

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

**AKTİF ÇAMUR SİSTEMLERİNDE METAL TOKSİSİTESİNİN  
RESPIROMETRİK METOD KULLANILARAK BELİRLENMESİ**

**ELİF ODABAŞ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**BURSA 2006**

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

**AKTİF ÇAMUR SİSTEMLERİNDE METAL TOKSİSİTESİNİN  
RESPIROMETRİK METOD KULLANILARAK BELİRLENMESİ**

**ELİF ODABAŞ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

Bu Tez **18/07/2006** tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Ufuk ALKAN  
(Danışman )

Doç Dr. İlhami HORUZ  
(Asil Üye)

Prof Dr. Hüseyin S. BAŞKAYA  
(Asil Üye)

## ÖZET

Bu çalışmanın amacı;  $Zn^{+2}$  ve  $Cr^{+6}$  nin aktif çamur prosesi üzerindeki toksik etkisinin respirometrik olarak incelenmesidir.  $Zn^{+2}$  ve  $Cr^{+6}$  nin çeşitli konsantrasyonlardaki toksik etkisini belirlemek için laboratuvar ölçekli sürekli klasik ve aerobik seçicili aktif çamur sistemi işletilmiştir. Aktif çamur prosesinde toksik etkiyi değerlendirmek için 12, 24, 36, 48, 72 mg/l konsantrasyonlarında  $Zn^{+2}$  ve 4, 10, 16, 24, 32 mg/l konsantrasyonlarında  $Cr^{+6}$  ile çalışılmıştır. Aktif çamur prosesi üzerinde bu metallerin Oksijen Tüketim Hızı (OTH)' na etkileri ve  $IC_{50}$  (%50 solunum inhibisyonu meydana getiren toksik madde konsantrasyonu) değerleri respirometrik metot kullanılarak test edilmiş ve karşılaştırılmıştır.  $Zn^{+2}$  ve  $Cr^{+6}$  nin konsantrasyonlarının artması ile OTH değerlerinin azaldığı gözlenmiştir. Sonuç olarak,  $IC_{50}$  değerinin klasik aktif çamur sisteminde  $Zn^{+2}$  için 44,71 mg/l ve  $Cr^{+6}$  için 12,04 mg/l olduğu, aerobik seçicili aktif çamur sisteminde ise  $Zn^{+2}$  için 54,31 mg/l ve  $Cr^{+6}$  için 17,04 mg/l olduğu belirlenmiştir. Bu da  $Cr^{+6}$  metalinin aktif çamur sistemine karşı daha toksik olduğunu göstermiştir. Bulunan sonuçlar ve yapılan değerlendirmelerde; klasik sistemden alınan aktif çamurun yapılan toksisite izleme çalışmalarında, aerobik seçicili aktif çamur sistemine göre daha hassas olduğu görülmüştür. OUR ile bulunan metallerin  $IC_{50}$  değerleri; aerobik seçicili sistemin %50 solunum inhibisyonu meydana getiren konsantrasyonlarının klasik aktif çamur sistemine göre  $Zn^{+2}$  için % 18,  $Cr^{+6}$  için % 30 daha fazla konsantrasyonda olduğunu göstermiştir. Ayrıca  $Zn^{+2}$  ve  $Cr^{+6}$  nin aktif çamur sistemlerine yaptığı etkinin farklı konsantrasyonlara bağlı olarak değiştiği tespit edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Aktif Çamur, Metal Toksisitesi, Oksijen Tüketim Hızı (OTH), Krom (VI), Çinko (II)

**ABSTRACT**

The aim of this study was to investigate toxic effects of  $Zn^{+2}$  ve  $Cr^{+6}$  on activated sludge process by using respirometric method. Bench-scale continuous conventional and aerobic selector activated sludge systems were operated to investigate toxic effects of various concentrations of  $Zn^{+2}$  ve  $Cr^{+6}$  metals. In the experiments 12, 24, 36, 48, 72 mg/l  $Zn^{+2}$  and 4, 10, 16, 24, 32 mg/l  $Cr^{+6}$  concentrations were examined.  $IC_{50}$  (concentration of a toxicant producing 50% respiration inhibition) values of metals for oxygen uptake rate (OUR) were tested by using respirometric method and compared. Experimental results indicated decreasing OUR values with increasing metal concentrations.  $IC_{50}$  values were determined to be 12,04 mg/l for  $Cr^{+6}$  and 44,71 mg/l for  $Zn^{+2}$  for conventional system and 17,09 mg/l for  $Cr^{+6}$  and 54,31 mg/l for  $Zn^{+2}$  for aerobic selector activated sludge system. Results indicated that  $Cr^{+6}$  was likely to be more toxic for activated sludge processes. Experimental results and evaluations were indicated; conventional activated sludge system is more susceptible than aerobic selector activated sludge system for the metal toxicity. The estimated  $IC_{50}$  values of metals by OUR revealed that the concentrations of toxic metal. Concentrations, leading 50 % respiration inhibition in aerobic selector activated sludge system higher than in conventional activated sludge system with value of 18% and 30 % for  $Zn^{+2}$  and  $Cr^{+6}$ , respectively. Furthermore, the effect of  $Zn^{+2}$  and  $Cr^{+6}$  on activated sludge systems are shown to be changed with raising concentrations of metals.

**Keywords:** Activated Sludge, Metal Toxicity, Oxygen Uptake Rate (OUR), Chromium (VI), Zinc (II)

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
TABLolar DİZİNİ.....	v
1.GİRİŞ .....	0
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	4
2.1. Aktif Çamur Prosesi.....	4
2.2. Aktif Çamur Prosesinin Gelişimi.....	5
2.2.1 Klasik Aktif Çamur Sistemi.....	6
2.2.2 Sürekli Akımlı ve Tam Karışım Tanklar.....	6
2.2.3 Kademeli Havalandırma .....	6
2.2.4 Saf Oksijenle Havalandırılan Sistemler.....	7
2.2.5 Modifiye Havalandırılmalı Tanklar.....	7
2.2.6 Kontakt Stabilizasyon Tankları.....	7
2.2.7 Uzun Havalandırılmalı Sistemler .....	8
2.2.8 Oksidasyon Hendeği.....	8
2.3. Aktif Çamur Prosesinin Mikrobiyolojisi.....	8
2.3.1 Bakteriler .....	9
2.3.2 Mantarlar.....	10
2.3.3 Protozoalar .....	10
2.3.4 Rotiferler.....	10
2.4. Biyolojik Seçiciler.....	10
2.4.1 Anoksik Seçiciler .....	11
2.4.2 Anaerobik Seçiciler .....	11
2.4.3 Aerobik Seçiciler.....	11
2.4.4 Aerobik Seçicilerin Dizaynı.....	15
2.5. Aktif Çamur Sistemlerinde Toksikite ve Toksikite Türleri.....	16
2.5.1. Organik Toksikite .....	19
2.5.2. İnorganik Toksikite.....	20
2.5.3 Ağır Metaller ve Kaynakları .....	21

2.6. Atıksu Arıtımında Mikroorganizma Kullanılarak Toksikite Testi.....	25
2.6.1. Çok Sık Kullanılan Enzimatik ve Mikrobiyal Testler.....	25
2.6.2. Metal Toksikitesinin Respirometrik Olarak Belirlenmesi .....	28
2.7. Aktif Çamurda Ağır Metal Toksikitesi Çalışmaları .....	30
3. MATERİYAL VE YÖNTEM .....	41
3.1 Aktif Çamur Kaynağı .....	41
3.2. Toksikite Testleri.....	44
3.3. Analitik Yöntemler.....	47
4.ARAŞTIRMA SONUÇLARI.....	47
4.1.Elde Edilen Bulgular ve Tartışma.....	47
4.1.1. Cr <sup>+6</sup> ve Zn <sup>+2</sup> Metallerinin Aktif Çamurun Oksijen Tüketim Hızı (OTH) Üzerine Etkisi .....	48
4.1.1.1. Klasik Aktif Çamur Sistemi.....	48
4.1.1.2. Aerobik Seçicili Aktif Çamur Sistemi.....	50
4.1.2. Cr <sup>+6</sup> ve Zn <sup>+2</sup> nın IC <sub>50</sub> Değerleri.....	53
5. TARTIŞMA.....	58
KAYNAKLAR.....	61
TEŞEKKÜR .....	68
ÖZGEÇMİŞ.....	69

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Aktif çamur prosesi .....	4
Şekil 2.2. Aerobik seçicilerde organik madde kullanımı.....	12
Şekil 2.3. Aerobik seçicilerde organik madde kullanımı .....	13
Şekil 2.4. van Nick (1987)'e göre çözünmüş O <sub>2</sub> kullanımının zamana bağlı değişimi	14
Şekil 2.5. Nikel bulunduran atıksuyun kümülatif oksijen tüketimi.....	31
Şekil 2.6. Barth ve diğ. (1965)'e göre, artan metal konsantrasyonunun anaerobik ve aerobik arıtma üzerindeki olumsuz etkisi.....	32
Şekil 2.7. Ağır metallerin biyolojik reaksiyon üzerindeki etkisi.....	33
Şekil 2.8 6 saatlik 30 mg/1 bakır ilavesinin aktif çamur sistemine etkisi.....	34
Şekil 2.9. Kesikli bakır ilavelerinin aktif çamur sistemine etkisi.....	35
Şekil 2.10. Çeşitli konsantrasyonlarda kadmiyumun toksik etkisinin çamur yaşı ile değişimi .....	37
Şekil 2.11 Kadmiyumun aktif çamur ve sıvı fazdaki dağılımı.....	37
Şekil 2.12. KOİ gideriminin ortalama çamur yaşı ile değişimi.....	38
Şekil 2.13. Girişteki toplam metal kons.'nun sistemdeki toplam katı maddeye oranının bir fonksiyonu olarak KOİ giderim verimi.....	39
Şekil 2.14. Zamana karşı solunum hızı grafiği.....	39
Şekil 3.1 a) Aerobik seçicili sürekli aktif çamur sistemi şematik gösterimi.....	42
Şekil 3.1 b) Sürekli klasik aktif çamur sistemi şematik gösterimi .....	42
Şekil 3.2. Respirometrik metot deney düzeneği.....	46
Şekil 4.1. Cr <sup>+6</sup> ortalama oksijen tüketim hızı değerleri .....	49
Şekil 4.2. Zn <sup>+2</sup> ortalama oksijen tüketim hızı değerleri .....	49
Şekil 4.3. Cr <sup>+6</sup> ortalama oksijen tüketim hızı değerleri .....	51
Şekil 4.4. Zn <sup>+2</sup> ortalama oksijen tüketim hızı değerleri .....	51
Şekil 4.5. Klasik sistem için Cr <sup>+6</sup> ,nın % I değerleri .....	54
Şekil 4.6. Klasik Sistem için Zn <sup>+2</sup> ,nın % I değerleri .....	54
Şekil 4.7 Seçicili Sistem için Cr <sup>+6</sup> ,nın % I değerleri .....	55
Şekil 4.8 Seçicili Sistem için Zn <sup>+2</sup> ,nın % I değerleri.....	56
Şekil 4.9. Sistemler için metallerin IC <sub>50</sub> değerlerinin karşılaştırılması .....	58

## TABLolar DİZİNİ

Tablo 2.1. Aktif çamurdaki mikroorganizmaların metabolik grupları .....	9
Tablo 2.2. Önemli kirletici ağır metal çeşitleri ve kaynakları.....	22
Tablo 2.3. Evsel atıksuda metaller.....	23
Tablo 2.4. Atıksuda metaller .....	23
Tablo 2.5. Endüstriyel ve evsel atıksu karışımında metaller .....	23
Tablo 2.6. Endüstriyel atıksularda metal konsantrasyonları değişim aralıkları .....	24
Tablo 2.7. Evsel atıksularla karışım halinde bulunan endüstriyel atıksularda bulunan maddelerin sınırlayıcı konsantrasyonları.....	24
Tablo 2.8. Biyosentez ve enzim aktivitesini baz alan kısa-zamanlı toksisite deneyleri ..	26
Tablo 2.9. Bakteriyel Toksisite Deneyleri .....	27
Tablo 2.10. Farklı Ni konsantrasyonlarının aktif çamur kinetiğine etkisi .....	33
Tablo 2.11. Directo (1963)' nun çalışmasında kullanılan sistemlerin özellikleri .....	34
Tablo 2.12. Aktif çamur karışımına etkisi incelenen metal karışımlarının bileşimleri ..	37
Tablo 3.1. Aktif Çamur Besleme Atıksuyu.....	43
Tablo 3.2. Aktif Çamur Sistemlerinin İşletme Parametreleri.....	44
Tablo 3.3. OECD Stok Çözeltisi .....	45
Tablo 4.1 Klasik sistem - farklı konsantrasyonlardaki Cr <sup>+6</sup> ve Zn <sup>+2</sup> ' nin R ve %I Değerleri.....	50
Tablo 4.2 Seçicili Sistem - farklı konsantrasyonlardaki Cr <sup>+6</sup> ve Zn <sup>+2</sup> ' nin R ve %I Değerleri.....	52



## 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 yanı sıra 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 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, hidroflorik 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 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. 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). Madoni ve diğ. (1996) 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 ve diğ. 1999). Benzer şekilde, Dalzell ve diğ. (2002) ve Gutierrez ve diğ. (2002) tarafından yapılan araştırmalarda da  $Cr^{+6}$  ve  $Zn^{+2}$ ' nin aktif çamur prosesinde toksik etkiler meydana getirdiği ve biyolojik aktiviteyi düşürdüğü saptanmıştır.

Biyolojik arıtmada ve özellikle metal gideriminde etkili olan klasik aktif çamur sistemlerinde metallerin farklı konsantrasyonlarının etkilerini belirlemek, bu sistemlerin sağlıklı bir şekilde işletilmesi açısından oldukça önemlidir. Aktif çamur sistemlerine gelen atıksudaki metal konsantrasyonlarının klasik aktif çamuru ne oranda etkileyeceğini belirlemek için son zamanlarda respirometrik yöntemler oldukça sık bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır. Klasik aktif çamur sistemine yüksek maliyet gerektirmeden ilave edilen aerobik seçiciler sayesinde, ülkemizde geniş kullanım alanına sahip olan klasik aktif çamur sistemlerinin ağır metal toksisitelerine karşı mukavemetini arttırarak, çalışma verimi yükseltilebilir. Türkiye'de ve özellikle Bursa'daki otomotiv, metal, deri ve tekstil endüstrisinden kaynaklanan atıksuların arıtımı için bu tip bir sistemin yararlı olacağı düşünülmektedir. Bu amaçla laboratuvar ölçekli klasik ve aerobik seçicili iki aktif çamur sistemi dizayn edilmiş ve sürekli işletilmiştir. Çalışmada geniş bir kullanım alanına sahip olan  $Cr^{+6}$  ve  $Zn^{+2}$ ' nin farklı konsantrasyonları incelenmiştir. Ağır metallerin işletmeyi ve arıtma verimini olumsuz etkilediği literatür araştırmasında görülmüştür. Bu çalışmada metallerin hali hazırda kullanılmakta olan sürekli sistemlerde nasıl bir etki yaratacağını belirlemek ve aerobik

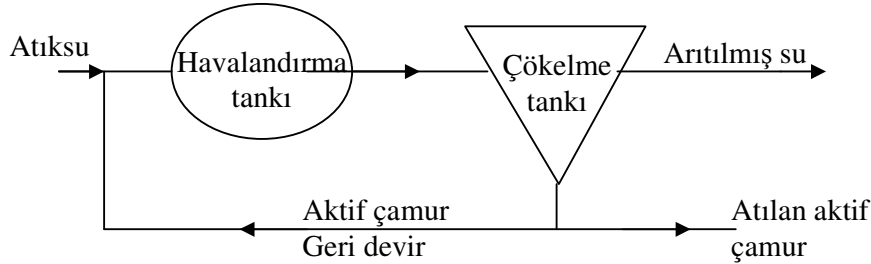
seçicili ile klasik aktif çamur sistemini karşılaştırmak için sistemlerin OTH' da meydana getirdikleri değişim ile  $IC_{50}$  değerleri saptanmış ve aktif çamurlarda bu iki metalin toksik etkileri belirlenmiştir.

## 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

### 2.1. Aktif Çamur Prosesi

Aktif çamur süreci; arıtımı gerçekleştiren mikroorganizmaların askıda büyüme özelliklerine sahip olduğu ve atıksuların arıtılmasında kullanılan en yaygın biyolojik arıtma yöntemlerinden biridir. Bu yöntem, atıksuların bünyesindeki organik maddelerin aerobik bir ortamda biyokimyasal yollarla ayrışması esasına dayanır. Biyolojik ayrıştırma, ortamda bulunan ve aktif çamur adı verilen mikroorganizmalar topluluğu tarafından gerçekleştirilir. Ayrışma esnasında organik artıkların bir kısmı mikroorganizmaların enerji ihtiyacını karşılamak üzere oksitlenirken kalan kısmı yeni hücrelerin oluşumunda kullanılır (Tünay,1978).

Aktif çamur sistemleri, geri devirli ve geri devirsiz olarak işletilebilir. İstenen arıtma verimini sağlayabilmek için geri devirli sistemler tercih edilmektedir. Şekil 2.1' de tipik bir geri devirli aktif çamur sistemi verilmiştir (Kestioğlu, 2001).



Şekil 2.1. Aktif Çamur Prosesi

Şekil.2.1 de şematik olarak özetlendiği gibi uygulamada, atıksular, içinde aktif çamur bulunan ve sürekli olarak havalandırılan bir tanka alınır. Atıksu tankta aktif çamurla karışarak belli bir süre kalır. Bu sürede atıksu içindeki organik maddeler aktif çamur tarafından ayrıştırılır. Daha sonra karışım bir çökeltme tankına alınır. Burada

aktif çamur çökerek, arınmış sudan ayrılır. Çöken çamurun bir kısmı atılırken bir kısmı geri devirle havalandırma tankına verilir (Tünay,1978).

## 2.2. Aktif Çamur Prosesinin Gelişimi

Evsel atıksuların havalandırma suretiyle kısmen temizlenebildikleri 19. yüzyıl sonlarında bilinmekteydi. Bu kavramın bir arıtma prosesi olarak düzenlenerek kullanılması ilk Arden ve Lockett (1914) tarafından İngiltere’de gerçekleştirilmiştir (Sawyer,1965). Bu araştırmacılar atıksuları kesikli sistemde belirli süreler havalandırmış ve sonuçta meydana gelen çökeltiyi daha önceki çalışmaların aksine atmayıp sistem içinde tutarak daha iyi bir sonuç elde edildiğini görmüşlerdir. Oluşan çökeltinin bir mikroorganizmalar topluluğundan meydana geldiği ve arıtma süresinin bu topluluğun artması ile kısaldığı saptanmıştır. Arden ve Lockett (1914) tarafından gözlenen bu biyolojik çökeltiyeye aktif çamur adı verilmiştir.

Bu çalışmanın başarılı sonuçlar vermesi üzerine kesikli sistemler üzerinde laboratuvar deneylerinden yararlanılmıştır. Bu deneyler sonucu gelecekteki tesislerin kuruluş ve geliştirilmesine esas olacak ilk dizayn parametreleri geliştirilmeye başlanmıştır. Bu amaçla ilk olarak havalandırmayla ilgili bir parametre elde edilmiştir. Arden ve Lockett Manchester (1914) yaptıkları çalışmada atıksuyun yeterince arıtılabilmesi için 6-9 saat süre ile havalandırılması gerektiği sonucuna varmışlardır. Illinois (A.B.D.) de yapılan benzer çalışmada havalandırma süresi 6 saat seçilmiştir. Aynı çalışmada uzun yıllar bir dizayn parametresi olarak kullanılan, birim çamur hacmine verilecek hava miktarı 100-150 lhava/1atıksu olarak bulunmuştur. Alınan başarılı sonuçlar üzerine prosesin uygulanabilmesine yönelik çalışmalara başlanılmıştır. Bunun için ilk adım, prosesin sürekli bir sistemde denenmesi olmuştur. İlk sürekli sistemler 1917 yılında İngiltere ve A B.D. de işletmeye açılmıştır. Bu tesislerin verimli çalışmaları sonucu daha geniş çapta aktif çamur tesisleri kurulmuştur (Tünay, 1978).

Başlangıçta oldukça verimli olan tesislerde, arıtılmakta olan atıksuların gerek debilerinin hesaplanan değerlerin üstüne çıkması, gerekse ekonomik koşullar ve endüstriyel gelişme nedeniyle özelliklerinin değişmesi sonucunda, çeşitli sorunlarla karşılaşılmaya başlanılmıştır. Tesislerin işletilmesi ve proses verimiyle ilgili başlıca sorunlar; aktif çamurun kabarması (bulking) sonucu, kötü çökeltme karakteristikleri göstermesi ve

verilen oksijenin miktarının ve havalandırma tankına dağıtımının yetersizliğidir (Orhon, 1971). Bunların giderilmesi için dizayn kriterleri yeniden gözden geçirilmeye ve karşılaşılan çeşitli durumlar için proses değişimleri araştırılmaya başlanmıştır. Bu araştırmalarda, prosesin çalışmasında artık önemi iyice anlaşılmış olan aktif çamur konsantrasyonu, buna bağlı olarak havalandırma esasları, gelen atıksuyun kalitesi, aktif çamur topluluğunun özellikleri esas alınmıştır. Bu modifikasyonlar genellikle atıksu karakteristiğine, gerekli arıtma verimine, işletme şartlarına, inşa maliyeti, yeri ve işletme ekonomisine bağlı olarak çıkarılmıştır. Başlıca geliştirilen proses değişimleri aşağıda verilmiştir (Tchobanoglous ve Burton, 1991).

### **2.2.1 Klasik Aktif Çamur Sistemi**

Havalandırma tankı, çökeltim tankı ve geri devir hattından meydana gelir. Yukarıda bu sisteme ayrıntılı olarak değinilmiştir (Tchobanoglous ve Burton, 1991).

### **2.2.2 Sürekli Akımlı ve Tam Karışım Tanklar**

İdeal bir tam karışım ve havalandırma sağlamaya yönelik dizayn edilmiştir. Bu tip sistemlerde çökeltmiş su ve geri devir çamuru havalandırma tankına birkaç noktadan verilir. Havalandırma tankına gelen organik yük ve oksijen ihtiyacı bir uçtan diğer uca üniformdur (Tchobanoglous ve Burton, 1991).

### **2.2.3 Kademeli Havalandırma**

Bu sistemlerde, F/M oranını üniform hale getirmek amacıyla, havalandırma tankı dört veya daha fazla paralel bölüme ayrılmıştır. Her kanal ayrı kademe olup birkaç kademe seri olarak birbirine bağlanmıştır. İlk kademeye çökeltmiş atıksu ile geri devir çamuru birlikte verilir, ancak istenirse birinci kademe sadece geri devir çamurunun havalandırılmasına ayrılır ve atıksu girişi diğer kademelerde tatbik edilir, işletmenin değişen şartlara daha kolay adapte edilebilmesi de bu sistemin üstünlüğünü teşkil eder. Atıksuyun birçok noktadan tanka verilmesi, aktif çamurun atıksuya adaptasyonunu ve içindeki organik kirleticilerin tüketim verimini artırır. Bu sebeple, kısa bekletme sürelerinde nispeten daha fazla çözünmüş organik maddenin giderimi sağlanmış olur.

Böylece, havalandırma havuzunun birim hacim başına, daha fazla BOİ yüklerinin verilmesi mümkün olur (Tchobanoglous ve Burton, 1991).

#### **2.2.4 Saf Oksijenle Havalandırılan Sistemler**

Aktif çamur sistemlerinde saf oksijen kullanımı, oksijen transferi için daha düşük enerji gerektirmesi ve daha iyi bir aktif çamur biyokinetiği meydana getirmesinden dolayı daha çok tercih edilir. Havalandırma tanklarının üzeri kapalı olup arıtım sürecinde oluşan CO<sub>2</sub> ve N<sub>2</sub> gazları için çıkış bölümü mevcuttur. Sisteme verilen saf oksijen bakteriyel faaliyeti hızlandırdığı için çamur oluşumunu azaltır. İnşa malzemesi seçilirken, saf oksijenin havadan daha korozif olduğu, yağ ve gres ile daha çabuk reaksiyona girdiği göz önünde bulundurulmalıdır (Tchobanoglous ve Burton, 1991).

