



T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HİDROJENE DAYALI MEMBRAN BİYOFİLM
REAKTÖRLERİNDE DENİTRİFİKASYONA
ENDOSÜLFANIN ETKİSİ

ELİF GAMZE GÜNDOĞAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

KAHRAMANMARAŞ 2012

T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HİDROJENE DAYALI MEMBRAN BİYOFİLM
REAKTÖRLERİNDE DENİTRİFİKASYONA
ENDOSÜLFANIN ETKİSİ

ELİF GAMZE GÜNDOĞAN

Bu tez,
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
YÜKSEK LİSANS
derecesi için hazırlanmıştır.
KAHRAMANMARAŞ 2012

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü öğrencisi Elif Gamze GÜNDÖĞAN tarafından hazırlanan “HİDROJENE DAYALI MEMBRAN BİYOFİLM REAKTÖRLERİNDE DENİTRİFİKASYONA ENDOSÜLFANIN ETKİSİ” adlı bu tez, jürimiz tarafından 11.09.2012 tarihinde oy birliği/ oy çokluğu ile Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Yrd. Doç. Dr Yakup CUCİ (DANIŞMAN)

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Doç. Dr İsmail AKYOL (ÜYE)

Ziraat Fakültesi Tarımsal Biyoteknoloji Bölümü, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Yağmur UYSAL (ÜYE)

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

Prof.Dr. M.HAKKI ALMA

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Elif Gamze GÜNDOĞAN

Bu çalışma Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi Başkanlığı tarafından desteklenmiştir.

Proje No: 2011/4-YLS

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

HİDROJENE DAYALI MEMBRAN BİYOFİLM REAKTÖRLERİNDE DENİTRİFİKASYONA ENDOSÜLFANIN ETKİSİ

ÖZET

Hızlı nüfus artışı ve yetersiz çevresel önlemler sonucunda ihtiyaç duyulan temiz yüzeysel su kaynakları her geçen gün azalmaktadır. Bu yüzden yer altı su kaynaklarının kullanımı ve önemi her geçen gün artmaktadır. Günümüzde endüstriyel ve zirai aktivitelere bağlı olarak yeraltı su kaynaklarında bulunan kirleticilerin varlığı artmaktadır. Söz konusu kirleticilerin büyük çoğunluğunu okside olmuş kirleticiler oluşturmaktadır. Dünyada ve ülkemizde yasaklanmış olmasına rağmen bazı pestisitler halen kullanılmaktadır. Bu pestisitler zamanla yer altı sularına bulaşmakta, insan ve çevre sağlığını ciddi bir şekilde tehdit etmektedir.

Yer altı su kaynaklarında bulunan kirleticilerin arıtılması için teknoloji ve bilimdeki gelişmelere bağlı olarak araştırmacılar yeni arıtma metotları aramaktadırlar. Bu çerçevede özellikle yüzeysel ve yer altı sularının arıtımında hidrojene dayalı membran biyofilm teknolojisi de bu yeni arıtma teknikleri içerisinde yer almaktadır. Membran Biyofilm Reaktör (MBfR) ile yapılan çalışmalarda okside olmuş kirleticilerin arıtımında oldukça başarılı sonuçlar elde edilmektedir.

Bu çalışmada, membran biyofilm prosesi ile yer altı sularında denitrifikasyon kapasitesinin geliştirilmesi ve organoklorlu pestisit grubuna giren endosülfan adlı insektisit denitrifikasyon prosesine etkisi ve arıtılabilirliği araştırılmıştır. Denitrifikasyon için kullanılan MBfR reaktörü sürekli sistem olarak çalıştırılmıştır. Uygun hidrolik bekleme süresini tespit etmek için reaktör 12, 6, 3, 1 ve 1/ 2 saatlik hidrolik bekleme sürelerinde işletilmiştir. Bu çalışma sonucunda en yüksek denitrifikasyon verimi veren hidrolik bekleme süresi 1 saat belirlenmiştir. Araştırmanın ikinci safhasında farklı nitrat konsantrasyonları kullanılarak denitrifikasyon için en yüksek denitrifikasyon oranını veren $\text{NO}_3\text{-N}$ konsantrasyonu belirlenmiştir. Belirlenen optimum HRT (Hydrolic Retention Time) ve $\text{NO}_3\text{-N}$ konsantrasyonunda çalıştırılan MBfR sistemine farklı konsantrasyonlarda endosülfan verilerek bu şartlar altında giderimi araştırılmıştır.

Araştırma sonuçları, hidrojene dayalı membran biyofilm reaktörlerin denitrifikasyon için verimli olarak kullanılabilecek bir sistem olduğunu ortaya koymuştur. Bu sistem endosülfanın düşük konsantrasyonlarının bile giderilebildiği ve düşük endosülfan konsantrasyonunun denitrifikasyonu olumsuz etkilemediği sonucuna varılmıştır.

THE EFFECT OF ENDOSULFAN ON DENITRIFICATION IN THE HYDROGEN BASED MEMBRANE BIOFILM REACTOR

SUMMARY

Surface water sources are getting consumed away due to increasing population and insufficient environmental protection. So the importance and management of ground water sources are going up day by day. Today the absence of pollutant in groundwater is increasing depending on industrial and agricultural activities. The majority of these kinds of pollutants are oxidized ones. Despite banned in our country and world, some pesticides are still in use. Forbidden pesticides are infected ground water, and this caused important human health and environmental damage.

The treatment of pollutants presence in ground water is forced researchers to find new solutions methods depending on technology and expansion of science. Membrane biofilm technology based on hydrogen to remove pollutants in the surface and ground water sources is one of these technologies. Studies for oxidized pollutant on Membrane Biofilm Reactor (MBfR) have shown successful results.

In the thesis, the effect and treatability of insecticide called endosulfan belonging to organochlorine group on denitrification process and development of denitrification capacity using MBfR in ground water were discovered.

MBfR for denitrification was operated continuously. To find optimum hydraulic retention time, the reactor was processed using different HRT's that were 12, 6, 3, and 1 hours. HRT:1 hour that had the most efficient denitrification removal was chosen. In the second part of the study, different $\text{NO}_3\text{-N}$ concentrations were used to choose the best denitrification ratio for denitrification. MBfR was operated with chosen HRT and $\text{NO}_3\text{-N}$ concentration to discover treatability of endosulfan.

The results were proved that MBfR was an efficient system for denitrification. Besides, it was found that endosulfan given low dosage was treated and low dosage endosulfan did not affect denitrification negatively.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın yürütülmesinde göstermiş oldukları yardım ve katkılarından dolayı başta danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Yakup CUCİ, eş danışmanım Prof. Dr. Halil HASAR'a, çalışmamda yardımlarını esirgemeyen Prof. Dr. Özer ÇINAR'a

Tez çalışmalarımı yürüttüğüm ÜSKİM (Üniversite Sanayi Kamu İşbirliği Geliştirme Uygulama ve Araştırma Merkezi) Çevre Laboratuvarına ve ÜSKİM yönetimine,

Laboratuvar çalışmalarında desteklerini esirgemeyen Fırat Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölüm asistanları ve çalışanlarına,

Bugünlere gelmemde emekleri büyük olan ve desteklerini hiçbir zaman eksik etmeyen kıymetli annem ve babama,

Teşekkürü bir borç bilirim.

Eylül 2012, KAHRAMANMARAŞ

Elif Gamze GÜNDOĞAN

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	I, II
SUMMARY.....	III
TEŞEKKÜR	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ	VII
SİMGE VE KISALTMALAR.....	VIII
1. GİRİŞ.....	1
1.1. İçme Suları.....	1
1.1.1. Nitrat ve İçme Sularında Nitrat Kirliliği.....	2
1.1.2. İçme Sularında Nitrat Giderim Uygulamaları.....	4
1.2. Pestisitler.....	6
1.2.1. Pestisitlerin Sınıflandırılması.....	7
1.2.1.1. İnsektisitler.....	9
1.2.1.2. Etki Maddelerine Göre İnsektisitlerin Sınıflandırılması.....	10
1.2.1.3. Organoklorlu Pestisit Kirliliği.....	10
1.2.1.4. Endosülfanın Özellikleri.....	13
1.2.1.5. Endosülfanın Toksikolojik Özellikleri.....	14
1.3. Çalışmanın Amacı.....	16
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	17
3. MATERYAL VE METOT.....	25
3.1. Reaktör Kurulumu ve Reaktör İşletim Şartları.....	25
3.2. Sistemde Kullanılan Sentetik Besleme Suyu Bileşimi.....	28
3.3. Kullanılan Endosülfan Çözeltisi.....	29
3.4. Mikroorganizma Aşılama.....	29
3.5. Çalışmanın Deneysel Planı.....	29
3.6. Analitik Metotlar.....	32
3.6.1. pH -İletkenlik-Sıcaklık Ölçümü.....	32
3.6.2. Çözünmüş Oksijen Tayini.....	32
3.6.3. Pestisitler İçin Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon.....	32
3.6.3.1. Sıvı- Sıvı Ekstraksiyon Metodu.....	32
3.6.4. GC İLE Pestisit Analizi.....	33
3.6.5. Nitrat ve Nitrit Tayini.....	33
3.6.5.1. Numune Alma ve Hazırlama.....	34
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	35
4.1. Reaktörün İşletilmeye Alınma Dönemi.....	35
4.1.1. Hidrolik Bekleme Süresinin Belirlenmesi.....	37
4.1.2. Nitrat Konsantrasyonunun Belirlenmesi.....	44
4.1.3. H2-MBfR Sisteminde Endosülfanın Denitrifikasyona Etkisi.....	49
5. KAYNAKLAR.....	58
6. ÖZGEÇMİŞ.....	62

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 1.1 Bazı Kontaminasyonlar İçin İçme Suyu Standartları	1
Çizelge 1.2 Etki Ettikleri Canlı Gruplarına Göre Türkiye’de 1979- 2007 Yılları Arasında Etkili Madde olarak Pestisit Tüketim.....	8
Çizelge 1.3 İnsektisitlerin Sınıflandırılması.....	9
Çizelge 1.4 Bazı Çalışmalarda Su Örneklerinde Tespit Edilen Organoklorlu Pestisit (OCP)s Konsantrasyonu.....	13
Çizelge 1.5 Endosülfanın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	15
Çizelge 2.1 Oksitlenmiş Kirleticilerde MBfR kullanılarak.....	20
Çizelge 3.1 Kullanılan Membran Modülü Özellikleri.....	27
Çizelge 3.2 İz Element Stok Bileşimi.....	29
Çizelge 3.3 Sentetik Besleme Suyu Bileşimi.....	29

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1 Nitratın Kimyasal Yapısı.....	2
Şekil 1.2 Bazı Klorlu Hidrokarbonların Kimyasal Yapısı.....	11
Şekil 1.3 Endosülfanın İzomerleri.....	13
Şekil 2.1 Demet Halinde Membran Fiberin ve Tek Bir Fiberin Görünüm.....	18
Şekil 2.2 PCB'lerin halojensizleştirilmeleri.....	21
Şekil 3.1 MBfR Konfigürasyonu.....	28
Şekil 4.1 Farklı Hidrolik Bekleme Zamanlarında Sistemin Nitrat Arıtımı.....	38
Şekil 4.2 Sistemin Hidrolik Bekleme Süresine ve Hidrojen Basıncına Göre pH Değişimi.....	39
Şekil 4.3 Sistemde Giriş- Çıkış İletkenlik Değişimi.....	41
Şekil 4.4 Besleme Tankındaki Çözünmüş Oksijen Değişimi.....	42
Şekil 4.5 Farklı hidrolik bekleme ve hidrojen basıncında Nitrat Giderim Akısı.....	43
Şekil 4.6 Farklı Konsantrasyonlarda Nitrat Giderimi.....	45
Şekil 4.7 Farklı Konsantrasyonlarda pH Değişimi.....	46
Şekil 4.8 Konsantrasyona Bağlı Günlük Nitrat Giderim Akışı.....	47
Şekil 4.9 Sistemde Giriş- Çıkış İletkenlik Değişimi	48
Şekil 4.10 Besleme Tankındaki Çözünmüş Oksijen Değişimi.....	48
Şekil 4.11 Farklı Endosülfan Konsantrasyonunun Denitrifikasyona Etkisi.....	50
Şekil 4.12 Farklı Endosulfan Konsantrasyonlarında pH Değişimi.....	50
Şekil 4.13 Farklı Endosülfan Konsantrasyonunun Giderimi.....	51
Şekil 4.14 Farklı Endosülfan Konsantrasyonlarında Günlük Nitrat Giderim Akışı.....	52
Şekil 4.15 Farklı Endosulfan Konsantrasyonlarında İletkenlik Değişim.....	52
Şekil 4.16 Farklı Şartlarda Denitrifikasyon Verimi.....	53
Şekil 4.17 Endosülfanın Günlük Nitrat Giderim Akışı.....	54

SİMGE VE KISALTMALAR

MBfR: Membrane Biofilm Reactor

U.S.E.P.A: United State Environmental Protection Agency

ppm: Parts per million

ppb: Parts per billion

TSE: Türkiye Standartları Enstitüsü

WHO: World Health Organization

OCPs: Organochlorine Pesticides

HRT: Hidrolic Retetion Time

SEM: Scanning Electron Microscope

HFMBR: Hallow- fiber membrane biofilm reacto

1. GİRİŞ

1.1. İçme Suları

Su kaynakları, bir ülkenin en önemli doğal zenginlikleri arasında yer alır. Toplumların kalkınmalarında su kaynaklarının geliştirilmesi, verimli kullanılmasının önemi büyüktür. Dünyada hızlı nüfus artışı, tarımsal faaliyetler ve endüstri sonucu, su kaynaklarında ciddi bir azalma gerçekleşmektedir. Artan nüfusla birlikte kullanıcıların talep ettiği su artmakta ve yer altı suları içme suyu olarak tüketilmektedir. Bu gibi içme sularının kullanımı ve eksikliği problemlerinin giderilmesi için, var olan su kaynaklarının korunması, içme suyu olarak kalitesiz suların içme amaçlı arıtımı ve kirletilmiş suların arıtılarak zararsız hale getirilmesi son zamanlarda önem kazanmıştır.

İçme suyu amacıyla yüzeysel sulara ve yer altı sularına talebin artmasıyla beraber bu su kaynakları için bazı kuruluşlar tarafından içme suyu standartları getirilmiştir. Bu kuruluşlar Amerika Birleşik Devletleri (ABD) Çevre Koruma Ajansı (EPA), Dünya Sağlık Örgütü (WHO) ve Türk Standartları Enstitüsü (TSE) dir. İçme suyu standartlarını (Çizelge 1.1) sağlamak amacıyla çeşitli arıtma teknikleri uygulanmaktadır. Bu uygulamalar filtrasyon, koagülasyon, iyon değiştirme, flokülasyon, nanofiltrasyon, denitrifikasyon prosesleri, elektrodeiyonizasyon ve ultraviole gibi birçok arıtma teknikleridir.

Çizelge 1.1. Bazı Kontaminasyonlar İçin İçme Suyu Standartları

Kontaminasyonları	WHO standartları (1993)	EU standartları (1998)	TSE standartları (2005)
Amonyum(NH ₄ ⁺)	Veri yok	0,50 mg/L	NH ₃ 0,05 mg/L
Arsenik	0,01 mg/L	0,01 mg/L	0,01 mg/L
Bromat	Veri yok	0,01 mg/L	0,01 mg/L
Krom	0,05 mg/L	0,05 mg/L	0,05 mg/L
Kurşun	0,01 mg/L	0,01 mg/L	0,01 mg/L
Civa	0,001 mg/L	0,001 mg/L	0,001 mg/L
Klorür	250 mg/L	250 mg/L	250 mg/L
Siyanür	0,07 mg/L	0.05 mg/L	0.05 mg/L
Sülfat	500 mg/L	250 mg/L	250 mg/L

Çizelge 1.2. (Devamı)

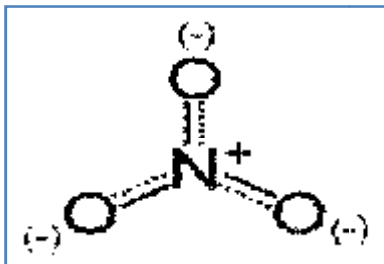
Kontaminasyonları	WHO standartları (1993)	EU standartları (1998)	TSE standartları (2005)
Nitrat	Azot görmek	50 mg/L	50mg/L
Nitrit	Azot görmek	0,50 mg/L	0,5 mg/L
2,4 D	30 µg/L	*	0,1 µg/L
2,4DB	90 µg/L	*	0,1 µg/L
Dichlorprop	100 µg/L	*	0,1 µg/L
Fenoprop	9 µg/L	*	0,1 µg/L
Mecoprop	10 µg/L	*	0,1 µg/L
2,4,5-T	9 µg/L	*	0,1 µg/L

*0,1 µg/L tek bir pestisit için 0,5 µg/L birkaç pestisit için sınır değerlerdir.

Çizelge 1.1’de verilen kirleticilerin bir kısmı ppm seviyelerinde bir kısmı ise ppb seviyelerindedir. Zirai çalışmaların söz konusu olduğu bölgelerde yoğun karşılaşılan ve bunun yanı sıra zirai çalışmaların olmadığı bölgelerde dahi taşınımlar sonucu bulunan kirleticiler vardır. Bu kirleticiler nitrat ve kullanılan pestisitlerdir. Nitrat tarımda kullanılan ilaçlarda, gübrelerden veya hormonlardan kaynaklanabilmektedir.

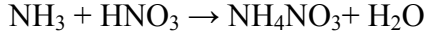
1.1.1. Nitrat ve İçme Sularında Nitrat Kirliliği

Nitratın kimyasal sembolü NO_3^- dür. Kimyada bir azot ve üç oksijen atomundan oluşan nitrik asit tuzu iyonudur. Organik kimyada, nitrik asit ve bazı alkollerin esterlerine nitrat adı verilir. Moleküler ağırlığı 62,0049 g/mol dür. Moleküler geometrisi düzlem üçgendir ve oksijen atomları arasındaki açı 120 derecedir (Web1).



Şekil 1.1. Nitratın kimyasal yapısı (Web 1)

Amonyum nitrat, kimyasal formülü NH_4NO_3 olan bir azotlu bileşiktir. Bileşik, bir amonyum ve bir nitrat kökünün bileşik oluşturmasıyla elde edilir. En bilinen kullanım alanı tarımsal gübrelemedir. Amonyum nitratın üretimi sanayide oldukça basittir. Amonyak molekülü ile nitrik asit gibi güçlü bir asit tepkimeye sokularak amonyum nitrat ve su elde edilir.



En saf KNO_3 asit-baz tepkimesi ile elde edilir. Potasyum nitrat $\text{HNO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{KNO}_3$ reaksiyonu ile elde edilir (Web 2).

Tarım alanlarını sulama ve gübreleme tekniklerindeki hatalar, evsel ve endüstriyel atık sulardan veya hayvansal atıklardan kaynaklanan nitrat, doğrudan deşarj veya topraktan sızıntı yoluyla yer altı suyuna geçebilmektedir. Yer altı suyuna ulaşan nitratın doğal arıtımı, seyrelme, denitrifikasyon ve bitkiler tarafından kullanılmasıyla sağlanabilir. Ancak seyrelme nitrat konsantrasyonlarını her ne kadar düşürse de gerçek bir giderim söz konusu değildir. Denitrifikasyon ise nitratın ana giderim mekanizması olmasına rağmen sadece belirli koşullar altında gerçekleşir (Hill, 1996). Bu nedenden ötürü Türk İçme Suyu Standardı TS 266'da belirtilen sınır değeri olan 50 mg NO_3/L 'yi geçmesi durumunda, nitrat için arıtma şart. Yer altı suyundaki nitrat kirliliği son yıllarda ülkemizde de çokça önem verilen bir sorun olarak göze çarpmaktadır. Aşırı nitrat içeren yer altı sularının, içme suyu olarak kullanımı önemli sağlık sorunlarına sebep olmaktadır. Çoğunlukla altı aydan küçük bebeklerde görülen methemoglobinemi hastalığının sebebi nitrattır. Bunun yanı sıra sindirim sisteminde de kanser riski artırdığına ve idrar yollarında rahatsızlıklara yol açtığına dair birçok bulgular mevcuttur (Pontius, 1993; Wasik v.d., 2001). Nitrat iyonları hem çocuklarda hem de hamile kadınlarda önemli sağlık sorunlarına neden olabilmektedir.

Yaşamın ilk üç ayında gastrik asit salgısı yetersiz olduğundan mide pH'sı alkalidir. Bu şartlar altında bakterilerin üremesi için uygun ortam mevcuttur. Söz konusu ortamda üreme olanağı bulan bakteriler, nitratı indirgeyerek nitrit oluşumuna neden olurlar, daha sonra kana geçen nitrit hemoglobinle birleşerek methemoglobin oluşturur. Bu hemoglobin tipinde demir oksitlenerek ferroz (Fe^{2+}) halden ferrik (Fe^{3+}) hale dönüşür. Yenidoğan döneminde meydana gelen methemoglobinemilerde ölüm oranının %8-10 olduğu tahmin edilmektedir. Yeni doğmuş bebeklerde methemoglobiden sonra, nitrat ve nitrit alımının meydana getirebileceği en önemli etki şüphesiz kanser oluşumudur (Liu vd., 2009). İçme sularında ise canlı sağlığı üzerinde on beş farklı kanser türüne, kalıtsal bozukluğa,

yetişkinlerde yüksek tansiyona sebep olmaktadır (Fan ve Steinbeck, 1996). Bu olasılıkları ortadan kaldırmak için içme suyundan nitrat ve nitritin giderilmesi konusunda gerekli çalışmaların yapılması gerekmektedir.

1.1.2. İçme Sularında Nitrat Giderim Uygulamaları

Doğada bilinen en iyi çözücü sudur. İnsanlar, yaşamsal gereksinimlerini karşılamak maksadıyla suya muhtaçtırlar. Bu nedenle hidrolojik döngüye sürekli bir müdahale söz konusu olabilmektedir. Suyu döngüden alır ve kullandıktan sonra çevrime geri verirler. Farklı uygulamalar ve müdahaleler sırasında suya karışan maddeler, suların kimyasal, fiziksel ve biyolojik özelliklerini değiştirirler, bu olay su kirliliği olarak adlandırılmaktadır. Sözü edilen özellik değişimleri aynı zamanda sucul ekosistemlerin etkilenmesine, dengelerin bozulmasına ve giderek doğadaki tüm suların sahip oldukları kendi kendini temizleme kapasitesinin azalmasına veya yok olmasına yol açabilir. Yüzey ve yeraltı sularındaki nitrat kirliliği, topraktaki organik maddelerin biyolojik olarak parçalanması ve gübre kullanımı olmak üzere başlıca iki nedenden oluşmaktadır. Bu nedenlerden dolayı sular dünya çapında genel bir tehditle karşı karşıyadırlar. Bu sorunu ortadan kaldırmak maksadıyla birçok arıtma tekniği uygulanmaktadır. Su kaynaklarından nitrat giderimi için kullanılan teknolojiler iki gruba ayrılabilir:

- i- Fizikokimyasal metotlar: iyon değişimi, ters osmoz, elektrodializ ve membran filtrasyonu
- ii- Biyolojik denitrifikasyon: ototrofik veya heterotrofik bakterilerin kullanıldığı denitrifikasyon işlemi

Bilindiği üzere, fiziko-kimyasal metotlar, içme sularından nitrata ayırarak, ikincil bir sıvıda konsantre hale getirir. Dolayısıyla ilave arıtım gerektiren, daha konsantre bir su oluşturmaktadır. Fiziko-kimyasal arıtım sırasında oluşan ve daha konsantre nitrat içeren suyun arıtımı oldukça pahalı ve problemli olabilmektedir. Diğer önemli bir nokta ise, sözü edilen fiziko-kimyasal metotlar in-situ (yerinde arıtım) uygulama için uygun olmayıp, alternatif metotların geliştirilmesi gerekmektedir (Zhang, 2004).

Fiziksel ve kimyasal arıtma yöntemlerinin çeşitli dezavantajları nedeniyle, son yıllarda içme sularından nitrat gidermek için biyolojik denitrifikasyon yöntemi yaygın kullanılan ve araştırılan bir yöntem olmuştur (Dahab, 1988). Biyolojik denitrifikasyon, heterotrofik denitrifikasyon ve ototrofik denitrifikasyon olarak ikiye ayrılır. Heterotrofik proseslerle oluşan denitrifikasyonda enerji eldesi ve hücre sentezi için organik substratlar

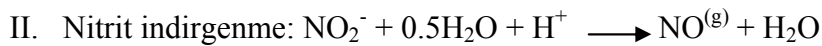
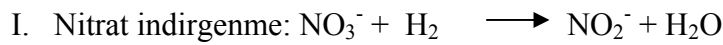
indirgenmektedir. Heterotrofik denitrifikasyon bakterileri metanol, etanol ve asetik asit gibi organik kaynakları kullanabilmektedir. Denitrifikasyonda organik kimyasal madde olarak asetik asit, sitrik asit, metanol ve glikoz kullanılabilir. Ancak bu gibi saf organik kimyasalların kullanılması arıtma maliyetini çok fazla arttırmaktadır. Denitrifikasyon, hidrojen ve çeşitli indirgenmiş kükürtlü bileşikler enerji kaynağı olarak kullanan ototrofik bakteriler tarafından da gerçekleştirilmektedir. Denitrifikasyonlu ototrofik büyümede organik karbon kaynağına gereksinim duyulmamakta; ancak bazı durumlarda CO₂ veya bikarbonat karbon kaynağı olarak hücre sentezinde kullanılmaktadır.

