



TÜRKİYE BİLİMSEL VE
TEKNİK ARAŞTIRMA KURUMU

THE SCIENTIFIC AND TECHNICAL
RESEARCH COUNCIL OF TURKEY

YDABÇAG-633
(1977132)

**HALOJENLİ ORGANİK MADDELERİN ARDIŞIK
İYOLOJİK (ANAEROBİK/AEROBİK) SİSTEMLERLE
GİDERİMİ**

Yer Deniz Atmosfer Bilimleri ve
Çevre Araştırma Grubu

Earth Marine Atmospheric Sciences and
Environmental Researches Grant Group

YDABÇAG-633
(1977132)

**HALOJENLİ ORGANİK MADDELERİN ARDIŞIK
BİYOLOJİK (ANAEROBİK/AEROBİK) SİSTEMLERLE
GİDERİMİ**

PROJE NO: YDABÇAG-633

DOÇ.DR. GÖKSEL N. DEMİRER
ÇEVRE YÜK.MÜH. ENGİN GÜVEN
ÇEVRE YÜK.MÜH. TUBA H. ERGÜDER
ÇEVRE YÜK.MÜH. NİMET VAROLAN
ULAŞ TEZEL

AĞUSTOS 2001
ANKARA

ÖNSÖZ

Pekçok endüstriyel (plastik, çözücü, iletken, kağıt, vb. üretimi) ve tarımsal (pestisitler) etkinlikler ile su arıtımında kullanılan dezenfeksiyon amaçlı klorlama işlemi sonucunda ortaya çıkan ve neredeyse tümü kanserojenik olan halojenli bileşikler insan sağlığı ve çevresel değerler üzerinde önemli bir tehdit oluşturmaktadır. Biyolojik olarak zor parçalandıkları, uçucu oldukları ve mikroorganizmalar üzerindeki toksik etkileri nedenleriyle konvansiyonel atıksu arıtma tesislerinde arıtılmaları mümkün olmayan halojenli bileşikler, ardışık biyolojik (anaerobik indirgen halojensizleştirme+aerobik aşama) yöntemler ile atıksulardan giderilebilmektedir. Yüksek arıtma verimlerine ek olarak bu yöntemin en önemli özeliği, aynı amaç için kullanılan kimyasal arıtım yöntemlerine göre (adsorbsiyon, oksidasyon, vb.) göre çok daha ucuz olmasıdır.

Boyutları gittikçe büyüyen çevre kirliliğinin önlenmesi ülkemiz için öncelikli konulardan birisidir. Örneğin Devlet İstatistik Enstitüsü verilerine* göre 1996 yılı itibarıyla toplam 2209 imalat sanayi işyerinden (310'u devlete , 1899'u ise özel sektöre ait) bir endüstriyel atıksu arıtma tesisine sahip olan işyeri sayısı sadece 429' dur (56'sı devlet, 373'ü özel sektör olmak üzere). Yüzde 19,4 gibi küçük bir orana karşılık gelen bu rakamlar ülkemizde ilk maliyet ve işletim anlamında ucuz, yüksek teknoloji, dışa bağımlılık ve işletimi için uzmanlık gerektirmeyen ayrıca değerli yan ürünler sağlayarak arıtım maliyetini azaltan atıksu arıtma teknolojilerine gereksinim olduğunu açıkça ortaya koymaktadır.

Bu gereksinimden yola çıkılarak TÜBİTAK-YDABÇAG desteğinde yürütülen bu projede bazı halojenli organik bileşiklerin (TCAA, CAA ve 2,4-D), pestisitlerin (lindan ve dieldrin) ve 3-klorofenolün anaerobik arıtım üzerindeki etkileri ile dieldrin ve 2,4-D'nin giderimleri araştırılmıştır. Bu bileşiklerin kesikli anaerobik kültürler üzerindeki toksisite düzeyi de belirlenmiştir. Ayrıca, anaerobik kültürleri TCAA ve CAA'ya alıştırmak için bir yükleme stratejisi geliştirilmiş ve daha sonra, bu bileşiklerden TCAA, 2,4-D, lindan ve dieldrinin anaerobik granüller üzerindeki toksik etkisi sürekli reaktörler (iki aşamalı YAÇYA) ile yapılan deneylerle araştırılmıştır.

* Sanayi grubuna göre imalat sanayi işyerlerinde endüstriyel ve evsel arıtma tesisi durumu, 1996.
Kaynak: <http://www.die.gov.tr/TURKISH/SONIST/CEVRE/07032000t1.htm>

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER	ii
TABLolar	iii
ŞEKİLLER	iv
ÖZET/ABSTRACT	1
1. GİRİŞ	2
2. LİTERATÜR TARAMASI	4
3. MATERYAL VE YÖNTEM	12
3.1. Anaerobik Toksikite Analizi (ATA) Deneyi	12
3.1.1. TCAA, CAA ve 2,4-D için gerçekleştirilen ATA deneyleri	13
3.1.2. Lindan ve dieldrin için gerçekleştirilen ATA deneyleri	14
3.1.3. TCAA, CAA ve 3-CP için <i>Methanosarcina</i> kültürü ile gerçekleştirilen ATA deneyleri	15
3.2. Mikrobiyolojik Alıştırma Deneyleri	16
3.3. Sürekli Reaktör Deneyleri	17
3.3.1. TCAA ve 2,4-D için gerçekleştirilen YAÇYA reaktör deneyleri	19
3.3.2. Lindan ve dieldrin için gerçekleştirilen YAÇYA reaktör deneyleri	20
3.3.2.1. Biyosorplama Mekanizmasının Dieldrin Giderimine Etkisinin Araştırılması	22
4. SONUÇ VE TARTIŞMA	24
4.1. ATA deneyi sonuçları	24
4.1.1. TCAA, CAA ve 2,4-D için karışık anaerobik kültür ile gerçekleştirilen ATA deneyi sonuçları	24
4.1.2. Lindan ve Dieldrin için karışık anaerobik kültür gerçekleştirilen ATA deneyi sonuçları	24
4.1.3. TCAA, CAA ve 3-CP için gerçekleştirilen ATA deneyi sonuçları	29
4.2. Mikrobiyolojik Alıştırma Deneyi Sonuçları	32
4.3. Sürekli Reaktör Deneyi Sonuçları	39
4.3.1. TCAA Sürekli Reaktör Deneyi Sonuçları	39
4.3.2. 2,4-D Sürekli Reaktör Deney Sonuçları	42
4.3.3. Lindan Sürekli Reaktör Deneyi Sonuçları	44
4.3.4. Dieldrin Sürekli Reaktör Deneyi Sonuçları	51
4.3.4.1. Biyosorplama Mekanizmasının Dieldrin Giderimine Etkisinin Araştırılması	59
5. SONUÇLAR	61
KAYNAKÇA	63
EK 1. Uçuculuk (Volatilizasyon) Mekanizmasının Dieldrin Giderimine Etkisinin Belirlenmesi	69
EK 2. Proje Kapsamında Yapılan Tezler ve Bilimsel Yayınlar	71

TABLÖLAR

	Sayfa
1. Halojen içeren bazı önemli bileşiklerin üretim miktarı ve kabul edilebilir deşarj limitleri	2
2. Besiyer çözelti içeriği	12
3. TCAA, CAA ve 2,4-D için gerçekleştirilen ATA deneylerindeki serum şişelerine eklenen karışımın özellikleri	13
4. Dieldrin ve lindan için gerçekleştirilen ATA deneylerindeki serum şişelerine eklenen karışımın özellikleri	14
5. TCAA, CAA ve 3-CP için gerçekleştirilen 2 setlik ATA deneylerindeki serum şişelerine eklenen karışımlar	16
6. TCAA ve 2,4-D YAÇYA reaktörlerinin özellikleri	20
7. Lindan YAÇYA sisteminde ilk reaktörün (aşamanın) işletim koşulları (HBS, etanol ve lindan giriş derişimleri, yükleme hızları ve F/M)	45
8. Dieldrin YAÇYA sisteminde ilk reaktörün (aşamanın) işletim koşulları (HBS, etanol ve dieldrin giriş derişimleri, yükleme hızları ve F/M)	52
9. Modifiye ekstraksiyon çalışması sonuçları	60

ŞEKİLLER

	Sayfa
1. Mikrobiyolojik alıştırma deneyinde şişelere enjekte edilecek miktarı belirleme stratejisi; a) TCAA için, b) CAA için	18
2. TCAA ve 2,4-D için hazırlanan YAÇYA reaktör düzeneği	19
3. Lindan ve dieldrin için hazırlanan YAÇYA reaktör düzeneği	21
4. ATA deneylerinin kontrol şişelerine göre normalize edilmiş sonuçları, a) TCAA, b) CAA, c) 2,4-D (düşük derişimler), d) 2,4-D (yüksek derişimler)	25
5. a) 1 mg/L, b) 10 mg/L, c) 30 mg/L lindan derişimleri için gerçekleştirilen ATA deney sonuçları	26
6. a) 1 mg/L, b) 10 mg/L, c) 30 mg/L dieldrin derişimleri için gerçekleştirilen ATA deney sonuçları	28
7. a) TCAA, b) CAA, c) 3-CP için gerçekleştirilen ATA deneyi sonuçları	31
8. TCAA için mikrobiyolojik alıştırma deney sonuçları: (a), (b) $5,68 \times 10^{-5}$ mg/mg UAKM.gün; (c), (d) $2,84 \times 10^{-5}$ mg/mg UAKM.gün; (e),(f) $7,1 \times 10^{-6}$ mg/mg UAKM.gün	33
9. Mikrobiyolojik alıştırma deneyinde TCAA yükleme zamanları ve miktarları	34
10. CAA için mikrobiyolojik alıştırma deney sonuçları: (a), (b) $5,95 \times 10^{-5}$ mg/mg UAKM.gün; (c), (d) $3,61 \times 10^{-5}$ mg/mg UAKM.gün; (e),(f) $1,8 \times 10^{-5}$ mg/mg UAKM.gün	37
11. Mikrobiyolojik alıştırma deneyinde CAA yükleme zamanları ve miktarları	38
12. TCAA için gerçekleştirilen sürekli reaktör deneyi sonuçları	40
13. TCAA yükleme hızının KOİ artımına etkisi	41
14. 2,4-D için gerçekleştirilen sürekli reaktör deneyi sonuçları	43
15. 2,4-D yükleme hızının KOİ artımına etkisi	44
16. İlk lindan YAÇYA reaktörünün işletim koşulları ve deney sonuçları; a) lindan yükleme hızı, b) etanol yükleme hızı, c) HBS, d) pH, e) UYA (HAc bazında), f) alkalinite (CaCO_3 bazında), g) KOİ derişimi	47
17. İkinci lindan YAÇYA reaktörünün işletim koşulları ve deney sonuçları; a) HBS, b) pH, c) UYA (HAc bazında), d) alkalinite (CaCO_3 bazında), e) KOİ derişimi	48
18. a) İlk aşama, b) ikinci aşama ve c) tüm lindan YAÇYA sisteminin KOİ artım yüzdeleri	49
19. İlk dieldrin YAÇYA reaktörünün işletim koşulları ve deney sonuçları; a) dieldrin yükleme hızı, b) etanol yükleme hızı, c) HBS, d) pH, e) UYA (HAc bazında), f) alkalinite (CaCO_3 bazında), g) KOİ derişimi	54
20. İkinci dieldrin YAÇYA reaktörünün işletim koşulları ve deney sonuçları; a) HBS, b) pH, c) UYA (HAc bazında), d) alkalinite (CaCO_3 bazında), e) KOİ derişimi	55
21. a) İlk aşama, b) ikinci aşama ve c) tüm dieldrin YAÇYA sisteminin KOİ artım yüzdeleri	56
22. a) İlk reaktöre uygulanan dieldrin yükleme hızı, b) ilk reaktörün dieldrin çıkış derişimleri, c) ikinci reaktörün dieldrin çıkış derişimleri, d) ilk ve ikinci reaktör ve tüm YAÇYA sisteminin dieldrin artım yüzdeleri	57

ÖZET

Olumsuz sağlık ve çevresel etkileri bazında en önemli organik kökenli kirleticiler arasında yer alan halojenli bileşikler başlıca pestisid, plastik, çözücü, iletken, kağıt, vb. üretimi ve kullanımı gibi endüstriyel ve tarımsal etkinliklerin yanısıra su arıtımında kullanılan dezenfeksiyon amaçlı klorlama işlemi sonucu oluşmakta ve yoğun olarak alıcı ortamlara ulaşmaktadır.

Biyolojik olarak kolayca parçalanamayan halojenli organik bileşiklerin içerdikleri halojen gruplarının mikroorganizmalar üzerinde toksik etkilerinin olduğu bilinmektedir. Bunun en önemli nedeni, doğadaki mikroorganizmaların bu sentetik halojenli bileşikleri biyolojik olarak parçalamaları için, gereken enzimleri sentezleyememeleridir. Sonuçta bu bileşikler konvansiyonel biyolojik yöntemlerle arıtılamamaktadır. Ancak uygun mikrobiyel kültür(ler), işletim şartları, mikrobiyel alıştırma, ko-substrat metabolizması, vb. sağlanarak halojenli organik maddeler indirgen anaerobik bir ortamda giderilebilmektedir.

Bu çalışmada bazı halojenli organik bileşiklerin (TCAA, CAA ve 2,4-D), pestisitlerin (lindan ve dieldrin) ve 3-klorofenolün anaerobik arıtım üzerindeki etkileri ile dieldrin ve 2,4-D'nin giderimleri araştırılmıştır. Bu bileşiklerin kesikli anaerobik kültürler (karışık ve *Methanosarcina* kültürleri) üzerindeki toksisite düzeyi de belirlenmiştir. Anaerobik kültürleri TCAA ve CAA'ya alıştırmak için bir yükleme stratejisi geliştirilmiştir. Daha sonra, bu bileşiklerden TCAA, 2,4-D, lindan ve dieldrinin anaerobik granüller üzerindeki toksik etkisi sürekli reaktörler (iki aşamalı YAÇYA) ile yapılan deneylerle araştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler

Halojenli bileşikler, anaerobik indirgen halojensizleştirme, toksisite, aklimasyon, TCAA, CAA, 2,4-D, lindan, dieldrin, 3-klorofenol.

ABSTRACT

With respect to their adverse health and environmental effects, halogenated organic compounds are among the most important priority pollutants. They are mainly used in pesticide, plastics, solvent, etc. manufacturing as well as are produced from chlorination processes in water treatment plants and reach to receiving water bodies.

Halogenated organic compounds cannot be easily biodegraded. It is known that the halogenated groups they contain are severely toxic on microorganisms. The reason for this is that natural microorganisms cannot synthesize the required enzymes to biodegrade the man-made compounds. Therefore they cannot be treated with conventional biological treatment systems. However, if the suitable microbial cultures are acclimated to these compounds properly, and the optimum operating conditions are achieved, halogenated organic compounds can be removed with anaerobic reductive dehalogenation.

The inhibitory effects of some halogenated organic compounds (TCAA, CAA and 2,4-D) and pesticides (lindane and dieldrin) and 3-chlorophenol on anaerobic treatment and biotransformation of 2,4-D and dieldrin were investigated in this study. The toxicity levels of these compounds on batch anaerobic cultures (both mixed and *Methanosarcina* cultures) were also determined. A toxicant loading strategy was developed to acclimate the anaerobic cultures to TCAA and CAA. Then, the toxicity of TCAA, 2,4-D, lindane and dieldrin on granular anaerobic cultures was investigated in two-stage UASB reactors.

Key words

Halogenated compounds, anaerobic reductive dehalogenation, toxicity, acclimation, TCAA, CAA, 2,4-D, lindane, dieldrin, 3-chlorophenol.

1. GİRİŞ

İnsani etkinliklerden kaynaklanan organik bileşiklerin alıcı ortamlara ulaşması insan sağlığı ve çevresel değerler için önemli bir tehlike oluşturmaktadır. Yapılan araştırmalar sonucu, 65 organik bileşik grubu zararlı atık olarak sınıflandırılmış ve bu gruba dahil 129 organik bileşik ABD Çevre Koruma Kurumu tarafından "öncelikli kirleticiler" olarak tanımlanmıştır (Viessman and Hammer, 1985). Yetersiz depolama ve tasfiye metodları sonucu alıcı ortamlara ulaşan bu maddeler, özellikle su kaynakları ile toprağın kirlenmesine neden olmaktadır.

Olumsuz sağlık ve çevresel etkileri bazında en önemli organik kökenli kirleticiler arasında yer alan halojenli (klor, brom, iyod, vb.) bileşikler başlıca pestisid, plastik, çözücü, iletken, kağıt, vb. üretimi ve kullanımı gibi endüstriyel ve tarımsal etkinliklerin yanısıra su arıtımında kullanılan dezenfeksiyon amaçlı klorlama işlemi sonucu oluşmakta ve yoğun olarak alıcı ortamlara ulaşmaktadır. Halojen içeren bazı önemli bileşiklerin üretim miktarı ve kabul edilebilir deşarj limitleri Tablo 1'de verilmektedir.

Tablo 1. Halojen içeren bazı önemli bileşiklerin üretim miktarı ve kabul edilebilir deşarj limitleri

Bileşik	Üretim ($10^6 \times \text{kg/yıl}$) (Price, 1985)	Kabul edilebilir deşarj limiti ($\mu\text{g/L}$) (Fed. Reg., 1985)
Trihalometanlar		100
Vinil klorid	3178	1
1,1-Dikloroetilen	91	7
<i>trans</i> -1,2-Dikloroetilen	<0.0005	-
Trikloroetilen	91	5
Tetrakloroetilen	250	-
1,1-Dikloroetan	<0.0005	-
1,2-Dikloroetan	5450	5
1,1,1-Trikloroetan	272	200
1,2-Dibromoetan	150	-

Biyolojik olarak kolayca parçalanamayan halojenli organik bileşiklerin içerdikleri halojen gruplarının mikroorganizmalar üzerinde toksik etkilerinin olduğu bilinmektedir. Bunun en önemli nedeni, doğadaki mikroorganizmaların bu sentetik halojenli bileşikleri biyolojik olarak parçalamaları için, gereken enzimleri sentezleyememeleridir. Sonuçta bu bileşikler konvansiyonel biyolojik yöntemlerle

arıtılmamaktadır. Ancak uygun mikrobiyel kültür(ler), işletim şartları, mikrobiyel alıştırmaya, ko-substrat metabolizması, vb. sağlanarak halojenli organik maddeler indirgen anaerobik bir ortamda giderilebilmektedir.

Bir bileşiğin içerdiği halojen atomlarının indirgen anaerobik koşullarda, bu bileşikten kopartıldığı halojensizleştirme işlemi ile yüksek düzeyde halojenli bileşikler (iki ya da daha çok halojen grubu içeren), düşük düzeyde halojenli bileşiklere (iki ya da daha az halojen grubu içeren) dönüştürülmekte, toksik etkileri azaltılmakta ve önemli ölçüde giderilebilmektedir. Bu nedenle, indirgen halojensizleştirme (reductive dehalogenation) işleminin endüstriyel kökenli bazı organik kirletici gruplarının biyolojik arıtımında çok önemli bir işleve sahip olduğu belirtilmiştir.

İndirgen halojensizleştirme, halojenli organik bileşiklerin gideriminde ümit vadeden yeni bir teknolojidir. Bu teknolojinin en önemli yanı, aynı amaç için kullanılan kimyasal arıtım yöntemlerine göre (adsorbsiyon, oksidasyon, vb.) göre çok daha ucuz olmasıdır. Konu üzerinde yapılan çalışmalarda DDT, 4-klorobenzoat, heptaklor, aldrin, lindan, TCE, çeşitli klorofenoller, PCB, 2,4,6-triklorofenol, pentaklorofenol, taluin, heksaklorobenzin gibi halojenli organikler için olumlu sonuçlar elde edilmiştir. Ancak, çalışılan bileşik sayısı az ve bu işleme etki eden faktörlerin derinlemesine araştırılarak, optimum koşulların belirlenmesi üzerine yapılan araştırmalar oldukça sınırlıdır.

2. LİTERATÜR TARAMASI

Bir bileşiğin içerdiği halojen atomlarının indirgen anaerobik koşullarda, bu bileşikten kopartıldığı halojensizleştirme işlemi son yıllarda gittikçe artan sayıda araştırmaya konu olmaktadır. Yüksek düzeyde halojenli bileşikler bu işlem sonucu düşük düzeyde halojenli bileşiklere dönüştürülerek, toksik etkileri azaltılmakta, giderilmekte ya da aerobik olarak daha ileri düzey arıtıma tabi tutulabilmektedir (Brown ve diğerleri, 1987). Bu nedenle, indirgen halojensizleştirme işleminin endüstriyel kökenli bazı organik kirletici gruplarının biyolojik olarak arıtımında çok önemli bir işleve sahip olduğu belirtilmiştir (Kobayashi ve Rittmann, 1982).

Yapılan çalışmalarda çeşitli mikroorganizmalar türlerinin hangi metabolik yollarla halojensizleştirme işlevini gerçekleştirdikleri belirlenmiştir. Bu araştırmaların sonuçları biyolojik halojensizleştirme teknolojilerinin gelişmesine bir ışık tutmaktadır. Örneğin İndirgen halojensizleştirmenin ürünü olan VC (vinyl chloride), *Mycobacterium sp.*(Hartmans ve diğerleri,1992), *Rhodococcus sp.*(Malachowsky ve diğerleri,1994), *Actinomyetales* (Phelps ve diğerleri, 1991) ve *Nitrosomonas sp.* (Vanelli ve diğerleri, 1990) gibi aerobik bakteriler tarafından metabolik enerji elde edilerek CO₂'e mineralize edilebilmektedir. Bu olayda anaerobik demir indirgeyici türlerin, *Geobacter sp.* (Bradley ve diğerleri, 1996), aerobik bakterilerin hidrokarbonları yükseltgemesinde, DCE (dichloroethene) ve VC gibi indirgenmiş kloroetenlerin de CO₂'ye dönüştürülmesinde önemli bir rolü vardır (Lee ve diğerleri, 1998).

Bir diğer biyolojik halojensizleştirme yolu ise monooksijenaz ve dioksijenaz enzimlerine sahip olan metanotrofik bakterilerin oksijenli ortamda TCE (trichloroethene), cis-DCE, ve VC gibi klorlu çözücülerini toluen, fenol, metan ve propan gibi hidrokarbonların normal metabolik yükseltgenmesi sırasında parçalanmasıdır (Vogel ve diğerleri, 1987; Ensley, 1991). Bu metabolik aktivite oksijenle birlikte metan veya aromatik bileşikler gibi yardımcı besinlere gerek duymaktadır (Dolan ve diğerleri, 1995). Bu çerçevede metanın anaerobik metabolizmanın bir ürünü olması anaerobik mikroorganizmaların dolaylı yoldan bu süreçte işlevsel olduklarını gösterir (Lee ve diğerleri, 1998).

Anaerobik indirgen halojenleştirme sürecinin halojenli bileşiklerin mineralizasyonunun oksijene gereksinim duymadan gerçekleştirilebildiği ve bu reaksiyonların enerji meydana getirme özelliğinden dolayı klorlu bileşiklerin halojenleştirici bakteriler için kendinden çoğaltıcı (self-enriching) bir etken olduğunu da bulunmuştur. Örneğin *Dehalococcoides ethenogen* (Maymo-Gatell ve diğerleri, 1997) ve *Desulfotobacterium chlororespirans* (Sanford ve diğerleri, 1996) gibi metanojen ve sülfat indirgeyici türlerin PCE (tetrachloroethene), TCE ve klorobenzat gibi bileşikleri anaerobik ortamda cis-DCE gibi son bir ürüne ya da klorosuzlaştırma işlevini tamamlayıp etene kadar enerji meydana çıkaran bir metabolizmayla indirgedikleri belirtilmiştir (Holliger, 1995). Bu gruba ait olmayan, PCE ve TCE indirgen halojenleştirme sürecini enerji elde etmeden, yan bir metabolik faaliyet olarak gerçekleştiren türlerin varlığı da belirtilmiştir (Lee ve diğerleri, 1998; Maymo-Gatell ve diğerleri, 1997).

Halojenleştirme reaksiyonları doğal ortamlarda çok yönlü bir etkileşimler dizini sonucu gerçekleşmektedir. Örneğin bir akifer ortamında, PCE'nin biyolojik olarak CO₂ ve etene dönüştürülmesi aerobik ve anaerobik mikroorganizmaların ortak işlevleri sonucunda gerçekleşmektedir. PCE'nin parçalanması anaerobik bölgede tamamen gerçekleştirilebilirken, TCE, DCE ve VC'ye indirgenmiş PCE anaerobik bölgede oluşan metanın aerobik bölgede metanotrofik metabolizma faaliyetleride karbon ve enerji kaynağı olarak kullanılması sonucu parçalanabilmektedir. Ayrıca VC ve DCE'nin moleküler oksijen ya da ferrik demirle doğrudan oksitlenmesi yüksek redoks potansiyeli olan bölgelerde gerçekleşebilmektedir. (Lee ve diğerleri, 1998)

Doğal ortamda gerçekleşen bu mekanizmalar, klorlu bileşiklerin giderilmesinde araştırmacılara ışık tutmaktadır. Ardışık anaerobik/aerobik sistemlerin halojenli bileşiklerin gideriminde etkili olabileceği -bu sonuçlar doğrultusunda- açıkça ortadadır.

Zitomer ve Speece (1993) atıksulardaki kirleticilerin ardışık sistemlerle giderimini konu alan bir literatür araştırması yapmışlardır. Bu çalışma sonucu, yüksek düzeyde halojen grupları içeren organik bileşiklerin anaerobik olarak kolayca düşük düzeyde halojen grupları içeren bileşiklere dönüştürülebildikleri ve daha sonra aerobik bir sistemde bu bileşiklerin metabolize edilebildikleri belirtilmektedir.

Hill ve McCarty (1967) 40 mg/L heptaklor, DDT, aldrin ve lindan içeren atıksuyun anaerobik olarak giderilebildiğini, ancak aynı atıksuyun aerobik olarak giderilemediğini belirtmişlerdir. Diğer bir çalışmada 1,9-diklorononan bileşimini giderebilen anaerobik kültürün 1,6-dikloroheptan, 2-bromoheptan ve 1-kloro, 1-brom 1-iodoheptan bileşiklerini de halojensizleştirebildiği ve bu bileşiklerden hiçbirinin aerobik olarak giderilemediği bulunmuştur (Omori ve Alexander, 1978). Ayrıca metoksiklorun anaerobik olarak halojensizleştirilebildiği ancak aerobik olarak halojensizleştirilemediği rapor edilmiştir (Fogel ve diğerleri, 1989). Fathepure ve diğerleri (1988) heksaklorobenzinin tri- ve diklorobenzine anaerobik indirgen halojensizleştirme ile dönüştüğünü bildirmiştir.

Gibson ve Suflita'nın (1986) 16 korlu organik bileşiği 4 ayrı anaerobik kültür ile halojensizleştirmeyi denedikleri bir çalışmada, sadece 4-klorobenzoat halojensizleştirilemedi. Ayrıca diğer bir çalışmada, anaerobik kültürün kaynağının halojensizleştirme üzerinde çok büyük etkisinin olduğu saptandı. Örneğin, 3,5-diklorobenzoat atıksu arıtma tesisi anaerobik parçalayıcı çamurundan alınmış kültür ile sadece %6 oranında giderilebilirken, bir evsel katı atık depolama alanı civarındaki bir metanojenik akiferden alınan kültür aynı bileşiği %100 verimle giderdi (Gibson ve Suflita, 1986). PCB ile kirlenmiş Hudson nehrinde izlenen tri-, tetra- ve pentaklorobifenil bileşiklerinin mono- ve diklorofenil bileşiklerine dönüşümünün anaerobik indirgen halojensizleştirme ile gerçekleştiği ve bu ürünlerin aerobik olarak kolayca metabolize edilebildiği anlaşıldı (Brown ve diğerleri, 1987).

Anaerobik koşullarda ve redoks potansiyeli -200 mV'un altında işletilen reaktörde DDT (1,1,1-trikloro-2,2-bis(p-klorofenil)etan) DDM'ye (4,4-dikloro-difenilmetan) indirgenmiş; daha sonra reaktör havalandırılarak, redoks potansiyeli +250 mV'ye çıkartılarak, DDM DDE'ye (1,1-dikloro-2,2-bis(4-klorofenil)) indirgenmiş, DDE ise metabolize edilmiştir (Beunink ve Rehm, 1988).

Klorofenollerin yukarı akışlı bir anaerobik filtreye tek karbon kaynağı olarak ve 20 mg/L-gün hızı ile beslendiği bir çalışmada, %90'ın üzerinde verimler elde edildi (Krumme ve Boyd, 1988). Ayrıca, Freedman ve Gosset (1989) tetrakloroetilenin metanojenik ortamda indirgen halojensizleştirme ile etilene dönüştürülebildiğini gösterdiler. Özetle, doğru olarak tasarlanıp, işletilen anaerobik sistemlerde

gerçekleştirilebilen halojenleştirme yöntemi, halojenli organik bileşiklerin toksisite gideriminde ve aerobik sistemlerle giderilebilirliklerinin sağlanmasında çok önemli bir olanak sunmaktadır.

Tetrakloroetilenin *Desulfomonile tiedjei* kültürü tarafından tri- ve dikloroetilene halojenleştirilebildiği ve bu işlemin ısıya hassas olduğu ve hızının ortamdaki protein konsantrasyonu ile doğru orantılı olarak arttığı bulundu (Townsend ve Suflita, 1996).

