise zayıf bir dezenfektandır. Bu yüzden reaksiyonun sola doğru olması istenir. Bu ise düşük pH değerlerinde mümkündür.

Klor, amonyak ihtiva eden suya ilave edildiğinde aşağıdaki reaksiyonlar meydana gelir.

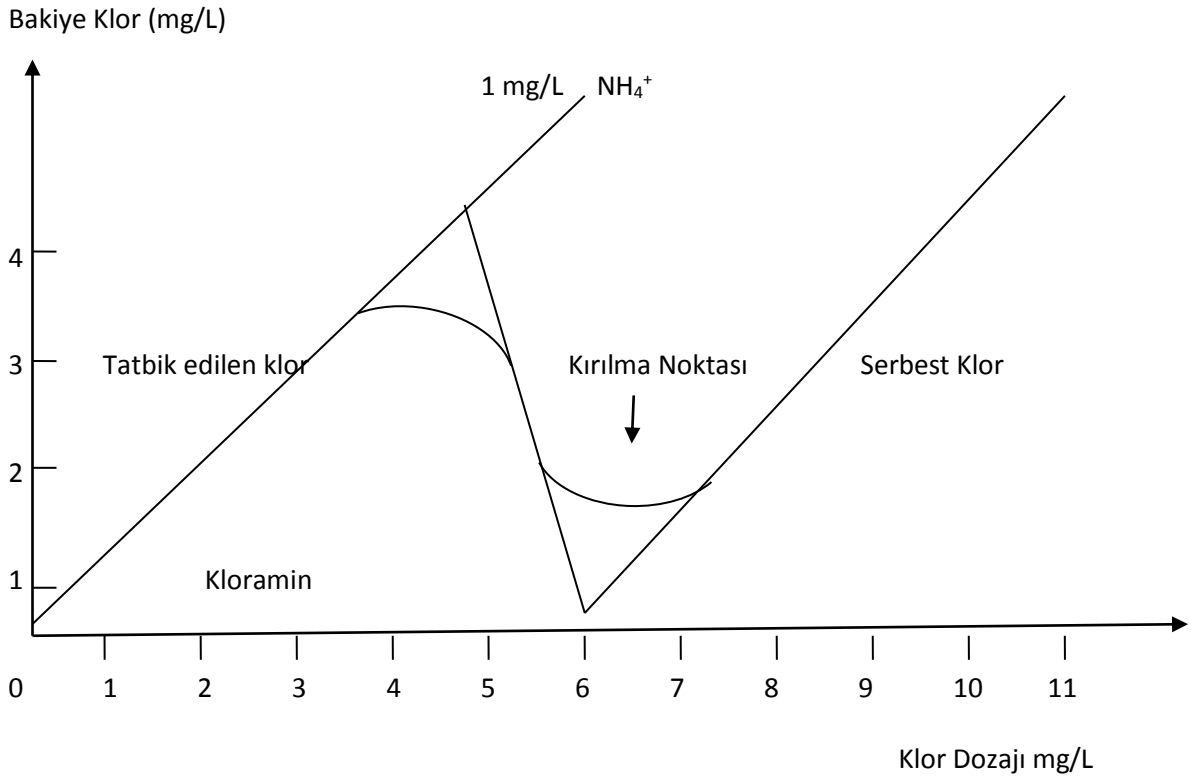


Oluşan bu reaksiyon ürünleri pH, sıcaklık, temas süresi ve başlangıçtaki klor/amonyak oranına bağlıdır. Suyun pH değeri 8'den büyük ise esas itibariyle monokloramin, pH değerinin 3'den küçük olması halinde ise trikloraminler suda meydana gelir.

Amonyak içeren suya klor ilave edildiği zaman tatbik edilen klor dozajına karşı bakiye klor noktalanırsa Şekil 1.2'de gösterilen eğri elde edilir. Serbest klor (OCl^- , HOCl , Cl_2) ve bağlı klorun (NH_2Cl , NHCl_2 ve NCl_3) toplamına bakiye klor ve ya toplam klor denir. Şekil 1.2, 1 mg/L amonyum (NH_4^+) ihtiva eden suların dezenfeksiyonu için çizilmiştir. Daha ince çizgiler ise tatbikattaki durumu ifade etmektedir. Teorik olarak üç molekül klor, iki molekül amonyum ile birleşir.



Buradan 1 mg/L NH_4^+ için 6 mg/L klora ihtiyaç olduğu hesap edilebilir. Teorik olarak 1 mg/L NH_4^+ için 6 mg/L klor ihtiyacı olmasına rağmen tatbikatta bu değer biraz daha büyük alınarak 10 mg/L civarında tutulur.



Şekil 1.2. Kırılma noktası klorlaması (Eroğlu, 2008)

Şekilde gösterilen kırılma noktasında, kloramin şeklindeki bağlı klor en düşük seviyededir. Bu noktaya denk gelen değerden daha büyük klor dozlarında suda tamamıyla serbest klor meydana gelecektir.

Şekil 1.2'de verilen grafik temsildir. Bütün su numunelerine tatbik edilemez. Çünkü her su numunesinin kendine has bir (toplam klor - klor dozajı eğrisi) vardır. Klor ihtiyacı, suyun amonyum konsantrasyonuna, temas süresine ve suda klorla reaksiyona giren başka maddelerin olup olmamasına bağlıdır.

Dezenfeksiyonun hızı, bakiye klor konsantrasyonuna ve cinsine, temas süresine, pH değerine, sıcaklığa ve öldürülecek organizmaların cinslerine bağlıdır. Bağlı klorlar, serbest klorlara göre daha zayıf dezenfektan olduklarından daha uzun temas sürelerine ve daha büyük dozlara ihtiyaç vardır (Eroğlu, 2008). Ancak oluşan bu kloraminler özellikle trikloraminler belli konsantrasyonun üzerinde insanlar için kanserojen özelliğe sahiptir.

1.1.2. Ozonla dezenfeksiyon

Ozon havadaki oksijenin çok yüksek voltajda (7000-15000) elektrik akımına maruz bırakılmasıyla elde edilen kuvvetli bir dezenfektandır. Bakteri ve virüsleri öldürmek için gerekli doz 0.3-1.0 mg/L arasında değişmekte ve birkaç dakikalık temas süresi yeterli gelmektedir. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından virüs ve bakterileri öldürmek için 0.4 mg/L ozon dozu ve dört dakikalık temas süresi önerilmektedir. (Eroğlu, 2008).

Ozon özellikle *Giardia* ve *Criptosporidium* gibi klora dirençli mikroorganizmaları gidermekteki etkinliği, pestisit gibi dirençli mikroorganizmaların azaltılması nedeniyle tercih edilmektedir (Fink ve ark., 1993). Ozon dezenfeksiyonun yanı sıra suyun koku ve tadının iyileştirilmesinde de etkisi vardır. Ayrıca kaynak sularındaki demir ve mangan iyonlarının giderilmesinde de yine ozon kullanılmaktadır.

Ozonla dezenfeksiyon işlemi ön oksidasyon, ara oksidasyon ve son oksidasyon olmak üzere üç aşamada uygulanabilmektedir. Genellikle, ön ozonlama ile koagülasyon verimini artırmak amacıyla renk, bulanıklık, tat ve koku gibi parametreler azaltılmaktadır. Ara ozon uygulaması ile toksik mikro kirleticiler ve klorlu yan ürünlerin oluşumuna sebep olabilecek kirleticiler uzaklaştırılmaktadır. Son olarak uygulanan ozon ile geriye kalması muhtemel tüm mikroorganizmaların giderimi hedeflenmektedir. Klorlu ve bromlu yan ürünlerin oluşumu ozon uygulamanın istenmeyen sonuçlarından biridir (Selçuk ve ark., 2005). Suda bromür bulunması durumunda ozonla dezenfeksiyon yapıldığında kanserojen özelliği olan bromat meydana gelebilmektedir. Yapılan araştırmalar doğal sularda 3.2-58 µg/L aralığında bulunan bromürün, ozonlama sonucunda 5-100 µg/L bromat oluşumuna yol açtığını göstermektedir (Reaksiyon 1.8-1.9).



Bromür yer altı sularına tuzlu su girişimi ve ya kayalardaki minerallerin çözünmesi sonucu karışmaktadır.

1.2. İçme Sularında Nitrat

Tüm dünyada yaygın bir problem olan içme suyu kaynaklarındaki nitrat varlığı insan sağlığını ciddi şekilde tehdit eder hale gelmiştir. Bu nedenle içme sularında nitrat konsantrasyonları için sınırlamalar getirilmiştir. Aşağıda konu ile ilgili ayrıntılı bilgi verilmiştir.

1.2.1. Nitratın sağlık üzerine etkileri

Nitrit azotunun su ortamındaki balıklar, fito-plaktonlar ve diğer su yaşamı için toksik etkisinin olduğu bilinmektedir. Nitrat gastrointestinal sistemde nitrite dönüşebilmektedir. Nitrit kandaki hemoglobine bağlanarak hücre ve dokulara oksijen taşınmasını inhibe eder. Methemoglobinemia denilen bu durum çocuklarda Mavi Bebek Sendromu denen hastalığa neden olmaktadır. Ayrıca içme sularında yüksek nitrat konsantrasyonlarının lenfoma ve mide kanseri olasılığını artırdığı rapor edilmiştir. Bilimsel araştırmalar nitrat ve nitritin kadınlarda düşüğe, kalp ve damar hastalıklarına, over kanserlerine neden olduğunu göstermiştir (Karanasios ve ark., 1999).

1.2.2. İçme sularında nitrat kirliliği kaynakları

Dünyada tarımsal faaliyetlerin gelişmesi için kullanılan gübreler sularda nitrat kirliliğinin temel nedenlerindedir (Karanasios ve ark., 1999). Yağışlar sonucu oluşan yüzeysel akıntılarla yerüstü sularına karıştığı gibi, yeraltına sızarak yer altı sularının kirlenmesine neden olduğu tespit edilmiştir. Tüm dünyada olduğu gibi nitrat kirliliği ülkemizde de ciddi bir problem teşkil etmektedir. Yeşilnacar ve arkadaşları tarafından (2008) Harran Ovasındaki kuyularda yapılan araştırmalarda

180 mg/L'ye kadar nitrat tespit edilmiştir. Ayrıca kanalizasyon ve fosseptik sızıntıları da yeraltı sularındaki nitrat kirliliğinin nedenlerindedir.