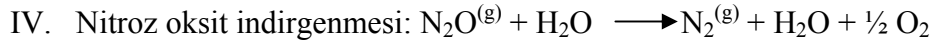
Ototrofik denitrifikasyon prosesinin kullanımı ile hem fiziko-kimyasal hem de heterotrofik denitrifikasyon proseslerine ait dezavantajların tamamı giderilebilmektedir. Basit olarak ototrofik denitrifikasyonun heterotrofik denitrifikasyona kıyasla üç önemli avantajından söz edilebilir:

1. Ototrofik denitrifikasyon prosesinde inorganik maddeler elektron verici olarak kullanıldığından dolayı çıkış suyunda organik madde birikiminin neden olduğu problemler gözlenmemektedir.
2. İlave organik madde eklenmesi gerekmediğinden, proses daha ekonomik olmaktadır.
3. Düşük bakteri üretimi nedeniyle çıkış suyunun kirlenme riski daha azdır.

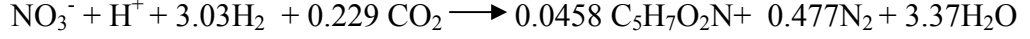
Hidrojene dayalı membran biyofilm reaktörü ile denitrifikasyon işlemi içme sularında nitrat giderimi için son yıllarda geliştirilen yeni bir prosesdir. Heterotrofik Denitrifikasyon bakterileri solunum ve büyüme için organik karbona ihtiyaç duyarlar. İçme suyunda ise bu organik karbon oldukça düşük konsantrasyondadır. Bu yüzden heterotrofik denitrifikasyonun başarılı bir şekilde gerçekleştirilmesi için dışardan organik karbon verilmektedir. Fakat dışardan organik karbon ilave edildiğinde ise kalıntı karbon, fazla çamur vb. problemler meydana gelmiştir. Ancak karbon yerine hidrojen gazı elektron verici olarak kullanıldığında ototrofik denitrifikasyona olumlu sonuçlar vermektedir (Zhang ve ark., 2009).

Hidrojen esaslı membran biyofilm reaktörlerinde ototrofik denitrifikasyonun ardışık enerji denklemleri aşağıdaki gibidir (Lee ve ark., 2002).





VI. Elektron alıcı, elektron verici biyokütle arasındaki stokiyometrik denklik:



Lee ve Rittmann (2002) tarafından yapılan bir çalışmada, membran biyofilm reaktör kullanılarak denitrifikasyon çalışılmıştır. Bu çalışmada, yüksek denitrifikasyon performansları gözlenmiş olup, ABD standardı olan 10 mg/L NO₃-N ve 1 mg/L NO₂-N limitleri sağlanabilmektedir. Reaktörde 42 dakika gibi düşük hidrolik bekletme sürelerinde dahi yüksek denitrifikasyon verimleri gözlenmiştir. Dolayısıyla, membran biyofilm reaktörün, içme suyunda denitrifikasyon amacıyla kullanımının uygun olduğu gösterilmiştir.

Hidrojen kullanarak ototrofik denitrifikasyon, oldukça hızlı, temiz ve etkili bir yoldur. Özellikle, organik madde eklenmediğinden ve ikincil bir kirletici oluşturmadığı için içme suyundan nitrat giderimi için ideal bir seçenektir. Fakat hidrojen gazının sudaki düşük çözünürlüğü prosesin önemli bir dezavantajıdır. Hidrojenin sudaki çözünürlüğü çok düşük olduğundan, sisteme ihtiyacından daha fazla hidrojen verilmektedir. Bu durum, yanıcı bir atmosfer ve tehlikeli durumlar oluşturabilmektedir. Bu olumsuzluğu ortadan kaldırmak amacıyla, hidrojenin membran içerisinden difüzyonla verildiği membran biyofilm reaktörler geliştirilmiş. Oldukça verimli olan bu sistemlerde in-situ (yerinde arıtım) uygulamalar için araştırmalar halen devam etmektedir.

1.2. Pestisitler

Giderek artan dünya nüfusunun beslenme ihtiyacını karşılayabilmek ve tarım ürünlerinin artışı güvenceye alabilmek amacıyla, ürünleri hastalık, zararlı ve yabancı otlardan korunmasında çeşitli metotlar uygulanmıştır. Bu nedenle günümüzde tarımda daha fazla verim almak aynı zamanda insanlarda ve hayvanlarda bazı hastalıkları önlemek maksadıyla kullanılan birçok kimyasal madde vardır. Bu kimyasal maddelere pestisit adı verilmektedir. Çevresel kirleticilerin oluşumu başta toprağın kirlenmesine buna bağlı olarak yer altı suyu kirliliğine sediment kirliliğine, akarsu, nehir, göl kirliliğine ve sonuç olarak deniz kirliliğine sebep olur (Jack, 2001).

Kimyasal mücadele, 1940'lerde DDT'nin kullanımı ile önem kazanmıştır. 1945'lerden itibaren klorlandırılmış hidrokarbonların, organik fosforlu insektisitlerin kullanımıyla

birlikte pestisit sanayi hızla ilerlemiş ve birçok ürün piyasaya sürülmüştür. Pestisit kullanımının etkin verimi sayesinde giderek kimyasal mücadele önem kazanmıştır (Zümeroğlu ve ark., 1979). Yeni tarımsal uygulamaların yoğunluğu, çevremizde sentetik pestisitlerin yaygın olarak kullanımına ve gelişimine yol açmıştır (Thomas ve ark., 2001). Pestisitler, yararlarına rağmen, çevrede potansiyel bir zarar oluşturan geniş aralıkta toksik yönlü etkilere neden olan bileşikler olarak görülmektedir (Golfopoulos ve ark., 2003). Üretimde her ne kadar artış sağlasa da veya bitki korunmasını desteklese de tarımda kimyasal madde uygulaması çevre kirliliği problemini ulusal ve uluslararası boyutlara taşıyabilmektedir. Toprak, yer altı ve yüzeysel suların kirlenmesi gibi çevre sorunlarının yanında, direkt zehirlenmeye ve içme suyu kalıntılarına neden olduğu için, kullanılan kimyasalların insan sağlığı bakımından da birtakım riskleri bulunmaktadır (Nemeth-Konda ve ark., 2002). Tarım ilaçlarının büyük çoğunluğu hem kontrol edilmek istenen canlılara, hem de insan ve memelilere karşı çok toksiktir. Bunların büyük bir kısmı uygulandıkları bölgelerde havaya, toprağa ve suya taşınarak canlıları ve çevreyi olumsuz yönde etkilemektedir. Bu nedenle de içme suyu amacıyla kullanılan sularda iz düzeyde pestisit kalıntıları insanlara direkt etki edebilmektedir. Bu kimyasalların kendi içindeki çeşitliliğine göre değişen, akut ve kronik birçok toksik özelliği insanları tehdit etmektedir.

Su kaynakları son yıllarda bütün dünyada sürekli olarak artan bir öneme sahiptir. Türkiye'nin de yer aldığı ortadoğu bölgesinde bu önem daha da artmaktadır. Söz konusu bölge yarı kurak bir iklime sahip ve su kaynakları potansiyeli düşüktür. Diğer taraftan, bölge ülkelerinin hızla artan nüfusu, teknolojik gelişme ve yaşam standardının yükselmesi suya olan ihtiyacı her geçen gün arttırmaktadır. Fakat birçok aktivite sonucu özellikle de zirai aktivitelerden kaynaklanan yer altı ve yüzeysel su kirlenmeleri gerçekleşmektedir. Zirai aktivitelerin birçoğunu tarımda kullanılan pestisitler, gübrelemeler ve hormonlar oluşturmaktadır. Zirai aktivitelerin yapıldığı bölgelerde pestisit ve nitrat konsantrasyonlarının yer altı sularında yüksek olduğu sık karşılaşılan bir problemdir. Bu nedenden dolayı içme suyu olarak kullanılabilecek yer altı sularında nitrat ve pestisit kontaminasyonları dünya çapında su kaynaklarının kullanımını ciddi bir şekilde sınırlayabilmektedir.

1.2.1. Pestisitlerin Sınıflandırılması

Pestisitleri farklı özelliklerine göre sınıflandırmak mümkündür. En yaygın sınıflandırma, etkilediği hastalık etmeni organizmaya göre yapılanıdır. Buna göre;

- İnektisitler → Böcek öldürücü
- Fungusidler → Mantar öldürücü
- Herbisitler → Yabancı otları öldürücü
- Akarasidler → Kırmızı örümcekleri öldürücü
- Bakterisidler → Bakteri öldürücüler
- Nematosidler → Nematodları öldürücü
- Rodentisidler → Kemiricileri öldürücü gibi çeşitli şekillerde sınıflandırmak mümkündür.

Çizelge 1.3. Etki Ettikleri Canlı Gruplarına Göre Türkiye’deki 1979-2007 Yılları Arasında Etkili Madde Olarak Pestisit Tüketimi (Ton)*

Pestisit Grupları	1979	1987	1994	1996	2002	2006	2007
İnektisitler	2.288	3.303	2.065	3.027	2.251	3.406	7.304
Akarisitler	203	240	192	223	297	219	315
Yağlar	1.595	2.147	2.147	2.871	2.428	2.144	2.447
Fumigant ve Nematisitler	316	322	531	1.077	1.559	2.650	3.031
Rodentisit ve Mollusisitler	5,6	2,1	2,5	3,3	1,8	6,7	11,0
Fungisitler	1.537	2.612	2.201	2.951	1.964	4.432	4.945
Herbisitler	2.452	3.495	3.903	3.644	3.697	5.400	4.638
TOPLAM	8.396	12.112	10.872	13.797	12.199	18.258	22.681

* Göztaşı ve toz kükürt dâhil değildir.

Çizelgeden de anlaşıldığı üzere kimyasal ilaç kullanımı her yıl artmıştır. Dolayısıyla pestisit kullanımına talep artmaktadır. Ancak bu talep artışı beraberinde pestisitlerin zararlarını da tetiklemektedir. Dolayısıyla kullanım öncesi tedbirler ve kullanım sonrası gerçekleşecek problemlere karşı strateji geliştirilerek önlemler alınmalıdır.

1.2.1.1. İnsektisitler

Tarım alanlarında böceklerle mücadelede kullanılan kimyasallara insektisit adı verilir. Kimyasal insektisitler hedef organizmaların sinir sistemlerine toksik etki gösterirler. Böceklerin merkezi sinir sistemleri çok gelişmiş olup, memelilerinkine benzer. Aynı şekilde perifer sinir sistemleri de benzerlik gösterir. Bu nedenle insektisitlerin toksik etki mekanizmaları ve hedef aldıkları organlar bütün türlerde aynıdır. Ancak bu toksik etki dozla (maruziyet süresi ve düzeyi, biyotransformasyon hızı, absorpsiyon yoluna bağlı olarak) ilgilidir. Sinir sisteminde sodyum, potasyum, klorür iyonlarının membran transportunu interfere ederek (organik klorlular, piretroidler gibi); spesifik enzimleri inhibe ederek; veya sinir uçlarındaki kimyasal nörotransmitterleri etkileyerek (organik fosforlular, karbamatlar gibi) nörotoksitelerini gösterir. Türkiye'de tarım ilaçları kullanımına, pestisit gruplarına göre bakıldığında; en önemli grubun %47 ile insektisit olduğu, bunu %24 ile herbisitlerin izlediği, fungusitlerin ise %16 payı olduğu görülmektedir. Türkiye'de tarım ilaçları sektörünün en önemli bölümü olan insektisit satışlarının %47'si pamuk, %20'si ise meyve pazarında yer almaktadır (Arslan, 2007). Örnek olması açısından pestisitlerin en büyük grubunu meydana getiren insektisitlerin değişik şekillerde sınıflandırılması aşağıdaki tabloda gösterilmiştir.

Çizelge 1.4. İnsektisitlerin Sınıflandırılması (Türkiye Çevre Vakfı, 1995)

Sınıflandırma Türü	Pestisit Sınıfı
Zararlıdaki etki yoluna göre	Mide zehirleri, Temas zehirleri, Solunum zehirleri
Toksikolojiye göre	Solunum ve kan zehirleri (mazot, Pb ,Talyum vs.), Yakıcı zehirler (Asitler,SO ₂ ,CS ₂ ,Kloropikrin), Hücre zehirleri (Hg, Pb, Talyum, Baryum, Arsenik), Sinir zehirleri (DDT, BHC, Siyan gazı, Nikotin)
Kullanım tekniğine göre	Gaz halinde kullanım, Toz halinde kullanım, Sıvı halde püskürtme şeklinde kullanım, Yem halinde kullanım
Etki maddelerine göre	İnorganik maddeler, Organik maddeler, Bitkisel maddeler, Petrol yağları, Sentetik Organik Maddeler, Klorlandırılmış Hidrokarbonlar, Organik Fosforlu Bileşikler, Azotlu(Karbomatlı)

	bileşikler, Dinitro Bileşikler ve Spesifik Akarasidler
Bitkideki etkilerine göre	Sistemikler, Yarı Sistemikler, Sistemik Olmayanlar
Formülasyon şekline göre	Toz, ıslatılabilir toz, kuru tohum ilaçları, suda çözünen tozlar, solüsyonlar veya sulu çözelti, emülsiyon konsantre ilaçlar, yazlık ve kışlık yağlar, granüller, aerosoller, zehirli yemler, kapsül şeklinde olanlar, gübre karışımları, akıcı konsantreler, yağ solüsyonları.
Zararlıların biyolojik dönemine göre	Lavrasidler larvaları, ovisidler yumurtaları, ovilavrasidler hem yumurta hem larvaları öldürür. Ayrıca erginleride öldürenler de vardır.
Kontrol ettiği canlının bulunduğu yere göre	Kültür bitkilerindeki zararlılara karşı, orman zararlılarına karşı, kerestelerin korunması için, ev böceklerine karşı, karasinek ve sivrisinek gibi hastalık taşıyıcılara karşı, hayvan ve insanlardaki dış parazitlere karşı

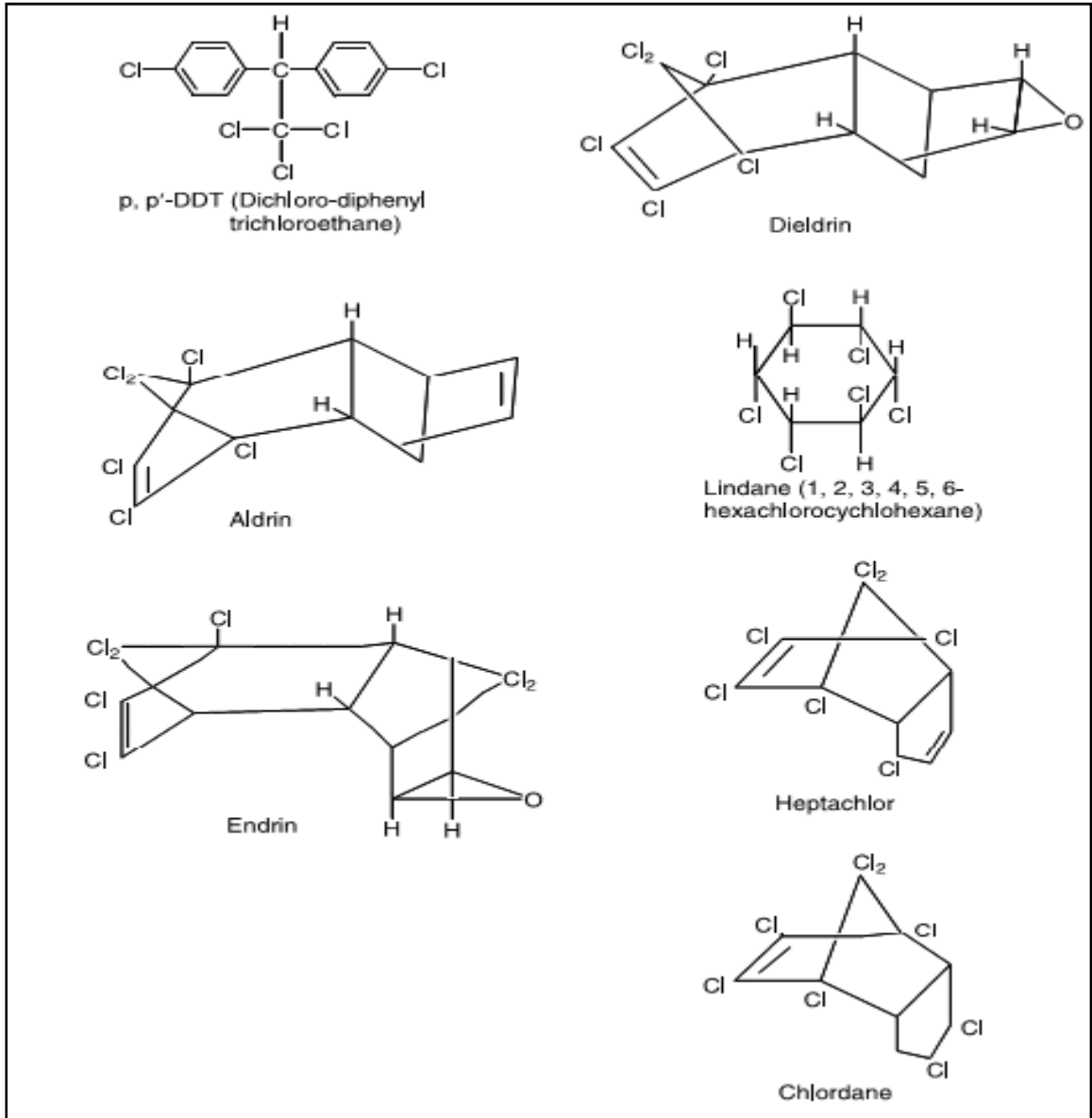
1.2.1.2. Etki Maddelerine Göre İnsektisitlerin Sınıflandırılması

Günümüzde kullanılmakta olan pestisitlerden en çok kullanılanı insektisitlerdir. İhtiva ettikleri aktif madde, etki tarzları ve kullanılma şekillerine göre çok değişik şekillerde sınıflandırılır. Organoklorlular, organofosforlular, N-karbamat türevleri gibi organik yapıda olanlar; kalsiyum arsenat gibi anorganik yapıda olanlar şekilde sınıflandırılabilirler. Ayrıca sentetik (DDT, organik fosfatlar gibi) ve bitkisel (nikotin, piretrum, toksafen gibi) kaynaklı olmak üzere de ayrılabilirler (Yu, 2005).

1.2.1.3. Organoklorlu Pestisit Kirliliği

Klorlu hidrokarbon yapısındaki (organoklorlu) insektisitler, yapılarında klor bulunan aromatik veya alifatik bileşiklerdir. Organoklorlu insektisitler 1930–1940 yılları arasında böcekleri öldürmek için geliştirilen maddelerdir. Ancak çevrede uzun süre bozulmadan kalmaları (dayanıklı olmaları), lipitte görünür olmaları, biyotransformasyonların ve biyolojik parçalanmalarının yavaş olması nedeni ile çeşitli çevre canlılarında olumsuz etki gösterirler. Besin zinciri ile insana kadar ulaşırlar. Organoklorlu insektisitlerin besin zinciriyle insana kadar ulaşması, pestisit ve metabolitlerinin canlı yağ dokusunda toplanmasına ve canlı sağlığını ciddi bir şekilde tehdit eder. Kuzey Amerika ve Avrupa'da

(Türkiye dahil) kullanımları yasaklanmış veya sınırlandırılmıştır. Amerika'da DDT kullanımı 1972'de yasaklanmıştır. Türkiye'de 1982'den sonra klorlu hidrokarbon pestisit etken maddelerinden sadece DDT, BHC (Benzen heksaklorür; veya heksaklorosikloheksan: HCCH), endosülfan, heptaklor ve toksafenin kısıtlı kullanımına izin verilmiştir. 1985 yılından sonra ise endosülfan hariç diğer klorlu hidrokarbon pestisitlerin kullanımı yasaklanmıştır (Aydın, 2002). Endosülfan kullanımı ise 2007'de Türkiye'de yasaklanmıştır. Birçok kimyasal doğal olarak biyolojik yapıya sahiptir. Halbuki klorlu hidrokarbonlar özellikleri icabı çok yavaş ayrışır ve çoğunun yarı ömrü 10-15 yıl arasındadır (Cuci,2005). Aşağıdaki şekilde bazı klorlu hidrokarbonlu yapılara örnekler bulunmaktadır.



Şekil 1.2. Bazı Klorlu Hidrokarbonların Kimyasal Yapısı (Yu, 2005)

Her pestisitın kalıcılığı farklıdır. Organik klorlu pestisitler doğada en yaygın olarak kullanılmış olan ve kalıcı özellikleri nedeniyle de çevrede birikim yapan grubu meydana getirirler. Organik klorlu pestisitlerin yanı sıra kalıcı özellikte başka tarım ilaçları da bulunmaktadır. Bunlara örnek verecek olursak; cıvalı ve arsenikli pestisitlerde organoklorlu pestisitler gibi parçalanmayan ve doğada birikim yapan kimyasallardır (Matsumoto,1981). Fakat bunlar tarımda çok yaygın olarak kullanılmadıkları için organik klorlular düzeyinde sorun olmamaktadır.

Hindistan'ın Haydarabad kentinde yer altı sularında organoklorlu pestisit kirliliği üzerine çalışmışlardır. Bu araştırma sonucunda incelenen pestisit konsantrasyonları Avrupa ülkeleri için belirlenen kalite değerlerinden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bunun sebebinin, tarımsal ve sağlık koruma faaliyetlerinden kaynaklanan organoklorlu pestisitlerin Haydarabad yakınlarına taşınması olabileceği belirtilmiştir (Shukla ve ark. 2006). Pestisitler kimi zaman uygulanmadıkları alanlarda bile görülebilmektedir. Bunun nedeni pestisitlerin hava, toprak, su vs. taşınım yollarıyla farklı ortamlara ulaşabilmektedir. Hiç pestisit uygulaması yapılmayan kutuplarda yaşayan canlılarda bile DDT'nin saptanması pestisitlerin dünyadaki sirkülasyonunu göstermektedir (Aydın ve ark.,2003). Organoklorlu pestisitler sulara çok az çözünürlüğe sahiptirler. Endosülfanın suda çözünürlüğü diğer organoklorlu pestisitlere göre daha iyidir. Organoklorlu pestisitlere yüzey sularında sık rastlanmakta ve çoğunlukla toprağın organik maddeleri ve küçük kısımlarıyla taşınarak yeraltı sularına geçerler. Güney Afrika'da Lourens Nehrinde pestisit kirlilik seviyesinin çok yüksek olduğunu, değerlerin ulusal kalite standartlarını aştığını bildirmiştir. Bahsi geçen çalışmada nehir sularında elde edilen konsantrasyonların sucul canlılar ve balıklar üzerinde toksik etkisi değerlendirilmiştir (Schulz.,2001). Organoklorlu pestisitler ülkemizde yasaklanmış olmasına rağmen, bu tür tarım ilaçları halen yasal olmayan yollarla üretilmekte ve bunların kontrol dışı kullanımları devam etmektedir. Ülkemizde şuan organoklorlu pestisit uygulaması kesinlikle yasaktır. Buna rağmen, Aydın ve ark.'nın (2003) yaptığı çalışmada Konya ana tahliye kanalından alınan su ve sediment numunelerinde lindan, mirex, aldrin, heptachlor, metoxychlor, DDT, dieldrin gibi kullanımı yasak olan pestisitler bulunmuştur (Aydın ve ark.,2003). Çizelge 1.5'de farklı bölgelerde ve farklı zamanlarda yapılan suda pestisit çalışmaları özetlenmiştir.

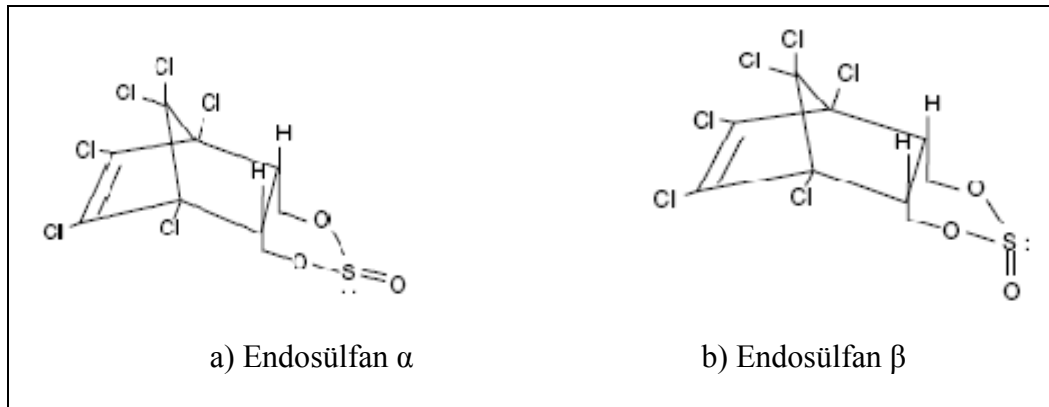
Çizelge 1.6. Bazı Çalışmalarda Su Örneklerinde Tespit Edilen Organoklorlu Pestisit (OCPs) Konsantrasyonu (ng/L)

Kaynak	Heptachlor	T-DDTs	T-HCHs	Aldrin	Dieldrin	Endosülfan
Zhou ve diğ., 2001	0.10-12.30	0.03-0.98	0.03-1.22	0.001-0.23	0.001-0.002	0.001-0.07
Galindo ve diğ., 1999	0.23	1.57-11.15	0.20-1.60	-	19.00	0.40-73.20
El-Kabbany ve diğ., 2000	3600-12100	2300-61000	-	-	-	3400-290200
Golfinopoulos ve diğ., 2003	20	99-143	233-421	101-104	31-39	-
Turgut, C., 2003	46.0-132.0	44-102	-	39-1790	8.0-1712	3- 7

Organoklorlu pestisitlerin kullanımı ülkemizde ve pek çok ülkede yasaklanmıştır. Fakat bu duruma rağmen tablodan şu sonucu çıkarmamız mümkündür. Yasaklanan organoklorlu tarım ilaçları yasal olmayan yollarla üretilmekte ve kontrol dışı kullanımı devam etmektedir (Aydın ve ark.,2003).

