

## Cr<sup>+6</sup> VE Zn<sup>+2</sup> METALLERİNİN AKTİF ÇAMUR SİSTEMİNE TOKSİK ETKİLERİ

Ufuk ALKAN\*

Sevil ÇALIŞKAN ELEREN\*

Elif ODABAŞ\*

**Özet:** Bu çalışmanın amacı; Zn<sup>+2</sup> ve Cr<sup>+6</sup> metallerinin aktif çamur prosesi üzerindeki toksik etkisinin incelenmesidir. Zn<sup>+2</sup> ve Cr<sup>+6</sup> metallerinin çeşitli konsantrasyonlardaki toksik etkisini belirlemek için laboratuvar ölçekli sürekli tam karışımli aktif çamur sistemi işletilmiştir. Aktif çamur prosesinde toksik etkiyi değerlendirmek için 12, 24, 36, 48, 72 mg/l konsantrasyonlarında Zn<sup>+2</sup> ve 4, 10, 16, 24, 32 mg/l konsantrasyonlarında Cr<sup>+6</sup> metalleri ile çalışılmıştır. Aktif çamur prosesi üzerinde bu metallerin Oksijen Tüketim Hızı (OTH)'na etkileri ve IC<sub>50</sub> (%50 solunum inhibisyonu meydana getiren toksik madde konsantrasyonu) değerleri respirometre kullanılarak test edilmiş ve karşılaştırılmıştır. Zn<sup>+2</sup> ve Cr<sup>+6</sup> metallerinin konsantrasyonlarının artması ile OTH değerlerinin azaldığı gözlenmiştir. Sonuç olarak, IC<sub>50</sub> değerinin Zn<sup>+2</sup> için 44,71 mg/l ve Cr<sup>+6</sup> için 12,04 mg/l olduğu belirlenmiştir. Bu da Cr<sup>+6</sup> metalinin aktif çamur sistemine karşı daha toksik olduğunu göstermiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Aktif çamur, metal toksisitesi, oksijen tüketim hızı (OTH), krom (VI), çinko.

### Toxic Effects of Zn<sup>+2</sup> and Cr<sup>+6</sup> Metals on Activated Sludge Process

**Abstract:** The aim of this study was to investigate toxic effects of Zn<sup>+2</sup> and Cr<sup>+6</sup> metals on the activated sludge process. A bench-scale continuous completely mixed activated sludge system was operated to investigate the toxic effects of various concentrations of Zn<sup>+2</sup> and Cr<sup>+6</sup> metals. In the experiments 12, 24, 36, 48, 72 mg/l Zn<sup>+2</sup> and 4, 10, 16, 24, 32 mg/l Cr<sup>+6</sup> metal concentrations on sludge microorganisms were examined. The effect of Zn<sup>+2</sup> and Cr<sup>+6</sup> on oxygen uptake rate (OUR) and the IC<sub>50</sub> (concentration of a toxicant producing 50% respiration inhibition) values of these two metals were investigated by using a respirometer in the activated sludge system. Experimental results indicated decreasing OUR values with increasing metal concentrations. IC<sub>50</sub> values were determined to be 12,04 mg/l for Cr<sup>+6</sup> and 44,71 mg/l for Zn<sup>+2</sup>. Results indicated that Cr<sup>+6</sup> was likely to be more toxic for activated sludge processes.

**Keywords:** Activated Sludge, metal toxicity, oxygen uptake rate (OUR), chromium (VI), zinc.

## 1. GİRİŞ

Günümüzde alıcı ortamların kalitesini korumak amacıyla daha etkin standartların yürürlüğe girmesi ile birlikte, ağır metal içeren atıksuların arıtımı da önem kazanmıştır. Buna bağlı olarak da yüksek verimde çalışabilen ve metal gideriminde etkili olan biyolojik arıtma proseslerinin geliştirilmesi oldukça cazip hale gelmiştir. Biyolojik arıtma prosesleri içinde özellikle aktif çamur prosesleri, yarım yüzyıldan fazladır evsel ve endüstriyel atıksu arıtımında kullanılmaktadır (Wong ve diğ., 1997). Bilindiği gibi tüm biyolojik arıtma sistemlerinde atıkların giderimi ve zararsız ürünlere dönüştürülmesi bakteri faaliyeti sayesinde mümkün olmaktadır. Her ne kadar metal içeren atıksular biyolojik arıtmadan önce ön arıtıma tabi tutulsa da, mevcut metal içeriği biyolojik arıtmadaki bakteri faaliyetini azaltacak veya durduracak seviyede olabilir (Şimşek ve Çelebi, 1996). Bir çok sistemin metal girişi ile performansının etkilenmesi sonucunda, atık organiklerin giderimi inhibe olmakta, katıların verimli ayrışması azalmakta, çamur özellikleri değişmektedir (Wong ve diğ., 1997).

Sanayileşmenin artması ve gelişen teknoloji ile birlikte atıksulardaki konsantrasyonları gittikçe artan ağır metallerin, alıcı ortamlara, dolayısıyla tüm canlılara olumsuz etkilerinin önlenmesi ve su kalite standartlarının sağlanabilmesi için, bu atıksuların arıtıma tabi tutulmaları gerekmektedir. Ancak bu atıksular toksik kirletici içeriklerinden dolayı biyolojik arıtma proseslerini olumsuz yönde etkilerler. Bunun

\* Uludağ Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 16059, Görükle, Bursa.

yanısına bu tür atıksular arıtılmadan deşarj edildikleri taktirde alıcı su ortamlarındaki canlı yaşamını tehlikeye sokarlar. Toksik madde konsantrasyonu yüksek olan atıksuların çeşitli fiziksel ve kimyasal metotlarla arıtımı mümkündür. Ancak böyle bir arıtım küçük ve ağır metal içeriği çok yüksek seviyelerde olmayan endüstriler için maliyetli olmaktadır. Biyolojik arıtma prosesleri işletme ve maliyet yönünden ekonomik olması sebebiyle evsel ve endüstriyel atıksuların arıtımında yaygın bir kullanım alanına sahiptir.

