

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

Fatih Şevki ERKUŞ

**ANAEROBİK ARITMA PROSESİNDE AĞIR METAL
İNHİBİSYONU /TOKSİSİTESİ KONTROLÜ**

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ADANA, 2012

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ANAEROBİK ARITMA PROSESİNDE AĞIR METAL İNHİBİSYONU
/TOKSİSİTESİ KONTROLÜ**

Fatih Şevki ERKUŞ

DOKTORA TEZİ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu tez .../.../2012 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oybirliği İle Kabul Edilmiştir.

.....
Prof. Dr. Ahmet YÜCEER
DANIŞMAN

.....
Prof. Dr. İlyas DEHRİ
ÜYE

.....
Prof. Dr. Mustafa ÖZYURT
ÜYE

.....
Prof. Dr. Mesut BAŞIBÜYÜK Yrd. Doç. Dr. Turan YILMAZ
ÜYE ÜYE

Bu tez Enstitümüz Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında hazırlanmıştır.
Kod No:

Prof. Dr İlhami YEĞİNGİL
Enstitü Müdürü

Bu çalışma Ç.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından desteklenmiştir.
Proje No: MMF2007D19

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.

ÖZ

DOKTORA TEZİ

ANAEROBİK ARITMA PROSESİNDE AĞIR METAL İNHİBİSYONU /TOKSİSİTESİ KONTROLÜ

Fatih Şevki ERKUŞ

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Danışman : Prof. Dr. Ahmet YÜCEER

Yıl : 2012 Sayfa : 115

Jüri : Prof. Dr. Ahmet YÜCEER

: Prof. Dr. İlyas DEHRİ

: Prof. Dr. Mustafa ÖZYURT

: Prof. Dr. Mesut BAŞIBÜYÜK

: Yrd. Doç. Dr. Turan YILMAZ

Bu çalışmada bazı ağır metallerin anaerobik arıtma sistemleri üzerindeki inhibisyon etkileri metan üretimi açısından araştırılmıştır. Bunun için sentetik atıksuya artan konsantrasyonlarda farklı ağır metal iyonları ilave edilerek kesikli ve sürekli (YAÇY) mezofilik anaerobik reaktörlerde deneyler yapılmıştır. Tüm deneyler aynı şartlarda metal ilave edilmemiş atıksularla da yapılmıştır.

Mikrobiyal büyüme kinetik modelleri olan Logistic ve Gompertz modelleri kullanılarak toplam metan üretimi (ml) ve metan üretim hızı (μ_{max}) hesaplanmıştır. Deneylerden elde edilen bulgular, modellerden hesaplanan değerlerle karşılaştırıldığında birbirleriyle uyum gösterdiği görülmüştür.

Çalışmada uygulanan en yüksek ağır metal konsantrasyonu 2 mM olarak sınırlandırılmıştır. Uygulanan en yüksek dozlar için sistemdeki metan üretim hızına inhibisyon etkileri $Cu > Zn > Ni > Cr > Pb > Cd$ şeklinde sıralanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Anaerobik Arıtma, Mezofilik, Ağır Metaller, Mikrobiyal Büyüme Kinetikleri, İnhibisyon

ABSTRACT

PhD THESIS

HEAVY METAL INHIBITION/TOXICITY CONTROL IN ANAEROBIC TREATMENT PROCESS

Fatih Şevki ERKUŞ

**ÇUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING**

Supervisor : Prof. Dr. Ahmet YÜCEER

Year: 2012 Pages: 115

Jury : Prof. Dr. Ahmet YÜCEER

: Prof. Dr. İlyas DEHRİ

: Prof. Dr. Mustafa ÖZYURT

: Prof. Dr. Mesut BAŞIBÜYÜK

: Assoc. Prof. Dr. Turan YILMAZ

In this study, inhibitory effects of some heavy metals on the anaerobic treatment systems according to production of methane were investigated. For this, increasing concentrations of different heavy metal ions in synthetic wastewater was treated by batch and continuous (UASB) mesophilic anaerobic reactors. All experiments were repeated under the same conditions by treating synthetic wastewater without adding metal ions.

By using Logistic and Gompertz models, kinetic models of microbial growth, the total methane production (ml) and methane production rate (μ_{max}) was calculated. The results of the experiments showed close agreement with the values calculated in models.

The highest concentration of heavy metals applied in the study is limited to 2 mM. According to these models, the values of methane production rate for the highest heavy metal concentration were in the following order: Cu > Zn > Ni > Cr > Pb > Cd.

Keywords : Anaerobic digestion, Heavy Metals, Mesophilic, Microbial Growth Kinetics, Inhibition

TEŞEKKÜR

Bu çalışma çukurova niversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, evre Mühendisliği Bölüm Laboratuvarlarında yapılmıştır.

Doktora öğrenimim boyunca değerli fikirlerini esirgemeyen ve akademisyenlik yolunda bana yn gösteren Bölüm Başkanımız, tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Ahmet YÜCEER'e teşekkürlerimi sunarım.

Eęitimimin ve çalışmalarımın her aşamasında katkıları olan Sayın Prof. Dr. Mesut BAşIBüYüK'e, Sayın Yrd. Doç. Dr. Turan YILMAZ'a teşekkürleri borç bilirim.

Ayrıca eşim Dr. Ayře ERKUş'a ve M. Yavuz SUCU'ya, Seçil BOZKURT'a, Dr. Demet KALAT'a, Dr. Mustafa KALAT'a, Dr. Orkun İbrahim DAVUTLUOęLU'na, Dr. Bülent SARI'ya, Arař. Gör. Behzat BALCI'ya, Arař. Gör. Elçin ERKURT'a çalışmalarımdaki katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Bana doktora eğitimi yapabilme imkanı sunan 100. Yıl niversitesi'ne ve maddi desteğinden dolayı Çukurova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu'na ayrıca teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ	X
1. GİRİŞ	1
1.1. İnhibisyon ve Toksisite	2
1.2. Ağır Metallerin Biyolojik Bulunurluluğu, Alınım Biyolojisi ve Toksisitesi.....	3
1.2.1. Çinko.....	7
1.2.2. Bakır	8
1.2.3. Nikel	9
1.2.4. Kurşun.....	9
1.2.5. Krom.....	10
1.2.6. Kadmiyum.....	12
1.3. Ağır metallerin giderim yöntemleri	13
1.4. Anaerobik Arıtma.....	16
1.4.1. Anaerobik Süreçler	20
1.4.2. Mikrobiyolojik Prosesler	24
1.4.3. Mikrobiyolojik Yapı	25
1.4.4. Biyoreaksiyonlar	26
1.4.5. Biyogaz Üretimi	28
1.4.6. Anaerobik Reaktör Tipleri	29
1.4.7. Anaerobik Reaktörlerin Karşılaştırılması	33
1.4.8. Optimum Çevre Şartları.....	36
1.5. Anaerobik Reaktörler	39
1.5.1. YAÇY Reaktöründe Granül Oluşumu.....	41
1.5.2. YAÇY Reaktörü İşletim Parametreleri.....	42

1.5.2.1. pH.....	42
1.5.2.2. Sıcaklık.....	42
1.5.2.3. Organik Yükleme Oranı.....	43
1.5.2.4. Hidrolik Alıkonma Süresi ve Yukarı Akış Hızı	43
1.5.2.5. Besin Maddeleri.....	44
1.5.2.6. Aşı Çamuru.....	44
1.6. Mikrobiyal Kinetik.....	45
1.6.1. Michaelis-Menten Modeli.....	47
1.6.2. Monod Modeli.....	48
1.6.3. Contois Modeli.....	49
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	51
3. MATERYAL VE METOT.....	57
3.1. Materyal.....	57
3.1.1. Atıksu Özellikleri	57
3.1.2. Anaerobik Çamur	58
3.1.3. Kesikli inhibisyon deneyleri	58
3.1.4. Anaerobik Reaktörler.....	59
3.1.5. Reaktörlerin Kararlı Hale Ulaşması ve İşletilmesi.....	62
3.2. Metot	63
3.2.1. Atıksu Analizleri	63
3.2.2. Biyogaz Analizleri.....	63
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	65
4.1. Kesikli Reaktörlerde Ağır Metallerin İnhibisyon ve Toksisite Etkileri	65
4.1.1. Bakır	67
4.1.2. Kurşun.....	68
4.1.3. Çinko.....	70
4.1.4. Krom.....	72
4.1.5. Nikel	73
4.1.6. Kadmiyum.....	74
4.2. Kesikli Reaktörlere Mikrobiyolojik Kinetik Modellerinin Uygulanması	76
4.3. YAÇY Reaktörlerde Ağır Metallerin İnhibisyon ve Toksisite Etkileri	80

4.3.1. Bakır İyonlarının YAÇY Reaktöründeki Metan Üretimine ve KOİ Giderimine Etkileri	82
4.3.2. Kurşun İyonlarının YAÇY Reaktöründeki Metan Üretimine ve KOİ Giderimine Etkileri	83
4.3.3. Çinko İyonlarının YAÇY Reaktöründeki Metan Üretimine ve KOİ Giderimine Etkileri	84
4.3.4. Krom İyonlarının YAÇY Reaktöründeki Metan Üretimine ve KOİ Giderimine Etkileri	85
4.3.5. Nikel İyonlarının YAÇY Reaktöründeki Metan Üretimine ve KOİ Giderimine Etkileri	87
4.3.6. Kadmiyum İyonlarının YAÇY Reaktöründeki Metan Üretimine ve KOİ Giderimine Etkileri	88
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	91
KAYNAKLAR.....	93
ÖZGEÇMİŞ	115

ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 1.1. Bazı anaerobik biyoreaksiyonların serbest enerji değerleri.....	22
Çizelge 1.2. Anaerobik biyoteknolojinin olumlu özellikleri.....	23
Çizelge 1.3. Anaerobik biyoteknolojisinin olumsuz özellikleri.....	23
Çizelge 1.4. Çeşitli atıklardan üretilen biyogazların CH ₄ içeriği ve enerji içerikleri.....	22
Çizelge 1.5. Tek ve iki kademeli işletmenin mukayesesi	33
Çizelge 1.6. Anaerobik arıtma sistemlerinin, organik yük ve verim bakımından karşılaştırılması	33
Çizelge 1.7. YAÇY, HF ve AAYR sistemlerinin başlıca işletme sorunları	34
Çizelge 1.8. Anaerobik reaktörlerin avantaj ve dezavantajları.	34
Çizelge 1.9. Anaerobik mikroorganizmalar için optimum çevre şartları.....	37
Çizelge 1.10. Anaerobik çamur yataklı sistemlerde tasarım yükünün sıcaklıkla değişimi.....	57
Çizelge 3.1. Sentetik atıksu reçetesi	57
Çizelge 3.2. Anaerobik çamurun özellikleri	58
Çizelge 3.3. GC kullanılarak yapılan biyogaz ölçümü için ölçüm parametreleri	63
Çizelge 4.1. Kesikli reaktörlerde elde edilen LD50 değerlerinin literatürle karşılaştırılması	66
Çizelge 4.2.1. Çalışmada uygulanan kinetik model denklemleri.....	77

ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 1.1. Metal ile mikroorganizma arasındaki etkileşim mekanizmaları.....	14
Şekil 1.2. Kompleks polimerik maddelerin anaerobik parçalanması	21
Şekil 1.3. Anaerobik parçalanma prosesi için sıcaklık aralıkları	37
Şekil 3.1. Anaerobik Reaktör Şekli	60
Şekil 3.2. YAÇY reaktörü ve anaerobik kesikli sistemin fotoğrafları.....	61
Şekil 4.1. Kesikli reaktörlerde artan konsantrasyonlardaki bakır iyonlarının metan üretimine etkileri.....	67
Şekil 4.2. Kesikli reaktörlerde artan konsantrasyonlardaki bakır iyonlarının toplam metan üretimine etkileri	68
Şekil 4.3. Kesikli reaktörlerde artan konsantrasyonlardaki kurşun iyonlarının metan üretimine etkileri.....	69
Şekil 4.4. Kesikli reaktörlerde artan konsantrasyonlardaki kurşun iyonlarının toplam metan üretimine etkileri	70
Şekil 4.5. Kesikli reaktörlerde artan konsantrasyonlardaki çinko iyonlarının metan üretimine etkileri.....	71
Şekil 4.6. Kesikli reaktörlerde artan konsantrasyonlardaki çinko iyonlarının toplam metan üretimine etkileri	71
Şekil 4.7. Kesikli reaktörlerde artan konsantrasyonlardaki krom iyonlarının metan üretimine etkileri.....	72
Şekil 4.8. Kesikli reaktörlerde artan konsantrasyonlardaki krom iyonlarının toplam metan üretimine etkileri	73
Şekil 4.9. Kesikli reaktörlerde artan konsantrasyonlardaki nikel iyonlarının metan üretimine etkileri.....	74
Şekil 4.10. Kesikli reaktörlerde artan konsantrasyonlardaki nikel iyonlarının toplam metan üretimine etkileri	74
Şekil 4.11. Kesikli reaktörlerde artan konsantrasyonlardaki kadmiyum iyonlarının metan üretimine etkileri.....	75
Şekil 4.12. Kesikli reaktörlerde artan konsantrasyonlardaki kadmiyum iyonlarının toplam metan üretimine etkileri	76

Şekil 4.13. Ağır metallerin günlük metan üretimine inhibisyon etkileri	81
Şekil 4.14. Bakır iyonlarının metan üretimine inhibisyon etkileri.....	82
Şekil 4.15. Bakır iyonlarının KOİ giderimindeki inhibisyon etkileri.....	83
Şekil 4.16. Kurşun iyonlarının günlük metan üretimine inhibisyon etkileri.....	84
Şekil 4.17. Kurşun iyonlarının KOİ giderimine inhibisyon etkileri.....	84
Şekil 4.18. Çinko iyonlarının metan üretimine inhibisyon etkileri	85
Şekil 4.19. Çinko iyonlarının KOİ giderimine inhibisyon etkileri.....	85
Şekil 4.20. Krom iyonlarının metan üretimine inhibisyon etkileri.....	86
Şekil 4.21. Krom iyonlarının KOİ giderimine inhibisyon etkileri	86
Şekil 4.22. Nikel iyonlarının metan üretimine inhibisyon etkileri.....	87
Şekil 4.23. Nikel iyonlarının KOİ giderimine inhibisyon etkileri.....	88
Şekil 4.24. Kadmiyum iyonlarının metan üretimine inhibisyon etkileri	89
Şekil 4.25. Kadmiyum iyonlarının KOİ giderimine inhibisyon etkileri.....	89

SİMGELER VE KISALTMALAR

X	: Mikroorganizma Kütlesi
S	: Substrat Miktarı
Y	: Substratın biyokütleyle dönüşüm sabiti
UAKM:	Uçucu askıda katı madde
P	: Birim mikroorganizma kütlesinin KOİ eşdeğeri
ΔG°	: Kullanılabilir enerji
v	: Hız
Q	: Debi
H	: Yükseklik
A	: Alan
V	: Hacim
HRT	: Hidrolik bekleme süresi
k_{max}	: Hızı sabiti
K_B	: Hız sabiti
OLR	: Organik yükleme oranı
ORP	: Oksidasyon redüksiyon potansiyeli
YAÇY	: Yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı reaktör

1. GİRİŞ

Kirlilik; en basit ifadeyle, “herhangi bir şeyin yanlış alanda çok fazla olması” şeklinde tanımlanmıştır (Philips ve Rainbow, 1994). Gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerde üretim ve tüketimin sürekli artış göstermesi, bu süreçlerde çevreye yayılan kirliliğin boyutunu şimdiye kadar hiç görülmemiş seviyelere ulaştırmıştır. Günümüzde atıksu yönetimi ağır metaller ve biyolojik olarak parçalanmaya dirençli organik bileşikler gibi kirleticiler nedeniyle büyük ölçüde karmaşıklaşmıştır. (Cokgor ve ark., 2006).

Ağır metaller, çok çeşitli kaynaklardan ortaya çıkabilmeleri, çevre koşullarına dayanıklı olmaları, daima biyolojik sistemlere yönelik etki göstermeleri ve kolaylıkla besin zincirine girerek canlılarda artan yoğunluklarda birikebilmeleri nedeniyle diğer kimyasal kirleticiler arasında ayrı bir önem taşırlar (Ortel, 1995, Türkan, 1995).

EPA’nın 1993 yılı öncelikli kirleticiler listesinde yer alan 129 kirleticiden 13 tanesi ağır metaldir. Bu metaller; çinko, bakır, kadmiyum, krom, kurşun, nikel, antimon, arsenik, berilyum, cıva, selenyum, gümüş ve talyumdur. Dünyanın birçok yerinde ağır metaller, çevre koruma örgütleri tarafından öncelikli kirleticiler listesine alınmışlardır (Novotny, 1995).

Bir çoğu mikrobiyal büyüme için düşük miktarlarda ihtiyaç duyulan elementler olsa da yüksek miktarlarda ağır metaller, mikroorganizmalara toksik etki gösterir. Anaerobik sistemlerde ağır metallerin çamur çürütme sürecinde verimsizliğe ve sürecin durmasına neden olduğu bildirilmiştir. Anaerobik sistemlerdeki ağır metal inhibisyonu sorunu ilk kez 1969 yılında, anaerobik çürütücü performansının araştırıldığı bir çalışmada bildirilmiştir (Swanwick ve ark., 1969).

Endüstriyel atıksular ile evsel kanalizasyon sularının birleştirilerek arıtılmasına yönelik artan eğilim biyolojik arıtım proseslerinin inhibitör maddelere, özellikle nikel, krom ve çinko gibi ağır metallere maruz kalmasına neden olmaktadır (Cokgor ve ark., 2006).

Yeterince arıtılmamış atıksu deşarjları, doğal su kaynakları için olumsuz etkilere sahiptir. Endüstriyelleşmiş birçok ülkede atıksu arıtımı önemli bir sorun olarak görüldüğünden bu ülkelerin atıksu deşarjlarında yeterli kaliteye ulaşmışlardır.

Ancak gelişmekte olan ülkelerde ekonomik nedenler, kültür (“akan su kir tutmaz”) ve eğitim eksikliği nedenleriyle atıksu arıtımında sorunlar görülmektedir. Gelişmekte olan bazı ülkelerde endüstriyel atıksuların doğrudan halkın kullanımı için yapılmış kanalizasyon sistemlerine arıtılmadan deşarj edildiği ve atıksu arıtma tesislerinin performansını düşürdüğü görülmektedir. Bu gibi ülkelerde ayrıca atıksuyun doğrudan nehirlerle ve lagünlere deşarj edilerek doğal suların ve sucul hayatın kalitesini düşürdüğü bilinmektedir.

Bu çalışmada bakır, kurşun, çinko, krom, nikel, kadmiyum iyonlarının artan konsantrasyonlarda (0,125 mM, 0,25 mM, 0,50 mM, 1 mM, 1,5 mM ve 2 mM) anaerobik proseslere uygulanarak inhibisyon ve toksisite etkileri, metan üretimi, uçucu yağ asitleri (UYA) birikimi ve kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) giderimi değerleri analiz edilerek tespit edilmiştir. Çalışmada kullanılan aşı çamuru, endüstriyel ölçekte işletilen yukarı akışlı çamur yataklı (YAÇY) reaktörden alınmış, kesikli ve sürekli akımlı (YAÇY) işletilen laboratuvar ölçekli reaktörler 2000 mg/L KOİ ve gerekli mikronütrientler içeren sentetik atıksu ile beslenmiştir.

1.1. İnhibisyon ve Toksisite

İnhibisyon, bakteriyel fonksiyonların çeşitli nedenlerle zarar görmesi ve yavaşlaması olarak tanımlanırken; toksisite, bakteriyel metabolizma üzerindeki olumsuz etki olarak tanımlanmaktadır (Speece, 1996). Toksisite etkileri genellikle geri döndürülemez niteliktedir (deterjanlar, aldehytler, azot bileşikler gibi). Biyolojik sistemlerdeki inhibisyon ise genellikle etkileri geri döndürülebilir niteliktedir (ürün inhibisyonu, zayıf asit baz inhibisyonu, NH_3 , H_2S , pH inhibisyonu gibi). Toksisite biyokütle ölüm hızını etkilerken, inhibisyon büyüme ve substratın mikroorganizma tarafından kullanılmasını etkilemektedir.

Mikroorganizmalar, ağır metallere maruz kaldıklarında; çeşitli hücre içi detoksifikasyon yöntemlerini aktifleştirdikleri bilinmektedir (Gadd ve Griffiths, 1978). Hücre içi savunma sistemi hücre yüzeyinde metal iyonlarını şelatlaştırarak veya biyolojik yolla çöktürerek (Wood ve Wang, 1983), biyometilizasyon (Summers, 1986), ekzositosis (hücre içinde aktifsizleştirerek hücreden atma) (Silver ve Phung,

1996) ve plasmid-direnci (Wood ve Wang, 1983) yollarıyla inhibisyon etkisine karşı savunma yapabilir.

1.2. Ağır Metallerin Biyolojik Bulunurluluğu, Alınım Biyolojisi ve Toksisitesi

Genel kabul gören tanımıyla ağır metaller, yoğunlukları 5 g/cm³'den büyük olan elementlerin oluşturduğu bir grup olarak tanımlanmakta ve bu katagoriye giren yaklaşık 40 kadar elementten oluşmaktadırlar (Srivastav ve ark., 1994, Zenk, 1996).

Metaller, besin zincirinde birikebilmekte ve ekolojik zararlara neden olmakta ve hatta insan sağlığını tehdit edebilmektedirler (Grimanis ve ark., 1978, Adams ve ark., 1992, Ermosele ve ark., 1995). Birçok insan hastalıklarının artan ağır metal kirliliğiyle ilişkili olduğu zaten bilinmektedir; örneğin, cıva nörolojik etkilere, kadmiyum ve kurşun kanser yapan etkilere, stronsiyum kemik dokularında patolojiye ve bakır ise anemiye neden olmaktadır (Kovalsky, 1974, Alabaster ve Lloyd, 1982, Foulkes, 1990, IPCS,1992). Bununla birlikte aşağıda verilen nedenlerden dolayı ortamdaki tehlikeli ağır metal düzeylerini belirlemek oldukça güçtür:

1. Çoğu metaller (Cu, Zn, Co, Sr ve Ni gibi) gerekli yani organizmada zaten doğal olarak mikro düzeylerde bulunmaktadır.

2. Metalle zehirlenme hem metalin doğrudan toksisitesine hem de mutajenik, embriyotoksik, gonadotoksik ve kanser yapan etkilerini içeren uzun dönem biyobirikiminin sonucu olabilmesi.

3. Toksik etkilerin metalin özelliğine, metal kombinasyonlarına (yani sinerjik ve antogonistik etki) ve diğer faktörlere bağlı olabilmesidir (Moiseenko ve Kudryavtseva, 2001).

Metallerin mikroorganizmalarca alınımı temelde serbest metal iyonlarının hücre membranından geçişiyle açıklanır (Zandvoort ve ark., 2006). Ağır metallerin fizyolojik veya toksik etki yapabilmeleri için çoğu ağır metal iyonlarının hücreye girmeleri gerekir. Ağır metaller, inhibisyon etkilerini ise enzim faaliyetlerini ve yapılarını bozarak gerçekleştirirler (Vallee ve Ulner, 1972).

Arıtma sistemlerinde metallerin biyolojik olarak kullanılabilir formları redoks koşulları, pH ve toplam metal konsantrasyonlarına bağlıdır (Mosey, 1976, Callander ve Barford, 1983 a,b, Oleszkiewicz ve Sharma, 1990, Nies, 1999).

Ağır metaller, özellikle kurşun, peptid ve proteinlerin sülfidril ($-SH$) gruplarıyla reaksiyonlara girerek bu moleküllerin hücredeki biyolojik fonksiyonuna engel olmakta ve bu nedenle azot ve protein miktarı derişim arttıkça azalmaktadır (Gregory, 1997).

Doğal yada antropojenik kaynaklarla su ekosistemlerine giren ağır metaller, suda serbest iyon şeklinde veya inorganik ve organik anyonların çözünmüş kompleksleri şeklinde bulunurlar. Buna ek olarak çözünmemiş kompleks ya da organik partiküller şeklinde de bulunabilmektedirler (Hodson, 1988). Bunun sonucu olarak organizmalar ağır metallerin serbest iyon şeklinde olanlarını sudan doğrudan alırken, ağır metallerin bazılarını besin zinciri yoluyla bazılarını da sedimentten doğrudan aldıkları belirlenmiştir (Klerks ve Fraleigh, 1997). Hücreler, metal iyonlarını hücre içine aktif ya da pasif taşınma ile hücre yüzeyi aracılığıyla almaktadırlar. Önce metal iyonları hücre yüzeyine difüze olur ve metale kimyasal eğilim gösteren hücre yüzeyindeki bölgelere bağlanırlar. A sınıfı metaller (K, Ca, Mg gibi) esas olarak oksijen bakımından zengin ligandlara (karboksil grupları gibi), B sınıfı metaller (Hg, Pb, Pt, Au gibi) sülfür ve azot bakımından zengin ligandlara (amino asitler gibi) bağlanarak, geçiş metalleri (Cd, Cu, Zn gibi) ise B sınıfı metalleri gibi davranarak hücre içine alınmaktadırlar (Niebor ve Richardson, 1980). Bu aşama pasif birikim, adsorpsiyon, iyon değişimi, koordinasyon, kompleks oluşumu, şelat oluşturma ve mikro çökelme proseslerini içerir. Hücre içine alınan metal iyonları ise metal bağlayıcı proteinlere ya da diğer hücre içi bölgelere bağlanırlar (Dönmez ve Aksu, 2002).

Ağır metallerin biyolojik bulunurlulukları ortamın katyon değiştirme kapasitesine, su ve ortamının pH'ına, redoks potansiyeline, suyun sıcaklığına, tuzluluğuna, organik içeriğine ve diğer ağır metallerin konsantrasyonuna bağlıdır (Wahbeh, 1984, Ward, 1989).

Ortamda bulunan ağır metal iyonları canlılar için oldukça toksiktir. Aşırı metal konsantrasyonları:

1. Hücre membranının permabilitesini değiştirerek
2. Sülfidril gruplarıyla reaksiyona girerek
3. Fosfat grupları ve aktif ADP ya da ATP gruplarıyla reaksiyon eğilimleriyle
4. Gerekli iyonlarla yer değiştirerek toksisiteye neden olmaktadır (Patra ve ark., 2004).

Metallerin toksik etkileri; metalin kimyasal formuna, biyolojik bulunurluğuna, alınımlarına, metalin aksiyon etkisine ve metabolizmasına, diğer metallerle etkileşimine, metalin akut ve kronik etkisine, toksik etkisini göstereceği hedef bölgeye, hücre içi fizyolojik proseslere (solunum, fotosentez gibi) ve genetik adaptasyonlara bağlıdır. Metallerin bu toksik etkilerine karşı gösterilen yanıt mekanizmaları;

1. Özel olarak üretilen organik bileşiklerce metallerin depolanması
2. Bazı hücre bölümlerindeki kompartmentalizasyonu
3. Metal iyonlarının tekrardan dışarı atılmasıyla olmaktadır.

Metallothioneinler, ferritinler ve fitoşelatinler gibi canlı organizmalarda bulunan yapılar metalleri bağlayarak metallerin hücreye vereceği zararlı etkileri önlemektedirler (Patra ve ark., 2004).

Mikrobiyal metal alınımları genellikle iki yolla olmaktadır (Rai ve ark., 1981, Cho ve ark., 1994, Collard ve Matagne, 1994). Bunlardan ilki hücre duvarı ya da dış yüzeye bağlanma ya da adsorpsiyonla gerçekleşen ve hızlı olan metabolizmadan-bağımsız alınımlar; ikincisi ise daha yavaş olan ve hücre membranındaki taşıyıcılarla gerçekleşen metabolizmaya-bağımlı alınımlardır. Metabolizmadan-bağımsız alınımlarda metallerin alınımları hücre duvarı bileşenlerince gerçekleşmektedir. Metabolizmaya bağımlı alınımlar ise genellikle daha yavaş (saatlerce hatta günlerce) olup düşük sıcaklık, enerji kaynaklarının (örneğin ışık gibi) yokluğuyla ve metabolik

inhibitörlerle inhibe edilmekte ve ortam koşullarından etkilenmektedir (Gadd, 1988, Garnham ve ark., 1992).

Metaller hidroksil (-OH), fosforil (-PO₃O₂), amino (-NH₂), karboksi (-COOH), sülfidril (-SH) ve tiyol gruplarını içeren spesifik fonksiyonel gruplara bağlanmaktadır (Rai ve ark., 1981).

Ağır metaller proteinlerin sülfid gruplarına bağlanarak protein ve enzimlerin yapısını değiştirerek organizmaya toksik etki yapmaktadırlar (Hodson, 1988).

Bir metal hücre içine girdiğinde ya hücre içi bileşenlere bağlanır ya da çökelir (Gadd, 1988).

Ağır metaller besin zincirine girerek canlı dokularda birikebilmektedir. Bu durum besin zinciri yoluyla insanlara kadar ulaşmalarına neden olmaktadır (Zouboulis, 2004). Hemen hemen bütün metaller, su içinde yaşayan organizmaların yanı sıra, maruziyet seviyesi yeterince yüksekse insanlar için de toksik etki gösterirler. Bu nedenle insan sağlığı ve su ekosistemleri üzerindeki olumsuz etkilerinden dolayı metal iyonları çeşitli yöntemlerle su ve atıksulardan giderilmelidir (İlhan ve ark., 2004).

Anaerobik sistemin karmaşık yapısından dolayı ağır metaller bir çok fiziko-kimyasal prosese katılırlar;

1. Sülfür (krom hariç), karbonat ve hidroksit formlarında çökelti oluştururlar (Lawrence ve McCarty, 1965, Mosey ve ark., 1971),
2. Biyokütle veya inert partiküler maddeler gibi katı parçalarına sorplanırlar (Shen ve ark., 1993, Shin ve ark., 1997)
3. Çürütme sırasında, çözümlerde ara ürün veya son ürün bileşikleriyle kompleks oluştururlar (Hayes ve Theis, 1978, Hickey ve ark., 1989, Callander ve Barford, 1983a,b).

Yukarıda sıralanan metal formlarından çözünmüş serbest formdaki metaller mikroorganizmalara toksik etki gösterirler (Lawrence ve McCarty, 1965, Mosey ve Hughes, 1975, Oleszkiewicz ve Sharma, 1990). Bir çok çalışmada iyon değişimi yöntemiyle tespit edilen serbest metal iyonları konsantrasyonlarının, toplam metal

konsantrasyonuna kıyasla metal toksisitesini daha iyi ifade edebildiği gösterilmiştir (Bhattacharya ve Safferman, 1989, Bhattacharya ve ark., 1995a,b). Önceki çalışmalarda herhangi bir metalin çeşitli fiziko-kimyasal formlarının ayrı ayrı tespiti ağır metallerin granüllerle yaptığı kompleks etkileşimler nedeniyle veya metal formlarını ayırt edebilecek seviyede analitik tekniklerin yetersizliğinden bu konuda yapılan çalışmalar oldukça kısıtlıdır (Gould ve Genetelli, 1978, Hayes ve Theis, 1978, Oleszkiewicz ve Sharma, 1990, Zayed ve Winter, 2000). Bu nedenle ağır metallerin toksik konsantrasyonları literatürde çok farklı değerlerle ifade edilmektedir. Çeşitli endüstriyel sektörlerin ürettiği atıksular yüksek derecede ağır metal içerir. Bunlar maden endüstrisi, döküm, maden eritme, yarı iletkenler, metalurji ve akımla kaplama endüstrilerinden boşaltılmış sıvıları kapsar (Chen ve ark., 2008).

1.2.1. Çinko

Çinko yalnızca Zn^{+2} katyonu formunda görülür. Çinkonun tamamen doldurulmuş d orbitalleri nedeniyle biyolojik redoks değişimleri mümkün değildir. Çinkonun bu özelliği, DNA birleştiren proteinlerin sentezinde kullanıldığından çinkonun olmadığı bir hayat mümkün görülmemektedir. Çinkonun *E. coli* üzerindeki toksik etkisi bakır, nikel ve kobaltın toksik etkilerine benzer değerlerdedir. Ticari olarak çinko 4. yüzyılda pirinç eşyaların üretiminden günümüze kadar kullanım alanı bulmuştur. Bugün kullanılan çinko miktarı kurşun, bakır ve krom kadar önem kazanmış; çinkonun kullanım alanı, demir ve çeliğin koruyucu kaplama malzemesi olarak kullanımından metal alaşımlara, boya maddelerine kadar geniş bir endüstriyel ölçekte genişlemiştir. Özellikle çinko oksit formunda lastik, fotokopi kağıdı, boya, kimyasal, yağlayıcı madde ve ilaç üretiminde kullanılmaktadır. Yüksek derecede ağır metal içeren endüstriyel sektörler maden endüstrisi, maden eritme, metalurji ve kaplama endüstrileridir.

İçme sularında çinko miktarı genellikle 0,2 mg/L'nin altında olmakla beraber galvanizli su boruları kullanılmış su şebekelerinde çinko miktarı 5 mg/L değerine ulaşabilmektedir. Ulusal ve uluslararası içme suları standartlarında müsaade edilen

en yüksek çinko değeri de 5 mg/L'dir. Ancak arıtma tesislerinde, özellikle ağır metal toksisitesine duyarlı anaerobik sistemlerde ağır metallerin arıtma çamurunda birikmesi arıtma verimini düşürmektedir. ABD'de susuzlaştırılmış evsel arıtma çamurunda kuru ağırlık değeriyle elde edilen çinko konsantrasyonları, ortalama 6380 mg/kg değerinde olmakla birlikte 500-20000 mg/kg aralığında değerlere sahiptir (Ohnesorge ve Wilhelm, 1991).

1.2.2. Bakır

Kırmızımsı bir metal olan bakır, doğal ortamda, kayalarda, toprakta, suda ve havada bulunur. Bakır yer kabuğundaki kayalarda doğal bakır veya bakır içeren sülfür (kalkopirit, kalkosit) ve karbonat mineralleri halinde (malahit, azurit) bulunur (Kaya, 2002). Bakır minerallerinin çözünürlükleri düşük olduğundan sulardaki bakırın çok az kısmı doğal kökenlidir (Hem, 1985).

Bakır tarımda bakteri ve mantar öldürücü olarak, göllerde ve su depolarında alglerin gelişmesini önlemek için kullanılmaktadır. Bakır birçok enzimin (oksidaz, tirozinaz, ve monoamin oksidaz gibi) yapısında bulunur. Bakır eksikliği anemiye, renk pigmentlerinin kaybına ve damarların esnekliğini kaybetmesine yol açar. Büyümeyi azaltır. Fazla miktarda alınan bakır ise kısa vadede gastrointestinal rahatsızlıklar, mide bulantısı, kusma uzun vadede ise böbrek rahatsızlıklarına ve Wilson hastalığına neden olabilir (EPA, 1993). EPA'ya göre içme sularında müsaade edilebilecek en yüksek bakır konsantrasyonu 1,3 ppm'dir. Ülkemizde İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkındaki Yönetmeliğe göre en yüksek değer 2 ppm olmalıdır. Bakır canlılık için gerekli olmasına karşın yüksek derecede reaktiftir ve hücreye zarar verebilecek potansiyele sahiptir (Nies, 2007). Bakırın redoks özellikleri hücre için toksik etkiler gösterir.

Bakır iyonları hücrede lizozomlar, mitokondriler ve çekirdekteki temel enzimlerden başka noktalara sıkıca ve yüksek eğilimle bağlanır. Bu noktalar sülfidril grupları olabilir. Bakır bu yerlerden yükseltgeyici maddelerin etkisiyle salıverilir. Metallothionein gibi sülfidril grubu içeren metal bağlayıcı proteinler de bakırı

bağlayabilirler. Bakır bu belirtilen sülfidrilli enzimlerin sentezini veya etkinliğini artırabilir (Kaya, 2002).