#### **2.2.5 Modifiye Havalandırılmalı Tanklar**

Genellikle kısmi arıtma amacıyla kullanılırlar. 0,5 ile 2,0 saat arasında değişen çok kısa bekletme sürelerine sahiptirler. Oksijen gereksinimleri düşük ancak oluşan çamur miktarı yüksektir. Hidrolik ve organik yüklemdeki salınlara oldukça duyarlı olup yüksek kalitede çıkış suyu temini sağlayamazlar (Tchobanoglous ve Burton, 1991).

#### **2.2.6 Kontakt Stabilizasyon Tankları**

Klasik aktif çamur sistemlerinde giderim, iki fazda gerçekleşir. Birinci fazda 20-40 dakikalık bir bekletme zamanı içinde absorpsiyon mekanizması ile atıksudaki organik maddelerin çoğu aktif çamur içine alınır, ikinci fazda ise absorplanan organik maddeler metabolik olarak tüketilirler. Kontakt stabilizasyon sistemlerinde bu iki faz birbirinden ayrılır. Bu sistemde ön çökeltimden çıkan atıksu, geri devir çamuru ile karıştırılıp kontakt tankında 30-90 dakika havalandırılır. Bu sırada, organik maddeler, çamur yumakları tarafından absorplanır. Son çökeltimden alınan karışım çöktürüldükten sonra çöken çamur 3-6 saat çamur havalandırma tankında havalandırılır. Bu sırada absorplanan organik maddeler parçalanır. Bu sistemlerde havalandırma için gerekli hacim klasik sistemdekilere göre daha azdır (Tchobanoglous ve Burton, 1991).

### 2.2.7 Uzun Havalandırılmalı Sistemler

Bu tip sistemlerde atıksu doğrudan havalandırma tankına alınır ve uzun bekletme süresince havalandırılır. Organik yüklemenin yüksek olduğu durumlarda ve gündüz saatlerinde oksijen gereksinimi artmaktadır. Bunun temini için havalandırma süresi yüksek tutulur. Buna bağlı olarak nitrifikasyon da gerçekleşebilir (Tchobanoglous ve Burton, 1991).

### 2.2.8 Oksidasyon Hendeği

Oksidasyon hendekleri esas itibariyle uzun havalandırılmalı sistemlere benzerler. 1-1,5 m derinliğe sahip olan bu hendekler genellikle halka şeklinde kanallardan meydana gelirler. Kessner fırçasından ibaret olan bir rotor sayesinde havalandırma ve atıksu devri sağlanır. Bu sistemlerde düşey olarak monte edilmiş mekanik havalandırıcılar, oksijen teminini sağlamak ve havalandırma kanallarında çökelmeye mani olmak amacıyla yeterli bir yatay hızı sağlamak için kullanılır. Sisteme ilave edilen son çökeltim havuzu sayesinde çökeltilmiş katı maddeler havalandırma hendeklerine geri devrettirilir. Atılan fazla çamur, genellikle kum yataklarında drene edilerek uzaklaştırılır (Tchobanoglous ve Burton, 1991).

### 2.3. Aktif Çamur Prosesinin Mikrobiyolojisi

Aktif çamur sistemleri biyolojik proseslere dayandıkları için, reaksiyonu gerçekleştiren mikroorganizmaların çeşitleri, miktarları ve canlılık durumlarının da bilinmesi gerekir. Atıksuların biyolojik olarak verimli bir şekilde arıtılması, aslında bu mikroorganizmaların atıksu içerisindeki kirletici organik maddeleri verimli bir şekilde parçalayarak yeni hücreler meydana getirmesini ifade eder. Bu mikroorganizmalardan en önemlileri bakterilerdir. Bakteriler, canlılıklarını sürdürebilmek için gereksinim duydukları enerjiyi organik maddeleri parçalayarak temin ederler. Bunu gerçekleştirirken N, P, S ve iz elementlerden yararlanırlar. Bu oksidasyon reaksiyonu sonunda büyük miktarda yeni hücre açığa çıkarken, düşük miktarda da  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  ve  $\text{CO}_2$  gibi düşük enerjili bileşikler meydana gelir.



Genelde aktif çamur kültüründe bakteriler, mantarlar, protozoalar ve rotiferler bulunur. Bu mikroorganizmaların her biri hem atıksuyun özellikleri hem de aktif çamur prosesinin verimi ve işletme süreci hakkında bilgi verir. Çünkü aktif çamur içinde bulunan bakteri türleri atıksuyun karakterizasyonuna ve çevre şartlarına bağlı olarak baskın hale geçerler (Wanner, 1994).

### 2.3.1 Bakteriler

Aktif çamur sistemlerinde biyolojik arıtımı sağlayan en önemli mikroorganizmalardır. Bunlar prokaryotik yapıdadırlar. Aktif çamur sistemlerindeki bakteriler, 1 µm'den 100 µm'ye kadar çeşitli çaplarda ve 300'den fazla türde bulunabilmektedirler. Küresel, düz, çubuk ve spiral şeklinde bulunabilirler. Bazı bakteriler kapsül denilen jelatine benzer bir madde salgırlar. Farklı şekillerde sınıflandırılabilirler, ancak en ayırt edici sınıflandırma, bakterilerin metabolik özelliklerine göre yapılan sınıflandırmadır. Tablo 2.1'de aktif çamurdaki mikroorganizmaların metabolik sınıflandırması yapılmıştır (Wanner, 1994).

Floklar içinde genelde bulunan bakteri türleri arasında *Zoogloea*, *Pseudomonas*, *Flavobacterium*, *Alcaligenes*, *Bacillus*, *Achromobacter*, *Corynebacterium*, *Comomonas*, *Brevibacterium*, *Acinetobacter* ve filamentli bakterilerden *Nocardia*, *Sphaerotilus*, *Beggiatoa* ve *Vitroscilla* örnek gösterilebilir (Tchobanoglous ve Burton, 1991).

Tablo 2.1. Aktif çamurdaki mikroorganizmaların metabolik grupları

Metabolizma	Gereken Karbon Şekli	Enerji Kaynağı	Elektron Alıcısı	Büyüme Şekli
Organotrof	Organik	Oksik Oksidasyon	O <sub>2</sub>	FY,Fil
Anaerobik Fermantasyon	Organik	Fermantasyon	Org.Karbon	FY
Dcnitrifikasyon	Organik	Anoksik Oksidasyon	NO <sub>3</sub> -N	FY,Fil
Nitrifikasyon	İnorganik	Oksik Oksidasyon	O <sub>2</sub>	Bağlı
Polifosfat kullanan	Organik	PP ve OSP	O <sub>2</sub>	Kümeli,Fil
Kükürt Oksitleyenler	İnorganik	Oksik Oksidasyon	O <sub>2</sub>	FY,Fil
Sülfat İndirgeyiciler	Organik	Anaerobik Oksidasyon	SO <sub>4</sub>	FY

PP: Polifosfat OSP: Organik Depolama Ürünü FY: Flok yapıcı Fil: Filamentli

KAYNAK: Wanner, 1994. p: 53

### 2.3.2 Mantarlar

Mantarlar, aktif çamur sistemlerinde genellikle görülmezler. Ancak bazı filamentli mantarlara rastlanabilmektedir. Mantarlar, düşük pH ve toksisitede, nutrient eksikliği olan atıksularda ortaya çıkabilirler. Aktif çamur sistemlerinde bulunan baskın mantar türleri arasında *Geotrichum*, *Penicillium*, *Cephalosporium* ve *Alternari* gösterilebilir (Bitton, 1994).

### 2.3.3 Protozoalar

Aktif çamur kültüründeki bakterilerle beslenen protozoalar, bakterilerden çok daha büyük yapıda olup aktif çamur sistemlerinde genellikle yaygın olarak bulunurlar. Silli, kamçılı ve *Rhizopoda* olmak üzere üç tipe sahiptirler. Kamçılı protozoalar genellikle kloroplast içerirler ve fotosentez yaparlar. *Euglena*, *Volvox* ve *Dicomonas* bu gruba girerler. Siliatlar arıtma ünitelerinde en fazla rastlanan protozoa türlerindedir (Bitton, 1994).

### 2.3.4 Rotiferler

Boyutları 100 µm'den 500 µm'ye kadar değişebilen çok hücreli mikroorganizmalardır. Rotiferler, aktif çamur sistemlerinde *Bdelloidea* (*Philodina*, *Habrotcocha*) ve *Monoganonta* (*Lecaue*, *Notommata*) gibi iki türde bulunmaktadır. Genelde askıdaki bakterilerin giderimine yardımcı olmakla birlikte flok oluşumuna katkıda bulunurlar (Bitton, 1994). *Sarcodina*, kamçılı *protozoa*, serbest yüzen silli *protozoa*, tutunmuş silli *protozoa* ve *rotifer* aktif çamur sisteminin veriminin göstergesi olarak kullanılan belli başlı mikroorganizmalardır (Cindoruk, 2000).

## 2.4. Biyolojik Seçiciler

Biyolojik seçiciler, filamentli mikroorganizmaları kontrol altına almak için, kesikli arıtma sistemleri veya piston akımlı sistemler yerine kullanılır. Genellikle flok yapıcı mikroorganizmaları filamentli mikroorganizmalara karşı baskın hale getirmeyi amaçlayan ve havalandırma havuzlarından önce dizayn edilen küçük proses konfigürasyonlarıdır. Genellikle 3 tip biyolojik seçici kullanılır (Bitton, 1994).

### 2.4.1 Anoksik Seçiciler

Anoksik ortam, oksijenin bulunmadığı fakat elektron alıcısı olarak nitrat veya nitritin mevcut olduğu ortamı ifade eder. Nitrat veya Nitrit'i elektron alıcısı olarak kullanma yeteneğine sahip olan flok yapıcı mikroorganizmalar, anoksik seçicilerde bu yetenekten yoksun olan filamentli mikroorganizmalara karşı baskın hale gelirler. Anoksik seçiciler, filamentli mikroorganizmalardan "*Nocardia*" üzerinde etkili olmuştur (Jenkins ve diğ., 1993).

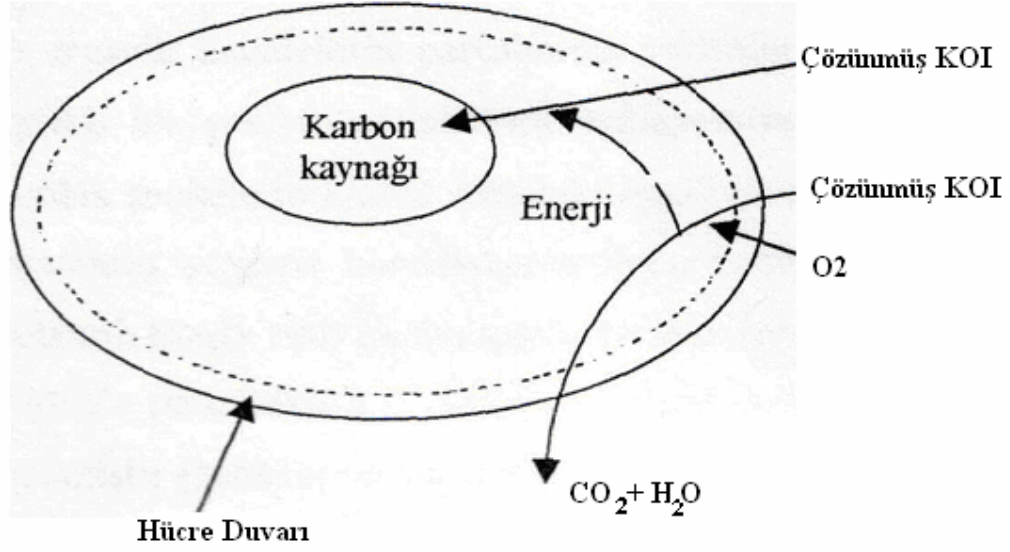
### 2.4.2 Anaerobik Seçiciler

Anaerobik ortam hem oksijenin hem de elektron alıcısı olarak Nitrat veya Nitritin bulunmadığı ortamdır. Flok yapıcı mikroorganizmalar polifosfatları kullanma yeteneğine sahiptirler. Anaerobik şartlara maruz bırakılan flok yapıcı mikroorganizmalar polifosfatları depolarlar ve bunları çözünür organik substrata dönüştürerek enerji gereksinimlerini karşılarlar. Yüksek enerjili içsel olarak depolanmış fosfatların hidrolizi ile ortafosfatlar serbest kalır. Bu özelliklerden yoksun olan filamentli mikroorganizmalar anaerobik seçicide etkisiz hale gelirler (Örn: *S.Natcms*, *Tip 021N*) (Jenkins ve diğ., 1993).

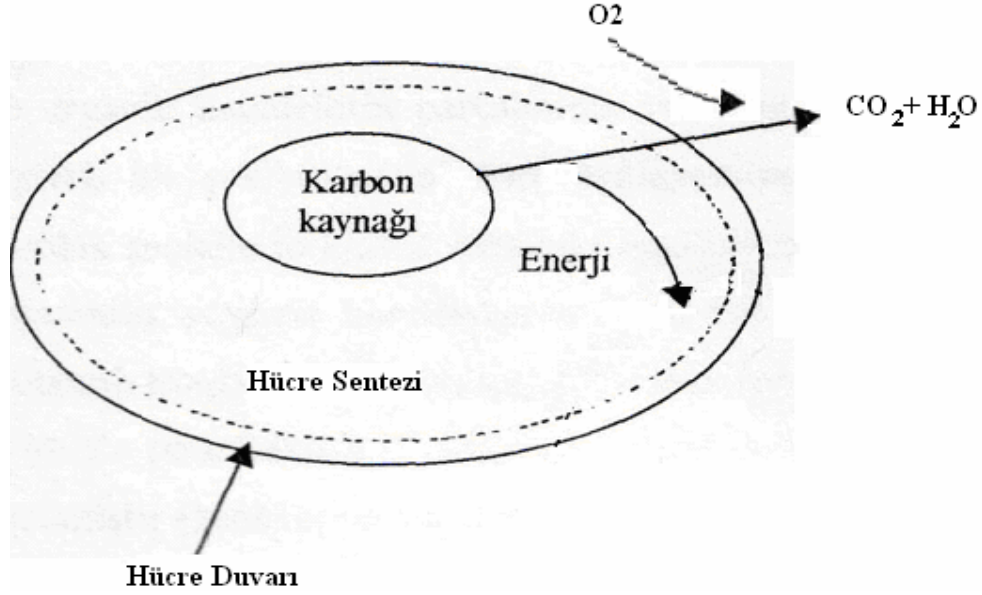
### 2.4.3 Aerobik Seçiciler

Aktif çamur kültürü, ilk önce besleneceği daha sonra da açlığa bırakılacağı çevresel şartlara maruz bırakıldığı zaman, ilk önce hızlı bir şekilde substratı alır ve depolar. Daha sonra açlığa maruz kaldığı durumlarda, depoladığı substratı enerji gereksinimi için kullanır. Şekil 2.2.'de aerobik seçicili sistemde organik maddenin nasıl kullanıldığı basit bir şekilde şematize edilmiştir. Aktif çamur kültürü bu yeteneği, doldur-boşalt sistemlerde veya seçicili sistemlerde kazanır (Jenkins ve diğ., 1993).

### Aerobik seçiciler



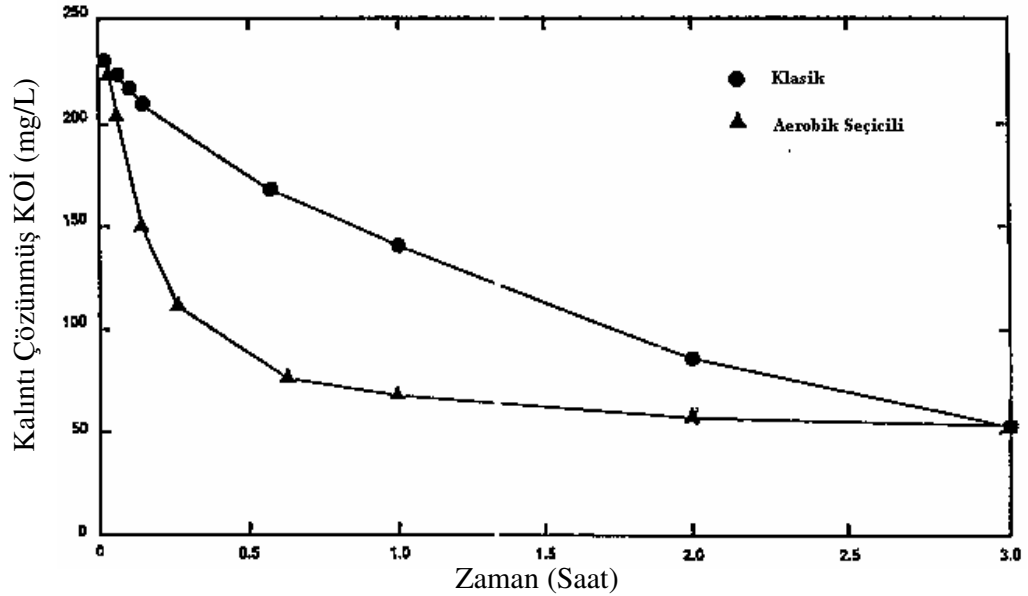
### Havalandırma Tankı



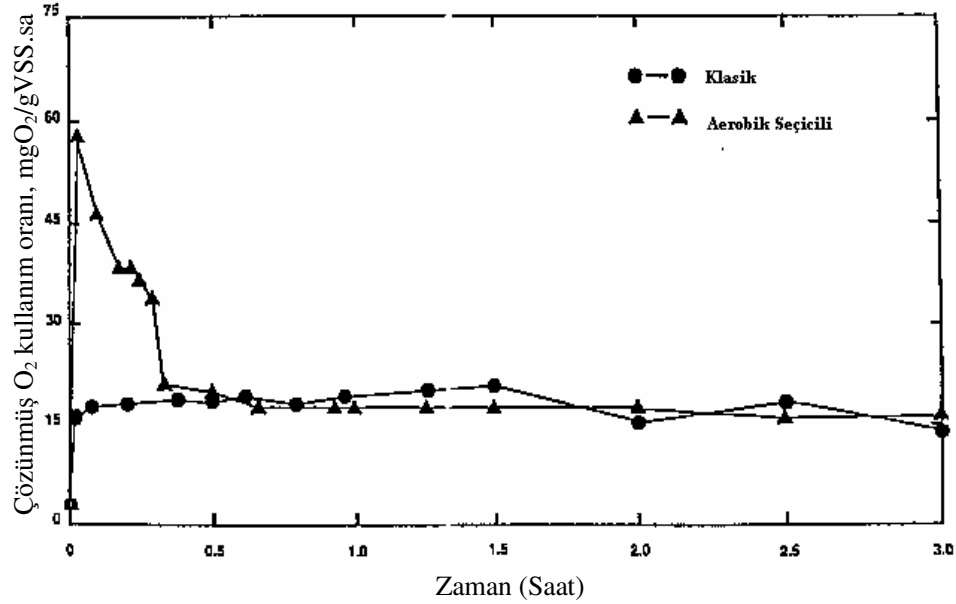
Şekil 2.2. Aerobik Seçicilerde Organik madde kullanımı (Jenkins ve diğ., 1993).

Çözünmüş KOİ nin depolanması için enerjiye ihtiyaç vardır. Aerobik ve anoksik şartlar altında çözünmüş KOİ'nin bir kısmının oksidasyonu ile bu enerji sağlanır (Prendl ve KroiB, 1998).

Çözünmüş substratı alıp depolama özelliği, seçicilerin, flok yapıcı mikroorganizmalar ile filamentli mikroorganizmalar üzerindeki farklı etkilerinin temelini teşkil eder. Seçicilerin bir çeşidi olan aerobik seçiciler içinde, flok yapıcı mikroorganizmalar filamentli mikroorganizmalardan çok daha hızlı ve verimli bir şekilde çözünmüş substratı kullanıp depolayabilirler. Bu da aktif çamur sistemlerinin en yaygın problemlerinden biri olan filamentli şişkin çamurun ortadan kaldırılmasında büyük rol oynamaktadır. Aerobik seçiciler, iyi çökelebilen flok oluşumunu sağlayarak ve organik maddelerin parçalanma verimini arttırarak aktif çamur sistemlerinin daha verimli bir şekilde çalışmasını sağlayabilmektedir. Şekil 2.3' de aerobik seçicilerin klasik sistemler üzerindeki etkisi gösterilmiştir Şekil 2.3'de kalıntı çözünmüş substrat konsantrasyonunun (çözünmüş KOİ nin) aerobik seçicili ve tam karışimli klasik aktif çamur sistemlerinde zamana bağlı değişimi verilirken, van Niekerk (1987)'e göre Şekil 2.4'de çözünmüş oksijen kullanım oranının zamana bağlı değişimi verilmiştir (Jenkins ve diğ. 1993).



Şekil 2.3. Aerobik seçicilerde organik madde kullanımı (Jenkins ve diğ., 1993)



Şekil 2.4. van Nick (1987)'e göre çözünmüş O<sub>2</sub> kullanımının zamana bağlı değişimi (Jenkins ve diğ., 1993)

Görüldüğü gibi, aerobik seçicili sistemdeki aktif çamur, çözünmüş KOİ' yi klasik sistemden çok daha çabuk kullanmaktadır. Çözünmüş oksijen kullanım oranının, çözünmüş KOİ' nin giderildiği aerobik seçicilerde arttığı görülmektedir. Aerobik seçicilerde toplam çözünmüş KOİ ve tüketilen çözünmüş oksijen miktarı ölçüldüğünde, çözünmüş KOİ'nin sadece % 10-25' i oranında çözünmüş oksijen tükettiği tespit edilmiştir. Bu sonuca göre, çözültiden ayrılan çözünmüş KOİ' nin tüketilen çözünmüş oksijen nispetinde parçalanmakta, diğer büyük bölümü ise depolanmaktadır (Jenkins ve diğ., 1993).

Aerobik seçicili sistemler, sadece flok yapıcı mikroorganizmaları değil, aynı zamanda çözünmüş substratı hızlı bir şekilde depo edebilen mikroorganizmaları da baskın hale getirir. Dolayısıyla, aerobik seçicilerdeki organizmalar, çözünmüş substratı yüksek miktarda giderme ve depolama kapasitesine sahip olmalıdırlar. Bu özellik, klasik sistemdeki flok yapıcı mikroorganizmalarda mevcut değildir.

Organik substratlar, mikrobiyal hücre içine taşınıp depolama ürünlerine dönüştürüldükleri zaman, bir enerji kaynağı gerekir. Bu enerji substratın bir kısmının oksidasyonu ile sağlanır. Daha önce de belirtildiği gibi seçiciler- aerobik, anoksik ve anaerobik olarak 3 sınıfa ayrılırlar. Aerobik seçicilerin çalışma mekanizması, substratı

hızlı bir şekilde depolama yeteneğine sahip mikroorganizmaların ortaya çıkarılması esasına dayanır (Jenkins ve diğ., 1993).

#### 2.4.4 Aerobik Seçicilerin Dizaynı

Jenkins ve diğ. (1993), iyi bir aerobik seçici dizaynı için bazı kurallara uyulması gerektiğini belirtmişlerdir;

1. Aerobik seçicilerin ilk bölümünde gerekli F/M oranının sağlanması gerekir. (minimum 12 kg KOİ/kgAKM/gün)

2. Aerobik seçiciler, metabolize edilebilir, kolayca taşınabilir ve çözünebilir organik karbonun giderilmesi için yeterli zamanı sağlamalıdır. Ayrıca çözünmüş KOİ'nin teorik olarak yaklaşık %80'inin seçicilerde giderilebilmesi gerekir.

3. Seçicilerdeki boylamsal karışımı azaltma ihtiyacı ve biyokütle karakteristiğinin değişme ihtimalinden dolayı, aerobik seçiciler birkaç bölmeden oluşturulmalıdır. Genellikle 3 bölmeli aerobik seçiciler kullanılır. Bu bölmeler de, aşağıdaki yüklemeler göz önünde bulundurularak boyutlandırılmalıdır:

Birinci bölme	:	12 kg KOİ/kgMLSS/gün
İkinci bölme	:	6 kg KOİ/kgMLSS/gün
Üçüncü bölme	:	3 kg KOİ/kgMLSS/gün

4. Aerobik seçicilerdeki çözünmüş oksijen konsantrasyonu tipik olarak KOİ'nin %15-25'i oranında temin edilmelidir. Minimum 1-2 mg/l olması gerekmektedir.