1.2.3. Nitrat giderim yöntemleri

İçme sularında nitrat; iyon değişimi, elektrodializ, ters osmoz, adsorbsiyon gibi fizikokimyasal yöntemlerle giderilebilmektedir. Bu yöntemlerde nitrat giderim oranı yüksek olmasına rağmen yüksek işletim maliyeti ve enerji gereksinimi gibi dezavantajları vardır. Bunun yanı sıra bu metotlarla arıtım sonucunda yüksek nitrat konsantrasyonuna sahip atıklar meydana gelmektedir (Karanasios ve ark., 1999).

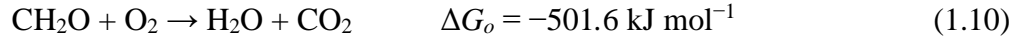
Son yıllarda biyolojik denitrifikasyonla nitrat giderimi birçok araştırmacı tarafından çalışılmaktadır. Biyolojik denitrifikasyon anoksik koşullarda nitratı elektron kaynağı olarak kullanan bazı fakültatif mikroorganizmalar tarafından gerçekleştirilmektedir. Biyolojik denitrifikasyonda nitrat önce nitrite, sonra nitrik, nitrik oksit ve en sonunda azot gazına dönüşerek sudan uzaklaştırılmaktadır.

Uygun çevre şartlarında ve spesifik mikroorganizmaların varlığında biyolojik denitrifikasyon, fiziko kimyasal yöntemlere göre ucuz bir yöntem olmasının yanı sıra arıtım sonrasında herhangi bir atık madde meydana gelmemektedir. Bu nedenle çevreyle dost ve ekonomik bir arıtım metodudur.

1.3. Denitrifikasyon

Doğada azot döngüsü safhalarından olan denitrifikasyon, nitratın azot gazına dönüştüğü bir prosestir. İleri arıtmada, azot gidermede kullanılan bu proses atık su ve içme suyu arıtımında kullanılan bir yöntemdir.

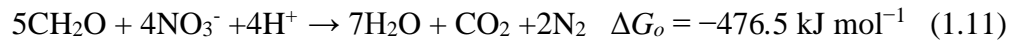
Mikroorganizmalar aerobik ortam şartlarında yaşamlarının devamı için gerekli olan enerjiyi, organik maddeleri elektron kaynağı, oksijeni son elektron alıcısı olarak kullanarak elde ederler (Reaksiyon 1.10).



Birçok mikroorganizma ortamda oksijenin çok az olması durumunda (anoksik) son elektron alıcısı olarak nitratı (NO_3^-) kullanırlar. Bu biyoproses denitrifikasyon olarak tanımlanmaktadır. İki tip denitrifikasyon vardır; ototrofik ve heterotrofik denitrifikasyon.

1.3.1. Heterotrofik denitrifikasyon

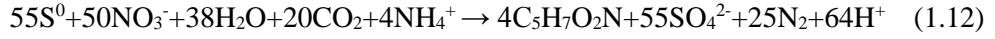
Heterotrofik denitrifikasyonda *psodomonas*, *mikrokoküs*, *akomobakteri* ve *basilus* gibi mikroorganizmalar görev almaktadır. Heterotrofik denitrifikasyon prosesinde enerji ve elektron kaynağı olarak etanol, metanol, asetat gibi karbonlu bileşiklere ihtiyaç vardır. Elektron kaynağı olarak bu karbonlu bileşikler kullanılırken nitrat son elektron alıcısı olarak kullanılır ve reaksiyon 1.11' de görüldüğü gibi azot gazına dönüşmektedir.



Heterotrofik denitrifikasyonda yüksek nitrat giderimi gibi avantajının yanı sıra karbon kaynağına ihtiyaç duyulması ve içme sularında mikrobiyal kirlenme riski gibi dezavantajları vardır. Bu nedenle işlem sonunda son dezenfeksiyona ihtiyaç vardır.

1.3.2. Ototrofik denitrifikasyon

Ototrofik denitrifikasyon bakterileri hidrojen, demir veya sülfürlü bileşikleri enerji kaynağı, karbondioksit ve ya bikarbonatı da karbon kaynağı olarak kullanırlar. Sülfürlü ototrofik denitrifikasyonda sülfür, tiosülfat, tetrahionat, sülfat veya elementel kükürt kullanılır. Kükürt, ucuz olması ve kolay bulunabilmesi nedeniyle denitrifikasyon prosesi için uygun bir elektron kaynağıdır. Bu proste, elementel kükürt elektron verici olarak davranır ve nitrat azota indirgenirken, kükürt sülfata oksitlenir.



Ototrofik denitrifikasyonun en önemli dezavantajı işlem sonunda oluşan sülfattır. Sülfat hidrojenle birleşerek Sülfürik asite (H_2SO_4) dönüşür. pH' ın düşmesi prosesin yavaşlamasına neden olduğu gibi borularda korozyona da sebep olmaktadır. Kireç taşı eklenerek alkalinite sağlanabilir. Ancak bu durumda ortaya çıkan Ca^{+2} , sertliğe neden olmaktadır.

Ototrofik denitrifikasyonun, heteretrofik denitrifikasyona kıyasla en önemli avantajı organik madde ilavesi gerektirmemesi ve dolayısıyla, dezenfeksiyon yan ürünü oluşturmamasıdır. Ayrıca düşük bakteri üretimi nedeniyle çıkış suyunun bakteriyolojik olarak kirlenme riski de azaltılmakta ve arıtım maliyeti düşmektedir

Heterotrofik ve ototrofik denitrifikasyon proseslerinin eş zamanlı olarak kullanılmasıyla her iki prodesteki dezavantajların azaltılabildiğine dair çalışmalar mevcuttur.

1.4. Çalışmanın Amacı

Yapılan bu çalışmada içme sularında dezenfeksiyon amacıyla ozonlama yapılması veya aşırı miktarda hipoklorit kullanımı çeşitli dezenfeksiyon yan ürünlerinin oluşumuna neden olur. Oluşan bu dezenfeksiyon yan ürünleri çoğu kanserojen özelliğe sahip olduğundan insan sağlığı için ciddi risk teşkil etmektedir. Yapılan bu çalışmada bromür içerikli suların ozonla dezenfeksiyonu sonucunda oluşan kanserojen özelliğe sahip bromatın ters osmoz, iyon değişimi, elektro diyaliz gibi işletme maliyeti yüksek arıtma teknolojilerine alternatif olarak denitrifikasyon prosesleri ile bromüre dönüştürülmesi izlenerek, basit ve etkin biyolojik arıtım alternatifini belirleme hedeflenmiştir. Bu amaçla kesikli reaktörlerde ototrofik ve heterotrofik denitrifikasyon proseslerinin bromat giderimi üzerine etkisi ayrı ayrı incelenmiştir. İnceleme sonucunda her iki denitrifikasyon prosesinde nitrat ile birlikte bromat gideriminin de sağlandığı ve biyolojik bromat gideriminin alternatif bir yöntem olabileceği görülmüştür.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Bromat, Uluslararası Kanser Araştırma Kurumu (IARC) ve Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından 2B Grup ya da “insanlar için olası kanserojen madde” olarak sınıflandırılmaktadır (IARC, 1999). Bu sınıflandırma otoritelerin, bromat konsantrasyonlarına sınırlandırma getirmesine yol açmıştır. Avrupa Birliği 98/83/EC (İçme Suyu Direktifi)’ne göre 2008 yılından beri, içme suyundaki bromat konsantrasyonu 10 µg/L ile sınırlandırılmıştır.

Ozonlama, içme suyunda dezenfeksiyon amacıyla kullanılan ileri oksidasyon proseslerinden birisidir. Ozonlama;

1) Klorlu organik bileşiklerin oluşumunun önlenmesi,

2) *Giardia* ve *Cryptosporidium* gibi dirençli patojen türlerin gideriminde daha etkili olması,

3) Pestisit gibi dirençli kirletici konsantrasyonlarının azaltılmasına yol açması gibi nedenlerle klorlamaya önemli bir alternatif oluşturmaktadır (Finch ve ark., 1993).

Bu proses; ön oksidasyon, ara oksidasyon ve son oksidasyon olmak üzere üç aşamada uygulanabilmektedir. Genellikle, ön ozonlama ile koagülasyon verimini arttırmak amacıyla renk, bulanıklık, tat ve koku gibi parametreler azaltılmaktadır. Ara ozon uygulaması ile toksik mikro kirleticiler ve klorlu yan ürünlerin oluşumuna sebep olabilecek kirleticiler uzaklaştırılmaktadır. Son olarak uygulanan ozon ile geriye kalması muhtemel tüm mikroorganizmaların giderimi hedeflenmektedir. Klorlu ve bromlu yan ürünlerin oluşumu ozon uygulamanın istenmeyen sonuçlarıdır (Selçuk ve ark., 2005).

İçme suyunda bromat (BrO_3^-) kirliliği görülmesi, bromür (Br^-) içeren su kaynaklarının ozonlama ile dezenfeksiyonu sonucu bir dezenfeksiyon yan ürünü olarak ortaya çıkmaktadır. Doğal sularda 15-200 $\mu\text{g/L}$ konsantrasyonlarında bromür bulunabilmektedir. Ancak, tuzlu su girişi ya da kayaçların bozunması sonucu yer altı sularında daha yüksek seviyelerde görülebilir (Butler ve ark., 2005).

Bromat, içme suyunda bromürün hipobromide oksidasyonu yoluyla, moleküler ozon aracılığıyla doğrudan oluşabilir (Reaksiyon 1.8-1.9) ya da su kaynağının bromür konsantrasyonu, organik karbon içeriği, alkalinite, pH, sıcaklık ve amonyak gibi su kalite parametrelerine bağlı olarak serbest radikaller aracılığı ile oluşabilmektedir (Wisniewski ve Kabsch-Karbutowicz, 2010; Marhaba ve Bengrain, 2003).