1.2.3. Nikel

Nikel gümüşümsü beyaz renkli sert bir metaldir. Nikel demir çelik üretiminde, diğer metallerin alaşımlarında metallerin elektrolizle kaplanmasında katalizör olarak, paranın basılmasında bazı bataryalarda, elektronik aksam bileşimlerinde, propilen ve renkli camların boyanması işlemlerinde kullanılır.

Uluslararası Kanser Araştırma Örgütü (IARC), metalik nikel hariç bütün nikel bileşiklerini kanserojen maddeler sınıfında tanımlamıştır.

Nikel, birçok mikroorganizma için mikronutrient olarak gereklidir ve enzimde kofaktör olarak farklı reaksiyonları katalizler. Nikel biyolojik sistemlerde adenosintrifosfat, aminoasit, peptid, protein ve deoksiribonükleik asitle kompleks oluşturur (Denhaus ve ark., 2002).

1.2.4. Kurşun

Periyodik tabloda 14 nolu karbon grubuna dahil edilen kurşun, bir ağır metaldir. Kurşunun bilinen biyolojik fonksiyonu yoktur (Nies, 2007). Kurşun genellikle +2 oksidasyon değerliğinde bulunur ancak daha yüksek oksidasyon değerliği olan +4 şeklinde de bulunabilir (Cotton ve ark., 1999). Lewis hard-soft asit-baz sınıflandırmasında soft olarak sınıflandırıldığından Pb^{+2} soft ligantlarla bileşik oluşturmayı tercih eder. Kurşunun çeşitli doku ve organlarda yol açtığı bozuklukların temelini oluşturan mekanizmaların başlıcaları şu şekilde sıralanabilir (Kaya, 2002):

- Hücre metabolizmasında görevli sülfidrilli enzimlerin etkinliğinin engellenmesi,
- Hücrelerdeki lizozomların parçalanması sonucu, aralarında asit fosfotazın da bulunduğu birçok enzimin salıverilmesi,

- Kurşunun hücre çekirdeği zarına, kromatin ve diğer büyük yapılara bağlanması,
- Kan-beyin bariyerinde yol açılan hasarın çeşitli maddelerin beyne giriş ve çıkışını bozması,
- Bakır, çinko, demir gibi temel bazı eser mineral maddelerin hücrelerdeki yoğunluklarında değişmeye yol açması,
- Mitokondrilerde prostetik grup olarak bu metallerin bulunduğu enzimlerde kurşunun hasara sebep olması, böylece hücre solunumu, oksidatif fosforilasyon ve ATP sentezinin olumsuz etkilenmesi,
- Kurşunun bir yandan alyuvarların ömrünü kısaltarak ve diğer yandan da HEM sentezini engelleyerek anemiye sebep olması.

Suda kolay çözünen kurşun bileşikleri az veya hiç çözünmeyenlerden daha zehirlidir. Buna göre kurşun tuzlarının zehirliliği kurşun nitrat, kurşun klorür, kurşun asetat, kurşun oksit, kurşun sülfat, kurşun sülfür, kurşun fosfat sırasını izleyerek azalır.

1.2.5. Krom

Krom, ilk kez Fransız kimyacı Vauquelin tarafından 1798'de Sibiryadaki kırmızı kurşun madenlerinde keşfedilmiştir. Cr'un stabil olmayan ve biyolojik sistemlerdeki kısa ömre sahip diğer değerlikteki durumlarına rağmen Cr'un stabil formları Cr(III) ve Cr(VI)'dır. Cr(VI), kromun en toksik formu olup genellikle kromat (CrO_4^{2-}) olarak oksijenle ya da dikromat (Cr_2O_7) olarak oksianyonlarla kompleks yapmış formda bulunmaktadır (Shanker ve ark., 2005). Cr(III) ise oksit, hidroksit ve sülfat formlarında bulunup çok daha az hareketli, su ve topraktaki organik materyale güçlü bir şekilde bağlı olarak bulunur. Cr(VI) güçlü bir okside edici ajan olup organik madde varlığında Cr(III)'e indirgenmektedir. Bu dönüşüm asidik ortamlarda daha hızlı olmaktadır (McGrath ve Smith, 1990). Bununla birlikte Cr(VI)'nın yüksek düzeyleri, ortamın indirgeme kapasitesinin üstünde olup bir kirletici olarak davranmaya başlar. Ayrıca Cr(III) de aşırı oksijen varlığında

Cr(VI)'ya oksitlenebilir ve çok toksik bir forma tekrardan dönüşmüş olur (Vajpayee ve ark., 1999).

Krom, tabak yapımı, boyama, alaşım, kimyasal maddelerin yapımı (Palmer ve Wittbrodt, 1991), maden sanayii, pigment, tekstil ve elektro kaplamacılıktaki (Vajpayee ve ark.,1999) yaygın kullanımına bağlı olarak çeşitli endüstriyel alanlardan doğal su ekosistemlerine girmektedir. Dünyadaki kullanımı her yıl yaklaşık 10^7 ton civarındadır; bunun yaklaşık %60-70'i çelik ve %15'i de tabak yapımı, pigment ve elektrokaplamacılık gibi kimyasal endüstri prosesinde kullanılmaktadır (Stern, 1982, Papp, 1985). Bu antropojenik aktiviteler kromu, su, toprak ve hava ekosistemlerinde ciddi bir kirletici potansiyeli haline getirmiş ve Cr'un çevredeki biyolojik bulunurluğunu ve biyohareketliliğini artırmıştır. Çevredeki kromun kritik değerlendirmeleri üzerine detaylı derlemeler Kimbrough ve ark. (1999) ve Kotas ve Stasicka (2000) tarafından yapılmıştır. Atık sularındaki izin verilen Cr miktarı 2.0 µg/ml iken bu değer genellikle 2000-5000 µg/ml'yi bulmaktadır (Vajpayee ve ark.,1999). Kaplamacılık endüstrisi atık sularındaki Cr(VI) ve Cr (III) derişimleri sırasıyla 25-100 ve 5-50 µg/L arasındayken tabak yapımı endüstrisindeki Cr(III) konsantrasyonu 1500 µg/L olarak tespit edilmiştir (Dirilgen ve Doğan, 2002). Atık sularındaki krom türlerinin konsantrasyonları kromun kullanıldığı endüstriyel proseslerdeki çeşitliliğe bağlı olarak değişmektedir (Nriagu, 1988). Bu nedenle Cr(VI) maden sanayiinde Cr(III) ise tabak yapımı, tekstil ve dekoratif kaplama endüstrisi atık sularında daha yüksek düzeylerde bulunmaktadır (Dirilgen ve Doğan, 2002).

Cr (VI) çoğu organizmalar için oldukça toksik iken Cr (III) daha az toksiktir (Walter, 1987, Wong ve Trevors, 1988, Katz ve Salem, 1993). Cr (VI) bileşikleri Cr (III) bileşiklerine oranla oldukça yüksek çözünürlüğe sahip olup biyolojik bulunurlukları daha yüksektir (Dirilgen ve Doğan, 2002). Kotas ve Stasicka,(2000), kromun biyolojik bulunurluğu ve hareketi kadar toksisitesinin de esas olarak kimyasal formuna bağlı olduğunu öne sürmüşlerdir. Cr (VI), Cr(III)'e oranla gerek güçlü oksidatif potansiyeli ve gerekse de hücre membranında kolayca difüze olması nedeniyle biyolojik sistemler üzerine toksik etkiler göstermektedir (Dirilgen ve Doğan, 2002).

Krom toksisitesi Cr (VI)'nın daha düşük oksidasyon durumlarına indirgenme prosesiyle ilişkilidir. Cr (VI)'nın Cr (III)'e redüksiyonu birçok biyolojik sistemlerde rapor edilmiştir; örneğin Cr (V) geçiş formu Cr toksisitesindeki olası önemli mekanizmalara katılmaktadır (Kawanishi ve ark., 1986). Cr (V) kompleksleri, NAD(P)H, FADH₂, bazı pentozlar ve glutatyon gibi fizyolojik indirgeyici ajanlar tarafından Cr (VI)'nın redüksiyonuyla oluşmaktadır (Shi ve Dalal, 1990). Bu kompleksler, OH radikallerinin önemli miktarlarını oluşturmak için H₂O₂ ile reaksiyona girmektedirler. OH radikalleri de diğer toksik etkilerinin yanı sıra direkt olarak DNA değişikliklerine neden olmaktadır (Shi ve Dalal, 1990). Diğer hücre içi krom-indirgeyici ajanlar, vitamin C ve B12, sitokrom P-450 ve mitokondriyal solunum zinciridir (Alcedo ve Wetterhahn, 1990).

Hücre içi Cr (III), DNA'nın fosfat grupları tarafından tutulmakta ve bu da replikasyonu, transkripsiyonu etkilemekte ve mutasyona neden olmaktadır (Costa, 1991, Bridgewater ve ark., 1994). DNA üzerindeki oksidatif hasar krom tarafından üretilen genotoksik etkinin sonucunda olduğu düşünülmektedir (Itoh ve ark., 1995, Luo ve ark., 1996). Cr (III) enzimlerin karboksil ve sülfidril gruplarına bağlanarak enzimlerin yapısını ve aktivitesini değiştirmektedir (Levis ve Bianchi, 1982). DNA polimerazın modifikasyonu ve diğer enzimlerin aktivitesi Cr (III)'ün magnezyum iyonu ile yer değiştirmesi sonucunda etkilenmektedir (Travieso ve ark., 1999). Cr (VI) iyonlarına genellikle elektrokaplama tesislerinin atıksularında rastlanmaktadır. Çevredeki en toksik ağır metallerden biri olan Cr (VI) iyonlarının hayvan ve insanlar için kanser yapan ve mutajenik etkilerinin olduğu bilinmektedir (Melo ve Dsouza, 2004).

1.2.6. Kadmiyum

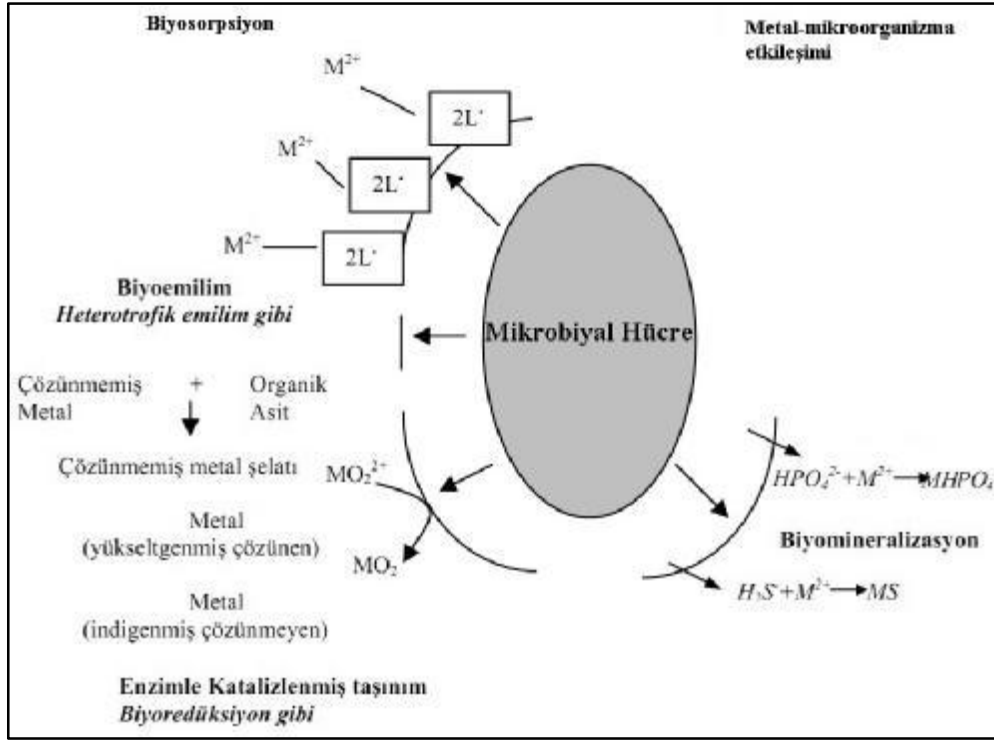
Kadmiyum toksikolojik yönden önemli metallerden birisidir. Doğada çinko ile birlikte bulunur; ayrıca, diğer mineral filizlerinde de mevcuttur. Endüstrideki kullanımı giderek artmakta olan bir metaldir. Toksisite derecesi bakımından önemli bir ağır metal olan kadmiyum, canlı organizmalardan atılamadığı için ekosistem için önemli bir sorun oluşturur (Jensen ve Bro-Rasmussen, 1992). Diğer birçok ağır

metaller gibi endüstriyel atıklarla veya lağım suları ile nehir sistemlerine giren kadmiyumun aynı zamanda atmosferik kadmiyum olarak da karşımıza çıkmaktadır. Atmosferik kadmiyum; madencilik, demir dışındaki metallerin eritilmesi, demir-çelik üretimi, fosil yakıtların kullanımı ve endüstriyel atık yakma sonucunda ortaya çıkmaktadır (McLaughlin ve ark., 1999). Cd (II) endüstride genellikle kadmiyum tellurit olarak şarj edilebilir nikel-kadmiyum pillerinde, boya sanayinde (pigmentlerde, stabilizörlerde, astarlamada), elektronik malzemeler için spesifik ve alaşım bileşenlerinde kullanılır.

Kadmiyumun yol açtığı hasar genellikle önemli enzimlerin hücre proteinlerindeki sülfidril gruplarına bağlanmasıyla ilgilidir. Vücutta çeşitli organ ve dokulardaki birikiminde kadmiyumu bağlayan küçük molekül ağırlıklı bir protein olan metallothionein rol oynar. Bu protein çinko, civa, arsenik, kalay gibi diğer metalleri de bağlayabilen sistein bakımından çok zengindir. Sistein vücuttaki toksik maddeleri temizler böylece hücreleri korur. Metallothionein başta kadmiyum olmak üzere metallerin biyoetkinsizleştirilmesi bakımından önemlidir (Kaya, 2002).

1.3. Ağır metallerin giderim yöntemleri

Ağır metallerin sulu ortamlardan giderilmesinde kullanılan geleneksel yöntemler; kimyasal çöktürme, iyon değişimi, aktif karbon ile adsorpsiyon, ters osmoz, filtrasyon ve membran teknolojileri şeklinde sıralanabilir (Hussein ve ark., 2004, Liu ve ark., 2004). Şekil 1’de metal ile mikroorganizma arasındaki etkileşim mekanizması şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.1. Metal ile mikroorganizma arasındaki etkileşim mekanizmaları (Lloyd, 2002)

Biyosorpsiyon olayının kinetiği iki basamaktan oluşur. Birinci basamak, organizma yüzeyinde gerçekleşen fiziksel adsorpsiyon veya iyon değişimini içerir. Bu basamak çok hızlıdır ve mikroorganizma metal ile etkileştikten kısa bir süre sonra denge oluşur. Hızlı giderim genellikle yüzey adsorpsiyonu sonucu gerçekleşir. Bu basamağa pasif giderim denir. Metal alımında ikinci basamağa ise aktif giderim denir. Bu basamak; metal iyonlarının hücre zarından içeri taşınımını içeren, metabolik aktiviteye bağlı, daha yavaş, hücre içi giderim basamağıdır (Chong ve ark., 2000).

Spesifik ve basit tüm biyosorbentler üzerine metal iyonlarının adsorpsiyonunun pH'a bağlı olduğu çok önceden beri bilinmektedir (Arıca ve Bayramoğlu, 2005). Asidik pH'larda hücre duvarındaki bileşenlerden amino gruplarının pozitif yük kazanması biyosorbentlerin biyosorpsiyon kapasitesini artırır. pH'ın artmasıyla biyosorbentteki pozitif yük yoğunluğu azalır. Bu nedenle biyosorbentin metal bağlama kapasitesi düşer (Arıca ve Bayramoğlu, 2005).

Ağır metal toksisitesinin en önemli giderim yöntemleri organik ve inorganik maddelerle çöktürme, sorpsiyon ve şelatlaştırmadır (Oleszkiewicz ve Sharma, 1990). Sülfürle ağır metal giderimi çalışmalarında 20 mg/L bakır konsantrasyonuna maruz bırakılmış anaerobik reaktörün yeniden işletilmesi sağlanmıştır (Jin ve ark., 1998, Zayed ve Winter, 2000). Ancak fazla miktarda sülfür eklenmesinin de anaerobik süreçleri inhibe ettiği bildirilmiştir (Anderson ve ark., 1982).

Anaerobik reaktör içerisinde tutulan katı madde miktarının artmasıyla ağır metal inhibisyonunun azaldığı görülmüştür (Jarrell ve ark., 1987). Çamur ve katı madde yüzeyinin artmasıyla ağır metal giderimi de artmaktadır. Bu sürecin kimyasal sorpsiyon olduğu bildirilmiştir (Gould ve Genetelli, 1984, Alibhai ve ark., 1985). Anaerobik reaktör çamurunun ağır metal tutma eğilimi Bakır>Kadmiyum>Çinko>Nikel şeklinde verilmiştir (Gould ve Genetelli, 1984).

Babich ve Stotzky (1983), organik bileşiklerle yaptıkları şelatlaştırma çalışmasında nikel toksisitesinin sırasıyla EDTA, PDA, NTA, aspartat ve sitrat bileşikleriyle önlenebildiğini göstermişlerdir.

Mikroorganizmalar ile arıtım, fiziksel ve kimyasal metal giderimi veya geri kazanımı için alternatif oluşturlar (Forster ve Wase, 1987). Atıksularda bulunan metaller, arıtma sistemindeki çamur biyokütlesi tarafından tutularak uzaklaştırılır. Arıtma sistemlerindeki mikroorganizmalarca sağlanan ağır metal giderimi çamur yaşı ve sıvı ortamdaki askıda katı madde konsantrasyonu (AKM) arttıkça artar. Arıtma sistemlerindeki metal giderimi aşağıdaki mekanizmalar yoluyla gerçekleştirilir (Brierley ve ark., 1989, Sterrit ve Lester, 1986, Trevors, 1989, Trevors ve ark., 1985).

- Hücre duvarına adsorplama
- Şelat oluşturma
- Çöktürme
- Buharlaştırma
- Metallerin hücre içerisinde birikmesi
- Metallerin redoks dönüşümleri

Mikroorganizmalar, (bakteriler, siyanobakteriler, alg ve mantarlar) metalleri hücre yüzeyine metal iyonları ve negatif yüklü mikrobiyal yüzeyler arasındaki etkileşimlerin sonucu bağlarlar (Huang ve Morehart, 1990, Butter ve ark., 1998, Wang ve ark., 1999, 2003, Fowle ve Fein 2000; Leung ve ark., 2000, Guo ve ark., 2001). Mikroorganizmalar, toksik maddeleri şelatlaştırabilecek organik asitler (örneğin; asetik, sitrik, oksalik, glukonik, fumarik, laktik ve malik asit gibi) üretebilirler ve metal-organik formlar oluşturabilirler. Oluşturulan bu organik asitler metal bileşiklerin çözünmesine ve hücre yüzeyinden hücre içerisine süzülmesine (liç) yardımcı olurlar (Wong ve ark., 2002). Sülfat indirgeyen bakteriler (örneğin, *Desulfovibrio*, *Desulfotomaculum*) sülfatı H_2S 'e dönüştürerek hücre dışında zor çözünen metal sülfür formlarında çökelmelerine neden olur (Webb ve ark., 1998, White ve Gadd, 1996).

Bazı metaller mikrobiyal aktivite nedeniyle uçucu türlere dönüşürler. Örneğin bakteriyel yolla Hg^{+2} , uçucu bir bileşik olan dimetil cıvaya dönüşür. Bazı bakteriler ise Hg^{+2} formunu uçucu form olan Hg^0 formuna dönüştürürler.

1.4. Anaerobik Arıtma

Organik madde içeriği yüksek olan atıksuların arıtımı için iki temel biyolojik süreç vardır: aerobik prosesler ve anaerobik prosesler. Aerobik arıtmada yüksek miktarda organik madde biyokütleye dönüştürülürken, anaerobik arıtmada organik maddenin yaklaşık üçte biri kadarı hücre kütesine dönüşür (Haandel ve Lettinga 1994). Anaerobik prosesler daha az enerjiye ihtiyaç duyarlar ve ayrıca enerji kaynağı olarak kullanılabilir metan üretirler. Anaerobik proseslerin dezavantajlarından bazıları ise; başlangıç periyotlarının uzun olması, pH kontrolü için alkali eklenmesi gerekmesi ve toksik maddelere karşı daha duyarlı olmaları sayılabilir (Tchobanoglous ve ark., 2003).

Atıktaki enerjinin geri kazanımına olan ilginin artması, aerobik arıtma sistemlerinde fazla çamur üretilmesi gibi sebepler anaerobik arıtma teknolojilerine olan ilginin artmasına neden olmuştur (Türker, 2006).

UYA değerlerinin tüketilmesi asit fazının tamamlanıp, metan fazına geçildiğinin bir göstergesidir (Eastman ve Ferguson, 1981). Öztürk (2007)'de mezofilik bir anaerobik çürütücüde birim kg giderilen uçucu katı madde başına 0,75-1,12 m³ aralığında biyogaz üretiminin gerçekleştirilebileceği belirtilmektedir. Ayrıca sistemde gözlenen UYA konsantrasyonlarının KOİ_{çöz} ile uyumlu bir şekilde azalarak yaklaşık 18. günden sonra tüketilmesi asit fazının tamamlanıp, metan fazına geçildiğinin bir göstergesidir (Eastman ve Ferguson, 1981).

Teorik olarak kütle dengesine göre, 1 kg KOİ giderimi için 0,31-0,35 m³ biyogaz üretimi elde edilir (Perez ve ark., 1997). Ancak pratikte metan üretimi değeri giriş akımındaki sülfür gibi inhibitör veya toksik maddelerin varlığına, sıcaklık ve pH gibi ortam şartlarına göre değişebilir (Perez-Garcia ve ark., 2005).

Sayed ve Fergala (1995)'ya göre, katı maddelerin giderimindeki tutulma mekanizması, koloidal partiküllerin çamur yatağı tarafından tutulmasında yeterli olmamaktadır. Bunun sebebi, çamur yatağındaki yüksek porozite ile reaktör içerisindeki yukarı akış hızı ve belirli oranda gaz üretimi olarak söylenebilir. Koloidal partiküllerin giderimi, anaerobik reaktörlerdeki askıda ve/veya yüzeyde tutunmuş biyokütle içersinden filtrasyon ve/veya tutunma ile gerçekleşir. Ayrıca, YAÇY reaktörlerin üst kısımlarına filtre malzemesi yerleştirilmesi (hibrit reaktörler), filtrasyona ilaveten flokülasyon desteği ile koloidal partiküllerin giderim verimini arttırabilir (El-mitwalli, 2000).

Evsel atıksuların anaerobik arıtımında en yaygın sistem yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı reaktörler (YAÇY)'dir. Bu reaktörler, düşük ilk yatırım ve işletme maliyetli basit sistemler olup, çeşitli endüstriyel atıksuların arıtımında yıllardır başarıyla uygulanmaktadır (El-mitwalli, 2000).

Evsel atıksuların anaerobik arıtımında %70'den yüksek toplam KOİ giderimleri gözlenmiştir (Rebac, 1998).

YAÇY reaktörler, süreçleri basit olduğundan, donanımları ve işletilmeleri çok pahalı olmadığından ve yüksek sıcaklıklarda daha iyi çalıştıklarından, ılıman bölgelerde yer alan gelişmekte olan ülkeler için iyi bir alternatif oluşturmaktadır (Yuceer ve Işık, 2003).

Anaerobik arıtmada son yıllarda her türlü sıcaklık şartlarında gerçekleştirilen çalışmalar, uygun proses tasarımları halinde, anaerobik arıtma uygulamalarında sıcaklığın kısıtlayıcı bir faktör olmadığını göstermektedir (Van Lier ve ark., 1997). Ayrıca yine bu çalışmalarda, 10 kg/m^3 .gün değerinden büyük yükleme hızlarında, 10°C sıcaklıklarda ve 1,5 saat gibi düşük hidrolik bekleme sürelerinde bile atıksuların anaerobik arıtmaya uygun olduğu belirtilmektedir (Lettinga, 1996). Agrawal ve ark. (1997) yaptıkları bir çalışmada, sıcaklığın 27°C 'den 10°C 'ye düşmesi durumunda, gaz üretim hızında %78'lere varan bir azalma gözlemişlerdir. 25°C sıcaklıkta işletilen anaerobik bir reaktörde, hidroliz ve metan üretiminin sağlanması için 15 günlük bir çamur bekleme süresi yeterli olurken, 15°C 'de işletilen biyoreaktörlerde çamur bekleme süresi 75 gün değerine çıkmaktadır (Zeeman ve Lettinga, 1999, Miron ve ark., 2000). Düşük sıcaklıklarda daha düşük hidroliz hızları sebebiyle AKM'nin çamur yatağı içerisinde birikimi artmakta ve daha uzun hidrolik bekleme sürelerine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu sebeple AKM'nin anaerobik arıtma öncesinde çökeltme veya fiziko-kimyasal arıtma ile giderimi tavsiye edilmektedir. Böylece hem çamur yatağı içerisinde birikim önlenmiş olur hem de granül çamurun yapısında bozulma meydana gelmez (Vieira ve Souza, 1986).

Anaerobik çürütme genelde mezofilik sıcaklıklarda gerçekleştirilir. Bunun ana nedeni, termofilik sistemlerin kararlılığının daha düşük olması ve daha kolay proses arızaları oluşturma riskidir. Buna rağmen son 15 senede birçok tam ölçekli termofilik tesis işletmeye alınmıştır.

Termofilik şartlarda reaksiyon hızları daha yüksek olduğundan, sistem daha düşük bekletme sürelerinde işletilebilir. Termofilik işletme şartları atığın daha iyi hijyenize olmasını sağlar (Hartmann ve Ahring, 2005).

Ancak farklı sıcaklık değerlerinde yapılan birçok araştırma, uygun proses tasarımı seçildiği takdirde, sıcaklık parametresinin anaerobik arıtma uygulamalarında kısıtlayıcı bir faktör olmadığını göstermiştir (Van Lier ve ark., 1997).

Ayrıca, düşük sıcaklıklarda gazların çözünürlüğü artmakta, böylece üretilen metan ve karbondioksitin büyük bir miktarı çıkış suyunda çözülerek reaktörlerden kaçabilmektedir (Rodriguez ve ark., 2001, El-mitwalli, 2000).

Genel olarak kararlı halde işletilen ve dengeye ulaşmış anaerobik sistemlerin çıkışında pH ve alkalinite değerlerinde bir miktar artış beklenmektedir. Herhangi bir sebeple kararlılığını yitiren anaerobik bir reaktörde, dengesizlik ilk önce sistemdeki toplam uçucu yağ asitleri konsantrasyonunun artması sonucu pH'da ani bir düşüş ile kendini gösterir. pH'daki düşüşü bir süre sonra (yaklaşık 1 gün) alkalinitedeki ani azalma izler. Bu esnada gaz üretiminin yavaşlaması dolayısıyla gaz debisinde bir azalma ve gazdaki CH₄ yüzdesinde bir düşüş gözlenir. Bunların sonucu olarak da reaktör çıkışındaki KOİ konsantrasyonu yükselir ve dolayısı ile sistem verimi düşer (Öztürk, 2007). Burada AKM konsantrasyonunda meydana gelen azalmanın verim olarak ifade edilmesinin doğru olmadığı düşünülmektedir. Çünkü katı maddeler çamur yatağı içerisinde tutulmakta, ayrıca adsorpsiyon, çökeltme ve filtrasyon gibi fiziksel prosesler gerçekleşmektedir.

Çamur yatağı içerisinde tutulan ve biriken partikül maddelerin hidrolizi çok yavaş olduğu için hidroliz aşaması, genellikle bütün anaerobik çürüme prosesinde hız kısıtlayıcı adım olup uygulanan proses sıcaklığına da bağlı olarak nispeten uzun bekleme sürelerine ihtiyaç duyulabilmektedir (Haandel ve Lettinga, 1994).

Anaerobik bir reaktörde AKM giderimi, çökeltme ve çamur yatağı ve/veya filtre malzemesi içersinden filtrasyon ile gerçekleşir (Mergaert ve ark., 1992, Wang, 1994, Sayed ve Fergala, 1995). Reaktörde AKM birikimi, aynı zamanda metanojenik aktiviteye ve reaktör performansına zarar vermektedir (El-mitvalli ve ark., 2001).

Öztürk (2007)'de giderilen 1 kg KOİ başına üretilen metan hacminin evsel atıksular için 0,1-0,3 m³/kg KOİ_{giderilen} aralığında gözlendiği vurgulanmıştır.

Anaerobik arıtmanın, beklendiği gibi azot ve fosfor bileşiklerinin gideriminde etkili olmadığı görülmektedir. Özellikle amonyak ve ortofosfat konsantrasyonları çıkış suyunda artış göstermiştir. Bu sebeple evsel atıksuyun anaerobik arıtımı bir ön-arıtma prosesi olarak düşünülmekte ve çıkış suyunda kalan KOİ, besi maddesi ve patojen giderimi için çoğu durumlarda istenilen deşarj standartlarının sağlanabilmesi açısından genellikle ilave arıtma uygulanmaktadır (Öztürk, 2007).

Yüksek hızlı anaerobik sistemler yüksek çamur yaşı değerlerinde işletildiklerinden, çalışma süresince sistemden biyokütle atılmamıştır. Öztürk (2007),

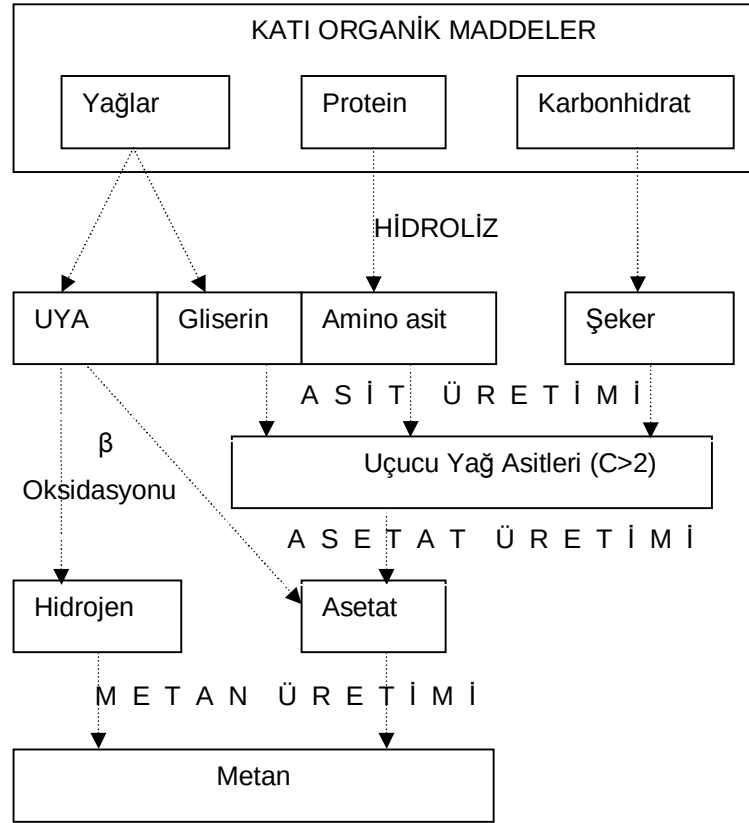
20 °C'nin üzerinde işletilen ve evsel atıksuyun arıtıldığı yüksek hızlı anaerobik sistemler için çamur yaşının 30-50 günden büyük olması tavsiye etmektedir.

Organik maddelerin anaerobik solunumla oksidasyonu; bazı organik bileşikler, sülfat (sülfat indirgenmesi), ferrik demir (+III) (demir indirgenmesi), nitrat (denitrifikasyon), CO₂ (metanojenik aktivite) gibi diğer elektron alıcılarının indirgenmesiyle sağlanır. Anaerobik süreç; yüksek molekül ağırlıklı kompleks organik bileşiklerin metana (CH₄) ve karbon dioksit (CO₂) parçalanması sürecidir (Bitton, 2005).

1.4.1. Anaerobik Süreçler

Anaerobik parçalanma, mikroorganizmaların oksijen yokluğunda biyobozunur materyali parçaladıkları bir süreçtir. Bu süreç, giriş substratında önemli bir azalma sağladığından; atıksu ve organik atık arıtımında yaygın olarak kullanılır (Haandel ve Lettinga 1994).

Seghezzo (2004), organik polimerik malzemelerin parçalanmasının anaerobik süreçte yedi alt sürecin olduğunu bildirmiştir. Öncelikle karmaşık organik maddeler hidrolizlenir, ikinci aşamada amino asitler ve şekerler fermente olur ve üçüncü aşamada uzun zincirli yağ asitleri ve alkoller oksitlenir. Dördüncü aşamada, kısa zincirli yağ asitleri (asetat hariç) anaerobik oksidasyonu gerçekleşir; beşinci aşamada, karbondioksit ve hidrojenen asetat üretilir ve altıncı aşamada asetat metana dönüştürülür. Son olarak, hidrojen ve karbondioksit indirgenerek metan üretilir. Şekil 1.2.'de organik polimerik malzemelerin anaerobik parçalanması verilmiştir.



Şekil 1.2. Kompleks polimerik maddelerin anaerobik parçalanması (Seghezzo, 2004).

Anaerobik indirgeme yedi alt süreçte tanımlanmasına karşın sadece üç ana bakteri sınıfı vardır (Liu ve Tay, 2004):

- Hidrolizden sorumlu bakteriler: Bu tür bakteriler karbonhidrat gibi çözünür olmayan organik polimerleri yıkmak ve diğer bakterilerin kullanabilecekleri hale getirmek için giren maddeleri hidroliz ederler.
- Asit üreten bakteriler: Asidojenik bakteriler, şeker ve amino asitleri karbondioksit, hidrojen, amonyak ve organik asitlere dönüştürür. Daha sonra asetojenik bakteriler bu organik asitleri asetik aside dönüştürürler.
- Metan üreten bakteriler: Son olarak metan bakterileri bu ürünleri metan ve karbondioksite dönüştürürler.

Yukarıda ifade edilen biyoreaksiyonların serbest enerji değerleri Çizelge 1.1.'de verilmektedir.

Çizelge 1.1. Bazı anaerobik biyoreaksiyonların serbest enerji değerleri (Alvarez, 2003).

	Reaksiyon	ΔG_0 , kJ
Oksidasyon Reaksiyonları		
propiyonat → asetat	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^- + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ + \text{HCO}_3^- + 3\text{H}_2$	+76,1
bütirat → asetat	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ + 2\text{H}_2$	+48,1
etanol → asetat	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ + 2\text{H}_2$	+9,6
laktat → asetat	$\text{CHCHOHCOO}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ + 2\text{H}_2$	-4,2
Laktat → propiyonat	$3\text{CHCHOHCOO}^- \rightarrow 2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^- + \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	-165
Laktat → bütirat	$2\text{CHCHOHCOO}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^- + 2\text{HCO}_3^- + 2\text{H}_2$	-56
asetat → metan	$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{CH}_4$	-31
glikoz → asetat	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{COO}^- + 2\text{HCO}_3^- + 4\text{H}^+ + 4\text{H}_2$	-206
glikoz → etanol	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 2\text{HCO}_3^- + 2\text{H}^+$	-226
glikoz → laktat	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightarrow 2\text{CHCHOHCOO}^- + 2\text{H}^+$	-198
Glikoz → propiyonat	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 2\text{H}_2 \rightarrow 2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$	-358
Solunum reaksiyonları		
$\text{HCO}_3^{3-} \rightarrow$ asetat	$\text{HCO}_3^- + 4\text{H}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	-104,6
$\text{HCO}_3^{3-} \rightarrow$ metan	$\text{HCO}_3^- + 4\text{H}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$	-135,6
sulfat → sülfür	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{HS}^- + 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow 2\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{S}$	-151,9 -59,9
nitrat → amonyak	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{NO}_3^- + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HCO}_3^- + \text{NH}_4^+$	-599,6 -511,4
nitrat → azot gazı	$2\text{NO}_3^- + 5\text{H}_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	-1120,5

Bu prosesler sonucu oluşan metan gazının kalorifik değeri yüksektir ve enerji kaynağı olarak kullanılabilir. Anaerobik arıtma esnasında yağlar, proteinler, karbonhidratlar, amino asitler ve organik asitler gibi kompleks veya monomer yapıda olan çeşitli organik maddeler parçalanabilmektedir. Bu farklı reaksiyonlar sonucunda oluşacak metan miktarları da farklılık göstermektedir. Örneğin, yağların ayrışması sonucunda yüksek metan yüzdesine sahip biyogaz elde edilebilirken, protein ve karbonhidratların parçalanmasında daha az miktarda biyogaz ve metan yüzdesi elde edilmektedir (UNIDO, 1992).