Ağır metaller endüstriyel atıksularda yaygın olarak bulunmaktadır. Metal içeren endüstriyel ve belediye atıksularının deşarjı ile çevreye ve halk sağlığına olumsuz etkilerinden dolayı metaller ile yapılan çalışmalar oldukça önem kazanmıştır. Ağır metaller çeşitli birçok endüstriden kaynaklanırlar. Krom bileşikleri, korozyonu önlemek için soğutma sularına ilave edilir. Krom genellikle, mürekkep ve endüstriyel boya ve boyaların veya boya pigmentlerinin üretiminde, deri sanayiinde, maden endüstrilerinde, azotlu gübre, cam, çimento, petrol, kağıt, termik enerji, çelik ve tekstil endüstrilerinde, film ve fotoğraf, galvanometre ve elektrik, metal yıkama, levha ve elektrolevha, alüminyum ve diğer metallerin arındırılmasında, kaplama ve elektro kaplama işlemlerinde kullanılır (Çalışkan, 2002). Otomobil endüstrisi, krom kaplı metal parçaların en çok üretildiği endüstrilerin başında gelir. Bu endüstrilerden kaynaklanan atıksulardaki krom, en çok metal kaplama işlemlerinde kullanılan kromik asit banyoları ve durulama sularından kaynaklanır. Kromatların soğutma suyu sistemlerinde kullanımı çok yaygındır ve buradan çıkan atıksu yüksek miktarda krom içerir. Çinko bileşikleri, gazete kağıdı ve kağıt üretimi, viskoz yapay iplik ve camyünü üretimi, çinko ve çelik kaplama ve çeliklerin galvaniz ile kaplama endüstrilerinde önemli seviyelerde bulunmaktadır. Çinko tuzları da inorganik pigment endüstrisinde kullanılmaktadır. Kaplama ve metal endüstrilerinin atıksularındaki birincil çinko kaynağı, sıyırmadan veya kaplama banyolarından sonra, üretilen metale yapışan çözeltilerin sıyırılması sonucu yıkama suyuna geçen çözeltilerdir. Bunların dışında, gümüş kaplama, yapay kauçuk üretimi, tekstil boyama, hidroflik asit üretimi, sodyum bisülfid üretimi, petrol rafinerileri gibi endüstrilerinin atıksularında da çinko bileşikleri bulunmaktadır (Patterson, 1985).

Metal toksisitesi, evsel ve endüstriyel atıksu arıtma tesislerindeki biyolojik arıtma proseslerinde çok önemli bir parametredir (Albek ve diğ., 1997). Metal toksisitesi, metalin tipine, konsantrasyonuna ve formuna bağlı olduğu gibi aktif çamur niteliğine, işletme parametrelerine ve atıksudaki diğer bileşik özelliklerine de bağlıdır (Zarnovsky ve diğ., 1995).

Değişik parametrelerle aktif çamurda inhibisyonu tespit edebilmek mümkündür: amonyak tüketim hızı, oksijen tüketim hızı, karbon giderimi, ATP (Adenozin trifosfat) testi, uçucu askıda katı madde tayini. Bunlardan oksijen tüketim hızı ile inhibisyon tespiti en basit ve en hızlı metottur (Archibald ve diğ., 2001, Bel ve diğ., 1996, Madoni ve diğ., 1999, Rozzi ve diğ., 1999).

Aktif çamur prosesinde inhibitör bileşiklerin etkileri pek çok araştırmacı tarafından incelenmiştir. Yapılan çalışmalarda metallerin biyokimyasal ayrışma hızında değişimlere neden olduğu gözlenmiştir (Juliastuti ve diğ., 2003). Biyokimyasal ayrışma hızının, ortama eklenen metal iyonlarının etkisiyle düştüğü, bu etkinin artan metal konsantrasyonu ile artmakta olduğu belirtilmiştir. (Hu ve diğ., 2004, Wong ve diğ., 1997, Ong ve diğ., 2005). Ayrıca çalışmalarda her bir metalin, sistemdeki substrat giderimi üzerinde etki yarattığı gözlenmiş ve her metalin farklı etkisi, metal-enzim kompleksinin oluşmasına neden olan karşılıklı etkileşmeye bağlanmıştır (Bagby ve Sherrard, 1981).

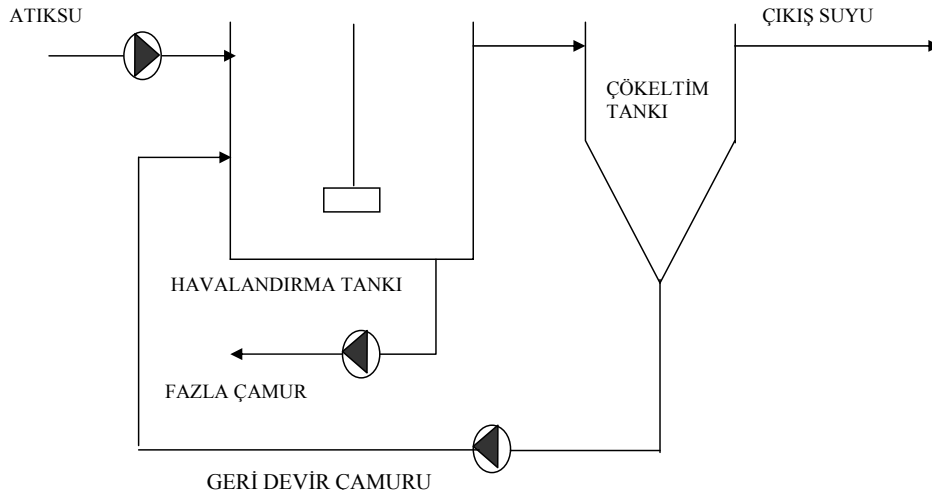
Literatürde  $Cr^{+6}$  ile yapılan çalışmalar neticesinde krom bileşiklerinin aktif çamur üzerinde olumsuz etkisi olduğu birçok araştırmacı tarafından vurgulanmıştır (Eckenfelder ve diğ., 1998, Stasinakis ve diğ., 2003). Madoni ve diğ. (1999) yaptıkları çalışmada, aktif çamur prosesinde heterotrof ve nitrifikasyon bakterilerinin ağır metal için inhibisyon değerlerini incelemişlerdir. İnhibisyon etkilerinin  $Cr^{+6}$  ve  $Zn^{+2}$  metalleri için oldukça benzer olduğunu saptamışlardır (Madoni vd. 1999). Benzer şekilde, Dalzell ve diğ. (2002) ve Gutierrez ve diğ. (2002) tarafından yapılan araştırmalarda da  $Cr^{+6}$  ve  $Zn^{+2}$  metallerinin aktif çamur prosesinde toksik etkiler meydana getirdiği ve biyolojik aktiviteyi düşürdüğü saptanmıştır.

Biyolojik arıtmada ve özellikle metal gideriminde etkili olan tam karışimli aktif çamur sistemlerinde metallerin farklı konsantrasyonlarının etkilerini belirlemek, bu sistemlerin sağlıklı bir şekilde işletilmesi açısından oldukça önemlidir. Aktif çamur sistemlerine gelen atıksudaki metal konsantrasyonlarının tam karışimli aktif çamuru ne oranda etkileyeceğini belirlemek için son zamanlarda respirometrik yöntemler oldukça sık bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır. Bu çalışmanın amacı; Türkiye’de ve özellikle Bursa’daki otomotiv, metal, deri ve tekstil sektöründe geniş bir kullanım alanına sahip olan  $Cr^{+6}$  ve  $Zn^{+2}$  metallerinin farklı konsantrasyonlarının tam karışimli aktif çamur sisteminin OTH’nda meydana getirdiği değişimi ve oksijen tüketimini %50 engelleyen test bileşiğinin derişimini ( $IC_{50}$  değerlerini) saptamaktır. Bu amaçla laboratuvar ölçekli tam karışimli aktif çamur sistemi dizayn edilmiş ve bu sistemden alınan aktif çamurlarda bu iki metalin toksik etkileri belirlenmiştir.

