

**T.C.
SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MİKROBİYAL VE BİTKİSEL KAYNAKLI
BİYOSURFAKTANLARIN ARITMA ÇAMURLARININ
HİDROLİZİ ÜZERİNE ETKİSİ**

Emine ÇELİK

**Danışman
Doç. Dr. Ayla UYSAL**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
ISPARTA - 2019**



©2019 [Emine ÇELİK]

TEZ ONAYI

Emine ÇELİK tarafından hazırlanan "**Mikrobiyal ve Bitkisel Kaynaklı Biyosurfaktanların Arıtma Çamurlarının Hidrolizi Üzerine Etkisi**" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri üyeleri önünde Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak başarı ile savunulmuştur.

Danışman

Doç. Dr. Ayla UYSAL
Süleyman Demirel Üniversitesi

.....

Jüri Üyesi

Dr. Öğr. Üyesi Emine SAYILGAN
Süleyman Demirel Üniversitesi

.....

Jüri Üyesi

Dr. Öğr. Üyesi Tuğba SARDOHAN KÖSEOĞLU
Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi

.....

Enstitü Müdürü

Doç. Dr. Şule Sultan UĞUR

.....

TAAHHÜTNAME

Bu tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek tezde yer aldığını beyan ederim.

Emine ÇELİK



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER	i
TEŞEKKÜR.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	6
2.1. Biyosurfaktanlar	6
2.2. Biyosurfaktan Türleri.....	7
2.2.1. Mikrobiyal kaynaklı biyosurfaktanlar.....	7
2.2.1.1. Ramnolipidler.....	8
2.2.2. Bitkisel kaynaklı biyosurfaktanlar	9
2.2.2.1. Saponin.....	10
2.3. Biyosurfaktanların Avantajları	11
2.4. Biyosurfaktanların Üretimi	12
2.5. Biyosurfaktanların Kullanım Alanları	13
2.5.1. Biyosurfaktanların çevresel uygulamaları	15
2.6. Arıtma Çamurlarının Kaynakları ve Özellikleri	19
2.6.1. Biyosurfaktan uygulaması ile arıtma çamurlarından metal salınımı ve giderimi	20
2.6.2. Biyosurfaktan uygulaması ile arıtma çamurlarından nütrient salınımı.....	25
3. MATERYAL VE YÖNTEM	28
3.1. Materyal.....	28
3.1.1. Arıtma çamurları ve çamurlara ön işlem uygulaması	28
3.1.1.1. Kentsel arıtma çamuru	28
3.1.1.2. Endüstriyel arıtma çamuru	28
3.1.2. Biyosurfaktan	30
3.1.2.1. Mikrobiyal kaynaklı biyosurfaktan (Ramnolipid)	31
3.1.2.2. Bitkisel kaynaklı biyosurfaktan (Saponin).....	31
3.2. Deneysel Sistem.....	32
3.2.1. Arıtma çamurlarının ramnolipid ile hidrolizi.....	32
3.2.2. Arıtma çamurlarının saponin ile hidrolizi.....	33
3.3. Analitik Yöntem	34
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	36
4.1. Kentsel ve Endüstriyel Arıtma Çamurlarına Ramnolipid Uygulaması	36
4.2. Kentsel ve Endüstriyel Arıtma Çamurlarına Saponin Uygulaması	47
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	56
KAYNAKLAR	60
ÖZGEÇMİŞ	68

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

MİKROBİYAL VE BİTKİSEL KAYNAKLI BİYOSURFAKTANLARIN ARITMA ÇAMURLARININ HİDROLİZİ ÜZERİNE ETKİSİ

Emine ÇELİK

Süleyman Demirel Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ayla UYSAL

Arıtma çamurlarının biyosurfaktanlar ile hidrolizi, metal, ağır metal ve nütrient salınımları için alternatif bir uygulamadır. Biyosurfaktanlar; bakteriler, mayalar, mantarlar ve bitkiler tarafından üretilen biyomoleküllerdir. Hidrofobik kirleticilerin çözünabilirliğini ve biyolojik olarak parçalanmasını artırmaktadırlar. Mikrobiyal ve bitki kaynaklı biyosurfaktanlar, düşük toksisitesi, biyolojik olarak bozunabilir doğası, biyolojik bozunmayı arttırması, kolay üretim ve tekrar kullanma imkânları nedeniyle çevresel uygulamalarda kullanılır; dahası, sızdırıldıklarında ve ekosisteme deşarj edildiğinde bile ikincil kirliliğe neden olmazlar.

Bu çalışmada kentsel arıtma çamurları ve endüstriyel arıtma çamurlarının hidrolizi üzerine mikrobiyal kaynaklı biyosurfaktanın (ramnolipid) ve bitkisel kaynaklı biyosurfaktanın (saponin) etkileri araştırılmıştır. Farklı ramnolipid konsantrasyonlarının (%4, %7 ve %10) ve farklı saponin konsantrasyonlarının (10 g/L, 30 g/L ve 50 g/L) kentsel ve endüstriyel arıtma çamurlarından metal, ağır metal ve nütrient salınımları üzerine etkileri farklı biyosurfaktan/çamur (mL/g) oranları için test edilmiştir. Bu çalışma; ramnolipidin, kentsel ve endüstriyel arıtma çamurlarından hem metal hem de nütrient salınımları üzerinde etkili bir bileşik olduğunu göstermiştir. Saponin ve kontrol ile karşılaştırıldığında, ramnolipid kullanımında arıtma çamurlarından metal, ağır metal ve nütrient salınımları daha yüksek olmuştur. Ramnolipid/çamur oranı azaldıkça salınımlar artmıştır.

Kentsel arıtma çamurundan ramnolipid ile Fe, Ni, Zn ve Cr salınımları, saponine göre daha yüksek olmuştur. Kentsel arıtma çamurundan maksimum Ca, Mg, Fe, Ni, Al ve Zn salınımları %4 ramnolipid konsantrasyonu ve 5/1 ramnolipid/çamur oranında bulunmuştur. Ramnolipid ile kentsel arıtma çamurundan maksimum metal giderim verimleri %10 ramnolipid konsantrasyonu ve 10/1 ramnolipid/çamur oranında elde edilmiştir. Kentsel arıtma çamurundan maksimum nütrient salınımları %10 ramnolipid konsantrasyonu ve 5/1 ramnolipid/çamur oranında elde edilmiştir. Bu şartlar altında, PO_4^{3-} salınımları 1564 mg/L ve NH_4^+ salınımları 1419 mg/L olmuştur. Endüstriyel arıtma çamurundan ramnolipid ile Fe, Ni, Si, Zn ve Cr salınımları, saponine göre daha yüksek olmuştur. Endüstriyel arıtma çamurundan maksimum Al, Si ve Ni salınımları %10 ramnolipid konsantrasyonu ve 5/1 ramnolipid/çamur oranında elde edilmiştir. Ni için maksimum giderim verimi %4 ramnolipid konsantrasyonu ve 10/1 ramnolipid/çamur oranında %76,72 olmuştur. Maksimum

Cr, Fe ve Zn salınımları, %7 ramnolipid konsantrasyonu ve 5/1 ramnolipid/çamur oranında olmuştur. Bu deney şartlarında, Cr, Fe ve Zn için maksimum giderim verimleri sırasıyla %15,52, %9,70 ve %4,20 olmuştur. Deri endüstrisi arıtma çamurundan, maksimum Cr salınımı %10 ramnolipid konsantrasyonu ve 5/1 ramnolipid/çamur oranında elde edilmiştir. Bu şartlar altında, maksimum Cr giderim verimi %6,5 olmuştur.

Anahtar Kelimeler: Arıtma çamuru, biyosurfaktan, hidroliz, metal salınımı, nütrient salınımı, ramnolipid, saponin.

2019, 69 sayfa



ABSTRACT

M.Sc. Thesis

EFFECT OF MICROBIAL AND PLANT DERIVED BIOSURFACTANTS ON HYDROLYSIS OF SEWAGE SLUDGE

Emine ÇELİK

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

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ayla UYSAL

Hydrolysis with biosurfactants of sewage sludges is an alternative method for metal, heavy metal and nutrient releases. Biosurfactants are biomolecules produced by bacteria, yeasts, fungi and plants. They enhance the solubility of hydrophobic pollutants, thus increasing their potential for biodegradation. Microbial and plant derived biosurfactants are used in environmental applications due to their low toxicity, biodegradable nature, enhancing biodegradation, easy production and possibility of reuse; moreover they do not cause secondary pollution even if they are leaked and discharged to the ecosystem.

In this study, it was investigated the effects of two types of biosurfactants (microbial derived biosurfactant- rhamnolipid and plant derived biosurfactant- saponin) on the hydrolysis of municipal sludge and industrial sludge. Different rhamnolipid concentrations (4%, 7% and 10%) and different saponin concentrations (10 g/L, 30 g/L and 50 g/L) were tested to determine the effects of different biosurfactant/sludge ratios (mL/g) on metals, heavy metals and nutrients release from municipal sludge and industrial sludge. This study showed that rhamnolipid was an effective compound to release both metals and nutrients from municipal and industrial sludges. Compared to the saponin and blank, the release of metals, heavy metals and nutrients from sludges using rhamnolipid were much higher. As the rhamnolipid/sludge ratio decreased, the releases increased.

The amounts of Fe, Ni, Zn and Cr released from municipal sludge using rhamnolipid were greater than those found using saponin. The maximum releases of Ca, Mg, Fe, Ni, Al ve Zn from municipal sludge were found in 4% rhamnolipid concentration and 5/1 rhamnolipid/sludge ratio. The maximum removal efficiencies of metals from municipal sludge with rhamnolipid was obtained in 10% rhamnolipid concentration and 10/1 rhamnolipid/sludge ratio. Maximum nutrient releases from municipal sludge were obtained at 10% rhamnolipid concentration and 5/1 rhamnolipid/sludge ratio. In these conditions, PO_4^{3-} release was 1564 mg/L and NH_4^+ release was 1419 mg/L. The amounts of Fe, Ni, Si, Zn and Cr released from industrial sludge using rhamnolipid were greater than those found using saponin. The maximum releases of Al, Si and Ni were obtained at a rhamnolipid concentration of 10% and a 5/1 rhamnolipid/sludge ratio. The maximum removal efficiency for Ni was 76.72% at a rhamnolipid concentration of 4% and a 10/1 rhamnolipid/sludge ratio. The maximum

releases of Cr, Fe and Zn from industrial sludge were obtained at a rhamnolipid concentration of 7% and a 5/1 rhamnolipid/sludge ratio. Under these experimental conditions, the maximum removal efficiencies of Cr, Fe and Zn from industrial sludge were 15.52%, 9.70% and 4.20%, respectively. The maximum release of Cr from tannery sludge was obtained at a rhamnolipid concentration 10% and 5/1 rhamnolipid/sludge ratio. In these conditions, the maximum Cr removal efficiency from tannery sludge was 6.5%.

Keywords: Biosurfactant, hydrolysis, metal release, nutrient release, rhamnolipid, saponin, sewage sludge.

2019, 69 pages



TEŞEKKÜR

Bu çalışmayı bana öneren, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, çalışmalarımın her aşamasında yakın ilgi ve yardımlarını gördüğüm değerli Danışman Hocam Doç. Dr. Ayla UYSAL’a şükranlarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

5084-YL1-17 No’lu proje ile tezimi maddi olarak destekleyen Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi Başkanlığı’na teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışması süresince 2210-C öncelikli alanlara yönelik yurtiçi yüksek lisans burs programı ile maddi destek sağlayan TÜBİTAK’a teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca maddi ve manevi destekleri ile her zaman yanımda olan annem Fatma Hanım ÇELİK, babam Bayram ÇELİK, kardeşim Eray ÇELİK ve bana her zaman manevi destek olan arkadaşım Kübra KARAKAYA’ya sonsuz şükranlarımı sunarım.

Emine ÇELİK
ISPARTA, 2019

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Ramnolipidin kimyasal yapısı	8
Şekil 2.2. Saponinin kimyasal yapısı	10
Şekil 2.3. Biyosurfaktanlarla ağır metal giderim mekanizması	17
Şekil 2.4. Arıtma çamurundan saponin ile ağır metal giderim mekanizması	23
Şekil 4.1. Ramnolipid mevcudiyetinde kentsel arıtma çamurundan metal salınımları	38
Şekil 4.2. Ramnolipid mevcudiyetinde OSB arıtma çamurundan metal salınımları .	40
Şekil 4.3. Ramnolipid mevcudiyetinde deri OSB arıtma çamurundan Cr salınımları	42
Şekil 4.4. Ramnolipid mevcudiyetinde arıtma çamurlarından PO_4^{3-} salınımları (a) kentsel arıtma çamuru, (b) OSB arıtma çamuru, (c) deri OSB arıtma çamuru	44
Şekil 4.5. Ramnolipid mevcudiyetinde arıtma çamurlarından NH_4^+ salınımları (a) kentsel arıtma çamuru, (b) OSB arıtma çamuru, (c) deri OSB arıtma çamuru	46
Şekil 4.6. Saponin mevcudiyetinde kentsel arıtma çamurundan metal salınımları....	48
Şekil 4.7. Saponin mevcudiyetinde OSB arıtma çamurundan metal ve ağır metal salınımları	50
Şekil 4.8. Saponin mevcudiyetinde deri OSB arıtma çamurundan Cr ve Al salınımları	52
Şekil 4.9. Saponin mevcudiyetinde arıtma çamurlarından PO_4^{3-} salınımları (a) kentsel arıtma çamuru, (b) OSB arıtma çamuru, (c) deri OSB arıtma çamuru	53
Şekil 4.10. Saponin mevcudiyetinde arıtma çamurlarından NH_4^+ salınımları (a) kentsel arıtma çamuru, (b) OSB arıtma çamuru, (c) deri OSB arıtma çamuru	55

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 3.1. Arıtma çamurlarının karakterizasyonu	30
Çizelge 3.2. Arıtma çamurlarının ağır metal karakterizasyonu	30
Çizelge 3.3. Ramnolipid kullanımı ile gerçekleştirilen hidroliz testlerinde araştırılan faktörler	33
Çizelge 3.4. Saponin kullanımı ile gerçekleştirilen hidroliz testlerinde araştırılan faktörler	34
Çizelge 4.1. Kentsel arıtma çamurundan ramnolipid uygulaması ile salınan metal ve ağır metal konsantrasyonları	37
Çizelge 4.2. OSB arıtma çamurundan ramnolipid uygulaması ile salınan metal ve ağır metal konsantrasyonları	39
Çizelge 4.3. Deri OSB arıtma çamurundan ramnolipid uygulaması ile salınan metal ve ağır metal konsantrasyonları	41
Çizelge 4.4. Kentsel arıtma çamurundan saponin uygulaması ile salınan metal ve ağır metal konsantrasyonları	47
Çizelge 4.5. OSB arıtma çamurundan saponin uygulaması ile salınan metal ve ağır metal konsantrasyonları	49
Çizelge 4.6. Deri OSB arıtma çamurundan saponin uygulaması ile salınan metal ve ağır metal konsantrasyonları	51

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

ÇKOİ	Çözünmüş kimyasal oksijen ihtiyacı
KMK	Kritik misel konsantrasyonu
NH_4^+	Amonyum iyonu
$\text{NH}_4\text{-N}$	Amonyum azotu
PO_4^{3-}	Fosfat iyonu
$\text{PO}_4\text{-P}$	Orto-fosfat
OSB	Organize sanayi bölgesi
TAKM	Toplam askıda katı madde
TKM	Toplam katı madde
TKOİ	Toplam kimyasal oksijen ihtiyacı
TP	Toplam fosfor
TUAKM	Toplam uçucu askıda katı madde



1. GİRİŞ

Günümüzde endüstri sektörünün hızlı gelişimi ve kanalizasyon hattını kullanan kent nüfusunun artması sonucu daha fazla endüstriyel ve kentsel atıksu arıtma tesisi hizmete girmektedir. Bu nedenle her yıl atıksu arıtma tesislerinde üretilen kentsel ve endüstriyel çamur miktarı büyük oranda artmaktadır. Atıksu arıtma tesislerinin en önemli ve karmaşık sorunlarından birisi, atıksu arıtımı sonucu oluşan arıtma çamurlarının arıtımı ve bertarafıdır. Atıksu arıtma tesisleri için fazla miktardaki arıtma çamurunun arıtımı ve bertarafı; mevcut yasal kısıtlamalar, arazi kıtlığı, artan maliyetler ve kamu hassasiyeti ile zorunlu hale gelmektedir (Wang vd., 2016). Bu sebeple; arıtma çamurlarının çevreye zarar vermeyecek şekilde, ekonomik bir biçimde bertarafı ve yeniden değerlendirilmesi ön plana çıkmaktadır. Bu durumda, arıtma çamurlarının bertarafı ve çamurun içerdiği tehlikeli ve değerli hammaddelerin uygun bir şekilde giderimi ve geri kazanımı günümüzün en önemli atık yönetim konuları içerisinde yer almaktadır.

Gelişmiş atıksu arıtma teknolojileri sayesinde alıcı ortama verilen arıtılmış atıksu daha yüksek kalitede olmaktadır. Ancak atıksu içerisinde bulunan metal ve ağır metal gibi kirleticiler ile azot ve fosfor gibi önemli nütrientler çamurun içine hapsedilmektedir. Arıtma çamuru, Avrupa Atık Çerçeve Direktifinde (2008/98/EC) geri dönüşümü teşvik edilen bir kaynak olarak görülmektedir. Biyolojik nütrient giderim teknolojilerinin uygulanmasına bağlı olarak arıtma çamurunun fosfor ve azot içeriği %4 ila %9 arasında değişmektedir (Bi vd., 2014). Ayrıca, arıtma çamuru organik madde, K, Cu ve Zn gibi makro ve mikro besin elementlerini içermektedir. Günümüzde, fosforlu gübrelerin çoğu, yenilenemeyen ve tükenen doğal bir kaynak olan fosfat kayacından üretilmektedir (Turunen vd., 2018). Mevcut fosfor kaynakları gittikçe azalmaktadır. Arıtma çamuru çevresel ortam için başlıca fosfor kaynaklarından biridir. Bu nedenle, arıtma çamurundan fosforun salınması ve geri kazanımı fosfor sıkıntısına bir çözüm sağlayabilecektir (Wang vd., 2016). Özellikle kentsel arıtma çamurlarında bulunan azot ve fosforun verimli şekilde geri kazanımı, inorganik gübrelerin aşırı tüketiminin neden olduğu olumsuz çevresel etkinin hafifletilmesine yardımcı olabilecektir (Horttanainen vd., 2017). Bu sebeplerden dolayı; sürdürülebilir çevre yönetimi kapsamında, ileri nütrient gideriminin uygulandığı atıksu arıtma tesisinde oluşan kentsel biyolojik arıtma çamurunun

içerdiği azot ve fosfor gibi değerli ürünlerin çamurdan salınımının ve geri kazanımının gerçekleştirilmesi çalışmaları gittikçe önem kazanmaktadır.

Endüstriyel arıtma çamuru, meydana geldiği endüstrinin çeşidine göre içinde; organik bileşikler, asitler, alkaliler, metal tuzları, fenoller, oksitleyiciler, boyalar, sülfatlar, hidrokarbonlar, yağlar, Fe, Cu, Al, Hg, Cd, As, Co, Pb, Cr, organik fosfor ve azot gibi maddeler içermektedir (Uzun ve Bilgili, 2011; Sezgin, 2012). Endüstriyel çamur, ağır metaller gibi toksik organik ve inorganik bileşikler içerebileceğinden, güvenli ve etkili bir şekilde işleme tabi tutulmalı ve bertaraf edilmelidir (Gao vd., 2012). Bu sebeple; endüstriyel arıtma çamurlarından ağır metallerin giderilmesi ile çamur hacmi azaltılıp, değerli ham materyal kaybının önlenerek ekonomik kazanç elde edilip, aynı zamanda çamurun arazi uygulamasında doğabilecek sağlık riskleri azaltılabilir (Kiliç vd., 2011). Ayrıca, bu uygulama ile endüstriyel arıtma çamurlarının depolama alanlarına verilmesi halinde, depolama ücretinin yanı sıra depolama alanının faydalı-etkin ömrünü kısaltması, sızıntı suyuna yük getirmesi gibi sakıncalar da minimize edilmiş olacaktır (Akman, 2009).

Arıtma çamurlarından nütrientlerin ve metallerin giderilmesi ve geri kazanılabilmesi için öncelikli olarak çamurdan bu maddelerin salınımını (hidrolizini) gerçekleştirecek etkili yolun bulunması ilk adımı meydana getirmektedir. Son yıllarda, termal hidroliz, ozon, klor dioksit, asit ve alkali hidroliz, ultrasonik bozunma ve mikrodalga ısınlama gibi farklı fiziksel ve kimyasal metotlar çamurun dezentegrasyonu için kullanılmıştır (Bi vd., 2014; Tang vd., 2017a). Genellikle kimyasal hidroliz metotları iyi hidroliz verimlerine sahiptir. Bununla birlikte, yüksek kimyasal tüketimi ve uzun işlem gereksinimlerinden dolayı kimyasal hidroliz yöntemlerinin uygulamaları sınırlı ve pahalıdır (Kiliç vd., 2011). Bu nedenle, arıtma çamurunun hidrolizi için farklı arıtma tekniklerinin araştırılması ve geliştirilmesi çalışmaları halen devam etmektedir.

Diğer hidroliz metotları ile karşılaştırıldığında, biyosurfaktan uygulaması doğada ikincil kirliliğe neden olmadığı ve daha az kimyasal sarfiyatı gerektirdiğinden dolayı çevresel açıdan daha uyumlu bir proses olarak görülmektedir (Kiliç vd., 2011).

Biyosurfaktanlar esas olarak bakteriler, mantarlar ve mayalar tarafından üretilen, biyolojik olarak temin edilebilir yüzey aktif bileşiklerdir (Ozturk vd., 2012). Biyosurfaktanlar bitki metabolitlerinden de elde edilebilmektedir (Wang ve Mulligan, 2009). Biyosurfaktanların hidrofilik kısımları polisakkaritler, amino asitler, karbonhidratlar, fosfatlar ve siklik peptid olabilirken, bu hidrofilik kısımlar genellikle alifatik hidrokarbonlardan oluşmaktadır (Maity vd., 2013a). Sentetik surfaktanlarla karşılaştırıldığında, hidrofobik organik maddeler ve ağır metallerin ekstraksiyonu için olağanüstü yüzey aktivitesi sağlayan biyosurfaktanlar çoğunlukla daha fazla işlevsel gruba ve daha büyük moleküler yapıya sahip olmaktadır (Chen vd., 2015). Dahası, biyosurfaktanlar misel oluşturabilmekte ve yüzey ve ara yüzey gerilimini düşürebilmektedir. Sonuç olarak, biyosurfaktanlar hem organik maddeleri hem de ağır metalleri etkili bir şekilde çözündürebilir (Gao vd., 2012). Biyosurfaktanlar kirletici maddelerin biyolojik parçalanmasını kolaylaştıran çevresel uyumluluk özelliğine sahiptir (Tang vd., 2017a). Kimyasal surfaktanlarla karşılaştırıldığında çevreye daha az olumsuz etkisi olan biyosurfaktanların arıtma çamurları üzerine olan uygulamaları son yıllarda hız kazanmıştır (Huang vd., 2015). Biyosurfaktanlar, çamur floklarının morfolojisini değiştirebilmektedir (Wang vd., 2011).

Bitkisel kaynaklı iyonik olmayan biyosurfaktanların bir sınıfı olan saponin, bir lipofilik türev ile birleştirilmiş bir hidrofilik glikozitten oluşmaktadır. Saponin detarjan olarak kullanılan doğal bir üründür (Gusiatin ve Klimiuk, 2012). Saponin, ağır metalleri ve hidrofobik organik bileşikleri ekstrakte edebilmektedir (Zhou vd., 2011). Çeşitli çalışmalarda Kirlenmiş topraklardan ağır metalleri ekstrakte etmek için saponin kullanımı araştırılmıştır (Gusiatin ve Klimiuk, 2012; Maity vd., 2013a; Gusiatin, 2014). Bununla birlikte, son yıllarda arıtma çamurunun hidrolizi için saponin kullanımı çalışmaları önem kazanmıştır. Gao vd. (2013), saponinin elektrolize metal kaplama endüstrisi arıtma çamurundan ağır metal giderimi için ekonomik, gelecek vaat eden ve yeniden kullanılabilir bir materyal olduğunu bildirmişlerdir. Kiliç vd. (2011), Quillaja bark bitkisinden türetilmiş saponin kullanarak deri endüstrisi arıtma çamurundan krom geri kazanma işlemini pH 2-3 aralığında gerçekleştirmişlerdir. Saponin kullanımı ile deri endüstrisi arıtma çamurundan yaklaşık olarak %24 Cr ekstrakte edilmiştir. Tang vd. (2017a), hem evsel hem de endüstriyel atıksuyun (toplam atıksuyun %60'ı evsel atıksudur)

arıtıldığı atıksu arıtma tesisinde oluşan susuzlaştırılmış arıtma çamurundan Cu, Zn, Cr, Pb, Ni ve Mn giderimi için saponin kullanmışlardır. Çalışmanın sonucu, saponinin çamurdan ağır metal ekstraksiyonunu arttırdığını göstermiştir. Atık aktif çamurun anaerobik çürütülmesinde saponinin kullanıldığı çalışmada (Zhou vd., 2015a), saponin uygulaması ile önemli miktarda çözünebilir fosforunda salındığı bildirilmiştir.