Anaerobik sistemler çok yüksek organik yüklemelerde çalıştırılabilmektedir. Buna karşın, havalı sistemlerde oksijen transferi sınırlı olduğundan yüksek organik yükler uygulanamamaktadır. Bu durumda, KOİ değeri 5000 mg/L'den büyük olan atıksuların arıtılmasında anaerobik sistemlerin kullanılması daha verimli arıtma sağlamaktadır (Rittmann ve McCarty, 2001).

Yüksek organik madde ($BOI_5 > 1000-1500$ mg/L) ve düşük katı madde içeren konsantre atıksuların arıtılmasında aerobik proseslerin uygulanmasının pahalı oluşu anaerobik proseslerin gelişmesine neden olmuştur (UNIDO, 1992). Anaerobik arıtma teknolojisinin faydaları ana başlıklarla Çizelge 1.2' de verilmektedir.

Çizelge 1.2. Anaerobik biyoteknolojinin olumlu özellikleri (Speece, 1996)

Proses stabilitesinin sağlanması
Biyokütle atığının bertaraf maliyetinin düşüklüğü
Besi maddesi sağlama maliyetinin düşüklüğü
İnşa alanı gereksiniminin azlığı
Enerjinin korunması ile ekolojik ve ekonomik fayda sağlanması
İşletme kontrolü gereksiniminin minimize edilmiş olması
Oluşan gazın hava kirlenmesi açısından kontrol edilebilir olması
Köpük probleminin olmaması
Anaerobik şartlarda biyolojik olarak parçalanamayan maddelerin parçalanabilmesi

Çizelge 1.3. Anaerobik biyoteknolojisinin olumsuz özellikleri (Speece, 1996).

Biyokütle gelişimi için uzun başlangıç evresinin gereksinimi
Seyreltik atıksularda yeterli alkalinitenin üretilmemesi
Bazı durumlarda çıkış suyunda istenilen standart değerlerin sağlanamaması
Seyreltik atıksuların arıtılması durumunda oluşan biyogaz miktarının az olması ve elde edilen enerjinin sistemi ısıtmaya yetmemesi
Aşırı sülfatlı atıksularda koku probleminin olması
Nitrifikasyonun mümkün olmaması
Metanojenlerin toksik maddelere ve çevre şartlarına aşırı duyarlı olması
Düşük sıcaklıklarda kinetik hızların daha da düşük olması
Biyokütlenin maksimum aktivitesi için gerekli olan azot konsantrasyonunun daha fazla olması

Anaerobik sistemlerin diğer bir olumsuz tarafı atıksuda sülfat bileşiklerinin olması durumunda ortaya çıkmaktadır. Sülfatların indirgenmesi veya proteinlerin parçalanması sonucu ortaya çıkan H_2S hem toksik, hem de korozif niteliktedir. Ayrıca, gazdaki H_2S istenmeyen kötü kokulara neden olmaktadır. Biyogazın yakılması durumunda H_2S 'nin SO_2 'ye oksitlenmesi ile koku problemi azalmaktadır.

Ancak, bu durumda da hava kirletici parametre olan SO₂ meydana gelmektedir. Bu nedenle, anaerobik arıtmada H₂S oluşumu sürekli kontrol altında tutulmalıdır.

Anaerobik ayrışma esnasında ara ürün olarak organik asitlerin oluşması ortamın pH değerini sürekli düşürmektedir. Metan üreten bakterilerin yaşayabileceği pH aralığı 6,5 ile 8,0 olduğundan sistemde sürekli pH kontrolü yapılmalı ve tampon maddesi ilave edilmelidir. Anaerobik arıtmada bu ihtiyacın sağlanması aerobik sistemlere göre hem daha hassas, hem de daha maliyetli olmaktadır.

Bunlara ek olarak, KOİ değeri 1000 mg/L'den az olan seyreltik atıksuların anaerobik proseslerde arıtılması durumunda aerobik sistemlere göre daha düşük arıtma verimi elde edilmektedir. Ancak, gelişmekte olan ülkelerde evsel atıksuların arıtılmasında anaerobik sistemler, istenilen çıkış standart değerleri elde edilememesine rağmen yukarıda belirtilen faydalar dolayısıyla kullanılmaktadır (Rittmann ve McCarty, 2001).

1.4.2. Mikrobiyolojik Prosesler

Anaerobik arıtma proseslerinde kompleks organik bileşiklerin metan gazına dönüştürülmesinde çeşitli tür ve özellikte mikroorganizma grupları yer almaktadır. Bu kompleks organiklerin anaerobik ayrıştırılması hidroliz, asit üretimi ve metan üretimi olmak üzere üç aşamada gerçekleşmektedir.

Birinci aşama olan hidroliz kademesinde, katı veya çözünmüş halde olan yağ, polisakkarit, protein ve nükleik asit gibi kompleks organik maddeler daha basit yapıya dönüştürülür. Hidroliz hızını etkileyen en önemli faktörler pH, sıcaklık ve çamur yaşıdır. Yağ, selüloz ve lignin gibi hidroliz hızı yavaş olan maddeler içeren atıksuların anaerobik arıtımında hidroliz kademesi hız sınırlayıcıdır.

Asit üretimi olan ikinci kademe ise asetojenik bakteriler birinci kademe hidroliz ürünlerini asetik, bütirik, izobütirik, valerik ve izovalerik asit gibi ikiden daha fazla karbonlu yağ asitlerine dönüştürürler. Kararlı şartlarda yağ asitleri konsantrasyonu oldukça düşük seviyelerdedir (100-300 mg HAc /L) (Öztürk, 1999). Kararlı olmayan şartlarda örneğin anaerobik reaktörün devreye alınması aşamasında uçucu asit konsantrasyonu 1000-1500 mg HAc /L'ye ulaşabilir.

Üçüncü aşama olan metan üretimi kademesinde de diğer iki kademedede oluşan ürünler metan üreten bakterilerce metan gazına dönüştürülür. Metan üretimi yavaş bir süreç olup anaerobik arıtmada hız sınırlayıcı safhadır. Metan, asetik asidin parçalanması ve/veya H_2 ile CO_2 'in sentezi sonucu üretilir. Oluşan metanın yaklaşık %30'u H_2 ve CO_2 'den, %70'i ise asetik asidin parçalanmasından oluşmaktadır. Hidrojenden metan oluşumu, hidrojenin elektron vericisi ve karbondioksitin elektron alıcısı olarak kullanılması ile gerçekleşmektedir. Asetattan metan oluşumu ise, fermantasyon reaksiyonları sonucu asetatin metil grubundan metanın, karboksil grubundan da karbondioksitin oluşması ile gerçekleşmektedir. Bu kompleks ve birbirlerine etki eden prokaryotik organizmalar literatürde temel olarak asit bakterileri ve metanojenler olarak tanımlanmaktadır.

Kompleks organiklerin metan gazına dönüştürülmesi esnasında proseslerde organik asit ve hidrojen oluşum hızı metan oluşum hızına göre daha hızlıdır. Bunun sebebi, ilk aşamada gerçekleşen fermantasyon reaksiyonlarında oluşan serbest enerjinin metan oluşumundakinden daha fazla olmasıdır. Bu nedenle, metanojenlerin çoğalma hızları düşüktür ve proste hız kısıtlayıcıdır. Ancak, hidrolizi zor olan kompleks yapıdaki organikleri içeren atıksu veya çamurun ayrıştırılmasında hidroliz aşaması hız kısıtlayıcı aşama olmaktadır (Rittmann ve McCarty, 2001).

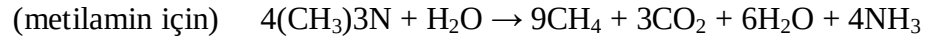
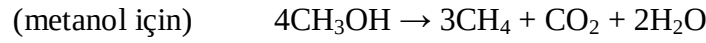
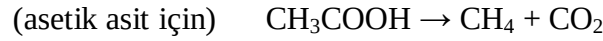
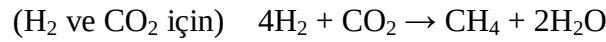
1.4.3. Mikrobiyolojik Yapı

Anaerobik bozunma prosesi süresince birbirleriyle etkileşim halinde olan mikroorganizmaların birinci grubu, organik polimer ve yağların, monosakkaritler ve amino asitler gibi daha basit ve temel yapılara hidrolizinden sorumludurlar. İkinci grup anaerobik bakteriler ise parçalanmış ürünleri organik asitlere dönüştürürler. Bu gruptaki mikroorganizmalar metanojik olmayan, fakültatif ve zorunlu anaerobik bakterilerdir.

Bunlar literatürde “asitojenler” veya “asit üreticiler” olarak adlandırılırlar. Bu hidroliz ve fermantasyon bakterilerine *Clostridium spp.*, *Peptococcus anaerobus*, *Bifidobacterium spp.*, *Desulphovibrio spp.*, *Corynebacterium spp.*, *Lactobacillus*, *Actinomyces*, *Staphylococcus* ve *Escherichia coli* gibi örnekler verilebilir. Üçüncü

grup mikroorganizmalar da temel olarak, hidrojen ve asetik asitten, metan gazı ve CO₂ üretenlerdir. Diğer substrat kaynakları format, metanol ve metilaminlerdir.

Bu mikroorganizmaların gerçekleştirdiği metan oluşum reaksiyonları aşağıda verilmektedir. Bu organizmalar anaerobiktirler ve “metanojenler (arkeler)” veya “metan üreticiler” olarak adlandırılırlar. Bu organizmalarda, çubuksu olan *Methanobacterium* ve *Methanobacillus* ile küresel olan *Methanococcus* ve *Methanosarcina* proseste hakim durumdadır.



Sistem stabilitesinin amaçlanan şekilde elde edilebilmesi için yukarıda ifade edilmiş olan hidroliz, fermentasyon ve metanojenler birbirleriyle dinamik dengede olmaları gereklidir. Bu stabilitenin sağlanabilmesi temel olarak, ortamda oksijenin ve inhibe edici kimyasalların bulunmamasına ve gerekli çevre şartlarının sağlanmasına bağlıdır (Tchobanoglous ve Burton, 1991).

1.4.4. Biyoreaksiyonlar

Anaerobik arıtma proseslerinde organik maddelerin parçalanması çok sayıda mikrobiyal populasyon ile gerçekleşmektedir. Bakteri türlerinin çok olması parçalanmadaki reaksiyon adımlarını da çeşitli ve kompleks hale getirmektedir. Bu reaksiyonları sağlayan mikroorganizma populasyonlarının dağılımı substrat yapısına, proses süresince oluşan ara ürünlerin konsantrasyonlarına ve pH, sıcaklık, H₂ konsantrasyonu gibi çevresel şartlara bağlıdır. Biyoreaksiyon adımları şu şekilde tanımlanmaktadır (Alvarez, 2003):

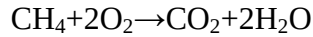
- Polimerlerin monomerik organiklere hidrolizi hidrolitik mikroorganizmalar tarafından gerçekleştirilir. Bu türler çözülmüş veya çözünmemiş halde bulunan yüksek moleküler ağırlıklı organik bileşiklerin indirgenmesini sağlayan enzimlere sahiptirler ve ürettikleri enzim türüne göre sınıflandırılırlar. Ortamda şeker veya amino asit birikmesiyle inhibe olurlar.
- Monomerik organik substratlardan hidrojen veya format, CO₂, pirüvat, uçucu yağ asitleri, etanol ve laktik asit gibi diğer organik ürünlerin oluşması fermantasyon bakterileri tarafından gerçekleştirilir. Bu reaksiyonlar bakterilerin bünyelerinde meydana gelmektedir.
- İndirgenmiş bileşiklerin H₂, CO₂ ve asetata oksidasyonu hidrojen üreten asitojenler tarafından gerçekleştirilir.
- Bikarbonatların asitojenik solunumu homoasitojenlerce olmaktadır. Ancak bu bakteriler hidrojen tükettikleri için metanojenler ile rekabete girerler.
- Ortamda sülfat veya nitrat olması durumunda alkoller, bütirik ve propiyonik asitler gibi indirgenmiş bileşiklerin CO₂ ve asetata oksidasyonu sülfat indirgeyen (SRB) ve nitrat indirgeyen (NRB) bakteriler tarafından gerçekleştirilir.
- SRB ve NRB'ler asetatin karbondioksite oksidasyonunu gerçekleştirirler.
- SRB ve NRB'ler hidrojenin oksidasyonunda da rol oynarlar.
- Asetik asidin metana dönüşümü metanojenler tarafından sağlanır. Bunlar asetik asidi kullanarak metan üreten arkelerdir ve en önemlileri *Methanothrix* ile *Methanosarcina* dır. Her iki mikroorganizmanın çoğalma hızları düşüktür ve ikilenme süreleri yaklaşık olarak 24 saattir. Ayrıca bunların aktiviteleri ortamdaki hidrojenin varlığına bağlıdır.
- Karbondioksitten metan oluşumu hidrojen kullanan metanojenler tarafından gerçekleştirilen metanojik solunum ile olur. Bunlar metan üreten arkelere göre daha hızlı çoğalırlar ve ikilenme süreleri 4 ila 6 saat arasındadır.

Ortamda elektron vericisi olarak sülfatın bulunması durumunda, sülfat indirgeyen bakteriler aktif hale gelmektedir. Sülfatın sülfüre indirgenmesi esnasında hidrojen kullanımı vardır. Bu durumda, sülfat indirgeyen bakteriler, metanojen ve

homoasitojenlerle rekabete girerler. Ortamda H_2 konsantrasyonunun kısıtlı olması durumunda, rekabet halinde olan bu bakterilerin aktiviteleri, sülfatindirgeyenler>metanojenler>homoasitojenler şeklinde sıralanmaktadır ve prosesteki biyolojik denge bozulmuş olur (Weijma ve ark., 2002).

1.4.5. Biyogaz Üretimi

Anaerobik arıtma prosesinde son ürün olarak üretilen metanın KOİ eşdeğeri aşağıdaki bağıntı yardımı ile hesaplanabilir:



Denkleme göre standart şartlar altında ($0^\circ C$, 1atm basınçta) 1 mol metanın (22,4 litre) oksidasyonu için 2 mol (64g) O_2 gereklidir. Standart şartlarda giderilen 1 g KOİ için 0,35 litre CH_4 üretilir. Bu miktar, $35^\circ C$ sıcaklık ve 1atm basınçta 0,395 L CH_4 /g KOİ_{giderilen}'e tekabül etmektedir.

Mezofilik işletme şartlarında endüstriyel ölçekli anaerobik arıtma tesislerinde 0,2-0,5 m³ biyogaz/kg KOİ_{giderilen} mertebesinde biyogaz oluşmaktadır. Biyogazın enerji değeri 6,5-8 kw.saat/m³ olup, %65-80 oranında metan içermektedir (Çizelge 1.4.). Yakma ekipmanında ortalama verim %80 alınarak, giderilen 1kg KOİ'nin enerji değeri, yakma ekipmanında ortalama verim %80 alınarak, giderilen 1kg KOİ'nin enerji değeri: $0.3 \times 0.80 \times (6.5 \approx 8) \approx 1.56-1.92$ kw.saat olarak bulunur.

Çizelge 1.4. Çeşitli atıklardan üretilen biyogazların CH_4 içeriği ve enerji içerikleri

Biyogaz tipi	CH_4 , %	Enerji içeriği, kw-sa/m ³
Çamur çürütücü	60-70	6-7
Anaerobik endüstriyel atıksu arıtma tesisi gazı	50	5-8.5
Çiftlik atıklarının anaerobik arıtımından çıkan gaz	55	7.5 - 5.5
Çöp depolama sahası gazı	35	55- 3.5

1.4.6. Anaerobik Reaktör Tipleri

Anaerobik reaktör tipleri; mikroorganizmaların askıda çoğaldığı reaktörler ve biyofilmlili reaktörler olmak üzere iki sınıfa ayrılmaktadır. Askıda çoğalan sistemlerin başlıca uygulamaları:

- Klasik anaerobik çürütücüler
- Anaerobik temas reaktörleri
- Membranlı anaerobik reaktörler
- Anaerobik çamur yataklı reaktörlerdir.

Klasik anaerobik çürütücüler, tam karışımli ve geri devirsiz reaktörlerdir. Geri devirsiz olduklarından çamur yaşı hidrolik bekletme süresine eşittir. Yavaş çoğalan metan üreten arkelerin sistemden yıkanmaması için çamur yaşı en az 10 gün olmalıdır. Bu nedenle, 15-20 günlük hidrolik bekletme sürelerinde işletilirler ve buna bağli olarakta, reaktör hacimleri büyüktür.

Hem hacmin büyüklüğü, hem de çıkış suyundaki askıda katı madde konsantrasyonunun yüksekliğı bu sistemlerin en önemli mahzurlarındandır. Uygulamada, atıksuların arıtılmasından ziyade arıtma çamurlarının çürütülmesi için kullanılırlar.

Anaerobik temas reaktörleri, klasik anaerobik çürütücülere çöktürme tankı ilavesi ile geliştirilmiştir. Çöktürme tankının olması, sisteme geri devir yapılabilmesini mümkün kıldığından daha uzun çamur yaşlarında işletilebilirler. Böylece, hidrolik bekletme süresi azaltılarak reaktör hacimleri küçültülmektedir (Öztürk, 1999). Bu sistemlerde yaşanan en önemli problem çamurun çöktürülmesidir. Çöktürme tankına çıkış suyu ile aktarılan biyokütle çöktürme esnasında da biyogaz oluşturmaya devam eder ve çöktürme istenilen etkinliğe ulaşamaz (Rittmann ve McCarty, 2001). Çöktürme verimini arttırmak için vakumlu gaz ayırıcı, termal şok veya plakalı çökelticiler kullanılmaktadır.

Membranlı anaerobik reaktörlerde ana reaktör tam karışımli bir anaerobik reaktör olup katı madde ayrımı için çökeltme yerine ultrafiltrasyon birimi kullanılır.

Membran üzerinde akarken suyu alınan biyokütle sisteme geri döndürülerek çamur yaşı istenilen seviyede tutulmaktadır. Genelde KOİ değeri 10000 mg/L'nin üzerindeki konsantre ve debisi küçük endüstriyel atıksular için uygun sistemlerdir.

Anaerobik çamur yataklı reaktörlerde arıtma, reaktörün alt kısmındaki granüler çamur yatağı ile bunun üst kesimindeki çamur örtüsünde gerçekleşir. Beslenen atığın organik madde muhtevasına bağlı olarak kuvvetli atıklarda çamur yatağı, seyreltik atıklarda ise çamur örtüsü arıtmada ağırlıklı rol oynamaktadır (Öztürk, 1999).

Reaktöre atıksu tabandan, uygun yukarı akım hızında verilerek reaktörde çamur yatağının genişlemesi sağlanır ve bunun sonucu olarak, granüler çamur ile atıksuyun teması arttırılmış olur. Çamur yatağının genişlemesi ile etkin çökeltmenin birlikte sağlanabilmesi için gerekli akım hızı 0,5-3 m/saat'tir. Ancak, gerekli karışımın sağlanamadığı durumlarda bu değer 6,0 m/saat'e kadar arttırılabilir (Annachatre, 1996).

Yapılan araştırmalar sonucunda, granüler çamur oluşumunun 15 mg/L Ca^{+2} ile arttırılabileceği ve 5-10 mg/L Fe^{+2} ilavesi ile de filamentli bakterilerin oluşumunun engellenebileceği bulunmuştur. Stabilitesi sağlanmış reaktörün çamur yatağında 100-150 g/L konsantrasyonlarında çamur olabilmektedir. Bu da, yüksek organik yüklemelerde çalışmayı mümkün kılmaktadır. Pilot tesislerde yapılan çalışmalarda, 15-40 kg KOİ/m³-gün aralığıdaki yüklemelerde 3-8 saatlik bekletme süreleri ile etkin giderme verimlerinin sağlanabileceği tespit edilmiştir.

Anaerobik çamur yataklı reaktörlerde anaerobik ayrışma atıksu çamur yatağından yukarı çıkarken gerçekleşir ve biyogaz üretimi olur. Oluşan biyogaz reaktörün sıvı-katı-gaz ayırıcı birimine ulaştığında ortamdan ayrılır. Bu esnada, yukarı ulaşan biyokütle de sıvı fazdan ayrılarak tekrar çamur yatağına döner ve çıkışta katı madde gözlenmez (Eckenfelder, 1989).

Reaktörün proses stabilitesi, çamur çökmesinde yaşanan problemlerden veya granüler çamurun aktivitesinin düşmesinden kolayca etkilenmektedir. Çamurun çökmesinde yaşanan problemler çamur yatağının homojenliğini bozar ve çamurun aşırı kabarak kaçmasına neden olur. Atıksu içerisindeki inorganik yapının artması ise granüler çamurun aktivitesinin düşmesine neden olabilmektedir. Ayrıca, giriş suyunda askıda katı madde ve yağ muhtevasının artması tıkanma, çamur yatağında

kanallanma ve köpük oluşumu gibi işletme problemlerinin ortaya çıkmasına neden olmaktadır (Annachhatre, 1996).

Biyofilm sistemlerinin başlıca uygulamaları:

- Anaerobik akışkan yataklı reaktörler (AAYR)
- Anaerobik filtreler (AF)
- Anaerobik döner diskler
- Perdeli reaktörlerdir.

Anaerobik akışkan yataklı reaktörlerde (AAYR) biyokütle akışkan haldeki, 0,1-0,6 mm çaplı kum, antrasit, aktif karbon gibi ince tanecikli yatak malzemesi üzerinde tutunur. Akışkan haldeki yatak malzemesinin üzerinde 30000 mg/L gibi yüksek konsantrasyonlarda biyokütle tutulabilmektedir. AAYR'ler 40-60 kg KOİ/m³-gün gibi yüksek organik yükler uygulanabilen ve hidrolik bekletme süresi 1,5-3 saate kadar indirilebilen sistemlerdir. Bunların en büyük mahzuru, yatağın akışkan tutulabilmesi için gerekli olan geri devirdeki terfi maliyetidir.

Anaerobik filtre reaktörleri, içerisinde kırma taş, plastik veya seramik dolgu malzemesi bulunan reaktörlerdir. Yukarı veya aşağı akışlı olarak işletilebilirler. Dolgu malzemesi bakterilerin tutunması için yüzeyi arttırır. Bununla birlikte, yapılan çalışmalar sonucunda, filtre içerisindeki mevcut biyokütlenin takriben %60'ının filtre malzemesinin boşluklarında olduğu ve arıtmanın büyük bir kısmının burada gerçekleştiği tespit edilmiştir. 100 000 mg/L konsantrasyonlarında biyokütle filtre içinde tutulabilmektedir. Çeşitli inhibitörler karşısında biyokütle kaybı sınırlı olup, sistemin yeni durumlara uyum sağlaması daha rahat olabilmektedir. Buna karşılık olarak, biyofilm teşekkülünün zaman alması, yüksek oranda askıda katı madde ihtiva eden atıksularda tıkanma, kanallanma ve kısa devre ihtimalleri oluşu ve özellikle dolgu malzemesinin pahalı olması bu reaktörlerin önemli mahzurlarındandır (Öztürk, 1999).

Farklı olarak uygulanan diğer reaktör tiplerinin başlıcaları:

- Hibrid filtreler
- İki kademeli reaktörler
- Anaerobik kompost reaktörleridir.

Hibrid filtreler; alt kısım anaerobik çamur yatağı üst kısım ise anaerobik filtre olarak teşkil edilir. Filtre kısmındaki dolgu malzemesi yüksekliği 2 m'den az olmayacak şekilde filtre kısmını toplam hacmin %50-70'ini kapsamalıdır. Bu reaktörlerde biyolojik arıtmanın büyük kısmı çamur yatağında gerçekleşir. Üst kısımdaki filtre yapısı sıvı ve katı fazlarının ayrımını sağlar ve biyokütle kaçışını engeller. Ancak son uygulamalarda dolgu malzemesi içinden geçen biyogazdan dolayı çökeltmede istenilen etkinliğin sağlanamadığı saptanmıştır. Bu nedenle, dolgulu kısmın reaktör dışında ayrıca teşkilinin daha faydalı olacağı belirtilmiştir. Anaerobik çamur yataklı filtrenin 5-10 kgKOİ/m³.gün'lük organik yüklerde başarıyla çalışan birçok kurulu örneği bulunmaktadır. İki kademeli reaktörlerde, asit ve metan üretimi ayrı reaktörlerde gerçekleştirilir. Faz ayırımının uygulanmasıyla anaerobik arıtmada organik yükün %50'ye yakın oranda arttırılması mümkündür. Böyle bir uygulama ile toplam hacimde %30-40 oranında bir küçülme sağlanabilmektedir. Tam karışımli bir anaerobik tank veya derin anaerobik lagün asit reaktörü olarak kullanılabilir (Öztürk, 1999). Anaerobik reaktörlerin, tek veya iki kademeli işletmelerine göre genel karşılaştırılması Çizelge 1.5.'de verilmektedir.

Çizelge 1.5. Tek ve iki kademeli işletmenin mukayesesi (Öztürk, 1999)

	Tek Kademeli	İki Kademeli
Üstünlükleri	- Daha az yatırım maliyeti - İşletme ve kontrol kolaylığı	- Daha hızlı işletmeye alma - Prosesin daha kararlı olması - Arıtma veriminin daha yüksek oluşu - Katı organik maddelerin daha iyi ayrışması
Kısıtları	- Daha uzun sürede işletmeye alma - Daha kararsız proses - Organik yük değişimlerine daha hassas oluşu	- Daha yüksek yatırım maliyeti - Kontrolün daha zor oluşu - Dikkatli pH kontrolü gerekliliği

1.4.7. Anaerobik Reaktörlerin Karşılaştırılması

Hacimsel organik yükü olabildiğince yükseltilmesi anaerobik reaktör hacminin küçültülmesi ve karşılaşılan problemlerin giderilmesi için geliştirilen anaerobik arıtma sistemlerinin organik yük ve KOİ giderme verimleri bakımından karşılaştırılmaları Çizelge 1.6.'da verilmektedir.

Çizelge 1.6. Anaerobik arıtma sistemlerinin, organik yük ve verim bakımından karşılaştırılması (Öztürk, 1999)

Reaktör Tipi	Organik Yük (kg KOİ/m ³ .gün)	KOİ Giderme Verimi %
Anaerobik Temas Reaktörü	1-6	80-95
Anaerobik Filtre	1-18	80-95
Anaerobik Akışkan Yataklı Reaktör	1- 60	80-90
Anaerobik Çamur Yataklı Reaktör	5 -15	85-95
Membranlı Anaerobik Reaktör	1-30	85-95

Endüstriyel atıksuların arıtımı uygulamalarında yaygın olarak kullanılan anaerobik çamur yataklı reaktörlerde, anaerobik filtrelerde ve anaerobik akışkan yataklı reaktörlerde yaşanan en önemli işletme sorunları Çizelge 1.7.'de verilmektedir. Ayrıca, yaygın olarak kullanılan reaktörlerin genel avantajları ve kısıtları Çizelge 1.8.'de belirtilmektedir.

Çizelge 1.7. YAÇY, HF ve AAYR Sistemlerinin Başlıca İşletme Sorunları (Öztürk, 1999)

Yukarı akışlı çamur yataklı (YAÇY)	Hibrid filtreler (HF)	Anaerobik akışkan yataklı reaktörler (AAYR)
1. Yatak genişlemesinin kontrol gücü 2. Değişken giriş suyu özelliklerine bağlı proses stabilitesi sorunu 3. Şok yüklerde biyokütle kaybı 4. İnert katı madde birikimi 5. Biyokütle yüzmesi	1. Giriş akımının üniform dağıtma zorluğu 2. Yatakta tıkanma ve kanallanma riski 3. Filtrenin periyodik olarak geri yıkanma gereği 4. İnert katı madde birikimi 5. Çıkışta AKM ayırma (çökeltme) ihtiyacı	1. Yatak genişlemesinin kontrol gücü 2. Giriş akımının üniform dağıtma gücü 3. Biyopartikül kaçı 4. Akışkanlaşma özelliklerinin değişkenliği 5. Biyofilm kopması 6. Vanalarda arıza 7. Sürekli geri devir gereği

Çizelge 1.8. Anaerobik reaktörlerin avantaj ve dezavantajları (Grady ve ark.,1999).

	Avantajları	Dezavantajları
Klasik anaerobik çürütücü	- Farklı atıksular için uygundur - Yüksek askıda katı madde içeren atıksularda etkili olarak uygulanır - Tam karışım ile homojen ortam kolaylıkla sağlanır - Verim çamur stabilitesine bağlı değildir - Özellikle biyolojik çamurda etkili arıtım sağlar	- Geniş reaktör hacmi gerekli - Parçalanamayan organik madde girişi ile çıkış kalitesi düşer - Aşırı biyokütle olması çıkış kalitesini düşürür - Düşük çamur yaşmalarında stabilite ve verim çok düşer - Mekanik karıştırıcı gerekli
Anaerobik temas reaktörü	- Konsantre atıksular için uygundur - Tam karışım ile homojen ortam kolaylıkla sağlanır - Diğerlerine göre daha yüksek kaliteli çıkış suyu elde edilir - Klasik anaerobik çürütücüye göre reaktör hacmi azdır - Özellikle biyolojik çamurda etkili arıtım sağlar - Proses kontrolü kolaylıkla yapılır	- Biyokütle stabilitesi etkin verim için kritiktir - Sistem mekanik olarak komplekstir - Düşük hidrolik bekleme sürelerinde stabilite sağlanamaz
Anaerobik çamur yataklı reaktör	- Yüksek biyokütle konsantrasyonları ve uzun çamur yaşları sağlanır - Yüksek hacimsel organik yüklem yapılabilirdiğinden hacimleri çok daha azdır - Yüksek kalitede çıkış sağlanır - Mekanik kolaydır - Etkin karışım sağlanır	- Verim granüler çamur oluşumuna bağlıdır - Atıksu askıda katı madde içerirse çok düşük yüklerde çalışır - Deneyime bağlı olarak reaktör tipi değişir - Proses kontrolü tam sağlanamaz - Düşük hidrolik bekleme sürelerinde stabilite sağlanamaz

Anaerobik yataklı akışkan reaktör	• Yüksek biyokütle konsantrasyonları ve uzun çamur yaşları sağlanır • Yüksek hacimsel organik yükleme yapılabilirdiğinden hacimleri çok daha azdır • Çok iyi kütle transferi mevcuttur • Yüksek kalitede çıkış sağlanır • İnşa alanı ihtiyacı çok azdır • Verim granüler çamur oluşumundan bağımsızdır • Etkin karışım sağlanır • Proses kontrollüdür	• Uzun başlangıç evresi gerekli • Çamur yatağının akışkanlaşması ve genişlemesi için yüksek enerji gereklidir • Mekaniksel olarak komplekstir • Dolgu malzemesi maliyeti vardır • Düşük hidrolik bekletme • sürelerinde stabilite sağlanamaz
Anaerobik filtre	• Yüksek biyokütle konsantrasyonları ve uzun çamur yaşları sağlanır • Yüksek hacimsel organik yükleme yapılabilirdiğinden hacimleri çok daha azdır • Yüksek kalitede çıkış sağlanır • Mekanikliği kolaydır • İnşa alanı ihtiyacı çok azdır • Verim granüler çamur oluşumundan bağımsızdır • Etkin karışım sağlanır	• Askıda katı madde birikimi verimi düşürür • Yüksek askıda katı madde içeren atıksular için uygun değildir • Proses kontrolü tam sağlanamaz • Dolgu malzemesi maliyeti vardır • Düşük hidrolik bekletme sürelerinde stabilite sağlanamaz
Hibrid filtre	• Yüksek biyokütle konsantrasyonları ve uzun çamur yaşları sağlanır • Yüksek hacimsel organik yükleme yapılabilirdiğinden hacimleri çok daha azdır • Yüksek kalitede çıkış sağlanır • Mekanikliği kolaydır • İnşa alanı ihtiyacı çok azdır • Verim granüler çamur oluşumuna az da olsa bağlıdır	• Askıda katı madde içeren atıksularda düşük yükle uygulanır • Proses kontrolü tam sağlanamaz • Düşük hidrolik bekletme sürelerinde stabilite sağlanamaz

Anaerobik sistemlerin işletmeye alınma devresinde karşılaşılan esas problem arıtılacak atıksuya uygun mikroorganizma topluluğunun yetiştirilememesidir. Uygun nitelikte aşı olması halinde işletmeye alma süresi kısalmır. İstenilen özellikte aşı yok ise evsel atıksu arıtma tesisi çürütücülerinden veya Imhoff tankından alınan çamurla ve inek gübresi ile aşılama yapılabilir. Böyle durumlarda alıştırma devresi 2-3 ay sürebilir. Metanojenlerin çoğalma hızının düşük olması nedeniyle sistemin, arzu edilen organik yüklerde, kararlı işletme durumuna ulaşması 4-8 ay alabilir. Termofilik sistemlerde bu süre daha da uzamaktadır. Yeterli miktarda uygun aşı varsa anaerobik reaktörler 30-45 gün içinde kararlı işletme şartlarına ulaştırılabilir.

Yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı reaktörlerde, granüle aşı kullanılmaması halinde 1-2 kg KOİ/m³.gün'lük organik yükle sistem alıştırılmaya

başlanır. Reaktördeki toplam uçucu asit (TUA) konsantrasyonu 1500 mg/L'yi geçmeyecek şekilde organik yük kademeli olarak 20-30 gün sonra 5 kg KOİ/m³.gün'e çıkartılır. Yüksek biyolojik aktivitesi olan ağır granüler çamur elde edilebilmesi için organik yükün 5 kg/m³-gün'den fazla olması gerekmektedir. Normal şartlarda, atığın türüne de bağlı olmakla birlikte 40 gün sonunda bu yüke ulaşılabilir.

Anaerobik reaktörlerde işletmeye alma süresinin kısaltılabilmesi için bu dönemdeki biyokütle kaybının kontrol edilmesi gerekmektedir. Bu amaçla, yüksek oranda geri devir uygulanabilir veya sistemi terkeden biyokütle, geçici olarak tesis edilen bir ultrafiltrasyon biriminde tutularak reaktöre geri döndürülebilir (Öztürk,1999).