## 2. MATERYAL VE METOT

### 2.1. Tam Karışım Aktif Çamur Sistemi

Metal toksisitesi çalışmaları Şekil 1’de şematik olarak verilen sürekli işletilen laboratuvar ölçekli tam karışım aktif çamur sisteminden alınan çamurlar ile yürütülmüştür.



Şekil 1.

Sürekli Tam Karışım Aktif Çamur Sistemi Şematik Gösterimi

Sistem havalandırma ve çökeltim tankından oluşturulmuştur. Çamur, çökeltim tankından havalandırma tankına 1:1 oranında geri devir ettirilmiştir. Havalandırma tankı silindirik ve yarı saydam plastikten yapılmıştır. Havalandırma tankının sıvı hacmi 5 litredir. Çökeltim tankının sıvı hacmi 1,8 litredir ve konik şeklinde paslanmaz çelikten yapılmıştır. Çökeltim tankının yan cidarlarında kalan çamurun sıyrılıp çökebilmesi için bir sıyrıcı motor kullanılmıştır.

Sistemde pH ve çözülmüş oksijen sürekli olarak izlenmiştir. Gerekli olduğu zamanlar 12,06 mol/L HCl veya 4 mol/L NaOH ile pH ayarı yapılmıştır.

Giriş atıksuyunun sisteme verilmesi ve çökeltim tankından havalandırma tankına çamurun geri devri için peristaltik pompa kullanılmıştır.

Laboratuvar ölçekli aktif çamur sisteminin işletmeye alınması aşamasında aşu çamuru olarak evsel atıksu arıtımı yapılan bir arıtma tesisinden alınan çamur kullanılmış ve sistem Tablo 1’de özellikleri verilmiş besleme atıksuyu ile beslenmiştir.

Tablo 1.  
Aktif Çamur Besleme Atıksuyu (Alkan ve diğ., 2002)\*

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

\* KOİ eşdeğeri 540 mg/L olacak şekilde ayarlanmış olup, referansta verilen konsantrasyonlar belirli oranlarda artırılmıştır.

Aktif çamur sisteminin kararlı hale gelmesi için çamur yaşının yaklaşık üç katı kadar işletildikten sonra deneylere başlanmıştır (Bisogni ve diğ., 1971). Sistemde atıksuyun hidrolik bekleme süresi 6 saattir. Atıksuyun sisteme giriş debisi 20 l/gün'dür. 8 gün olan çamur yaşını sağlamak için sistemin havalandırma havuzundan her gün hesaplanan miktarda çamur atımı gerçekleştirilmiştir. Aktif çamur sisteminin işletme parametreleri Tablo 2'de özetlenmiştir. Havalandırma tankında çözülmüş oksijen konsantrasyonu  $6,5 \pm 0,5$  mg/l, pH  $7,0 \pm 0,5$  olacak şekilde kontrol edilmiştir.

**Tablo 2.**  
**Tam Karışım Aktif Çamur Sisteminin İşletme Parametreleri**

Parametreler	Tam Karışım Aktif Çamur Sistemi
Çamur Yaşı ( $\theta$ ) gün	8
F/M (mgKOl/mg UKM/gün)	0,65
Hidrolik Bekleme Süresi(sa)	6
AKM (mg/l)	3300
pH	6,8-7,5
Çöz. Oks. Konsantrasyonu	6-7
Sıcaklık ( $^{\circ}$ C)	Oda sıcaklığı

Laboratuar ölçekli tam karışım aktif çamur sisteminin performansını değerlendirmek ve sistemi kontrol etmek için düzenli olarak çıkış kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), havalandırma tankı ve çıkış atıksuyunda askıda katı madde (AKM) ve çamur hacim indeksi (SVI) ölçümleri yapılmıştır. Tam karışım aktif çamur sistemi KOİ çıkış değerleri 10-28 mg/L arasında iken, SVI değerleri ise 100-160 mg/L arasında değişmektedir.

## 2.2. Toksikite Testleri

Tam karışım aktif çamur sisteminin biyolojik aktivitesinde  $Cr^{+6}$  ve  $Zn^{+2}$  metallerinin etkisini gözlemek için toksisite testleri yapılmıştır. Oksijen tüketim hızı ölçümleri, doğrudan çözülmüş oksijen konsantrasyonu ölçen oksijenmetre (WTW model Oxi-340-A) ile gerçekleştirilmiştir.

Respirometrik deneylerde sistemin havalandırma tankından alınan biyokütle kullanılmıştır. Ayrıca kesikli reaktöre OECD nutrient çözeltilisi (sentetik besleme çözeltilisi) ve metal iyonları ilave edilmiştir. Metal iyonlarını sağlamak için,  $Cr^{+6}$  için potasyum dikromat ( $K_2Cr_2O_7$ ) ve  $Zn^{+2}$  için çinko sülfat hepta hidrat ( $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ) stok çözeltileri kullanılmıştır.

OECD nutrient çözeltilisinin içeriği Tablo 3'te verilmiştir. Bu çözeltili kullanmadan önce 1:100 oranında seyreltilmiştir. İnhibisyon testine başlamadan önce, biyokütlenin yaklaşık duyarlılığını belirlemek ve uygun çalışmayı test etmek için referans toksik madde olarak 3,5-diklorofenol (3,5-DCP) kullanılmıştır. Referans bileşiğinin (3,5 DCP'ün)  $IC_{50}$  değeri 12,35 mg/l olarak belirlenmiştir ve biyokütlenin yeterli hassasiyette olduğunu göstermektedir (OECD 209, 1993, Gutierrez ve diğ., 2002, Dalzell ve diğ., 2002, Gending ve diğ., 2003).

