

ÖZET

Bu çalışmada, respirometrik yöntem kullanılarak, tekstil endüstrisi atıksularında bulunan sentetik organik bileşiklerden, 2,4-diklorofenol ve 2-klorofenol bileşiklerinin klasik aktif çamur ve ardışık kesikli reaktör sistemleri üzerinde yarattıkları inhibisyon etkileri belirlenmiştir. Yapılan deneylerde, 2,4-diklorofenol için 10, 50, 100, 250, 500 mg/L konsantrasyonları, 2-klorofenol için ise 25, 50, 100, 500, ve 1000 mg/L konsantrasyonları kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlarla EC50 değerleri hesaplanarak, her iki maddenin yarattıkları inhibisyon etkileri kıyaslanmıştır. Çalışma boyunca, laboratuvar ölçekli aktif çamur sistemlerinden elde edilen aktif çamurlarda bulunan mikroorganizmaların, 2,4-diklorofenol ve 2-klorofenol varlığında oksijen tüketimleri 180 dakika boyunca gözlemlenmiş ve elde edilen verilerle 10'ar dakikalık periyotlar için oksijen tüketim hızları belirlenmiştir. Elde edilen oksijen tüketim hızlarından hesaplanan inhibisyon yüzdelerinin konsantrasyonların logaritmasına karşı çizilen grafiklerinden EC20, EC50 ve EC80 değerleri hesaplanmıştır.

Yapılan çalışma sonucunda, kullanılan maddelerin konsantrasyonları arttıkça oksijen tüketim hızlarının düştüğü ve buna bağlı olarak inhibisyon yüzdelerinin arttığı gözlemlenmiştir.

Klasik aktif çamur sisteminde yapılan deneylerde 2,4-diklorofenol ve 2-klorofenol bileşikleri için elde edilen EC50 değerleri sırasıyla 95,99mg/L ve 257,00 mg/L, ardışık kesikli reaktör sisteminde yapılan deneylerde elde edilen EC50 değerleri ise sırasıyla 120,23 mg/L ve 297,03 mg/L olup, bu sonuçlara göre 2,4-diklorofenol'ün aktif çamur sistemleri üzerinde daha fazla inhibisyon etkisi yarattığı gözlemlenmiştir. 2,4-diklorofenolün aktif çamur sistemleri üzerinde daha fazla inhibisyon etkisi yaratmasının, bileşiğe bağlı olan klorür gruplarının sayısının 2-klorofenole göre daha fazla olmasından kaynaklandığı sonucuna varılmıştır.

Ayrıca bileşiklerin klasik aktif çamur ve ardışık kesikli reaktör sistemleri üzerindeki inhibisyon etkileri EC50 değerleri esas alınarak kıyaslandığında, ardışık kesikli reaktör sisteminin klasik aktif çamur sistemine oranla toksik maddelere karşı daha dayanıklı olduğu görülmüştür. Bu nedenle sentetik organik bileşiklerin ardışık kesikli reaktörlerde arıtımında daha fazla arıtma verimi sağlanacağı kararına varılmıştır.

ABSTRACT

In this study, the inhibitory effects of synthetic organic compounds such as 2,4-Dichlorophenol and 2-Chlorophenol, have been determined by using respirometric method. In the experiments, 2,4-Dichlorophenol was tested at concentrations of 10, 50, 100, 250, 500 mg/L and 2-Chlorophenol was tested at concentrations of 25, 50, 100, 500 ve 1000 mg/L. EC50 values were calculated using experimental results and inhibitory effects of test substances on conventional activated sludge and sequencing batch reactor (SBR) systems were compared. During this study, oxygen consumption of microorganisms in the presence of 2,4-dichlorophenol and 2-chlorophenol, has been observed during 180 minutes, in the activated sludge samples obtained from laboratory-scaled activated sludge system and sequencing batch reactor (SBR). Oxygen consumption rates (OUR) have been determined for every 10 minutes periods. The percent inhibitions which were calculated with the obtained respiration rates, are plotted against logarithms of concentrations and EC20, EC50 and EC 80 values were derived from the linear curve.

As a result of this study it is concluded that, the inhibitory effects of test compounds increased due to the increase in the concentrations .

EC50 values which are obtained from the experimental results of conventional activated sludge systems for 2,4-dichlorophenol and 2-chlorophenol are respectively 95,99 mg/L and 257,00 mg/L. EC50 values which are obtained from the experimental results of SBR for 2,4-dichlorophenol and 2-chlorophenol are respectively 120,23 mg/L and 297,03 mg/L. According to these values it is observed that, inhibitory effects of 2,4-dichlorophenol compound on the conventional activated sludge systems, are higher than that of the 2-chlorophenol's. Owing to 2,4-dichlorophenol has chloride groups more than 2-chlorophenol , it causes more inhibitory effects in the activated sludge systems.

Comprasion of EC50 values of two synthetic organic compounds which are obtained from the experiments done at the conventional activated sludge system and SBR showed that, sequencing batch reactors are more resistant to toxic compounds.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
	No
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	iii
SİMGELER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1. Giriş	1
2. Kaynak Araştırması	3
2.1 Tekstil Endüstrisi Üretim Prosesi	3
2.1.1. Yünlü Tekstil Endüstrisi	3
2.1.2. Sentetik Tekstil Endüstrisi	3
2.1.3. Pamuklu Tekstil Endüstrisi	4
2.2. Tekstil Endüstrisi Altkategorileri	8
2.3. Tekstil Endüstrisi Atıksu Karakteristiği	11
2.3.1. Tekstil Endüstrisi Atıksularının Genel Özellikleri	11
2.3.2. Proseslere Göre Atıksu Karakteristiği	12
2.3.3. Kullanılan Elyaf Cinsine Göre Atıksu Karakteristiği	15
2.3.4. Altkategorizasyona Göre Atıksu Karakteristiği	17
2.4. Toksik Kimyasal Maddelerin Genel Özellikleri ve Sınıflandırılması	18
2.5. Tekstil Endüstrisi Atıksularının Toksikite Yönünden Değerlendirilmesi	19
2.5.1. Tekstil Endüstrisi Atıksularında Toksikite Kaynakları	21
2.5.2. Tekstil Endüstrisi Proseslerinde Ortaya Çıkan Atıksuların Toksikitesi	24
2.5.3. Klorofenollerin Tekstil Endüstrisi Atıksularındaki Yeri ve Özellikleri	25
2.5.3.1. Klorofenollerin Özellikleri	25

	Sayfa
	No
2.5.3.2. Klorofenollerin Tekstil Endüstrisi Atıksularındaki Yeri	26
2.6. Aktif Çamur Prosesi	29
2.6.1. Aktif Çamur Prosesinin Modifikasyonları	29
2.6.1.1. Piston Akımlı Aktif Çamur Prosesi	29
2.6.1.2. Tam Karışımli Aktif Çamur Prosesi	30
2.6.1.3. Temas Stabilizasyon	30
2.6.1.4. Kademeli Besleme	30
2.6.1.5. Uzun Havalandırmalı Aktif Çamur Prosesi	31
2.6.1.6. Oksidasyon Hendeği	31
2.6.1.7. Saf Oksijenle Havalandırma	31
2.6.1.8. Tek Kademeli Nitrifikasyon	32
2.6.1.9. Modifiye Havalandırma	32
2.6.1.10. Yüksek Hızlı Havalandırma	33
2.6.1.11. Ayrı Nitrifikasyon Kademeli Proses	33
2.6.1.12. Ardışık Kesikli Reaktör	33
2.6.2. Toksik Maddelerin Aktif Çamur Sistemlerine Etkileri	34
2.6.2.1. Toksisitenin Oksijen Tüketim Hızına (OTH) Etkisi	36
2.6.2.2. Toksisitenin Spesifik Büyüme Hızına (μ) Etkisi	37
2.6.2.3. Toksisitenin Arıtma Verimine Etkisi	39
2.6.2.4. Toksisitenin Sebep Olduğu İşletme Problemleri	40
2.6.3. Toksik Maddelerin Giderimi İçin Uygulanabilecek Arıtma Yöntemleri	41
2.6.3.1. Kimyasal Arıtma	42
2.6.3.2. Ozonlama	43
2.6.3.3. Foto-Fenton	43
2.6.3.4. Adsorbsiyon	44
2.6.3.5. Biyolojik Arıtma	44

	Sayfa
	No
2.7. Toksikite Belirleme Yöntemleri	45
2.7.1. Respirometrik Yöntem	45
2.7.2. Biyoluminesans Yöntemi	47
2.7.3. Nitrifikasyon / Denitrifikasyon İnhibisyon Yöntemi	48
2.7.4. Molekül Merkezli Yöntemler ve Sensörler	49
2.8. Literatürde Yer Alan Toksikite Çalışmaları	50
3. Materyal ve Metot	56
3.1. Materyal	56
3.1.1. Deney Çalışmasında Kullanılan Bileşikler ve Çözeltiler	56
3.1.2. Laboratuvar Ölçekli Klasik Aktif Çamur Sistemi	57
3.1.3. Laboratuvar Ölçekli Ardışık Kesikli Reaktör Sistemi	59
3.2. Metot	61
3.2.1. Deneysel Çalışma Esnasında Kullanılan Metotlar	61
3.2.2. Metoda Göre Deneylerin Yapılışı	62
3.2.3. Deney Sonuçlarının Değerlendirilmesi	63
3.2.4. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Aktif Çamurların Referans Madde İle Duyarlılığının Belirlenmesi	64
3.2.4.1. Laboratuvar Ölçekli Klasik Aktif Çamur Sistemine Ait Referans Madde Deneyi Sonuçları	65
3.2.4.2. Laboratuvar Ölçekli Ardışık Kesikli Reaktör Sistemine Ait Referans Madde Deneyi Sonuçları	67
4. Araştırma Sonuçları (Bulgular)	69
4.1. 2,4-diklorofenol İle Yapılan Toksikite Deneyi Sonuçları	69
4.1.1. Laboratuvar Ölçekli Klasik Aktif Çamur Sistemine Ait 2,4-diklorofenol Deneyi Sonuçları	69
4.1.2. Laboratuvar Ölçekli Ardışık Kesikli Reaktör Sistemine Ait 2,4-diklorofenol Deneyi Sonuçları	71
4.2. 2-klorofenol İle Yapılan Toksikite Deneyi Sonuçları	73

	Sayfa
	No
4.2.1. Laboratuvar Ölçekli Klasik Aktif Çamur Sistemine Ait 2-klorofenol Deneyi Sonuçları	73
4.2.2. Laboratuvar Ölçekli Ardışık Kesikli Reaktör Sistemine Ait 2-klorofenol Deneyi Sonuçları	75
5. Tartışma	78
KAYNAKLAR	80
ÖZGEÇMİŞ	87
TEŞEKKÜR	88

SİMGELER DİZİNİ

Al	: Alüminyum
CaCl ₂ .2H ₂ O	: Kalsiyum Klorür Dihidrat
Cd	: Kadmiyum
Co	: Kobalt
CO ₂	: Karbondioksit
Cr	: Krom
Cu	: Bakır
Fe	: Demir
FeCl ₃ .6H ₂ O	: Demirklorür Hekzahidrat
HCl	: Hidrojen Klorür
H ₂ O ₂	Hidrojen Peroksit
H ₂ SO ₄	: Sülfirik Asit
KH ₂ PO ₄	: Monopotasyum Fosfat
K ₂ HPO ₄	: Dipotasyum Hidrojen Fosfat
K _s	: Yarı Doygunluk Sabiti
log K _{OW}	: Oktanol / Su Molar Soğuma Katsayısı
MgSO ₄ .7H ₂ O	: Magnezyum Sülfat Heptahidrat
NaCl	: Sodyum Klorür
NaOCl	: Sodyum Hipoklorit
NaOH	: Sodyum Hidroksit
NH ₄ Cl	: Amonyum Klorür
NH ₄ -N	: Amonyum Azotu
NO ₃ -N	: Nitrat Azotu
MnSO ₄ .H ₂ O	: Mangansülfat
Pb	: Kurşun
PO ₄ -P	: Fosfat Fosforu
Sn	: Kalay
Zn	: Çinko
ZnSO ₄ .7H ₂ O	: Çinko Sülfat Heptahidrat
μ _{max}	: Maksimum Büyüme Hızı

KISALTMALAR

AKM	: Askıda Katı Madde
AKR	: Ardışık Kesikli Reaktör
AOX	: Adsorplanabilen Organik Halojen
ATP	: Adenozin Tri Fosfat
BOİ	: Biyolojik Oksijen İhtiyacı
Ç.O.	: Çözünmüş Oksijen
2-CP	: 2-klorofenol
2,4-D	: 2,4-diklorofenoksiasetikasit
2,4-DCP	: 2,4diklorofenol
3,5 DCP	: 3,5-diklorofenol
F:M	: Besin/Mikroorganizma Oranı
I	: İnhibisyon
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
OECD	: Organisation for Economic Co-operation and Development
OTH	: Oksijen Tüketim Hızı
SKKY	: Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği
TKN	: Toplam Kjeldahl Azotu
TOK	: Toplam Organik Karbon
UV	: Ultraviole
XOC	: Ksenobiyotik Organik Bileşikler

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
	No
Şekil 2.1 : Yünlü tekstil endüstrisi iş akım şeması	5
Şekil 2.2 : Sentetik tekstil endüstrisi iş akım şeması	6
Şekil 2.3 : Pamuklu tekstil endüstrisi iş akım şeması	7
Şekil 2.4 : Dokuma kumaş terbiye genel üretim prosesinde atıksu kaynakları	---
Şekil 2.5 : Toksik kimyasalların sınıflandırılması	19
Şekil 2.6 : Tipik AKR akış şeması	34
Şekil 2.7 : 2,4-D ilavesi ile zaman karşı oksijen tüketim hızının değişimi	36
Şekil 2.8 : Etilbenzen ve fenolün farklı konsantrasyonlarına karşı maksimum spesifik büyüme hızının değişimi	38
Şekil 2.9 : Klorobenzen ve trikloroetilenin farklı konsantrasyonlarına karşı maksimum spesifik büyüme hızının değişimi	39
Şekil 2.10 : Zamana karşı toksik bileşik konsantrasyonuna göre çıkış suyu kalitesinin değişimi	40
Şekil 2.11 : Farklı konsantrasyonlarda ki (a) 3,5-diklorofenol 'ün (d) diklorometan 'ın zaman göre ç.o. konsantrasyonuna etkisi	51
Şekil 2.12 : Yüzde inhibisyon eğrileri (a) 3,5-diklorofenol (d) diklorometan	51
Şekil 2.13 : Fenolün farklı konsantrasyonları için giderim verimi ve çıkış konsantrasyonlarındaki değişimi	54
Şekil 2.14 : Fenolün farklı konsantrasyonları için çamur hacim indeksinin değişimi	55
Şekil 3.1 : Laboratuvar ölçekli klasik aktif çamur sistemi düzeneği	57
Şekil 3.2 : Laboratuvar ölçekli ardışık kesikli reaktör sistemi düzeneği	60
Şekil 3.3 : Ardışık kesikli reaktör işletme koşulları	60
Şekil 3.4 : Farklı konsantrasyonlarda 3,5-DCP'nin zamana karşı OTH'na etkisi	65

	Sayfa
	No
Şekil 3.5 : 3,5-DCP'ün farklı konsantrasyonlarının logaritmasına karşı inhibisyon değerlerinin değişimi	66
Şekil 3.6 : Farklı konsantrasyonlarda 3,5-DCP'nin zamana karşı OTH'na etkisi	67
Şekil 3.7 : 3,5-DCP'ün farklı konsantrasyonlarının logaritmasına karşı inhibisyon değerlerinin değişimi	68
Şekil 4.1 : Farklı konsantrasyonlarda 2,4-DCP'ün zamana karşı OTH'na etkisi	69
Şekil 4.2 : 2,4-DCP'ün farklı konsantrasyonlarının logaritmasına karşı inhibisyon değerlerinin değişimi	70
Şekil 4.3 : Farklı konsantrasyonlarda 2,4-DCP'ün zamana karşı OTH'na etkisi	71
Şekil 4.4 : 2,4-DCP'ün farklı konsantrasyonlarının logaritmasına karşı inhibisyon değerlerinin değişimi	72
Şekil 4.5 : Farklı konsantrasyonlarda 2-CP'ün zamana karşı OTH'na etkisi	73
Şekil 4.6 : 2-CP'ün farklı konsantrasyonlarının logaritmasına karşı inhibisyon değerlerinin değişimi	74
Şekil 4.7 : Farklı konsantrasyonlarda 2-CP'ün zamana karşı OTH'na etkisi	75
Şekil 4.8 : 2-CP'ün farklı konsantrasyonlarının logaritmasına karşı inhibisyon değerlerinin değişimi	76

ÇİZELGELER DİZİNİ

		Sayfa
		No
Çizelge 2.1	: Pamuklu tekstil endüstrisi atıksuyu kirletici parametreleri ve değerleri	16
Çizelge 2.2	: Yünlü tekstil endüstrisi atıksuyu kirletici parametreleri ve değerleri	17
Çizelge 2.3	: Tekstil endüstrisi altkategorilerine göre atıksu karakteristiği	18
Çizelge 2.4	: Tekstil atıksularında bulunan toksik madde konsantrasyonları	20
Çizelge 2.5	: Tekstil endüstrisinde kullanılan boyaların içerdiği metal konsantrasyonları	22
Çizelge 2.6	: Tekstil endüstrisi proses aşamaları atıkuyu toksisitesi	24
Çizelge 2.7	: Deneyleerde kullanılacak klorofenollerin fiziko-kimyasal özellikleri	26
Çizelge 2.8	: Çeşitli endüstrilerin atıksularının içerdiği 2,4-diklorofenol ve 2-klorofenol konsantrasyonları	27
Çizelge 2.9	: Tekstil endüstrisi atıksularında bulunan organik bileşikler	28
Çizelge 2.10	: 2,4-diklorofenol ve 2-klorofenol bileşiklerinin aktif çamur sistemlerinde giderim verimi	35
Çizelge 2.11	: Cr ⁺⁶ 'nın farklı konsantrasyonları için solunum hızları	37
Çizelge 2.12	: Atıksu toksisite değerlendirilmesinde kullanılan GEMs türleri	48
Çizelge 3.1	: Yapay Ortam (100 kat derişik OECD yapay lağım suyu)	56
Çizelge 3.2	: 3,5-Diklorofenol çözeltisi bileşenleri ve miktarları	57
Çizelge 3.3	: Klasik aktif çamur sistemi besleme atıksuyu	58
Çizelge 3.4	: Klasik aktif çamur sisteminin işletme parametreleri	59
Çizelge 3.5	: Ardışık kesikli reaktör sistemi besleme atıksuyu	59
Çizelge 3.6	: Ardışık kesikli reaktör sisteminin işletme parametreleri	61
Çizelge 3.7	: Referans Madde Deneyi Çözeltisi Bileşenleri	64
Çizelge 3.8	: 3,5-DCP için elde edilen OTH ve I değerleri	65

	Sayfa
	No
Çizelge 3.9 : 3,5-diklorofenol referans maddesi için EC20, EC50 ve EC80 değerleri	66
Çizelge 3.10 : 3,5-DCP için elde edilen OTH ve I değerleri	67
Çizelge 3.11 : 3,5-diklorofenol referans maddesi için EC20, EC50 ve EC80 değerleri	68
Çizelge 4.1 : 2,4-DCP için elde edilen OTH ve I değerleri	70
Çizelge 4.2 : 2,4-diklorofenol bileşiği için EC20, EC50 ve EC80 Değerleri	71
Çizelge 4.3 : 2,4-DCP için elde edilen OTH ve I değerleri	72
Çizelge 4.4 : 2,4-diklorofenol bileşiği için EC20, EC50 ve EC80 değerleri	73
Çizelge 4.5 : 2-CP için elde edilen OTH ve I değerleri	74
Çizelge 4.6 : 2-klorofenol bileşiği için elde edilen EC20, EC50 ve EC80 değerleri	75
Çizelge 4.7 : 2-CP için elde edilen OTH ve I değerleri	76
Çizelge 4.8 : 2-klorofenol bileşiği için elde edilen EC20, EC50 ve EC80 değerleri	77

1. GİRİŞ

Tekstil endüstrisi doğal ve üretilmiş elyafları kullanarak kumaş ve diğer tekstil ürünlerini imal eden bir endüstri dalıdır. Bu endüstri; doğal ve fabrikasyon ipliklerin hazırlanması, dokuma, örme veya başka yöntemlerle kumaş, triko, halı gibi tekstil ürünleri haline getirilmesi, iplik ve kumaşlara boya, baskı, apre gibi terbiye işlemlerinin uygulanması faaliyetlerini içerir.

Tekstil endüstrisinde birlikte veya ayrı şekilde çalışan kumaş boyama kuruluşlarının atık suları çevresel açıdan oldukça önemli sorunlara yol açarlar. Tekstil endüstrisinden kaynaklanan atıksular, yüksek hacimli ve bileşiminin çok değişken olması, biyolojik olarak bozunmayan toksik boyar maddeler ve bir çok değişik yapıda yardımcı kimyasal madde içermesiyle karakterize edilirler. Tekstil endüstrisi atıksularında bulunan boya, azotlu bileşik ve deterjan gibi organik maddeler deşarj edildikleri alıcı su ortamında, oksijen tüketimi gerektiren kimyasal ve biyolojik reaksiyonlara sebep olurken sucul yaşam zarar görür.

Tekstil endüstrisinde kullanılan kimyasal maddelerden kaynaklanan klorofenoller, güçlü toksisitelerine, koku emisyonuna, doğada kalma dayanıklılığına, kanserojen ve mutojen olma özelliklerine bağlı olarak ciddi ekolojik problemlere neden olurlar. Biyolojik bozunma gerçekleşse ve adapte olmuş mikroorganizmalar tarafından karbon ve enerji kaynağı olarak kullanılsa bile fenoller, dirençli özellikler sergiler ve mikroorganizmalar üzerinde inhibisyon etkisi yaratırlar. Bu nedenle doğal su kaynaklarının kalitesinin korunması için klorlu organik bileşiklerin ve fenollerin atıksulardan uzaklaştırılması çok önemlidir. Ancak, bu tip bileşiklerin aktif çamur bakterileri üzerindeki toksik etkilerine bağlı olarak klasik aktif çamur metotlarıyla atıksulardan uzaklaştırılmaları oldukça zordur. Bu nedenle, endüstriyel atıksularda toksisitenin erken tespit edilmesi, biyokütle inhibisyonunu engellemesi ve biyolojik sürecin korunması açısından büyük önem taşır.

Araştırmacılar 1980'lerde toksik ve diğer ksenobiyotik organik bileşiklerin çevrede varlıklarının farkına varmışlardır. Bu sebeptendir ki o yıllarda yapılan atıksu arıtma araştırmalarının birçoğu sözü geçen bileşiklerin biyolojik arıtma sistemlerinde arıtılmaları üzerinde odaklandırılmıştır (Volskay ve Grady 1988).

1900'lerin başından itibaren, mikroorganizmaların atıksudaki kirletici maddeleri parçalayabilme yetenekleri (arıtılabilirlik veya biyolojik olarak bozunma) ve kirletici

maddelerin mikroorganizmalar üzerindeki etkilerini (inhibisyon veya toksisite) tayin etmek amacıyla mikroorganizmaların respirasyon hızının belirlenmesi için çeşitli metotlar kullanılmıştır. İlk girişim Adney (1890) tarafından evsel atıksuda oksijen tüketim ihtiyacının belirlenmesi amacıyla sabit basınçlı manometre tipi bir düzenek kullanılarak yapılmıştır. Adney (1890) tarafından bulunan metot geçerli olmasına rağmen, rutin çalışmalar için uygun olmaması nedeniyle yıllar boyunca birçok araştırmacı tarafından yapılan modifikasyonlarla farklı respirometreler ortaya çıkmıştır (Beach ve diğerleri 1995).

Respirometrik yöntem günümüzde de, biyokütle konsantrasyonunun fonksiyonu olan oksijen kullanım hızı ölçümleriyle mikrobiyal aktivitenin belirlenmesi için laboratuvar çalışmalarında ve ayrıca atıksu yönetimi uygulamalarında oldukça yaygın biçimde kullanılmaktadır.

Bu çalışma kapsamında, tekstil endüstrisi atıksularında bulunan sentetik organik bileşiklerden 2,4-diklorofenol ve 2-klorofenol bileşiklerinin klasik aktif çamur ve ardışık kesikli reaktör sistemleri üzerindeki inhibisyon etkileri respirometrik yöntem kullanılarak yapılan oksijen tüketim hızlarından yola çıkılarak belirlenmiştir. Elde edilen verilere göre, 2,4-diklorofenol ve 2-klorofenol bileşiklerinin EC20, EC50 ve EC80 değerleri her iki sistem için hesaplanarak, sonuçlara göre klasik aktif çamur sistemleri ve ardışık kesikli reaktör sistemleri üzerindeki inhibisyon etkileri kıyaslanmıştır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1 Tekstil Endüstrisi Üretim Prosesi

2.1.1 Yünlü Tekstil Endüstrisi

Yünlü tekstil endüstrisinin hammaddesi koyun yünü olup ham yün, toz ve kum gibi maddeler içerebileceğinden üretime katılmadan önce ilk olarak sıcak suda yıkanarak yabancı maddeler yünden uzaklaştırılır. Yıkama ve susuzlaştırma işlemlerinin ardından yün, sabun ve soda çözeltisinde yıkanır ve sıkılır. Bu aşamadan sonra yağlama yapılır ve ardından hallaç makinelerinde parçalanır. Bu işlemi tarama ve eğirme işlemleri takip etmektedir. Eğrilen ip haşılama işlemine tabi tutulduktan sonra dokunarak kumaş haline getirilir. Dokunan yünlü kumaş bitkisel maddelerin karbonizasyonu için, zayıf sülfürik asit çözeltisine batırılıp kuruyuncaya kadar sıkıştırılır. Karbonizasyondan sonra kumaş, sıkı ve yoğun bir hale getirilmesi ve kontrollü bir şekilde keçeleştirilmesi için sabun çözeltileri kullanılarak dinkleme işleminden geçirilir. Dinklemenin ardından NaOCl veya hidrojen peroksit kullanılarak ağartma işlemine tabi tutulur. Bütün bu işlemlerin ardından kumaş boyanmaya hazır hale getirilmiş olup, hazırlanan reçetelere göre boya makinelerinde boyanır. Boyamadan sonra deterjan ve su banyolarında yıkanarak tutunamayan boyar maddeler uzaklaştırılır. Yıkamanın ardından aprelenerek sevkiyata hazır hale getirilir (Şengül 1996, Göknil ve diğerleri 1984).

Yünlü tekstil endüstrisi üretimine ait iş akım şeması Şekil 2.1’de görülmektedir.

2.1.2 Sentetik Tekstil Endüstrisi

Bu tekstil endüstrisinin ham maddesi, çeşitli kimyasal reaksiyonlar sonucunda üretilmiş olan sentetik liflerdir. Tekstil sektöründe kullanılan sentetik lifler genel olarak rejenere lifler ve kimyasal lifler olmak üzere ikiye ayrılırlar. Lifler iplik haline getirildikten sonra kumaşın dokunması sağlanır. Dokunan kumaş eğer haşılama işlemi görmüş ise, haşıl sökme işlemine tabi tutulur. Haşıl sökmenin ardından boya makinelerinde hazırlanan reçetede belirtilen oranlarda boya ve kimyasal madde

ilavesiyle boyama işlemi gerçekleştirilir. Boyamada asit, bazik, dispersiyon, rektif türünde boyar maddeler kullanılmaktadır. Boyamanın ardından yıkama işlemi gerçekleştirilir. Yıkamadan çıkan kumaş ram makinelerine alınarak apre işlemine tabi tutulur ve kurutulur (Akdeniz 2001).

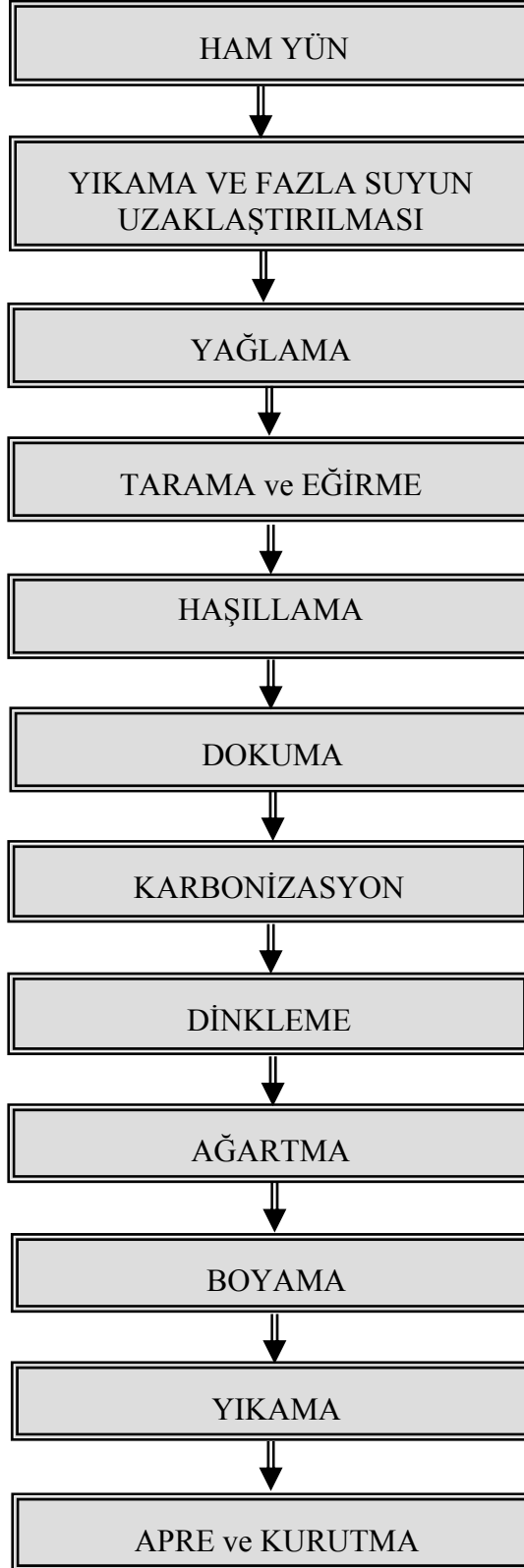
Sentetik tekstil endüstrisi üretimine ait iş akım şeması Şekil 2.2'de görülmektedir.