Prendl ve Kroiß (1998) yaptıkları çalışmada, çözünebilir substratın büyük kısmının aerobik seçicilerde giderilmesi gerektiğini ve bunun için de yeterli zamanın sağlanması gerektiğini belirtmişlerdir. Seçici dizaynı yapılırken de aşağıdaki denklemi kullanarak gerekli minimum seçici hacmini hesaplamışlardır;

$$V_{sel} = [Q_{inf} * S_{S_{inf}}] / [MLVSS_{sel} * q_{min(Ss,OUR)}] \quad (2.1)$$

$V_{sel}$  : gerekli seçici hacmi (m<sup>3</sup>)

$Q_{inf}$  : giriş atıksu debisi ( $m^3/sa$ )

$SS_{inf}$  : çözülmüş ve parçalanabilir giriş substrat miktarı ( $gKOİ/m^3$ )

$MLVSS_{sel}$  : seçici uçucu askıda katı made konsantrasyonu ( $kg/m^3$ )

$q_{min}(Ss,OTH)$ : seçicilerdeki oksijen kapasitesi ve parçalanabilir substrat konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak belirlenen minimum spesifik substrat giderim oranı ( $kgKOİ/kg.MLVSS.sa$ )

$q_{min}$  oranı, sadece seçicilere ve atıksuya adapte olmuş aktif çamurlarda, aerobik seçicileri boyutlandırmak için kullanılır. Bu sınırlama, var olan bir seçicinin çalışma şartlarını optimum hale getirmek için yada pilot ölçekli seçicili sistemlerde uygulanır ve 0,2' den küçük tutulmamalıdır. Bununla birlikte, seçiciler birkaç bölmeye ayrılırlarsa daha verimli çalışırlar. Çoğu durumda seçicilerin dizaynında, seçici 2 veya 4 basamaklı ve hidrolik bekleme süresi (giriş ve çamur geri devrine bağlı) 10-30 dakika olur (Prendl ve Kroiß, 1998). Prendl ve Kroiß (1998), seçicilerde, substrat gideriminin temel sebebinin depolama olduğunu, depolama kapasitesinin çamur yaşıyla ilişkili olduğunu ve depolanan substratın havalandırma tankında giderildiğini belirtmişlerdir.

## 2.5. Aktif Çamur Sistemlerinde Toksikite ve Toksikite Türleri

Çevre mühendisliğinde incelendiği şekli ile biyolojik yaşam, mikroorganizmaların yaşam faaliyetlerine eşdeğerdir. Bu faaliyetler; gelişim, enerji temini gibi başlıca bir dizi biyokimyasal reaksiyondan oluşmaktadır. Meydana gelen biyokimyasal reaksiyonlar, organizmanın yaşadığı ortamdaki koşullara bağımlı olarak cereyan ederler.

Biyolojik gelişmelerin izlendiği ortamlarda en önemli faktörler, belli çevresel koşullarda bu ortamlarda bulunan besin ve enerji kaynaklarının konsantrasyonları olarak kabul edilirler (Pernetti ve diğ., 2003). Bu kavram çevresel koşulların normal mertebelerinin değişmemesi ya da toksik etki gösterebilecek maddelerin ortamda bulunmaması halinde geçerli olur. Aksi halde toksik maddeler en az besin ve enerji kaynakları kadar biyolojik gelişmede etkili olurlar (Patterson ve diğ., 1969). Endüstriyel atık sular biyolojik olarak parçalanamayan organik ve inorganik içeriklerinin azaltılması için gönderildikleri kimyasal arıtmanın ardından biyolojik arıtma sistemine alınır. Yine



de bu bileşiklerin iz konsantrasyonları kimyasal arıtmadan sonra biyolojik reaktörlere ulaşabilmektedir (Chua ve diğ.,1999).

Mikroorganizmalar arasındaki yapısal farklılıklar dolayısıyla her tür mikroorganizmanın belli bir toksik madde karşısındaki davranışı farklı olmaktadır. Örneğin, belirli bir tür toksik madde bazı türlerin yaşamlarını tamamen durdurmakta iken, diğer türler üzerinde pek az etki etmekte veya hiç etki göstermemektedir. Bundan başka, mikroorganizmaların toksik maddeler karşısındaki davranışı toksik madde konsantrasyonuna bağlı olabildiği gibi, toksisite derecesi ortamdaki koşullardan (besin maddesi konsantrasyonu v.b.) etkilenmektedir. Tüm koşulların aynı kalması halinde dahi, aynı mikroorganizma, fizyolojik durumuna (beslenme, solunum) bağlı olarak belirli konsantrasyondaki bir toksik maddeden farklı şekil ve derecelerde etkilenmektedir (Haldene, 1965). Toksisite mekanizmasının karmaşık olması, toksisitenin ölçülmesi ve değerlendirilmesinde bir çok zorluklar doğurmaktadır, toksisitenin ölçülmesinde çoğu zaman farklı teknikler kullanılması sonuçların karşılaştırılmasını ve dolayısıyla genel bir sonuç çıkartılmasını zorlaştırmaktadır (Wong ve diğ.,1996).

Biyokimyasal reaksiyonların toksisitesinde, reaksiyonları katalizleyen enzimlerin aktivitelerini düşürmesi veya hücre duvarının geçirgenliğini değiştirmesi ile toksisite ortaya çıkmaktadır. Enzim üzerindeki aktif bölgelere tersinir veya tersinir olmayan bir şekilde bağlanan toksik maddeler enzim üzerindeki bu aktif bölgeleri pasifleştirmekte, bir başka deyişle enzimin substrat ile yapacağı komplekse engel olmaktadır. Toksik maddeler enzim aktivitesine etki ettiği gibi benzer şekilde mikroorganizmanın substrat giderimine de etki eder. Biyolojik ayrışmayı etkileyen; Rekabetli, Rekabetsiz ve Sınırlı Rekabetli olmak üzere en yaygın olarak bilinen 3 tür inhibisyon şekli mevcuttur (Seçkin, 1993).

a) Rekabetli İnhibisyon: Toksik maddenin enzim ile tersinir olarak yaptığı komplekste, toksik madde enzim üzerindeki aktif bölge ile az veya çok gevşek olarak birleşmektedir. Bu durumda toksik madde, substrat ile, aynı aktif bölge için rekabet halindedir. Reaksiyon hızı, toksik madde konsantrasyonuna substrat konsantrasyonuna ve toksik madde ile substratın enzim üzerindeki aktif bölgelere olan göreceli ilgilerine bağlıdır. Bu durum Michaelis-Menten denkleminde  $K_m$ ' nin  $(1 + I/K_i)$  kadar artması ile

reaksiyon hızının düşmesi sonucunu doğurmaktadır. Yarışan inhibisyon için kinetik denklem;

$$v = V [S] / K_m (1 + I/K_i) + [S]$$

ile verilmektedir.

I : Toksik madde konsantrasyonu

K<sub>i</sub> : Dissosiyasyon sabiti (Seçkin, 1993).

b) Rekabetsiz inhibisyon; Bu toksisite türünde, toksik madde enzim üzerindeki aktif bölge ile tersinir olmayan kuvvetli bir bölge oluşturmakta ve substratın enzim üzerindeki bağlanma bölgelerini kapatmaktadır. Buna bağlı olarak substrat konsantrasyonu toksisite derecesini etkilememektedir. Rekabetsiz inhibisyon için kinetik denklem

$$v = V [(K_i / K_i + I) [S] / K_m] + [S]$$

ile verilmektedir.

Toksisite derecesi, toksik madde konsantrasyonu, [I] ve K<sub>i</sub>' ye bağlı olarak değişmekte ve [I]/K<sub>i</sub> oranı arttıkça toksik etkisi artmaktadır (Seçkin, 1993).

c) Sınırlı Rekabetli inhibisyon; Bu toksisite türünde ise, toksik madde ve substrat özel enzim türlerini seçerek ayrı ayrı enzimler üzerinde kompleks oluşturmaktadır. Serbest enzim üzerinde toksik madde ve substrat arasında doğrudan bir rekabet olmakta, bu durumda artan toksik madde konsantrasyonları ile yalnızca 1/μ ekseninde kesim noktaları artmaktadır. Bu toksisite türü için tam bir matematik model ifade edilmemiştir (Seçkin, 1993).

Biyokimyasal reaksiyonlarda toksisite ile ilgili olarak ilk çalışmalar 19. yüzyıl başlarında biyokimya ve enzim kimyası ile ilgili araştırmacılar tarafından başlatılmış ve toksisite ile ilgili çeşitli modeller geliştirilmiştir (Haldene, 1965). 1950 yılına kadar yapılan çalışmalarda organik ve anorganik birçok bileşiğin biyolojik artmaya zararlı etkileri gözlenmiş ancak bu etkilerin değerlendirilmesi ve nedenlerinin araştırılması

yolunda pek az çalışma yapılmıştır. Daha sonra, çalışmalar atıksularda oldukça sık rastlanan ve önemli zehirli etkisi olan ağır metal iyonları üzerinde yoğunlaştırılmıştır (Haldene, 1965).

Metal kaplama ve metal işleme, plastik, boya endüstrisi atık suları ağırlıklı olarak ağır metal (Chua ve diğ.,1999), deri endüstrisi atık suları krom, sülfat ve biyolojik olarak parçalanamayan organik içerik (Ram ve diğ.,1999), kağıt endüstrisi atık suları tuz ve parçalanabilir organik içerik, pestisid üretiminden gelen atık sular atık organik içerik bulundurmaktadır (Archibald ve diğ.,2001). Buradan sonuçla atık suyun inorganik ve organik madde içeriğinin meydana getirdiği toksisitenin etkilerine bağlı olarak aktif çamurda hücresel metabolizmada deformasyon ve arıtma veriminde azalma tespit edilmiştir (Battistoni ve diğ., 1993; Zarnovsky, 1994; Madoni ve diğ.,1999).

Yapılan araştırmalar neticesinde aktif çamurda ayrıca inorganik ve organik olmak üzere iki tür toksisiteden bahsedilmektedir (Pernetti,M. ve diğ.,2003).

### 2.5.1. Organik Toksikite

Atıksu arıtma tesisindeki organik toksikler için iki konu üzerinde durulur.

1. Atıksu arıtma tesisindeki organik toksiklerin biyolojik parçalanması; Ksenobiyotik organik bileşikler (XOC)' in CO<sub>2</sub> e minarilize edilmesi arzu edilir.
2. Atıksu arıtma organizmalarına ksenobiyotiklerin toksisitesi; Nitrifikasyon ve metan üretimindeki inhibisyon veya biyojenik organik bileşiklerin giderimindeki azalmadır.

Atıksu arıtma sistemlerine fenolik bileşiklerin toksisitesi geniş şekilde araştırılmaktadır. Pentoklorofenol, metanojenik bakterilerin metan üretimi ve ATP sentezini inhibe eder (Eckenfelder ve Englande,1998). Organik bileşiklerin birçoğu aktif çamur içerisinde heterotrofik bakterileri ya da nitrifikasyon bakterilerini inhibe edici eşik konsantrasyonlara sahiptir. İnhibisyon, Monod kinetikleri kullanılarak oluşturulan Haldane bağıntısı ile tanımlanır (Eckenfelder ve Englande,1998).

$$\mu = \frac{\mu_M \cdot S \cdot X_v}{S + K_S + S^2 / K_I} - b \cdot X_d \cdot X_v \quad (2.2)$$

- $K_I$  : Haldane inhibisyon katsayısı  
 $\mu$  : Spesifik çoğalma hızı  
 $\mu_{max}$  : Maksimum çoğalma hızı  
 $b$  : Spesifik biyokütle bozunma oranı  
 $X_v$  : Aktif hücre konsantrasyonu (Watkin ve Eckenfelder,1984).

İnhibisyonun mekanizması yukarıdaki gibi tanımlanırken, endüstriyel atık suların hesaplanması için kullanıldığında bazı kısıtlayıcı faktörler söz konusudur. Birçok çalışmada; inhibitör tanımlı değildir, farklı çamur ve substrat içeriği inhibisyona etki eder ve inhibitörler arasında muhtemelen karşılıklı etkilenmeler meydana gelir. İnhibisyon katsayısı ( $K_I$ ), anlaşılması zor spesifik enzim sistemine bağlıdır. Bazı çalışmalarda bu sabitin herhangi bir mikrobiyal popülasyon için verilen etkisel metabolik yollara bağlı olduğu görülmektedir (Watkin ve Eckenfelder, 1994).

## 2.5.2. İnorganik Toksikite

### Metal Toksikitesi

Bazı maddelerin insanlara ve diğer canlılara toksik etkisinin bulunduğu uzun yıllardan beri bilinmektedir. Bunların içinde ağır metaller, özellikle çevresel yönden önemlidir. Bunlar genellikle krom, bakır, demir, kobalt, çinko, kadmiyum, molibden, gümüş, civa ve nikelidir. Toksikiteye sebep olan diğer metaller ise periyodik cetvelin IIIB, IVB ve VB grubundan olan alüminyum, kalay, antimon, kurşun ve bizmuttur. (Gökçay ve Yetiş 1991).

Su ve atıksudaki ağır metaller, faydalı veya toksik bir seviyede bulunabilirler. Metabolik faaliyetler için gerekli olan metal konsantrasyonunun üzerindeki konsantrasyonlar, alıcı ortamlardaki tüm canlıları, bu alıcı ortamlardan faydalanan insan ve diğer canlıları olumsuz yönde etkilemekle beraber içme suyu kaynaklarını da tehdit etmektedir. Ağır metallerin hem kısa vadedeki akut toksik etkileri hem de uzun vadedeki bünyede birikimleri sonucu oluşturdukları toksik etkiden dolayı kontrol altına alınmaları gerekmektedir. Bu yüzden, birçok ülkede, atıksuların içerdiği ağır metaller, alıcı ortamları korumak amacıyla belirlenen standartların üzerine çıkmayacak şekilde giderilmektedir (Cindoruk, 2000).

Biyolojik arıtma proseslerinde, ağır metallerin aktif çamur mikroorganizmaları üzerinde meydana getirdiği etkiyi ortaya çıkarmak üzere birçok araştırma yapılmıştır. Ancak tüm mikroorganizma türlerinin tam olarak belirlenememesi ve tür sayısının çokluğu toksisite çalışmalarını güçleştirmiştir. Daha önce su ortamında bulunan ağır metallerin sadece toplam konsantrasyonları değerlendirilmekteydi; ancak günümüzde, metal türlerinin kimyasal formlarının, miktarlarından çok daha önemli olduğu ortaya çıkarılmıştır. Ayrıca serbest iyonların sucul yaşama daha yüksek derecede toksik etkide bulunduğu belirlenmiştir. Ancak ortamdaki bazı organik bileşiklerin serbest metal iyonlarıyla bileşik oluşturarak toksik etkiyi azalttığı belirlenmiştir. Bunu da metallerin ilk önce sülfat, karbonat gibi inorganik bileşikler, hümik asit, fülvik asit ve nitrilotriasetik asit gibi organik bileşiklerden oluşan ligantlar tarafından sarılarak diğer kelatlaştırıcı (kompleksleştirici) maddeler olan EDTA ve TRIEN (trietilentetraamin) ile stabil bir kompleks oluşturmasına bağlamışlardır (Kaplan ve diğ. 1987). Metal-ligant kompleksinin oluşumu ve stabilitesi, ligant moleküllerinin iyonlaşma derecesine ve amino, karbonil ve karboksil gibi fonksiyonel gruplarına bağlıdır. Eğer ligant, kelatlaştırıcı karakterde ise oluşan kompleks stabil bir yapı kazanır. Kelatlar, elektron verici en az iki atom içeren ligantlar ile gerçekleşir (Bhattachanyya ve Cheng, 1987). EDTA iyi bir kelatlaştırıcı maddedir. Oksijen ve azot gibi elektron verici atomları içerir. Yaygın olan diğer bir ligant ise TRIEN'dir ve metal katyonlarla çok stabil kompleksler oluşturur. Atıksuda bulunabilecek amonyum, sitrat, tertrat, EDTA vb. çeşitli kompleksleştirici maddeler, ağır metallerin taşınması ve hidrositleri şeklinde çöktürülmesini önleyebilirler. Bu tür maddelerin özellikle EDTA'nın varlığında ağır metal iyonlarının çözünürlüğü artarken, partikül büyüklüğü ve metal hidrosit çökeleğinin şeklinde de önemli değişiklikler meydana gelir (Ku ve Peters, 1986). Kelatlar, ligantlar gibi maddelerin ve çökelek oluşumuna sebep olacak şartların varlığında, ağır metallerin biyolojik aktiviteye olan toksik etkileri düşer (Demirer, 1991).

### **2.5.3 Ağır Metaller ve Kaynakları**

Ağır metaller çeşitli birçok endüstriden kaynaklanırlar. Bunların içinde, alıcı ortamlarda önemli etkilere sebep olan bazı önemli ağır metal çeşitleri ve potansiyel kaynakları Tablo 2.2'de verilmiştir.

Tablo 2.2. Önemli kirletici ağır metal çeşitleri ve kaynakları (Cindoruk, 2000)

Ağır metal çeşidi	Kaynak
Kadmiyum (Cd)	Metalürjik prosesler, alaşım prosesleri, seramik endüstrileri, kurşun madeni drenajı, tekstil işlemleri, çelik üretimi, elektor kaplama, pigment (boya) üretimi, pil üretimi, boya endüstrisi ve metal kaplama
Krom (Cr)	Soğutma suyu resilkülasyon sistemleri, boya pigmentleri, tabakhaneler, metal kaplama ve elektro kaplam ürünleri, otomotiv, azotlu gübre, cam, çimento, deri, metal, petrol, kağıt, termik enerji, çelik ve tekstil
Bakır (Cu)	Petrol rafinerisi, metal dekupaj banyoları, kaplama banyoları, bakır ve maden drenajları, otomotiv, cam, metal, petrol, termik enerji
Kurşun (Pb)	Boya ve baskı, pil ve akü üretimi, patlayıcı maddeler, kaplama banyoları, kurşun madenleri
Çinko (Zn)	Otomotiv, süt, cam, çimento metal, petrol, plastik endüstrileri
Civa (Hg)	Klor alkali(kostik üretimi), elektrik-elektronik, Fotoğraf, pestisit ve koruyucu madde, plastik boya, ilaç ve kozmetik
Gümüş (Ag)	Mücevher, çatal-bıçak, metal aşım, bazı gıda ve meşrubat endüstrileri
Nikel (Ni)	Kaplama ve metal endüstrileri
Kalay (Sn)	Otomotiv, çelik, cam endüstrileri

Kanalizasyon sistemlerindeki ağır metal kaynakları olarak endüstriyel atıksular, su dağıtım şebekelerindeki korozyon ve kentsel yağmur suları gösterilebilir (Nelson ve diğ. 1981). Atıksuların bileşimi, kaynaklarına bağlı olarak farklılık göstermektedir. Benzer kaynaklardan gelen atıksuların bileşimi birbirlerine nispeten yakın olmakla beraber, yörelere ve yaşama tarzına göre değişim göstermektedir. Endüstriyel atıksular ise her bir endüstri için özel bir karakter taşımakta ve birbirlerinden, içerdikleri maddelerin gerek bileşimi gerek miktarı yönünden büyük farklılıklar göstermektedir. Evsel ve endüstriyel atıksu karışımları daha çok endüstri tipine bağlı olarak değişim göstermektedir.

Evsel atıksuların metal içerikleri ve bunların çeşitli arıtma tesislerinde ne ölçüde giderildiklerine ilişkin ilk çalışmalar Stones (1960) tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada Manchester (İngiltere) de evsel atıksuların toplandığı arıtma tesislerinden numune alınmıştır. Stones (1960)' un bu çalışmalarından alınan ve çeşitli metal iyonlarının evsel atıksulardaki ortalama konsantrasyonlarını veren değerler Tablo 2.3 de gösterilmiştir. Bu tabloda çöktürülmüş ve çöktürülmemiş, ham, atıksulardaki değerler verilmiştir.

Tablo 2.3. Evsel atıksuda metaller (Stones,T., 1960)

Metal iyonu	Konsantrasyon mg/l	
	Çökeltilmiş	Çökeltilmemiş
Cr <sup>+6</sup>	0,30	0,58
Zn <sup>++</sup>	3,50	-
Cu <sup>++</sup>	-	0,60
Ni <sup>++</sup>	0,11	0,21
Pb <sup>++</sup>	0,38	0,60

Davis ve Jacknow (1975) tarafından yapılan çalışmada A.B.D. deki çeşitli büyük yerleşme yerlerinden toplanan atıksuların metal içerikleri araştırılmıştır. Bu çalışmadan alınan ve Tablo 2.4 de verilen değerler, New York kenti civarında yerleşim yerinde yağışsız bir periyotta (Haziran-Ağustos 1972) yapılan deney sonuçlarını göstermektedir.

Tablo 2.4. Atıksuda metaller (Davis ve Jacknow 1975)

Metal iyonu	Konsantrasyon mg/l
Cr <sup>+6</sup>	0,09
Zn <sup>++</sup>	0,25
Cu <sup>++</sup>	0,21
Ni <sup>++</sup>	0,09
Cd <sup>++</sup>	0,019

Barth ve diğ., (1965) tarafından yapılan ve metal içeren endüstriyel atıksularla evsel atıksu karışımlarının, artırıldığı arıtma tesisleri üzerine metal iyonlarının etkisini inceleyen çalışmada arıtma tesislerine gelen atıksuların metal analizleri yapılmıştır. Tablo 2.5 de bu çalışmadan alınan değerler verilmiştir.

Tablo 2.5. Endüstriyel ve evsel atıksu karışımında metaller (Barth ve diğ., 1965)

Metal iyonu		Metal konsantrasyonu, mg/l	
		Kompozit zaman aralığı	
		24 saat	8 saat
Cr <sup>+6</sup>	Ort.	3,6	3,8
	D.A.	0,7-0,6	0,6-5,1
Cu <sup>++</sup>	Ort.	1,4	1,6
	D.A.	0,7-2,4	0,3-3,7
Zn <sup>++</sup>	Ort.	1,5	1,5
	D.A.	0,6-2,5	0,4-2,2
Ni <sup>++</sup>	Ort.	2,0	2,1
	D.A.	1,3-3,4	1,2-3,5

Ort : ortalama D.A. : değişim aralığı

Aynı çalışmadan yararlanılarak endüstriyel atıksularda en sık rastlanan metal iyonlarından krom, bakır çinko ve nikel' in 4 ayrı arıtma tesisi girişinde yapılan analizler sonucu elde edilen değişim aralıkları Tablo 2.6 da verilmiştir.

Tablo 2.6. Endüstriyel atıksularda metal konsantrasyonları değişim aralıkları (Barth ve diğ., 1965)

Metal iyonu	Değişim aralığı, mg/l
Cr <sup>+6</sup>	0,6-5,6
Zn <sup>++</sup>	0,2-10,0
Cu <sup>++</sup>	0,1-3,7
Ni <sup>++</sup>	0,01-3,5

Atıksularda bulunan toksik maddelerin bileşimi ve miktarları toksik etkisinin derecesi açısından önem taşımaktadır. Çeşitli toksik maddelerin etkileri birbirinden çok farklı olduğu gibi toksik maddelerin birkaçının bir arada bulunması birleşik etkiyi arttırabilmektedir. Tablo 2.7 de; Kozirovski ve diğ. (1972)' nin yaptığı çalışmada, arıtmada toksik etkisi görülen maddelerin sınırlayıcı konsantrasyonları verilmektedir. Bu değerler literatürdeki diğer değerlere uyum göstermekte ancak nikel konsantrasyonu diğer kaynaklara göre önemli farklar göstermektedir.

Tablo 2.7. Evsel atıksularla karışım halinde bulunan endüstriyel atıksularda bulunan maddelerin sınırlayıcı konsantrasyonları (Kozirovski ve diğ., 1972)

Bileşik	Sınırlayıcı konsantrasyon, mg/l
Arsenik bileşikleri	1,0
Kromatlar	0,2
Bakır bileşikleri	0,1
Siyanürler	1,0
Kurşun tuzları	0,1
Magnezyum bileşikleri	300
Nikel tuzları	2,5
Fenoller	40,0
Sülfatlar	300
Çinko tuzları	5,0



## **2.6. Atıksu Arıtımında Mikroorganizma Kullanılarak Toksikite Testi**

Toksik maddelerin biyolojik arıtımı engelleyip engellemediği ve hangi derişimlerde etkili olduğu, mikrobiyolojik toksisite testleriyle saptanmaktadır. Toksikite testi, toksik maddelerin endüstriyel etkilerinin izlenmesinde önemlidir. Deneysel araştırmalar, toksik maddelerin deşarjının anında önlenmesi ve su kalitesindeki değişimlerin hızla saptanması için kısa zamanlı biyo-deneylerin geliştirilmesi yönünde ilerlemektedir. Bu yönde mikroorganizmalara dayanan toksisite testleri, örneklenmesinin hızlı ve az maliyetli olması nedeniyle geniş ölçüde uygulanır (Wong ve diğ.,1996).