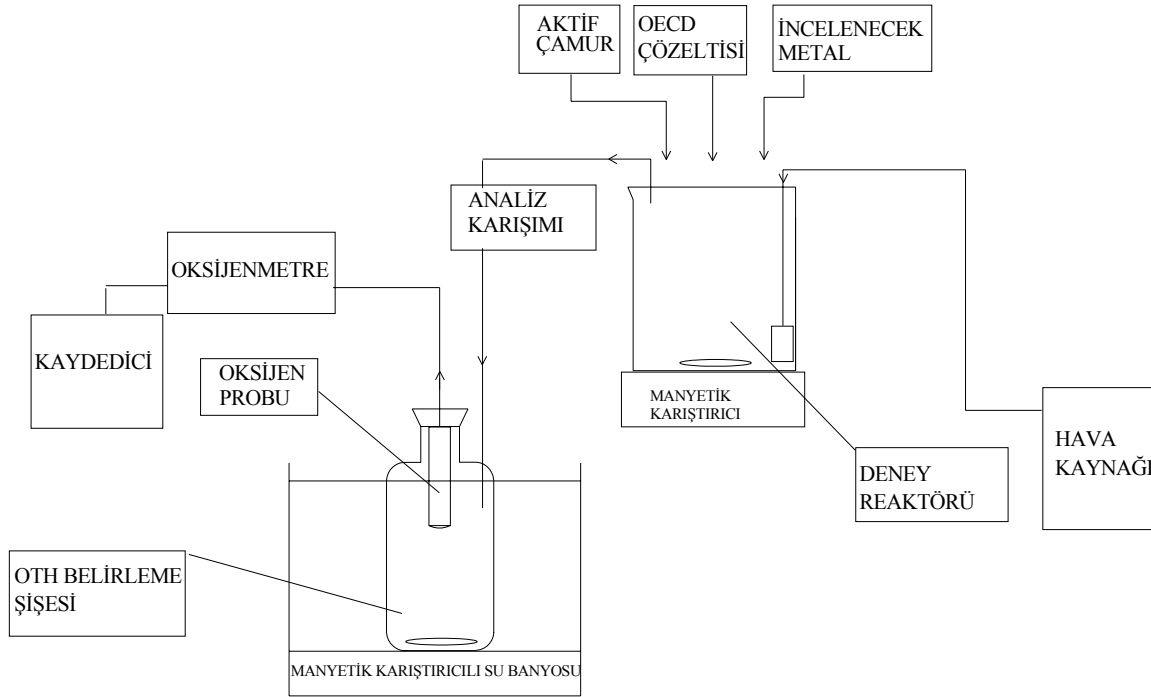
**Tablo 3.**  
**OECD Stok Çözeltilisi (Gutierrez ve diğ., 2002, Dalzell ve diğ., 2002, Gending ve diğ., 2003).**

OECD Stok Çözeltilisi	g/l
Pepton	16
Beef / meat extract	11
Üre	3
NaCl	0,7
$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	0,4
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	0,2
$K_2HPO_4$	2,8
Saf su ile 1L ye tamamlanır	

Toksisite testleri 3 saat boyunca yürütülmüştür. Test şişesinde aktif çamur konsantrasyonu 1500 mg/l'dir. Bu aktif çamur konsantrasyonu, test şişesinde nihai konsantrasyon olan 1500 mg/L'yi sağlayacak şekilde distile su ile ayarlanmış ve test için gerekli çözeltiler eklenmiştir (Tablo 3 ve Şekil 2). Test şişesinde başlangıç oksijen konsantrasyonu 6-8 mg/L olarak ayarlanmıştır. Deneyler sabit sıcaklığı korumak için su banyosu içerisinde 25°C'de yürütülmüştür.

Toksisite deneylerinde; kontrol reaktörü ve toksik madde (metal) içeren örnekler paralel olarak denenmiştir. Metal toksisitesini belirlemek için; aktif çamurun oksijen tüketim hızındaki inhibisyon ölçümleri baz alınmıştır. Respirometrik test protokolü OECD 209'a bağlı olarak gerçekleştirilmiştir.

Çalışmada, Cr<sup>+6</sup> için 4 mg/l, 10 mg/l, 16 mg/l, 24 mg/l, 32 mg/l konsantrasyonları, Zn<sup>+2</sup> için 12 mg/l, 24 mg/l, 36 mg/l, 48 mg/l, 72 mg/l konsantrasyonları ile deneyler yürütülmüştür. Respirometrik deney düzeneği Şekil 2'de verilmiştir.



Şekil 2.  
Respirometrik Metot Deney Düzeneği

Üç saat boyunca dakikada bir tüketilen oksijen ölçülüp, kaydedilmiştir. Alınan her 10 dakikalık ölçüm değerlerinin zamana karşı çizilen grafiklerinin eğiminden mg/l.dk olarak OTH değerleri elde edilmiştir.

Bu yöntem çeşitli konsantrasyonlardaki Zn<sup>+2</sup> ve Cr<sup>+6</sup> metalleri için ve metal bulunmayan kontrol örnekleri için tekrarlanmıştır.

Test kimyasallarının inhibitör etkisi (%I) her konsantrasyon için 3 saat sonundaki OTH değeri üzerinden aşağıdaki formül yardımıyla belirlenmiştir.

$$\% \text{İnhibisyon} = \frac{OTH_{kontrol} - OTH_{örnek}}{OTH_{kontrol}} * 100 \quad (1)$$

OTH<sub>kontrol</sub> : Kontrol örneğinin 180. dk'dan sonraki oksijen tüketim hızı

OTH<sub>örnek</sub> : Test örneğinin 180. dk'dan sonraki oksijen tüketim hızı

Elde edilen inhibisyon değerleri örneklerde bulunan engelleyici maddenin (inhibisyon sağlayan metal) konsantrasyonunun logaritmasına karşılık grafiğe aktarılıp, grafikten elde edilen doğrunun denklemi yardımı ile %50'ye karşılık gelen konsantrasyon miktarı hesaplanmıştır. Bu miktar da oksijen tüketimini %50 engelleyen test bileşiğinin derişimini vermiştir.

### 2.3. Analitik Yöntemler

Sistemin çalışma performansının kontrolü için düzenli olarak, askıda katı madde (AKM), Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) ve Çamur Hacim İndeksi (SVI) analizleri Standart Metodlar'da (APHA, AWWA, WPCF; 1992) belirtilen yöntemlere göre gerçekleştirilmiştir. AKM parametresinin ölçümünde atıksu, Schleicher&Schuell GF6 cam elyaf filtre kullanılarak süzümüştür. pH ölçümleri "JENWAY 3010" pH-metre, çözülmüş oksijen ölçümleri "WTW Oxi 340-A" oksijenmetre ile gerçekleştirilmiştir.