Mono- ve diklorofenol izomerlerinin metanojenik (Boyd ve Shelton, 1984) ve sülfatın indirgendiği anaerobik koşullarda (Hagglom and Young, 1990) başarıyla parçalanabildiğini gösterilmiştir. Mikrobiyel adaptasyonun halobenzoatların anaerobik halojenleştirilmesi üzerindeki etkilerini araştıran Linkfield ve diğerleri (1989) mikrobiyel adaptasyon süresince halojenleştirme gözlemediklerini, ancak adaptasyon sonrası halojenleştirmenin logaritmik bir hızla gerçekleştiğini ve adaptasyon süresinin halojenli organik maddenin çeşidine ve konsantrasyonuna göre değiştiği bildirmişlerdir. Halobenzoatların halojenleştirilmesini içeren diğer bir çalışmada da çok başarılı sonuçlar elde edilmiştir (Suflita ve diğerleri, 1982). Bower ve diğerleri (1981) aerobik koşullarda giderilemeyen trihalometanların anaerobik koşullarda ve 16-34 µg/L giriş konsantrasyon aralığı için başarıyla giderildiğini göstermişlerdir.

Zhang ve Wiegel (1990) 2,4-diklorofenolü (2,4-DCP), tatlısu göl sediman kültürüyle, anaerobik olarak halojenleştirdi. Gözlenen ara ürünlerden reaksiyonların şu sırayı izlediği savlandı: 2,4-DCP 4-klorofenole (4-CP) dönüştü, 4-CP fenole dönüştü, fenol benzoata karboksile oldu, benzoat ise asetat yoluyla metan ve CO₂'e dönüştü. Ayrıca bu işlemde beş ayrı mikroorganizmanın rol aldığı da anlaşıldı. Ayrıca, Berkaw ve diğerleri (1996) *orto*, *meta* ve *para* poliklorlu bifenillerin (PCB) Baltimor Körfezi sedimanlarından alınan anaerobik kültürlerle klorsuzlaştırılabileceği gösterildi.

Anaerobik bir mikroorganizma indirgen halojenleştirme işleminden enerji elde eder mi? Shelton ve Tiedje (1984) indirgen halojenleştirmenin biyolojik olarak kullanılabilir bir enerji ortaya çıkarmadığını bildirmiştir. Ancak, Dolfing ve Tiedje (1987) klorobenzoat kullanan bir anaerobik kültürün büyüme veriminin 4,9 gram protein/mol benzoat iken, aynı kültürün 3-klorobenzoat için 6,8 gram protein/mol 3-

klorobenzoat'lık bir büyüme verimi sağladığını gösterdi. Bu çalışma bize, indirgen halojensizleştirmenin bazı durumlarda mikrobiyel enerji sağlayabildiğini gösteriyor. Bunun yanında, Holliger ve diğerleri (1998) bazı saf kültürlerin klorosuzlaştırma işleminden elde edilen enerjiyi ATP sentezinde kullandıklarını belirtmişlerdir. Yaptıkları çalışmada *Desulfomonile tiedjei*, *Isolate 2CP-1*, *genus Desulfitobacterium*, *Dehalobacter restrictus*, *isolate TEA*, *Dehalospirillum multivorans*, *Desulfuromonas chloroethenica*, *Dehalococcoides ethenogens*, *Enterobacter strain MS-1* ve *E. agglomerans* gibi mikroorganizmaların halojensizleştirme işlevinden enerji ürettiklerini kanıtlamışlardır.

Hangi tür mikroorganizmaların indirgen halojensizleştirme yapabildiğine ilişkin araştırmalar da yapılmıştır. Yüksek halojensizleştirme kapasitesine sahip anaerobik *Methanosarcina* kültürünün önemi Fathepure ve Boyd (1988) tarafından vurgulanmıştır. Freedman ve Gossett (1989) ise fermentatif bakterilerinde bu işlemde rolünün olduğunu bildirmiştir. Ayrıca, fakültatif *Citrobacter freundii* bakterisinin de halojensizleştirme yetisine sahip olduğu bulunmuştur (Jagnow ve diğerleri, 1977). Bu bulgu, halojenli organiklerin biyolojik olarak giderilebileceği ardışık (anaerobik/aerobik) bir sistemin, tek bir reaktörde kurulabileceğini göstermesi açısından, önemlidir.

Toksisite ve Mikrobiyel Alıştırma

Halojenli bileşikler anaerobik arıtımın en hassas türü olan metanojenler üzerinde toksik etkiye sahiptir (Belay ve Daniels, 1987; Guthrie ve diğerleri, 1984; Mikesell ve Boyd, 1990). Anaerobik kültürlerde toksisite H₂-kullanan metanojenlerin inhibisyonu sonucu, uçucu yağ asitlerinin ortamda birikmesi olarak ortaya çıkar (Ahring and Westermann, 1983). Mikrobiyel adaptasyon (alıştırma) toksisite azaltma/önleme çabalarının en önemli parametrelerinden birisidir.

Mikrobiyel alıştırma mikroorganizmaların çeşitli olumsuz çevresel koşullara (sistemde bulunan toksik maddeler; pH, sıcaklık, tuzluluk gibi çeşitli işletim parametrelerinde görülen ani değişimler, vb.) metabolik değişimler yoluyla adapte olması ya da uyum sağlaması olarak tanımlanabilir. Böylelikle adapte olmuş kültürler orjinal kültürlerden farklı olarak bu olumsuz koşullara uyum sağlayarak yaşamlarını sürdürebilir.

Toksik maddenin türü ve konsantrasyonu (Kugelman ve Chin, 1971; Leahy ve Colwell, 1990), katı bekletme süresi (Yang ve Speece, 1985), biyokütle konsantrasyonu (Yang ve Speece, 1986a), toksik maddeye maruz kalma süresi (Yang ve Speece, 1985), toksik maddenin ortama eklenme biçimi (Kugelman ve Chin, 1971; Yang ve diğerleri, 1980; Parkin ve Speece, 1983; Yang ve Speece, 1986b; Demirer ve Speece, 1997/1998b), sıcaklık (Atlas ve Bartha, 1972; Yang ve Speece, 1986a), ko-substrat metabolizması (Lindstrom ve Brown, 1989; Filho Yang ve diğerleri, 1992; Demirer ve Speece, 1998a), reaktör çeşidi (Parkin ve Speece, 1983), giriş substrat konsantrasyonu (Adams, 1975; Kugelman ve McCarty, 1964; Neufeld, 1976; Tyagi ve Coullard, 1988; Oliver ve Cosgrove, 1974), toksik maddenin kimyasal yapısı (Linkfield Yang ve diğerleri, 1989; Chou Yang ve diğerleri, 1978a/1978b; Demirer ve Speece, 1998a), antagonistik ve sijenistik etkiler (Kugelman ve Chin, 1971), çözünebilirlik ve kompleks oluşturma (Gibson, 1978; Paris Yang ve diğerleri, 1975; Steen Yang ve diğerleri, 1980), biyokütle üzerine adsorbsiyon (Blackburn Yang ve diğerleri, 1985; Tsezos ve Bell, 1989; Kennedy Yang ve diğerleri, 1992) volatilizasyon (Yang ve Speece, 1986a; Atlas ve Bartha, 1972) ve yeterli nütriyent sağlanması (Wiggins Yang ve diğerleri, 1987; Lewis Yang ve diğerleri, 1986; Swindoll Yang ve diğerleri, 1988; Takashima ve Speece, 1989) mikrobiyel alıştırmayı etkilediği bilinen önemli parametreler arasındadır.

Anaerobik mikroorganizmaların aerobik mikroorganizmalara göre düşük büyüme hızları, anaerobik sistemlerin mikrobiyel alıştırma sürelerinin aerobik sistemlere göre çok daha uzun olmasına neden olmaktadır. Örneğin xenobiotic bileşikler için birkaç saat ile birkaç gün arasında değişen mikrobiyel alıştırma süreleri (Spain Yang ve diğerleri, 1980; Lewis Yang ve diğerleri, 1986; Wiggins Yang ve diğerleri, 1987), anaerobik sistemler için birkaç hafta ile 10 ay arasında değişmektedir (Sufliya Yang ve diğerleri, 1982; Linkfield Yang ve diğerleri, 1989). Ayrıca anaerobik sistemlerde üç ana grup (fermentatif, asetojen ve metanojen) kültürün birbirinden farklı alıştırma sürelerine gereksinim duyması, anaerobik mikrobiyel alıştırmayı daha da zorlaştırmaktadır.

Öte yandan, anaerobik bakterilerin mikrobiyel alıştırma potansiyellerinin olduğu çeşitli çalışmalarla gösterilmiştir (Yang ve diğerleri, 1980; Vargas ve Ahlert 1987; Linkfield ve diğerleri, 1989; Feijoo ve diğerleri, 1995; Demirer ve Speece, 1998a/1998b).

Ayrıca anaerobik mikroorganizmaların halojenli bileşiklere de alıştıırılabilceğini gösteren sınırlı sayıda çalışma da vardır (Boyd ve Shelton, 1984; Linkfield ve diğerleri, 1989; Liu ve diğerleri, 1982). Ancak, etkin bir anaerobik indirgen halojensizleştirme için çok önemli olan mikrobiyel adaptasyon konusu üzerinde yapılacak ayrıntılı çalışmalara gereksinim duyulmaktadır.

Bunun yanında Güven ve diğerleri (2000) TCAA, CAA ve 2,4-D için ATA (anaerobik toksisite analizi) gerçekleştirmiş, bunun sonucunda TCAA ve CAA'nın kullanılan anaerobik kültürler için oldukça toksik olduğu görülmüştür. Diğer yandan 2,4-D'nin bu kültürler üzerinde bir inhibisyon etkisi görülmemiştir. Ayrıca aynı çalışmada yapılan yükleme hızı deneylerinde anaerobik kültürlerin 120 gün süresince TCAA'e bir alışma belirtisi görölmezken kullanılan altı kültürden dördünde 93 günün sonunda CAA'ya alışma kaydedilmiştir.

Uygulama Alanları

Anaerobik indirgen halojensizleştirmenin pratikte pekçok kullanım alanı vardır. Örneğin, poliklorlu bifenillerle (PCB) kirlenmiş nehir sedimanlarının temizlenmesi (Kastner, 1991; Anid ve Vogel, 1991), klorlu organik içeren kağıt (Slonim, 1985; Parker ve diğerleri, 1992), boya (Loyd ve diğerleri, 1992) endüstrileri, katı atık depolama alanları sızıntı suları (Dieneman ve diğerleri, 1990) kontamine olmuş topraklar (Valo ve Salkinoja-Salonen, 1986; Valo, Haggblom ve Salkinoja-Salonen, 1990) ve klorlu bileşiklerle kirlenmiş yeraltı sularının (Long ve Stensel, 1990) anaerobik yöntemle başarılı olarak gerçekleştirilebileceği ispatlanmıştır.

Bu örneklerden de görüldüğü gibi, bu yöntem kullanılarak arıtma tesislerinde ya da yerinde (in-situ), halojen içeren toksik organiklerin giderimi olasıdır.

Genellikle aerobik sistemlerin kullanıldığı arıtma tesislerinde, sadece bir anaerobik reaktörün eklenmesi ile bu yöntem büyük çaplı yatırımlar gerektirmeksizin kurulabilir. Oldukça yoğun miktarda organik klor içeren kağıt endüstrisi atıksularının arıtımında genelde aerobik sistemler kullanılmaktadır. Bu sistemlerde organik klor derişimini belirten AOX (adsorbe edilebilir organik halojenler) parametresi %30-35 düzeyinde

arıtılmakta, buna ek olarak büyük reaktör hacimleri ve yoğun oksijen ihtiyacına gerek duyulmaktadır. SEKA'ya ait Dalaman kağıt endüstrisi atıksuyu üzerinde yapılan araştırmada, ardışık anaerobik/aerobik bir sistem kullanılmış ve %58 AOX giderimi elde edilmiştir. Bu giderimin %50'si anaerobik reaktörde %8'i ise aerobik reaktörde gerçekleşmiştir. Bu sistem daha az bir yatırımla daha önemli düzeyde bir AOX gideriminin sağlanabileceğini göstermektedir (Tezel ve diğerleri, 2001).

Sediman ve yeraltı sularında ise bu yöntem önce bir karbon kaynağı eklenerek, indirgen halojenleştirilmenin kullanılabilir. Örneğin, birleşik anaerobik/aerobik koşullar altında klorlu bileşiklerin yerinde (in-situ) giderimi etkili bir şekilde sağlanmıştır. French Limited Superfund arazisinde (Thomson ve diğerleri, 1995; Day ve diğerleri, 1993) CF (chloroform), 1DCA (1,1 Dichloroethane), 2DCA (1,2 Dichloroethane), VC ve petrol hidrokarbonları %99.9 oranında arıtımı alana sadece oksijen ve nitrat enjeksiyonuyla sağlanmıştır (Lee ve diğerleri, 1998).

Son yıllarda dünyada pek çok araştırmaya konu olan halojenli bileşiklerin ve bu bileşikleri içeren atıksuların anaerobik sistemlere etkisi ve ardışık biyolojik sistemlerle giderimi üzerine projemiz kapsamında yapılan araştırmalar uluslararası literatüre geçmeye başlamıştır (Güven ve diğerleri, 1999/2000; Tezel ve diğerleri, 2001).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Anaerobik Toksikite Analizi (ATA) Deneyi

Proje teklifinde de ayrıntılı olarak açıklandığı gibi, projenin ilk deneysel aşaması çalışılacak halojenli bileşiklerin anaerobik kültür üzerindeki toksik etkilerinin anaerobik toksisite analizi (ATA) deneyleri ile belirlenmesi olmuştur. Proje kapsamında çalışılan halojenli bileşiklerin (2,4-diklorofenoksiasetik asit (2,4-D), monokloroasetik asit (CAA) ve trikloroasetik asit (TCAA), 3-klorofenol (3-CP), lindan ve dieldrin) anaerobik mikroorganizmalar üzerindeki toksik etkilerini belirlemek üzere ATA deneyleri Ankara Atıksu Arıtma Tesisi Çamur Çürütücülerinden alınan karışık ve laboratuvarında pH-statda üretilen metanojenik anaerobik kültürler ile 110 mL'lik serum şişelerinde gerçekleştirilmiştir. Serum şişelerine aşağıdaki bölümlerde belirtildiği miktarda anaerobik kültür, besiyer çözelti, birincil karbon kaynağı olarak belirtilen substrat ve halojenli bileşikler eklenmiştir. Besiyer çözelti içeriği Tablo 2'de gösterilmektedir.

Tablo 2. Besiyer çözelti içeriği

	Derişim (mg/L)
NH ₄ Cl	1200
MgSO ₄ .7H ₂ O	400
KCl	400
Na ₂ S.9H ₂ O	300
CaCl ₂ .2H ₂ O	50
(NH ₄) ₂ HPO ₄	80
FeCl ₂ .4H ₂ O	40
CoCl ₂ .6H ₂ O	10
KI	10
MnCl ₂ .4H ₂ O	0,5
CuCl ₂ .2H ₂ O	0,5
ZnCl ₂	0,5
AlCl ₃ .6H ₂ O	0,5
NaMoO ₄ .2H ₂ O	0,5
H ₃ BO ₃	0,5
NiCl ₂ .6H ₂ O	0,5
NaWO ₄ .2H ₂ O	0,5
Na ₂ SeO ₃	0,5
Cysteine	10
NaHCO ₃	6000

Ekim sonunda, uygun pH ve anaerobik koşulların sağlanması için serum şişelerine ya $TiCl_2$ eklenmiş ya da şişelerdeki tepe gazı %25 CO_2 ve %75 N_2 'lik gaz karışımıyla 3-4 dakika uçurulmuştur. Daha sonra $35^{\circ}C$ 'da inkübe edilen serum şişelerinin toplam gaz üretimleri günlük olarak ölçülmüştür. Deneysel çalışmanın istatistiksel güvenilirliğini belirlemek üzere her derişim ikili (duplicate) olarak çalışılmıştır. Halojenli bileşikler için gerçekleştirilen ATA deneylerinde uygulanan farklı prosedürler aşağıdaki bölümlerde ayrıntılı olarak verilmiştir.

3.1.1. TCAA, CAA ve 2,4-D için gerçekleştirilen ATA deneyleri

TCAA, CAA ve 2,4-D için gerçekleştirilen ATA deneylerinde, serum şişelerine detayları Tablo 3'de verilen karışımlar ve substrat olarak asetik asit eklenmiştir. Serum şişelerindeki asetik asit derişimi, gaz üretimi baz alınarak yapılan günlük eklemelerle 1050 mg/L seviyesinde sabit tutulmuştur. Kontrol amacıyla, 1050 mg/L asetik asit içeren ancak test bileşiklerinden herhangi birini içermeyen serum şişeleri (kontrol şişeleri) de kullanılmıştır. Anaerobik koşulların sağlanmasından sonra, serum şişelerinin toplam gaz üretimleri günlük olarak ölçülmüştür. Günlük gaz üretimi 7-8 gün arka arkaya yaklaşık aynı değeri verince bileşikler değişik seyreltiler halinde şişelere enjekte edilmiştir: TCAA için 10, 50, 100, 125, 175, 250 ve 500 mg/L; CAA için 10, 50, 70, 80, 100, 500 ve 750 mg/L; 2,4-D (1.set, düşük derişimler) için 5, 10, 25, 50 ve 100 mg/L; ve 2,4-D (2.set, yüksek derişimler) için 77,8, 140, 233,3, 300 ve 420 mg/L. Deney sonuna kadar, günlük gaz ölçümüne devam edilmiştir.

Tablo 3. TCAA, CAA ve 2,4-D için gerçekleştirilen ATA deneylerindeki serum şişelerine eklenen karışımın özellikleri

Bileşimin İsmi	Çamur Miktarı (mL)	5 kat Konsantre Besiyer Çözelti Miktarı (mL)	Toplam Hacim (mL)	Şişedeki UAKM* Değeri (mg/L)
TCAA	40	10	50	9408±181
CAA	40	10	50	9408±181
2,4-D (1. set)	40	10	50	6756±232
2,4-D (2. set)	10	10	50	6210±127

* UAKM : Uçucu Askıda Katı Madde

3.1.2. Lindan ve dieldrin için gerçekleştirilen ATA deneyleri

Bu bölümde, kültür ekimi (aşılama) sonrası şişelerdeki kültürün UAKM (Uçucu Askıda Katı Madde) ve AKM (Askıda Katı Madde) derişimlerinin sırasıyla 4355±276 ve 9185±645 mg/L olduğu hesaplanmıştır. Şişelere birincil karbon kaynağı olarak 5000 mg/L kalsiyum asetat eklenmiştir. Düşük çözünürlükteki dieldrin ve lindan (25° C'da dieldrin ve lindanın sudaki çözünürlükleri sırasıyla, 0,186 ve 7,8 mg/L) etanolde çözünerek stok solüsyonları hazırlanmış ve bu solüsyonlardan serum şişelerine 1, 10 ve 30 mg/L dozlarında enjekte edilmiştir. 1, 10 ve 30 mg/L lindan veya dieldrin içeren şişelerdeki etanol derişiminin sırasıyla 160, 1600 ve 4800 mg/L'ye denk olduğu hesaplanmıştır. Dieldrin ve lindanın anaerobik kültür üzerindeki toksik etkilerini belirlemek üzere test serum şişelerinin yanı sıra beş farklı kontrol serum şişesi de hazırlanmıştır. Deneyde kullanılan şişeler ve içerikleri Tablo 4'de gösterilmektedir.

Tablo 4. Dieldrin ve lindan için gerçekleştirilen ATA deneylerindeki serum şişelerine eklenen karışımın özellikleri

	BÇ*	Karışık Anaerobik Kültür	Asetat	Etanol	Lindan veya Dieldrin
Şahit	+	-	-	-	-
Kültür Kontrol	+	+	-	-	-
Asetat Kontrol	+	+	+	-	-
Etanol Kontrol	+	+	-	+	-
Etanol+Asetat Kontrol	+	+	+	+	-
Etanol+Lindan veya Dieldrin	+	+	-	+	+
Etanol+Asetat+ Lindan veya Dieldrin	+	+	+	+	+

* BÇ: Besiyer Çözelti

Her bir lindan ve dieldrin derişimi için, etanol ve etanol+asetat kontrol şişeleri hazırlanmıştır. Bu kontrol şişeleri, lindan ya da dieldrin içermemekte, sadece paralelindeki test şişesine denk gelecek miktarda etanol ve etanol+asetat içermektedir. Kontrol şişelerinin kullanılmasındaki amaç 1) besiyer çözelti, kültür, etanol, asetat ve etanol+asetatın toplam gaz üretimine etkilerini ayrı ayrı gözlemlemek, 2) asetat, etanol ve etanol+asetatın varsa toksik etkilerini araştırmaktır. Gerekli tüm bileşiklerin (Tablo 4) eklenmesinden sonra, şişelerdeki toplam gaz üretimi günlük olarak deney sonuna kadar ölçülmüştür. Tüm test ve kontrol şişeleri ikili olarak çalışılmıştır.

3.1.3. TCAA, CAA ve 3-CP için *Methanosarcina* kültürü ile gerçekleştirilen ATA deneyleri

TCAA, CAA ve 3-CP için gerçekleştirilen ATA deneylerinde, bu halojenli bileşiklerin iki farklı kültür üzerindeki toksik etkileri araştırılmıştır. Bu amaçla, her üç bileşik için de iki deney seti oluşturulmuş, 1. deney setindeki serum şişelerine Ankara Atıksu Arıtma Tesisi Çamur Çürütücülerinden alınan karışık anaerobik kültür; 2. deney setindeki serum şişelerine ise karışık anaerobik kültür ve laboratuvarında üretilen *Metanosarcina* kültürü (1:1), şişelerdeki UAKM derişimi yaklaşık 5000 mg/L olacak şekilde ekilmiştir. *Metanosarcina* kültürü, 35 °C'daki sıcak odada kurulan tam karıştırmalı pH-stat (CSTR) reaktöründe üretilmiştir. pH-stat'ın çalışma prensibi pH kontrollör ve reaktör içine daldırılan pH probu sayesinde pH'ın belirli bir değerde sabit tutulmasına dayanmaktadır. *Methanosarcina* kültürünü oluşturmak için, pH-stat'ın pH değeri $6,8 \pm 0,2$ 'e ayarlanmış ve anaerobik koşulların sağlandığı reaktöre karışık anaerobik kültür ekimi yapılmıştır. Substrat olarak asetik asit çözeltisi kullanılmıştır. Reaktördeki kültürün substratı tükettiği koşullarda, pH yükselmektedir. pH değerinin 6,8'i geçtiği koşullarda, pH kontrollörü peristaltik besin pompasına sinyal göndermekte ve 1 saniye süresinde belirli miktarda asetik asit çözeltisinin reaktöre verilmesi sağlanarak pH'ın düşmesi ve reaktör pH değerinin $6,8 \pm 0,2$ 'de sabit tutulması sağlanmaktadır (Demirer ve Speece, 1999).

Kültür ekiminden sonra, ATA deneyleri iki aşamada yürütülmüştür. İlk aşamada, kültürlerin kalsiyum asetata alıştırılması (aklimasyon) amacıyla, serum şişelerine substrat olarak 5000 mg/L kalsiyum asetat eklenmiştir (Tablo 3). Şişelerdeki günlük gaz üretimi düzenli olarak ölçülmüş ve kümülatif gaz üretimi sabitlendikten sonra, ikinci aşama olarak, bileşikler her iki deney setindeki şişelere değişik seyreltiler halinde enjekte edilmiştir: TCAA için 50, 100, 150 ve 200 mg/L; CAA için 50, 100, 150, ve 200 mg/L; 3-CP için 10, 20, 40, 80, 150 ve 200 mg/L. Yine aynı şekilde, primer karbon kaynağı olarak 5000 mg/L kalsiyum asetat şişelere eklenmiş ve deney sonuna kadar şişelerdeki günlük gaz üretimi ölçülmüştür. Kontrol amacıyla, sadece kalsiyum asetat içeren; ve kalsiyum asetat ve test bileşiklerinden herhangi birini içermeyen kontrol serum şişeleri (kontrol şişeleri) de kullanılmıştır. Tablo 5'de TCAA,

CAA ve 3-CP için farklı kültürler kullanılarak gerçekleştirilen 2 setlik ATA deneylerindeki serum şişelerine eklenen karışımlar gösterilmektedir.

Tablo 5. TCAA, CAA ve 3-CP için gerçekleştirilen 2 setlik ATA deneylerindeki serum şişelerine eklenen karışımlar

ATA Deneyleri	Serum Şişesi	Eklenen Bileşikler					
		İlk Aşama		İkinci Aşama			
		Asetat	BÇ*	Asetat	TCAA	CAA	3-CP
1. Set ATA Deneyi (Karışık Anaerobik Kültür)	Kültür Kontrol	-	-	-	-	-	-
	Asetat Kontrol	+	+	+	-	-	-
	TCAA	+	+	+	+	-	-
	CAA	+	+	+	-	+	-
	3-CP	+	+	+	-	-	+
2. Set ATA Deneyi (Karışık Anaerobik Kültür+ <i>Methanosarcina</i> Kültürü)	Kültür Kontrol	-	+	-	-	-	-
	Asetat Kontrol	+	+	+	-	-	-
	TCAA	+	+	+	+	-	-
	CAA	+	+	+	-	+	-
	3-CP	+	+	+	-	-	+

* BÇ: Besiyer Çözelti

3.2. Mikrobiyolojik Alıştırma Deneyleri

TCAA, CAA ve 2,4-D ATA deneyleri sonuçlarına dayanılarak tasarlanan mikrobiyolojik alıştırma deneylerinin amacı anaerobik kültürlerin çalışılan halojenli bileşiklere hangi düzeyde alıştırmaları gerektiğinin ve bu maddelerin sürekli dozlama ile anaerobik kültürler üzerinde neden oldukları inhibisyon düzeylerinin belirlenmesidir. Bu bileşikler için gerçekleştirilecek sürekli anaerobik reaktör deneylerinde uygulanması planlanan yükleme hızları da, mikrobiyolojik alıştırma deneyleri sonuçlarına göre seçilmiştir.

Mikrobiyolojik alıştırma deneyleri için Demirer ve Speece'in (1998) geliştirdiği yöntem kullanılmıştır. Yine serum şişelerinde gerçekleştirilen bu mikrobiyel alıştırma deneyleri sonucu, anaerobik kültürlerin en kısa sürede en az inhibisyona maruz kalacak biçimde mono- ve trikloro asetik aside alışmaları sağlanmaya çalışılmıştır.

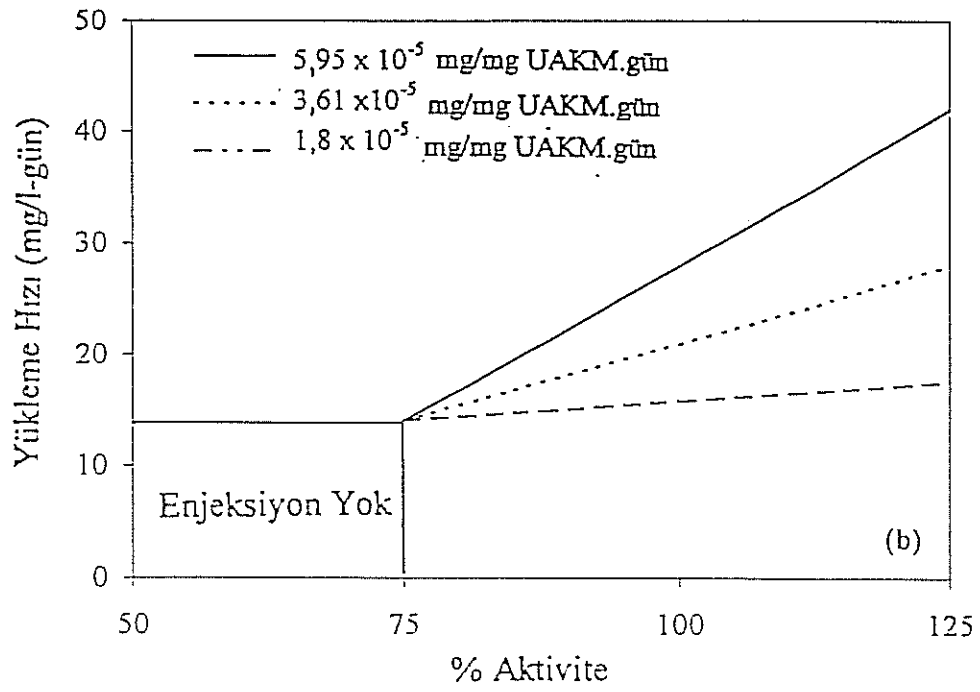
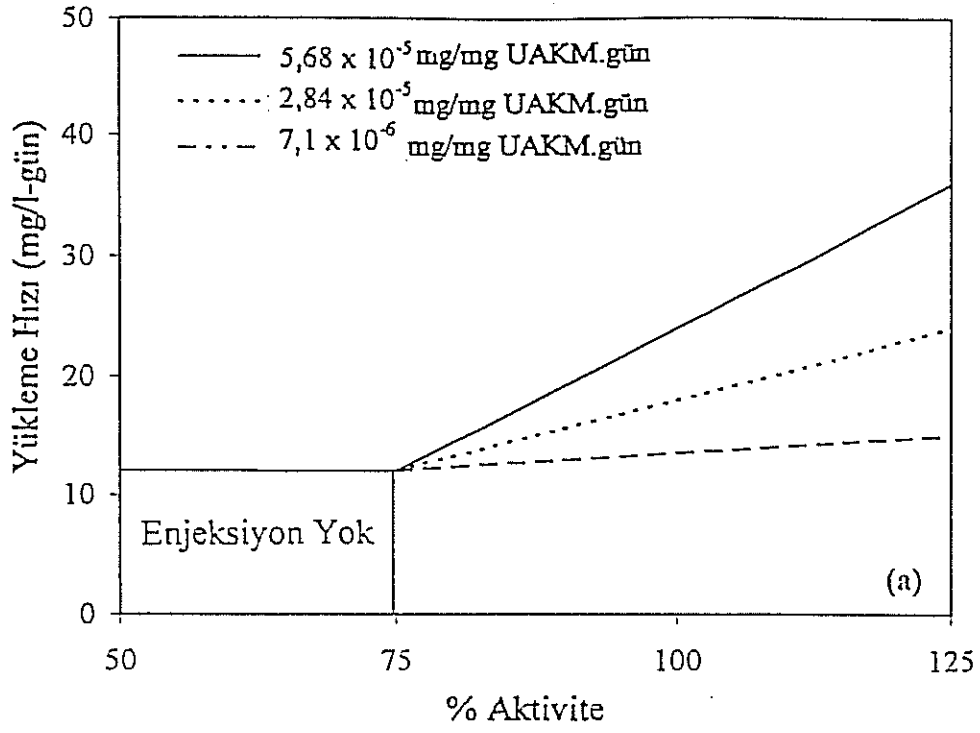
Mikrobiyolojik alıştırma deneyleri TCAA, CAA için yapılan ATA deneyleri sonuçları ve belirlenen IC₅₀ değerleri baz alınarak gerçekleştirilmiştir. 2,4-D bileşiğinin 420 mg/L gibi yüksek bir derişimde bile anaerobik kültüre önemli bir toksik etkisi gözlenmediğinden, mikrobiyolojik alıştırma deneyleri bu bileşik için gerçekleştirilmemiştir.