1.2.1.4. Endosülfanın Özellikleri

Endosülfan; kimyasal adı, 6.7.8.9.10.10-Hexachloro-1,5,5a,6,9,9a-hexahydro-6,9-methano-2.4.3-benzodioxathiepin-3-oxide olan geniş spektrumlu bir insektisittir. Endosülfan tarım alanlarında pamukta, sebze ve meyvelerde, tarla bitkilerinden çeltik, sorgum ve yağlı tohumlarda yaygın kullanılan organoklorlu bir insektisittir (Goebel ve ark., 1982). Mısır, sorgum gibi hububat türleri üzerine uygulandığı gibi; çay, kahve, meyve ve sebzelerde de kullanılmaktadır (López-Blanco ve ark., 2002). Temel olarak Endosülfan alfa (α ,A,I) ve endosülfan beta (β ,B,II) isimli iki stereoizomerden oluşmaktadır. Bu iki izomeri kimyasal yapısı aşağıdaki gibidir.



Şekil 1.3. Endosülfan İzomerleri (Akçan, 2008)

Endosülfan geniş çeşitlilikteki böcek ve akarlar üzerinde temas yoluyla zehirleyici özelliğe sahiptir (Awasthi ve ark., 2000). Endosülfan diğer organoklorlu pestisitler ile karşılaştırıldığında sudaki çözünürlüğü çok daha yüksek (0.32mg/l) ve lipidlere afinitesi ise daha azdır. Endosülfan sarı veya kahve renklidir. Endosülfan degradasyonu sonucu bilinen 5 ara ve son ürün oluşabilmektedir. Endosülfan-diol, endosülfan-sülfat, endosülfan-aldehit (endosülfan α -hidroksi ether), endosülfan-ether ve endosülfan-lakton degradasyonu sırasında oluşan ana metabolitleri olarak kabul edilir. Bunlardan en önemlisi endosülfan-sülfattır. Endosülfan, oksidasyon ile daha toksik olan endosülfan-sülfata dönüşebilir (Bhalerao ve Puranik, 2006).

Çizelge 1.7. Endosülfanın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri (Gümüş, 1998; Yazgan, 2001)

Görünüş	Saf endosülfan renksiz kristal şeklindedir. Teknik endosülfan ise sarı-kahverengi
Molekül ağırlığı	406.96 gr/ mol
Molekül formülü	$C_6H_6Cl_6O_3S$
Kimyasal sınıfı	Klorlu hidrokarbon
Kimyasal ismi	a)6.7.8.9.10.10-hekzakloro-1,5,5a,6,9,9a-hekzahidro-6,9-metano-2,4,3 benzadioksatepin3-oksit (Web4) b)1.4.5.6.7.7-hekzakloro-5-nonbornene-2,3-dimetanol siklik sülfat c) α,β -1.2.3.4.7.7-hekzaklorbisiklo[2.2.1]-hepten-2 isoksümetilen-5,6-sülfat
Suda çözünürlük	0,32 mg/l
Diğer çözücülerde çözünürlük	Aseton, Asetonitril, Hekzan, Toluen
Erime noktası	Teknik madde, 70-100 ⁰ C(α izomeri:109.2 ⁰ C; β izomeri:213.3 ⁰ C)
Buhar basıncı	(α için) 4.74; (β için) 4,79 (her ikisi için pH 5’de)
Henry sabiti	(α için) 1.48 Pa m ³ mol ⁻¹ ; (β için) 0.07 Pa m ³ mol ⁻¹
Adsorbsiyon sayısı	12400 (Web5)

1.2.1.5. Endosülfanın Toksikolojik Özellikleri

Endosülfan solunum, deri ve sindirim yollarıyla canlı bünyesine geçebilmektedir. Dokuya geçen pestisitler çeşitli şekillerde metabolize olarak biyotransformasyona uğrarlar ve sonuçta bir kısmı detoksifiye olurken bir kısmı da daha toksik bileşiklere dönüşerek aktif

hale gelirler. Organoklorlu pestisitlerin bir kısmı sitokrom P-450 izoformları, endoperoksidaz sentaz gibi çeşitli enzimlerin etkisi ve katalizörlüğünde epoksidasyona ve oksidasyona uğrayarak daha etkin metabolitlerine dönüşürler. Siklodien grubu (endosülfan vb.) insektisitlerin karaciğerde metabolize olması ile bir dizi deklorine ve hidroksile bileşik oluşmaktadır. Endosülfan çevre için ciddi bir probleme neden olan organoklorlu pestisitlerden biridir (Marss ve Ballantyne,2004). Çünkü su canlıları balıklar ve omurgasızlar için aşırı derecede zehirlidir. Endosülfan biyotransformasyon sonucunda, endosülfan sülfat, ether, diol ve lakton metabolitlerine dönüşmektedir. Özellikle soğuk şartlarda endosülfanın dahil olduğu organoklorinler daha kararlı hale geçerler ve ekosistemler organoklorinlerin zarar verme potansiyellerini arttırıcı özellik gösterirler (Olafsdottir ve ark., 2005). Zirai aktivitelerin yapıldığı bölgelerde pestisit kontaminasyonlarının yüzeysel ve yer altı sularında yüksek olduğu sık karşılaşılan bir problemdir. Endosülfanın yüzeysel ve yer altı sularında bulunması, onun insanlar ve sucul yaşam üzerindeki potansiyel olumsuz etkileri nedeniyle büyük ilgi uyandırmıştır (Mersie ve ark.,2003). EPA' nın modellemesine göre yüzeysel sularda 4.49 ve 23.86 ppb aralığında çevre için akut etki özelliği göstermektedir. EPA' ya göre 0.22 µg/L üzerindeki endosülfan konsantrasyonları sucul organizmalar için olumsuz etkiye neden olacaktır (Mersie ve ark., 2003). Endosülfanın solunum yolu ile daha düşük zehirleyici etkisi vardır. Belirlenmiş solunum LC50 değeri 1 saat için 21 mg/L ve 4 saat için 8 mg/L dir. Hayvanlarda deri veya göz tahrişi belirlenmemiştir. Alfa izomerin beta izomerden daha zehirleyici olduğu ileri sürülmektedir. Endosülfan zehirlenmesinin dikkat çeken belirleyicisi Merkezi sinir sisteminin uyarılmasıdır. İnsanların akut olarak maruz kaldığı semptomlar; koordinasyon bozukluğu, dengesizlik, solunum güçlüğü, tıkanıklık, kusma, ishal, heyecan, çırpınma ve bilinç kaybı şeklinde not edilmiştir (Atasoy, 2007). EPA' ya göre 0.056 µg/L'nin üzerindeki kronik endosülfan konsantrasyonları sucul organizmalar için olumsuz etkiye neden olacaktır (Mersie ve ark., 2003). Endosülfanın insanlarda belirli maruz kalma seviyelerinde üremeyi etkileyebildiği ayrıca canlılarda kanserojenik etkisi söz konusudur. Endosülfan bakteri ve maya hücreleri üzerinde mutajenik rol oynamaktadır. Endosülfan metabolitleri hücresel değişimlere sebep olma eğilimi göstermektedir. Bu bileşik, iki farklı memeli türü üzerinde mutajenik etkilere neden olmaktadır. Böylece endosülfana maruz kalma durumu eğer yeterince büyükse insanlar üzerinde de mutajenik etkiler oluşabilir (Atasoy, 2007).

1.3. Çalışmanın Amacı

Günümüzde kullanılabilir yüzeysel suların kısıtlı olması ve zamanında yeterli derecede önem görmeyen su kullanımı planlaması, yer altı sularına olan talebi arttırmıştır. Yer altı suları, son zamanlarda yoğun tarımsal faaliyetler ve endüstrileşmenin etkisiyle kirlenme konusunda ciddi bir tehdit altındadır. Tarımsal gübrelerin kullanılması nedeniyle özellikle sığ yer altı suları, nitrat kirliliğine maruz kalmakta ve bu suların içme amaçlı kullanımını olumsuz şekilde etkilemektedir.

Harran ovasında yapılan bir çalışmada (Yesilnacar ve ark., 2008), tarımsal gübre kullanımından dolayı sığ yer altı sularında nitrat konsantrasyonun bazı kuyularda 180 mg/L NO_3^- -N kadar yükseldiği ve ortalama 35 mg/L NO_3^- -N olduğu belirtilmiştir. İçme sularında izin verilen maksimum nitrat konsantrasyonunun 10 mg/L NO_3^- -N olduğu düşünüldüğünde hem etkili hem ekonomik bir teknolojinin ihtiyacı artmaktadır.

Ters osmoz, iyon değiştirme, distilasyon ve elektrodializ içme sularından nitrat giderimi için kullanılan fiziko-kimyasal yöntemler arasında yer almaktadır. Bu yöntemlerin en önemli dezavantajları yüksek maliyetleri ve farklı karakterde atıksu üretimidir. Bu nedenle, biyolojik denitrifikasyon alternatif bir arıtma yöntemi olarak düşünülmelidir. Son yıllarda yapılan çalışmalarda biyolojik denitrifikasyon yeni bir teknolojiyle tanışmıştır. Bu teknoloji, hidrojene dayalı membran biyofilm reaktörlerdir (H_2 -MBfR). Bu membran teknolojisinde kullanılan membranın işlevi gaz difüze etmesidir. Bu konuda yapılan çalışmalarda denitrifikasyon prosesinden ve okside olmuş farklı kirleticilerin gideriminden çok iyi sonuçlar elde edilmiştir. Bu çalışmada, hidrojene dayalı membran biyofilm reaktöründe denitrifikasyon prosesi ve yer altı sularında iz miktarda bulunan organoklorlu pestisit grubuna giren endosülfanın etkisi araştırılmıştır. Çalışmada amaçlanan bu proseste H_2 -MBfR ile denitrifikasyon kapasitesini gözlemlemek daha sonra endosülfanın etkisini ve artırılabilirliğini araştırmaktır.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Rittmann ve Lee (2000) yaptıkları çalışmada, hidrojene dayalı MBfR sistemlerinde nitrat ve diğer oksitlenmiş kirleticileri, sudan gidermişlerdir. MBfR sistemleri geliştirilmeden önce oksitlenmiş kirleticiler için ters osmoz ve iyon değişimi kullanımı çok maliyetli ve sıkıntı oluşturmaktadır. Bu gibi problemlere çözüm üretmek adına, Dr. Bruce Rittmann koordinatörlüğünde Northwestern University tarafından MBfR sistemleri geliştirilmiştir. Geliştirilen MBfR sistemlerin daha iyi işletilmesi için yapılan çalışmalarda en iyi elektron vericinin hidrojen gazı olduğu tespit edilmiştir. Maliyetinin düşük olması ve biyofilmdeki mikroorganizmaların hidrojeni kullanmasıyla suda baloncuklar oluşturmadığı takdirde ideal elektron vericiler olarak tanımlanmıştır. Sistemde hava kabarcıkları oluştuğunda klorlu bileşikler yerine oksijenin elektron alıcısı olması halojensizleşmeyi engellediği bildirilmiştir. Yapılan çalışmada okside olmuş kirletici olan perklorat ve nitratin indirgenmesini sisteme elektron verici olarak hidrojenin kullanılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Sistemin pH'sını 6.2 -9.1 arasında tutularak çalışılmıştır.

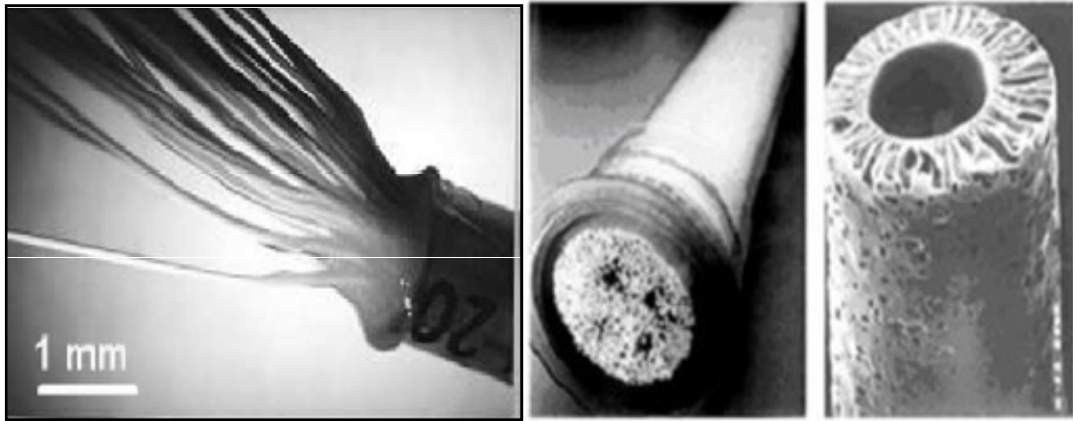
Rittmann (2008) de yaptığı çalışma sonucunda, hidrojene dayalı membran biyofilm reaktörü (MBfR), oksitlenmiş kirleticileri biyolojik olarak indirgeme yeteneğine sahiptir. Elektron verici olarak hidrojenin kullanılması nedeniyle birçok avantajı mevcuttur.

Bu avantajlara kısaca değinirsek;

- H_2 oksitleyici bakteri, bütün okside olmuş kirleticileri indirgeyebildiğinden dolayı genel bir elektron verici olarak kullanılabilir niteliktedir.
- H_2 gazı, karbon kaynağı olarak inorganik karbonu kullanan ototrofik bakteri tarafından oksitlenmekte. Organik karbona ihtiyaçları yoktur dolayısıyla aşırı bir biyokütle üretimi de söz konusu değildir.
- Çoğu durumda, H_2 gazı kirletici indirgenmesi için elektron eşdeğeri bakımından en düşük maliyete sahip.
- H_2 gazı endüstride yaygın bir biçimde kullanılmaktadır. Nakliyat ve depolanması oldukça kolay ve güvenilir.
- H_2 'nin insanlara toksik hiçbir etkisi yoktur ve elektron kaynağı olarak kullanılması durumunda atık oluşumu da söz konusu değildir.
- İstendiğinde, elektroliz ile H_2 'e ihtiyaç hissedilen yerde üretilebilir.

Lee ve Rittmann (2002) tarafından yapılan çalışmada, ototrofik denitrifikasyon için hidrojen elektron verici olarak kullanılarak membran biyofilm reaktöründe etkili sonuçlara ulaşılmıştır. Hidrofobik olan bu membranlar da gaz difüzyon ile membran gözeneklerinden dışa doğru yavaş bir şekilde hareket etmiştir. Membran yüzeyinde biyofilm tabakası oluşarak sisteme gelen kirletici, örneğin nitrat, elektron vericinin yardımıyla indirgenme reaksiyonu oluşur. Sistemde elektron verici olarak hidrojen gazı kullanıldığında membranın dış yüzeyinde oluşan biyofilm difüze olan H_2 gazını direk elektron verici olarak %100 verime yakın bir seviyede kullandığından tercih edilme sebebi olmuştur. Sistem içindeki bakteriler pH'tan etkilenirler bu yüzden sistem pH' ısı 7-8 arasında tutulmuş ve bilindiği gibi denitrifikasyon ara ürünleri oluştuğunda pH değişimi gözlenip pH tamponuyla dengede tutulmuştur. Bu yüzden pH sistem performansını etkileyen bir parametre olduğu bildirilmiştir.

Cowman (2004), MBfR yeni bir konsept olduğu ve birçok yayınlanan çalışmada farklı tipteki kirlilik için uygulanmıştır. Oksitlenmiş kirleticilerin (perklorat, nitrat, nitrit, klorlu organikler) indirgenmesinde sadece MBfR sistemler kullanılmıştır. Hidrojen gazının elektron verici olarak kullanılmasının birçok avantajları bildirilmiştir. İnsan ve çevre sağlığına zararı olmamıştır. MBfR sistemlere verilen hidrojen kabarcık halinde olmayıp bu yüzden atmosfere karışma ihtimalini minimize etmiştir. Maliyet açısından uygun ve hidrojen elektron verici olarak kullanımı güvenli olduğu bildirilmiştir.



Şekil 2.1. Demet Halinde Membran Fiberin ve Tek Bir Fiberin Görünüm

Nerenberg ve Rittmann (2004) tarafından yapılan çalışmada da oksitlenmiş kirleticilerin kirliliğe sebep oldukları belirlenmiştir. Arsenat ($H_2AsO_4^-$), kromat (CrO_4^{2-}), selenat (SeO_4^{2-}), bromat (BrO_3^-), perklorat (ClO_4^-) su arıtma tesislerinden giderimleri için birçok arıtma

yöntemleri uygulanmıştır. Yapılan araştırmalarda bu bileşiklerin giderimi için ozonlama ve klorlu oksidasyon proseslerinin yetersiz kaldığı bildirilmiştir. Gelişmiş prosesler de bu bileşiklerin giderimi araştırılmıştır. Örneğin ters osmoz, iyon değişimi, membran filtrasyon ve elektrolizin etkili olduğu fakat bu proseslerin uygulanmasının pahalı ve deşarjında probleme rastlanmıştır. Biyolojik indirgenmeye alternatif arıtma olarak geliştirilmiştir. Bu arıtma yöntemi ile oksitlenmiş kirleticilerin indirgenerek toksik özelliklerini inhibe edilmiştir.

Rittmann (2002) tarafından yapılan çalışmada membran biyofilm reaktörlerde, membran ve biyofilm arasındaki kombinasyonu tanımlanmıştır. Adsorbsiyon, ileri oksidasyon, membran ya da elektrot ile performans geliştirme vb. ile mikrobiyal süreçlerle birlikte su kalite kontrolü ile birleştirilerek birçok yeni teknoloji oluşmuştur. Arıtmada en iyi örnek hidrojene dayalı membran biyofilm reaktörler olarak bildirilmiştir. H₂ gazını kullanan mikroorganizma biyofilm tabakası oluşturmuştur. Hidrojen gazını baloncuk oluşturmada membran yüzeyinin dışına çıkarılmıştır. Biyofilm indirgenmesinde ototrofik bakteri hidrojeni ve nitrat, klorlu bileşikler ve diğer oksitlenmiş kirleticileri indirgemek için elektronlar kullanılmıştır. Membran ve biyofilm arasındaki ortaklık, maliyeti, performansı ve mikrobiyal kataliz reaksiyonları için elektron verici olarak hidrojen gazının kullanımındaki basit faydalar olduğu bildirilmiştir. MBfR içme suyunda denitrifikasyon, ileri azot giderimi, selenat, kromat, klorlu bileşiklerin indirgenmesi ve ototrofik toplam azot giderimini en iyi şekilde yapabilen sistemler olduğu belirtilmiştir.

Çizelge 2.1. Oksitlenmiş Kirleticilerde MBfR Kullanılarak Giderimlerin Verimleri (Rittmann,2002)

Birleşik	Yüzde Giderim (%)	
	O ₂ Reaktörü	NO ₃ Reaktörü
Arsenat	> 50	> 50
Bromat	> 95	> 95
Klorat	> 95	29
Klorit	> 75	67
Kromat	> 75	> 75
Dikloromethan	> 38	45
Nitrat	-	> 99
Perklorat	> 98	36
Selenat	> 67	74
Selenit	> 93	57

Hasar ve ark. (2008), oksitlenmiş kirletici olarak bilinen nitrat, fosfat, klorlu organik bileşiklerin giderimi MBfR sistemlerde denenmiştir. Büyüme için verilen süreçlerde mikroorganizmaların aktif tabakası biyofilm olarak tanımlanmıştır. Atıksu arıtma tesislerinde organik maddelerin oksidasyonu için elektron alıcısı oksijen (KOİ ya da amonyum azotu olarak ölçülür), diğer gaz substrat hidrojen olarak tanımlanmıştır. Nitrifikasyon ve denitrifikasyon için elektron verici olarak hidrojen gazı kullanılmıştır. Genellikle hidrojen ve oksijenin kullanımıyla desteklenen biyofilm membran, hidrofobik gaz transfer membranlar olarak tanımlanmıştır (membran duvarı boyunca gaz difüze eden reaktör). Fakat gaz ya da sıvının yatay olarak hareket etmesine izin vermemiştir. Buna genellikle düşük baloncuk gaz transfer membran olarak adlandırılmıştır. MBfR da en başarılı örnek, atıksu arıtmada bir ya da birkaç oksidasyonu inorganik elektron vericisi olarak hidrojen gazını kullanarak uygulanmıştır. Hidrojen gazı elektron verici olduktan sonra biyofilm kominitesi organik elektron alıcılara ihtiyaç duymuştur. Atıksu arıtma için hidrojen gazı iyi sonuç vermiştir. Çünkü ortamdaki organik elektron alıcılar minimize olmuştur. Bu avantajdan dolayı membran biyofilm reaktör sudaki çeşitli kirleticilerin (fosfat, nitrat, selenat, perklorat, klorlu organik bileşikler) indirgenmesi için kullanılmıştır.

Modin ve ark.(2008) çalışmalarında, sadece karbon kaynağı olarak metanı kullanmışlardır. Yani MBfR sisteminde aerobik metan oksidasyonunu denemişlerdir. M-MBfR' dan faydalanarak nitratı ve eş zamanda pestisitlerin giderimini çalışmışlardır. Kullanılan pestisitlerden atrazin hariç diğerlerinde giderim gözlemlenmiştir.

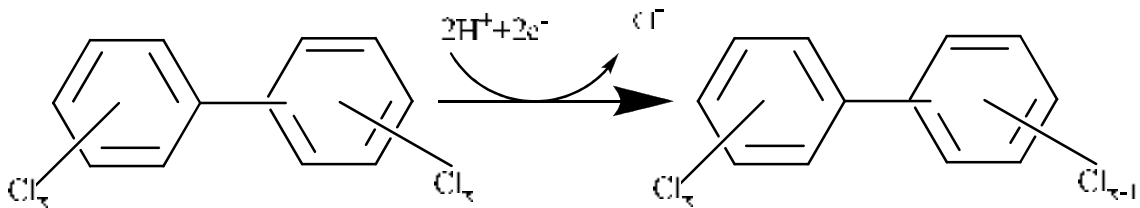
Chung ve ark. (2006) H_2 -MBfR ile Kaliforniya'nın San Joaquin Valley bölgesindeki belirli yer altı suyu kaynaklarından alınan numunelerle yapılan çalışmada suyun birleşenleri belirlenmiş ve daha sonra arıtmaya tabi tutulmuştur. Örneklerin bileşenlerinde arsenat, nitrat, klorat gibi oksitlenmiş kirleticilerin yanında dibromokloropropan tespit edilmiştir. Kanserojen ve birçok toksik etkisinden dolayı dibromokloropropan adlı pestisit 1977'de yasaklanmıştır.(Environmental Working Group 1999).Fakat buna rağmen halen sularda bulunabilirliği söz konusudur. Bu durumun iki sebebi olabilir, birincisi yarılanma ömründen dolayı ikincisi ise yasaklanmasına rağmen bazı pestisitler halen tüketiciler tarafından kullanılmaktadır.

Chung ve ark. (2008). Organik maddelerin indirgenmesinde ise elektron alınması, proton (H^+) alınmasıyla birlikte olur. Yani organik maddelerin redoks reaksiyonlarında, bir organik molekül hidrojen vericisi olarak rol alıp yükseltgenirken bir başka molekül ise

hidrojen alıcısı olarak rol alıp indirgenmektedir. Elektron verici olarak bilinen H_2 , glikoz, Asetik asit, Asetat formik asit tuzu gibi maddeler enerji ihtiyacını sağlamak için elektron vererek maddelerin yükseltgenmesini sağlarlar. Fakat her elektron vericisi sisteme olumlu etki sağlayamamaktadır. Yapılan çalışmalarda farklı elektron vericilerin etkileri araştırılmıştır. Aralarında en iyi sonuç veren elektron vericinin hidrojen gazı olduğu bildirilmiştir. Bu durumun nedeni organik diğer elektron vericilerin, denitrifikasyon proseslerinde kullanılması çıkış suyunda organik kirliliğin görünmesidir. Fakat hidrojen gazı gibi bir elektron vericinin kullanılması durumunda ortama ekstra bir kirlletici vermiş olmuyoruz.

Mansour ve Brent (1998) elektron verici olarak kullanılan maddeden gelen elektronların elektron taşıma sistemlerine (ETS) transferi gerekmektedir. Klorlu halojenlerin halojensizleştirme prosesinde enerji metabolizması için ana elektron alıcısına da ihtiyaç duyabilirler. Klorlu bileşiklerin halojensizleştirmesinde, nitrat etkili bir şekilde hızlandırıcı görevi görür. Çünkü mikroorganizmaların kometabolik faaliyetleri için nitrat kullanılır. Böylece yapılan birçok çalışmada elektron alıcı olarak nitrat ilave edilmesi halojensizleştirmeyi hızlandırdığı sonucuna varılmıştır.

Nies ve Vogal (1991) PCB'lerin halojensizleştirilmeleri, biphenyl halkasından klorların uzaklaştırılması ve yerlerine H_2 atomları elektronlarının moleküle bağlanmasıdır (Şekil 7). Elektron transfer işlemi iki şekilde gerçekleşmekte, H_2 veya indirgenmiş olan organik substratların elektron verici ve suyun proton kaynağı olarak kullanılmasıdır.



Şekil 2.2. PCB'lerin halojensizleştirilmeleri

Genellikle mikroorganizmalar tarafından zor parçalanan birçok kirlleticiyi gidermek için daha kolay parçalanan bir madde kullanılır. Bu şekilde mikroorganizmanın aktivitesini artırır ve zor giderilen kirlletici madde de mikroorganizma tarafından giderilmiş olur. Birçok çalışmada bu nedenle nitrat kullanılmaktadır. Nitrat kirlletici olarak yer altı sularında zaten bulunan bir madde dolayısıyla yer altı sularının arıtımında sisteme nitrat ilave etmek gayet normaldir. Bu çalışmada da organoklorlu bir pestisit olan endosülfanın

sisteme olan etkisini belirlemek aynı zamanda kometabolik aktiviteyle giderilebilirliğini görmek adına çalışmada nitrat kullanılacaktır.