1.4.8. Optimum Çevre Şartları

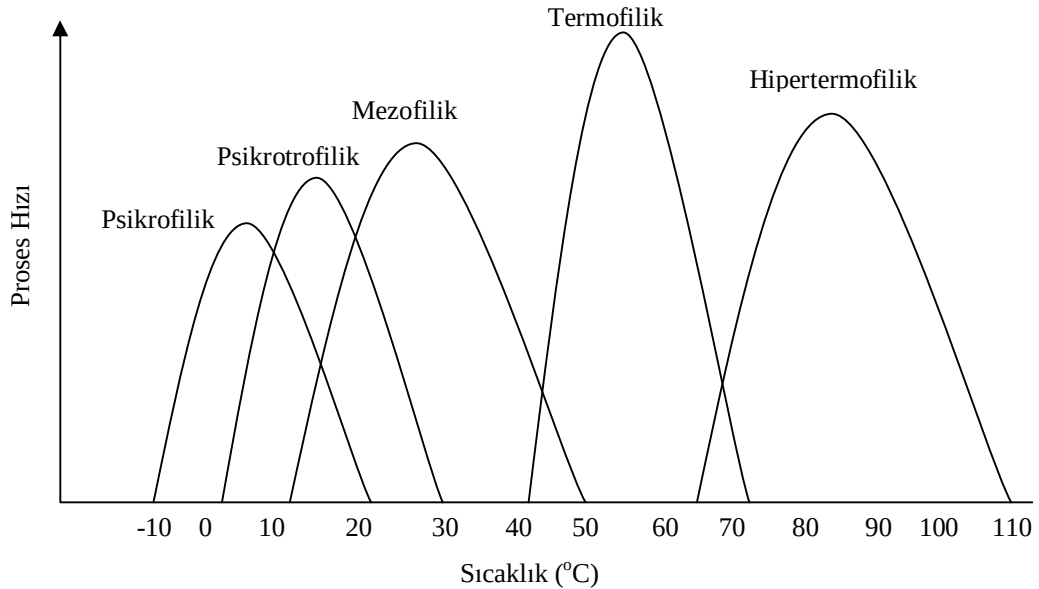
Anaerobik arıtmayı gerçekleştiren mikroorganizma topluluğunun kapasitesinden en verimli şekilde yararlanabilmek için reaktörde optimum çevre şartlarının sağlanması gerekir. Anaerobik mikroorganizmalar için optimum çevre şartlarının genel değerlendirilmesi Çizelge 1.9.'da verilmektedir.

Anaerobik proseslerde, sıcaklık atışı ile biyokütlenin çoğalma hızının artması ve parçalanma reaksiyonlarının daha çabuk olması nedeniyle proses verimi sıcaklık ile artış göstermektedir. Şekil 1.3.'de anaerobik parçalama proses hızının sıcaklık ile değişimi gösterilmektedir. Şekilde, sıcaklığın 35°C ve 55°C olduğu durumlarda pik noktaların verimin en yüksek değerinde olduğu gözlenmektedir. Termofilik sıcaklıklarda çalışmak biyolojik ayrışabilirliği yüksek olan atıksuların arıtımında problem ortaya çıkarabilmektedir (Yılmaz ve ark., 2008). Sıcaklık artışı ile artan kinetik aktivite ve çoğalma hızı, asitojenlerin metanojenlerden daha hızlı asit üretmesine neden olur ve mikroorganizmalar arasındaki dengeyi bozarak ortamda asit birikmesine yol açabilir. (Alvarez, 2003). İşte bundan dolayı nötralizasyon için alkali çözelti ile reaktörün tamponlama kapasitesi artırılır.

Çizelge 1.9. Anaerobik mikroorganizmalar için optimum çevre şartları (Öztürk, 1999).

Parametre	Optimum Şatlar
Aritılan atığın bileşimi	Karbon, temel (N,P) ve iz elementler bakımından dengeli olmalı, O ₂ , NO ₃ , H ₂ O ₂ , SO ₄ gibi oksitleyici maddeler, toksik ve inhibitör elementler içermemeli
KOI/N/P	300/5/1
pH	6,5-8,2
Sıcaklık	25-40 (35-37) [°] C~50-60 (55) [°] C
Alkalinite	1000-4000 (2000) mg/L CaCO ₃
UYA	<1000-1500 mg/L (astetik asit olarak)
UYA/Alkalinite	<0,1

Yüksek sıcaklıklarda reaksiyonların daha hızlı gerçekleşmesi, uygulamada sıcaklık artışı ile hidrolik bekletme sürelerinin (HBS) düşürülebilmesine imkan sağlamaktadır (Grady ve ark.,1999). Anaerobik çamur yataklı reaktörler için tasarım yükünün sıcaklıkla değişimi Çizelge 1.10.'da verilmektedir.



Şekil 1.3. Anaerobik parçalanma prosesi için sıcaklık aralıkları (Tortora ve ark., 2001)

Çizelge 1.10. Anaerobik çamur yataklı sistemlerde tasarım yükünün sıcaklıkla değişimi (Öztürk,1999)

Sıcaklık °C	Tasarım Yüğü (kg.KOİ/m ³ .gün)
40	15-25
30	10-15
20	5-10
15	2-5
10	1-3

Metanojenler için optimum pH aralığı 6,5-8,2 kabul edilir. pH>8 için aktivitenin aniden düşmesi ortamdaki serbest amonyak miktarıyla ilgilidir. pH<5,5 halinde ise hem metan, hem de asit bakterileri inhibisyona uğrarlar. Anaerobik ayrışma esnasında reaktördeki pH, CO₂ ve alkalinite parametreleri birbirlerine bağlı parametrelerdir. Dolayısıyla bunlardan ikisinin bilinmesi diğerinin tahminini mümkün kılar (Öztürk,1999).

Ortamda işletme esnasında TUA/Alkalinite oranı 0,1 değerini aşmamalıdır. Ortam pH'nın düşmesi ve bunun sonucu olarak, alkalinitenin azalması durumunda sistemin alkalinitesinin ilave kimyasallar ile arttırılması gereklidir. Yaygın olarak kullanılan kimyasallara örnek olarak Ca(OH)₂, NaHCO₃, Na₂CO₃, NaOH, NH₃ veya NH₄HCO₃ verilebilir (Rittmann ve McCarty, 2001).

Tüm biyolojik sistemlerde olduğu gibi anaerobik proseslerde de biyokütle sentezi için ortamda besi maddeleri ve iz elementlerin mevcut olması gereklidir. Arıtılan atığın KOİ/N/P bakımından dengeli olması çok önemlidir. Böyle bir denge yok ise üre, H₃PO₄, amonyum fosfat gibi kimyasal maddeler ilave edilerek bu denge sağlanır. Alıştırma devresinde KOİ/N/P oranı 300/5/1~500/5/1 arasında tutulmalıdır. Kararlı hale gelen sistemde ise 700/5/1 oranı uygulanabilir. Ayrıca, çamur yaşının çok uzun tutulduğu durumlarda bu oran uygun şekilde düşürülebilir.

Azot (N) ve fosfor (P) gibi makro nütrientlerin yanısıra Na, K, Mg, Fe, S, Ni, Co, Mo, Se ve W gibi iz elementleri de proses için gereklidir. Özellikle tüm çevre şartlarının optimum olduğu durumda etkin KOİ giderimi ve düşük UYA seviyeleri elde edilemezse, iz elementin eksikliği söz konusu olabilir. Bu durumda, Fe, Co ve Ni gibi üç önemli iz elementi reaktöre, 0,1 mg/L seviyesi elde edilecek miktarlarda, özel formüller halinde dozlanması gereklidir.

1.5. Anaerobik Reaktörler

Atıksu arıtma için çeşitli anaerobik prosesler vardır; bunlardan biride yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı (YAÇY) reaktördür. Basit yapıları ve düşük maliyetleri nedeniyle atıksu arıtımında gelişmekte olan ülkeler için en uygun çözüm çoğu zaman YAÇY reaktörler olmaktadır. YAÇY reaktörler, yüksek sıcaklıklarda daha iyi çalıştığından ılıman ülkelerde yüksek organik madde miktarı içeren atıksular (endüstriyel ve/veya evsel) için alternatif bir yöntem olarak değerlendirilebilir. Ayrıca YAÇY reaktörlerindeki mikroorganizmalar granül formunda çoğaldıkları için, destek malzemeye ihtiyaç duyulmaz. Anaerobik arıtma, biyolojik bir aşama olarak hem evsel hem de endüstriyel atıksu arıtma tesislerinde dünya çapında yaygın şekilde kullanılır.

Kesikli anaerobik reaktörler, gelişmekte olan ülkelerde kullanılan anaerobik reaktörlerin en basit halidir ve ilkel atıksu arıtma tesislerinde kullanılır. Septik çukurlar, bu reaktör tipine örnek olarak verilebilir. Atıksu arıtımında bazı araştırmacılar kinetik parametreleri belirlemek için kesikli reaktörler kullanmışlardır. Huang ve ark. (2006), Gonzalez-Gil ve ark. (2002) ve Perez ve ark. (2001), kesikli anaerobik reaktörler kullanarak Monod ve Romero modellerinin (Romero, 1991) kinetik parametrelerini belirlemişlerdir. Kesikli reaktörlerde tespit edilen kinetik parametre değerleri daha düşük belirsizliğe sahiptir; çünkü ele alınacak parametre sayısı diğer reaktörlere göre daha azdır.

Aynı zamanda bir geri karışımli reaktör olarak da adlandırılan, sürekli karışımli tank reaktör içeriğinin mekanik ya da kimyasal yolla karıştırıldığı bir reaktördür. Bu reaktörde sürekli bir giriş ve çıkış akımı vardır. Sürekli karışımli tank reaktör reaktörlerde mikroorganizmaların reaktörün her noktasında aynı konsantrasyonda olduğu kabul edilir. Mendez-Acosta ve ark. (2010), alkol tesisi atıksularından organik madde giderimi ve biyogaz üretimi çalışması yapmak için bira fabrikası atıksularıyla işletilen tam ölçekli YAÇY reaktörden alınan çamur ile aşılınmış sürekli karışımli tank reaktör kullanmışlardır.

Yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı reaktör, atıksu içerisinde çözünmüş organik maddelerin parçalandığı çamur yatağa sahip; bu parçalanma sonucunda

biyogaz üretimi olan bir reaktördür. Atıksu reaktörün alt kısmından girerek üst kısımda biyogaz toplanır ve çıkış suyu reaktörü terk eder. Çamur yatağının üzerinde reaktörün üst kısmında biyokütlenin askıda kaldığı örtü kısmı oluşur. Bu bölge yukarı akan su ve askıda biyokütle arasında bir ayırım bölgesi gibi davranır. Bu tür reaktörlerin avantajlarından biri düşük çamur üretimidir. Seghezzo ve ark. (2002), dört metre yüksekliğindeki bir YAÇY reaktör için yılda yalnızca tek bir çamur deşarjının gerekli olduğunu bildirmişlerdir. YAÇY reaktörler mezofilik şartlarda çok iyi işletilebildiklerinden özellikle ılıman iklim kuşağındaki ülkelerde cazip bir alternatif oluştururlar. Bu tip reaktörler, organik yükün yüksek olduğu gıda tesisi çıkış suları gibi atıksuların arıtımında yaygın olarak kullanılırlar. Granüller, YAÇY reaktörü içinde herhangi bir inert malzemeye gerek kalmadan oluşabilirler.

Genişletilmiş granül çamur yatak reaktörler, geleneksel YAÇY reaktörünün bir modifikasyonudur ve YAÇY reaktöre göre daha yüksek bir yukarı akışı hızı ve daha yüksek organik yükleme hızı ile çalışır. Genişletilmiş granül çamur yatak reaktörler, genellikle reaktörün alt kısmında karıştırmayı artıran bir çıkış suyu geri devrine sahiptir. Yukarı akışlı hızı ($>4\text{m/saat}$) YAÇY reaktör daha hızlı, çamur daha çok genişleme eğiliminde ve ölü bölge oluşumu daha düşüktür. Bu koşullar altında düşük sıcaklıklarda bile ($4-20\text{ }^{\circ}\text{C}$) reaktör verimli şekilde işleyebilir (Seghezzo ve ark 1998). Zhenjia ve ark. (2008), organik madde giderimi için tasarlanan EGSB'nin yüksek organik yükleme hızlarında bile yüksek verim gösterdiğini; ancak KOI 'nin biyogaza dönüşümünün % 50'den az olduğunu bildirmişlerdir.

Dahili sirkülasyon reaktörü, temel olarak iki aşamadan oluşan temel amacı biyogaz üretimi olan yukarı akışlı anaerobik bir çürütücüdür. Çamur yatağı, reaktörün altında bulunur. Biyogaz, bu alt seviyede toplanır ve su ile birlikte yukarı taşınarak reaktörün üst kısmında bulunan gaz-sıvı ayırıcıya ulaşır. Yerçekimi etkisiyle atıksu, reaktörün alt kısmına dönerek karışımı artırır. İkinci aşamada reaktörün üst kısmında organik maddelerin çökelmelerini sağlayarak reaktör içeriğinin kaçmasını (yikanmasını) azaltır. Reaktörün bu bölümünde düşük miktarda biyogaz üretilir. Pareboom (1994) ve Pareboom ve Vereijken (1994), dahili sirkülasyon reaktörünü patates ve bira atık sularının arıtımı için kullanmışlardır. Çalışmalarında YAÇY ile Dahili sirkülasyon reaktörlerinde elde edilen granül

özellikleri karşılaştırılmıştır. Dahili sirkülasyon reaktörü; YAÇY ve genişletilmiş granül çamur yataklı reaktörlerinin ilkelerini birleştiren bir reaktördür.

YAÇY reaktörünün bulunuşu ve geliştirilmesi Lettinga'ya atfedilir. 1970'ler öncesinde anaerobik arıtmaya ilgi düşüktü ve araştırmacıların çoğunluğu aerobik arıtmanın atıksu arıtımında en iyi yol olduğunu düşünüyordu. Ancak 1970'lerde ham petrol fiyatının yükselmesiyle YAÇY reaktör sürecinin önemini daha da artırmıştır. 1979 yılında Lettinga, Afrika gezisi sırasında, şarap fabrikası atıksularını arıtan anaerobik çürütücü reaktörde granülasyon ve karıştırma sorunları nedeniyle tesisi ziyaret ettiğinde granül şeklindeki çamuru fark etmiştir. Bu deneyimden sonra Lettinga YAÇY reaktörünü geliştirmeye başlamıştır (Lettinga 2001).

Yukarı akışlı çamur yatak reaktörleri 1970 yılında Hollanda'da geliştirilmiş (Lettinga ve ark.,1980, Seghezzo ve ark., 1998) ve günümüzde endüstriyel kullanımları yanı sıra evsel uygulamalarda da yer almaktadır (Kato ve ark., 1994a, Lettinga, 1996, Franklin, 2001, Tchobanoglous ve ark., 2003).

YAÇY reaktörünün önemli yapıları giriş atıksuyu dağıtım sistemi, katı-gaz ayırıcı ve çıkış sistemi tasarımlarıdır (Colussi ve ark., 2009). Çamur tabakasının üzerinde katıyı sıvı fazdan ve sıvı fazı gaz fazından ayıran "V" şekilli yönlendiriciler teşkil edilmiştir.

1.5.1. YAÇY Reaktöründe Granül Oluşumu

YAÇY reaktöründe karıştırmaya neden olan başlıca faktörler; yukarı akış hızı ve yükselen biyogaz baloncuklarıdır (Seghezzo 2004, Das ve Chaudhari, 2009). Çamur yatağında karıştırma, anaerobik granülün yapısını, oluşumu ve kararlılığını etkileyen en önemli faktör olan kesme kuvvetlerine neden olur. Çamur yatağında geliştirilen ajitasyon çoğunlukla biyogazın yukarı hareketi nedeniyle ve partiküllerin çarpışmasıyla gerçekleşir (Bhunja ve Ghangrekar, 2008). İnce biyogaz kabarcıkları granüle yapışabilir ve granülün yükselmesine neden olur (Narnoli ve Mehrotra, 1997).

Uzun hidrolik bekleme süresi (HBS), düşük yukarı akış hızı ile uygulandığında; bu durum dağınık bakterilerin büyümesini kolaylaştırdığından

granül oluşumu için uygun şartlar oluşturmaz. Tam tersi durumda ise, yüksek yukarı akış hızı ile birlikte kısa HBS uygulandığında granül halinde olmayan mikroorganizmaların reaktörden yıkanmaları granül oluşumunu destekler. Hidrolik stres azaltılarak ve anaerobik granülün çökme yeteneğini iyileştirilerek flok halindeki anaerobik çamurun bir kısmı aktif granül çamura dönüştürülebilir (Liu ve Tay, 2004).

1.5.2. YAÇY Reaktörü İşletim Parametreleri

1.5.2.1. pH

Biyogaz üretiminde yer alan üç temel bakteri vardır: hidrolizden sorumlu bakteriler, asit üreten bakteriler ve metan üreten bakteriler. Asit üreten bakteriler, genellikle düşük pH'a toleranslıdır ancak uygun pH değeri 5,0-6,0 aralığındadır. Öte yandan, çoğu metan üreten bakteri, pH 6,7-7,4 aralığında daha iyi çalışır. Reaktör pH'ı 5,0-6,0 aralığında seyrederse metan üreten bakteriler azalır ve bu durum reaktör verimini olumsuz etkiler. Metan üreten bakteriler tarafından üretilen bikarbonat, asit üreten bakterilerin neden olduğu pH düşüşünü engelleyebilir (Liu ve Tay, 2004).

1.5.2.2. Sıcaklık

Metan aktivitesi, 30 °C'nin altındaki sıcaklıklarda olumsuz etkilenir. Sıcaklık 37-55 °C aralığında olduğunda reaktörden çamur kaçmasının olduğu ve KOİ gideriminin düştüğü bildirilmiştir (Fang ve Lau, 1996). Bu durumda reaktör sıcaklığını artırmak için ek enerjiye ihtiyaç duyulur ve işletme maliyetleri artar (Liu ve Tay, 2004). YAÇY reaktör sıcaklığı 55 °C' nin üzerinde olduğunda ise çıkış suyu kalitesi, mezofilik değerlere göre daha düşük olmaktadır. YAÇY reaktöründen yüksek verim alınabilmesi için mezofilik (30-35 °C) sıcaklıklarda çalıştırılması gerekir (Fang ve Lau, 1996). Ancak Harada ve ark. (1996), termofilik koşullarda (55 °C) alkol endüstrisi atıksularının arıtımında yüksek verim elde edebilmişlerdir.

1.5.2.3. Organik Yükleme Oranı

Organik yükleme oranı, reaktörün birim alanı başına günde yüklenen organik madde miktarıdır (Zhou ve Mancl, 2007). Biyolojik sistemlerde mikroorganizmaların açlık derecesi organik yükleme oranı değerine bağlıdır. Yüksek organik yükleme oranlarında mikroorganizmalar hızlı mikrobiyal büyüme gösterirken (ancak yüksek miktarlarda organik madde, toksisiteye neden olabilir) düşük organik yükleme oranlarında ise, mikroorganizmada açlık görülür (Liu ve Tay, 2004).

Uygulamalarda hızlı bir sistem başlangıcı için YAÇY reaktörü organik yükleme oranı kontrolü ile % 80 KOİ giderim veriminde işletmeye alınabilir (Fang ve Chui, 1993). Ancak, uygulanan organik yükleme oranı çok yüksek ise, biyogaz üretim hızı artarak güçlü ajitasyon sonucu aşılınmış çamur reaktörden kaçabilir (Liu ve Tay, 2004).

1.5.2.4. Hidrolik Alıkonma Süresi ve Yukarı Akış Hızı

Hidrolik alıkonma süresi (HBS), giriş atıksuyunun reaktör içinde kaldığı ortalama süre ve yukarı akış hızı ise atıksuyun YAÇY reaktörünün enine kesitinden geçiş hızıdır (Bitton, 2005).

Granül etrafında oluşan durgun atıksuyun miktarı, atıksuyun yukarı akış hızı artırılarak azaltılabilir. Burada amaç, granül etrafındaki durgun sıvının kütle transferi direncini azaltarak sıvı fazdan katı (granül) faza difüzyonu artırmak ve böylece substratın parçalanmasını artırarak mikroorganizma büyümesini teşvik etmektir. YAÇY reaktörlerde atıksuyun yukarı akış hızı genellikle 0,1 ile 1,4 m/saat arasında değişmektedir (Korsak, 2008, Kalyuzhnyi ve ark., 2006).

YAÇY reaktörlerde, atıksuyun yukarı aktığı ve gaz kabarcıklarının yükseldiği çamur yatak ve örtüsü (üst sıvı faz) dağınık (disperse) parçacıklar içerir. Bu nedenle, giriş atıksuyu reaktöre yavaş bir hızla girse bile, bu granüllerin varlığı ve gaz kabarcıkları tarafından üretilen ajitasyon nedeniyle akış dağılımı üniform değildir. Reaktörde gerçekleşen bu hareketler kalma süresi dağılım fonksiyonunu belirler. Reaktördeki hidrolik koşulları belirlemek amacıyla bazı araştırmacılar, kalma süresi

dağılım testleri yapmışlardır. (Atmakidis ve Kenig, 2009, Levenspiel, 1999, Borroto ve ark., 2003, Singh ve ark., 2006).

Atmakidis ve Kenig (2009), sabit yatak reaktördeki kalma süresi dağılımını iki farklı yöntem; iz sürme (tracer) metodu ve süreç izleme (post-processing) metodu kullanarak incelemişlerdir. İlk metodda sisteme reaktif olmayan izleme maddesi enjekte edilmiş, diğer metotta ise reaktördeki kalma süresi değerleri alandaki yerel hızlar doğrudan ölçülerek hesaplanmıştır. Bu araştırmacılar iki yöntemin de benzer sonuçlar verdiğini bildirmişlerdir. Süreç izleme yönteminin avantajı, hesaplamaların daha kısa sürede yapılabilmesidir.

Hem çamur yatak ve hem de üst faz, yukarı akışlı atıksuda askıda bulunan parçacıklar (granül) içerir. Ancak çamur yatağındaki daha yoğun granüllerin suyun akması için alanı daraltması nedeniyle (Venturi etkisi) yukarı akış hızı üst faza göre kısmen daha yüksektir.

1.5.2.5. Besin Maddeleri

YAÇY reaktör birçok farklı türde atıksu ile beslenebilmektedir; ancak atıksular besin ve çözünmüş organik maddeler içermelidir. Bu nedenle, YAÇY reaktör için gıda endüstrisi atıksuları en etkili besin maddelerinden biridir. Bazı durumlarda, giriş atıksuyu yeterli besinleri içermez ve anaerobik reaktör verimliliği sağlamak için doğru koşulları sağlayacak besin maddeleri eklemek gerekir.

Araştırmacılar YAÇY reaktörlerini, sentetik tekstil sanayi, bitkisel yağ sanayi, metanol, fenol bileşikleri, kentsel ve kâğıt endüstrisi atıksuları gibi çok farklı atıksuların arıtımında kullanmışlardır (Sponza ve Işık, 2002, Shastry ve ark., 2010, Nishio ve ark., 1993, Razo-Flores ve ark., 2003, Singh ve ark., 2006).

1.5.2.6. Aşı Çamuru

YAÇY reaktörlerde uygun mikrobiyal flora içeren herhangi bir ortam, aşı çamuru olarak kullanılabilir (Tay ve ark., 2000). Granüller, uçucu yağ asitleri (asetat, propiyonat ve butirat) varlığında büyürler. Mezofilik bir ortamda parçacıklar,

metanojen bakteriler tarafından kullanılan baskın asetat besinine göre üç farklı türde (çubuksu, ipliksi ve küre şekilli) sınıflandırılabilirler (Hulshoff ve ark., 1983, De Zeeuw, 1984). Küresel granüller *Sarcina* türü anaerobik bakterilerin çoğunlukla bulunduğu yüksek miktarda asetik asit bulunan reaktörlerde görülür.

1.6. Mikrobiyal Kinetik

YAÇY reaktörünün davranışları, substrat parçalanması, mikroorganizma büyümesi ve granül oluşumunu esas alan bir matematiksel model ile açıklanabilir. Bu matematiksel model kısa sürelidir ve reaktördeki substratın kütle dengesine ve mikroorganizma miktarına bağlıdır. Substrat parçalanma hızı; dispersiyon (dağılım), adveksiyon (yatay dağılım) ve substrat içerisindeki organik maddelerin parçalanması proseslerinden oluşur. Mikroorganizmalar için reaksiyon hızı ise, mikroorganizmaların büyümesi ve parçalanmasıyla gerçekleşir. Mikroorganizma parçalanması hesaplanırken çıkış suyuna karışan biyokütle ve mikroorganizma ölümleri dikkate alınır.

Kinetik modeller, reaktör yüksekliği boyunca substrat bozulmasını başarılı şekilde tarif edebilmektedir. YAÇY reaktörlerinde substratın büyük kısmı yoğun biyokütle içeren reaktörün alt bölümünde parçalanır.

Arıtma tesisinde meydana gelen süreçlerin simülasyonu, karar verme sürecinde yararlı bir araçtır; ancak YAÇY reaktörlerinde süreçleri açıklayan sadece birkaç model bulunmaktadır. Substratın parçalanmasını tanımlamak için bulunan modeller; dispersiyon, adveksiyon ve reaksiyon süreçlerini içerir (Kalyuzhnyi ve ark., 2006, Wu ve ark., 2007). Wu ve ark. (2005), tarafından önerilen modelde, reaktörde kimyasal bir maddenin izlenme çalışması yaptıklarından; modelde sadece dağılım ve taşınım ele alınmış; reaksiyon ifadesine yer verilmemiştir. Sponza ve Uluköy (2008), YAÇY reaktörlerde substrat giderim kinetiğini açıklayan üç kinetik modeli karşılaştırmışlardır. Narnoli ve Merhotra (1997), YAÇY reaktör yatağındaki çamur dağılımını modellemişlerdir.

Monod modeli, reaksiyon kinetiği açıklayan en yaygın modeldir (Rodriguez ve Moreno, 2009, Sponza ve Uluköy, 2008, Soto ve ark., 1993). Ancak, diğer

araştırmacılar tarafından kullanılan diğer bir kinetik model de Contois modelidir (Rodriguez ve Moreno, 2010, Sponza ve Işık, 2002, Hu ve ark., 2002). Korsak ve ark. (2008) granüller içindeki reaksiyonu tanımlamak için Monod kinetiği kullanarak, YAÇY reaktörlerde meydana gelen süreçleri açıklayan bir model geliştirmiştir. Mevcut modellerin bir kısmı önemli zayıf noktalar içermekte ya da bazı süreçleri eksik tanımlamaktadır.

Bazı sanayi tesislerinin kendi arıtma tesisleri vardır; ancak uygulamaların büyük çoğunluğu verimsizdir. YAÇY reaktörlerinin modellenmesi, reaktörde meydana gelen tüm süreçleri anlamayı ve çalışma koşulları farklılık gösterdiğinde reaktördeki performans değişikliklerini önceden tahmin edebilmeyi mümkün kılmaktadır.

Kinetik terimi, bir mikrobiyal popülasyonun atıksu içindeki organik maddeleri biyogaza dönüştüren reaksiyonun hızını ifade eder. Enzim fermentasyonu (kendini yenileyemez), bir substratın enzim (katalizör) tarafından parçalanmasıdır. Mikrobiyal fermentasyon (kendisi yenileyebilir) ise substratın mikroorganizmalar tarafından biyogaza ve yeni hücrelere dönüştürülmesidir (Levenspiel, 1999). YAÇY reaktörlerdeki kinetik parametreleri genellikle kesikli reaktörlerle laboratuvar, pilot veya endüstriyel ölçekte belirlenir. Granüller (anaerobik mikroorganizmalar), atıksular (sentetik veya gerçek) ile kesikli (örneğin, bir deney tüpü ya da bir silindir kap) reaktörlere yerleştirilir. Kinetikler dört fazda açıklanabilir (Bitton, 2005):

Alıştırma (aklimizasyon veya lag) fazı: Mikroorganizmaların yeni bir substrata alışmalarının sağlandığı adaptasyon aşamasıdır. Alıştırma fazı süresi, hücre yaşı ve kültür besiyeri gibi faktörlere bağlıdır. Eğer aşı mikroorganizmaları benzer bir ortamdan sağlanmışsa herhangi bir gecikme (lag) fazı görülmez.

Üssel (eksponansiyel, log veya logaritmik) faz: Bu dönem, mikroorganizma sayısının katlanarak arttığı fazdır. Bu süreçte mikroorganizma ikiye bölünerek iki mikroorganizma (kardeş organizma) oluşturur. Sonra bu iki mikroorganizma bölünerek dört mikroorganizma şeklinde tâki kararlı hale ulaşana kadar çoğalma devam eder. Üssel büyüme mikrobiyal popülasyon türü, atıksu bileşenleri ve sıcaklık gibi parametrelere bağlıdır.

Kararlı faz: Bu faz, mikroorganizma sayısı artışının durduğu; popülasyon artış hızının popülasyondaki ölüm hızıyla aynı olduğu durağan bir fazdır.

Ölüm fazı: Bu faz, ölüm oranının büyüme oranından daha yüksek olduğu ve dolayısıyla aktif bir mikroorganizma popülasyonu görülmeyen bir fazdır. Toksik bileşiklerin varlığı (mikrobiyal ölümleri artırır), besin maddesi eksikliği (mikroorganizmalar kendilerini sindirir), solunum için veya biyolojik parçalama için gerekli elektron alıcısının yokluğu gibi durumlarda ölüm fazı gerçekleşir.

Literatürde, mikroorganizma artışını önceden tahmin etmek için çeşitli kinetik modeller mevcuttur. Bu modellerin büyük çoğunluğu substratın tek bir çözünmüş besin olduğunu varsayar.

1.6.1. Michaelis-Menten Modeli

Bu model, 1913'de Michaelis ve Menten tarafından geliştirilen kinetik modeldir (Richardson ve Peacock, 1994). Genellikle enzimatik fermentasyon için kullanılır (Levenspiel, 1999), ancak model YAÇY reaktör de dahil olmak üzere anaerobik reaktör kinetiklerine uygulanmıştır (Feng, 2004, Wendland, 2008). Zandvoort ve ark. (2006), laboratuvar ölçekli YAÇY reaktörde Michaelis-Menten modelini kullanarak, metanol parçalanmasının kinetik sabitlerini tespit etmişlerdir. Michaelis-Menten modeli, bir inhibisyon sabiti olarak reaksiyon oranını tahmin eder (Zandvoort ve ark., 2006).

$$R = r_{\max} \frac{S}{K_m + S} \cdot X \cdot I$$

Burada, R reaksiyon hızı, $r_{\max}$ sürecin maksimum spesifik alım oranı, S substrat konsantrasyonu, K_m Michaelis-Menten sabiti, X mikroorganizma konsantrasyonu ve I inhibisyon sabitidir. Özgün (spesifik) reaksiyon hızı, maksimum özgün reaksiyon hızının yarısına eşit olduğunda; Michaelis-Menten sabiti, substrat konsantrasyonuna eşit olur.

Reaksiyon hızı, birim zamanda tüketilen substrat veya oluşan ürün miktarıdır. K_m ve r_{max} kinetik parametreleri, deneysel verilere göre belirlenir.

1.6.2. Monod Modeli

En sık kullanılan kinetik model, 1942 yılında Jacques Monod tarafından geliştirilen Monod modelidir. Bu model, besin maddesi konsantrasyonunu dikkate alarak zamanla mikroorganizma büyümesini açıklar. Monod denklemi; substrat olmadığında büyüme hızının sıfır olduğunu, aşırı substrat bulunduğunda ise büyüme hızının maksimuma ulaştığını kabul eden deneysel (ampirik) bir denklemdir (Lorby ve ark., 1992). Mikroorganizma büyümesi için Monod denklemi aşağıdaki denklemle ifade edilir.

$$\frac{dX}{dt} = \mu_{max} \frac{S}{K_s + S} \cdot X$$

Bu denklemde; X: mikroorganizma konsantrasyonu, μ_{max} : maksimum spesifik büyüme hızını, S: substrat konsantrasyonu, K_s : özgün büyüme hızı maksimum özgün büyüme hızının yarısı olduğundaki substrat konsantrasyonu ve t: zaman şeklinde açıklanır (Seckin ve ark., 2011).

Monod eğrisine göre, mikroorganizma büyüme hızı başlangıçta üssel artış gösterir. Ancak, zamanla kullanılabilir substrat eksikliği, toksik metabolitlerin varlığı (Krylow, 2003), protozoaların bakterileri tüketmesi (Bitton, 2005) veya lizis (parçalanma) (Kalyuzhnyi ve ark., 2006) gibi nedenlerle büyüme hızı azalabilir. Uygun şartlar altında reaktördeki mikroorganizmalar bir kısmı kararlı hale ulaşabilir. Şartlar kötüleştiğinde mikroorganizma miktarı azalabilir. Bu nedenle Monod denklemine K_d , parçalanma sabiti eklenmiştir. YAÇY reaktör modellerinde birçok araştırmacı K_d terimini kullanmıştır (Vlyssides ve ark., 2007, Kalyuzhnyi ve ark., 2006, Blumensaata ve Keller, 2005, Sponza, 2001, Seghezze, 2004). İşletme

koşullarının fonksiyonu olan K_d terimi Monod denklemine aşağıdaki gibi eklenmiştir:

$$\frac{dX}{dt} = (\mu_{\max} \frac{S}{K_s + S} - K_d) \cdot X$$

1.6.3. Contois Modeli

Contois modeli zamanla mikroorganizmaların büyümesini açıklar ve Monod modelinden yaklaşık 20 yıl sonra geliştirilmiştir. Monod denkleminde farkı, büyüme oranının maksimum büyüme oranının yarısı olduğu durumu ifade eden K_s teriminin Monod denkleminde popülasyon yoğunluğundan bağımsız iken; Contois denklemi K_s değerinin popülasyon yoğunluğuna bağlı olduğunu önerir.

$$\frac{dX}{dt} = (\mu_{\max} \frac{S}{B \cdot X + S} - K_d) \cdot X$$

Bu denklemde B kinetik büyüme parametresidir. Contois modeli Monod denklemini temel alır ancak daha geliştirilmiş bir büyüme modelidir (Contois, 1959). Sponza ve Işık (2005), laboratuvar ölçekli bir YAÇY reaktöründeki kinetikleri çalışarak Contois ve Monod modelleri de dahil olmak üzere bazı modelleri karşılaştırmışlardır.

Monod'daki K_s ve Contois'deki kinetik sabitlerinin tespitinde her iki modelinde benzer hassasiyet gösterdiğini bildirmişlerdir. Yapılan diğer model karşılaştırmalarında hangi modelin daha iyi olduğu konusunda kesin bir görüş ortaya çıkmamıştır. Bhattacharya ve Khai (1987), Contois modelinin inek gübresi çürütücülerinde daha iyi sonuç verdiğini bildirmişlerdir. Krylow ve TalFigiel (2003), düşük organik yük içeren evsel atıksuların arıtılmasındaki substrat parçalanması, UYA giderimi ve mikrobiyal büyüme gibi bazı süreçlerde Monod denkleminin daha uygun olduğunu ifade etmişlerdir. Hu ve ark. (2002), sentetik dondurma atıksuları ile

yaptıkları kinetik çalışmada süreç kinetiklerini ifade etmede Contois modelinin daha başarılı olduğunu ifade etmişlerdir.

Sponza ve Uluköy (2008), YAÇY reaktörlerinde substrat giderim kinetiklerinin hangisinin daha uygun olduğunu tespit etmek için üç modeli (Monod, geliştirilmiş Stover-Kincannon ve ikinci dereceden Grau modelleri) karşılaştırmışlardır. Çalışmada Monod modelinin, glikoz ve 2,4-diklorofenol için parçalanma kinetiklerinin tahmininde daha uygun olduğunu bildirmişlerdir.

Bunların dışında mikrobiyal büyüme hızını bulmak için kullanılan diğer modeller Moser, Edwards, Richards, Gompertz, Logistic, Schnute, ve Stannard modelleridir (Richardson ve Peacock, 1994, Zwietering ve ark., 1990). En iyi model yoktur, ancak reaktörün işletme koşullarına ve mikrobiyal özelliklere göre uygun modeller bulunmaktadır.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

En çok karşılaşılan anaerobik çürütme problemleri ağır metallerin inhibisyonu nedeniyle görülmüştür (Bhattacharya ve Parkin, 1986). Ağır metaller, anaerobik sistemlerde biyosorpsiyon veya biyolojik ıslah terimleriyle ifade edilen mikroorganizma bünyesine ve dolayısıyla anaerobik çamurda birikme şeklinde yoğunlaştırılarak ortamdaki giderilebilmektedir. Atıksulardaki ağır metal içeriğinin uzaklaştırılması için genellikle fiziksel/kimyasal yöntemler kullanılır. Uygulamada iyon değiştirme, indirgeme/yükseltgeme, çöktürme, ultrafiltrasyon gibi yöntemler kullanılmaktadır. Partikül özellikteki ağır metaller atıksuyun ön arıtma işlemleri sırasında sedimentleştirilir. Aktif çamur sistemlerindeki çözünmüş formdaki ağır metallerin giderimi metal türüne göre Cd, Hg, Cu ve Zn için %50–60 oranında gerçekleşirken Ni ve Co gibi diğer metallerin giderimi daha düşük olmaktadır (Sterrit ve Lester, 1986).