2.1.3 Pamuklu Tekstil Üretim Prosesi

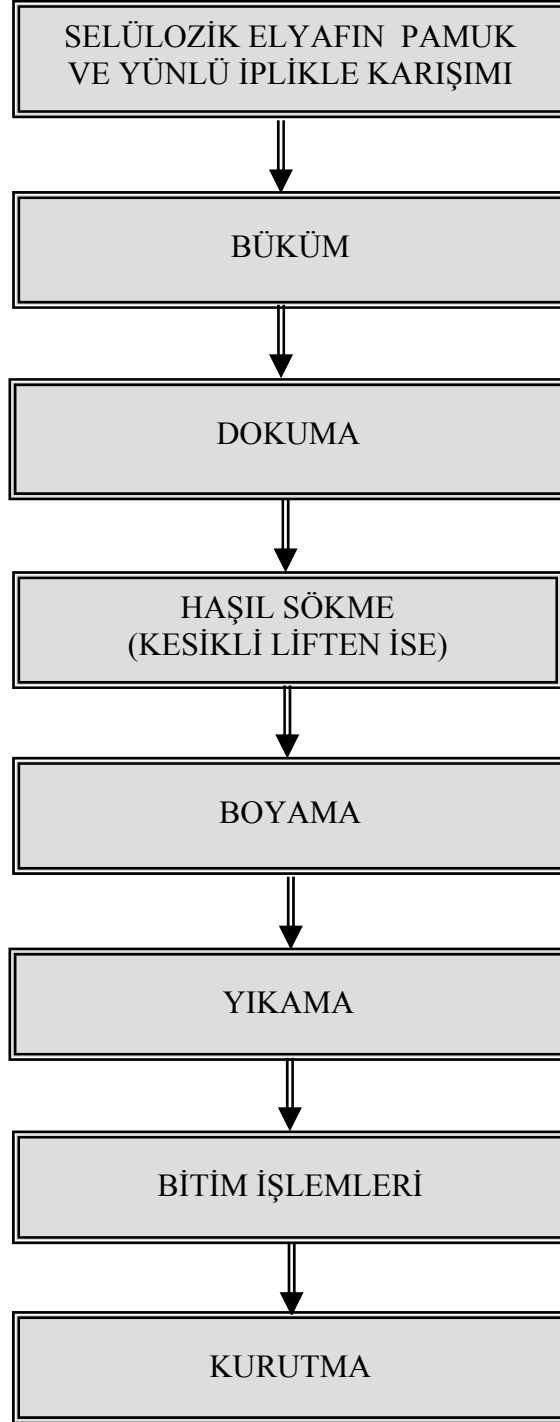
Üretim esnasında hammadde olarak kumaş, boyar maddeler ve yardımcı kimyasal maddeler kullanılmaktadır. Dışarıdan işletmeye ham olarak gelen dokuma kumaş, ilk olarak açma makinelerinde açma işleminden geçirilerek kontrol edilir. Açma işleminin ardından kumaş gaze makinesine gönderilir. Gaze işlemi kumaş üzerindeki elyaf havlarını açık alev üzerinden geçirerek yakılması işlemidir. Kumaş ardından haşıl sökme işleminden geçirilir. Haşıl sökme işlemi ipliği sertleştirmek ve dokunmasını kolaylaştırmak için kullanılan ancak ipliğin boya tutmasını önleyen haşıl maddelerinin iplik yüzeyinden enzim ve su kullanılarak ayrılmasıdır. Haşıl sökme işleminin ardından kumaş hidrofilleştirme ve NaOH ile kasar işlemlerine tabi tutulur. Kasarlama kumaşın üzerindeki yabancı maddelerin uzaklaştırılması ve beyazlatılması amacıyla yapılan bir işlemdir. Bu işlemi takiben kumaş istenirse merserizasyon işlemine tabi tutulur. Merserizasyon işleminin amacı ise pamuklu kumaşın parlaklığını düzenlemektir. Merserizasyon işlemi sırasında derişik NaOH kullanılır.

Bütün bu işlemlerin ardından kumaş boyama işlemine hazır durumdadır. Kumaşın boyanması için öncelikle reçete çalışması yapılması gerekmektedir. Reçete çalışması sırasında müşteri talebine göre laboratuvarında renk reçeteleri hazırlanır. Daha sonra reçetelere göre hazırlanan boyar maddeler ile boyama makinelerinde kumaşın boyanması sağlanır. Boyama işleminden çıkan kumaş yıkama ve yaş açma makinelerine gönderilir. Ardından kumaşa isteğe bağlı apre işlemi uygulanıp kurutulur. Daha sonra kumaş kalite kontrolden geçer, talebe göre katlanır veya tambura sarılarak sevkıyata hazır hale getirilir (Tüzemen 2002).

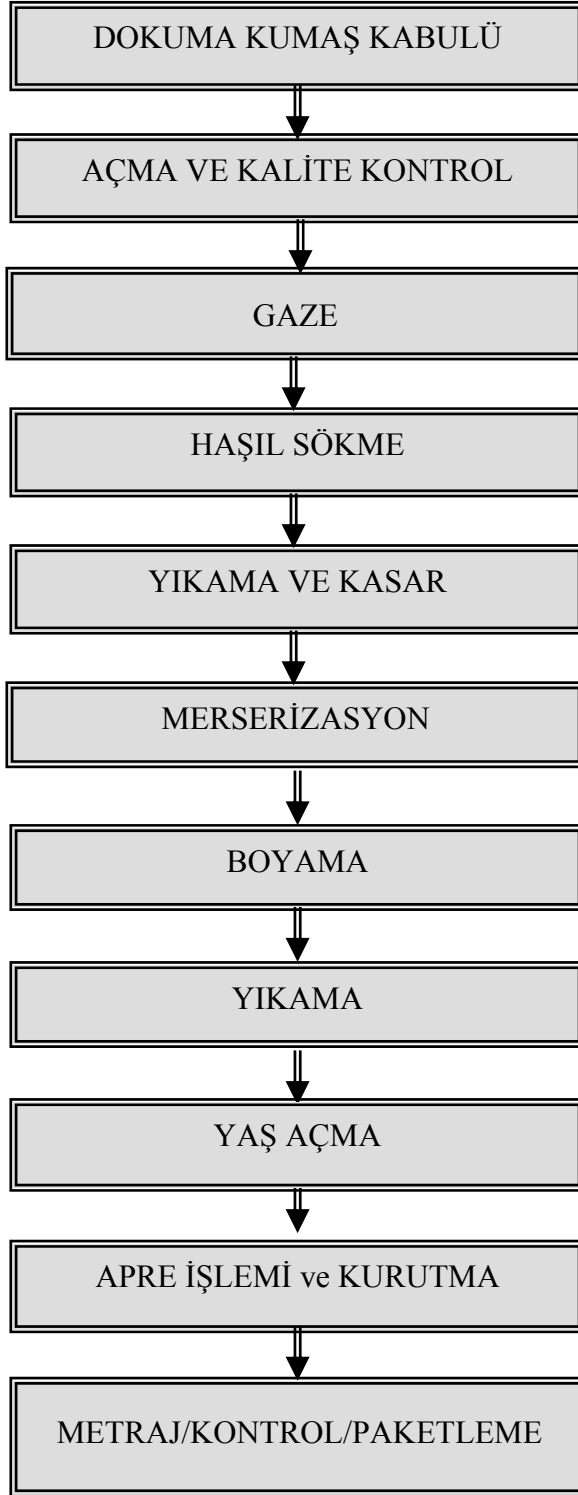
Pamuklu ekstil endüstrisi üretimine ait iş akım şeması Şekil 2.3'te görülmektedir.



Şekil 2.1 Yünlü tekstil endüstrisi iş akım şeması (Göknil ve diğerleri 1984)



Şekil 2.2 Sentetik tekstil endüstrisi iş akım şeması (Akdeniz 2001)



Şekil 2.3 Pamuklu tekstil endüstrisi iş akım şeması (Tüzemen 2002)

2.2 Tekstil Endüstrisi Altkategorileri

Alt kategorizasyonun amacı, aynı kategori içinde olduğu halde üretim farklılıkları olan veya aynı ürünün imalinde farklı proses ve işlemlerin kullanıldığı tesislerin atıksularında meydana gelebilecek farklılıkların ortaya konulmasıdır.

Alt kategorizasyon yapılırken sadece atıksu kalitesi benzerliği gruplama için yeterli değildir. Gruplama yapılırken pek çok faktör göz önünde bulundurulmalıdır. Tekstil endüstrisinde alt kategorizasyon için göz önüne alınabilecek başlıca faktörler aşağıdaki gibidir;

- İmalatta kullanılan prosesler
- Hammaddeler
- Ürün cinsleri
- Su kullanımı
- Atıksu özellikleri

Tekstil endüstrisinin alt kategorizasyonu yapılırken kullanılan klasik metot, işlenen elyafın cinsine (yün, pamuk ve sentetik) göre üretim tesislerini gruplandırmaktır. Benzer tekstil ürünlerinin üretiminde kullanılan üretim proseslerinde ortaya çıkan atıklar açıklanacağı zaman bu gruplandırma yaklaşımı yararlı olabilir. Ancak, aynı endüstri grubunda birçok farklı ürün üretilmesi sonucu çıkan atıkların büyük farklılık göstermesi, bu şekilde bir kategorizasyonun kullanımını zorlaştırmaktadır.

Diğer bir yaklaşım ise alt kategorizasyonun imalat proseslerine, kullanılan hammaddelere, son ürünlere, su kullanımına ve atık karakteristiklerindeki benzerliklere dayanılarak yapılmasıdır. Buna göre tekstil endüstrisi 10 alt kategoriye ayrılmaktadır (Tünay 1996).

1. Yapağı Yıkama
2. Yün Terbiye
3. Az Su Kullanılan İşlemler
4. Dokunmuş Kumaş Terbiyesi
5. Örgü Kumaş Terbiyesi

6. Halı Terbiyesi
7. Açık Elyaf ve İplik Terbiyesi
8. Dokusuz Yüzeyle (Non-Woven) Kumaş İmalı
9. Keçeleştirilmiş Kumaş İmalı
10. Koza İşleme ve Doğal İpek Üretimi

a) Yapağı Yıkama : Ham yün elyafı ve diğer hayvan kıllarının temizlendiği tesisleri kapsar.

b) Yün Terbiyesi : Yün elyafı veya diğer hayvansal kıl karışımı kumaşlara toplam üretimin en az %5'i oranında ağartma, yıkama, boyama, ateşe dayanıklı hale getirme, güve yemezlik v.b. işlemlerden birisinin uygulanmasını kapsar.

c) Az Su Kullanılan İşlemler : İplik yapımı, tekstürize iplik yapımı, dokuma, örme, lastik kordu ve kord bezi emprenyeleme, halı tafting, halı tabanı yapımı gibi çok çeşitli kuru işlemleri kapsar.

d) Dokunmuş Kumaş Terbiyesi : Dokunmuş kumaşlara haşıl sökme, yıkama, ağartma, merserize, boyama, baskı, apre gibi işlemlerden birisinin üretiminin en az %5'i oranında uygulanmasını kapsar. Yünlü kumaşlarla ilgili terbiye 'Yün Terbiyesi' alt kategorisi kapsamındadır.

i-Basit İşletmeler : Elyaf hazırlama, haşıl sökme, yıkama, apre işlemleri ve/veya toplam üretiminin %5'inden daha fazlasına ağartma, boyama ve basma işlemlerinden birisinin uygulanması yer almaktadır.

ii-Kompleks İşletmeler : Elyaf hazırlama, haşıl sökme (toplam üretimin %50'sinden az), yıkama, merserize, apre işlemleri ile ağartma, boyama ve basma işlemlerinden en az iki tanesinin (toplam üretimin %5'inden fazlasına) uygulanmasını kapsar.

iii-Haşıl Sökmeli Kompleks İşletmeler : Elyaf hazırlama, haşıl sökme (toplam üretimin %50'sinden daha fazlasına), yıkama, merserize, apre işlemleri ile ağartma,

boyama ve basma işlemlerinden en az iki tanesinin (toplam üretimin %5'inden daha fazlasına) uygulanmasını kapsar.

e) Örgü Kumaş Terbiyesi : Örgü olan pamuklu ve/veya sentetik kumaşlara üretimlerinin en az %5'i oranında yıkama, ağartma, boyama, basma, apre işlemlerinden birisinin uygulanmasını kapsar.

i-Basit İşletmeler : Elyaf hazırlama, yıkama, apre işlemleri ve/veya toplam üretiminin %5'inden daha fazlasına ağartma, boyama ve basma işlemlerinden birisinin uygulanması yer almaktadır.

ii-Kompleks İşletmeler : Elyaf hazırlama, yıkama, apre işlemleri ve/veya toplam üretimin %5'inden daha fazlasına ağartma, boyama ve basma işlemlerinden en az iki tanesinin uygulanmasını kapsar.

iii-Çorap İşletmeleri : Her tipteki çoraba uygulanan boya-apre işlemlerini kapsar.

f) Halı Terbiyesi : Tekstil esaslı halılara üretimlerinin en az %5'i oranında yıkama, ağartma, boyama, basma ve apre işlemlerinden birisinin uygulanmasını kapsar.

g) Açık Elyaf ve İplik Terbiyesi : Pamuklu ve/veya sentetik iplik ve elyafa üretimlerinin en az %5'i oranında yıkama, ağartma, merserize, boyama ve apre işlemlerinden birisinin uygulanmasını kapsar.

h) Dokusuz Yüzeyle (Non-Woven) Kumaş İmalı : Yün, pamuk veya sentetik malzemenin mekanik, termal ve/veya yapıştırıcılarla birleştirilerek dokusuz yüzeyle ürünlerin imalini kapsamaktadır.

ı) Keçeleştirilmiş Kumaş İmalı : Dinkleme ve keçeleştirme işlemleri ile dokusuz yüzeyle ürünlerin imalini kapsamaktadır.

j) Koza İşleme ve Doğal İpek Üretimi : Koza kaynatma, ipek çekimi işlemleri ipek ipliği üretimini kapsamaktadır.

2.3 Tekstil Endüstrisi Atıksu Karakteristiği

2.3.1 Tekstil Endüstrisi Atıksuyunun Genel Özellikleri

Tekstil fabrikalarında, üretim proseslerinde önemli miktarlarda su tüketilmektedir. Su tüketiminin en çok olduğu üretim aşaması boyama işlemleridir. Üretim sonrasında oluşan çıkış suyunun hacim ve bileşimi düşünüldüğünde, tekstil endüstrisi atıksuyunun endüstri sektörleri içinde en çok kirleten atıksular arasında olduğu ortaya çıkmaktadır (Şen ve Demirer 2002, Arslanlı 1995).

Tekstil endüstrisi üretim proseslerinden genel olarak, yüksek hacim ve bileşim yönünden çeşitliliğe sahip, biyolojik olarak bozunması mümkün olmayan maddeler içeren, toksik boyar maddeler ve çeşitli kimyasallar (su geçirmezlik maddeleri, gres ve yağ, fikse maddeleri v.b.) açısından zengin bir atıksu çıkışı meydana gelmektedir. Boyama ve yıkama işlemlerinden kaynaklanan atıksu, yüksek konsantrasyonda çözülmüş madde içerir ve kompleks, polar yapıdaki reaktif boyalardan dolayı yoğun renge sahiptir (Arslanlı 1995).

Tekstil atıksuları genellikle gri renkli veya boyamada kullanılan esas boyanın rengindedir. Tekstil atıksuyunda ki en önemli kirleticiler, zor ayrışan organik maddeler, klorlu bileşikler, boya, deterjan, insektisid, pestisit, gres ve yağ, sülfid bileşikler, solventler, ağır metaller ve inorganik tuzlar olup, atıksuda BOİ, toplam çözülmüş madde, alkalinite ve sıcaklık parametreleri yüksektir. (Göknil ve diğerleri 1984, Turk ve Simonic 2004).

Kirletici kaynakları, elyaftan ekstrakte edilen tabii kirleticiler ve elyafın işlenmesinde kullanılan kimyasal maddelerdir. Atıksuyun miktar ve özelliklerini belirleyen temel faktörler aşağıda sıralanmıştır (Şen ve Demirer 2002).

- İşlenen elyafın cinsi
- Tüm tekstil prosesini kapsayan temel işlemler
- Proseslerde kullanılan kimyasal maddeler
- Tesis içi kontrollerin uygulanma derecesi

Tekstil endüstrisi atıksuyu karakteristiği, proseslere, kullanılan elyaf cinsine ve alt kategorizasyona göre aşağıda incelenmektedir.

2.3.2 Proseslere Göre Atıksu Karakteristiği

Proses suyu tüketim miktarı genellikle kullanılan hammadde cinsine veya ürüne göre değişkenlik göstermektedir. Tekstil endüstrisi ıslak proseslerinde yüksek miktarlarda su kullanımı gerektiğinden, bunun sonucunda bileşim ve kirlilik yükü açısından değişkenlik gösteren yüksek hacimlerde atıksu ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Dokunmuş kumaş terbiyesinde atıksu kaynakları Şekil 2.4'te belirtilmektedir.

Tekstil atıksularındaki kirliliğinin giderilmesi amacıyla uygun teknolojilerin seçilmesi için, öncelikle sektörde gerçekleştirilen çok çeşitli proses işlemlerinden kaynaklanan atıksuların tanımlanması gerekmektedir. Tekstil endüstrisinde su kullanılan proses aşamaları genel olarak, haşılama, haşıl sökme, pişirme, ağartma, merserizasyon, karbonizasyon, keçeleştirme, boyama ve bitirme gibi işlemlerden oluşmaktadır. Sözü geçen proses aşamalarının ortaya çıkan atıksularda ki kirletici parametreler ve atıksuların özellikleri hakkında aşağıda kısaca bilgi verilmektedir.

a) Haşılama : Pamuklu kumaş dokuması sırasında çözünenin gerilme dayanıklılığını ve yumuşaklığını arttırmak için, nişasta, modifiye nişasta, polivinil alkol, polivinil asetat, karboksimetil selüloz ve yapıştırıcı gibi maddeler kullanılmaktadır. Bunun sonucunda haşılamanın yapılması sırasında kullanılan makinelerden haşılama çözüntüsünün deşarjı ile atıksu çıkışı meydana gelmektedir. Bu işlem sırasında ortaya çıkan atıksuyun hacmi düşük olmasına rağmen uygulanan reçeteye göre yüksek seviyelerde BOİ, KOİ ve AKM içeriğine sahiptir. %100 sentetik iplik veya kumaş kullanılması durumunda haşılama sonucu ortaya çıkan atıksuyun BOİ içeriği daha düşüktür. Yünlü kumaşlarda ise haşılama işlemi çok nadiren uygulanmaktadır.

b) Haşıl Sökme : Haşıl sökme işleminin amacı ipliğe uygulanmış haşıl maddesinin, hidroliz ve oksidasyon gibi işlemlerle çözünebilir hale getirilmesidir. Haşıl sökme işlemi sırasında basit bir şekilde sadece sıcak su ve deterjan kullanılabileceği gibi enzimlerin kullanımıyla daha kompleks bir hale getirilebilir. Kullanılacak yöntem yapılan haşılın cinsine göre değişkenlik göstermektedir. Haşıl sökmede ortaya çıkan atıksuda haşıl maddeleri, yüzey aktif maddeler, enzimler, asit ve bazlar bulunmaktadır.

c) Pişirme : Pamuklu kumaşlar, üzerinde bulunan doğal yağları, pektinleri, eğirme yağlarını ve diğer selülozik olmayan maddeleri uzaklaştırmak için NaOH ve su içeren bir çözelti kullanılarak pişirme işlemine tabi tutulur. Pamuk üretiminde kullanılan herbisid, insektisit, v.b. maddeler ayrıca depolama ve taşıma sırasında küflenmeyi önlemek için kullanılan pentaklorofenoller gibi fungusitler pişirme çıkış suyunda bulunabilirler. Pamuk pişirme atıksuları agresif, toksik ve yüksek BOİ yüküne sahip olmakla beraber doğal pamukta bulunan safsızlıklardan dolayı katı madde içeriği de yüksektir. Ham yün pişirme prosesi tekstil endüstrisinde en yüksek kirlilik yüküne sahip işlemdir. Kirlilik yükü, ham yünde bulunan safsızlıklar, sabun, deterjan ve bazlardan oluşmaktadır. Pişirme atıksularında bulunan pestisitler, pamuk ve yün yağları v.b. safsızlıklar, biyolojik olarak bozunamayan ve toksik etkiye sahip maddeler olmaları nedeniyle biyolojik arıtma sistemlerinin işletilmesinde sorunlara yol açmaktadırlar. Sentetik lifler için uygulanan pişirme işlemi sonrasında ortaya çıkan atıksuyun kirlilik yükü diğerlerine göre daha hafiftir.

d) Ağartma : Ağartma işleminin amacı özellikle pamuğun sarı renginin ve diğer elyaf çeşitlerinin doğal renklerinin açılması ve elyafın beyazlatılmasıdır. Ancak %100 sentetik veya yün elyaf kullanıldığında ağartma işlemi uygulanmaz. Bir oksidasyon işlemi olduğu için ağartma sırasında hidrojen peroksit, sodyum hipoklorit (NaClO) veya sodyum klorit (NaClO₂) kullanılmaktadır. Sülfirik asit, hidroklorik asit, kostik-soda, sodyum bisülfid ve yüzey aktif maddeler kirlilik yükünü artırırlar. Ağartma atıksuyu genellikle düşük BOİ yükü ve yüksek katı madde içeriğine sahiptir. Bu atıksuyun çözünmüş oksijen içeriği işlem sırasında kullanılan hidrojen peroksitin ayrışması alışlagelmedik biçimde yüksektir. Ancak klorit veya hidrojen peroksit biyolojik atıksu arıtma sistemlerinde toksik etkiye neden olurlar.

e) Mersevizasyon : Mersevizasyon işlemi genellikle saf pamuk kumaşlara uygulanır. İşlem sırasında kostik-soda banyosu ve nötralizasyon amacıyla asit yıkaması yapılır. Mersevizasyon atıksuları düşük BOİ ve toplam katı madde seviyelerinin yanı sıra yüksek seviyede bazı özelliklere sahiptir.

f) Karbonizasyon : Karbonizasyon işlemi yalnızca %100 yün elyaf ve kumaşlara yünün doğal yapısında bulunan bitkisel safsızlıkları uzaklaştırmak için uygulanır. Karbonizasyon, seyreltik sülfirik asitle ıslatma, ısı işlem ve kurutma işlemlerinin ardından, ayrı bir makinede selülozik maddenin mekanik olarak uzaklaştırılması ve ürünün sodyum karbonatla nötralizasyon, yıkama ve kurutma işlemlerinden geçirilmesinden ibarettir. Karbonizasyon işlemi sonucunda ortaya çıkan atıksu bitkisel safsızlıklara bağlı olarak düşük organik madde yüküne sahipken, asit kullanımı sonucu yüksek çözülmüş madde içeriğine sahiptir.

g) Keçeleştirme (Dinkleme) : Bu işlem yünlü kumaşlara uygulanmakta olup, amacı kumaşın çektirilerek keçeleşmesini ve bunun sonucunda yoğunlaşmasını sağlamaktır. İşlem soda veya sülfirik asitin sıcak çözeltilinde deterjan varlığında mekanik çalkalama ardından çözeltilinin uzaklaştırılması ve kalan kimyasalların yıkanarak uzaklaştırılmasıyla gerçekleştirilir. Bu işlemde yıkama sonucunda ortaya çıkan atıksu ham yün pişirme işleminde oluşan atıksudan sonra en yüksek BOİ yüküne sahiptir. BOİ yükünün çoğu sabun, deterjan ve yağlardan kaynaklanmaktadır.

h) Boyama : Boyama işleminde ortaya çıkan atıksuda ki kalıntı boyalar organik ve inorganik kimyasallarla birlikte renk, çözülmüş katı ve yüksek oranlarda KOİ ve/veya BOİ'ye sebep olurlar. Boyama atıksuları düşük oranda askıda katı madde içeriğine sahipken çözülmüş madde içerikleri yüksektir. Asitler, bazlar ve elektrolitler katı madde içeriğine katkıda bulunurlar. Pamuklu kumaşların reaktif boyalarla boyanması sonucu ortaya çıkan atıksuyun çözülmüş katı madde içeriği, boyama sırasında yüksek oranda tuz ve baz kullanılması sonucunda çok yüksektir. Boyama işlemi sırasında boyaların içeriğinde bulunan metaller, örneğin asit boyalardaki krom veya direkt boyalardaki bakır gibi maddeler veya kullanılan diğer kimyasallardan kaynaklanan civa gibi maddeler atıksuyun ağır metal içeriğini ve atıksuyun toksisitesini arttırmaktadırlar. Boyama atıksuları ayrıca yüzey aktif madde gibi diğer maddelerin kullanımı sonucunda da toksik etkiye sahip olup, biyolojik arıtma sistemlerinde inhibisyona neden olurlar.

i) Bitim İşlemleri : Boyama işleminin ardından kumaşa su geçirmezlik, alev dayanıklılık, güve yemezlik v.b. ekstra özellikler katılması için bitim işlemleri

uygulanır. Hacimce az olmasına rağmen, burada ortaya çıkan atıksu bileşim olarak çok değişkenlik göstermekte ve pentaklorofenoller, etilklorofosfatlar v.b. gibi toksik organik maddeler içermektedir.

2.3.3 Kullanılan Elyafın Cinsine Göre Atıksu Karakteristiği

Tekstil endüstrisinde atıksu miktarı ve karakterini etkileyen en önemli faktör hammadde kullanımudur. Bu hammaddeler pamuk, yün gibi doğal lifler ile suni olarak edilen lifler ve bunların karışımlarından oluşmaktadır. (Sevimli 2000).

Her bir tekstil prosesinden çıkan atık yükü, her biri ayrı özelliğe sahip olan elyafların çok sayıda olmasından dolayı geniş bir değişim aralığı gösterir. Bundan başka üretim yöntemlerindeki teknolojik farklılıklar ve mevcut olabilecek diğer birçok değişkenler göz önüne alındığında, aynı elyafı işleyen farklı tesisler arasında da değişimler ortaya çıkmaktadır. Her ne kadar, miktarlar değişebilirse de, atıksu özellikleri aynı elyafı işleyen bütün tekstil fabrikaları için genellikle benzerdir (Göknil ve diğerleri 1984).

Pamuk ve sentetik lifler, herhangi bir terbiye işlemine alınmadan önce kumaş halinde dokunur. Yün ise, kumaş halinde dokunmadan önce genellikle yıkanır ve boyanır. Her iki durumda da dokuma prosesi, haşillar ve anti-statik yağlayıcı maddelerle indirekt olarak atık yüküne etkide bulunur.

Yün endüstrisi atık suları, yüksek BOİ, yüksek katı madde konsantrasyonu ve yüksek yağ muhtevası ile karakterize edilir. Pamuklu tekstil ürünlerinin terbiye işlemlerinden ortaya çıkan atıklar, yağ içermemesi ve nispeten düşük katı madde konsantrasyonu ile yünlü tekstil atıklarından daha az kirletici özellik gösterir (Baban ve diğerleri 2004).

Bunun yanı sıra, pamuklu tekstil endüstrisini karakterize eden diğer atıksu özellikleri, yüksek BOİ ve aşırı renk içermesidir. Sentetik ürünlerin terbiye prosesi atıksuları, kirletici madde miktarı ve özellikleri bakımından pamuklu tekstil terbiyesi atıksularından genellikle daha düşüktür. Sentetik atıksularını, diğerlerinden ayıran bir özellik, boyamada metalik iyon içeren boyalar kullanıldığı zaman bu suların toksik olabilmesidir (Kaptan 2002).

Kullanılan elyaf cinsine göre atıksudaki kirletici parametrelerde ve parametrelerin miktarlarında ortaya çıkan farklılıklar pamuklu ve ynl tekstil atıksuları için sırası ile aşağıda verilen izelge 2.1 ve izelge 2.2’de görülmektedir.

Çizelge 2.1 Pamuklu tekstil endüstrisi atıksuyu kirletici parametreleri ve değerleri

Parametreler	Birim	Miktar
pH	----	8.95
AKM	mg/L	57
Al	mg/L	0.2
Cu	mg/L	<0.05
Zn	mg/L	<0.05
Cd	mg/L	<0.005
Co	mg/L	<0.01
Sn	mg/L	<0.1
Cr	mg/L	<0.01
Pb	mg/L	<0.05
Serbest Klor	mg/L	<0.1
Toplam Klor	mg/L	<0.1
Amonyum Azotu	mg/L	13.5
Toplam Fosfor	mg/L	13
Sülfat	mg/L	4.5
Sülfit	mg/L	2.8
TOK	mg/L	116.2
KOİ	mg/L	430
BOİ	mg/L	140
Toplam Hidrokarbon	mg/L	35.2
AOX	mg/L	0.15
Fenoller	mg/L	1.39
Aniyonik Yüzey Aktif Maddeler	mg/L	0.25

Kaynak : Turk ve diğerleri, Wastewater Treatment After Reactive Printing, 2005

TOK: Toplam organik karbon

KOİ : Kimyasal oksijen ihtiyaı

BOİ : Biyolojik oksijen ihtiyaı

AOX: Adsorplanabilen organik halojen

Çizelge 2.2 Yünlü tekstil endüstrisi atıksuyu kirletici parametreleri ve değerleri

Parametreler	Birim	Değer	Ortalama
Toplam KOİ	mg/L	1680–1750	1700
Çözünebilir KOİ	mg/L	1540–1640	1590
TKN	mg/L	61.5–64.5	62.5
NH ₄ -N	mg/L	50.0–52.5	51.0
NO ₃ -N	mg/L	4.2–4.4	4.3
PO ₄ -P	mg/L	1.7–1.8	1.6
Alkalinite	mg/L	130–140	138
pH	-----	4.54–4.58	4.56
İletkenlik	mS/cm	4.02–4.27	4.14
AOX	µg/L	144.4–166.0	155.1
Absorbans ölçümleri ;			
625 nm	m ⁻¹	41.7–38.5	40.1
525 nm	m ⁻¹	51.1–47.5	49.3
436 nm	m ⁻¹	54.7–58.3	56.5

Kaynak : Baban ve diğerleri, Biodegradability Oriented Treatability Studies On High Strength Segregated Wastewater of a Woolen Textile Dyeing Plant, 2004

TKN : Toplam kjeldahl azotu

KOİ : Kimyasal oksijen ihtiyacı

AOX: Adsorplanabilen organik halojen

2.3.4 Altkategorizasyona Göre Atıksu Karakteristiği

Tekstil endüstrisi genel olarak üretim, hammadde, su kullanımı ve kullanılan teknolojiler yönünden farklılıklar göstermektedir. Bu farklılıklar endüstriden kaynaklanan atıksu üzerinde de etkisini büyük ölçüde göstermektedir. Endüstriler, atıksu karakterizasyonu, tesis içi kontrol, proses farklılıkları gibi faktörler göz önüne alınarak bir sınıflandırmaya tabi tutulduğunda, arıtma sistemi seçiminde kolaylıklar sağlanacaktır. Bu yaklaşım kirlenme bazlı altkategorizasyonun amacını oluşturmaktadır.