Bu deneylerde şişelere enjekte edilecek miktarı belirlemek için bir strateji uygulanmıştır. Şekil 1'de TCAA ve CAA için verilen bu stratejiye göre; belirlenmiş olan üç ayrı yükleme hızına denk gelen bileşik derişimleri, şişelerdeki gaz üretimine (% aktivite) bağılı olarak şişelere hergün enjekte edilmiştir. Günlük gaz üretimi, bileşik eklenmeden önceki gaz üretiminin %75'inin altına düştüğü koşullarda bileşik eklenmemiştir. Bu strateji 60 gün sürdürülmüş, daha sonra halojenli bileşik eklemesi durdurularak, şişelerdeki gaz üretim performansı izlenmiştir.

Bu deneyler de, hazırlanış ayrıntıları TCAA ve CAA için yapılan ATA deneylerinde verilen serum şişelerinde gerçekleştirilmiştir. TCAA ve CAA deneylerinde kullanılan serum şişelerinde sırasıyla 6756±232 mg/L ve 9408±181 mg/L'lik biyokütle (UAKM) derişimleri sağlanmıştır. Çalışılan her yükleme hızı ikili olarak çalışılmıştır.

3.3. Sürekli Reaktör Deneyleri

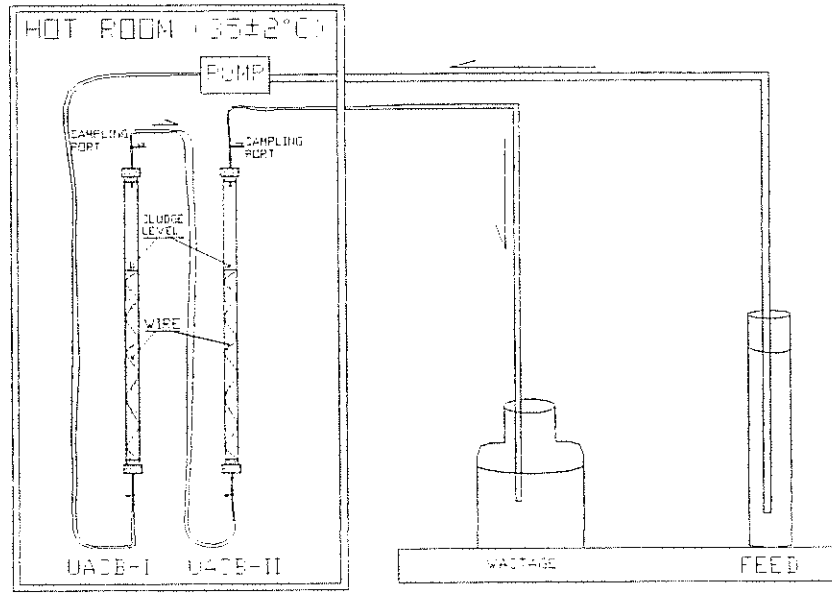
Bu bölümde, TCAA, 2,4-D, lindan ve dieldrinin tek ve iki aşamalı Yukarı Akışlı Çamur Yataklı Anaerobik (YAÇYA) reaktörler üzerindeki toksik etkileri, inhibisyona neden olmadan uygulanabilen maksimum bileşik yükleme hızları, ve dieldrin ve 2,4-D'in giderimi araştırılmıştır. Bu amaçla, her bir bileşik için iki aşamalı YAÇYA reaktörleri İstanbul Tekel Paşabahçe Atıksu Arıtma Tesislerindeki YAÇYA reaktörlerinden alınan anaerobik granül çamur kullanılarak çalıştırılmıştır.



Şekil 1. Mikrobiyolojik alıştırma deneyinde şişelere enjekte edilecek miktarı belirleme stratejisi; a) TCAA için, b) CAA için

3.3.1. TCAA ve 2,4-D için gerçekleştirilen YAÇYA reaktör deneyleri

Bu bölümde kullanılan düzenek Şekil 2'de gösterilmektedir. YAÇYA reaktörleri 2,5 cm iç çapında cam kolonlardan oluşmaktadır. Reaktörlerle ilgili ayrıntılı bilgi Tablo 5'de gösterilmektedir. Reaktör içine üretilen gazın akışını kolaylaştırmak ve granül çamurun yükselmesini engellemek için 1,5 mm² kesik alanlı spiral şeklinde tel yerleştirilmiştir. Kolon giriş ve çıkışları şişe mantarıyla



Şekil 2. TCAA ve 2,4-D için hazırlanan YAÇYA reaktör düzeni

kapatılmıştır. Mantar ve teller bileşiklerin adsorplanmasını engellemek üzere teflon bantlarla sarılmıştır. Birincil karbon kaynağı olarak uygulanan asetik asit çözeltisi YAÇYA reaktörlerine deney süresince verilmiştir. Bu çözelti 1 L besiyer çözeltide 0,95 mL asetik asit eklenerek hazırlanmıştır (1000 mg/L giriş asetik asit derişimi). TCAA ve 2,4-D'in sisteme verilmesi ise bu maddelerin sırasıyla stok solüsyondan enjekte edilerek ve katı fazdaki madde çözdürülerek asetik asit çözeltisine eklenmesiyle sağlanmıştır.

Deney süresince reaktörler 35±2⁰C'da çalıştırılmıştır. Reaktörlerin performanslarını takip etmek için KOİ (Kimyasal Oksijen İhtiyacı), pH, UYA (Uçucu Yağ Asidi, HAC bazında) ve alkalinite (CaCO₃ bazında) deneyleri yapılmıştır. Bunun yanında, 2,4-D ölçümleri HPLC kullanılarak yapılmıştır.

Tablo 6. TCAA ve 2,4-D YAÇYA reaktörlerinin özellikleri

	2,4-D		TCAA	
	İlk Aşama	İkinci Aşama	İlk Aşama	İkinci Aşama
Yükseklik (cm)	72	71,5	72,5	71,5
Çamur Yüksekliği (cm)	43,5	52,5	40	50
Toplam Hacim (mL)	349,43	346,97	351,88	346,97
Efektif Hacim (mL)	209,95	253,71	193,00	241,44
TUM (g/L)*	436,55	312,04	436,55	312,04
HBS (saat)*	5,6	6,77	4,63	5,79

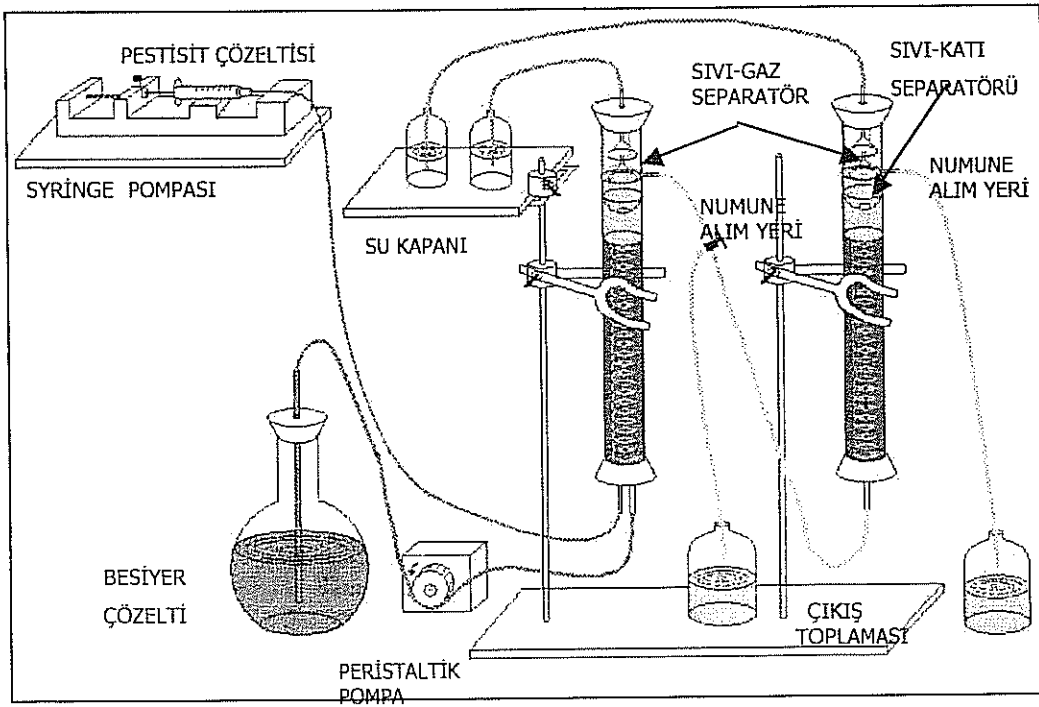
* HBS: Hidrolik Bekleme Süresi, TUM: Toplam Uçucu Madde

3.3.2. Lindan ve dieldrin için gerçekleştirilen YAÇYA reaktör deneyleri

Deneyde kullanılan reaktörler 68 cm yükseklikte ve 3,4 cm iç çapında plexglass silindir kolonlardan oluşmaktadır. Yukarıda anlatılan düzeneden farklı olarak reaktör içine granül kaybını önlemek ve oluşan gazın akışını kolaylaştırmak için sıvı-katı ve sıvı-gaz separatörleri yerleştirilmiştir (Şekil 3). Oksijenin reaktörlere girişini engellemek için oluşan gaz su kapanlarına yönlendirilmiştir. Düzenedeki ilk YAÇYA reaktörü ikinci reaktöre 4,8 mm iç çapındaki teflon hortumla bağlanmıştır. Her bir YAÇYA reaktöründeki çamur hacminin 400 mL, çamur miktarının ise yaklaşık $26,4 \pm 3,7$ gr olduğu belirlenmiştir. Reaktörler $35 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 'da 153 gün boyunca çalıştırılmıştır. Deney süresince etanolla hazırlanmış stok pestisit çözeltisi (ya da etanol çözeltisi) ve besiyer çözelti ilk YAÇYA reaktörlerine sürekli olarak pompalanmıştır.

YAÇYA reaktör deneylerinde anaerobik kültürü etanole ve pestisitlere alıştırmak için şu şekilde bir strateji uygulanmıştır: Reaktör performansına bakılarak ilk 40 gün boyunca artan dozlarda etanol yüklenmiştir. Yaklaşık 40 gün sonunda ulaşılan etanol derişimi sabit tutularak pestisit yüklenmeye başlanmıştır. Pestisit artışı reaktör performansları dikkate alınarak gerçekleştirilmiştir. Reaktörler herhangi bir inhibisyona maruz kalmadan maksimum pestisit dozuna alıştırdıktan sonra pestisit giriş derişimi

(pestisit çözünürlüğüne eşit; dieldrin için yaklaşık 0,2 mg/L; lindan için 7,8 mg/L) sabit olacak şekilde pestisit yükleme hızı artırılarak işleme devam edilmiştir. Bu sayede, minimum hidrolik bekleme süresinde uygulanabilecek maksimum pestisit yükleme hızının belirlenmesi amaçlanmıştır. Reaktörlerin performanslarını izlemek için KOİ, pH, UYA ve alkalinite deneyleri yapılmıştır. Anaerobik reaktörlerde optimum işletme koşullarının oluşması için pH ve alkalinite değerlerinin sırasıyla 6,5-8,2 ve 1000-5000 mg/L arasında, UYA değerinin ise 500 mg/L'nin altında olması gerektiği bilinmektedir. Buna göre, giriş etanol ve pestisit derişimleri ancak optimum işletme koşulları sağlandığı ve KOİ artırım yüzdesi %70'i aştığı koşullarda artırılmıştır.



Şekil 3. Lindan ve dieldrin için hazırlanan YAÇYA reaktör düzeneği

Diieldrin çıkış derişimleri HPLC ile ölçülmüştür. HPLC ile ölçülebilen minimum lindan dozu (>1mg/L), deney amacı kapsamında yeterince düşük olmadığından lindan çıkış derişimleri ölçülmemiştir.

3.3.2.1. Biyosorplama Mekanizmasının Dieldrin Giderimine Etkisinin Araştırılması

Atıksu arıtma tesislerinde toksik bileşiklerin gideriminde başlıca üç mekanizmanın etkili olduğu bilinmektedir; uçuculuk (volatilizasyon), biyosorplama ve biyodegradasyon. Genellikle, giderim bu üç mekanizmanın kombinasyonu ile oluşur (Govind ve diğerleri, 1991). Bu bölümde, dieldrinin YAÇYA reaktörlerindeki gideriminde biyodegradasyonun etkisini anlamak için öncelikle volatilizasyon ve biyosorplamanın etkileri araştırılmıştır. Daha önceden yapılan teorik işlemler sonucunda dieldrinin gideriminde volatilizasyonun etkin bir mekanizma olmadığı anlaşılmış ve ilgili sonuçlar Ek 2'de gösterilmiştir.

Dieldrinin YAÇYA reaktörlerinde gideriminde biyosorplama mekanizmasının etkisini araştırmak üzere bir ek deney yapılmış ve anaerobik granül çamur için dieldrinin biyosorplama katsayısı (K_{BK}) deneysel olarak hesaplanmıştır. Bir kimyasalın biyosorplanma eğilimi K_{BK} ile ifade edilebilir. Başka bir deyişle, K_{BK} bir sistemde gram biyokütle başına biyosorplanan kimyasal miktarının çözeltideki (çözünürlük dengesindeki) kimyasal miktarına oranıdır (Lyman, 1990).

$$K_{BK} = \frac{\mu\text{g biyosorplanan madde/g biyokütle (UAKM)}}{\mu\text{g/mL çözelti}} \quad (\text{Denklem 1})$$

Granül çamura biyosorplanan dieldrin miktarını araştırmak için, Susarla ve diğerleri (1998), Farherpure ve diğerleri (1988) ve Mikesell ve Boyd (1985) tarafından önerilen ekstraksiyon metodları modifiye edilerek uygulanmıştır.

Deney, 65:35 oranında besiyer çözelti ile seyreltilen $1,7 \pm 0,3$ g kuru ağırlıktaki anaerobik granül çamurla (daha önceden kullanılmamış) 40 mL'lik kapaklı cam santrifüj tüplerinde gerçekleştirilmiştir. İkili (duplicate) olarak çalışılan bu tüplere, etanolde hazırlanan dieldrin stok çözeltisinden 0,135 mg dieldrin (10,4 mg/L) enjekte edilmiştir. Degradasyon olasılığını araştırmak için aynı miktarda çamur ve dieldrin içeren iki kontrol tüpü hazırlanmış ve daha sonrasında oluşan gazı ölçebilmek için bu tüpler plastik kapaklarla kapatılmıştır. Bunun yanında, abiyotik transformasyonu inceleyebilmek için sadece dieldrin içeren bir kontrol tüpü (şahit) de hazırlanmıştır.

Tüm santrifüj tüpleri karıştırıcıda 160 rpm ve $35\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ 'da 24 saat süreyle karıştırılmıştır. 24 saat karıştırma süresi olarak seçilmiştir, çünkü literatürde biyosorplamanın hızlı bir proses olduğu ve 24 saatlik kontak süresinden daha kısa bir zamanda denge koşullarının sağlanacağı belirtilmiştir (Bell ve Tzesos, 1987; Tzesos ve Bell, 1989; Kennedy ve diğerleri, 1992). Buna ek olarak, Santana-Casiano ve diğerleri (1992) de dieldrin için gerçekleştirdikleri adsorplama ve desorplama deneylerinde kontak süresi olarak 24 saati kullanmışlardır.

24 saat sonunda, tüpler karıştırıcıdan çıkartılmıştır. 24 saat sonundaki gaz ölçümü sonucunda, kontrol tüplerinde gaz üretimine raslanmamış, bu nedenle, 24 saat içinde mikrobiyel aktivitenin henüz gerçekleşmediği sonucuna varılmıştır. Diğer tüplere modifiye edilmiş ekstraksiyon metodu aşağıda belirtildiği şekilde uygulanmıştır:

- Tüm tüpler, çamur ve sıvıyı birbirinden ayırmak için 4000 rpm'de 80 dakika santrifüj edilmiştir.

Sıvıdaki dieldrin miktarını belirlemek için;

- Santrifüj sonrası, granül çamurdan ayrılan sıvı temiz santrifüj tüplerine boşaltılmıştır.
- Varsa, kristalize olmuş dieldrini çözebilmek için çözelti hacminin iki katı kadar etanol bu tüplere eklenmiştir.
- Etanol-sıvı karışımı 4000 rpm'de 40 dakika santrifüj edilmiştir.
- Santrifüj sonunda sıvıdaki dieldrin miktarı HPLC ile ölçülmüştür.

Granül çamura biyosorplanan dieldrin miktarını belirlemek için;

- Çamur topaklarının (daha önceden sıvıdan ayrılmış olan) bulunduğu santrifüj tüplerine 10 mL etanol eklenmiştir.
- Çamur-etanol karışımı 160 rpm'de 2 saat karıştırılmıştır (Böylelikle, çamura biyosorplanan dieldrinin etanolde çözünmesi sağlanmıştır).
- Santrifüj tüpleri daha sonra 4000 rpm'de 80 dakika santrifüj edilmiştir.
- Santrifüj sonunda, çamurdan ayrılan sıvıdaki dieldrin miktarı HPLC ile ölçülmüştür.

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

4.1. ATA deneyi sonuçları

4.1.1. TCAA, CAA ve 2,4-D için karışık anaerobik kültür ile gerçekleştirilen ATA deneyi sonuçları

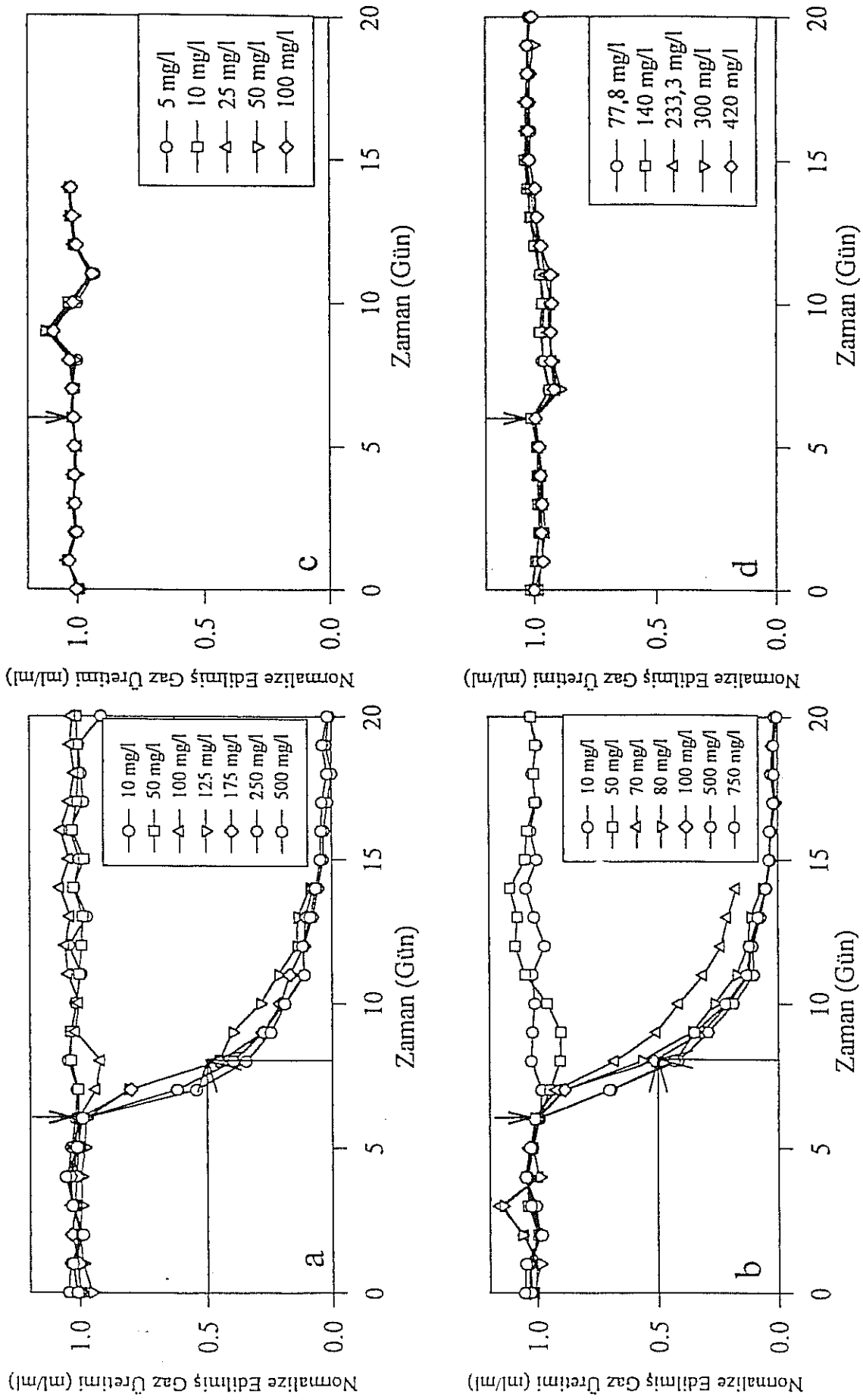
Her üç halojenli bileşiğin kontrol şişelerine göre normalize edilmiş ATA deneyi sonuçları Şekil 4'de gösterilmektedir. Şekil 4a'dan da görülebileceği gibi 100 mg/L'den düşük TCAA derişimleri anaerobik kültür üzerinde bir inhibisyona yol açmamıştır. Ancak, 125 mg/L ve üzerindeki derişimlerde gaz üretiminde önemli düşüşler gözlenmiştir. 2 gün içinde gaz üretimindeki %50 düşüş olarak tanımlanan IC_{50} , TCAA için 125 mg/L olarak bulunmuştur.

CAA için yapılan ATA deney sonuçlarına göre (Şekil 4b) 70 mg/L'nin altındaki CAA derişimleri anaerobik kültüre önemli bir toksik etki yapmazken, 70 mg/L ve daha yüksek derişimler gaz üretiminde ani düşmelere yol açmıştır. CAA için IC_{50} değeri 100 mg/L olarak hesaplanmıştır.

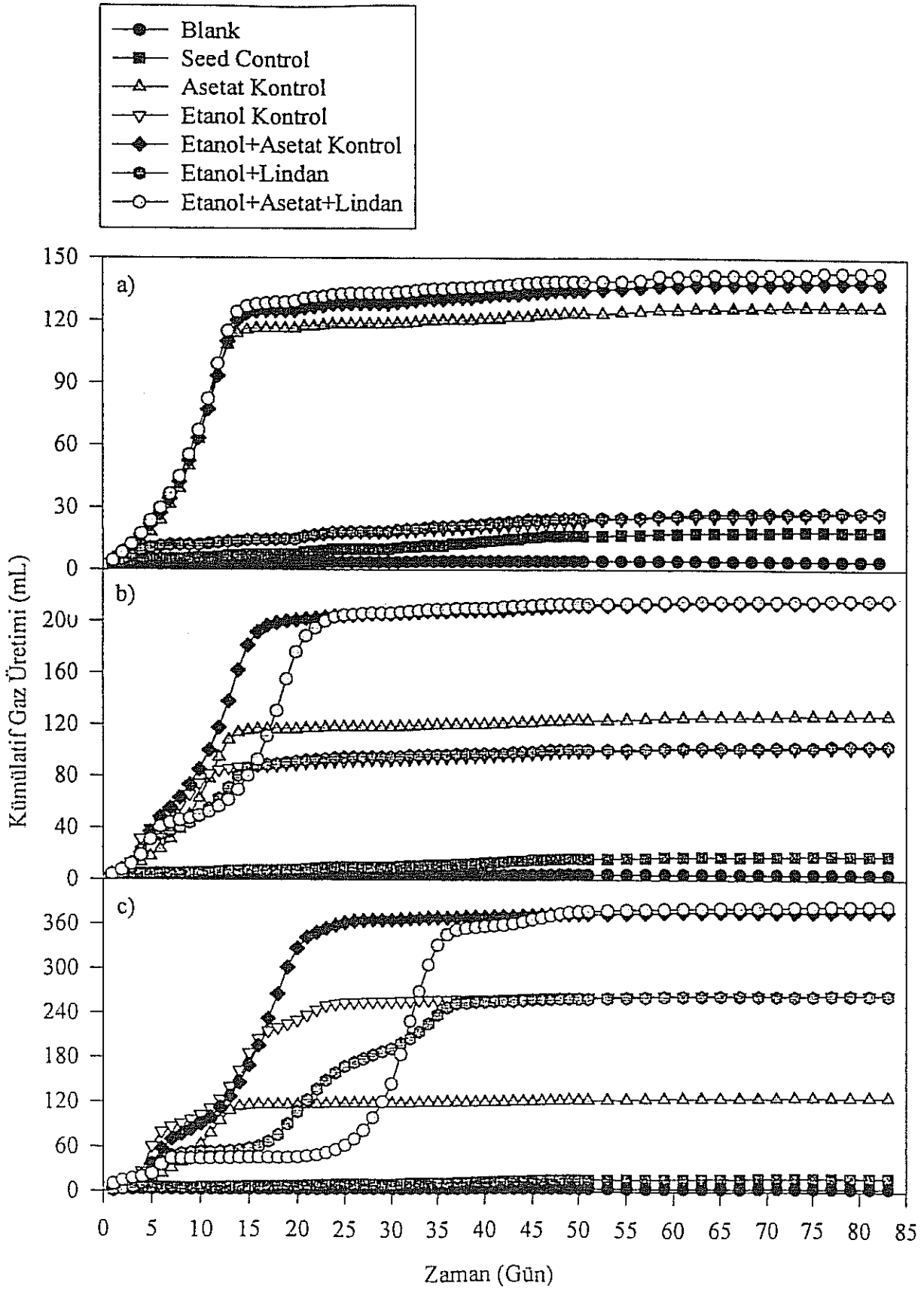
2,4-D için hazırlanan ilk ATA deney setinde (Şekil 4c) uygulanan derişimler için herhangi bir inhibisyon gözlenmediğinden, ikinci bir ATA deneyi yapılmıştır (Şekil 4d). Diğer bir deyişle, birinci sette düşük derişimler çalışılmış, bu derişimlerin anaerobik kültür üzerinde herhangi bir toksik etkisi olmadığı görülünce daha yüksek derişimler ikinci sette denenmiştir. Ancak Şekil 4c ve d'de de görüldüğü üzere 2,4-D, 420 mg/L'ye kadar anaerobik kültür üzerinde herhangi bir inhibisyona yol açmamıştır.

4.1.2. Lindan ve Dieldrin için karışık anaerobik kültür ile gerçekleştirilen ATA deneyi sonuçları

Lindan ve dieldrin için gerçekleştirilen ATA deneylerinin sonuçları sırasıyla Şekil 5 ve 6'da gösterilmektedir. 1, 10 ve 30 mg/L pestisit derişimi içeren test şişelerinin ve bunlara denk gelen kontrol şişelerinin kümülatif gaz üretimleri sırasıyla Şekil 5 (veya Şekil 6) a, b ve c'de gösterilmektedir.