Biyolojik sistemler toksik madde ihtiva eden atıksularla karşılaşınca genellikle olumsuz etkilenirler. Bu etkiler substrat kullanım hızında (k) düşüş ve/veya Monod yarılanma hız sabitinde (K_s) azalma olarak görülür. Bazı inhibisyon maddeleri ise düşük konsantrasyonlarda sistem performansını artırıcı etki gösterirler. Ağır metallerin çoğu anaerobik sistemlerde 20 mg/L'nin üzerindeki konsantrasyonlarda toksik etki gösterirken düşük konsantrasyonlarda (<1 mg/L) nutrient olarak kullanılmaktadır. Toksik maddelerin sisteme uygulanma miktarı da toksik etkiyi değiştirebilmektedir. Sisteme sürekli şekilde toksik madde verildiğinde mikroorganizmalar ortama uyum sağlayacak süreyi bulamayacaklar ve daha yüksek konsantrasyonlara adapte olabilecekken düşük arıtma verimi elde edilecektir. Ayrıca biyokütle ve toksik madde konsantrasyonları arasındaki oran da inhibisyon çalışmalarında değerlendirilerek biyolojik sistemin sağlıklı çalışması sağlanabilmektedir.

Biyokütlenin bazı toksik maddelere nadir görülen bir ortama alışma kabiliyetleri vardır. Bu nedenle aynı toksik madde konsantrasyonu ortama alışmamış biyokütlede aktiviteyi tamamen durdurmaya sebep olabilmekte, ortama uyum sağlamış bir biyokütle aktivitesinde ise hiçbir azaltıcı etki göstermemektedir. Yeterli

aklimizasyon ile bazı toksik maddelerin toksisite eşikleri 10 kata kadar artırılabilir (Speece, 1995). Yılmaz (2004), yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı (YAÇY) ve yukarı akışlı anaerobik filtre (AF) tipi reaktörlerde mikroorganizmaların siyanüre aklimizasyonu ile siyanür giderme verimlerini araştırmıştır. Siyanür çalışmasında siyanür toksisitesi aklimizasyon olmadan her iki reaktör için 20 mg/L değerinde sisteme toksik etki gösterirken aklimizasyon sonrasında eşik değerler YAÇY reaktörü için 110 mg/L'ye ve AF reaktörü için 120 mg/L'ye yükselmiştir (Yılmaz, 2004).

Bir metalin biyolojik türlerdeki formu sistem pH'ı ve yükseltgenme-indirgenme potansiyeline bağlıdır. (Hayes ve Theis, 1978). Eh-pH diyagramına göre ortamın yükseltgen veya indirgen olduğu tespit edilebilir (pozitif Eh oksitleyici; negatif Eh ise indirgen ortamdır), sülfid-sülfat sınırı, sülfürün sülfid veya sülfat formunda ve karbonat veya organik karbon formunda olacağını gösterir (Hayes ve Theis, 1978).

Ağır metal etkileşimlerine etki eden, meydana gelecek metal bileşiği sayısını sınırlayabilecek, anaerobik sistemlerin bazı karakteristik parametreleri şunlardır: Dar pH aralığı, düşük ORP, hidroksitlerin baskınlığı, karbonatlar, fosfatlar ve inorganik çökeltilerdeki sülfürlerdir. pH 6 ve 7.5 aralığında ve Eh -200 mV değerinden düşük ortam şartlarında çinko bileşiklerinin çoğunlukla çinko sülfür (ZnS) olduğu görülmektedir.

Hayes ve Theis (1978), yaptıkları gözlemlere ve deneylere dayanarak farklı metaller için hücre-metal eğilimi sabiti hesaplamıştır. Hücre-metal eğilimi sabiti, toplam metalin bir fonksiyonu olarak bakteri-metal bağının ifadesidir. Bu ifade ile anaeroplara metal alımındaki hassasiyetlerinin sıralanması mümkün olabilmektedir. Bu yaklaşık değerler denge sabitlerini ifade etmez. Ancak bu yaklaşık değerler metallerin su sistemlerindeki biyolojik kullanılabilirliğinin göstergesi olur.

Lawrence ve McCarty (1964), anaerobik çürütücüde metallerin bakterilere uyumunun kontrolü için sülfür konsantrasyonlarının ayarlanmasını amaçlamışlardır. Hayes ve Theis (1978), anaerobik bir reaktörde sülfür değerinin iki katına çıkarılmasının çinkonun biyolojik kullanılabilirliğinin yaklaşık yüzde 50 azalmasına neden olabileceğini ifade etmişlerdir. Ancak sülfür 100 ila 150 mg/L

konsantrasyonunun üzerinde anaerobik sistem için toksik olabilmektedir (Speece, 1983).

Metanojenik bakterilerle yapılan bir çalışmada hücredeki ağır metal seviyelerinin $\text{Demir} > \text{Çinko} \geq \text{Nikel} > \text{Kobalt} = \text{Molibden} > \text{Bakır}$ sıralamasında olduğu belirtilmiştir (Takashima ve Speece, 1989). Ağır metallerin anaerobik mikroorganizmaların faaliyetlerini hızlandırıcı veya engelleyici miktarlarının bulunması için toplam metal konsantrasyonlarının yanı sıra metallerin kimyasal formları, pH ve redoks potansiyelleri gibi işletmeye yönelik parametrelerde incelenmiştir (Mosey ve ark., 1971, Lin ve Chen, 1999, Zayed ve Winter, 2000). Yapılan çalışmalarda asit üreten bakterilerin, metan üreten bakterilere göre ağır metallerde daha dirençli oldukları bildirilmiştir (Zayed ve Winter, 2000). Ancak Hickey ve ark. (1989), anaerobik reaktördeki bazı trofik (besinsel) grupların ağır metallerden metan üreten bakterilere kıyasla daha fazla etkilendikleri vurgulanmıştır.

Ağır metallerin anaerobik reaktörler içerisindeki fiziko-kimyasal formlarının farklılıklarının yanı sıra substrat, bakteri çeşitliliği ve çevresel faktörlerin de farklılıkları literatürde farklı ağır metal toksik konsantrasyonlarının verilmesine (birkaç mg/L ile yüzlerce mg/L konsantrasyonlarla) neden olmaktadır (Lawrence ve McCarty, 1965, Hickey ve ark., 1989, Bhattacharya ve ark., 1995a, Jin ve ark., 1998, Lin ve Chen, 1999, Zayed ve Winter, 2000). Ayrıca çalışmalarda reaktör içerisinde tutulan katı maddelerin farklı seviyelerde uygulanması da metal inhibisyonunu azalttığından farklılıklara neden olmaktadır. Bu yüzden ağır metallerin neden olduğu inhibisyonu ifade ederken karşılaştırılabilir olması için uçucu katı başına miligram metal şeklinde ifade edilmesi önerilmektedir (Hickey ve ark., 1989). Ancak literatürde karşılaştırma yapmayı zorlaştıran mg/L ağır metal şeklinde konsantrasyonlar verilmektedir (Chen ve ark., 2008).

Lin (1992, 1993) ve Lin ve Chen (1999), süt endüstrisi atıksularıyla yaptıkları metanlaştırma çalışmasında metan üreten bakterilerin faaliyetini %50 inhibe eden ağır metal konsantrasyonları sıralamasının $\text{Bakır} > \text{Çinko} > \text{Nikel}$ şeklinde olduğunu bildirmişlerdir. Bu sıralamanın nedenin, çinko ve nikelin zaten anaerobik mikroorganizmaların bazı enzimlerinde var olduğu şeklinde açıklanmıştır (Nies, 1999).

Lin (1992, 1993), yaptığı çalışmalarda asit üreten mikroorganizmaların ağır metallere hassasiyetinin Bakır>Çinko>Krom>Kadmiyum>Nikel>Kurşun şeklinde iken; metan üreten mikroorganizmaların hassasiyetinin ise Kadmiyum>Bakır>Krom>Çinko>Kurşun>Nikel şeklinde olduğunu bildirmiştir.

Wong ve Cheung (1995), evsel atıksu arıtan aktif çamur tesisi arıtma çamuruyla yaptıkları anaerobik çürütme çalışmasında ağır metallerin Krom>Nikel>Bakır>Çinko sıralamasıyla inhibisyon etkileri gösterdiklerini yayınlamışlardır.

Literatürde ağır metallerin biyolojik arıtma sistemlerindeki organik biyokütleyle bağlanma mekanizmaları verilmiştir (Leighton ve Foster, 1997, Brown ve Lester, 1979).Termofilik anaerobik çürütme sırasında da mevcut ağır metallerin süreci inhibe ettiği görülmüştür (Mcleod ve Foster, 1998).

Demir, bakır, selenyum, kobalt, mangan, tungsten, bor, molibden, nikel ve çinkonun metan üreten mikroorganizmaların faaliyetlerini artırıcı etkiler oluşturdukları bilinmektedir (Speece, 1996). Bakır, demir ve çinkonun reaktöre giriş akımındaki konsantrasyonlarına, metal türlerine, çözünürlüklerine ve çözeltildeki iyonik formlarına ve askıda katı konsantrasyonuna bağlı olarak hem hızlandırıcı hem de yavaşlatıcı etkilerinin olduğu bildirilmiştir (Oleszkiewicz ve Sharma, 1990).

Bakırın asit üreten mikroorganizmalara kıyasla metan üreten mikroorganizmalara daha toksik olduğu bildirilmiştir (Lin, 1993). Bakırın organiklerle bağlanarak çamurdaki çinko seviyelerini azalttığı; ancak önemli miktarda çinkonun varlığını sürdürebildiği görülmüştür (Mehrotra vd., 1993).

Krom anaerobik reaktörlerde biyokütle pH'ının 7 olduğunda diğer ağır metallere göre daha yüksek çözünürlüğe sahiptir (Hayes ve Theis, 1978). Bu nedenle krom konsantrasyonunda %59,6 azalma gözlenmiştir.

Kromun çözünmez formda sülfür bileşikleri oluşturmadıkları bilinmektedir (Alkan ve ark., 1996).

Demir, nikel ve çinko yüksek asetat kullanımında ihtiyaç duyulan inorganik nütrientlerdir (Speece, 1996). Her bir gram asetatın tüketilmesi için 0,023 mg demir, 0,0040 mg nikel ve 0,02 mg çinko gereklidir (Speece, 1996).

Nikel, metan üreten bakterilerdeki F_{420} 'nin bir bileşenidir ve metan oluşumu süreci için ihtiyaç duyulur (Dickert ve ark., 1981, Hernandez ve Jenkins, 1994). Anaerobik arıtma süreçleri çalışmalarında 1-10 mg/L (Speece, 1988) ve 5 mg/L (Ahling ve ark., 1985) nikel eklendiğinde sürecin hızlandığı görülmüştür.

Lin (1993), 15 mg/L'den düşük kadmiyum konsantrasyonlarında asetik asit üretiminin inhibe olduğunu; 300 mg/L'ye kadar nikel konsantrasyonunun ise asetik asit üretimini artırdığını bildirmiştir. Ayrıca UYA üreten organizmalara bakırın en toksik ağır metal olduğunu kurşunun ise en az toksik olduğunu yayınlamıştır (Lin, 1993). Anaerobik metabolizmanın ağır metallerden çok yüksek derece etkilendiği literatürdeki çalışmalarda vurgulanmıştır (Mrafkova ve ark., 2003; Hullebusch van ve ark., 2004). Diğer toksik maddelerden farklı olarak ağır metaller biyolojik yolla parçalanamazlar ve reaktörde birikerek toksik konsantrasyonlara ulaşabilirler (Sterritt ve Lester, 1980).

YAÇY granül çamurunda yapılan diğer bir toksisite çalışmasında (Fang ve Lau, 1996) 37 °C sıcaklıkta kesikli reaktörlerde elektro kaplama tesisi metallerinin sıralaması nikel > çinko > kadmiyum > bakır > krom şeklinde bildirilmiştir.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

3.1.1. Atıksu Özellikleri

Çalışmada kontrol dışı atıksu özellikleriyle karşılaşılması için sentetik atıksu kullanılmıştır. Literatürdeki çalışmalarla karşılaştırma yapabilmek amacıyla karbon kaynağı olarak glikoz seçilmiş ve sentetik atıksuyun konsantrasyonu 2000 mg/L olarak hazırlanmıştır. Sentetik atıksuyun hazırlanması için gerekli inorganik nütrientler Aquino ve Stuckey, 2003’de verilen sentetik atıksu reçetesine göre hazırlanmıştır. Sentetik atıksu reçetesi Çizelge 3.1.’de verilmiştir. Çalışmada kesikli ve sürekli akımlı reaktörlere uygulanan 0,125 mM, 0,25 mM, 0,5 mM, 1 mM, 1,5 mM ve 2 mM konsantrasyonlarındaki çözeltiler $ZnCl_2$, $CuCl_2$, $NiCl_2$, $K_2Cr_2O_7$, $CdSO_4$ ve $Pb(NO_3)_2$ kimyasalları distile suda çözülerek hazırlanmıştır.

Çizelge 3.1. Sentetik atıksu reçetesi (2000 mg/L KOİ)

Karbon Kaynağı ve makronütrientler (mg/L)		Mikronütrientler (mg/L)	
Glikoz	1,88	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	15
NH_4Cl	890	Na_2SO_4	15
K_2HPO_4	145	$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	25
KH_2PO_4	47	$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	0,25
$FeCl_2 \cdot 4H_2O$	5	KI	5
$NaHCO_3$	2000	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	0,25
		$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	5
		$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	0,25
		$ZnCl_2$	0,25
		$Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$	0,25
		$AlCl_3 \cdot 6H_2O$	0,25

3.1.2. Anaerobik Çamur

Çalışmada kullanılan anaerobik granüler çamur, bira fabrikası atıksularını YAÇY reaktör ile arıtan arıtma tesisinden alınmıştır. Tesisten alınan anaerobik granüler çamur hava ile temas ettirilmeden 1,2 litre hacimli altı farklı laboratuvar ölçekli YAÇY reaktöründe aklimize edilmiştir. Sürekli akımlı reaktörlerin 5000 mg KOİ/L.gün organik yüküne ve 12 saat HBS'ye aklimize olabilmesi için 35 °C'de işletilmiştir. Sürekli akımlı reaktörler hedeflenen teorik metan üretiminin %95'ine ulaştığında (yaklaşık 70 gün) gerekli miktar anaerobik granüler çamur anaerobik ortam şartlarında kesikli reaktörlere alınmıştır. Granüler çamura ait özellikler ve sürekli akımlı reaktörler içindeki uçucu askıda katı madde (UAKM) miktarları çizelge 3.2.'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Anaerobik çamurun özellikleri (mg/L)

KOİ	29000-32000
Uçucu Katılar	18270-20130
AKM	20140-20350
Uçucu Askıda Katılar	15980-17440
Toplam Kjeldahl Azoyu	3680-4120
Orto-fosfat	1140-1210
Kesikli ve Sürekli Reaktörlerdeki UAKM	35000-37500

3.1.3. Kesikli inhibisyon deneyleri

Ağır metallerin anaerobik süreçteki inhibisyon etkilerini inceleyebilmek için glikoz ve mikronütrient eklenen sentetik atıksu ile işletilen deney düzeneği hazırlanmıştır. Özgün metanojenik aktivite gaz toplama haznelerinde toplanan biyogazdaki metan miktarından hesaplanmıştır. Ağır metallerin LD50 değerleri inhibe edilmeyen kontrol reaktörlerine kıyasla metanojenik faaliyetlerdeki %50 azalmayı ifade eder.

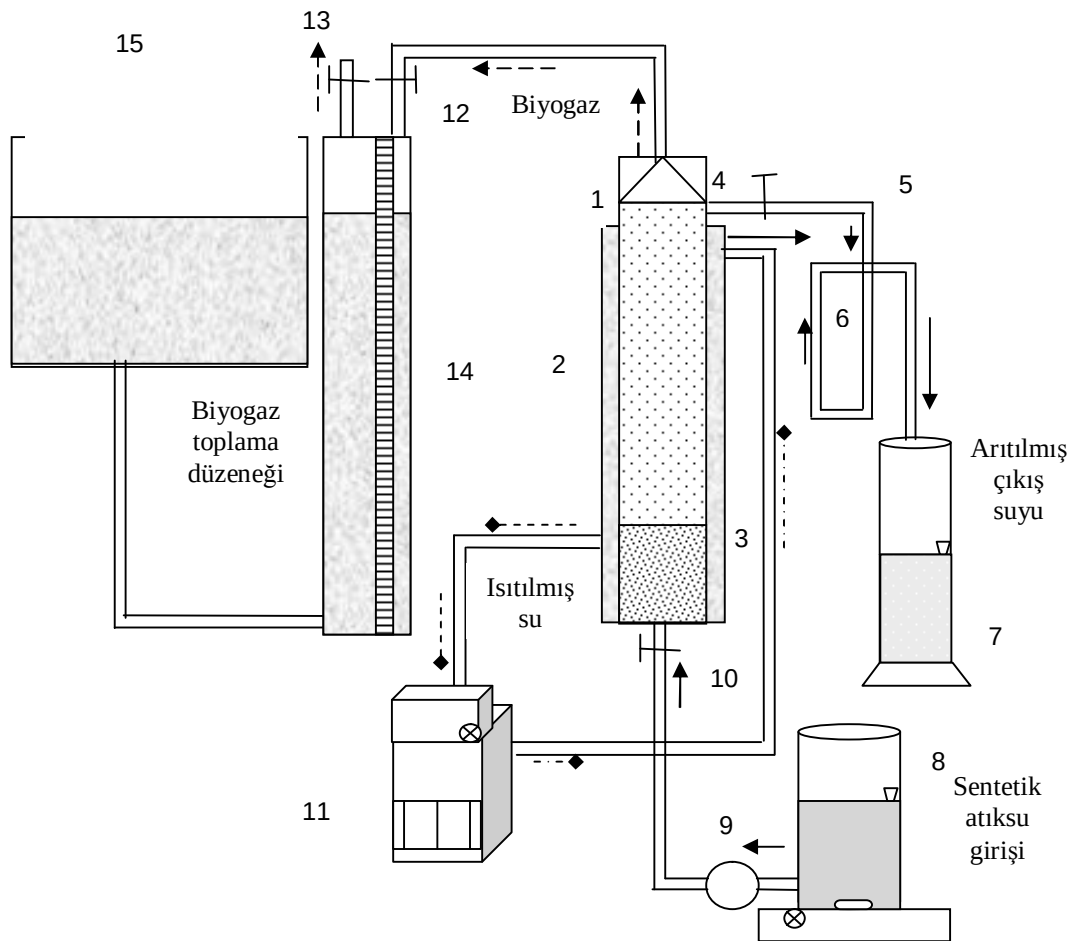
Kesikli reaktörler 2M HNO₃ ile yıkandıktan sonra, azot gazı geçirilerek hava ile temas ettirilmeden sentetik atıksu, granüler çamur ve ağır metal iyonları içeren çözeltiler eklenmiştir. Kontrol amacıyla her bir ağır metal dozu için iki tekerrür deney seti oluşturulmuştur (Şekil 3.2.).

Üretilen biyogaz, toplanması amacıyla kullanılan gaz toplama şırıngalarındaki %11,2 KOH çözeltisinden geçirilerek CO₂'in ve H₂S'in çözeltide tutulması ve kalan gazın metan olarak okunması sağlanmıştır.

3.1.4. Anaerobik Reaktörler

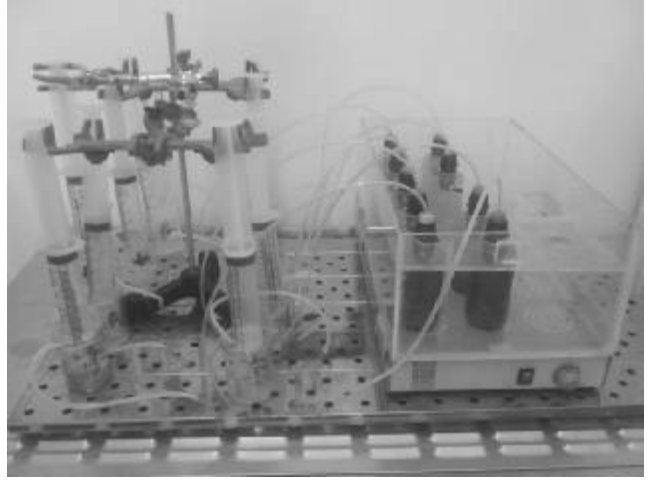
Sürekli akımlı reaktörler, katı alıkonma süresi (KAS), organik yükleme değeri (OLR) ve toksik madde konsantrasyonlarının substrat ayrıştırması sırasında nasıl değiştiğini ve üretilen ara ürünlerin nasıl etkilendiğini ölçmeyi sağlar.

Çalışmada dört adet anaerobik yukarı akışlı çamur yataklı reaktör (YAÇY) kullanılmıştır. Reaktörün herbiri 7,5 cm iç çapa, 50 cm yüksekliğe sahiptir. YAÇY reaktörlerinin dışına termostatik su ceketı oluşturularak reaktör sıcaklığı 35 °C (±1 °C) tutulmuştur. Bu ceketlerde sıcak su dolaşımı için PolyScience® marka 9102 model, ısıtma hassasiyeti ±0.01°C olan dijital ısıtmalı, soğutmalı sirkülatör kullanılmıştır. Kullanılan anaerobik reaktörlerin şeması, Şekil 3.1.'de, fotoğrafları ise Şekil 3.2.'de verilmiştir. Günlük toplam gaz üretimi, CO₂'in suda çözünürlüğünü azaltmak için %5 H₂SO₄ çözeltisi ile doldurulan gaz toplama kolonu ile ölçülmüştür. YAÇY reaktörlerinin çıkış suları ile su kilidi oluşturularak hem biyogazın reaktörden kaçması önlenmiş ve hem de su toplama kolonlarının oluşturacağı basınç dengelenmiştir. YAÇY reaktörlerinin katı, sıvı ve gaz fazlarını ayırmak için granül çamur ile sıvı fazı ayıran elek şeklindeki katı-sıvı ayırıcı ile sıvı ve gaz fazları ayırmak için ters huni şeklindeki sıvı-gaz ayırıcı reaktörlerin içerisine yapılandırılmıştır.



1. Yukarı akışlı anaerobik çamur yatak (YAÇY) reaktör
2. Su çeketi
3. Katı-sıvı faz ayırıcı
4. Sıvı-gaz faz ayırıcı
5. Arıtılmış su çıkışı
6. Su kilidi
7. Arıtılmış su
8. Sentetik atıksu tankı
9. Besleme pompası
10. Sentetik atıksu girişi
11. Sirkülör
12. Biyogaz toplama vanası
13. Biyogaz numune alma vanası
14. Ölçeklendirilmiş biyogaz toplama kolonu
15. Asitli su tankı

Şekil 3.1. Anaerobik reaktör şekli



Şekil 3.2. YAÇY reaktörü ve anaerobik kesikli sistemin fotoğrafları



Şekil 3.3. YAÇY reaktörleri kullanılan laboratuvar ölçekli anaerobik arıtma düzeneği

Anaerobik parçalanma sırasında üretilen biyogazın miktarını ölçebilmek için asitlendirilmiş su ile yer değiştirme prensibine göre çalışan gaz toplama düzeneği kurulmuştur (Şekil 3.1.). Gaz toplama düzeneği, 30 cm yükseklikte ve 8 cm iç çapa sahip ölçeklendirilmiş pleksiglas kolonlardan ve su toplama haznesinden oluşmaktadır. Reaktörlere, sabit debide besleme yapılabilmesi için çalışma süresince sentetik atıksu, Watson Marlow 400® model peristaltik pompa ile beslenmiştir. Reaktörlerin ürettiği biyogazın, çıkış suyu ile kaçmasını önlemek ve gaz toplama kolonlarında toplayabilmek için, reaktör çıkışına su bariyerleri oluşturulmuştur.

3.1.5. Reaktörlerin Kararlı Hale Ulaşması ve İşletilmesi

Çamurun iyi çökelme ve giderim özellikleri göstermesi için literatürde önerilen başlangıç 2,0-4,5 kg KOİ/m³.gün ve 0,1-0,25 kg KOİ/kg UAKM.gün değerlerinde organik yükleme ve çamur yükleme değerleri sağlanmıştır (Ghangrekar ve ark., 2005). Annachatre ve Amatya, 2000’de önerildiği gibi reaktör işletimi sırasında pH değeri yaklaşık 7,0, KOİ:N:P başlangıçta 300:5:1 ve kararlı halde 600:5:1 tutulmuştur. Çamurun reaktörden yıkanmasının önlenmesi için yukarı akış hızı ve katı konsantrasyonun 6 g TKM/L olarak kontrol edilmiştir (Tchobanoglous ve ark., 2003). Yukarı akış hızının artırılması genişletilmiş granüler çamur yatak reaktör tasarımıyla mümkün olabildiği (Kato ve ark., 1994b) veya YAÇY reaktörünün boyunun uzatılmasıyla ve/veya çamur geri devri sağlanarak gerçekleştirilebildiği bildirilmiştir (Colussi ve ark., 2009). Literatürde önerilen işletme parametreleri tasarım aşamasında göz önünde tutularak reaktörler tasarlanmış ve hidrolik bekletme süresi 12 saat olacak şekilde işleme alınmıştır. Reaktörler 5 g/L.gün KOİ organik yükü içeren sentetik atıksu ile beslenmiş ve KOİ giderim verimi kararlı halde %94 - %96 olmuştur .

3.2. Metot

3.2.1. Atıksu Analizleri

Deneysel çalışmalar boyunca hazırlanan sentetik atıksuda ve arıtım sonrasında çıkış sularında toplam KOİ, filtre KOİ (SM 5220) ve alkalinite (SM 2320 B.), titrimetrik metot ile; toplam katı madde ve uçucu katı madde değerleri ise sırası ile SM 2540-B. ve SM 2540-E. metotları ile ölçülmüştür (Standard Methods, 2005).

3.2.2. Biyogaz Analizleri

Reaktörlerde üretilen biyogaz miktarı ölçeklendirilmiş kolonlarda yer değiştirme yöntemiyle ölçülmüştür. İki zaman aralığında toplanan gaz miktarı, ölçümün yapıldığı andaki sıcaklık ve basınç değerleri, standart şartlara çevrilerek günlük biyogaz miktarları hesaplanmıştır. Günlük olarak üretilen biyogazın bileşimi, Çizelge 3.3.'de özellikleri verilen Gaz Kromatografisi ile sıcaklık ve basınç değerleri ise TFA® marka dijital basınç ve sıcaklıkölçer ile ölçülmüştür. Gaz kromatografisinin kalibrasyonu, 99.95% saflıkta ELITE® marka standart metan gazı ile üç farklı CH₄ yüzde bileşiminde (%40, 60, 80) gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3.3. GC kullanılarak yapılan biyogaz ölçümü için ölçüm parametreleri

Parametre	Biyogaz
Gaz Kromatografisi	Perkin Elmer 63 GLX model
Enjeksiyon Sıcaklığı (°C)	-
Split Oranı	-
Dedektör	TCD
Kolon Türü	HayeSep D
Kolon boyutları (uzunluk, iç çap, et kalınlığı)	2 m x 1/8 inc 80/100 mesh
Taşıyıcı gaz	Azot
Taşıyıcı gaz hızı(ml/dak)	7
Fırın sıcaklık programı (°C)	40-114 °C (10 °C/dak) 114-130 °C (45 °C/dak) 130-230 °C (45 °C/dak)
Toplam süre(dak)	12
Dedektör sıcaklığı (°C)	140

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışma, bazı ağır metal iyonlarının (bakır, kurşun, çinko, krom, nikel, kadmiyum) anaerobik arıtma süreçlerindeki inhibisyon ve toksisite etkilerinin belirlenmesi amacıyla yapılmıştır. Anaerobik arıtma süreçlerinde giriş atıksularında zaman zaman rastlanan ağır metallerin arıtma verimi üzerindeki etkileri LD50 değerleriyle ifade edilmiştir.

4.1. Kesikli Reaktörlerde Ağır Metallerin İnhibisyon ve Toksisite Etkileri

Gerek aerobik gerekse anaerobik süreçlerde inhibisyonun değerlendirilmesinde Letal Doz (LD50, mg/L) yaygın kullanılan parametrelerden biridir. Bu çalışmada altı ağır metal için hesaplanan LD50 değerleri Çizelge 4.1.'de sunulmuştur. Çizelge 4.1. aynı zamanda bazı araştırmaların LD50 değerlerine göre metal inhibisyonu sıralamasını da içermektedir. Tablodaki değerlere bakıldığında ciddi bir karışıklık olduğu görülmektedir. Gerek LD50 dozları gerekse metallerin sıralamasında herhangi bir ilişkinin olmamasından dolayı bu nokta muallakta kalmaktadır. LD50 dozları elementlerin atom kütlelerinin büyüklüğüne göre ilişkilendirildiğinde kadmiyum (112 g/mol) ve kurşun (207g/mol) en yüksek LD50 dozu vermektedir. Bu çalışmada hesaplanan LD50 dozları bu duruma uygunluk gösterirken, tabloda verilen çalışmaların hiçbirinde kadmiyum ve kurşun ikisi birlikte uygunluk göstermemektedir. Altaş (2009) ve Lin (1993) bu çalışmada karşılaşılan LD50 değerlerinden oldukça düşük değerler bildirmişlerken; Lin ve Chen (1999) ve Fang (1994 ve 1997) oldukça yüksek değerler bildirmişlerdir.

Çizelge 4.1. Kesikli Reaktörlerde elde edilen LD50 değerlerinin literatürle karşılaştırılması

Biyolojik Aktivite	Ürün	Karbon Kaynağı	LD50 (mg/L)						Referans
			Cu	Zn	Pb	Ni	Cr	Cd	
Toplam Metan Üretimi	Metan	Glikoz	52,74	90,22	287,76	88,62	81,10	193,35	Bu Çalışma
			Cu>Cr>Ni>Zn>Cd>Pb						
Toplam Metan Üretimi	Metan	Glikoz	-	7,5	-	35	27	36	Altaş, 2009
			Zn>Cr>Ni>Cd						
Toplam Metan Üretimi	Metan	Glikoz	130	270	8000	1600	250	330	Lin ve Chen, 1999
			Cu>Cr>Zn>Cd>Ni>Pb						
Özgün Metanojenik Aktivite	Metan	Nişasta	158	97	-	118	630	>550	Fang, 1994
			Zn>Ni>Cu>Cd>Cr						
Özgün Metanojenik Aktivite	Metan	Benzoat	175	110	-	100	210	150	Fang, 1997
			Ni>Zn>Cd>Cu>Cr						
Özgün Metanojenik Aktivite	Metan	UYA	12,5	16	67,2	-	-	7,7	Lin, 1993
			Cd>Cu>Zn>Pb						

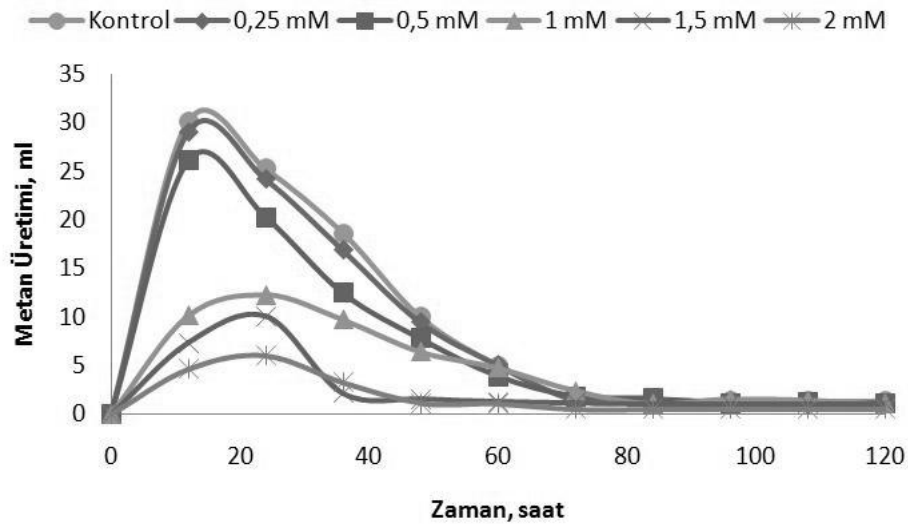
Mezofilik şartlarda (35 °C), kesikli anaerobik reaktörlere uygulanan metal konsantrasyonlarına bağlı olarak 0,25mM ve 0,50 mM seviyelerine kadar ciddi bir inhibisyonun olmadığı ve kontrol reaktörlerine benzer biyogaz üretimleri ve KOİ giderim verimleri elde edildiği görülmüştür. 0,50 mM'dan daha yüksek konsantrasyonlarda reaktörlerin metan üretimleri azalmıştır. Bunun yanı sıra bakır ve kurşun dışındaki metaller metan üretiminde çeşitli derecelerde gecikmelere neden olmuştur. Bakır ve kurşunda herhangi bir gecikme evresi olmamasına karşın kontrol reaktörüne göre toplam metan üretimi azalmıştır. Bu iki metalin dışında diğerlerinde ise toplam metan üretimi kontrol reaktörlerinden daha fazla olmaktadır. Çinko, krom ve nikel iyonlarının mikroorganizmaların enzimatik faaliyetleri için mikronütrient olmalarından dolayı (Nies, 2007), bu beklenen bir durumdur. Ancak mikronütrientler listesinde yer almayan kadmiyum iyonları da çinko, krom ve nikel

iyonlarına benzer toplam metan üretimini artırmıştır. Bu çalışmada 0,5 mM'dan daha yüksek konsantrasyonlarda tüm metallerin reaktörlerde metan üretimi ve KOİ giderimini belirli oranlarda inhibe ettiği belirlenmiştir.

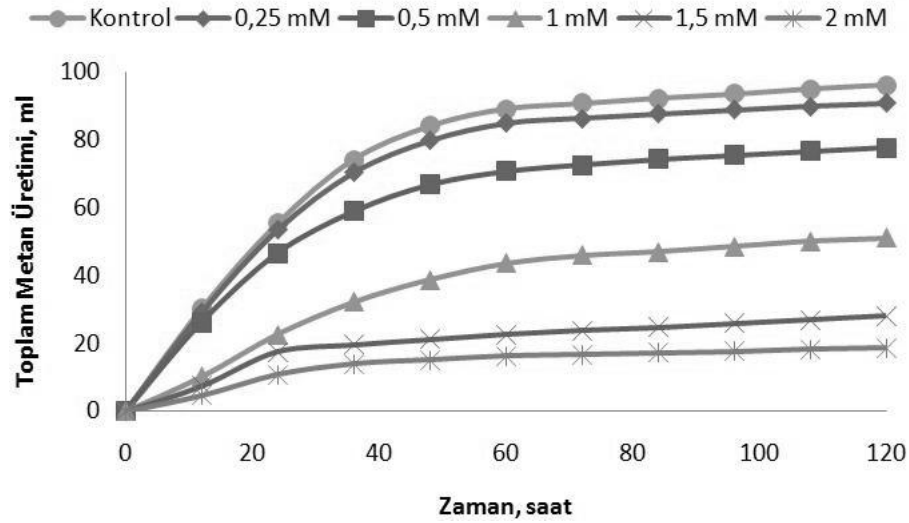
4.1.1. Bakır

Bakır iyonlarının anaerobik kesikli reaktörlerde metan üretimine etkileri Şekil 4.1. ve Şekil 4.2.'de görülmektedir. En düşük konsantrasyonlar olan 0,25 mM ve 0,5 mM bakır yüklemelerinde kontrol reaktörüne göre metan üretimi kısmen daha az olmuştur. Ancak 0,5 mM'dan daha yüksek bakır yüklemelerinde metan üretimi ciddi miktarda azalmıştır. Bakır yüklemesinde hiçbir konsantrasyonda herhangi bir gecikme (lag faz) fazı olmamıştır. Tüm bakır yüklemelerinde en yüksek metan üretimi 20. saat sonunda gerçekleşmiştir.