Atıksu arıtma tesisindeki toksisite testleri 4 grupta toplanır.

1. İlk kategori, toplama sistemlerinde çeşitli noktalardaki atıksuyun toksisitesini izleme deneylerini içerir. Burada amaç; toksik madde girişlerinde biyolojik arıtımı korumaktır. Bu koruma testleri atıksu arıtma tesisine toksik madde girişlerinin kaynağını belirlemek için de kullanışlıdır.

2. İkinci kategori, endüstriyel sulardaki toksisite için, önarıtmanın proses kontrolünde kullanımının değerlendirilmesini içerir.

3. Üçüncü kategori, çamurların ve atıksuların arıtımında kullanılan biyolojik prosesin inhibisyondan korunmasında uygulanan kısa zamanlı mikrobiyal ve enzimatik deneylerin uygulanmasını içerir.

4. Son kategori, toksik kimyasalların problemlerini karakterize etme ve toksisite giderimini değerlendirmede kullanılan deneyleri içerir (Bitton,1994).

### **2.6.1. Çok Sık Kullanılan Enzimatik ve Mikrobiyal Testler**

#### **Enzimatik Deneyler**

Enzimler; hayvan, bitki ve mikrobiyal hücrelerde biyolojik reaksiyonların katalizlenmesinde kullanılan proteinlerdir. Enzimler, topraktaki mikrobiyal popülasyona toksik kimyasalların olumsuz etkisini belirlemede sıklıkla kullanılır. Sucul çevrede, bazı enzimler mikrobiyal aktivite ile daha iyi ilişki kurar. Atıksu ve sudaki kimyasal toksisite enzimatik deneylerle kolay ve uygun olarak belirlenebilir.

Bazı enzimler (dehidrojenaz, ATPaz, fosfataz, esteraz, ürez, lusiferaz,  $\beta$ -galaktosidaz,  $\alpha$ -galaksidoz) atıksu arıtma tesisinin içerdği sucul çevrede toksisiteyi belirlemede kullanılır. Tablo 2.8’ de enzim aktivitesi veya biyosentez üzerinde kısa-zamanlı toksisite testlerini baz alan deneyler listelenmiştir (Bitton, 1994).

Enzim aktivitesinin izlendiği testlerde en çok kullanılan enzimler; estereraz, fosfataz, dehidrojenaz ve B. Galaktosidaz’ dır.

Tablo 2.8. Biyosentez ve enzim aktivitesini baz alan kısa-zamanlı toksisite deneyleri

Enzime	Ölçüm özellikleri	Açıklamalar
Dehidrojenaz	INT, TTC gibi oksidasyon boyalarının azalmasını ölçer	Su, atıksu, toprak ve sedimentlerde sıkça kullanılır.
ATPaz	ATP’nin kullandığı fosfat konsantrasyonunu ölçer	<i>İn vivo</i> ve <i>in vitro</i> testlerinde kullanılır
Esterasaz	Florasan üretmek için, florasan olmayan substrat parçalanması	Asetilkolinesteraz, karbamet ve organofosfatlara karşı hassastır.
Fosfatasaz	İnorganik fosfat veya substrat (fenol)’in organik bölümünü ölçer	Topraktaki ağır metal toksisitesi
Ürezaz	Üreden amonyak üretimini ölçer	Topraklarda çokça kullanılır.
Lusiferaz	ATP kullanımındaki ışık üretimini ölçer	Bakteriyel kültürde ATP seviyeleri inhibisyonu ile birlikte ATP-TOX deneylerinde kullanılır.
$\beta$ – galaktosidaz	$\beta$ – D-galaktoside- o-nitrofenil’ in hidrolizini ölçer	Biyosentez ne enzim aktivitesinde toksik maddelerin etkisi test edilir.
$\alpha$ -glikosidaz	p-nitrofenil- $\alpha$ -D-glikosid hidrolizini ölçer	Enzim biyosentezinde toksik maddelerin etkisi test edilmektedir.
Tripofanaz	568 nm deki adsorbansı ölçer	Enzim biyosentezinde toksik maddelerin etkisi test edilmektedir.

### Mikrobiyal Biyodenyler

Bakteriyel deneyler; çevresel örneklerin toksisitesinin belirlenmesinde uygundur. Bakteriyel deneylerin seçimi Tablo 2.9’ da verilmiştir.

Tablo 2.9. Bakteriyel Toksikite Deneyleeri (Bitton,1994)

DENEYLER	ESASLARI
Microtox	<i>Photobacterium phosphreum</i> ' un bioışığının inhibisyonu
Büyüme İnhibisyonu	Saf veya karışık kültürlerin büyüme inhibisyonunun ölçümü
Yaşayabilirlik Deneyi	Agardaki mikrobiyal kültürün yaşayabilirliği üzerinde toksik maddelerin etkisini ölçer
ATP Deneyi	Mikroorganizmaların ATP değerleri üzerinde toksik kimyasalların inhibisyon etkilerini inceler
ATP-TOX Deneyi	Lusiferaz aktivitenin inhibisyonu ve ATP ile ölçülen büyüme inhibisyonunu temel alır.
Respirometri	Mikrobiyal solunum üzerinde toksik madde etkisini ölçer
Toxi-Kromotest	<i>E.coli</i> ' in $\beta$ - galaktosidaz biyosentezinin inhibisyonunu temel alır.
$\alpha$ -glikosidaz biyosentez Deneyi	<i>Bacillus licheniformis</i> ' in $\alpha$ - glikosidaz biyosentezinin inhibisyonunu temel alır
<i>Nicrobacter</i> Biyodeneyi	Nitritin nitrate oksidasyonunun inhibisyonunu ölçer
Microkalorimetri	Mikrobiyal kültürle gaz üretimindeki azalmayı ölçer

**Bakteriyel Lüminesans;** toksik kimyasallar biyoluminesent bakterilerin ışık üretimini olumsuz etkiler. Işık çıkışındaki azalma ile toksisite ölçülür. Işık, bakterinin ATP üretimi hızının ölçümüdür. Bu metodun en iyi bilinen örnekleri, Microtox, Toxalert isminde yaygınlaşmıştır (Spencer and Murdoch, 2001). Microtox testinde, test organizması olarak *Photobacterium*, *Phosphoreum* kullanılmakta ve bu bakterinin toksik madde varlığında azalan ışık emisyonu ölçülmektedir (Şimşek ve Çelebi, 1996).

**Toksi- Kromotesti;** E.Coli' nin  $\beta$ -galaksidoz biyosentezinde, kimyasalların toksik etkisini baz alan yaygın bir toksisite testidir. Yüksek hassasiyet, *Bacillus licheniformis*' de  $\alpha$ - glukosidaz' ın biyosentezinde kimyasalların inhibisyon etkisini inceleyen toksisite testleri ile elde edilir (Bitton, 1994).

**Büyüme İnhibisyonu;** saf ve karışık bakteriyel kültürün büyüme inhibisyon etkisini baz alır. Deneyleer; bakteriyel süspansiyonların optik yoğunluğunun ölçümü, katı medya üzerinde inhibisyon bölgelerinin belirlenmesi veya ATP ölçümleri ile bakteriyel yoğunlukların değişimlerinin belirlenmesinden oluşmaktadır.

**ATP-TOX Deneyi;** lusiferaz aktivitesinin inhibisyonu ve *E.Coli*'nin ATP ile ölçülen büyüme inhibisyonunun her ikisini de baz alır. Aktif çamur mikroorganizmaları ile <sup>14</sup>C- glukoz tüketiminin inhibisyonunu baz alan testte; aktif çamur belirli glukoz ile beslenmiş, 15 dk inhibisyonu takiben substrat tüketimi ölçülmüştür.

**Nitrifikasyon İnhibisyonu;** toksik kimyasallar, nütrient çevrimi (C, N, P ve S döngüsü) üzerinde olumsuz etkiler yapar. Azot çevrimindeki, nitrifikasyon çevresel toksik maddelere karşı çok hassas bir adımdır. Nitrifikasyon prosesi BOİ giderim prosesinden daha hızlı etkilenir. *Nitrosomonas* ve *Nitrobacter*'in inhibisyonunu baz alan tosisite testleri, atıksu toksisitesini belirlemek için geliştirilmiştir.

**Mikrobiyal Respirasyon (Solunum);** oksijen elektrotları, manometreler veya elektrolitik respirometreler ile ölçülebilir. RİKA (respirasyon inhibisyonu kinetik analizleri) metodu; aktif çamur mikroorganizmaları ile biyogenik substrat (bütirik asit) giderimlerinin kinetikleri üzerinde toksik maddelerin etkilerinin giderimlerini içerir. OTH testinde, bakterilerin veya aktif çamurun oksijen tüketim hızı toksik madde varlığında ölçülmektedir.

### 2.6.2. Metal Toksisitesinin Respirometrik Olarak Belirlenmesi

Respirometri, mikrobiyal popülasyonlar tarafından tüketilen oksijen miktarının ölçümüdür. Bir çok durumda oksijen alma veya oksijen alma miktarı popülasyonların atık sulardan kirleticileri giderme yeteneklerine bağlı olarak direk ölçülür (Zidrides, 1998). Bu yöntem, zaman içerisinde toksik atıksu karışımı ile aktif çamur bakterileri tarafından tüketilen toplam oksijendeki inhibisyon verisi üzerinden toksisiteyi tespit eder. Nitrifiye olan ikincil tank çamurlarında oksijen tüketimi; hem heterotrofik bakterilerin solunumunun hem de amonyağın nitrite ve nitrata dönüşmesi için gerekli oksidatif reaksiyonların ölçüsüdür. Oksijen tüketim hızı, biyokütle büyüme hızını ve aktif çamurun durumunu en iyi şekilde tespit eder. Hem solunum hızı hem de büyüme hızı, kompleks organik karbon bileşiklerinin biyolojik ayrışma hızı ile yüksek ölçüde korelasyon halindedir. Solunum inhibisyon testi atık suda % 50 solunum hızı inhibisyonuna neden olan konsantrasyonları tespit eder (Davies ve Murdoch, 2001).

Aktif çamur sistemlerinde ağır metallerin toksisite incelemesi için hızlı, hassas ve ekonomik metodların atıksu arıtma tesisi işletim ve yönetim personeli için büyük önemi vardır (Wong ve diğ.,1996). İşletimciler korunma işlemlerine olanak veren ve aktif çamur prosesleri için toksisiteyi bulabilen biyolojik erken uyarı sistemleri (BEWS)' ne ihtiyaç duymaktadır (Temminck ve diğ.,1994). Son günlerde geliştirilen erken uyarı sistemleri solunum hızının on-line ölçümüne dayanır. Oksijen kullanımı,

on-line toksisite izlemede ve aktif çamur aktivitesinin belirlenmesinde en çok kullanılan parametrelerdir (Wong ve diğ., 1996). Aktif çamur oksijen tüketiminin respirometrik ölçümü mikrobiyal aktivite belirlenmesinin çok yaygın ve pratik yollarından biri olarak bilinir (Albek ve diğ.,1997). Organik atıksu ile bakteriyel sistemin uyumluluğu respirometre gibi bilinen labaratuvar testleri ile büyük ölçüde gösterilebilir (Strilko,1992).

Respirometre, su kirliliği konusunda çalışanlar için uzun süredir büyük kolaylıklar sağlamakta, bu sebeple yıllardır çok sayıda incelemede kullanılmaktadır.

Önceleri respirometre BOİ belirlenmesine yönelik geliştirilmesine karşın, zaman geçtikçe respirometrenin kullanıldıkları alanlarda farklılıklar göstermiştir. Bu kullanım alanlarına örnek olarak şunlar verilebilir;

- Aktif çamur sistemlerinin on-line kontrolü
- İnhibitör ve inhibitör olmayan maddelerin biyokinetik sabitlerinin belirlenmesi
- Proses simülasyon modellerinin belirlenmesi
- BOİ ölçümleri
- Çıkış özelliğinin tahmini
- Mevcut biyolojik prosese ilave edilecek yeni atıksuyun etkisinin belirlenmesi
- Toksikite ve çıkış bileşenlerinin belirlenmesi
- Anaerobik ayrışma kinetik analizlerinin belirlenmesi... (Acar, 2001).

Respirometre konusundaki incelemeler Jenkins (1960), Lamb ve diğ. (1964), Arthur ve diğ. (1979), Montgomery (1967), Steinecke (1976), Heddle(1980) , Huang ve diğ. (1985), Brawm ve diğ.(1990) tarafından yapılmış ve hali hazırda birçok araştırmacı tarafından incelemeler devam ettirilmektedir.

Temmin, (1993); toksisite testi için respirometre kullanımı üzerinde durmuş ve inhibisyon hesaplama için güvenilir referans değerlerinin önemini vurgulamıştır (Bel ve diğ.,1996). Dawson ve Jekins (1949) ,  $Zn^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Cd^{+2}$  ve  $Hg^{+2}$ ,nın BOİ üzerindeki etkilerini Warburg cihazı ile araştırmışlardır. Heukelekian ve Gellman (1955)  $Zn^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Cd^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$  ve  $Cr^{+3}$ ,u; Moloney ve diğ.(1959)  $Zn^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Cd^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$  ve  $Cr^{+3}$ ,un etkilerini Warburg cihazı ile araştırmışlardır. Scott (1930)  $Cu^{+2}$ , u, Placak ve

diğ. (1949)  $Cu^{+2}$  u, Krieger ve Moore (1949)  $CrO_4$ , Alberk ve diğ. (1997)  $Ni^{+2}$  i ve Zarnovsky ve diğ. (1994) de  $Cd^{+2}$  u kullanarak respirometre ile araştırmalarını yapmışlardır.

## 2.7. Aktif Çamurda Ağır Metal Toksisitesi Çalışmaları

Toksisite çalışmaları genellikle iki şekilde yapılmaktadır

1.  $BO_5$ ,  $KO_1$ , AKM, bulanıklık ve azot konsantrasyonlarının çıkış suyundaki değerlerini belirlemek ve aktif çamurun birim zamandaki oksijen tüketimini ölçmek suretiyle gerçekteştirilir (En yaygın yöntem).

2. Bakteriyel büyüme kinetiği katsayılarının belirlenmesi esasına dayanılarak gerçekteştirilebilir (Daha az kullanılan yöntem) (Demirer, 1991).

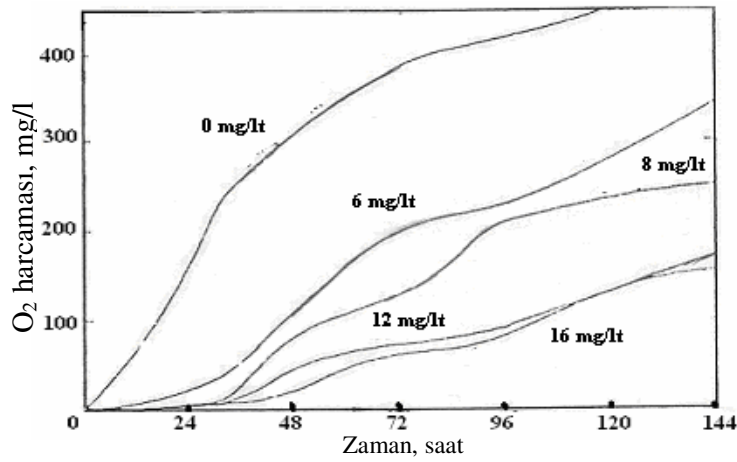
Bugüne kadar aktif çamur prosesinde toksisite etkileriyle ilgili pek çok çalışma yapılmıştır. İlk çalışmalar laboratuvar ölçeğinde kesikli çalışmalar olarak yürütölmüş daha sonra pilot tesisler ve arıtma tesislerinde de aynı konuya ilişkin sürekli araştırmalar yapılmıştır. Çalışmaların çoğu, toksisitenin belli bir matematik esasa bağlanmasını amaçlamaktan çok, inceleme esnasındaki koşullarda sistem üzerine toksisitenin saptanması şeklinde yürütölmüştür (Tünay, 1978).

Cheng (1975)'e göre ağır metallerin yüksek konsantrasyonları çoğu mikroorganizmalara toksik etki yapar ve çoğunlukla biyolojik arıtma tesislerinin işletilmesini engellerler. Fakat ağır metal konsantrasyonu çok yüksek olmayıp mikroorganizmalar da bu metale adapte olmuş ise biyolojik sistem bu konsantrasyondaki metali, olumsuz yönde etkilenmeden giderecektir. Hatta düşük konsantrasyondaki metal iyonu, biyolojik reaksiyonların gerçekteşmesini teşvik edecektir, iz miktardaki metaller, optimum büyüme için mikroorganizmalara gereklidir. Bu konsantrasyondaki metaller, biyolojik reaksiyonlar için uyarıcı etkiye sahiptirler ancak bu konsantrasyonu geçen miktarlar ters etki gösterebilir (Gökçay ve Yetiş, 1991).

Bagby ve Sherrard (1981), metal konsantrasyonunun toplam katı madde miktarına olan oranının 1.0 mg/l'nin üzerine çıktığı durumlarda,  $KO_1$  giderme veriminde kayda değer bir düşüş olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca, Hartz ve diğ. (1985)' nın

yaptıkları çalışmada ise çamur yaşının ve MLSS konsantrasyonunun artmasıyla toksisitenin azaldığını belirtmişlerdir (Demirer, 1991). Bagby ve Sherrard (1981)'e göre, ağır metallerin mikroorganizmalara yaptıkları engelleyici etkiyi açıklamak için kullanılan en yaygın teori, ağır metallerin solunum enzimleri gibi aktif hücre elemanları ile reaksiyona girerek stabil ve aktif olmayan kompleksler oluşturmalarıdır, buna bağlı olarak Nielsen ve Hrudey (1981)'e göre de ağır metaller, hücre enzimlerinde değişiklik yaparak onları inhibe ederler veya enzimlerin aktif bölgelerine bağlanarak onları pasif hale getirirler.

Heukelekian ve Gellman (1955) yaptıkları çalışmada biyokimyasal oksidasyon reaksiyonuna  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Cr}^{+6}$  ve  $\text{Co}^{+2}$  metal iyonlarının etkisini incelemiştir. Deney, metal bulundurmayan ve 5-100 mg/l konsantrasyonunda olacak şekilde metal iyonu ilave edilen atıksu numunelerinin 5 gün boyunca BOİ değerlerinin ölçülmesi şeklinde yürütülmüştür. Sonuçta araştırmacılar; çeşitli metallerin farklı toksik etkilerini, metalin enzim sistemleri üzerindeki farklı etkilerine bağlamıştır. Biyokimyasal ayrışma reaksiyonu hızının, ortama ilave edilen metal iyonları etkisiyle düştüğü belirtilmiş, bu etkinin artan metal konsantrasyonu ile artmakta olduğu, ortamda bulunan aktif çamur konsantrasyonu ile azaldığı ifade edilmiş ve her iki parametrenin toksisite için önemli parametreler olduğu sonucuna varılmıştır. Malaney ve diğ. (1959), yaptığı benzer çalışmada yine metal iyonlarının atıksuların oksijen tüketim hızlarına etkisini incelemiştir (Şekil 2.5).

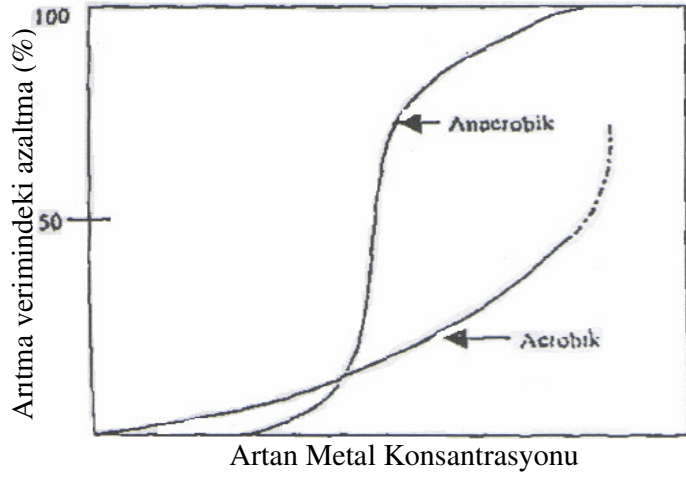


Şekil 2.5. Nikel bulunduran atıksuyun kümülatif oksijen tüketimi

Çalışma sonunda elde edilen değerler Heukelekian (1955)'in sonuçlarına benzer olup, metal ilavesiyle tüketilen oksijen miktarında bir azalma izlenmiştir.

Metallerin mikroorganizmalar üzerine etkilerinin öldürücü değil engelleyici olduğu, ani metal yüklemeleri sonucu sistemde oluşan etkilerin geçici olup, yükleme kesilince sistemin zamanla eski verimine eriştiği belirtilmiştir (Malaney ve diğ. 1959).

Barth ve diğ. (1965) yaptıkları çalışmada, çözülmüş metal konsantrasyonunun biyolojik arıtma verimi üzerinde nasıl bir etki gösterdiğini araştırmışlar ve Şekil 2.6 deki gibi şematize etmişlerdir. Ancak bu şekil, biyolojik arıtmanın olumsuz yönde etkilenmeye başlamasından sonraki durumu göstermektedir.

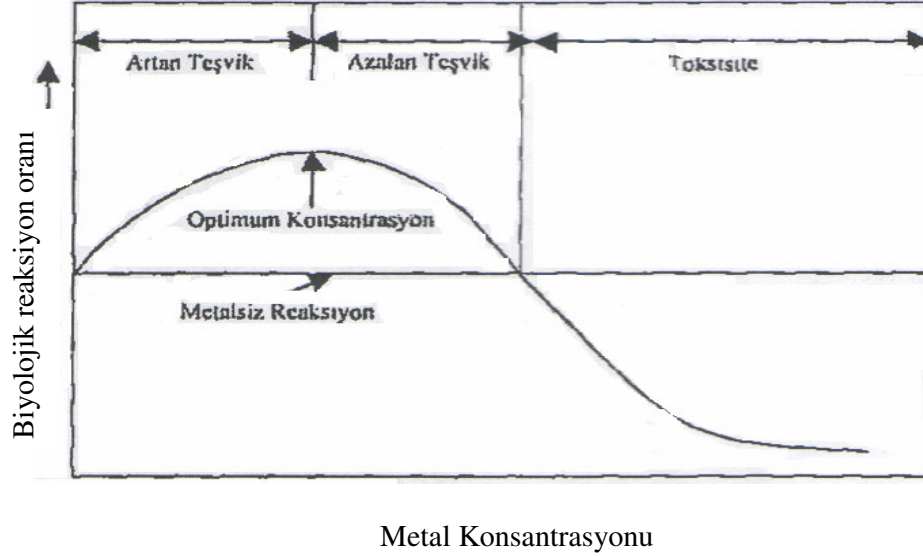


Şekil 2.6. Barth ve diğ. (1965)'e göre, artan metal konsantrasyonunun anaerobik ve aerobik arıtma üzerindeki olumsuz etkisi (Demirer, 1991)

Berkün, M.(1980);  $HgCl_2$ ,  $HgSO_4$ ,  $CuSO_4$ ,  $K_2Cr_2O_7$ ,  $ZnSO_4$  ve  $Al_2(SO_4)_3$  bileşiklerinin BOİ üzerindeki etkilerini respirometre kullanarak incelemiştir. Bu metal bileşikleri sentetik atıksuya eklendiklerinde respirometrik BOİ değerlerini ve sistem içindeki bakteri gelişimini etkilemiştir. Çalışmada BOİ değerleri, Warburg cihazının büyük hacimli olan Hach tipi respirometre ile yapılmıştır. Düşük metal konsantrasyonlarında, mikroorganizmalar zamanla aklime olmuş ve yüksek BOİ değerleri elde edilmiştir.  $HgCl_2$  ve  $HgSO_4$  yüksek toksisiteye neden olmuş buna karşı  $Al_2(SO_4)_3$  1500 mg/l gibi yüksek konsantrasyonda bile oksijen kullanımını tamamen inhibe etmemiştir (Berkün ,1980).



Mc Carty (1964) ise, karşılaştırmalı bir yaklaşımla, ağır metallerin biyolojik reaksiyon üzerindeki genel etkisini Şekil 2.7 ' deki gibi ifade etmiştir (Demirer, 1991).