Ramnlipid, mikrobiyal kaynaklı biyosurfaktanların bir sınıfı olan glikolipidlerin bir üyesidir. Ramnlipid etkili bir biyosurfaktan olup çevresel uygulamalarda yoğun olarak çalışılmıştır. Ramnlipid, petrol hidrokarbonları, polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH) ve klorlu hidrokarbonlar gibi hidrofobik organiklerin biyolojik parçalanmasını arttırmak için kullanılabilir (Mulligan, 2005). Ramnlipid ile anaerobik şartlarda atık aktif çamurun hidrolizi ve asitleştirilmesinin araştırıldığı çalışmada (Yi vd., 2013), organik katıların çözünürlüğünün ramnlipid kullanımı ile arttığı belirtilmiştir. Çamur floklarında çok miktarda partiküllü organik madde, çözünür organik maddeye dönüşmüştür. Ramnlipid ile anaerobik şartlarda atık aktif çamurun hidrolizi ve asitleştirilmesinin araştırıldığı bir diğer çalışmada (Luo vd., 2013), çeşitli pH değerlerinde ramnlipid mevcudiyetinde önemli miktarda orto-fosfat ($\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$) salınımı gerçekleşmiştir. Salınan $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ konsantrasyonu nötral pH değerlerinde (pH 6 ve 7) en yüksek ve asidik pH değerlerinde (pH 4 ve 5) en düşük olmuştur. Bununla birlikte, ramnlipid mevcudiyetinde salınan amonyum azotu ($\text{NH}_4^+\text{-N}$) konsantrasyonu alkali pH değerlerinde (pH 9 ve 10) en yüksek olmuştur.

Mevcut literatür çalışmalarından görüleceği üzere, arıtma çamuru üzerine biyosurfaktan uygulamaları ya sadece ağır metal salınımları üzerine ya da çamurun anaerobik fermentasyonunun arttırılması üzerine yoğunlaşmıştır. Bununla birlikte, biyosurfaktan uygulaması ile arıtma çamurlarından hem metal, ağır metal hem de nütrientlerin salınımlarının birlikte araştırıldığı bir çalışma bulunmamaktadır.

Bu kapsam dâhilinde tez çalışmasında kentsel arıtma çamurları ve endüstriyel arıtma çamurlarının hidrolizi üzerine mikrobiyal kaynaklı biyosurfaktanın (ramnlipid) ve bitkisel kaynaklı biyosurfaktanın (saponin) etkileri araştırılmıştır. İlk olarak; ramnlipidin çeşitli konsantrasyonlarının (%4, %7 ve %10) kentsel ve endüstriyel arıtma çamurlarından metal, ağır metal ve nütrient salınımları üzerine etkileri farklı

biyosurfaktan/çamur (mL/g) oranları için test edilmiştir. İkinci olarak; saponinin çeşitli konsantrasyonlarının (10 g/L, 30 g/L ve 50 g/L) kentsel ve endüstriyel arıtma çamurlarından metal, ağır metal ve nütrient salınımları üzerine etkileri farklı biyosurfaktan/çamur (mL/g) oranları için test edilmiştir. Son olarak, ramnolipid ve saponin uygulamaları ile arıtma çamurlarından metal, ağır metal ve nütrient salınımları yönünden maksimum hidrolizin gerçekleştiği deney şartları belirlenmiştir.



2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Biyosurfaktanlar

Yüzey aktif maddeler, hem hidrofilik (suda çözünür) hem de hidrofobik (suda çözünmeyen) kısımları olan amfipatik bileşiklerdir. Bunlar, farklı derecelerde polarite ve hidrojen köprüleri olan sıvı ara yüzeyleri arasında, genellikle yağ/su veya hava/su ara yüzeyleri arasında bölünmüştür. Apolar kısım, çoğunlukla bir hidrokarbon zinciridir, kutup kısmı iyonik (katyonik veya anyonik), iyonik olmayan veya amfoterik olabilir (Santos vd., 2016).

Surfaktanlar yüzey gerilimi, hidrofobik-hidrofilik denge ve kritik misel konsantrasyonu (KMK) olmak üzere 3 önemli özelliğe sahiptir (Azma, 2002). Yüzey gerilimi, sıvı-sıvı veya sıvı-gaz molekülleri arasındaki yüzeyde oluşan hayali bir zarın oluşturduğu çekim kuvvetidir. Bu kuvvet moleküllerin sıvının merkezine çekilmesi ile oluşur ve zarın yırtılmasını önlemektedir. Yüzey geriliminin azalması ile zar yırtılır, artması ile zar daha kuvvetli bir hal almaktadır. Hidrofobik-hidrofilik denge surfaktanın suda veya yağın birbiri içinde çözülme eğilimidir. KMK ise en düşük surfaktan konsantrasyonu olarak tanımlanır. Surfaktan konsantrasyonunun azalmasına bağlı olarak yüzey gerilimi azalmaktadır ve kritik misel konsantrasyonuna ulaşılmaktadır. Bu noktadan sonraki surfaktan konsantrasyonlarında yüzey gerilimi sabit kalmaktadır (Azma, 2002).

Surfaktanlar, molekülün polar kısmında bulunan iyonik yüke göre sınıflandırılmaktadır. Dolayısıyla, anyonik, katyonik, noniyonik ve çift kutuplu (anyonik ve katyonik yüklerin bir arada bulunduğu) yüzey aktif maddeler mevcuttur (Christofi ve Ivshina, 2002). Surfaktanlar hidrofilik baş grubunun yüküne göre dört gruba ayrılırlar:

- Anyonik surfaktanlar (Karboksilatlar, sülfatlar, sulfonatlar): Sulu çözeltilerinde yüzey aktif özellik gösteren baş gruplarının iyonları negatif yüklüdür. Sabunlar bu grubun en bilinen örneğidir.
- Katyonik surfaktanlar (Katerner amonyum bileşikleri): Yüzey aktif iyonları pozitif yüklüdür.

- Noniyonik yüzey aktifler (Etoksilatlar, alkanolamidler, amin oksitler): Sulu çözeltilerinde iyonize olmazlar.
- Amfoterik yüzey aktifler (Betainler, sulfobetainler): Hem pozitif, hemde negatif yük taşırlar ve ortam pH'ına göre bu yüklerden birini gösterirler (Aşçı, 2006).

Yüzey aktif maddeler hem kimyasal olarak (sentetik yüzey aktif maddeler) ve biyolojik olarak (biyosurfaktanlar) elde edilebilir. Sentetik yüzey aktif maddeler petrokimyasal kökenli olup, biyosurfaktanlar bakteri, maya ve mantarlar tarafından üretilmektedir (Uysal, 2006).

Biyosurfaktanlar, yenilenebilir kaynaklardan türetilmesi, düşük veya toksik dışı olma, biyolojik bozunabilirlik, mükemmel yüzey aktivitesi, rejenerasyon yoluyla olası yeniden kullanım, yüksek özgülük ve aşırı sıcaklık ve pH koşullarında etkinlik açısından sentetik yüzey aktiflere göre avantajlar sunmaktadır. Dolayısıyla, biyosurfaktanlara olan ilgi sürekli olarak artmaktadır (Xu vd., 2011).

2.2. Biyosurfaktan Türleri

Biyosurfaktanlar kimyasal bileşimleri ve kökenlerine göre sınıflandırılabilir. Biyosurfaktanlar iki köken kategorisine ayrılmıştır: mikrobiyal kaynaklı biyosurfaktanlar ve bitkisel kaynaklı biyosurfaktanlardır.

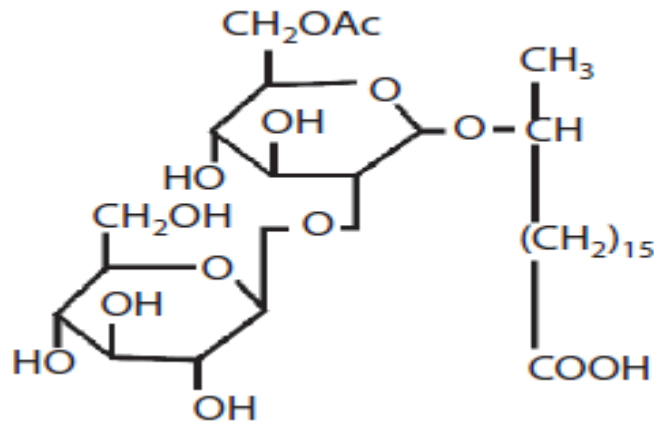
2.2.1. Mikrobiyal kaynaklı biyosurfaktanlar

Mikrobiyal kaynaklı biyosurfaktanlar, çeşitli substratlar üzerinde bakteriler, mayalar ve mantarlar tarafından sentezlenen yüzey aktif maddelerdir (Xu vd., 2011). Mikrobiyal olarak türetilen biyosurfaktanlar, kimyasal bileşimleri ve kökenlerine göre kategorize edilir ve ayrıca moleküler ağırlıklarına dayanarak ayırt edilirler. Düşük moleküler ağırlıklı yüzey aktif maddeler genellikle hidrofobik maddelerle suyun yüzey ve ara yüzey gerilimini düşürmede daha etkili olurken, yüksek moleküler ağırlıklı biyosurfaktanlar emülsiyonlaştırıcılar ve emülsiyon stabilize edici maddeler olarak etkilidirler (Ahmad vd., 2015). Biyosurfaktanlar genelde yapılarında peptit veya aminoasitlerin oluşturduğu yarı hidrofilik mono, di veya polisakkaritler;

doymuş veya doymamış yağ asitlerinden oluşan yarı hidrofobik bileşikler yer almaktadır. Biyosurfaktanlar; glikolipidler, lipopeptitler ve lipoproteinler, fosfolipidler ve yağ asitleri ile polimerik ve partiküler biyosurfaktanlar şeklinde 5 sınıfta değerlendirilmektedir (Maneerat, 2005).

2.2.1.1. Ramnolipidler

Ramnolipidler, genellikle yapısında ramnoz şekeri ve β -hidroksidekanoik yağ asitleri içeren biyosurfaktanlar olarak adlandırılmaktadır. Ramnolipidler çok çeşitli bakteriler tarafından üretilir ve mono- ve di-ramnolipidler ve mono- ve di-ramnolipidlerin metil esterlerini içeren dört ana yapısal türe sahiptir. Ramnolipidin kimyasal yapısı Şekil 2.1’de gösterilmektedir. (Ahmad vd., 2015). Ramnolipidler baskın olarak *Pseudomonas aeruginosa* tarafından üretilir. Ramnolipidleri ürettiği bildirilen diğer *Pseudomonas* türleri *P. chlororaphis*, *P. plantarii*, *P. putida* ve *P. fluorescens*’tir (Randhawa ve Rahman, 2014). Ramnolipidlerde bulunan ramnoz şekerleri bileşiğe hidrofilik özellik kazandırırken, yağ asitlerine eklenen karbon molekülleri hidrofobik özelliği arttırmaktadır. Bu özellikler ramnolipidlerin sağlamlığını ve hidrofobik bileşikleri çözebilme kapasitesini etkilemektedir (Maier ve Soberon-Chavez, 2000; Kaya, 2008).



Şekil 2.1. Ramnolipidin kimyasal yapısı

Ramnolipidler çeşitli düşük maliyetli substratlardan üretilmekte ve çevresel faktörleri ve büyüme koşullarını kontrol ederek yüksek üretim verimleri elde edilebilmektedir (Pornsunthorntawee vd, 2010). Ramnolipidler iyi fizikokimyasal

özellikler ve biyolojik aktiviteler gösterir. Bu yüzey aktif bileşiklerin çeşitli uygulamalarda potansiyel kullanımı olsa da, araştırmaların çoğu çevresel iyileştirmeye odaklanmıştır. Şu anda, biyolojik iyileştirmenin, çevre kirliliği sorunlarını çözmek için maliyet ve performans açısından etkin bir teknoloji olduğu düşünülmektedir. Bu kirleticiler, polisiklik aromatik hidrokarbonlar, rafine edilmiş petrol ürünleri, asit madeni drenajı, pestisitler, endüstriyel atıklar ve ağır metallerden ham yağa kadar değişebilmektedir (Pornsunthorntawee vd., 2010).

Maier ve Soberon-Chavez'ın (2000) yaptıkları biyolojik parçalanma testlerinde ramnolipidlerin kolay ve çabuk parçalandığı belirtmişlerdir. Ramnolipidlerin omurgasız canlılar üzerinde yaptıkları testlerde toksik etkisinin çok düşük olduğu göstermişlerdir.

Kimyasal sentetik yüzey aktif maddelerle karşılaştırıldığında, ramnolipidler parçacıklı organiklerin çamur tabakalarından çözündürülmesinde daha olumlu bir etkiye sahiptir (Zhou vd., 2015b). Ramnolipid, düşük toksisiteye ve kritik misel konsantrasyonuna (KMK) sahip olan ve nispeten yüksek çözünürlük ve uyumluluğa sahip olan bir biyosurfaktan olup, ümit verici ve uygun maliyetli bir çözüm olarak düşünülmektedir (Tang vd., 2017b).

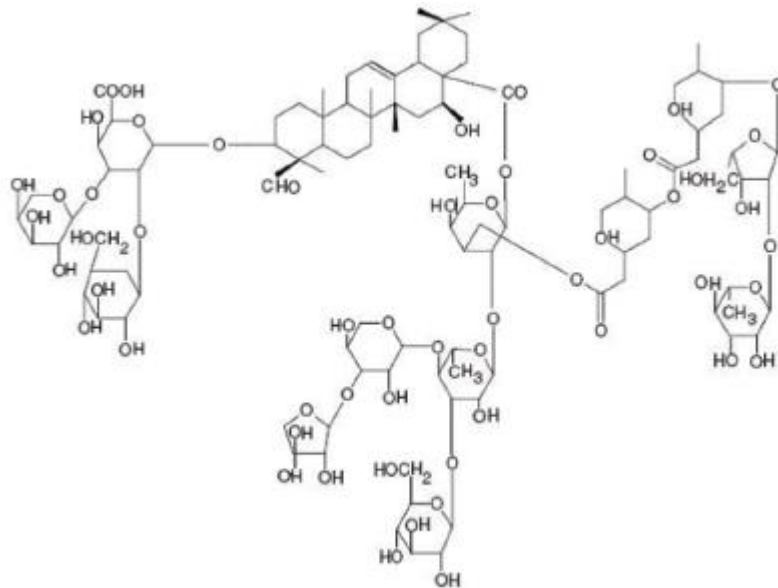
2.2.2. Bitkisel kaynaklı biyosurfaktanlar

Birçok yüzey aktif madde bitkilerden elde edilmektedir. En yaygın bitkisel kaynaklı biyosurfaktanlar saponinler, lesitin, soya proteini, siklodekstrinler ve humik benzeri maddelerdir. Bitkisel kaynaklı biyosurfaktanlar arasında, lesitin en çok kullanılan ve çoğunlukla, bol, düşük maliyetli bir hammadde olan soya fasulyesi yağı tohumundan üretilmektedir. Toprak kirleticilerinin bitkisel ıslahı için biyosurfaktan üreten bitkilerin kullanılmasına veya kirletici parçalayıcıların biyolojik uyarılması için biyosurfaktan içeren bitki atıklarının eklenmesine de ilgi duyulmaktadır (Ahmad vd., 2015).

2.2.2.1. Saponin

Saponinler; kökler, gövdeler, kabuklar, yapraklar, tohumlar ve meyveler gibi bitkilerin yenilebilir ve yenilmez parçalarından elde edilen sekonder bileşiklerdir. Saponinler mükemmel performansa sahip doğal iyonik olmayan yüzey aktif maddelerdir. Ek olarak, sulu çözeltilerde sabun gibi sabunlu köpük oluşturabilirler (Liu vd., 2017). Bu doğal ürünler geleneksel olarak çamaşır yıkama ve banyo için bir deterjan olarak kullanılmıştır. Saponinlerin deterjan veya yüzey gerilimini düşürücü özellikleri hem suda hem de yağda çözülebilir bileşenlerinin olmasından kaynaklanmaktadır (Cheeke, 1999; Güçlü ve Uyanık, 2004).

Saponinler, yapısal olarak glikan ve aglikan (sapogenin) olarak üzere iki kısımdan oluşurlar ve aglikan kısmının yapısına göre steroidal veya triterpenoidal saponinler olarak sınıflandırılırlar. Saponinlerin aglikan kısmı $-OH$, $-COOH$ ve $-CH_3$ gibi çeşitli fonksiyonel gruplara sahiptir (Oleszek, 2002). Triterpenoid saponinler ve steroid saponinleri karbon atomları sayısından farklılık gösterir. Triterpenoid saponinin 30 karbon atomunu tutabilmektedir. Steroid saponinin üç metil grubu çıkarıldığı için moleküllerin sadece 27 karbon atomu vardır (Liu vd., 2017). Saponinin kimyasal yapısı Şekil 2.2’de gösterilmiştir (Gusiatin, 2014).



Şekil 2.2. Saponinin kimyasal yapısı

Çöl bitkileri saponin bakımından zengin olup, *Yucca schidigera* ve *Quillaja saponaria* önemli ticari saponin kaynaklarıdır. *Yucca schidigera* bitkisinin gövdesi mekanik olarak parçalanıp kurutulduktan sonra %100 yucca tozu veya parçalanan materyalin mekanik sıkıştırılmasıyla elde edilen yucca suyunun evaporasyonu ile yucca ekstratı elde edilmektedir. Quillaja saponinleri ise *Quillaja saponaria* ağacının kabukları büyük tanklarda kaynatıldıktan sonra elde edilen sıvı ekstratın evaporasyonla konsantre edilmesiyle elde edilmektedir (Cheeke, 1999; Güçlü ve Uyanık, 2004).

Mükemmel performansa ve doğada geniş bir mevcudiyete sahip iyonik olmayan biyosurfaktan olarak saponin, çoğu bitkinin düşük maliyetli seri üretimi ile sonuçlanan ikincil bileşiklerdir (Gusiatin ve Klimiuk, 2012; Tang vd., 2017b). Düşük toksisite, köpürme ve emülsiyonlaştırma, farmakolojik ve tıbbi özellikler, tatlılık, hemolitik özellikler, antimikrobiyal ve yumuşakça öldürücü aktiviteler gibi geniş bir özellik yelpazesine sahiptirler. Bu nedenle ilaç, temizlik, içecek, şekerleme ve kozmetikte katkı maddeleri olarak geniş uygulamalara sahiptir (Liu vd., 2017). Birçok bitki türünde yaygın olarak bulunan glikozitler ve polifenoller ile temsil edilen bitkisel kaynaklı biyosurfaktanlar, doğal olarak asidik karakter sergilediklerinden ve çok sayıda fonksiyonel grup içerdiklerinden metallerin uzaklaştırılması için caziptir (Gusiatin, 2014). Saponinin çevresel uyumluluğu, düşük toksisitesi ve biyolojik olarak parçalanabilmesi onu yararlı bir madde haline getirmektedir (Tang vd., 2017b).

2.3. Biyosurfaktanların Avantajları

Bazı özellikler biyosurfaktanların çoğunluğu için ortaktır ve aşağıda tarif edildiği gibi geleneksel surfaktanlara göre birçok avantajları vardır (Santos vd., 2016).

- Sıcaklık, pH ve iyonik gücüne tolerans: Birçok biyosurfaktan, yüksek sıcaklıklarda ve 2 ila 12 arasında değişen pH değerlerinde kullanılabilir. Biyosurfaktanlar ayrıca %10'a kadar bir tuz konsantrasyonunu tolere ederken, %2'lik NaCl, surfaktanların inaktive edilmesi için yeterli olmaktadır.

- Biyobozunabilirlik: Biyosurfaktanlar su ve topraktaki mikroorganizmalar tarafından kolayca ayrışır. Bu özellik onları biyolojik iyileştirme ve atık arıtımında kullanım için uygun kılmaktadır.

- Düşük toksisite: Düşük derecede toksisite, gıda, kozmetik ve tıbbi ürünlerde biyosurfaktanların kullanılabilmesini sağlamaktadır. Düşük toksisite, çevresel uygulamalarda da büyük önem taşımaktadır. Biyosurfaktanlar, büyük ölçüde mevcut hammaddelerin yanı sıra endüstriyel atıklardan da üretilmektedir.

- Biyouyumluluk ve sindirilebilirlik: Biyosurfaktanların bu özelliği kozmetik, farmasötik ve fonksiyonel gıda katkıları olarak kullanılmalarını mümkün kılmaktadır.

- Özgüllük: Biyosurfaktanlar, spesifik işlevsel grupları ile kompleks organik moleküllerden oluşur, bu nedenle etkileri spesifiktir.

- Hammadde mevcudiyeti ve maliyet: Biyosurfaktanlar, bol miktarda bulunabilen ucuz ham maddelerden üretilirler. Ancak, yüksek üretim maliyetleri pazardaki kimyasal olarak sentezlenmiş muadilleriyle ekonomik olarak rekabetini zorlaştırmaktadır.

- Çevresel kirliliğin kontrolünde kullanımı: Çevre dostu olmalarından dolayı, biyosurfaktanlar insanlığın neden olduğu çevre ile ilgili bazı sorunları çözmek için uygun bir yaklaşım olarak kabul edilmektedir. Biyosurfaktanlar kirletilmiş toprakların biyoremediasyonunda, endüstride sıvı fabrika atıklarının detoksifikasyonunda, biyodegradasyonunda ve yağların yayılımının kontrolünde verimli olarak kullanılabilirler.

2.4. Biyosurfaktanların Üretimi

Biyosurfaktanlar hemen hemen her bitki ve mikrobiyolojik biyokütlelerden elde edilebilmektedir (Ahmad vd., 2015).

Biyosurfaktanların üretimi, kendiliğinden olabilmekte veya lipofilik bileşiklerin varlığı, pH, sıcaklık, havalandırma ve karıştırma hızındaki değişiklikler veya düşük bir azot konsantrasyonu gibi koşullar altında hücre büyümesi sağlandığında elde edilebilmektedir (Santos vd., 2016). Mikrobiyal kaynaklı biyosurfaktanların üretilmesinde, biyosurfaktanların miktarı ve türü öncelikli olarak üretici mikroorganizmaya bağlıdır. Ancak karbon ve azot kaynağı, eser elementler, sıcaklık ve havalandırma gibi üretimi etkileyen çeşitli fizikokimyasal faktörler de önemlidir (Al-Araji vd., 2007; Uyar ve Yalçın, 2013).

- Karbon kaynağı: Karbon kaynağı mikroorganizmalar tarafından biyolojik yüzey aktif maddelerin büyütülmesi ve üretilmesinde önemli bir rol oynar ve türe göre değişir (Santos vd., 2016).

- Azot kaynağı: Mikrobiyal büyüme için gerekli olan protein ve enzim sentezlerinin gerçekleşmesi azot kaynağının varlığına bağlıdır. Bu yüzden biyosurfaktan üretim ortamında azot kaynağının bulunması oldukça önemlidir.

- Büyüme kinetiği: Biyosurfaktan üretiminin kinetiği mikrobiyal büyüme için kullanılan substrata bağlıdır.

- Diğer çevresel faktörler: pH, sıcaklık, havalandırma ve karıştırma hızı biyosurfaktan üretimi etkilendiğinden yüksek miktarlarda biyosurfaktan elde etmek için proses koşullarının optimize edilmesi gerekmektedir.

Bu nedenle yüksek ramnolipid üretim verimi elde etmek için tüm bu faktörler bir ramnolipid üretim sürecinin oluşturulmasında dikkate alınmalıdır (Pornsunthorntawee vd, 2010).

Bitkisel kaynaklı bir biyosurfaktan olan saponin ise bitkinin gövdesi mekanik olarak parçalanıp kurutulduktan sonra toz veya parçalanmış materyalin mekanik sıkıştırılmasıyla elde edilen suyunun evaporasyonu ile ekstratı çıkarılmasıyla elde edilmektedir. Farklı bir yöntem ise bitkinin kabukları büyük tanklarda kaynatıldıktan sonra elde edilen sıvı ekstratın evaporasyonla konsantre edilmesi sonucu elde edilmektedir (Güçlü ve Uyanık, 2004). Bitki örneğinin toprak altı kısımları toplanarak, kök üzerindeki toprak gibi kalıntılar temizlenmektedir. Kökler serin, gölge ve hava akımının olduğu bir ortamda kurutulmaktadır. Kuruyan kökler öğütülerek toz haline getirilerek ekstrakte edilmektedir. Ekstraksiyon ile sıvı-katı ayırımı yapıldıktan sonra sıvı kısmın suyu buharlaştırılmaktadır. Buharlaştırma işleminden sonra geri kalan kristal yapı saponin olarak elde edilmektedir (Çelik vd., 2011).

2.5. Biyosurfaktanların Kullanım Alanları

Biyosurfaktanlar, sentetik surfaktanlara göre farklı pH, sıcaklık ve iyon konsantrasyonlarını tolere edebilme, daha az toksik olması, doğada ikinci kirlilik oluşturmaması ve biyolojik olarak parçalanabilmesi gibi çeşitli fonksiyonel

özelliklerinden dolayı birçok endüstri alanında farklı amaçlarla kullanılmaktadır. Gıda, biyomedikal, eczacılık endüstrisi, nanoteknoloji, organik ve inorganik bileşiklerin biyolojik ıslahı, çevresel kontrol, hidrokarbon ve yağ kontaminasyonlu çevreden ağır metallerin uzaklaştırılması gibi endüstriyel süreçlerde geniş bir biyoteknolojik uygulama alanına sahiptir. Çizelge 2.1’de biyosurfaktanların farklı endüstrilerdeki kullanımlarının bir özeti sunulmuştur (Yüksel ve Akçelik, 2015).