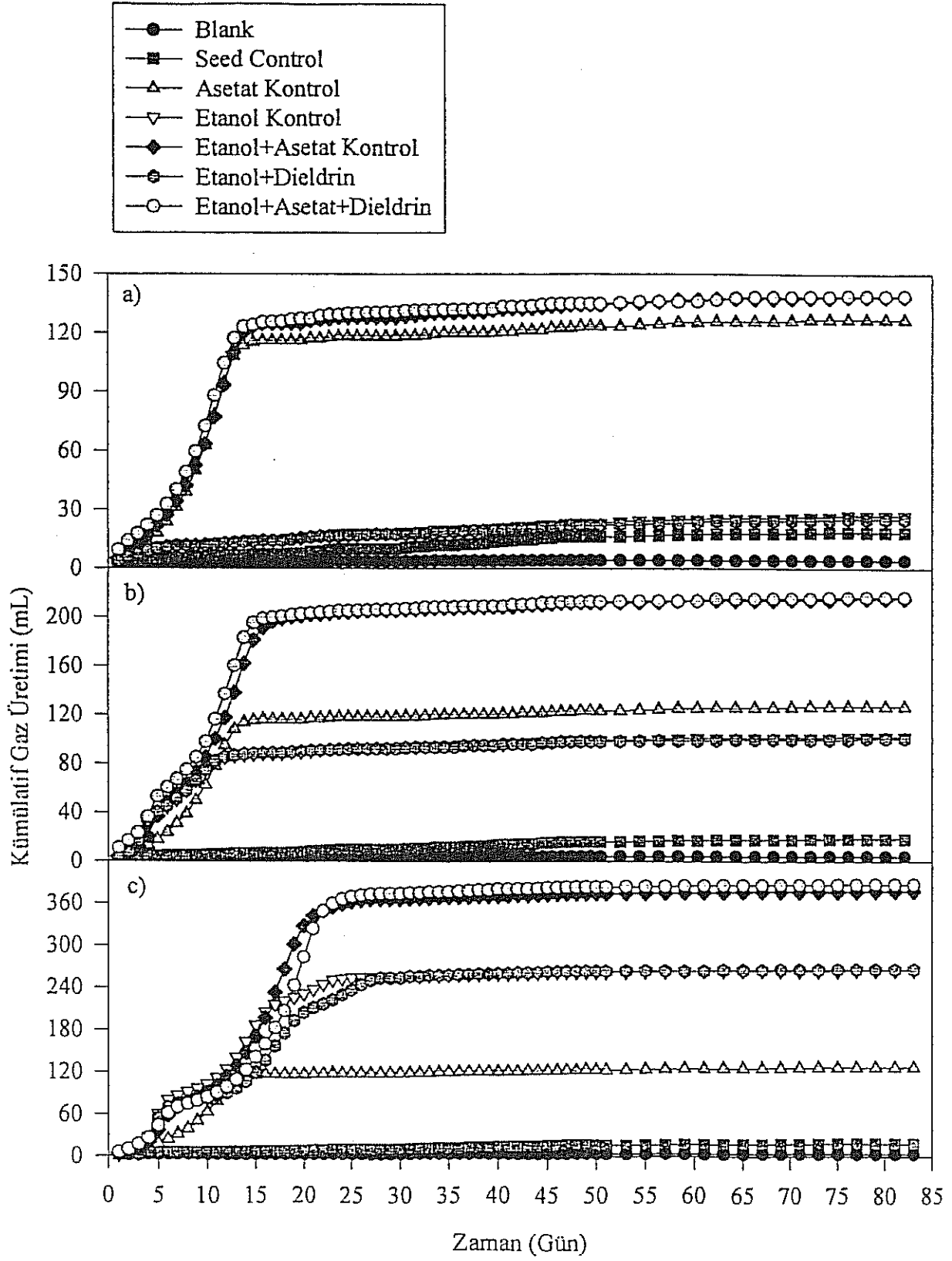
Şekil 4. ATA deneylerinin kontrol şişelerine göre normalize edilmiş sonuçları, a) TCAA, b) CAA, c) 2,4-D (düşük derişimler), d) 2,4-D (yüksek derişimler)



Şekil 5. a) 1 mg/L, b) 10 mg/L, c) 30 mg/L lindan derişimleri için gerçekleştirilen ATA deney sonuçları

Şekil 5a'dan da görüldüğü gibi, 1 mg/L linden enjekte edilen test şişelerinde paralelinde çalıştırılan kontrol şişelerine denk bir kümülatif gaz üretim eğrisi gözlenmiştir. Dolayısıyla, 1 mg/L lindenin daha önceden mikrobiyel alıştırmaya (adaptasyon) tabii tutulmamış karışık anaerobik kültürü negatif olarak etkilemediği anlaşılmıştır. Fakat, 10 ve 30 mg/L lindenin anaerobik kültürü inhibe ettiği saptanmıştır (Şekil 5b ve c). 10 mg/L linden enjekte edilen test şişelerinin kümülatif gaz üretim eğrilerinde paralelinde çalıştırılan kontrol şişelerine göre bir düşüş kaydedilmiştir (Şekil 5b). 30 mg/L linden enjekte edilen test şişelerinin kümülatif gaz üretim eğrilerinde ise düşüşün yanı sıra gaz üretiminin bir süre durduğu gözlenmiştir (Şekil 5c). Örneğin, etanol+linden ve etanol+asetat+linden test şişelerinde sırasıyla 9 ve 16 gün boyunca gaz üretilmediği kaydedilmiştir (Şekil 5c). Bu durum, inhibisyon derecesinin linden derişimi ile paralel olarak arttığını doğrulamaktadır. 10 ve 30 mg/L linden dozlarında inhibe olan anaerobik kültürün daha sonrasında iyileşme gösterdiği ve bu iyileşme sürecinin linden derişimine paralel olarak arttığı gözlenmiştir. Örneğin, 10 ve 30 mg/L linden enjekte edilen etanol+linden test şişelerindeki anaerobik kültürün iyileşme süreçlerinin sırasıyla 16 ve 37 gün olduğu belirlenmiştir (Şekil 5b, c). Aynı şekilde, 10 ve 30 mg/L linden enjekte edilen etanol+asetat+linden test şişelerindeki anaerobik kültürün inhibisyon etkisinden sırasıyla 24 ve 47 gün içinde kurtulduğu gözlenmiştir (Şekil 5b, c). Bu sonuçlara ek olarak, asetatin birincil karbon kaynağı olarak uygulandığı test şişelerinde gaz üretiminin durması sonrasında daha hızlı bir iyileşme eğilimi gözlenmiştir (Şekil 5c).

Üç farklı dieldrin derişiminin (1, 10 ve 30 mg/L) daha önceden dieldrine alıştırmamış karışık anaerobik kültüre etkisi kümülatif gaz üretimleri esas alınarak değerlendirilmiştir (sırasıyla Şekil 6a, b ve c). Şekil 6a ve b'de görüldüğü gibi, 1 ve 10 mg/L dieldrin enjekte edilen test şişelerinde, paralelinde çalıştırılan kontrol şişelerine denk bir kümülatif gaz üretim eğrisi gözlenmiştir. Sonuç olarak, 1 ve 10 mg/L dieldrinin anaerobik kültür üzerinde negatif bir etkisi olmadığı anlaşılmıştır. Fakat, 30 mg/L dieldrinin anaerobik kültürü inhibe ettiği ve bu derişimde test şişelerinde gaz üretiminin düştüğü gözlenmiştir (Şekil 6c).



Şekil 6. a) 1 mg/L, b) 10 mg/L, c) 30 mg/L dieldrin derişimleri için gerçekleştirilen ATA deney sonuçları

Bunun yanında, etanol+dieltrin test şişelerinin etanol+asetat+dieltrin test şişelerine oranla 30 mg/L dieltrinden daha fazla etkilendiği gözlenmiştir (Şekil 6c). Bu durumun, etanol+dieltrin test şişelerinde birincil karbon kağınağı olarak asetatin kullanılmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Her iki pestisidin anaerobik kültür üzerine etkisi karşılaştırıldığında lindanın dieltrine göre daha toksik olduğu anlaşılmıştır. Bu sonuç literatürdeki bulgularla paralellik göstermektedir (Sittig, 1985; Battersby ve Wilson, 1989). Sittig (1985) lindanın dieltrin ve DDT'ye göre daha toksik olduğunu belirtmiştir. Battersby ve Wilson (1989) da dieltrin ve lindanın kesikli reaktörlerde anaerobik çürütücünden elde edilen karışık kültürle artılabilirliğini incelemiş ve lindanın anaerobik kültürü inhibe ederken, dieltrinin sadece gaz üretimini biraz etkilediği ve reaktörde kaldığını bulmuşlardır. Bu çalışmada, 10 mg/L dieltrinin anaerobik kültürü inhibe etmediği, fakat, aynı dozda lindanın test şişelerindeki gaz üretiminde belirgin düşüşlere neden olduğu bulunmuştur (Şekil 5b ve 6b). Aynı şekilde 30 mg/L dieltrin, anaerobik kültürü biraz etkilemiş, fakat aynı dozda linden gaz üretiminin belirli sürelerde tamamiyle durmasına yol açmıştır (Şekil 5c ve 6c). Bunun yanında, linden uygulanan anaerobik kültürün iyileşme sürecinin dieltrin uygulananlarınkine göre daha uzun sürdüğü belirlenmiştir (Şekil 5c ve 6c).

4.1.3. TCAA, CAA ve 3-CP için karışık anaerobik ve *Methanosarcina* kültürleri ile gerçekleştirilen ATA deneyi sonuçları

Bu bölümde üç farklı halojenli bileşiğin (TCAA, CAA ve 3-CP) iki farklı anaerobik kültür (karışık anaerobik kültür ile karışık anaerobik ve *Methanosarcina* kültürleri) üzerindeki toksik etkileri belirlenmiş ve birbirleri ile karşılaştırılmıştır (Bölüm 3.1.3). Böylelikle ortamdaki yüksek *Methanosarcina* kültürü derişiminin halojenli bileşiklerin toksik etkilerinin tolere edilmesinde bir avantaj sağlayıp sağlamadığının belirlenmesi hedeflenmiştir. Gerçekleştirilen deneylerin sonuçları Şekil 7'de verilmektedir.

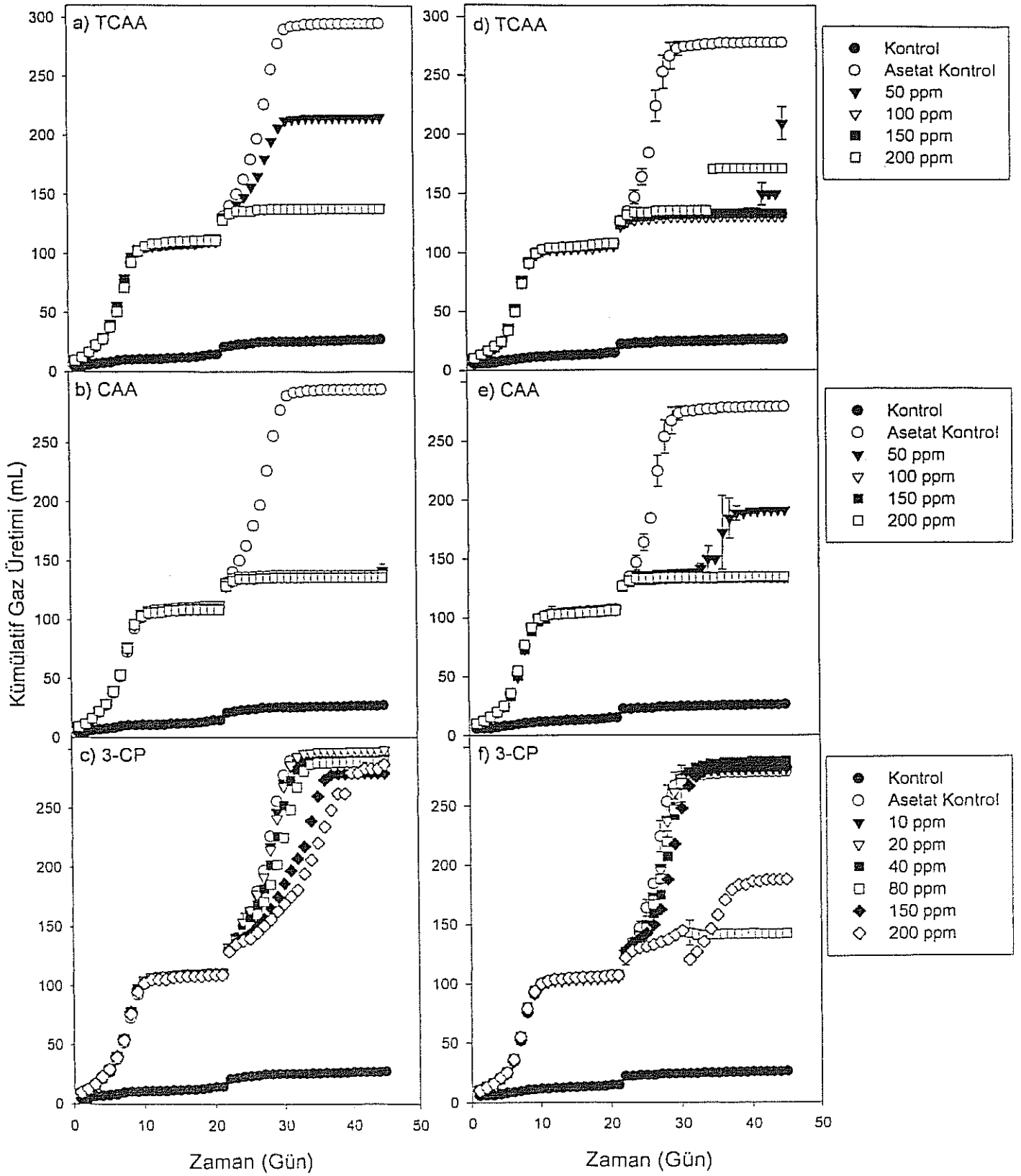
TCAA ile gerçekleştirilen deney sonuçları (Şekil 7 a ve d) göz önüne alındığında, sadece karışık anaerobik kültür içeren reaktörlerde 50 mg/L'nin üzerindeki TCAA derişiminin kültüre önemli ölçüde toksik olduğu görülmektedir. 50 mg/L TCAA toplam gaz üretimi % 27,1 oranında azalmıştır (295'den 215 mL'ye). Çalışılan daha yüksek

tüm TCAA derişimleri (100, 150 ve 200 mg/L) için ise toplam gaz üretimi 138 mL düzeyinde kalmıştır (Şekil 7a). Bu gaz üretimi kontrol ile karşılaştırıldığında % 53,2 oranında bir aktivite kaybına karşılık gelmektedir. Karışık anaerobik kültür ile *Methanosarcina* kültürünün birlikte kullanıldığı sette ise 50 mg/L TCAA %25,3'lik (280'den 209 mL'ye) bir aktivite kaybına neden olurken, 100, 150 ve 200 mg/L TCAA verilen reaktörlerdeki toplam gaz üretimleri sırasıyla, 130, 133 ve 171 mL olarak gerçekleşmiştir (sırasıyla % 53,6, 52,5 ve 38,9 aktivite kaybı). 200 mg/L TCAA verilen reaktörün 100 ve 150 mg/L verilenlere göre daha fazla gaz üretmiş olmasının mantıklı bir açıklaması olmayıp deneysel bir hatadan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Şekil 7b ve 7e CAA ile gerçekleştirilen deney sonuçlarını göstermektedir. Çalışılan CAA derişimlerinin tümü (50, 100, 150 ve 200 mg/L) karışık anaerobik kültürde % 50 civarında (49,3-51,4) bir aktivite kaybına neden olmuştur. Karışık anaerobik kültür ile *Methanosarcina* kültürünün birlikte kullanıldığı sette ise 50 mg/L CAA % 31,8; daha yüksek derişimler (100, 150 ve 200 mg/L) ise %51'lik aktivite kaybına neden olmuştur.

10, 20, 40, 80, 150 ve 200 mg/L 3-CP derişimleri sadece karışık kültür içeren reaktörlerde, en fazla % 5'lik aktivite kaybına neden olurken, karışık anaerobik kültür ile *Methanosarcina* kültürünü birlikte içeren reaktörlerde % 49'a varan aktivite kayıpları gözlenmiştir (Şekil 7 c ve f). Ancak 80 mg/L'ye kadar 3-CP derişimleri için karışık anaerobik kültür ile *Methanosarcina* kültürünü birlikte içeren reaktörler adaptasyona gereksinim duymazken (Şekil 7f), sadece karışık kültür içeren reaktörlerde adaptasyon süreçleri gözlenmiştir.

Bu bölümde yapılan deney sonuçlarına dayanılarak *Methanosarcina* kültürünün halojenli bileşikler kaynaklı toksisitenin tolere edilmesinde bir avantaj sağlayıp sağlamadığını net olarak anlaşılamamıştır. Oldukça önemli olan ve literatürde de belirtilen bu konu daha kapsamlı bir deneysel düzenek ile ve daha uzun bir süre ile çalışılmalıdır.



Şekil 7. a), b), c) Karışık anaerobik kültür; d), e), f) Karışık anaerobik kültür + *Metanosarcina* kültürü ile TCAA, CAA ve 3-CP için gerçekleştirilen ATA deneyi sonuçları

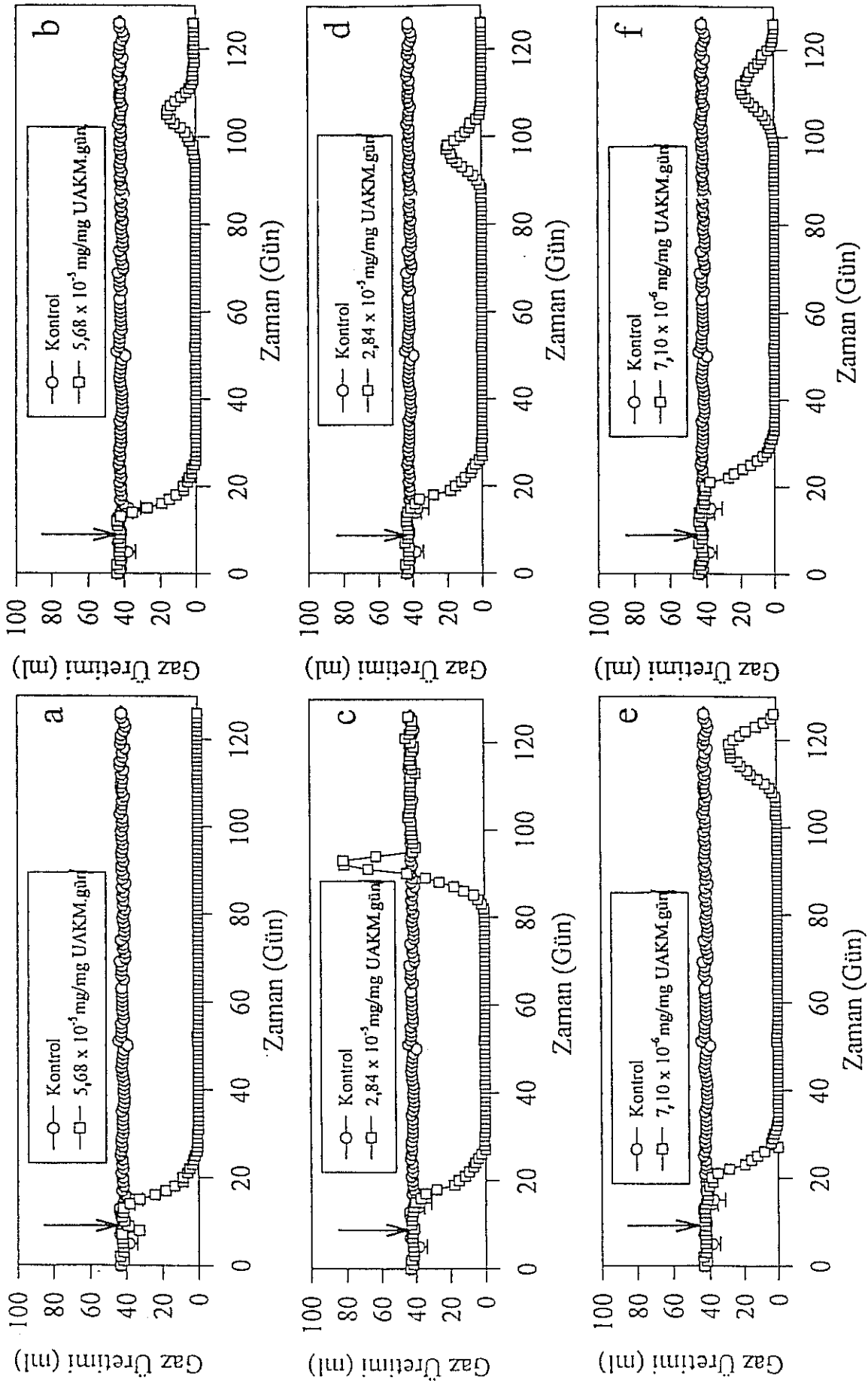
4.2. Mikrobiyolojik Alıştırma Deneyi Sonuçları

ATA deneyleri sonuçlarına dayanılarak tasarlanan mikrobiyolojik alıştırma deneyleri sadece TCAA ve CAA için uygulanmıştır. 420 mg/L gibi yüksek bir derişimde bile anaerobik kültüre önemli bir toksik etkisi gözlenmediğinden, mikrobiyolojik alıştırma deneyleri 2,4-D için gerçekleştirilmemiştir.

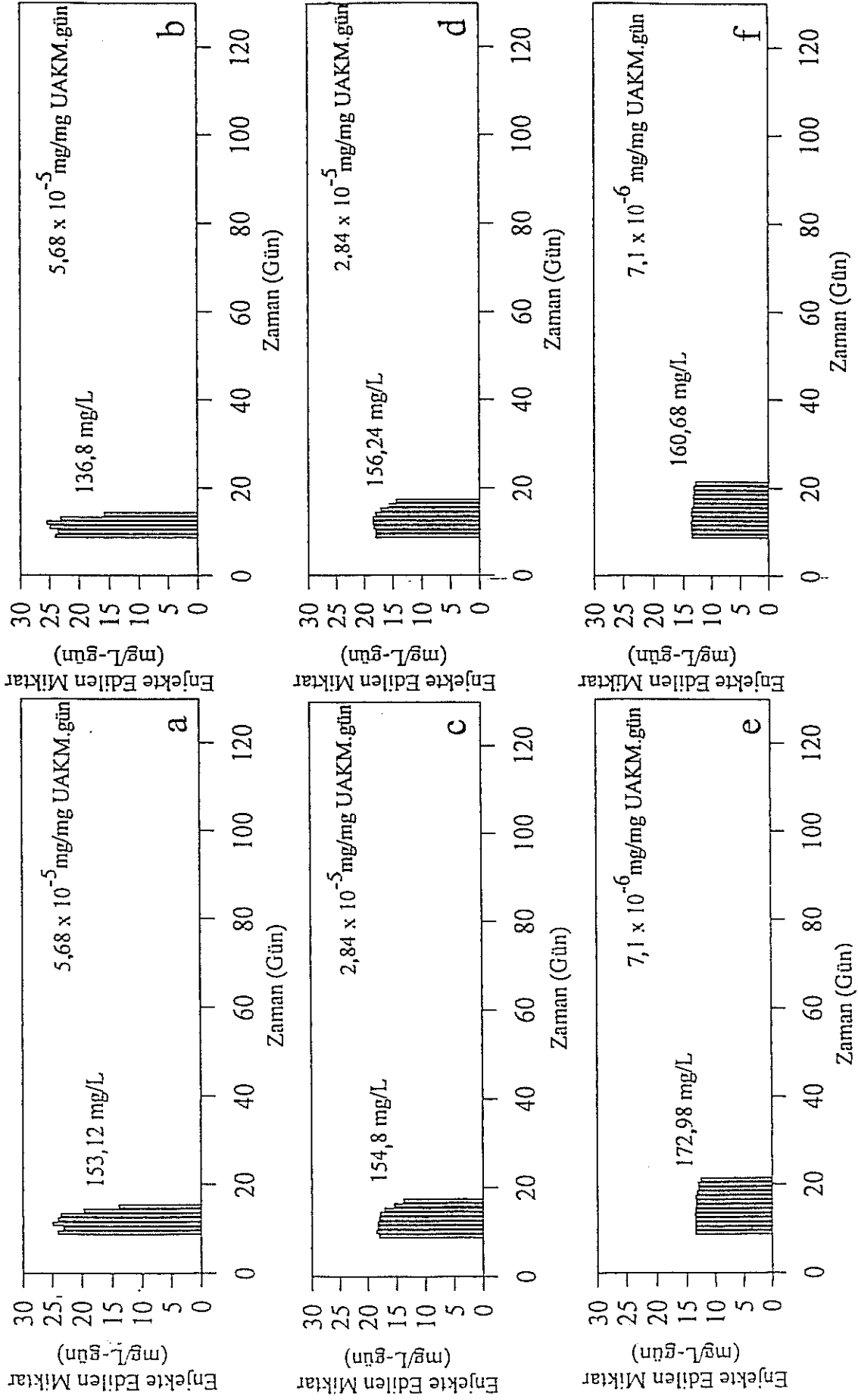
Şekil 8'de TCAA için elde edilen deney sonuçları görülmektedir. Şekil 9'da ise Şekil 8'deki her serum şişesine karşılık gelen halojenli bileşik yüklemeleri verilmektedir. En yüksek yükleme hızı olan $5,68 \times 10^{-5}$ mg/mg UAKM.gün ait sonuçlara göre; (Şekil 8a, b ve Şekil 9a, b) TCAA eklemesine başlandıktan dört gün sonra gaz üretiminde düşme görülmüş ve gaz üretimi sıfıra indikten sonra her iki şişede de yaklaşık 90 gün herhangi bir gaz üretimi gözlenmemiştir. Bu yükleme hızı için 7. gün başlatılan TCAA yüklemesi sonucu toplam 153,12 ve 136,8 mg/L ekleme yapılmış ve bu yükleme sonucu gaz üretimleri 20 gün içinde sıfırlanmıştır. İkinci şişede deneyin 100. günü civarlarında bir miktar gaz üretimi olmuştur ama 10 gün sonra gaz üretimi yeniden sıfırlanmıştır.

$2,84 \times 10^{-5}$ mg/mg UAKM.gün yükleme hızında ise (Şekil 8c, d ve Şekil 9c, d); 7. gün başlatılan TCAA eklemesinden 5 gün sonra gaz üretiminde düşme başlamış ve yaklaşık 30. günde gaz üretimi sıfır civarına inmiştir. Bu yükleme hızında serum şişelerine 10 gün süreyle (7-17. günler arası) 154,8-156,24 mg/L TCAA eklemesi yapılmıştır. Birinci şişe (Şekil 8c) 80. gün civarında gaz üretmeye başlamış ve 15 gün içinde kontrol şişeleriyle aynı ve sabit miktarda günlük gaz üretir hale gelmiştir. İkinci şişede (Şekil 8d) 90. gün civarlarında gaz üretimi 15 günlük bir yükselme gösterse de sonradan tekrar sıfıra inmiştir.

En düşük TCAA yükleme hızı olan $0,71 \times 10^{-5}$ mg/mg UAKM.gün'de ise (Şekil 8e, f ve Şekil 9e, f) 7. günde başlatılan eklemelerden 9-10 gün sonra gaz üretiminde düşüş başlamıştır ve deneyin 30. günü civarında yaklaşık sıfıra inmiştir. Bu yükleme hızında serum şişelerine 14 gün süreyle (7-21. günler arası) 160,68-172,98 mg/L TCAA eklemesi yapılmıştır. Deneyin 100. günü aşıldığında gaz üretiminde bir miktar yükselme olmuş ancak 20 gün içinde tekrar sıfır düzeyine inmiştir.



Şekil 8. TCAA için mikrobiyolojik alıştırma deney sonuçları: (a), (b) 5,68 x 10⁻⁵ mg/mg UAKM.gün; (c), (d) 2,84 x 10⁻⁵ mg/mg UAKM.gün; (e),(f) 7,1 x 10⁻⁶ mg/mg UAKM.gün



Şekil 9. Mikrobiyolojik alıştırma deneyinde TCAA yükleme zamanları ve miktarları

TCAA ile yapılan mikrobiyolojik alıştırma deneyi sonuçlarına dayanılarak şu yorumlar yapılabilir:

- TCAA'nın çalışılan anaerobik kültür üzerinde önemli ölçüde toksik etkisi olduğu gözlenmiştir.
- Denenen yükleme hızlarının tümü anaerobik kültürlerin aktivitelerini yaklaşık 20 gün içinde durdurmuş ve 90-100 gün gibi uzun bir süre sonrasında bile çalışılan 6 kültürden sadece birisinde aktivite TCAA eklenmeden önceki düzeyine ulaşabilmiştir.
- İstenilen mikrobiyel alıştırma için yükleme hızlarının denenen minimum yükleme hızı olan $0,71 \times 10^{-5}$ mg/mg UAKM.gün'den daha düşük olması gerektiği ortaya çıkmıştır.
- Deneysel çalışmanın bundan sonraki aşamasını oluşturacak olan sürekli anaerobik reaktör çalışmalarında başlangıç TCAA yükleme hızı $0,1-0,2 \times 10^{-5}$ mg/mg UAKM.gün civarında tutulmalıdır.

CAA'ya ait deney sonuçları Şekil 10'da verilirken, Şekil 11 ise Şekil 10'daki her serum şişesine karşılık gelen halojenli bileşik yüklemeleri verilmektedir. CAA için çalışılan en yüksek yükleme hızı ($5,95 \times 10^{-5}$ mg/mg UAKM.gün) incelendiğinde (Şekil 10a, b ve Şekil 11a, b) ilk enjeksiyonu takiben gaz üretiminin düşmeye başladığı gözlenecektir. Birinci şişede deneyin 40. gününden, ikinci şişede deneyin 20. gününden itibaren gaz üretimi yükselmeye başlamıştır ve %75'i geçtiği zaman tekrar CAA enjekte edilmiştir. Enjeksiyonu takiben gaz üretiminde tekrar düşme gözlenmiştir. Bir süre sıfır civarında gaz ürettikten sonra birinci şişede deneyin 97.; ikinci şişede deneyin 88. gününden itibaren gaz üretimi yükselmeye başlamıştır ve deneyin başlamasından yaklaşık 100 gün sonra kontrol şişeleriyle aynı miktarda gaz üretmeye başlamıştır.