Tekstil endüstrisi atıksu karakteristiği yapıya yıkama, yün terbiyesi, az su kullanılan, dokunmuş kumaş (basit işlemler, kompleks işletmeler, haşıl sökmeli kompleks işletmeler), örgü kumaş terbiyesi (basit işlemler, kompleks işletmeler, çorap işletmeleri), halı terbiyesi, açık elyaf ve iplik terbiyesi, dokusuz yüzeyli kumaş ve

keçeleştirilmiş kumaş alt kategorilerine göre, kirletici parametreler ve miktarları yönünden Çizelge 2.3'te özetlenmektedir.

Çizelge 2.3 Tekstil endüstrisi altkategorilerine göre atıksu karakteristiği

Altkategori	BOİ (mg/L)	KOİ (mg/l)	AKM (mg/L)	Fenol (µg/L)	Krom (µg/L)	Sülfat (µg/L)
Yapağı Yıkama	2300	7000	3300	-	120	500
Yün Terbiyesi	170	600	60	120	500	3500
Az Su Kullanılan İşlemler	290	690	180	-	4	-
Dokunmuş Kumaş Terbiyesi						
a) Basit İşlemler	270	900	60	50	40	70
b) Kompleks İşlemler	350	1100	110	50	110	100
c) Haşıl Sökmeli İşlemler	420	1240	150	150	100	1700
Örgü Kumaş Terbiyesi						
a) Basit İşlemler	210	870	50	110	80	55
b) Kompleks İşlemler	270	790	60	100	80	150
c) Çorap İşlemleri	320	1370	80	60	80	560
Halı Terbiyesi	440	1190	70	130	30	175
Açık Elyaf ve İplik Terbiyesi	180	680	40	170	100	200
Dokusuz Yüzeyle Kumaş İmali	180	260	80	40	10	-
Keçeleştirilmiş Kumaş İmali	200	550	120	580	-	1200

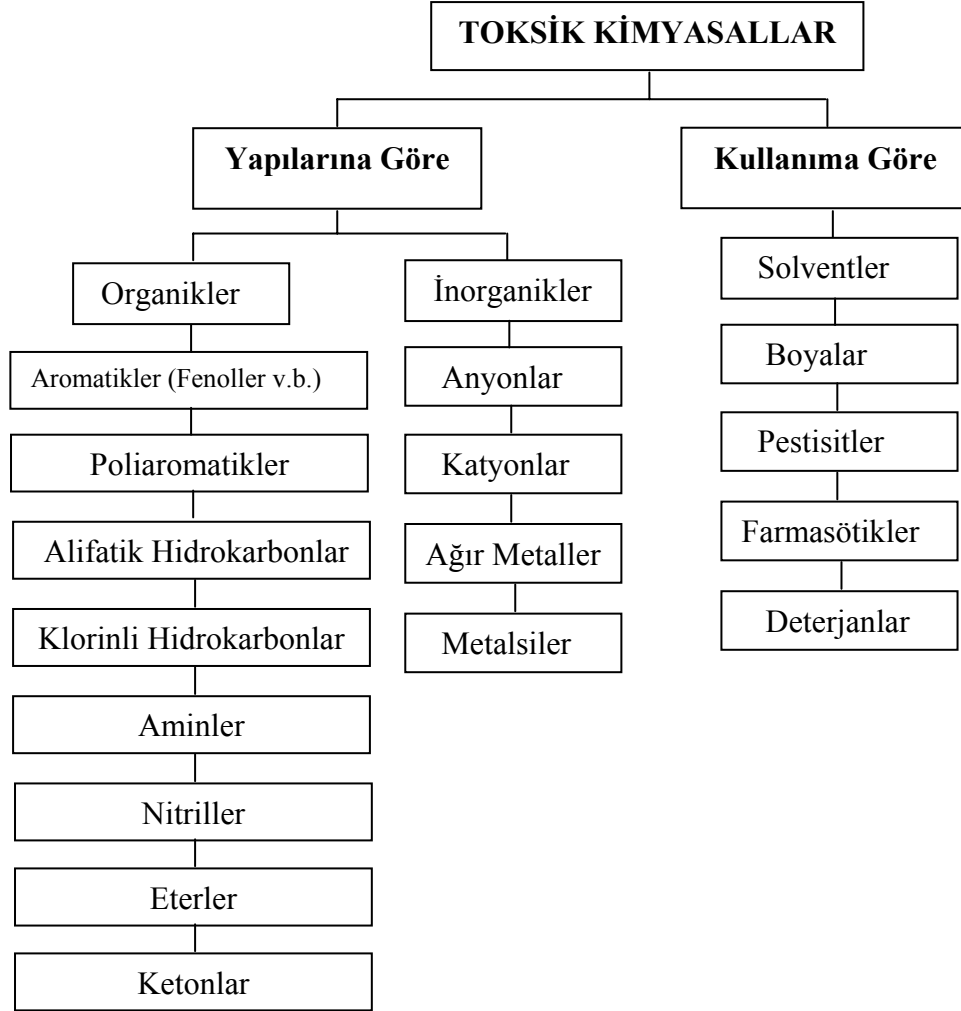
Kaynak : Smith, Identification and Reduction of Pollution Sources in Textile Wet Processing, 1986

2.4 Toksik Kimyasal Maddelerin Genel Özellikleri ve Sınıflandırılması

Toksosite; zehirli olarak tanımlanan bir maddenin belirli bir konsantrasyondan fazla su ortamında bulunmasıyla insan sağlığının, çeşitli indikatör mikroorganizmaların ve ekosistem dengesinin tehdit edilmesi, akut veya kronik hastalıklara yol açma gibi özellikleridir (SKKY 1998).

Toksik bileşikler inorganik ve organik yapılarda bulunabilirler. Bu kimyasallar arasından bazılarının en düşük konsantrasyonları bile su ortamında yaşayan balıklar veya daha küçük sucul mikroorganizmalar, için zehirleyici etkisi olabilir. Toksik

kimyasallar, kimyasal maddenin yapısına ve kullanımına göre aşağıda Şekil 2.5'te görüldüğü şekilde sınıflandırılabilirler (Şahin 2002).



Şekil 2.5 Toksik kimyasalların sınıflandırılması (Şahin 2002)

2.5 Tekstil Endüstrisi Atıksularının Toksikite Yönünden Değerlendirilmesi

Tekstil endüstrisi atıksularında, boyalardan ve yardımcı kimyasal maddelerden gelen kromatlar, sülfürler, klorürler, fenolik maddeler, hidrojen peroksit v.b.... toksik bileşikler olabilir. Tekstil endüstrisi için karmaşık yapılarda üretilen yeni organik bileşikler oldukça fazla derecede toksik etkiye sahiptirler. Üretim sırasında genellikle ayrışmaya karşı dayanıklı boyaların kullanılması nedeniyle boya atıklarının biyolojik

olarak bozunabilme özellikleri de zayıftır. Tekstil atıksuyunda ki boya, azotlu bileşik ve deterjan gibi organik bileşikler alıcı su ortamında oksijen tüketimi gerektiren kimyasal ve biyolojik reaksiyonlara sebep olurken sucul yaşam zarar görür (Şengül 1996, Arslanlı 1995).

Tekstil endüstrisi atıksularında bulunan toksik kirleticilerden bazıları ve ham atıksuda bulunan miktarları aşağıda Çizelge 2.4'te verilmektedir.

Çizelge 2.4 Tekstil atıksularında bulunan toksik madde konsantrasyonları

Toksik Kirleticiler	Ham Atıksuda Maksimum Konsantrasyon (µg/L)
Arsenik	200
Antimon	170
Berilyum	40
Kadmiyum	46
Krom	880
Bakır	2400
Siyanür	39
Kurşun	750
Civa	4
Nikel	300
Selenyum	740
Gümüş	130
Çinko	7900
Fenol	4900
Benzen	200
Klorobenzen	300
Naftalin	410
Kloroform	640
Metil Klorür	<5

Kaynak: Akdeniz, Tekstil Endüstrisi Atıksularının Biyolojik Arıtılabilirliğinin Değerlendirilmesi, 2001

2.5.1 Tekstil Endüstrisi Atıksularında Toksikite Kaynakları

Tekstil atıksularında toksisiteye sebep olan kimyasal maddeler, boyar madde, yardımcı kimyasal madde ve temizlik maddeleri kullanımından kaynaklanmaktadır. Tekstil endüstrisi üretim proseslerinden ortaya çıkan atıksuda toksisiteye sebep olacak maddeler aşağıda sıralanmaktadır;

- Metaller (Boyar Maddeler)
- Bozunmayan yüzey aktif maddeler
- Klorlu organik bileşikler
- Pestisitler
- Fenoller, aromatik solventler, metilen, okzalik asit gibi toksik organik maddeler (Tüzemen 2002)

Tekstil endüstrisi atıksularında toksisiteye neden olan maddelerden, boyar maddeler, yüzey aktif maddeler, krom, sülfür, azot bileşikleri, amonyum ve fenolik maddelerin yarattığı etkiler ve kaynakları hakkında açıklamalar aşağıda sırası ile verilmektedir.

Yüzey Aktif Maddeler : Yüzey aktif maddeler, tekstil endüstrisi atıksularında bulunan toksik madde gruplarından birisidir. Bu gruba ıslatıcılar, dispergatörler, yıkama maddeleri, emülgatör gibi kimyasal maddeler girmektedir. Ayrıca asitler, tuzlar, bazlar, tamponlar ve indirgeyici maddeler v.b... maddeler toksik etki yapan yardımcı kimyasal maddeler arasında yer almaktadır. Bu tür maddelerin kirlilik yükündeki payları; biyolojik olarak bozunabilen türler seçilerek veya proseste kullanılan ekipmanlar ve dolayısı ile reçeteler değiştirilerek daha az miktarlarda kullanımı sağlanarak azaltılabilir. Yüzey aktif maddelerin toksik etkilerinin azaltılmasına alternatif olarak nonilfenol veya etoksilat türevi yüzey aktif maddeler önerilmektedir. Bu tip yüzey aktif maddelerin biyolojik olarak bozunabilirlikleri çok iyi olmaktadır. Biyolojik oksijen ihtiyaçlarının diğer yüzey aktif maddelere göre çok daha az olduğu belirtilmektedir (Kemer ve Kara 1998).

Boyar Maddeler :Boyalar birinci bileşen olarak boyar maddeleri ve ikinci bileşen olarak bağlayıcıları içerirler. Boyar madde pigmentleri dekoratif ve koruyucu özelliklere sahiptirler. Buna karşılık bağlayıcılar (reçine veya polimerler) pigment taneciklerini birlikte tutmaya ve bunları yüzeye bağlamaya yararlar.Boyar maddelerin sınıflandırılması; çözünürlük, kimyasal yapı, boyama özellikleri ve kullanım yerleri gibi çeşitli karakteristikleri göz önüne alınarak yapılır (Akdeniz 2001).

Tekstil endüstrisinde kullanılan boyar maddeler atıksuda özellikle ağır metal konsantrasyonunun artmasına neden olmaktadır. Örneğin krom tuzları için verilen kalite kriterleri su yaşamı için 0.1 mg/L'yi, içme suları için 0.05 mg/L'yi aşmamalıdır.

Çeşitli boya sınıflarının içerdiği metallerin Amerikan Boya Üreticileri Enstitüsü tarafından açıklanan miktarları aşağıda Çizelge 2.5'te verilmektedir. Bu çizelgede de görüldüğü gibi her boya sınıfının içerdiği metal oranı birbirinden farklıdır.

Çizelge 2.5 Tekstil endüstrisinde kullanılan boyaların içerdiği metal konsantrasyonları

Metal Türü (ppm)	Boya Sınıfları					
	Asit	Bazik	Direk	Dispers	Reaktif	Vat
Arsenik	<1	<1	<1	<1	1.4	<1
Kadmiyum	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Krom	9	2.5	3	3	24	83
Kobalt	3.2	<1	<1	<1	<1	<1
Bakır	79	33	35	45	71	110
Kurşun	37	6	28	37	52	6
Civa	<1	0.5	0.5	<1	0.5	1
Çinko	<13	32	8	3	4	4

Kaynak: Smith, Identification and Reduction of Pollution Sources in Textile Wet Processing, 1986

Krom : Krom genellikle pamuk ve sentetik boyamada oksidasyon, yün boyamada kimyasal fiksasyon için kullanılır. Krom, tuzlarında çeşitli değerliklerde bulunabilir. Bunlarda en çok rastlanan krom (III) ve krom (VI) tuzlarıdır. Çoğunlukla kullanılan kromun altı değerlikli formu olan sodyum dikromattır. Üç değerli krom sarı renklidir ve bütün pH'larda çözünmez. Krom tuzlarının zehirli etkisi sıcaklık, pH ve kromun değerliliği ile değişmektedir. Kromun zehirliliğinin çözünmüş oksijen ve ortamdaki

organik madde konsantrasyonuyla da ilgili olduğu öne sürülmüştür. Krom su yaşamına zararlıdır. Kromun fotosentez üzerine etkili olduğu ve fitoplanktonlar ile su bitkilerine zararlı etki yaptığı bilinmektedir. Diğer su canlılarına da, besin zincirinde birikim yoluyla ve doğrudan etkili olduğu saptanmıştır.

Sülfür : Çözünmüş sülfür tuzları suyun pH'ını düşürürler. Demir ve diğer metallerle reaksiyona girerek siyah bir çökeleğe, koku problemine sebep olurlar ve sudaki yaşama toksik etki yaparlar. Sülfürler suda bulunan çözünmüş oksijen ile kimyasal olarak reaksiyona girerek çözünmüş oksijen seviyesini düşürürler.

Azot Bileşikleri : Azot bileşikleri su kirliliği açısından çeşitli etkiler yapar. Bunların başlıcaları, ötrofikasyon, oksijen bilançosunun etkilenmesi ve içme sularındaki toksikolojik sorunlardır. Amonyak ve nitrit bileşikleri oldukça düşük derişimlerde çeşitli organizmalara toksik etki yapabileceklerinden sucul ekosistemlerin bileşimleri açısından önemlidir.

Amonyum : Amonyum iyonu suda yaşayan canlılar için büyük ölçüde toksik değildir. Buna karşılık serbest amonyak düşük derişimlerde bile yüksek toksik etki yapar. Amonyum-Amonyak değeri pH ve sıcaklık değerlerine bağlıdır. Alkali ortamlarda amonyak içeren atıksuların suda yaşayan canlılar için zararları mevcuttur. Genellikle en çok balıklar etkilenir. Yapılan araştırmalar sonucunda amonyağın toksik etkisinin oksijen eksikliği, sıcaklığın artışı ve diğer toksik maddelerin bulunması ile daha da artabileceği sonucuna ulaşılmıştır.

Fenolik Maddeler : Fenolik bileşikler fenol ve benzenin hidrosil türevlerini taşıyan diğer bileşikler içerir. Derişik fenol çözeltilerinin bakteriler üzerine toksik etkileri vardır ve birçok fenolik bileşiğin toksisitesi saf fenolden daha fazladır. Suda bulunan fenol iki önemli probleme neden olur;

- Yüksek konsantrasyonda fenol, bakterisit olarak rol oynarlar.
- Çok düşük konsantrasyonda, klor ile birlikte klorofenollerini oluşturarak koku ve tat problemi yaratırlar.

2.5.2 Tekstil Endüstrisi Proseslerinde Ortaya Çıkan Atıksuların Toksisitesi

Tekstil endüstrisi atıksularında yapılan toksisite testlerinde değişik oranlarda toksisite değerlerinin çıktığı görülmektedir. Bazı fabrikaların atıksuları düşük konsantrasyonlarda bile yüksek toksisite gösterirken, bazılarının atıksuları yüksek toksisite göstermektedir (Nemerow 1971).

Tekstil endüstrisinde genellikle sentetik ve pamuklu elyaflar kullanılarak boya ve baskı işlemleri bir arada gerçekleştirilir. Terbiye işlemleri, ön işlemler, boyama, baskı, yıkama ve bitim işlemlerinden oluşmaktadır. Tekstil proseslerinden çıkan atıksular, yüksek konsantrasyonlarda kirletici içeren toksik atıksulardır ve klorürlerin varlığı toksisiteyi artırıcı etki yapar. Ayrıca metallerin varlığı da yarattıkları toksisite nedeniyle çözülmüş oksijen tüketiminin azalmasına neden olur (Navarro 2000).

Navarro (2000) tarafından yapılan çalışmada, tekstil endüstrisi proseslerinden kaynaklanan atıksuların toksisitesi belirlenmiştir. Çalışma sırasında 5 farklı tekstil kuruluşunun terbiye işlemlerinden alınan atıksu örnekleri kullanılmıştır. Boyama, ağartma, pişirme ve yıkama aşamalarından alınan atıksularda 24 saat ve 48 saat sürelerindeki LC50 değerleri, *Daphnia magna* (su pireleri) biyodenyi kullanılarak belirlenmiştir. Araştırmadan elde edilen sonuçlar aşağıda Çizelge 2.6'da verilmektedir.

Çizelge 2.6 Tekstil endüstrisi proses aşamaları atıkuyu toksisitesi

Proses Aşaması	24 saat için LC50 (atu)	48 saat için LC50 (atu)
Boyama	24,3±5,5	19,5±5,5
Ağartma	0.7 ± 0.2	0.6 ± 0.2
Pişirme	0.4 ± 0.1	0.3 ± 0.1
Yıkama	1.2 ± 0.3	0.8 ± 0.3

Kaynak : Navarro, Determination of Wastewater LC₅₀ of the Different Process Stages of the Textile Industry, 2000

Çizelge 2.6'da verilen değerler dikkate alındığında, en yüksek toksisiteye sebep olan aşamanın pişirme olduğu görülmektedir. Pişirme işleminden sonra en yüksek toksisiteye sebep olan proses ağartma prosesidir. Bunların ardından sırası ile yıkama ve boyama proseslerinin geldiği görülmektedir. Ayrıca yapılan çalışmanın neticesinde,

sözü geçen proses aşamalarından kaynaklan atıksularda en çok toksisiteye sebep olan maddelerin boyalar ve klorürler olduğu sonucuna varılmıştır.

2.5.3 Klorofenollerin Tekstil Endüstrisi Atıksularındaki Yeri ve Özellikleri

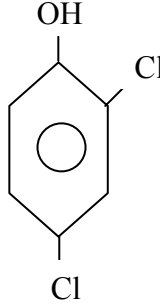
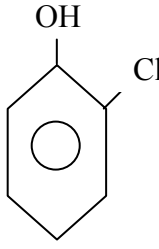
2.5.3.1 Klorofenollerin Özellikleri

Fenolik bileşiklerden klorofenoller birçok endüstride geniş kullanım alanına sahip oldukları için, kirleticilerin büyük bir kısmını oluşturmaktadırlar. Güçlü toksisitelerine, koku emisyonuna, doğada kalma dayanıklılığına, kanserojen ve mutojen olma özelliklerine bağlı olarak ciddi ekolojik problemlere neden olurlar. Biyolojik bozunma gerçekleşse ve adapte olmuş mikroorganizmalar tarafından karbon ve enerji kaynağı olarak kullanılsa bile fenol, dirençli özellikler sergiler ve mikroorganizmalar üzerinde inhibisyon yaratır. Bu nedenle doğal su kaynaklarının kalitesinin korunması için klorlu organik bileşiklerin ve fenollerin atıksulardan uzaklaştırılması çok önemlidir (Quan ve diğerleri 2005, Uysal ve Türkman 2005).

Klorofenoller, fenole klorürlerin (bir ile beş tane) eklenmiş olduğu bir grup kimyasaldır. Fenol, en basit aromatik hidrokarbon olan benzenden üretilmiş, benzenin bir hidrojen atomunun yerine hidroksil gurubu eklenmiş aromatik bir bileşiktir. Monoklorofenoller, diklorofenoller, triklorofenoller, tetraklorofenoller ve pentaklorofenoller olmak üzere beş tip klorofenol mevcuttur. Tümünde toplam 19 çeşit değişik klorofenol bulunmaktadır. Oda sıcaklığında sıvı olan 2-klorofenolün dışında tüm klorofenoller katıdır. Klorofenollerin güçlü ilaç tadı ve kokuları olmakla beraber, çok düşük miktarlarının (ppb ile ppm düzeyinde) bile suda tadı hissedilebilir. Klorür gruplarının aromatik halka üzerindeki yeri ve sayıları klorofenollerin biyolojik olarak bozunmalarını etkilemektedir. Klorür gruplarının sayısını arttıkça biyolojik olarak bozunabilirlikleri zayıflamakta ve toksisiteleri artmaktadır.

Aşağıda Çizelge 2.7’de deney maddesi olarak kullanılan 2,4-diklorofenol ve 2-klorofenol bileşiklerinin fiziko-kimyasal özellikleri verilmektedir.

Çizelge 2.7 Deneylerde kullanılan klorofenollerin fiziko-kimyasal özellikleri

Kimyasal Adı	2,4-diklorofenol	2-klorofenol
Özellikler		
Kimyasal Formül	C ₆ H ₃ Cl ₂ OH	C ₆ H ₅ ClO
CAS Numarası	120-83-2	95-57-8
Kimyasal Yapısı		
Moleküler Ağırlık (g/mol)	163	128,56
Renk	Beyaz	Açık Amber
Fiziksel Durum	Katı	Sıvı
Çözünürlük (mg/L)	4.500	20.000
Kaynama Noktası (°C)	210	174,9
Ergime Noktası (°C)	45	9,3
Yoğunluk (g/cm ³)	1,383	1,2634
pKa	7,68	8,49
Log K _{OW}	3,06	2,17
K _H (atm*m ³ /mol)	4.29*10 ⁻⁶	6.8*10 ⁻⁶

Kaynak : Patterson, Industrial Wastewater Treatment Technology,1985

CAS : Chemical abstract services

K_{OW} : Oktanol / su molar soğuma katsayısı

K_H : Henry katsayısı

2.5.3.2 Klorofenollerin Tekstil Endüstrisi Atıksularındaki Yeri

Atıksularında fenolik bileşiklerin yaygın olarak bulunduğu endüstriler arasında, insektisit, herbisit, boya (kumaş boyası veya boya maddeleri), kağıt hamuru ve kağıt ve diğer sentetik kimyasal fabrikaları yer almaktadır. Bundan başka fenolik kirleticilerin karakteristik kaynağı olan endüstriler yağ rafinerileri, kimyasal, patlayıcı ve reçine

fabrikaları, kömür fırınları, dökümhane işletmeleri, orlon imalathaneleri, kauçuk geri kazanım fabrikaları, azot fabrikaları, naylon çorap fabrikaları, tekstil fabrikaları ve cam yünü fabrikalarıdır (Autenrieth ve Bonner 1991).

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

2,4-diklorofenol ve 2-klorofenolün tekstil endüstrisi atıksuyundaki konsantrasyon ve ortalama değerleri Çizelge 2.8’de verilmektedir.

Çizelge 2.8 Çeşitli endüstrilerin atıksularının içerdiği 2,4-diklorofenol ve 2-klorofenol konsantrasyonları

Endüstriyel Kaynak	2,4-DCP ($\mu\text{g/L}$)		2-CP ($\mu\text{g/L}$)	
	Ortalama	Aralık	Ortalama	Aralık
Kömür Madenleri	-	-	12	0-86
Tekstil Fabrikaları	26	0-41	78	-
Kağıt Hamuru-Kağıt Fabrikaları	2	-	-	-
Kereste Üretim Prosesleri	-	-	15	0-42
Eczacılık	1	0-5	2.4	0-22
Elektrik Enerjisi	240	-	27	-
Dökümhaneler	16	-	53	0-210
Demir ve Çelik Fabrikaları	35	-	1400	

Kaynak: Patterson, Industrial Wastewater Treatment Technology, 1985

Tekstil endüstrisi atıksuları boyar maddelerden ve proseste kullanılan diğer yardımcı kimyasal maddelerden kaynaklanan birçok farklı sentetik organik bileşik içerebilir. Tekstil endüstrisinden kaynaklanan atıksularda bulunan, klorofenol cinsleri ve fenolik bileşiklerin dışındaki organik bileşikler aşağıda Çizelge 2.9’da verilmektedir.

Çizelge 2.9 Tekstil endüstrisi atıksularında bulunan organik bileşikler

Parametre No	Parametre
1	Asenaften
2	Akrilonitril
3	Benzen
4	Benzidin
5	Karbontetraklorür
6	Hekzaklorobenzen
7	1,2-dikloreten
8	1,1,1-trikloreten
9	1,1-dikloreten
10	2-klornaftalen
11	2,4,6-triklorofenol
12	2-klorofenol
13	1,2-diklorobenzen
14	1,4-diklorobenzen
15	1,1-dikloretilen
16	2,4-diklorofenol
17	1,2-dikloropropan
18	2,6-dinitrotoluen
19	1,2-difenilhidrazin
20	Etilbenzen
21	Metilenklorür
22	Klordibromometan
23	Naftalen
24	Pentaklorofenol
25	Fenol
26	Bis(2-etlheksil) ftalat
27	Butil benzil ftalat
28	Di-n-butil ftalat
29	Dietil ftalat
30	Dimetil ftalat
31	3,4-benzofloranten
32	11,12 –benzofloranten
33	Antrasen
34	Floren
35	Piren
36	Toluen
37	Vinilklorür

Kaynak: Akdeniz, Tekstil Endüstrisi Atıksularının Biyolojik Arıtılabilirliğinin Değerlendirilmesi, 2001

2.6 Aktif Çamur Prosesi

Aktif çamur metodunun ilk uygulaması 1914 yılında Manchester’da Arden ve Klockett’in çalışmaları sonunda gerçekleştirilmiştir. Yapılan ilk uygulamada sistem doldur-boşalt ilkesine göre işletilmiştir. Daha sonraki çalışmalarda, aktif çamurun atıksuyu arıtma özellikleri dikkate alınarak, sistem sürekli akış şartlarına göre adapte edilmiştir (Orhon ve Artan 1994)

Aktif çamur prosesinde, çözünmüş ve koloidal halde biyolojik olarak bozunması mümkün olan organiklerin arıtımı gerçekleştirilmektedir. Aktif çamur sistemleri, kentsel atıksu arıtımı ve tekstil endüstrisi, petrol rafinerileri v.b. endüstrilerin atıksuları arıtımı gibi oldukça geniş bir aralıkta kullanılmaktadır (Nicholas 1996).

Hem konvansiyonel, hem de tam karışimli aktif çamur sistemleri için gerekli elemanlar aynıdır. Ham atıksu, önce ızgaralardan, kum tutuculardan ve ön çökeltme işleminden geçer. Daha sonra havalandırmaya girer. Havalandırma tankından çıkan karışım, daha duru bir su elde etmek amacıyla çökeltilir. Bu haldeki su dezenfekte edilerek, bir alıcı ortama deşarj edilebilir. Suyun hangi maksatla kullanılacağına bağlı olarak, daha ileri bir arıtma da yapılabilir. Son çökeltme tankında çökelen çamur, çekilir ve büyük bir kısmı geri döndürülür. Sistemi kararlı halde tutmak için, çamurun az bir kısmı sistemden uzaklaştırılır. Uzaklaştırılan çamur, daha önce ön çökeltme havuzundan alınmış olan ve susuzlaştırılmadan önce yoğunlaştırılıp, aerobik veya anaerobik olarak çürütülen çamurla karıştırılır (Arceivala 1998).

2.6.1 Aktif Çamur Prosesinin Modifikasyonları

2.6.1.1 Piston Akımlı Aktif Çamur Prosesi

Piston akımlı sistemlerde, ham atıksu ve geri çevrilen çamur havalandırma tankının giriş bölümüne verilir ve karışan sıvı tankın karşı tarafına doğru gönderilir. İdeal bir piston akımlı sistemde, akış yönünde çok fazla karışma olması istenmez. Ancak havalandırma yapılmasından dolayı karışmanın gerçekleşmemesi mümkün değildir. İstion akımlı tanklarda, karışım ve oksijen transferini gerçekleştirmek amacıyla

difüze havalandırma sistemi kullanılır. Piston akımın en iyi şekilde uygulanması için uzun havuzlar ya bitişik olarak ya da perdelerle bölünerek düzenlenir (Nicholas 1996).

2.6.1.2 Tam Karışımli Aktif Çamur Prosesi

Tam karışımli aktif çamur prosesinde, tankın içindeki sıvının özellikleri her noktada aynıdır. Giren atıksu havuz içeriğine hızla dağılır ve oksijen alım hızı, AKM ve çözünmüş BOI_5 bazında ölçülen işletme özellikleri havalandırma tankının her kesiminde özdeşdir. Tankın içeriği aynı kalite olduğundan mikroorganizmalara sunulan besin maddesi oldukça azdır. Bu özellik tam karışımli reaktörlere, şok organik yüklere çıkış suyu kalitesinde bir azalma olmaksızın bünyesinde sönümleme yeteneğini kazandırır (Nicholas 1996).

2.6.1.3 Temas Stabilizasyon

Bu tip sistemlerde, iki adet havalandırılmalı reaktör ve bir adet çökeltme tankı kullanılmaktadır. Sisteme gelen ham atıksu ilk olarak, 20-30 dakika gibi kısa alıkonma süresine sahip bir temas tankına alınır ve burada aktif çamurla teması sağlanır. Burada substrat aktif çamur bakterileri tarafından absorbe edilir fakat bozunma meydana gelmez. Temasın ardından çökeltme tankında aktif çamur çöktürülür ve diğer havalandırma tankına alınır. Burada 2-3 saat gibi bir alıkonma süresi boyunca tekrar havalandırılarak adsorbe edilen substratın oksidasyonu sağlanır. Temas stabilizasyonu, stabilizasyon tankı sentez için uzun süre sağladığı ve tüm biyokütlenin sistemde yıkanmasını önlediği için yüksek kirliliğe sahip atıksular ve pik debiler için avantajlıdır (Orhon ve Artan 1994, Nicholas 1996).