### 3. BULGULAR

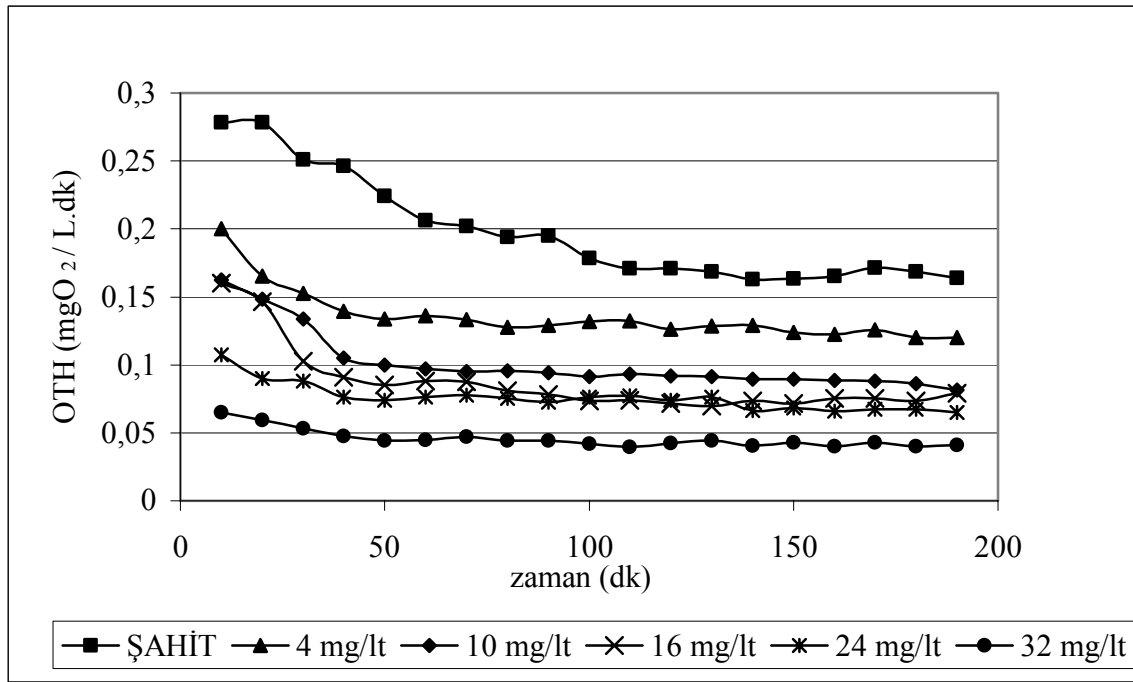
Atıksularda ağır metallerin yüksek konsantrasyonlarının varlığı oldukça önemlidir. Ağır metallerin hem kısa vadedeki akut toksik etkileri hem de uzun vadede oluşturdukları toksik etkilerden dolayı kontrol altına alınmaları gerekmektedir.

Bu çalışma; tam karışimli aktif çamur sistemlerinde  $Zn^{+2}$  ve  $Cr^{+6}$  metallerin çeşitli dozlarının meydana getirdiği etkileri belirlemek için yürütülmüştür. Bu amaçla işletilen laboratuvar ölçekli sürekli tam karışimli aktif çamur sisteminden örnekler alınmıştır. Respirometrik metod ile OECD 209'a göre 180.dk boyunca oksijen tüketim hızları izlenmiştir.

Çalışmada kullanılan yöntem, toksik madde varlığında aktif çamur bakterileri tarafından belirli bir zaman içerisinde gerçekleştirilen oksijen tüketim hızındaki değişim üzerinden toksisiteyi tespit etmektedir.

#### 3.1. $Cr^{+6}$ ve $Zn^{+2}$ Metallerinin Aktif Çamurun Oksijen Tüketim Hızı (OTH) Üzerine Etkisi

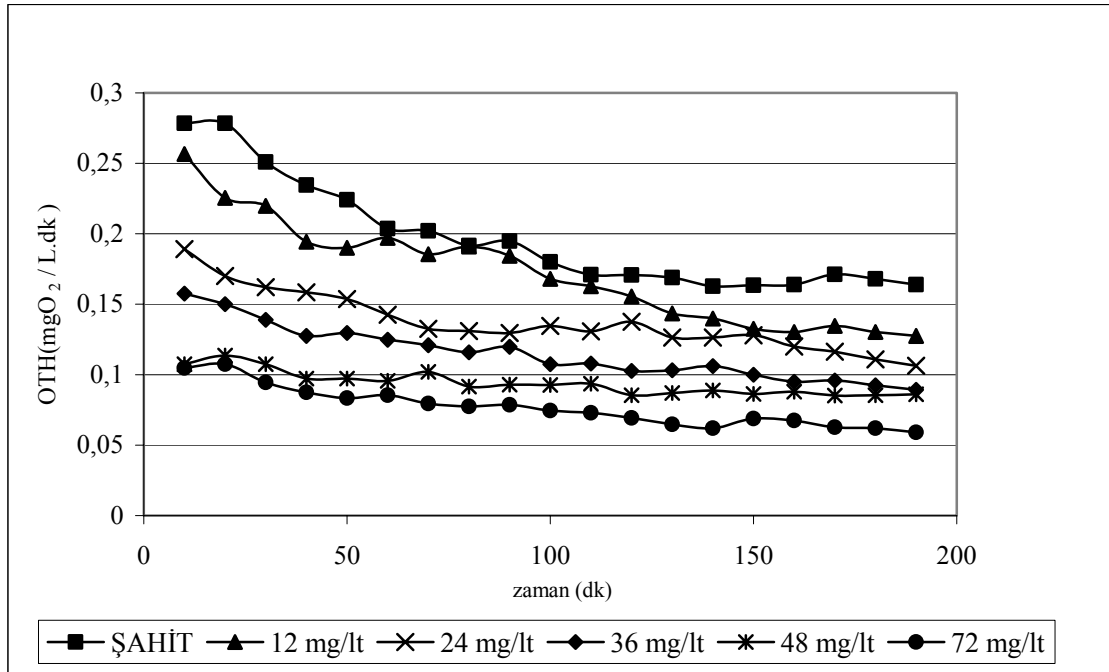
Kontrol reaktöründe ve içerisinde metaller olan reaktörlerde oksijen tüketim hızı değişimi 180 dk boyunca izlenmiştir. Elde edilen OTH değişimleri  $Cr^{+6}$  için Şekil 3'de,  $Zn^{+2}$  için Şekil 4'de verilmiştir.



Şekil 3.  
 $Cr^{+6}$  Ortalama Oksijen Tüketim Hızı Değerleri

Şekil 3 ve 4 incelendiğinde, ağır metal konsantrasyonunun artması ile aktif çamurun mikroorganizmalarının oksijen tüketim hızlarının zamanla azaldığı görülmektedir. Yüksek metal konsantrasyonlarında OTH'deki azalmanın daha fazla olduğu açıktır.

Tablo 4'de metallerin farklı konsantrasyonları için elde edilen respirasyon hızları (OTH) ve % I değerleri her bir konsantrasyona karşı verilmiştir. Tablo 4'de 180. dk verilerini incelediğimizde aktif çamur mikroorganizmalarının oksijen tüketim hızlarının artan metal konsantrasyonu ile azaldığı görülmektedir. Dolayısı ile % I değerleri formül (1) yardımı ile hesaplandığında bu değerlerin de artan metal konsantrasyonu ile doğru orantılı olarak arttığı görülmüştür.