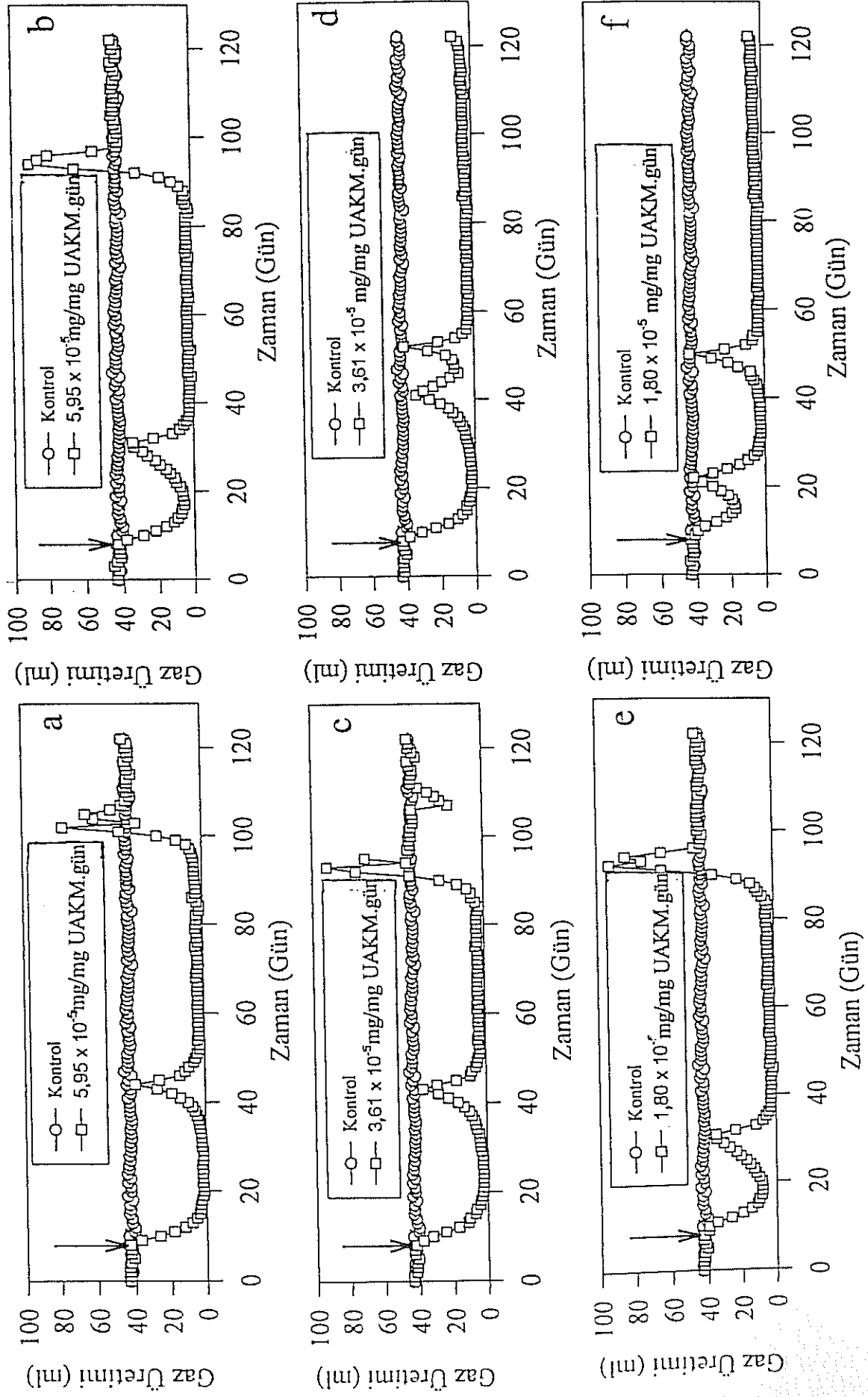
$3,61 \times 10^{-5}$ mg/mg UAKM.gün'lük yükleme hızı için (Şekil 10c, d ve Şekil 11c, d) ilk enjeksiyonu takiben gaz üretiminde yine düşme gözlenmiştir. Her iki şişede de deneyin 30. günü geçildiğinde gaz üretimi yükselmeye başlamıştır. Uygulanan stratejiye dayanarak yapılan enjeksiyondan sonra gaz üretimlerinde tekrar düşme gözlenmiştir. Birinci şişe deneyin 85. gününe kadar minimumda gaz üretirken ikinci şişe 50. gün civarında yeniden gaz üretimini yükseltmeye başlamıştır. 51. günden yapılan enjeksiyondan sonra deney tamamlanana kadar gaz üretimi sıfır civarında

seyretmiştir. Birinci şişede ise 80. günden sonra gaz üretiminde yükselme başlamış ve 100. gün civarında kontrol şişelerindeki gaz üretimine sabitlenilmiştir.

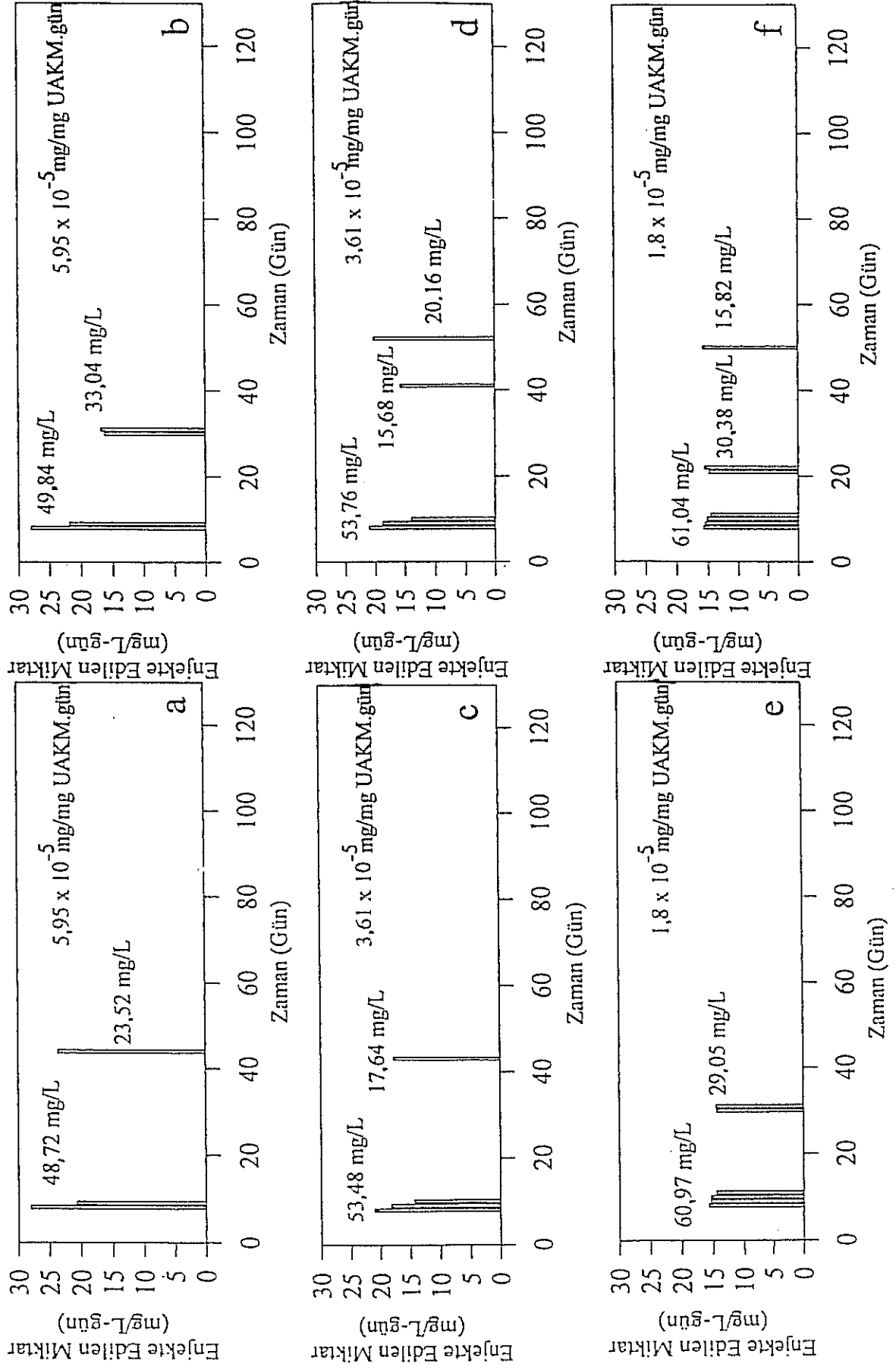
En düşük CAA yükleme hızı olan olan $1,8 \times 10^{-5}$ mg/mg UAKM.gün için ise (Şekil 10e, f ve Şekil 11e, f) ilk enjeksiyonu takiben gaz üretiminde düşme görülmüştür. Birinci şişede 20. günü takiben gaz üretimi artmaya başlamış ve stratejiye dayanarak yapılan enjeksiyondan sonra yeniden gaz üretimi düşmüştür. 85. günden sonra tekrar yükselen gaz üretimi 95. gün civarında kontrol şişeleriyle aynı miktara ulaşmıştır. Aynı yükleme hızındaki ikinci şişedeysse 15. günde yükselmeye başlayan gaz üretimi enjeksiyondan sonra tekrar düşmüş ama 45. günden sonra tekrar yükselmiştir. Uygulanan stratejiye bağlı yeni enjeksiyondan sonra gaz üretimi yeniden düşmüş ve deneyin sonuna kadar minimum seviyede kalmıştır.

CAA ile yapılan mikrobiyolojik alıştırma deneyi sonuçlarına dayanılarak şu yorumlar yapılabilir:

- CAA'nın çalışılan anaerobik kültür üzerinde önemli ölçüde toksik etkisi olduğu gözlenmiştir. CAA ve TCAA bileşiklerinin anaerobik kültür üzerindeki etkileri karşılaştırıldığında, CAA'nın TCAA'ya göre daha çabuk toksik etki gösterdiği fakat anaerobik kültürün bir süre sonra bu etkiyi atlatabildiği görülmüştür. Ancak yeniden CAA'nın enjekte edilmesi gaz üretiminde hızlı düşüşe yol açmıştır. Bu nedenle anaerobik kültür çalışılan yükleme hızları ile CAA'ya alıştırılamamıştır.
- Denenen yükleme hızlarının tümü anaerobik kültürlerin aktivitelerini 10-14 gün içinde önemli ölçüde (%80-90) azaltmış, uygulanan stratejiye göre anaerobik kültürlerin toksik etkiden kurtulmalarını izleyen süreçte yapılan diğer enjeksiyonlar ile serum şişelerindeki aktivite yine sıfır düzeyine inmiş ve deney sonuna kadar bu düzeyde kalmıştır (Şekil 10).
- İstenilen mikrobiyel alıştırma için yükleme hızlarının denenen minimum yükleme hızı olan $1,80 \times 10^{-5}$ mg/mg UAKM.gün'den daha düşük olması gerektiği ortaya çıkmıştır.
- Deneysel çalışmanın bundan sonraki aşamasını oluşturacak olan sürekli anaerobik reaktör çalışmalarında başlangıç TCAA yükleme hızı $0,4-0,6 \times 10^{-5}$ mg/mg UAKM.gün civarında tutulmalıdır.



Şekil 10. CAA için mikrobiyolojik alıştırma deney sonuçları: (a), (b) $5,95 \times 10^{-5}$ mg/mg UAKM.gün; (c), (d) $3,61 \times 10^{-5}$ mg/mg UAKM.gün; (e), (f) $1,8 \times 10^{-5}$ mg/mg UAKM.gün

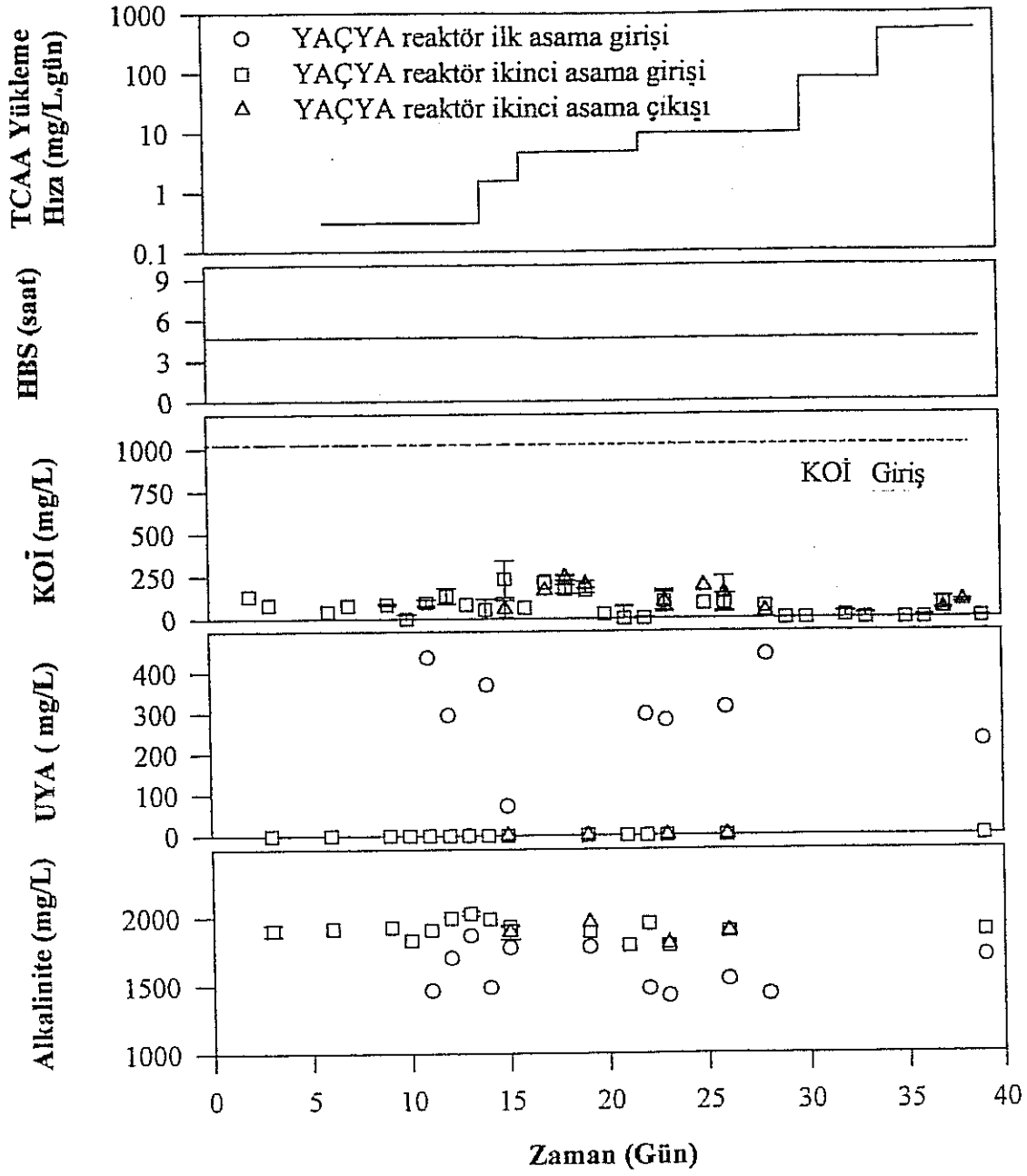


Şekil 11. Mikrobiyolojik alıştırma deneyinde CAA yükleme zamanları ve miktarları

4.3. Sürekli Reaktör Deneyi Sonuçları

4.3.1. TCAA Sürekli Reaktör Deneyi Sonuçları

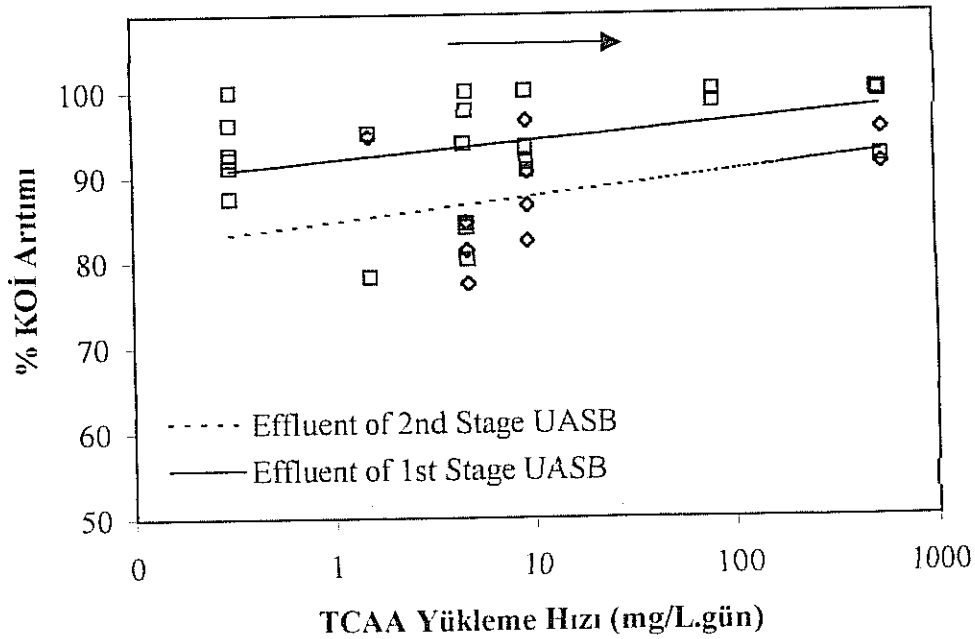
Bu bölümde, TCAA için gerçekleştirilen YAÇYA reaktör deneyi sonuçları anlatılmaktadır (Şekil 12 ve 13). Şekil 12'de görüldüğü gibi, TCAA ve asetik asit karışımı, ilk aşamadaki YAÇYA reaktörü 7 gün asetik asitle beslendikten sonra sisteme verilmiştir. Besiyer çözeltinin ortalama KOİ değeri (489 ± 69 mg/L) giriş ve çıkış sularının KOİ değerlerinden çıkarılmıştır. TCAA yükü düşük olduğundan (Şekil 12), giriş suyuna eklenen TCAA miktarı KOİ değerinde önemli bir değişikliğe yol açmamaktadır. Bu nedenle, 1000 mg/L asetik asitin teorik giriş KOİ değeri 1067 mg/L olmuştur. Mikrobiyolojik alıştırma deneyi bölümünde minimum yükleme hızı olarak sözü edilen $7,10 \cdot 10^{-6}$ mg/mg UAKM.gün değerinin bile anaerobik kültürlerin TCAA'e alışabilmesinde başarılı olamadığını göstermektedir. Bu nedenle, $0,8 \cdot 10^{-6}$ mg/mg UAKM.gün sürekli reaktör deneyleri için başlangıç yükleme hızı olarak seçilmiştir. Kullanılan anaerobik granüllerin TUM (Toplam Uçucu Madde) değeri gözönüne alındığında, $0,8 \cdot 10^{-6}$ mg/mg UAKM.gün TCAA'in reaktörlerde 0,31 mg/L.gün yükleme hızına denk geldiği görülmektedir. 14. günde, KOİ giderimi oldukça yüksek olduğundan (%90-100), TCAA yükleme hızı 1,5 mg/L.gün'e çıkarılmıştır. Bu noktada ikinci YAÇYA reaktörü ilk reaktörün hemen ardına seri olarak bağlanmıştır. 16. günde KOİ giderimi yine %90'ın üzerinde olduğundan, TCAA yükleme hızı 4,6 mg/L.gün'e çıkarılmıştır. Bundan sonraki ilk üç günde, ilk YAÇYA reaktörünün çıkışındaki KOİ giderimi %80'e düşmüştür. 19. ve 20. günlerde %90'ın üzerinde KOİ giderimi gözlenmiş ve TCAA yükleme hızı 9,4 mg/L.gün'e kadar arttırılmıştır. Bunu izleyen ilk üç günde KOİ giderimi %90'ın altına düşmüştür. Fakat 22. ve 23. günlerde %90'dan fazla KOİ giderimi elde edilmiştir. Yükleme hızının 78,3 mg/L.gün'e çıkarılması KOİ giderimini negatif etkilememiştir, giderim halen %90'ın üzerinde seyretmiştir. 34. günde yükleme hızı bir öncekinin 4 katı olan 258,8 mg/L.gün'e çıkarılmıştır. İlk aşamadaki YAÇYA reaktöründe %97'lik bir KOİ artımı elde edilmiştir. Deneyler süresince ikinci reaktörün eklenmesinin KOİ giderimindeki genel verimi önemli ölçüde etkilemediği gözlenmiştir. İkinci reaktör 15. günde maximum %16'lık ek bir KOİ giderimi sağlamıştır. Buna rağmen, genel olarak ikinci reaktörde önemli düzeyde bir KOİ giderimi sağlanamamıştır (Şekil 12). Bu durum ikinci reaktörün girişindeki KOİ değerlerinin çok düşük oluşuyla açıklanabilir (≈ 100 mg/L).



Şekil 12. TCAA için gerçekleştirilen sürekli reaktör deneyi sonuçları

TCAA yükleme hızının KOİ artımına etkisi Şekil 13'de gösterilmektedir. Şekil 13'deki trend çizgilerinden (semi-logaritmik regresyon) ilk reaktördeki toplam KOİ gideriminin %90'ın üzerinde olduğu ve TCAA derişiminin artmasıyla bu değerin bir artış kaydettiği anlaşılmaktadır. Bu, mikroorganizmaların alışma kaydettiğinin bir göstergesidir. Bunun yanında Şekil 12'de ikinci YAÇYA reaktörünün KOİ giderimini ters yönde etkilediği görülmektedir. Fakat bu durum muhtemel değildir. Bu ters etki ilk reaktörün KOİ gideriminin %10'unu geçmemektedir. İkinci reaktörde gözlenen bu %10'luk farkın, çalışmadaki deneysel hata payının içinde olduğu düşünülmektedir.

TCAA için yapılan sürekli reaktör deneyleri boyunca, iki YAÇYA reaktörünün çıkışındaki UYA derişimlerinin, ölçümlerde uygulanan metodun (Anderson ve Yang, 1992) belirleme limitinin (50 mg/L) altında olduğunu göstermiştir. Ayrıca, reaktörlerin çıkış alkalinite derişimleri 1788 ve 2042 mg/L CaCO₃ değerleri arasındadır (Şekil 12). İki anaerobik reaktörün çıkış pH'ları deney süresince 8,3-8,9 olarak ölçülmüştür. Sonuç olarak, deney süresince YAÇYA sisteminin optimum pH ve UYA koşullarında çalıştığı gözlenmiştir.

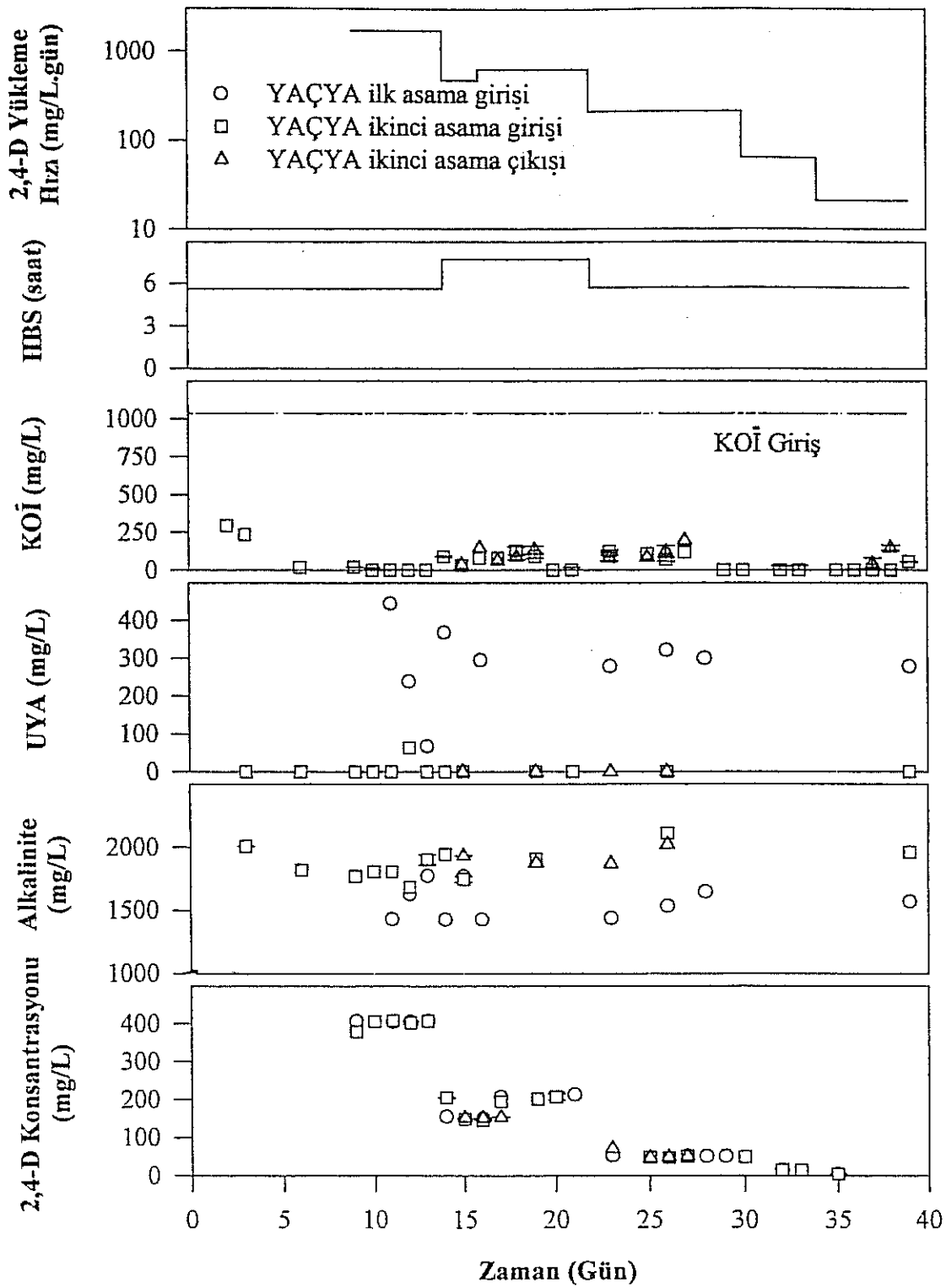


Şekil 13. TCAA yükleme hızının KOİ artımına etkisi

4.3.2. 2,4-D Sürekli Reaktör Deney Sonuçları

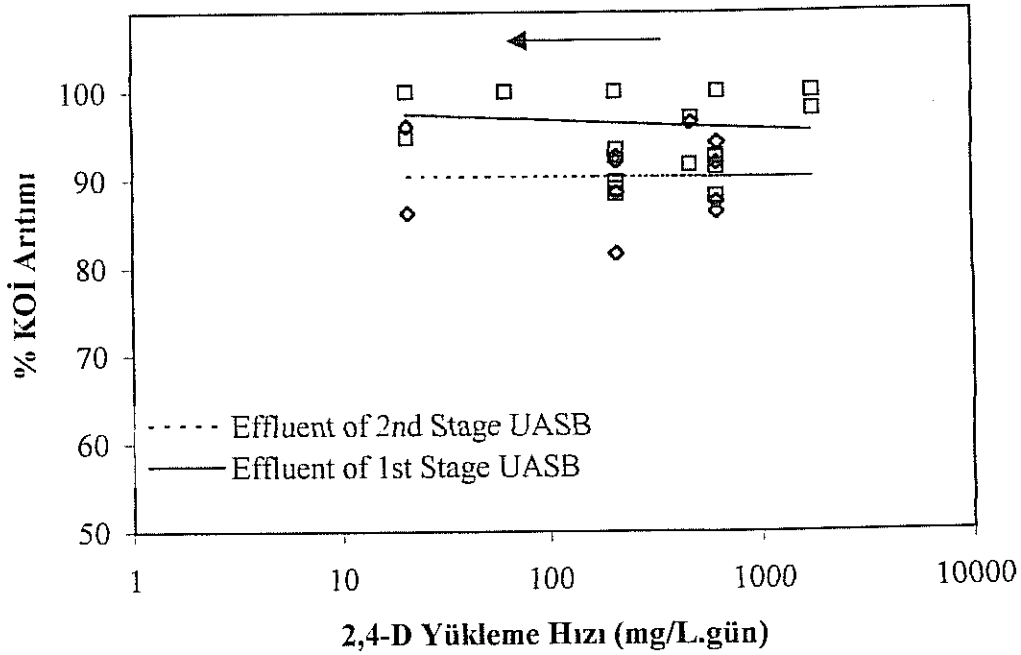
Bu bölümde, 2,4-D için gerçekleştirilen YAÇYA reaktör deneyi sonuçları anlatılmaktadır (Şekil 14 ve 15). 2,4-D için gerçekleştirilen sürekli reaktör deneyinde, sistem ilk 10 gün asetik asitle beslenmiştir. 10 gün sonunda ilk YAÇYA reaktörüne 1714,3 mg/L.gün yükleme hızı ile 2,4-D verilmeye başlanmıştır. Teorik giriş KOİ'si yine 1067 mg/L olarak belirlenmiştir. Besiyer çözeltinin ve 2,4-D'nin KOİ değerleri giriş ve çıkış değerlerinden çıkartılmıştır. 1714,3 mg/L.gün'lük 2,4-D yüklenmesi %100'lük bir KOİ giderimiyle sonuçlanmıştır (Şekil 14, 15). Buna rağmen giriş ve çıkıştaki 2,4-D derişimleri 400 mg/L olarak ölçülmüştür. Bu nedenle, 14.günde 2,4-D yüklemesi 468,8 mg/L.gün'e düşürülmüştür. 19.güne kadar ilk reaktördeki KOİ giderimi %90 civarında gerçekleşmiştir. Fakat 2,4-D'nin çıkış derişiminin hala giriş derişimine eşit olduğu gözlenmiştir. 19. günde bu yükleme hızı için kaydedilen KOİ giderimi %100 olarak belirlenmiştir. Reaktörde 2,4-D giderimini sağlamak için yükleme hızı 210,5 mg/L.gün'e düşürülmüştür (22.gün). İlk zamanlarda KOİ giderimi %85-95'e kadar düşmüştür, fakat daha sonra 210,5 mg/L.gün yükleme hızındaki giderim %100'e çıkmıştır. Buna rağmen giriş 2,4-D derişiminde bir azalma görülmemiştir. 2,4-D yükleme hızı daha sonra 63,2 mg/L.gün'e düşürülmüştür (29.gün). KOİ giderim veriminde bir değişiklik olmamıştır, %100'lük giderimin sabit kaldığı gözlenmiştir (32 ve 33. günler). Buna rağmen 2,4-D giderimi gözlenememiştir. Sonuç olarak, 2,4-D yükleme hızı 34. günde 21 mg/L.gün'e düşürülmüştür. Bunun sonucunda KOİ giderimi %100'e yakınken, 2,4-D derişiminde hala bir azalma elde edilememiştir (Şekil 14). Şekil 15'e göre, toksik madde derişimindeki artış KOİ gideriminde bir düşmeye neden olmuştur. Bu bulgunun Zitomer ve Speece'in (1993) "... yüksek çıkış KOİ'si çıkış toksisitesinin bir sonucudur..." önermesiyle açıklanabileceği düşünülmektedir.