Çizelge 2.1. Biyosurfaktan uygulamaları

Endüstri	Uygulama	Biyosurfaktanın Rolü
Petrol	Yağ iyileştirilmesinin artırılması	Silindir kuyu içindeki yağ drenajını geliştirme, kapiller içine sıkışmış yağların serbest kalmasını sağlama, katı yüzeylerin ıslatılması, yağ viskozitesinin ve yağ akış özelliğinin azalması, ara yüzey geriliminin azalması ve yağların çözünmesi
	De-emülsifikasyon	Yağ emülsiyonlarının de-emülsifikasyonu, yağların çözünmesi, viskozitenin azalması, ıslatıcı madde
Çevresel	Biyolojik ıslah	Hidrokarbonların emülsifikasyonu, ara yüzey geriliminin düşürülmesi, metal ayrılması
	Yağların iyileştirilmesi ve yıkanması	Hidrokarbonlara tutunarak emülsifikasyon, dağıtım, köpüren ajan, deterjan ve katı maddelerin yıkanması
Gıda	Emülsifikasyon ve de-emülsifikasyon	Emülsifiyer, çözücü, de-emülsifiyer, süspansiyon, ıslatıcı, köpürme, yoğunlaştırıcı ve yağlayıcı ajan
	Fonksiyonel bileşen	Lipit, protein ve karbonhidratların etkileşimi, koruyucu ajan
Biyolojik	Mikrobiyolojik	Hücre hareketliliği, hücreler arası iletişim, nütrientlerin ulaşımı, hücrelerin rekabeti, bitki ve hayvan patogenezi gibi fizyolojik davranışlar
	Eczacılık ve tedavi	Antibakteriyel, antifungal, antiviral ajanlar, adheziv ajanlar, immun modülatör moleküller, aşı maddesi, gen terapi
Tarım	Biyolojik kontrol	Parazitlik, antibiyosis, rekabet, sistemik direnç ve hipovirülensliğin uyarılması gibibiyokontrolmekanizmaların kolaylaştırılması
Biyoişlem	Down-stream süreç	İki fazlı sulu sistemlerin ve mikroemülsiyonlarınbiyokatalizi, biyotransformasyon, hücre içi ürünlerin geri kazanımı, hücre dışı enzimlerin ve fermentasyon ürünlerinin üretiminin artması
Kozmetik	Sağlık ve güzellik ürünleri	Emülsifiyer, köpüren ajan, çözücü, ıslatan ajan, temizlik maddesi, antimikrobiyel ajan, enzim etkisinin ayarlanması

2.5.1. Biyosurfaktanların çevresel uygulamaları

Son yıllarda çevre koruma bilincinin artması, çevre düzenleme yasalarının baskısı, biyosurfaktanların çok iyi derecede yüzey aktivitesine sahip olması, tekrar kullanılabilir olması, doğada kimyasal surfaktanlara göre daha çabuk parçalanması, yenilenebilir ve ucuz substratlardan kolay elde edilmesi nedeniyle biyosurfaktanlara olan ilgi daha da artmıştır (Banat vd., 2000). Literatürde toksik kimyasalların biyosurfaktanlar tarafından çözündürülmesi ve emülsifikasyonu da bildirilmiştir. Petrol sızıntısı kazaları sonucu okyanuslara petrol bulaşması ve petrolün kasıtlı olarak toprağa salınması ciddi kirlilik yaratmıştır. Bu tür kazalarda hem denizde hem de sahil boyunca petrol kirliliğini gidermek için çeşitli kimyasal, prosedür ve teknikleri iletme çabaları artmıştır. Biyosurfaktanlar da bu kirlenmiş alanlara uygulanabilen kimyasallardan olup bileşiğin biyoyararlanımını arttırarak ortamdaki hidrokarbonları emülsiyon haline getirilebilmektedirler (Zenginyürek, 2002).

Biyosurfaktanlar toprağın iyileştirilmesi çalışmaları ile uygulamaya geçmiş olup, susuz fazlı ve toprağa bağlı organik kirletici maddelerin arıtılması için ümit verici bir yöntemdir (Ahmad vd., 2015). Günümüzde biyosurfaktanlar, yağ geri kazanımı ve hidrokarbonun biyolojik olarak giderme çalışmalarında kullanılmaktadır. Biyosurfaktanlar, su ve toprak ortamında ayrışmaya karşı direnç gösteren kirleticilerin giderimini kolaylaştırabilmektedir (Uysal ve Türkman, 2006). Literatür çalışmaları incelendiğinde biyosurfaktanların en önemli çevresel uygulamalarının topraktan organik kirleticilerin ve ağır metallerin giderilmesi olduğu görülmektedir (Mulligan and Wang, 2004; Gao vd., 2013). Toprağa uygulamanın ardından birkaç çalışma ile arıtma çamurlarından ağır metallerin gideriminde de etkili oldukları rapor edilmiştir (Kiliç vd., 2011; Gao vd., 2013; Tang vd., 2017a, c).

Metal iyonları ile yüksek bağlanma kapasitesi ve düşük toksisitesi, biyolojik olarak parçalanabilmesi ve doğada çok fazla mevcut olmasından dolayı, saponinler toprak yıkaması için umut verici bir temizlik maddesi olarak görülmektedir (Hong vd., 2002). Birkaç çalışma, saponinlerin bitkisel kaynaklı biyosurfaktan olduğunu ve metalleri topraktan etkili bir şekilde giderilebildiğini göstermiştir (Hong vd., 2002; Maity vd., 2013b; Gusiatin ve Klimiuk, 2012; Gusiatin, 2014; Liu vd., 2017).

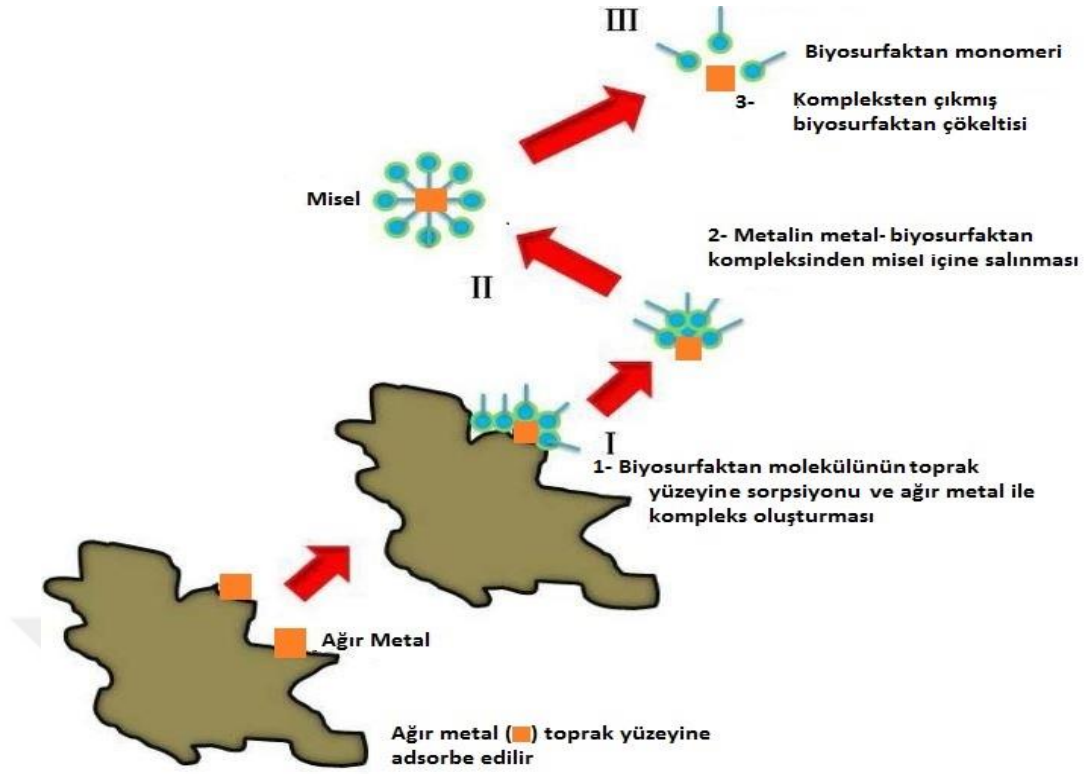
Ağır metallerin iyileştirilmesindeki en büyük problemlerden biri, mikroorganizmalar için toksik oluşudur. Bazı biyosurfaktanlar ve biyoemülsifiye ediciler, toprak yıkamasını sağlayan metallerle kompleksler oluştururlar. Topraklardan ağır metal giderimi için biyosurfaktanların kullanımı hala çok aktif bir araştırma alanıdır (Ahmad vd., 2015).

Hong vd. (2002), tarafından saponinlerin ağır metalle kirlenmiş toprakların iyileştirilmesi için bir çalışma yürütülmüştür. Çalışmada üç farklı toprak tipi (Andosol, Cambisol, Regosol) kullanılmıştır. Topraklardan Cd'un %90-100 ve Zn'nun %85-98'i ekstrakte edilmiştir. Saponin kullanımı ağır metallerin topraklardan giderilmesinde etkili olmuştur. Maity vd. (2013b), pH 5 ve 0,15 g/L'lik saponin konsantrasyonunda, topraktan Ni, Mn ve Cr giderim verimlerinin sırasıyla %99, %25 ve %73'den daha yüksek olduğunu bildirmişlerdir.

Gusiatin ve Klimiuk (2012), saponin ile çoklu yıkamanın üç tip topraktan (siltli kil, kil ve killi kum) Zn, Cd ve Cu giderilmesi üzerine olan etkilerini araştırmışlardır. Tek yıkamadan sonra en yüksek metal giderim verimi kilde %67-88 ve killi kumda %82-90; en düşük metal giderim verimi ise siltli kilde %39-62 elde edilmiştir. Saponin ile çoklu toprak yıkama uygulaması, metal giderim verimliliğini arttırmıştır.

Gusiatin (2014), iki yıkama modu (tek ve üçlü) kullanarak madencilik ve ergitme ile etkilenen topraklardan arsenik giderimi üzerine iki farklı bitkisel kaynaklı biyosurfaktanın (tannik asit ve saponin), etkisini araştırmıştır. Saponin ve tannik asitin, kirlenmiş topraktan As giderimi için potansiyel olarak kullanılabileceğini göstermiştir. Tüm topraklarda As (V) neredeyse tamamen uzaklaştırılmış, As (III) içeriği ise %37-73 oranında azaltılmıştır.

Biyosurfaktanlarla topraktan metallerin uzaklaştırılmasının aşağıdaki sırayla meydana geldiği düşünülmektedir (Şekil 2.3): (1) biyosurfaktanın toprak yüzeyine sorpsiyonu ve metal ile kompleksleştirilmesi; (2) metalin topraktan çözeltiye ayrılması; ve (3) miseller ile birleşme. Ağır metaller, elektrostatik etkileşimler yoluyla misellerin içinde tutulmaktadır (Santos vd., 2016).



Şekil 2.3. Biyosurfaktanlarla ağır metal giderim mekanizması

Ramnolipidlerin, atıksulardaki metallerin tutulmasında, ağır metallerle kirlenmiş toprakların temizlenmesinde, organik bileşiklerin parçalanmasında kullanılarak metallerin toksik etkisinin azaltılması; böylece ekosistemin korunması ve metal kirliliğinin azaltılması veya ortadan uzaklaştırılmasında kullanılması mümkündür (Mulligan vd., 2001; Kaya, 2008).

Juwakar vd. (2008), %0,1 di-ramnolipid solüsyonunun uygulandığı paketlenmiş kolonlarda kirlenmiş topraktan ağır metallerin giderilmesinde ramnolipid biyosurfaktanların etkisini araştırmışlardır. Di-ramnolipidlerin, ağır metalleri topraktan seçici olarak $Cd = Cr > Pb = Cu > Ni$ giderdiği bulunmuştur.

Organik kirlenici maddelerin ve ağır metallerin arıtımı için bir dizi farklı yöntem kullanımı mümkündür. Biyosurfaktanlar hidroforik organik bileşiklerin ve ağır metallerin uzaklaştırılmasında kullanılabilmektedir (Mulligan and Wang, 2004). Doğada yaygın olarak bulunan çeşitli metal kirlenicilere karşı sabit koşullar altında ramnolipidlerin bağlanma eğilimleri üzerine yapılan bir çalışma sonucunda $Al^{+3} > Cu^{+2} > Pb^{+3} > Cd^{+2} > Zn^{+2} > Fe^{+3} > Hg^{+2} > Ca^{+2} > Co^{+2} > Ni^{+2} > Mn^{+2} > Mg^{+2} > K^{+}$

olduğu görülmüştür. Buna göre ramnolipidlerin toprak ve suda bulunan Hg, Cd, Pb gibi metal kirleticilere bağlandığı ve uygun koşullar altında toprak, göl, dere, akarsu, çay ve yeraltı sularındaki metal kirleticilerin giderilmesinde başarılı bir şekilde kullanılabileceği belirtilmiştir (Ochoa vd., 2001). Ramnolipidler ve *Sapindus saponaria* meyvesi kökenli saponinin Cr ve As oksianyonlarının topraktan veya maden cevheri atığından uzaklaştırılmasına yardımcı olduğu bulunmuştur (Ozturk vd., 2012; Maity vd., 2013a).

Yuan vd. (2008), çay bitkisinden elde edilen saponin ile seyreltik atıksudan ağır metallerin giderilmesini araştırmışlardır. İyon flotasyonu kullanılmıştır. Çalışmada biyosurfaktan hem toplayıcı hem de köpürtücü olarak işlev görmüştür. Cd, Cu ve Pb'nin maksimum giderim verimlerinin sırasıyla %71, %81 ve %90'a ulaşabileceği tespit edilmiştir.

Chen vd. (2011), ramnolipidlerin (biyosurfaktanlar) ve surfaktanların (SDS, Tween) Hg iyonlarının sentetik olarak kirletilmiş sudan bir köpük damıtma işlemi ile ayrılmasına olan etkisini araştırmışlardır. En yüksek civa geri kazanımı, surfaktanlar (SDS, Tween 80) ile karşılaştırıldığında biyosurfaktanlar kullanılarak elde edilmiştir.

Zeftawy vd., (2011), misel ile güçlendirilmiş ultrafiltrasyon (surfaktan bazlı bir ayırma tekniği) yoluyla atıksudan ağır metalleri gidermek amacıyla ramnolipidlerin rolünü araştırmak için bir çalışma yürütmüştür. Ramnolipid bazlı ultrafiltrasyon tekniğinin, Cd, Pb, Cu, Zn ve Ni'in endüstriyel atıksulardan uzaklaştırılmasında etkili olduğu sonucuna varmışlardır.

Guo vd. (2016), ramnolipid ile bir su tortu sistemindeki yerli mikroorganizmaları kullanarak triklosanın aerobik biyodegradasyonunu geliştirilmesi üzerine çalışmışlardır. Ramnolipidin konjenerleri (türdeşleri) ve konsantrasyonu, başlangıç triklosanın konsantrasyonu, pH, sıcaklık, karıştırma ve iyon yoğunluğu gibi çevresel parametreler, tek faktörlü deneyler ile araştırılmıştır. Sonuçlar, triklosanın aerobik biyodegradasyonunun, ramnolipidin eklenmesiyle önemli ölçüde desteklendiğini göstermiştir.

Literatür çalışmalarından da görüleceği üzere, biyosurfaktanların çevresel uygulamaları genellikle toprak ve su ortamlarında gerçekleştirilmiş olup; arıtma çamurları üzerine olan araştırmalar son yıllarda önem kazanmaya başlamıştır. Bununla birlikte, ülkemizde biyosurfaktanların arıtma çamurları üzerine olan etkilerinin değerlendirildiği herhangi bir çalışma bulunmamaktadır.

Arıtma çamurlarına biyosurfaktan uygulaması ile ilgili daha geniş bilgiler sonraki bölümlerde verilmiştir.

2.6. Arıtma Çamurlarının Kaynakları ve Özellikleri

Dünyadaki arıtma tesisi sayısı arttıkça biyolojik arıtma tesislerinin ürettiği çamur miktarı sürekli artmaktadır. Böylece sağlıklı, ekonomik bir şekilde çamur giderilmesi ve değerlendirilmesi ön plana çıkmaktadır. Atıksu arıtma tesisleri için fazla miktardaki arıtma çamurunun arıtımı ve bertarafı; mevcut yasal kısıtlamalar, arazi kıtlığı, artan maliyetler ve kamu hassasiyeti ile zorunlu hale gelmektedir. Arıtma çamurları arıtma tesisleri için istenmeyen fakat kaçınılmaz bir ürün gibi görülse de aynı zamanda değerlendirilmesi gereken bir yan ürün olarak ortaya çıkmaktadır.

Arıtma çamurları, sıvı ya da yarı katı halde, kokulu, uygulanan arıtma işlemine bağlı olarak ağırlıkça %0,25 ile %12 katı madde içeren organik atıklardır. Atıksu arıtma tesislerinde oluşan çamur, stabilizasyon işlemlerinden önce %50-70 C, %6,5-7,3 H, %21-24 O, %15-18 N, %1-1,5 P ve %0-2,4 S içermektedir (Filibeli, 2009). Atıksu arıtma tesislerinde oluşan arıtma çamurlarının yapısı, atıksuyun niteliğine ve tesiste uygulanan fiziksel, kimyasal, biyolojik veya ileri arıtma proseslerine göre farklılık göstermektedir. Bunlar, çökebilen katı maddelerin oluşturduğu ön çökeltim çamurları, kimyasal arıtma ve koagülasyon sonucu oluşan kimyasal çamurlar, biyolojik arıtma işlemi sonucu oluşan biyolojik çamurlardır. Ayrıca atıksu arıtma tesislerinde oluşan çamurlar, tesiste uygulanan arıtma proseslerine göre, çıkan yüksek karbonlu organik yapıda potasyum, azot, fosfor, kükürt ve metal bileşikleri de içerebilmektedir. Atıksuyun kaynağına, endüstrilerde üretim sürecinde kullanılan madde girdisine, arıtma çeşitlerine ve amacına göre arıtma çamurlarının cinsi, miktarı ve karakteristiği yıllık, mevsimlik ve günlük olarak değişmektedir (Öztürk, 2008).

Arıtma çamurları, fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikler bakımından üç sınıfta ele alınabilir. Arıtma çamurunun fiziksel özellikleri; çamurun özgül ağırlığı, hacim-kütle ilişkisi, katı madde içeriği, çökeltme özellikleri, partikül boyutu, suyun dağılımı, akışkanlık özelliği olarak sayılabilir. Kimyasal özellikleri; çamurun ısı değeri, gübre değeri, besin değeri, çamur partiküllerinin elektriksel yükleri, pH, alkalinite, organik asit muhtevası olarak sıralanabilir. Çamurda bulunan mikroorganizmaların sınıflandırılması ve bu mikroorganizmaların patojen etkilerinin belirlenmesi ise arıtma çamurlarının biyolojik özelliklerini oluşturur (Kuman vd., 2014).

2.6.1. Biyosurfaktan uygulaması ile arıtma çamurlarından metal salınımı ve giderimi

Arıtma çamuru değişen miktarlarda metaller içerebilir. Arıtma çamurlarının metal içeriği atıksu arıtma tesisinde arıtılacak atıksuyun bileşimine ve uygulanan arıtma prosesine bağlı olarak değişmektedir (Sezgin, 2012). AB genelinde son yıllarda bazı ülkeler arıtma çamurunun toprakta kullanımını tamamen yasakladığından, ülkemizde ise stabilize olmuş arıtma çamurlarının toprağa uygulanabilmesinin oldukça sınırlandırılması sebebiyle, arıtma çamurlarında depolanan değerli ürünlerin ve uzaklaştırılması gereken metal, ağır metallerin salınması ve geri kazanılabilmesi için alternatif yöntemlerin araştırılması, günümüzün en önemli atık yönetimi konuları arasında yer almaktadır.

Ağır metaller yerkabuğunda doğal olarak bulunan bileşiklerdir. Ağır metaller, yoğunlukları 5 g/cm^3 'ten büyük olan elementlerin oluşturduğu bir grup olarak tanımlanmaktadır. Yüksek toksisiteleri nedeniyle, çevrede zararlı sonuçlar ve düşük konsantrasyonda bile ekosistemlerde yaşayan organizmalar üzerindeki toksik etki gösterebilmektedir (Liu vd., 2017). İnsan bünyesine eser miktarlarda besin zinciri, içme suyu ve hava yolu ile girebilirler. Ağır metallerin insanlar, hayvanlar, bitkiler ve canlı ortam üzerinde birçok olumsuz etkisinin olduğu bilinmektedir. Ek olarak, ağır metaller uzun süre kalabilirler, sadece hareketliliklerini ve toksisitelerini değiştirirler ve sadece bir kimyasal durumdan diğerine aktarılırlar, bu nedenle biyolojik olarak parçalanamazlar (Liu vd., 2017). Doğadaki toksisiteleri ve kalıcılıkları nedeniyle, ağır metallerin insan vücuduna zehirlilik potansiyeli farklılık

gösterir. Çevrede bulunan ağır metallerin seviyelerinin zorunlu kılınarak kontrol edilmesi, kirlilik kaynaklarının arıtılması gerekir (Hidayati vd., 2014).

Arıtma çamurundaki ağır metallerin azaltılması, kaynak kontrolü ve çamurdaki ağır metallerin giderilmesi ile sağlanabilir. Ağır metallerin türleri ve yoğunluğu, bir kaynaktan diğerine geniş ölçüde değişmektedir. Bu da çamurdaki ağır metallerin arıtılmasını zorlaştırmaktadır. Arıtma çamurunda, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb ve Zn vb. gibi birçok ağır metal bulunduğunu bildirilmiştir (Xu vd., 2017). Cu, Zn, Cr, Pb, Ni, Hg ve Mn gibi çeşitli ağır metallerin toprakta sınırsız olarak kalabildiği ve çevrede birikerek çeşitli bozukluklara ve hastalıklara neden olduğu için bu ağır metallerin ekolojik çevrelere ve insanlara zararlı olabileceği iyi bilinmektedir. Bu nedenle, ağır metaller, çamurun kullanımını önemli ölçüde kısıtlamaktadır (Tang vd., 2018).

Günümüzde endüstrinin hızla gelişmesi ve nüfus artışı sebebiyle arıtma çamurları hem kapladıkları depolama alanı hem de içerdikleri ağır metal konsantrasyonları sebebiyle büyük bir tehlike teşkil etmektedir. Son yıllarda yapılan çalışmalar arıtma çamurlarının bünyesinde bulunan metal ve ağır metalleri çamurdan gidererek daha az tehlikeli olan bir çamur elde etmeye yöneliktir. Metal ve ağır metallerin arıtma çamurlarından giderilmesi ve geri kazanılması için, öncelikle arıtma çamurlarından solüsyona ekstrakte edilmeleri gerekmektedir. Bu konuda çeşitli literatür çalışmaları mevcuttur. Shen vd. (2001), deri endüstrisi çamurundan Cr ekstrakte etmek için mineral asitleri kullanmışlardır. Macchi vd. (1991), sülfürik asit ile Cr(III)'ün ayrılmasını ve Cr(VI)'ya yükseltgenerek geri kazanımını araştırmışlardır. Literatür çalışmalarından da görüleceği üzere, ekstraksiyon için genellikle kimyasal metotlar kullanılmaktadır. Bununla birlikte, yüksek kimyasal tüketimi ve uzun işlem gereksinimlerinden dolayı kimyasal ekstraksiyon yöntemlerinin uygulamaları sınırlı ve pahalıdır (Kiliç vd., 2011). Bu nedenle, farklı arıtma tekniklerin araştırılması ve geliştirilmesi çalışmaları gereklidir ve halen devam etmektedir.

Kimyasal surfaktanlarla karşılaştırıldığında çevreye daha az olumsuz etkisi olan biyosurfaktanların arıtma çamurları üzerine olan uygulamaları son yıllarda hız kazanmıştır (Huang vd., 2015). Biyosurfaktanlar, çamur floklarının morfolojisini değiştirebilmektedir (Wang vd., 2011). Kimyasal surfaktanların yanı sıra, daha az toksisitesi, daha iyi çevresel uyumluluk, biyo-bozunabilirlik ve geniş bir pH değerleri

ve sıcaklık aralığı için kullanılabilirliği sayesinde biyosurfaktanlar daha fazla ilgi çekmiştir (Luo vd., 2013).

Arıtma çamurlarına biyosurfaktan uygulamasının yapıldığı sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır (Kiliç vd., 2011; Gao vd., 2012; Gao vd., 2013; Tang vd., 2017a, c). Gao vd. (2013), saponinin çamurdan ağır metal giderimi için ekonomik, gelecek vaat eden ve yeniden kullanılabilir bir materyal olduğunu bildirmişlerdir.