Yüzeysel sularda bromatın doğal olarak oluştuğu ya da akiferlerde bulunduğu henüz rapor edilmemiştir. Fakat; analitik tekniklerin gelişmesi ile birlikte, 36 nehirde yapılan çalışmada; muhtemelen endüstriyel oksidasyon/dezenfeksiyon sonucu oluşan 4-8 $\mu\text{g/L}$ seviyelerinde bromat konsantrasyonlarına rastlanmıştır (Butler ve ark., 2005).

Günümüze kadar yapılan çalışmalar incelendiği takdirde, sudaki bromat konsantrasyonunu azaltmak amacıyla 3 farklı yaklaşım kullanıldığı görülmüştür. Bu yaklaşımlarda,

- 1) Ozonlama işleminden önce, bromür ve doğal organik maddeler gibi, bromat oluşumuna yol açan öncü maddelerin giderimi düşünülmüştür (Marhaba ve Bengraine, 2003)
- 2) İkinci yaklaşımda ise; amonyak ya da hidrojen peroksit eklenmesi ve pH'ın kontrol altında tutulması ile ozonlama işlemi modifiye edilerek bromat oluşumu kontrol edilmiştir.

- 3) Üçüncü yaklaşımda da ozonlama prosesinden sonra fiziksel, kimyasal ve sınırlı sayıda çalışmada olduğu gibi biyolojik yöntemler kullanılarak bromat giderimi araştırılmıştır.

Bromat konsantrasyonunu azaltmak hedefini güden yaklaşımlardan üçüncüsü kapsamında, çoğu araştırmacı aktif karbon kullanımı ile bromat giderimi üzerinde yoğunlaşmıştır (Kirisits ve Snoeyink, 1999; Krisits ve ark., 2001). Bu proseste, granüler aktif karbon yüzeyinde, bromat bromüre indirgenmiştir. Bromat indirgeme verimi başlangıçta % 60'ı aşmıştır. Zamanla verimin düştüğü gözlemlenmiştir.

Literatürde, sudan bromat giderimi ile ilgili başka prosesler de mevcuttur. Örneğin Selçuk ve arkadaşları (2005) tarafından yapılan bir çalışmada, İstanbul'daki içme suyu kaynaklarındaki, bromat oluşumunun kontrolü için alüminyum sülfat ile koagülasyon yapmışlar ve %26 bromat giderimi sağlamışlardır. Bir başka çalışmada, UV radyasyonu ile sadece %19 bromat giderimi elde edilmiştir (Peldszus ve ark., 2004).

Yapılan çalışmalar arasında en yüksek giderim verimi, membran prosesleri ile elde edilmiştir. Elektrodializ ve ters osmoz ile %64 ve %96 giderim verimi elde edilmiştir (Hoek ve ark., 1998). Fakat membran prosesleri, spesifik olarak bromatı gidermemekte ve yüksek işletme maliyetleri nedeniyle çok fazla tercih edilmemektedir. Ayrıca, koagülasyon ve nanofiltrasyon yöntemlerini ayrı ayrı ve hibrit olarak kullanan çalışmalar da vardır. Listiarini ve ark. (2010) tarafından yapılan çalışmada, koagülasyon ve nanofiltrasyon tekniklerinin tek başına hümik asit, bromür ve bromat arıtımında etkili olmadığını, hibrit olarak kullanıldığı takdirde etkili bir giderim gerçekleştirdiği sonucunu elde etmişlerdir. Demir sülfatın koagülant olarak kullanılmasıyla bromat tamamen bromüre dönüştüğünü gözlemlenmişlerdir.

Fiziksel ve kimyasal yöntemlerle bromat giderimi için önerilen teknikler, yüksek işletme ve bakım maliyetleri ya da bromat içeren konsantre atık oluşturmaları

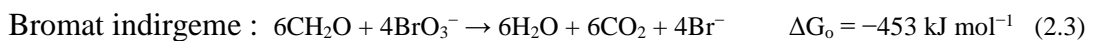
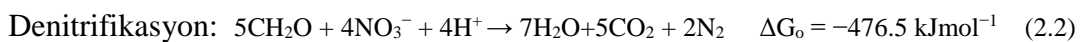
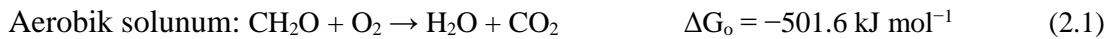
gibi dezavantajlara sahiptir. Bu nedenle, biyolojik arıtım alternatif bir arıtma yöntemi olarak dikkat çekmektedir.

2.1. Biyolojik Bromat Giderimi

Biyolojik bromat indirgeme mekanizmasının nitrat indirgeme mekanizmasına benzediği ile ilgili çalışmalara ilave olarak, spesifik bromat indirgeme yolu ile ilgili doğrudan bir kanıt henüz yoktur. (Butler ve ark., 2005). Dolayısıyla, bakteriyel bromat indirgeme reaksiyonlarının biyokimyasal yollarının anlaşılması için ilave çalışmaların yapılması gerekmektedir.

Bromatın biyolojik yollarla bromüre indirgenmesi ile ilgili yapılan az sayıdaki çalışmalardan birinde, Hijnen ve ark. (1995, 1999), denitrifikasyon bakterileri tarafından nitrat indirgeme mekanizmasına benzer şekilde bromat indirgendini gözlemlemiştir. Ayrıca, Abma ve ark., (1999) klorat varlığında, karışık mikrobiyal kültürle bromat indirgendini tespit etmişlerdir. Başka bir çalışmada, biyolojik aktif karbon filtrelerinde bromat indirgeme gerçekleştiği tespit edilmiştir (Kirisits ve ark., 2001). Ginkel ve ark. (2005) tarafından yapılan çalışmada, aktif çamurdan elde edilen kültür ile bromatın metabolik olarak (elektron alıcı olarak kullanılması yolu ile) giderimi araştırılmıştır.

Aerobik koşullarda bakteriyel solunumda elektron alıcı olarak, genellikle yüksek enerji veriminden dolayı oksijen tercih edilmektedir. Düşük oksijen konsantrasyonlarında (anoksik koşullar), çoğu mikroorganizma elektron alıcı olarak nitratı kullanmaktadır. Nitratın sınırlı olduğu koşullarda, daha düşük enerji verimlerine sahip olan bromat, demir, mangan ve sülfat gibi elektron alıcılar tüketilmektedir (Reaksiyon 2.2-2.3-2.4-2.5) .



Demir indirgeme: $\text{CH}_2\text{O} + 4\text{Fe}(\text{OH})_3 + 8\text{H}^+ \rightarrow 11\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 4\text{Fe}^{2+}$ $\Delta G_o = -117.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ (2.4)

Sülfat indirgeme: $2\text{CH}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2 + \text{HS}^-$ $\Delta G_o = -104.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ (2.5)

Biyolojik bromat giderimi, reaksiyon 5'te görüldüğü gibi gerçekleşmektedir. Hijnen ve ark., (1995; 1999) tarafından yapılan çalışmalarda, denitrifikasyon bakterileri kullanılarak bromat bromüre indirgenmiştir. Bromatın bromüre indirgenmesinde, nitrat indirgemedeki rol alan nitrat redüktaz enziminin rol aldığı düşünülmektedir.

Bromat indirgeyen mikroorganizmalar için klorat ve nitrat birincil elektron kaynağı olarak önemli bir rol oynamaktadır. İçme sularında bromata kıyasla daha fazla bulunan nitrat, bromat indirgemedeki birincil elektron kaynağı olmakla birlikte bromat indirgeme reaksiyonlarını inhibe etme özelliğine de sahiptir. Ayrıca 190 mg/L'nin üzerindeki bromat konsantrasyonlarının kendi kendini inhibe etme özelliği görülmüştür. Bu durum, yüksek bromat konsantrasyonlarında bromit gibi toksik ara ürünlerin oluşmasından kaynaklanabilir (Downing ve Norenberg, 2007).

Hijnen ve ark. (1995, 1999) tarafından yapılan ilk çalışmada; karışık ve saf denitrifikasyon bakteri kültürleri ile karbon kaynağı olarak etanol kullanımı ile bromatın bromüre indirgenmesi gösterilmiştir. Kesikli reaktörlerle yapılan çalışmada, bromat indirgeme hızının nitrat indirgeme hızına oranla 100 kat daha yavaş olduğu belirlenmiştir. Yazarlar yaptıkları ikinci çalışmada, sürekli reaktörlerde, nitrat ve bromat giderimini birlikte araştırmışlardır. Karbon kaynağı olarak etanol kullanılan çalışmada, kullandıkları denitrifikasyon reaktörlerinin bromat giderimi için uygulanabilir olmadığı sonucuna ulaşmışlardır. Bu nedenlerini şu şekilde özetlemişlerdir:

- 1) Özellikle düşük sıcaklıklarda, içme suyu standartlarında yer alan bromat konsantrasyonlarına ulaşmak için uzun temas sürelerine ihtiyaç duyulmuştur.

- 2) Biyoreaktör içindeki nitratın tamamını gidermek üzere aşırı miktarda harici etanol eklemek gerekmiştir.
- 3) Biyolojik olarak kararlı bir içme suyu elde etmek için ileri arıtmaya ihtiyaç duyulmuştur.

Önceki çalışmalarda (Hijnen ve ark., 1995, 1999 ve Kirisits ve ark., 2001), bromat indirgemedede nitrat inhibisyonu gözlemlenmiştir. Nitrit inhibisyonu ile ilgili ilk çalışma ise Downing ve Nerenberg, (2007) tarafından ortaya konulmuştur. Nitrat ve bromat, nitrat redüktaz enzimi yardımı ile aynı metabolizma ile indirgendiği düşünüldüğünden, nitrat bromat indirgemeyi yarışmalı olarak inhibe (competetive inhibition) etmektedir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

Bu tez çalışmasında kesikli reaktörlerde, sülfür bazlı ototrofik ve heterotrofik denitrifikasyon prosesi ile bromat giderimi araştırılmıştır. Bu amaçla 2 farklı deneme seti kurulmuştur. Bütün denemeler 150 ml'lik kesikli reaktörlerde paralelli olarak yürütülmüştür.