TCAA için yapılan sürekli reaktör deneylerinde olduğu gibi, 15. günde 2,4-D sistemine eklenen ikinci YAÇYA reaktörünün de sistemin performansına bir katkısının olmadığı gözlenmiştir. İkinci aşamadaki reaktör KOİ gideriminde maksimum %4'lük bir artış sağlamıştır (23.gün). Bu durum TCAA'de olduğu gibi düşük giriş KOİ derişiminden kaynaklanmaktadır. Şekil 15'de görüldüğü üzere ilk KOİ değerine göre ikinci aşamadaki reaktörün çıkışındaki KOİ giderimi ilk reaktördeki giderim ile aynıdır (%10'luk hata payı içinde). İkinci reaktörde ek bir KOİ ve 2,4-D giderimi sağlanamamıştır (Şekil 14, 15).



Şekil 14. 2,4-D için gerçekleştirilen sürekli reaktör deneyi sonuçları

Deneyler süresince UYA ve alkalinite değerleri izlenmiştir. Elde edilen sonuçlar (Şekil 14), bunun yanında pH ölçümleri (8,6-9,3) anaerobik reaktörlerin toksisiteden etkilenmediğini göstermektedir.



Şekil 15. 2,4-D yükleme hızının KOİ arıtımına etkisi

Deneyler süresince yapılan KOİ ölçümlerinde 0,7-109,6 mg/L arasında standart sapmalar elde edilmiştir. KOİ ölçümleri için değişim katsayısı (standart sapma / ortalama; ya da "coefficient of variation") %0,07- 15,19'dur. Bu kadar düşük bir değişim katsayısı sonuçların istatistiksel olarak kabul edilebilir olduğunu göstermektedir.

4.3.3. Lindan Sürekli Reaktör Deneyi Sonuçları

Bu bölümde, lindanın tek ve iki aşamalı YAÇYA reaktörler üzerindeki toksik etkileri ve inhibisyona neden olmadan minimum hidrolik bekleme süresinde verilebilecek maksimum pestisit yükleme hızı araştırılmıştır.

Lindan YAÇYA sisteminde ilk reaktörün işletim koşulları (HBS, etanol ve lindan giriş derişimleri, yükleme hızları ve F/M -besin mikroorganizma oranı-) Tablo 7'de verilmiştir. YAÇYA düzeneğindeki ilk aşamaya ait giriş lindan ve etanol yükleme

hızları, HBS, giriş ve çıkış pH, UYA ve alkalinite değerleri, giriş ve çıkış KOİ derişimleri sırasıyla Şekil 16a, b, c, d, e, f ve g'de gösterilmektedir. YAÇYA düzeneğindeki ikinci aşamaya ait HBS, giriş ve çıkış pH, UYA ve alkalinite değerleri, giriş ve çıkış KOİ derişimleri sırasıyla Şekil 17a, b, c, d ve e'de gösterilmektedir.

Tablo 7. Lindan YAÇYA sisteminde ilk reaktörün (aşamanın) işletim koşulları (HBS, etanol ve lindan giriş derişimleri, yükleme hızları ve F/M)

Gün	HBS (saat)	ETANOL		LİNDAN		KOİ** (mg/L.gün)	F/M (g KOİ/g biyokütle.gün)
		Giriş Der. (mg/L)	Yükleme Hızı (mg/L.gün)	Giriş Der.* (mg/L)	Yükleme Hızı (mg/L.day)		
1-4	21,8-24,3	171-192	188-190	-	-	392-395	0,015
5-8	24,6-25,3	387-397	376-379	-	-	787-790	0,030
9-13	24,6-25,3	542-786	528-757	-	-	1102-1579	0,042-0,060
14-21	21-26,3	1246-1730	1184-1968	-	-	2470-3344	0,096-0,127
22-28	24-26,3	1983-2255	1967-1984	-	-	4105-4142	0,156
29-40	24,6-27	2282-3143	2167-2947	-	-	5709-6150	0,216-0,233
41-54	24-27,4	2721-3274	2721-3046	1-1,3	1-1,2	5679-6358	0,216-0,241
55-75	24-26,3	2164-3690	2164-3828	4,3-6,7	4-7	4519-6563	0,171-0,249
76-93	19,2-24,9	2234-3123	2342-3341	8,1-12	8,3-12,2	4728-6983	0,185-0,265
94-106	20,6-25,3	2378-3143	2554-3340	26,1-34,4	28-36,6	5353-6180	0,213-0,234
107-116	16,3-21,1	1801-2396	2165-3048	8,2-11,6	6,8-9,6	4524-6370	0,171-0,241
117-153	8-13,2	975-2360	2364-3149	6,7-11,8	16-21,5	4329-6590	0,164-0,250

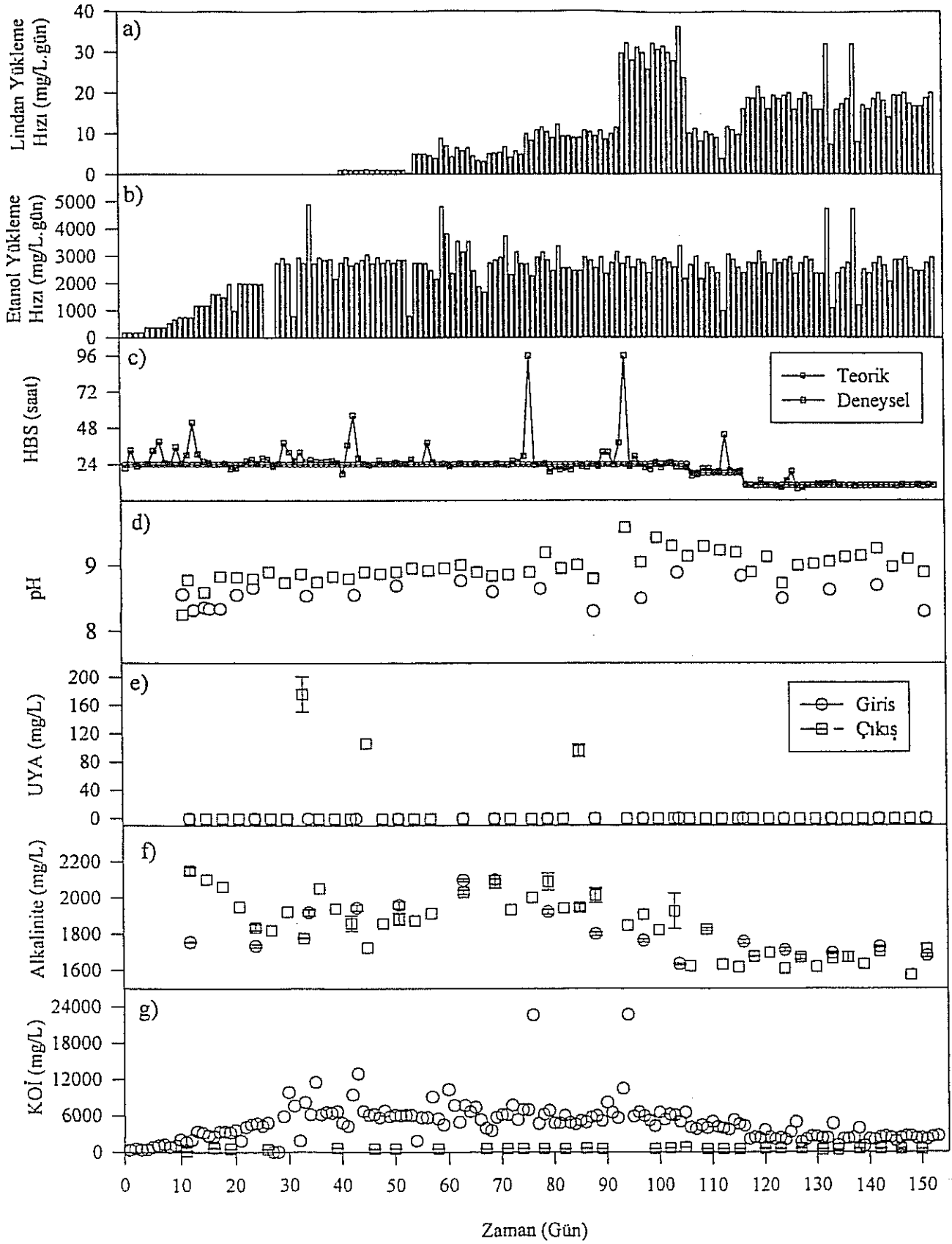
Der.: Derişim

** 1 mg/L lindan: 0,85 mg/L KOİ, 1 mg/L etanol: 2,087 mg/L KOİ

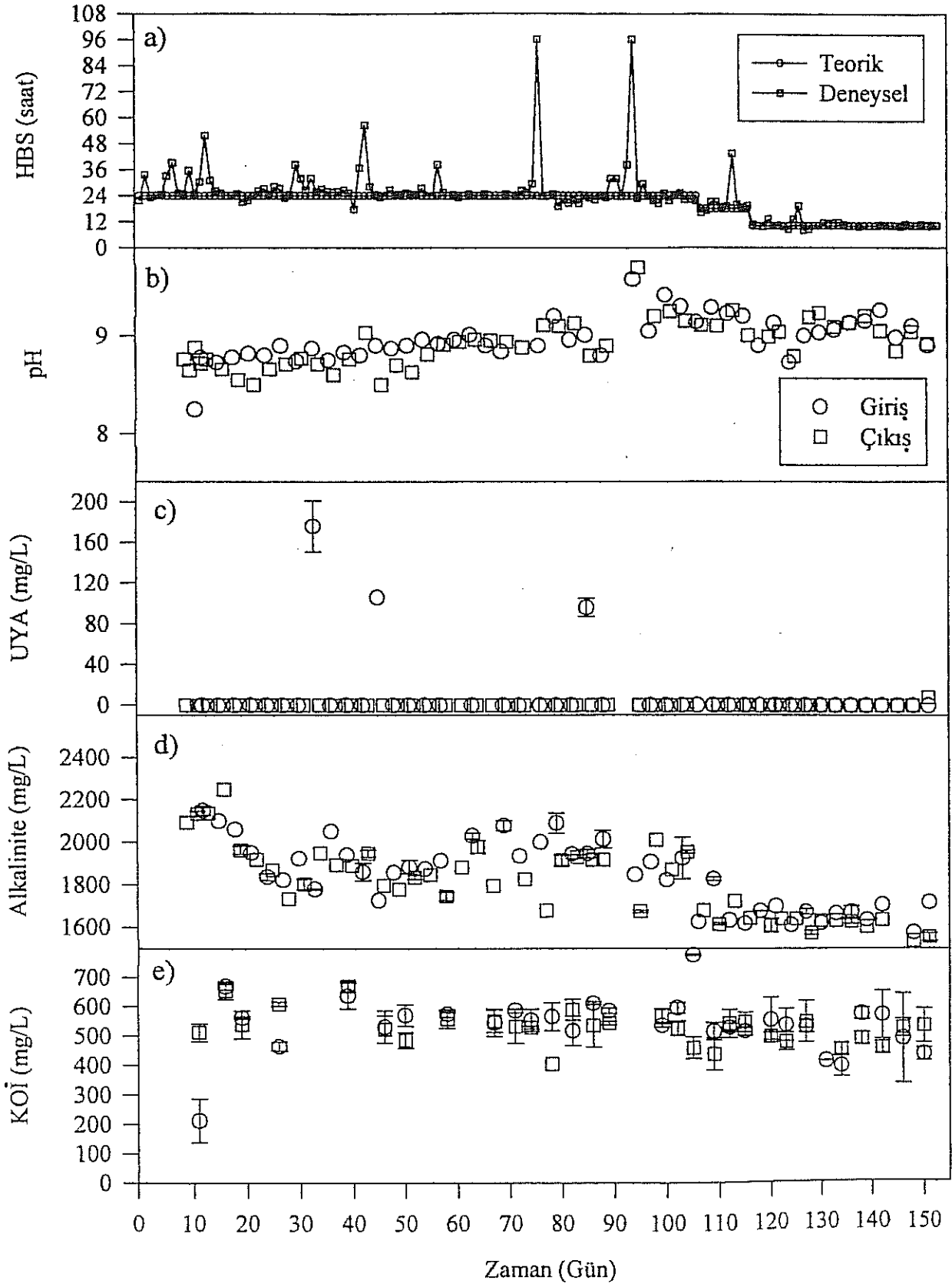
Şekil 16b ve c'den görüldüğü gibi YAÇYA düzeneğine ilk 40 gün boyunca sadece etanol verilmiş ve reaktörlerin HBS'si 1 güne eşitlenmiştir. Anaerobik kültürü aklime etmek için etanol yükleme hızı her iki aşamanın işletim performansları dikkate alınarak artırılmış ve 40 gün sonunda YAÇYA düzeneğinde etanol yükleme hızı 190 mg/L.gün'den yaklaşık 3000 mg/L.gün'e kadar çıkarılmıştır (Tablo 6 ve Şekil 16b). Diğer bir deyişle giriş KOİ derişimi 356'dan 6696 mg/L'ye çıkarılmıştır (F/M= 0,015-0,23 g KOİ/g biyokütle.gün). Bu artışlar boyunca, ilk reaktörün çıkış pH, alkalinite ve UYA değerlerinin sırasıyla 8,25-8,09, 1800-2150 mg/L ve 50 mg/L olan ölçüm limitinin altında olduğu gözlenmiş ve bu nedenle optimum anaerobik reaktör işletim koşullarının sağlandığı görülmüştür (Şekil 16d, e, f). İkinci reaktörün çıkış pH değerlerinin ise optimum anaerobik koşullar için gerekli olan pH değerlerinin biraz üstünde olduğu, fakat UYA ve alkalinite değerleri dikkate alındığında ikinci reaktörün

de optimum koşullarda çalışıyor olduğu anlaşılmıştır (şekil 17c, d, e). Ayrıca, 2600, 3210, 4829 ve 6696 mg/L giriş KOİ derişimlerine denk gelen arıtım yüzdelerinin birinci reaktör için sırasıyla %74, 83, 90 ve 91 gibi yüksek değerler olduğu görülmektedir (şekil 16g ve şekil 18). İkinci reaktörün KOİ arıtım yüzdesinin ise (%2-4) oldukça düşük olduğu saptanmış, bunun nedeninin düşük giriş KOİ derişiminden kaynaklandığı anlaşılmıştır. Düşük giriş derişimi ve HBS'de çalıştırılan anaerobik sistemlerde KOİ arıtımının düşük olduğu literatürde de belirtilmiştir (Maat ve Habets, 1987; La Grega ve diğerleri, 1994; Speece, 1996).

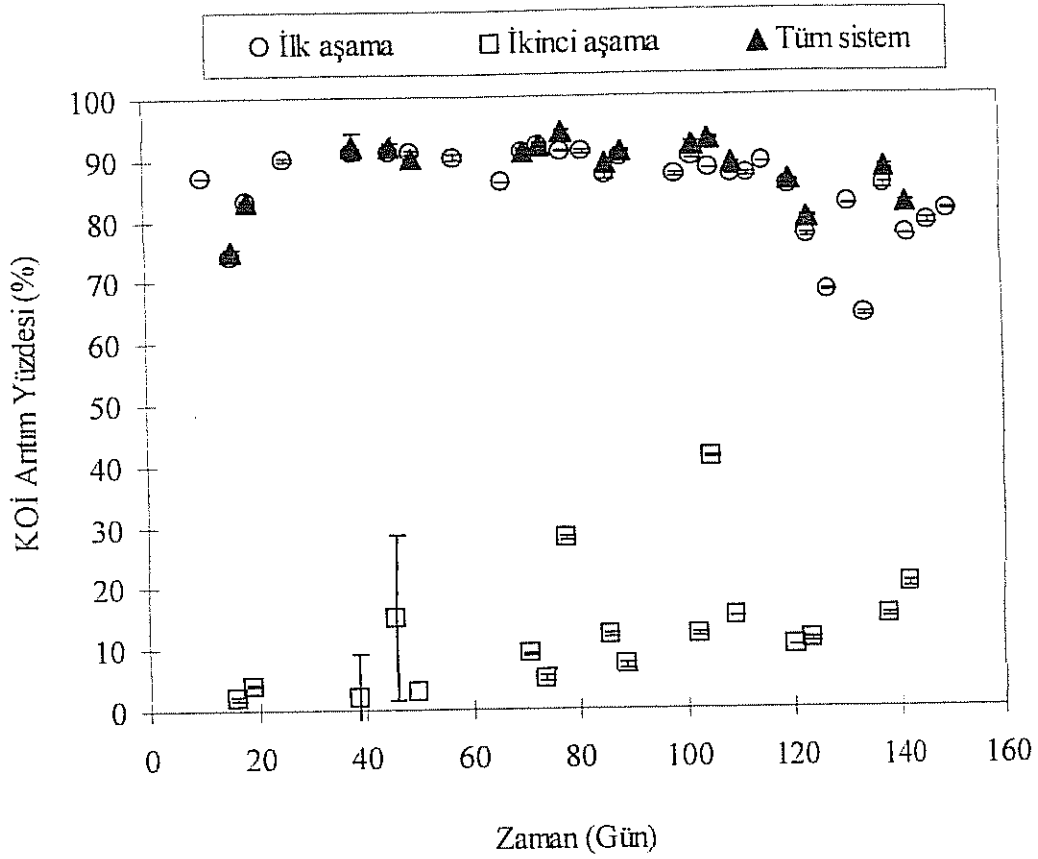
40 gün sonunda iki aşamalı YAYA sisteminde KOİ arıtımının %74'den %91'e kadar yükselmesi anaerobik kültürün etanole aklime olduğunu göstermektedir (şekil 18). Bu nedenle, 41. günden itibaren etanol yükleme hızı 2160-3830 mg/L.gün değerlerinde sabit tutulmuş ve reaktörlere lindan vermeye başlanmıştır (şekil 16a, b). Toksikant yükleme stratejisi kültürün aklimasyonunda son derece etkili bir faktördür. Bir kültürün, kademeli artışlarla uygulanan toksikantlara aklime olabilmesi mümkünken, aynı dozun çok doz olarak tatbiki sonucu inhibe olması ya da biyolojik aktifliğini kaybetmesi olasıdır (Kugelman ve Chin, 1971; Speece, 1996). Bu nedenle, anaerobik kültürü lindana aklime etmek için lindan giriş derişimi reaktörlerin performansları göz önüne alınarak 41. günden 106. güne kadar kademeli olarak arttırılmıştır. Alışma (aklimasyon) süresi boyunca uygulanan lindan derişimleri sırasıyla 1, 5, 10 ve 30 mg/L'dir. Anaerobik kültürün biyosorplama kapasitesine bir an önce ulaşmasını ve aklimasyonun mümkün olan en kısa sürede gerçekleşmesini sağlamak için byleyi yüksek lindan dozları seçilmiştir.



Şekil 16. İlk lindan YAÇYA reaktörünün işletim koşulları ve deney sonuçları; a) lindan yükleme hızı, b) etanol yükleme hızı, c) HBS, d) pH, e) UYA (HAc bazında), f) alkalinite (CaCO_3 bazında), g) KOİ derişimi



Şekil 17. İkinci lından YAÇYA reaktörünün işletim koşulları ve deney sonuçları; a) HBS, b) pH, c) UYA (HAc bazında), d) alkalinite (CaCO₃ bazında), e) KOİ derişimi



Şekil 18. a) İlk aşama, b) ikinci aşama ve c) tüm lından YAÇYA sisteminin KOİ artım yüzdeleri

Lından aklımasyonu süresince (41-106. gün) YAÇYA düzeneğinin HBS'si 1 güne eşitlenmiştir (Şekil 16c ve 17a). Bu süre boyunca lından giriş yükleme hızı 1 mg/L.gün'den 30 mg/L.gün'e kadar kademeli olarak artırılmış (Tablo 6 ve Şekil 16a) ve her iki reaktörün optimum koşullarda çalıştığı gözlenmiştir. Diğer bir deyişle, ilk reaktörün çıkış pH, UYA ve alkalinite değerlerinin sırasıyla 8,7-9,2, 50 mg/L olan UYA ölçüm limitinin altında ve 1700-2200 mg/L arasında değiştiği gözlenmiştir (Şekil 16d, e, f). Aynı şekilde, ikinci YAÇYA reaktörün çıkış pH, UYA ve alkalinite değerlerinin sırasıyla 8,5-9,4, 50 mg/L olan UYA ölçüm limitinin altında ve 1600-2200 mg/L arasında değiştiği gözlenmiştir (Şekil 17b, c, d). 41-106. gün arasında giriş KOİ yükleme hızı (ya da derişimi) 4519-6983 mg/L.gün arasında değişmiştir (F/M= 0,171-0,265 g KOİ/g biyokütle.gün). Bu süre içinde ilk, ikinci reaktör ve tüm YAÇYA sisteminde KOİ artımının sırasıyla %87-91, %2-28 ve %90-93 arasında değiştiği

hesaplanmıştır (Şekil 18). Bu sonuçlardan da anlaşıldığı gibi, lindan giriş yükleme hızının kademeli olarak artırılması anaerobik kültürün inhibisyonuna uğramadan yüksek lindan dozlarına (30 mg/L) aklime olmasını sağlamıştır.

YAÇYA sistemi 30 mg/L (ya da 30 mg/L.gün) lindana alıştırdıktan sonra, giriş lindan derişimi 7,8 mg/L'ye (lindanın sudaki çözünürlüğü) düşürülmüş ve deney sonuna kadar (153. gün) bu değerde sabit tutulmuştur. Bu noktada amaç, lindan giriş derişimi su çözünürlük değesinde sabit tutulurken, aklime olmuş kültüre minimum HBS'de uygulanabilir maksimum lindan yükleme hızını araştırmaktır. Bu nedenle, 107. günde YAÇYA sisteminin HBS'si 18 saate düşürülmüş (lindan giriş yükleme hızı: 10 mg/L.gün) (Şekil 16a, c ve Şekil 17a) ve sistem bu koşullarda 116. güne kadar işletilmiştir. Bu süre boyunca (107-116.gün), ilk ve ikinci YAÇYA reaktörlerinin çıkış pH, UYA ve alkalinite değerlerinin sırasıyla 9,1-9,3, yaklaşık 0 mg/L ve 1618-1723 mg/L olduğu görülmüştür (Şekil 16d, e, f ve 17b, c, d). Giriş KOİ derişimleri 3800-5300 mg/L ($F/M= 0,17-0,24$ g KOİ/g biyokütle.gün) arasında değişirken, ilk reaktör ve tüm YAÇYA sisteminde KOİ artım yüzdesinin %87-89 ve %89 olduğu gözlenmiştir (Şekil 18). İkinci reaktördeki düşük KOİ artımının düşük KOİ'den (516-529 mg/L) kaynaklandığı bilinmektedir (Şekil 18). Tüm YAÇYA sisteminde yüksek KOİ artımının elde edilmesi (> %70) ve sistemin optimum koşullarda çalışması, 10 mg/L.gün'lük lindan dozunun sistemi inhibe etmediğini göstermektedir. Bu nedenle, 117. günde lindan yükleme hızı 18,5 mg/L.gün'e çıkarılmış ya da sistemin HBS'si 10 saate düşürülmüştür (Şekil 16a, c). HBS'nin 10 saate düşürülmesi KOİ giriş dozunu 1800-3600 mg/L'ye indirmiş, fakat KOİ giriş yükleme hızında (4300-6600 mg/L.gün; $F/M= 0,16-0,25$ g KOİ/g biyokütle.gün) bir değişikliğe yol açmamıştır. Bu işletim koşulları deney sonuna kadar uygulanmıştır. Bu işletim koşullarında, ilk ve ikinci reaktörün çıkış pH ve alkalinite değerlerinin sırasıyla 8,73-9,26 ve 1340-1720 mg/L; 8,74-9,23 ve 1210-1640 mg/L arasında değiştiği, her iki reaktörün çıkış UYA değerlerinin ise ölçüm limitinin altında olduğu gözlenmiştir (Şekil 16d, f, e ve 17b, d, c). Bu sonuçlardan, tüm sistemin optimum koşullarda çalıştığı anlaşılmaktadır. Fakat, bu işletim koşullarında sistemin KOİ artımının düştüğü gözlenmiştir (Şekil 18). İlk ve ikinci reaktörün ve tüm YAÇYA sisteminin KOİ artımının sırasıyla %64-85, 10-20 ve 80-88 olduğu hesaplanmış, ilk ve ikinci reaktörün KOİ çıkış değerlerinin sırasıyla 580 ve 500 mg/L'nin altında olduğu ölçülmüştür (Şekil 16g ve 17e). Deneyin 55. gününden itibaren yaklaşık 4300-6600 mg/L.gün KOİ yükleme hızına ($F/M= 0,16-0,25$ g KOİ/g

biyokütle.gün) tabii tutulan ve yüksek KOİ artımı (%90) gözlenen YAÇYA sisteminde kaydedilen bu performans düşüklüğünün yüksek lindan yükleme hızından (18,5 mg/L.gün, HBS=10 saat) kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu sonuç, sisteme 30 mg/L.gün'lük lindan yüklendiğinde elde edilen sonuçlarla bir çelişki yaratmamaktadır. Çünkü, 30 mg/L.gün'lük lindan yüklemesi sırasında (94-106. gün) sistemin HBS'si 1 güne eşitlenmiştir. Anaerobik reaktörlerin performansını giriş toksikant derişimi kadar HBS'nin de etkilediği unutulmamalıdır.

4.3.4. Dieldrin Sürekli Reaktör Deneyi Sonuçları

Bu bölümde, dieldrinin tek ve iki aşamalı YAÇYA reaktörler üzerindeki toksik etkileri, inhibisyona neden olmadan minimum hidrolik bekleme süresinde verilebilecek maksimum pestisit yükleme hızı ve dieldrin giderimi araştırılmıştır.

Dieldrin YAÇYA sisteminde ilk reaktörün işletim koşulları (HBS, etanol ve dieldrin giriş derişimleri, yükleme hızları ve F/M) Tablo 8'de verilmiştir. YAÇYA düzeneğindeki ilk reaktörün giriş dieldrin ve etanol yükleme hızları, HBS, giriş ve çıkış pH, UYA ve alkalinite değerleri, giriş ve çıkış KOİ derişimleri sırasıyla Şekil 19a, b, c, d, e, f ve g'de gösterilmektedir. YAÇYA düzeneğindeki ikinci reaktörün HBS, giriş ve çıkış pH, UYA ve alkalinite değerleri, giriş ve çıkış KOİ derişimleri sırasıyla Şekil 20a, b, c, d ve e'de gösterilmektedir. İlk reaktöre uygulanan dieldrin yükleme hızı, ilk ve ikinci reaktörün dieldrin çıkış derişimleri ve ilk, ikinci reaktörün ve tüm YAÇYA sisteminin dieldrin artım yüzdeleri sırasıyla Şekil 22a, b, c ve d'de gösterilmektedir.

Lindan YAÇYA sisteminde olduğu gibi, dieldrin YAÇYA sisteminde de etanol ilk 40 gün boyunca tek karbon kaynağı olarak sisteme verilmiştir (Şekil 19b). Sistem 107. güne kadar 1 günlük HBS'de çalıştırılmıştır (Şekil 19c, 20a). Anaerobik kültürü aklime etmek için etanol yükleme hızı her iki aşamanın işletim performansları dikkate alınarak kademeli bir şekilde 188'den 2947 mg/L'ye kadar arttırılmıştır (Tablo 7 ve Şekil 19b). Diğer bir deyişle, KOİ giriş derişimleri 348'den 6400 mg/L'ye kadar yükseltilmiştir (F/M= 0,015-0,23 g KOİ/g biyokütle.gün). Bu süre boyunca (1-40. gün), ilk reaktörün KOİ çıkış değerlerinin genellikle 650 mg/L'nin altında olduğu ve giriş derişiminin artmasıyla KOİ artımının %74'den %90'a kadar yükseldiği gözlenmiştir (Şekil 19g ve Şekil 21). İkinci reaktörün KOİ çıkış değerlerinin ise 620 mg/L'nin altında

olduğu ve KOİ artımının %3-12 arasında değiştiği görülmektedir (Şekil 20e ve Şekil 21). İkinci reaktördeki düşük KOİ artımının düşük KOİ giriş derişiminden (< 650 mg/L) kaynaklandığı bilinmektedir. Şekil 19d, f, e ve Şekil 20b, d, c'den görüldüğü gibi ilk ve ikinci reaktörün çıkış pH ve alkalinite değerlerinin 1-40.gün arasında sırasıyla 8,6-8,99, 1910-2163 mg/L; 8,4-8,73 ve 1870-2240 mg/L arasında değiştiği; her iki reaktörün UYA değerlerinin ise 50 mg/L olan ölçüm limitinin altında olduğu gözlenmiştir. Bu sonuçlar, sistemin optimum koşullarda çalıştığını ve etanole aklime olduğunu göstermektedir. 40. günden sonra etanol giriş yükleme hızı (ya da etanol giriş derişimi) daha fazla arttırılmayarak, deney sonuna kadar 2260-3650 mg/L.gün civarında tutulmuştur (Şekil 19b).