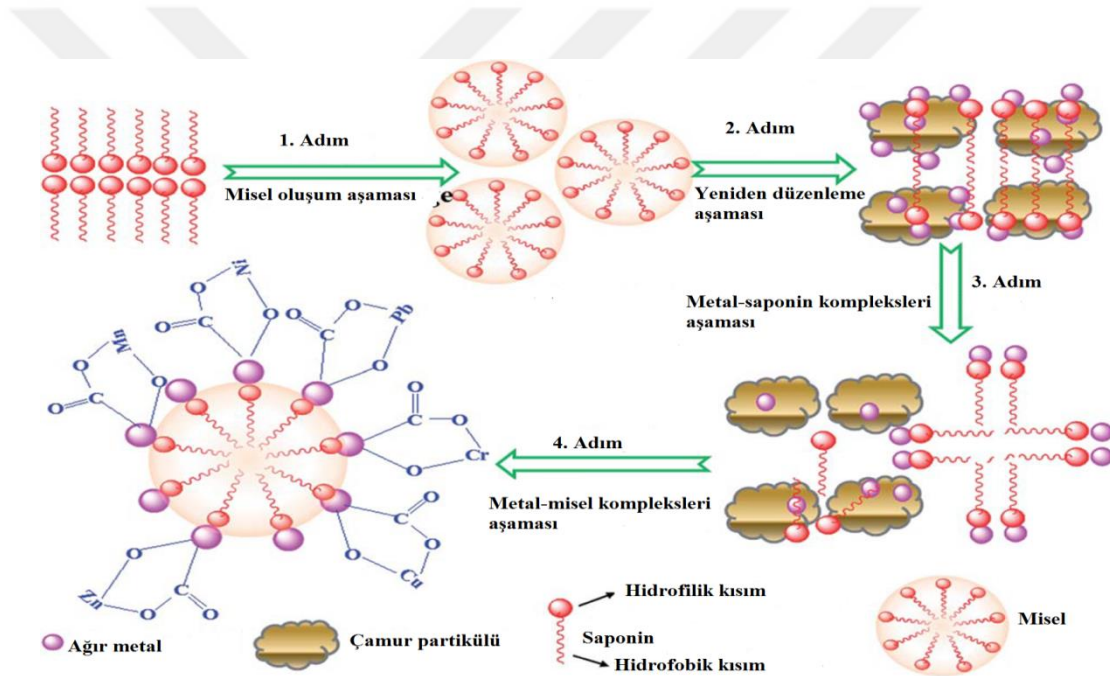
Kiliç vd. (2011), deri endüstrisi arıtma çamurundan Cr giderimi üzerine saponinin etkisini %3 ve %5 saponin konsantrasyonları için pH 2-3 aralığında araştırmışlardır. pH 2 ve %5 saponin konsantrasyonunda, Cr giderim verimi %12,6 olmuştur. 33 °C’de, pH 2 ve %5 saponin konsantrasyonunda, iki basamaklı ardışık ekstraksiyon sonunda maksimum Cr giderim verimi %24,2 olmuştur

Gao vd. (2012), endüstri çamurundan Pb, Cr ve Ni giderilmesi üzerine biyosurfaktanların (saponin ve sophorolipid) etkilerini araştırmışlardır. Çamurdan ağır metal giderimi üzerine, saponinin sophorolipide göre daha etkili olduğu bulunmuştur. 30 g/L saponin konsantrasyonu ve pH 3 değerinde, en iyi giderim verimleri elde edilmiştir. Gao vd. (2013), elektrolize metal kaplama endüstrisi arıtma çamurundan metallerin giderilmesi üzerine biyosurfaktanların (saponin ve sophorolipid) etkilerini araştırmışlardır. Yapılan çalışmada, saponin konsantrasyonu 50 g/L’ye yükseldiğinde metallerin giderim verimlerinin en yüksek seviyede olduğu bildirilmiştir. Saponinin elektrolize metal kaplama endüstrisi arıtma çamurundan ağır metal giderimi için ekonomik, gelecek vaat eden ve yeniden kullanılabilir bir materyal olduğunu bildirmişlerdir.

Kuczajowska-Zadrożna vd. (2015), saponin, tannik asit ve ramnolipidlerin ağır metallerin çamur yüzeyinden giderilmesinde oldukça etkili olduğu, ancak JBR 515’in nispeten etkisiz olduğunu tespit etmişlerdir. JBR 515 ile Cu, Zn ve Cd'nin giderme oranları sırasıyla %26, %42 ve %25 bulunmuştur. Bu biyosurfaktanlar arasında, saponinin, ağır metallerin giderilmesinde en iyisi olduğu tespit edilmiştir. Cu, Zn ve Cr saponin ile giderilme oranları sırasıyla %95, %96 ve %91 bulunmuştur.

Tang vd. (2017a), hem evsel hem de endüstriyel atıksuyun (toplam atıksuyun %60'ı evsel atıksudur) arıtıldığı atıksu arıtma tesisinde oluşan susuzlaştırılmış arıtma çamurundan Cu, Zn, Cr, Pb, Ni, ve Mn giderimi için saponinin etkisini üç basamaklı ardışık ekstraksiyon durumunda araştırmışlardır. Konsantrasyon, temas süresi, sıvı/katı oranı ve pH gibi farklı yıkama koşulları optimize edilmiştir. Üçüncü ekstraksiyondan sonra, daha iyi ağır metal giderimim verimlerinin elde edildiği (%56,54'ü aşan değerlerde) bildirilmiştir.

Şekil 2.4.'de sulu bir ortamda saponin miselleri tarafından çamur parçacıklarının yüzeyine adsorbe edilmiş asidik ağır metal iyonlarının ekstraksiyonuna dair dört aşamalı bir mekanizma şematik olarak gösterilmektedir (Tang vd., 2017a).



Şekil 2.4. Arıtma çamurundan saponin ile ağır metal giderim mekanizması

Maier vd. (2001), anaerobik çürütülmüş çamurdan Cu giderimini ramnolipid kullanarak araştırmışlardır. İki farklı bakır konsantrasyonu (500 ve 2000 mg/kg) olan arıtma çamur numunelerinde, üç farklı ramnolipid konsantrasyonunda (0, 12,5 ve 50 mM ramnolipid) deneyler gerçekleştirilmiştir. Anaerobik çürütülmüş arıtma çamurundan Cu'nun giderilmesinin, ramnolipid ile kolaylaştırıldığı belirtilmiştir.

Hidayati vd. (2014), ürettikleri 4 farklı mikrobiyal kaynaklı biyosurfaktan (*Pseudomonas putida* T1(8), *Bacillus subtilis* 3K, *Acinetobacter* sp, ve *Actinobacillus* sp.) ile kağıt endüstrisi arıtma çamurundan Pb, Zn ve Cu ağır metallerinin giderilmesini araştırmışlardır. *Acinetobacter* sp. ile Pb için maksimum giderim verimi %14,04 olmuştur. *Pseudomonas putida* T1(8) ile Zn ve Cu için maksimum giderim verimleri sırasıyla %6,5 ve %2,01 olarak elde edilmiştir. Biyosurfaktanın, ağır metallerin giderilmesinde etkili olduğu; ancak ağır metallerin giderilmesi işlemini optimize etmek için daha fazla araştırma yapılması gerektiği bildirilmiştir.

Tang vd. (2017c), hem evsel hem de endüstriyel atıksuyun (toplam atıksuyun %60'ı evsel atıksudur) arıtıldığı atıksu arıtma tesisinde oluşan susuzlaştırılmış arıtma çamurundan Cu, Zn, Cr, Pb, Ni, ve Mn giderimi arttırmak için için ramnolipid kullanmışlardır. Konsantrasyon, temas süresi, sıvı/katı oranı ve pH gibi farklı yıkama koşulları optimize edilmiştir. Cu, Zn, Cr, Pb, Ni ve Mn için maksimum giderim verimleri sırasıyla %35,10, %45,33, %27,58, %24,12, %43,31 ve %22,10 olarak bildirilmiştir. Susuzlaştırılmış çamurdan ağır metal ekstraksiyonunu arttırmak için ramnolipidin etkili olduğu belirtilmiştir.

Çelik vd. (2017), deri endüstrisi arıtma çamurundan saponin uygulaması ile metal ve ağır metal giderim verimlerini araştırılmışlardır. Salınımlar üzerine hem saponin konsantrasyonu hem de çamur/saponin oranının etkileri incelenmiştir. Maksimum Cr salınımı, %20 saponin konsantrasyonu ve 5/1 saponin/çamur oranında elde edilmiştir. Cr yanı sıra; Ca, Mg, Na, K, Al ve Fe salınım değerleri de artmıştır. Saponin konsantrasyonu arttıkça, arıtma çamurundan metal salınımlarının arttığı belirtilmiştir.

Tang vd. (2018), hem evsel hem de endüstriyel atıksuyun (toplam atıksuyun %40'ı endüstriyel atıksudur) arıtıldığı atıksu arıtma tesisinde oluşan susuzlaştırılmış arıtma çamurdan elektrokinetik testler sonucu Cu, Zn, Cr, Pb, Ni, Mn, Fe ve Mn giderimini arttırmak için biyosurfaktanlar (ramnolipid, saponin ve sophorolipid) ile çalışmışlardır. Ramnolipid, saponin ve sophorolipid kullanılarak, elektrokinetik testler ile çamurdan ağır metallerin giderilmesinin etkin bir şekilde arttırıldığı belirtilmiştir.

2.6.2. Biyosurfaktan uygulaması ile arıtma çamurlarından nütrient salınımı

Arıtma  amurları, %40-80 arasında kuru organik madde ile azot ve fosfor gibi besleyici    ler içeren yararlı ürünlerdir (Schowanek vd., 2004). Arıtma  amuru azot ve fosfor içeriğiyle iyi bir bitki nütrient kaynağıdır ve geniş çapta organik madde içererek toprağın fiziksel ve biyolojik özelliklerini geliştirmektedir (Walter vd., 2006).

Günümüzde mevcut fosfor kaynakları gittikçe azalmakta ve bozulmaktadır (Melia vd., 2017). Fosforun tahmini %16'sı insanlar tarafından kullanılmakta ve atık akışına aktarılmaktadır. Atıksuların fosfor konsantrasyonu 4 ile 16 mg/L arasında olabilmektedir (Mulchandani ve Westerhoff, 2016). Bu fosforun yarısı çamurların hücresel biyokütlesine entegre olurken, diğer yarısı da atıksu arıtma tesisinden alıcı ortama verilmektedir. Yüzey sularına verilen atıksu de arjında fosfor konsantrasyonları, ötrofikasyonu önlemek için belli limitlerin altındadır. Bu limitleri elde etmek için yaygın işlem süreçleri, kimyasal çöktürme ve biyolojik fosfor giderimidir. Her iki yaklaşım da çamurlarda fosfor biriktirmektedir (Mulchandani ve Westerhoff, 2016). Arıtma  amuru, yaklaşık %8 oranında (ağırlık/ağırlık) yüksek bir fosfor içeriğine sahiptir ve bu da onu fosfor besin maddesinin potansiyel bir kaynağı haline getirmektedir (Biswas vd., 2009). Arıtma çamurundan çıkan fosforun geri kazanımı, apatit minerallerinin tükenmesi nedeniyle önümüzdeki yıllarda giderek önem kazanacaktır (Biswas vd., 2009).

Azot atıksularda, amonyak (%40), organik azot (%60) veya nitrat (<%1) olarak mevcut olabilmektedir. Giriş suyunun toplam azot konsantrasyonu 20 ile 85 mg/L arasında değişmektedir. Amonyak, oksijen tüketiminden dolayı sudaki yaşam için zehirli olabilmektedir. Azot, algler için bir besin olabilirken zamanla ötrofikasyona neden olabilmektedir. Nitrat, bebeklerde mavi bebek sendromuna neden olabilmektedir. Tüm bu nedenlerden arıtma prosesleri ile deşarj edilen atıksu içindeki azotlu bileşiklerin konsantrasyonunun azaltılması gerekmektedir (Mulchandani ve Westerhoff, 2016). N trientlerin doğal çevredeki en önemli olumsuz etkisi  trofikasyondur. N trientlerin alıcı ortama verilebilmesi için sağlanması gereken alıcı ortam standartları sınırlandık a azot ve fosfor giderimi için uygulanan kimyasal,

fiziksel ve biyolojik arıtma yöntemlerinin yüksek verimine bağı olarak daha fazla miktarlarda nütrient arıtma çamurlarına aktarılmaktadır.

Son yıllarda, asidik ve alkali hidroliz (Chen vd., 2007; Bi vd., 2014), termal hidroliz (Takiguchi vd., 2007; Sano vd., 2012), mikrodalga (Wang vd., 2016) gibi çeşitli fiziksel/kimyasal metotlar ve bu işlemlerin kombinasyonları (Bl cher vd., 2012; Kim vd., 2015; Wang vd., 2016)  amurun dezentegrasyonunda kullanılmıştır. Arıtma  amurlarından nütrientlerin geri kazanımı için, çamur bünyesinden salınması ve sıvı ortama alınan salınmış nütrientlerin geri kazanılması olarak iki aşamalı yöntem izlenmektedir. Çamur bünyesinden nütrientlerin salınımı için genellikle asidik ve alkali   zeltiller kullanılmaktadır (Shiba ve Ntuli, 2017). Nütrient kaynaklarının sınırlı olmasından dolayı, sürdürülebilir  evre yönetimi kapsamında arıtma çamurlarında depolanan nütrientlerin salınımı ve geri kazanımı için alternatif metotların geliştirilmesi büyük önem taşımaktadır.

 evre dostu biyolojik iyileştirme yaklaşımları kapsamında, kimyasal madde kullanımına alternatif olarak biyosurfaktan kullanımı son yıllarda gittikçe ilgi çekmektedir. Düşük toksisiteye sahip, doğada biyobozunur olan, biyolojik ayrışmayı arttıran, kolay üretimi ve tekrar kullanım olasılığı bulunan biyosurfaktanlar; sızmaları ve deşarjları halinde ekosistemde ikincil kirliliğe neden olmamaktadırlar (Kiliç vd., 2011). Bu özelliklerinden dolayı biyosurfaktan kullanımı ile hidroliz metodu diğer yöntemlere alternatif olarak oldukça dikkat çekmektedir.

Luo vd. (2013), ramnolipid ile anaerobik şartlarda atık aktif çamurun hidrolizi ve asitleştirilmesini araştırmışlardır. Çeşitli pH değerlerinde ramnolipid mevcudiyetinde önemli miktarda PO_4^{3-} -P salınımı elde edilmiştir. PO_4^{3-} -P konsantrasyonu nötral pH değerlerinde (pH 6 ve 7) en yüksek ve asidik pH değerlerinde (pH 4 ve 5) en düşük olmuştur. Bununla birlikte, ramnolipid mevcudiyetinde salınan NH_4^+ -N konsantrasyonu alkali pH değerlerinde (pH 9 ve 10) en yüksek olmuştur.

Huang vd. (2015), atık aktif çamurun anaerobik fermentasyonu boyunca uçucu yağ asidi üretimi üzerine üç tür biyosurfaktanın (surfaktin, ramnolipid ve saponin) etkilerini test etmişlerdir Ek olarak, azot ve fosfor salınımları da ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar; surfaktin ve ramnolipid ile karşılaştırıldığında saponinin,

fermantasyon sıvısında nispeten daha az azot ve fosfor salınmasına neden olduğunu göstermiştir.

Yi vd. (2013), ramnolipid ile anaerobik şartlarda atık aktif çamurun hidrolizi ve asitleştirilmesini araştırmışlardır. Atık aktif çamurun fermentasyonu sırasında, çamurdan PO_4^{3-} -P ve NH_4^+ -N salınımları da gözlenmiştir. Kontrol ile karşılaştırıldığında, NH_4^+ -N ve PO_4^{3-} -P konsantrasyonları, ramnolipid eklendiğinde çok daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Fermentasyon sıvısındaki salınan NH_4^+ -N konsantrasyonu, kontrolde 185,7 mg/L'den 36 saat fermentasyon süresinden sonra ramnolipid 0,5 g/g kuru çamurda 345,2 mg/L'ye yükselmiştir. PO_4^{3-} -P konsantrasyonu 51,4 mg/L (kontrol) ve 91,2 mg/L (0,5 g/g kuru çamur) bulunmuştur.

Çelik vd. (2017), deri endüstrisi arıtma çamurundan saponin uygulaması ile nütrient salınımlarını araştırmışlardır. Azot bakımından zengin deri endüstrisi arıtma çamuruna saponin uygulamasının çamur bünyesindeki nütrient salınımları üzerine pozitif etkisi olduğu gözlenmiştir. Yüksek saponin konsantrasyonunda, nütrient salınımlarının da önemli derecede arttığı bildirilmiştir. Amonyum ve fosfat salınımları yönünden maksimum değerler %20 saponin konsantrasyonu ve 10/1 saponin/çamur oranında olmuştur. Nütrient salınımları, yüksek saponin konsantrasyonu uygulaması durumunda belirgin bir şekilde artmıştır.

Literatür çalışmalarında bitkisel kaynaklı ve mikrobiyal kaynaklı biyosurfaktan uygulanarak arıtma çamurlarından nütrient salınımları sınırlı sayıda çalışmada ele alınmıştır. Yurtiçi ve yurtdışı literatürde arıtma çamurlarından biyosurfaktan hidrolizi ile azot ve fosfor salınımlarının araştırıldığı bir çalışma bulunmamaktadır. Şu ana kadarki ilgili literatür çalışmalarında arıtma çamurlarına biyosurfaktan uygulanarak sadece metal ve ağır metal salınımları araştırılmıştır. Bu çalışmada, biyosurfaktan ile arıtma çamurlarından metal ve ağır metal salınımlarına ilaveten nütrient salınımları da araştırılmıştır. Mikrobiyal ve bitkisel kaynaklı biyosurfaktanlar kullanılması ile arıtma çamurlarından metal, ağır metal ve nütrient salınımlarının birlikte değerlendirilecek olması açısından, bu tez çalışmasının literatürdeki bu alandaki boşluğu doldurması planlanmaktadır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Arıtma çamurları ve çamurlara ön işlem uygulaması

Kentsel nitelikli atıksu arıtımının gerçekleştiği atıksu arıtma tesisinden anaerobik çürütülmüş çamur ve endüstriyel atıksu arıtımının yapıldığı iki farklı organize sanayi bölgesi atıksu arıtma tesisinden yoğunlaştırılmış çamur alınmıştır.

3.1.1.1. Kentsel arıtma çamuru

Kentsel çamur, kentsel nitelikli atıksu arıtımının gerçekleştiği Antalya İli Hurma Atıksu Arıtma Tesisi anaerobik çürütücü çıkışından temin edilmiştir. Arıtma tesisinde, atıksudan karbon, azot ve fosfor giderimi uzun havalandırmalı aktif çamur sistemine (Bardenpho prosesine) göre yapılmaktadır. Ön çöktürme ve son çöktürme havuzlarından alınan çamurlara mekanik yoğunlaştırma işlemi sonrası, anaerobik çürütme işlemi uygulanmaktadır. Anaerobik çürütücü çıkışından alınan çürütülmüş çamur, 42 saat boyunca 103 ± 3 °C'de etüvde (Nüve, FN 500) kurutulduktan sonra öğütülerek 1 mm'lik elek boyutunda elenmiş ve ince toz haline getirilmiştir. Kentsel çürütülmüş çamurun karakterizasyon sonuçları Çizelge 3.1'de gösterilmektedir. Kentsel çürütülmüş çamurun TP değeri %2,48'dir. Çürütülmüş çamur, Ca, Mg, K, Na, Al ve Fe elementlerini içermektedir (Çizelge 3.1).

Kentsel çürütülmüş çamurun ağır metal içeriği Çizelge 3.2'de gösterilmektedir. Çürütülmüş çamur Zn, Cu, Cr, Pb ve Ni içeriklerine sahiptir. Cd ve Hg konsantrasyonları ise ölçüm limitlerinin altında kalmıştır (Çizelge 3.2).

3.1.1.2. Endüstriyel arıtma çamuru

Isparta organize sanayi bölgesi (OSB) atıksu arıtma tesisi ve Isparta deri organize sanayi bölgesi (OSB) atıksu arıtma tesisi olmak üzere, iki farklı endüstriyel atıksu arıtma tesisinden çamur numunesi temin edilmiştir.

Deri OSB arıtma çamuru, Isparta ili Deri OSB Atıksu Arıtma Tesisi yoğunlaştırma ünitesi çıkışından alınmıştır. Isparta Deri OSB Atıksu Arıtma Tesisi fiziksel, biyolojik ve kimyasal arıtma özelliğine sahip olup, kapasitesi 3000 m³/yıldır. Kimyasal arıtma ve son çökeltme havuzlarından alınan çamurlara graviteli yoğunlaştırma işlemi uygulanmaktadır. Deri OSB yoğunlaştırılmış çamuru, 42 saat boyunca 103±3 °C'de etüvde (Nüve, FN 500) kurutulduktan sonra öğütülerek 1 mm'lik elek boyutunda elenmiş ve ince toz haline getirilmiştir. Deri OSB yoğunlaştırılmış çamurunun karakterizasyon sonuçları Çizelge 3.1'de gösterilmektedir. Deri OSB yoğunlaştırılmış çamuru, Ca, Mg, K, Na, Al ve Fe elementlerini içermektedir (Çizelge 3.1). Deri OSB yoğunlaştırılmış çamurunun ağır metal içeriği Çizelge 3.2'de gösterilmektedir. Çizelge 3.2'den görüleceği üzere yoğunlaştırılmış çamur, oldukça yüksek konsantrasyonda Cr içeriğine sahiptir. Bununla birlikte, Cu hariç diğer ağır metal konsantrasyonları ölçüm limitlerinin altında bulunmuştur (Çizelge 3.2).

Isparta OSB arıtma çamuru, OSB Atıksu Arıtma Tesisi yoğunlaştırma ünitesi çıkışından alınmıştır. OSB atıksu arıtma tesisi fiziksel, kimyasal, biyolojik ve kum filtreli ileri arıtma teknolojisine sahip olup kapasitesi 4000 m³/yıldır. Kimyasal arıtma ve son çökeltme havuzlarından alınan çamurlara graviteli yoğunlaştırma işlemi uygulanmaktadır. OSB yoğunlaştırılmış çamuru, 42 saat boyunca 103±3 °C'de etüvde (Nüve, FN 500) kurutulduktan sonra öğütülerek 1 mm'lik elek boyutunda elenmiş ve ince toz haline getirilmiştir. OSB yoğunlaştırılmış çamurunun karakterizasyon sonuçları Çizelge 3.1'de gösterilmektedir. OSB yoğunlaştırılmış çamurunun TP değeri %0,48'dir. Çamur, Ca, Mg, K, Na, Al, Fe ve Si gibi pek çok elementi de barındırmaktadır. (Çizelge 3.1). OSB yoğunlaştırılmış çamuru ağır metal içeriği Çizelge 3.2'de gösterilmektedir. Çizelge 3.2 'den görüleceği üzere OSB yoğunlaştırılmış çamuru, çamur Cr, Zn, Cu, Pb ve Ni içeriklerine sahiptir. Bununla birlikte, Cd ve Hg konsantrasyonları ise ölçüm limitlerinin altında kalmıştır (Çizelge 3.2).

Çizelge 3.1. Arıtma çamurlarının karakterizasyonu

Parametre	Kentsel Arıtma Çamuru	Deri OSB Arıtma Çamuru	OSB Arıtma Çamuru
TKM (%)	3,65	5,4	3,10
TAKM (%)	3,28	4,2	2,91
TUAKM (%)	2,54	2,1	2,45
TKOİ (mg/L)	51466,67±3496,19	67850±9687,36	81150±20293,96
ÇKOİ (mg/L)	1291,35±53,87	4355±3,73	3282,5±160,91
TP (%)	2,48	0,13	0,48
Ca (mg/kg)	17470±128,0	107000±1520	14040±118,3
Mg (mg/kg)	1793±30,4	3639±82,90	3505±48,6
K (mg/kg)	4848±41,5	2784±61,80	2988±37,1
Na (mg/kg)	663,6±8,7	58730±990	29260±171,7
Al (mg/kg)	4827±57,9	4676±45,50	2910±35,3
Fe (mg/kg)	6187±79,4	1123±21,80	14250±120,7
Si (mg/kg)	^a	^a	122500
pH	7,64	7,41	6,33

^a Belirlenmedi

Çizelge 3.2. Arıtma çamurlarının ağır metal karakterizasyonu

Ağır Metal (mg/kg)	Kentsel Arıtma Çamuru	Deri OSB Arıtma Çamuru	OSB Arıtma Çamuru
Zn	1592±13,8	^a	4017±30,08
Cu	120,60±2,0	11,20±0,45	261,10±3,8
Cr	39,67±0,06	15850±74,80	446,4±5,3
Pb	14,30±0,03	^a	22,54±0,06
Ni	21,07±0,05	^a	380,50±4,8
Cd	^a	^a	^a
Hg	^a	^a	^a

^a Ölçüm limitinin altında

3.1.2. Biyosurfaktan

Bitkisel kaynaklı biyosurfaktan ve mikrobiyal kaynaklı biyosurfaktan olmak üzere 2 farklı biyosurfaktan kullanılmıştır.

3.1.2.1. Mikrobiyal kaynaklı biyosurfaktan (Ramnolipid)

Mikrobiyal kaynaklı biyosurfaktan olan Ramnolipid (R90) AGAE Technologies (ABD)'den satın alınmıştır. Bu ramnolipid ürünü, anyonik amfifilik moleküller olarak *Pseudomonas aeruginosa*'dan mikrobiyolojik olarak üretilmiştir ve değişen kuyruk uzunluğundaki yağlı asitlerle bir ramnolipid karışımı ihtiva etmektedir. Ramnolipidler, amfifilik özelliklere (hem hidrofilik hem de hidrofobik) sahip L-ramnoz ve β -hidroksil yağ asitleri içeren glikolipidlerdir (Sigma Aldrich, 2018a; Agea Tech, 2018a). Ramnolipid %90 saf ramnolipid içermektedir, açık kahverengi renkli ve katı formdadır. Çalışmada ramnolipid saflığı korunmuştur/değiştirilmemiştir. Ramnolipidler yüzey aktif madde ve emülsiyon özellikleri arasında suyun yüzey geriliminin 25 ile 40 mN/m'ye azaltılması ve KMK'nin 5-380 mg/L olması yer alır (Agea Tech, 2018b).