2.6.1.4 Kademeli Besleme

Kademeli havalandırma olarakta adlandırılan bu süreç bir piston akım konfigürasyonudur. Arıtılacak atıksu, havalandırma havuzuna iki veya daha fazla noktadan beslenir. Bu besleme ile oksijen tüketimi nispeten daha düşüktür ve havuz

uzunluğu boyunca sisteme verilen oksijen miktarında azalma yapmaya gerek yoktur. Geri devir çamur havalandırma tankının başına devrettirilir. Aktif amur oksijenle doygun olduğu için, atıksu ile temas ettiğinde organik kirleticiler kısa sürelerde adsorblanabilir. Böylece sistem şok ve toksik yüklemelere karşı daha dayanıklı hale gelmektedir (Nicholas 1996).

2.6.1.5 Uzun Havalandırmalı Aktif amur Prosesi

Uzun havalandırmalı aktif çamur süreci ya tam karışımli reaktör olarak tasarılır. Klasik aktif çamur sistemleri ile aynı özelliklere sahip olup, tek farkı hidrolik alıkonma süresinin 18-48 saat arasında değişmesidir. Sistemin olumsuz yanları yüksek oksijen gereksinimine sahip olması ve gerekli alıkonma süresinin sağlanması için büyük havuz hacmi gerektirmesidir. Süreç düşük F:M oranında işletilir ve tüm mikroorganizmalar için yeterli substrat yoktur. Bunun sonucunda mikroorganizmalar birbirleriyle rekabet ederler ve substrat yokluğunda iç solunuma girerek kendi hücrelerini tüketirler. Bu durum çıkış suyu kalitesinin yükselmesine ve düşük çamur üretimine neden olur (Orhon ve Artan 1994, Nicholas 1996).

2.6.1.6 Oksidasyon Hendeği

Oksidasyon hendeği uzun havalandırmalı sürecin bir çeşididir. Atıksu oval planlı havuza verilir ve havalandırma genelde rotor adı verilen fırça tipi yüzeysel mekanik havalandırıcılar ile gerçekleştirilir. Sonsuz bir akım yönergesine sahip suyun yatay akım hızı, askıdaki taneciklerin çökmesini önlemek amacı ile 0,2-0,4 m/sn arasında tutulur. Bu süreçte, genelde sağlanan yüksek alıkonma süresi nedeni ile nitrifikasyon da gerçekleşmektedir (Nicholas 1996).

2.6.1.7 Saf Oksijenle Havalandırma

Bu modifikasyonu diğerlerinden ayıran en belirgin özelliği havalandırma sırasında saf oksijen kullanılmasıdır. Yüksek oranlarda oksijen sağlama ve fazla

türbülansın meydana gelmemesi sistemin avantajları arasında yer almaktadır. Sistemdeki oksijen konsantrasyonları 4-8 mg/L arasında değişmektedir. Fazla türbülans olmaması biyolojik flokların bozulmamasını ve aktif çamurun çökeltme özelliklerinin iyileşmesini sağlamaktadır. 5 kg BOİ₅/m³.gün gibi hacimsel yükleme oranlarında, yüksek verimlerde organik madde giderimi sağlanmaktadır (Orhon ve Artan 1994).

2.6.1.8 Tek Kademeli Nitrifikasyon

Karbonlu ve azotlu madde giderimi aynı ünite de gerçekleştirilir. Bu işlem basit tasarım ve kolay işletme şartlarına sahip olduğundan tercih edilmektedir. Biyolojik arıtımın gerçekleştiği reaktör, tam karışımli piston akımlı, temas stabilizasyon, kademeli besleme veya oksidasyon hendeği şeklinde düzenlenebilir. Ön arıtımın uygulanması zorunlu değildir. İki kademeli nitrifikasyon süreci ile kıyaslandığında aşağıdaki üstünlüklere sahiptir:

- a) Ara çökeltme havuzunun teşkil edilmemesi ve ikinci kademe için çamur geri çevrim hattının uygulanmaması ve ilk yatırım maliyetinde azalma
- b) Nispeten daha düşük fazla çamur oluşumu
- c) Yüksek katı alıkonma süresi ile çamurun çökeltme özelliklerinin iyileştirilmesi
- d) Çökeltme havuzu sayısının daha az olması nedeniyle süreç kontrolünde kolaylık (Toprak 2000).

2.6.1.9 Modifiye Havalandırma

Sistem diğerlerine göre çok daha kısa alıkonma süresinde ve yüksek F:M oranlarında işletilir. Oldukça düşük oranlarda arıtma verimi sağlanmaktadır. Genelde %65-68 oranında BOİ₅ giderimini istendiği kısmi arıtım amacı ile uygulanır. Proses hidrolik ve organik yüklemelerdeki salınımlara karşı oldukça hassastır. Yüksek kalitede çıkış suyunun istendiği uygulamalar için uygun değildir (Orhon ve Artan 1994).

2.6.1.10 Yüksek Hızlı Havalandırma

Bu modifikasyonda yüksek kapasiteli havalandırma sistemlerinin kullanımı ile yüksek hızlarda havalandırma gerçekleştirilmektedir. Yüksek hızlı havalandırma ile alıkonma süresi kısaltılmaktadır. 1-3 saat arasında havalandırma periyodunda, 2800-3900 mg/L arasında hacimsel organik yükleme değerlerinde, %80-85 oranlarında BOİ giderimi sağlanabilmektedir (Orhon ve Artan 1994).

2.6.1.11 Ayrı Nitrifikasyon Kademeli Süreç

Ayrı kademeli nitrifikasyon veya iki kademeli nitrifikasyon sürecinde karbonlu madde giderimi ilk kademede, azotlu madde giderimi ise ikincisinde gerçekleştirilir. İlk kademe, aktif çamur süreci, yüksek organik yükleme hızına sahip damlatmalı filtre, normal hızlı damlatmalı filtre biyodisk veya kimyasal çökeltme sistemlerinden teşkil edilebilir (Toprak 2000).

2.6.1.12 Ardışık Kesikli Reaktörler

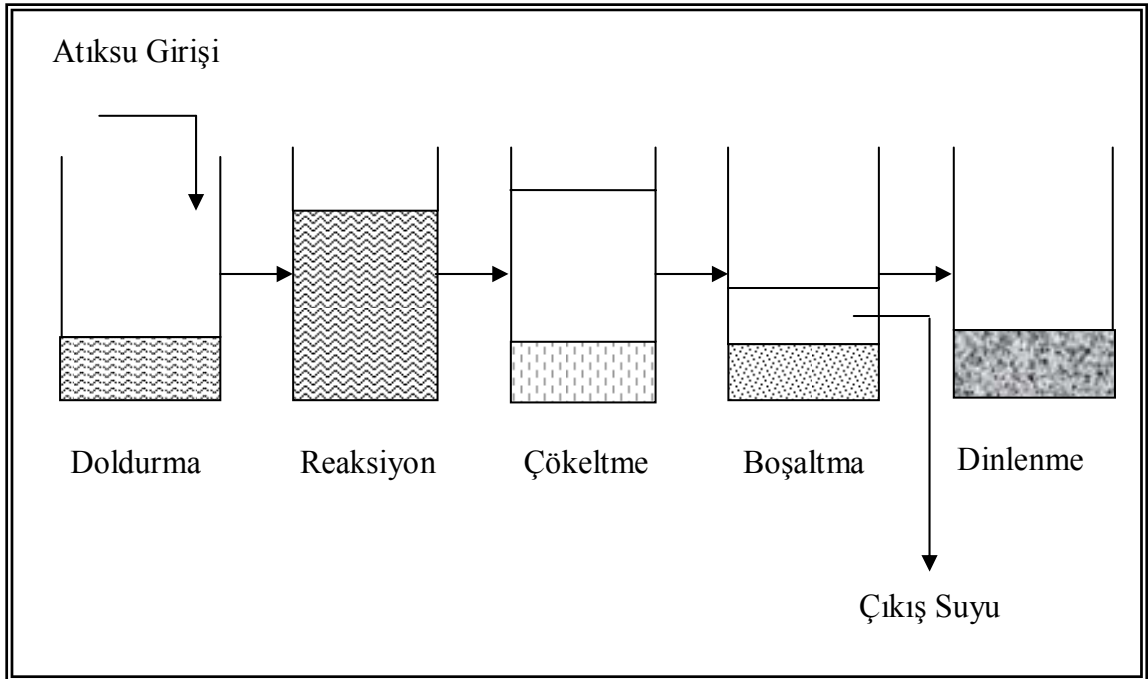
Ardışık kesikli reaktörler (AKR), doldur-boşalt esasına dayanarak işletilen aktif çamur sistemleri olarak tanımlanmaktadır. Havalandırma ve çöktürme prosesleri ardışık kesikli reaktör ve klasik aktif çamur sistemlerinin her ikisinde de kullanılmakta olup, aradaki tek fark bu proseslerin aktif çamur sistemlerinde ayrı tanklarda gerçekleştirilmesidir (Burton 1991).

AKR prosesi esas olarak tek bir tank veya paralel olarak çalışan birkaç tanktan oluşmaktadır. AKR’de dengeleme, reaksiyon ve çökeltme işlemleri ayrı hacimler yerine aynı tankta belirli bir zaman içinde gerçekleşmektedir. Ayrıca AKR sisteminde her tank doldurma için belirlenmiş bir zaman periyodu sırasında dolduktan sonra kesikli bir reaktör gibi çalışmaktadır (Irvine ve Ketchum 1989).

Tipik bir AKR tankında doldurma, reaksiyon, çökeltme, boşaltma ve dinlenme fazları olmak üzere beş temel işletme fazı bulunmaktadır. Doldurma periyodu,

atıksuyun reaktöre alınma fazıdır. Reaksiyon periyodunda belirlenmiş sürede biyolojik reaksiyon gerçekleştirilmekte ve çökeltme periyodu boyunca aktif çamurun tabana çökmesi ve böylece duru fazın üstte kalması sağlanmaktadır. Üstteki arıtılmış su boşaltma periyodunda deşarj edildikten sonra bir sonraki doldurma periyodu başlayana kadar dinlenmeye bırakılmakta ve bu periyoda da dinlenme periyodu ismi verilmektedir (Orhon ve Artan 1994).

Aşağıda tipik bir AKR döngüsü Şekil 2.6'da verilmektedir.



Şekil 2.6 Tipik AKR Akış Şeması (Burton 1991)

2.6.2 Toksik Maddelerin Aktif Çamur Sistemlerine Etkileri

Ağır metaller, asitler, bazlar ve pestisitler gibi toksik maddeler biyolojik aktiviteyi inhibe ederler. Bu durum, düşük respirasyon hızı ile de ortaya konabilir. Sonuçta aktif mikroorganizmalar yaşamlarını yitirecek ve çıkış suyu kalitesi azalacaktır. Çökeltme özelliğinde ve respirasyon hızındaki ani azalma bu sorununun başladığını gösterir. Mikroskop altında çok sayıda filamentli bakteri gözleniyorsa ve solunum

hızında hızlı bir azalma söz konusu ise, toksik maddelerin varlığından şüphe edilmelidir (Toprak 2000).

Toksik bir maddenin mikrobiyal kültürün aktivitesine olan etkisi o maddenin konsantrasyonunun bir fonksiyonudur. Çok yüksek konsantrasyonlarda mikrobiyal aktivite sona erer. Mikroorganizmaların ölüp ölmeyeceği toksik maddenin yapısına, tipine ve yaratacağı zararın boyutuna bağlıdır. Aktivitenin tamamen durması için gerekli olan konsantrasyonun altındaki konsantrasyonlarda, biyokütlenin büyüme ve substrat tüketimi gibi fonksiyonlarının hızında azalmaya neden olur (Volskay ve diğerleri 1990).

Tekstil endüstrisi atıksularının içerdiği toksik maddeler nedeniyle biyolojik arıtma ve koagülasyon gibi klasik yöntemlerle yeterli derecede arıtılması zordur. Ancak farklı araştırmacılar tarafından yapılan çalışmalar, birçok endüstrinin atıksuyunda olduğu gibi, tekstil endüstrisi atıksularında da bulunan klorofenollerin aktif çamur sistemlerinde belirli oranlarda giderilebileceğini göstermiştir. Bu bileşiklerden, 2,4-diklorofenol ve 2-klorofenol'ün aktif çamur sistemlerindeki giderim verimi için yapılan bir çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıda Çizelge 2.10'da verilmektedir. Çizelge 2.10'da da görüldüğü gibi 2-klorofenol bileşiğinin aktif çamur sistemlerinde giderimi 2,4-diklorofenole göre çok daha fazladır. Buna bağlı olarak, 2-klorofenol aktif çamurdaki mikroorganizmaları daha az etkilemektedir.

Çizelge 2.10 2,4-diklorofenol ve 2-klorofenol bileşiklerinin aktif çamur sistemlerinde giderim verimi

Bileşik Adı	Giriş Konsantrasyonu (µg/L)	Çıkış Konsantrasyonu (µg/L)	Giderim Yüzdesi (%)
2,4-diklorofenol	347	24	34
2-klorofenol	24100	5500	77

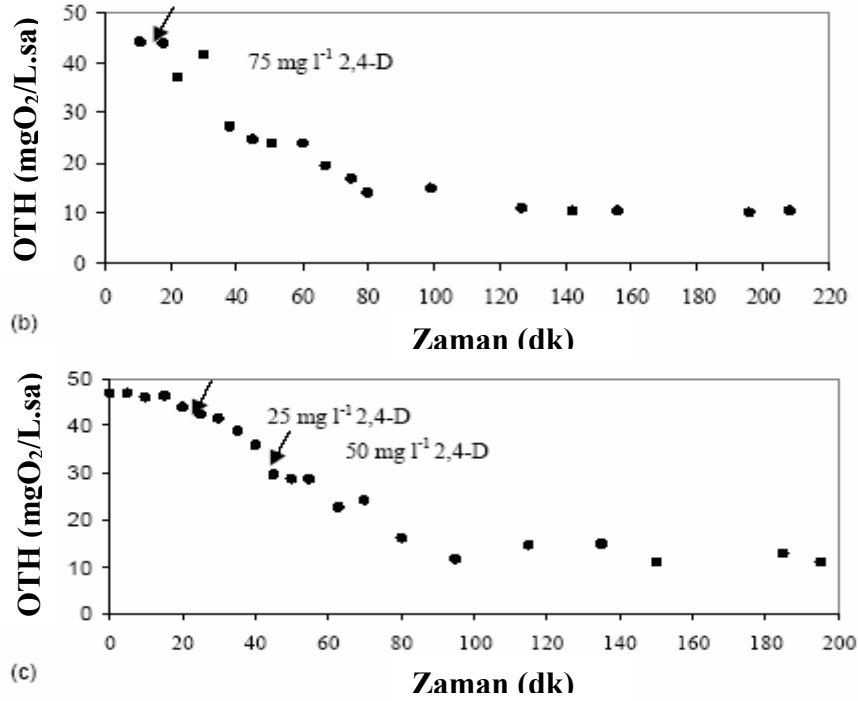
Kaynak : Patterson, Industrial Wastewater Treatment Technology,1985

Toksik maddelerin aktif çamur sistemlerine olan etkilerinin belirlenmesi ile ilgili literatürde bir çok çalışma mevcuttur. Bu çalışmalarda ağır metallerin ve organik bileşiklerin solunum hızına, maksimum spesifik büyüme hızına ve arıtma verimine etkilerinin belirlenmesi ile ilgili birçok örnek bulunmaktadır. Aşağıda bu konularla ilgili çalışmalar ve çalışma sonucunda elde edilen sonuçlar hakkında bilgi verilmektedir.

2.6.2.1 Toksisitenin Oksijen Tüketim Hızına (OTH) Etkisi

Toksisitenin oksijen tüketim hızına etkilerinin belirlenmesi ile ilgili literatürde birçok araştırma mevcut olup, yapılan araştırmaların büyük çoğunluğunda sentetik organik bileşiklerin etkilerinin araştırıldığı görülmektedir.

Meriç ve diğerleri (2003), organik bileşiklerden 2,4-diklorofenoksiasetikasit bileşiğinin aktif çamur sistemlerine etkisini belirlemek için yaptıkları çalışmada oksijen tüketim hızlarının belirlenmesini esas almışlardır. 2,4-D ilavesi ile oksijen tüketim hızının zamana karşı değişimi aşağıda Şekil 2.7’de görülmektedir.



Şekil 2.7 2,4-D ilavesi ile zamana karşı oksijen tüketim hızının değişimi (Meriç ve diğerleri 2003)

Bu amaçla ISO 8192 metodunu kullanarak 2,4-diklorofenoksiasetikasit bileşiğinin 75 mg/L'lik konsantrasyonunda iki aşamada denemişlerdir. İlk aşamada 25. dakikanın sonunda 75 mg/L'lik konsantrasyonun tamamı, deneyin ikinci aşamasında ise bileşik önce 25 mg/L konsantrasyonunda, ardından 40. dakikada 50 mg/L konsantrasyonunda sisteme ilave edilmiştir. Şekil 2.7'de de görüldüğü gibi 75 mg/L konsantrasyonunda bileşiğin tek seferde ilave edilmesi sonucunda OTH %15 civarında

düşmüştür. Ancak ani bir düşüşten 20 dakika sonra oksijen tüketimleri belli bir seviyede sabitlenmiş yani mikroorganizmalar bileşiğe uyum sağlamışlardır. Ancak deneyin ikinci aşamasında 25 mg/L konsantrasyonunda bileşik ilave edilince OTH %6 civarında düşmüş, 50 mg/L'lik konsantrasyonun ilavesi sonucunda OTH'da herhangi bir etki gözlemlenmemiştir.

Madoni (1999) tarafından respirometrik metot kullanılarak metal toksisitesi üzerine yapılan bir çalışmada ise, ağır metal olarak Cr^{+6} kullanılmıştır. Cr^{+6} 'nın dört farklı konsantrasyonu için elde edilen oksijen tüketim hızları aşağıda Çizelge 2.11'de verilmektedir. Çizelge 2.11'de verilen oksijen tüketim hızı değerlerine bakıldığında 1 saat ve 24 saat sonunda yapılan ölçümlerin tümünde, Cr^{+6} konsantrasyonu arttıkça oksijen tüketim hızı azalmaktadır. 1 saat ve 24 saat sonunda ölçülen değerler kıyaslandığında ise 24 saat sonunda daha düşük oksijen tüketim hızları ortaya çıktığı gözlemlenmiştir. Krom bileşiklerinin aktif çamur üzerinde olumsuz etkisi olduğu birçok araştırmacı tarafından vurgulanmıştır.

Çizelge 2.11 Cr^{+6} 'nın farklı konsantrasyonları için solunum hızları

Konsantrasyon (mg/L)	OTH (mgO ₂ /g VSS.h)	
	1 saat sonunda	24 saat sonunda
0	28,6	22,1
100	21,5	6,40
200	15,5	5,00
400	11,4	2,91

Kaynak : Madoni, Response Of sOUR and AUR To Heavy Metal Contamination In Activated Sludge, 1999

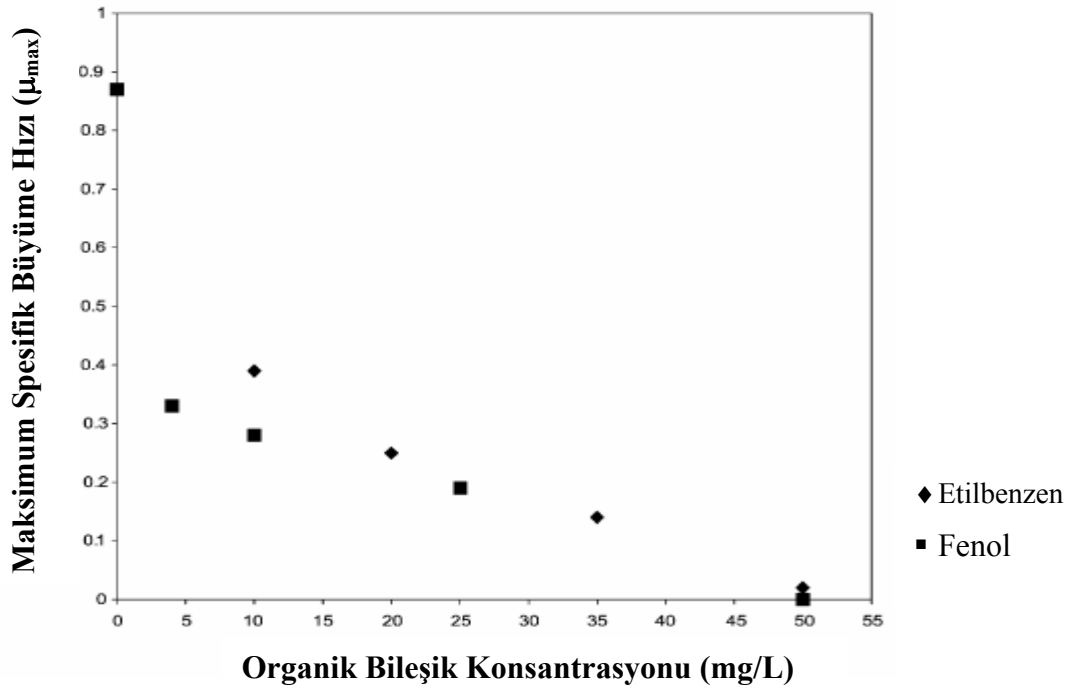
2.6.2.2 Toksisitenin Spesifik Büyüme Hızına (μ) Etkisi

Juliastuti ve diğerleri (2003) tarafından yapılan bir çalışmada ağır metaller ve organik bileşiklerin varlığında inhibisyon meydana gelmesi durumunda maksimum spesifik büyüme hızının değişimi gözlemlenmiştir. Çalışma sırasında yapılan

deneylerde ağır metallere bakır ve çinko, organik bileşiklerden ise, klorobenzen, trikloroetilen, fenol ve etilbenzen kullanılmıştır.

Yapılan çalışma neticesinde 0.08 mg/L konsantrasyon değerinde bakırın çinkodan daha fazla inhibisyon etkisi yarattığı görülmüştür. Bakır 0.08 mg/L konsantrasyonunda %50 inhibisyona sebep olurken, aynı konsantrasyonda çinko %12 inhibisyona neden olmaktadır. Organik bileşiklerin yarattıkları inhibisyon etkisinin ise, klorobenzen, trikloroetilen, fenol ve etilbenzen bileşikleri için sırasıyla düştüğü görülmüştür.

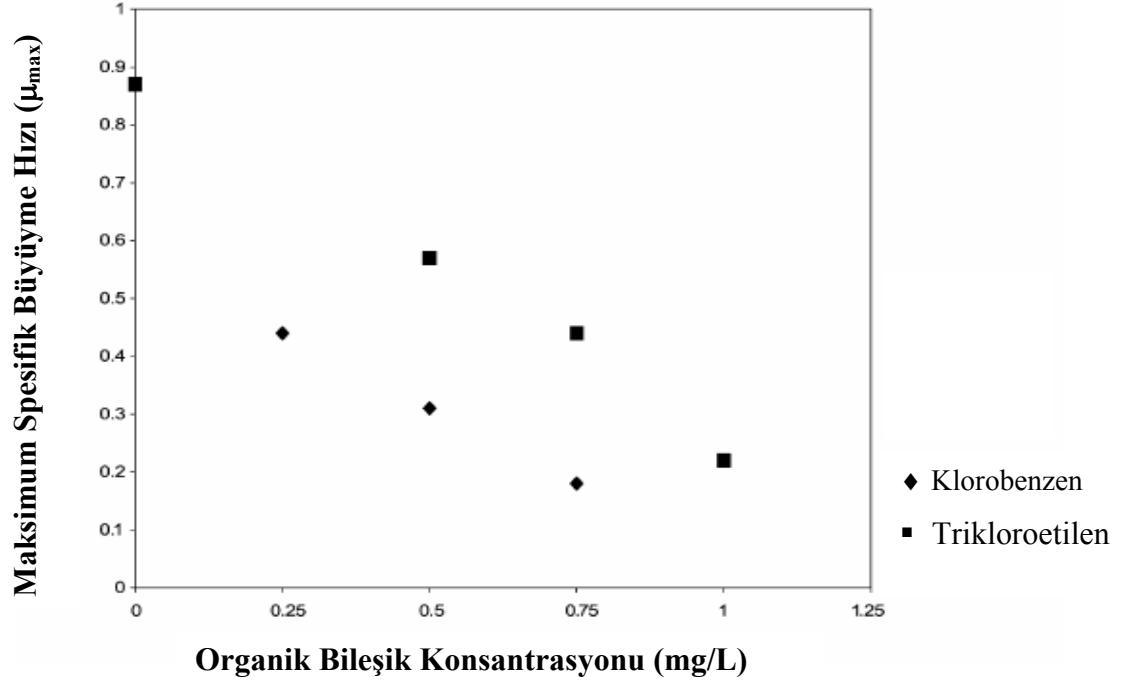
Organik bileşiklerle yapılan deneylerden elde edilen sonuçlarla maksimum spesifik büyüme hızının zaman karşı değişimi belirlenmiş olup, elde edilen değişimlere ait grafikler aşağıda Şekil 2.8 ve Şekil 2.9'da görülmektedir.



Şekil 2.8 Ettilbenzen ve fenolün farklı konsantrasyonlarına karşı maksimum spesifik büyüme hızının değişimi (Juliastuti ve diğerleri 2003)

Şekil 2.8'de etilbenzen ve fenol ve Şekil 2.9'da trikloroetilen ve klorobenzen için verilen grafiklerde de görüleceği gibi sözü geçen maddelerin konsantrasyonları arttıkça, maksimum spesifik büyüme hızlarının düştüğü sonucuna varılmıştır. Şekil

2.9’da verilen grafikteki değerlere bakıldığında etilbenzen ve fenolün konsantrasyonları arttıkça büyüme hızının neredeyse sıfıra ulaştığı görülmektedir.



Şekil 2.9 Klorobenzen ve trikloroetilenin farklı konsantrasyonlarına karşı maksimum spesifik büyüme hızının değişimi (Juliastuti ve diğerleri 2003)

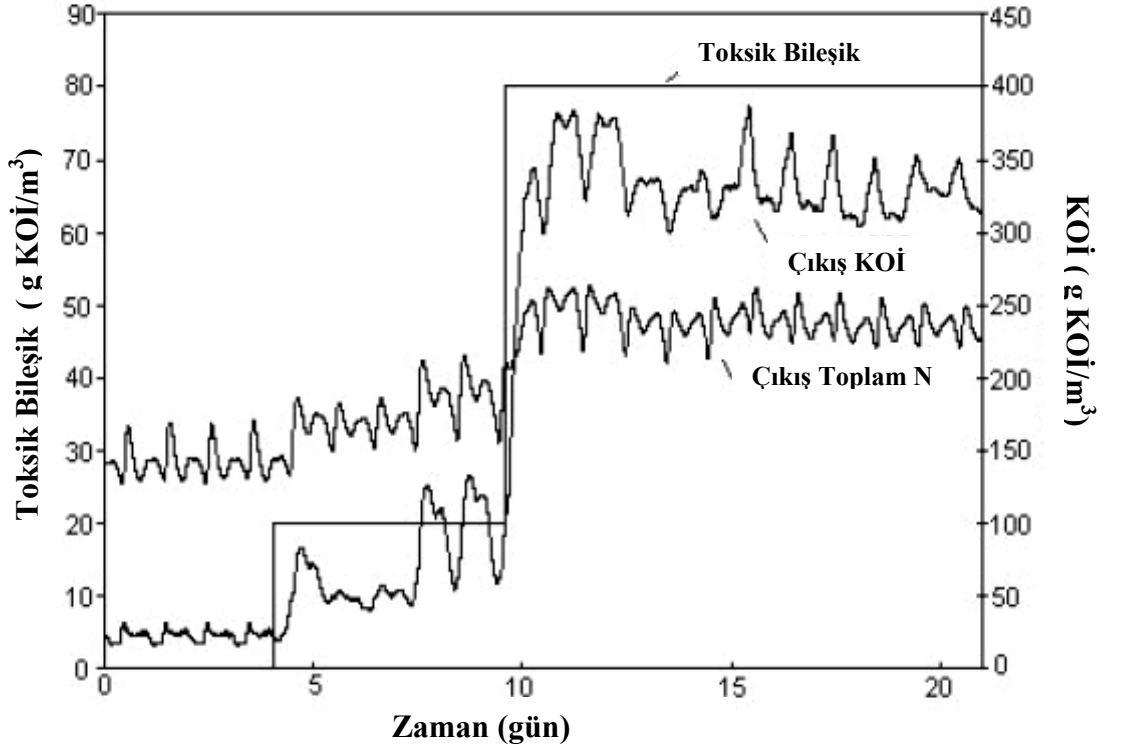
Toksik organik bileşiklerden klorobenzen mikrobiyal aktiviteyi 0.25 mg/L konsantrasyonunda %50 oranında inhibe ederken, bu değerin en az inhibisyon etkisine sahip olan trikloroetilen için 0.75 mg/L olduğu saptanmıştır.

2.6.2.3 Toksisitenin Arıtma Verimine Etkisi

Aktif çamur sistemlerinde bakteriler organik bileşikleri parçalayarak BOİ ve KOİ giderimini gerçekleştirirler. Bu bozunma neticesinde ortaya çıkan karbon bakteriler tarafından kullanılarak solunum faaliyetleri gerçekleştirilir. Böylece çoğalılar ve çoğalmanın sonucu olarak ta yeni biyokütle oluşumu meydana çıkar. Bu zincirin herhangi bir aşaması toksik kimyasallardan etkilenecek olursa respirasyon, büyüme ve atıksudaki organik maddelerin bozunma hızı da inhibisyona uğrayacak ve sonuç olarak

BOİ giderim verimi düşecektir. BOİ giderim veriminin düşmesi neticesinde bir önlem alınmadığı takdirde atıksudaki KOİ ve BOİ miktarı artacaktır. (Davies 2001)

Aşağıda Şekil 2.10'da verilen grafikte de görüldüğü gibi, bir aktif çamur sistemine farklı konsantrasyonlarda toksik madde gelmesi neticesinde, toksik madde konsantrasyonu arttıkça çıkış suyu parametrelerinden KOİ ve toplam azot miktarları da artış göstermekte buna bağlı olarak ta arıtma verimi düşmektedir.