Şekil 4.  
Zn<sup>+2</sup> Ortalama Oksijen Tüketim Hızı Değerleri

**Tablo 4.**  
Farklı konsantrasyonlardaki Cr<sup>+6</sup> ve Zn<sup>+2</sup> metalinin 180. dakika OTH ve %I Değerleri

Cr <sup>+6</sup> (mg/l)		0 mg/l	4 mg/l	10 mg/l	16 mg/l	24 mg/l	32 mg/l
180. Dk	OTH(mgO <sub>2</sub> /l.dk)	0,1640	0,1203	0,082	0,0791	0,0652	0,0409
	I (%)	0	26,62	49,99	51,75	60,26	75,05
Zn <sup>+2</sup> (mg/l)		0 mg/l	12 mg/l	24 mg/l	36 mg/l	48 mg/l	72 mg/l
180. Dk	OTH(mgO <sub>2</sub> /l.dk)	0,1640	0,1276	0,1064	0,0894	0,0861	0,0591
	I (%)	0	22,20	35,13	45,47	47,51	63,95

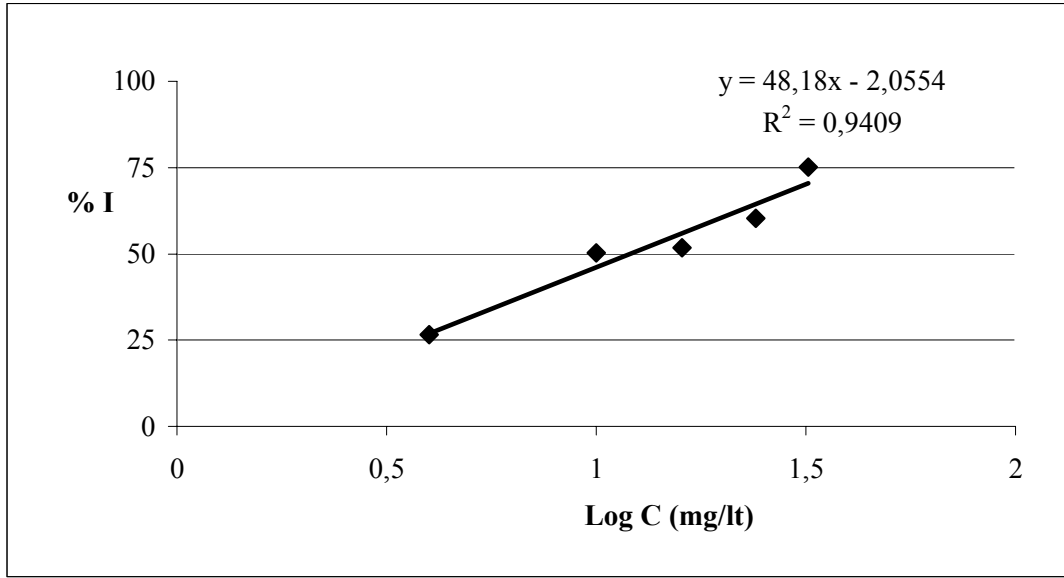
Tablo 4’de elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde ve IC<sub>50</sub> değerleri hesaplandığında, aktif çamur sistemi mikroorganizmalarına Cr<sup>+6</sup>’nın, Zn<sup>+2</sup>’den daha toksik etki yarattığı açıkça görülmektedir.

Tablo 4’deki veriler değerlendirildiğinde Cr<sup>+6</sup>’nın 32 mg/l’de aktif çamur mikroorganizmalarının oksijen tüketim hızını % 75 oranında, Zn<sup>+2</sup> metalinin ise 72 mg/l’de % 64 oranında inhibe ettiği bulunmuştur. Burada metallerin incelenen konsantrasyonlarına dikkat edildiğinde, Zn<sup>+2</sup>’nin konsantrasyonlarının Cr<sup>+6</sup>’nın incelenen konsantrasyonlarından çok daha yüksek (yaklaşık iki katı) olmasına karşılık elde edilen inhibisyon değerleri Cr<sup>+6</sup>’nin inhibisyon değerlerinden daha düşüktür. Bu sonuçlara göre Cr<sup>+6</sup>, Zn<sup>+2</sup>’ye göre çok daha düşük konsantrasyonda bile (32 mg/l) yaklaşık %10 oranında daha fazla inhibisyona neden olmuştur. Bu da Cr<sup>+6</sup> metalinin aktif çamur sistemine karşı daha toksik olduğunu göstermiştir. Ong ve diğ. (2005) yaptıkları çalışmada, 5mg/l konsantrasyonda Zn<sup>+2</sup> ardışık kesikli reaktöre (SBR) verildiğinde arıtma performansının düştüğünü ve çıkıştaki askıda katı madde miktarının arttığını belirlemişlerdir. Aynı çalışmada aktif çamurun oksijen tüketim hızının da azaldığını gözlemişlerdir. Bunun nedeninin Zn<sup>+2</sup>’nin aktif çamur prosesindeki mikroorganizmalara karşı toksik etkisinden kaynaklandığını belirlemişlerdir. Stasinakis ve diğ. (2003), Cr<sup>+6</sup>’nın 5 mg/l konsantrasyona kadar çözünmüş KOİ gideriminde önemsiz bir azalmaya neden olurken, 0,5 mg/l konsantrasyonda nitrifikasyon prosesini önemli ölçüde inhibe ettiğini tespit etmişlerdir. Ayrıca aynı çalışmada, 1 mg/l Cr<sup>+6</sup> konsantrasyonunun aktif çamur prosesinden rotiferlerin yok olmasına neden olduğu tespit edilmiştir. Bu da bu metalin aktif çamur prosesi için oldukça toksik olduğunu göstermektedir. Bu çalışmada da Cr<sup>+6</sup>’nın aktif çamur sistemi mikroorganizmalarının oksijen tüketim hızını daha yüksek oranda inhibe ettiği saptanmıştır.

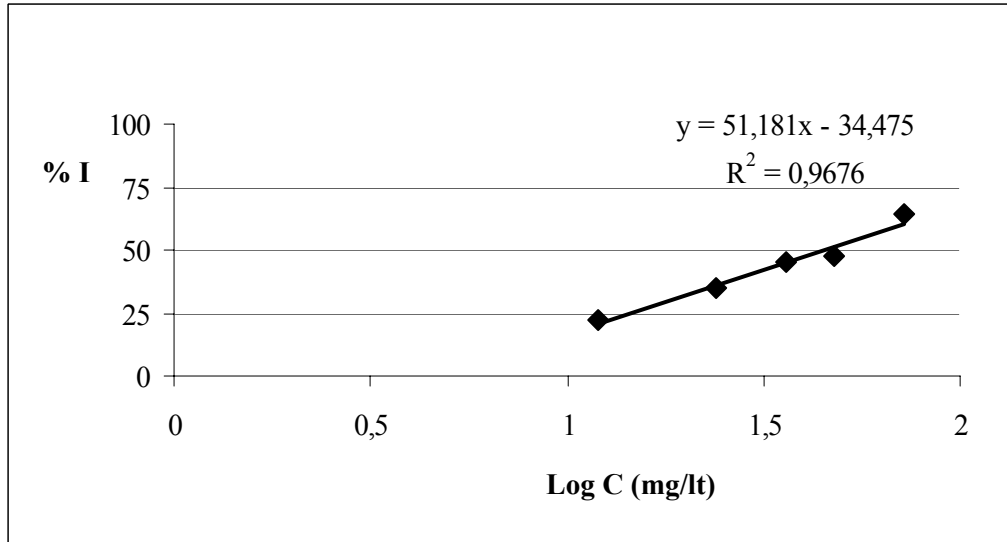
### 3.2. Cr<sup>+6</sup> ve Zn<sup>+2</sup> Metallerinin IC<sub>50</sub> Değerleri

Cr<sup>+6</sup> ve Zn<sup>+2</sup> metallerinin, aktif çamur mikroorganizmalarının oksijen tüketim hızları üzerindeki inhibisyon etkilerini belirlemek ve bu metallerin toksik etkilerini karşılaştırmak için, metallerin ortalama OTH değerlerinden formül yardımı ile elde edilen % I değerleri her bir konsantrasyon için hesaplanmıştır. Bulunan bu yüzde inhibisyon değerlerine karşılık gelen metal konsantrasyonunun logaritmik değerleri ile grafikler çizilmiştir.