3.1.2.2. Bitkisel kaynaklı biyosurfaktan (Saponin)

Bitkisel kaynaklı biyosurfaktan olan Quillaja saponini Sigma-Aldrich'ten toz halinde temin edilmiştir. Toz halindeki Quillaja saponinin maksimum saponin içeriği %35'tir. Çalışmada, saponin içeriği korunmuştur/değiştirilmemiştir. Kahverengi renkli ve katı formda olan saponin iyonik olmayan bir biyosurfaktandır. Çözünürlülüğü 50 mg/mL saf suda test edilmiştir (Sigma-Aldrich, 2018b). Saponin, hidrofilik kısmın fonksiyonel gruplara sahip şeker zincirlerinden oluştuğu Quillaja saponaria ağacının kabuğundan çıkarılan triterpene glikozitlerin bir karışımıdır (Gusiatin, 2014). Quillaja saponin, Güney Amerika sabun ağacı *Quillaja saponaria* Molina'nın (Rosaceae familyası) kabuğundan elde edilmiştir. Quillaja saponin hem aglikon (glikozid'in şeker içermeyen kısmı) hem de şeker kısımlarında değişen moleküllerin heterojen bir karışımıdır. Ana aglikon (sapogenin) kısmı, D12-oleanan tipinin baskın olarak 30-karbon atomlarının (hidrofobik) bir triterpeni olan kreatik asittir. Aglikon, glikoz, glukuronik asit, galaktoz, ksiloz, apioz, ramnoz, fukoz ve arabinozu içeren çeşitli şekerler (hidrofilik) ile bağlanır (Sigma-Aldrich, 2018b).

3.2. Deneysel Sistem

Her bir biyosurfaktan örneği için (bitkisel kaynaklı ve mikrobiyal kaynaklı) belirlenen farklı konsantrasyonlarda çözeltileri hazırlanmıştır. Çözeltiler, saf su kullanılarak hazırlanmıştır. Farklı tür ve konsantrasyonlardaki biyosurfaktan çözeltilerinin arıtma çamurlarından metal, ağır metal ve nütrient salınımları üzerine hidroliz etkileri farklı biyosurfaktan/çamur (5/1 mL/g ve 10/1 mL/g) oranlarında araştırılmıştır.

3.2.1. Arıtma çamurlarının ramnolipid ile hidrolizi

Toz halinde temin edilen ramnolipidin; saf su kullanılarak %4, %7 ve %10'luk çözeltileri hazırlanmıştır. Deneyler eş zamanlı olarak kontrollere göre yürütülmüştür. Ramnolipid ve kontrol grubunda saf su kullanılarak gerçekleştirilen hidroliz testleri; 40 mL hacimde, 5/1 mL/g ve 10/1 mL/g olacak şekilde iki farklı ramnolipid/çamur oranında, manyetik karıştırıcıda karıştırma hızı 250 rpm ve karıştırma süresi 4 saat süresince sabit tutularak gerçekleştirilmiştir (Çizelge 3.3). Deneyler, hazırlanan ramnolipid çözeltilerinin orijinal pH değerlerinde gerçekleştirilmiştir. Asit ya da baz kullanılarak, herhangi bir pH ayarlaması yapılmamıştır. %4, %7 ve %10 ramnolipid çözeltilerinin pH değerleri sırasıyla 9,20, 8,82 ve 8,85 olmuştur. Tüm hidroliz testleri oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Hidroliz işlemi sonunda, 9000 rpm ve 20 dk süresince santrifüj işlemi uygulanmıştır. Santrifüj sonrası süpernatant 1,2 µm membran filtreden süzülerek, süzüntüde NH_4^+ ve PO_4^{3-} analizleri yapılmıştır. Metal ve ağır metal analizleri için, 0,45 µm membran filtreden süzme işlemi gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3.3. Ramnolipid kullanımı ile gerçekleştirilen hidroliz testlerinde araştırılan faktörler

Aritma Çamuru	Ramnolipid Konsantrasyonu	Ramnolipid/Çamur Oranı (mL/g)	Reaksiyon süresi (saat)
Kentsel arıtma çamuru	%4, %7 ve %10	5/1 ve 10/1	4
OSB arıtma çamuru	%4, %7 ve %10	5/1 ve 10/1	4
Deri OSB arıtma çamuru	%4, %7 ve %10	5/1 ve 10/1	4

3.2.2. Arıtma çamurlarının saponin ile hidrolizi

Toz halinde temin edilen saponinin; saf su ile kullanılarak 10 g/L, 30 g/L ve 50 g/L'lik çözeltileri hazırlanmıştır. Deneyler eş zamanlı olarak kontrollere göre yürütülmüştür. Saponin ve kontrol grubunda saf su kullanılarak gerçekleştirilen hidroliz testleri; 40 mL hacimde, 5/1 mL/g ve 10/1 mL/g olacak şekilde iki farklı saponin/çamur oranında, manyetik karıştırıcıda karıştırma hızı 250 rpm ve karıştırma süresi 4 saat süresince sabit tutularak gerçekleştirilmiştir (Çizelge 3.4). Deneyler, hazırlanan saponin çözeltilerinin orijinal pH değerlerinde gerçekleştirilmiştir. Asit ya da baz kullanılarak, herhangi bir pH ayarlaması yapılmamıştır. 10 g/L, 30 g/L ve 50 g/L saponin çözeltilerinin pH değerleri sırasıyla 4,37, 4,21 ve 4,08 olmuştur. Tüm hidroliz testleri oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Hidroliz işlemi sonunda, 9000 rpm ve 20 dk süresince santrifüj işlemi uygulanmıştır. Santrifüj sonrası süpernatant 1,2 µm membran filtreden süzülerek, süzüntüde NH_4^+ ve PO_4^{3-} analizleri yapılmıştır. Metal ve ağır metal analizleri için, 0,45 µm membran filtreden süzme işlemi gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3.4. Saponin kullanımı ile gerçekleştirilen hidroliz testlerinde araştırılan faktörler

Arıtma Çamuru	Saponin Konsantrasyonu	Saponin/Çamur Oranı (mL/g)	Reaksiyon süresi (saat)
Kentsel arıtma çamuru	10 g/L, 30 g/L ve 50 g/L	5/1 ve 10/1	4
OSB arıtma çamuru	10 g/L, 30 g/L ve 50 g/L	5/1 ve 10/1	4
Deri OSB arıtma çamuru	10 g/L, 30 g/L ve 50 g/L	5/1 ve 10/1	4

3.3. Analitik Yöntem

Toplam katı madde (TKM), toplam askıda katı madde (TAKM) ve toplam uçucu askıda katı madde (TUAKM) deneyleri standart metot (APHA, 2005) izlenerek yapılmıştır. Amonyum iyonu (NH_4^+) (Hach Nessler Metot) ve fosfat iyonu (PO_4^{3-}) (Hach Ascorbic Acid Metot) analizleri kolorimetrik olarak spektrofotometre ile (DR/2000, Hach) belirlenmiştir. Toplam kimyasal oksijen ihtiyacı (TKOİ) ve çözülmüş kimyasal oksijen ihtiyacı (ÇKOİ) analizleri için parçalama işlemi uygulanarak (Hach Reactor Digestion Metot), ısıtma bloğu (Hach, DRB 200) kullanılmıştır. pH değerleri Hanna HI 221 pH metre ile ölçülmüştür. Metal, ağır metal ve toplam fosfor (TP) içeriğini belirlemek için, 1 g çamur örneklerine HNO_3 , HCl , ve HF kullanılarak mikrodalga parçalama işlemi uygulanmıştır. Mikrodalga parçalama işlemi sonrası ve biyosurfaktanlar ile hidroliz sonrası elde edilen sıvı fazlardaki metal, ağır metal ve TP analizleri SDÜ Mühendislik Fakültesi Jeotermal Enerji Yeraltısuyu ve Mineral Kaynakları Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan ICP-OES cihazı (Perkin Elmer, Optima 2100 DV) ile standart metot izlenerek gerçekleştirilmiştir (APHA, 2005). Metal giderim verimleri aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanmıştır (Eşitlik 3.1).

$$R(\%) = \left(\frac{C \times V}{M \times m} \right) \times 100 \quad (3.1)$$

Bu eşitlikte C ; biyosurfaktan hidrolizi ile çamurdan salınan metal konsantrasyonu (mg/L), V ; biyosurfaktan çözeltisi hacmi (mL), M ; çamur numunesi kütlesi (g), ve m ; biyosurfaktan hidrolizi öncesi çamur numunesinin metal içeriğini ifade etmektedir.



4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Kentsel ve Endüstriyel Arıtma Çamurlarına Ramnolipid Uygulaması

Kentsel ve endüstriyel arıtma çamurlarından metal, ağır metal ve nütrient salınımları üzerine ramnolipidin etkisini belirlemek amacıyla farklı ramnolipid/çamur (mL/g) oranları (5/1 ve 10/1), farklı ramnolipid konsantrasyonları (%4, %7 ve %10), sabit reaksiyon süresi (4 saat) ve sabit karıştırma hızında (250 rpm) hidroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir. Kentsel arıtma çamuruna ramnolipid uygulaması ile salınan metal ve ağır metal konsantrasyonları Çizelge 4.1’de verilmiştir.

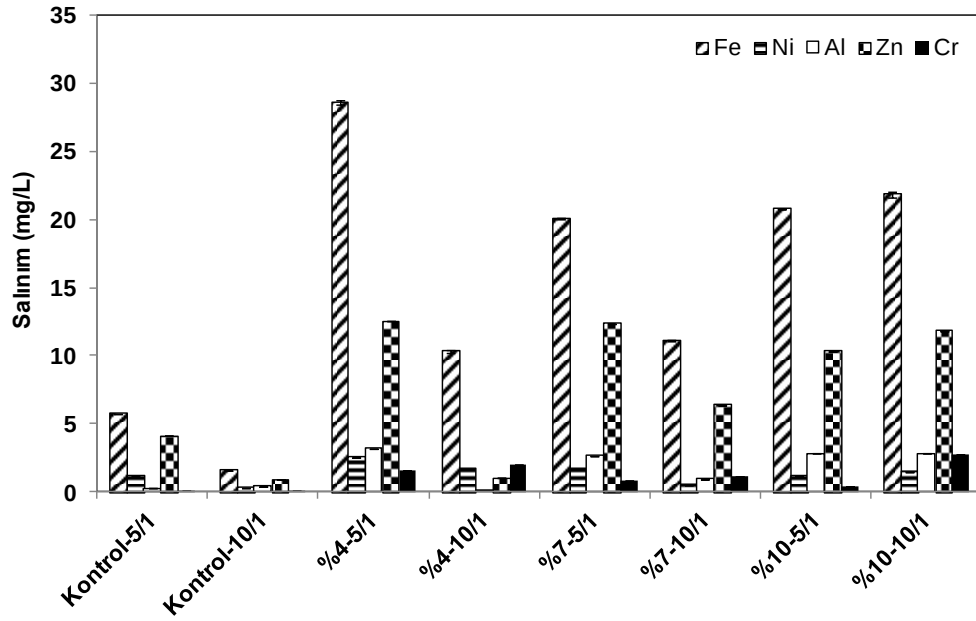
Çizelge 4.1’de görüleceği üzere, ramnolipidin konsantrasyon değerinin genel olarak metal ve ağır metal salınımları üzerine düzenli bir artış ya da azalış göstermediği; ramnolipid/çamur oranının 5/1 olduğu durumda salınımların genel olarak daha iyi olduğu görülmüştür. Ca ve Mg için en iyi salınım koşulları %4 ramnolipid konsantrasyonu ve 5/1 ramnolipid/çamur oranında elde edilmiştir (Çizelge 4.1).

Ramnolipid ile kentsel arıtma çamurundan Fe, Ni, Zn ve Cr salınımları kontrole göre oldukça yüksek olmuştur (Şekil 4.1). Şekil 4.1’de görüleceği üzere Fe, Ni, Al ve Zn salınımlarının en iyi olduğu koşullar %4 ramnolipid konsantrasyonunu ve 5/1 ramnolipid/çamur oranında elde edilmiştir. Bu salınım değerlerine göre, Eşitlik 3.1’deki denklem kullanılarak metal giderim verimleri hesaplanmıştır. %10 ramnolipid konsantrasyonu-10/1 ramnolipid/çamur oranında Cr, Zn ve Fe için maksimum giderim verimleri sırasıyla %68,04, %7,41 ve %3,52 olmuştur. Ni için maksimum giderim verimi %4 ramnolipid konsantrasyonu ve 10/1 ramnolipid/çamur oranında %80,66 olmuştur. Tang vd. (2017c), evsel ve endüstriyel atıksuyun birlikte arıtıldığı atıksu arıtma tesisinden (toplam atıksuyun %40’ı endüstriyel atıksudur) aldıkları susuzlaştırılmış çamurdan ramnolipid ile metal giderimini araştırmışlardır. Ramnolipid konsantrasyonu 2 g/L ve sıvı-katı oranı 10 iken, 24 saat süre sonunda, Cu, Zn, Cr, Pb, Ni ve Mn giderim verimleri sırasıyla %16, 15%, 12%, %5, %14,01 ve %6,11 olmuştur.

Çizelge 4.1. Kentsel arıtma çamurundan ramnolipid uygulaması ile salınan metal ve ağır metal konsantrasyonları

Parametre (mg/L)	%4 Ramnolipid		%7 Ramnolipid		%10 Ramnolipid		Kontrol	
	5/1 (mL/g)	10/1 (mL/g)	5/1 (mL/g)	10/1 (mL/g)	5/1 (mL/g)	10/1 (mL/g)	5/1 (mL/g)	10/1 (mL/g)
Ca	252,5±1,7	134±0,8	201,8±3,9	127,3±2,6	160,71±2,7	222±1,5	110,7±2,5	33,5±0,5
Mg	98,2±0,3	48±0,1	96,87±0,19	59,15±0,12	58,15±0,13	61,3±0,2	49,26±0,12	24,8±0,1
Na	644,6±3,7	763,6±4	802,8±13,5	424,8±9,1	561±10,2	473,9±2,1	882±10,3	215,1±3,6
K	3230±78,4	3008±61	6116±62,70	5376±53,9	5420±54,2	7340±96,4	1186±10,7	307,6±3,5
Al	3,2±0,0	^a	2,66±0,0	0,97±0,0	2,84±0,0	2,8±0,0	0,26±0,0	0,44±0,0
Fe	28,6±0,2	10,3±0,1	20,07±0,02	11,12±0,01	20,75±0,02	21,8±0,2	5,73±0,01	1,6±0,0
Ni	2,5±0,0	1,7±0,0	1,73±0,0	0,52±0,0	1,20±0,0	1,5±0,0	1,17±0,0	0,3±0,0
Cu	1,4±0,0	1,6±0,0	0,89±0,0	1,04±0,0	0,78±0,0	1,8±0,0	^a	^a
Zn	12,5±0,0	1±0,0	12,33±0,01	6,37±0,01	10,28±0,01	11,8±0,0	4,08±0,0	0,9±0,0
Cr	1,6±0,0	2±0,0	0,81±0,0	1,1±0,0	0,37±0,0	2,7±0,0	0,1±0,0	0,1±0,0
Pb	0,3±0,0	0,4±0,0	^a	^a	^a	^a	^a	^a

^a Ölçüm limitinin altında



Şekil 4.1. Ramnolipid mevcudiyetinde kentsel arıtma çamurundan metal salınımları

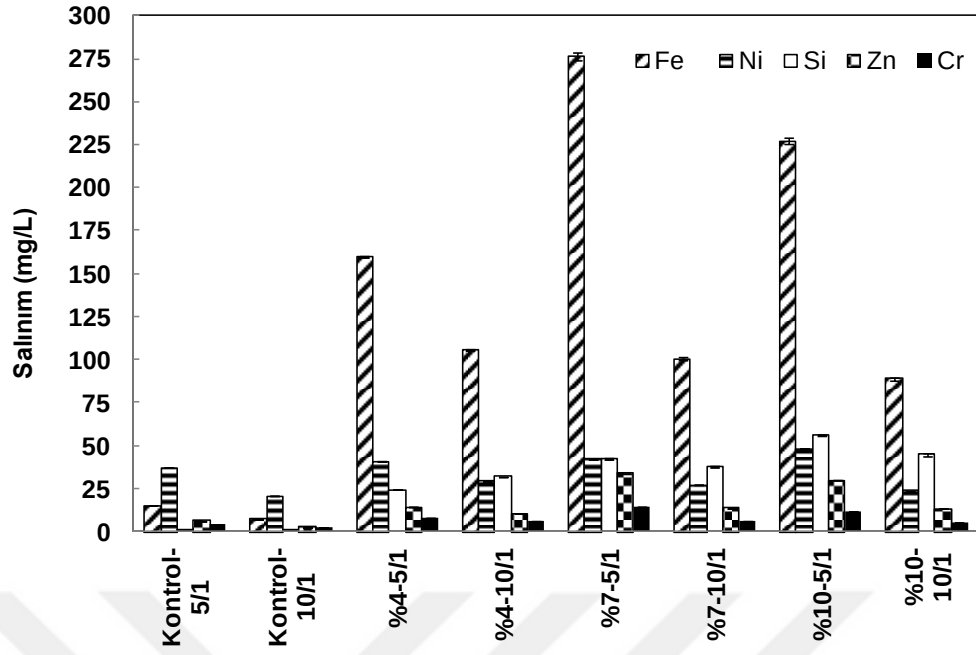
Çizelge 4.2’de OSB arıtma çamurundan ramnolipid uygulaması ile salınan metal ve ağır metal konsantrasyonları görülmektedir. Fe, Ni, Cr ve Zn salınımları tüm konsantrasyonlar için 5/1 ramnolipid/çamur oranında daha fazladır. Ramnolipid ile Pb, Cu ve Al salınımları diğer metallere göre çok daha düşüktür (Çizelge 4.2).

Ramnolipid ile OSB arıtma çamurundan Fe, Ni, Si, Zn ve Cr salınımları kontrole göre belirgin derecede yüksek olmuştur (Şekil 4.2). %7 ramnolipid konsantrasyonu ve 5/1 ramnolipid/çamur oranında yüksek Fe, Zn ve Cr salınımları elde edilmiştir. %10 ramnolipid konsantrasyonu ve 5/1 ramnolipid/çamur oranında yüksek Al, Si ve Ni salınımları elde edilmiştir (Şekil 4.2). Ni için maksimum giderim verimi %4 ramnolipid konsantrasyonu ve 10/1 ramnolipid/çamur oranında %76,72 olmuştur. %7 ramnolipid konsantrasyonu ve 5/1 ramnolipid/çamur oranında Cr, Fe ve Zn için maksimum giderim verimleri sırasıyla %15,52, %9,70 ve %4,20 olmuştur. Bu deney şartlarında, Ni giderim verimi ise %55,37 olmuştur. Hidayati vd. (2014), yaptıkları çalışmada kağıt endüstrisi çamurundan mikrobiyal türevli biyosurfaktan ile 3 gün sonunda Pb, Zn ve Cu giderim verimlerini sırasıyla %14,04, %6,5 ve %2,01 bulmuşlardır.

Çizelge 4.2. OSB arıtma çamurundan ramnolipid uygulaması ile salınan metal ve ağır metal konsantrasyonları

Parametre (mg/L)	%4 Ramnolipid		%7 Ramnolipid		%10 Ramnolipid		Kontrol	
	5/1 (mL/g)	10/1 (mL/g)	5/1 (mL/g)	10/1 (mL/g)	5/1 (mL/g)	10/1 (mL/g)	5/1 (mL/g)	10/1 (mL/g)
Ca	235,4±1,6	190,3±1,3	367,9±6,8	114,1±2,7	224,6±4,3	152,2±2,9	440,5±7,8	229,9±4,3
Mg	157,9±0,6	89,7±0,3	247,8±2,5	117,2±1,3	218,2±2,1	109,9±1,2	182,9±1,9	96,9±1,1
Na	3739±20,1	2262±12,4	5366±73,2	2650±40,1	4550±68,2	2641±38,4	4627±67	2762±40,6
K	2556±56,6	2780±57,5	5918±60,6	5660±58,7	7033±67,1	7721±66,7	372,3±7,4	176,7±1,5
Al	1±0,0	0,4±0,0	1,88±0,0	0,3±0,0	12,2±0,01	0,46±0,0	0,01±0,0	0,01±0,0
Fe	160,2±0,5	105,6±0,4	276,3±2,3	100,4±1,03	227,1±2,1	88,94±1,01	15,31±0,04	7,31±0,01
Si	24,2±0,1	31,7±0,1	42,15±0,6	37,8±0,6	55,81±0,7	44,65±0,6	0,01±0,0	0,02±0,0
Ni	40,7±0,1	29,2±0,1	42,16±0,04	26,69±0,02	47,88±0,03	23,61±0,02	36,84±0,03	20,27±0,02
Cu	0,6±0,0	1,0±0,0	1,1±0,0	0,67±0,0	0,94±0,0	0,67±0,0	a	a
Zn	14,2±0,0	10,4±0,0	33,73±0,02	13,5±0,01	29,44±0,02	13,44±0,01	6,16±0,01	2,71±0,01
Cr	7,4±0,0	6±0,0	13,86±0,01	5,92±0,0	11,48±0,01	4,7±0,0	4,56±0,0	2,28±0,0
Pb	0,4±0,0	0,4±0,0	a	a	a	a	a	a

^a Ölçüm limitinin altında



Şekil 4.2. Ramnolipid mevcudiyetinde OSB arıtma çamurundan metal salınımları

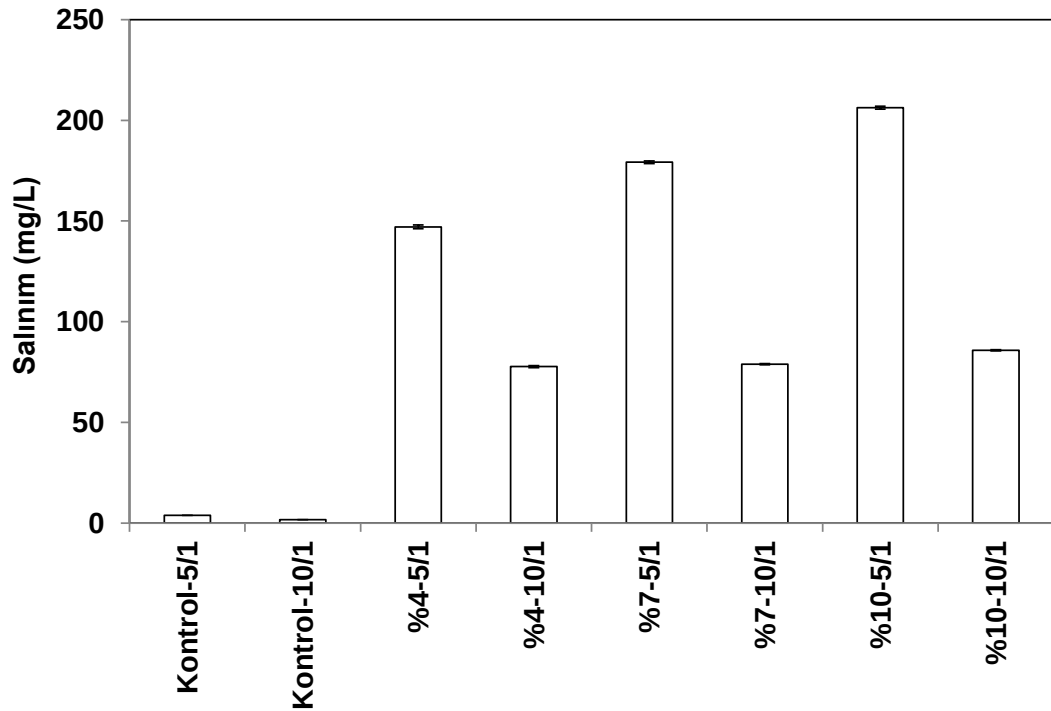
Çizelge 4.3'te deri OSB arıtma çamurundan ramnolipid uygulaması ile salınan metal ve ağır metal konsantrasyon değerleri görülmektedir. Oldukça yüksek konsantrasyonda Cr içeriğine ($15850 \pm 74,80$ mg/L) sahip deri OSB arıtma çamurundan, Cr salınımlarına göre Al, Fe ve Cu salınımlarının daha düşük olduğu görülmektedir (Çizelge 4.3).