Şekil 2.7. Ağır metallerin biyolojik reaksiyon üzerindeki etkisi (Demirer 1991)

Yetiş ve Gökçay (1991); geri devirsiz tam karışimli aktif çamur sisteminde 5, 10 ve 25 mg/l konsantrasyonlarda  $Ni^{+2}$  nin toksik etkisini araştırmışlardır. Sentetik besleme çözeltisi olarak 1300 mg/l KOİ değerine sahip *proteos-pepton* kullanılmıştır. 10 mg/l ye kadar olan  $Ni^{+2}$  konsantrasyonları aktif çamur kinetiğini olumsuz etkilememiş, ancak 25 mg/l lik  $Ni^{+2}$  konsantrasyonu mikroorganizmaların büyüme hızında beklenmedik salınımlara neden olmuştur. Bu konsantrasyonda kararlı hale ulaşamadığı için kinetik sabit tayini yapılamamıştır. Tablo 2.10 'da verilen değerlere göre 5 mg/l  $Ni^{+2}$  konsantrasyonunda  $\mu_m$  değeri iki katına çıkarken,  $K_s$  değeri aşağı yukarı aynı kalmıştır. Bu sonuç 5 mg/l  $Ni^{+2}$  konsantrasyonunun aktif çamur performansını arttırdığını göstermektedir. Ayrıca gözlenen başka bir gelişme de 5 mg/l  $Ni^{+2}$  konsantrasyonunun çamurun çökeltme karakterini iyileştirmesidir.

Tablo 2.10. Farklı Ni konsantrasyonlarının aktif çamur kinetiğine etkisi (Yetiş ve Gökçay, 1991)

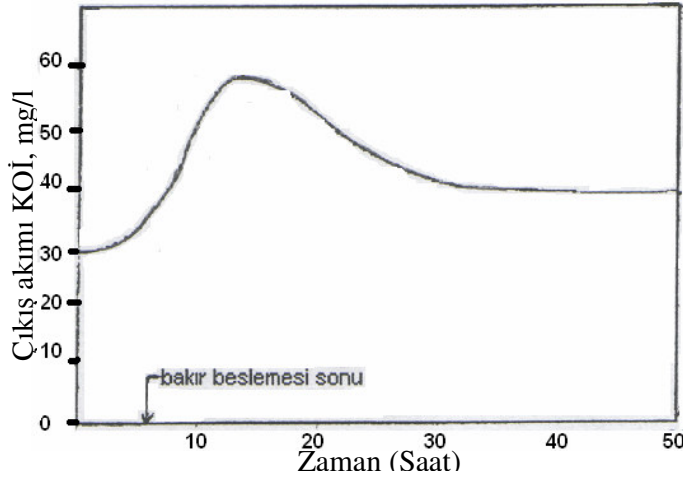
$Ni^{+2}$ konsantrasyonu mg/l	Kinetik sabitler	
	$\mu_m$ (1/ saat)	$K_s$ (mg/l)
Şahit ( $Ni^{+2} = 0$ )	0,31	85
5	0,67	97
10	0,32	105
25	-	-

Directo (1963) yaptığı çalışmada; laboratuarda kurulan sürekli bir aktif çamur sistemi üzerinde kesikli bakır ilavelerinin etkisini incelemiştir. Çalışmada ilave edilen bakır konsantrasyonu, aktif çamur konsantrasyonu ve giriş akımı organik madde konsantrasyonu Tablo 2.11 de verilmiştir.

Tablo 2.11. Directo (1963)' nun çalışmasında kullanılan sistemlerin özellikleri

	Cu <sup>++</sup> mg/l	Organik madde kons. KOİ, mg/l	Aktif çamur kons., mg/l
I. grup	15	200	2500
II. grup	30	300	3500
III. grup	45	400	5000

Kullanılan aktif çamur deneyden evvel bakırla hiç temasa geçirilmemiştir. Çalışmada giriş akımına bakır 6 saatlik süre ile ilave edilmiş ve sonra kesilmiştir, toksisiteyi belirleyici parametre olarak çıkış akımının organik madde konsantrasyonu (KOİ) alınmıştır. Bakır ilavesinden başlayarak 24 saat gözlenen sistemde en sık rastlanan en yüksek toksik etkisi veya çıkış akımı organik madde konsantrasyonu artışı, başlangıçtan itibaren 10-12 saat içinde görülmüştür (Şekil 2.8).

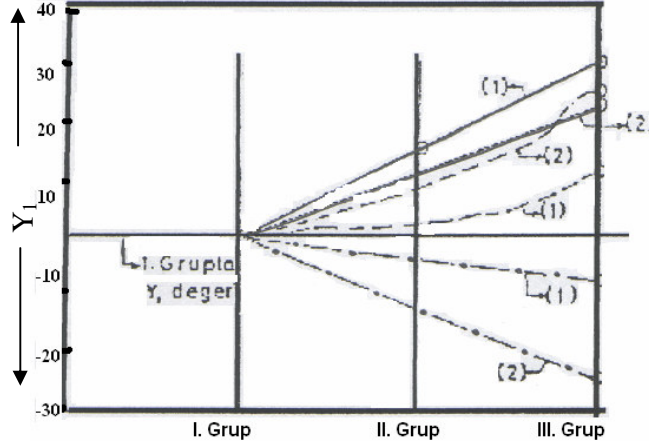


Şekil 2.8 6 saatlik 30 mg/l bakır ilavesinin aktif çamur sistemine etkisi

Çalışma sonunda ilave edilen bakır konsantrasyonu ile toksisitenin maksimum değeri arasında lineere çok yakın bir bağlılık elde edilmiştir. Benzer şekilde, aktif çamur konsantrasyonunun yükselmesiyle toksisitenin biraz azaldığı ve giriş akımı organik

madde konsantrasyonunun artmasıyla toksisitenin azaldığı görülmüştür. Şekil 2.9 da bu değişimler grafik olarak gösterilmiştir.

- (1) Directo (1963)' nun yaptığı çalışma
- (2) Ayers' in yaptığı çalışma
- sadece bakır etkisi  
 - - - sadece giriş akımı KOİ etkisi  
 - · - sadece aktif çamur kons. etkisi



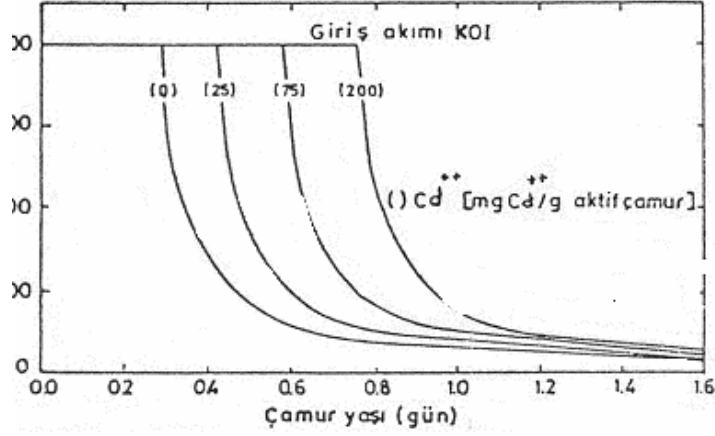
Şekil 2.9. Kesikli bakır ilavelerinin aktif çamur sistemine etkisi

Burada  $Y_1$  parametresi sisteme bakır ilavesiyle, elde edilen çıkış akımı KOİ değerinin maksimum artışını göstermektedir. Ayers ve diğ. (1965) tarafından yapılan benzer bir çalışmada aynı şekilde tariflenen  $Y_1$  değerlerinin, metal konsantrasyonu, aktif çamur konsantrasyonu ve organik madde konsantrasyonu ile değişimi incelenmiş ve Directo (1963)' nun bulduğu değerlere çok yakın sonuçlar elde edilmiştir. Ayrıca bakır ilavesi sırasında aktif çamurun oksijen tüketim (solunum) hızı ölçülmüş ve bu hızın bakır ilave süresiyle lineer olarak azaldığı saptanmıştır. Bakır ilavesinden evvel oksijen harcaması ile 20 saat sonraki oksijen harcaması arasındaki fark da belirlenmiştir. Her iki değer, bakır konsantrasyonu, sisteme giren organik madde konsantrasyonu ve aktif çamur konsantrasyonlarıyla lineer olarak değiştiği saptanmıştır. Çalışmada bakırın sıvı fazla aktif çamur arasında bir dağılımının olduğu ifade edilmiş ve bakırın, aktif çamura, solunum enzimleri gibi hücre elemanları ile aktif olmayan kompleksler şeklinde bağlandığı öne sürülmüştür.

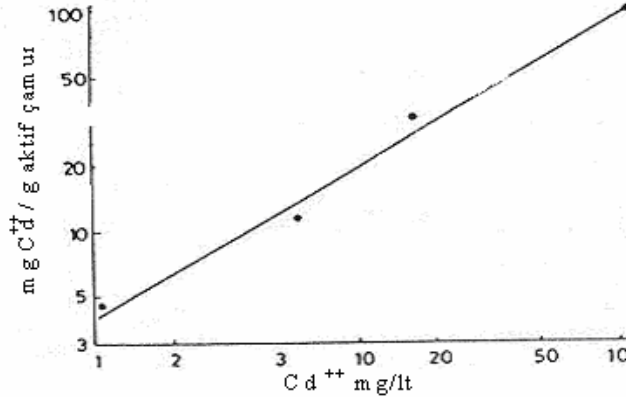
Toksisitenin; aktif çamur ve toksik madde konsantrasyonları ile değişimi için Directo (1963)'nun, Ayers ve diğ.(1965) buldukları sonuçlarla, Heukelekian ve Gellman

(1965)' in elde ettiği sonuçlar arasında benzerlik bulunmaktadır. Ayrıca, çalışmanın sürekli bir aktif çamur sisteminde gerçekleştirilmesi aktif çamurda toksisitenin incelenmesinde daha iyi bir yaklaşım oluşturmaktadır. Bakır konsantrasyonunun artması ile toksisitenin artması ve aktif çamur konsantrasyonu ile bu etkinin azalması Heukelekian (1965)'in çalışmasında varılan sonuçları doğrulamaktadır. Ayers (1965)'in çalışmasında yaptığı aktif çamurun oksijen harcaması ölçümleri ve bakırın aktif çamura bağlanmasıyla çamurun yaşam faaliyetlerini kısıtladığı şeklindeki açıklamalar yine Heukelekian (1965)'in sonuçlarına uyum göstermektedir. Bu, toksik etkinin biyokimyasal reaksiyon hızını azalttığı şeklindeki bir düşüncüyü doğrulamaktadır.

Neufeld ve Hermann (1975)'in laboratuvar ölçekli çalışmasında aktif çamur sistemine civa, kadmiyum ve çinko metallerin toksisitesi, çamur ve sıvı fazda dağılımları araştırılmıştır. Çalışmada besi maddesi olarak neo-pepton, şeker, maya özü ve mono ve di-bazik fosfordan oluşan sentetik çözelti kullanılmıştır. Aktif çamur kinetiği Michaelis - Menten tipi denklemlerle karakterize edilmiş ve her bir metal konsantrasyonunda gelişim hızı tayin edilmiştir. Kadmiyum ve çinko için gelişim hızı, metal konsantrasyonlarının bir eşik değerine kadar sabit, daha sonra metal konsantrasyonuyla değişken olarak bulunmuştur. Gelişim hızının, kadmiyum konsantrasyonunun 13 mg/l olması halinde % 62 kadar, çinko konsantrasyonunun 2.6 mg/l olması halinde ise % 67 kadar azaldığı görülmüştür. İncelenen metallerin toksisitesinin çamur yaşına bağlı değişimi araştırılmış ve artan çamur yaşı ile toksisitenin incelenen metaller için azaldığı kaydedilmiştir. Kadmiyum metali için çamur yaşı ile toksisitesini karakterize eden çıkış akımı KOİ değeri arasındaki ilişki Şekil 2.10 'da gösterilmiştir. Ayrıca, kadmiyumun aktif çamur ve sıvı faz arasındaki dağılımı araştırılmış ve metalin aktif çamurdaki konsantrasyonu ile sıvı fazdaki konsantrasyonları arasındaki bağıntının Freundlich izotermine uyduğu belirtilmiştir. Kadmiyumun aktif çamur ve sıvı fazdaki dağılımı Şekil 2.11 'de verilmiştir. Kullanılan metallerin fazlar arasındaki denge durumuna ulaşması için iki hafta kadar bir zaman gerekirken ise de 3 saatlik bir temas sonunda denge durumuna çok yakın bir dağılım elde edildiği, bu nedenle metallerin çamurla sistemden kolayca uzaklaştırılabileceği saptanmıştır.



Şekil 2.10. Çeşitli konsantrasyonlarda kadmiyumun toksik etkisinin çamur yaşı ile değişimi (Neufeld ve Hermann, 1975)



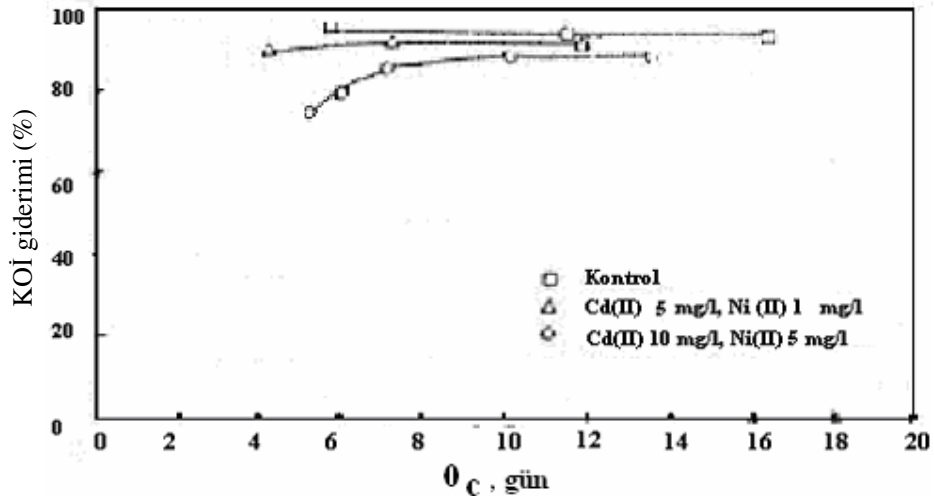
Şekil 2.11 Kadmiyumun aktif çamur ve sıvı fazdaki dağılımı (Neufeld ve Hermann, 1975)

Barth ve diğ. (1963), laboratuvar ölçekli sürekli bir aktif çamur sistemine metal karışımlarının etkisini incelemiştir. Bu çalışmada kullanılan karışımlar Tablo 2.12' de verilmiştir. Yapılan çalışma sonucunda; metallerin, birlikte oldukları zaman tek tek etkilerinin toplamından fazla bir etkisi gözlenmemiştir.

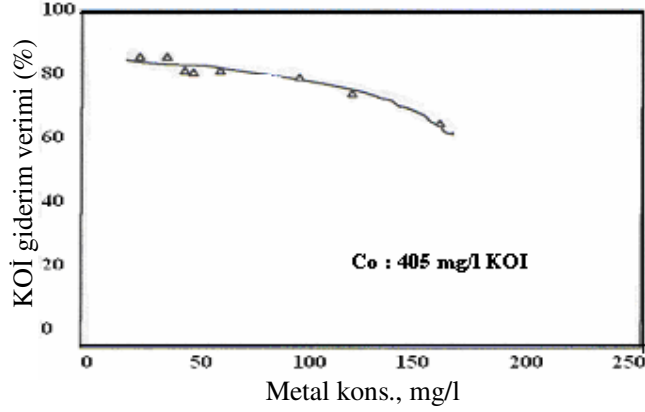
Tablo 2.12. Aktif çamur karışımına etkisi incelenen metal karışımlarının bileşimleri (Barth ve diğ., 1963)

Metal iyonları bileşimi	Konsantrasyon, mg/l				Toplam
	Cu <sup>++</sup>	Cr <sup>+6</sup>	Ni <sup>++</sup>	Zn <sup>++</sup>	
Grup I	0,4	4,0	2,0	2,5	8,9
Grup II	0,4	-	2,0	2,5	4,9
Grup III	0,3	-	1,2	1,2	2,0

Bagby ve Sherrard (1981); Weber ve Sherrard (1980)'nin kadmiyumla yaptığı çalışmayı geliştirerek, aktif çamur sistemine kadmiyum ve nikelin yaptığı ortak etkiyi incelemişlerdir. Çalışmada organik madde kaynağı olarak Bacto-pepton içeren bir sentetik atıksu kullanılmıştır. Bu çalışmada da biri kontrol olmak üzere üç adet tam karışimli geri devirli reaktörde farklı çamur yaşlarında reaktörlerden birinde 5 mg/l kadmiyum, 1 mg/l nikel, diğerinde 10 mg/l kadmiyum, 5 mg/l nikel kullanılmıştır. Şekil 2.12 'de görüldüğü gibi belirli metal giriş konsantrasyonu için arıtma tesisinin performansı yüksek  $\theta_c$  değerlerinde artırılabilir ve metal konsantrasyonu düştükçe daha yüksek KOİ giderim verimleri elde edilmektedir. Şekil 2.13 'de de görüldüğü üzere girişteki toplam metal konsantrasyonunun toplam askıda katı madde miktarına oranı arttıkça KOİ giderim verimi düşmektedir. KOİ giderim verimi, girişteki metal konsantrasyonu ve  $\theta_c$  arasındaki ilişki, Adams ve diğ., (1975) tarafından geliştirilen *metal -enzim kompleksi teorisi* ile açıklanabilir. Adams ve diğ., (1975) ağır metalin biyokütleyle toksisitesinin nedeninin, solunum enzimleri gibi hücresel bileşiklerle ağır metaller arasındaki metal-enzim komplekslerinin oluşmasına neden olan bir karşılıklı etkileşime bağlanabileceğini belirtmişlerdir. Toplam AKM'deki bir artışın ya da metal konsantrasyonundaki bir düşüşün, oluşan metal-enzim kompleksi oranını düşürdüğü ve dolayısıyla metalin, biyokütleyle toksik etkisinin azaldığı belirtilmektedir.

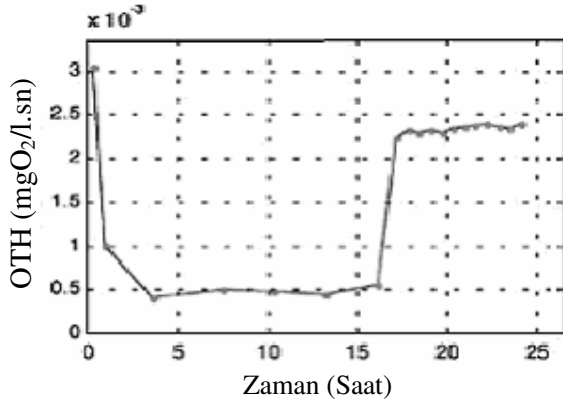


Şekil 2.12. KOİ gideriminin ortalama çamur yaşı ile değişimi (Bagby ve Sherrard, 1981)



Şekil 2.13. Girişteki toplam metal kons.'nun sistemdeki toplam katı maddeye oranının bir fonksiyonu olarak KOİ giderim verimi (Bagby ve Sherrard, 1981)

1996 yılında Madoni,  $\text{Cr}^{+6}$ 'nın aktif çamur sistemleri üzerindeki toksisitesi hakkında yaptığı deneyler neticesinde organizmaların sayısında %90 oranında azalma olması için 293 mg/l konsantrasyonunda  $\text{Cr}^{+6}$ 'ya ihtiyaç olduğu gözlemlenmiştir. Aktif çamur sistemlerine toksik maddelerin etkisi üzerine yapılan bir diğer araştırmada ise ağır metaller ve organik bileşikler kullanılmış olup; solunum hızı ile ilgili elde edilen sonuçlar Şekil 2.14 de görülen grafik üzerinde gösterilmiştir (Eckenfelder ve Engle, 1998).



Şekil 2.14. Zamana karşı solunum hızı grafiği (Eckenfelder ve Engle, 1998)

Şekil 2.14' de verilen grafikte de görüldüğü gibi toksik maddelerin solunum hızında ani bir düşüş görülmüş, ardından mikroorganizmaların yaşadığı adaptasyon süreci içinde yaklaşık 10 saat boyunca solunum hızı 0,5 mg O<sub>2</sub>/l.sn civarında ölçülmüştür. Adaptasyon sürecini takip eden birkaç saat içinde ise solunum hızının

giderek arttığı ve daha sonra sabit bir değere ulaştığı görülmektedir (Eckenfelder ve Englande,1998).

1981 yılında Martel tarafından araştırma neticesinde aktif çamur sistemine 11 mg/l konsantrasyonunda krom ( $Cr^{+6}$ ) girişi olması durumunda; maksimum büyüme hızının ( $\mu_{max}$ ) azalmasında buna bağlı olarak ta Monod sabiti  $K_s$ 'i artmasında etkisinin olduğu bulunmuştur.

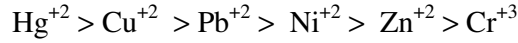
Gutierrez ve diğ.(2002), OECD sentetik atıksuyu ile beslenen laboratuvar ölçekli bir aktif çamur sisteminden alınan çamurda elektrolitik respirometre ve Microtox yöntemi ile çeşitli organik ve inorganik toksik maddelerin  $IC_{50}$  değerlerini tespit ederek karşılaştırma yapmışlardır. Elektrolitik respirometre ile  $IC_{50}$  değerlerini  $Cr^{+6}$  için 19,36 mg/l ve  $Zn^{+2}$  için 55,79 mg/l olarak tespit etmişlerdir.

Dalzell ve diğ. (2002) tarafından yapılan çalışmada  $Cd^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Cr^{+6}$  ve  $Zn^{+2}$ 'nin beş farklı toksisite ölçüm metodu ile aktif çamur prosesinde toksik etkileri araştırılmıştır. Sonucunda test metotları kıyaslanmış ve metallerin toksik etki meydana getirdiği ve biyolojik aktiviteyi düşürdüğü saptanmıştır. Metallerin  $IC_{50}$  değerleri kıyaslandığında ise;  $Cr^{+6} > Cu^{+2} > Cd^{+2} > Zn^{+2}$  olarak bulunmuştur. İncelenen metotlar arasında bulunan respirometrik metotun; hem maliyetinin azlığı, hem hızlı bir metot olması hem de kullanım kolaylığından dolayı cazip bir metot olduğu sonucuna varılmıştır.

Ong ve diğ. (2005) yaptıkları çalışmada, 5mg/l konsantrasyonda  $Zn^{+2}$  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  $Zn^{+2}$ 'nin aktif çamur prosesindeki mikroorganizmalara karşı toksik etkisinden kaynaklandığını belirlemişlerdir. Stasinakis ve diğ. (2003),  $Cr^{+6}$ '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  $Cr^{+6}$  konsantrasyonunun aktif çamur prosesinden rotiferlerin yok olmasına neden olduğu tespit edilmiştir. Bu da bu metalin aktif çamur prosesi için oldukça toksik olduğunu göstermektedir.



Wong ve diğ.,(1996), aktif çamurun solunum hızında ağır metal etkisinin incelenmesi ve respirometre ile Ç.O konsantrasyonu değişimi çalışmalarını yürütmüşlerdir. Luminescence respirometre ile yapılan bu çalışmada,  $Hg^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Cr^{+3}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Pb^{+2}$ , ve  $Zn^{+2}$  için zamana karşı çözülmüş oksijen konsantrasyon değişimi belirlenmiştir. Bu eğrilerin lineer kısmının eğiminden örneklerin solunum hızları bulunmuş ve elde edilen solunum hızına bağlı olarak %I ve  $IC_{50}$  değerleri elde edilmiştir. Bu çalışmada aktif çamurun farklı metallere karşı farklı toksisite ile cevap verdiği bulunmuştur.  $IC_{50}$  değerlerine bağlı olarak çeşitli metallerin aktif çamurdaki toksisitesi şöyle sıralanmıştır.