Metcalf ve arkadaşlarının (1991) yaptığı çalışmalar sonucunda, hidrojen iyonu konsantrasyonu, organizmaların aktivitelerini ve büyümelerini önemli ölçüde etkiler. Bu özellik hidrojen iyonunun enzim faaliyetine etkisi ile açıklanabilmektedir. Her organizmanın maksimum aktivite gösterdiği uygun bir pH aralığı vardır. Genellikle bakteriler $\text{pH} = 3-8$, mantarlar $\text{pH}=3-6$, küfler $\text{pH}= 3-7$, bitki hücreleri $\text{pH}=6,5-7,5$, arasında optimum aktivite gösterirler. Organizmaların aktivitelerini maksimize edebilmek için ortamın pH'ı asit/baz ilavesi ile kontrol edilebilir. Ortamın pH'sı aynı zamanda organizmaların aktiviteleri ile de değişir. Örneğin amonyum(NH_4^+) azot kaynağı olarak kullanıldığında ortama H^+ verildiğinden pH düşer. Çünkü nitrifikasyon sırasında NH_4^+ iyonları NO_3^- 'e dönüşerek ortama H^+ iyonları vermektedir. Nitrat iyonları (NO_3^-) azot kaynağı olarak kullanıldığında ise denitrifikasyon oluşur. Burada NO_3^- , N_2 gazına dönüştüğü için ortamdan H^+ uzaklaşır ve pH yükselir.

Lee ve Rittmann (2002) tarafından yapılan çalışmada, hidrojen elektron verici olarak kullanılarak membran biyofilm reaktörde ototrof denitrifikasyon için uygulandığında etkili sonuçlar vermiştir. Hidrofobik olan bu membranlar da gaz difüzyon ile membran gözeneklerinden dışa doğru yavaş bir şekilde hareket etmiştir. Zamanla oluşan membran tabakasının kenarlarında biyofilm oluşarak sisteme gelen kirletici örneğin nitrat sıvı fazın içinde çözülerek elektron vericinin yardımıyla indirgenme reaksiyonu gerçekleşmiştir. Sistemde elektron verici olarak hidrojen kullanıldığında membranın dış yüzeyinde oluşan biyofilm difüze olan kabarcık halinde olmayan H_2 gazını direk elektron verici olarak %100 verime yakın bir seviyede kullandığından tercih edilme sebebi olmuştur Halojensizleştirme genellikle anaerobik koşullar altında daha etkili olduğu için ortamda metan üreten metanojenik bakteri türlerinin olduğu düşünülmektedir. Metan üreten bakteriler pH 'a oldukça duyarlıdır. Bu nedenle verimli bir arıtım için sistem pH'sının 6.4- 8.2 arasında olması önerilir. Hetotrofik bakteriler pH'tan etkilenirler bu yüzden sistem pH' sı 7-8 arasında tutulmuş ve bilindiği gibi denitrifikasyon ara ürünleri oluştuğu pH değişimi gözlenip pH tamponuyla dengede tutulmuştur. Bu yüzden pH sistem performansını etkileyen bir parametre olduğu bildirilmiştir.

Van Lier ve arkadaşları (1996) Yüksek parçalanma hızı, ilave edilen organik maddenin birim miktarı için daha fazla metan oluşumu demektir. Anaerobik arıtımda genellikle mezofilik ($30-35^\circ\text{C}$) ve termofilik ($50- 60^\circ\text{C}$) olmak üzere iki sıcaklık bölgesinden

birisinde çalışılmaktadır. Termofilik bakteriler tarafından asetat kullanımı için optimum sıcaklık 65 °C olmalıdır. Verimli bir işletim için sıcaklığın sistem içerisinde istenilen değerde tutulması oldukça önemlidir.

Tiedja ve arkadaşlarının (1993) çalışmaları sonucunda, halojensizleştirmede sıcaklığın aktiviteyi etkilediği bulunmuştur. PCB'lerin parçalanma ürünlerini sıcaklığın etkilediği bulunmuştur. Yapılan çalışmada 12- 37°C aralığı denenmiş ve 25°C de maksimum PCB halojensizleşmesi görülmüştür.

Fogel ve arkadaşları (1986) tarafından yapılan çalışmada, dört klorlu bileşiği metan üreten bakteriler ile indirgeyebilmiştir. Aerobik koşullar altında yani metanın yokluğunda tam zıttı çalışmalar olsa da biyolojik parçalanmanın gerçekleşmediği bildirilmiştir. Klorlu alifatik bileşiklerin biyolojik ayrışmasını metanotroflar çok hızlı bir şekilde gerçekleştirmiştir. Ayrıca kültürün metanojenik koşullarda halojensizleştirme yapması için kültürün aklımasyona ihtiyacı olmamıştır. Metanotroflar, metanojenlere göre büyümesi çok kolay olmuştur. Metanotrofik bakteri, atıksu kirliliği ve akiferin klorlu bileşiklerden temizlenmesi için iyi bir aday olduğu bildirilmiştir.

Bhalerao ve Puranik (2007) yaptıkları çalışmalarda, organoklorlu pestisitler (OCP) gurubundan endosülfan toprak mikroorganizmaları tarafından degrade edilebilirliğini gözlemlemişlerdir. Endosülfan gibi klorlu birleşiklerin degradasyonu kolay değildir. Bu nedenle enzim aktiviteleri yüksek mikroorganizmalarca daha kolay parçalanırlar. Endosülfanın parçalanmasını bu nedenle mantarlarda daha kolay gerçekleştirebildiği sonucuna varılmıştır.

Rittmann ve arkadaşları (2011) çalışmalarında, nitrat ve selenatın eş zamanlı arıtımın çalışmışlardır. Elektron alıcı olarak nitrat ve nitrit bulunmaktadır. Ortamda sülfat bulunmasına rağmen giderim gerçekleşmemiştir. Bunun sebebi elektron kulesinde elektron alıcı olara oksijenden sonraki basamaklarda nitrat ve nitritin sülfattan önce bulunmasıdır.Çalışmada ortamdaki pH'nın düşmesi sistemdekinitrat ve selenat gideriminin düşmesine neden olmuştur. Sistemde 0,016 ve 0,037 mL/dk. olmak üzere iki farklı akış hızı dednenmiştir. Akış hızının artmasıyla ortamda giderilen nitrat miktarının artmasıyla doğru orantılı olara günlük giderilen nitrat akısı da artmaktadır.

Rittmann ve Lee (2002) yaptıkları çalışmada, HFMBR (Hallow- fiber membrane biofilm reactor) sistemlerinde alkalinite, pH, kalsiyum ve toplam karbonat konsantrasyonun arasındaki ilişkiyi incelemişlerdir. pH> 8.6 olduğu durumlarda ortamda nitrit birikimi

gerçekleşmiştir. Bu durumda denitrifikasyon prosesinde nitrat giderimi olumsuz etkilenmiştir. Ortamda pH'yı ayarlamak için kalsiyum karbonat kullanılmaktadır. Fakat bu nedenden dolayı Ca^{2+} ortamda çöker. Bu durum membranlarda tıkanmaya neden olabileceği gibi sistem performansının düşmesine neden olmaktadır.

Hasar (2009) yaptığı çalışmada, hidrojene dayalı membran biyofilm reaktörde denitrifikasyon çalışmıştır. Çalışmada 25mL/dk da %98 nitrat arıtımı gerçekleştirmiştir. Hidrojen basıncının 0.2 atm olduğu şartlarda hidrojen gazı akışı $1.24 \text{ g H}_2/\text{m}^2$ ve denitrifikasyon hızı $3.5 \text{ g N/m}^2\text{-gündür}$.

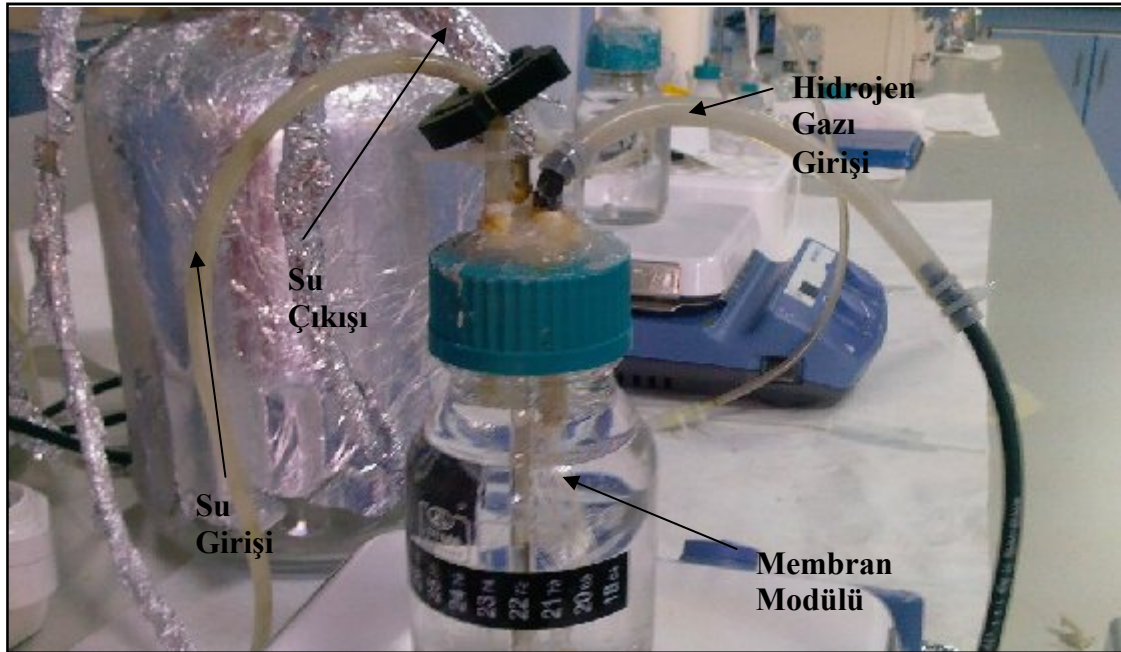
Rittman ve arkadaşları (2005) yaptıkları çalışmada, aerobik ve anoksik membran biyofilm reaktör kullanarak toplam azot giderimi çalışmışlardır. Aerobik membran oksijen destekli anoksik membran ise hidrojen desteklidir. Oksijen basıncı 2 psi'dan küçük olduğunda $\text{NH}_4^+\text{-N}$ arıtımı iyi fakat oksijen basıncını 2psi'ın üzerine çıkarıldığında sistem performansı düzensizleşmiştir. $\text{NH}_4^+\text{-N}$ arıtım verimliliği düşmüştür. Oksijen basıncının 2 psi'dan yüksek olduğu durumda nitrat ve nitrit arıtımı düşmüştür.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Reaktör Kurulumu ve Reaktör İşletim Şartları

Yapılan çalışmaların büyük bir kısmında, Türkiye ve Dünya’da uzun bir süre yaygın olarak endosülfan sınırlandırılmadan kullanıldığından, yer altı suyuna karıştığı belirlenmiştir. Diğer yandan zirai aktiviteler sonucunda nitrat da yoğun bir şekilde yer altı suyuna karışmaktadır. İçme suyu temininde yer altı suyundan yararlanıldığı durumlarda bu kirleticilerin arıtımı gerekmektedir.

Bu araştırmada, hidrojene dayalı membran biyofilm vasıtasıyla elektron verici kaynağı olarak hidrojen gazını kullanan mikroorganizmaların denitrifikasyon kapasitesi değerlendirilmiştir. Hidrojene dayalı membran biyofilm reaktörler, iz düzeyde kirleticilerin arıtımında son zamanlarda sıklıkla tercih edilen bir prosestir. Dolayısıyla çalışmanın ilerleyen aşamalarında hidrojene dayalı membran biyofilm reaktöründe endosülfan giderimi araştırılmış. Hidrojene dayalı membran biyofilm reaktörlerde hidrojen, mikroorganizmalar için inorganik bir elektron kaynağı olarak kullanılır. Bu reaktörlere karışık kültür aşılandığında, karışımdaki baskın mikroorganizma türü, hidrojeni elektron kaynağı olarak kullanan ototrofik mikroorganizmaların popülasyonu zamanla artmıştır. Hidrojen inorganik elektron verici olmasından dolayı, reaktörün çıkış suyu elektron kaynağından kaynaklanan organik bir kirlilik içermeyecektir.



Fotoğraf 3.1. Hidrojene Dayalı Membran Biyofilm Reaktörünün Görünümü

Çalışmada kullanılacak hidrojene dayalı membran biyofilm reaktörü sürekli akışla çalıştırılacaktır. Kullanılacak reaktör cam malzemeden yapılmıştır ve hacmi 300 ml olarak seçilmiştir. Reaktörün kapağı ise plastik malzemeden yapılmıştır. Bu plastik kapak üstünde, membrana hidrojen gazı, reaktöre su girişi ve arıtılmış su çıkışı sağlayan toplam 3 hat mevcuttur. Çalışmada kullanılan hidrojene dayalı membran biyofilm reaktörü ile membran modülü Fotoğraf 3.1’de görülmektedir.

Reaktörde kullanılan membran modülünün iki etkin işlevi bulunmaktadır. Birincisi, membran modülü mikroorganizmalar için tutunma yüzeyi oluşturmaktadır. Diğer işlevi ise, sudaki düşük çözünürlüğüne rağmen ($\sim 1.2 \text{ mg H}_2/\text{L}$) hidrojen gazının etkin bir elektron verici olarak kullanılmasını sağlamaktır. Bu çalışmada kullanılan membran modülü laboratuvar ortamında dizayn edilmiştir. Laboratuvar koşullarında hazırlanan MBfR modülleri için iplikli hidrofobik gaz transfer membran (Zena Membran) kullanılmıştır. Kullanılan membran modülünün özellikleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Kullanılan Membran Modülü Özellikleri

Özellikler	Birim	Değer
İplik sayısı	adet	40
İpliğin aktif uzunluğu	cm	10
Gözenek Boyutu	μm	0.1
Fiberin Dış Çapı	μm	310
Reaktör Hacmi	ml	300

Reaktöre verilecek besleme çözeltisi sentetik olarak hazırlanmıştır. Hazırlanan bu sentetik su, yer altı suyuna benzer özellikler taşımaktadır. Sentetik yer altı suyu günlük olarak hazırlanmıştır. Besleme çözeltisinden azot gazı geçirilmiş ve ortamdaki oksijen giderilmiştir. Böylece oksijenin sistem performansını etkilemesi engellenmiştir. Oksijenin nitrat indirgenmesine inhibisyon etkisinden dolayı besleme çözeltisinin ÇO (çözünmüş oksijen) konsantrasyonu takip edilerek besleme çözeltisinin ÇO değerinin 0.1-0.3 mg/L’den daha düşük bir değerde kalması sağlanmıştır.

Her biyolojik arıtmada olduğu gibi bu çalışmada da mikroorganizma metabolizmasının faaliyeti çok önemlidir. Bu nedenle mikroorganizmaların yaşaması için uygun koşullar

oluşturulacaktır. Mikroorganizmalar yaşamsal faaliyetlerini gerçekleştirebilmek için uygun sıcaklık şartlarına ihtiyaç duymaktadır. Yapılan çalışmalarda 25 °C’de maksimum PCB halojensizleşmesine (Tiedja ve ark.,1993) ve hidrojene dayalı membran biyofilm reaktörlerinde 25-35 °C sıcaklık aralığında iyi denitrifikasyon sonuçları elde edildiği için (Yang ve ark. 2008), bu çalışmada reaktör sıcaklığı 30 °C’de sabit tutulmuştur. Karıştırma ve sıcaklık ayarları için manyetik karıştırıcılar kullanılmıştır. Ayrıca reaktör sıcaklığı, reaktöre yapıştırılmış hassas bir termometre ile izlenmiştir. Elektron verici olarak sisteme hidrojen gazı verilmiştir. Çalışma koşullarında hidrojen gazı çıkış basıncı 2 psi olarak başlatılmıştır. 2 psi gibi küçük bir basınç değerini ayarlamadaki zorluk problemini elemine etmek için, küçük basınç değerlerine ayarlanabilen çok hassas bir çift kademeli hidrojen regülatörü kullanılmıştır. Çünkü bu tip regülatörler de ayarlanan basınç değeri sabit kalarak akışta süreklilik sağlanmaktadır. Bu çalışmada, bu hassasiyeti sağlamak için, Gentac çift kademeli hidrojen regülatörü kullanılmıştır.

Çalışmanın ilk aşamasını, denitrifikasyon süresi için optimum HRT (Hidraulic Retention Time) koşulları oluşturulmuştur. Farklı hidrolik bekleme sürelerinde nitrat giderme çalışmaları yapılmıştır. Denitrifikasyon kapasitesine bağlı olarak denitrifikasyon için optimum HRT=1 saat olarak belirlenmiştir. İkinci etapta ise farklı nitrat konsantrasyonları denemiş ve NO₃-N konsantrasyonu 10mg/L olarak seçilmiştir. Seçilen HRT’ye ve nitrat konsantrasyonuna bağlı olarak sisteme farklı konsantrasyonlarda endosülfan verilmiştir. Çalışmanın yürütüldüğü prosesin şematik konfigürasyonu Şekil 3.1 de verildiği gibidir.

Sisteme nitrat ve endosülfan çözeltilerinin yüklenmesi için peristaltik pompa kullanılmıştır. Hidrolik bekleme süresinin gerektirdiği akış bu pompadan ayarlanmıştır. Bu hesapların yapılmasında kullanılan eşitlik (3.1) aşağıda sunulmuştur.

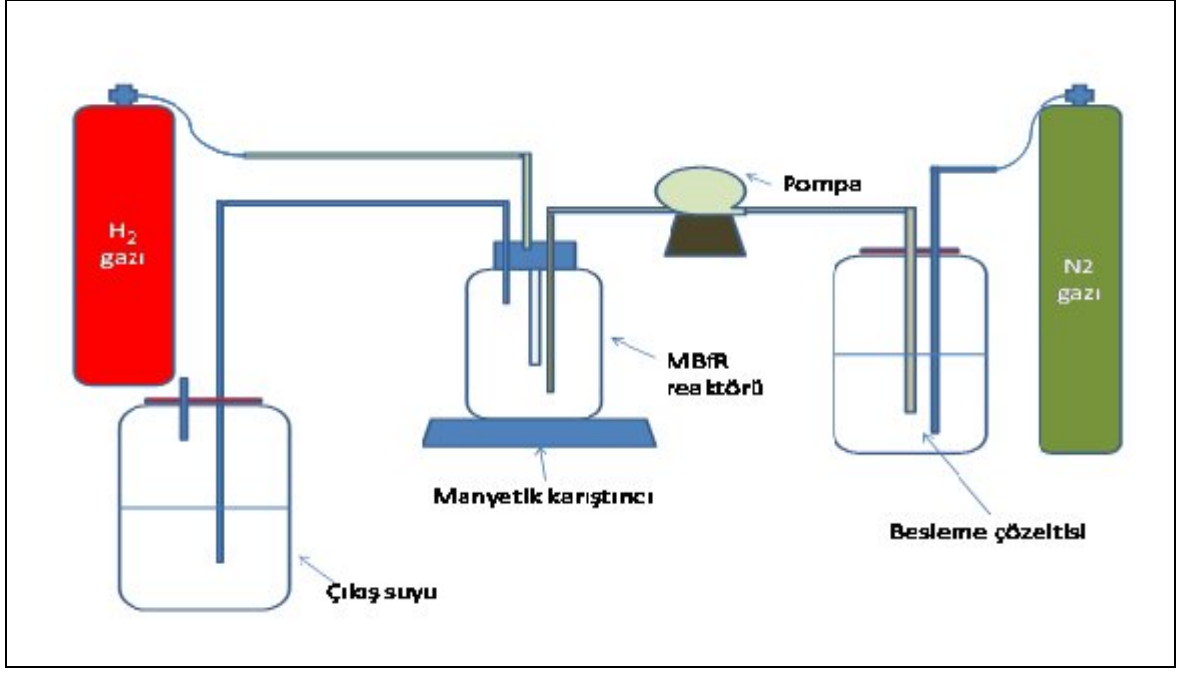
$$\theta = \frac{V}{Q} \quad (3.1)$$

Eşitlik 3.1’de ;

θ = hidrolik bekleme süresi, sa

V = reaktör hacmi, mL

Q = akış debisi, mL/sa



Şekil 3.1. MBfR Konfigürasyonu

3.2. Sistemde Kullanılan Sentetik Besleme Suyu Bileşimi

Çalışmada kullanılan sentetik besleme suyu; mikroorganizmaların büyümesi için gerekli makro ve mikro nütrientleri içermektedir. Sentetik besleme suyu oluşturmak için kullanılan temel iz elementler ve konsantrasyonları Çizelge 3.2 ve 3.3’de sunulmuştur. Hazırlanan iz element çözeltisinden 1ml alınarak sentetik besleme suyuna eklenmiştir. Sisteme ilavesi yapılan nitrat ve endosülfan miktarı da besleme suyuna ilave edilmiştir.

Çizelge 3.2. İz Element Stok Çözelti Bileşimi

Kimyasal Maddeler	Miktarlar
ZnSO ₄ .7H ₂ O	100 mg/L
MnCl ₂ .4H ₂ O	30 mg/L
H ₃ BO ₃	300 mg/L
CuCl ₂ .2H ₂ O	10 mg/L
Na ₂ SeO ₃	30 mg/L
NiCl ₂ .6H ₂ O	10 mg/L
CoCl ₂ .6H ₂ O	200 mg/L

Çizelge 3.3. Sentetik Besleme Suyu Bileşimi

Kimyasal Maddeler	Miktarlar
NaHCO ₃	252 mg/L
KH ₂ PO ₄	33 mg/L
MgSO ₄ .7H ₂ O	50 mg/L
İz element stok çözeltisi	1ml

3.3. Kullanılan Endosülfan Çözeltisi

Çalışmada kullanılan endosülfan ($\alpha+\beta$) stok çözeltisi aseton ile çözülerek hazırlanmış ve buzdolabında karanlıkta ve +4°C’de saklanmıştır.

3.4. Mikroorganizma Aşılama

Kayseri Atık Su Arıtma Tesisinin çürütücüler ile Şanlıurfa Bardenpho prosesinden alınan çamur numuneleri karıştırılarak süpernatant kısımdan reaktöre aşılama yapılmıştır.

3.5. Çalışmanın Deneysel Planı

Hidrojene dayalı membran biyofilm reaktörünün proses olarak kullanıldığı bu çalışma üç farklı etaptan oluşmaktadır. Sistemin hazırlık aşamasında, karışık kültür mikroorganizmaların membran yüzeyine tutunması ve mikroorganizmaların nitrata olan adaptasyonu sağlanmış ve proses için uygun HRT (Hydrolic Retention Time) belirlenmiştir. Hidrojene dayalı membran biyofilm reaktörlerinde mikroorganizmanın membran yüzeyine tutunma süresi 48 saatte gerçekleşmiştir. Daha sonra bir haftalık bir zaman diliminde mikroorganizmaların nitrata adaptasyonu sağlanmıştır. Bu aşamada sistem kesikli olarak çalıştırılmıştır. Böylece mikroorganizmaların membran yüzeyine daha iyi tutunması sağlanmıştır.

Biyofilm oluşumu sağlandıktan sonra sistem sürekli işleme alınmıştır. Çalışmanın yürütüldüğü H₂-MBfR sistemi Şekil 3.1’de şematize edilmiştir. Kesikli işletim süresince elektron verici olarak kullanılan hidrojen gazının sistemde ki basıncı 2 psi’dir. İşletim sürekli hale getirildiğinde de başlangıç hidrojen gazı basıncı yine 2 psi olarak başlatılmıştır. Fakat daha sonra istenen verim elde edilememesi üzerine Hidrojen gazı için kısa bir süre optimizasyon yapıldı. Ve daha sonra sistem için uygun hidrojen gazı basıncı ilk etapta 5 psi olarak seçilmiştir. Çalışmada, beş farklı HRT denenmiş ve çalışmalar sonucu HRT=1 saat olarak belirlenmiştir.

Sistemde ikinci etapta HRT= 1saatte farklı nitrat konsantrasyonun sistem performansı değerlendirilmiştir. Üçüncü etapta ise, sisteme endosülfanın etkisi incelenmiştir. Çalışmanın özeti niteliğini taşıyan çalışma planı aşağıda Çizelge 3.5’de verildiği gibidir.

Çizelge 3.5. Deneysel Plan Çizelgesi

Çalışılan Hidrolik Bekleme Süreleri					Nitrat Konsantrasyonu Çalışmaları			Endosulfan Konsantrasyonları			MBfR İşletme Parametreleri
HRT=12 sa	HRT=6sa	HRT=3sa	HRT=1sa	HRT=1/2sa	2,25 mg/L	5 mg/L	10 mg/L	0,1 ng/L	1 ng/L	10 ng/L	
30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	Sıcaklık(°C)
2-4-5	5	5	5	5	5	5-6	6	6	6	6	H ₂ Basıncı(psi)
7-7.20	7-7.20	7-7.20	7-7.20	7-7.20	7-7.20	7-7.20	7-7.20	7-7.20	7-7.20	7-7.20	Giriş pH
2,25	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25	5	10	10	10	10	NO ₃ -N (mg/L)
0,2-0,8	0,2-0,8	0,2-0,8	0,2-0,8	0,2-0,8	0,2-0,8	0,2-0,8	0,2-0,8	0,2-0,8	0,2-0,8	0,2-0,8	Çözülmüş Oksijen(mg/L)
-	-	-	-	-	-	-	-	0,1	1	10	Endosülfan(ng/L)

3.6. Analitik Metotlar

3.6.1 pH -İletkenlik-Sıcaklık Ölçümü

Reaktör ortamının pH, iletkenlik ve sıcaklık değerleri, Thermo Orion Star ve Star Plus Meter cihazı ile ölçülmüştür.