Şekil 2.10 Zamana karşı toksik bileşik konsantrasyonuna göre çıkış suyu kalitesinin değişimi (Davies 2001)

2.6.2.4 Toksisitenin Sebep Olduğu İşletme Problemleri

Biyolojik atıksu arıtma tesislerinin aktif çamur ünitelerinin etkin olarak işletilmesi maliyetleri azaltmak ve alıcı ortama verilen arıtılmış sudaki kirleticileri en aza indirmek için çok önemlidir. Endüstriyel atıksu arıtma tesislerine toksik maddeler geldiğinde, toksik maddelerin aktif çamur bakterileri üzerinde yatacağı etkilerden dolayı atıksu arıtma tesisinin arıtma verimindeki düşüş, çıkış suyunun toksisitesinin istenmeyen seviyelerde artmasına neden olacaktır (Davies 2001).

Toksisite çamur çökme özelliklerini etkileyecek şekilde işletme problemlerine neden olabilir ve bunun fark edilmesi zaman alabilir. Çökme problemleri, şişkin çamur oluşumu veya çamur yüzmesiyle ortaya çıkabilir. Şişkin çamur mikroskopik incelemeyle tespit edilebilir. Toksisite kaynaklı çamur yüzmesi ise çıkış suyunda hızlı bir AKM artışıyla tespit edilebilir. Bunun sonucunda sistemden çamur kaçıışı meydana gelir (Davies 2001).

Toksik şoklar, önlem alınmadıkça çıkış suyunda KOİ ve BOİ seviyelerinin artmasına neden olurlar. Nitrifikasyon bakterilerinin toksik şoklara maruz kalması sonucunda da çıkış suyunda nitrat seviyesi artış gösterir. Daha büyük şoklarda bakterilerin tamamı ölebilir. Bütün bakterilerin ölümü, tesisin tamamen temizlenmesini ve restorasyonunu gerektireceği için çok yüksek maliyetlere yol açabilir (Davies 2001).

2.6.3 Toksik Maddelerin Giderimi İçin Uygulanabilecek Arıtma Yöntemleri

Tekstil endüstrisinde kullanılan boyar maddelerin ve yardımcı kimyasal maddelerin biyolojik olarak bozunabilirlik özelliklerinin zayıf olması, tekstil endüstrisi atıksularının arıtımının zor olmasına yol açmaktadır. Bu maddeler zor bozunmalarının yanında toksik etkiye de sahip olduklarında biyolojik arıtma sistemlerine verilmeden önce mümkün olduğunca giderilmeleri gerekmektedir (Kargı ve diğerleri 2005).

Tekstil endüstrisi atıksularında bulunan toksik kimyasallardan, klorlu aromatik bileşiklerin aktif çamur bakterileri üzerindeki toksik etkilerine bağlı olarak, bu maddeleri klasik aktif çamur sistemleriyle atıksulardan uzaklaştırmak oldukça zordur (Kargı ve Eker 2005).

Atıksulardan klorofenollerin uzaklaştırılması için kimyasal oksidasyon, aerobik/anaerobik biyolojik degradasyon ve aktif karbon adsorpsiyonu gibi fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma metotları kullanılmaktadır(Kargı ve diğerleri 2005).

Adsorpsiyon ve iyon değişimi metotları genellikle klorofenollerin katı faza geçirilmesi için kullanılmakta olup, devamında bu maddelerin kimyasal veya biyolojik oksidasyonla tamamen mineralizasyonun sağlanması gerekmektedir. Kimyasal oksidasyon metotları hızlı fakat pahalıdır ve istenmeyen türlerde yan ürünler ortaya çıkabilir (Kargı ve diğerleri 2005).

Klorofenollerin aerobik veya anaerobik olarak arıtılması daha spesifik ve ucuz yöntemlerdir. Klorofenollerin biyolojik olarak bozunması üzerine yapılan araştırmaların çoğunda bakteri ve mantarların kullanıldığı askıda saf kültürler üzerine yoğunlaşmıştır. Klorofenollerin biyolojik olarak arıtılması sırasında genellikle karbonhidratlı bir substrat ilk metabolit olarak, klorofenoller yardımcı metabolit olarak kullanılmışlardır. Klorofenol içeren atıksuların biyolojik olarak arıtılmasıyla ilgili çalışmalar arasında kesikli ve yarı-kesikli kültürlerle yapılan çalışmalara çok az sayıda rastlanmıştır. Aktif çamur kültürlerinin klorofenollere önceden adaptasyonunun, biyolojik olarak bozunabilme derecesini ve hızını arttırdığı öne sürülmektedir (Kargı ve diğerleri 2005).

Yeni dönemlerde klorofenollerin biyolojik olarak bozunmaları üzerine yapılan araştırmalar arasında bazıları, immobilize hücrelerle ve biofilm reaktörler üzerine odaklanmıştır. Biofilm reaktörler, yüksek biyokütle konsantrasyonuna ve biofilmler arasında toksik bileşikler için difüzyon bariyerlerine sahip olmaları nedeniyle klorofenollerin yüksek konsantrasyonlarına karşı daha dayanıklıdırlar. Bu tip reaktörlerin heterojen karakterlerine bağlı olarak, biofilm kalınlığı, çözülmüş oksijen konsantrasyonu, pH ve redoks potansiyeli gibi parameterlerin kontrolü oldukça zordur. Askıda kültürlü sistemler biofilm reaktörleriyle kıyaslandığında daha iyi kontrol ve işletme için büyük avantajlara sahip olmakla beraber, yüksek çamur yaşlarında fazla çamur geri devir oranıyla işletildiklerinde, KOİ, klorofenol ve toksisite gideriminde yüksek verim sağlanmaktadır (Kargı ve diğerleri 2005).

Yukarıda sözü geçen arıtma yöntemlerinden kimyasal arıtma, ozonlama, adsorbsiyon, fenton ve biyolojik arıtma yöntemleri hakkında aşağıda kısaca bilgi verilmektedir.

2.6.3.1 Kimyasal Arıtma

Kimyasal arıtma pıhtılaştırma ve çöktürme proseslerinden meydana gelmektedir. Pıhtılaştırma işlemi atıksu içinde bulunan boyutları küçük kolloidal maddelerin koagülant madde ilave edilmesi ile ve belli sürelerde karıştırma işlemine tabi tutulması ile gerçekleştirilir. Koagülant madde olarak alüminyum ve demir bileşikleri kullanılmakta olup bu maddelerin çözünürlüğü ve dozaj miktarları da arıtma verimi doğrudan etkileyen faktörler arasında sayılabilir. Pıhtılaştırma işleminin ardından

floklar halinde yumaklaşan kolloidal maddeler kimyasal çöktürme tanklarında çöktürülerek su ortamından uzaklaştırılırlar (Kestioğlu 2001).

2.6.3.2 Ozonlama

Ozonla kimyasal oksidasyon yöntemi tekstil endüstrisi atıksularındaki rengin etkin bir şekilde giderimini sağlamaktadır. Gaz formunda kullanılmasından dolayı atıksuyun hacmini arttırmaması ve çamur meydana getirmemesi ozonun en büyük avantajları arasında yer almaktadır. Ozonlama işlemi sonucunda toksik olmayan maddeler meydana gelmekte, dirençli maddeler giderilmektedir (Kaptan 2002).

Ozonla oksidasyon sürecinde klorlu hidrokarbonlar, fenoller, pestisitler ve aromatik hidrokarbonların bozunmalarını sağlamak mümkündür. Ozonla oksidasyon için atıksudaki toplam renk ve kalıntı KOİ değerine göre uygun ozon dozu seçilmesi durumunda, ozonlama sonucunda renksiz, deşarj limitlerine uygun düşük KOİ değerlerine sahip ve toksik madde içermeyen çıkış suyu elde edilir. Ozonun tipik yarılanma süresi 20 dakika olup, bu süre ozonlama yöntemi için bir dezavantajdır. Tekstil atıksularında bulunan boyar maddeler ve tuzlara ek olarak pH ve sıcaklık parametreleri bu sürenin daha fazla kısılmasına yol açabilir. Kısa yarılanma süresi nedeniyle oksidasyon sırasında sürekli ozonlama gerektiğinden arıtma maliyeti de artmaktadır (Robinson ve diğerleri 2001).

2.6.3.3 Fenton

Tekstil atıksularındaki boyar maddelerin uzaklaştırılması amacıyla kimyasal çöktürme ve aktif karbon adsorpsiyonu gibi yöntemler yaygın olarak kullanılmışlardır. Fakat uygulanan bu klasik yöntemler boyaların arıtımından ve gideriminde çok başka bir faza taşınması işlemidir. İleri oksidasyon prosesleri, tekstil atıksularındaki boyaların gideriminde ve dirençli maddelerin azaltılmasında son zamanda oldukça fazla önem kazanmıştır (Bali ve diğerleri).

Fenton arıtma prosesi organik maddenin kimyasal oksidasyonu ve kimyasal koagülasyonundan meydana gelmektedir. Asidik ortam koşulları altında organik madde içeren atıksularda hidrojen peroksit (H_2O_2) ve Fe^{+2}/Fe^{+3} kullanılması sonucunda redoks

reaksiyonları meydana gelmektedir. Redoks reaksiyonları sonucunda hidroksil radikali (HO^*) oluşmaktadır. Oluşan hidroksil radikali molekülün yapısını bozarak kimyasal bileşiğin bozunmasını sağlar. Redoks reaksiyonlarında oluşan demir iyonları hidroksil iyonlarıyla reaksiyona girerek demir hidroksil komplekslerini oluşturur. Atıksuyun içerisinde kalan bozunmuş moleküller koagüle edilir ve çöktürülür. Hidrojen peroksit, sıcaklık, pH ve karıştırma süresi fenton prosesinin arıtma verimini etkileyen başlıca etkenlerdir. Asidik koşullarda fenton prosesinin verimi çok daha yüksektir (EPA Handbook 1998, Kaptan 2002).

2.6.3.4 Adsorbsiyon

Toksik maddelerin gideriminde kullanılan yaygın yöntemlerden birisi de adsorbsiyondur. Adsorbsiyon teknikleri, yüksek oranda arıtma verimi sağlanabildiği için tercih edilmektedirler. Adsorbsiyon sürecini etkileyecek önemli fiziko-kimyasal etkenler arasında, pH, adsorban madde yüzey alanı, partikül boyutu, sıcaklık ve temas süresi yer almaktadır (Robinson ve diğerleri 2001).

Toz aktif karbon performansı en yüksek olan ve en sık kullanılan adsorbandır. Toz aktif karbonla adsorbsiyon sonucunda elde edilecek arıtma verimi kullanılan karbonun cinsine ve atıksuyun karakteristiğine bağlıdır. Arıtma verimi yüksek dozlarda adsorban kullanımı ve rejenerasyon ile artırılabilir. Ancak aktif karbonun pahalı bir malzeme olması ve kullanımının genellikle rejenerasyon işlemleri gerektirmesi yöntemin dezavantajları arasında yer almaktadır. Bu nedenle birçok araştırmacı adsorban olarak talaş, odun külü v.b. maddelerin kullanılmasıyla ilgili denemeler yapmışlardır (Kargı 2004, Robinson ve diğerleri 2001).

2.6.3.5 Biyolojik Arıtma

Klorofenollerin, mikroorganizmalara yarattığı yüksek toksisite ve bu kirleticileri parçalayabilecek spesifik mikroorganizmaların sayısının azlığı nedeniyle klasik aktif çamur proseslerinin kullanılmasıyla yüksek arıtma verimi sağlanamaz. Ancak klorofenollerini karbon ve enerji kaynağı olarak kullanabilen *Pseudomonas pickettii*, *Alcaligenes eutrophus*, *Desulfomonile tiedjei*, *Phanerochaete chrysosporium* ve

Achromonbacter gibi farklı mikroorganizma türleri de bulunmaktadır (Quan ve diğerleri 2005).

Phanerochaete chrysosorium, enzimler kullanarak ksenobiyotik bileşilerin bozunmasını sağlayan bir mantar türü olarak bilinmektedir. Kirby (1999) tarafından yapılan bir araştırmada *Phanerochaete chrysosorium* kullanılarak, 7 gün içerisinde %99 oranında arıtma verimi sağlandığı görülmüştür (Robinson ve diğerleri 2001).

2.7 Toksikite Belirleme Yöntemleri

2.7.1 Respirometrik Yöntem

Biyolojik proseslerin, atıksularda bulunan toksik maddelerden tam olarak etkilenip etkilenmeyeceğini anlamak için, bileşiğin biyokütle üzerindeki inhibisyon etkisini önceden belirleyerek önlem alınabilir. Buna bağlı olarak, toksik bileşiklerin aktif çamur sistemlerinde kinetik parametrelere etkileri hakkında birçok çalışma yapılmış olup bu çalışmalarda aerobik biyokütle üzerinde yapılan toksisite testlerinde basit, hızlı, düşük maliyetli bir yöntem olması gibi nedenlerden dolayı respirometrik yöntem oldukça yaygın bir şekilde kullanılmıştır (Mrafkova ve diğerleri 2003).

Respirometri CO₂ ve O₂ konsantrasyonlarındaki değişimlerin ölçülerek metabolik aktivitenin belirlenmesi esasına dayanan bir metottur. Aerobik biyokütlenin aktivitesi aşağıdaki değişkenlerden etkilenmektedir;

- Biyokütlenin yaşama kapasitesi
- Mikroorganizma çeşidi
- Organik maddenin biyolojik olarak parçalanabilirliği
- Toksik veya inhibisyona neden olabilecek bileşikler
- Sıcaklık
- Oksijenin varlığı (Watts 2000)

Respirometrik yöntemin heterotrof ve nitrifikasyon yapan mikroorganizmaları içeren aktif çamur örneklerinde kullanılması oksijen kullanımının hem karbon oksidasyonu hem de nitrifikasyon için kilit bir proses olmasından kaynaklanmaktadır.

Respirometrik yöntemin substrat izleme yöntemlerinden daha fazla tercih edilmesinin nedenleri arasında düşük maliyetlerle işletilebilmesi ve daha düşük substrat konsantrasyonlarına duyarlı olması ve uygulanmasının kolay olması gibi özellikler sayılabilir (Gernaey ve diğerleri 1998).

Atıksu biyolojik olarak bozunabilen organik madde içermediğinde veya ortamda bu tip organik maddeler tükendiğinde respirasyon hızı biyokütle ölümü gerçekleşinceye kadar azalmaya devam eder. Bu faz boyunca respirasyon hızı endojen respirasyon hızı olarak adlandırılır. Bu tanımlamaya göre; endojen respirasyon sadece bakterilerin içsel solunumu değil aynı zamanda protozoaların oksijen tüketimini de içermektedir. Endojen respirasyon hızı substrat konsantrasyonuna bağlı olmakla beraber aktif biyokütlenin de göstergesidir (Vanrolleghem 2002).

Genellikle aktif çamur proseslerinde biyolojik olarak parçalanabilir maddenin tesise gelen akışla sürekli gelmesi sağlanmaktadır. Bu sürekli akışın sonucunda biyokütlenin artması ve endojen fazdakinden daha fazla respirasyon hızının ortaya çıkmasına neden olur. Bu gerçek respirasyon hızı havalandırma tankındaki organik maddenin konsantrasyonu ile alakalıdır. Gerçek respirasyon hızı akışla gelen organik madde yükü ve organik maddenin biyolojik olarak bozunabilme derecesinden etkilenir (Vanrolleghem 2002).

Eğer organik maddenin konsantrasyonu çok yüksekse biyokütle çoğalma oranı ve respirasyon hızı da maksimum düzeyde gerçekleşir. Bu durumda respirasyon hızı maksimum respirasyon hızı olarak tanımlanır. İşletilmekte olan bir aktif çamur sisteminde mikroorganizma popülasyonunun farklı çeşitlerdeki substratı okside etmeleri neticesinde respirasyon sonuçlanır.

Oksijen tüketim hızı (OTH), respirasyon zinciri esas alınarak giriş ve çıkıştaki çözülmüş oksijen konsantrasyonları ve zaman kullanılarak oksijen kütle dengesi oluşturulmasıyla hesaplanabilir. (Gernaey ve diğerleri 1998)

Aşağıda görülen 2.1 no'lu eşitliğin eğimi ile oksijen kullanım hızı hesaplanabilmektedir.

$$C(t_k) = -OUR_{tk} + C(O) \quad (2.1)$$

$$T_k = \sum_{i=1}^k T_i \quad T_1 = 0$$

2.7.2 Biyoluminesans Yöntemi

Atık sular değişik konsantrasyonlarda denizsel lüminesans bakteri kültürleri içermektedir. Bu yöntemde ışıktaki azalma toksisitenin ölçüsüdür. Respirasyon metabolizması gerçekleşirken bakterilerin ATP üretim hızı ölçülen lüminesans ışık miktarı ile belirlendiğinden bu yönü ile respirasyon inhibisyonunun ölçülmesi yöntemine benzerlik gösterir. Bu yöntemin en bilinen metotları Microtox ve Toxalert 'tir. Toksisitenin maksimum seviyesinin tespit edilebileceği uzun zaman periyotlarında uygulanabilir olmasından dolayı avantajlıdır. Gelen aktif çamurdaki tek tür lüminesans bakteriyi gözlemlemesi ve toksisiteyi tüm bakterilerden değil, yalnız bu bakteri türü üzerinden tespit etmesi, pahalı donanım gereksinimi metodun dezavantajları arasında söylenebilir. Aşırı toksik maddelere karşı duyarlılık göstermesinden ötürü çok büyük önem taşımaktadır. Çünkü metotta kullanılacak ve toksik içeriğe göre seçilebilecek lüminesans bakteri türü sayısı oldukça fazladır (Davies 2001).

Atıksu toksisite değerlendirmesi için en gelişmiş sistem Microtox'tur. Bu sistemde kullanılan lüminesans deniz bakterisi *V.fischeri*'nin ışıldaması toksik madde varlığında engellenmektedir. İlerleyen araştırmalarda atıksu toksisitesinin belirlenmesinde kullanıldığında, *V.fischeri* tayininin aktif çamur respirometrik yönteminden daha hassas olduğu anlaşılmış olup, bu nedenle atıksu arıtma sistemlerinde giriş toksisitesinin izlenmesinde kullanılmasının uygun olmadığı kararına varılmıştır. *V.fischeri*'nin modifikasyonu ve gelişimi yakın zamana kadar sürdürülmüştür (Ren 2004).

Son yıllarda genetik olarak yenilenmiş mikroorganizmaların (GEMs) geliştirilmesi, metot için duyarlılık alanını da genişletmiştir. *V.fischeri* türünün yanı sıra lüminesans GEMs olarak bilinen genetik olarak yenilenmiş mikroorganizmalar atık su toksisite testlerinde kullanılabilir. Bu amaç için geliştirilmiş ve 2000 yılından bu yana en çok kullanılmış bir lüminesans GEMs türleri Çizelge 2.12'de gösterilmektedir.

Çoğunlukla *E.coli* zincirleri kullanılarak geliştirilmiş GEMs türlerini takiben Gu ve Gill (2001) bir multikanal toksisite izleme sistemi geliştirmiştir. Her kanal 2 biyoreaktörden oluşmaktadır. Birincisi hücrelerin büyümesi için kullanılmaktadır. Buradan ikinci üniteye toksisiteye maruz bırakılacak hücreler sürekli olarak bırakılır. Maruz kalma süresi 20 dakika ile sınırlanmıştır. GC2 mikroorganizmaları hariç diğer

tüm GEMs'ler indükleyici ışık yayan multikanal sistemlerinde kullanılabilir. Buna bağlı olarak değişik tür toksikleyici etkileri tespit etmek mümkündür(Ren 2004).

Çizelge 2.12 Atıksu toksisite değerlendirilmesinde kullanılan GEMs türleri

GEM Adı	GEM Soy	luxCDABE Kaynağı	Toksik Madde Türü
DPD 2511	<i>Escherichia Coli</i>	<i>Vibrio Fischeri</i>	Oksitleyici Stres Kimyasal
DPD 2540	<i>Escherichia Coli</i>	<i>Vibrio Fischeri</i>	Hücre Zarı Tahripleyici
DPD 2794	<i>Escherichia Coli</i>	<i>Vibrio Fischeri</i>	DNA Tahripleyici Kimyasal
TV 1061	<i>Escherichia Coli</i>	<i>Vibrio Fischeri</i>	Protein Tahripleyici Kimyasal
GC2	<i>Escherichia Coli</i>	<i>Xenorhabdusluminescens</i>	Genel Toksik Maddeler
Shk1	<i>P.Fluorescens</i>	<i>Vibrio Fischeri</i>	Genel Toksik Maddeler
BS 530	<i>P.Pseudoalcaligenes</i>	<i>P. Luminescens</i>	Genel Toksik Maddeler
BS 566	<i>P. Putida</i>	<i>P. Luminescens</i>	Genel Toksik Maddeler
BS 675	<i>P. Putida</i>	<i>P. Luminescens</i>	Genel Toksik Maddeler
BS 678	<i>P. Putida</i>	<i>P. Luminescens</i>	Genel Toksik Etki

Kaynak : Ren S, Assessing Wastewater Toxicity to Activated Sludge: Recent Research and Developments, 2004

Wiles ve diğerleri (2003), *P.putida* mikroorganizmalarından oluşan üç ilave yapıllı biyoluminesans GEMs yapısını (BS566) ortaya koymuştur. Bir panel şekline getirilmiş sensör mikroorganizmaları öncelikle laboratuvarında fenol ile muameleye tutulduktan sonra fenol içeren arıtma tesisi atık suyu ile toksisite testine tabi tutulmuştur. Paneldeki her mikroorganizma farklı sonuç vermiştir ve her birinin göreceli duyarlılığının olduğu saptanmıştır (Ren 2004).

2.7.3 Nitrifikasyon / Denitrifikasyon İnhibisyon Yöntemi

Nitrifikasyon tayini aktif çamur nitrifikasyon bakterileri (*Nitrobacter* ve *Nitrosomonas*) veya saflaştırılmış nitrifikasyon bakterileri kullanılarak

gerçekleştirilmektedir. Amonyum içerikli substratın yok olmasıyla nitrit ve/veya nitratın ortaya çıkması izlenerek nitrifikasyon inhibisyonu tayin edilir. Nitrifikasyon bakterileri toksik maddelere karşı daha hassas oldukları için, nitrifikasyon inhibisyonu çok hassas bir toksisite deneyi olarak bilinmektedir. Nitrifikasyon inhibisyonu, nitrifikasyon bir oksidasyon prosesi olduğu ve oksijen gerektirdiği için aynı zamanda respirometreyle de belirlenebilir. Denitrifikasyon inhibisyonu tayinlerine literatürde az rastlanmaktadır (Ren 2004)

Inui ve diğerleri (2002), nitrifikasyon bakterisi merkezli bir biyosensör geliştirmişlerdir. *Nitrosomonas europea* türünden saflaştırılmış bakteri kültürü biyosensörde kullanmışlardır. Bu sensör nitrifikasyonda meydana gelen, bir membrandan geçen oksijen akışını tespit etmekte ve elektriksel sinyallere dönüştürmektedir. Çeşitli metaller ve klorofenollerin EC10 değerleri gözlenmiş, genel olarak biyosensörün cevap süresi 20 dakika olarak belirlenmiştir. Araştırmalar klorofenollerin EC10 değerleri ile log K_{OW} (oktanol / su molar soğuma katsayısı) değerleri arasındaki ilişkiyi gözlemlemiş ve bu iki faktör arasında pozitif bir korelasyonun bulunduğunu belirtmiştir. Inui ve diğerleri (2002) hidrofilik özelliği fazla olan bileşiklerin (daha küçük log K_{OW} değeri) nitrifikasyon bakterilerinin hücre zarlarından daha kolay geçebileceğini ve daha yüksek toksisiteye neden olacağını belirtmiştir (Ren 2004).

Petersen ve diğerleri (2002), aktif çamurda denitrifikasyon prosesini izlemek amacıyla, nitrat ölçümleri ve titrimetrik ölçümleri kapsayan kombine bir metot geliştirmişlerdir. Deney düzenekleri Gernaey ve diğerlerinin (2001) çalışmasına benzemekle birlikte farklı olarak çamur reaktörlerini anoksik olarak kurmuşlardır. Araştırmacılar nitrat ve titrimetrik ölçümlerinin verilerinin kombinasyonu ile, denitrifikasyon bakterilerinin maksimum spesifik büyüme hızı hesaplanabileceğini ve bunun denitrifikasyon inhibisyonu için son noktanın belirlenebilmesinde kullanılabileceğini ileri sürmüşlerdir (Ren 2004).

2.7.4 Molekül Merkezli Yöntemler ve Sensörler

Isıl şok proteinleri gibi stres proteinlerinin varlığı da akut toksisitenin tespitinde kullanılmaktadır (Kilemede ve Mothersill 2001). Duncan ve diğerleri (2000), GroEL

adlı bir stres proteininin aktif çamurda tespit edilebileceğini ve atık su arıtma sistemlerinde prosese olumsuz etkileri tespit etmek amacıyla indikatör protein olarak kullanılabileceğini göstermişlerdir. Buna rağmen daha sonraki çalışmalarda, Bott ve Love (2001) çamur kültüründeki GroEL seviyesi ile proses performansı arasında yakın bir korelasyonun bulunmadığını tespit etmiştir. Böylece araştırmacılar GroEL proteininin çamur kalitesini gözlemleyebilmek için iyi bir stres protein olamayacağını fakat diğer stres proteinlerinin iyi birer alternatif olabileceğini göstermişlerdir. Bütün bu çalışmalar, kaynak ve etkinin, kimyasal, biyokimyasal, fiziksel sonuçları ile nasıl ilişkilendiğini anlamamızı kolaylaştıracak etkilere önyak olmuştur (Ren 2004)

Lucarelli ve diğerleri (2002), atık su örneklerinde toksisite tespit etmek için kullanılan bir elektrokimyasal DNA sensörünü tanımlamışlardır. Bu sensör sabitlenmiş çift zincirli buzağı timusu DNA'sından sensör elektrotlarının üzerinde sabit bir potansiyel meydana getirmek suretiyle geliştirilmiştir. Teşhir için 2 dakikalık süre seçilmiştir. Toksisite, bir kontrol hacmi ile kare dalga voltmetrik taraması içindeki guanin pik alanının karşılaştırılması ile tespit edilmektedir. Araştırmacılar sensörün yalnızca sensör içindeki DNA molekülleri ile bir ya da birden fazla molekül bağının deneme hacminde bulunduğunu gösterdiğini ve bu cevabın toksisiteyi direkt olarak tanımlamadığını, yine de sensörlerin kullanımının bir izleme aracı olabileceğini önermişlerdir. Lucarelli ve diğerleri (2002), bu sensörü atık suyun giriş ve çıkış örneklerine uygulamışlardır. Tox Alert 100 ile de gerçekleştirilmiş çalışmada DNA sensörlerinden elde edilen sonuçların Tox Alert 100 sonuçları ile genellikle iyi bir korelasyon gösterdiği elde edilmiştir (Ren 2004)

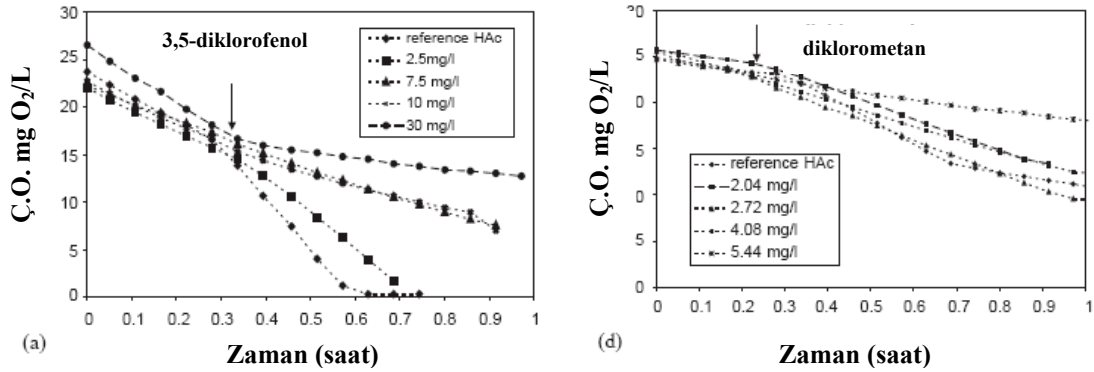
2.8 Literatürde Yer Alan Toksisite Çalışmaları

Literatürde respirometreyle yapılmış birçok toksisite çalışması bulunmaktadır. Bu çalışmalarda genellikle sentetik organik bileşikler ve ağır metaller kullanılmış olup, aşağıda literatürde yapılan toksisite çalışmalarından bazı örnekler verilmektedir.

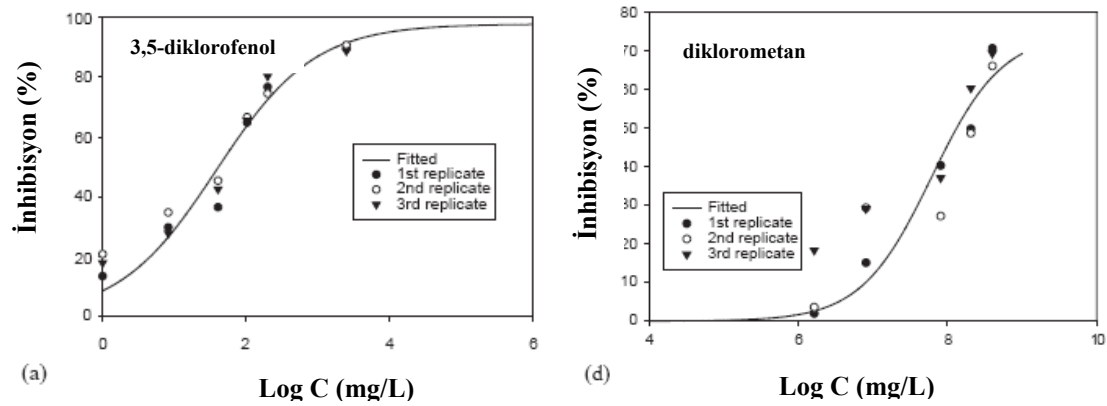
Giuseppina ve diğerleri (2003), atık sularda bulunan 3,5-diklorofenol, formaldehit, 4-nitrofenol ve diklorometan gibi organik bileşiklerin aktif çamurdaki inhibisyon etkilerini araştırmışlardır. Toksisite, bakteriyel kültürün aktivite fonksiyonunun % 50 sinin azalmasına neden olan madde konsantrasyonu (EC50) cinsinden belirlenmiştir. Bu yüzdeyi elde edebilmek amacıyla farklı toksik maddeler

için elde edilen $SOUR_{max_T}$ ve kontrol hacmi için elde edilen $SOUR_{max_C}$ maksimum spesifik oksijen tüketim hızı verileri kullanılmıştır.