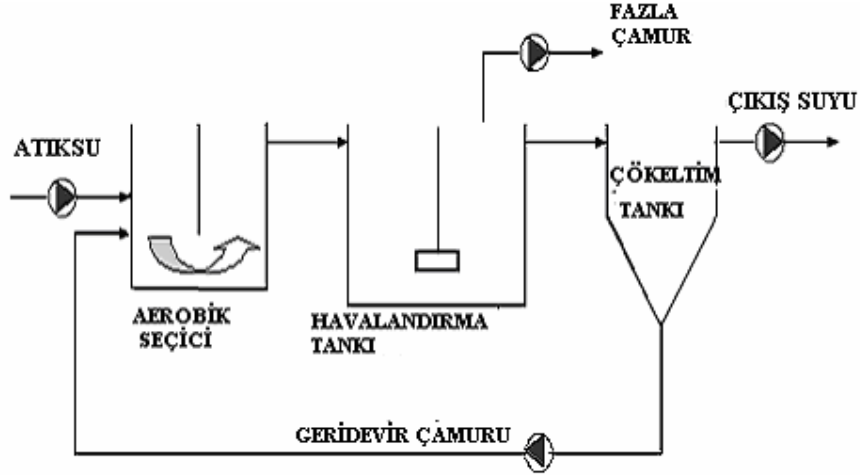


Özet olarak verilen literatür çalışmasından çıkartılan sonuçlara göre, ağır metal toksisitesi aktif çamur prosesinde önemli etkiler yapmaktadır. Toksikitenin, prosesin değişkenlerinden çoğuna bağımlı olduğu ortaya çıkmaktadır. Etkisi olduğu belirlenen başlıca proses değişkenleri, aktif çamur konsantrasyonu, organik madde konsantrasyonu ve çamur yaşıdır. Bunlardan başka toksik maddelerin de etkileri madde cinsi ve konsantrasyonuna bağlı olmakta ayrıca ortamın pH' ı ve katatlar gibi organik maddeler içinde bulunan bazı bileşikler de toksisite olayında etkili olmaktadır. Toksikite çeşitli maddeler için farklılıklar göstermekle beraber, metallerin birlikte etkilerinin tek olduklarında olan etkilerinden daha farklı olduğu belirlenmiştir. Ayrıca yapılan literatür araştırmasında respirometrik metotun hızlı, güvenilir ve ekonomik olan bir metot olduğu görülmüştür.

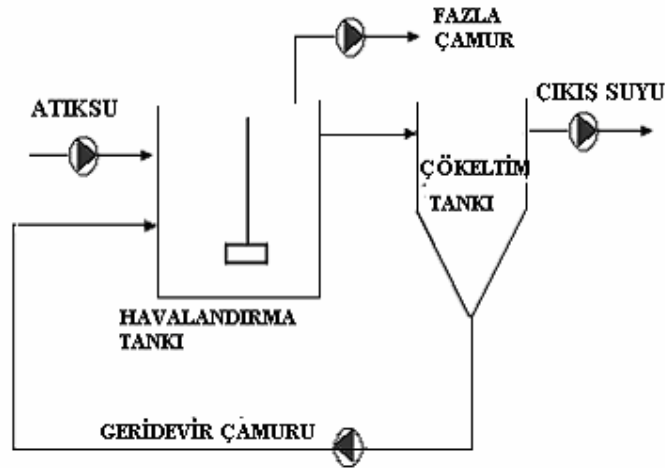
### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1 Aktif Çamur Kaynağı

Deneylerde kullanılacak aktif çamurlar Şekil 3.1.a ve Şekil 3.1.b'de şematik olarak verilen aerobik seçicili aktif çamur sistemi ve klasik aktif çamur sistemlerinden alınmıştır. Her iki sistem de bir adet havalandırma tankı ve bir adet konik çökeltim tankından oluşturulmuştur. Ancak seçicili sistemde ek olarak 2 bölmeli 1 adet seçici tank bulunmaktadır.



Şekil 3.1 a) Aerobik Seçicili Sürekli Aktif Çamur Sistemi Şematik Gösterimi



Şekil 3.1 b) Sürekli Klasik Aktif Çamur Sistemi Şematik Gösterimi

Laboratuar ölçekli sistemlerde; havalandırma tankı olarak 5 l sıvı hacimli, silindirik plastik kaplar kullanılmıştır. Havalandırma ve karışımı sağlamak için hava taşları kullanılırken, karışımı üniform hale getirmek için tank merkezlerine bir adet mekanik karıştırıcı yerleştirilmiştir. Çökeltim tankları için 1,8 l sıvı hacimli, konik, paslanmaz çelik kaplar kullanılmıştır. Merkezlerine ise, çeperlerinde ki çamurları sıyırmak için 1 adet motorlu sıyrıcı yerleştirilmiştir. Birinci sistemin seçici tankı olarak, her birinin sıvı hacmi 288 ml olan iki bölmeli PVC den yapılmış tank kullanılmıştır. Tankın havalandırma ve karışımı hava taşları ile sağlanmıştır.

Besleme debisi ve çökeltim tanklarından alınan geri devir çamuru; havalandırma tankları ve seçiciye peristaltik pompalar vasıtası ile basılmıştır. Çamur geri devir oranı 1:1 olarak belirlenmiş ve fazla çamur atımı havalandırma tanklarından manuel olarak yapılmıştır. Sistemler oda sıcaklığında çalıştırılmış ve havalandırma tanklarında kontrol amaçlı pH ve çözünmüş oksijen ölçümleri yapılmıştır. Gerekli olduğu zamanlar 12.06 mol/l HCl veya 4 mol/l NaOH ile pH ayarı yapılmıştır

Laboratuar ölçekli aktif çamur sistemlerinin işletmeye alınması aşamasında aşırı çamuru olarak evsel atıksu arıtımı yapılan bir arıtma tesisinden alınan çamur kullanılmış ve sistem Tablo 3.1'de özellikleri verilmiş besleme atıksuyu ile beslenmiştir.

Tablo 3.1. Aktif Çamur Besleme Atıksuyu

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

Aktif çamur sisteminin kararlı hale gelmesi için çamur yaşının yaklaşık üç katı kadar işletildikten sonra deneylere başlanmıştır (Bisogni ve diğ., 1971). Bekleme süresi 6 sa olan atıksu 20 l/gün hız ile beslenmiştir. Çamur yaşı 8 gün olarak belirlenen sistemlerin işletme parametreleri Tablo 3.2'de özetlenmiştir. Havalandırma tankları ve seçicilerdeki çözünmüş oksijen konsantrasyonu  $6,5 \pm 0,5$  mg/l, pH  $7,0 \pm 0,5$  olacak şekilde kontrol edilmiştir.

Laboratuar ölçekli klasik 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.

Tablo 3.2. Aktif Çamur Sistemlerinin İşletme Parametreleri

Parametreler	Sistem I (Aerobik Seçicili Aktif Çamur Sistemi)	Sistem II (Klasik Aktif Çamur Sistemi)
Çamur Yaşı ( $\theta$ ) gün	8	8
F/M (mgKOl/mg UKM/gün)		
Havalandırma tankı	0,65	0,65
Seçici Tank	12,1	-
Hidrolik Bekleme Süresi		
Havalandırma tankı	6	6
Seçici Tank	0,24	-
AKM (mg/l)	3100	3300
pH	6,8-7,5	6,8-7,5
Çöz. Oks. Konsantrasyonu	6,5± 0,5	6,5± 0,5
Sıcaklık (°C)	Oda sıcaklığı	Oda sıcaklığı

### 3.2. Toksikite Testleri

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

Toksosite deneyleri; seçicili ve klasik aktif çamur sistemleri üzerinde paralel olarak denenmiştir. Metal toksisitesini belirlemek için; aktif çamurun solunum hızındaki inhibisyon ölçümleri baz alınmış ve respirometrik test protokolü OECD 209'a bağlı olarak gerçekleştirilmiştir. Respirometrik deneylerde sistemlerin havalandırma tanklarından alınan biyokütle kullanılmış ayrıca kesikli reaktöre OECD nutrient çözeltisi (sentetik besleme çözeltisi) ve metal iyonları ilave edilmiştir. Metal iyonlarını sağlamak için,  $Cr^{+6}$  için dipotasyumbikromat ( $K_2Cr_2O_7$ ) ve  $Zn^{+2}$  için çinkosülfatheptahidrat ( $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ) stok çözeltileri kullanılmış ve deneysel çalışmalarda incelenen  $Cr^{+6}$  konsantrasyonları 4 mg/l, 10 mg/l, 16 mg/l, 24 mg/l, 36 mg/l;  $Zn^{+2}$  konsantrasyonları 12 mg/l, 24 mg/l, 36 mg/l, 48 mg/l, 72 mg/l olarak belirlenmiştir.

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. Aktif çamura eklenecek olan referans maddesi 3,5-diklorofenol çözeltisi için 0,5 g 3,5-diklorofenol 10 ml 1N sodyum hidroksit içerisinde çözülmüş ve distile suyla 30 ml ye tamamlanmıştır. Karıştırma işlemi devam ederken 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ilavesi çözeltinin presipitasyon durumuna bağlı olarak eklenmiş ve karışım distile su ile 1 litreye tamamlanmıştır. Çözeltinin pH sı 7-8 aralığında olmalıdır. 3,5 DCP konsantrasyonları 10 mg/l, 20 mg/l, 30 mg/l olarak belirlenmiştir. 3,5-diklorofenol (3,5-DCP)'ün IC<sub>50</sub> değerinin belirlenmesi ile aktif çamurun her bir kesikli deneyindeki dayanıklılığı denenmiştir ve referans madde ile, bunun kabul edilebilir aralığı 5 ve 30 mg/l arasında tanımlanmıştır. Referans bileşiğinin (3,5 DCP' ün) IC<sub>50</sub> değeri klasik aktif çamur sistemi için 12,35 mg/l, aerobik seçicili aktif çamur sistemi için, 17,24 mg/l olarak belirlenmiştir

OECD nutrient çözeltisinin içeriği Tablo 3.3'te verilmiştir. Bu çözelti kullanmadan önce 1:100 oranında seyreltilmiştir

Tablo 3.3. OECD Stok Çözeltisi

<b>OECD Stok Çözeltisi</b>	<b>g/l</b>
Pepton	16
Beef / meat extract	11
Üre	3
NaCl	0,7
CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	0,4
MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	0,2
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	2,8
Saf su ile 1L ye tamamlanır	

Toksisite testleri 3 saat boyunca yürütülmüştür. Test şişesinde aktif çamur konsantrasyonu 1500 mg/l, başlangıç oksijen konsantrasyonu ise 6-8 mg/l olarak ayarlanmış ve deneyler sabit sıcaklığı korumak için su banyosu içerisinde 25 °C' de yürütülmüştür. Respirometrik deney düzeneği Şekil 3.2' de verilmiştir.



### 3.3. 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 süzölmüştür. pH ölçümleri "JENWAY 3010" pH-metre, çözünmüş oksijen ölçümleri "WTW Oxi 340-A" oksijenmetre ile gerçekleştirilmiştir.

## 4.ARAŞTIRMA SONUÇLARI

### 4.1.Elde Edilen Bulgular ve Tartışma

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. Literatürde hem evsel, hem de sentetik atıksularla yapılmış, aktif çamurda metal etkisini inceleyen birçok araştırma bulunmaktadır.

Farklı aktif çamur sistemlerinde, farklı metal dozlarının meydana getirdiği etkinin belirlenmesi için yapılan bu çalışmada sürekli işletilen laboratuvar ölçekli aerobik seçicili aktif çamur ve klasik aktif çamur sistemlerinden örnekler alınmıştır. Bursa'daki endüstriyel faaliyetlerde önemli kirleticiler arasında yer alan  $Cr^{+6}$  ve  $Zn^{+2}$ 'nin beş farklı konsantrasyonları respirometrik metod olan OECD 209'a göre 180.dk dan sonraki inhibisyon değerleri incelenmiş ve sonuçlar kıyaslanmıştır. Çalışmada kullanılan yöntem, toksik madde varlığında aktif çamur bakterileri tarafından belirli bir zaman içerisinde gerçekleştirilen oksijen tüketim hızındaki değişim üzerinden toksisiteyi tespit etmektedir.

Referans madde olarak kullanılan 3,5 DCP için 10 mg/l, 20 mg/l ve 30 mg/l olan üç farklı konsantrasyon belirlenmiştir. 3,5-diklorofenol (3,5-DCP)'ün  $IC_{50}$  değerinin belirlenmesi ile aktif çamurun her bir kesikli deneydeki dayanıklılığı denenmiş ve kabul edilebilir aralığı (5 ve 30 mg/l) arasında tanımlanmıştır. Bu çalışmada 3,5 DCP' ün  $IC_{50}$

değeri klasik sistem için 12,35 mg/l ve seçicili sistem için 17,24 mg/l olarak belirlenmiş ve bu değerler biyokütlelerin yeterli hassasiyette olduğunu göstermiştir.

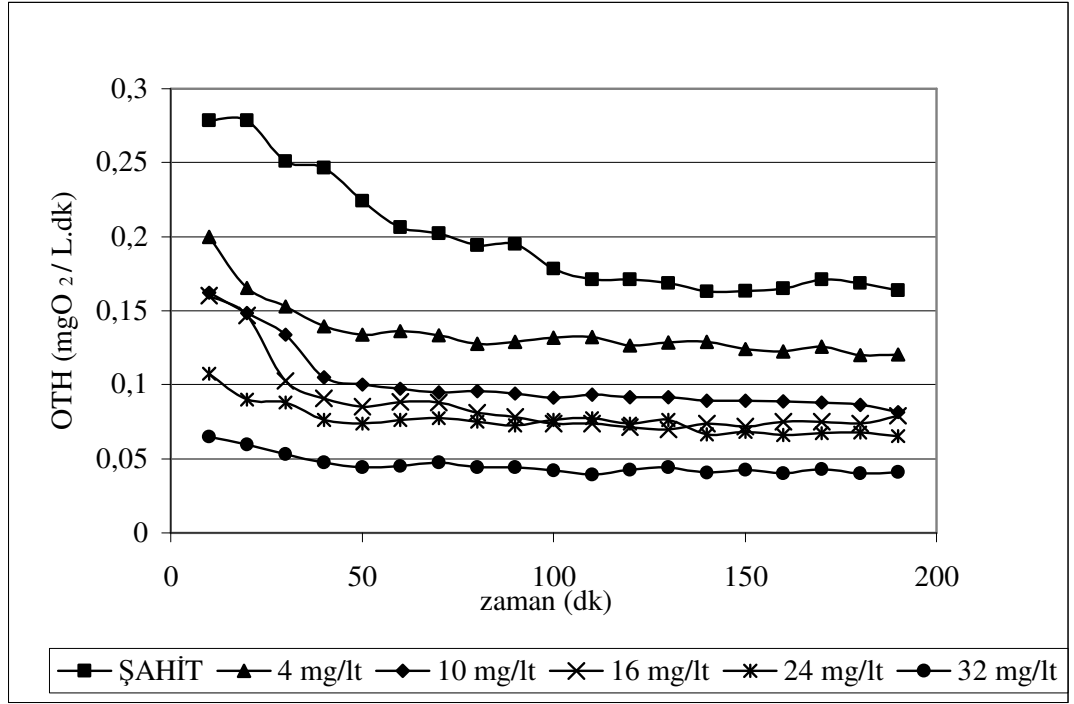
#### **4.1.1. Cr<sup>+6</sup> ve Zn<sup>+2</sup> Metallerinin Aktif Çamurun Oksijen Tüketim Hızı (OTH) Üzerine Etkisi**

##### **4.1.1.1. Klasik Aktif Çamur Sistemi**

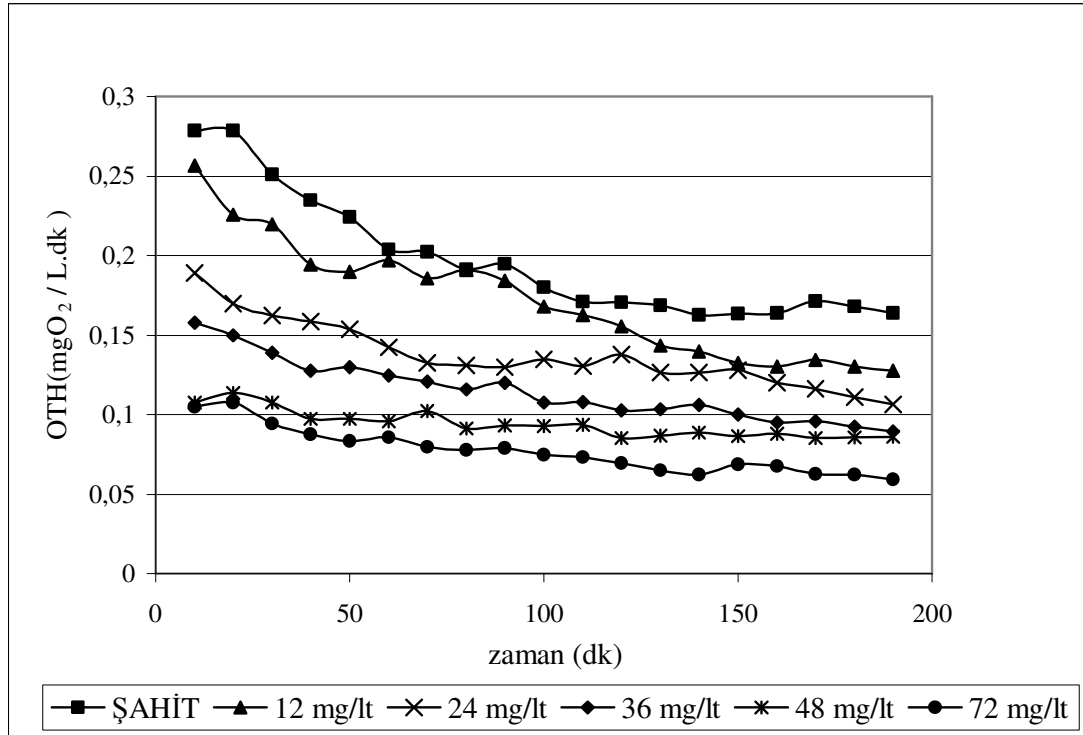
Kontrol reaktöründe ve içerisinde metaller olan reaktörlerde toksisite derecesini belirlemek için gözlemlenen oksijen tüketim hızı değişimi OECD 209 test protokolüne göre 180 dk boyunca izlenmiştir. Klasik sistem için zamana karşı elde edilen her bir ortalama OTH değişimleri Cr<sup>+6</sup>'nın beş farklı konsantrasyonu için Şekil 4.1'de, Zn<sup>+2</sup>'nin beş farklı konsantrasyonu için Şekil 4.2'de verilmiştir.

Cr<sup>+6</sup> için Şekil 4.1 ve Zn<sup>+2</sup> için Şekil 4.2 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. Özellikle ilk 60 dk boyunca OTH'deki değişimin daha hızlı olduğu ve bu dakikalardan sonra daha yavaş bir değişim meydana geldiği görülmektedir.





Şekil 4.1. Cr<sup>+6</sup> Ortalama Oksijen Tüketim Hızı Değerleri



Şekil 4.2. Zn<sup>+2</sup> Ortalama Oksijen Tüketim Hızı Değerleri

Tablo 4.1' de klasik sistemde incelenen  $Cr^{+6}$  ve  $Zn^{+2}$  nin kontrol örneği ve beş farklı konsantrasyonu için elde edilen solunum hızları ve formülasyon 3.1.ile bulunan % I değerleri her bir konsantrasyona karşı verilmiştir.

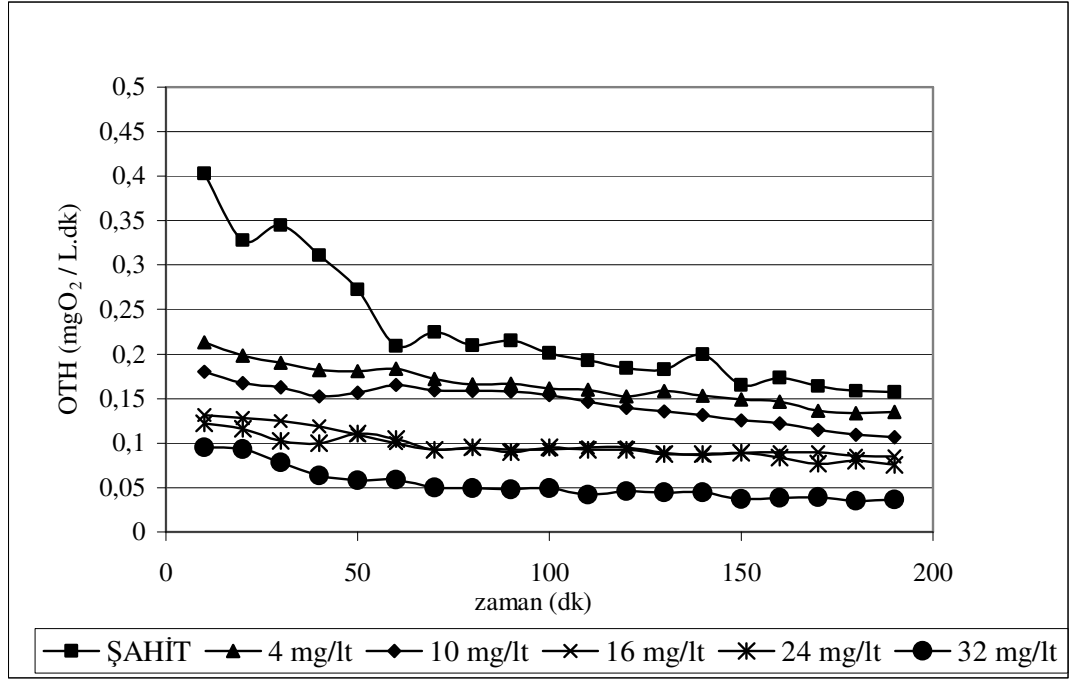
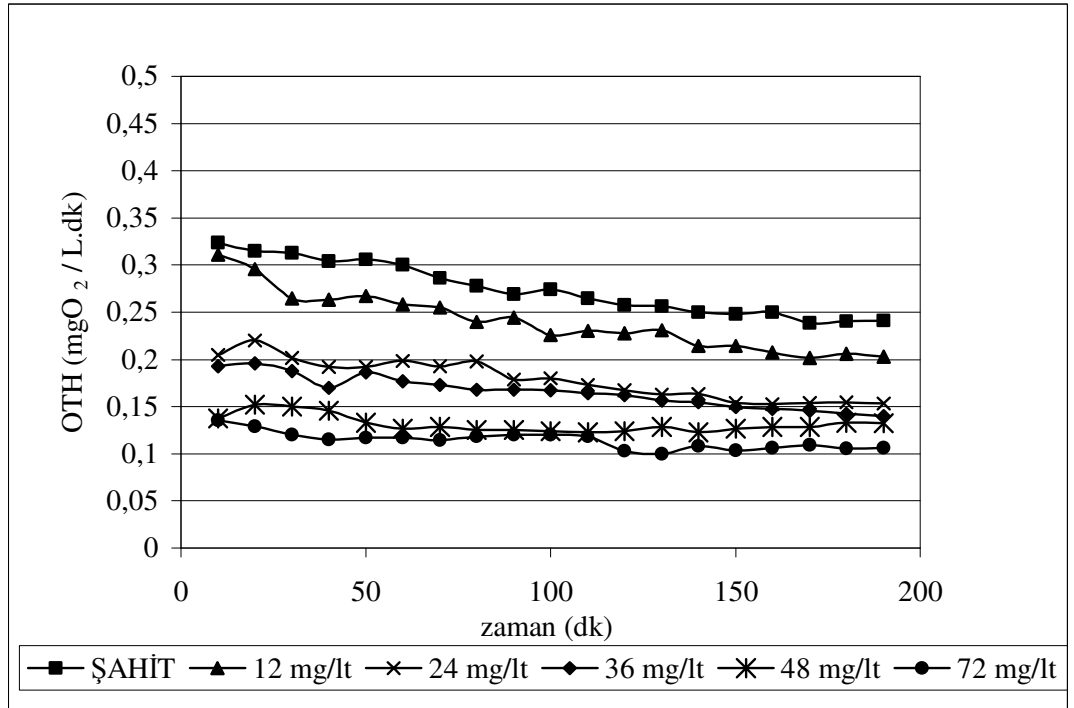
Tablo 4.1 Klasik sistem - farklı konsantrasyonlardaki  $Cr^{+6}$  ve  $Zn^{+2}$  nin R ve %I Değerleri

$Cr^{+6}$ (mg/l)		0 mg/l	4 mg/l	10 mg/l	16 mg/l	24 mg/l	32 mg/l
180. Dk	R(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
$Zn^{+2}$ (mg/l)		0 mg/l	12 mg/l	24 mg/l	36 mg/l	48 mg/l	72 mg/l
180. Dk	R(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 4.1 de  $Cr^{+6}$  ve  $Zn^{+2}$  nin solunum hızları (R) ve % I değerlerini incelediğimizde aktif çamur mikroorganizmalarının oksijen tüketim hızlarının artan metal konsantrasyonu ile azaldığı görülmektedir. Dolayısı ile % I değerleri formül (3.1) yardımı ile hesaplandığında bu değerlerin de artan metal konsantrasyonu ile doğru orantılı olarak arttığı görülmüştür. Değerlendirmede, aktif çamur sistemi mikroorganizmalarına  $Cr^{+6}$ , nin,  $Zn^{+2}$  den daha toksik etki yarattığı açıkça görülmektedir.  $Cr^{+6}$ , nin 32 mg/l' de aktif çamur mikroorganizmalarının oksijen tüketim hızını % 75 oranlarında,  $Zn^{+2}$  ise 72 mg/l' de % 64 oranında inhibe ettiği bulunmuştur. Burada metallerin incelenen konsantrasyonlarına dikkat edildiğinde,  $Zn^{+2}$  nin konsantrasyonlarının  $Cr^{+6}$ , nin incelenen konsantrasyonlarından çok daha yüksek (yaklaşık iki katı) olmasına karşılık elde edilen inhibisyon değerleri  $Cr^{+6}$ , nin inhibisyon değerlerinden daha düşüktür. Bu sonuçlara göre  $Cr^{+6}$ ,  $Zn^{+2}$ , ye göre çok daha düşük konsantrasyonda bile daha fazla inhibisyona neden olmuştur. Aynı zamanda her iki metalin 24 mg/l konsantrasyonu için değerlendirme yapıldığında aktif çamuru  $Cr^{+6}$  bu konsantrasyonda %60 inhibe ederken,  $Zn^{+2}$  %35 inhibe etmektedir. Bu da  $Cr^{+6}$ , nin aktif çamur sisteminde  $Zn^{+2}$  e karşı %72 oranında daha toksik olduğunu göstermiştir.