3.6.2 Çözünmüş Oksijen Tayini

Sistemdeki çözünmüş oksijen konsantrasyonu, Thermo Orion Star cihazı ile ölçülmüştür. Çözünmüş oksijen besleme çözeltisinde takip edilmiştir. Besleme tankına azot verilerek, çözünmüş oksijen elemine edilmeye çalışılmıştır.

3.6.3 Pestisitler İçin Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon

Gaz kromatografisinde pestisitleri analiz etmek için, öncelikli olarak yapılacak işlem reaktör ortamından alınacak numuneden pestisitlerin ekstraksiyonudur. Bu amaçla kullanılan ekstraksiyon yöntemleri sıvı-sıvı ve katı- sıvı ekstraksiyon metotlarıdır Bu çalışmada sıvı- sıvı ekstraksiyon metoduyla çalışılmıştır.



Fotoğraf 3.2. Ekstraksiyon metodunda kullanılacak rotary evaporatör

3.6.3.1. Sıvı- Sıvı Ekstraksiyon;

Çalışmada uygulanan sıvı-sıvı ekstraksiyon metotuna göre 250 ml su numunesi ayırma hunisinin içerisine konularak üzerine 50 ml siklohekzan ilave edilip 10 dk süresince çalkalanmıştır. Karışım faz ayrımının olması için 30 dk bekletilip ayrılan solvent faz alınarak rotary evaporatörde 40 °C sıcaklık ve 230 mbar vakum altında 5 ml'ye konsantre edilmiştir. Sonra tekrar evaporatör ve azot gazı kullanılarak son hacmi 1ml'ye konsantre edilip, 1 µL ekstrakt gaz kromatografisine enjekte edilir.

3.6.4. GC ile Pestisit Analizi

Endosulfan analizleri gaz kromatografisinde gerçekleştirilmiştir. Shimadzu Marka, GC–2010 Model Gaz Kromatografisi kullanılmıştır. Pestisitlerin kromatografik ayırma işlemi silika kapiler kolon (supelco) (30m x 0.32mm i.d) 0.25 µm kalınlıktaki kolonda splitless olarak yapılmıştır. Pestisit analizlerinde Ni (63) elektron yakalama dedektörü kullanılmıştır. Numunelerin analizi ekstraksiyon sonrası yapılmıştır. GC’de sıvı enjeksiyon kullanılmıştır.

Çalışılan gaz kromatografi şartları şöyledir; injektör sıcaklığı 240 °C, dedektör sıcaklığı 260 °C’dir. Başlangıçtaki fırın sıcaklığı 60°C olup, 40°C/dk oranında 180°C’ye arttırılmış ve bu sıcaklıkta 2 dakika bekltilmiştir. Daha sonra 5 °C/dk oranında 280’ye çıkarılmıştır. TRB-5MS kolonda splitless çalışılmış, toplam basınç 200 pascal ve kolon akışı 1.21 ml/dk dır .



Fotoğraf 3.3. Shimadzu Marka, GC–2010 Model Gaz Kromatografisi

3.6.5. Nitrat ve Nitrit Tayini

Nitrat ve nitrit analizleri için; Dionex marka ICS-1000 model İyon Kromatografi Cihazı ve cihaza bağlı bilgisayar kontrol birim ünitesi ve yazıcı, Dionex marka AS40 model Automated Sampler, AS9-HC 4x250mm kolon, azot tüpü, çözücü şişeleri kullanılmıştır. Cihazda su ve atık suda flor, klor, nitrit, brom, nitrat, fosfat ve sülfat gibi iyonların analizi yapılabilmektedir.



Fotoğraf 3.4. Dionex marka ICS-3000 model İyon Kromatografi Cihazı

3.6.5.1. Numune alma ve hazırlama;

Numunelerin İyon kromatografisinde analizinden önce standart çözeltiler ile cihaz kalibrasyonu yapılır. İyonların alıkonma zamanları standart çözeltilerinin alıkonma zamanları ile karşılaştırma yapılarak iyonların tespiti yapılır.

İyon kromatografi cihazının kalibrasyonunda, içerisinde değişik konsantrasyonlarda karışık olarak anyon bulunan standart çözelti kullanılacaktır. Analizi yapılacak olan su numunesi bazı ön işlemlerden geçirilmelidir. Numune reaktörden alındıktan sonra, membran filtreden (göz açıklığı 0,45 μm) süzülmalıdır. Bunun nedeni anyonların partikül madde üzerinde adsorpsiyonu veya bakteriyel gelişme nedeniyle anyonların dönüşümünü önlemektir.

Numune, analize kadar 4°C - 6°C de derin dondurucuda saklanması gerekmektedir. Nitrit tayini yapılacaksa numune kabı tamamen doldurulur. Analizler, derişimde değişme olmaması için, numune alındıktan sonra mümkün olan en kısa sürede yapılmalıdır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Reaktörün İşletmeye Alma Dönemi

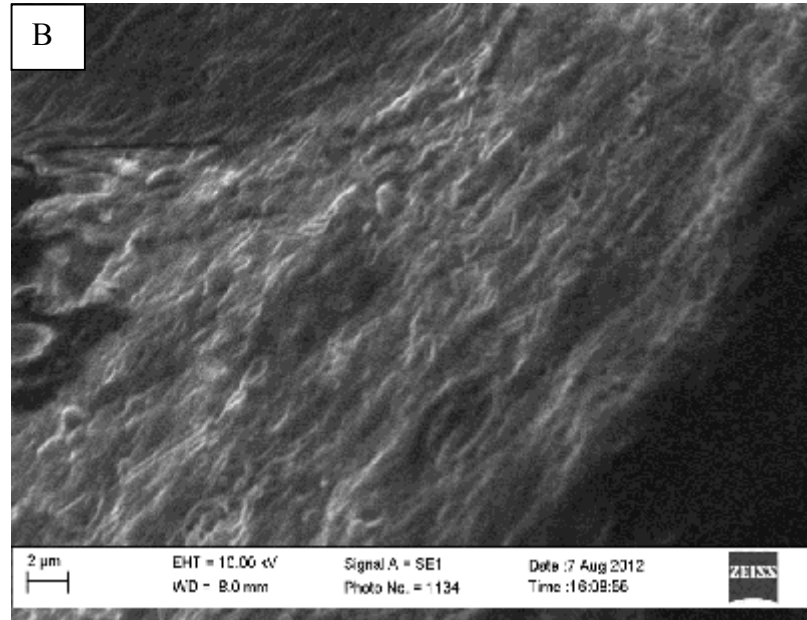
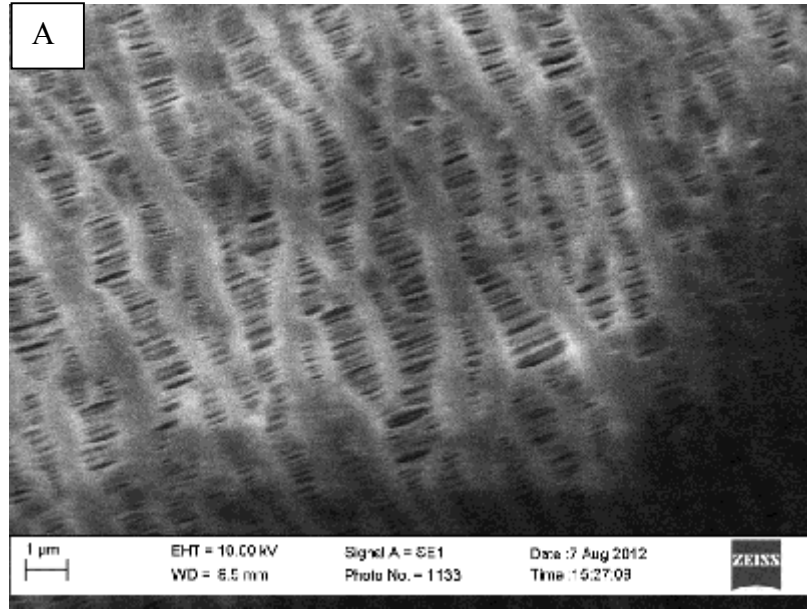
Hidrojene dayalı membran biyofilm reaktör işletime alınırken aşısı olarak Gaziantep Atıksu Arıtma tesisinin anaerobik ünitesinden ve Şanlı Urfa bardenbo prosesinden alınan çamur kullanılmıştır. Reaktöre aşılama karıştırılan çamurun süpernatant kısmından yapılmıştır. Reaktör içerisine 100 ml süpernatant kısımdan konulup üzeri besleme çözeltisi ile tamamlanmıştır.



Fotoğraf 4.1. A) Aşılama Öncesi Sistemin Görünümü B) Membran Yüzeyine Mikroorganizma Tutunduktan Sonra Sistemin Görünümü

Mikroorganizmaların membran fiberlerine tutunmasının sağlanması için, aşılama sonrası 48 saat beklendi. İşletimin bu aşamasında sisteme verilen hidrojen gazı basıncı <2 psi olarak verilmiştir. Tutunma iki gün sonra gerçekleşmiş olup, sistem sürekli olarak işletilmeye alındı. Fotoğraf 4.1’de görüldüğü gibi aşılama öncesi, aşılama esnasında ve son olarak ta membrana mikroorganizmaların tutunmuş şekilleri görülmektedir.

Membran biyofilm reaktöründe kullanılan gaz difüze membranın, biyofilm oluşmadan önce ve biyofilm oluşumundan sonra SEM ile görünümü alınarak aşağıda Fotoğraf 4.2’de sunulmuştur.



Fotoğraf 4.2. (A) Membranın SEM ile Görünümü (B) Membranda Oluşan Biyofimin SEM ile Görünümü

Membran yüzeyinde biyofilm oluşumu gözlemlendikten sonra sistem aşağıdaki şartlarda işletilmiştir. Bu şartlar:

1. Uygun hidrolik bekleme süresinin seçilmesi amacıyla farklı HRT süreleri
2. Arıtılabilir optimum nitrat konsantrasyonunun belirlenmesi için farklı giriş nitrat konsantrasyonları
3. Endosülfanın denitrifikasyona etkisini belirlemek için farklı endosulfan konsantrasyonları

4.1.1 Hidrolik Bekleme Süresinin Belirlenmesi

Çalışmanın yürütüleceği hidrolik bekleme süresinin tespiti için MBfR Reaktörü HRT 12 saat, hidrojen basıncı 2 psi, giriş pH 7-7,2, giriş $\text{NO}_3\text{-N}$ konsantrasyonu 2,25 mg/L ve çözünmüş oksijen konsantrasyonu 0,2-0,8 mg/L başlangıç şartlarında işletilmiştir. Bu çizelge 3.5 te verilen tüm sistem parametreleri ayarlanmasına rağmen sistemden beklenen denitrikasyon verimi gözlenememiştir. Denitrikasyon verim artışını beklenen düzeye çıkarmak için, sistem üzerinde inceleme yapılmış ve sonuçta reaktörde giriş ve çıkış hatlarının birbirine çok yakın olduğu tespit edilmiştir. Bu durum, reaktörde gerçekleşmesi istenen hidrolik bekleme süresinin, olması gereken HRT değerinden daha az olmasına neden olmuştur. Dolayısıyla reaktörün giriş-çıkış yapılarının birbirine yakın olması yeterli denitrifikasyonun gerçekleşmesini engellemiştir. Bu sorunu gidermek için besleme akımı reaktörün dibinden verilecek şekilde ayarlama yapılmıştır. Çıkış akımı ise reaktördeki sıvı seviyesinin hemen altından olacak şekilde gerekli ayarlamalar yapılmıştır. Böylece giriş ve çıkış borularının uçları arasına maksimum mesafe oluşturulmuştur. Yine yüksek denitrikasyon elde edilmesi için membran yüzeyinde homojen biyofilm oluşması gerekmektedir. Bunu sağlamak için membran lif demeti biraz gevşetilerek sıvının membran fiberleri arasına girişi sağlanmış membran yüzeyinde biyofilm oluşu sağlanmıştır. Yapılan bu iyileştirme çalışmaları yeterli denitrikasyon oranı vermemiştir.

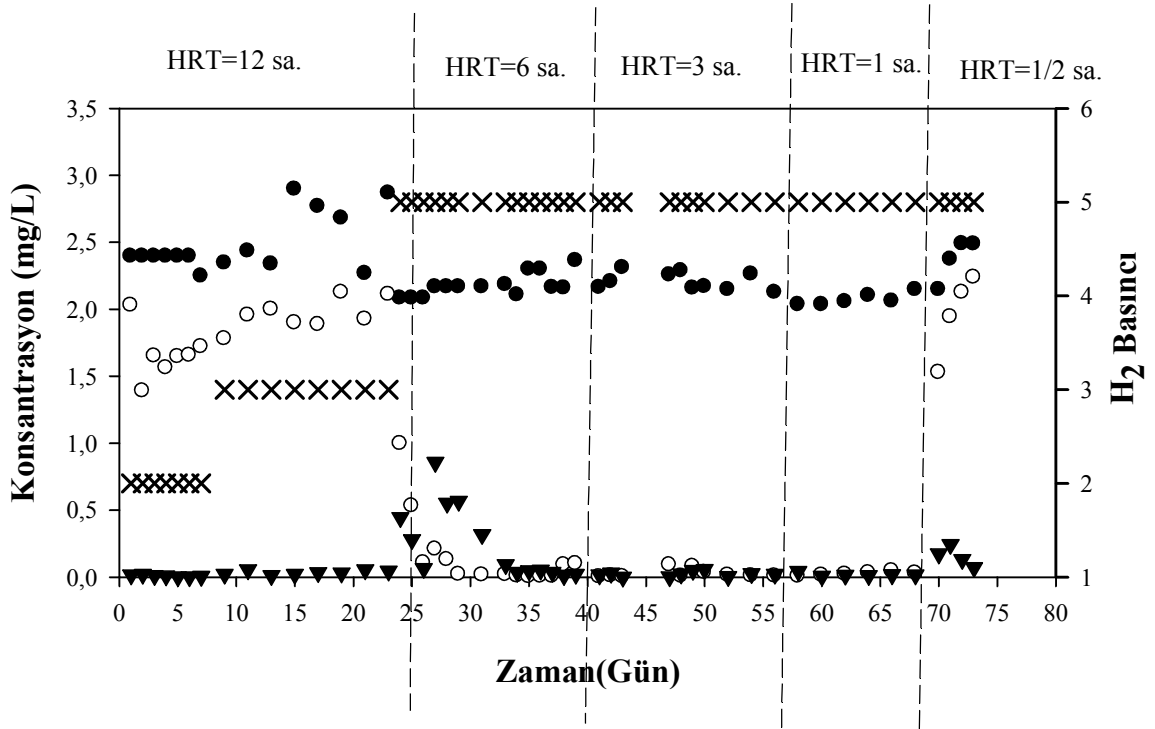
Denitrikasyon verimini etkileyen parametrelerden biri olan elektron vericinin yeter düzeyde olması gerekmektedir. Yapılan literatür incelemesinde, hidrojen basıncının 2-3 psi olması denitrifikasyon için yeterli olduğu belirtilmiştir. Hasar ve ark., 2009 tarafından yapılan bir çalışmada da gaz geçiren membran kullanılarak denitrifikasyon araştırması yapılmıştır. Bu araştırmada 25 dakika hidrolik bekleme süresi ve 2,94 psi hidrojen basıncı altında yürütülen denitrifikasyon prosesinde nitrat giderim verimi %98 olarak elde edilmiştir (Hasar ve ark.,2009). Benzer şekilde MBfR ile yapılan denitrikasyon çalışmaları incelendiğinde genel olarak sistemin hidrolik bekleme süresi 12 saat ve hidrojen basıncı 2-3 psi olduğu şartlarda %98 nitrat gideriminin elde edileceği ifade edilmektedir.

Yapılan ilk HRT denemelerinde hidrojen gazı basıncı 2 psi olarak seçildiğinden, bu basıncın nitrat giderimi için yeterli olmadığı sonucuna varılmıştır. Literatür çalışmaları ışığında prosesin elektron verici kaynağı olan hidrojen gazının basıncı 3 psi'ye çıkartılmıştır.

Yapılan bu iyileştirme çalışmaları arzu edilen denitrikasyon oranını sağlamamış ve bu sebeple hidrojen gazı basıncı 5 psi'ye yükseltilmiştir. HRT ise 12 saatten 6 saate

indirilmiştir. Bu çalışma sonucunda sistem denitrikasyon veriminde artış gözlenmiştir. Bu çalışmalar sonucunda, denitrikasyonun yeterli düzeyde elde edilmemesinin en önemli sebebi yeterli elektron verici kaynağının biyofilme aktarılamaması olarak değerlendirilmiştir. Biyofilme yeterli elektron vericinin aktarılması ile sistem performansı artmış olup üçüncü günden sonra %95-98 verim değerlerine ulaşmıştır.

Bu çalışmada zamana bağlı olarak farklı hidrolik bekleme zamanlarında elde edilen nitrat giderim ornları aşağıda Şekil 4.1’de verilmiştir.



Şekil 4.1. Farklı Hidrolik Bekleme Zamanlarında Sistemin Nitrat Arıtımı

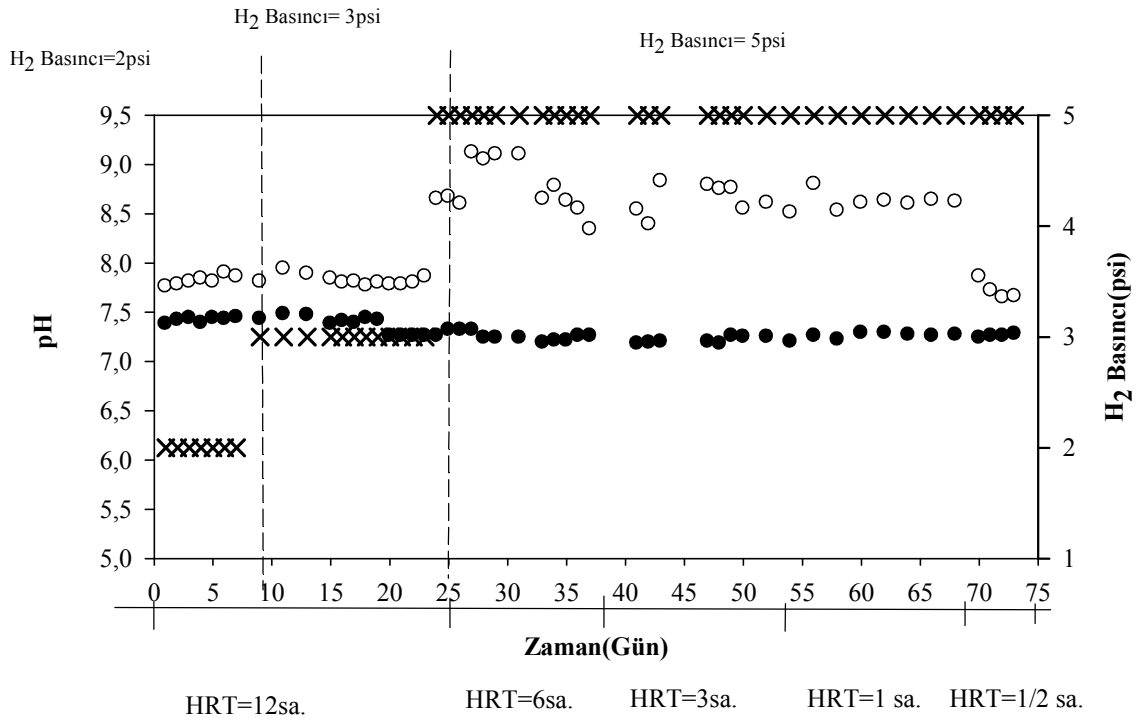
(●: Giriş NO₃-N, ○: Çıkış NO₃-N, ▼: Çıkış NO₂-N, x: H₂ Basıncı)

Şekil 4.1’den görüleceği gibi MBfR sistemi, 68 gün boyunca sürekli olarak çalıştırılmıştır. Sistem, bu çalışma periyodunun ilk 7 gününde başlangıç şartlarında (HRT:12 saat, H₂:2 psi, pH:7-7,2, NO₃-N:2,25 mg/L ve ÇO: 0,2-0,8 mg/L) çalıştırılmıştır. Yetersiz nitrat giderim oranından dolayı 9. günden itibaren sadece H₂ basıncı 3 psi’ye yükseltilmiştir. Sistem bu basınç değerinde 22. güne kadar işletilmesine rağmen nitrat gideriminde önemli bir değişiklik elde edilememiştir. Bu sebeple 23. günden itibaren hidrojen basıncı 5 psi’ye yükseltilmiştir. Hidrojen basıncının artırılması sonucunda 23. günden itibaren denitrifikasyon veriminde artış gözlenmiştir. Bu çalışma sonuçları, elektron vericinin

miktarı ilk 22 gün boyunca mikroorganizmaların yüksek nitrat giderimi için yeterli olmadığını göstermektedir. Bu durum, membran gözenekleri biyofilm dolayısıyla tıkanabildiğinden, düşük hidrojen basıncı tıkanan membran gözeneklerini açamadığından biyofilme yeterli elektron verici aktarılamadığı şeklinde açıklanabilir.

Optimum hidrolik bekleme süresinin belirlenmesi çalışmasında hidrolik bekleme süresi 12, 6, 3, 1 ve 1/2 saat olarak denenmiştir. Hidrolik bekleme süresinin 1/2 saat olduğu çalışma dört gün devam etmiş. Sisteme yapılan günlük besleme miktarının artmasıyla ikinci günden itibaren nitrat giderim verimi çok fazla düşmüştür. Yüksek nitrat yüklemesi mikroorganizmada toksik etki gösterdiğinden dördüncü günün sonunda HRT 1/2 saat çalışması sonlandırılmıştır.

Bu çalışma periyodu boyunca sistemde gözlenen pH değişimleri aşağıda Şekil 4,2’de verilmiştir.



Şekil 4.2. Sistemin Hidrolik Bekleme Süresine ve Hidrojen Basıncına Göre pH Değişimi
(●: Giriş pH, ○: Çıkış pH, ×: H₂ Basıncı)

Hidroliz, hücre enzimlerince gerçekleştirilen oldukça yavaş bir süreç olup bu safhanın hızını etkileyen en önemli faktörler pH ve sıcaklıktır. Bu iki parametrenin kontrol altında olması gerekmektedir. Özellikle pH değişiminin takibi dikkatli bir şekilde yapılmalıdır. Hidrojenotrofik denitrifikasyon işleminde optimum pH değeri 7,6-8,6 olarak tespit edilmiştir (Rezania ve ark.,2005; Rittmann ve ark.,2003; Lu ve ark.,2008; Ghafari ve ark.,

2009). Bir çok araştırmada pH 7.2-7.6 aralığındadır. Bu değerin aşağısında sistemde nitrit birikimi gerçekleşmekte ve bu da inhibisyon etkisi yapmaktadır. Ayrıca pH değerini 8,6'nın üzerine çıkması özellikle nitrat giderim oranını düşürmekte ve yine nitrit birikimine neden olmakta (Kurt ve ark.,1987; Rittmann ve ark.,2003; B.Rezania ve ark.,2005).

Mikroorganizmaların metabolizması ile ilgili faaliyetlerin tümü kimyasal reaksiyonlarla gerçekleşmektedir. Kimyasal tepkimeler gibi, mikroorganizmaların meydana getirdiği tepkimeler de sıcaklığa bağlıdır. Denitrifikasyon için optimum sıcaklık 25- 30 °C dir. Fakat ekstrem şartlarda, sıcaklığın 2-50 °C olduğu durumlarda da denitrifikasyon gerçekleşebilmektedir (Brady ve ark.,2002). Yapılan çalışmada reaktör sıcaklığı 30 °C civarlarında ve sıcaklık, manyetik karıştırıcının ısıtıcı ayarı vasıtasıyla sabit tutulmuştur. Bu sebeple hidroli bekleme zamanının belirlenmesi için yürütülen çalışmalarda giriş pH değeri 7,2 ve giriş akımının sıcaklığı ise 30 °C olarak belirlenmiştir.

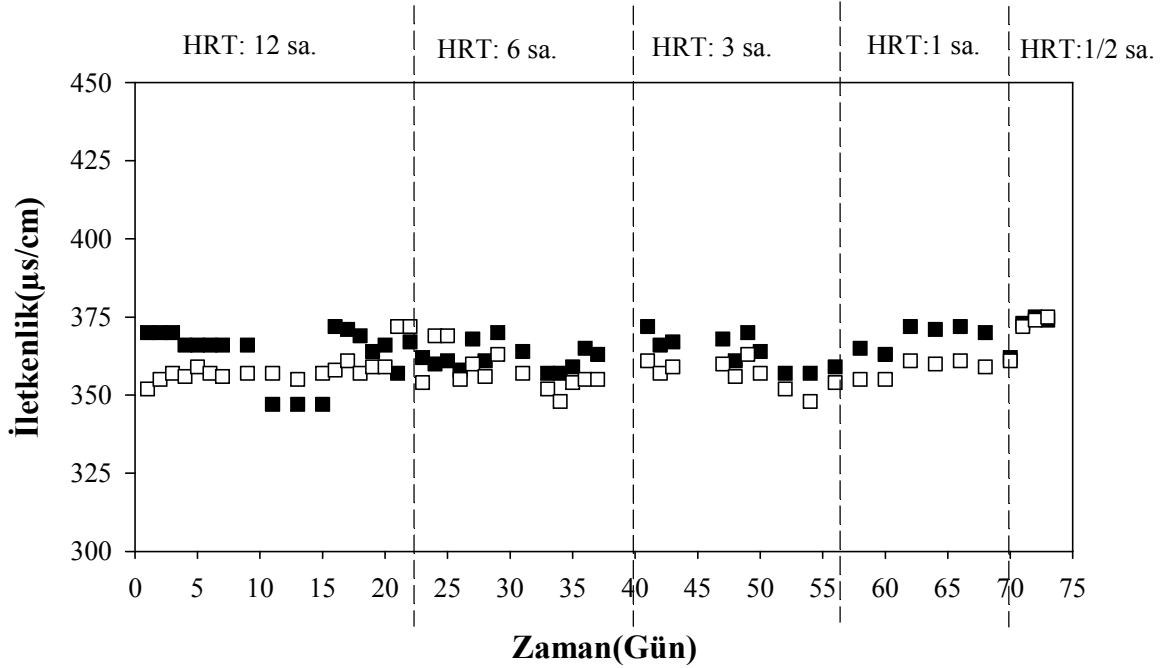
Hydrogenotrophic denitrifikasyon sonrasında (4.1) denklemi gereği, pH değerinde artış gerçekleşmesi gerekmektedir.