3.1. Reaktörler

Bu bölümde denemelerde kullanılan reaktörlerin özellikleri ve işletme koşulları anlatılacaktır.

- a) Ototrofik koşullar
- b) Heterotrofik koşullar olmak üzere iki farklı reaktör grubu ile yürütülmüştür.

3.1.1.Ototrofik reaktörler

Çalışmada 150 mL'lik şişelere 3'er g elementel kükürt ve kireçtaşı partikülleri eklenmiştir. Kesikli reaktörler 30 °C'de paralel olarak işletilmiş olup, bromat, nitrat ve fosfat ilave edilmiş musluk suyu ile beslenmiştir. Değişen konsantrasyonlarda nitrat azotu (NO₃-N) ve yine farklı konsantrasyonlarda bromat içeren besin şişelere eklenmiştir (Çizelge 3.1). Test şişelerinden oksijeni sıyırmak amacıyla, içinden 5 dakika azot gazı geçirilmiştir. Aşu çamuru olarak Harran Üniversitesi Osmanbey Kampüsü atık su arıtma tesisi Bordenpho Ünitesinin anoksik bölmesinden alınan 5 mL'lik çamur kullanılmıştır.

Çizelge 3.1. Ototrofik kesikli reaktörlerdeki işletme koşulları

Kesikli Reaktör	BrO ₃ ⁻ (µg/L)	NO ₃ -N (mg/L)	K ₂ HPO ₄
R1	100	25	50
R2	100	50	50
R3	100	75	50
R4	500	25	50
R5	500	50	50
R6	500	75	50

3.2.1.Heterotrofik reaktörler

Kesikli reaktörler 30 °C’de paralel olarak işletilmiş olup, 150 mL’lik şişelere bromat, nitrat ve fosfat ilave edilmiş musluk suyu ile reaktörler kurulmuştur. Heterotrofik koşulları sağlayabilmek amacıyla ortama metanol eklenmiştir. 45 mg/L nitrat azotu (NO₃-N) ve farklı konsantrasyonlarda (100 µg/L ve 500 µg/L) bromat içeren besin şişelere eklenmiştir (Çizelge 3.2). Test şişelerinden oksijeni sıyırmak amacıyla, içinden 5 dakika azot gazı geçirilmiştir. Aşı çamuru olarak Harran Üniversitesi Osmanbey Kampüsü atık su arıtma tesisi Bordenpho Ünitesinin anoksik bölmesinden alınan 5 mL’lik çamur kullanılmıştır.

Çizelge 3.2. Heterotrofik kesikli reaktörlerdeki işletme koşulları

Kesikli Reaktör	BrO ₃ ⁻ (µg/L)	NO ₃ -N (mg/L)	Metanol (mg/L)*	K ₂ HPO ₄
R1	100	45	50 (19.7)	50
R2	500	45	50 (19.7)	50
R3	100	45	115 (45.3)	50
R4	500	45	115 (45.3)	50

*Parantez içindeki değerler ÇOK cinsinden metanol konsantrasyonlarıdır



Şekil 3.1. Kesikli reaktörler

3.3. Analitik Yöntemler

Çalışma süresince nitrat ve bromat giderim performansını belirleyebilmek amacıyla alınan numunelerde; BrO_3^- , Br^- , $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$, çözülmüş organik karbon (Heterotrofik denitrifikasyon denemelerinde bu parametre izlenmiştir.) ve sülfat (Ototrofik denitrifikasyon denemelerinde bu parametre izlenmiştir.) analizleri yapılmıştır. Tüm numuneler 0.45 μm gözenek çaplı steril filtre ile filtrelenerek, analiz anına kadar 4°C'de buzdolabında tutulmuştur. $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$, ve SO_4 konsantrasyonları iyon kromatografi cihazı (Schimadzu, Prominence HIC-NS) ile belirlenmiştir. BrO_3^- ve Br^- analizi, DIONEX-ICS (AS19 kolonu ve 3 $\mu\text{g/L}$ detection limit) ile TÜBİTAK-MAM Endüstriyel Hizmetler Birimi'nde hizmet alımı ile yaptırılmıştır. Çözülmüş organik karbon (DOC) ise TOC analizörü (Shimadzu, Japan) ile ölçülmüştür.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

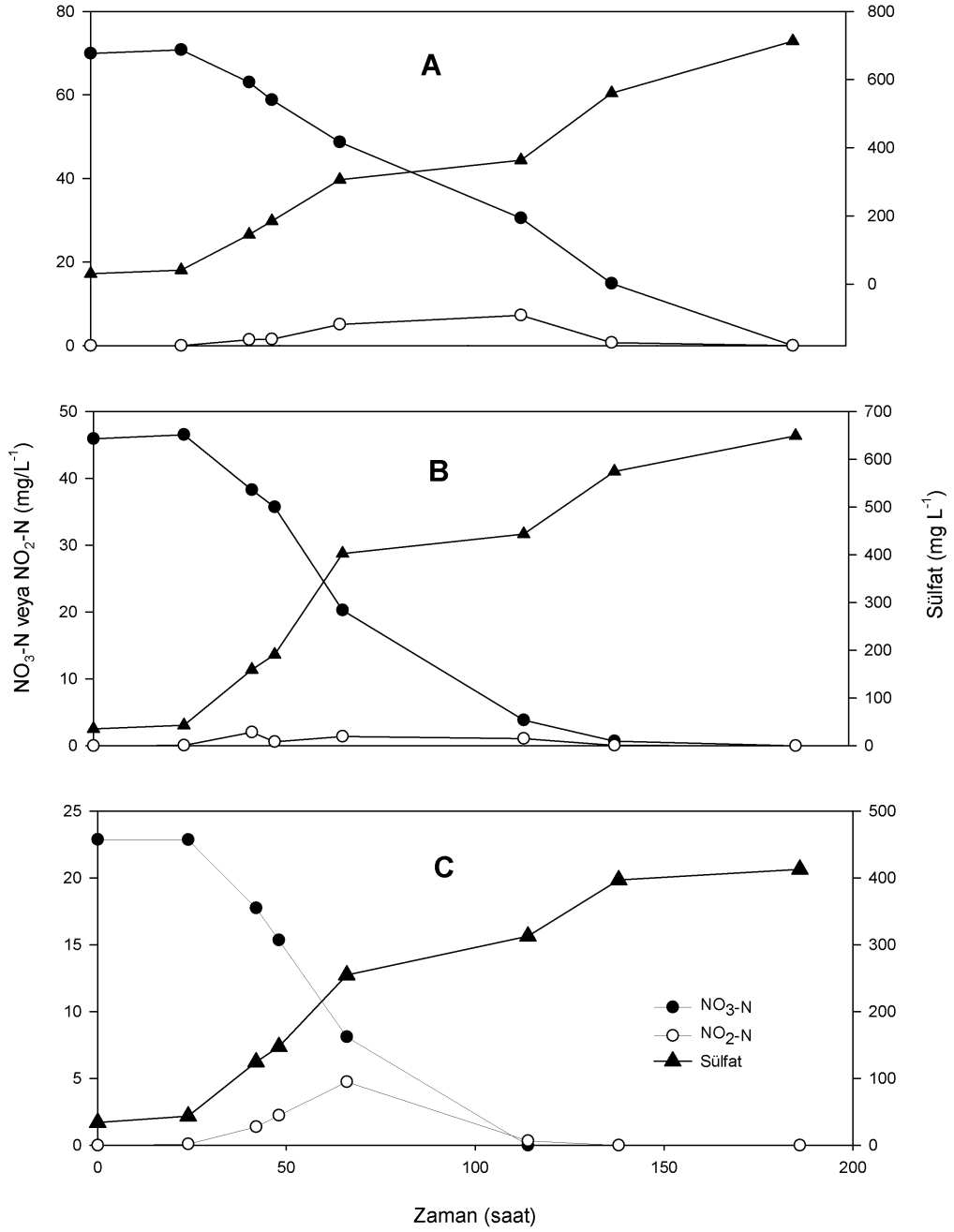
4.1.Kesikli Reaktörlerde Ototrofik Denitrifikasyon Performansının Belirlenmesi

Ototrofik denitrifikasyon prosesi ile bromatın bromüre indirgenmesi prosesine nitrat konsantrasyonunun etkisini araştırmak amacıyla kesikli reaktörlerde denemeler yapılmıştır. Kesikli ototrofik denitrifikasyon denemelerine paralel olarak bir de kontrol testi yapılmıştır. Kontrol testinin amacı; bromat indirgenmesinin fizikokimyasal olarak mı biyolojik olarak mı gerçekleştiğini ortaya koymaktır. Önceki çalışmalarda indirgenmenin mikrobiyal olarak gerçekleştiği açıkça ortaya konulmuştur. (Hijnen ve ark., 1995,1999; Krisits and Snoeyink, 1999, Ginkel ve ark., 2005). Bu çalışmada da konuyu netleştirmek için kontrol testi yapılmıştır. Kontrol olarak kullanılan kesikli reaktörler, ototrofik denitrifikasyon amacıyla kurulan kesikli reaktörlerle aynı özellikleri taşımaktadır. Elementel kükürt ve kireçtaşı, reaktörün malzemelerini oluşturmaktadır. Reaktöre nitrat, fosfat ve bromat içeren besin konulmuştur. Ototrofik denitrifikasyon amacıyla hazırlanan kesikli reaktörler ile kontrol reaktörleri arasındaki tek fark; kontrol reaktörlerine denitrifikasyon bakterilerini içeren aşı çamurunun eklenmemiş olmasıdır. Kontrol reaktörler de 186 saat boyunca işletilmiştir. Bu süre boyunca düzenli aralıklarla numune alınarak bromat ve bromür analizi yapılmıştır. Bu çalışma sonucunda bromat konsantrasyonunda herhangi bir azalma ya da bromür oluşumu gözlenmemiştir (Bu sonuçlar proje sonuç raporunda yer almamaktadır). Dolayısıyla projede bromat indirgenmesinin biyolojik olarak gerçekleştiği sonucuna varılmıştır.