#### 4.1.1.2. Aerobik Seçicili Aktif Çamur Sistemi

Seçicili sistemde, kontrol reaktöründe ve içerisinde  $Cr^{+6}$  ve  $Zn^{+2}$ , nin beş farklı konsantrasyonunun bulunduğu reaktörlerde oksijen tüketim hızı değişimi OECD test protokolüne göre 180 dk boyunca izlenmiştir. Seçicili sistem için elde edilen zamana karşı ortalama OTH değişimleri  $Cr^{+6}$  için Şekil 4.3'de,  $Zn^{+2}$  için Şekil 4.4'de verilmiştir.

Şekil 4.3. Cr<sup>+6</sup> Ortalama Oksijen Tüketim Hızı DeğerleriŞekil 4.4. Zn<sup>+2</sup> Ortalama Oksijen Tüketim Hızı Değerleri

Şekil 4.3 de  $Cr^{+6}$  için ve Şekil 4.4  $Zn^{+2}$  için incelendiğinde, klasik aktif çamur sistemde olduğu gibi aerobik seçicili aktif çamur sisteminde de ağır metal konsantrasyonunun artması ile aktif çamurun mikroorganizmalarının oksijen tüketim hızlarının zamanla azaldığı görülmektedir. Yüksek metal konsantrasyonlarında OTH' deki azalmanın daha fazla olduğu açıktır. Özellikle ilk 60 dk boyunca OTH' daki değişimin daha hızlı olduğu ve bu dakikalardan sonra daha yavaş bir değişim meydana geldiği görülmektedir. Ancak bu değişimler klasik sisteme göre değerlendirildiğinde daha az bir oranda değişim göstermektedir. Yani  $Cr^{+6}$  ve  $Zn^{+2}$  için aerobik selektörlü aktif çamur sisteminin daha dayanıklı, klasik aktif çamur sistemi daha duyarlı olduğu anlaşılmaktadır.

Tablo 4.2' de aerobik seçicili sistem için  $Cr^{+6}$  ve  $Zn^{+2}$  nin beş farklı konsantrasyonunda elde edilen solunum hızları (R) ve % I değerleri her bir konsantrasyona karşı verilmiştir. Tablo 4.2'de 180. dk verilerini incelediğimizde aktif çamur mikroorganizmalarının oksijen tüketim hızlarının artan metal konsantrasyonu ile azaldığı görülmektedir. Dolayısı ile % I değerleri formül (3.1) yardımı ile hesaplandığında bu değerlerin de artan metal konsantrasyonu ile doğru orantılı olarak arttığı görülmüştür.

Tablo 4.2 Seçicili Sistem - farklı konsantrasyonlardaki  $Cr^{+6}$  ve  $Zn^{+2}$ 'nin R ve %I Değerleri

$Cr^{+6}$ (mg/l)		0 mg/l	4 mg/l	10 mg/l	16 mg/l	24 mg/l	32 mg/l
180. Dk	R(mgO <sub>2</sub> /l.dk)	0,1570	0,1352	0,1067	0,0852	0,0755	0,0367
	I (%)	0	13,89	32,02	45,75	51,90	76,65
$Zn^{+2}$ (mg/l)		0 mg/l	12 mg/l	24 mg/l	36 mg/l	48 mg/l	72 mg/l
180. Dk	R(mgO <sub>2</sub> /l.dk)	0,2409	0,2030	0,1534	0,1399	0,1322	0,1064
	I (%)	0	15,73	36,34	41,93	45,14	55,85

Tablo 4.2'de elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, aerobik seçicili aktif çamur sistemi mikroorganizmalarına  $Cr^{+6}$ , nın,  $Zn^{+2}$ ,den daha toksik etki yarattığı açıkça görülmektedir. Değerlendirmede;  $Cr^{+6}$ , nın 32 mg/l' de aktif çamur mikroorganizmalarının oksijen tüketim hızını % 76 oranlarında,  $Zn^{+2}$  nın ise 72 mg/l' de %56 oranında inhibe ettiği bulunmuştur. Burada metallerin incelenen konsantrasyonlarına dikkat edildiğinde,  $Zn^{+2}$ , ve  $Cr^{+6}$ , nın incelenen 24 mg/l konsantrasyonlarında  $Cr^{+6}$  %52 oranında inhibe ederken,  $Zn^{+2}$  aynı konsantrasyonu için

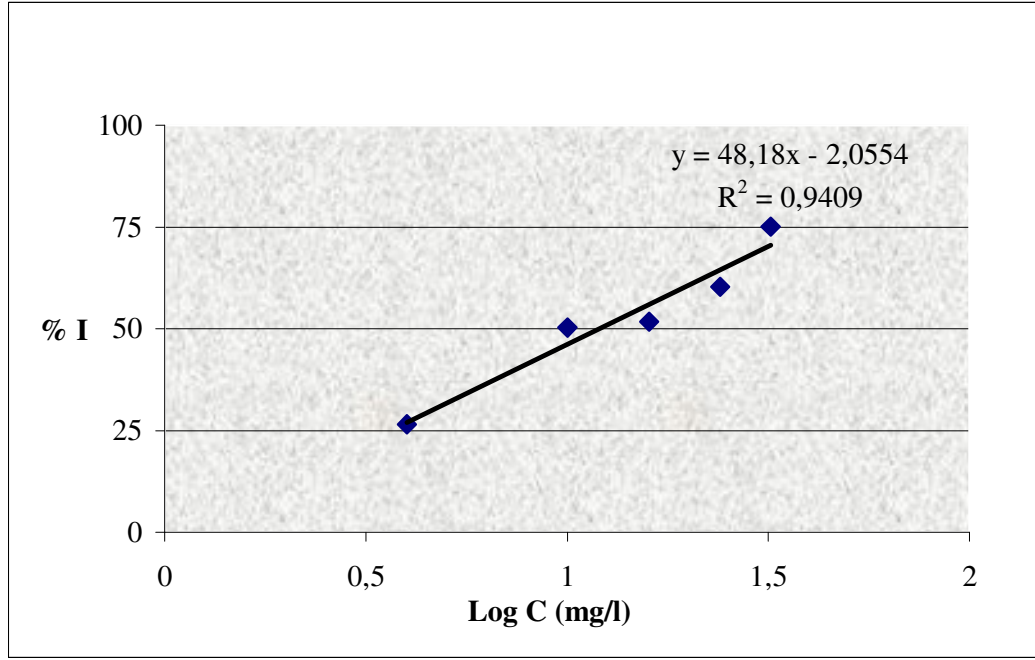
%36 oranında inhibisyon oluşturmaktadır. Bu sonuçlara göre  $\text{Cr}^{+6}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$  ye göre aynı konsantrasyonda bile (24 mg/l) yaklaşık %44 oranında daha fazla inhibisyona neden olmuştur.

Ong ve diğ. (2005) yaptıkları çalışmada, 5mg/l konsantrasyonda  $\text{Zn}^{+2}$  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  $\text{Zn}^{+2}$  nin aktif çamur prosesindeki mikroorganizmalara karşı toksik etkisinden kaynaklandığını belirlemişlerdir. Stasinakis ve diğ. (2003),  $\text{Cr}^{+6}$  nın 5 mg/l konsantrasyona kadar çözülmüş 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  $\text{Cr}^{+6}$  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  $\text{Cr}^{+6}$  nın aktif çamur sistemi mikroorganizmalarının oksijen tüketim hızını daha yüksek oranda inhibe ettiği saptanmıştır.

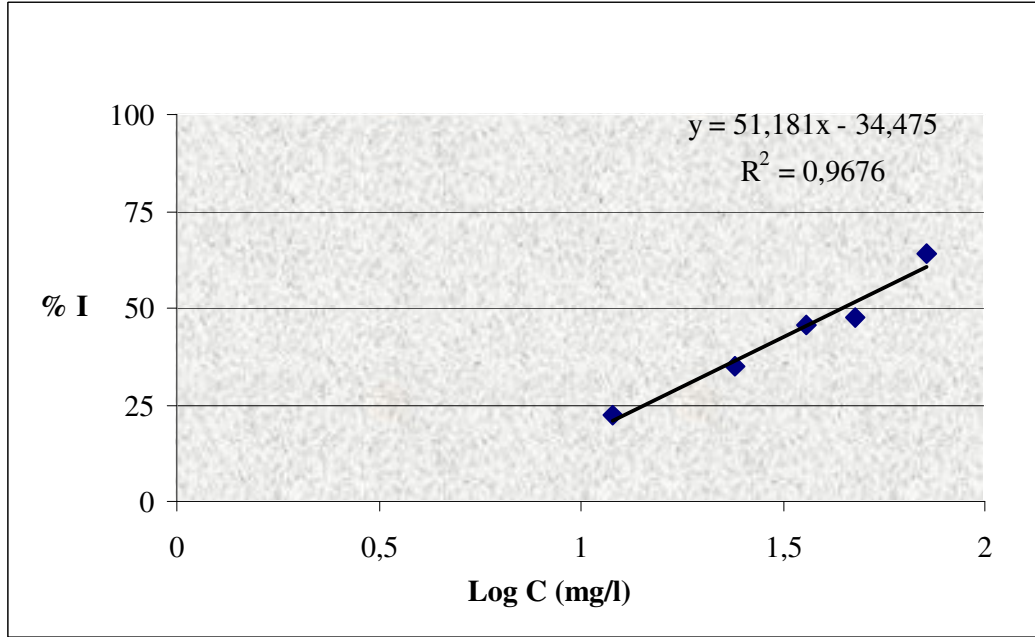
#### 4.1.2. $\text{Cr}^{+6}$ ve $\text{Zn}^{+2}$ nin $\text{IC}_{50}$ Değerleri

$\text{Cr}^{+6}$  ve  $\text{Zn}^{+2}$  nun, sistemler üzerine yaptıkları toksik etkiyi belirlemek ve sistemler ile metalleri kıyaslamak amacı ile metallerin her bir logaritmik konsantrasyonuna karşı % I değerleri grafikleri çizilerek buradan  $\text{IC}_{50}$  değerleri belirlenmiş, sistemler ve metaller arasında kıyaslamalar yapılmıştır.

$\text{Cr}^{+6}$  ve  $\text{Zn}^{+2}$  nun, klasik aktif çamur mikroorganizmalarının oksijen tüketim hızları üzerindeki inhibisyon etkilerini belirlemek ve bu metallerin toksik etkilerini karşılaştırmak için, metallerin ortalama OTH değerlerinden formül (3.1) 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.



Şekil 4.5. Klasik sistem için  $\text{Cr}^{+6}$ 'nın % I Değerleri



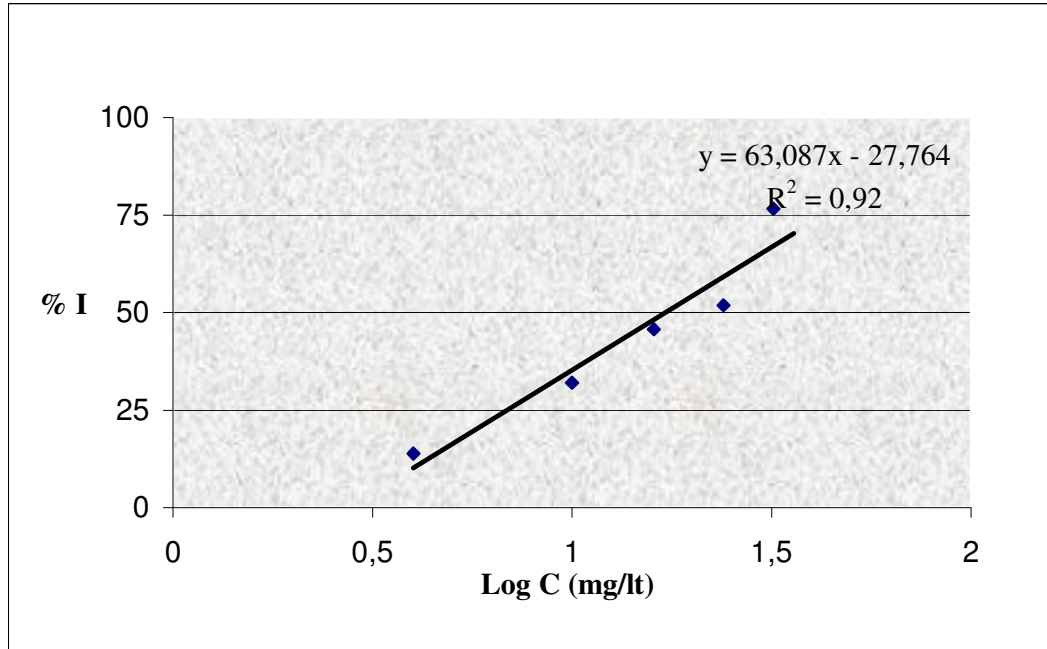
Şekil 4.6. Klasik Sistem için  $\text{Zn}^{+2}$ 'nin % I Değerleri

$\text{Cr}^{+6}$  için çizilen Şekil 4.5 ve  $\text{Zn}^{+2}$  için çizilen Şekil 4.6 yardımı ile bu metallerin klasik aktif çamur sistemleri için  $\text{IC}_{50}$  değerleri hesaplanmıştır. Aktif çamur oksijen tüketim

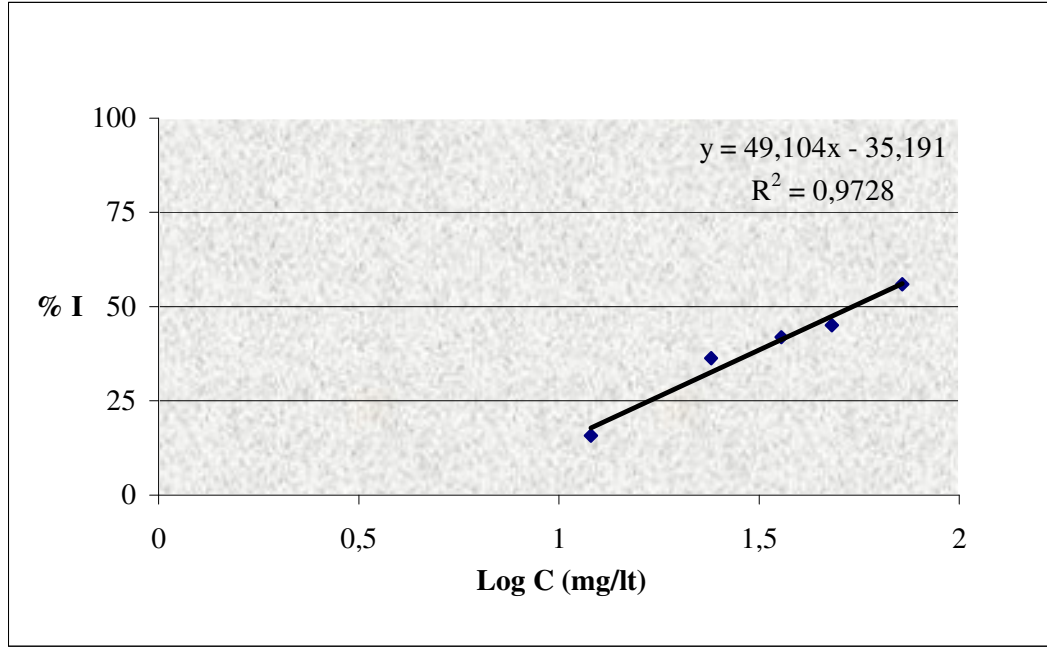
hızını %50 inhibe eden metal konsantrasyonlarının  $\text{Cr}^{+6}$  için 12,04 mg/l ve  $\text{Zn}^{+2}$  için 44,71 mg/l olduğu bulunmuştur.

Bu sonuçlar ile Gutierrez ve diğ.(2002)' nin yaptıkları çalışmada elde edilen sonuçlar farklıdır. Gutierrez ve diğ.(2002), OECD sentetik atıksuyu ile beslenen laboratuvar ölçekli bir aktif çamur sisteminden alınan çamurda elektrolitik respirometre ve Microtox yöntemi ile çeşitli organik ve inorganik toksik maddelerin  $\text{IC}_{50}$  değerlerini tespit ederek karşılaştırma yapmışlardır. Elektrolitik respirometre ile  $\text{IC}_{50}$  değerlerini  $\text{Cr}^{+6}$  için 19,36 mg/l ve  $\text{Zn}^{+2}$  için 55,79 mg/l olarak tespit etmişlerdir. Ancak, bu sonuçlar da  $\text{Cr}^{+6}$ 'nın  $\text{Zn}^{+2}$ 'ye göre daha toksik olduğunun bir göstergesidir.

$\text{Cr}^{+6}$  ve  $\text{Zn}^{+2}$ 'nin, seçicili aktif çamur sistemi mikroorganizmalarının oksijen tüketim hızları üzerindeki inhibisyon etkilerini belirlemek ve bu metallerin toksik etkilerini karşılaştırmak için, metallerin ortalama OTH değerlerinden formül (3.1) 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.



Şekil 4.7 Seçicili Sistem için  $\text{Cr}^{+6}$ 'nin % I Değerleri



Şekil 4.8 Seçicili Sistem için  $Zn^{+2}$ 'nin % I Değerleri

$Cr^{+6}$  için çizilen Şekil 4.7 ve  $Zn^{+2}$  için çizilen Şekil 4.8 yardımı ile bu metallerin seçicili aktif çamur sistemleri için  $IC_{50}$  değerleri hesaplanmıştır. Aerobik seçicili sistem için; aktif çamur oksijen tüketim hızını %50 inhibe eden metal konsantrasyonlarının  $Cr^{+6}$  için 17,09 mg/l ve  $Zn^{+2}$  için 54,31 mg/l olduğu bulunmuştur.

Yukarıda değerlendirilen şekiller ve tablolardan da görüldüğü gibi;  $Cr^{+6}$ 'nın her iki sistemde de yaptığı etki farklıdır. Klasik aktif çamur sisteminin; aerobik seçicili aktif çamur sistemine göre daha fazla etkilendiği görülmektedir. Bu farklı etkinin özellikle düşük konsantrasyonlarda daha fazla hissedildiği açıktır. Örneğin 4 mg/l  $Cr^{+6}$  metalinin yaptığı yüzde inhibisyon aerobik seçicili sistemden alınan aktif çamura % 13,89 iken, klasik sistemden alınan aktif çamura % 26,62 değerindedir. Bu iki değer arasındaki %92' e yakın bir oranda toksisite farkı vardır. Ancak metal konsantrasyonunun artması ile bu toksisite oranı azalmaktadır.

Bu sonuçlardan görüldüğü üzere; klasik aktif çamur sistemleri  $Cr^{+6}$  ya aerobik seçicili aktif çamur sistemine göre daha hassastır.  $Zn^{+2}$ 'nin her iki sistemde de yaptığı etki  $Cr^{+6}$  da olduğu gibi farklıdır. Klasik aktif çamur sisteminin; bu metal için de

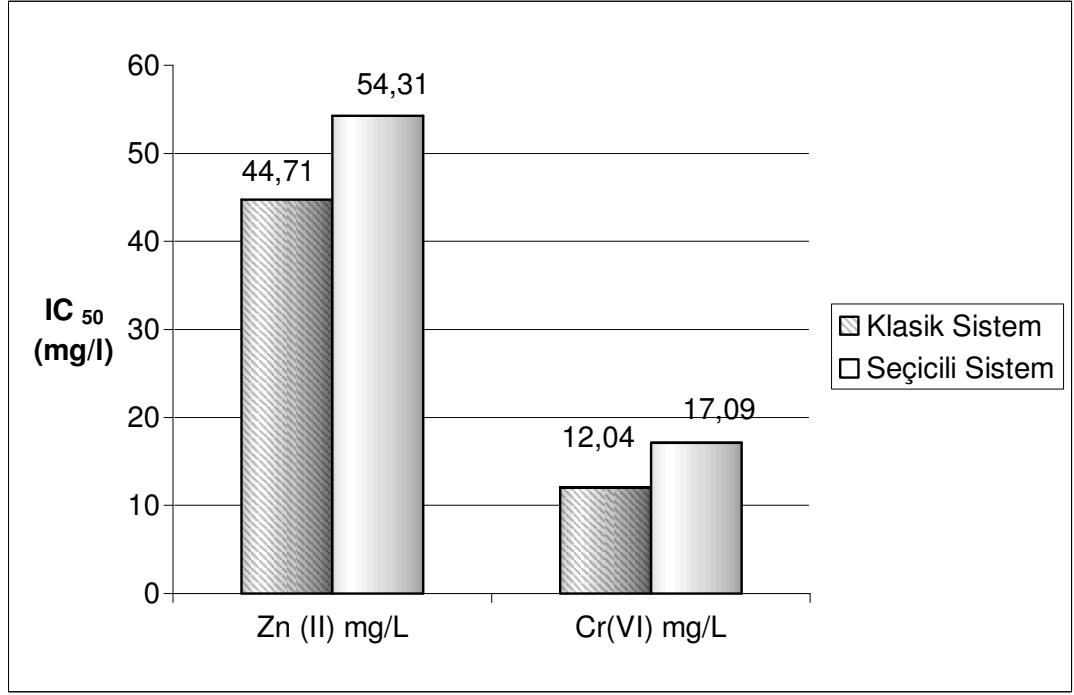


aerobik seçicili aktif çamur sistemine göre daha fazla etkilendiği görülmektedir. Örneğin 12 mg/l  $Zn^{+2}$  nin yaptığı yüzde inhibisyon aerobik seçicili sistemden alınan aktif çamurda % 15,73 iken, klasik sistemden alınan aktif çamurda % 22,20 değerindedir. Bu sonuçlardan görüldüğü üzere klasik aktif çamur sistemleri  $Zn^{+2}$  metaline karşı aerobik seçicili aktif çamur sistemlerinden daha duyarlıdır. Benzer etkiyi  $Cr^{+6}$  da da her iki sistem için görmekteyiz. Sonuç olarak, klasik aktif çamur sistemleri metallere karşı aerobik seçicili aktif çamur sistemlerine göre daha hassastır. Bilhassa düşük konsantrasyonlarda önemli fark meydana gelmektedir.