Çalışmada bakırın düşük konsantrasyonlarda metan üretimini artırmaması ve mikroorganizmaların bakıra tepki gösteremeyerek gecikme fazı gerçekleşmemesi, “bakırın yüksek derecede reaktif olması ve hücre yıkıcı potansiyeli (Nies, 2007)” (toksik etki) ile açıklanabilir.



Şekil 4.1. Kesikli reaktörlerde artan konsantrasyonlardaki bakır iyonlarının metan üretimine etkileri



Şekil 4.2. Kesikli reaktörlerde artan konsantrasyonlardaki bakır iyonlarının toplam metan üretimine etkileri

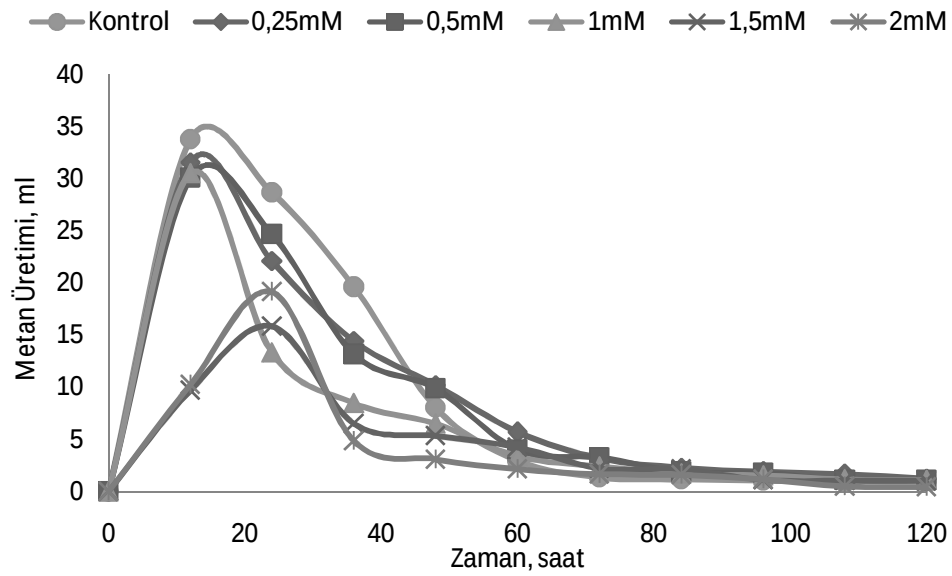
Bu çalışmada bakır iyonlarının LD50 değeri 52,74 mg/L seviyesinde tespit edilmiş ve çalışmada görülen en toksik metal iyonu olmuştur. Benzer şekilde karbon kaynağı olarak glikoz kullanılan ve toplam metan üretimine göre LD50 değerleri hesaplanan Lin, 1999 çalışmasında da bakır iyonları en düşük LD50 değerleri göstererek çalışmadaki en toksik metal iyonu olmuştur. Ancak Çizelge 4.1.'de sunulan, karbon kaynağı olarak nişasta, benzoat ve UYA kullanılan diğer çalışmalarda bakır iyonları diğer metal iyonlarına göre daha yüksek LD50 değerleri vererek daha düşük toksisite göstermiştir. Bu durum inhibisyon/toksisite çalışmalarında atıksu içeriğindeki karbon kaynağının metal iyonlarının etkilerinde önemli olduğunu göstermektedir.

4.1.2. Kurşun

Kesikli reaktöre artan konsantrasyonlarda yüklenen kurşun iyonlarının metan üretimine etkisi Şekil 4.3. ve 4.4.'de görülmektedir. Şekil 4.3.'de zamanın fonksiyonu olarak konsantrasyon artışına bağlı metan üretimi görülmektedir. Kurşun mikronütrient olmadığından artan konsantrasyonlarda herhangi bir gecikme evresi görülmemektedir. Bunun anlamı anaerobik mikroorganizmaların kurşun varlığına alışma gibi bir durumun olmadığıdır. Kurşun, çoğu biyolojik faaliyetde yer

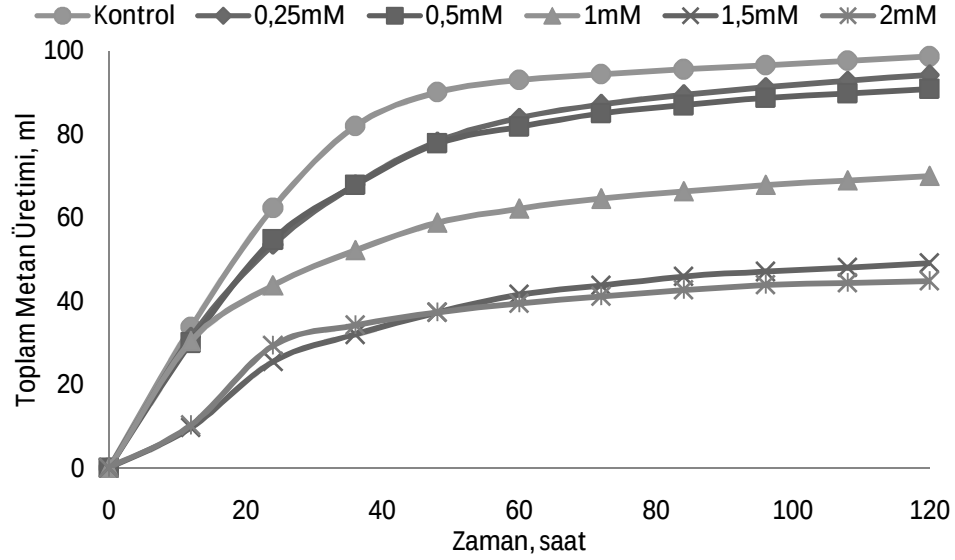
almadığından hücrede kurşun için direnç mekanizması ihtiyacı olmamıştır (Nies, 2007).

Kesikli reaktörde bakır iyonlarına benzer şekilde artan kurşun iyonu derişimine bağılı olarak metan üretiminin engellendiğı tespit edilmiştir. Reaktöre eklenen en düşük (0,25 mM) kurşun konsantrasyonundan başlayarak azalan metan üretimi en yüksek kurşun konsantrasyonunda (2 mM) kontrol reaktörüne oranla toplam metan üretimi % 55 azalmıştır.



Şekil 4.3. Kesikli reaktörlerde artan konsantrasyonlardaki kurşun iyonlarının metan üretimine etkileri

Bu çalışmada kurşun iyonlarının LD50 değeri 287,76 mg/L seviyesinde tespit edilmiş ve toplam metan üretimini diğer metal iyonlarına göre en yüksek konsantrasyonda yarıya indirmiş ve en az toksik metal iyonu olmuştur. Benzer şekilde karbon kaynağı olarak glikoz kullanılan ve toplam metan üretimine göre LD50 değerleri hesaplanan Lin, 1999 ve Lin, 1993 çalışmalarında da kurşun iyonları en yüksek LD50 değerleri göstererek en az toksik metal iyonu olmuştur.

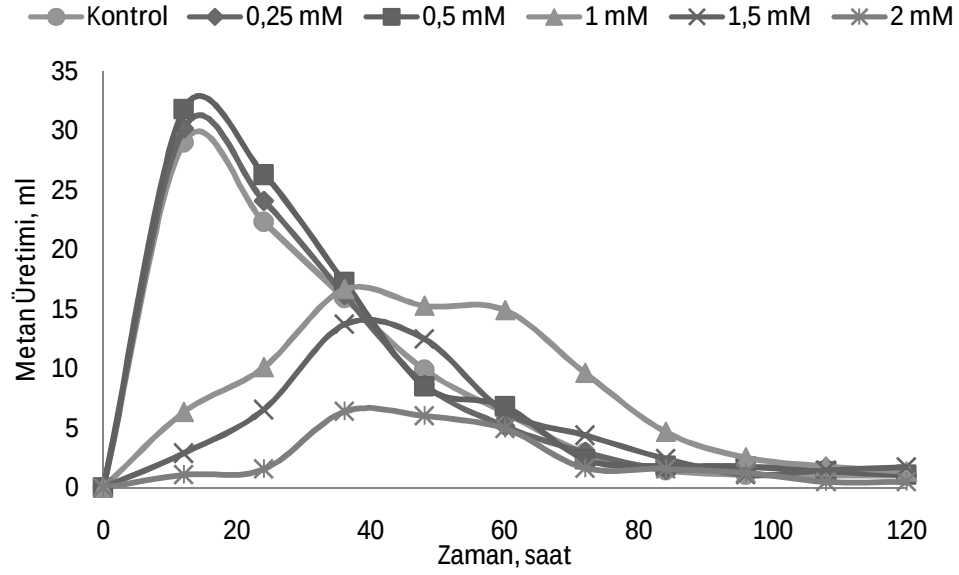


Şekil 4.4. Kesikli reaktörlerde artan konsantrasyonlardaki kurşun iyonlarının toplam metan üretimine etkileri

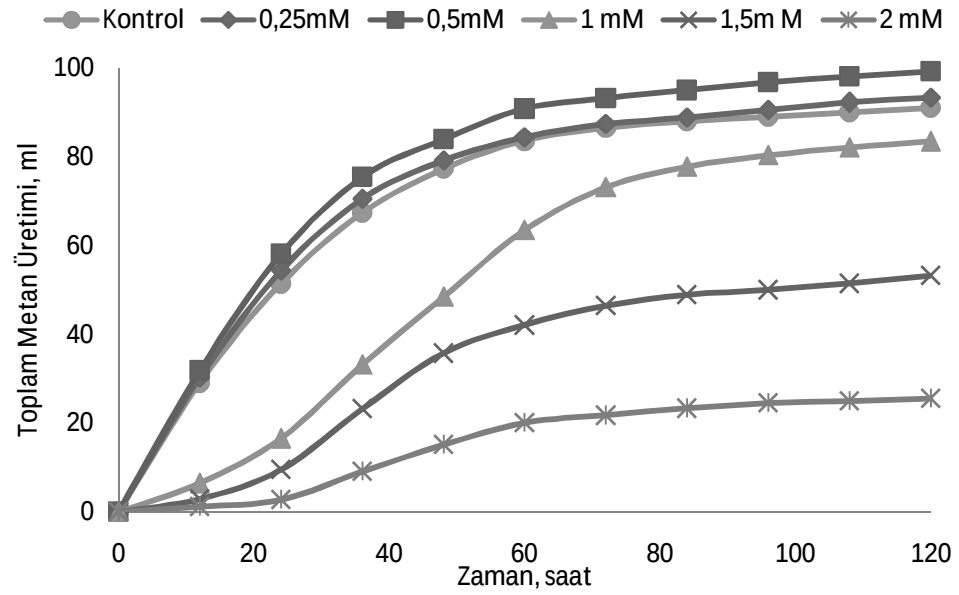
4.1.3. Çinko

Çinko iyonlarının anaerobik kesikli reaktörlerde metan üretimine etkileri Şekil 4.5. ve Şekil 4.6.'da verilmiştir. 0,25 mM ve 0,5 mM çinko yüklemelerinde kontrol reaktörüne göre metan üretimi sırasıyla yaklaşık %2 ve %9 artmıştır.

Diğer metal iyonlarına kıyasla en uzun lag fazı süreleri çinko iyonlarının artan konsantrasyonlarında elde edilmiştir. Çinko iyonlarının inhibisyon etkisine mikroorganizma topluluklarının gösterdiği direnç mekanizmaları sonucu 1mM, 1,5 mM ve 2mM konsantrasyonları için sırasıyla 15, 16 ve 20 saat sonunda metan üretim miktarı artmış; en yüksek metan üretimi her üç konsantrasyonda da yaklaşık 38. saat sonunda gerçekleşmiştir.



Şekil 4.5. Kesikli reaktörlerde artan konsantrasyonlardaki çinko iyonlarının metan üretimine etkileri



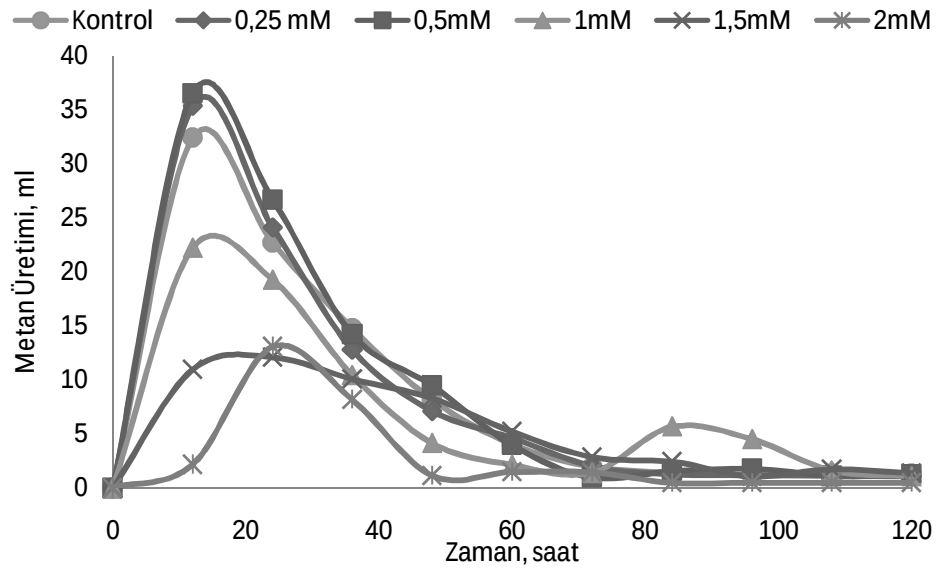
Şekil 4.6. Kesikli reaktörlerde artan konsantrasyonlardaki çinko iyonlarının toplam metan üretimine etkileri

Literatürde çinko iyonlarının diğer metal iyonlarına göre (krom, nikel, kadmiyum iyonları) en yüksek toksik etki gösterdiği bildirilen çalışmada (Altaş, 2009), çinko iyonlarının aklimize edilmemiş granül çamurdaki LD50 değerinin 7,5 mg/L olduğu ancak bu çalışmada çinkonun LD50 değeri 90,22 mg/L olduğu

görülmüştür. Bu durumun aklimize edilmemiş granül çamurun toksik iyonlara yeterli derecede tepki gösterememesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

4.1.4. Krom

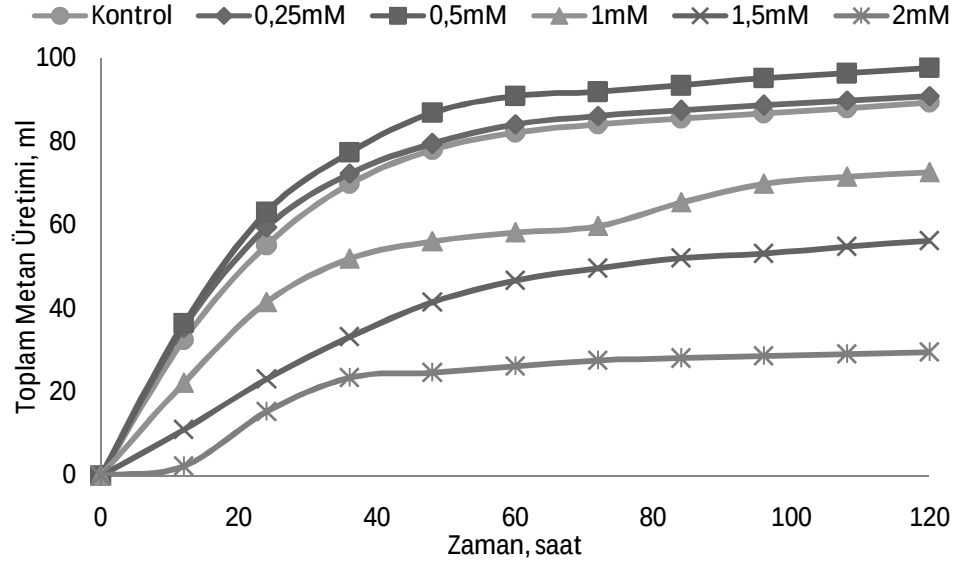
Cr^{+6} iyonlarının anaerobik kesikli reaktörlerde metan üretimine etkileri Şekil 4.7. ve Şekil 4.8.'de görülmektedir. Düşük konsantrasyonlardaki 0,25 mM ve 0,5 mM krom yüklemelerinde kontrol reaktörüne göre metan üretimi yaklaşık olarak sırasıyla %3 ve %10 artmıştır. Çinko iyonlarından farklı olarak krom iyonlarının neden olduğu lag fazı sadece en yüksek konsantrasyonda (2mM), yaklaşık 10 saat süreyle gerçekleşmiştir. Bu durum Cr^{+6} iyonlarının daha az toksik olan Cr^{+3} formuna hücre dışı enzimlerce gerçekleşen hücre direnci mekanizması ile açıklanabilir (Nies, 2007).



Şekil 4.7. Kesikli reaktörlerde artan konsantrasyonlardaki krom iyonlarının metan üretimine etkileri

Literatürde krom iyonlarının bakırdan sonra en yüksek toksik etki gösterdiği bildirilen çalışmada (Lin, 1999) görülen metal iyonlarının LD50 etkileri sıralaması bu çalışma ile benzer sıra (nikel hariç) göstermiştir. Ancak bu çalışmada krom iyonlarının LD50 değeri (81,10 mg/L), Lin, 1999 çalışmasında elde edilen 250 mg/L

değerinin yaklaşık üçte biridir. Bu iki çalışmada elde edilen LD50 değerleri karşılaştırıldığında diğer metal iyonlarının LD50 değerlerinin de bu çalışmaya göre çok yüksek çıktığı görülmektedir. Bu durum reaktörlerde bulunan granül çamurun miktarının (TKM) metal iyonlarının adsorpsiyonu artırdığı şeklinde açıklanabilir.

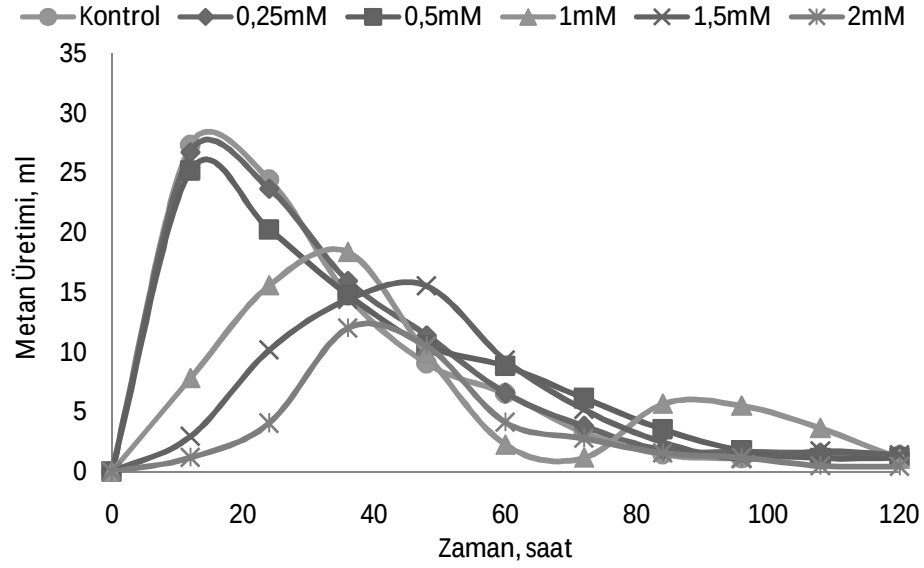


Şekil 4.8. Kesikli reaktörlerde artan konsantrasyonlardaki krom iyonlarının toplam metan üretimine etkileri

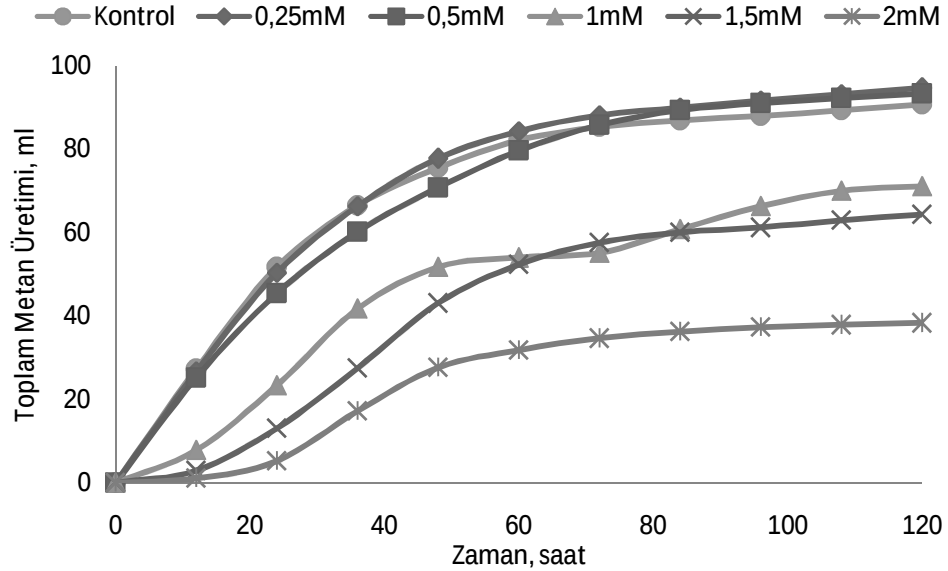
4.1.5. Nikel

Ni^{+2} iyonlarının anaerobik kesikli reaktörlerde metan üretimine etkileri Şekil 4.9. ve Şekil 4.10.'da görülmektedir. Düşük nikel iyonları konsantrasyonlarında kontrol reaktörüne kıyasla toplam metan üretiminde 0,25 mM için %4 ve 0,5 mM için %3 artış görülmüştür.

Mikronütrient olan nikel iyonları, birçok enzimin yapısında yer alır (Nies, 2007). Bu nedenle mikroorganizmalar nikel iyonlarına direnç gösterecek hücre içine alım ve hücre dışına atılım mekanizmaları sahiptir (Nies, 2003). Şekil 4.9.'da da görüldüğü gibi anaerobik mikroorganizmalar topluluğu artan nikel konsantrasyonlarına direnç göstererek 1 mM, 1,5 mM ve 2 mM nikel konsantrasyonlarında sırasıyla yaklaşık 5, 15 ve 19 saat lag fazına neden olmuşlardır.



Şekil 4.9. Kesikli reaktörlerde artan konsantrasyonlardaki nikel iyonlarının metan üretimine etkileri



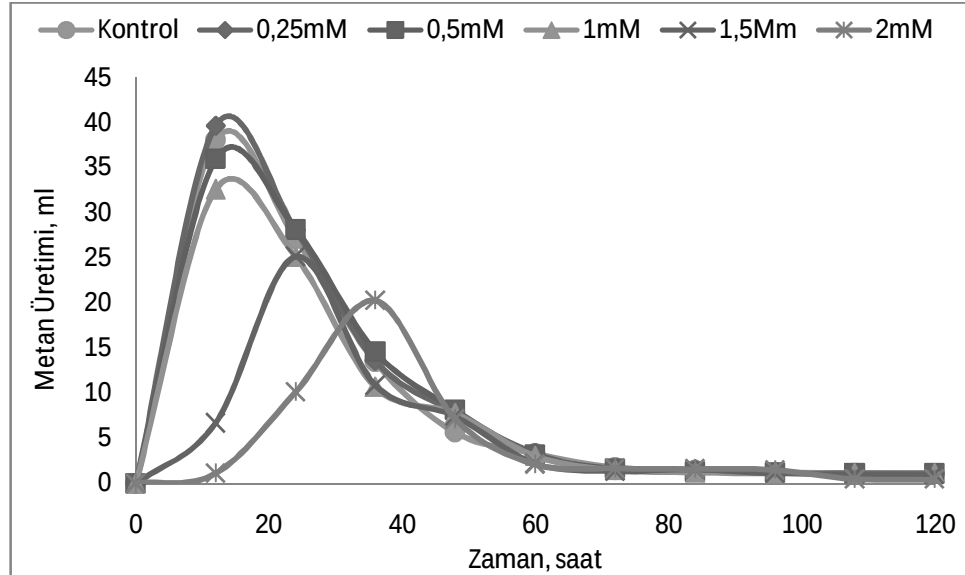
Şekil 4.10. Kesikli reaktörlerde artan konsantrasyonlardaki nikel iyonlarının toplam metan üretimine etkileri

4.1.6. Kadmiyum

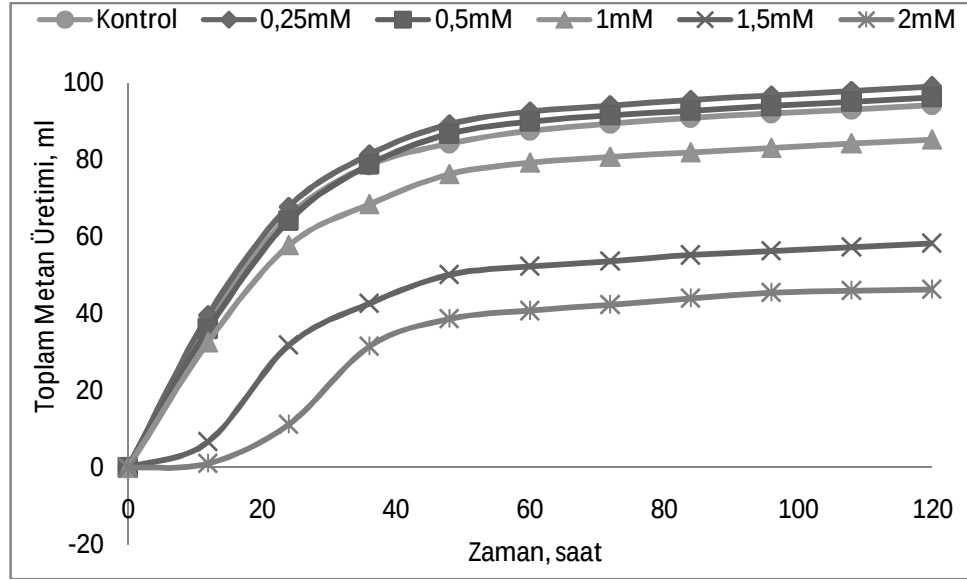
Kadmiyum iyonlarının anaerobik kesikli reaktörlerde metan üretimine etkileri Şekil 4.11. ve Şekil 4.12.'de görülmektedir. Bu çalışmada yer alan metal iyonları ile elde edilen LD50 konsantrasyonlarına kıyasla kadmiyum iyonları 1,72 mM LD50

değeriyle anerobik kesikli sistemde en az inhibisyon etkisi göstermiştir. Yüksek konsantrasyonlarda uygulanan kadmiyum iyonları için 1 mM konsantrasyonunda lag fazı görülmemiştir. Ancak 1,5 mM ve 2 mM kadmiyum konsantrasyonlarında sırasıyla yaklaşık 7 ve 16 saat lag fazı süreleri ortaya çıkmıştır.

Literatürde mikronütrient olarak değerlendirilmeyen kadmiyum iyonları 0,25 mM ve 0,5 mM konsantrasyonlarında 120 saat sonunda toplam metan üretiminde sırasıyla yaklaşık %5 ve %2 artışa neden olmuştur. Yu ve Fang'ın (2001) kesikli asidojenik anaerobik reaktörlerde süt endüstrisi atıksularıyla yaptıkları kadmiyum inhibisyonu çalışmasında 20 mg/L'den (0,18 mM) düşük dozlarda reaktör performansını artırdığı ve 20 mg/L'den yüksek dozlarda ise inhibisyona neden olduğunu bildirmişlerdir. Bu çalışmada elde edilen değerlerle kıyaslandığında yaklaşık bir buçuk katı fazla olan 0,25 mM kadmiyum dozunda metan üretimi artarken, 0,5 mM'dan daha yüksek dozlarda inhibisyon başlamıştır. Her ne kadar Yu ve Fang'ın (2001) çalışmasında asidojenik kültür, bu çalışmada ise karışık anaerobik kültür olsa da kadmiyumun mikronütrient etkisinin olup olmadığının değerlendirilmesine ışık tutacağı düşünülmektedir.



Şekil 4.11. Kesikli reaktörlerde artan konsantrasyonlardaki kadmiyum iyonlarının metan üretimine etkileri



Şekil 4.12. Kesikli reaktörlerde artan konsantrasyonlardaki kadmiyum iyonlarının toplam metan üretimine etkileri

4.2. Kesikli Reaktörlere Mikrobiyolojik Kinetik Modellerinin Uygulanması

Bölüm 4.1’de tartışılan, ağır metallerin anaerobik kültür üzerinde neden olduğu inhibisyon etkilerini matematiksel ifadelerle sunabilmek amacıyla elde edilen verilere, Zwietering ve ark., (1990) tarafından düzenlenmiş Logistic ve Gompertz mikrobiyolojik büyüme kinetik modelleri uygulanmıştır. Çizelge 4.2.’de denklemleri sunulan kinetik model denklemlerinin çözümü ve parametrelerin tespiti, IBM SPSS Statistics 20 istatistiksel analiz programı kullanılarak nonlinear regrasyon analizleri ile sağlanmıştır. Her iki modelde de toplam metan üretimi değerleri baz alınmıştır. Kesikli reaktörlerde elde edilen kinetik parametreler çizelge 4.3.’de sunulmuştur. Ayrıca bu çalışmada uygulanan her bir metal iyonunun toplam metan üretimindeki inhibisyon etkisiyle bulunan korelasyon katsayıları (R^2) ve hata analizleri çizelge 4.2.’de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Çalışmada uygulanan kinetik model denklemleri

Model	Denklem	Düzenlenmiş Denklem
Gompertz	$y = a \exp[-\exp(b - cx)]$	$y = A \exp \left\{ -\exp \left[\frac{\mu_m e}{A} (\lambda - t) + 1 \right] \right\}$
Logistic	$y = \frac{a}{[1 + \exp(b - cx)]}$	$y = \frac{A}{\{1 + \exp[4\mu_m / A(\lambda - t) + 2]\}}$

Çizelge 4.3. Kesikli reaktörlerde elde edilen kinetik parametreler

Bakır		0,25 mM	0,5 mM	1 mM	1,5 mM	2 mM	Kontrol
Toplam Metan Üretimi: A, ml	Logistic	87,79	74,26	48,68	25,07	17,33	92,56
	Gompertz	88,82	75,19	49,75	25,63	17,62	93,69
Maksimum Metan Üretim Hızı: $\mu_{\max}$, (ml/saat)	Logistic	2,30	1,89	0,98	0,65	0,47	2,42
	Gompertz	2,35	1,94	0,98	0,63	0,46	2,46
Gecikme Fazı Zamanı: λ , saat	Logistic	1,71	0,647	3,51	0,95	3,04	1,90
	Gompertz	0,85	-0,03	2,23	-0,28	1,77	0,97
R^2	Logistic	0,985	0,979	0,986	0,945	0,976	0,985
	Gompertz	0,995	0,992	0,996	0,965	0,989	0,995
Logistic	MARE	3,83	4,60	3,57	7,29	4,50	3,85
	STD	4,67	4,73	3,23	4,95	2,80	4,56
Gompertz	MARE	2,10	2,95	2,10	6,38	3,37	2,11
	STD	3,17	3,30	1,45	4,46	2,42	3,19
Kurşun		0,25 mM	0,5 mM	1 mM	1,5 mM	2 mM	Kontrol
Toplam Metan Üretimi: A, ml	Logistic	90,10	87,05	66,33	46,64	42,10	95,51
	Gompertz	91,37	88,19	67,03	47,54	42,81	96,43
Maksimum Metan Üretim Hızı: $\mu_{\max}$, (ml/saat)	Logistic	2,02	2,16	1,56	0,96	1,35	2,51
	Gompertz	2,10	2,22	1,67	0,98	1,28	2,94
Gecikme Fazı Zamanı: λ , saat	Logistic	-0,55	0,42	-3,02	2,04	4,49	2,35
	Gompertz	-1,00	-0,19	-2,73	1,36	3,06	1,45
R^2	Logistic	0,975	0,977	0,954	0,975	0,971	0,987
	Gompertz	0,989	0,991	0,974	0,989	0,984	0,996
Logistic	MARE	5,11	4,87	6,42	5,87	6,14	5,83
	STD	5,35	4,28	8,07	6,31	3,12	9,61
Gompertz	MARE	3,54	3,25	5,03	4,11	5,30	1,92

	STD	4,31	2,98	6,84	4,68	3,78	2,51
Çinko		0,25 mM	0,5 mM	1 mM	1,5 mM	2 mM	Kontrol
Toplam Metan Üretimi: A, ml	Logistic	89,27	95,20	82,35	50,73	24,62	88,08
	Gompertz	90,46	96,46	85,44	52,12	25,30	89,24
Maksimum Metan Üretim Hızı: μ_{max} , (ml/saat)	Logistic	2,22	2,38	1,52	1,12	0,55	2,07
	Gompertz	2,27	2,43	1,46	1,09	0,54	2,14
Gecikme Fazı Zamanı: λ , saat	Logistic	0,85	0,98	15,71	16,72	21,08	0,75
	Gompertz	0,09	0,22	13,12	14,88	19,42	0,06
R^2	Logistic	0,980	0,980	0,998	0,995	0,995	0,982
	Gompertz	0,992	0,993	0,999	0,999	0,998	0,993
Logistic	MARE	4,53	4,42	3,11	6,60	7,37	4,71
	STD	4,51	4,37	5,23	8,76	9,53	7,03
Gompertz	MARE	2,86	2,77	9,58	5,60	21,05	2,53
	STD	3,19	3,08	15,05	11,05	57,55	3,90
Krom		0,25 mM	0,5 mM	1 mM	1,5 mM	2 mM	Kontrol
Toplam Metan Üretimi: A, ml	Logistic	87,04	93,56	66,66	53,82	27,81	85,59
	Gompertz	87,96	94,52	68,14	55,19	28,18	86,54
Maksimum Metan Üretim Hızı: μ_{max} , (ml/saat)	Logistic	2,45	2,65	1,46	1,00	1,09	2,28
	Gompertz	2,53	2,73	1,46	1,01	1,03	2,35
Gecikme Fazı Zamanı: λ , saat	Logistic	0,13	0,65	-1,30	3,53	11,18	0,46
	Gompertz	-0,38	0,06	-2,05	2,11	9,89	-0,15
R^2	Logistic	0,974	0,978	0,947	0,987	0,983	0,978
	Gompertz	0,989	0,991	0,967	0,996	0,991	0,991
Logistic	MARE	4,77	4,46	7,23	3,23	8,38	4,53
	STD	5,55	5,34	3,96	3,18	11,76	5,59
Gompertz	MARE	3,18	2,93	6,15	2,00	6,14	2,89
	STD	3,69	3,38	2,87	1,60	8,43	3,90
Nikel		0,25 mM	0,5 mM	1 mM	1,5 mM	2 mM	Kontrol
Toplam Metan Üretimi: A, ml	Logistic	90,93	90,79	65,54	62,24	37,03	87,08
	Gompertz	92,35	92,57	67,97	63,87	37,75	88,30
Maksimum Metan Üretim Hızı: μ_{max} , (ml/saat)	Logistic	2,01	1,66	1,28	1,38	0,99	2,06
	Gompertz	2,06	1,72	1,23	1,34	0,98	2,12
Gecikme Fazı Zamanı:	Logistic	1,14	-0,19	6,75	16,77	19,85	0,96

λ , saat	Gompertz	0,34	-0,77	4,86	14,75	18,57	0,27
R^2	Logistic	0,982	0,980	0,967	0,997	0,995	0,980
	Gompertz	0,994	0,992	0,981	0,999	0,998	0,993
Logistic	MARE	4,23	4,34	9,14	6,22	8,89	4,32
	STD	3,93	4,55	7,89	12,61	12,85	4,04
Gompertz	MARE	2,65	3,04	7,02	2,26	16,03	2,69
	STD	3,04	4,14	6,16	3,08	42,03	2,81
Kadmiyum		0,25 mM	0,5 mM	1 mM	1,5 mM	2 mM	Kontrol
Toplam Metan Üretimi: A, ml	Logistic	94,88	92,45	81,53	55,21	44,11	90,09
	Gompertz	95,76	93,35	82,36	55,91	44,70	90,93
Maksimum Metan Üretim Hızı: μ_{max} , (ml/saat)	Logistic	2,96	2,82	2,47	1,75	1,64	2,91
	Gompertz	3,04	2,88	2,53	1,75	1,58	2,97
Gecikme Fazı Zamanı: λ , saat	Logistic	0,83	1,31	0,90	8,29	17,48	1,02
	Gompertz	0,23	0,61	0,26	7,44	16,30	0,36
R^2	Logistic	0,977	0,981	0,977	0,984	0,991	0,977
	Gompertz	0,991	0,993	0,991	0,993	0,995	0,991
Logistic	MARE	4,26	4,01	4,46	7,68	9,27	4,25
	STD	5,32	4,83	4,83	9,51	16,61	5,16
Gompertz	MARE	2,75	2,46	2,94	5,53	8,29	2,78
	STD	3,10	2,72	2,74	7,18	14,26	2,90

Logistic ve Gompertz modellerinin bu çalışma sonunda ifade ettiği kinetik parametreler karşılaştırıldığında gecikme fazı sürelerinde küçük farklılıklar olmakla birlikte toplam metan üretimi (A, ml) ve en yüksek metan üretim hızı (μ_{max} , ml/saat) değerleri birbirine çok yaklaşık olarak tahmin edilmiştir. Bu çalışmada korelasyon katsayısı (R^2) dışında ortalama rölatif hata (MARE) ve standart sapma (SD) hesaplamaları, elde edilen verilere uygulanarak en uygun adsorpsiyon izotermi belirlenmiştir. MARE ve SD analizlerinin formülleri aşağıda verilmiştir.

$$SD = 100 \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N \left[\frac{q_t^{\text{exp}} - q_t^{\text{cal}}}{q_t^{\text{exp}}} \right]^2}$$

$$MARE = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left[\frac{q_t^{\text{exp}} - q_t^{\text{cal}}}{q_t^{\text{exp}}} \right]_i$$

Önceki bölümde bahsedildiği gibi kadmiyum ve mikronütrient metal iyonlarının (çinko, krom, nikel) 0,25 mM ve 0,5 mM dozlarında reaktör performansını artırdığı her iki modelin toplam metan üretimi olan A değerlerinde görülebilmektedir. Her iki modelde Bölüm 4.1.'deki bulgularla uyum göstermektedir.