Şekil 4.2 incelendiğinde, ilk 22 gün reaktör giriş-çıkış akımlarının pH değerlerinin hemen hemen sabit kaldığı gözlenmiştir. Hidrojen basıncının 5 psi'ye çıkarıldığı 23. günden itibaren reaktörün çıkış akımının pH değerleri aniden yükselmiş ve çalışma periyodunun geri kalan kısmında 8,5-9,0 arasında bir değişim göstermiştir. Yukarda da açıklandığı şekilde, denitrifikasyon reaksiyonu gereği iyonundan dolayı ortamın pH'sı artarak daha alkali bir ortam oluşmuştur. Bu pH değişimi, denitrifikasyon performansının arttığını desteklemektedir.

Şekil 4.2'den çıkış akımının pH'sının, hidrolik bekleme zamanı 1/ 2 saate ayarlandıktan hemen sonra ilk birkaç saat içinde hemen düştüğü ve çalışma periyodu sonuna kadar herhangi bir değişiklik göstermediği görülmektedir. Denitrifikasyon ve pH arasındaki ilişkiden dolayı, denitrifikasyon kapasitesi arttıkça sistemde üretilecek alkalinite miktarının da artması beklenmektedir. Hidrolik bekleme süresinin azaltılması sonucu sisteme yapılan nitrat yüklemesi artmaktadır. Yüksek denitrikasyon oranına sahip sistemlerde yüksek nitrat beslemesine bağlı olarak ortam pH'sının artması beklenir. Ancak hidrolik bekleme süresinin 1/ 2 saat olduğu çalışmada sisteme yapılan yüksek nitrat yüklemesi mikroorganizmaların performansını artırmamış ve sistem için sınırlayıcı bir etki oluşturmuştur. Yapılan HRT

alışmaları sonucunda MBfR sistemi için en uygun hidrolik bekleme süresinin 1 saat olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.3. Sistemde Giriş- Çıkış İletkenlik Değişimi

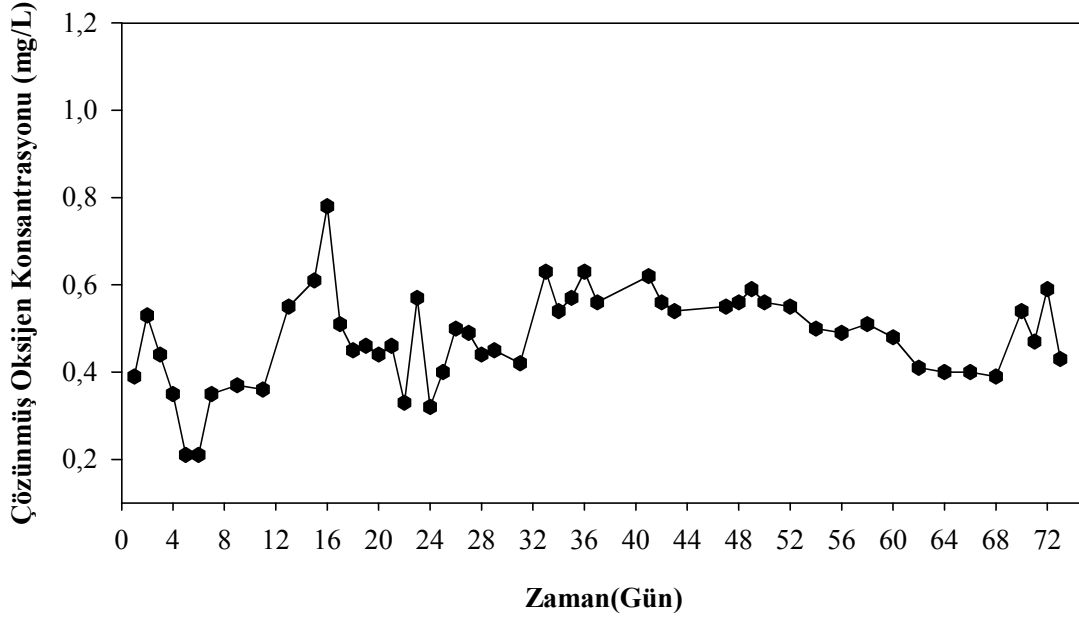
(■:Giriş İletkenlik, □: Çıkış İletkenlik)

İletkenlik, bir su numunesinin elektriği iletme kabiliyetinin sayısal bir ifadesidir. Bünyesinde iyon bulunduran su bir iletkendir. İletkenlik, sudaki iyonların toplam ve bağlı konsantrasyonlarına, hareketliliğine ve ölüm sıcaklığına bağlıdır. Çalışmada sistem içerisinde gerçekleşen biyokimyasal reaksiyonlar sonucu oluşan iletkenlik değişimi Şekil 4.3'te gösterildiği gibidir.

Şekil 4.3'n incelenmesinden görüleceği gibi nitrat giderimine paralel bir durum sergilediği ifade edilebilir. İletkenlik değeri tüm çalışma periyodu boyunca önemli bir değişiklik göstermemesine rağmen özellikle 23. günden itibaren çıkış akımının iletkenlik değeri giriş akımının iletkenlik değerinin altında kalmıştır.

Bakterilerin bir çoğu anaerobik şartlarda oksijen yerine nitrattaki oksijeni kullanmakta ve aynı zamanda nitrat arıtımını gerçekleştirmektedir. Nitratin bu şartlar altında indirgenmesine denitrifikasyon denmektedir. Eğer ortamda oksijen mevcut ise mikroorganizmalar, nitrat oksijeni yerine normal oksijeni tercih ederler. Bu durum ortamda denitrifikasyonun tam anlamıyla gerçekleşmesini engellemektedir. Bu nedenle denitrifikasyonun gerçekleştiği sistemlerde çözünmüş oksijen denitrifikasyonu olumsuz

etkilemektedir. Yapılan çalışmada, besleme tankında sürekli olarak çözünmüş oksijen konsantrasyonu takibi ve kontrolü yapılmıştır. Elde edilen veriler aşağıda Şekil 4.4’ de verilmiştir.



Şekil 4.4. Besleme Tankındaki Çözünmüş Oksijen Değişimi

(●: Çözünmüş Oksijen Konsantrasyonu)

Şekil 4.4 incelendiğinde çözünmüş oksijenin sürekli bir değişim gösterdiği görülmektedir. Giriş akımının sağlandığı beslenme tankı dışardan oksijen girişinin engellenmesi için tamamen kapatılmış ve aynı zamanda besleme tankının dibinden azot gazı verilerek ortamdaki oksijen süpürülmeye çalışılmıştır. Ancak yukardaki grafiğin incelenmesinden de görüleceği gibi giriş akımında bulunan oksijen tamamen giderilememiştir. Bu durum bu besleme tankında yeterli sızdırmazlık sağlayamadığını göstermektedir. Bu durum denitrifikasyonun yeterince gerçekleşmesinin önünde bir engel oluşturmaktadır. Bu nedenle denitrifikasyonun gerçekleştiği sistemlerde çözünmüş oksijen denitrifikasyonu olumsuz etkiler.

Nitrat giderim akısı, günlük olarak membran yüzeyinde gerçekleşen denitrifikasyon kapasitesinin bir göstergesi olarak kullanılmaktadır. Bruce E. Rittmann nitrat giderim akısının hesaplanmasında aşağıda eşitlik 4.2’de verilen denklemi kullanmaktadır.

$$= \left(\frac{\quad}{\quad} \right).$$

(4.2)

Nitrat Giderim Akısı Denkleminde,

J =Nitrat giderim akışını ($\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{gün}$)

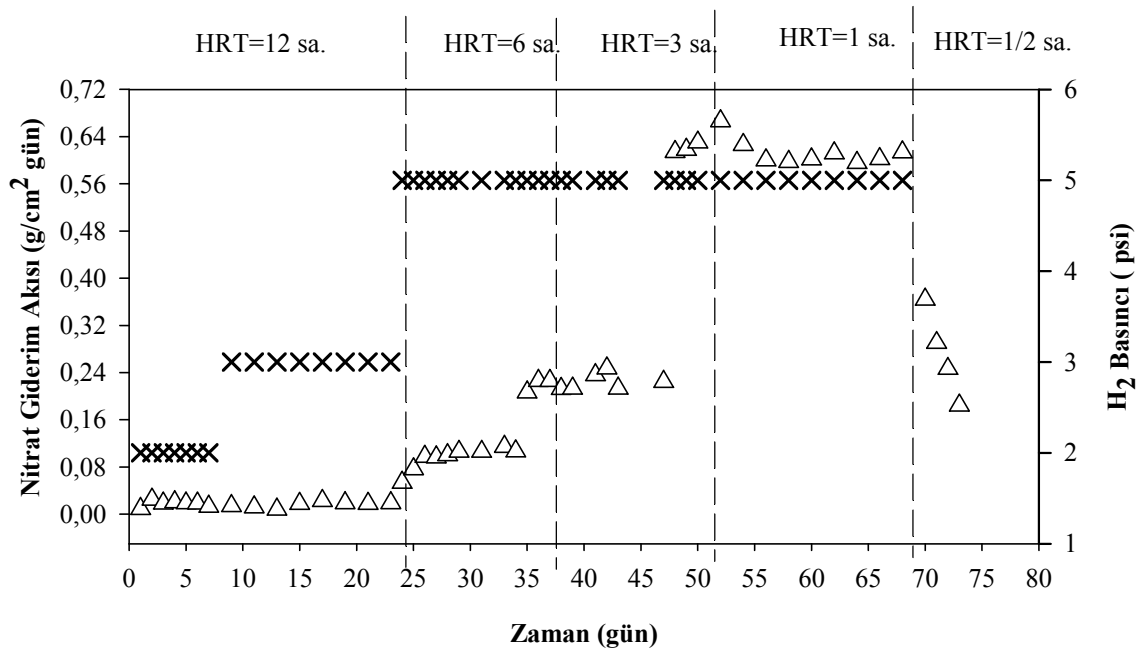
=Giriş nitrat konsantrasyonunu (g/L)

=Çıkış nitrat konsantrasyonunu (g/L)

Q =Debiyi (L/h)

A =Membran yüzey alanını (cm^2) göstermektedir.

Deneysel çalışma boyunca hesaplanan nitrat giderim akısı eşitlik 4.2 denklemi kullanılarak hesaplanmış ve elde edilen veriler aşağıda Şekil 4.5’de verilmiştir.



Şekil 4.5. Farklı hidrolik bekleme ve hidrojen basıncında Nitrat Giderim Akısı

(Δ: Nitrat giderim akışı, ×: H₂ Basıncı)

Şekil 4.5 incelendiğinde, nitrat akısı denitrifikasyona benzer şekilde 23. günden itibaren artmaya başlamaktadır. Deneysel periyodun başlangıcında nitrat akısı yaklaşık olarak 0,01 $\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{gün}$ 'dür. Nitrat akısı deneysel periyodun ilk 22 günü yaklaşık olarak bu değerlere sahip olmasına rağmen 23. Günden itibaren yükselerek yaklaşık 0,016 $\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{gün}$ değerine çıkmıştır. Nitrat akısının artması hidrojen basıncının 2-3 psi'den 5 psi'a yükseltilmesi sonucunda meydana gelmiştir. Dolayısıyla Şekil 4.5'den hidrojen basıncının nitrat giderim akısı üzerindeki etkisi açıkça görülmektedir. Sistemde yeterli hidrojen basıncı sağlandığında denitrifikasyon performansı artmakta ve aynı zamanda nitrat giderimi ile doğru orantılı olarak nitrat giderim akısı da artmaktadır.

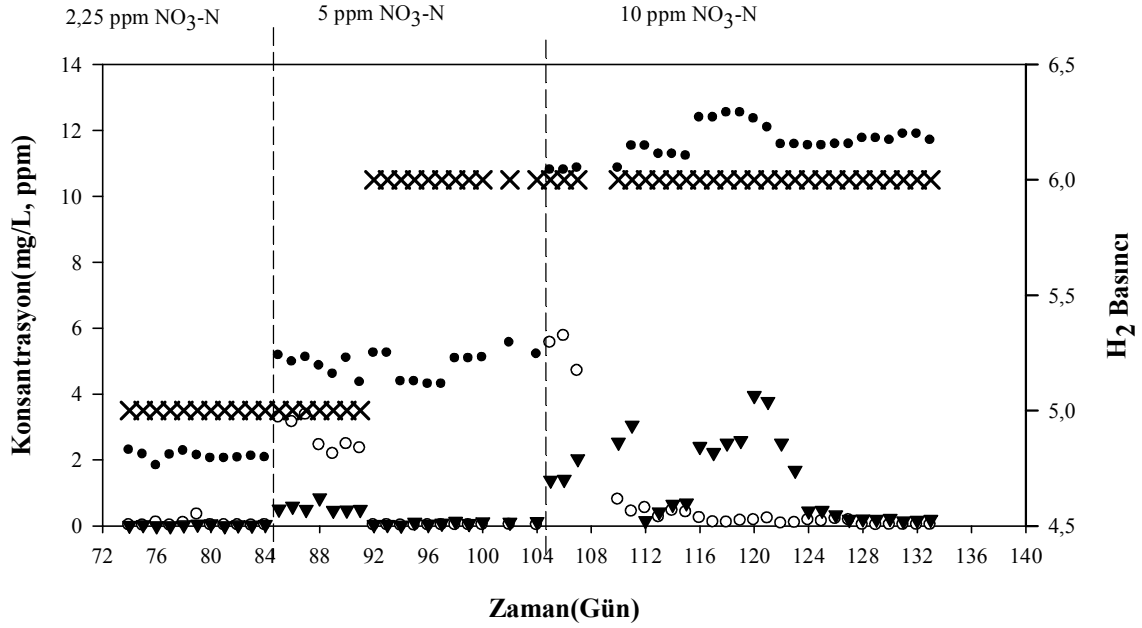
Hidrolik bekleme süresinin 6 saat olduğu koşullarda reaktör performansı stabil konuma geldikten sonra daha düşük hidrolik bekleme süreleri denenmiştir. Nitrat giderim akısına hidrolik bekleme süresinin etkisi Şekil 4.5'te verilmiştir. Şekil 4.5'den görüleceği gibi, sistemde hidrolik bekleme süresi düştükçe nitrat giderim akısında artış gözlenmiş, dolayısıyla sistemin denitrifikasyon performansı da artmaktadır. Rittmann ve ark., yaptıkları bir çalışmada hidrolik bekleme süresine bağlı olarak nitrat gideriminde artış tespit etmişlerdir (Rittmann ve ark., 2011). Bu çalışmada reaktöre giriş akışı 0,016 ml/dk'dan 0,037 ml/dk'ya çıkarılarak hidrolik bekleme süresini azaltarak nitrat giderim akısında artış gözlemişlerdir.

Literatürde de açıklandığı gibi nitrat giderim akısı hidrolik bekleme süresinin azalmasıyla artmaktadır. Yapılan bu çalışmada nitrat giderim akısı ile HRT arasındaki veriler Şekil 4.5'de verilmiştir. Bu çalışmada elde edilen veriler de, hidrolik bekleme süresinin azalmasıyla nitrat giderim akısının arttığını göstermektedir. Bu sebeple hidrolik bekleme süresinin 1/ 2 saate düşürülmesi sonucunda günlük nitrat giderim akısında artma beklenmektedir. Ancak Şekil 4.5 incelendiğinde, nitrat giderim akısının zamanla düştüğü ve beklenen nitrat gideriminin sağlanamadığı görülmektedir. Aşırı nitrat yüklemesi sonucu sistemin zarar görmemesi için hidrolik bekleme süresi optimum HRT değeri olan 1 saate çıkarılmıştır.

4.1.2 Nitrat Konsantrasyonunun Belirlenmesi

Optimum hidrolik bekleme süresinin araştırıldığı çalışma periyodu sonunda, maksimum nitrat gideriminin sağlandığı hidrolik bekleme süresi 1 saat olarak elde edilmiştir. Çalışmanın bir sonraki basamağında reaktör 1 saat HRT'de çalıştırılarak farklı nitrat konsantrasyonlarında (2,25, 5 ve 10 mg NO₃-N/L) besleme yapılarak mevcut sistem şartları optimizasyonuna devam edilmiştir. Şekil 4.6'da farklı nitrat giriş konsantrasyonlarında elde edilen sistemin performans verileri gösterilmiştir. Bu çalışmada HRT (1 saat), giriş pH değeri (7-7,2) ve çözünmüş oksijen konsantrasyonu (0,2-0,8 mg/L) sabit tutularak sadece nitrat konsantrasyonu belirli periyotlarda değiştirilerek reaktör işletilmiştir. İlk periyot 10 gün sürdürülmüş ve bu süre boyunca giriş NO₃-N konsantrasyonu 2,25 mg/L ve H₂ gazı basıncı 5 psi'de tutulmuştur. 1. periyodun sonunda, giriş NO₃-N konsantrasyonu 5 mg/L'ye çıkarılarak reaktörün işletilmesine devam edilmiştir. Giriş nitrat konsantrasyonun yükseltilmesi sonucu yeterli denitrifikasyonun gerçekleşmediği görülmüş ve bu periyodun başlatılmasından 8 gün sonra H₂ gazı basıncı 5 psi'den 6'psi'ye çıkarılarak çalışma sürdürülmüştür. Bu değişiklik sonucunda yeterli denitrifikasyon elde edilmiş ve çalışmaya 12 gün boyunca devam edilmiştir. Bu süre sonunda giriş nitrat konsantrasyonu 10 mg/L'ye çıkarılmıştır. Bu değişiklik sonucu çıkış

nitrat konsantrasyonu periyodun ilk 6 gününden sonra hızlıca azalarak minimuma seviyeye inmiştir. İçme suyu standartlarında izin verilen nitrat konsantrasyonu 10 mg/L olduğundan çalışmada kullanılan maksimum giriş $\text{NO}_3\text{-N}$ konsantrasyonun 10 mg/L olarak belirlenmiştir. Böylece sistemde 10 mg/L konsantrasyonunda nitrat bulunduğunda, sisteme ilave edilen iz miktardaki bir kirleticinin etkisi araştırılmıştır.



Şekil 4.6. Farklı Konsantrasyonlarda Nitrat Giderimi

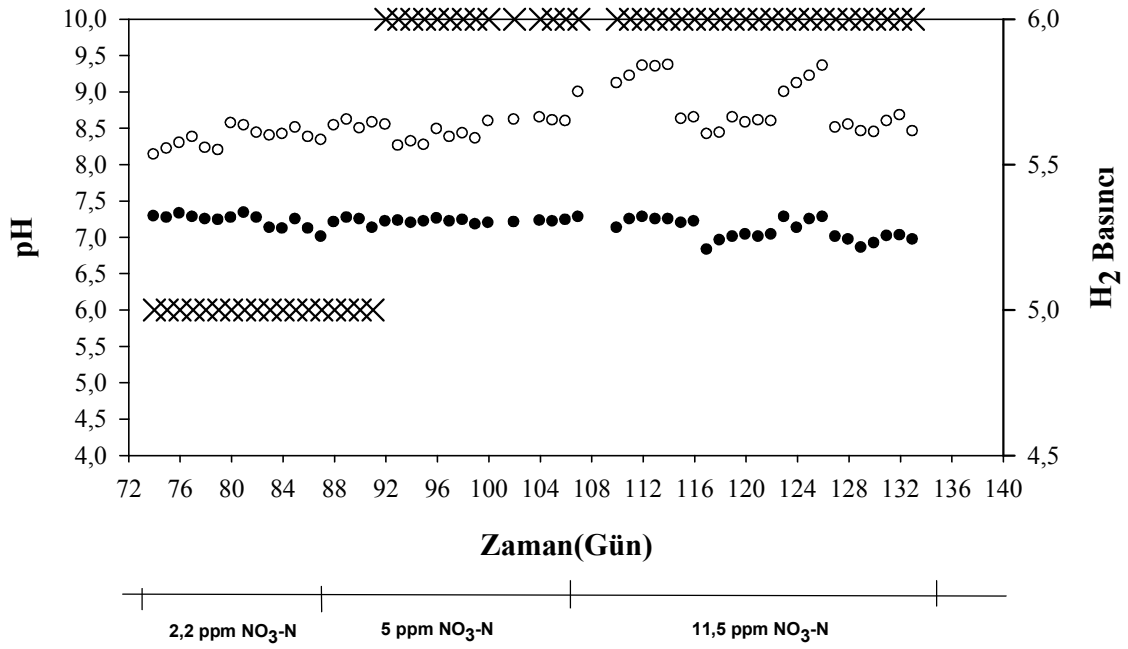
(●: Giriş $\text{NO}_3\text{-N}$, ○: Çıkış $\text{NO}_3\text{-N}$, ▼: Çıkış $\text{NO}_2\text{-N}$, x: H_2 Basıncı)

Şekil 4.6 incelendiğinde, hidrolik bekleme süresi 1 saat olduğu anda 2,25 mg $\text{NO}_3\text{-N/L}$ tamamen giderilmiş ve ortamda nitrit birikimi gerçekleşmemiştir. Fakat giriş nitrat konsantrasyonu iki katına arttırıldığında, çıkış suyunda nitrat ve nitrit gözlenmeye başlanmıştır. Bu sorunun yetersiz elektron vericiden kaynaklandığı kabul edilerek, 91. gün itibari ile hidrojen basıncı 6 psi'ye çıkarılmıştır. Bu değişiklik sonucunda 92. Günden itibaren nitrat ve nitrit giderimi tamamen gerçekleşmiştir.

Çalışmanın devamında, simüle yeraltısuyunun nitrat konsantrasyonu 10 mg $\text{NO}_3\text{-N/L}$ olarak yükseltilmiştir. Bu değişiklikle birlikte denitrifikasyon beklenen verimde gerçekleşmemiş ve çıkış suyunda nitrat ve nitrit tespit edilmiştir. Yetersiz elektron verici ve yüksek pH denitrifikasyonun kısmen gerçekleşmesine sebep olmaktadır. Bu sebeple çıkış suyundaki nitrat ve nitritin sebebi araştırılmış ve sonuçta çıkış suyunun yüksek pH değerine (> 8,5) sahip olduğu görülmüştür. Dolayısıyla elektron verici kaynağının yani hidrojen gazı basıncının arttırılması yerine giriş suyunun pH değeri 7,0'a düşürülmüştür.

Bu değişiklik çıkış suyunun pH değerini yaklaşık 8,10'a düşürmüş ve çıkış suyunda nitrat ve nitrit birikimi sona ermiştir.

pH değerindeki değişim mikroorganizmaların denitrifikasyon aktivetisinde önemli derecede etkili bir parametredir. Hidrojenetrofik denitrifikasyon işleminde optimum pH değeri 7,6- 8,6 olarak tespit edilmiştir (B.Rezania ve ark.,2005; Rittmann ve ark.,2003; Lu ve ark.,2008; Ghafari ve ark., 2009). Bir çok araştırmada pH 7,2-7,6 aralığındadır. Bu pH değerinden daha düşük değerlerde sistemde nitrit birikimi gerçekleşmekte ve bu da sisteme inhibisyon etkisi yapmaktadır. Ayrıca pH değerinin 8,6'nın üzerine çıkması özellikle nitrat giderim oranını düşürmekte ve yine nitrit birikimine neden olmaktadır (Kurt ve ark.,1987; Rittmann ve ark.,2003; B.Rezania ve ark.,2005).

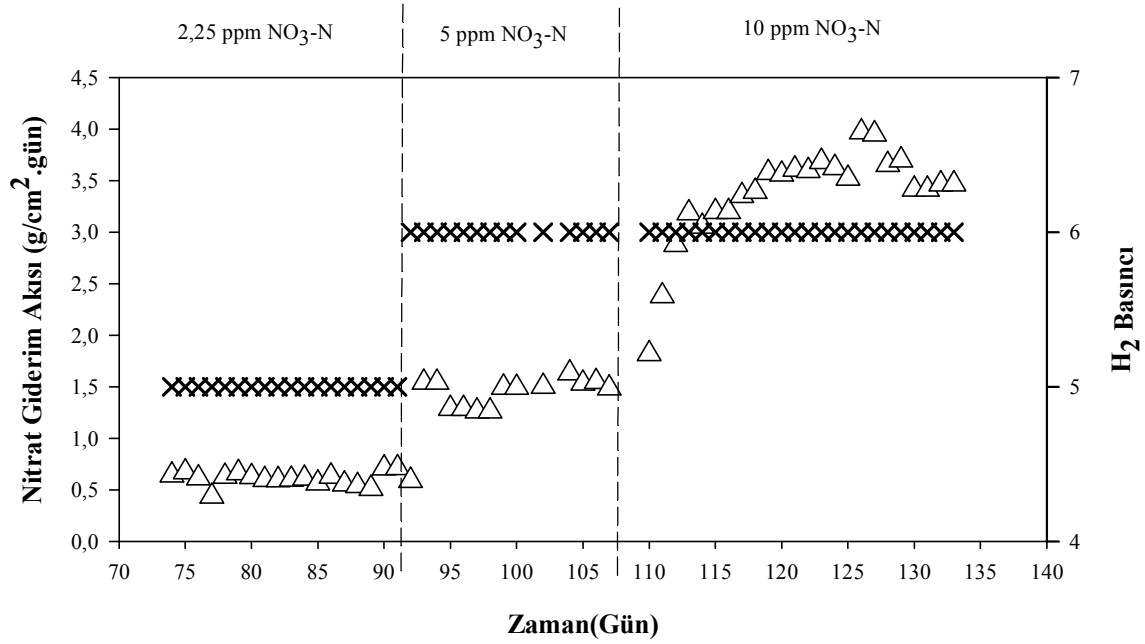


Şekil 4.7. Farklı Konsantrasyonlarda pH Değişimi

(●: Giriş pH, ○: Çıkış pH, ×: H₂ Basıncı)

Şekil 4.6 ve 4.7 incelendiğinde, pH'nın 100. günden sonra çıkış suyunda 8,6'nın üzerine çıktığı izlenmektedir. Bu durumla birlikte 104. gün itibariyle çıkış suyunda nitrat ve nitrit gözlenmektedir. Fakat giriş suyunun pH'ının 7,0'a düşürülmesiyle birlikte sistem normale dönmüştür. pH artışı veya azalmasının sistemde çıkarabilecek olumsuz değişimleri engellemek için giriş akımı tamponlanabilir. Fakat tamponda bulunabilecek Ca²⁺ ve benzeri iyonlar çökmeye neden olacağından bu iyonların membranların tıkanmasına sebep olabileceği unutulmamalıdır.