Elde edilen sonuçlara göre çözünmüş oksijenin zamana karşı değişimi Şekil 2.14'te, yüzde cinsinden inhibisyonun konsantrasyonun logaritmasına karşı değişimi ise Şekil 2.15'de 3,5-diklorofenol ve diklorometan bileşikleri için sırasıyla verilmektedir.



Şekil 2.11 Farklı konsantrasyonlarda ki (a) 3,5-diklorofenol'ün (d) diklorometan'ın zaman göre çözünmüş oksijen konsantrasyonuna etkisi (Giuseppina ve diğerleri 2003)



Şekil 2.12 Yüzde inhibisyon eğrileri (a) 3,5-diklorofenol (d) diklorometan (Giuseppina ve diğerleri 2003)

Hem OECD209 hem de Microtox metotları ile tekrarlanmış deney sonuçları karşılaştırıldığında organik bileşiklerden kaynaklanan toksisitenin aktif çamur içerisinde %4 ile %118 arasında etkisinin olduğu tespit edilmiştir. Yapılan çalışma neticesinde 3,5-diklorofenol bileşiğinin diklorometana göre daha fazla inhibisyon etkisi yarattığı kararına varılmıştır.

Volskay ve Grady (1988) yaptıkları bir çalışmada, RCRA listesinde yer alan bileşiklerin arasından, kentsel atıksu arıtma tesislerinde bulunan 33 adet bileşiği seçerek OECD 209 metodunun modifikasyonu ile bileşiklerin aktif çamur sistemleri üzerindeki toksisitelerini belirlemişlerdir. Bileşiklerden 15 tanesinin EC50 değeri, 1000 mg/L'nin altında veya çözünürlüğü 1000 mg/L'nin altında olanlar için çözünürlük limitlerinin altında bulunmuştur. 7 tanesinin EC50 değeri 100 mg/L'nin üstünde, 11 tanesinin EC50 değeri çözünürlük değerlerinin üzerinde bulunmuştur.

Yukarıda sözü geçen çalışmadan elde edilen sonuçlara göre, Volskay ve diğerlerinin (1990) yaptıkları bir diğer çalışmada, RCRA listesinde bulunan 33 adet bileşiğin biyokütle aktivitesi üzerindeki etkilerini belirlemeye çalışmışlardır. Bunlardan 11 tanesi araştırmanın ileriki aşamalarında kullanılacak düzeyde inhibisyon etkisi yaratmamıştır. Bileşiklerden 8 tanesi ise, etkilerini belirlemeyi imkansız kılacak şekilde değişken sonuçlar vermiştir. Geriye kalan 14 adet bileşiğin kinetik etkileri, bütrik asit bozunması için inhibitör maddenin birkaç farklı konsantrasyonu varlığında respirometrik esaslı bir deney kullanarak Monod kinetik parametrelerinin ölçülmesiyle belirlenmiştir. Farklı konsantrasyonlardaki inhibitörlerin etkilerini Monod kinetik parametrelerini klasik doğrusal, tersinir inhibisyon modeli ile modelleme girişimleri başarısız olmuştur. Ancak modelleme çalışmaları Han ve Levenspiel tarafından önerilen genel bir inhibisyon modeli ile gerçekleştirilmiştir.

Orupold ve diğerleri (2000) tarafından yapılan çalışmada ise, fenolik bileşiklerin aktif çamurda biyolojik oksidasyonlarının, oksijen kullanım hızlarındaki değişimlerin belirlenmesiyle incelenmesi amaçlanmıştır. Araştırmanın hedefi, bir yağ fabrikası atıksularında bulunan farklı bileşiklerinin aktif çamur oksidasyon kapasitelerini belirlemek ve atıksu arıtma tesisinde fenolik madde giderim proseslerinin verimini ve hızını tahmin etmektir. Kinetik parametrelerin ve organik bileşiklerin kısa süreli oksijen ihtiyaçları belirlemek için respirometrik metot kullanılmıştır.

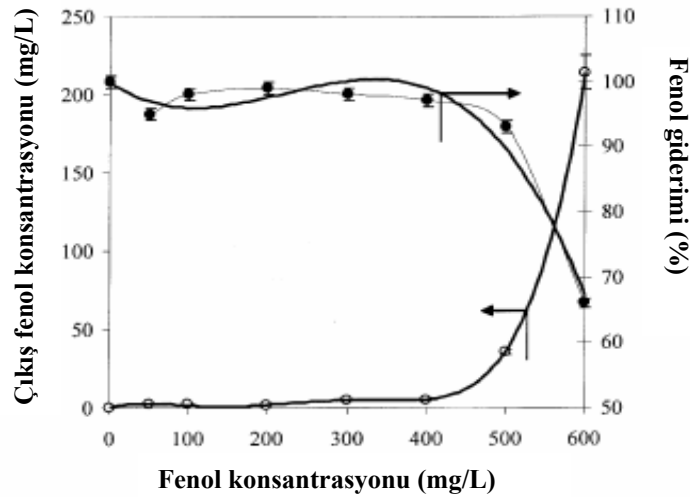
Fenol, katekol, m-krezol, resorkinol ve 5-metilksorkinol bileşiklerinin aktif çamurda biyolojik oksidasyonu oksijen tüketim ölçümleri ile araştırılmıştır. Ardından aynı mikrobiyal kültürde asetatın biyolojik olarak bozunması incelenmiştir. Substrata bağlı oksijen kullanımı Michaelis-Menten kinetikleri esas alınarak analiz edilmiştir. Maksimum oksijen tüketim hızı ve yarı-doygunluk konsantrasyonları farklı substratlar için belirlenmiştir.

Düşük konsantrasyonlardaki substrat varlığında kısa süreli kesikli modda respirometrik ölçümler yapılmıştır. İlk önce 1 L aktif çamur örneği en son oksijen konsantrasyonu 6-7 mg/L olana kadar havalandırılmış ve havalandırma durdurulmuştur. Havalandırma kesildikten sonra zamana karşı oksijen konsantrasyonları kaydedilmiştir. Endojen oksijen kullanımı sona erdikten sonra 0.1-1 ml arasında substrat eklenerek substrata bağlı ekzojen oksijen kullanım değerleri kaydedilmiştir. Substrat bozunmasına bağlı oksijen azalmasındaki değerlerin kaydedilmesi solunum endojen fazdakine eşit olana veya 1 mg/L değerinin altına düşene kadar sürdürülmüştür. Deneyler 10-20 dk arası sürelerde tamamlanmıştır. Çözünmüş oksijen değerlerinin kaydedilmesi, endojen ve ekzojen respirasyon hızlarının zamanın bir fonksiyonu olarak hesaplanması için gelişmiş bir software programı kullanılmıştır.

Gendig ve diğerleri (2003) tarafından yapılan bir araştırmada ise, aktif çamurda respirasyon inhibisyon deneyinin geliştirilmesi ile ilgili çalışmalar yapılmıştır. OECD 209 ve ISO 8192 metotlarında 30 ve 180 dakika olan temas süresi 27 saatlik bir periyoda uzatılarak deneyin modifikasyonu sağlanmıştır. Deneyler 3,5-diklorofenol bileşiği ve evsel atıksu arıtma tesisinden alınan aktif çamur kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deney çözeltilisinde aktif çamur konsantrasyonunun 1.600 mg/L ve oksijen konsantrasyonunun 7-8 mg/L olması sağlanmıştır. Aktif çamurun deney maddesi ile 27 saat süresince temas etmesi sağlanarak ardından oksijen tüketim ölçümleri yapılmıştır. Yapılan çalışma sonucunda 3,5-diklorofenol için elde edilen EC50 değerleri OECD 209 göre yapılan deneylerde 5 mg/L, OECD 209'un modifikasyonu ile yapılan deneylerde ise 16.5 mg/L civarında olduğu gözlemlenmiştir.

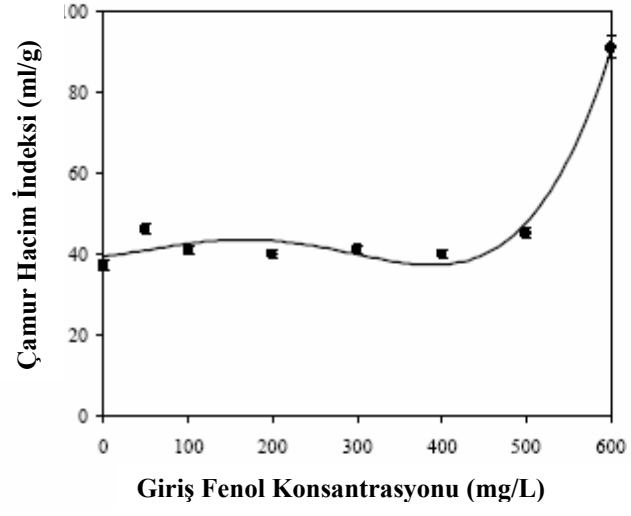
Yoong ve diğerleri (1999) tarafından ardışık kesikli reaktörler üzerinde yapılan bir çalışmada ise, yüksek fenol konsantrasyonlarında respirometre kullanılarak sistemdeki oksijen tüketim hızları izlenmiştir. Çalışmanın sonucunda ardışık kesikli reaktör sisteminde 1300 mg/L gibi yüksek konsantrasyonlarda fenolün giderilebileceği, ayrıca respirometrik yöntemin ardışık kesikli reaktörlerin işletilmesinde etkili ve basit bir izleme yöntemi olduğu kararına varılmıştır. Oksijen tüketim hızı (OTH) ölçümleri havalandırma durdurularak 1 dakika gibi kısa bir sürede gerçekleştirilmiştir. Yapılan ölçümlerde beslemenin yapıldığı zamanlarda yüksek OTH değerleri, fenolün tükendiği zamanlarda ise düşük OTH değerleri saptanmıştır. Böylece sistemdeki fenol seviyeleri saptanabilmiş ve reaktörlerin performansı izlenebilmiştir.

Uygur ve Kargı (2004) tarafından yapılan bir çalışmada ise ardışık kesikli reaktör sistemlerinde biyolojik nütrient gideriminde fenol inhibisyonunun değişik fenol konsantrasyonları için etkileri araştırılmıştır. Fenol konsantrasyonları 0-600 mg/L arasında değerler seçilmiş olup, bütün deneylerde ardışık kesikli reaktörlerin çamur yaşı 10 gün'dür. Yapılan çalışma sonucunda fenolün 400 mg/L'ye kadar olan konsantrasyonlarda tamamen giderildiği ve fenolün nütrient giderimi üzerinde yarattığı inhibisyon etkilerinin önemsiz olduğu kararına varılmıştır. 400 mg/L'nin altındaki konsantrasyonlarda %95 KOİ, %90 NH₄-N ve %65 PO₄-P giderim verimi sağlanmıştır. Ancak 400 mg/L'nin üzerindeki konsantrasyonlarda fenol gideriminin tam olarak sağlanamamış ve sistemde kalan fenolün inhibisyon etkilerinin oldukça fazla olduğu kararına varılmıştır. Fenolün farklı konsantrasyonları için ardışık kesikli reaktördeki giderim verimi ve çıkış konsantrasyonlarındaki değişimi aşağıda Şekil 2.13'te görülmektedir.



Şekil 2.13 Fenolün farklı konsantrasyonları için giderim verimi ve çıkış konsantrasyonlarındaki değişimi (Uygur ve Kargı 2004)

Çamur hacim indeksinin fenol konsantrasyonuna göre değişiminin, nütrient giderimindeki değişimle aynı eğilimde olduğu saptanmıştır. 400 mg/L'nin altındaki fenol konsantrasyonlarında çamur hacim indeksi 45 mL/g değerlerinde sabit kalmış olup, 400 mg/L'nin üzerindeki konsantrasyonlarda 90 ml/g değerlerine kadar çıktığı görülmüştür. Çamur hacim indeksinin fenol konsantrasyonun farklı değerlerine karşı değişimi aşağıda Şekil 2.14'te görülmektedir.



Şekil 2.14 Fenolün farklı konsantrasyonları için çamur hacim indeksinin değişimi (Uygur ve Kargı 2004)

3. MATERYAL VE METOT

3.1 Materyal

3.1.1 Deney Çalışmasında Kullanılan Bileşikler ve Çözeltiler

Aktif çamur sistemlerinde toksisitenin respirometrik yöntemle belirlenmesi ile ilgili yapılan deney çalışmaları sırasında 2,4-diklorofenol ve 2-klorofenol olmak üzere iki adet sentetik organik bileşik kullanılmıştır. Bu bileşiklerin deneylerde kullanılması sırasında bileşiklerin çözünürlükleri dikkate alınarak, 2,4-diklorofenol için 4.000 mg/L konsantrasyonunda, 2-klorofenol için ise 10.000 mg/L konsantrasyonunda olmak üzere stok çözeltiler hazırlanmıştır. Deney esnasında çalışması yapılacak konsantrasyona göre 750 mL hacimde bulunacak konsantrasyon için gerekli hesaplamalar yapılmış ve stok çözeltilerden gerekli miktarlarda çözelti hacmi deney karışımına ilave edilmiştir.

Deneyle sırasında OEC209 metodunda önerilen şekilde hazırlanan yapay ortam çözeltisi kullanılmıştır. Hazırlanan yapay ortam çözeltisi hemen kullanılmaması durumunda karanlıkta (0-4)°C’de, bir haftadan fazla olmamak üzere bileşiminde herhangi bir değişiklik oluşturmayacak şartlarda muhafaza edilmiştir. Yapay ortam çözeltisinin içeriği Çizelge 3.1’de verilmektedir.

Çizelge 3.1 Yapay Ortam (100 kat derişik OECD yapay lağım suyu)

Bileşen	Miktar
Pepton	16 g
Et ekstraktı	11 g
Üre	3 g
Sodyum Klorür (NaCl)	0,7 g
Kalsiyum Klorür Dihidrat (CaCl ₂ .2H ₂ O)	0,4 g
Magnezyum Sülfat Heptahidrat (MgSO ₄ .7H ₂ O)	0,2 g
Dipotasyum Hidrojen Fosfat (K ₂ HPO ₄)	2,8 g
Su	1000 ml

Kaynak: OECD 209 Respiration İnhibition Test Method, 1984

Aktif çamurun toksik maddelere karşı duyarlılığının saptanması için, referans madde olarak 3,5-diklorofenol bileşiği kullanılmıştır. 3,5-diklorofenol bileşiğinin OECD 209 metodunda önerilen şekilde hazırlanan stok çözeltisinin içeriği aşağıda Çizelge 3.2’de verilmektedir.

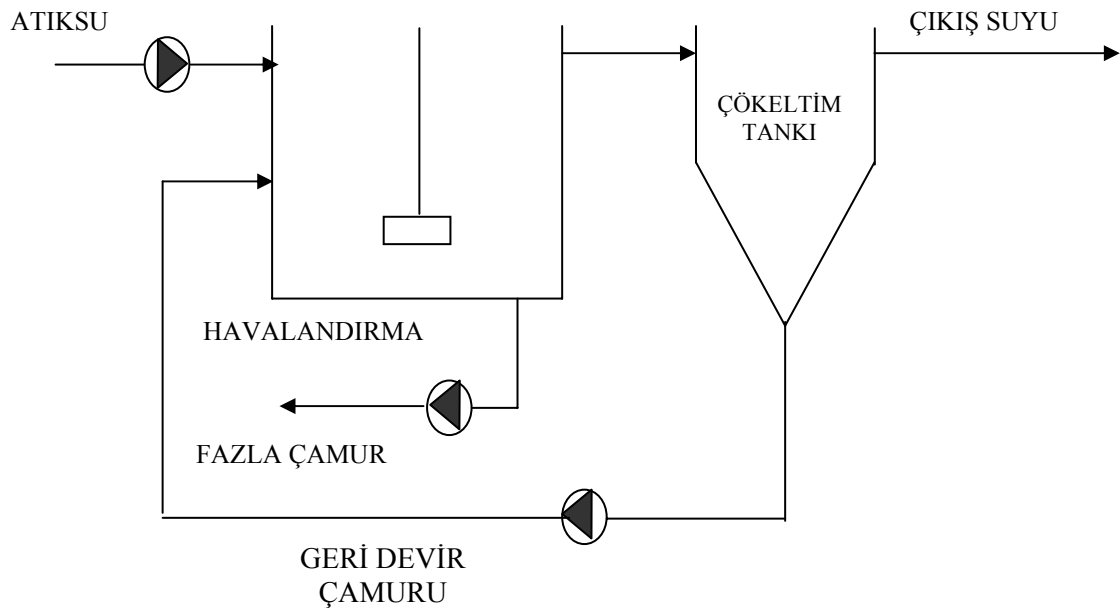
Çizelge 3.2 3,5-Diklorofenol çözeltisi bileşenleri ve miktarları

Bileşen	Miktar
3,5-Diklorofenol	0.5 g
1 N NaOH çözeltisi	10 mL
1 N H ₂ SO ₄	8 mL
Safsu	1 L

Kaynak: OECD 209 Respiration Inhibition Test Method, 1984

3.1.2 Laboratuvar Ölçekli Klasik Aktif Çamur Sistemi

Yapılan deney çalışmalarının birinci aşamasında kullanılan aktif çamur, laboratuvar ölçekli işletilen klasik aktif çamur sisteminden sağlanmıştır. Laboratuvar ölçekli klasik aktif çamur sistemi düzeneği aşağıda Şekil 3.1’de görülmektedir.



Şekil 3.1 Laboratuvar ölçekli klasik aktif çamur sistemi düzeneği

Sistem havalandırma ve çökeltim tankından oluşturulmuştur. Çamur, çökeltim tankından havalandırma tankına 1:1 oranında geri devir ettirilmiştir. Havalandırma tankı silindirik ve yarı saydam plastikten yapılmıştır. Havalandırma tankının sıvı hacmi 5 litredir. Çökeltim tankının sıvı hacmi 1.8 litredir ve konik şeklinde paslanmaz çelikten yapılmıştır. Çökeltim tankının yan cidarlarında kalan çamurun sıyrılıp çökebilmesi için bir sıyrıcı motor kullanılmıştır.

Sistemde pH ve çözünmüş oksijen sürekli olarak izlenmiştir. Gerekli olduğu zamanlar 12.06 mol/L HCl veya 4 mol/L NaOH ile pH ayarı yapılmıştır. Giriş atıksuyunun sisteme verilmesi ve çökeltim tankından havalandırma tankına çamurun geri devri için peristaltik pompa kullanılmıştır. Sistem Çizelge 3.3'te özellikleri verilmiş besleme atıksuyu ile beslenmiştir.

Çizelge 3.3 Klasik aktif çamur sistemi besleme atıksuyu

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

Sistemde atıksuyun hidrolik bekleme süresi 6 saattir. Atıksuyun sisteme giriş debisi 20 l/gün'dür. 8 gün olan çamur yaşını sağlamak için sistemin havalandırma havuzundan her gün hesaplanan miktarda çamur atımı gerçekleştirilmiştir. Aktif çamur sisteminin işletme parametreleri Çizelge 3.4'te özetlenmiştir. Havalandırma tankında çözünmüş oksijen konsantrasyonu $6,5 \pm 0,5$ mg/l, pH $7,0 \pm 0,5$ olacak şekilde kontrol edilmiştir. Laboratuvar 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.

Çizelge 3.4 Klasik aktif çamur sisteminin işletme parametreleri

Parametreler	Birim	Değerler
Çamur Yaşı (θ)	gün	8
F/M	mg KOİ/mg UKM/gün	0,65
Hidrolik Bekleme Süresi	saat	6
AKM	mg/l	3300
pH	----	6,8-7,5
Ç.O. Konsantrasyonu	mg/l	6-7
Sıcaklık	°C	Oda sıcaklığı

Deneyde kullanılan aktif çamur, laboratuvar şartlarında işletilen klasik aktif çamur sisteminden alınmış ve kullanımdan önce 24 saat boyunca havalandırıldıktan sonra deneylerde kullanılmıştır.

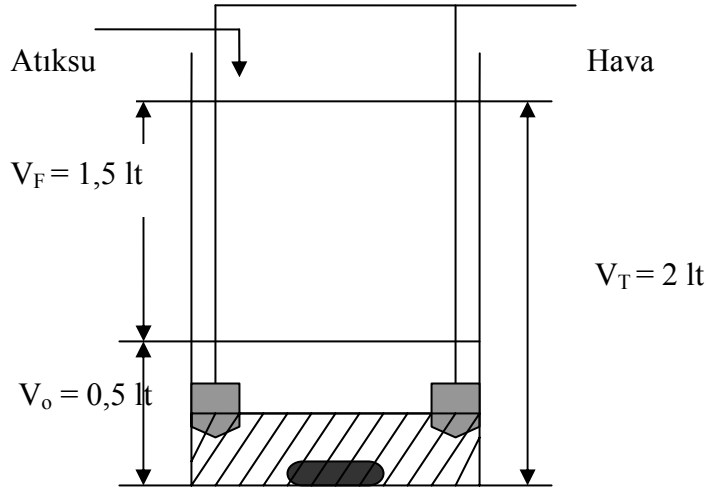
3.1.3 Laboratuvar Ölçekli Ardışık Kesikli Reaktör Sistemi

Yapılan deney çalışmalarının ikinci aşamasında kullanılan aktif çamur, laboratuvarda işletilen ardışık kesikli reaktör sisteminden sağlanmıştır. Laboratuvar ölçekli ardışık kesikli reaktör sistemi Çizelge 3.5'te özellikleri verilmiş besleme atıksuyu ile beslenmiştir.

Çizelge 3.5 Ardışık kesikli reaktör sistemi besleme atıksuyu

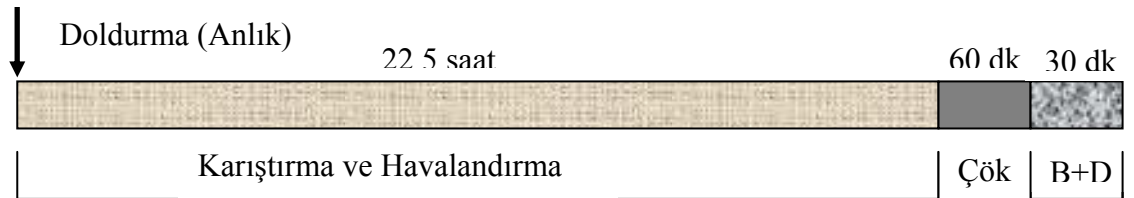
Bileşik Adı	Miktar (mg/l)
Proteose-Pepton	300
Glikoz	300
KH_2PO_4	23,7
K_2HPO_4	30,3
NH_4Cl	206
$\text{Mg SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	49
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	62
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	31
$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,32
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,42

Ardışık kesikli reaktörün toplam hacmi 3.5 lt, doldurma hacmi ise 2 lt olan laboratuvar ölçekli bir doldur - boşalt reaktörde gerçekleştirilmiştir. Sistem iç çapı 14.5 cm, yüksekliği 23 cm olan, paralel olarak işletilen silindirik cam reaktörden oluşmaktadır. Atıksuyun sisteme dolma işlemi anlık olarak, boşaltım ise sifonlama ile gerçekleştirilmektedir. Reaktörlerde karıştırma manyetik karıştırıcı ile sağlanmaktadır. Ardışık kesikli reaktör aşağıda Şekil 3.2’de görülmektedir.



Şekil 3.2 Laboratuvar ölçekli ardışık kesikli reaktör sistemi düzeni

Deneysel çalışmada kullanılan ardışık kesikli reaktöre ait 4 temel işletme fazı Şekil 3.3’te verilmektedir. Reaktörler günde tek çevrim yapacak şekilde çalıştırılmıştır. 22,5 saatlik havalandırma ve karıştırmanın ardından 60 dakikalık çöktürme yapılmakta üst faz 15 dakikada boşaltılarak reaktör 15 dakika dinlenmeye bırakılmaktadır. Daha sonra sistem anlık olarak doldurulmaktadır.



Şekil 3.3 Ardışık kesikli reaktör işletme koşulları
Çök: Çökeltme **B+D:** Boşaltma ve Dinlenme

Sistemde atıksuyun hidrolik bekleme süresi 22,5 saattir. 5 gün olan çamur yaşını sağlamak için sistemin havalandırma havuzundan her gün hesaplanan miktarda çamur atımı gerçekleştirilmiştir. Reaktördeki çözülmüş oksijen konsantrasyonu, $6,5 \pm 0,5$ mg/l, pH $7,0 \pm 0,5$ olacak şekilde kontrol edilmiştir.

Laboratuvar ölçekli ardışık kesikli reaktör 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.

Ardışık kesikli reaktör sisteminin işletme parametreleri Çizelge 3.6'da özetlenmiştir.

Çizelge 3.6 Ardışık kesikli reaktör sisteminin işletme parametreleri

Parametreler	Birim	Değerler
Çamur Yaşı (θ)	gün	5
F/M	mg KOİ/mg UKM/gün	0,6
Hidrolik Bekleme Süresi	saat	22,5
AKM	mg/l	1800
pH	----	6,8-7,5
Ç.O. Konsantrasyonu	mg/l	6-7
Sıcaklık	°C	Oda sıcaklığı

Deneyde kullanılan aktif çamur, laboratuvar şartlarında işletilen ardışık kesikli reaktör sisteminden alınmış ve kullanımdan önce 24 saat boyunca havalandırıldıktan sonra deneylerde kullanılmıştır.

3.2 Metot

3.2.1 Deneysel Çalışma Esnasında Kullanılan Metotlar

Çalışmadaki deneyler OECD 209 metodu referans alınarak yapılmıştır. Deneylerin yapılması esnasında kullanılan bu standart, maddelerin, karışımların veya atıksuların potansiyel zehirliliklerinin belirlenmesine ait bir standarttır. Bu metotla elde edilen bilgiler, deney maddesinin su ortamında, özellikle aerobik biyolojik arıtma sistemlerinde karışık bakteri toplulukları üzerindeki etkilerini tayininde kullanılmaktadır.

Adı geçen metot, bir deney maddesinin, aktif çamur mikroorganizmalarının oksijen tüketimini engelleyici etkilerini belirlenmesiyle ilgili esasları kapsamaktadır. Bu metot, 180 dakikayı aşmayan kısa süreler boyunca deney maddesinin etkilerine maruz bırakılan aktif çamurda mevcut organizmalar üzerindeki toksisite hakkında bilgi sağlamaktadır.

3.2.2 Metoda Göre Deneylerin Yapılışı

Aktif çamur, deneylerin yapılmasından 24 saat önce laboratuvar ölçekli işletilen klasik aktif çamur ve ardışık kesikli reaktör sistemlerinden ayrılmıştır. Sistemlerden ayrılan aktif çamur 24 saat boyunca havalandırılmıştır. Hazırlanan bütün çözeltiler ve deneyin gerçekleştirileceği yer aynı sıcaklıkta (20 ± 2 °C) olacak şekilde çalışılmıştır. Deney çözeltileri, manyetik karıştırıcı bulunan deney kaplarına aktif çamur, deney maddesi (şahit hariç), yapay ortam ve saf su ilave edilmesi ile hazırlanmıştır. Burada; deney maddesi stok çözeltisi kavramı; 2,4-diklorofenol ve 2-klorofenol stok çözeltilerini, referans madde; 3,5-Diklorofenol maddesini, OECD yapay ortam stok çözeltisi; Çizelge 3.1'deki çözeltiyi, aktif çamur, laboratuvar şartlarında işletilen klasik aktif çamur veya ardışık kesikli reaktör sisteminden alınan aktif çamuru, su ise saf suyu temsil etmektedir.

Deney çözeltileri, 750 mL hacim esas alınarak hazırlanmıştır. İlk olarak 24 saat boyunca havalandırılan aktif çamurdan deney çözeltisinde 1500 mg/L konsantrasyonunda olacak şekilde yapılan hesaplama sonucunda elde edilen hacim kadar aktif çamur 1000 mL'lik mezura ilave edilmiştir. Ardından 24 mL OECD yapay ortam çözeltisi aktif çamura eklenmiştir. 750 mL'lik deney çözeltisinde istenilen deney maddesi konsantrasyonunu sağlamak için yapılan hesaplama sonucunda ortaya çıkan hacim kadar deney maddesi çözeltisi karışıma ilave edilmiş ve toplam deney çözeltisi hacmi saf su ile 750 mL'ye tamamlanmıştır. Hazırlanan deney çözeltisi içinde 1000 mL'lik behere boşaltılarak havalandırılmaya ve manyetik karıştırıcıyla karıştırılmaya başlanmıştır. 10 dk'lık havalandırma süresinin ardından oksijen tüketimi ölçümleri için deney çözeltisinden alınan numune BOİ şişesine doldurularak oksijen probuyla oksijen tüketim değerleri ölçülmeye başlanmıştır. Beherde kalan deney çözeltisi ölçümlerin yapıldığı süre boyunca havalandırılmaya ve karıştırılmaya devam edilmiştir. Çözünmüş oksijen derişimi 10 dakika boyunca 1'er dakika aralıklarla ölçülmüş ve oksijen metrenin

okuduğu değerler kaydedilmiştir. 10 dk sonunda, BOİ şişesindeki numune ayrı bir behere boşaltılarak, havalandırılan deney çözeltisinden yeni numune alınarak ölçümlere devam edilmiş diğer numune yeniden havalandırılmaya başlanmıştır. Daha fazla temas süresi ve zamana karşı oksijen tüketim hızlarının (OTH) belirlenmesi için bu işlem deneyin başlamasından sonra geçen 180 dakika boyunca her 10 dakikada bir tekrarlanmıştır. Deneylerden elde edilen oksijen tüketim hızları inhibisyon ve EC değerlerinin belirlenmesinde kullanılmıştır.