Kesikli denemelerde, nitrat konsantrasyonu reaktörlerin inokulasyonundan itibaren hızlı bir şekilde azalmış ve deneme süresi sonunda her üç nitrat konsantrasyonunda da tamamen denitrifikasyon gerçekleşmiştir (Şekil 4.1). Kesikli sistemlerde, nitrat giderimi sırasında nitrit konsantrasyonunun arttığı ve 7 mg/L NO₂-N'e kadar ulaştığı tespit edilmiştir (Şekil 4.1). Ancak 100. saatten itibaren nitrit birikimi giderek azalmış ve iyon kromatografi cihazının ölçüm limitinin (0,15 mg

N/L) altına düşmüştür. Ototrofik denitrifikasyon prosesinin bir sonucu olarak, sülfat konsantrasyonu denitrifikasyon sırasında sürekli olarak yükselmiştir.

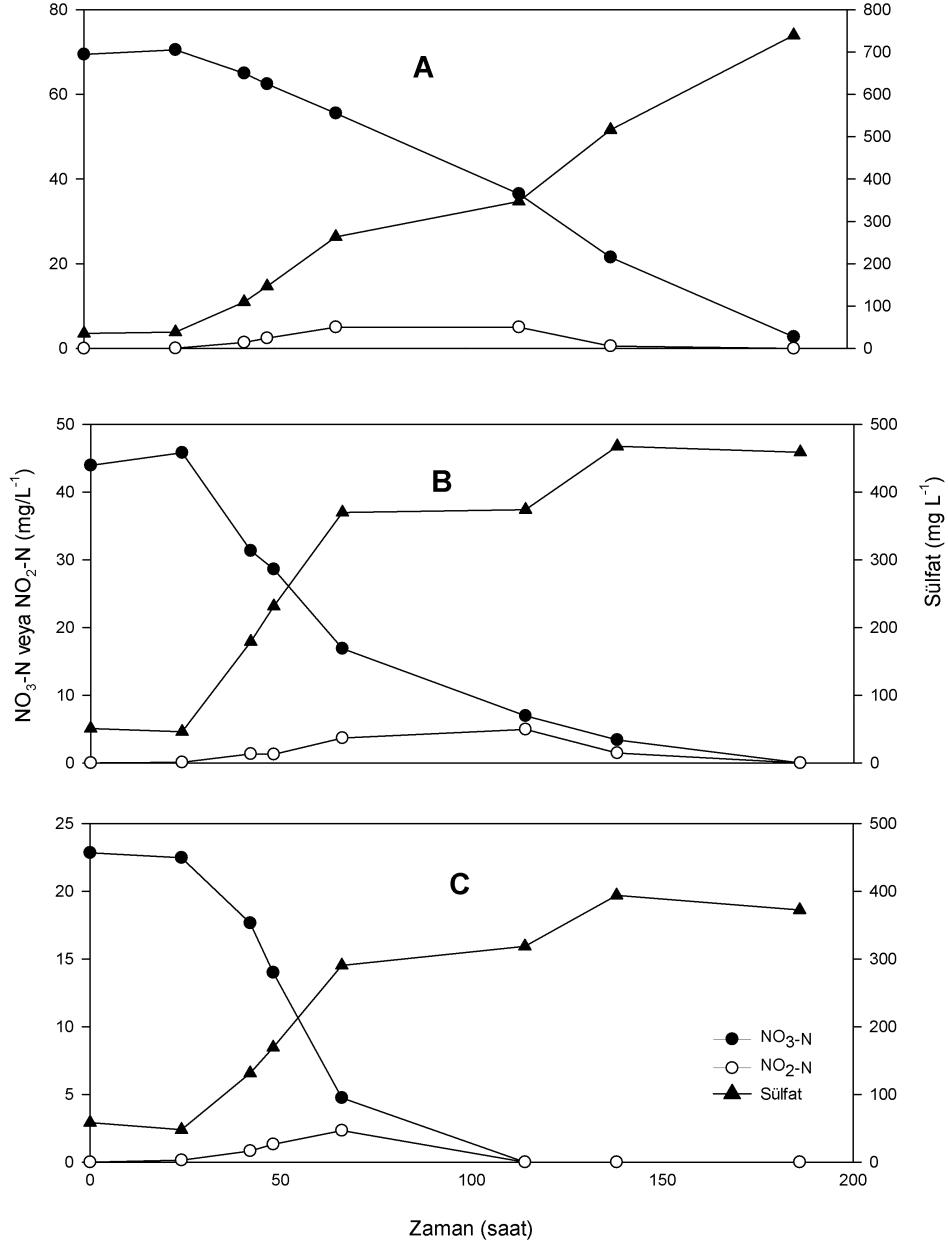
İki farklı bromat konsantrasyonu (100 ve 500 µg/L) ile çalışılmıştır. 100 µg/L bromat için 25, 50 ve 75 mg/L NO₃-N içeren kinetik testlerde ölçülen maksimum nitrit konsantrasyonları, sırasıyla, 4.7±0.9, 1.4±2.3 ve 7.3±3.5 mg/L NO₂-N, benzer şekilde üretilen sülfat ise; 412, 649 ve 712 mg/L olarak tespit edilmiştir (Şekil 4.1). Anoksik koşullarda, sülfür bazlı ototrofik denitrifikasyon prosesi sonucu, giderilen nitrat ile orantılı olarak sülfat oluşmaktadır. Denitrifikasyon sonucu sülfat oluşumu, ototrofik denitrifikasyon prosesinin gerçekleştiğine dair bir indikatör olarak kullanılmaktadır (Oh ve ark., 2002). Denitrifikasyonun tam olduğu (tüm nitrat ve nitritin denitrifiye edildiği) varsayıldığında reaksiyon 1'e göre teorik sülfat üretimi, sırasıyla 189, 377 ve 568 mg/L olarak hesaplanmıştır. Sülfat üretimlerinin teorik olarak hesaplanan verilerden daha yüksek olması numune alma sırasında oksijenin ortama sızması nedeniyle olabileceği düşünülmektedir.



Şekil 4.1 Ototrofik kesikli reaktörlerde farklı nitrat konsantrasyonlarında $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$ ve SO_4 konsantrasyonlarının değişimi [(A): 100 $\mu\text{g/L}$ BrO_3^- ve 75 mg/L $\text{NO}_3\text{-N}$; (B): 100 $\mu\text{g/L}$ BrO_3^- ve 50 mg/L $\text{NO}_3\text{-N}$; (C): 100 $\mu\text{g/L}$ BrO_3^- ve 25 mg/L $\text{NO}_3\text{-N}$]

500 $\mu\text{g/L}$ bromat giderimi için de 25, 50 ve 75 mg/L nitrat içeren kesikli reaktörler kurulmuştur. 25, 50 ve 75 mg/L $\text{NO}_3\text{-N}$ içeren kinetik testlerde ölçülen maksimum nitrit konsantrasyonları, sırasıyla, 2.3 ± 1.1 , 4.9 ± 2.1 ve 5.0 ± 2.3 mg/L $\text{NO}_2\text{-N}$, benzer şekilde üretilen sülfat ise; 372, 458 ve 749 mg/L olarak tespit edilmiştir.

Nitrit birikiminin geçici olduğu ve zamanla ölçüm limitlerinin altına düştüğü görülmektedir. Bu sonuç literatürle uyum içindedir.



Şekil 4.2 Ototrofik kesikli reaktörlerde farklı nitrat konsantrasyonlarında NO₃-N, NO₂-N ve SO₄ konsantrasyonlarının değişimi [(A): 500 µg/L BrO₃⁻ ve 75 mg/L NO₃-N; (B): 500 µg/L BrO₃⁻ ve 50 mg/L NO₃-N; (C): 500 µg/L BrO₃⁻ ve 25 mg/L NO₃-N]

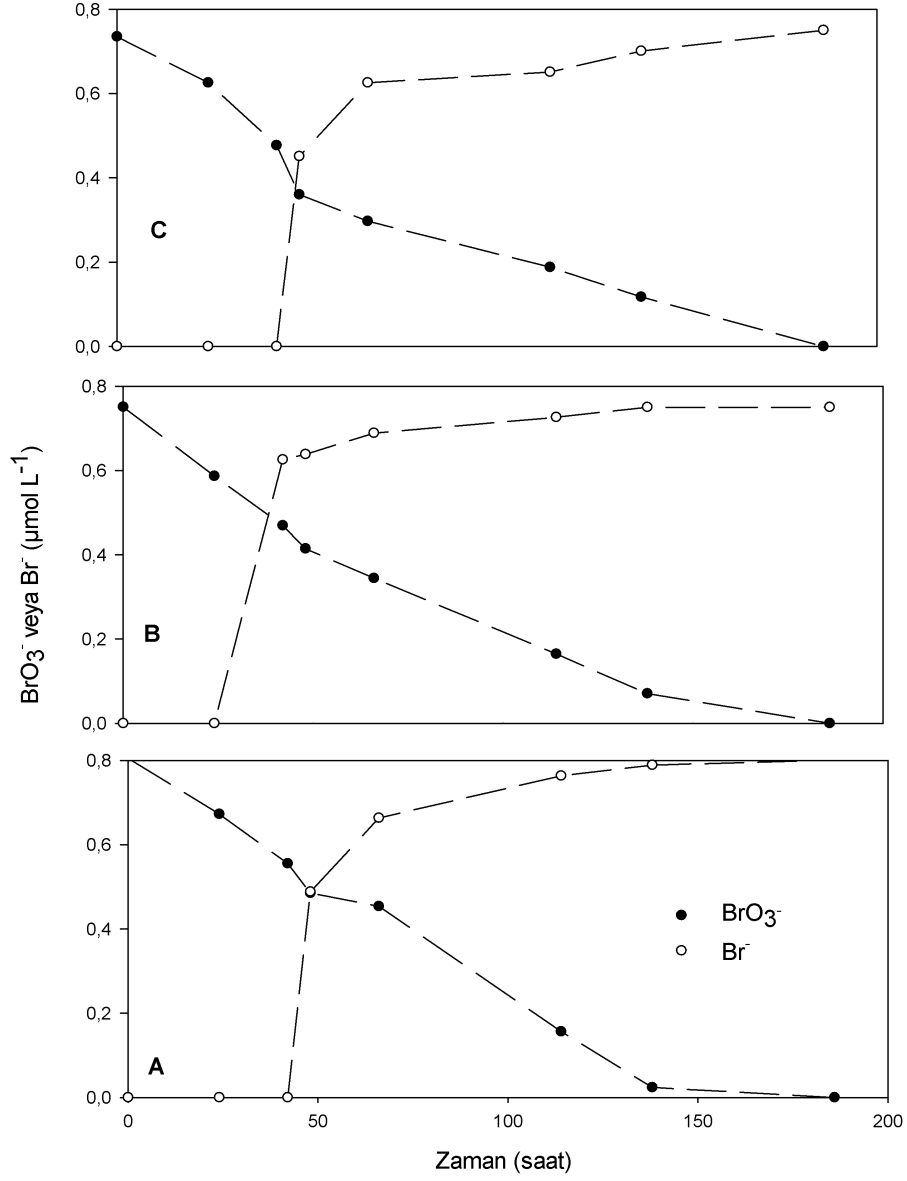
Kesikli reaktörlerde yapılan bromat ve nitrat indirgeme çalışmaları sırasında farklı başlangıç nitrat konsantrasyonlarının bromat indirgenmesine etkisi