Cr<sup>+6</sup> için çizilen Şekil 5 ve Zn<sup>+2</sup> için çizilen Şekil 6 yardımı ile bu metallerin IC<sub>50</sub> değerleri hesaplanmıştır. Aktif çamur oksijen tüketim hızını %50 inhibe eden metal konsantrasyonlarının, doğrudan çözülmüş oksijen konsantrasyonu ölçen oksijenmetre ile yapılan ölçümler sonucunda Cr<sup>+6</sup> için 12,04 mg/l ve Zn<sup>+2</sup> için 44,71 mg/l olduğu bulunmuştur. Gutierrez ve diğ. (2002), elektrolitik respirometre ve Microtox yöntemi ile çeşitli organik ve inorganik toksik maddelerin IC<sub>50</sub> değerlerini tespit ederek karşılaştırma yapmışlardır. Çalışmanın ilk aşamasında OECD sentetik atıksuyu ile beslenen laboratuvar ölçekli bir aktif çamur sisteminden alınan çamur ve evsel atıksuyu arıtan bir atıksu arıtma tesisinden alınan çamur ile Zn (II) metalinin IC<sub>50</sub> değerlerine bakmışlardır. Elde ettikleri inhibisyon sonuçlarını karşılaştırdıklarında, evsel atıksu arıtma tesisinden alınan çamurun daha değişken sonuçlar verdiğini, ancak bu sonuçların yine de benzer olduğunu (standart sapması %2'den az) belirlemişler ve neticede OECD sentetik atıksuyu ile beslenen laboratuvar ölçekli bir aktif çamur sisteminden alınan çamur ile deneysel çalışmalarını yürütmüşlerdir.



Şekil 5.  
Cr<sup>+6</sup>'nın 180. dk Sonuçlarına Göre % I Değerleri

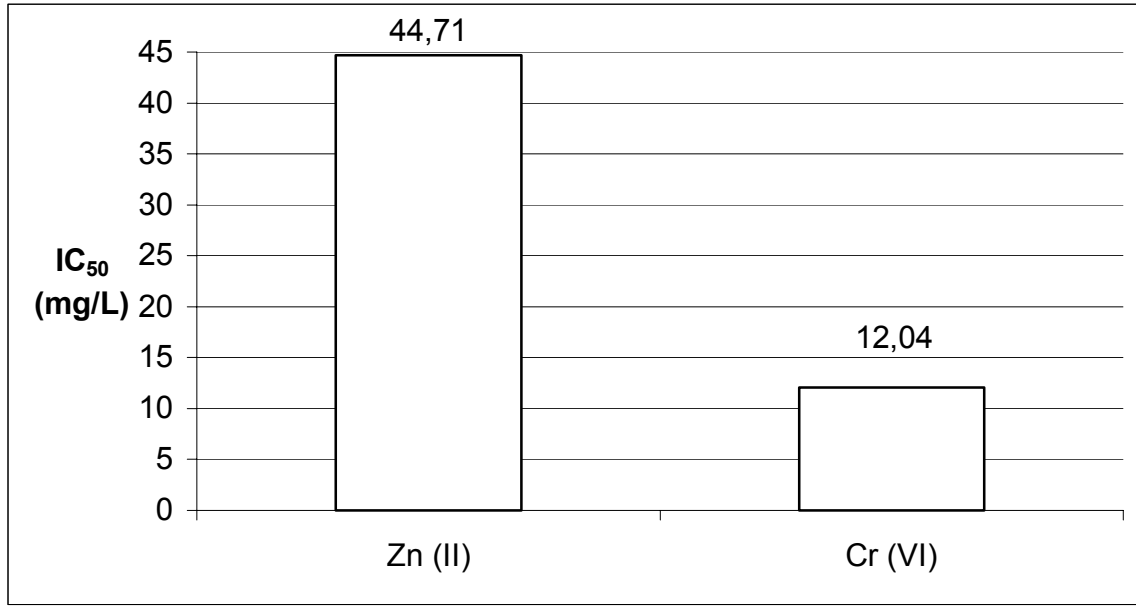


Şekil 6.  
Zn<sup>+2</sup>'nin 180. dk Sonuçlarına Göre % I Değerleri



Çalışmada elektrolitik respirometre ile  $IC_{50}$  değerlerini  $Cr^{+6}$  için 19,36 mg/l ve  $Zn^{+2}$  için 55,79 mg/l ve Microtox ile  $IC_{50}$  değerlerini  $Cr^{+6}$  için 27,3 mg/l ve  $Zn^{+2}$  için 0,76 mg/l olarak tespit etmişlerdir. Bu çalışmada verilen sonuçlar ve bizim çalışmada elde ettiğimiz sonuçlar değerlendirildiğinde anlaşılmaktadır ki, farklı orijinli çamurların inhibisyon değerleri farklı olurken kullanılan yöntem de bu değerleri etkilemektedir.

Genel bir kıyaslama için elde edilen  $IC_{50}$  değerleri Şekil 7’de verilmiştir. Çalışma, literatürdeki farklı metot ve şartlardaki çalışmalara yakın sonuçlar verirken,  $Zn^{+2}$  ve  $Cr^{+6}$  metallerinin  $IC_{50}$  değerleri karşılaştırıldığında  $Cr^{+6}$  metalinin  $IC_{50}$  değerinin  $Zn^{+2}$  metalinin  $IC_{50}$  değerinden daha düşük bir değerde olduğu görülmüştür. Şekil 7’de elde edilen  $IC_{50}$  değerleri incelendiğinde,  $Cr^{+6}$  12,04 mg/l konsantrasyonda aktif çamur oksijen tüketim hızını %50 inhibe ederken, aynı konsantrasyonda  $Zn^{+2}$  aktif çamur oksijen tüketim hızını yalnızca %21 inhibe etmektedir.



Şekil 7.  
Metallerin  $IC_{50}$  Değerlerinin Karşılaştırılması

#### 4. SONUÇLAR

Bu deneysel çalışmada elde edilen sonuçlar şu şekilde özetlenebilir:

$Zn^{+2}$  ve  $Cr^{+6}$  metallerinin konsantrasyonlarının artması ile aktif çamur mikroorganizmalarının OTH değerleri düşmüştür.  $Zn^{+2}$  ve  $Cr^{+6}$  metalleri biyolojik aktiviteyi belli konsantrasyonlarda farklı miktarlarda inhibe etmiştir ve bu durum, oksijen tüketim hızındaki değişim ile izlenmiştir.