3.2.3 Deney Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Deney karışımlarının oksijen tüketim hızı, oksijen derişiminin zamana karşı grafiğinin doğrusal kısmından hesaplanır. Oksijen tüketim hızı, mg/L.dk olarak belirtilir.

Oksijen tüketim hızı R, mg/L.dk olarak, oksijen azalması grafiğinin doğrusal bölümünden aşağıdaki bağıntıya göre hesaplanabilir veya enterpolasyonla bulunur.

$$R = \frac{l_1 - l_2}{\Delta t} \times 60 \quad (3.1)$$

Burada;

l_1 : Grafiğin doğrusal bölümde ilk ölçülen çözünmüş oksijen derişimi (mg/L)

l_2 : Grafiğin doğrusal bölümünde son ölçülen çözünmüş oksijen derişimi (mg/L)

Δt : İki ölçüm arasındaki süre (dakika)

Her bir derişimdeki oksijen tüketimini engelleme (toksikite) yüzdesi (I), aşağıdaki bağıntı ile hesaplanır.

$$I = \frac{R_C - R_S}{R_C} \times 100 \quad (3.2)$$

R_S : Deney karışımının, oksijen tüketim hızı

R_C : Şahidin, oksijen tüketim hızı

Farklı deney maddesi konsantrasyonları için elde edilen oksijen tüketim hızlarını engelleme yüzdesi yani, inhibisyon (I) değerleri deney maddesi konsantrasyonunun logaritmasına karşı çizilen grafiğin enterpolasyonundan EC20, EC50 ve EC80 değerleri hesaplanır.

3.2.4 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Aktif Çamurların Referans Madde İle Duyarlılığının Belirlenmesi

Deneyleerin geçerliliği için, laboratuvar ölçekli klasik aktif çamur ve ardışık kesikli reaktör sistemlerinden alınan aktif çamurun duyarlılığı, OECD 209 metoduna göre 3,5-diklorofenol (3,5-DCP) referans maddesiyle kontrol edilmiştir. Metoda göre 3,5-diklorofenol referans maddesinin EC50 değeri 5-30 mg/L arasında olup, yapılan deney çalışmalarının geçerli olması için referans madde deneyinden elde edilen sonuçlara göre hesaplanan EC50 değerlerinin 5 -30 mg/L arasında çıkması gereklidir.

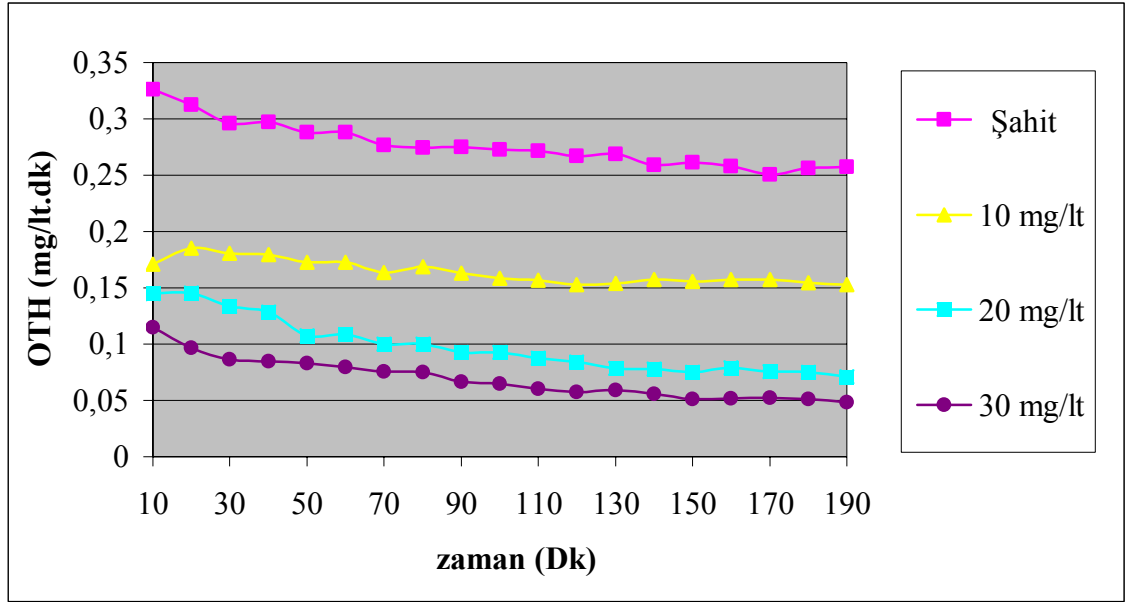
Referans madde deneyi 10, 20 ve 30 mg/L konsantrasyonlarında gerçekleştirilmiştir. Deney çözeltileri bölüm 3.2.2'de anlatıldığı şekilde ve aşağıda Çizelge 3.7'de belirtilen miktarlar dikkate alınarak hazırlanmıştır.

Çizelge 3.7 Referans Madde Deneyi Çözeltisi Bileşenleri

Bileşen	Miktar (mL)
3,5-Diklorofenol Çözeltisi ;	
10 mg/L için	15
20 mg/L için	30
30 mg/L için	45
Aktif Çamur (mL)	1500 mg/L olacak hacimde
Saf su	Deney çözeltisini 750 mL hacime tamamlayacak kadar

3.2.4.1 Laboratuvar Ölçekli Klasik Aktif Çamur Sistemine Ait Referans Madde Deneyi Sonuçları

3,5-DCP varlığında, 180 dakika boyunca yapılan havalandırma sırasında gerçekleştirilen oksijen tüketim ölçümlerinden elde edilen oksijen tüketim hızlarının (OTH) zamana karşı değişimi aşağıda Şekil 3.4'te verilmektedir.



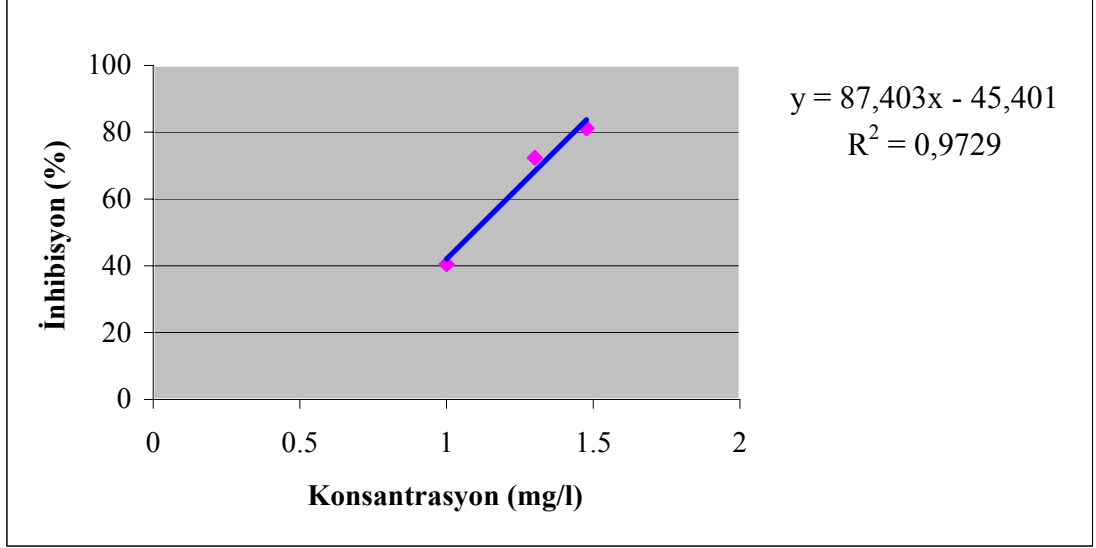
Şekil 3.4 Farklı konsantrasyonlarda 3,5-DCP'ün zamana karşı OTH'na etkisi

3,5-DCP varlığında, 180 dakika havalandırma sonunda elde edilen oksijen tüketim hızları ve her konsantrasyon için hesaplanan inhibisyon değerleri % cinsinden aşağıda Çizelge 3.8'de verilmektedir.

Çizelge 3.8 3,5-DCP için elde edilen OTH ve I değerleri

3,5 DCP (mg/L)	OTH (mg/L.sa)	I (%)
Şahit	15,44	----
10	9,18	40,52
20	4,27	72,33
30	2,91	81,17

3,5-DCP'ün her konsantrasyonu için yüzde cinsinden hesaplanan inhibisyon değerlerinin, referans madde konsantrasyonlarının logaritmasına karşı çizilen inhibisyon grafiği Şekil 3.5'te görülmektedir.



Şekil 3.5 3,5-DCP'ün farklı konsantrasyonlarının logaritmasına karşı inhibisyon değerlerinin değişimi

Şekil 3.5'te verilen grafikten 3,5-diklorofenol bileşiğinin EC20, EC50 ve EC80 değerleri hesaplanmış olup, elde edilen değerler aşağıda Çizelge 3.9'da özetlenmektedir.

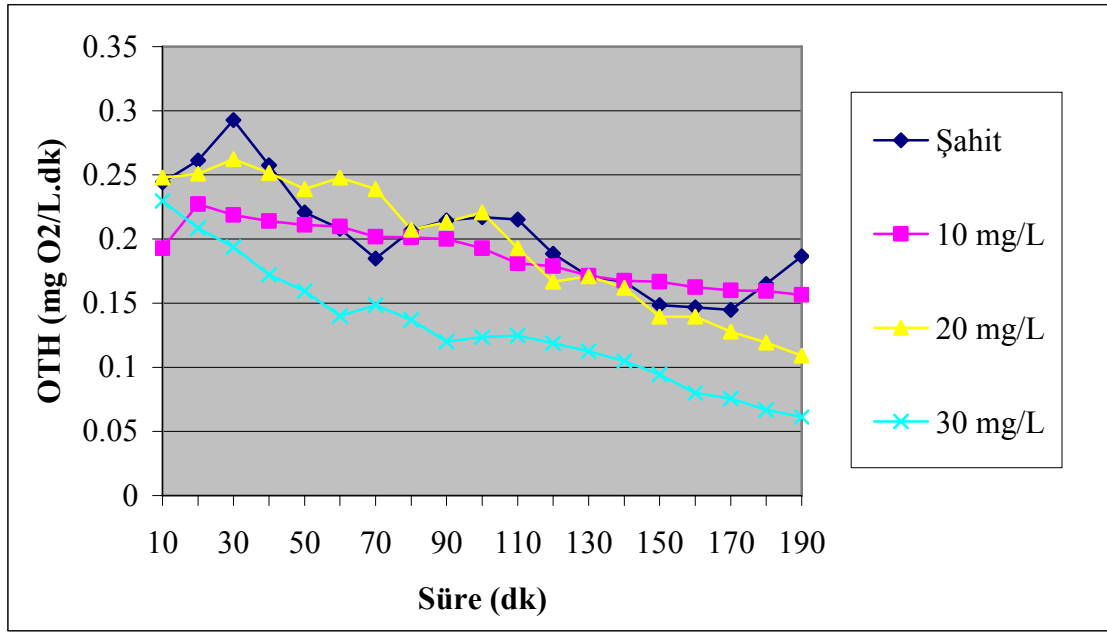
Çizelge 3.9 3,5-diklorofenol referans maddesi için EC20, EC50 ve EC80 değerleri

EC Değerleri	Konsantrasyon (mg/L)
EC20	5,60
EC50	12,35
EC80	27,21

180 dakikalık havalandırma sonunda elde edilen EC50 değeri 12,35 mg/L olup, bulunan EC50 değeri, metoda göre 3,5-diklorofenol referans maddesi için saptanmış sınırların (5-30 mg/L) içinde yer almaktadır. Bu nedenle deneylerin laboratuvar ölçekli klasik aktif çamur sisteminden sağlanan çamurla yapılmasında bir sakınca olmadığı sonucuna varılmıştır.

3.2.4.2 Laboratuvar Ölçekli Ardışık Kesikli Reaktör Sistemine Ait Referans Madde Deneyi Sonuçları

3,5-DCP varlığında, 180 dakika boyunca yapılan havalandırma sırasında gerçekleştirilen oksijen tüketim ölçümlerinden elde edilen oksijen tüketim hızlarının (OTH) zamana karşı değişimi aşağıda Şekil 3.6'da verilmektedir.



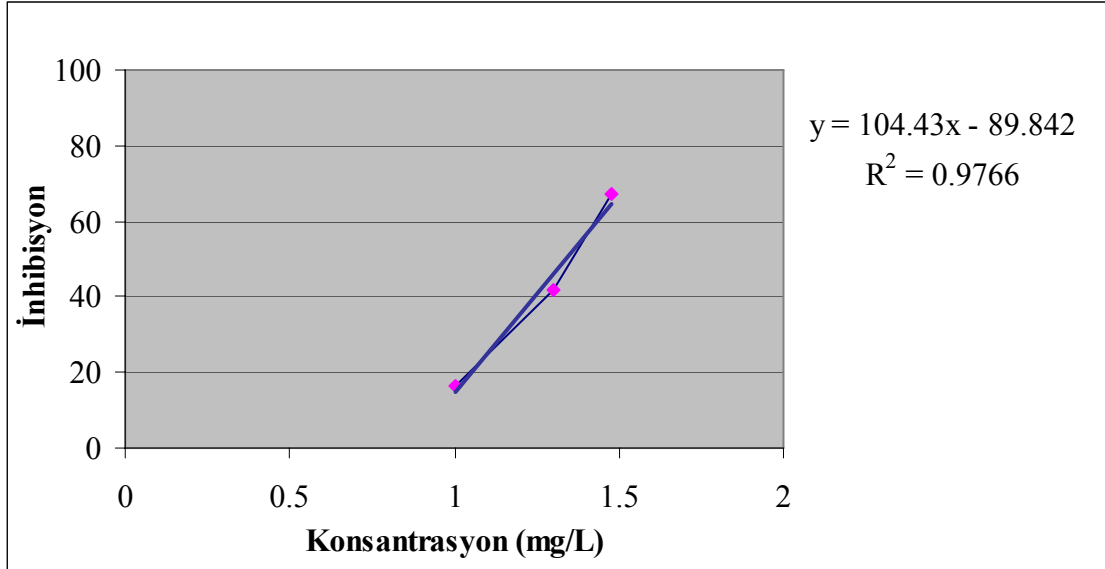
Şekil 3.6 Farklı konsantrasyonlarda 3,5-DCP'ün zamana karşı OTH'na etkisi

3,5-DCP varlığında, 180 dakika havalandırma sonunda elde edilen oksijen tüketim hızları ve her konsantrasyon için hesaplanan inhibisyon değerleri % cinsinden aşağıda Çizelge 3.10'da verilmektedir.

Çizelge 3.10 3,5-DCP için elde edilen OTH ve I değerleri

3,5 DCP (mg/L)	OTH (mg/L.sa)	I (%)
Şahit	11,20	----
10	9,38	16,23
20	6,55	41,56
30	3,67	67,22

3,5-DCP'ün her konsantrasyonu için yüzde cinsinden hesaplanan inhibisyon değerlerinin, referans madde konsantrasyonlarının logaritmasına karşı çizilen inhibisyon grafiği Şekil 3.7'de görülmektedir.



Şekil 3.7 3,5-DCP'ün farklı konsantrasyonlarının logaritmasına karşı inhibisyon değerlerinin değişimi

Şekil 3.7'de verilen grafikten 3,5-diklorofenol bileşiğinin EC20, EC50 ve EC80 değerleri hesaplanmış olup, elde edilen değerler aşağıda Çizelge 3.11'de özetlenmektedir.

Çizelge 3.11 3,5-diklorofenol referans maddesi için EC20, EC50 ve EC80 değerleri

EC Değerleri	Konsantrasyon (mg/L)
EC20	11,27
EC50	21,83
EC80	42,30

180 dakikalık havalandırma sonunda elde edilen EC50 değeri 21,83 mg/L olup, metoda göre 3,5-diklorofenol referans maddesi için saptanmış sınırların (5–30 mg/L) içinde yer almaktadır. Bu nedenle deneylerin laboratuvar ölçekli ardışık kesikli reaktör sisteminden sağlanan çamurla yapılmasında bir sakınca olmadığı sonucuna varılmıştır.

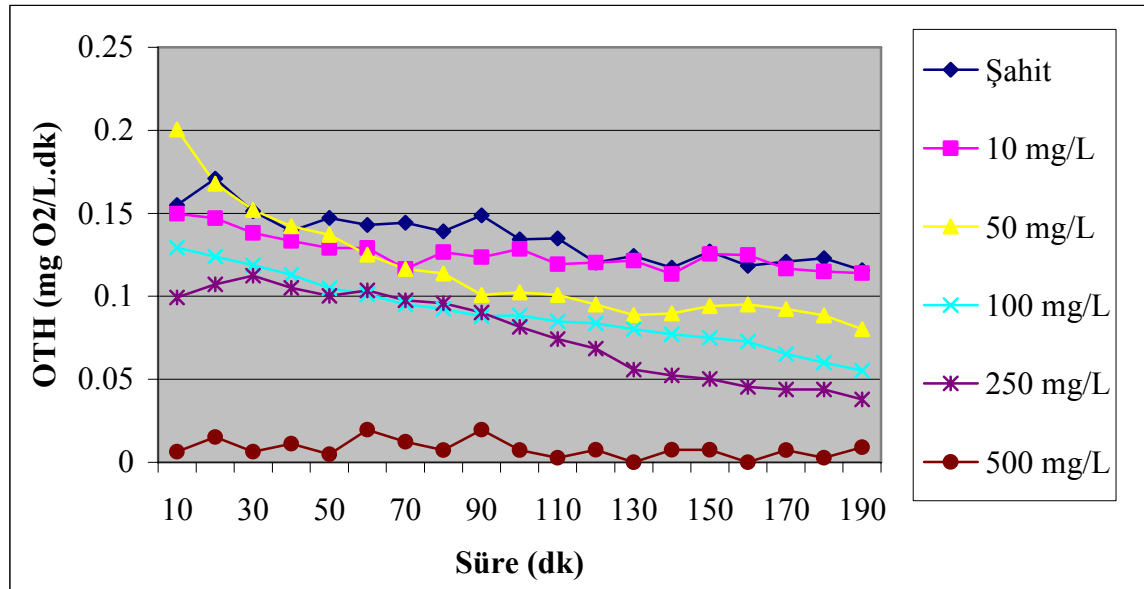
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI (BULGULAR)

4.1 2,4-diklorofenol İle Yapılan Toksikite Deneyi Sonuçları

2,4-diklorofenol bileşiği ile yapılan deneyler için literatürde yapılan araştırmalardan da yararlanılarak 10, 50, 100, 250, 500 mg/L konsantrasyonları seçilmiştir. Deney çözeltileri Bölüm 3.2.2’de anlatıldığı şekilde hazırlanmıştır. Laboratuvar ölçekli klasik aktif çamur ve ardışık kesikli reaktör sistemlerinden alınan aktif çamur numunelerinde yapılan deneylere ait sonuçlar aşağıda sunulmaktadır.

4.1.1 Laboratuvar Ölçekli Klasik Aktif Çamur Sistemine Ait 2,4-diklorofenol Deneyi Sonuçları

2,4-DCP varlığında, 180 dakika boyunca yapılan havalandırma sırasında gerçekleştirilen oksijen tüketim ölçümlerinden elde edilen oksijen tüketim hızlarının (OTH) zamana karşı değişimi aşağıda Şekil 4.1’de verilmektedir.



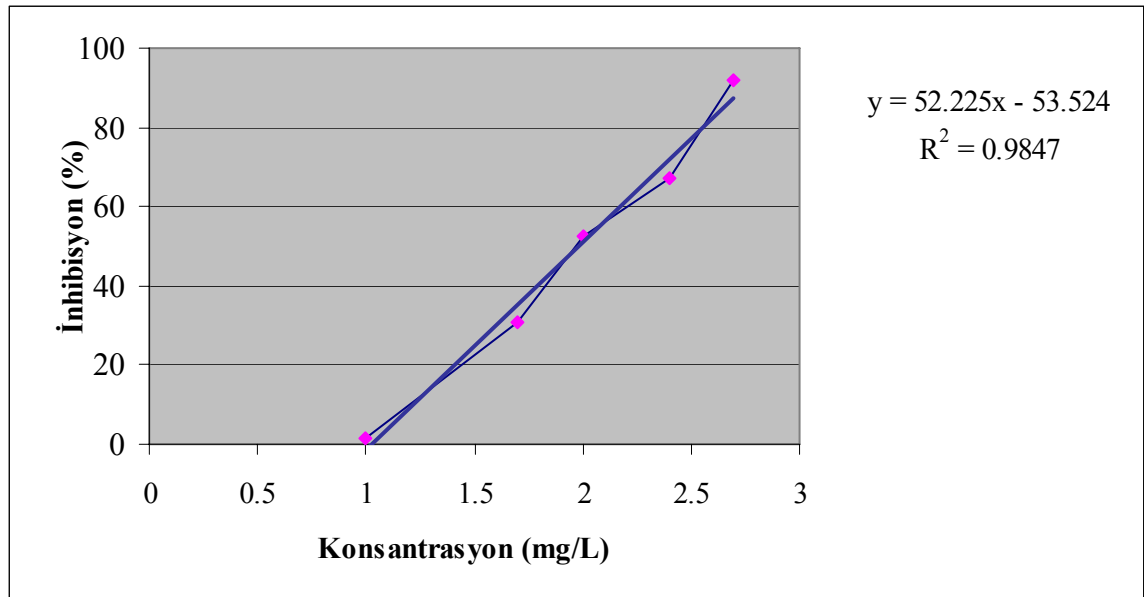
Şekil 4.1 Farklı konsantrasyonlarda 2,4-DCP’ün zamana karşı OTH’na etkisi

2,4-DCP varlığında, 180 dakika havalandırma sonunda elde edilen oksijen tüketim hızları ve her konsantrasyon için hesaplanan inhibisyon değerleri % cinsinden aşağıda Çizelge 4.1’de verilmektedir.

Çizelge 4.1 2,4-DCP için elde edilen OTH ve I değerleri

2,4 DCP (mg/L)	OTH (mg/L.sa)	I (%)
Şahit	6,95	-----
10	6,83	1,60
50	4,82	30,63
100	3,31	52,35
250	2,27	67,26
500	0,55	92,14

2,4-DCP'ün her konsantrasyonu için yüzde cinsinden hesaplanan inhibisyon değerlerinin, deney maddesi konsantrasyonlarının logaritmasına karşı çizilen inhibisyon grafiği Şekil 4.2'de görülmektedir.

**Şekil 4.2** 2,4-DCP'ün farklı konsantrasyonlarının logaritmasına karşı inhibisyon değerlerinin değişimi

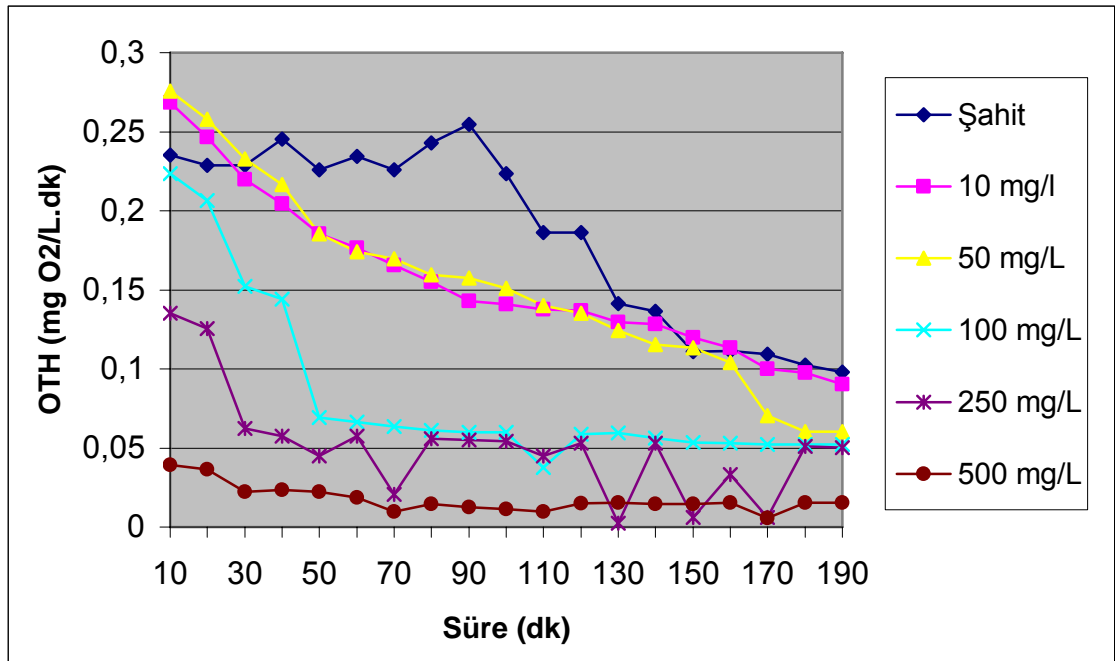
Şekil 4.2'de verilen grafikten 2,4-diklorofenol bileşiğinin EC20, EC50 ve EC80 değerleri hesaplanmış olup, elde edilen değerler aşağıda Çizelge 4.2'de özetlenmektedir.

Çizelge 4.2 2,4-diklorofenol bileşiği için EC20, EC50 ve EC80 Değerleri

EC Değerleri	Konsantrasyon (mg/L)
EC20	25,56
EC50	95,99
EC80	360,34

4.1.2 Laboratuvar Ölçekli Ardışık Kesikli Reaktör Sistemine Ait 2,4-diklorofenol Deneyi Sonuçları

2,4-DCP varlığında, 180 dakika boyunca yapılan havalandırma sırasında gerçekleştirilen oksijen tüketim ölçümlerinden elde edilen oksijen tüketim hızlarının (OTH) zamana karşı değişimi aşağıda Şekil 4.3'te verilmektedir.

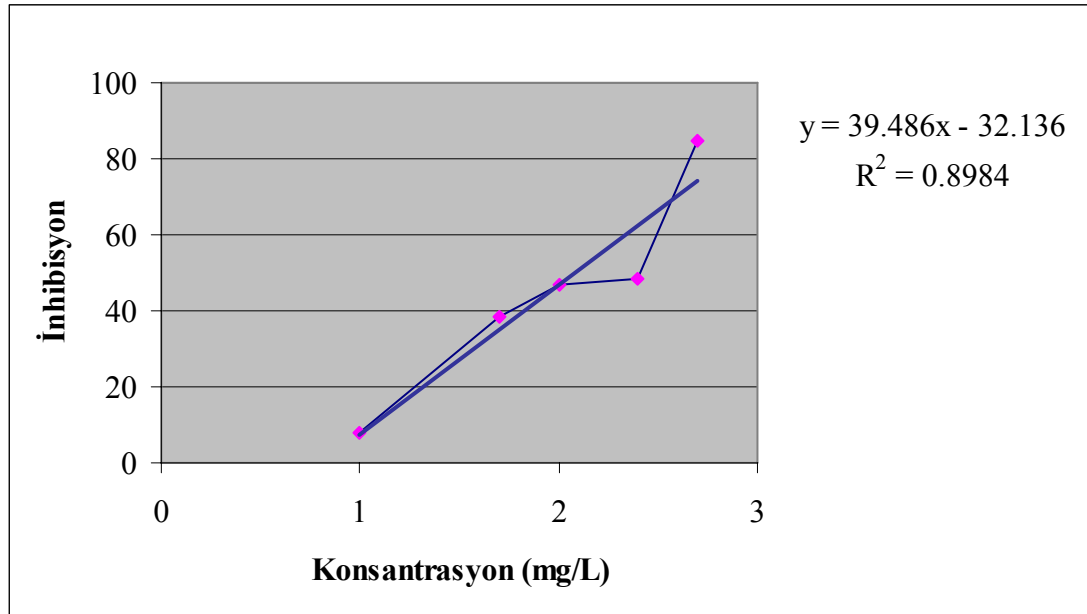
**Şekil 4.3** Farklı konsantrasyonlarda 2,4-DCP'ün zamana karşı OTH'na etkisi

2,4-DCP varlığında, 180 dakika havalandırma sonunda elde edilen oksijen tüketim hızları ve her konsantrasyon için hesaplanan inhibisyon değerleri % cinsinden aşağıda Çizelge 4.3'te verilmektedir.

Çizelge 4.3 2,4-DCP için elde edilen OTH ve I değerleri

2,4 DCP (mg/L)	OTH (mg/L.sa)	I (%)
Şahit	5,88	-----
10	5,42	7,86
50	3,63	38,26
100	3,13	46,84
250	3,02	48,67
500	0,91	84,49

2,4-DCP'ün her konsantrasyonu için yüzde cinsinden hesaplanan inhibisyon değerlerinin, deney maddesi konsantrasyonlarının logaritmasına karşı çizilen inhibisyon grafiği Şekil 4.4'te görülmektedir.

**Şekil 4.4** 2,4-DCP'ün farklı konsantrasyonlarının logaritmasına karşı inhibisyon değerlerinin değişimi

Şekil 4.4'te verilen grafikten 2,4-diklorofenol bileşiğinin EC20, EC50 ve EC80 değerleri hesaplanmış olup, elde edilen değerler aşağıda Çizelge 4.2'de özetlenmektedir.