Genel bir kıyaslama için elde edilen  $IC_{50}$  değerleri Şekil 4.9'da verilmiştir. Çalışma, literatürdeki farklı metot ve şartlardaki çalışmalara yakın sonuçlar verirken, her iki sistem için  $Zn^{+2}$  ve  $Cr^{+6}$  nin  $IC_{50}$  değerleri karşılaştırıldığında  $Cr^{+6}$  nin  $IC_{50}$  değerinin  $Zn^{+2}$  nin  $IC_{50}$  değerinden daha düşük bir değerde olduğu görülmüştür. Şekilde elde edilen  $IC_{50}$  değerleri incelendiğinde, klasik aktif çamur sistemi için  $Cr^{+6}$  12,04 mg/l konsantrasyonda aktif çamur oksijen tüketim hızını %50 inhibe ederken, aynı konsantrasyonda  $Zn^{+2}$  aktif çamur oksijen tüketim hızını daha düşük yüzdelerde inhibe etmektedir. Bu da  $Cr^{+6}$  nin aktif çamur sistemine karşı daha toksik olduğunu göstermiştir. Ayrıca Şekil 4.9 da görüldüğü gibi klasik aktif çamur sistemi için  $Zn^{+2}$  nin %50 inhibisyona neden olduğu konsantrasyon 44,71 mg/l iken,  $Cr^{+6}$  için bu değer 12,04 mg/l olduğu görülmektedir. Aerobik seçicili aktif çamur sisteminin, klasik aktif çamur sistemine göre aynı konsantrasyondaki metale daha dirençli olduğu ve %50 inhibisyona neden olan konsantrasyonun daha yüksek değerlerde olduğu görülmektedir. Bu değerler  $Zn^{+2}$  için 54,31 mg/l  $Cr^{+6}$  için bu değer 17,09 mg/l olduğu görülmektedir.

Şekil 4.9'dan da anlaşıldığı üzere klasik aktif çamur sistemi seçicili aktif çamur sistemine göre metallere karşı daha hassastır. Sistemlerin metal konsantrasyonlarına karşı verdiği tepki sonucu bulunan  $IC_{50}$  değerleri kıyaslandığında;  $Cr^{+6}$  için klasik aktif çamur sistemi  $IC_{50}$  değeri 12,04 mg/l iken, aerobik seçicili aktif çamur sistemi için  $IC_{50}$  değeri 17,09 mg/l' dir. Değerler arasındaki orana bakıldığında aerobik seçicili aktif çamur sistemi, klasik aktif çamur sistemine karşı yaklaşık 1,5 kat daha fazla konsantrasyonda  $IC_{50}$  değerine sahiptir.  $Zn^{+2}$ 'e göre sistemler karşılaştırıldığında ise; klasik aktif çamur sisteminde  $IC_{50}$  değeri 44,71 mg/l iken, aerobik seçicili aktif çamur sistemi için 54,31 mg/l'dir. Değerler arası oranda aerobik seçicili aktif çamur sistemi,

klasik aktif çamur sistemine göre yaklaşık 1.2 kat daha fazla konsantrasyonda IC<sub>50</sub> konsantrasyon değerine sahip olmuştur.



Şekil 4.9. Sistemler İçin Metallerin IC<sub>50</sub> Değerlerinin karşılaştırılması

## 5. TARTIŞMA

Bu deneysel çalışmada elde edilen sonuçlar şu şekilde özetlenebilir:

Zn<sup>+2</sup> ve Cr<sup>+6</sup> nın konsantrasyonlarının artması ile aktif çamur mikroorganizmalarının OTH değerleri düşmüştür. Zn<sup>+2</sup> ve Cr<sup>+6</sup> biyolojik aktiviteyi farklı konsantrasyonlarda farklı miktarlarda inhibe etmiştir ve bu durum, oksijen tüketim hızındaki değişim ile izlenmiştir.

Metal etkisinin derecesini belirlemek için bulunan IC<sub>50</sub> değerleri incelendiğinde; metallerin farklı derecede toksisiteye neden olduğu ve Cr<sup>+6</sup> nın Zn<sup>+2</sup> den daha toksik etki yaptığı bulunmuştur.

Klasik sistem için aktif çamur oksijen tüketim hızını % 50 inhibe eden metal konsantrasyonlarına bakıldığında, bu değerlerin,  $Cr^{+6}$  için 12,04 mg/l ve  $Zn^{+2}$  için 44,71 mg/l olduğu bulunmuştur. Bu değerler dikkate alındığında da aktif çamurun oksijen tüketim hızını %50 inhibe eden  $Cr^{+6}$  ile aynı konsantrasyondaki  $Zn^{+2}$ , nin aktif çamurun oksijen tüketim hızını yalnızca %21 inhibe ettiği görülmektedir.

Aerobik seçicili aktif çamur sistem için, oksijen tüketim hızını %50 inhibe eden metal konsantrasyonlarının,  $Cr^{+6}$  için 17,09 mg/l ve  $Zn^{+2}$  için 54,31 mg/l olduğu bulunmuştur. Aerobik seçicili sistemden alınan biyokütlerde, her iki metalin de OTH değerlerindeki değişimin klasik sistemden alınan biyokütlerde oluşan değişime göre daha yavaş hızla azaldığı görülmüştür.  $Cr^{+6}$  ve  $Zn^{+2}$  içeren örneklerin zamana karşı çözülmüş oksijenlerin konsantrasyonlarındaki değişim incelendiğinde ve sonuçlar değerlendirildiğinde;  $Cr^{+6}$  nin  $Zn^{+2}$  ye göre daha toksik etkiye sahip olduğu görülmüştür.

Toksik etkinin derecesini belirlemek için bulunan; metalin  $IC_{50}$  değerine bakıldığında; farklı aktif çamur kaynaklarında, farklı derecede toksisiteye neden olduğu görülmüştür. Klasik sistemden alınan aktif çamurun, yapılan toksisite izleme çalışmalarında, aerobik seçicili sisteme göre daha duyarlı olduğu görülmüştür. Bunun nedeninin aerobik seçicililerdeki mikroorganizmaların çözülmüş substratı yüksek oranda giderme ve depolama kapasitesine sahip olmaları ve bu özelliğin klasik sistem mikroorganizmalarında bulunmamasıdır. Her metalin sistemlere farklı etkisinin, metal-enzim sistemindeki farklı etkileşimlerden kaynaklanmakta olduğu düşünülmektedir.

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.

Respirometre ile yapılan bu çalışmada görülmektedir ki; respirometre metal toksisitesi ölçümünde tercih edilebilecek, hızlı, güvenilir, temsilci ve ekonomik bir metottur. Respirometrik yöntem yardımı ile biyolojik arıtma tesislerinde toksisite

belirlenmesi ile hızlı müdahale mümkün olduğundan arıtma verimi fazla etkilenmeden kontrol mümkün olacaktır.

Ülkemizde yaygın bir kullanım alanına sahip klasik aktif çamur sistemine ilave edilebilecek aerobik seçiciler sayesinde biyolojik arıtma sistemlerinin özellikle düşük konsantrasyonlardaki şok metal yüklemelerine karşı direnci arttırılarak, sistem etkilerden belli oranda korunabilecektir.

**KAYNAKLAR**

- ACAR, O.2001 Aktif Camur Sistemlerinde Kullanılan Respirometre Çeşitleri, Yüksek Lisans Ödev Konusu.(Yayınlanmamış) Uludağ Univ., Bursa
- ADAMS, C. E.,1975. The Effects and Removal of Heavy Metals in Biological Treatment in Heavy Metals in The Aquatic Environment, P.A. Krenkel ( Ed.), Pergamon Press.
- AKKOYUNLU, A. ; EROĞLU, V. 1984. Toxicity Measurement of Heavy Metal and Organic Compounds. “Çevre 84” Türk – Alman Çevre Mühendisliği Sempozyumu.
- ALBERK, M.; YETİŞ, Ü.; GÖKÇAY, C.F., 1997. Effects of Ni(II) on Respirometric Oxygen Uptake. Appl Microbiol Biotechnol. 48, 636-641
- APHA, AWWA, WPCF (1992) Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association, 18<sup>th</sup> Edn. Washington, D.C.
- ARCHIBALD, F., METHOD, M., YOUNG, F., PAICE, M. G. (2001) A Simple System to Rapidly Monitor Activated Sludge Health Performance, Water Research, 35, 2543-2553.
- ARDEN, E. and LOCKETT, W.T. 1914. Experiments on The Oxidation of Sawage with out The Aid of Filters. Soc. Chem. Ind. 33, 523-530.
- AYDOGAN, N., 2001.Aktif Çamur Sistemlerinde On-Line Respirometre Kullanımı, Yüksek Lisans Ödev Konusu (Yayınlanmamış) Uludağ Univ., Bursa.
- AYERS, K.C., SHUMATE, K.S. , HANNA, G.P. , 1965. Toxicity of Copper to Activated Sludge. Proc. 20 Th Ind. Waste Conf. Purdue Univ.
- BAGBY, M.M. and SHERRARD, J. H. 1981.Combined Effects of Cd and Ni on The Activated Sludge Process. Journal WPCF. 53,11-20.
- BARTH , E.F. , DERMOTT, G.N. ,SALOTTO, B.V. , JACKSON B.N. and ETTINGER, M.B.1965. Summary Report on The Effects of Heavy Metals Biyological Treatment Process. Journal WPCF., 37, 1-11
- BARTH , E.F. , ENGLISH, J.N. ,SALOTTO, B.V. , JACKSON B.N. and ETTINGER, M.B.1965. Field Survey of Four Minucipal Wastewater Treatment Plants Receiving Metallic Wastes. Journal WPCF., 37, 8-19

- BARTH , E.F. , ENGLISH, J.N. ,SALOTTO, B.V. , JACKSON B.N. and MC DERMOTT, G.N.1963. Effectf of Mixture of Heavy Metals on Sewage Treatment Processes. Proc. 18 Th Ind. Waste Conf. Purdue Univ.
- BEL, M.; STOKES, L.; UPTON, J.; WATTS, J. 1996. Applications of Respirometry Based Toxicity Monitor. Wat. Sci. Tech. 33, 289-296
- BERKÜN, M. 1982. Effects of İnorganic Metal Toxicity on BOD – I Methods for The Estimation of BOD Parameters-II . Water Research 16, 559-564.
- BHATTACHANYA, D. and CHENG, C.Y.R., 1987. Activated Carbon Adsorbtion of Heavy Metal Chelats From Single and Multicomponent Systems.Env. Progress.6, 2-11
- BİSOĞNİ J.J., A.W.LAWRANCE, 1971. Relationship Between Biological Solids Retention Time and Settling Characteristics of Activated Sludge. Water Research; 5 753-763
- BİTTON, G. 1994. Wastewater Microbiology. Wiley –Liss Pub., USA. 478 P.
- CHENG , M.H. , PATTERSON, J.W. , MİNEAR, R.A. , 1975. Heavy Metals Uptake by Activated Sludge. Journal WPCF., 47, 2- 13
- CHUA, A., YU, P.H.P.SIN S.N and CHEUNG, M.W.L, 1999. Sub-Lethal Effects of Heavy Metals on Activated Sludge Microorganisms. Chemosphere, 39 (15): 2681-2692
- CİNDORUK, S. 2000. Aerobik Selektörlü Aktif Çamur Sisteminde Ağır Metal Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Çevre Mühendisliği Bölümü,. U. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü.
- ÇALIŞKAN, S. 2002. Bakır ve Krom Metallerinin Seçicili ve Klasik Aktif Çamur Proseslerine Etkileri, Yüksek Lisans Tezi, Çevre Mühendisliği Bölümü, U. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü.
- DALZELL, D.J.B., ALTE, S., ASPİCHUETA, E., GUTİERREZ. M, HOFFMANN, C. C., SALES, D., OBST U., CHRISTOFİ N. 2002 A Comparison of Five Rapid Direct Toxicity Assessment Methods to Determine Toxicity of Pollutants to Activated Sludge, Chemosphere, 47, 535–545.
- DAVİS, J. A. and JACKNOW, J. 1975. Heavy Metals of Wastewater in Three Urban Areas. Journal WPCF., 47, 9-20

- DAWSON, P. ; JENKINS, S. 1949. The Oxygen Requirement of Activated Sludge Determined by Monometric Methods. *Sewage Ind. Wastes*, 22, 490-590
- DEMİRER, G. N. 1991. Simulative Effects of Cr (VI) on Activated Sludge Process. Msc. Thesis. METU, Ankara. 166 P.
- DIRECTO, L.S., MOULTON, E.Q., 1963. Some Effects of Copper on The Activated Sludge Process. Proc.17th Ind. Waste Conf., Purdue Univ., May, 1962. Eng. Ext. Ser. 112, Purdue Univ., 95-104
- ECKENFELDER, W.W. and ENGLANDE, A.J. 1998. Innovative Biological Treatment for Sustainable Development in The Chemical Industries. *Wat. Sci. Tech.* , 38 (4-5), 111-120
- GHOSH, M. and ZUGGER, P. 1973. Toxic Effect of Mercury on The Activated Sludge Process. *Journal WPCF.*, 45, 424-429
- GÖKÇAY, C.F. and YETİŞ, Ü.; 1991. Effects of Cr (VI) on Activated Sludge. *Water Research* 25, 1-9
- GUTIERREZ, M., ETXEBARRÍA, J., FUENTES, L. 2002. Evaluation of Waste Water Toxicity: Comparative Study Between Microtox and Activated Sludge Oxygen Uptake Inhibition, *Water Research*, 36, 919-924.
- HALDENE, J. B. S. 1965. *Enzymes*, The M.I.T. Press .
- HARTZ, K. E. , ZANE A. T. and BHAGAT, S. K. , 1968. The Effect of Selected Metals and Water Hardness on The Oxygen Uptake of Activated Sludge *Journal WPCF.* , Vol. 57, No: 9, P:942-947
- HEUKELEKIAN, H. and GELLMAN, I. , 1955. Studies of Biochemical Oxidation by Direct Methods. *Sew. and Ind. Wastes.*,27.
- 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.
- JENKIS, D., M.G. RICHARD and G.T. DAIGGER, 1993. *Manuel on The Causes and Control of Activated Sludge Bulking and Foaming*. Lewis Publisher, INC, Michigan, USA. 191 p.
- KAPLAN, D. BELIOVICH, A.A and YAKOV, S.B 1987. The Fate of Heavy Metals in Wastewater Stabilization Ponds. *Water Research*. 21 (10): 1184-1194

- KATAYAMA-HIRAYAMA, K., 1986. Inhibition of Activities of B-Galactosidase and Dehydrogenases of Activated Sludge by Heavy Metals. *Water Research* 23, 4, 491-499
- KATMER, P. 1997. Assessment of Toxicity and Biodegradability of Pulping Effluents to Microbial Treatment Community by Electrolytic Respirometry. A Thesis Submitted to The Graduated School of Natural and Applied Sciences of The M.E.T.U.
- KESTİOĞLU, K. 2001. Atıksu Arıtımında Biyokimyasal Prosesler. U.Ü. Güçlendirme Vakfı, VİFAŞ A.Ş.
- KOZİOROWSKI, B. and KUCHARSKI, J. 1972. *Ind. Waste Disposal*, Pergamon Press
- KU, Y. and PETERS, R.W. 1986. The Effect of Weak Chelating Agent on The Removal of Heavy Metals by Precipitation Processes. *Env. Progress*. 5, 3-12
- LAMB J.C. , WESTGARD, W.C., ROGER, J.L. and VERNİMEN, A.P. 1964. A Technique for Evaluating The Biological Treatability of Industrial Wastes. *Journal WPCF*. 36, 1263-1284
- LAMB, A. and E.L.TOLLEFSON 1973. Toxic Effects of Cupric Chromate and Chromium Ions on Biological Oxidation. *Water Research* 7: 599-610.
- LAWRENCE , A.W. and MC CARTY, P.L. 1970. Unified Basis for Biological Treatment Design and Operation. *ASCE Jour. Saint. Engr. Div.* 96, 3-12
- LESTER, J.N. , PERRY, R. , DADD, A.H. ,1979. The Influence of Heavy Metals on a Mixed Bacterial Population of Sewage Origin in The Chemostat. *Water Research* 13, 1015-1063.
- MADONİ, P., DAVOLİ, D. and GUGLİELMİ, L.,1999. "Response of OUR and AUR to Heavy Metal Contamination in Activated Sludge", *Water Research*, Vol. 33, No. 10, 2459-2464
- MADONİ, P., DAVOLİ, D., GORBİ, G., VESCONİ, L. 1996. Toxic Effect of Heavy Metals on The Activated Sludge Protozoan Community, *Water Research*, 30, 135-141
- MALONEY, G. ; QİLLİN, R. ; SHEETS, W. 1959. Toxic Effects of Metallic Ions of Sewage Microorganisms. *Sewage Ind. Wastes* 31. 1309-1315



- MOHLMANN, F.W. , The Activated Sludge Method of Sewage Treatment . Water Survey Series, No. 14. Univ of Illinois Bull. Vol.15 , 75-84
- NELSON, P.O. , CHUNG, A.K., HUSON, M.C. ,1981. Factors of Effecting The Fate of Heavy Metals in The Activated Sludge Process. Journal WPCF., 53, 8-17
- NEUFELD, R., D. and HERMANN,E., R. 1975. Heavy Metal Removal by Acclimated Activated Sludge. Journal WPCF., 42 , 2-13
- NIELSEN, J. S. and HRUDEY, S. E., 1981 Metals in Activated Sludge Removal and Effects. Department of Civil Engineering, University of Alberta.
- OECD 209 1993. OECD Guidline for Testing of Chemicals 209. Activated Sludge İnhibition Test.
- ONG, S-A., TOORİSAKA, E., HİRATA, 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.
- ORHON, D. 1971. The Mechanizm and Desing of The Contact Stabilization Activated Sludge Process. Ph. D. Thesis, Univ of California , Berkeley.
- PAGONA, M., 2002. Eysel Atıksularda Daphnia Manga ile Toksisite İzleme. Su Kirlenmesi Kontrolü Dergisi. Cilt 12 Sayı.1, Sf. 7-15.
- PATTERSON , J.W., BREZONİC, P. L. and PUTNAM, H. D. 1969. Sludge Activity Parameters and Their Aplication to Toxicity Measurements and Activated Sludge. Proc. Ext. Ind. Waste Conf. Purdue Univ.
- PERNETTİ, M., PALMA, L., MERLİ, C. 2003. A Real Time Toxicity Bioassay for Activated Sludge, International Journal of Chemical Reactor Engineering, 1 (A 17).
- PRENDL L. and H. KROİB, 1998. Bulking Sludge Prevention by Aerobik Selector. Water and Science Technology. 38(8-9): 19-27
- RAM B, BAJPAİ PK, PARWAVA IK. 1999. Kinetics of Chrome-Tannery Effluent Treatment by The Activated Sludge System. Process Biochemistry;35:255-265
- ROZZİ, A., FİCARA, E., CELLAMARE, C. M. and BORTONE, G. 1999. Characterization of Textile Wastewater and Other İndustrial Wastewaters by Respirometric and Titration Biosensors, Water Science and Technology, 40(1), 161-168.
- SAWYER, C.N. ,1965. Milestones in The Development of The Activated Sludge Process. Journal WPCF., 37, 2-12

- SCOTT, R. 1930. Interference With The BOD Determination by Cu. 4th. Annual Report , Ohio Conference on Sewage Treatment, 167-176
- SEÇKİN, N.R., 1993. ağırmatellerin aktif çamura inhibisyon etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Çevre Mühendisliği Bölümü, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü.
- SPENCER P. D. and MURDOCH, F. 2001 The Increasing Importance of Assessing Toxicity in Determining Sludge Health and Management Policy. Cranfield (On-Line)
- STONES, T. 1955. The Fate of Chromium During The Treatment of Sewage. J.of Sewage Purif. 345-347.
- STONES, T. 1958. The Fate of Copper During The Treatment of Sewage. J.of Sewage Purif. 82-83.
- STONES, T. 1959. The Fate of Nickel During The Treatment of Sewage. J.of Sewage Purif. 252-254.
- STONES, T. 1959. The Fate of Zinc During The Treatment of Sewage. J.of Sewage Purif. 254-257.
- STONES, T. 1960. The Fate of Lead During The Treatment of Sewage. J.of Sewage Purif. 221-223.
- STRILLKO, P. 1992. Responsible Effluent Disposal. Pollution Engineering. Jan. ,1992, 78-84.
- ŞİMŞEK, G. ; ÇELEBİ, S. 1996. Ağır Metal Karışımlarının Bazı Bakterilere ve Aktif Çamura Toksik Etkisi. I. Uludağ Çevre Mühendisliği Sempozyumu, 24-26 Haz. 1996, 163-164.
- TCHOBANOGLIOUS, G. and BURTON, F. L., 1991. Wastewater Engineering, Treatment, Disposal and Reuse, 3<sup>rd</sup> Edn. Metcalf & Eddy, Mcgraw Hill, Inc. 1334 P.
- TEMMİN, H., VANROLLEGHEM, P.A. , KLAPWÍJK, A. and VERSTRAETE, W. 1993. Biological Early Warnings Systems for Toxicity Based on Activated Sludge Respiration. Wat. Sci. Tech. 20 (11/12), 415-425.
- TEMMINK, H.; VANROLLEGHEM, P. ; KLAPWÍCK, A. ;VERSTRAETE, W. 1994. Biological Early Sitemes for Toxicity Based Activated Sludge Respirometry. Wat. Sci. Tech. 28, 415-425
- TÜNAY, O. 1978. İnhibisyonun Aktif Çamur Prosesine Etkisi. Doktora Tezi. İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul

VAN NIEKERK, A. 1987. Competitive Growth of Flocculant and Filamentous Microorganisms in Activated Sludge. Ph. Dç Dissertation, University of California At Berkeley.

WANNER, J. 1994. The Implementation of Bulking Control in The Design of Activated Sludge Systems. Wat. Sci. Tech. 29

WATKIN, A.T.; ECKENFELDER, Jr., W.W. 1984. Development of pollutant specific models for toxicit organic compounds in the activated sludge process. Wat. Sci. Tech. 17, 279 - 289

WONG,K.; ZHONG, M.; LI , X. ;LO, W. , 1996. A Luminesence – Based Scanning Respirometer for Heavy Metal Toxicity Monitoring. Biosensor& Bioelectronics 12, 125-133.

ZARNOVSKY, L. ; DERCO, J. ; KUFFA, R. ;DRTİLL, M. 1994. The İnfluence of Cd on Activated Sludge Activity. Wat. Sci. Tech. 30, 235-242.

ZİTRİDES,T.G., NOWAKOWSKI D.M., BLEAM, R.D.,?. Detection of Prevention of Operating Problems Caused by Industrial Discharges into Municipal Wastewater Plants Using Respirometry

**TEŞEKKÜR**

Bu çalışma süresince ve iş hayatımda bana yol gösteren, yardımlarını esirgemeyen ve atıksu sistemlerini benimseten tez danışmanım, değerli akademisyen ve Çevre Mühendisi Sayın Doç. Dr. Ufuk ALKAN'a, Sayın Araş. Gör. Sevil Çalışkan ELEREN'e ve Sayın Uzman Berrak Erol NALBUR'a, teşekkürü borç bilirim.

Her zaman ve her konuda yanımda olan okul hayatım boyunca maddi ve manevi her türlü desteği bana veren ve benim başarıma inanan babam Şafak ODABAŞ, annem Nesrin ODABAŞ'a ve canım kardeşim Yavuz ODABAŞ' a, her zaman dualarıyla yanımda olan Anneannem ve dedeme, manevi desteklerini hiç uzak tutmayan canım arkadaşlarım Barış HULİSİOĞLU ve Özlem ÇALIŞKAN'a hayatımda yer aldıkları ve her türlü fedakarlığı esirgemedikleri için çok teşekkür ederim.

ELİF ODABAŞ  
Çevre Mühendisi

## ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında Mustafakemalpaşa / Bursa' da doğdu. İlkokulu Mustafakemalpaşa Züferbey İlkokulunda, ortaokulu Orhaneli İlçesinde Termik Santral İlköğretim Okulunda, lise öğrenimini ise 1999 yılında Yabancı Dil Ağırlıklı Bursa Kız Lisesi' nde bitirdi. Aynı sene Uludağ Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği bölümünde lisans eğitimime başladı. Dönem stajlarını, BUSKİ İçme Suyu Arıtma Tesisi ve Bursa Organize Sanayi Bölgesi Atıksu Arıtma Tesisinde tamamladı. 2002-2003 yılında Bursa Büyükşehir Belediyesi-ÇEVKO işbirliğiyle yapılan "Geri Kazanım projesi" nde çevre gönüllüsü olarak görev aldı. 2003 yılında çevre mühendisliğini birincilik derecesi ile bitirdi. 2003 yılında yüksek lisans eğitimine Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilimdalı' nda başladı. 2004-2005 yılları arasında GESU Arıtma sistemlerinde çalıştı ve 2005 yılından itibaren Serbest Müşavir Mühendis olarak çalışmaktadır.