Tablo 8. Dielddrin YAÇYA sisteminde ilk reaktörün (aşamanın) işletim koşulları (HBS, etanol ve dielddrin giriş derişimleri, yükleme hızları ve F/M)

Gün	HBS (saat)	ETANOL		DIELDRİN		KOİ ^{**} Yükleme Hızı (mg/L.gün)	F/M (g KOİ/g biyokütle.gün)
		Giriş Der. (mg/L)	Yükleme Hızı (mg/L.gün)	Giriş Der. (mg/L)	Yükleme Hızı (mg/L.gün)		
1-4	21,3-23,4	170-185	188-189	-	-	392-396	0,015
5-8	23,7-24,6	373-387	378-377	-	-	786-788	0,030
9-13	23,4-24,2	373-766	378-761	-	-	1579-1587	0,067
14-21	22,5-24,9	1145-1505	1181-1603	-	-	2466-3345	0,093-0,127
22-28	22,9-26,3	1889-2175	1968-1985	-	-	4106-4142	0,156
29-40	24,6-25,9	2923-3062	2732-2947	-	-	5689-6151	0,215-0,233
41-54	20,9-25,9	2565-3128	2735-2949	1-1,2	1-1,1	5712-6151	0,216-0,233
55-75	22,3-25,6	2234-3437	2262-3437	4,2-6,3	4,1-6,3	4840-6771	0,183-0,256
76-93	20,4-26,7	2428-3339	2458-3411	8,9-12,5	9-12,2	5140-6777	0,202-0,257
94-106	17,8-19,6	1800-2696	2740-3538	0,2-0,3	0,2-0,3	4929-6568	0,187-0,249
107-116	9,2-10,2	1056-1477	2746-3544	0,2-0,3	0,5-0,6	5698-6576	0,217-0,249
117-153	3,2-5,3	326-657	2366-3646	0,2-0,3	1,2-2,3	4939-6585	0,187-0,249

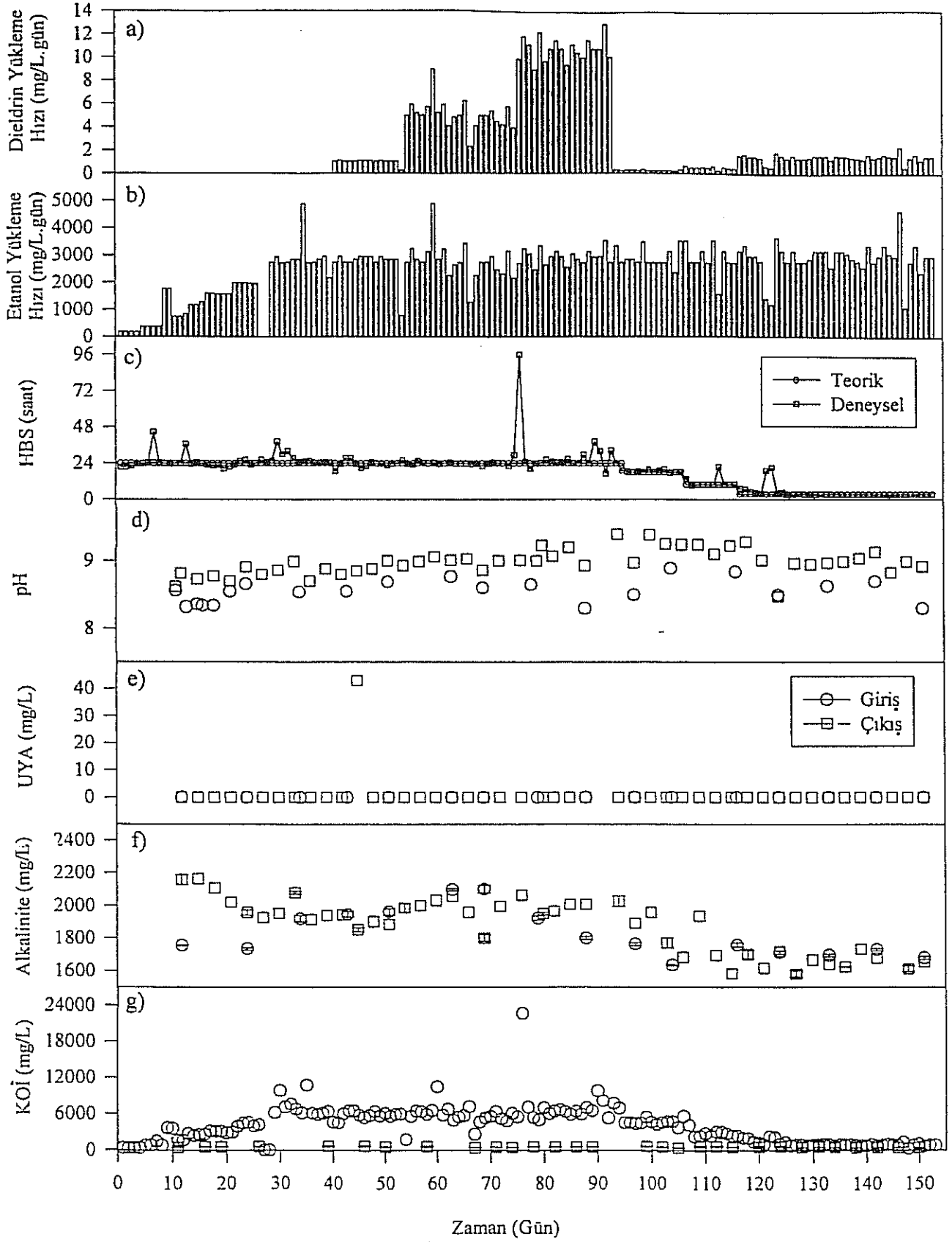
Der.: Derişim

** 1 mg/L dielddrin: 1,134 mg/L KOİ, 1 mg/L etanol: 2,087 mg/L KOİ

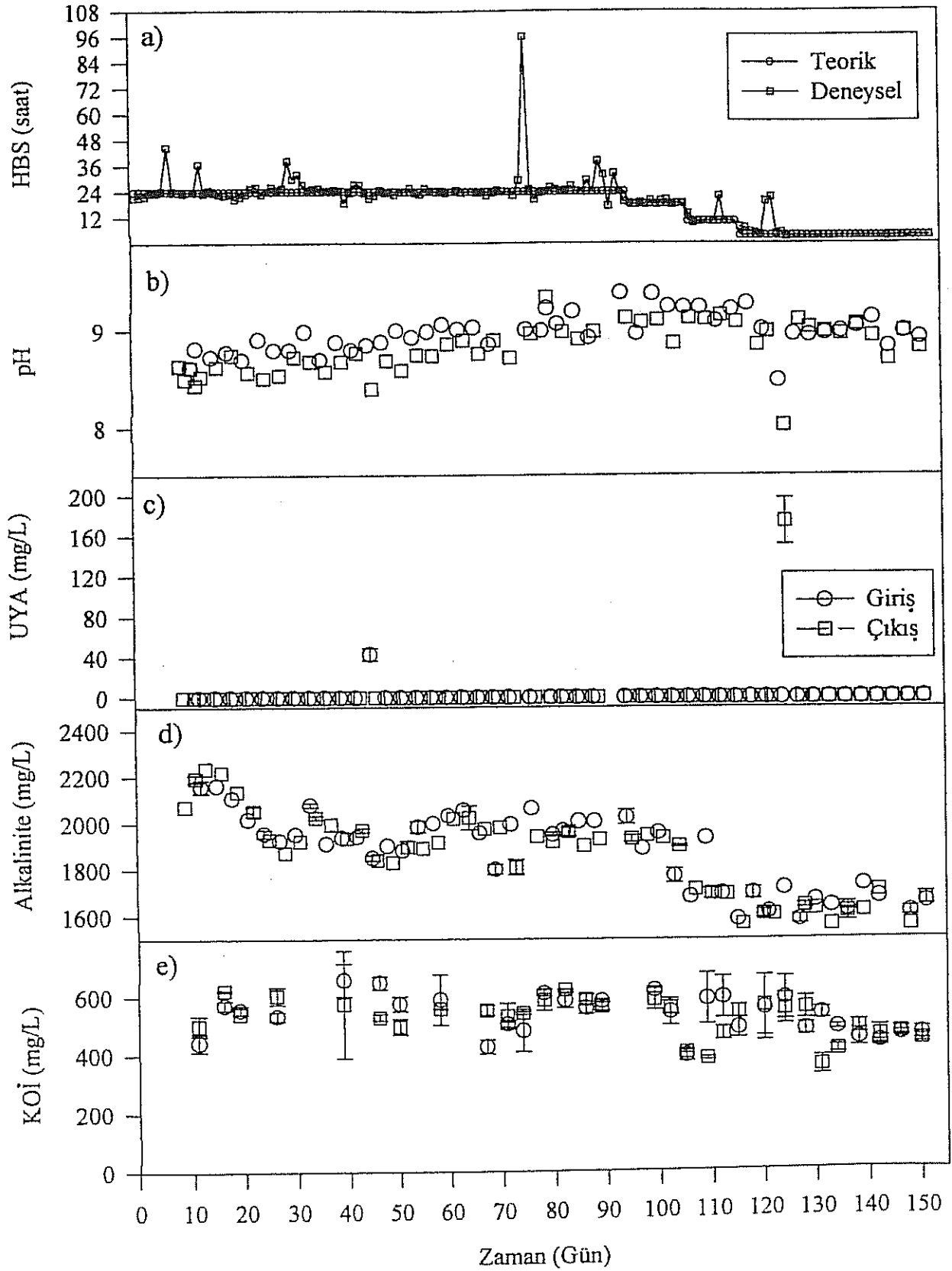
Sisteme 41. günden itibaren dielddrin yüklenmeye başlanmıştır. Sistemi dielddrine aklime etmek için dielddrin giriş derişimi reaktörlerin performansına bakılarak 41. günden 106. güne kadar kademeli olarak arttırılmıştır. Bu süre boyunca (41-106. gün) YAÇYA düzeneğinin HBS'si 1 güne eşitlenmiştir (Şekil 19c ve 20a). 41-54. günler arasında sisteme (ilk reaktöre) yükleme hızı 1 mg/L.gün olacak şekilde dielddrin verilmiştir (Şekil 19a). Bu süre boyunca, ilk ve ikinci reaktörün çıkış pH ve alkalinite

değerlerinin sırasıyla 8,8-9, 1850-1985 mg/L; 8,4-8,75 ve 1830-1970 mg/L olduğu, her iki reaktörün çıkış UYA değerlerinin ise ölçüm limitinin (50 mg/L) altında olduğu gözlenmiştir (Şekil 19d, e, f ve 20b, c, d). Bu süre içinde, ilk ve ikinci reaktör ve tüm YAÇYA sisteminin KOİ artım yüzdelerinin sırasıyla %88-91, %14-18 ve %90-92 olduğu hesaplanmıştır (Şekil 21). Şekil 22d'de ilk YAÇYA reaktörüne uygulanan 1 mg/L dozundaki (1 mg/L.gün) dieldrinin giderilemediği anlaşılmıştır (%7'lik dieldrin giderimi). Bu durum, dieldrin aklımasyonunun devam ettiğini göstermektedir. Dieldrin yükleme hızı 55.günde 5 mg/L.gün'e çıkarılmıştır (Şekil 19a).

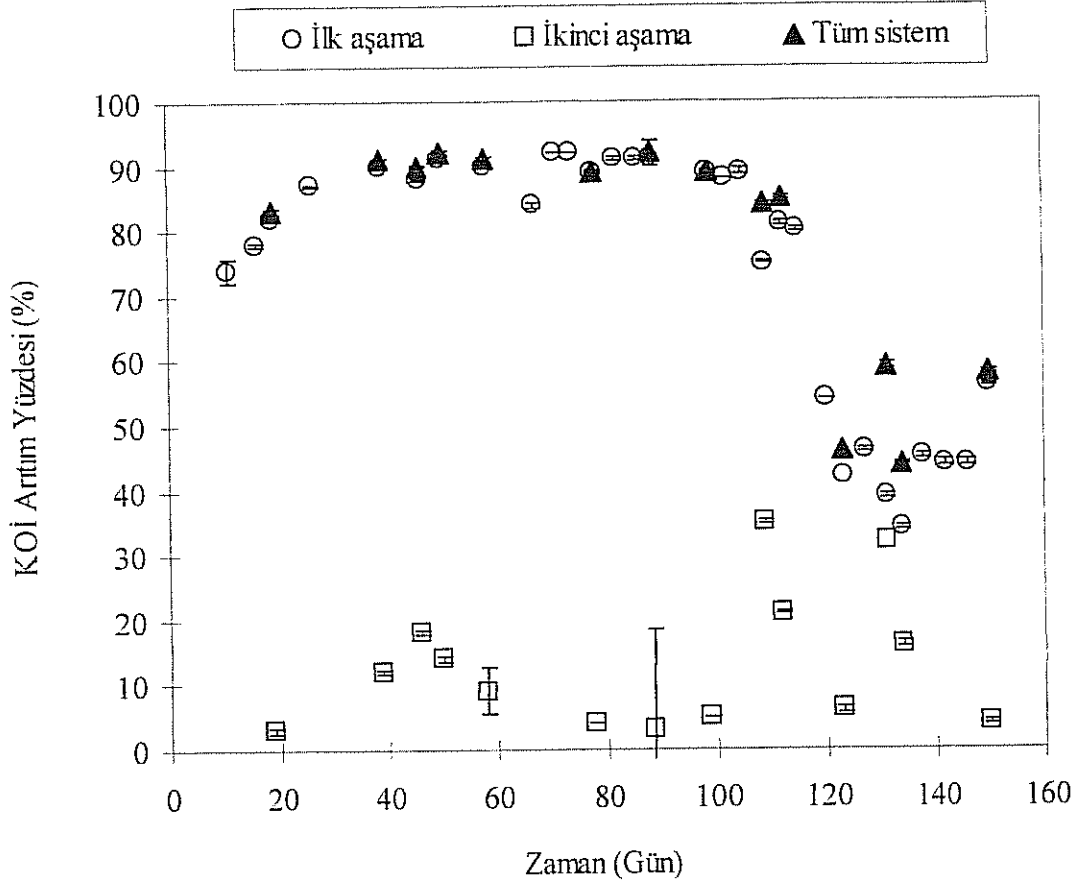
55-75.günler arasında sisteme 5 mg/L.gün'de dieldrin yüklenmeye başlanmıştır. Bu süre boyunca, ilk ve ikinci reaktörün çıkış pH, UYA ve alkalinite değerlerine bakılarak YAÇYA sisteminin optimum koşullarda çalıştığı anlaşılmıştır (Şekil 19d, e, f ve 20b, c, d). İlk reaktörde KOİ giriş derişimi 5896-6397 mg/L ($F/M=0,18-0,26$ g KOİ/g biyokütle.gün) iken KOİ arıtımın %90-92 dolaylarında olduğu görülmektedir (Şekil 19g, 21). İkinci reaktörde ise %5'in altında KOİ arıtımı gözlenmiş ve bu durumun düşük KOİ giriş derişiminden (KOİ<555-75.günler arasında sisteme 5 mg/L.gün'de dieldrin yüklenmeye başlanmıştır. Bu süre boyunca, ilk ve ikinci reaktörün çıkış pH, UYA ve alkalinite değerlerine bakılarak YAÇYA sisteminin optimum koşullarda çalıştığı anlaşılmıştır (Şekil 19d, e, f ve 20b, c, d). İlk reaktörde KOİ giriş derişimi 5896-6397 mg/L ($F/M=0,18-0,26$ g KOİ/g biyokütle.gün) iken KOİ arıtımının %90-92 dolaylarında olduğu görülmektedir (Şekil 19g, 21). İkinci reaktörde ise %5'in altında KOİ arıtımı gözlenmiş ve bu durumun düşük KOİ giriş derişiminden (KOİ<591 mg/L, $F/M < 0,022$ g KOİ/g biyokütle.gün) kaynaklandığı öngörülmüştür (Şekil 20e, 21).



Şekil 19. İlk dielium YAÇYA reaktörünün işletim koşulları ve deney sonuçları; a) dielium yükleme hızı, b) etanol yükleme hızı, c) HBS, d) pH, e) UYA (HAc bazında), f) alkalinite (CaCO_3 bazında), g) KOİ derişimi

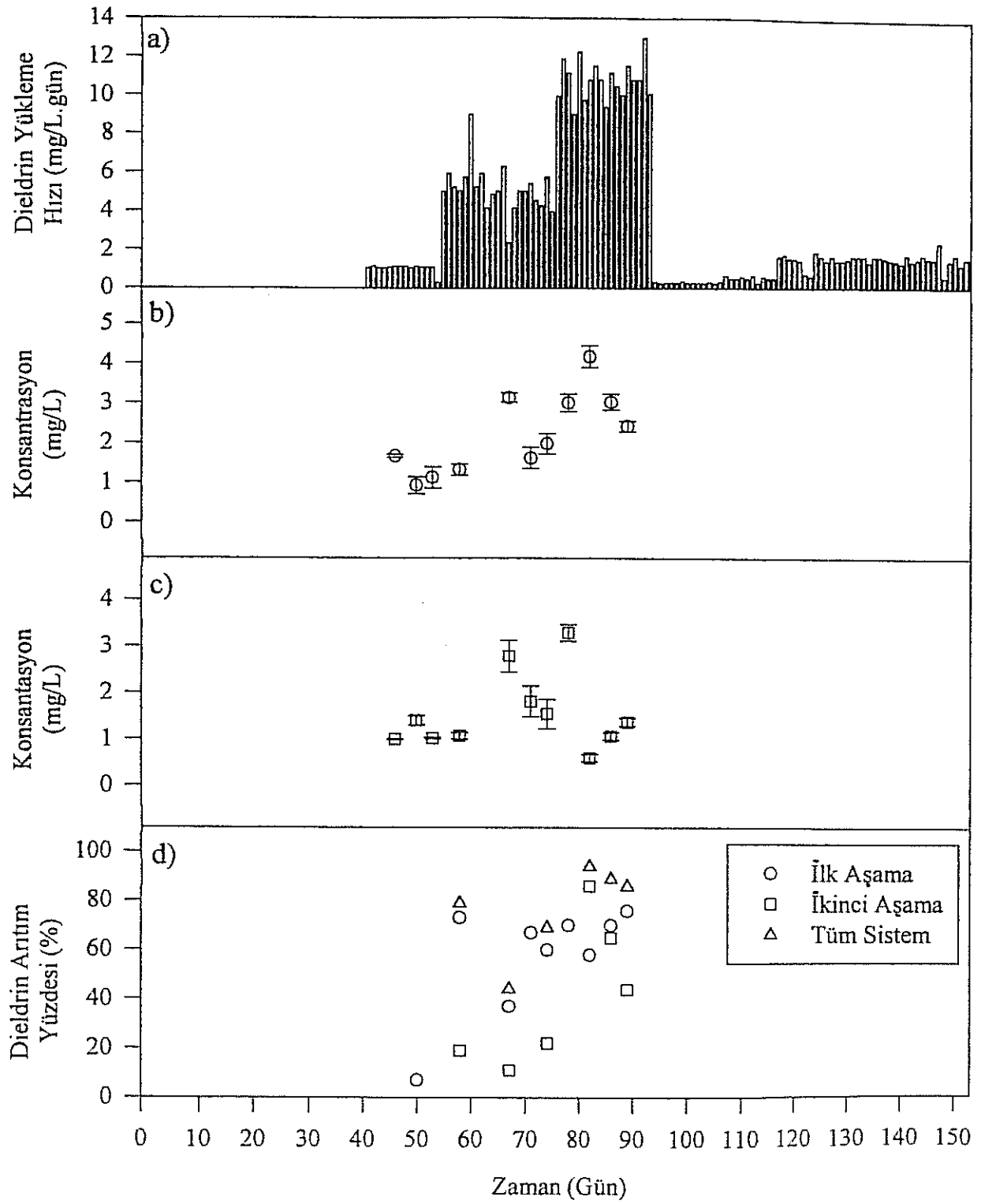


Şekil 20. İkinci dieldrin YAÇYA reaktörünün işletim koşulları ve deney sonuçları; a) HBS, b) pH, c) UYA (HAc bazında), d) alkalinite (CaCO_3 bazında), e) KOİ derişimi



Şekil 21. a) İlk aşama, b) ikinci aşama ve c) tüm dieldrin YAÇYA sisteminin KOİ artırım yüzdeleri

İlk YAÇYA reaktörüne uygulanan 5 mg/L dieldrinin ilk ve ikinci reaktör ve tüm YAÇYA sisteminde sırasıyla %37-73, %11-22 ve %44-79 artıldığı hesaplanmıştır (Şekil 22d). İlk ve ikinci reaktörün dieldrin çıkış değerlerinin sırasıyla 1,2-3,1 ve 1,1-2,8 mg/L arasında değiştiği ölçülmüştür (Şekil 22b, c). 91 mg/L, F/M < 0,022 g KOİ/g biyokütle.gün) kaynaklandığı öngörülmüştür (Şekil 20e, 21). İlk YAÇYA reaktörüne uygulanan 5 mg/L dieldrinin ilk ve ikinci reaktör ve tüm YAÇYA sisteminde sırasıyla %37-73, %11-22 ve %44-79 artıldığı hesaplanmıştır (Şekil 22d). İlk ve ikinci reaktörün dieldrin çıkış değerlerinin sırasıyla 1,2-3,1 ve 1,1-2,8 mg/L arasında değiştiği ölçülmüştür (Şekil 22b, c).



Şekil 22. a) İlk reaktöre uygulanan dieldrin yükleme hızı, b) ilk reaktörün dieldrin çıkış derişimleri, c) ikinci reaktörün dieldrin çıkış derişimleri, d) ilk ve ikinci reaktör ve tüm YAÇYA sisteminin dieldrin artım yüzdeleri

55-75. günler arasında sisteme 5 mg/L.gün dieldrin yüklenirken, işletimin optimum koşullarda devam etmesi ve %70'in üstünde KOİ artırımının elde edilmesi, sistemin 5 mg/L.gün'den fazla dieldrin dozunu da tolere edebileceğini göstermiştir. Bu nedenle, 76. günde ilk reaktöre 10 mg/L.gün dieldrin verilmeye başlanmış ve bu doz 76-93. günler arasında uygulanmıştır (Şekil 19a). Bu süre boyunca, tüm sistemin çıkış pH, UYA ve alkalinite değerlerinin sırasıyla 8,93-9,23, ölçüm limitinin altında ve 1900-2060 mg/L dolaylarında seyrettiği kaydedilmiştir (Şekil 19d, e, f ve 20b, c, d). KOİ giriş derişimi 5423-6573 mg/L ($F/M=0,20-0,26$ g KOİ/g biyokütle.gün) iken, ilk reaktör ve tüm YAÇYA sistemindeki KOİ artırımının sırasıyla %89-91 ve %89-92 olduğu gözlenmiştir (Şekil 19g, 21). İlk YAÇYA reaktörüne uygulanan 10 mg/L dieldrinin ilk ve ikinci reaktör ve tüm YAÇYA sisteminde sırasıyla %58-75, %44-86 ve %86-94 artıldığı hesaplanmış ve ikinci reaktörün dieldrin çıkış değerlerinin 0,6-3,3 mg/L arasında değiştiği ölçülmüştür (Şekil 22c, d). Bu sonuçlardan, KOİ artırımında pek etkin olamayan ikinci YAÇYA reaktörünün dieldrin gideriminde önemli bir rolü olduğu anlaşılmıştır. Artan dieldrin giriş derişimlerine paralel olarak artan dieldrin giderimi, optimum işletim koşullarının korunması ve tüm YAÇYA sistemindeki yüksek KOİ artımı, sistemin 1, 5 ve 10 mg/L dieldrin dozlarına aklime olduğunu göstermiştir.

Sistemin dieldrine aklimasyonu sağlandıktan sonra, 94. günde giriş dieldrin derişimi 0,2 mg/L'ye (dieldrinin sudaki çözünürlüğü) düşürülmüş ve deney sonuna kadar (153. gün) bu değerde sabit tutulmuştur. Bu noktada amaç, giriş dieldrin derişimi su çözünürlük değerinde sabit tutulurken, aklime olmuş kültüre minimum HBS'de uygulanabilir maksimum dieldrin yükleme hızını araştırmaktır. Bu nedenle, 94. günde YAÇYA sisteminin HBS'si 1 günden (24 saat) 18 saate ya da dieldrin giriş yükleme hızı 0,25 mg/L.gün'e düşürülmüştür (Şekil 19a, c ve Şekil 20a). Sistem bu koşullarda 107. güne kadar işletilmiştir. Bu süre boyunca (94-106. gün), ilk reaktör ve tüm YAÇYA sistemindeki KOİ artırımının %88-89 dolaylarında olduğu, diğer bir değişle, ikinci reaktörün KOİ artırımında etkin olmadığı gözlenmiştir (Şekil 21). HPLC'de ölçülebilecek minimum dieldrin dozu 0,5 mg/L olduğu için reaktörlerin dieldrin çıkış derişimleri ölçülmemiştir. 94-106. günler arasında, ilk reaktörün pH çıkış değerlerinin 9,38'e kadar yükseldiği gözlenmiştir (Şekil 19d). Anaerobik koşullar için gerekli olan optimum pH aralığına ulaşmak için alkalinite giriş derişimi (NaHCO_3 bazında) 6000'den 5000 mg/L'ye düşürülmüştür. Şekil 19e, f ve Şekil 20c, d'den her iki reaktörün optimum UYA ve alkalinite aralığında çalışmakta olduğu sonuçlanmış, bu

nedenle, 107. günde sistemin HBS'si 18 saatten yaklaşık 10 saate düşürülmüştür (Şekil 19c, 20a). Diğer bir değişle, sistem 107-116. günler arasında, 0,5 mg/L.gün dieldrin dozunda ve 10 saatlik HBS'de işletilmiştir. Bu süre boyunca, sistemin optimum koşullarda çalıştığı gözlenmiştir (Şekil 19d, e, f ve Şekil 20b, c, d). Giriş KOİ derişimi ve yükleme hızı sırasıyla 2200-4000 mg/L ve 5700-6600 mg/L.gün ($F/M=0,17-0,24$ g KOİ/g biyokütle.gün) arasında değişirken, ilk ve ikinci reaktör ve tüm YAÇYA sisteminde KOİ arıtımının sırasıyla %75-81, %21-35 ve %84-85 olduğu bulunmuştur (Şekil 19g ve Şekil 21). Sonuç olarak, ilk reaktörün KOİ arıtım verimliliğinde %9-16'lık bir düşüş saptanmış, fakat, arıtım %70'in üzerinde olduğu için sistemin 0,5 mg/L.gün'lük dieldrin dozundan daha yüksek miktarları tolere edebileceği öngörülmüştür. Bu nedenle, 117. günde sistemin HBS'si 10 saatten 3,5 saate düşürülmüş, diğer bir değişle, dieldrin yükleme hızı 1,4 mg/L.güne'e çıkarılmıştır (Şekil 19a, c). 117. günden deney sonuna (153. gün) kadar bu işletim koşulları uygulanmıştır. Bu süre boyunca, tüm sistemin UYA, pH ve alkalinite bazında optimum koşullarda çalıştığı gözlenmiştir (Şekil 19d, e, f ve Şekil 20b, c, d). Fakat, KOİ giriş yükleme hızı 5000-6600 mg/L.gün ($F/M=0,19-0,25$ g KOİ/g biyokütle.gün) iken, sistemin KOİ arıtım veriminin düştüğü gözlenmiş, ilk ve ikinci reaktördeki arıtım yüzdelerinin sırasıyla %34-54 ve %6-32 arasında seyrettiği saptanmıştır (Şekil 21). 41. günden itibaren aynı miktarda KOİ yükleme hızına tabii tutulan ve yüksek KOİ arıtımı (yaklaşık %90) gözlenen YAÇYA sisteminde kaydedilen bu performans düşüklüğünün, yüksek dieldrin yükleme hızından (1,4 mg/L.gün) ya da sistemin çok düşük HBS'de (3,5 saat) çalıştırılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Sistemin 3,5 saatten daha düşük HBS'de çalıştırılması, YAÇYA sisteminin performansının daha da düşmesine yol açacağı açıktır.

4.3.4.1. Biyosorplama Mekanizmasının Dieldrin Giderimine Etkisinin Araştırılması

Biyosorplama mekanizmasının dieldrin giderimine etkisini araştırmak için gerçekleştirilen ekstraksiyon (özütleme) çalışması sonuçları Tablo 9'da verilmiştir. Tablo 8'den görüldüğü gibi, bu metodla yüksek bir ekstraksiyon verimi (%89-92) elde edilmiştir. Çalışma sonucunda, şahit tüpündeki dieldrin miktarının hemen hemen hiç değişmeden kaldığı (0,124 mg ya da 9,6 mg/L), bu nedenle de, dieldrinin 24 saat içinde abiyotik bir transformasyona uğramadığı anlaşılmıştır.

Tablo 9. Modifiye ekstraksiyon çalışması sonuçları

Numune no	Ekstraksiyon sonrası ölçülen dieldrin miktarı			Ekstrak edilebilen miktar (%)		
	Sıvıdaki miktar	Biyokütleyle biyosorplanan miktar	Toplam	Sıvıdaki miktar	Biyokütleyle biyosorplanan miktar	Toplam
Şahit	0,124	-	0,124	92	-	92
1	0,066	0,053	0,119	49	40	89
2	0,064	0,058	0,122	48	43	91

Denklem 1 ve Tablo 9'daki sonuçlar kullanılarak, anaerobik granül çamur için dieldrin biyosorplama katsayısı (K_{BK}) hesaplanmış ve K_{BK} 'nin $6,51 \pm 0,55 \mu\text{g dieldrin}/1 \text{ g biyokütle}$ (UAKM) olduğu bulunmuştur. K_{BK} değerinden, biyosorplamanın dieldrin giderimi için çok etkin bir mekanizma olduğu anlaşılmıştır. Bunu yanında, Tablo 9'den, anaerobik reaktörlere uygulanan toplam dieldrin miktarının maksimum %45-47'sinin biyosorplanmasıyla doyma noktasına ulaşılacağı anlaşılmıştır. Doyma noktasına varıldıktan sonra, reaktörlere uygulanan dieldrinin degradasyonu mümkün olabilir.