Metal etkisinin derecesini belirlemek için bulunan  $IC_{50}$  değeri incelendiğinde; metallerin farklı derecede toksisiteye neden olduğu ve  $Cr^{+6}$  nın  $Zn^{+2}$  den daha toksik etki yaptığı bulunmuştur. Elde edilen sonuçlara göre, 32 mg/l konsantrasyonda  $Cr^{+6}$  %75,05 inhibisyona neden olurken, 72 mg/l  $Zn^{+2}$  %63,95 inhibisyona neden olmaktadır. Bu da  $Cr^{+6}$  metalinin aktif çamur sistemine karşı daha toksik olduğunu göstermiştir.

Sonuç olarak; metallerin biyolojik aktiviteyi engelleyici etkiye sahip olması nedeni ile; arıtma tesisinde işletme problemlerine ve dolayısı ile verim azalmasına neden olacağı görülmüştür. Bu metaller sadece biyolojik sistemler için zararlı olmayıp arıtma tesisi çıkışında verildikleri alıcı ortamlardaki biyolojik aktivitelere de etki edecektir. Respirometrik yöntemin kullanılarak biyolojik arıtma tesislerinde toksisite belirlenmesi ile hızlı müdahale mümkün olduğundan arıtma verimi fazla etkilenmeden kontrol sağlanacaktır.

#### 5. TEŞEKKÜR

2002/89 no.lu bilimsel araştırma projemize destek vererek bu çalışmanın gerçekleşmesini sağlayan Uludağ Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyon Başkanlığı'na teşekkür ederiz.

## 6. KAYNAKLAR

1. Albek Lüle, M., Yetiş, Ü., Gökçay, C. F. (1997) Effects of Ni(II) on respirometric oxygen uptake, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 48, 636-641.
2. Alkan U., Cindoruk S., Taşdemir Y. and Colby C. (2002) Influence of an aerobic selector on copper and hexavalent chromium biosorption by activated sludge, *J. Chem. Tech. Biotech.*, 77 (10), 1141-1148.
3. APHA, AWWA, WPCF (1992) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. American Public Health Association, 18th Edn. Washington, D.C.
4. Archibald, F., Methot, M., Young, F., Paice, M. G. (2001) A simple system to rapidly monitor activated sludge health performance, *Water Research*, 35, 2543-2553.
5. Bagby, M. M. ve Sherrard, J. H. (1981) Combined effects of Cd and Ni on the activated sludge process, *Journal WPCF*, 53(11).
6. Bisogni, J. J., Lawrence, A. W. (1971) Relationship between biological solids retention time and settling characteristics of activated sludge, *Water Research*, 5, 753-763.
7. Çalışkan, S. (2002) Bakır ve krom metallerinin seçicili ve klasik aktif çamur proseslerine etkileri, Yüksek Lisans Tezi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Uludağ Üniversitesi.
8. Dalzell, D. J. B., Alte, S., Aspichueta, E., de la Sota, A., Etzebarria, J., Gutierrez, M., Hoffmann, C. C., Sales, D., Obst U., Christofi N. (2002) A comparison of five rapid direct toxicity assessment methods to determine toxicity of pollutants to activated sludge, *Chemosphere*, 47, 535-545.
9. de Bel, M., Stokes, L., Upton, J., Watts, J. (1996) Applications of a respirometry based toxicity monitor, *Water Science and Technology*, 33(1), 289-296.
10. Eckenfelder, W. W. ve Englande, A. J. (1998) Innovative biological treatment for sustainable development in the chemical industries, *Water Science and Technology*, 38 (4-5), 111-120.
11. Gending, C., Domogala, G., Agnoli, F., Pagga, U., Strotmann, U.J. (2003) Evaluation and further development of the activated sludge respiration inhibition test, *Chemosphere*, 52, 143-149.
12. Gutierrez, M., Etzebarria, J., Fuentes, L. (2002) Evaluation of waste water toxicity: comparative study between Microtox and activated sludge oxygen uptake inhibition, *Water Research*, 36, 919-924.
13. Hu, Z., Chandran, K., Grasso D., Smets B.F. (2004) Comparison of nitrification inhibition by metals in batch and continuous flow reactors, *Water Research*, 38, 3949-3959.
14. Juliastuti, S.R., Baeyens, J., Creemers, C., Bixio, D., Lodewyckx (2003) The inhibitory effects of heavy metals and organic compounds on the net maximum specific growth rate of the autotrophic biomass in activated sludge, *Journal of Hazardous Materials B100*, 271-283.
15. Madoni, P., Davoli, D., Gorbi, G., Vesconi, L. (1996) Toxic effect of heavy metals on the activated sludge protozoan community, *Water Research*, 30, 135-141.
16. OECD 209 (1993) OECD guideline for testing of chemicals 209. Activated sludge inhibition test.
17. Patterson, J. W., Brezonic, P. L. ve Putnam, H. D. (1969). Sludge activity parameters and their application to toxicity measurements and activated sludge. 24th PIWC, 127-154.
18. Patterson, J. W. (1985) *Industrial Wastewater Treatment Technology*. Butterworth Publishers, Stoneham.
19. Perneti, M., Palma, L., Merli, C. (2003) A real time toxicity bioassay for activated sludge, *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 1 (A 17).
20. Rozzi, A., Ficara, E., Cellamare, C. M. and Bortone, G. (1999) Characterization of textile wastewater and other industrial wastewaters by respirometric and titration biosensors, *Water Science and Technology*, 40(1), 161-168.
21. Stasinakis, A.S., Thomaidis, N.S., Mamais, D., Papanikolaou, E.C., Tsakon A., Lekkas, T.D. (2003) Effects of chromium (VI) addition on the activated sludge process, *Water Research*, 37, 2140-2148.
22. Şimşek, G., Çelebi, S. (1996). Ağır metal karışımlarının bazı bakterilere ve aktif çamura toksik etkisi, I. Uludağ Çevre Mühendisliği Sempozyumu, Uludağ Üniversitesi, Bursa, Türkiye, 163-164.
23. Ong, S-A., Toorisaka, E., Hirata, M., Hano, T. (2005) The behavior of Ni(II), Cr(III) and Zn(II) in biological wastewater treatment process, *Acta Hydrochim. Hydrobiol.*, 33(2), 95-103.
24. Wong, K., Zhong, M., Li, X., Lo, W. (1997) A luminescence-based scanning respirometer for heavy metal toxicity monitoring, *Biosensor & Bioelectronics*, 12, 125-133.
25. Zarnovsky, L., Derco, J., Kuffa, R., Drtill, M. (1995) The influence of Cd on activated sludge activity. *Water Science and Technology*, 30, 235-242.