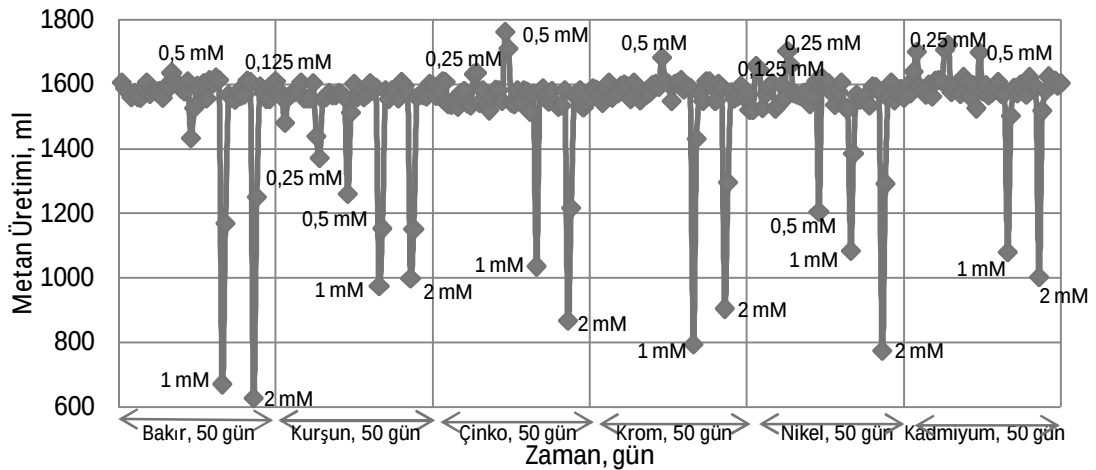
Çalışmada uygulanan metal iyonlarının maksimum metan üretim hızları (μ_{max} , ml metan/saat) en yüksek konsantrasyon için (2 mM) sıralandığında (Cu:0,46 ml/saat, Zn:0,54 ml/saat, Ni:0,98 ml/saat, Cr:1,03 ml/saat, Pb:1,28 ml/saat, Cd:1,58 ml/saat) inhibisyon etkilerinin Bakır > Çinko > Nikel > Krom > Kurşun > Kadmiyum şeklinde olduğu görülmektedir.

Literatürde anaerobik kesikli reaktörlerdeki metal iyonlarının inhibisyon etkisinin incelendiği benzer çalışmada 128 mg/L dozunda uygulanan metaller için krom, çinko, nikel ve kadmiyum için sırasıyla 0,12 ml/saat, 0,16 ml/saat, 1,71 ml/saat ve 2,94 ml/saat μ_{max} değerleri bildirilmiştir (Altaş, 2009). Literatürde LD50 değerlerinde olduğu gibi μ_{max} değerlerinde de farklı sonuçlar görülmektedir.

4.3. YAÇY Reaktörlerde Ağır Metallerin İnhibisyon ve Toksisite Etkileri

Bölüm 3.1.3.'de anlatılan sürekli giriş debisine sahip Yukarı Akışlı Anaerobik Çamur Yataklı Reaktörlerle (YAÇY) yapılan inhibisyon çalışmasında sentetik giriş atıksuyuna 0,125 mM, 0,25mM, 0,50 mM, 1 mM, ve 2 mM konsantrasyonlarında ilave edilen ağır metallerden bakır, kurşun, çinko, krom, nikel, kadmiyum iyonlarının arıtma verimi üzerindeki etkileri, metan üretimi ve KOİ giderimi izlenerek incelenmiştir. Reaktörlerdeki ağır metal birikiminin inhibisyona neden olmasının önlenmesi amacıyla bir adet kontrol reaktörü olmak üzere (R_{kontrol}),

her bir ağır metal farklı bir YAÇY reaktörüne (R1_{çinko}, R2_{bakır}, R3_{nikel}, R4_{krom}, R5_{kurşun}, R6_{kadmiyum}) artan konsantrasyonlarda uygulanmıştır. İnhibisyon uygulaması öncesi her bir reaktörün kararlı hale gelmesi için reaktörler gerekli süre işletilmiş (yaklaşık 70 gün) ve %95 KOİ giderim verimi elde edildiğinde metal iyonları uygulanmıştır. Çalışmada uygulanan her bir ağır metal konsantrasyonu reaktöre 48 saat süreyle verilmiştir. Yüksek diğer bir konsantrasyona geçmeden önce reaktör içerisinde kalan metal iyonlarının reaktörlerden uzaklaşması amacıyla reaktörler, metal iyonları eklenmemiş sentetik atıksu ile sekiz gün işletilmiştir. Şekil 4.13.'de bu çalışmada YAÇY reaktörlerine uygulanan ağır metallerin günlük metan üretimine inhibisyon etkileri toplu şekilde görülmektedir.



Şekil 4.13. Ağır metallerin günlük metan üretimine inhibisyon etkileri

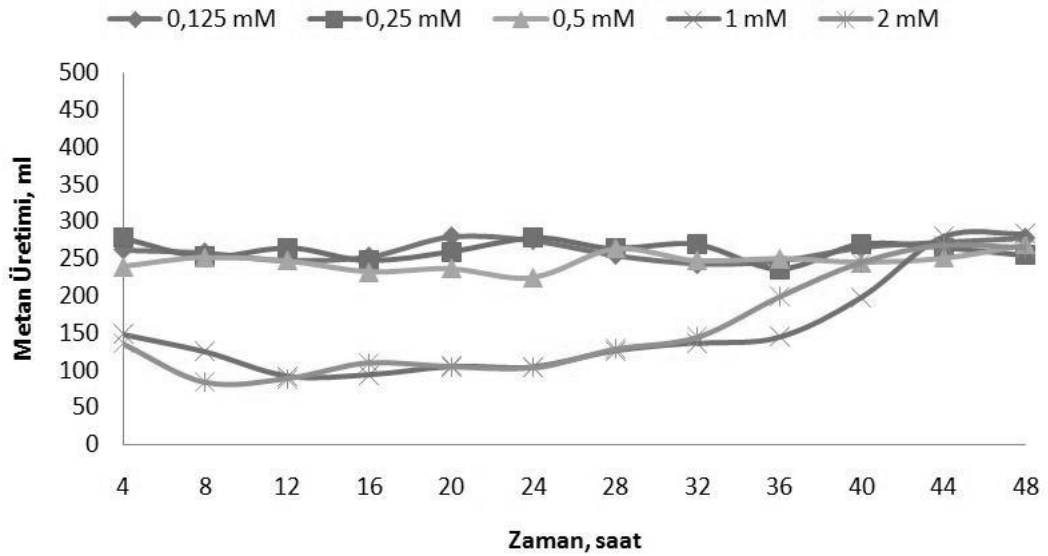
Kesikli anaerobik reaktörlerde elde edilen bulgulara benzer şekilde YAÇY reaktörlere artan konsantrasyonlarda bakır ve kurşun iyonlarının eklenmesi düşük konsantrasyonlarda (0,125 mM, 0,25 mM, ve 0,5mM) metan üretiminde herhangi bir artış sağlamamıştır. Bakır ve kurşun iyonlarının mikronütrient olmaması bu durumu açıklayabilir. Aksine bakır iyonları için 0,5 mM ve kurşun iyonları için 0,25 mM konsantrasyonlarında inhibisyonun başladığı görülmektedir. Çinko, krom, nikel ve kadmiyum iyonlarının düşük konsantrasyonlarda metan üretimini yaklaşık % 5 – 10 kadar artırdığı görülmüştür.

YAÇY reaktörlerindeki toplam metan üretimlerinden hesaplanan LD50 değerleri, bakır, krom, nikel, çinko, kadmiyum ve kurşun iyonları için sırasıyla 61,63

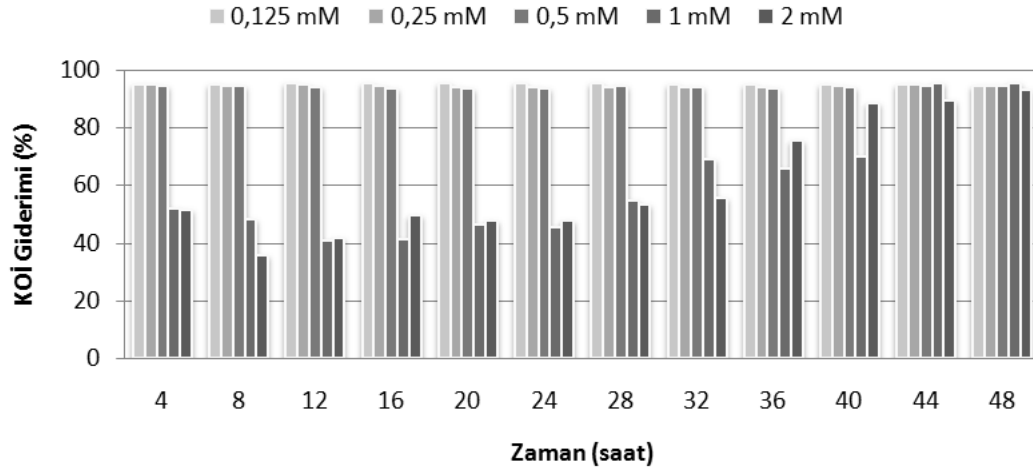
mg/L, 137,77 mg/L, 126,79 mg/L, 152,99 mg/L, 332,73 mg/L ve 513,41 mg/L olmuştur. Sürekli akımlı reaktörlerde LD50 değerlerine göre metal iyonlarının inhibisyon etkileri $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Cr} > \text{Zn} > \text{Cd} > \text{Pb}$ şeklinde sıralanmıştır.

4.3.1. Bakır İyonlarının YAÇY Reaktöründeki Metan Üretimine ve KOİ Giderimine Etkileri

Bakır iyonlarının YAÇY reaktöründeki metan üretimine etkisi Şekil 4.14.'de ve KOİ giderimine etkisi ise Şekil 4.15.'de görülmektedir. Düşük konsantrasyonlarda kararlı halde metan üretimi ve KOİ giderimi devam ederken 1 mM ve 2 mM konsantrasyonlarında metan üretimi ve KOİ giderimi 8. saat sonunda en düşük değerine ulaşmıştır. Ancak 20. saat sonunda metan üretimi ve KOİ giderimi tekrar artarak 44. saatte kararlı hale ulaşmıştır.



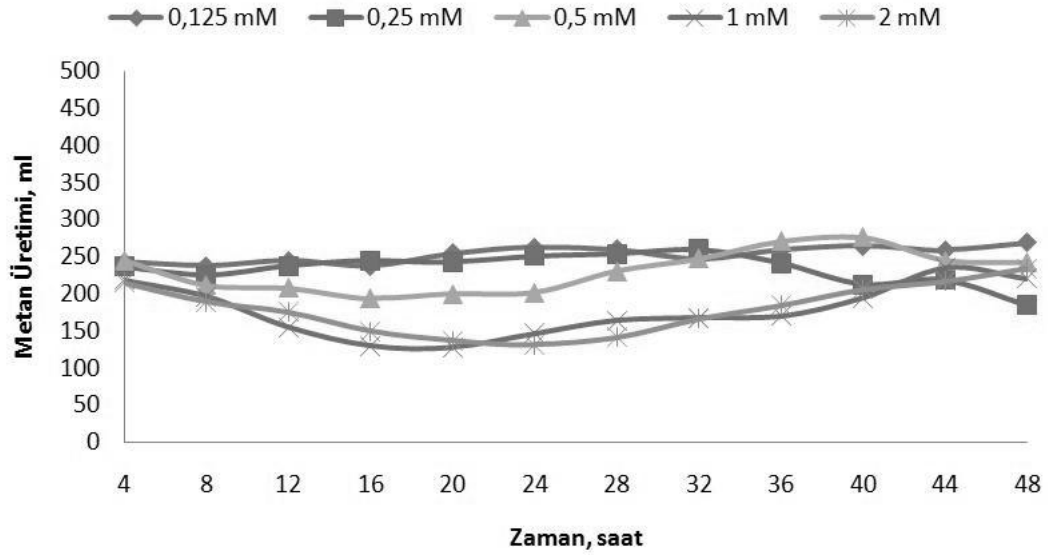
Şekil 4.14. Bakır iyonlarının metan üretimine inhibisyon etkileri



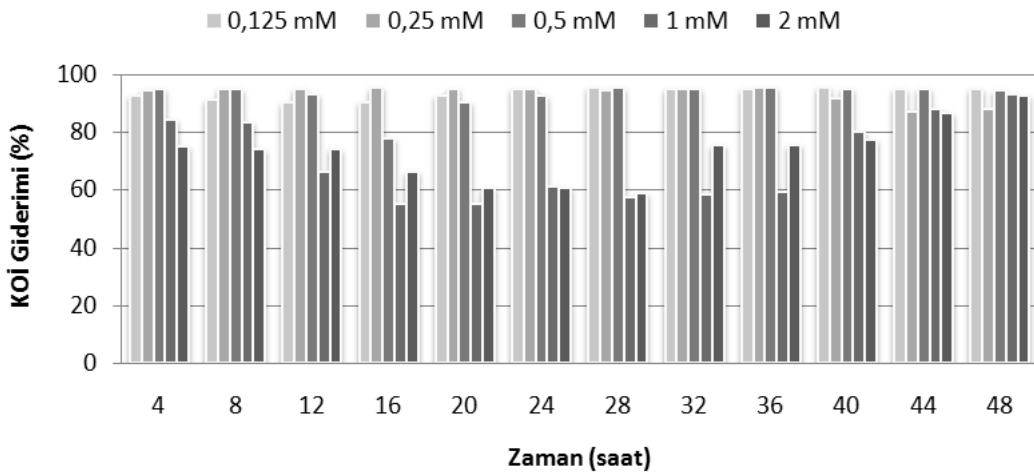
Şekil 4.15. Bakır iyonlarının KOİ giderimindeki inhibisyon etkileri

4.3.2. Kurşun İyonlarının YAÇY Reaktöründeki Metan Üretimine ve KOİ Giderimine Etkileri

Kurşun iyonlarının YAÇY reaktöründeki metan üretimine etkisi Şekil 4.16.'da KOİ giderimine etkisi ise Şekil 4.17.'de görülmektedir. Düşük konsantrasyonlarda (0,125 ve 0,25 mM) sistemin kararlılığı hem metan üretiminde hem de KOİ gideriminde değişmemiştir. Ancak 0,5 mM, 1mM ve 2 mM konsantrasyonlarında 20. saatte en düşük metan üretimi ve KOİ giderimi değerleri görülmüştür. Metal iyonlarının eklenmesine devam edilmesine rağmen 44. saatte kurşun iyonlarının inhibisyon etkileri ortadan kalkarak kararlı haldeki değerlere ulaşmıştır.



Şekil 4.16. Kurşun iyonlarının günlük metan üretimine inhibisyon etkileri

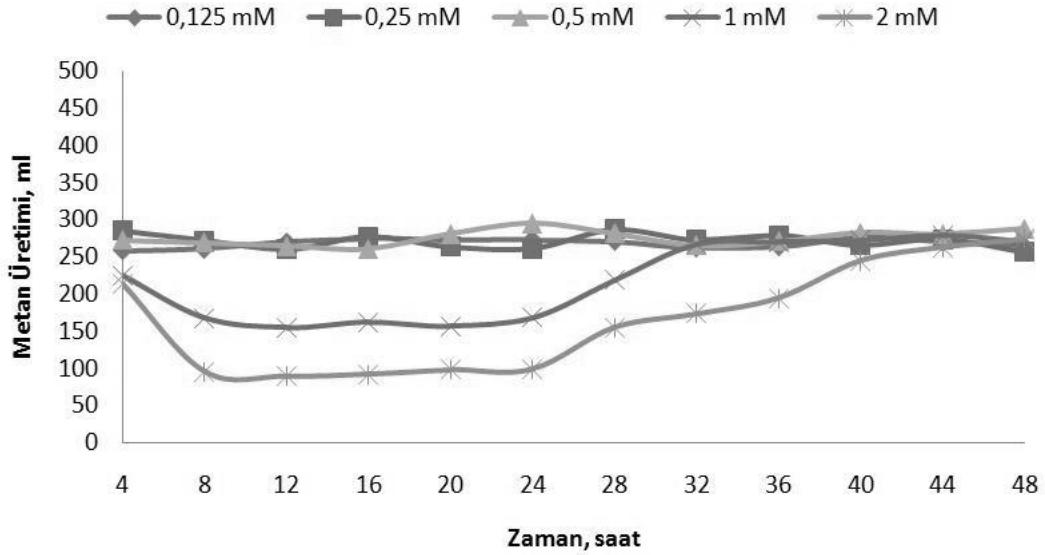


Şekil 4.17. Kurşun iyonlarının KOİ giderimine inhibisyon etkileri

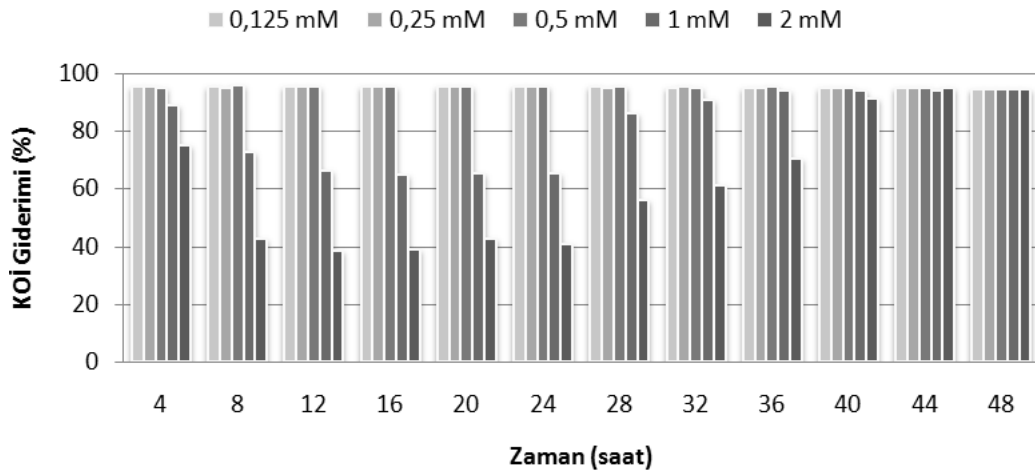
4.3.3. Çinko İyonlarının YAÇY Reaktöründeki Metan Üretimine ve KOİ Giderimine Etkileri

Çinko iyonlarının YAÇY reaktöründeki metan üretimine etkisi Şekil 4.18.'de ve KOİ giderimine etkisi Şekil 4.19.'da görülmektedir. Çinko iyonları 0,125 mM, 0,25 mM ve 0,5 mM konsantrasyonlarında sistemi yavaşlatıcı etkiler göstermemiştir. Yüksek konsantrasyonlarda (1mM ve 2mM) çinko iyonları 24. saate kadar metan üretiminde ve KOİ gideriminde sistemi inhibe etmiştir. 1mM konsantrasyondaki

çinko iyonları inhibisyonu 32. saatte sona ererken 2mM konsantrasyonunda 44. saat sonunda kararlı hale ulaşmıştır.



Şekil 4.18. Çinko iyonlarının metan üretimine inhibisyon etkileri

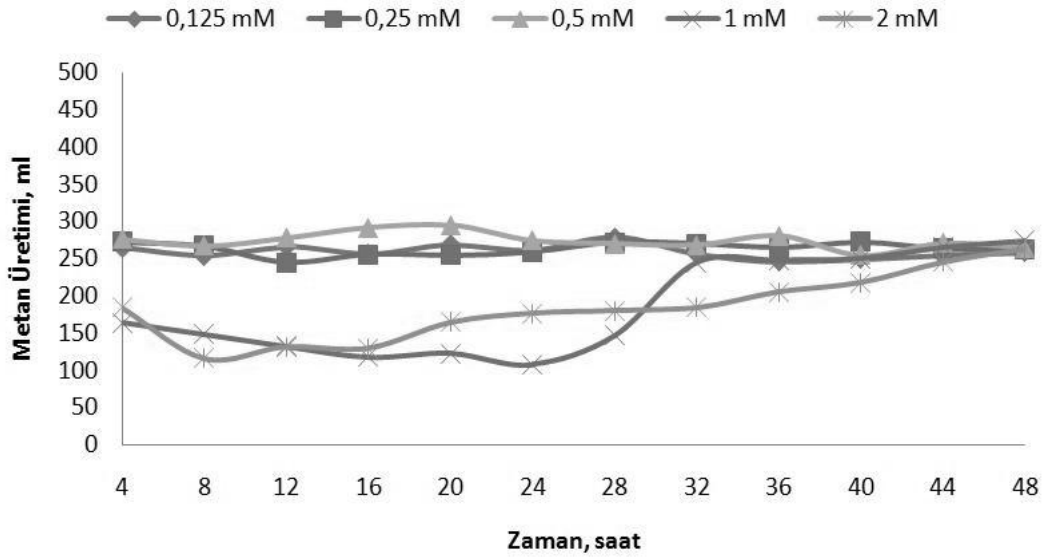


Şekil 4.19. Çinko iyonlarının KOİ giderimine inhibisyon etkileri

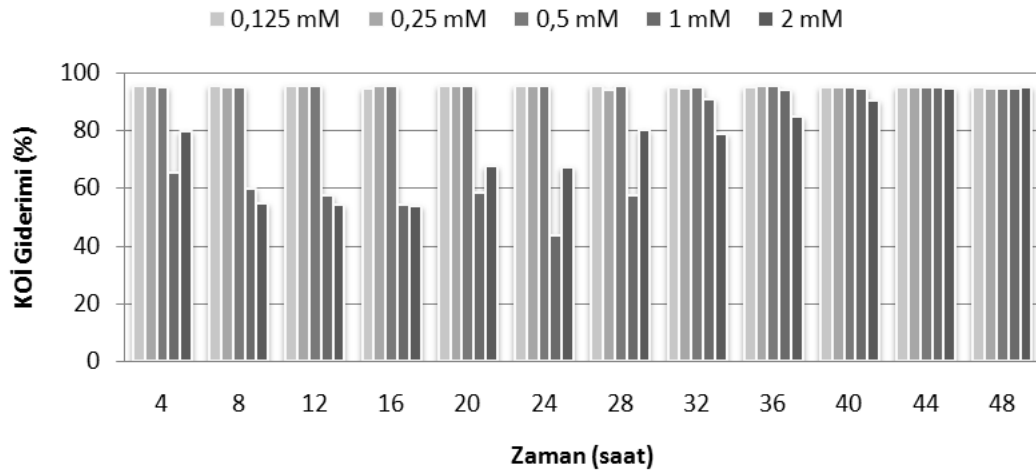
4.3.4. Krom İyonlarının YAÇY Reaktöründeki Metan Üretimine ve KOİ Giderimine Etkileri

Krom iyonlarının YAÇY reaktöründeki metan üretimine etkisi Şekil 4.20.'de KOİ giderimine etkisi ise Şekil 4.21.'de görülmektedir. Krom iyonları 0,125mM ve

0,25 mM konsantrasyonlarında kararlı haldeki metan üretimi ve KOİ giderimi değerleri gösterirken, 0,5 mM konsantrasyonunda metan üretimi 20. saatte yaklaşık %5 artış göstermiş ancak bu verim artışı KOİ gideriminde net şekilde görülememiştir. Krom iyonunun 1mM konsantrasyonundaki inhibisyon etkisi 24. saate kadar artarak en yüksek değerine ulaşmış ve 32. saatte kararlı haldeki değerlere dönmüştür. Krom iyonu konsantrasyonunun 2 mM'e çıkmasıyla 12 saat HBS'ne sahip reaktörlerin 8. saatinde inhibisyon etkileri en yüksek değerine ulaşmış ve ancak 45. saatin sonunda kararlı haldeki değerler elde edilmiştir.



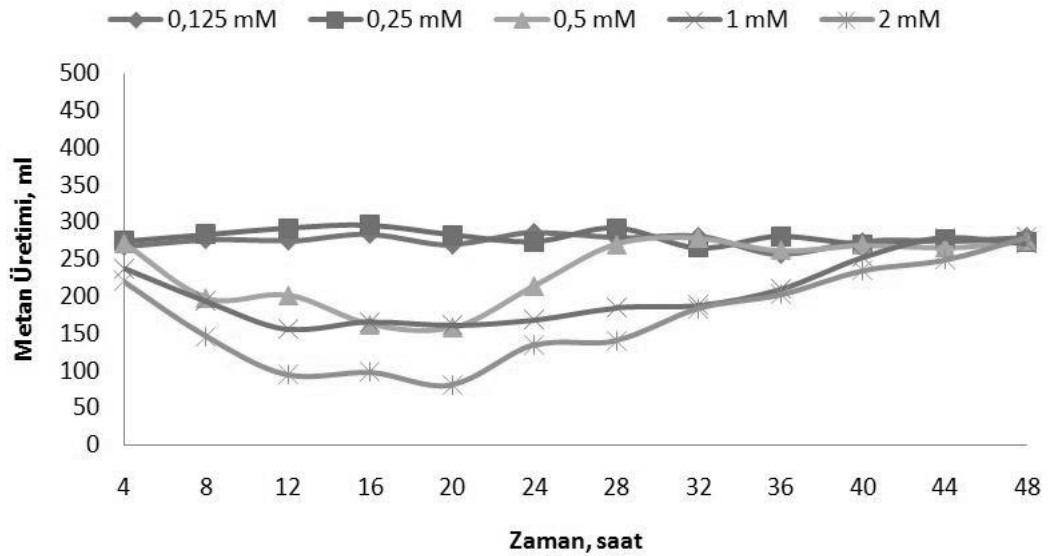
Şekil 4.20. Krom iyonlarının metan üretimine inhibisyon etkileri



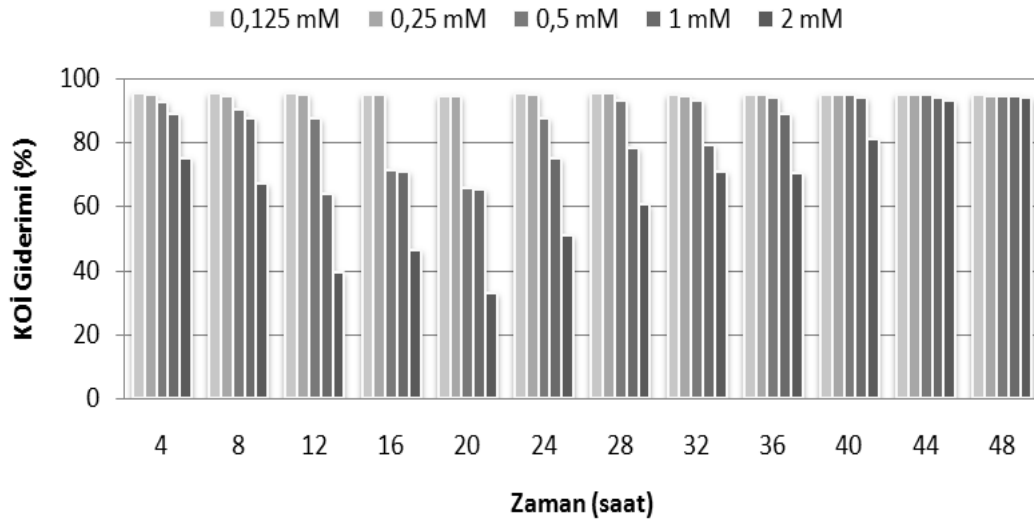
Şekil 4.21. Krom iyonlarının KOİ giderimine inhibisyon etkileri

4.3.5. Nikel İyonlarının YAÇY Reaktöründeki Metan Üretimine ve KOİ Giderimine Etkileri

Nikel iyonlarının YAÇY reaktöründeki metan üretimine etkisi Şekil 4.22.'de KOİ giderimine etkisi ise Şekil 4.23.'de görülmektedir. Nikel iyonları 0,125 mM ve 0,25 mM konsantrasyonlarında metan üretiminde ve KOİ gideriminde herhangi bir inhibisyon etkisi göstermemiştir. YAÇY reaktörüne uygulanan 0,5 mM ve 1mM konsantrasyonundaki nikel iyonu metan üretiminde ve KOİ gideriminde 12. ve 16. saatlerde sistemi en yüksek derecede inhibe etmiş ve etkileri 38. ve 44. saatlerde kaybolmuştur. Nikel iyonlarının 2mM konsantrasyonuna çıkarılmasıyla bu çalışmada görülen en yüksek inhibisyon etkisi 20. saatte görülmüş ve sistemin kararlı hale ulaşması 48. saate kadar uzamıştır.



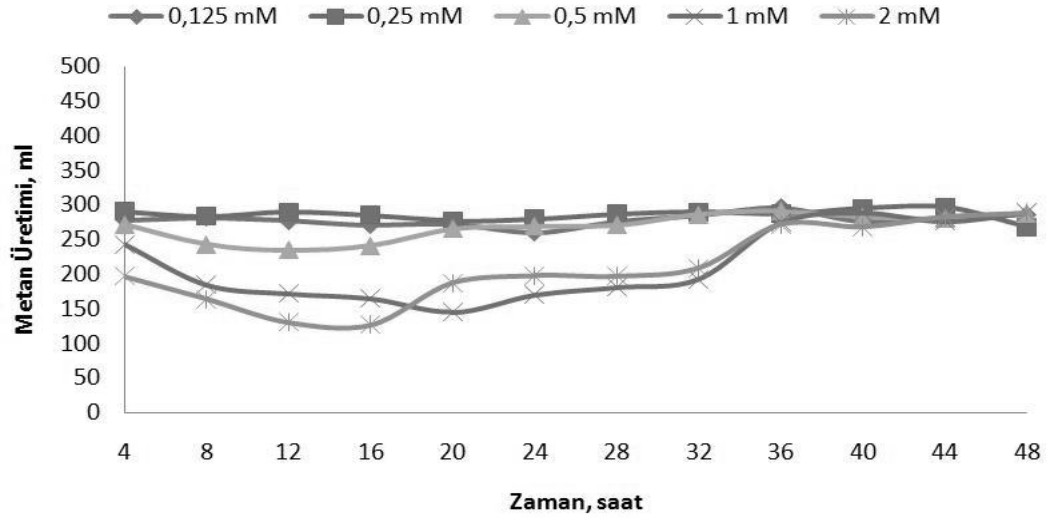
Şekil 4.22. Nikel iyonlarının metan üretimine inhibisyon etkileri



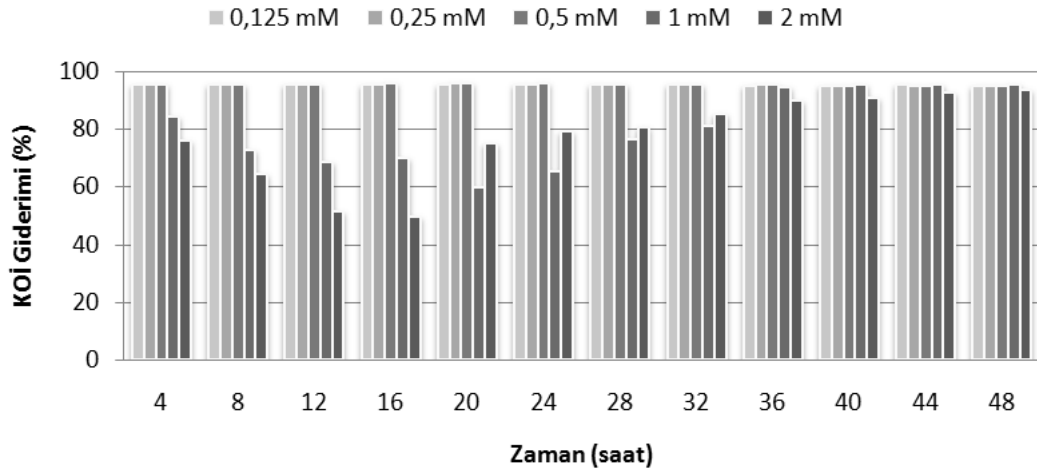
Şekil 4.23. Nikel iyonlarının KOİ giderimine inhibisyon etkileri

4.3.6. Kadmiyum İyonlarının YAÇY Reaktöründeki Metan Üretimine ve KOİ Giderimine Etkileri

Kadmiyum iyonlarının YAÇY reaktöründeki metan üretimine etkisi Şekil 4.24.'de, KOİ giderimine etkisi ise Şekil 4.25.'de görülmektedir. Kadmiyum iyonları düşük konsantrasyonlarda (0,125 mM, 0,25 mM ve 0,5 mM) yaklaşık kararlı hal verimleri göstermiştir. Ancak konsantrasyonun 1 mM'a ve 2 mM'a çıkarılmasıyla sırasıyla 20. ve 16. saatlerde en yüksek inhibisyon etkileri görülmüş ve bu etki 36. saate kadar azalarak kararlı hale ulaşmıştır.



Şekil 4.24. Kadmiyum iyonlarının metan üretimine inhibisyon etkileri



Şekil 4.25. Kadmiyum iyonlarının KOİ giderimine inhibisyon etkileri

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada bakır, kurşun, çinko, krom, nikel, kadmiyum iyonlarının arıtma verimi üzerindeki etkileri kesikli anaerobik reaktörler ve Yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı (YAÇY) reaktörlere artan konsantrasyonlarda (0,125 mM, 0,25mM, 0,50 mM, 1 mM, 1,5mM ve 2 mM) sentetik giriş atıksuyuna ilave edilerek, metan üretimi ve KOİ giderimi izlenerek incelenmiştir.