Bu çalışmada, iki aşamalı YAÇYA sistemindeki toplam dieldrin gideriminin araştırılması amaçlandığı için, biyosorplama ve biyodegradasyonla giderilen dieldrin miktarları ayrı ayrı araştırılmamıştır.

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada halojenli organik bileşiklerin; TCAA, CAA ve 2,4-D'nin, pestisitlerden lindan ve dieldrinin ve 3-klorofenolün anaerobik arıtımdaki inhibisyon etkileri ile dieldrin ve 2,4-D'nin anaerobik giderimi araştırılmıştır. Çalışma süresince, bu bileşiklerin anaerobik kültürler üzerindeki toksisite düzeyi de belirlenmiştir. Anaerobik kültürleri TCAA ve CAA'ya alıştırmak için bir yükleme stratejisi geliştirilmiştir. Daha sonra, bu bileşiklerden TCAA, 2,4-D, lindan ve dieldrinin anaerobik granüller üzerindeki toksik etkisi sürekli reaktörler (iki aşamalı YAÇYA) ile yapılan deneylerle araştırılmıştır. Çalışmadan elde edilen deneysel sonuçlar ışığında aşağıdaki sonuçlar çıkarılmıştır;

ATA ve mikrobiyolojik alıştırmaya deneyleri sonucunda;

- TCAA ve CAA'nın 2 günlük-IC₅₀ (2-day IC₅₀) değerlerinin sırasıyla 125 ve 100 mg/L olduğu bulunmuştur. 2,4-D'nin ise çalışılan koşullarda (≤ 420 mg/L) anaerobik kültürü inhibe etmediği anlaşılmıştır.
- Yükleme hızı deneyleri sonucunda, uygulanan TCAA ve CAA yükleme hızlarının inhibisyon sürelerini uzatacak kadar yüksek olduğunu görülmüştür. Uygulanan yükleme hızlarından hiçbirinde 120 gün içinde TCAA'ya alışma belirtisi görülmemiş, fakat öte yandan altı kültürden dördünün 93 gün sonra CAA'ya alıştığı gözlenmiştir. Bu nedenle, sürekli anaerobik reaktörlere uygulanacak olan TCAA ve CAA başlangıç yükleme hızlarının sırasıyla $0,71 \cdot 10^{-5}$ ve $1,8 \cdot 10^{-5}$ mg/mg UAKM.gün'ü geçmemesi gerektiği anlaşılmıştır.
- 10 mg/L lindan ve 30 mg/L dieldrinin daha önceden bu pestisitlere alıştırılmamış karışık anaerobik kültürü inhibe ettiği saptanmıştır. Fakat, bu dozlarda inhibe olan kültür sonrasında iyileşme gösterebilmektedir. İnhibisyon derecesi uygulanan pestisit dozuyla doğru orantılıdır.
- Lindanın anaerobik mikroorganizmalar üzerindeki toksik etkisinin dieldrine oranla daha fazla olduğu anlaşılmıştır.
- Birincil karbon kaynağı olarak asetat uygulandığında, 30 mg/L lindan ile inhibe olan anaerobik kültürün daha hızlı bir iyileşme eğilimi gösterdiği saptanmıştır.

Sürekli (İki Aşamalı YAÇYA) Reaktör Deneyleri Sonucunda;

- YAÇYA reaktörlerinin KOİ artım performansları ve çıkış UYA değerleri baz alındığında, sırasıyla 1714,3 ve 528 mg/L.gün'lük 2,4-D ve TCAA yükleme hızlarının anaerobik granüller üzerinde bir toksik etkisinin olmadığı saptanmıştır.
- Toksikant giriş dozlarının YAÇYA reaktörlerinin performansları dikkate alınarak kademeli bir şekilde artırıldığı koşullarda, anaerobik granül kültürün lindan ve dieldrinle alıştırılabileceği (aklimasyon) bulunmuştur.
- İki aşamalı lindan YAÇYA reaktörüne minimum HBS'de uygulanabilir maksimum lindan yükleme hızının sırasıyla 10 saat ve 18,5 mg/L.gün olduğu ve bu işletim koşullarında KOİ artımının tüm sistemde %80-88 arasında değiştiği bulunmuştur. İlk YAÇYA reaktörünün KOİ artımının ise %64'lere kadar düştüğü dikkate alınarak, daha yüksek lindan dozlarında sistemin performansının düşeceği tespit edilmiştir.
- İki aşamalı dieldrin YAÇYA reaktörüne minimum HBS'de uygulanabilir maksimum dieldrin yükleme hızının sırasıyla 10 saat ve 0,5 mg/L.gün olduğu ve bu işletim koşullarında KOİ artımının tüm sistemde %84-85 arasında değiştiği bulunmuştur. Fakat, dieldrin yükleme hızı ve HBS sırasıyla 1,4 mg/L.gün ve 3,5 saate eşitlendiğinde, ilk reaktörün ve tüm sistemin KOİ artımının sırasıyla %34-54 ve %60'lara düştüğü belirlenmiştir.
- Her iki YAÇYA sisteminde de ikinci aşamaların KOİ artımında etkin olmadığı, bunun da düşük girişli KOİ derişiminden kaynaklandığı anlaşılmıştır. Fakat, ikinci aşamanın (dieldrin YAÇYA reaktöründeki) dieldrin gideriminde önemli bir rolü olduğu saptanmıştır. 10 mg/L dieldrin giriş derişiminin ikinci reaktör ve tüm sistemde sırasıyla %44-86 ve %86-94 civarında giderildiği bulunmuştur.
- Dieldrinin YAÇYA sisteminde giderimi sırasında, biyosorplanmanın uçuculuğun (volatilizasyon) aksine çok etkin bir mekanizma olduğu anlaşılmıştır.

KAYNAKÇA

Adams, C. E., The effect and removal of heavy metals in biological treatment. In *Heavy Metals in Aquatic Environment*, P.A. Krenkel (Ed), Pergamon Press, N.Y. (1975).

Ahring B.K. ve Westermann P., Toxicity of heavy metals to thermophilic anaerobic digestion, *Eur. J. Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 17, 365-370, (1983).

Anid P.J. ve Vogel T.M., "Sequential anaerobic-aerobic biodegradation of PCBs in the riandr model, In Proc. On-site bioreclamation processes for xenobiotics and hydrocarbon treatment", R.E. Hincsee and R.F. Olfenbuttel, Eds., Butterwoth-Heinemann, Boston, Mass., 428-436, (1991).

Atlas, R. M., ve Bartha, R., Biodegradation of petroleum in seawater at low temperatures, *Can. J. Microbiol.*, 18, 1851-1855, (1972).

Belay N. ve Daniels L. Production of ethane, ethylene, and acetylene from halogenated hydrocarbons by methanogenic bacteria, *Appl. Environ. Microbiol.*, 53, 1604-1610, (1987).

Berkaw M., Sowers K.R. ve May H.D., Anaerobic *ortho* dechlorination of polychlorinated biphenyls by estuarine sediments from Baltimore Harbor, *Appl. Env. Microbiol.*, 62, 2534-2539, (1996).

Beunink J. ve Rehm H., Synchronous anaerobic and aerobic degradation of DDT by an immobilized mixed culture system, *Appl. Microbiol. Biotechnol*, 29, 72-80, (1988).

Blackburn, J. W., *Organic Chemical Fate Prediction in Activated Sludge Treatment Processes*, Final Report, Cincinnati, OH: Water Engineering Research Laboratory, Office of Research and Development, U.S. Environment Protection Agency. Report No. EPA 1440/1-82/303, (1985).

Bouwer E.J., Rittmann B.E. ve McCarty P.L. Anaerobic degradation of halogenated 1- and 2-carbon organic compounds, *Env. Sci. & Technol.*, 15, 596-599, (1981).

Bouwer, E. J., ve McCarty, P., Transformations of 1- and 2-carbon halogenated aliphatic organic compounds under methanogenic conditions, *Appl. Envir. Microbiol.*, 45, 1286-1294, (1983).

Boyd S.A. ve D.R. Shelton, Anaerobic biodegradation of chlorophenols in fresh and acclimated sludge, *Appl. Env. Microbiol.*, 47, 272-277, (1984).

Bradley P. M, Chapelle F. H., Anaerobic minerilization of viniyl chloride in Fe(III)-reducing aquifer systems, *Environ. Sci. Technol.* 31(9):2692-96 , (1996)

Brown J.F., Benard D.L., Brennan M.J., Carnahan J.C., Feng H. ve Wagner R.E., Polychlorinated biphenyl dechlorination in aquatic systems, *Science*, 236, 709-712, (1987).

Chou, W., Siddiqi, R., McKeon, K., ve Speece, R.E., The effect of petrochemical structure on methane fermentation toxicity, *Prog. Wat. Tech.*, 10, 545-558, (1978a).

Chou, W., Speece, R.E., ve Siddiqi, R., Acclimation and biodegradation of petrochemical wastewater components by methane fermentation, *Biotech. Bioeng.*, 8, 391-414, (1978b).

Demirer G.N. ve Speece R.E., Anaerobic biotransformation of acrylic acid in UASB reactors: Significance of process staging, physical homogenization of microorganisms and microbial acclimation, *Env. Tech.*, 18, 1111-1122, (1997).

Demirer G.N. ve Speece R.E., Anaerobic biotransformation of four 3-carbon compounds (acrolein, acrylic acid, allyl alcohol and n-propanol) in UASB reactors, *Wat. Res.*, 32, 747-759, (1998a).

Demirer G.N. ve Speece R.E., Toxicity of acrylic acid to acetate-enriched *Methanosarcina* cultures. *ASCE, J. of Env. Eng.*, 124, 345-352, (1998b).

Demirer G.N. ve Speece R.E., Inhibitory effects and biotransformation of acrylic acid in computer-controlled pH-Stat reactors, *Biotech. Bioeng.*, Vol. 62, No:2, 200-207, (1999).

Dolan M.E., McCarty P.L., Methanotrophic chloroethene transformation capacities and 1,1-dichloroethene transformation product toxicity. *Environ. Sci. Technol.* 29:2741-47, (1995).

Dolfing J. ve Tiedje J.M., Growth yield increase linked to reductiand dechlorination in a defined 3-chlorobenzoate degrading methanogenic coculture, *Arch. Microb.*, 149, 102-105, (1987).

Ensley B.D. Biochemical biodiversity of trichloroethylene metabolism. *Annu. Rev. Microbiol.* 45:283-99, (1991).

Fathepure B.Z. ve Boyd S.A., Reductiand dechlorination of perchloroethylene and the role of methanogens, *FEMS Microbiol. Lett.*, 49, 149-156, (1998).

Fathepure B.Z., Tiedje J.M. ve Boyd S.A., Reductiand dechlorination of hexachlorobenzene to tri- and dichlorobenzenes in anaerobic sewage sludge, *Appl. Env. Microbiol.*, 54, 327-330, (1988).

Fathepure B. ve Vogel T.M., Complete degradation of polychlorinated hydrocarbons by a two-stage biofilm reactor, *Appl. Env. Microbiol.*, 57, 3418-3422, (1991).

Federal Register, 1985. 40, Parts 141, 142; 46885-46904.

Feijoo, G., Soto, M., Mendez, R., ve Lema, J. M., Sodium inhibition in the anaerobic digestion process: Antagonism and adaptation phenomena, *Enzyme Microbial Technol.*, 17, 180-188, (1995).

Filho, P. M., Amerlynck, P., Nyns, E. J., ve Naveau, H. P., Acclimatization of a methanogenic consortium to polychlorinated compounds in a fixed film stationary bed reactor, *Water Sci. Technol.*, 25, 265-273, (1992).

Fogel S., Lancione R.L. ve Sewall A.E., Enhanced biodegradation of methoxychlor in soil under sequential environmental conditions, *Appl. Env. Microbiol.*, 55, 2144-2141, (1989).

Freedman D.L. ve Gosset J.M., Biological reductiand dehalogenation of tetrachloroethylene and trichloroethylene to ethylene under metanogenic conditions, *Appl. Env. Microbiol.*, 55, 2144-2151, (1989).

Gibson, D. T., Microbial transformation of aromatic pollutants. In "Aquatic Pollutants", Hutzinger O.; Van Lely Veld L.H.; Zoeteman B. C. J., Eds.; Pergamon Press: New York, (1978).

Gibson S.A. ve Suflita J.M., Extrapolation of biodegradation results to groundwater aquifers: Reductiand dehalogenation of aromatic compounds, *Appl. Env. Microbiol.*, 52, 681-688, (1986).

Guthrie M.A., Kirsch R.F., Wukasz R.F., ve Grady C.P.L., Pentachlorophenol biodegradation. II. Anaerobic, *Wat. Res.*, 18, 451-461, (1984).

Güven E., Ergüder T. H. ve Demirer G. N., Determination of the optimum loading strategies for monochloro-, trichloro-, and 2,4-Dichlorophenoxyacetic acids to anaerobic cultures, *7th International Conference of the Israel Society for Ecology and Environmental Quality Sciences*, IAWR and IAWQ, 14-18 Haziran 1999, Kudüs, İsrail, (1999).

Güven E., Ergüder T.H. ve Demirer G.N., Determination of the optimum loading strategies for monochloro-, trichloro-, and 2,4-dichlorophenoxyacetic acids to anaerobic cultures, *Water Sci. and Tech.*, 42, 87-92, (2000).

Hagblom M.M. ve Young L.Y., Chlorophenol degradation coupled to sulfate reduction, *Appl. Env. Microbiol.*, 56, 3255-3260, (1999).

Hartmans S, De Bont J. A. M, Aerobic vinyl chloride metabolism in *Mycobacterium aurum* L1. *Appl. Environ. Microbiol.* 58(4):1220-26, (1992).

Hill D.W. ve McCarty P.L., Anaerobic degradation of selected chlorinated hydrocarbon pesticides, *J. Water Pollut. Control Fed.*, 60, 1850-1856, (1967).

Holliger C., The anaerobic microbiology and biotreatment of chlorinated ethenes. *Curr. Opin. Biotechnol.* 6:347-51, (1995).

Holliger C., Wholfarth G., Diekert G., Reductive dechlorination in the energy metabolism of anaerobic bacteria. *FEMS Microbiol. Rev.* 22:383-98, (1999).

Jagnow G., Haider K. ve Ellwardt P., Anaerobic dechlorination and degradation of hexachlorocyclohexane isomers by anaerobic and facultative and anaerobic bacteria", *Arch. Microb.*, 115, 285-292, (1977).

Kastner M., Reductiand dehalogenation of tri- and tetrachloroethylenes depends on transition from aerobic to anaerobic conditions, *Appl. Env. Microbiol.*, 57, 2039-2046, (1991).

Kennedy, K. J., Lu, J., ve Mohn, W.W., Biosorption of chlorophenols to anaerobic granular sludge, *Wat. Res.*, 26, 1085-1092, (1992).

Kobayashi H. ve Rittmann B.E., Microbial removal of hazardous organic compounds, *Env. Sci. and Technol.*, 16, 170A-183A, (1982).

Krumme M.L. ve Boyd S.A., Reductiand dechlorination of chlorinated phenols in anaerobic upflow bioreactors, *Wat. Res.*, 22, 171-177, (1988).

Kugelman, I. J. ve Chin, K. K. , Toxicity synergism, and antagonism in anaerobic waste treatment processes, *A Symposium on Anaerobic Biological Treatment Processes*, American Chemical Society, *Advances in Chemistry Series 105*, Houston Texas, Feb. 26, (1970).

Leahy, J .G. ve Colwell, R. R., Microbial degradation of hydrocarbons in the environment, *Microbiol. Rev.*, 54, 305-315, (1990).

Lee M. D, Odom J. M, Buchanan Jr. R. J., New perspectives on microbial dehalogenation of chlorinated solvents, *Annu. Rev. Microbiol.* 52:423-52, (1998).

Lewis, D. L., Kollig, H. P., ve Hodson, P., Nutrient limitation and adaptation of microbial populations to chemical transformations, *Appl. Envir. Microbiol.*, 51: 598-603, (1986).

Lindstrom, J. E. ve Brown, E. J., Supplemental carbon use by microorganisms degrading toxic organic compounds and the concept of specific toxicity, *Haz. Was. and Haz. Mat.*, 6, 195-200, (1989).

Linkfield T.G., Suflita J.M. ve Tiedje J.M., Characterization of the acclimation period before anaerobic dehalogenation of halobenzoates, *Appl. Env. Microbiol.*, 55, 2773-2778, (1989).

Liu D., Thomsom K., ve Kaiser K.L.E., Quantitative structure-toxicity relationship of halogenated phenols on bacteria, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 29, 130-136, (1982).

Long D.L. ve Stensel D.H., Anaerobic and aerobic treatment of chlorinated toxic organics, In. Proc. Of the Speciality Conference, ASCE, 183-190, (1990).

Lovely D. R., Microbial Fe(III) reduction in subsurface environments, *FEMS Microbiol. Rev.* 20:305-13 (55), (1997).

Loyd C.K., Boardman G.D. ve Michelsen D.L., Aerobic, anaerobic and chemical degradation of textile wastewaters, Preprint Extended Abstract, Paper Presented Before the Division of Environmental Chemistry, ACS, Washington DC, 380-383, (1992).

Malachowsky K. J, Phelps T. J, Teboli A. B, Minnikin D. E, White D. C., Aerobic minerilization of trichloroethylene, vinyle chloride, and aromatic compounds by *Phodococcus species*, *Appl. Environ. Microbiol.* 60, 542-48, (1994).

Maymo-Gattel X, Chien Y-t, Gossett J. M, Zinder S. H., Characterization of an H₂-utilizing enrichment culture that reductively dechlorinates tetrachloroethene to vinyl chloride and ethene in the absence of methanogenesis and acetogenesis. *Appl. Environ. Microbiol.* 61, 3928-33, (1995).

Maymo-Gattel X, Chien Y-t, Gossett J. M, Zinder S. H., Isolation of a bacterium that reductively dechlorinates tetrachloroethene to ethane, *Science* 276, 1568-71, (1997).

Mikesell M.D. ve Boyd S.A., Dechlorination of chloroform by *Methanosarcina* strains, *Appl. Environ. Microbiol.*, 56, 1198-1201, (1990).

Neufeld, R. D., Heavy metals-induced deflocculation of activated sludge. *J. Wat. Pollut. Control Fed.*, 48, 1940-1948, (1976).

Oliver, B. G. ve Cosgrove, E. G., The efficiency of heavy metal removal by a conventional activated sludge treatment plant. *Wat. Res.*, 8, 869-874, (1974).

Omori T. ve Alexander M., Bacterial and spontaneous dehalogenation of organic compounds, *Appl. Env. Microbiol.*, 35, 512-516, (1978).

Owen W.F., Stuckey D., Healy J., Young L. ve McCarty P., Bioassay for monitoring biochemical methane potential and anaerobic toxicity, *Wat. Res.*, 13, 485-492, (1979).

Paris, D. F., Lewis, D. L., Barret, J. T. Jr., ve Baughman, G. L., *Microbial Degradation and Accumulation of Pesticides in Aquatic Systems*, EPA-660/3-75-007, (1975).

Parker W.J., Hall E.R., Farquhar G.J., ve Cornacchio L.A., Inhibitory effects of kraft bleachery effluents on metanogenic consortia, *Wat. Res.*, 26, 955-961, (1992).

Parkin, G. F. ve Speece, R.E., Attached versus suspended growth anaerobic reactors: Response to toxic substances, *Water Sci. Technol.*, 15, 261-289, (1983).

Phelps T. J, Malachowsky K, Schram R. M, White D. C., Aerobic mineralization of vinyl chloride by a bacterium of the order *Actinomycetales*, *Appl. Environ. Microbiol.* 57, 1252-54, (1991).

Price P.S., VOC degradation, Memo of U.S. EPA, Office of Water, Washington, D.C., (1985).

Sanford R.A., Cole J.R., Loeffler F.E., Tiedje J.M., Characterization of *Desulfotobacterium chlororespirans* sp. nov., which grows by coupling the oxidation of lactate to the reductive dechlorination of 3-chloro-4-hydroxybenzoate. *Appl. Environ. Microbiol.* 62, :3800-3808, (1996).

Shelton D.R. ve Tiedje J.M., Isolation and partial characterization of bacteria in an anaerobic consortium that mineralizes 3-chlorobenzoic acid, *Appl. Env. Microbiol.*, 48, 840-848, (1984).

Slonim Z., Lien L. Eckenfelder W.W. ve Roth J.A., Anaerobic-aerobic treatment process for the removal of priority pollutants, EPA Summary, EPA/600/s2-85/077, (1985).

Spain, J. C., Pritchard, P. H., ve Bourquin, A.W., Effects of adaptation on biodegradation rates in sediment/water cores from estuarine and freshwater environments, *Appl. Envir. Microbiol.*, 40, 726-734, (1980).

Steen, W. C., Paris, D. F. ve Baughman, G. L., Effects of sediment sorption on microbial degradation of toxic substances. In *Contaminants and Sediments*, Baker R.A., Ed., Ann Arbor Science: Ann Arbor, Mich., Vol.1, (1980).

Suflita J.M., Horowitz A., Shelton D.R. ve Tiedje J.M., Dehalogenation: A novel pathway for the anaerobic biodegradation of haloaromatic compounds, *Science*, 218, 1115-1117, (1982).

Swindoll, C. M., Aelion, C. M., ve Pfaender, F.K., Influence of inorganic and organic nutrients on aerobic biodegradation and on adaptation response of subsurface microbial communities, *Appl. Envir. Microbiol.*, 54, 212-217, (1988).

Takashima, M., Nutrient requirements for high rate conversion of acetate to methane, (Doktora Tezi), Drexel Üniversitesi, Philadelphia, ABD, (1987).

Tezel U., Güven E., Ergüder T.H. ve Demirel G.N., Sequential (anaerobic/aerobic) biological treatment of Dalaman SEKA Pulp and Paper industry effluent. *Waste Management*, baskıda, (2001).

Townsend G.T. ve Suflita J.M., Characterization of chloroethylene dehalogenation by cell extracts of *Desulfomonile tiedjei* and its relationship to chlorobenzoate dehalogenation, *Appl. Env. Microbiol.*, 62, 2850-2853, (1996).

Tsezos, M. ve Bell, J.P., Comparison of the biosorption and desorption of hazardous organic pollutants by live and dead biomass, *Wat. Res.*, 23, 561-568, (1989).

Tyagi, R. D. ve Couillard, D., Toxic effects of inhibitors in biological wastewater treatment processes, *Can. J. Chem. Eng.*, 66, 97-106, (1988).

Utkin I, Woese C, Wiegel L., Isolation and characterization of *Desulfotobacterium dehalogenans* gen. nov., sp. nov., an anaerobic bacterium which reductively dechlorinates chlorophenolic compounds, *Int. J. Syst. Bacteriol.* 44, 612-19, (1994).

Valo R., Haggblom M.M. ve Salkinoja-Salonen M., Bioremediation of chlorophenol containing simulated ground water by immobilized bacteria, *Wat. Res.*, 24, 253-258, (1990).

Vanelli T, Logan M, Arciero D.M, Hooper A.B., Degredation of halogenated aliphatic compounds by the ammonia-oxidizing bacterium *Nitrosomonas europaea*, *Appl. Environ. Microbiol.* 56, 1169-71, (1990).

Vargas, C. ve Ahlert, R. C., Anaerobic degradation of chlorinated solvents, *J. Wat. Pollut. Control Fed.*, 59, 964-968, (1987).

Viessman W. ve Hammer M.J., *Water Supply and Pollution Control*, Harper & Row Pub., Inc., New York, 4th Baský, 797 sayfa, (1985).

Vogel T.M, Criddle C.S, McCarty P.L., Transformations of halogenated aliphatic compounds. *Environ. Sci. Technol.* 21, 722-36, (1987).

Wiggins, B. A., Jones, S. H., ve Alexander, M., Explanations for the acclimation period preceding the mineralization of organic chemicals in aquatic environments, *Appl. Envir. Microbiol.*, 53, 791-796, (1987).

Yang, J. ve Speece, R. E., Effects of engineering controls on methane fermentation toxicity response, *J. Wat. Pollut. Control Fed.*, 57, 1134-1141, (1985).

Yang, J. ve Speece, R. E., The effects of chloroform toxicity on methane fermentation, *Water Res.*, 20, 1273-1279, (1986a).

Yang, J. ve Speece, R. E., The response, acclimation, and remedial treatment of an enriched methanogenic culture to cyanide, *Toxicity Assessment*, 1, 431-454, (1986b).

Yang, J., Speece, R. E., Parkin, G. F., Gossett, J. ve Kocher, W., The response of methane fermentation to cyanide and chloroform, *Prog. Wat. Tech.*, 12, 977-989, (1980).

Zhang X. ve Wiegel J., Sequential anaerobic degradation of 2,4-dichlorophenol in freshwater sediments, *Appl. Env. Microbiol.*, 56, 1119-1127, (1990).

Zitomer D. ve Speece R.E., Sequential environments for enhanced biotransformation of aqueous contaminants, *Env. Sci. and Tech.*, 27, 227-244, (1993).

EK 1

Uçuculuk (Volatilizasyon) Mekanizmasının Dieltrin Giderimine Etkisinin Belirlenmesi

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \left(\frac{Q_g}{Q_w}\right) \left(\frac{H}{RT}\right)}$$

C : Sudaki dieltrin derişimi (çözünürlük dengesinde) (mol/m³)

C₀: Sudaki başlangıç dieltrin derişimi (mol/m³)

Q_g: Günlük üretilen gaz hacmi (L/gün)

Q_w: Su debisi (L/gün)

H : Dieltrin için Henry's Law sabiti, 2*10⁻⁷ atm.m³/mol.K

R : Evrensel gaz sabiti, 8,25*10⁻⁵ atm.m³/mol.K

T : Sıcaklık, K

R*T : 0,024 atm.m³/mol (20 °C)

Aritılabilen maksimum KOİ yükleme hızı: 6256 mg/L.gün

Maksimum debi (Q_w): 3000 L/gün

1 g KOİ'nin anaerobik degradasyonu (çürütülmesi) 395 mL CH₄ üretilmektedir. Anaerobik arıtım ile üretilen toplam gazın %60'ının metan gazı (CH₄) olduğu varsayılırsa, 1 gram KOİ'nin anaerobik arıtımı sonucu 658 mL gaz üretildiği hesaplanmıştır.

Maksimum koşullar esas alınarak yapılan işlemlere göre, 6256 mg/L KOİ'nin anaerobik degradasyonu sonucu üretilen günlük gaz miktarı (Q_g);

$$Q_g = \frac{6256 * 658}{1000} = 4117 \text{ mL gaz/gün} = 4.117 \text{ L/gün}$$

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \left(\frac{4.117}{3}\right) \left(\frac{2 \cdot 10^{-7}}{0.024}\right)} = 0.999989 \quad (20^\circ\text{C'da})$$

Bu sonuçlara dayanılarak, maksimum gaz üretimi koşullarında dahi, uçma mekanizmasının dieldrine gideriminde etkili olmadığı anlaşılmıştır. Bu nedenle, uçma sonucu giderilen dieldrin miktarı hesaba katılmamıştır.

EK 2

Proje Kapsamında Yapılan Tezler ve Bilimsel Yayınlar

Tezler

- Güven E., "Inhibitory Effects of Trichloroacetic, Monochloroacetic And 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acids on Anaerobic Treatment, A Master of Science Thesis, METU, Ankara, 1997-1999.
- Ergüder T.H., "Inhibitory Effects of Lindane and Dieldrin and Removal of Dieldrin in Anaerobic Treatment Systems, A Master of Science Thesis, METU, Ankara, 1998-2000.

Uluslararası Yayınlar

- Tezel U., Güven E., Ergüder T.H., and Demirer G.N., 2001. "Sequential (anaerobic/aerobic) biological treatment of Dalaman SEKA pulp and paper industry effluent", **Waste Management**, in press.
- Güven E., Ergüder T.H., Demirer G.N., 2000. "Determination of the optimum loading strategies for monochloro-, trichloro-, and 2,4-dichlorophenoxyacetic acids to anaerobic cultures", **Water Science and Technology**, Vol. 42, No:1/2, 87-92.
- Ergüder T.H., Güven E., and Demirer G.N., 2001. "The inhibitory effects of two organochlorine insecticides: lindane and dieldrin on anaerobic cultures", **9th World Congress on Anaerobic Digestion**, TI, IWA and NAWM, 2-6 September 2001, Antwerpen, Belgium. (Accepted for Presentation)
- Ergüder T.H., Güven E., and Demirer G.N., 2001. "The inhibitory effects and removal of dieldrin in UASB reactors", **9th World Congress on Anaerobic Digestion**, TI, IWA and NAWM, 2-6 September 2001, Antwerpen, Belgium. (Accepted for Presentation)
- E. Güven, T. H. Ergüder and G. N. Demirer, 1999. "Determination of the optimum loading strategies for monochloro-, trichloro-, And 2,4-Dichlorophenoxyacetic acids to anaerobic cultures", **7th International Conference of the Israel Society for Ecology and Environmental Quality Sciences**, IAWR and IAWQ, 14-18 June 1999, Jerusalem, Israel.

Ulusal Yayınlar

- Tezel U., Güven E., Ergüder T. ve Demirer G.N., 2001. "*Dalaman SEKA kağıt hamuru işleme ve kağıt endüstrisi atıksuyunun yukarı akışlı çamur yataklı anaerobik biyolojik sistemle arıtılması*", **IV. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi**, TMMOB ÇMO, 7-10 Kasım 2001, İçel. (Sunum için kabul edildi)

Not: Projemiz kapsamında 3-4 yayın daha yapılacağı öngörülmektedir.