Çizelge 4.3. Deri OSB arıtma çamurundan ramnolipid uygulaması ile salınan metal ve ağır metal konsantrasyonları

Parametre (mg/L)	%4 Ramnolipid		%7 Ramnolipid		%10 Ramnolipid		Kontrol	
	5/1 (mL/g)	10/1 (mL/g)	5/1 (mL/g)	10/1 (mL/g)	5/1 (mL/g)	10/1 (mL/g)	5/1 (mL/g)	10/1 (mL/g)
Ca	819±7,6	386,4±2,1	832,6±11,5	444,1±8,1	852,4±11,7	424,2±7,9	979±8,4	599,3±7
Mg	150,3±0,6	77±0,3	157,2±1,7	89,7±1	158,9±1,7	85,05±0,9	176,5±1,4	99,76±1,1
Na	8953±78,1	4283±38,7	11260±194	5701±89,1	11300±195	5541±86,9	11740±195	6307±98,7
K	2842±59	2503±50,8	5976±90,2	5792±87,9	7663±102,8	7717±101	431±4,5	205±2,5
Al	9,9±0,0	5,2±0,0	10,59±0,01	4,03±0,0	9,9±0,01	3,99±0,0	0,01±0,0	0,01±0,0
Fe	3,7±0,0	3,3±0,0	4,3±0,0	3,61±0,0	4,68±0,0	5,24±0,0	0,23±0,0	0,21±0,0
Cu	0,9±0,0	0,4±0,0	^a	^a	0,22±0,0	0,27±0,0	^a	^a
Cr	147,1±0,9	77,7±0,5	179,2±0,6	78,94±0,3	206,3±0,7	85,75±0,3	3,8±0,0	1,7±0,0

^a Ölçüm limitinin altında

Ramnolipid konsantrasyonu artışı ile Cr salınımları artmıştır (Şekil 4.3). Ek olarak; tüm ramnolipid konsantrasyonlarında, 5/1 ramnolipid/çamur oranı durumunda Cr salınımları artış göstermiştir. Maksimum Cr salınımı ($206,30 \pm 0,70$ mg/L), %10 ramnolipid konsantrasyonu ve 5/1 ramnolipid/çamur oranında elde edilmiştir. Bu şartlar altında Cr giderim verimi %6,5 olmuştur. Kiliç vd. (2011), 8041 mg/kg Cr içeriğine sahip deri endüstrisi arıtma çamurundan Cr giderimi üzerine saponinin etkisini pH 2, 2,5 ve 3 değerlerinde, 6 saat reaksiyon süresince araştırmışlardır. %5 saponin konsantrasyonunda pH 2 değerinde Cr giderim verimi %12,6 olmuştur. Bizim çalışmamızda, deri OSB arıtma çamuru Cr içeriğinin ($15850 \pm 74,80$ mg/kg) literatür çalışmalarına göre oldukça yüksek olmasının, biyosurfaktan ile hidrolizi negatif olarak etkileyen bir durum olduğu düşünülmektedir.

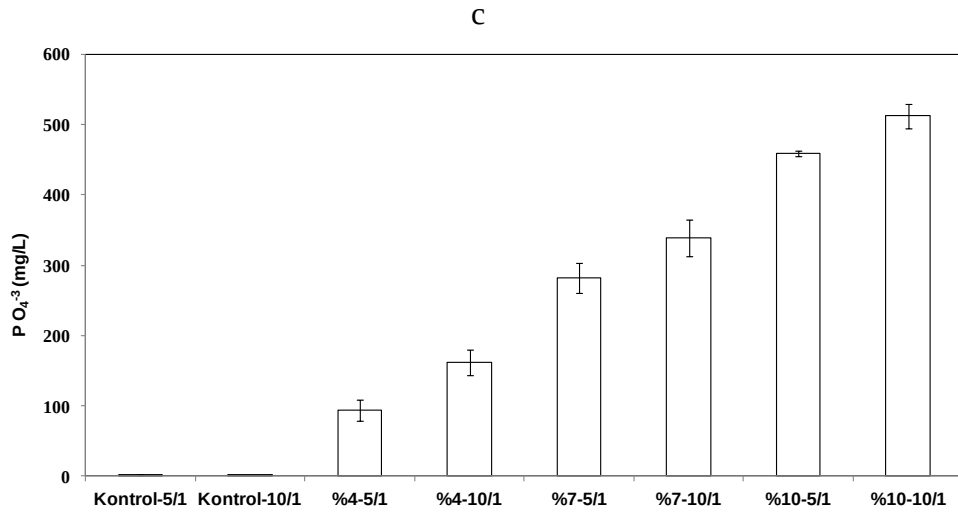
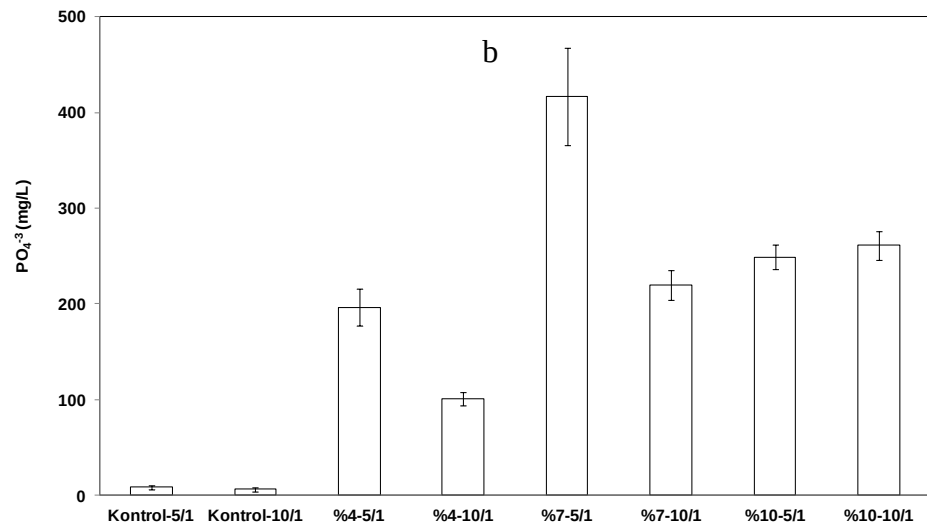
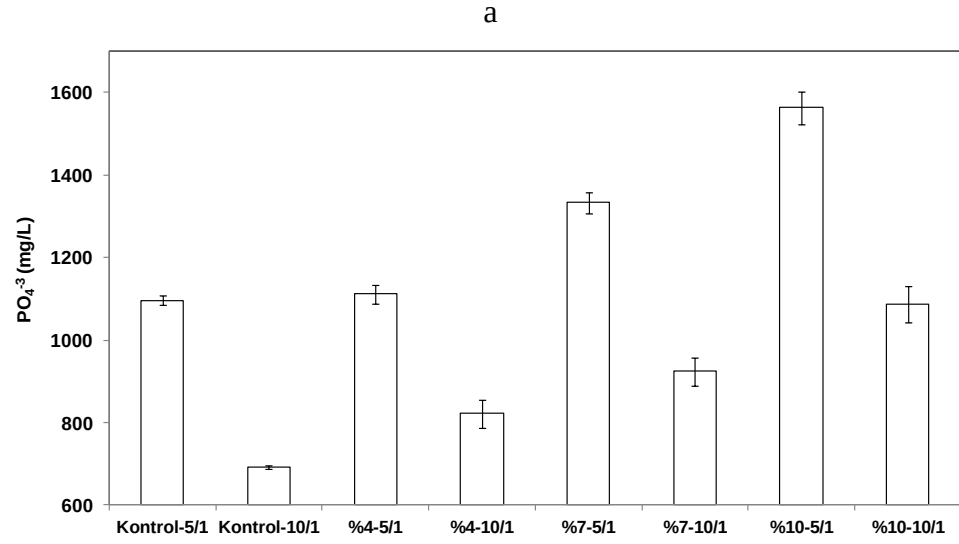


Şekil 4.3. Ramnolipid mevcudiyetinde deri OSB arıtma çamurundan Cr salınımları

Ramnolipid uygulaması ile arıtma çamurlarından, metallerin yanısıra nütrient salınımları da belirlenmiştir. Kentsel ve endüstriyel arıtma çamurlarından ramnolipid uygulaması ile salınan PO_4^{3-} konsantrasyonları Şekil 4.4(a-c)'de gösterilmektedir. Ramnolipid konsantrasyonu arttıkça ve ramnolipid/çamur oranı azaldıkça, kentsel arıtma çamurundan daha fazla PO_4^{3-} salınımı gerçekleşmiştir (Şekil 4.4(a)). 5/1 ramnolipid/çamur oranı ve %10 ramnolipid konsantrasyonunda, kentsel arıtma

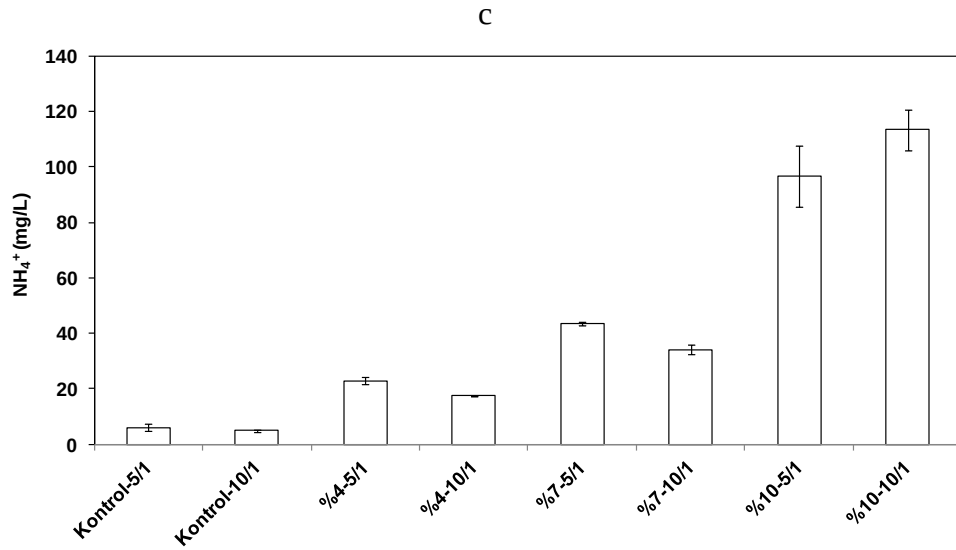
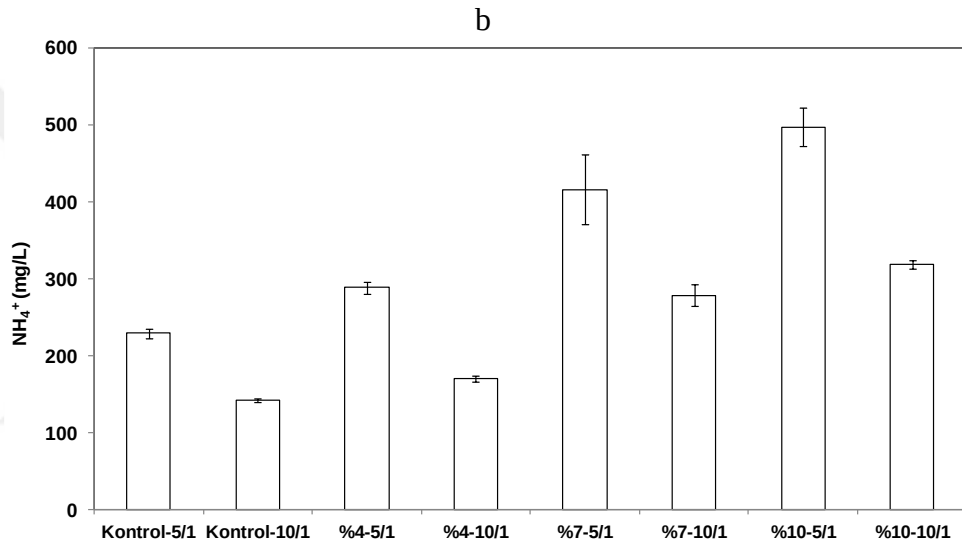
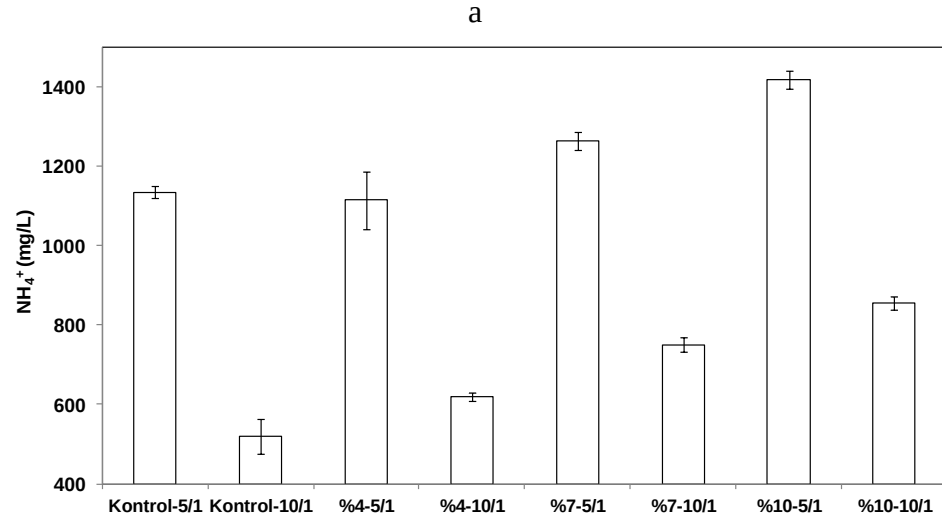
çamurundan maksimum PO_4^{3-} salınımı ($1564 \pm 39,59$ mg/L) elde edilmiştir. Kontrol uygulamalarına göre, ramnolipid uygulamasının OSB arıtma çamurlarından PO_4^{3-} salınımlarını belirgin ölçüde artırdığı görülmektedir (Şekil 4.4(b,c)). %7 rhamnolipid konsantrasyonu ve 5/1 ramnolipid/çamur oranında, OSB arıtma çamurundan maksimum PO_4^{3-} salınımı $417 \pm 50,91$ mg/L olmuştur (Şekil 4.4(b)). Deri OSB arıtma çamurundan maksimum PO_4^{3-} salınımı ($512 \pm 17,09$ mg/L), %10 ramnolipid konsantrasyonu ve 10/1 ramnolipid/çamur oranında elde edilmiştir. Deri OSB arıtma çamurundan PO_4^{3-} salınımları, tüm ramnolipid konsantrasyonları için 10/1 ramnolipid/çamur oranında daha fazla olmuştur. PO_4^{3-} salınımları ramnolipid konsantrasyonu arttıkça artmıştır (Şekil 4.4(c)).





Şekil 4.4. Ramnolipid mevcudiyetinde arıtma çamurlarından PO_4^{3-} salınımları (a) kentsel arıtma çamuru, (b) OSB arıtma çamuru, (c) deri OSB arıtma çamuru

Kentsel ve endüstriyel arıtma çamurlarından ramnolipid uygulaması ile salınan NH_4^+ konsantrasyonları Şekil 4.5(a-c)'de gösterilmektedir. Ramnolipid konsantrasyonu artışıyla kentsel arıtma çamurundan NH_4^+ salınımı artmıştır. PO_4^{3-} salınımında olduğu gibi, kentsel arıtma çamurundan maksimum NH_4^+ salınımı da ($1419 \pm 21,89$ mg/L) %10 ramnolipid konsantrasyonu ve 5/1 ramnolipid/çamur oranında elde edilmiştir (Şekil 4.5(a)). Ramnolipid konsantrasyonu arttıkça, OSB arıtma çamurundan NH_4^+ salınımları da artmıştır. %10 ramnolipid konsantrasyonu ve 5/1 ramnolipid/çamur oranında, OSB arıtma çamurundan maksimum NH_4^+ salınımı $497,29 \pm 24,63$ mg/L olmuştur (Şekil 4.5(b)). Deri OSB arıtma çamurunda maksimum NH_4^+ salınımı ($113,52 \pm 7,29$ mg/L), %10 ramnolipid konsantrasyonu ve 10/1 ramnolipid/çamur oranında elde edilmiştir (Şekil 4.5(c)). NH_4^+ salınımları, ramnolipid konsantrasyonu arttıkça artmıştır.



Şekil 4.5. Ramnolipid mevcudiyetinde arıtma çamurlarından NH_4^+ salınımları (a) kentsel arıtma çamuru, (b) OSB arıtma çamuru, (c) deri OSB arıtma çamuru

4.2. Kentsel ve Endüstriyel Arıtma Çamurlarına Saponin Uygulaması

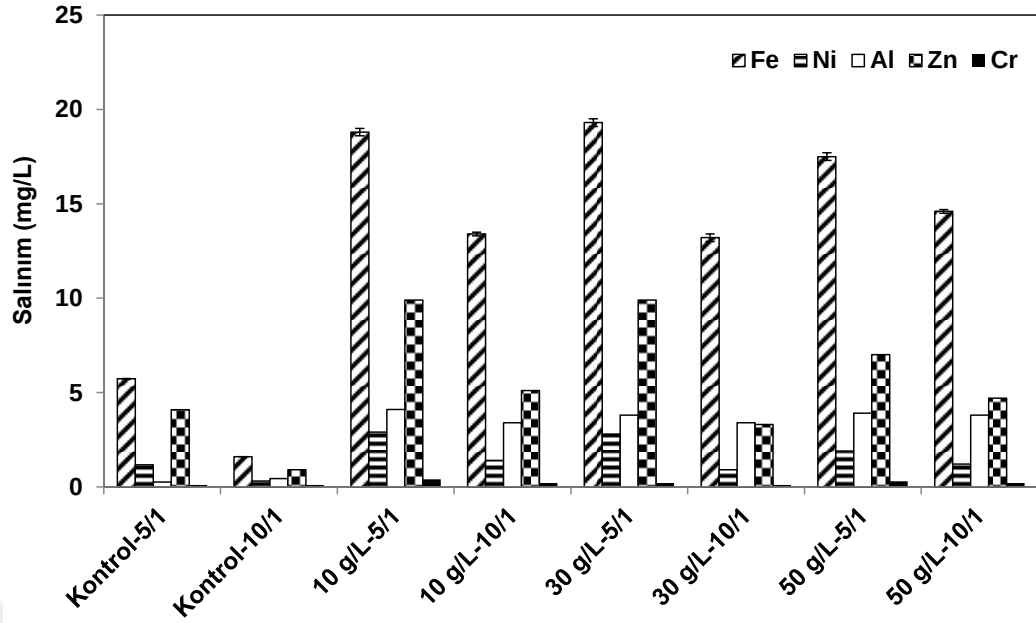
Kentsel ve endüstriyel arıtma çamurlarından metal, ağır metal ve nütrient salınımları üzerine saponinin etkisini belirlemek amacıyla farklı saponin (mL)/çamur (g) oranları (5/1 ve 10/1), farklı saponin konsantrasyonları (10 g/L, 30 g/L ve 50 g/L), sabit reaksiyon süresi (4 saat) ve sabit karıştırma hızında (250 rpm) hidroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir. Kentsel arıtma çamuruna saponin uygulaması ile salınan metal ve ağır metal konsantrasyonları Çizelge 4.4’de verilmiştir. Pb ve Cu salınımları, ölçüm limitlerinin altında kalmıştır.

Kentsel arıtma çamurundan saponin uygulaması ile ramnolipide göre daha düşük metal salınımları gerçekleşmiştir. Al, Ni, Zn ve Cr için maksimum salınım değerleri, 10 g/L saponin konsantrasyonu ve 5/1 saponin/çamur oranında elde edilmiştir. Fe için maksimum salınım, 30 g/L saponin konsantrasyonu ve 5/1 saponin/çamur oranında elde edilmiştir (Şekil 4.6). Bu salınım değerlerine göre, kentsel arıtma çamurundan maksimum Ni giderim verimi 10 g/L saponin konsantrasyonu ve 5/1 saponin/çamur oranında %68,80 olmuştur.

Çizelge 4.4. Kentsel arıtma çamurundan saponin uygulaması ile salınan metal ve ağır metal konsantrasyonları

Parametre (mg/L)	10 g/L Saponin		30 g/L Saponin		50 g/L Saponin		Kontrol	
	5/1 (mL/g)	10/1 (mL/g)	5/1 (mL/g)	10/1 (mL/g)	5/1 (mL/g)	10/1 (mL/g)	5/1 (mL/g)	10/1 (mL/g)
Ca	184,1±2,2	116,9±2,0	186±2,6	156±2,4	228,8±2,3	223,4±2,3	110,7±2,5	33,5±0,5
Mg	38,3±0,3	65,1±0,8	125±1,2	109,3±1,2	95,8±0,9	104,2±0,9	49,26±0,12	24,8±0,1
Na	917±10,2	612,7±6,3	808,6±10,2	437,3±6,5	781,1±7,1	605,1±6,2	882±10,3	215,1±3,6
K	1260±11,4	699,3±7,9	1210±10,7	705,6±7,1	1147±11,9	850,3±9,1	1186±10,7	307,6±3,5
Al	4,1±0,0	3,4±0,0	3,8±0,0	3,4±0,0	3,9±0,0	3,8±0,0	0,26±0,0	0,44±0,0
Fe	18,8±0,2	13,4±0,1	19,3±0,2	13,2±0,2	17,5±0,2	14,6±0,1	5,73±0,01	1,6±0,0
Ni	2,9±0,0	1,4±0,0	2,8±0,0	0,9±0,0	1,9±0,0	1,2±0,0	1,17±0,0	0,3±0,0
Cu	a	a	a	a	a	a	a	a
Zn	9,9±0,0	5,1±0,0	9,9±0,0	3,3±0,0	7±0,0	4,7±0,0	4,08±0,0	0,9±0,0
Cr	0,4±0,0	0,2±0,0	0,2±0,0	0,1±0,0	0,3±0,0	0,2±0,0	0,1±0,0	0,1±0,0
Pb	a	a	a	a	a	a	a	a

^a Ölçüm limitinin altında



Şekil 4.6. Saponin mevcudiyetinde kentsel arıtma çamurundan metal salınımları

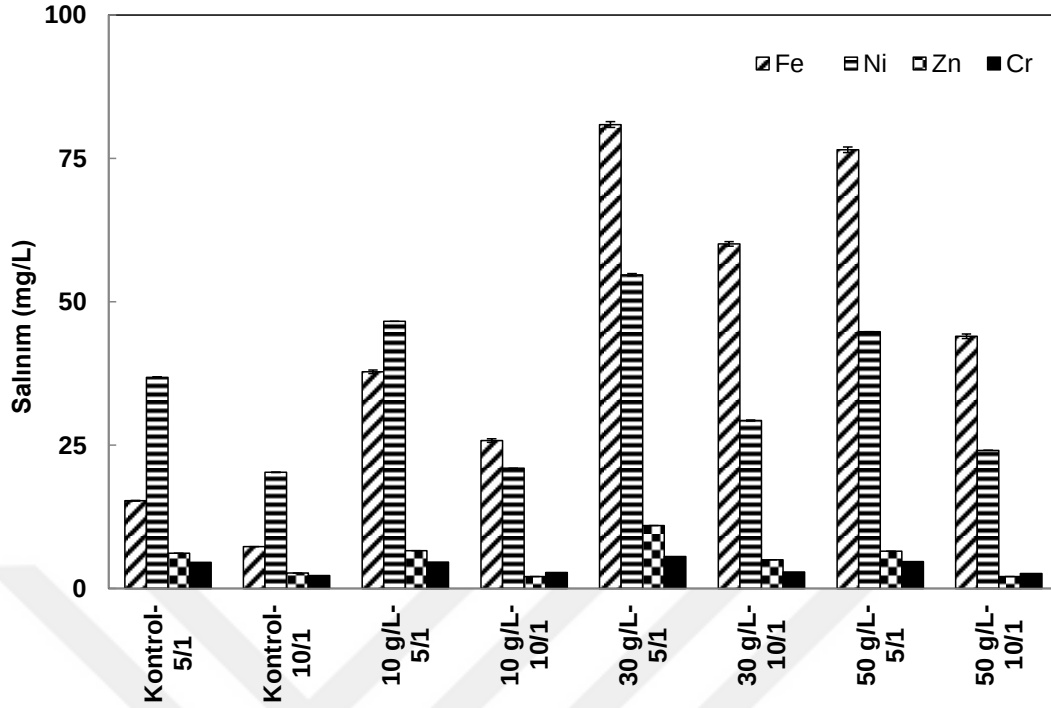
Çizelge 4.5’de OSB arıtma çamurundan saponin uygulaması ile salınan metal konsantrasyonları görülmektedir. Si, Cu ve Pb salınımları, ölçüm limitleri altında kalmıştır. Saponin ile Al salınımları, diğer metallere göre çok daha düşük olmuştur. Ca, Mg ve K için maksimum salınımlar, 50 g/L saponin konsantrasyonu ve 5/1 saponin/çamur oranında gözlenmiştir (Çizelge 4.5).

Ramnolipide göre (Şekil 4.2), saponin kullanıldığında OSB arıtma çamurundan daha düşük metal salınımları elde edilmiştir (Şekil 4.7). Fe, Ni, Zn ve Cr için maksimum salınım değerleri, 30 g/L saponin konsantrasyonu ve 5/1 saponin/çamur oranında olmuştur. Tüm saponin konsantrasyonları için, 5/1 saponin/çamur oranında metal salınımlarının daha yüksek olduğu görülmektedir (Şekil 4.7). 30 g/L saponin konsantrasyonu ve 10/1 saponin/çamur oranında Ni, Cr ve Fe için maksimum giderim verimleri %76,97, %6,49 ve %4,22 olarak elde edilmiştir. Zn giderim verimi ise 30 g/L saponin konsantrasyonu ve 5/1 saponin/çamur oranında %1,37 olmuştur. Gao vd. (2013), elektrolize metal kaplama endüstrisi arıtma çamuru için kesikli yaptıkları çalışmada 30 g/L saponin konsantrasyonunda 24 saat sürede Zn, Ni, Mn, Cr, Cu ve Fe giderim verimlerini yaklaşık olarak %5-40 aralığında bulmuşlardır. Belirtilen metaller için, en yüksek giderim verimi 50 g/L saponin konsantrasyonunda elde edilmiştir (Gao vd., 2013).