araştırılmıştır. Bu çalışmada elde edilen denitrifikasyon hızları mg NO₃-N/(L.gün) olarak Çizelge 4.1’de sunulmuştur. Başlangıç nitrat konsantrasyonları arttıkça denitrifikasyon hızlarının arttığı görülmektedir.

Çizelge 4.1. Ototrofik kesikli reaktörlerde elde edilen denitrifikasyon hızları

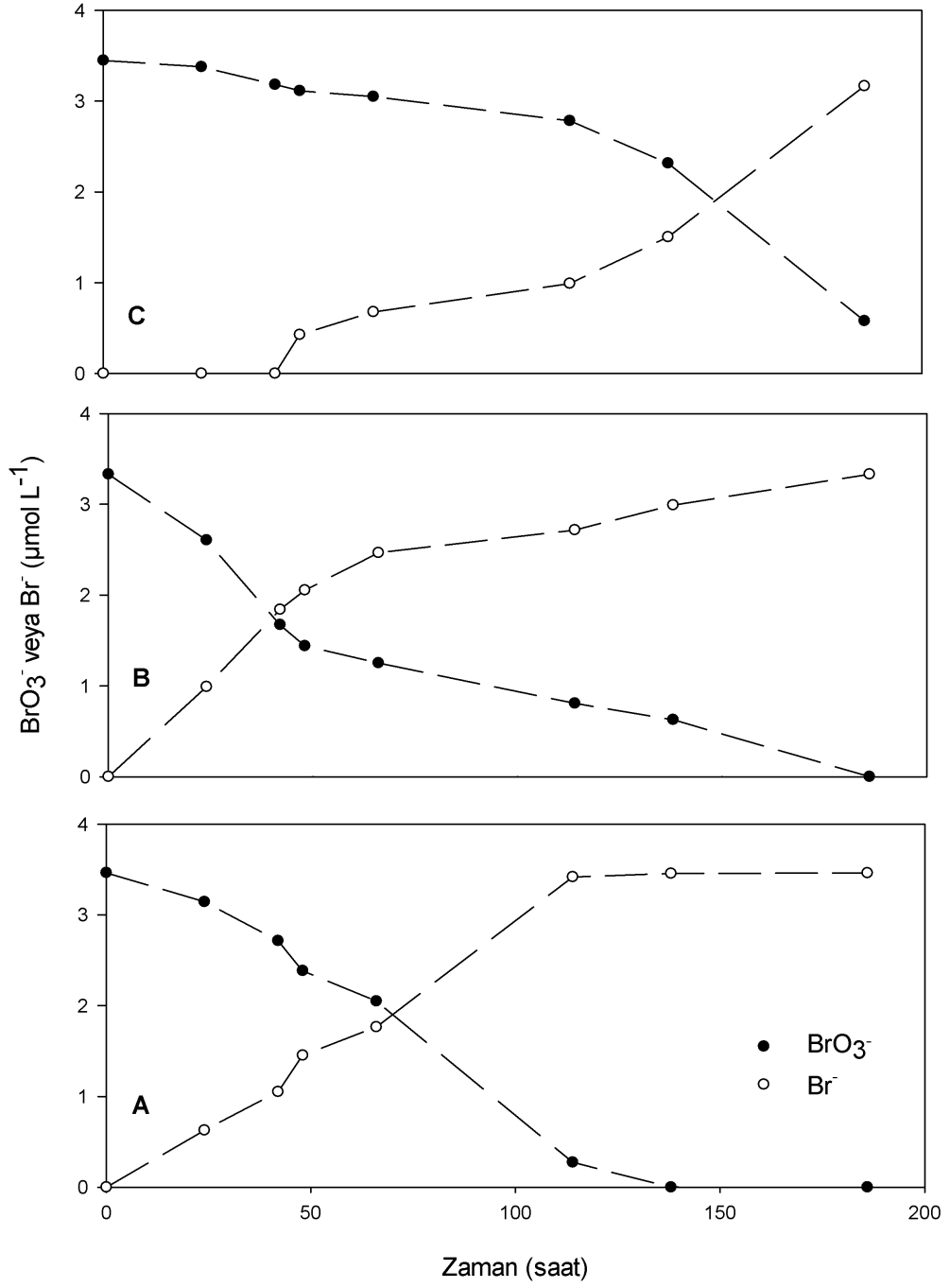
BrO ₃ ⁻ (µg/L)	NO ₃ -N (mg/L)	Denitrifikasyon Hızı (mgNO ₃ N/L.gün)	Ölçülen Maksimum Nitrit (mg NO ₂ -N/L)	Oluşan sülfat miktarı (mg/L)
100	25	5.26	4.7±0.9	412
	50	8.69	1.4±2.3	649
	75	11.26	7.3±3.5	712
500	25	4.63	2.3±1.1	372
	50	8.27	4.9±2.1	458
	75	9.67	5.0±2.3	749

Kesikli reaktörlerde yapılan denemelerde denitrifikasyon başarıyla gerçekleştirilmiş olup nitratın tamamı denitrifiye olmuştur. Aynı zamanda bromat giderimi de gözlemlenmiştir. Bromat konsantrasyonundaki artış, ototrofik denitrifikasyon prosesi ile bromat giderim verimini olumsuz olarak etkilememiştir. Kararlı hal koşullarında Br⁻ oluşumu incelendiğinde BrO₃⁻’in sitokiyometrik olarak, herhangi bir ara ürün oluşturmadan tamamen Br⁻’e indirgendiği görülmektedir (Şekil 4.3 ve 4.4). Krisits ve ark. (2000) tarafından yapılan çalışmada elde edilen bulgularla benzer şekilde; nitrat gideriminin (Şekil 4.1-4.2) bromata (Şekil 4.3-4.4) kıyasla daha hızlı olduğu görülmektedir. Matos ve ark. tarafından yapılan çalışmada, nitrat konsantrasyonu 9.92 mg/L’den 60 mg/L’ye çıkarıldığı zaman nitrat indirgeme hızının azaldığını gözlemlemişlerdir. Bu durumun, bromat konsantrasyonundaki artışın biyolojik reaksiyonları inhibe etmesinden kaynaklandığı düşünülmüştür. Şekil 4.3’de gösterilen denitrifikasyon hızları incelendiğinde, bromat konsantrasyonundaki artışın denitrifikasyon hızını nisbeten yavaşlattığı, ancak nitrat ve bromat indirgenmesinin gerçekleştiği görülmektedir.



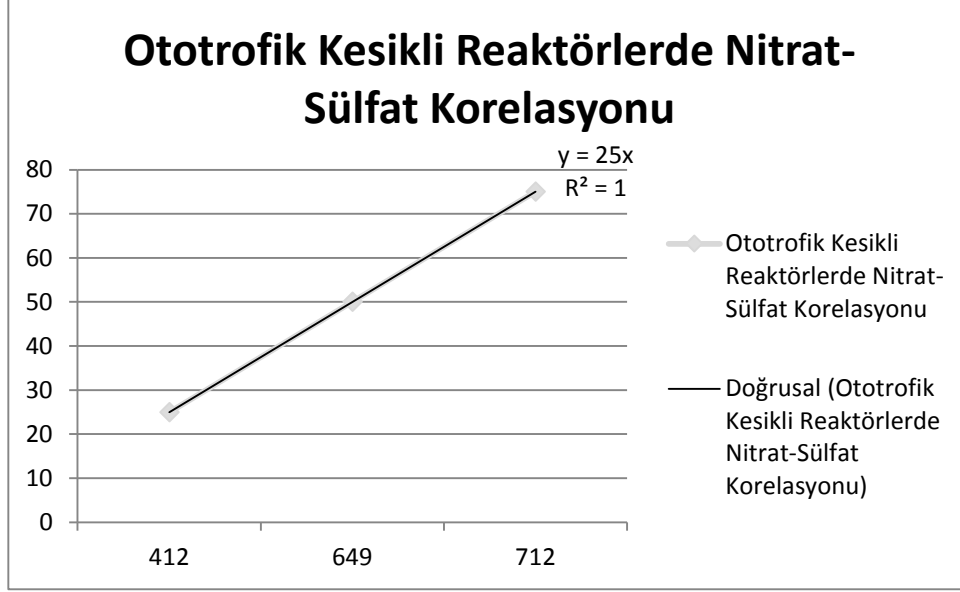
Şekil 4.3 Ototrofik kesikli reaktörlerde farklı nitrat konsantrasyonlarında bromat değişimi

[(A): 0,8 µmol/L BrO₃⁻ ve 25 mg/L NO₃-N; (B): 0,8 µmol/L BrO₃⁻ ve 50 mg/L NO₃-N; (C): 0,8 µmol/L BrO₃⁻ ve 75 mg/L NO₃-N]



Şekil 4.4 Ototrofik kesikli reaktörlerde farklı nitrat konsantrasyonlarında bromat değişimi

[(A): 3,5 µmol/L BrO₃⁻ ve 25 mg/L NO₃-N; (B): 3,5 µmol /L BrO₃⁻ ve 50 mg/L NO₃-N; (C): 3,5 µmol BrO₃⁻ ve 75 mg/L NO₃-N]



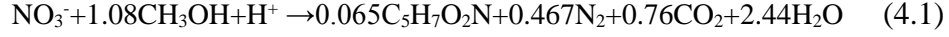
Şekil 4.5. Ototrofik kesikli reaktörlerde nitrat - sülfat korelasyonu.