Farklı giriş nitrat konsantrasyonunun etkisinin araştırıldığı çalışmalarda elde edilen Nitrat akısı verileri aşağıda Şekil 4.8’de verilmiştir.



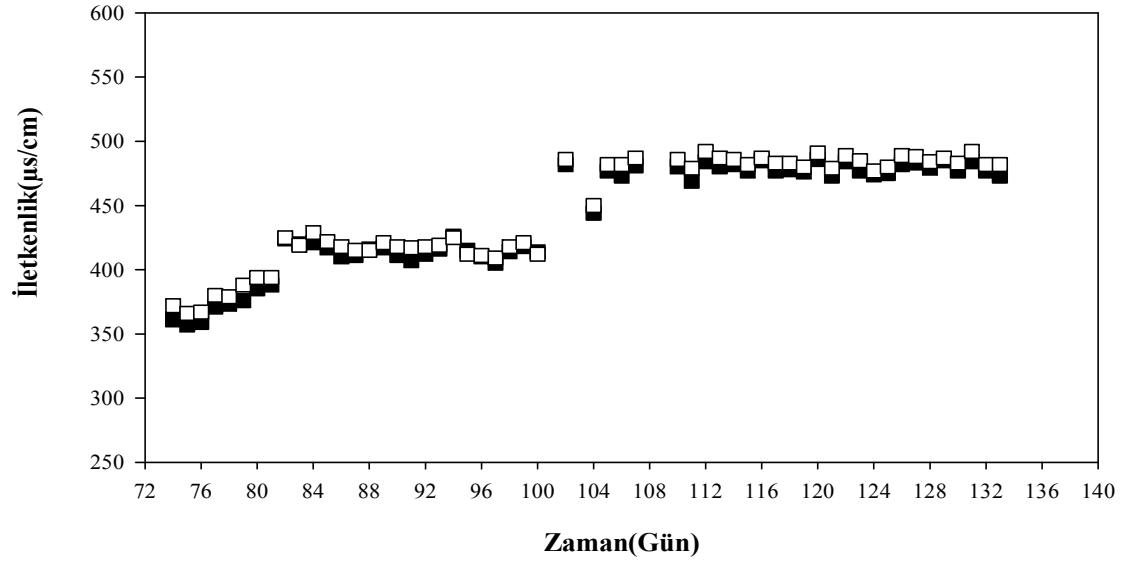
Şekil 4.8. Konsantrasyona Bağlı Günlük Nitrat Giderim Akışı

(Δ: Nitrat giderim akışı, ×: H₂ Basıncı)

Şekil 4.8’den görüleceği gibi, nitrat yüklemesinin artmasıyla birlikte nitrat giderim akışında artmaktadır. Rittmann ve arkadaşlarının 2011’de yaptığı çalışmada da Selenat ve nitratın eş zamanlı artımı çalışılmış ve bu çalışmada HRT’nin azalmasıyla nitrat yüklemesi artmakta dolayısıyla nitrat giderim akışında artmaktadır (Rittmann ve ark., 2011).

Sisteme yüklenen nitrat konsantrasyonunun artmasıyla giderilen nitrat miktarı artmaktadır (Hasar,2009; Xia ve ark., 2010). Şekil 4.8 incelendiğinde, nitrat konsantrasyonun arttırıldığı periyotlarda nitrat giderim akışı da artmıştır. Fakat 104. günde denitrifikasyon mekanizması gereği oluşan iyonlarından dolayı pH yükseldiğinden günlük nitrat giderim akışı olumsuz etkilenmiştir. İzleyen günlerde giriş pH’ının düşürülmesiyle çıkış suyunun pH değeri kontrol altına alınmış ve nitrat giderim akışında yeniden beklendiği gibi artış gözlenmiştir.

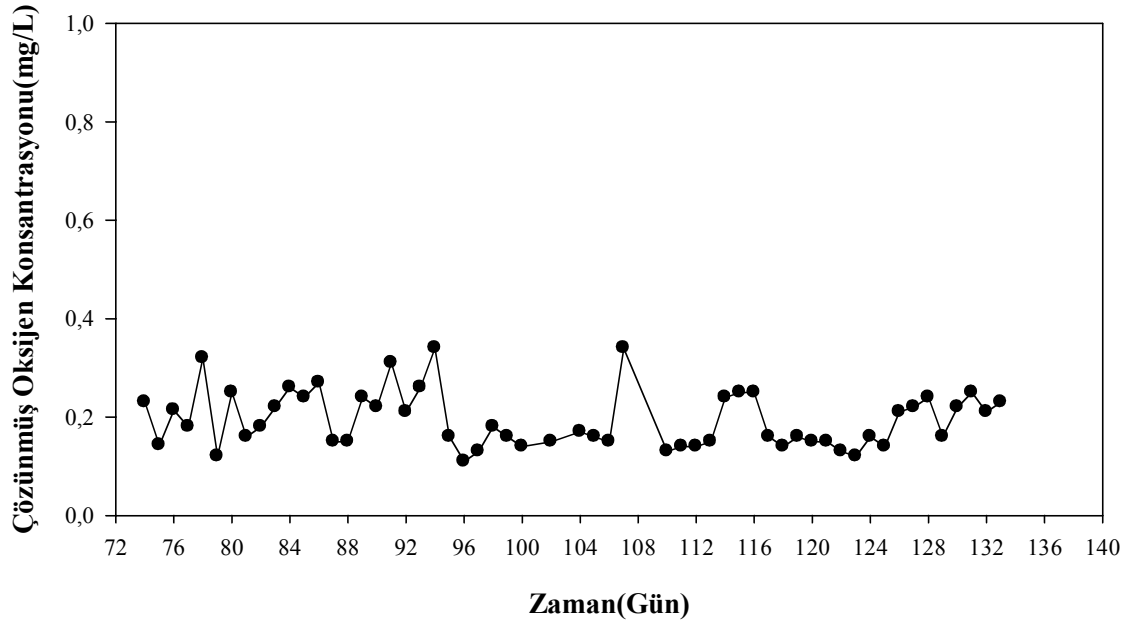
Nitrat konsantrasyonun arttırıldığı periyotlarda, sistem içerisinde gerçekleşen biyokimyasal reaksiyonlar sonucu meydana gelen iletkenlik değişimi Şekil 4.9’da verilmiştir.



Şekil 4.9. Sistemde Giriş- Çıkış İletkenlik Değişimi

(■:Giriş İletkenlik, □: Çıkış İletkenlik)

Şekil 4.9 incelendiğinde, nitrat giderim akışına paralel olarak sistemdeki toplam iletkenlik değerinde artış meydana gelmiştir. Nitrat konsantrasyonunun arttırıldığı etapta sistem besleme tankındaki çözünmüş oksijen değişimi Şekil 4.10'te gösterildiği gibidir.



Şekil 4.10. Besleme Tankındaki Çözünmüş Oksijen Değişimi

(●: Çözünmüş oksijen konsantrasyonu)

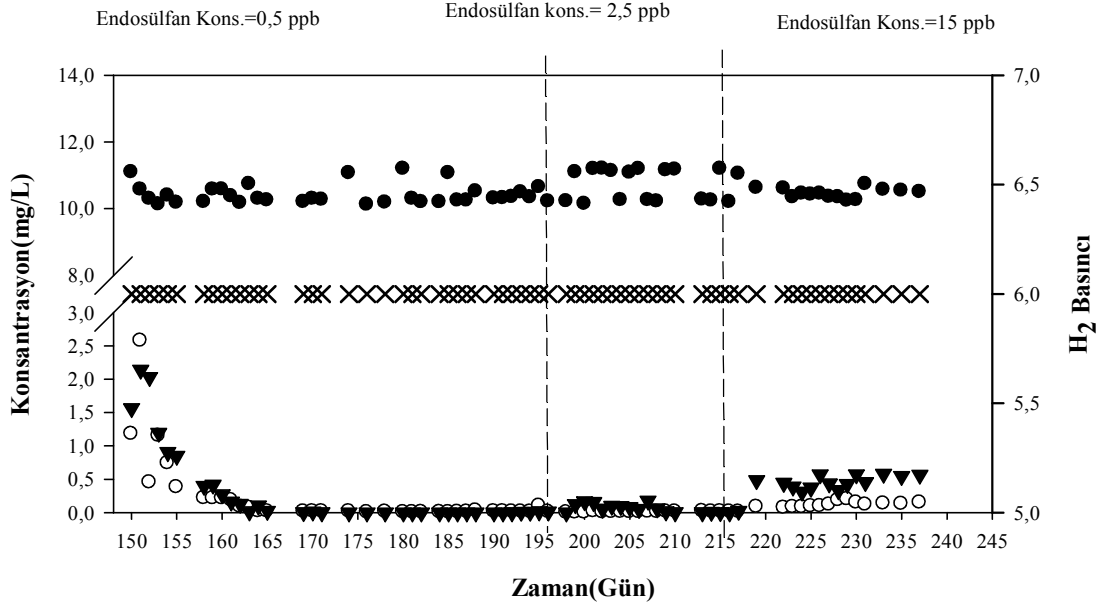
4.1.3 H₂-MBfR Sisteminde Endosülfanın Denitrifikasyona Etkisi

Hidrojene dayalı membran biyofilm reaktörlerde yapılan çalışmalarda genellikle denitrifikasyon ve denitrifikasyonla eş zamanda farklı iz düzeyde kirleticilerin arıtımı çalışılmaktadır (Nerenberg ve ark., 2007, Ginkel ve ark., 2011). Yapılan çalışmalarda nitratla birlikte arıtımı gerçekleştirilmeye çalışılan kirleticiler reaksiyona kometabolik etki yapabilmektedir (Semprini ve ark.,2006). Kometabolik etki, ortama ilave edilen ekstra kirletici vasıtasıyla mikroorganizmaların enzim aktivitelerinin artmasıdır.

Bu çalışmada hidrojene dayalı membran biyofilm reaktörlerde denitrifikasyon prosesinin değerlendirilmesi yapılmış ve endosülfanın denitrifikasyon prosesine olan etkisi araştırılmıştır. Çalışmanın bu aşamasında hidrojen gazı basıncı 6 psi, giriş suyunda NO₃-N konsantrasyonu 10 mg/L ve hidrolik bekleme süresi 1saat olarak sistem işletilmiştir.

Şekil 4.16 incelendiğinde, denitrifikasyon verimin düşmesiyle çıkış suyunda nitrat ve nitrit gözlenmektedir. Bu durumda sisteme verilen endosülfan konsantrasyonu 0,5 ppb'dir. Çalışmanın belirli zaman diliminde denitrifikasyon beklenen verimde gerçekleşmemiştir. Fakat mikroorganizmaların endosülfana adaptasyonu sağlamasıyla birlikte ortamda nitrat ve nitrit kalıntı miktarı azalmış ve 163. gün itibariyle nitrat ve nitrit tamamen giderilmiştir. 163. Gün itibariyle denitrifikasyon kapasitesi artış göstermiş ve yaklaşık nitrat giderim verimi %99 kapasiteye çıkmıştır.

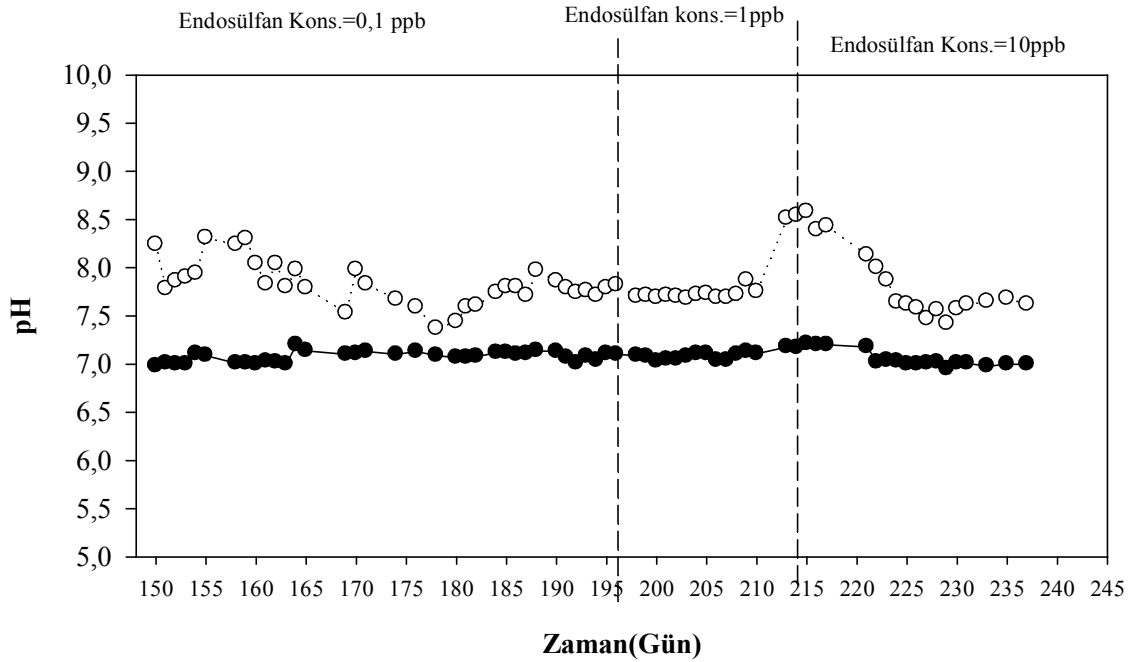
Daha sonra sırasıyla, 2,5 ppb ve 15 ppb konsantrasyonlarında endosülfan sisteme verilmiştir. Endosülfanın 1ppb olduğu aşamada nitrat ve nitrit gideriminde bir problem olmamakla birlikte denitrifikasyon verimi yaklaşık %99.76 dur. Fakat sisteme 15 ppb endosülfan yüklendiğinde, nitrat ve nitrit birikimi gözlenmiş ve ortamdaki denitrifikasyon verimi ortalama %94.34'e düşmüştür.



Şekil 4.11. Farklı Endosülfan Konsantrasyonunun Denitrifikasyona Etkisi

(●: Giriş $\text{NO}_3\text{-N}$, ○: Çıkış $\text{NO}_3\text{-N}$, ▼: Çıkış $\text{NO}_3\text{-N}$, ×: H_2 Basıncı)

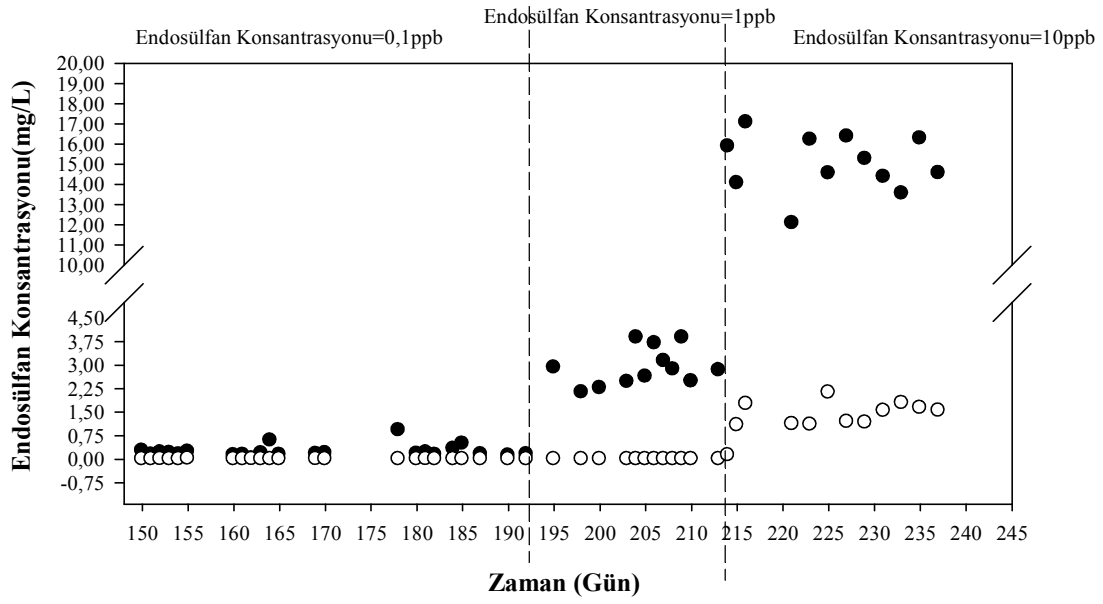
Şekil 4.11 incelendiğinde çalışma periyodunun 214. günü itibariyle membran biyofilm sistemine yüklenen endosülfan konsantrasyonu 15 ppb'ye çıkartılmıştır. Sistem bu zaman diliminde izlendiğinde nitrat ve nitrit birikimi gözlenmeye başlamıştır. Günlük endosülfan yüklemesinin artması ortamda denitrifikasyon kapasitesinin düşmesine neden olmuştur.



Şekil 4.12. Farklı Endosulfan Konsantrasyonlarında pH Değişimi

(●: Giriş pH, ○: Çıkış pH, ×: H_2 Basıncı)

Şekil 4.6 incelendiğinde sistemde daha öncede nitrat ve nitrit birikimi gözlemlendiği görülecektir. Fakat Şekil 4.6'daki nitrat ve nitrit birikiminin sebebi fazla pH yükselmesi olduğu sonucuna varılmıştır. Şekil 4.12 incelendiğinde, nitrat ve nitrit birikiminin gerçekleştiği zaman diliminde pH değeri 8.6'nın üzerine çıkmamıştır. Dolayısıyla sistemde nitrat ve nitrit kalıntısının sebebi pH yükselmesinden kaynaklanmamaktadır. pH değişimi takip edildiğinde sisteme endosülfan yüklemesi yapıldığı periyotta istisnalar dışında 7.5-8.00 aralığında olduğu görülmektedir.

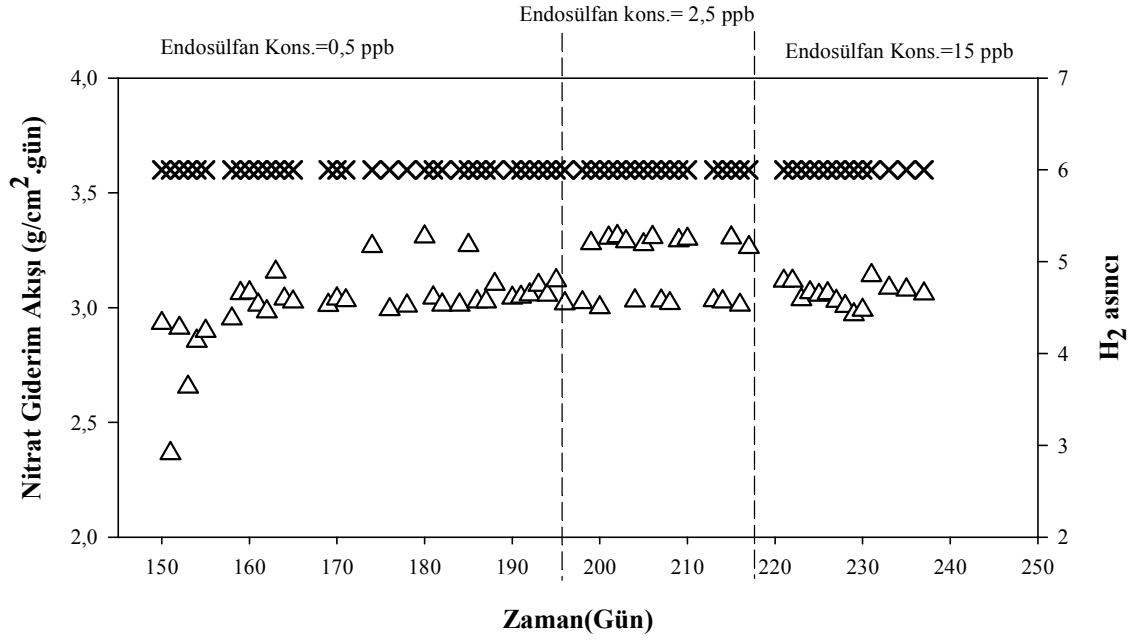


Şekil 4.13. Farklı Endosülfan Konsantrasyonunun Giderimi

(●: Giriş Endosülfan Konsantrasyonu, ○: Çıkış Endosülfan Konsantrasyonu)

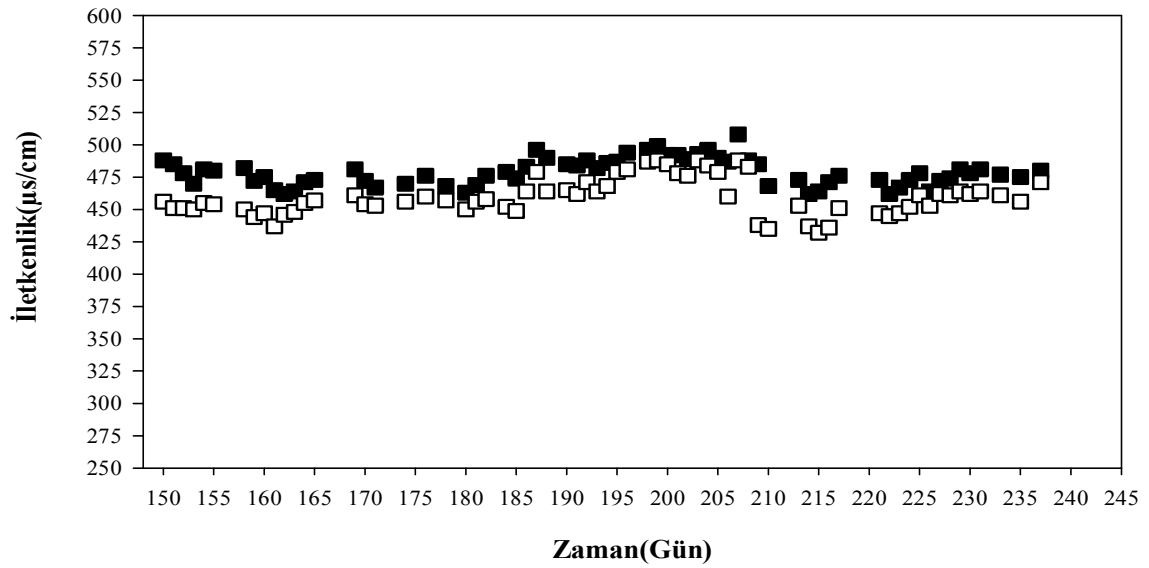
Şekil 4.13'de H₂-MBfR sistemine verilen endosülfan konsantrasyonunun değişimi sunulmuştur. Grafik incelendiğinde ilk endosülfanın verilmesinden 214. güne kadar olan kısımda verilen endosülfanın giderildiği gözlenmiştir. Fakat sisteme verilen yüklemenin artmasıyla sistemde bir miktar endosülfan kalıntısına rastlanmıştır.

Şekil 4.12'de farklı endosülfan konsantrasyonlarında pH değişimi sunulmuştur. Sistem denitrifikasyon sonrası alkalinite üreten bir süreci kapsamaktadır. Grafik incelendiğinde sistemin çıkış pH'sının girişe göre arttığı gözlenmektedir. Fakat endosülfan yüklemesi yapıldıktan sonra pH değişiminde düşüş gerçekleşmiştir. Bu periyotta ortamda ya alkalinite üretimi düşüş göstermiş yada ortamda alkaliniteyi tüketen türlerin varlığı söz konusu olabilir.



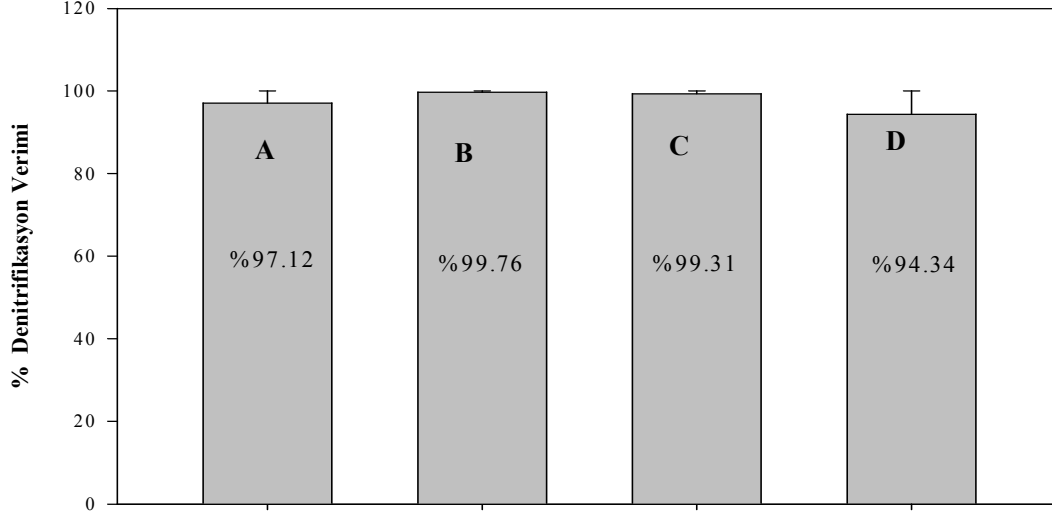
Şekil 4.14. Farklı Endosülfan Konsantrasyonlarında Günlük Nitrat Giderim Akışı
(Δ: Nitrat giderim akışı, ×: H₂ Basıncı)

Şekil 4.14’de farklı endosülfan konsantrasyonlarının günlük nitrat giderim akışı sunulmaktadır. Mikroorganizmaların adaptasyonunun gerçekleştiği süreçte günlük nitrat giderim akışı beklenenden düşüktür. Mikroorganizmaların ortama adaptasyonu ile birlikte günlük nitrat giderimi artış göstermiştir.