Çizelge 4.4 2,4-diklorofenol bileşiği için EC20, EC50 ve EC80 değerleri

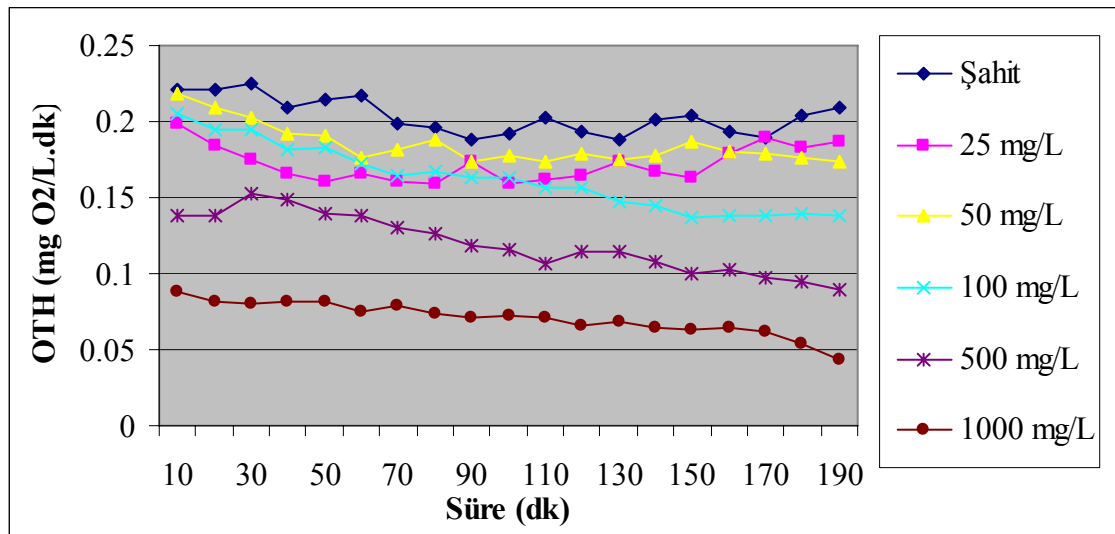
EC Değerleri	Konsantrasyon (mg/L)
EC20	20,91
EC50	120,23
EC80	691,66

4.2 2-klorofenol İle Yapılan Toksikite Deneyi Sonuçları

2-klorofenol bileşiği ile yapılan deneyler için literatürde yapılan araştırmalardan da yararlanılarak 25, 50, 100, 500, 1000 mg/L konsantrasyonları seçilmiştir. Deney çözeltileri Bölüm 3.2.2’de anlatıldığı şekilde hazırlanmıştır. Laboratuvar ölçekli klasik aktif çamur ve ardışık kesikli reaktör sistemlerinden alınan aktif çamur numunelerinde yapılan deneylere ait sonuçlar aşağıda sunulmaktadır.

4.2.1 Laboratuvar Ölçekli Klasik Aktif Çamur Sistemine Ait 2-klorofenol Deneyi Sonuçları

2-CP varlığında, 180 dakika boyunca yapılan havalandırma sırasında gerçekleştirilen oksijen tüketim ölçümlerinden elde edilen oksijen tüketim hızlarının (OTH) zamana karşı değişimi aşağıda Şekil 4.5’te verilmektedir.

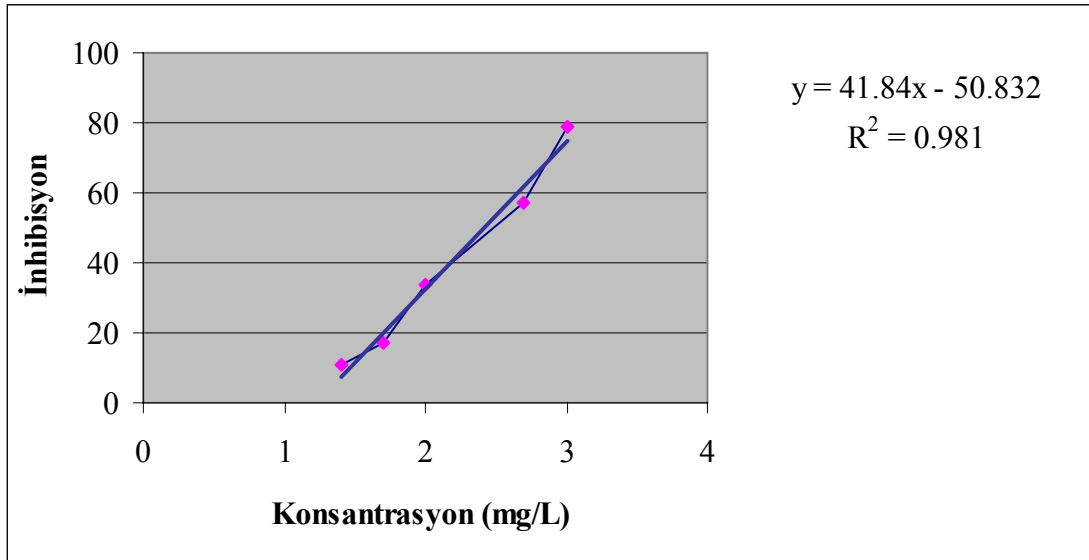
**Şekil 4.5** Farklı konsantrasyonlarda 2-CP’ün zamana karşı OTH’na etkisi

2-CP varlığında, 180 dakika havalandırma sonunda elde edilen oksijen tüketim hızları ve her konsantrasyon için hesaplanan inhibisyon değerleri % cinsinden aşağıda Çizelge 4.5'te verilmektedir.

Çizelge 4.5 2-CP için elde edilen OTH ve I değerleri

2-CP (mg/L)	OTH (mg/L.sa)	I (%)
Şahit	12,53	-----
25	11,20	10,61
50	10,38	17,12
100	8,31	33,67
500	5,36	57,18
1000	2,64	78,95

2-CP'ün her konsantrasyonu için yüzde cinsinden hesaplanan inhibisyon değerlerinin, deney maddesi konsantrasyonlarının logaritmasına karşı çizilen inhibisyon grafiği Şekil 4.6'da görülmektedir.



Şekil 4.6 2-CP'ün farklı konsantrasyonlarının logaritmasına karşı inhibisyon değerlerinin değişimi

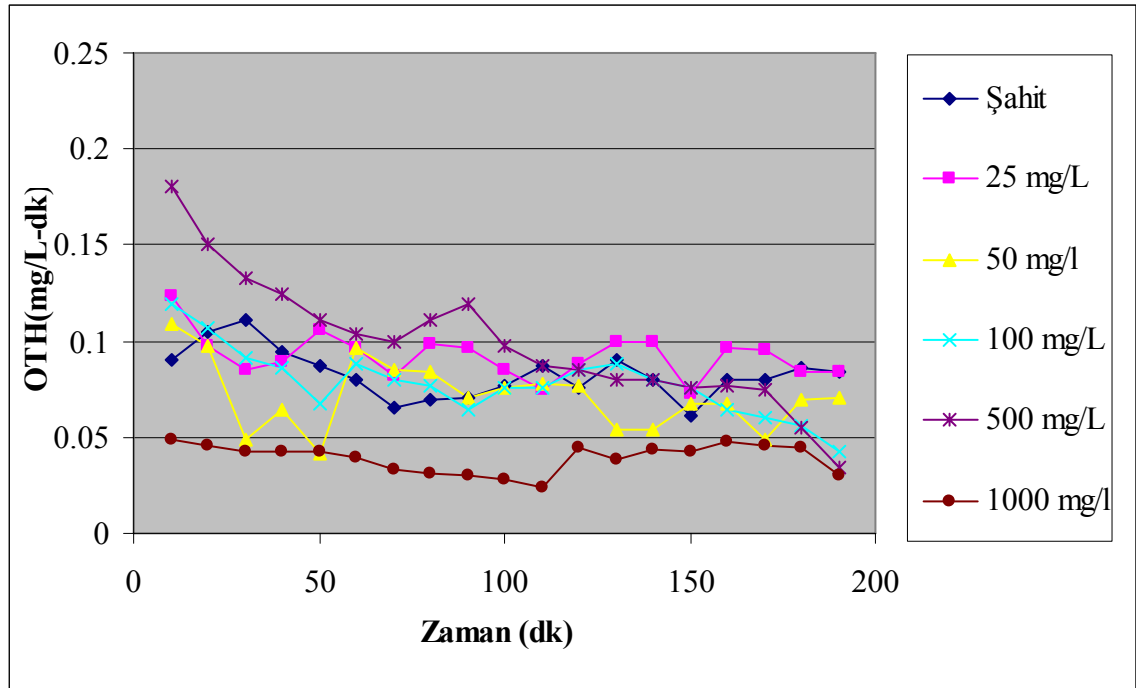
Şekil 4.6’da verilen grafikten 2-klorofenol bileşiğinin EC20, EC50 ve EC80 değerleri hesaplanmış olup, elde edilen değerler aşağıda Çizelge 4.6’da özetlenmektedir.

Çizelge 4.6 2-klorofenol bileşiği için elde edilen EC20, EC50 ve EC80 değerleri

EC Değerleri	Konsantrasyon (mg/L)
EC20	48,08
EC50	257,00
EC80	1339,55

4.2.2 Laboratuvar Ölçekli Ardışık Kesikli Reaktör Sistemine Ait 2-klorofenol Deneyi Sonuçları

2-CP varlığında, 180 dakika boyunca yapılan havalandırma sırasında gerçekleştirilen oksijen tüketim ölçümlerinden elde edilen oksijen tüketim hızlarının (OTH) zamana karşı değişimi aşağıda Şekil 4.7’de verilmektedir.



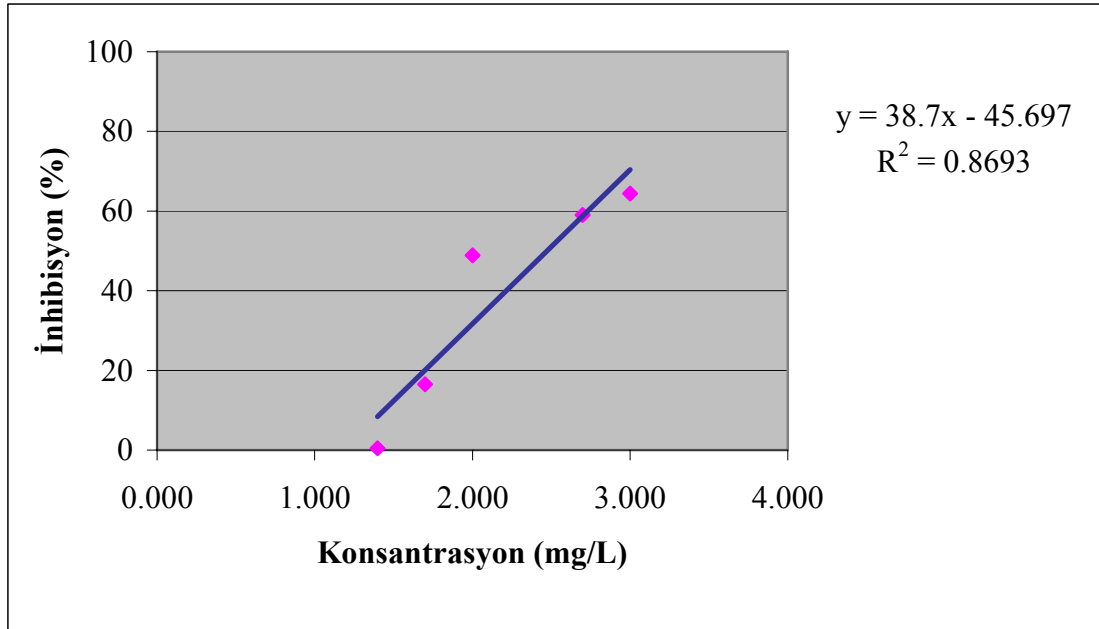
Şekil 4.7 Farklı konsantrasyonlarda 2-CP’ün zamana karşı OTH’na etkisi

2-CP varlığında, 180 dakika havalandırma sonunda elde edilen oksijen tüketim hızları ve her konsantrasyon için hesaplanan inhibisyon değerleri % cinsinden aşağıda Çizelge 4.7’de verilmektedir.

Çizelge 4.7 2-CP için elde edilen OTH ve I değerleri

2-CP (mg/L)	OTH (mg/L.sa)	I (%)
Şahit	5,05	-----
25	5,03	0,47
50	4,22	16,51
100	2,58	48,93
500	2,07	59,03
1000	1,80	64,37

2-CP’ün her konsantrasyonu için yüzde cinsinden hesaplanan inhibisyon değerlerinin, deney maddesi konsantrasyonlarının logaritmasına karşı çizilen inhibisyon grafiği Şekil 4.8’de görülmektedir.



Şekil 4.8 2-CP’ün farklı konsantrasyonlarının logaritmasına karşı inhibisyon değerlerinin değişimi

Şekil 4.8’de verilen grafikten 2-klorofenol bileşiminin EC20, EC50 ve EC80 değerleri hesaplanmış olup, elde edilen değerler aşağıda Çizelge 4.8’de özetlenmektedir.

Çizelge 4.8 2-klorofenol bileşiği için elde edilen EC20, EC50 ve EC80 değerleri

EC Değerleri	Konsantrasyon (mg/L)
EC20	49,84
EC50	297,03
EC80	1769,70

5. TARTIŞMA

2,4-diklorofenol ve 2-klorofenol bileşiklerinin klasik aktif çamur ve ardışık kesikli reaktör sistemleri üzerinde yarattıkları inhibisyon etkilerinin belirlenmesi için yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar aşağıda maddeler halinde verilmektedir.

- 2,4-diklorofenol ve 2-klorofenol bileşikleri ile laboratuvar ölçekli klasik aktif çamur ve ardışık kesikli reaktör sistemlerinden alınan çamurlarla yapılan deneylerde, bileşiklerin konsantrasyonları arttıkça aktif çamurdaki mikroorganizmaların çözünmüş oksijen tüketimlerinin azaldığı gözlemlenmiştir. Bileşiklerin düşük konsantrasyonları için yapılan deneylerde 180 dakika boyunca sürekli yapılan oksijen tüketim ölçümleriyle hesaplanan oksijen tüketim hızlarının ara değerlerinde yer yer artışlar görülmüştür. Ancak, 2,4-diklorofenol için 500 mg/L ve 2-klorofenol için 1000 mg/L gibi yüksek konsantrasyonlarda yapılan deneylerde 180 dakikanın sonunda oksijen tüketim hızlarının çok düşük değerlere indiği görülmüştür.
- 180 dakikalık havalandırma sonunda elde edilen oksijen tüketim hızlarından hesaplanan inhibisyon yüzdeleri kıyaslandığında her iki bileşiğin de konsantrasyonu arttıkça, sistemlerdeki oksijen tüketimleri azalmakta buna bağlı olarak ta inhibisyon yani oksijen tüketimi engelleme yüzdesi artmakta olduğu görülmüştür. Buna göre, inhibisyon yüzdesi artışının toksik bileşiğin konsantrasyonunun artışına bağlı olduğu sonucuna varılmıştır.
- İnhibisyon yüzdelerinin deney bileşiği konsantrasyonlarının logaritmasına karşı çizilen grafiklerinden enterpolasyonla EC20, EC50 ve EC80 değerleri hesaplanmıştır. Klasik aktif çamur sisteminden alınan çamurla yapılan deneylerin sonucunda, EC20, EC50 ve EC80 değerleri 2,4-diklorofenol için sırasıyla; 25.56, 95.99 ve 360.34 mg/L , 2-klorofenol için ise sırasıyla 48.08, 257.00 ve 1339.55 mg/L değerlerinde bulunmuştur. Ardışık kesikli reaktör sisteminden alınan çamurla yapılan deneylerin sonucunda, EC20, EC50 ve EC80 değerleri 2,4-diklorofenol için sırasıyla; 20.91, 120.23 ve 691.66 mg/L , 2-klorofenol için ise sırasıyla 49.84, 297.03 ve 1769.70 mg/L değerlerinde bulunmuştur.

EC20, EC50 ve EC80 değerlerinin tümünde 2,4-diklorofenol bileşinin 2-klorofenele göre daha fazla inhibisyon etkisine sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

- 2,4-diklorofenol ve 2-klorofenol ile yapılan deneyler sonucunda, klasik aktif çamur sistemi için EC50 değerleri sırasıyla, 95.99 mg/L ve 257.00 mg/L olarak, ardışık kesikli reaktör sistemi için EC50 değerleri sırasıyla, 120.23 mg/L ve 297.03 mg/L olarak bulunmuştur. Bu sonuçlara bakıldığında her iki sistemde de 2,4-diklorofenol maddesinin daha fazla inhibisyon etkisine sahip olduğu görülmüştür. 2-4 diklorofenol bileşinin kimyasal yapısı incelendiğinde, 2-4-diklorofenol'ün 2-klorofenol'e göre daha fazla klorür grubu içerdiği görülmüştür. Buna göre, bileşiğe bağlı olan klorür gruplarının sayısı arttıkça bileşiğin biyolojik olarak bozunması zorlaşmakta olduğu kararına varılmıştır. Biyolojik bozunmanın zorlaşmasına bağlı olarak ta toksisitenin arttığı sonucuna varılmıştır. Bileşiklerin mikroorganizmalar üzerinde yarattığı inhibisyon etkisi nedeniyle ortamdaki kolay ayrışabilir organik maddenin de bozunmadığı görülmüştür. Buna bağlı olarak sentetik organik bileşiklerin, mikroorganizmalar tarafından kullanılan enzimin aktif bölgesine bağlanarak rekabetli, aktif bölge dışında enzimin başka bir bölgesine bağlanarak rekabetsiz yada enzim substrat kompleksine bağlanarak kısmi rekabetli inhibisyona neden olacağı düşünölmüştür.

- 2,4-diklorofenol bileşiği için klasik aktif çamur ve ardışık kesikli reaktör sistemleri için EC50 değerleri sırasıyla 95,99 mg/L ve 120,23 mg/L, 2-klorofenol bileşiği için sırasıyla 257,00 mg/L ve 297,03 mg/L olarak saptanmış olup, değerler kıyaslandığında ardışık kesikli reaktör sisteminin, klasik aktif çamur sistemine oranla her iki bileşiğe karşı daha fazla dirençli olduğu kararına varılmıştır. Buna bağlı olarak ta toksik bileşiklerin biyolojik sistemlerle arıtılmalarında, ardışık kesikli reaktörlerin kullanılmasıyla daha fazla arıtma verimi sağlanabileceği sonucuna varılmıştır.

Akdeniz, S. 2001. Tekstil Endüstrisi Atıksularının Biyolojik Arıtılabilirliğinin Değerlendirilmesi Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü. s.6-12.

Arceivala, S.J. 1998. Wastewater Treatment Fro Pollution Control. Mc Grawhill Publications, Second Edition, p.130-133

Arslan, İ. 1995. Treatment of Reactive Dye-Bath Effluents by Heterogeneous and Homogeneous Advanced Oxidation Processes, B.S. In Che. E., İstanbul Technical University.

Baban, A., Yediler, A. Kıran, N., and Kettrup, A. 2004. Biodegradability Oriented Treatability Studies On High Strength Segregated Wastewater of a Woolen Textile Dyeing Plant.

Beach, M., Beach, J.S. Cadena, F.1995. Respirometric Methods for Rapid Toxicity / Inhibition Assessment of Industrial Wastewater. Industrial Waste Conference. p.619-626.

Burton, L.F.1991. Metcalf&Eddy Inc. Wastewater Engineering, Treatment,Disposal and Reuse, Third Edition.

Correia,V.M., Stephenson,T. Judd, S.J.1994. Characterisation of Textile Wastewaters-A Review, Environmental Technology,Vol 155, p. 917-929.

Davies, S., Murdoch, F. 2001.The Increasing Importance Of Assessing Toxicity In Determining Sludge Health And Management Policy, BHR Group Seminar On Sludge Management, Cranfield.

Duncan, A.J., Bott, C.B., Terlesky K.C.,Love,N.G.2000. Detection of GroEL in Activated Sludge: A Model for Detection of System Stres, Lett Appl Microbiology 30, p.28-32.

Gernaey,K., Vandershasselt, A.,Boagaert,H., Vanrolleghem,P., Verstraete,W.1998. Sensors To Monitor Biological Nitrogen Removal And Activated Sludge Settling, Journal Of Microbiological Methods.

Gendig,C., Domogala,G., Agnoli,F., Pagga,U., Strotmann,U. 2003.Cemosphere 52. Evaluation and Further Development of the Activated Sludge Respiration Inhibition Test. p.143-149

Giuseppina,R., Tomei,C.M., Ramadori, R.,Laera, G.2004. Toxicity Assessment ogf Common Xenobiotic Compounds On Municipal Activated Sludge:Comparison Between Respirometry and Microtox. Water Research. 38.p.2106

Göknil,H., Toröz,İ., Çimşit,Y. 1984.Endüstriyel Atıksuların Kontrol ve Kısıtlama Esasları Projesi(Tekstil Endüstrisi). İstanbul Teknik Üniversitesi Çevre ve Şehircilik Uygulama Araştırma Merkezi.

Gu,MB., Gil,GC. 2001. A Multi-Channel Continous Toxicity Monitoring Sysytem Using Recombinant Bioluminescent Bacteria for Classification of Toxicity. Biosense Bioelectronics, 16:661. p.6.

Inui,T., Tanaka,Y., Okayasu,Y., Tanaka,H. 2002. Application of Toxicity Monitor Using Nitrifying Bacteria Biosensors to Sewerage Systems. Water Science Technology. 45(4-5):271. p.8.

Irvine, R.L. And Ketchum, L.H., 1989. Sequencing Batch Reactors forBiological Wastewater Treatment Critical Reviews In Enviromental Control, 8, p 255-294.

Juliastuti, S.R., Baeyens,J., Creemers,C., Bixio,D. and Lodewycxk,E. 2003.The Inhibitory Effects Of Heavy Metals And Organic Compounds On The Net Maximum Specific Growth Rate Of The Autotrophic Biomass In Activated Sludge Systems.

Kaptan,D.2002.Tekstil Endüstrisi Atıksularında Toksisite Giderilmesi Yüksek Lisans Tezi,İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Kargı, F., Eker, S., Uygur, A. 2005. Biological Treatment of Synthetic Wastewater Containing 2,4 dichlorophenol (DCP) in An Activated Sludge Unit, *Journal of Environmental Management* 76, p.191-196.

Kargı, F. and Eker, S. 2005. Removal of 2,4-dichlorophenol and Toxicity From Synthetic Wastewater In A Rotating Perforated Tube Biofilm Reactor, *Process Biochemistry* 40, p.2105-2111.

Kemer, M. ve Kara, Ş. Pamuklu Sentetik Tekstil Endüstrisi Atıksularının Arıtımı, Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi, 1998.

Kestioğlu, K. 2001. Endüstriyel Atıksu Arıtma Tesisi Boyutlandırılması Kriterleri, Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Uludağ Üniversitesi Gçlendirme Vakfı Yayını, Yayın No.170, Bursa.

Kilemade, M., Mothersill, C. 2001. Heat Shock Protein 70 Levels in Rainbow Trout Primary Epidermal Cultures in Response to 2,4-dichloroaniline exposure: A Novel in Vivo Aquatic Toxicity Marker . *Environmental Toxicology*, 16:253-9. p.511.

Lucarelli, F. Palchetti, I. Marrazza, G. Macsini, M. 2001. Electrochemical DNA biosensors as a Screening Tool for the Detection of Toxicants in Water and Wastewater Sample, 56:949-57.

Lucarelli, F., Kicela, A., Palchetti, I., Marrazza, G. 2002. Electrochemical DNA biosensors for analysis of wastewater samples , *Bioelectrochemistry* 58:113-8.

Madoni, P., Davoli, D. and Guglielmi, L., 1999. Response of Our and Aur to Heavy Metal Contamination in Activated Sludge, *Water Research*, Vol. 33, No. 10, p.2459-2464.

Meriç, S., Eremektar, G., Çiner, F., Tnay, O., 2003,. An OUR-based Approach to Determine the Toxic Effects of 2,4-diclorophenoxyacetic acid in an Activated Sludge. *Journal of Hazardous Materials B101*, p.151-153.

Mrafkova, L., Goi, D., Gallo, V. and Colussi, I. 2003. Preliminary Evaluation Of Inhibitory Effects Of Some Substances On Aerobic and Anaerobic Treatment Plant Biomasses.

Nemerow, L.N. 1971 Industrial Water Pollution, 1971.

Navarro, V.A., Ramirez, Y., Salvador, S., Gallardo, J.M., 2000. Determination of Wastewater LC₅₀ of the Different Process Stages of the Textile Industry, Ecotoxicology and Environmental Safety, Vol.48, p.56-61.

Nicholas, P.C. 1996, Biotechnology For Waste and Wastewater Treatment. Noyes Publications, New Jersey, p.7-16.

OECD Guideline for Testing of Chemicals: Activated Sludge. 1984. OECD 209 respiration inhibition test. Paris: Organization of Economic Cooperation and Development.

Orhon, D. and Artan, N. 1994. Modelling Of Activated Sludge systems, Technomic Publication, p. 16-17

Orupold, K., Masirin, A., Tenno, T. 2001. Estimation of Biodegradation Parameters of Phenolic Compounds On Activated Sludge by Respirometry, Cemosphere 44, p.273-1280.

Özmihçı, S., ve Kargı, F. 2004. Toz Aktif Çamurun Değişik Boyar Maddelerin Gideriminde Biosorpsiyon Performansının Değerlendirilmesi, I.Ulusal Çevre Kongresi

Patterson, J.W. Industrial Wastewater Treatment Techonology Butterworth Publishers, Stoneham, 1985. p.467.

Peter, A.V. 2002. Control Of Activated Sludge Wastewater Treatment By Using Respirometry

Peter A.V. 2002. Principle Of Respirometry In Activated Sludge Wastewater Treatment

Petersen, B., Gernaey, K., Vanrolleghem P.A. 2002. Anoxic Activated Sludge Monitoring With Combined Nitrate and Titrimetric Measurements. *Water Science Technology* 45(4-5):181-90, p.273-280

Preliminary Industry Characterization: Fabric, Printing, Coating and Dyeing. 1998. United States Environmental Protection Agency, Office of Air Quality Planning and Standards RTP, NC 27111, p.11-31.

Ren, S. 2004. Assessing Wastewater Toxicity to Activated Sludge: Recent Research and Developments, *Environmental International* 30, p.1151-1164.

Robinson, T. McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P. 2001. Remediation of dyes in Textile Effluent: A Critical Review on Current Treatment Technologies with a Proposed Alternative. *Bioresource Technology*, 77, p.247-255.

Smith, B. 1986. Identification and Reduction of Pollution sources in Textile Wet Processing, Department of Textile Chemistry School of Textiles, North Carolina State University, Raleigh, NC 27965-8302

Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, 04.09.1988 Tarih ve 19919 Sayılı Resmi Gazete

Şahin, Ü. 2002. Çevresel Etkenlere Bağlı Hastalıklar, Maltepe Sağlık Grup Başkanlığı Çevre Sağlığı Kursu

Şen, S, Demirel, G.N. 2003. Anaerobic Treatment of Real Textile Wastewater With A Fluidized Bed Reactor, *Water Research* , Vol.37, p.1868-1878.

Şengül, F. 1996. Endüstriyel Atıksuların Özellikleri ve Arıtılması, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Yayınları, Çevre Mühendisliği Bölümü.

Toprak, H. 2002. Aktif Çamur Sürecinin İşletilmesi. Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Yayınları No:257, Çevre Mühendisliği Bölümü.s.121-130.

Turk, S., Simonic, M., Petrinic, I. 2005. Wastewater Treatment After Reactive Printing, Dyes and Pigments-64, p.147-152.

Tünay, O. 1996. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü, İstanbul Teknik Üniversitesi.

Tüzemen, İ. 2002. Endüstriyel Atıksu Arıtma Tesislerinin Boyutlandırılması Projesi.

Quan, X., Yang, Z., Shi, H., Tang, Q., Qian, Y. 2005. The Effect of A Secondary Chlorophenol Presence On The Removal of 2,4-dichlorophenol (2,4-DCP) In An Activated Sludge System Bioaugmented With 2,4-DCP Degrading Special Culture. Process Biochemistry 40, p. 3462-3467.

Ulusoy, B., Çatalkaya, E., Şengül, F. 2004. Direct Yellow 12 ve Direct Red 28 Tekstil Boyar Maddelerinin İleri Oksidasyon Yöntemleri (UV, UV/H₂O₂ , Foto-Fenton) İle Arıtımı, I. Ulusal Çevre Kongresi, Cumhuriyet Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, s.207-208.

Uygur, A., Kargı, F. 2004. Phenol inhibition og Biological Nutrient Removal in a Four-Step Sequencing Batch Reactor. Process Biochemistry 39, p. 2123-2128.

Uysal, A., Türkman, A. 2005. Effect of Biosurfactant on 2,4-dichlorophenol biodegradation In An Activated Sludge Bioreactor. Process Biochemistry, Vol.40, p.2745-2749.

Volskay, V.T., Leslie Grady, C.P., 1988. Toxicity of Selected RCRA Compounds to Activated Sludge Microorganisms. Journal of Water Pollution Control Federation, 60, p.1851-1856.

Volskay, V.T., Leslie Grady, C.P., Tabak, H. 1990. Effect of Selected RCRA Compounds On Activated Sludge Activity. Research. Journal of Water Pollution Control Federation, 62, p.654-664.

Watts, J. 1999. 1st. International Symposium On On-Line Sensors For Water and Wastewater, Cranfield University

Wiles, S., Whiteley, A.S., Philip, J.C., Baley, M.J., 2003. Development of Bespoke Bioluminescent Reporters With the Potential for in situ Deployment With in a Phenolic-Remediating Wastewater Treatment System. *Journal of Microbiology*.55:667-77

Yoong, E.T., Lant, P.A., Greenfield, P.F. 1999. In situ Respirometry In An SBR Treating Wastewater With High Phenol Concentrations. *Water Research*, Vol.34, p.239-245.

ÖZGEÇMİŞ

05 Mayıs 1977 Bursa'da doğdu. 1983-1988 yılları arasında ilk öğrenimini Öğretmendavut İlkokulu'nda tamamladı. 1988-1995 yılları arasında Özel Namık Sözeri Lisesi'nde orta ve lise öğrenimini tamamladı. 2001 yılında Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nden mezun oldu. 2004 yılında Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans yapmaya başladı. 2002 yılı Kasım ayından beri de Elinsan Elektrik İnşaat Hava Kalitesi Taahhüt San. ve Tic. Ltd. Şti.'nde Kalite Yöneticisi olarak görevine devam etmektedir.

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans öğrenimim boyunca bilgi ve desteğini esirgemeyen hocam Doç. Dr. Ufuk ALKAN'a, bu süre boyunca hep yanımda olan sevgili eşim Kemal AKDENİZ'e, bugünlere gelmemi sağlayan ve hayatımın her döneminde beni destekleyen sevgili aileme, laboratuvar çalışmalarımnda büyük yardımları olan Uz.Berrak Erol NALBUR'a, Arş. Gör. Sevil Çalışkan ELEREN'e, Hayriye YILDIZ'a ve Zekiye DOKUZOĞLU'na, hem çalışıp hem de öğrenimime devam etmemi anlayışla karşılayarak desteklerini benden esirgemeyen patronlarım ve iş arkadaşlarıma ve yardımı olup da burada sayamadığım herkese en içten teşekkürlerimi sunarım.