Çizelge 4.5. OSB arıtma çamurundan saponin uygulaması ile salınan metal ve ağır metal konsantrasyonları

Parametre (mg/L)	10 g/L Saponin		30 g/L Saponin		50 g/L Saponin		Kontrol	
	5/1 (mL/g)	10/1 (mL/g)	5/1 (mL/g)	10/1 (mL/g)	5/1 (mL/g)	10/1 (mL/g)	5/1 (mL/g)	10/1 (mL/g)
Ca	655,1±6,5	385,4±3,3	692,7±7,4	487,8±6,2	835±7,1	490,9±3,5	440,5±7,80	229,9±4,3
Mg	212±1,4	124±1,0	249,5±1,8	186,7±1,4	290,5±1,7	186,1±1,3	182,9±1,90	96,9±1,1
Na	5872±56	3339±32,7	6114±59,5	3473±35,1	5990±56,8	2964±27,4	4627±67,00	2762±40,6
K	376,7±3,3	226,6±2,5	430,6±4,4	294,6±2,8	436,3±4,9	256,3±2,6	372,3±7,40	176,7±1,5
Al	1,8±0,0	1,7±0,0	2±0,0	1,8±0,0	2,1±0,0	1,8±0,0	0,01±0,0	0,01±0,0
Fe	37,8±0,3	25,8±0,3	80,9±0,5	60,1±0,4	76,5±0,5	44±0,4	15,31±0,04	7,31±0,01
Si	a	a	a	a	a	a	a	a
Ni	46,6±0,0	21±0,0	54,7±0,2	29,3±0,1	44,8±0,0	24,1±0,0	36,84±0,03	20,27±0,02
Cu	a	a	a	a	a	a	a	a
Zn	6,6±0,0	2,1±0,0	11±0,0	5±0,0	6,5±0,0	2,1±0,0	6,16±0,01	2,71±0,01
Cr	4,6±0,0	2,8±0,0	5,6±0,0	2,9±0,0	4,7±0,0	2,6±0,0	4,56±0,0	2,28±0,0
Pb	a	a	a	a	a	a	a	a

^a Ölçüm limitinin altında



Şekil 4.7. Saponin mevcudiyetinde OSB arıtma çamurundan metal ve ağır metal salınımları

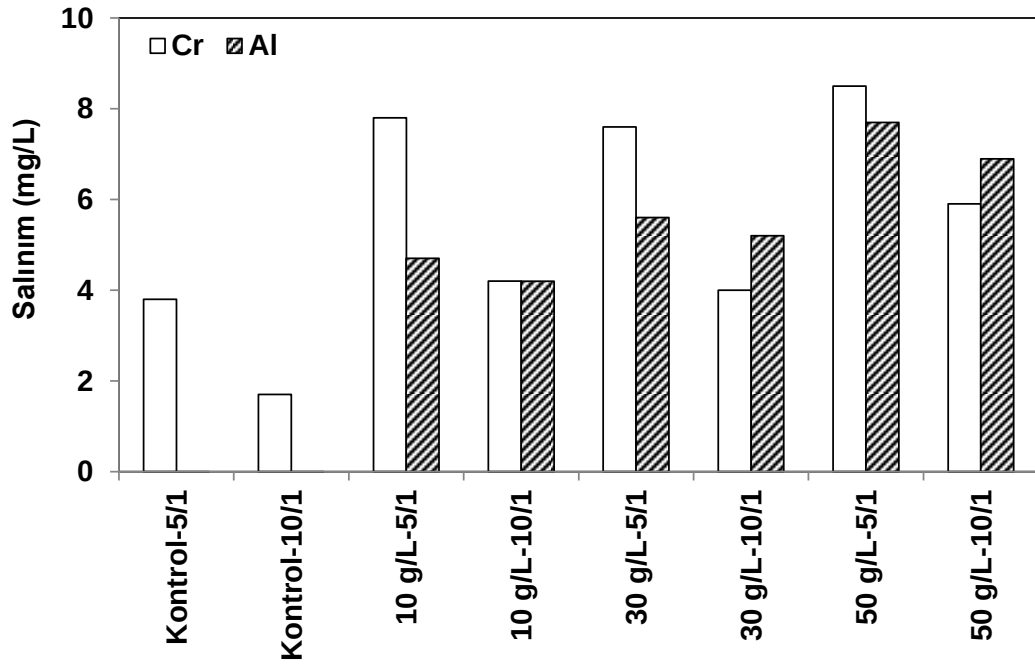
Çizelge 4.6’da deri OSB arıtma çamurundan saponin uygulaması ile salınan metal konsantrasyonları görülmektedir. Tüm saponin konsantrasyonları için, 5/1 saponin/çamur oranında salınımların daha yüksek olduğu görülmektedir.

Deri OSB arıtma çamurundan Cr ve Al için maksimum salınımlar, 50 g/L saponin konsantrasyonu ve 5/1 saponin/çamur oranında elde edilmiştir (Şekil 4.8). Bununla birlikte, saponin uygulaması ile elde edilen salınım değerlerinin ramnolipide göre çok daha az olduğu görülmüştür. Çamurun bileşimi, türü ve katı madde içeriği metal ekstraksiyon kapasitesini önemli ölçüde etkilemekte ve yüksek katı içeriğine sahip çamurdan ekstraksiyon verimi azalabilmektedir (Uysal ve Tuncer, 2017). Bu çalışmada deri OSB arıtma çamurunun oldukça yüksek Cr içeriğine sahip olmasının ve çalışılan diğer arıtma çamurlarına göre katı madde içeriğinin daha yüksek olmasından dolayı, biyosurfaktan uygulaması ile düşük Cr salınım değerlerinin elde edildiği düşünülmektedir.

Çizelge 4.6. Deri OSB arıtma çamurundan saponin uygulaması ile salınan metal ve ağır metal konsantrasyonları

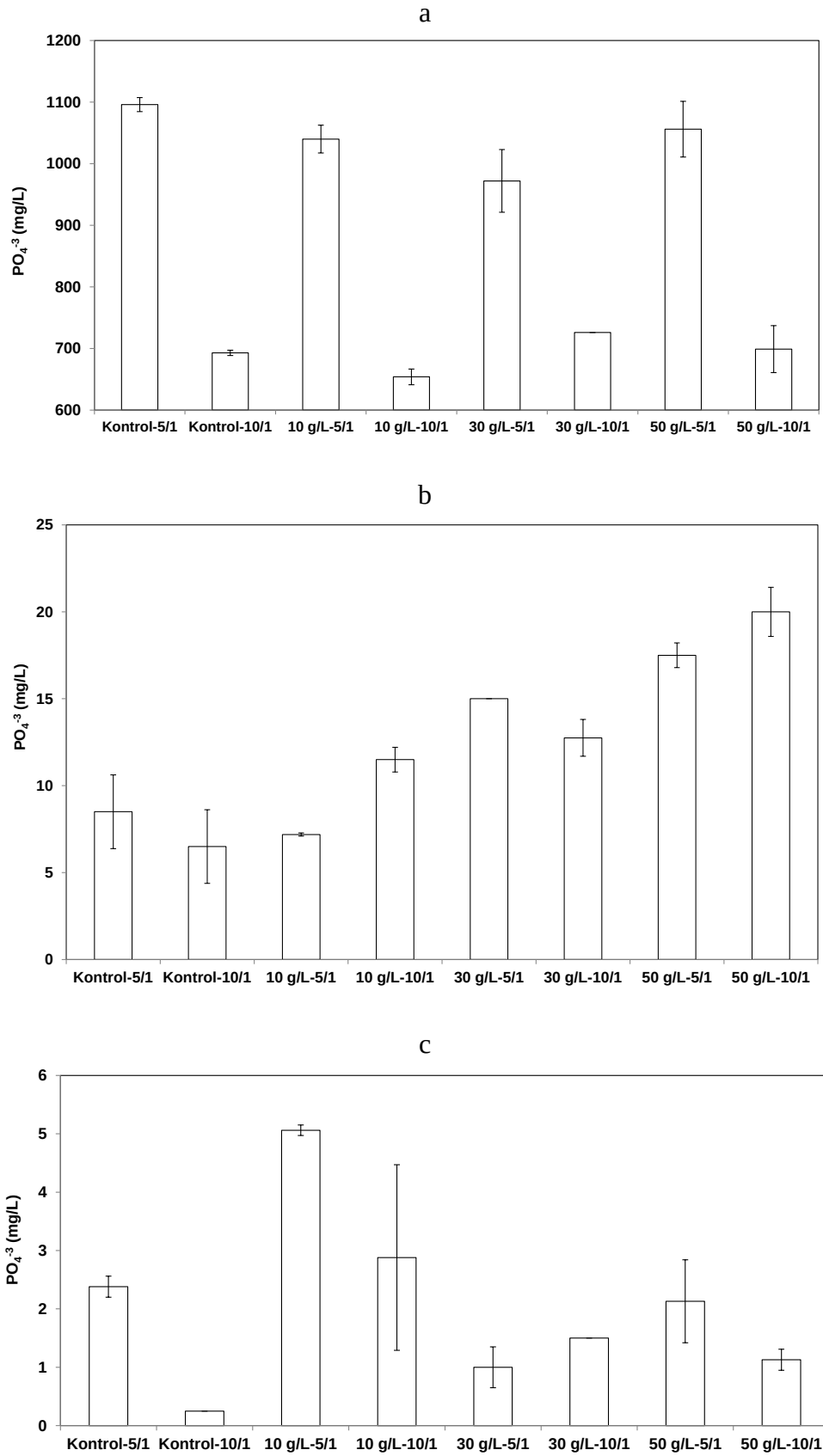
Parametre (mg/L)	10 g/L Saponin		30 g/L Saponin		50 g/L Saponin		Kontrol	
	5/1 (mL/g)	10/1 (mL/g)	5/1 (mL/g)	10/1 (mL/g)	5/1 (mL/g)	10/1 (mL/g)	5/1 (mL/g)	10/1 (mL/g)
Ca	1179±10,6	425±3,3	1376,5±12,2	872,5±8,1	1546,5±11	932,2±7,6	979±8,4	599,3±7
Mg	181,2±1,2	122±1,0	272±1,9	149,1±1,3	242±1,5	174±1,2	176,5±1,4	99,76±1,1
Na	12600±114,9	6955±62,3	14190±127,5	7050±61,1	10785±101,9	7115±60,6	11740±195	6307±98,7
K	421,5±4,8	243,5±2,5	534±4,9	268,7±3,1	410±4,7	306,6±2,8	431±4,5	205±2,5
Al	4,7±0,0	4,2±0,0	5,6±0,0	5,2±0,0	7,7±0,0	6,9±0,0	0,01±0,0	0,01±0,0
Fe	0,2±0,0	a	a	a	0,2±0,0	0,8±0,0	a	a
Cu	a	a	a	a	a	a	a	a
Cr	7,8±0,0	4,2±00	7,6±0,0	4±0,0	8,5±0,0	5,9±0,0	3,8±0,0	1,7±0,0

^a Ölçüm limitinin altında



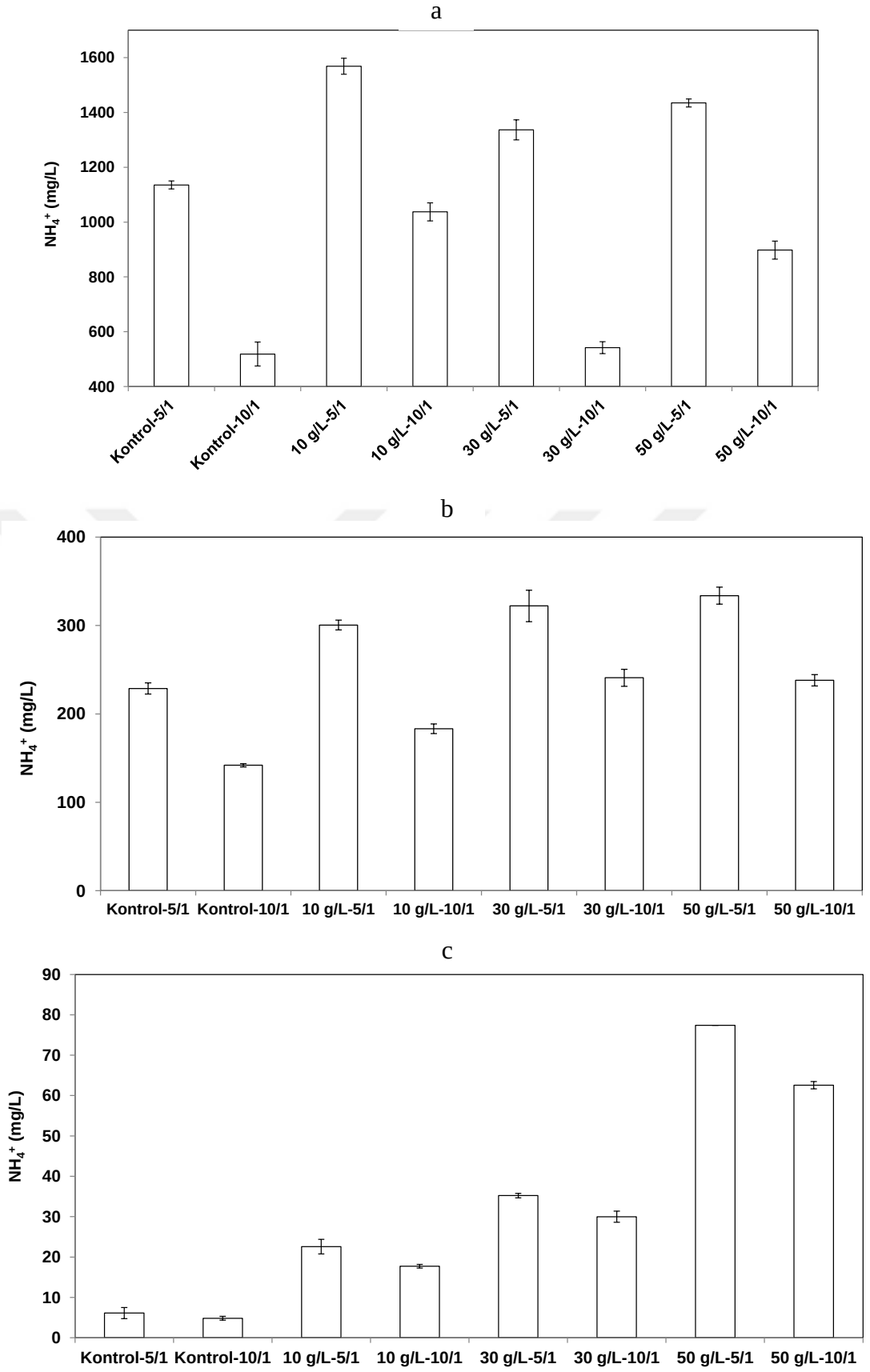
Şekil 4.8. Saponin mevcudiyetinde deri OSB arıtma çamurundan Cr ve Al salınımları

Kentsel ve endüstriyel arıtma çamurlarından saponin uygulaması ile salınan PO_4^{3-} konsantrasyonları Şekil 4.9(a-c)'de gösterilmektedir. Ramnolipid ile karşılaştırıldığında, saponinin kentsel arıtma çamurundan daha az PO_4^{3-} salınımına neden olduğu görülmüştür (Şekil 4.9(a)). Huang vd. (2015), atık aktif çamurun anaerobik fermentasyonu üzerine surfaktin, ramnolipid ve saponin etkisini araştırmışlardır. Yapılan çalışmada, fosfor ve azot salınımlarının saponin kullanıldığında daha düşük olduğu bildirilmiştir. OSB arıtma çamurundan saponin uygulaması ile maksimum PO_4^{3-} salınımı, 50 g/L saponin konsantrasyonu ve 10/1 saponin/çamur oranında elde edilmiştir. Saponin konsantrasyonu arttıkça PO_4^{3-} salınımı da artmıştır (Şekil 4.9(b)). Saponin uygulaması ile deri OSB arıtma çamurundan maksimum PO_4^{3-} salınımı 10 g/L saponin konsantrasyonu ve 5/1 saponin/çamur oranında olmuştur (Şekil 4.9(c)).



Şekil 4.9. Saponin mevcudiyetinde arıtma çamurlarından PO₄³⁻ salınımları (a) kentsel arıtma çamuru, (b) OSB arıtma çamuru, (c) deri OSB arıtma çamuru

Kentsel ve endüstriyel arıtma çamurlarından saponin uygulaması ile salınan NH_4^+ konsantrasyonları Şekil 4.10(a-c)'de gösterilmektedir. Ramnolipide göre, saponin kentsel arıtma çamurundan daha fazla NH_4^+ salınımına sebep olmuştur (Şekil 4.10(a)). 10 g/L saponin konsantrasyonu ve 5/1 saponin/çamur oranında, maksimum NH_4^+ salınımı ($1568,64 \pm 29,19$ mg/L) elde edilmiştir. Saponin konsantrasyonu arttıkça, OSB arıtma çamurundan NH_4^+ salınımları artmıştır (Şekil 4.10(b)). 50 g/L saponin konsantrasyonu ve 5/1 saponin/çamur oranında, OSB arıtma çamurundan maksimum NH_4^+ salınımı $333,79 \pm 9,58$ mg/L olmuştur. Deri OSB arıtma çamurundan maksimum NH_4^+ salınımı 50 g/L saponin konsantrasyonu ve 5/1 saponin/çamur oranında olmuştur. Saponin konsantrasyonu arttıkça, deri OSB arıtma çamurundan NH_4^+ salınımları da artmıştır. Tüm saponin konsantrasyonları için, 5/1 saponin/çamur oranında NH_4^+ salınımları daha fazla olmuştur (Şekil 4.10(c)).



Şekil 4.10. Saponin mevcudiyetinde arıtma çamurlarından NH_4^+ salınımları (a) kentsel arıtma çamuru, (b) OSB arıtma çamuru, (c) deri OSB arıtma çamuru

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, kentsel ve endüstriyel arıtma çamurlarından ramnolipid ve saponin kullanılarak metal, ağır metal ve nütrient salınımları ile metal giderim verimleri belirlenmiştir.

Bu amaçla öncelikle ramnolipidin çeşitli konsantrasyonlarının (%4, %7 ve %10) farklı ramnolipid/çamur oranlarında kentsel ve endüstriyel arıtma çamurlarından metal, ağır metal ve nütrient salınımları üzerine olan etkileri belirlenmiştir. Kentsel arıtma çamurundan maksimum Ca, Mg, Fe, Ni, Al ve Zn salınımları %4 ramnolipid konsantrasyonu ve 5/1 ramnolipid/çamur oranında olmuştur. Kentsel arıtma çamurundan maksimum PO_4^{3-} ve NH_4^+ salınımları, %10 ramnolipid konsantrasyonu ve 5/1 ramnolipid/çamur oranında elde edilmiştir. Bu şartlar altında PO_4^{3-} salınımı 1564 mg/L ve PO_4^{3-} salınımı 1419 mg/L olmuştur. OSB arıtma çamurundan maksimum Fe, Zn ve Cr salınımları %7 ramnolipid konsantrasyonu ve 5/1 ramnolipid/çamur oranında olmuştur. Maksimum Al, Si ve Ni salınımları ise %10 ramnolipid konsantrasyonu ve 5/1 ramnolipid/çamur oranında elde edilmiştir. %7 ramnolipid konsantrasyonu-5/1 ramnolipid/çamur oranında PO_4^{3-} salınımı 417 mg/L ve %10 ramnolipid konsantrasyonu-5/1 ramnolipid/çamur oranında NH_4^+ salınımı 497,29 mg/L olmuştur. Deri OSB arıtma çamurundan, maksimum Cr salınımı %10 ramnolipid konsantrasyonu ve 5/1 ramnolipid/çamur oranında elde edilmiştir. Deri OSB arıtma çamurundan Cr salınımlarına göre Al, Fe ve Cu salınımları çok daha düşük olmuştur. %10 ramnolipid konsantrasyonu ve 10/1 ramnolipid/çamur oranında PO_4^{3-} ve NH_4^+ için maksimum salınım değerleri sırasıyla 512 mg/L ve 113,52 mg/L olmuştur.

İkinci aşamada, saponinin çeşitli konsantrasyonlarının (10 g/L, 30 g/L ve 50 g/L) farklı saponin/çamur oranlarında kentsel ve endüstriyel arıtma çamurlarından metal, ağır metal ve nütrient salınımları üzerine olan etkileri belirlenmiştir. Al, Ni, Zn ve Cr için maksimum salınım değerleri, 10 g/L saponin konsantrasyonu ve 5/1 saponin/çamur oranında elde edilmiştir. Fe için maksimum salınım, 30 g/L saponin konsantrasyonu ve 5/1 saponin/çamur oranında elde edilmiştir. Kentsel arıtma çamurundan PO_4^{3-} salınımı için, saponin uygulaması kontrole göre önemli bir fark göstermemiştir. 10 gr/L saponin konsantrasyonu ve 5/1 saponin/çamur oranında maksimum NH_4^+ salınımı 1568,64 mg/L olmuştur. OSB arıtma çamurundan Fe, Ni,

Zn ve Cr için maksimum salınım değerleri, 30 g/L saponin konsantrasyonu ve 5/1 saponin/çamur oranında olmuştur. OSB arıtma çamurundan saponin uygulaması ile maksimum PO_4^{3-} salınımı, 50 g/L saponin konsantrasyonu ve 10/1 saponin/çamur oranında gerçekleşmiştir. Saponin konsantrasyonu arttıkça PO_4^{3-} ve NH_4^+ salınımları da artmıştır. 50 g/L saponin konsantrasyonu ve 5/1 saponin/çamur oranında, maksimum NH_4^+ salınımı 333,79 mg/L olmuştur. Deri OSB arıtma çamurundan Cr ve Al için maksimum salınımlar, 50 g/L saponin konsantrasyonu ve 5/1 saponin/çamur oranında elde edilmiştir. Saponin uygulaması ile maksimum PO_4^{3-} salınımı 10 g/L saponin konsantrasyonu ve 5/1 saponin/çamur oranında elde edilmiştir. Maksimum NH_4^+ salınımı ise, 50 g/L saponin konsantrasyonu ve 5/1 saponin/çamur oranında olmuştur.

Salınımlar yönünden karşılaştırma yapıldığında; kentsel ve endüstriyel arıtma çamurlarından saponin uygulaması ile ramnolipide göre daha düşük metal ve ağır metal salınımlarının gerçekleştiği görülmüştür. Özellikle, deri OSB arıtma çamurundan saponin uygulaması ile elde edilen salınım değerleri ramnolipide göre oldukça az olmuştur. Çamurun bileşimi, türü ve katı madde içeriği metal ekstraksiyon kapasitesini önemli ölçüde etkilemekte ve yüksek katı içeriğine sahip çamurdan ekstraksiyon verimi azalabilmektedir (Uysal ve Tuncer, 2017). Bu çalışmada deri OSB arıtma çamurunun oldukça yüksek Cr içeriğine sahip olmasının ve çalışılan diğer arıtma çamurlarına göre katı madde içeriğinin daha yüksek olmasının, biyosurfaktan uygulaması ile düşük Cr salınım değerlerinin elde edilmesi üzerine etkili olduğu düşünülmektedir. Tüm arıtma çamurları için, test edilen tüm biyosurfaktan konsantrasyonlarında genel olarak düşük biyosurfaktan/çamur oranında (5/1) elde edilen metal salınımları daha yüksek olmuştur. Bu çalışmada, sabit karıştırma süresinde çalışılmıştır. İleriki çalışmalarda, metal salınımlarını arttırmak için daha uzun süreli karıştırma sürelerinin araştırılması planlanmıştır. Ek olarak, çalışmada hazırlanan çözeltilerin orijinal pH değerlerinde hidroliz gerçekleştirilmiş olup, ileriki çalışmalarda metal salınımlarını arttırmak için farklı pH aralıklarının da çalışılması planlanmıştır. Saponine göre karşılaştırıldığında, ramnolipid uygulaması ile kentsel arıtma çamurundan daha fazla PO_4^{3-} salınımının gerçekleştiği görülmüştür. Özellikle kentsel arıtma çamurları, önemli bir fosfor kaynağıdır. İleriki çalışmalarda, fosfor salınımının daha fazla olduğu ramnolipid

kullanılarak, kentsel arıtma çamurlarından salınan fosfor ve azotun geri kazanılması çalışmalarının yapılması planlanmıştır.

Arıtma çamurlarının daha az tehlikeli hale getirilerek değerlendirilmesi amaçlandığında giderim verimleri baz alınmalıdır. Kentsel arıtma çamurundan Cr, Zn ve Fe için maksimum giderim verimleri %10 ramnolipid konsantrasyonu-10/1 ramnolipid/çamur oranında sırasıyla %68,04, %7,41 ve %3,52 olmuştur. Ni için maksimum giderim verimi %4 ramnolipid konsantrasyonu ve 10/1 ramnolipid/çamur oranında %80,66 olmuştur. OSB arıtma çamurundan Cr, Fe ve Zn için maksimum giderim verimleri %7 ramnolipid konsantrasyonu ve 5/1 ramnolipid/çamur oranında sırasıyla %15,52, %9,70 ve %4,20 olmuştur. Ni için maksimum giderim verimi %4 ramnolipid konsantrasyonu ve 10/1 ramnolipid/çamur oranında %76,72 olmuştur. Deri OSB arıtma çamurundan maksimum Cr giderim verimi, %10 ramnolipid konsantrasyonu ve 5/1 ramnolipid/çamur oranında %6,5 olmuştur. Ramnolipide göre, saponin uygulaması ile arıtma çamurlarından metal giderim verimleri çok daha düşük olmuştur. Kentsel arıtma çamurundan maksimum Ni giderim verimi 10 g/L saponin konsantrasyonu ve 5/1 saponin/çamur oranında %68,80 olmuştur. Cr, Zn ve Fe için saponin uygulaması ile elde edilen giderim verimleri %5'in altında kalmıştır. OSB arıtma çamurundan Ni, Cr ve Fe için maksimum giderim verimleri 30 g/L saponin konsantrasyonu ve 10/1 saponin/çamur oranında %76,97, %6,49 ve %4,22 olarak elde edilmiştir. Zn giderim verimi ise 30 g/L saponin konsantrasyonu ve 5/1 saponin/çamur oranında %1,37 olmuştur. Deri OSB arıtma çamurundan saponin uygulaması ile Cr giderim verimi %1'in altında kalmıştır. İleriki çalışmalarda tek ekstraksiyon uygulaması için konsantrasyon, karıştırma süresi, biyosurfaktan/çamur oranı ve pH değerlerinde değişiklikler yapılarak giderim verimlerinin artırılması çalışmalarının yapılması planlanmıştır. Ardışık yıkama olarak, birden fazla ekstraksiyon uygulamasının yapılması da mümkündür.