Sülfür bazlı ototrofik denitrifikasyon proseslerinde sülfat oluşumu denitrifikasyon prosesinin gerçekleştiğinin göstergesidir. Çünkü anoksik koşullarda, sülfür bazlı ototrofik denitrifikasyon sonucu giderilen nitrat ile doğru orantılı olarak sülfat oluşmaktadır. 25, 50 ve 75 mg/L üç farklı nitrat konsantrasyonunda oluşan sülfat miktarı 412, 649 ve 712 mg/L'dir (Şekil 4.5). Sonuçlar prosesin gerçekleştiğini göstermektedir.

4.2. Kesikli Reaktörlerde Heterotrofik Denitrifikasyon Performansının Belirlenmesi

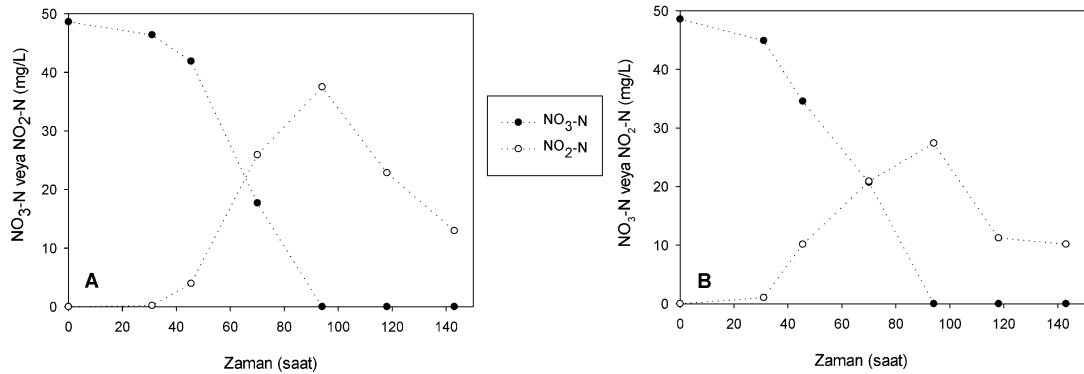
Heterotrofik denitrifikasyon bakterileri, etanol veya metanol gibi organik maddeleri karbon ve elektron kaynağı olarak kullanırlar. Gerekli organik madde miktarı nitrat konsantrasyonuna ve bakteri dönüşüm katsayısına (yield coefficient) bağlı olup, ortam şartlarıyla ve reaktör işletim parametreleriyle değişmektedir. Organik madde stokiyometrik olarak gerekli değerden daha az eklenirse, çıkış suyunda nitrit birikimi gözlenebilir. Organik maddenin fazla eklenmesi durumunda ise, çıkış suyunda organik madde gözlenmekte olup dezenfeksiyondan önce giderilmesi gereklidir (Liu ve ark., 2009). Bu nedenle en uygun organik madde miktarının tespiti oldukça önemli ve zordur. Avrupa Birliği'ne göre nitrit

konsantrasyonu için maksimum sınır değer 0,1 mg/L NO_2^- -N olup, bu değer maksimum nitrat konsantrasyonundan 100 kat daha düşüktür. ABD’de ise, nitrit için maksimum sınır değer daha yüksek olup 1 mg/L NO_2^- -N’dir. Yeterli miktarda organik karbon bulunması durumunda, suda bulunan nitratın tamamen indirgenmesi mümkündür (Oh ve ark., 2002).

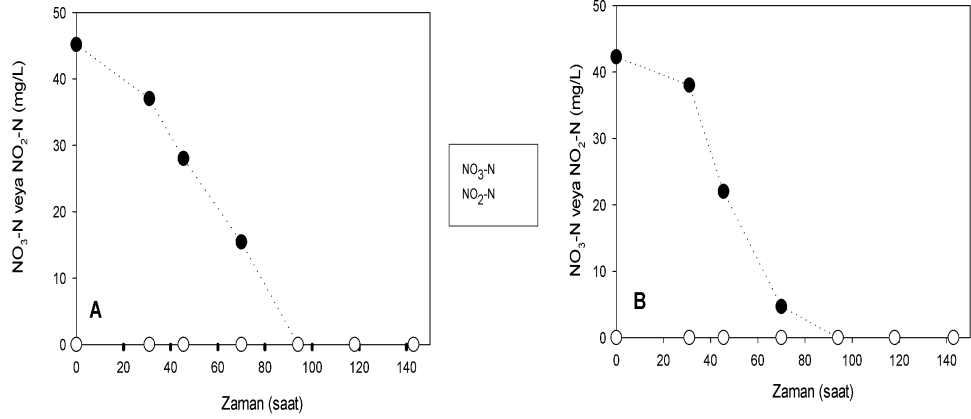


C:N oranı, heterotrofik denitrifikasyon prosesinin etkileyen önemli bir parametredir. Liu ve ark. (2009) yapılan çalışmada, stokiometrik C:N (mg CH_3OH : NO_3^- -N) oranı 2,47 olarak rapor edilmiştir. Bu çalışmada ise, ilk denemelerde heterotrof koşullarda 50 mg/L metanol (mg CH_3OH : NO_3^- -N= 1.11 < 2,47) eklenmiştir (Tablo 3.2). Bu değer, nitrat azotunun tamamının denitrifiye edilmesi için gerekli sitokiyometrik değerinin altındadır (Şekil 4.5). Şekil 4.5’te görüldüğü gibi organik madde yeterli olmadığı için nitrit birikimi gözlemlenmiştir. Bu sonuç literatürde elde edilen bulgularla örtüşmektedir.

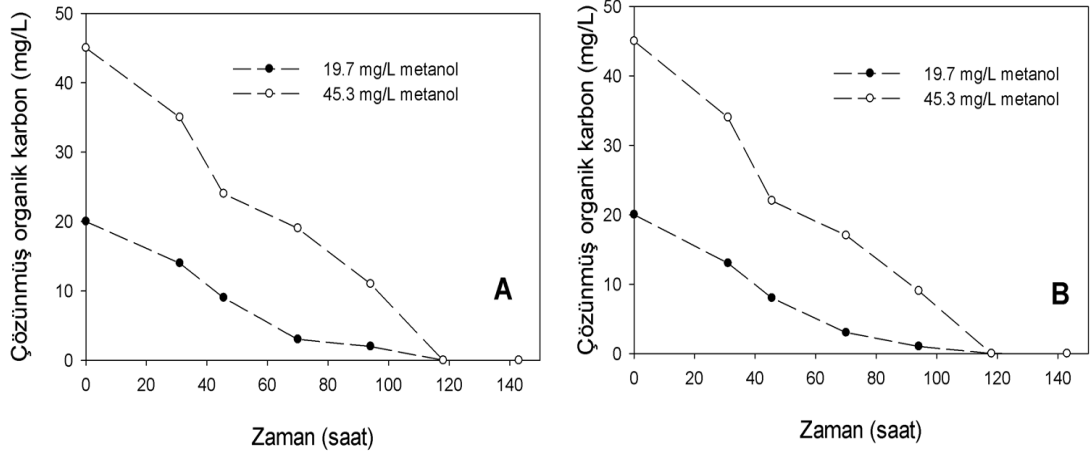
Metanol konsantrasyonunun 50 mg/L’den 115 mg/L’e (sitokiyometrik oran için gerekli metanol konsantrasyonunu yaklaşık 112 mg/L’dir.) çıkarıldığında denitrifikasyonun daha hızlı gerçekleştiği ve nitrit birikiminin olmadığı görülmüştür (Şekil 4.6).



Şekil 4.6 Heterotrofik kesikli reaktörlerde farklı bromat konsantrasyonlarında NO_3^- -N ve NO_2^- -N değişimi (A: 19,7 mg/L metanol, 100 $\mu\text{g/L}$ BrO_3^- ; B: 19,7 mg/L metanol, 500 $\mu\text{g/L}$ BrO_3^-)



Şekil 4.7 Heterotrofik kesikli reaktörlerde farklı bromat konsantrasyonlarında $\text{NO}_3\text{-N}$ ve $\text{NO}_2\text{-N}$ değişimi (A: 45,3 mg/L metanol, 100 µg/L BrO_3^- ; B: 45,3 mg/L metanol, 500 µg/L BrO_3^-)



Şekil 4.8 Heterotrofik kesikli reaktörlerde farklı metanol konsantrasyonlarında çözünmüş organik karbon değişimi (A: 100 µg/L BrO_3^- ; B: 500 µg/L BrO_3^-)

Heterotrofik denitrifikasyon prosesinin en önemli dezavantajı harici karbon kaynağına ihtiyaç duyulmasıdır. Hijnen ve ark. (1999) tarafından yapılan çalışmada, heterotrofik denitrifikasyon için gerekli karbon kaynağı ihtiyacının fazla olması ve çıkış suyunda organik madde kirliliği riskinden dolayı, bu sistemin içme suyu arıtımında uygulanabilir olmadığı görülmüştür. Şimdiki çalışmada ise heterotrofik kesikli reaktörlere eklenen metanol miktarı denitrifikasyonun ve bromat

indirgenmesinin gerçekleşmesi için yeterli olmakla birlikte, çıkış suyunda organik madde kirliliğine yol açmamıŐtır (Şekil 4.8).