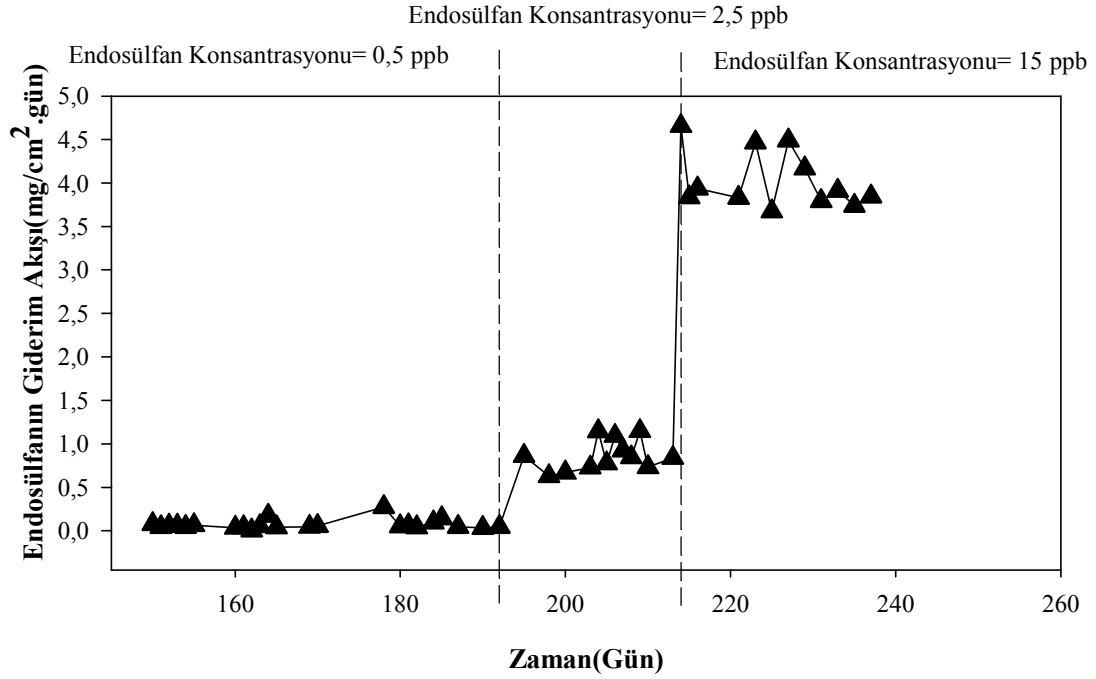
Şekil 4.15 Farklı Endosulfan Konsantrasyonlarında İletkenlik Değişimi
(■:Giriş İletkenlik, □: Çıkış İletkenlik)

Şekil 4.15’de farklı endosülfan konsantrasyonlarında iletkenlik parametresinin değişimi sunulmuştur.



Şekil 4.6. Farklı Şartlarda Denitrifikasyon Verimi (A: Endosülfansız denitrifikasyon verimi, B: 0,5 Endosülfan ortamında denitrifikasyon verimi, C: 2,5 ppb Endosülfan ortamında denitrifikasyon verimi, D: 15 ppb Endosülfan ortamında denitrifikasyon verimi)

Şekil 4.16’da denitrifikasyon veriminin değiştirilen çalışma koşullarına göre değişimi verilmiştir. A kolonunda sisteme endosülfan verilmeden denitrifikasyon verimi sunulmuştur. A kolonunda denitrifikasyonun gerçekleştiği çalışma koşulları $\text{NO}_3\text{-N}$ konsantrasyonu 15 ppm, HRT 1 saat, giriş pH’sı 7.00 civarı, sıcaklık 30°C ve hidrojen gazı basıncı 6 psi’dir. Bu şartlarda ortalama denitrifikasyon verimi %97.12 dir. B kolonunu A kolonundan farklı kılan tek değişken ortamda bulunan 0,5 ppb endosülfan konsantrasyonudur. Sisteme 0,5 ppb endosülfan verildiği süre zarfında denitrifikasyon verimi ortalaması %99.76 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlara bakarak, 0,5 ppb endosülfanın sisteme verilmesinin denitrifikasyon kapasitesini arttırmış olabileceği yorumu yapılabilir. C kolonunda ise sisteme verilen endosülfan konsantrasyonu 2,5 ppb ve bu şartlarda gerçekleşen denitrifikasyon verimi %99.31 dir. D kolonunda endosülfan konsantrasyonu yaklaşık 15 ppb ve bu süreçte sistemde denitrifikasyon verimi %94.34 değerine düşmüştür. $\text{H}_2\text{-MBfR}$ sisteminde endosülfan konsantrasyonunun 15 ppb değerine artırılmasıyla ortamda nitrit birikimi gözlenmeye başlamış aynı zamanda endosülfan giderim verimi düşmüştür.



Şekil 4.17. Günlük Endosülfan Giderim Akışı

Endosülfanın günlük giderim akışı Şekil 4.17’de sunulmuştur. Farklı konsantrasyonlarda endosülfanın günlük giderim akışı değişmektedir. Konsantrasyonun artmasıyla birlikte giderilen endosülfan konsantrasyonu artmış ve doğru orantılı olarak endosülfan giderim akışı da artmıştır.

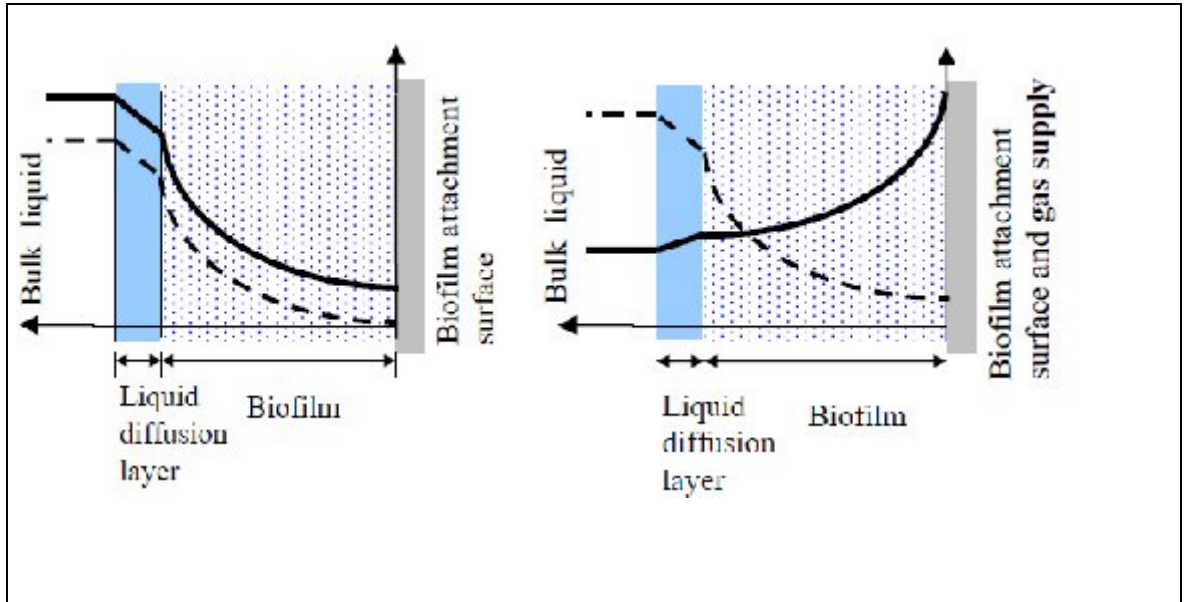


Fotoğraf 4.3. A) Endosülfan uygulanmadan önce biyofilm görünümü B) Endosülfan uygulandıktan sonra biyofilmin görünümü

Fotoğraf 4.3’de sitemdeki biyofilmin uygulama sonrası değişimi gösterilmiştir. A fotoğrafı incelendiğinde açık kahve-sarı renkli bir biyofilm olduğu görülmüştür. Bu biyofilm

sisteme endosülfan uygulamadan önce gözlenen biyofilmin görünümüdür. B fotoğrafı incelendiğinde siyah renkli bir biyofilm oluşumu gözlenmektedir. Biyofilmdeki renk değişimi sisteme endosülfan verilmesiyle birlikte zamanla ortaya çıkmıştır. Sonuç olarak sisteme endosülfan uygulanmaya başlandığında biyofilm renk değiştirmiştir. Dolayısıyla sistemde bulunan mikroorganizmaların dinamiği değiştirmiş olabileceği düşünülebilir.

Fotoğraf 4.3'te biyofilme bakıldığında kalın bir biyofilm tabakası gözlenmektedir. Hidrofobik gaz transfer eden membran biyofilm reaktörlerinde kalın biyofilm istenmeyen bir durumdur. Çünkü bu sistemlerde gaz membrandan dışa doğru mikroorganizma ihtiyacı kadar biyofilme transfer olur. Bu durumda biyofilm kalınlaştıkça, elektron verici olan hidrojen gazının en dıştaki biyofilme transferi güçleşir ve verim düşer.



Şekil 4. 18. Normal Biyofilm ve Gaz Transfer Membran Biyofilmine Elektron Verici Akışının Gösterimi (Nerenberg, 2005)

Şekil 4.18 Nerenberg'in 2005'te yaptığı çalışmadan alınmıştır. Şekilde görüldüğü üzere iki farklı elektron transferi gerçekleşebilmektedir. Birinci şekilde elektron verici veya kirlenici olarak kullanılan elektron alıcı biyofilm yüzeyine gelene kadar azalmaktadır. Bu durumda hem sağlam bir biyofilm oluşmayabilir hem de verimli bir giderim gerçekleşmediği için sistem performansı düşer. İkinci şekilde ise membran yüzeyinde oluşan biyofilmin görünümü bulunmaktadır. Bu şekilde elektron verici membran tarafından transfer edildiğinden biyofilm elektron vericiye hiçbir engel olmaksızın ulaşır. Bu durumda biyofilmin elektron verici ihtiyacını yüzde yüz verimle karşılar.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışma periyodu boyunca üç esas amaç gözetilmiştir. Çalışma periyodunun ilk aşamasında, H₂-MBfR sisteminde uygun hidrolik bekleme süresi, ikinci aşamada uygun hidrolik bekleme süresinde nitrat konsantrasyonları ve üçüncü aşamada belirlenen uygun hydrogenotrofik denitrifikasyon koşullarında endosülfanın denitrifikasyon prosesine etkisi araştırılmıştır.

- Bu çalışmada, sistemin farklı hidrolik bekleme sürelerindeki performansları değerlendirilmiştir. Çalışmada denenen hidrolik bekleme süreleri 12, 6, 3, 1 ve 0.5 saattir. Yapılan araştırmada, uygun hidrolik bekleme süresini seçerken dikkat edilen hususlardan biri denitrifikasyon kapasitesi bir diğer husus ise sisteme yapılacak maksimum yüklemidir. Çalışma sonunda uygun hidrolik bekleme süresi 1 saat olarak belirlenmiş. Sistemde 0.5 saat hidrolik bekleme süresi denendiğinde günlük nitrat yüklemesinde istenen giderim sağlanamamıştır. Ortamda nitrat gözlenebilir ve zamanla ara ürün olan nitritin birikimi gerçekleşip mikroorganizmalara zarar verebileceği için 0.5 saat araştırma süresi kısa tutulmuş ve uygun hidrolik bekleme süresi olarak seçilmemiş.
- Elektron verici olarak kullanılan hidrojene gazı basıncının denitrifikasyon kapasitesiyle ilişkili olduğu gözlenmiştir. Hidrojen gazı basıncının artırılmasının denitrifikasyon kapasitesini arttırdığı sonucuna ulaşılmıştır. Bu durumda, geniş bir aralıkta hidrojen gazı basıncının, hidrojene dayalı membran biyofilm reaktörlerde etkisi araştırılabilir bir parametredir.
- Nitrat giderim akışı, günlük olarak membran yüzeyinde gerçekleşen denitrifikasyon kapasitesinin bir göstergesidir. Nitrat giderim akışının hesaplanması Bruce E. Rittmann'ın çalışmalarında denklemlendirilmiş ve hesaplanmıştır. Yapılan çalışmalarda artırılan nitrat konsantrasyonu ile doğru orantılı olarak denitrifikasyon kapasitesi artmakta. Bu çalışmada da nitrat konsantrasyonunun artırılması ve hidrolik bekleme süresinin azaltılmasının, günlük nitrat giderim akışını arttırdığı sonucuna ulaşılmıştır.
- Hidrojene dayalı membran biyofilm reaktör sistemlerinde, denitrifikasyon prosesi esnasında ortam pH'sının 8.6'nın üzerine çıkmaması gerekmektedir. Yapılan çalışmalarda pH'nın artması ortamda nitrit birikimine neden olmaktadır. Bu çalışmada yapılan konsantrasyon denemelerinin sunulduğu Şekil 4.10 ve 4.11 incelendiğinde

pH'nın 8.6'nın üzerine çıkmasıyla birlikte ortamda nitrit birikimi gerçekleştiği gözlenmiştir.

- Bu çalışmada, üçüncü etapta endosülfanın denitrifikasyon performansına etkisi incelenmiştir. Bu nedenden dolayı, üç farklı konsantrasyonun etkisi değerlendirilmiştir. Sisteme 0.5 ppb konsantrasyonunda endosülfan verildiğinde bir hafta gibi bir sürede ortamda denitrifikasyon verimi düşmüştür. Bununla birlikte nitrat ve nitrit birikimi gözlenmiştir. Fakat bir haftalık süre sonunda sistem performansının verimi artmıştır. Sistem ortalama %99.76 verimle çalışmaya başlamıştır. Giderim performansının geçiş döneminde olduğu bir haftalık sürede mikroorganizmalar yavaş yavaş renk değiştirmiş ve açık kahve sarımsı renkli biyofilm siyah-gri bir renge dönüşmüştür.
- Çalışma boyunca denitrifikasyondaki verim değişimini incelendiğinde, endosülfansız denitrifikasyon verimi %97.12, 0.5 ppb endosülfan verildiğinde %99.76, 2.5 ppb endosülfan verildiğinde %99.31 ve 15 ppb endosülfan verildiğinde %94.34 verimle denitrifikasyon gerçekleşmiştir.
- Gerçek yer altı suyu kullanılarak sistem performansının değişimi araştırılabilir. Aynı zamanda 2.5 ppb ve 15 ppb arasında bulunan ara konsantrasyonlar araştırılabileceği gibi 15 ppb'den fazla konsantrasyonlarda araştırılmalıdır.
- Hidrojene dayalı membran biyofilm reaktörlerinde mikсотotrofik denitrifikasyon çalışmaları geliştirilebilir.

6. KAYNAKLAR

- Aydın, M.E., Özcan, S. ve Sarı, S., 2002. Konya Ana Tahliye Kanalında Su ve Sedimentte Organoklorlu Pestisitler, V. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, Selçuk Üniversitesi, Konya.
- Awasthi, N., Ahuja, R., Kumar, A., 2000. Factors Influencing the Degredation of Soil-Applied Endosulfan Isomers. *Soil Biology and Biochemistry*, 32:1697-1705.
- Aslan, S., 2002. Combined Biological Removal of Pesticides and Nitrates in Drinking Waters. PhD thesis, Dokuz Eylul University, Turkey.
- Atasoy, A. D., 2007. Adsorption and desorption of endosulfan in Harran soil series. Harran University Graduate School of Natural and Applied Science Department of Soil Science, PhD Thesis.
- Bhalerao, T.S., Purinik, P.R., 2007. Biodegradation of organochlorine pesticide, endosulfan, by a fungal soil isolate, *Aspergillus niger*. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 59 (4), 315–321
- Cuci, Y., 2005. Güneş Işığı, Sıcak ve Mikroorganizmaların Bazı Pestisitler Üzerine Etkilerinin Araştırılması. Dr. Tezi. Fırat Üniversitesi. Türkiye.
- Chung, J., RittmannI, B.E., Wright, W.F., and Bowman R.H., 2006. Simultaneous bio-reduction of nitrate, perchlorate, selenate, chromate, arsenate, and dibromochloropropane using a hydrogen-based membrane biofilm reactor.
- Arslan, H., 2007. Kesikli Reaktörde Fotokatalitik Proseslerle Pestisit Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Gebze.
- Chung, J., Krajmalnik-Brown, R., Rittmann, B.E. 2008. *Environmental Science and Technology* 42, 477-483.
- Dahab, M.F. and Lee Y.W., 1988. Nitrate Removal from Water Supplies Using Biological Denitrification. *Journal of W.P.C.F.*, 90, 9, p.p. 1670-1676,.
- EU Drinking Water Directive (DWD), Council Directive 98/83/EC, <http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:31998L0083> (Erişim Tarihi: 2010)
- EPA, 1996. The safe drinking water act amendments of 1996, <http://www.epa.gov/ogwdw/sdwa/theme.html> (Erişim Tarihi: 2010)
- EPA, 2008, <http://www.epa.gov/climatechange/basicinfo.html> (Erişim Tarihi: 2010)

- EPA, Environmental Protection Agency, 1998, Tolerances and exemptions from tolerances for pesticide chemicals in food. Part 180 in Code of Federal Regulations Title 40, Volume15 – Protection of the Environment
- EPA, 2002. Ground water & drinking water, Technical Fact sheet on: 2,4 – D, (erişim tarihi: 2010) <http://www.epa.gov/OGWDW/dwh/t-soc/24-d.html>
- Fogel, M.M., Taddeo, A.R., Fogel, S., 1986. Biodegradation of Chlorinated Ethenes by a Methane-Utilizing Mixed Culture. *Applied and Environmental Microbiology*, p. 720- 724.
- Golfinopoulos, S. K., Nikolaou, A. D., Kostopoulou, M. N., Xilourgidis, N. K., Vagi, M. C. and Lekkas, D. T., 2003. Organochlorine Pesticides in the Surface Waters of Northern Greece. *Chemosphere*, 50:507-516
- Hill, A.R., 1996. Nitrate removal in stream riparian zone. *J. Environmental Quality* 25: 743-755
- Hasar, H., Xia, S., Ahn, C.H., Rittmann, B.E. 2008. Simultaneous removal of organic matter and nitrogen compounds by an aerobic/anoxic membrane biofilm reactor. *Wat. Res.*, 42, 4109-4116.
- Hasar, H., 2009. Su ve Atıksu Arıtımında Kabarcıksız Gaz-Difüzyon Membranları. *Membran Teknolojileri ve Uygulamaları Sempozyumu*. 109-112.
- Chung, J., and Rittmann, B. E., 2008. Simultaneous bio-reduction of trichloroethene, trichloroethane, and chloroform using a hydrogen-based membrane biofilm reactor. *Water Science & Technology—WST* .58.3
- Jack, T. TREVORS, 2001. *Water, Air and Soil Pollution. An International Journal of Environmental Pollution*. Volume 128, Issue 3/4.
- Lee, K.C., Rittmann, B. E., 2002. Applying a novel autohydrogenotrophic hollow-fiber membrane biofilm reactor for denitrification of drinking water. *Water Res.* 36, 2040–2052.
- Mansour, I., Brent, E. S., 1998. Biodegradation of high concentrations of tetrachloroethene in a continuous flow column system. *Environ Sci Technol* 32, 3579- 3585.
- Marss, C.T., Ballantyne B., 2004. *Pesticide Toxicology and International Regulation*, John Wiley & Sons Ltd, England.
- Matsumoto, N., 1981. Experiences with Ozone in Japon. *Ozone: Science and Engineering* 3, 219 – 224.

- Modin, O., Fukushi, K. and Yamamoto, K., 2008. Simultaneous removal of nitrate and pesticides from groundwater using a methane-fed membrane biofilm reactor, *Water Science & Technology*, 57.
- Mersie W., Seybold, C. A., McNamee, C. and Lawson, M. A., 2003. Abating Endosulfan from Runoff Using Vegetative Filter Strips: The Importance of Plant Species and Flow Rate. *Agriculture, Ecosystem and Environment*, 97:215-223.
- Nemeth-Konda, L., Fuleky, G., Morojan, G. and Csokan, P., 2002. Sorption Behaviour of Acetochlor, Atrazine, Carbendazim, Diazinon, Imidacloprid and Isoproturan on Hungarian Agricultural Soil. *Chemosphere*, 48:545-552.
- Nerenberg, R., Rittmann, B.E., 2004. Hydrogen-based, hollow-fiber membrane biofilm reactor for reduction of perchlorate and other oxidized contaminants, *Water Science and Technology* Vol 49 No 11–12 pp 223–230
- Nies, L., Vogel, T.M., 1991. Identification of the proton source for the microbial reductive dechlorination of 2,3,4,5,6- pentachlorobiphenyl. *Appl. Environ. Microbiol.* 57:2771-2774
- Pontius, F.W., 1993. Nitrate and cancer: is there a link?. *AWWA* 85/4: 12–14
- Rittmann, B.E., 2008. *Environmental Science and Technology*, in press.
- Rittmann, B.E., Steven, W.V., Yang, Z., Kim, B., Sholin, M., 2011. Effect of pH on nitrate and selenate reduction in flue gas desulfurization brine using the H₂-based membrane biofilm reactor (MBfR). *Water Science & Technology*. 63.12.
- Ragsdale, N.N., Sisler, N.N., 1994. Social and political implication of manning plant disease in the United States. *Annu. Rev. Phytopath.*, 32: 545-557
- Shukla, G., Kumar, A., Bhanti, M., Joseph, P. E., Taneja, A., 2006. Organochlorine Pesticide Contamination of Ground Water in the City of Hyderabad. *Environment International*, 32:244-247.
- Schulz, R., 2001. Rainfall-Induced Sediment and Pesticide Input from Orchards into the Lourens River, Western Cape, South Africa,: Importance of a Single Event. *Water Research*, 35(8):1869-1876.
- Tiedje, J. M. Quesen, J. F.; Sanford, J. C.; Schimel, J. P.; and Boyd, S. A. 1993. Microbial reductive dechlorination of PCBs. *Biodegradation*. 4:231-240.
- Türkiye Çevre Vakfı, 1995, Türkiye'nin Çevre Sorunları'95, Altıncı Baskı, Önder Matbaa, Ankara.
- Thomas, K. V., Hurst, M. R., Matthiessen, P., Sheahan, D., Williams, R. J., 2001. Toxicity Characterisation of Organic Contaminants in Stormwaters from an

- Agricultural Headwater Stream in South East England. Water Research, 35(10):2411-2416.
- Vanlier, J. B., Martin, J. L.S., Lettinga, G. 1996. Effect of Temperature on the Anaerobic Thermophilic Conversion of Volatile Fatty Acids by Dispersed and granular Sludge. Water Research. 30:199-207.
- WEB1: (erişim tarihi: 2010) tr.wikipedia.org/wiki/Nitrat
- WEB2: (erişim tarihi: 2010) tr.wikipedia.org/wiki/Potasyum_nitrat
- WEB4: (erişim tarihi: 2010) www.extoxnet.orst.edu
- WEB5: (erişim tarihi: 2010) www.extonet.orst.edu
- World Health Organization (WHO), 1984. 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D), Environmental Health Criteria 29. United Nations Environment Programme, Geneva.
- WHO, 1985, Specifications for pesticides used in public health: Insecticides-molluscicides-repellents methods, Geneva.
- WHO, 1993, Guidelines for Drinking-Water Quality, 2nd edition, (erişim tarihi: 2010) http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq2v1/en/index.html
- Wasik, E., Bahdziewicz, J., BlassczykL, M., 2001. Removal of Nitrates from Groundwater by Hybrid Process of Biological Denitrification and Microfiltration Membrane, Process Biochemistry 37:57-64
- Zhang, Y., Zhong, F., Xia, S., Wang, X., Li, J. 2009. Autohydrogenotrophic denitrification of drinking water using a polyvinyl chloride hollow fiber membrane biofilm reactor. Journal of Hazardous Material. 170, 202-209.
- Zümeroğlu, S., Sezgin, E., Esentepe, M., 1979. Ülkemizde Tarımsal İlaç Kullanımı ve Bundan Doğan Sorunlar. 1. Ulusal Zirai Mücadele İlaçları Sempozyumu, 27-29 Kasım, Adana.
- Yazgan, M., 2001, Endosülfanın Sulardan Ozon Oksidasyonu ile Giderilmesi İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul, 4-6, 59, 64s.
- Metcalf & Eddy, 1991. Wastewater Engineering, Treatment, Disposal and Reuse, McGraw-Hill international Editions, Third Edition.
- Rittmann, B.E., 2002, Hydrogen-based membrane-biofilm reactor solves oxidized contaminant problems, Department of Civil and Environmental Engineering, Northwestern University, Evanston, Illinois, USA.
- Yu, M., 2005, Environmental toxicology : biological and health effects of pollutants, ISBN 1-56670-670-X.

7. ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı, Soyadı : Elif Gamze GÜNDÖĞAN
Uyruğu : T.C.
Doğum Tarihi ve Yeri : 18.10.1986 Kahramanmaraş
e-posta : elifgamze_gundogan@hotmail.com.

Eğitim

<u>Derece</u>	<u>Eğitim Birimi</u>	<u>Mezuniyet tarihi</u>
Lisans	Fırat Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü	2009

Yabancı Dil

İngilizce

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
02.15. 2012- 15.09.2012	KSÜ	Araştırma Görevlisi