İleriki çalışmalarda, maliyet dikkate alınarak 24 saati geçmeyecek karıştırma süresinde çalışmalar yapılabilir. Nispeten kısa karıştırma süresi (4 saat) ve düşük biyosurfaktan/çamur oranlarında (5/1 ve 10/1) çalışılmasına rağmen, elde edilen giderim verimleri sonuçları umut vericidir. Düşük biyosurfaktan/çamur oranları, metaller ve yıkama solüsyonu arasında yetersiz karışıma sebep olduğundan dolayı giderim verimlerini etkileyebilmektedir (Tang vd., 2017a). Daha yüksek

biyosurfaktan/çamur oranlarında (20/1, 30/1 gibi) ve daha uzun karıştırma sürelerinde çalışılması halinde metal giderim verimleri bakımından daha iyi sonuçların elde edilebileceği düşünülmektedir.

Bu çalışmanın sonuçları, biyosurfaktan ile hidrolizin kontrole göre karşılaştırıldığında metal, ağır metal ve nütrient salınımları üzerinde etkili olduğunu göstermiştir. Biyosurfaktanların hem kentsel hem de endüstriyel arıtma çamurlarının hidrolizinde uygulanabilir olduğu görülmüştür. Saponine göre, ramnolipid uygulaması ile arıtma çamurlarından daha iyi metal ve ağır metal giderim verimlerinin elde edildiği görülmüştür. Saponin non-iyonik biyosurfaktan, ramnolipid anyonik biyosurfaktan olduğu için ağır metallerin salınımında ramnolipidin daha etkili olduğu düşünülmektedir. Sonuç olarak; ramnolipidin kentsel ve endüstriyel arıtma çamurlarından metallerin ve nütrientlerin salınımında etkili olduğu görülmüştür. Bununla birlikte, salınımı ve giderim şartlarını etkileyen deneysel parametrelerin daha detaylı olarak araştırılmasına ihtiyaç vardır.

KAYNAKLAR

- Ahmad, Z., Crowley, D., Arshad, M., Imran, M., 2015. Biosurfactants and Bioemulsifiers for Treatment of Industrial Wastes. In book: Advances in Biodegradation and Bioremediation of Industrial Waste, Edited by Ram Chandra, CRC Press USA, 127–154, Print ISBN: 978-1-4987-0054-2.
- Agea Tech, 2018a. Erişim Tarihi:19.03.2018. <https://www.agaetech.com/>
- Agea Tech, 2018b. Erişim Tarihi:19.03.2018. <https://www.agaetech.com/rhamnolipid-biosurfactant/>
- Akman, B.F., 2009. Deri Sanayi Arıtma Çamurunun Kanola (*Brassica napus*) Yetiştiriciliğinde Kullanılabilirlik Potansiyeli. Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Toprak Anabilim Dalı, 118s.
- Al-Araji, L., Rahman, RNZA., Basri, M., Salleh, A.B., 2007. Microbial Surfactant. Asia Pasific Journal of Molecular Biology and Biotechnology, 99–105.
- APHA, AWWA, WEF, 2005. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21. Baskı. Washington, DC.
- Aşçı, Y., 2006. Toprak Ve Toprak Bileşenlerine Cd(II) İyonlarının Adsorpsiyonunun ve Rhamnolipid Biyosurfaktanla Bu İyonların Geri Kazanımının İncelenmesi. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 141s, Eskişehir.
- Azma, B.D., 2002. Extraction of Copper from Mining Residues by Rhamnolipids, Concordia University, Master Thesis, 140s, Montreal, Quebec, Canada.
- Banat, I.M., Makkar, R.S., Cameotra, S.S., 2000. Potential Commercial Applications of Microbial Surfactants. Applied Microbiology and Biotechnology, 53, 495–508.
- Bi, W., Li, Y., Hu, Y., 2014. Recovery of Phosphorus and Nitrogen from Alkaline Hydrolysis Supernatant of Excess Sludge by Magnesium Ammonium Phosphate. Bioresource Technology, 166, 1–8.
- Biswas, K.B., Katsutoshi, I., Hiroyuki, H., Keisuke, O., Hidetaka, K., 2009. Leaching of Phosphorus from Incinerated Sewage Sludge Ash by Means of Acid Extraction followed by Adsorption on Orange Waste Gel. Journal of Environmental Sciences, 21, 1753–1760.
- Blöcher, C., Niewersch, C., Melin, T., 2012. Phosphorus Recovery from Sewage Sludge with A Hybrid Process Of Low Pressure Wet Oxidation and Nanofiltration. Water Research, 46, 2009–2019.
- Çelik, A., Özçelik, H., Özmen, İ.H., Özgökçe, F., Korkmaz, M., Muca, B., 2011. Türkiye *Gypsophila* L. ve *Ankyropetalum* Fenzl (Caryophyllaceae) Cinslerinin Revizyonu ve Saponin Düzeylerinin Belirlenmesi. TÜBİTAK, TBAG 107T147 no.lu proje.

- Çelik, E., Aydoğan, M., Uysal, A., Özçelik, H., 2017. Çöven Bitkisinden Elde Edilen Saponinin Deri Endüstrisi Arıtma Çamuru Üzerine Etkisinin Değerlendirilmesi. Süleyman Demirel Üniversitesi Yalvaç Akademi Dergisi, 2(2), 55–64.
- Cheeke, P.R., 1999. Actual and Potential Applications of Yucca Schidigera and Quillaja Saponaria Saponins in Human and Animal Nutrition. Proceeding of The American Soceity of Animal Science, 1–10.
- Chen, Y., Jiang, S., Yuan, H., Zhou, Q., Gu, G., 2007. Hydrolysis and Acidification of Waste Activated Sludge at Different pHs. Water Research, 41, 683–689.
- Chen, H.R., Chen, C.C., Reddy, A.S., Chen, C.Y., Li, W.R., Tseng, M.J., Atla, S.B., 2011. Removal of Mercury by Foam Fractionation Using Surfactin, a Biosurfactant. International Journal of Molecular Sciences, 12(11), 8245–8258.
- Chen, W.C., Juang, R.S., Wei, Y.H., 2015. Applications of a Lipopeptide Biosurfactant, Surfactin, Produced by Microorganisms. Biochemical Engineering Journal, 103, 158–169.
- Christofi, N., Ivshina, I.B., 2002. Microbial Surfactants and Their Use in Field Studies of Soil Remediation: A review. Journal of Applied Microbiology, 93, 915–929.
- Filibeli, A., 2009. Arıtma Çamurlarının Genel Özellikleri, İşleme ve Bertaraf Yöntemleri. Çamur Eğitim Notu, Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, İzmir.
- Gao, L., Kano, N., Sato, Y., Li, C., Zhang, S., Imaizumi, H., 2012. Behavior and Distribution of Heavy Metals Including Rare Earth Elements, Thorium, and Uranium in Sludge from Industry Water Treatment Plant and Recovery Method of Metals by Biosurfactant Application. Bioinorganic Chemistry and Applications, 2012, 1–11.
- Gao, L., Kano, N., Imaizumi, H., 2013. Concentration and Chemical Speciation of Heavy Metals in Sludge and Removal of Metals by Bio-Surfactants Application. Journal of Chemistry and Chemical Engineering, 7, 1188–1202.
- Guo, Q., Yan, J., Wen, J., Hua, Y., Chen, Y., Wu, W., 2016. Rhamnolipid-Enhanced Aerobic Biodegradation of Triclosan (TCS) by Indigenous Microorganisms in Water-Sediment Systems. Science of The Total Environment, 571, 1304–1311.
- Gusiatin, Z.M., Ewa Klimiuk, E., 2012. Metal (Cu, Cd and Zn) Removal and Stabilization during Multiple Soil Washing by Saponin. Chemosphere, 86, 383–391.
- Gusiatin, Z.M., 2014. Tannic Acid and Saponin for Removing Arsenic from Brownfield Soils: Mobilization, Distribution and Speciation. Journal of Environmental Sciences, 26, 855–864.

- Güçlü Kocaoğlu, B., Uyanık, F., 2004. Saponinler ve Biyolojik Önemi. Erciyes Üniversitesi Veterinerlik Fakültesi Dergisi, 1(2), 125–131.
- Hidayati, N., Surtiningsih, T., Ni'matuzahroh, 2014. Removal of Heavy Metals Pb, Zn and Cu from Sludge Waste of Paper Industries Using Biosurfactant. Journal of Bioremediation&Biodegradation, 5, 255.
- Hong, K.J., Tokunaga, S., Kajiuchi, T., 2002. Evaluation of Remediation Process with Plant-Derived Biosurfactant for Recovery of Heavy Metals from Contaminated Soils. Chemosphere 49, 379–387.
- Horttanainen, M., Deviatkin I., Havukainen, J., 2017. Nitrogen Release from Mechanically Dewatered Sewage Sludge During Thermal Drying and Potential for Recovery. Journal of Cleaner Production, 142, 1819–1826.
- Huang, X., Shen, C., Liu, J., Lu, L., 2015. Improved Volatile Fatty Acid Production during Waste Activated Sludge Anaerobic Fermentation by Different Bio-Surfactants. Chemical Engineering Journal, 264, 280–290.
- Juwarkar, A.A., Dubey, K.V., Nair, A., Singh, S.K., 2008. Bioremediation of Multi-Metal Contaminated Soil Using Biosurfactant – A novel approach. Indian Journal of Microbiology, 48, 142–146.
- Kaya, T., 2008. Çeşitli Endüstriyel Atık Maddelerde Bazı Mikroorganizmaların Yüzey Aktif Özelliklerinin İncelenmesi. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 1–26, Ankara.
- Kiliç, E., Font, J., Puig, R., Çolak, S., Çelik, D., 2011. Chromium Recovery from Tannery Sludge with Saponin and Oxidative Remediation. Journal of Hazardous Materials, 185, 456–462.
- Kim, M., Han, D.W., Kim, D.J., 2015. Selective Release of Phosphorus and Nitrogen from Waste Activated Sludge with Combined Thermal and Alkali Treatment. Bioresource Technology, 190, 522–528.
- Kuczajowska-Zadrożna, M., Filipkowska, U., Józwiak, T., 2015. Application of Biosurfactants for Heavy Metals Leaching from Immobilized Activated Sludge. Archives of Environmental Protection, 41,43–52.
- Kuman, E., Çaylak, G., Nezor, O., 2014. Biyolojik Arıtma Çamurlarından Asidik Ekstraksiyon ile Metal Salınımı. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bitirme Tezi, Isparta.
- Liu, Z., Lia, Z., Zhonga, H., Zenga, G., Liangd, Y., Chen, M., Wua, Z., Zhoue, Y., Mingda Y., Shaoa, B., 2017. Recent Advances in the Environmental Applications of Biosurfactant Saponins: A review. Journal of Environmental Chemical Engineering, 5, 6030–6038.

- Luo, K., Ye, Q., Yi, X., Yang Q., Li, X., H., Liu, X., Zeng, G., 2013. Hydrolysis and Acidification of Waste-Activated Sludge in The Presence of Biosurfactant Rhamnolipid: Effect of pH. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 97, 5597–5604.
- Macchi, G., Pagano, M., Pettine, M., Santori, M., Tiravanti, G., 1991. A Bench Study on Chromium Recovery from Tannery Sludge. *Water Research*, 25 (8), 1019–1026.
- Maier R.M., Soberon-Chavez G., 2000. *Pseudomonas aeruginosa* Rhamnolipids: Biosynthesis and Potential Applications. *Applied Microbiology Biotechnology*, 54, 625–633.
- Maier, M. R., Neilson, W. J., Artiola, F. J., Jordan, L.F., Glenn, P. E., Descher, M. S., 2001. Remediation of Metal-Contaminated Soil and Sludge using Biosurfactant Technology. *International Journal of Occupational Medicine and Environmental Health*, 14, 241–248.
- Maity, J.P., Huang Y.M., Hsu, C.M., Wu, C.I., Chen, C.C., Li, C.Y., Jean, J.S., Chang, Y.F., Chen, C.Y., 2013a. Removal of Cu, Pb and Zn by Foam Fractionation and a Soil Washing Process from Contaminated Industrial Soils using Soapberry-Derived Saponin: a comparative effectiveness assessment. *Chemosphere* 92, 1286–1293.
- Maity, J.P., Huang, Y.M., Fan, C.W., Chen, C.C., Li, C.Y., Hsu, C.M., Chang, Y.F., Wu, C.I., Chen, C.Y., Jean, J.S., 2013b. Evaluation of Remediation Process with Soapberry Derived Saponin for Removal of Heavy Metals from Contaminated Soils in Hai-Pu Taiwan. *Journal of Environmental Sciences*, 25, 1180–1185.
- Maneerat, S., 2005. Biosurfactants from Marine Microorganisms, *Journal of Science and Technology*, 27:6, 1263–1272.
- Melia, P.M., Cundy, A.B., Sohi, S. P., Hooda, P. S., Rosa Busquets, R., 2017. Trends in the Recovery of Phosphorus in Bioavailable forms from Wastewater. *Chemosphere*, 186, 381–395.
- Mulchandani, A., Westerhoff, P., 2016. Recovery Opportunities for Metals and Energy from Sewage Sludges, Review. *Bioresource Technology*, 215, 215–226.
- Mulligan, C.N., Wang, S., 2004. Remediation of a Heavy Metal Contaminated Soil by a Rhamnolipid Foam. In *Geoenvironmental Engineering: Integrated Management of Groundwater and Contaminated Land*, Thomas Telford, London, UK, 544–551.
- Mulligan, C.N., 2005. Environmental Applications for Biosurfactants. *Environmental Pollution*, 133, 183–198.
- Mulligan, C.N., Yong, R.N., Gibbs, B.F., 2001. Heavy Metal Removal from Sediments by Biosurfactants. *Journal of Hazardous Materials*, 85, 111–125.

- Ochoa, F.J.L., Artiola, J.F., Maier, R.M., 2001. Stability Constants for The Complexation of Various Metals with a Rhamnolipid Biosurfactant, *Journal Environmental Quality*, 30 (2), 479–485.
- Oleszek W., 2002. Chromatographic Determination of Plant Saponins. *Journal of Chromatography A*, 967, 147–162.
- Öztürk, D.C., 2008. Biyolojik Arıtma Atık Çamurlarının Aerobik ve Anaerobik Stabilizasyonunun Değerlendirilmesi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 100 s.
- Ozturk, S., Kaya, T., Aslim, B., Tan, S., 2012. Removal and Reduction of Chromium by *Pseudomonas* Spp. and Their Correlation to Rhamnolipid Production. *Journal of Hazardous Materials*, 231, 64–69.
- Pornsunthorntawee, O., Wongpanit, P., Rujiravanit, R., 2010. Rhamnolipid Biosurfactants: Production and their Potential in Environmental Biotechnology. *Biosurfactants*. Springer, New York, NY. 211–221. Online ISBN: 978-1-4419-5979-9.
- Randhawa, K.K.S., Rahman, P.K.M.S., 2014. Rhamnolipid Biosurfactants–Past, Present and Future Scenario of Global Market. *Fronteirs in Microbiology*, 5, 454.
- Sano, A., Kanomata, M., Inoue, H., Sugiura, N., Xu, K.Q., Inamori, Y., 2012. Extraction of Raw Sewage Sludge Containing Iron Phosphate for Phosphorus Recovery. *Chemosphere*, 89, 1243–1247.
- Santos, D.K.F., Rufino, R.D., Luna, J.M., Santos, V.A., Sarubbo, L.A., 2016. Biosurfactants: Multifunctional Biomolecules of the 21st Century. *International Journal of Molecular Sciences*, 17 (3), 401.
- Schowaneck D., Carr, R., David, H., Douben, P., Hall, J., Kirchmann, H., Patria, H., Sequi, P., Smith, S., Webb, S., 2004. A Risk-Based Methodology for Deriving Quality Standards for Organic Contaminants in Sewage Sludge for Use in Agriculture Conceptual Framework. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 40, 227–251.
- Sezgin, N., 2012. Endüstriyel Arıtma Çamurlarından Ağır Metal Gideriminin İncelenmesi. İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 138s, İstanbul.
- Shen, S.B., Tyagi, R.D., Blais, J.F., 2001. Extraction of Cr(III) and Other Metals from Tannery Sludge by Mineral Acids. *Environmental Technology*, 22 (9), 1007–1014.
- Shiba, N.C., Ntuli, F., 2017. Extraction and Precipitation of Phosphorus from Sewage Sludge. *Waste Management*, 60, 191–200.

- Sigma Aldrich, 2018a. Erişim
Tarihi:19.03.2018.<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/r90?lang=en®ion=TR>
- Sigma Aldrich, 2018b. Erişim
Tarihi:20.02.2018.https://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigmaaldrich/docs/Sigma/Product_Information_Sheet/1/s4521pis.pdf
- Takiguchi, N., Kishino, M., Kuroda, A., Kato, J., Ohtake, H., 2007. Effect of Mineral Elements on Phosphorus Release from Heated Sewage Sludge. *Bioresource Technology*, 98, 2533–2537.
- Tang, J., He, J., Liu, T., Xin, X., 2017a. Removal of Heavy Metals with Sequential Sludge Washing Techniques Using Saponin: Optimization Conditions, Kinetics, Removal Effectiveness, Binding Intensity, Mobility And Mechanism. *The Royal Society of Chemistry*, 7, 33385–33401.
- Tang, J., He, J., Liu, T., Xin, X., Hu, H., 2017b. Removal of Heavy Metal from Sludge by the Combined Application of a Biodegradable Biosurfactant and Complexing Agent in Enhanced Electrokinetic Treatment. *Chemosphere*, 189, 599–608.
- Tang, J., He, J., Liu, T., Xin, X., 2017c. Extraction and Environmental Risk Assessment of Heavy Metal in The Municipal Dewatered Sludge using Rhamnolipid Treatment. *Human and Ecological Risk Assessment*, 23, 6, 1522–1538.
- Tang, J., He, J., Xin, X., Hu, H., Liu, T., 2018. Biosurfactants Enhanced Heavy Metals Removal from Sludge in the Electrokinetic Treatment. *Chemical Engineering Journal*, 334, 2579–2592.
- Turunen, V., Sorvari, J., Mikola, A., 2018. A Decision Support Tool for Selecting the Optimal Sewage Sludge Treatment. *Chemosphere*, 193, 521–529.
- Uyar, E., Yalçın, H.T., 2013. Mikrobiyal Biyosurfaktanlar. *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, 93–102.
- Uysal, A., 2006. Effect of Biosurfactants on The Biodegradation of Hydrocarbons in Wastewater. *Dokuz Eylül University, Graduate School of Natural and Applied Sciences*, 117, İzmir.
- Uysal, A., Türkman, A., 2006. 4-Klorofenolün Aktif Çamurda Kometabolik Ayrışması Üzerine Biyosurfaktan Etkisi. *İtÜdergisi*, 16, 15–23.
- Uysal, A., Tuncer, D., 2017. Optimisation of Nutrients and Metals Release from Municipal Sewage Sludge by Chemical Extraction using Box-Behnken Design. *International Journal of Global Warming*, 11, 317–326.
- Uzun, P., Bilgili, U., 2011. Arıtma Çamurlarının Tarımda Kullanılma Olanakları. *Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 25, 135–146.

- Walter, I., Martinez, F., Cala, V., 2006. Heavy Metal Speciation and Phytotoxic Effects of Three Representative Sewage Sludges for Agricultural Uses. *Environmental Pollution*, 139, 507–514.
- Wang, S., Mulligan, C.N., 2009. Rhamnolipid Biosurfactant-Enhanced Soil Flushing for The Removal of Arsenic and Heavy Metals from Mine Tailings. *Process Biochemistry*, 44, 296–301.
- Wang, H. Y., Fan, B. Q., Li, C. H., Liu, M., 2011. Effects of Rhamnolipid on The Cellulase and Xylanase in Hydrolysis of Wheat Straw. *Bioresource Technology*, 102, 6515–6521.
- Wang, Y., Xiao, Q., Zhong, H., Zheng, X., Wei, Y., 2016. Effect of Organic Matter on Phosphorus Recovery from Sewage Sludge Subjected to Microwave Hybrid Pretreatment. *Journal of Environmental Sciences*, 39, 29–36.
- Xu, Q., Nakajima, M., Kiu, Z., and Shiina, T., 2011. Biosurfactants for Microbubble Preparation and Application. *International Journal of Molecular Sciences*, 12, 462–475.
- Xu, Y., Zhang, C., Zhao, M., Rong, H., Zhang, K., Chen, Q., 2017. Comparison of Bioleaching and Electrokinetic Remediation Processes for Removal of Heavy Metals from Wastewater Treatment Sludge, Review. *Chemosphere*, 168, 1152–1157.
- Yi, X., Luo, K., Yang, Q., Li, X.M., Deng, W.G., Cheng, H.B., Wang, Z., Zeng, G.M., 2013. Enhanced Hydrolysis and Acidification of Waste Activated Sludge by Biosurfactant Rhamnolipid. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 171, 416–428.
- Yuan, X.Z., Meng Y.T., Zeng G.M., Fang Y.Y., Shi J.G., 2008. Evaluation of Tea-Derived Biosurfactant on Removing Heavy Metal Ions from Dilute Wastewater by Ion Flotation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 317(1), 256–261.
- Yüksel, F., Akçelik, M., 2015. Mikrobiyal Biyosurfaktanlar: Yüzey Aktif Bileşikler. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 31(3), 2–6.
- Zeftawy E., Monem M.A., Mulligan C.N., 2011. Use of Rhamnolipid to Remove Heavy Metals from Wastewater by Micellar-Enhanced Ultrafiltration (MEUF). *Separation and Purification Technology*, 77(1), 120–127.
- Zenginyürek, Ö., 2002. Effects of Biosurfactants on Remediation of Soils Contaminated with Pesticides. Yüksek Lisans Tezi, İzmir Teknoloji Enstitüsü, İzmir, Turkey.
- Zhou, A., Luo, H., Varrone, C., Wang, Y., Liu, W., Wang, A., Yue, X., 2015a. Enhanced Anaerobic Digestibility of Waste Activated Sludge by Plant-Derived Biosurfactant. *Process Biochemistry*, 50, 1413–1421.

- Zhou, A., Liu, W., Varrone, C., Wang, Y., Wang, A., Yue, X., 2015b. Evaluation of Surfactants on Waste Activated Sludge Fermentation by Pyrosequencing Analysis. *Bioresource Technology*. 192, 835–840.
- Zhou, W., Yang, J., Lou, L., Zhu, L., 2011. Solubilization Properties of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Saponin, A Plant-Derived Biosurfactant. *Environmental Pollution*, 159, 1198–1204.



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Emine ÇELİK
Doğum Yeri ve Yılı : Antalya, 1993
Medeni Hali : Bekâr
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : eminecelikk.93@gmail.com



Eğitim Durumu

Lise : Atatürk Anadolu Lisesi, 2011
Lisans : SDÜ, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği, 2016

Yayınları

- Uysal, A., Aydoğan, M., Celik, E., 2016. Recovery of Phosphorus and Nitrogen from Sewage Sludge as Struvite with a Combination Process of Alkali Hydrolysis and Thermal Treatment. 3rd International Conference on Recycling and Reuse, September 28-30 2016, İstanbul, Türkiye, Book of Abstract, 117–118, ISBN: 978-605-07-0604-8.
- Çelik, E., Aydoğan, M., Uysal, A., Özçelik, H., 2017. Evaluation of the Effect of Saponin obtained from Soapwort Plant on the Tannery Sludge. International Congress of the New Approaches and Technologies for Sustainable Development, September 21–24 2017, Isparta, Turkey, Abstract Book, 270–271.
- Uysal, A., Celik, E., 2017. Effects of Biosurfactants on Metals Extraction from Sewage Sludge. 2nd International Conference on Pollutant Toxic Ions and Molecules, November 6-9 2017, Caparica, Portugal, Proceedings Book, 150, ISBN: 978-989-99639-8-6.
- Uysal, A., Celik, E., 2017. Recovery of Metals from Industrial Sludge in the Presence of Biosurfactants. 2nd International Conference on Pollutant Toxic Ions and Molecules, November 6-9 2017, Caparica, Portugal, Proceedings Book, 224, ISBN: 978-989-99639-8-6.
- Çelik, E., Aydoğan, M., Uysal, A., Özçelik, H., 2017. Çöven Bitkisinden Elde Edilen Saponinin Deri Endüstrisi Arıtma Çamuru Üzerine Etkisinin Değerlendirilmesi. Yalvaç Akademi Dergisi, 2(2), 55–64.

Uysal, A., Aydoğan, M., Çelik, E., 2019. Recovery of Phosphorus and Nitrogen from Sewage Sludge as Struvite using a Combined Alkali Hydrolysis and Thermal Treatment Process. In: Balkaya N., Guneyssu S. (eds) Recycling and Reuse Approaches for Better Sustainability. Environmental Science and Engineering. Springer, Cham, 75–85, ISBN: 978-3-319-95887-3, DOI: 10.1007/978-3-319-95888-0_7.