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada kesikli reaktörlerde, hem ototrofik hem de heterotrofik denitrifikasyon koşullarında bromat ve nitratın eş zamanlı olarak indirgendiği gözlemlenmiştir. 100 µg/L bromat için 25, 50 ve 75 mg/L NO₃-N içeren kinetik testlerde ölçülen maksimum nitrit konsantrasyonları, sırasıyla, 4.7±0.9, 1.4±2.3 ve 7.3±3.5 mg/L NO₂-N, benzer şekilde üretilen sülfat ise; 412, 649 ve 712 mg/L olarak tespit edilmiştir. 500 µg/L bromat giderimi için de 25, 50 ve 75 mg/L nitrat içeren kesikli reaktörler kurulmuştur. 25, 50 ve 75 mg/L NO₃-N içeren kinetik testlerde ölçülen maksimum nitrit konsantrasyonları, sırasıyla, 2.3±1.1, 4.9±2.1 ve 5.0±2.3 mg/L NO₂-N, benzer şekilde üretilen sülfat ise; 372, 458 ve 749 mg/L olarak tespit edilmiştir.

Ototrofik koşullarda, başlangıç nitrat konsantrasyonları arttıkça denitrifikasyon hızlarının arttığı görülmektedir. Ototrofik koşullarda, bromatın bromüre sitokiyometrik dönüşüm oranı ($Br^-/BrO_3^- \approx 1$) yaklaşık 1 olarak bulunmuştur.

Heterotrofik koşullarda, 50 mg/L metanol (mg CH₃OH: NO₃-N= 1.11 < 2,47) eklenmiştir. Bu değer, nitrat azotunun tamamının denitrifiye edilmesi için gerekli sitokiyometrik değerinin altındadır. Dolayısıyla, organik madde yeterli olmadığı için nitrit birikimi gözlenmiştir. Metanol konsantrasyonunun 50 mg/L'den 115 mg/L'e çıkarıldığında denitrifikasyonun daha hızlı gerçekleştiği ve nitrit birikiminin olmadığı görülmüştür. Heterotrofik kesikli reaktörlere eklenen metanol miktarının denitrifikasyonun ve bromat indirgenmesinin gerçekleşmesi için yeterli olduğu ve çıkış suyunda organik madde kirliliğine yol açmadığı sonucuna ulaşılmıştır.

Elde edilen bu sonuçlar heterotrofik ve sülfür bazlı ototrofik denitrifikasyon proseslerinin; içme suyundan bromat ve nitrat giderimi için alternatif bir yöntem olduğunu ortaya koymaktadır.

KAYNAKLAR

- BUTLER, R., GODLEY, A., LYTTON, L., and CARTMELL, E., 2005. Bromate Environmental Contamination Review of Impact and Possible Treatment. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol*, 35 (1): 193-217.
- DOWNING, L. S., and NERENBERG, R., 2007. Kinetics of Microbial Bromate Reduction in a Hydrogen-Oxidizing, Denitrifying Biofilm Reactor. *Biotechnol. Bioeng.*, 98 (3): 543-550.
- EROĞLU, V., 2008. Su Tasfiyesi, ÇOB, 207-214.
- FINCH, G.R., BLACK E.K., YUREK L.G. and BELOSEVIC M., 1993. Ozone Inactivation of *Cryptosporidium Parvum* in Demand Free Phosphate Buffer. *Appl. Environ. Microbiol.*, 59(12): 4203-4210.
- GINKEL, C.G. van., HAPEREN, A.M., van., and TOGT, B. van der, 2005. Reduction of bromate to bromide coupled to acetate oxidation by anaerobic mixed microbial cultures. *Water Res.*, 39: 59-64.
- HIJNEN, W.A.M., VOOGT, R., VEENENDAAL, H., JAGHT, V.D., and KOOIJ, V.D., 1995. Bromate Reduction by Denitrifying Bacteria. *Appl. and Environ. Microbiol.*, 61 (1): 239-244.
- HIJNEN, W.A.M., JOONG, R. and KOOIJ, V.D., 1999. Bromate Removal in a Denitrifying Bioreactor used in water treatment. *Water Res.*, 33 (4): 1049-1053.
- KARANASIOS, K.A., 2008. Hydrogenotrophic Deitrication of Potable Water: A Review *Journal of Hazardous Materials* doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.04.090
- KIRISITS, M., and SNOEYING, V., 1999. Reduction of bromate in a BAC filter. *J. AWWA*, 91 (8): 74-84.
- KIRISITS, M., SNOEYING, V., and KRUTHOF, J., 2000. The reduction of bromat by granular activated carbon. *Water Res.*, 34 (17): 4250-4260.
- LIU, H., JIANG, W., WAN, D., and Qu, J., 2009. Study of a combined heterotrophic and sulfur autotrophic denitrification technology for removal of nitrate in water. *J. Haz. Mat.*, 169: 23-28.
- LISTIARINI, K., TOR, J. T., and SUN, D. D., 2010. Hibrid Coagulation-Nanofiltration Membrane for Removal of Bromate and Humic Acid in Water. *Journale of Membrane Science*, 365 (1-2): 154-159.
- MARHABA, T., and MEDLAR, S., 1993. Treatment / removal of bromate and bromide ions from drinking water. *Proceedings AWWA Water Quality Technology Conference, Miami, FL.*, 93 (8): 117-122.
- OH S.E., YOO Y.B., YOUNG, J.C., and KIM, I.S., 2001. Effect of organics on sulfur- utilizing autotrophic denitrification under mixotrophic conditions. *J. Biotechnol.*, 92: 1-8.
- SAHINKAYA, E., DURSUN, N., KILIC, A., DEMIREL, S., UYANIK, S., and CINAR, O., 2011. Simultaneous heterotrophic and sulfur - oxidizing Autotrophic denitrification process for drinking water treatment: control of sulfate production. *Water Res.*, 45: 6661-6667.
- SAHINKAYA, E., and DURSUN, N., 2012. Sulfur - oxidizing autotrophic and

- mixotrophic denitrification processes for drinking water treatment: Elimination of excess sulfate production and alkalinity requirement. *Chemosphere*, 89: 144–149.
- VAN DER HOEK J.P., KAPPELHAF J.W.N.M. and SCHIPPER J.C., 1994. The Use of Vacuum Dearation in Biological Nitrate Removal Processes. *J Water SRT-A*, 43: 84-94
- WISNIEWSKI, K.K., 2010. Bromate removal in the ion-exchange process. *Desalination*, 261: 197–201.

ÖZGEÇMİŞ

1971 yılında Siverek'te doğdu. 1990 yılında Diyarbakır Çevre Sağlığı Meslek Lisesi'nden mezun olarak Şanlıurfa İl Sağlık Müdürlüğünde Çevre Sağlığı Teknisyeni olarak göreve başladı. 1995 yılında AÜ Açık Öğretim Fakültesi Sağlık Teknikerliği Bölümünü bitirdi. 1999 yılında Harran Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümünden mezun oldu. 2008 yılında Sağlık Bakanlığı, unvan değişikliği sınavı ile İzmir İl Sağlık Müdürlüğüne Çevre Mühendisi olarak atandı. 2011 yılında Harran Üniversitesi'nde yüksek lisans eğitimine başladı. Halen yüksek lisans eğitimine devam etmekte olup aynı zamanda Şanlıurfa Halk Sağlığı İl Müdürlüğü, Çevre Sağlığı Şube Müdürlüğünü vekâleten yürütmektedir.

ÖZET

İçme suyunun ozonlanması ya da aşırı miktarda hipoklorit kullanılarak dezenfeksiyonu sonucunda kanserojen özelliğe sahip bromat oluşmaktadır. Bu tez çalışmasında, kesikli reaktörlerde yapılan denemelerle bromat ve nitratın biyolojik denitrifikasyon ile indirgenmesi araştırılmıştır. Başlangıç nitrat konsantrasyonları arttıkça denitrifikasyon hızlarının arttığı görülmüştür. Ototrofik denitrifikasyon sonucu olarak reaktörlerde sülfat oluşumu giderek artmıştır. $\text{Br}^-/\text{BrO}_3^-$ sitokiyometrik oranı yaklaşık "1" bulunmuştur. Bu durum giderilen bromatın, herhangi bir ara ürün oluşturmadan tamamen Br^- 'e indirgendiği göstermektedir.

Heterotrofik koşullarda kesikli reaktörlerde, metanol konsantrasyonunun bromat indirgeme üzerine etkisi araştırılmıştır. Sitokiyometrik olarak gerekli oranın altında metanol eklendiğinde ($\text{mg CH}_3\text{OH}:\text{NO}_3^-\text{N} = 1.11 < 2,47$) nitrit birikimi gözlemlenmiştir. Metanol konsantrasyonu 50 mg/L'den 115 mg/L'e çıkarıldığında denitrifikasyonun daha hızlı gerçekleştiği ve nitrit birikiminin olmadığı görülmüştür. Heterotrofik kesikli reaktörlere eklenen metanol miktarı denitrifikasyonun ve bromat indirgenmesinin gerçekleşmesi için yeterli olmakla birlikte, çıkış suyunda organik madde kirliliğine yol açmadığı görülmüştür.

SUMMARY

Carcinogenic bromate (BrO_3^-) can be present in drinking water as a result of its formation from bromide (Br^-) during ozonation. In this thesis investigates the simultaneous removal of bromate and nitrate from drinking water biological denitrification. Experiments show that the denitrification rate was increased with increasing initial $\text{NO}_3\text{-N}$ concentration. As a result of sulfur-based autotrophic denitrification, effluent SO_4^- concentration increased at the end of the process. The stoichiometric conversion of bromate to bromide was almost one. Effluent bromide measurements indicated that bromate was completely reduced without accumulation of by-products. Additionally, the effect of methanol concentration on bromate reduction by heterotrophic denitrification process was investigated. Batch studies show that $\text{NO}_2\text{-N}$ accumulation was observed when methanol was added at methanol/ $\text{NO}_3\text{-N}$ ratio which was lower than the stoichiometric value ($\text{mg CH}_3\text{OH}:\text{NO}_3^-\text{N} = 1.11 < 2.47$). This study showed that denitrification process was much faster and nitrite accumulation was not observed when adequate methanol was added. The supplemented methanol concentration was enough for denitrification of complete $\text{NO}_3\text{-N}$ and BrO_3^- . Additionally, organic matter was not observed effluent at the heterotrophic denitrification process.