1. Mezofilik şartlarda (35 °C), kesikli anaerobik reaktörlere uygulanan metal konsantrasyonlarına bağlı olarak 0,25mM ve 0,50 mM seviyelerine kadar ciddi bir inhibisyonun olmadığı ve kontrol reaktörlerine benzer gaz üretimleri ve KOİ giderim verimleri elde edildiği görülmüştür.
2. Düşük konsantrasyonlarda (0,25 mM ve 0,50 mM) bakır ve kurşun dışında diğer metallerde toplam metan üretimi kontrol reaktörlerinden daha fazla olmaktadır. Çinko, krom ve nikel iyonlarının mikroorganizmaların enzimatik faaliyetleri için mikronütrient olmalarından dolayı bu beklenen bir durumdur.
3. Mikronütrientler listesinde yer almayan kadmiyum iyonları da çinko, krom ve nikel iyonlarına benzer şekilde düşük konsantrasyonlarda toplam metan üretimini artırmıştır.
4. Kesikli anaerobik reaktörlerde 0,50 mM dan daha yüksek konsantrasyonlarda reaktörlerin metan üretimleri azalmıştır. Bu azalma metal iyonları konsantrasyonlarının artmasıyla metan üretimini daha da azaltmıştır.
5. Bakır ve kurşun dışındaki metaller metan üretiminde çeşitli derecelerde gecikmelere neden olmuştur. Bakır ve kurşunda herhangi bir gecikme evresi olmamasına karşın kontrol reaktörüne göre toplam metan üretimi azalmıştır.
6. Kesikli anaerobik reaktörlerdeki toplam metan üretimlerinden hesaplanan LD50 değerleri, bakır, krom, nikel, çinko, kadmiyum ve kurşun iyonları için sırasıyla 52,74 mg/L, 81,10 mg/L, 88,62 mg/L, 90,22 mg/L, 193,35 mg/L ve 287,76 mg/L olmuştur. LD50 değerlerine göre metal iyonlarının inhibisyon etkileri $Cu > Cr > Ni > Zn > Cd > Pb$ şeklinde sıralanmıştır.

7. YAÇY reaktörlerindeki toplam metan üretimlerinden hesaplanan LD50 değerleri, bakır, krom, nikel, çinko, kadmiyum ve kurşun iyonları için sırasıyla 61,63 mg/L, 137,77 mg/L, 126,79 mg/L, 152,99 mg/L, 332,73 mg/L ve 513,41 mg/L olmuştur. LD50 değerlerine göre metal iyonlarının inhibisyon etkileri $Cu > Ni > Cr > Zn > Cd > Pb$ şeklinde sıralanmıştır.
8. Logistic ve Gompertz modellerinin bu çalışma sonunda ifade ettiği kinetik parametreler karşılaştırıldığında gecikme fazı sürelerinde küçük farklılıklar olmakla birlikte toplam metan üretimi (A, ml) ve en yüksek metan üretim hızı (μ_{max} , ml/saat) değerleri birbirine çok yaklaşık olarak tahmin edilmiştir. Her iki model de bulgularla uyum göstermektedir.
9. Çalışmada uygulanan metal iyonlarının maksimum metan üretim hızları (μ_{max} , ml metan/saat) en yüksek konsantrasyon için (2 mM) sıralandığında (Cu:0,46 ml/saat, Zn:0,54 ml/saat, Ni:0,98 ml/saat, Cr:1,03 ml/saat, Pb:1,28 ml/saat, Cd:1,58 ml/saat) inhibisyon etkilerinin $Cu > Zn > Ni > Cr > Pb > Cd$ şeklinde olduğu görülmüştür.
10. Literatürdeki benzer çalışma sonuçlarının bu çalışma ile ve birbirleriyle uyum sağlamadığı görülmektedir. Karışık kültür çalışmalarında elde edilen bulguların farklılık göstermesi doğaldır. Bu sorunun ileriki çalışmalarda göz önünde tutularak daha detaylı inhibisyon kinetiği modellerinin geliştirilmesi tavsiye edilmektedir.

KAYNAKLAR

- ADAMS, W. J., KIMERLE, R. A., and BARNETT, J. W., 1992. Sediment Quality and Aquatic Life Assessment. *Environ. Sci. Technol.*, 26: 1865- 1875.
- AGRAWAL, L. K., OHASHI, Y., MOCHIDA, E., OKUI, H., UEKI, Y., HARADA, H., and OKASHI, A., 1997 Treatment of raw sewage in a temperate climate using a UASB reactor and the hanging sponge cubes process. *Water Science and Technology* 36, 433±440.
- AHRING, B. K., WESTERMANN, P., 1985. Sensitivity of thermophilic methanogenic bacteria to heavy metals. *Curr. Microbiol.* 12, 273–276.
- ALABASTER, J. S., and LLOYD, R., 1982. *Water Quality Criteria for Freshwater Fish*. Butterworth, London.
- ALCEDO, J., and WETTERHAHN, K. E., 1990. Chromium Toxicity and Carcinogenesis. *Int. Rev. Exp. Path.*, 31: 85- 107.
- ALIBHAI, K. R. K., MEHROTRA, I., and FOSTER, C. F., 1985. Heavy metal binding to digested sludge. *Water Res.* 19, 1983–1988.
- ALKAN, U., ANDERSON, G. K., and INCE, N O., 1996. Toxicity of trivalent chromium in the anaerobic digestion process. In *water Research*. Vol. 30, No.3, pp. 731-741.
- ALTAŞ, L., 2009. Inhibitory effect of heavy metals on methane-producing anaerobic granular sludge. *J. of Hazardous Materials*, 162, 1551 – 1556.
- ALVAREZ, M. J., 2003. *Biomethanization of The Organic Fraction Of Municipal Solid Wastes*, pp. 1-43, Iwa Publishing, London.
- ANDERSON, G. K., DONNELLY, T., and MCKEOWN, K. J., 1982. Identification and control of inhibition in the anaerobic treatment of industrial wastewater *Process Biochem.* 17, 28–32.
- ANNACHHATRE, A. P., 1996. *Anaerobic Treatment Of Industrial Wastewaters*, Resources, Conservation and Recycling, 16, 161-166.
- ANNACHHATRE, A. P., and AMATYA, P. L., 2000. UASB treatment of tapioca starch wastewater. *J. Environ. Eng.* 126 (12), 1149–1152.

- AQUINO, S. F., and STUCKEY, D. C., 2003. Production of Soluble Microbial Products (SMP) in Anaerobic Chemostats Under Nutrient Deficiency. *Journal Of Environmental Engineering*, 129, 1007-1014.
- ARICA, M. Y., and BAYRAMOGLU, G., 2005. Cr(VI) biosorption from aqueous solutions using free and immobilized biomass of *Lentinus sajor-caju*: preparation and kinetic characterization, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 253, 203–211.
- ATMAKIDIS, T., and KENIG, E., 2009. A Numerical Study on the Resident Time Distribution in Low and Moderate Tube/Particle Diameter Ratio Fixed Bed Reactor. *Chemical Engineering Transaction* 18: 581-586.
- BABICH, H., and STOTZKY, G., 1983. Toxicity of nickel to microbes, environmental aspects. *Adv. Appl. Microbiol.* 29, 195–295.
- BHATTACHARYA, S. K., and PARKIN, G. F., 1986. Toxic Substances in Methane Fermentation Systems: Fate and Effect on Process Kinetics. Final Report Grant No. CEE-83-00987, Drexel University, Philadelphia, PA.
- BHATTACHARYA, S., and KHAI, P., 1987. Kinetics of Anaerobic Cowdung Digestion. *Journal of Energy* 12: 497-500.
- BHATTACHARYA, S. K., and SAFFERMAN, A. G., 1989. Determination of bioavailable nickel concentrations in inhibited methanogenic systems. *Environ. Technol. Lett.* 10 (8), 725–730.
- BHATTACHARYA, S. K., MADURA, R., UBEROI, V., and HAGHIGHI-PODEH, M. R., 1995a. Toxic effects of cadmium on methanogenic systems. *Water Res.* 29 (10), 2339–2345.
- BHATTACHARYA, S. K., UBEROI, V., MADURA, R. L., HAGHIGHI-PODEH, M.R., 1995b. Effect of cobalt on methanogenesis. *Environ. Technol.* 16 (3), 271–278
- BHUNIA P., and GHANGREKAR, M., 2008. Influence of Biogas-Induced Mixing on Granulation in UASB Reactors. *The Journal of Biological Chemistry* 41: 136-141.
- BITTON G., 2005. *Wastewater Microbiology*, John Wiley & Sons, Inc., Publication, s. 540–541.

- BLUMENSAATA, F., and KELLER, J., 2005. Modelling of Two-Stage Anaerobic Digestion using the IWA Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1). *Water Research* 39: 171 –183.
- BORROTO, J., DOMINGUEZ, J., GRIFFITH, J., FICK, M., and LECLERC, J., 2003. Technetium-99m as a Tracer for the Liquid RTD Measurement in Opaque Anaerobic Digester: Application in a Sugar Wastewater Treatment Plant. *Chemical Engineering and Processes* 42: 857-865.
- BRIDGEWATER, L. C., MANNING, F. C., WOO, E. S., and PATIERNO, S. R., 1994. DNA Polymerase Arrest by Aducted Trivalent Chromium. *Mol. Carcinog.* 9: 22- 133.
- BRIERLEY, C. L., BRIERLEY, J.A., and DAVIDSON, M. S., 1989. Applied microbial processes for metal recovery and removal from wastewater, s. 359 – 381, *Metal Ions and Bacteria*, T.J. Beveridge, ve R.J. Doyle, Eds., John Wiley & Sons, New York.
- BROWN, M. J., and LESTER, J. N., 1979. Metal removal in activated sludge: the role of bacterial extracellular polymers. *Water Research* 13, 817–837.
- BUTTER, T. J., EVISON, L. M., HANCOCK, I. C., and HOLLAND, F. S., 1998. The kinetics of metal uptake by microbial biomass: Implications for the design of a biosorption reactor. *Water Sci. Technol.*, 38(6), 279-286.
- CALLANDER, I. J., and BARFORD, J. P., 1983a. Precipitation, chelation, and the availability of metals as nutrients in anaerobic digestion. I. Methodology. *Biotechnol. Bioeng.*, 25, 1947-1957.
- CALLANDER, I. J., and BARFORD, J. P., 1983b. Precipitation, chelation, and the availability of metals as nutrients in anaerobic digestion. II. Applications. *Biotechnol. Bioeng.*, 25, 1959-1972.
- CHEN, Y., CHENG, J. J., and CREAMER, K. S., 2008. İnhibition of anaerobic digestion process: a review. *Bioresource technology* 99, 4044-4064.
- CHO, D. Y., LEE, S. T., PARK, S. W., and CHUNG, A. S., 1994. Studies on the Biosorption of Heavy Metals on to *Chlorella vulgaris*. *J. Environ. Sci. Health Part A.* A29: 389- 409.

- CHONG, A. M. Y., WONG, Y. S., and TAM, N. F. Y., 2000. Performans of Different Microalgal Species in Removing Nickel and Zinc from Industrial Wastewater, *Chemosphere*, 41, 251-257.
- COKGOR, E. U., OZDEMİR, S., KARAHAN, O., INSEL, G., ORHON, D., 2006. Critical appraisal of respirometric methods for metal inhibition on activated sludge. *Journal of Hazardous Materials B139* (2007) 332-339.
- COLLARD, J. M., and MATAGNE, R. F., 1994. Cd⁺² Resistance in Wild- Type and Mutant Strains of *Chlamydomonas reinhardtii*. *Environ. Exp. Bot.*, 34: 235-244.
- COLUSSI, I., CORTESI, A. L., VEDOVA, D. V., GALLO, V., and ROBLES, F. K. C., 2009. Start-up procedures and analysis of heavy metals inhibition on methanogenic activity in EGSB reactor. *Bioresour. Technol.* 100, 6290-6294.
- CONTOIS, D., 1959. Kinetics of Bacterial Growth: Relationship Between Population Density and Specific Growth Rate of Continuous Cultures. *Journal of General Microbiology* 21: 40-50.
- COSTA, M., 1991. DNA- Protein Complexes Induced by Chromate and Other Carcinogens. *Environ. Health Perspect.*, 92: 45- 52.
- DAS, S., and CHAUDHARI, S., 2009. Improvement in Biomass Characteristics and Degradation Efficiency in Modified UASB Reactor Treating Municipal Sewage: A Comparative Study with UASB Reactor. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering* 4: 596-601.
- DE ZEEUW, W., 1984. Acclimatisation of Anaerobic Sludge for UASB Reactor Start-Up. PhD thesis. Agricultural University of Wageningen, The Netherlands.
- DENKHAUS, E., and SALNIKOW, K., 2002. Nickel essentiality, toxicity, and carcinogenicity. *Critical Reviews in Oncology Hematology* 42, 35-36.
- DICKERT, H., MACHKA, K., and BRAVENY, I., 1981. The uses and limitations of disc diffusion in the antibiotic sensitivity testing of bacteria. *Infection* 9: 18 – 24.

- DİRİLGİN, N., ve DOĞAN, F., 2002. Speciation of Chromium in the Presence of Copper and Zines and Their Combined Toxicity. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 53: 397- 403.
- DÖNMEZ, G., ve AKSU, Z., 2002. Removal of Chromium (VI) From Saline Wastewaters by *Dunaliella* Species. *Process Biochemistry*, 38: 751- 762.
- EASTMAN, J. A., and FERGUSON, J. F., 1981. Solubilization of particulate organic carbon during the acid phase of anaerobic digestion. *Journal WPCF*, 53, 352-366.
- ECKENFELDER, W. W., 1989. *Industrial Water Pollution Control*, pp. 247, McGraw-Hill, Inc., Singapore.
- EL-MITWALLI, T. A., 2000. Anaerobic treatment of domestic sewage at low temperature[D]. Ph.D Thesis. Wageningen University, The Netherlands.
- EL-MITWALLI, T., ZEEMAN, G., and LETTINGA, G., 2001. Anaerobic treatment of domestic sewage at low temperature. *Wat. Sci. Tech.* 44.
- EPA, 1993. Priority Pollutants List, Clean Water Act, Part 423, Appendix A, 40 CFR.
- ERMOSELE, C. O., ERMOSELE, I. C., MUKTAR, S. A., and BIRDLING, S. A., 1995. Metals in Fish from the Upper Benue River and Lakes Geryo and Njuwa in Northeastern Nigeria. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 54: 8- 14.
- FANG, H. H. P., 1997. Inhibition of bioactivity of UASB biogranules by electroplating metals. *International Conference on Environmental Biotechnology*, Palmerston North, New Zealand, 14 September 1996., v. 69 n. 11, p. 2425-2429
- FANG, H. H. P., CHUI, H.K LI, Y. Y., CHEN T., 1994. Performance and granular characteristics of UASB process treating wastewater with hydrolyzed proteins. *Wat. Sci. Technol.*, 30 (8) (1994), pp. 55–63
- FANG, H. H. P., and CHUI, H., 1993. Maximum COD Loading Capacity in UASB Reactors at 37°C. *Journal Environmental Engineering* 119: 103 –119.
- FANG, H. H. H., and LAU, I., 1996. Start-up of the Thermophilic (55 °C) UASB Reactors using Different Mesophilic Seed Sludges. *Water Science and Technology* 34: 445 – 452.

- FENG, Y., 2004. Calibration and Verification of a Mathematical Model for the Simulation of Blackwater/Biowaste Digestion. Mater thesis, Institute of Wastewater Management, Hamburg University of Technology, Hamburg Germany.
- FORSTER, C. F., and WASE, D. A. J., EDS. 1987. Environmental Biotechnology Ellis Horwood, Chichester, England.
- FOWLE, D. A., and FEIN, J. B., 2000. Experimental measurements of heavy metals by EPS of activated sludge. *Water Sci. Technol.*, 43(6), 59-66.
- FOULKES, E. C., 1990. Biological Effects of Heavy Metals (Vol. 1 and 2). CRC Press, Boca Raton, Florida, USA.
- FRANKLIN, R. J., 2001. Full Scale Experience with Anaerobic Treatment of Industrial Wastewater. *Water Sci. Technol.*, 44, 1.
- GADD, G. M., and GRIFFITHS, A. J., 1978. Microorganisms and heavy metal toxicity. *Microb Ecol* 4, 303–317.
- GADD, G. M., 1988. Accumulation of Metals by Microorganisms and Algae. In 'Biotechnology 60: 401- 434.
- GARNHAM, G. W., CODD, G. A., and GADD, G. M., 1992. Kinetics of Uptake and Intracellular Location of Cobalt, Manganese and Zinc in the Estuarine Green Algae *Chlorella salina*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 37: 270- 276.
- GHANGREKAR, M. M., JOSHI, S. G., and ASOLEKAR, S. R., 2005. Characteristics of sludge developed under different loading conditions during UASB reactor start-up. *Water Research* 39 (6), 1123–1133.
- GOULD, M.S., and GENETELLI, E.J., 1978. Heavy metal complexation behavior in anaerobically digested sludge. *Water Res.* 12, 505–512.
- GOULD, M. S., and GENETELLI, E. J., 1984. Effects of complexation on heavy metal binding by anaerobically digested sludges. *Water Res.* 18, 123-126.
- GRADY, J. R. C. P. L., DAIGGER, G. T., and LIM, H. C., 1999. Biological Waste Water Treatment. Marcel Dekker, New York.
- GREGORY, J. L., 1997. The Effect of Cadmium on Cytosolic Free Calcium, Protein Kinase and Collagen Synthesis in Rat Osteosarcoma (Ros 17/2.8) Cells. *Toxicol. And App. Pharmacol.*, 143, 189–195.

- GRIMANIS, A. P., ZAFIROPOULOS, D., VASSILAKI, R., and GRIMANIS, M., 1978. Trace Elements in the Flesh and Liver of Two Fish Species from Polluted and Unpolluted Areas in the Aegean Sea. *Environ. Sci. Technol.*, 12: 723- 726.
- GUO, L., HUNT, B. J., SANTACHI, P. H., and RAY, S. M., 2001. Effect of dissolved organic matter on the uptake of trace metals by American oysters. *Environ. Sci. Technol.*, 35, 885-893.
- HAANDEL, A. C., and LETTINGA, G., 1994. *Anaerobic Sewage Treatment*. John Wiley & Sons Ltd. England, 226.
- HARADA, H., UEMURA, S., CHEN, A., and JAYADEVAN, J., 1996. Anaerobic Treatment of a Recalcitrant Distillery Wastewater by a Thermophilic UASB Reactor. *Bioresource Technology* 55: 215-221.
- HARTMANN, H., and AHRING, B. K., 2005. Anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste: Influence of co-digestion with manure. *Water Research* 39 (2005) 1543–1552.
- HAYES, T. D., and THEIS, T. L., 1978. The distribution of heavy metals in anaerobic digestion. *J. Water Pollut. Control Fed.* 50, 61–69.
- HEM, J. D., 1985. Study and interpretation of the chemical characteristics of naturel water, U.S. Geological Survey Water-Supply Paper 2254, 263.
- HERNANDEZ, M., and JENKINS, D., 1994. The fate of *Nocardia* in anaerobic digestion. *Water Environment Research*, 66(6), 828-835.
- HICKEY, R. F., VANDERWIELEN, J., and SWITZENBAUM, M. S., 1989. The effect of heavy metals on methane production and hydrogen and carbon monoxide levels during batch anaerobic sludge digestion. *Water Res.* 23, 207–219.
- HODSON, P. V., 1988. The Effect of Metal Metabolism on Uptake, Disposal and Toxicity in Fish. *Aquatic Toxicology.*, 11, 3-18.
- HU, W., THAYANITHY, K., and FORSTER, C., 2002. A Kinetic Study of the Anaerobic Digestion of Ice-cream Wastewater. *Process Biochemistry* 37: 965 –971.

- HUANG, C. P., and MOREHART, A. L., 1990. The removal of Cu(II) from diluted aqueous solutions by *saccharomyces cerevisiae*. *Water Resour. Res.*, 24(4), 433-439.
- HUANG, T. T., TSENG, F. Y., YEH, T. H., HSU, C. J., and CHEN, Y. S., 2006. Factors affecting the bacteriology of deep neck infection: a retrospective study of 128 patients. *Acta Otolaryngol* 126, 396–401.
- HULSHOFF, P., ZEEUW, L., VELZEBOER, W., and LETTINGA, G., 1983. Granulation in a UASB Reactor. *Water Science Technology* 15: 291-304.
- HULLEBUSCH VAN, E. D., ZANDVOORT, M. H., and LENS, P. N. L., 2004. Nickel and cobalt sorption on anaerobic granular sludges: kinetic and equilibrium studies. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 79, 1219–1227.
- HUSSEIN, H., IBRAHIM S. F., KANDEEL, K., and MOAWAD, H., 2004. Biosorption of heavy metals from waste water using *Pseudomonas* sp. *Electron J Biotechnol* 7:30–37
- IPCS, 1992. International Programme on Chemical Safety. Environmental Health Criteria, World Health Organization, Geneva, Switzerland.
- ITOH, M., NAKAMURA, M., SUZUKI, T., KAWAI, K., ORITSU, H., and TAKAMIZAWA, K., 1995. Mechanism of Chromium (VI) Toxicity in *Escherichia coli* is Hydrogen Peroxide Essential in Cr (VI) Toxicity. *J. Biochem.*, 117: 780- 786.
- JARRELL, K. F., SAULNIER, M., LEY, A., 1987. Inhibition of methanogenesis in pure cultures by ammonia, fatty acids, and heavy metals, and protection against heavy metal toxicity by sewage sludge. *Can. J. Microbiol.* 33, 551–555.
- JENSEN, A., and BRO-RASMUSSEN, F., 1992. Environmental Cadmium in Europe. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, 125, 101–181.
- JIN, P., BHATTACHARYA, S. K., WILLIAMA, C. J., and ZHANG, H., 1998. Effects of sulfide addition on copper inhibition in methanogenic systems. *Water Res.* 32, 977–988.

- KALYUZHNYI, S., FEDOROVICH, V., and LENS, P., 2006. Dispersed Plug Flow Model for Upflow Anaerobic Sludge Bed Reactors with Focus on Granular Sludge Dynamics. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology* 33: 221 –237.
- KATO, M. T., FIELD, J. A., KLEEREBEZEM, R., and LETTINGA, G., 1994a. Treatment of Low Strength Soluble Wastewater in UASB Reactors, *J. Ferment. Bioeng.*, 77, 679.
- KATO, M. T., FIELD, J. A., and LETTINGA, G., 1994b. The Anaerobic Treatment of Low Strength Wastewaters in UASB and EGSB Reacters. *Water Sci. Technol.*, 36, 375.
- KATZ, S. A., and SALEM, H., 1993. The Toxicology of Chromium with Respect to its Chemicals peciation: A Review. *J. Appl. Toxicol.*, 13: 217- 224.
- KAWANISHI, S., INOUE, S., and SANO, S., 1986. Mechanism of DNA Cleavage Induced by Sodium Chromate (VI) in the Presence of Hydrogen Peroxide. *J. Biol. Chem.*, 261: 5952- 5958.
- KAYA, S., PİRİNÇCİ, İ., BİLGİLİ, A., 2002. *Veteriner Hekimliğinde Toksikoloji*, Medisan Yayınevi, Ankara,
- KIMBROUGH, D. E., COHEN, Y., WINER, A. M., CREELMAN, L., and MABUN, C., 1999. A Critical Assessment of Chromium in the Environment. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 29: 1- 46.
- KLERKS, P. L., and FRALEIGH, P. C., 1997. Uptake of Nickel and Zink by the Zebra Mussel *Dreissena Polymorpha*. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 32.
- KORSAK, L., 2008. Anaerobic Treatment of Wastewater in a UASB Reactor. Licentiate Thesis in Chemical Engineering. Royal Institute of Technology, KTH. Stockholm, Sweden.
- KOTAS, J., and STASICKA, Z., 2000. Commentary. Chromium Occurrence in the Environment and Methods of its Speciation. *Environ Pollut.*, 107: 263- 283.
- KOVALSKY, V., 1974. *Geochemical Ecology*. Moskow Science, Russia.
- KRYLOW, M., and TAL- FIGIEL, B., 2003. Kinetics of Anaerobic Processes. In *Proceedings of a Polish-Swedish Seminar*.

- KRYLOW, M., 2003. Kinetics of Subsequent Phases of the Anaerobic Processes. In Proceedings of a Polish-Swedish Seminar.
- LAWRENCE, A. W., and McCARTY, P. L., 1965. The role of sulfide in preventing heavy metal toxicity on anaerobic treatment. *J. Water Pollut. Control Fed.* 37, 392–405.
- LEIGHTON, I. R., ve FORSTER, C.F., 1995. Effect of heavy metals on acidogenesis and volatile fatty acids degradation in thermophilic anaerobic digestion. In *Process Safety and Environmental Protection: Transactions of the Institution of Chemical engineers*. Vol. 73, No. b4, Part B.
- LETTINGA, G., VAN VELSEN, A. F. M., HOBMA, S. W., DE ZEIJW, W., and KLAPWIJK, A., 1980. Use of the upflow sludge blanket (USB) reactor concept for biological waste treatment, especially for anaerobic treatment. *Biotechnology Bioengineering* 22:699 –734.
- LETTINGA, G., 1996. Sustainable integrated biological wastewater treatment. *Water Science and Technology* 33, 85±98.
- LETTINGA G., 2001. Digestion and Degradation, Air for Life. *Water Science and Technology* 44: 157-176.
- LEUNG, W. C., WONG, M. F., CHUA, H., LO, W., YU, P. H. F., and LEUNG, C. K., 2000. Removal and recovery of heavy metals by bacteria isolated from activated sludge treating industrial effluents and municipal wastewater. *Water Sci. Technol.*, 41(12), 233-240.
- LEVENSPIEL, O., 1999. *Chemical Reaction Engineering*. John Wiley & Sons, 3rd Edition.
- LEVIS, A. G., and BIANCHI, V., 1982. Mutagenic and Cytogenetic Effects of Chromium Compounds. In: *Biological and Environmental Aspects of Chromium* (Langard, S., Ed.). 171- 208.
- LIN, K. C., and YANG, Z., 1991. Technical Review on the UASB Process. *Intern.J.Environmental Studies*. 39:203-222. Speece.R.E., 1996. *Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewaters*. Archae Press. United States of America, 394.

- LIN, C.Y., 1992. Effect of heavy metals on volatile fatty acid degradation in anaerobic digestion. *Water Res.* 26, 177–183.
- LIN, C.Y., 1993. Effect of heavy metals on acidogenesis in anaerobic digestion. *Water Res.* 27, 147–152.
- LIN, C. Y., and CHEN, C. C., 1999. Effect of heavy metals on the methanogenic UASB granule. *Water Res.* 33, 409–416.
- LIU, H., CHENB, B., LANA, Y., CHENGA, Y., 2004. Biosorption of Zn(II) and Cu(II) by the indigenous *Thiobacillus thiooxidans*, *Chem. Engineering J*, 97, 195–201.
- LIU, Y., and TAY, J. H., 2004. State of the art of biogranulation technology for wastewater treatment. *Biotechnol Adv* 22:533–563
- LLOYD, J. R., 2002. Bioremediation of metals; the application of microorganisms that make and break minerals, *Microbiology Today*, 29, 67-69.
- LORBY, J., FLANDRIOS, J., CARRET, G., and PAVE, A., 1992. Monod 's Bacterial Growth Model Revisited. *Bulletin of Mathematical Biology* 54: 117-122.
- LUO, H., LU, Y., SHI, X., MAO, Y., and DELAL, N. S., 1996. Chromium (IV)-Mediated Fenton- Like Reaction Causes DNA Damage: Implication to Genotoxicity of Chromate. *Ann. Clin. Lab. Sci.*, 26: 185-191.
- MACLEOD, C., and FORSTER, C. F., 1988. Heavy metal inhibition of gas production by thermophilic anaerobic sludge. In *Microbios*. Vol. 54, pp. 31-40.
- MEHROTRA, A., INDU MEHROTRA and TANDON, S. N., 1993. Role of Cu (II) and Zn (II) species on the anaerobic digestion of synthetic activated sludge. In *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. Vol. 56, No. 2, pp. 185-190.
- MENDEZ-ACOSTA, H. O., SNELL-CASTRO, R., ALCARAZ-GONZALEZ, V., GONZALEZ-ALVAREZ, V., and PELAYO-ORTIZ, C., 2010. Anaerobic digestion of Tequila vinasses in a CSTR-type digester, *Biodegradation* 21(3), pp. 357-363.

- MERGAERT, K., VANDERHAEGEN, B., and VERSTRAETE, W., 1992 A review Application and trends of anaerobic pre-treatment of municipal wastewater. *Water Research* 26, 1025±1033.
- MCGRATH, S. P., and SMITH, S., 1990. Chromium and Nickel, Heavy Metals in Soils (Alloway, B.J., Ed). Wiley, New York. 125- 150.
- MCLAUGHLIN, M. J., PARKER, D. R., and CLARKE, J. M., 1999. Metals and Micronutrients-food Safety Issues. *Field Crops Research*, 60, 143–163.
- MELO, J. S., and D’SOUZA, S. F., 2004. Removal of chromium by mucilaginous seeds of *Ocimum Basilicum*, *Bioresource Technology*, 92, 151–155.
- MIRON, Y., ZEEMAN, G., VAN LIER, J. B., and LETTINGA, G., 2000. The role of sludge retention time in the hydrolysis and acidification of lipids, carbohydrates and proteins during digestion of primary sludge in CSTR systems *Wat. Res.* 34(5): 1705–1713
- MOISEENKO, T. I., and KUDRYAVTSEVA, L. P., 2001. Trace Metal Accumulation and Fish Pathologies in Areas Affected by Mining and Metallurgical Enterprises in the Kola Region, Russia. *Environmental Pollution.*, 114, 285-297.
- MOSEY, F. E., SWANWICK, J. D., and HUGHES, D. A., 1971. Factors affecting the availability of heavy metals to inhibit anaerobic digestion. *Water Pollut. Control* 70, 668–679.
- MOSEY, F. E., HUGHES, D. A., 1975. The toxicity of heavy metal ions to anaerobic digestion. *Water Pollut. Control* 74, 18–39.
- MOSEY, F. F., 1976. Assessment of the maximum concentration of heavy metals in crude sewage which will not inhibit the anaerobic digestion sludge. *Water Pollut. Control*, 75, 10-20.
- MRAFKOVA, L., GOI, D., GALLO, V., and COLUSSI, I., 2003. Preliminary evaluation of inhibitory effects of some substances on aerobic and anaerobic treatment plant biomasses. *Chem. Biochem. Eng. Quart.* 17, 243–247.
- NARNOLI, S., MEHROTRA, I., 1997. Sludge blanket of UASB reactor: Mathematical simulation. *Water Research* 31: 715-726.

- NIEBOR, E., and RICHARDSON, D. H. S., 1980. The Replacement of the Nondescript Term Heavy Metals by a Biologically and Chemically Significant Classification of Metal Ions. *Environ. Pollut.*, 1: 3- 26.
- NIES, D. H., 1999. Microbial heavy-metal resistance. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 51, 730-750.
- NIES, D. H., 2003. Efflux mediated heavy metal resistance in prokaryotes *FEMS Microbials Rev* 27, 313-339
- NIES, D. H., 2007. *Molecular Microbiology of heavy metals*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg
- NISHIO, N., SILVEIRA, R., HAMATO, K., and NAGAI, S., 1993. High Rate Methane Production in a UASB Reactor Fed with Methanol and Acetate. *Journal of Fermentation and Bioengineering* 74: 309-313.
- NOVOTNY, V., 1995. Diffuse Source of Pollution by Toxic Metals and Impact on Waters, *Heavy Metals Problems and Solutions*, Salamons, W., Förstner, U and Mader, P. (Eds.). Springer Verlag, 412s.
- NRIAGU, J. O., 1988. Production and Uses of Chromium. In *Natural and Human Environment*. New York, USA: John Wiley and Sons., 81- 105.
- OHNESORGE, F. K., and WILHELM, M. 1991. Metals and Their Compounds in the Environment – Occurrence, Analysis, and Biological Relevance, II.36, Weinheim, Federal Republic of Germany, 1309-1342.
- OLESZKIEWICZ, J. A., and SHARMA, V. K., 1990. Stimulation and inhibition of anaerobic processes by heavy metals, A review. *Biol. Wastes*, 31, 45-67.
- ORTEL, J., 1995. Accumulation of Cd and Pb in Successive Stages of *Galleria mellonella* and Metal Transfer to the Pupal Parasitoid *Pimpla turionellae*. *Entomologia experimentalis et applicata*, 77:1, 89–97.
- ÖZTÜRK, İ., 1999. Anaerobik Biyoteknoloji ve Atık Arıtımındaki Uygulamaları, s. 11-46, Su Vakfı Yayınları, İstanbul.
- ÖZTÜRK, İ., 2007. Anaerobik Arıtma ve Uygulamaları, Su Vakfı Yayınları.
- PALMER, C. D., and WITTBRODT, P. R., 1991. Processes Affecting the Remediation of Chromium- Contaminated Sites. *Environ. Health Persp.*, 92: 25- 40.

- PAPP, J. F., 1985. Chromium. In: Mineral Facts and Problems. Bureau of Mines Bulletin, 675: 139- 155.
- PAREBOOM, J., 1994. Size distribution model for methanogenic granules from full scale UASB and IC reactor. Water Science and Technology 30: 211-221.
- PAREBOOM, J., and VEREIJKEN, T., 1994. Methanogenic Granule Development in Full Scale Internal Recirculation Reactors. Water Science and Technology 30: 9-21.
- PATRA, M., BHOWMIK, N., and BANDOPADHYAY, A., 2004. Comparison of Mercury, Lead and Arsenic with Respect to Genotoxic Effects on Plant Systems and the Development of Genetic Tolerance. Environmental and Experimental Botany., 52: 199- 223.
- PEREZ, M., ROMERO, L. I., and SALES, D., 1997. Steady state anaerobic thermophilic degradation of distillery wastewater in fluidized bed bioreactors. Biotechnol. Progr.13(1), 33±38.
- PEREZ, M., ROMERO, L. I., and SALES, D., 2001. Kinetics of thermophilic anaerobes in fixed bed reactors. Chemosphere 44 (5), 1201–1211.
- PEREZ-GARCIA, M., ROMERO-GARCIA L. I., RODRIGUEZ-CANO, R., and SALES-MARQUEZ, D., 2005. High rate anaerobic thermophilic technologies for distillery wastewater treatment. Water Sci Technol. 51(1):191-8.
- PHILIPS, D. H., and RAINBOW P. S., 1994. Biomonitoring of trace aquatic contaminants, Fenviron, 87 s, London.
- RAI, L. C., GAUR, J. P., and KUMAR, H. D., 1981. Phycology and Heavy- Metal Pollution. Biol. Rev. Cambridge Philos. Soc., 56: 99- 151.
- RAZO-FLORES, E., INIESTRA-GONZALEZ, M., FIELD, J., OLGUIN-LORA, P., and PUIG-GRAJALES, L., 2003. Biodegradation of Mixtures of Phenolic Compounds in an Upward-Flow Anaerobic Sludge Blanket Reactor. Journal Environmental and Engineering 129: 999-1006.
- REBAC, S., 1998 Psychrophilic anaerobic treatment of low strength soluble wastewaters. PhD Thesis. Wageningen University (Nether-lands).

- RICHARDSON, J., and PEACOCK, D., 1994. Coulson & Richardson 's Chemical Engineering (Chemical & Biochemical Reactors & Process Control). 3th Edition.
- RITTMANN B. R. and MCCARTY P. L., 2001. Environmental Biotechnology: Principles and Applications. McGraw-Hill Book Co., 570.
- RODRIGUEZ, J. A., PENA, M. O. R., and MANZI, V., 2001. Application of an innovative methodology to improve the starting-up of UASB reactors treating domestic sewage. Wat. Sci. Tech. 44(4), 295–303
- RODRIGUEZ, R., and MORENO, L., 2009. Modeling of substrate degradation and microorganism growth in a UASB reactor. In Proceedings of the International Conference on Chemical, Biological & Environmental Engineering (CBEE). Singapore; Kai Editor 76-80.
- ROMERO GARCIA, L. I., 1991. Desarrollo de un modelo matematico general para los procesos fermentativos: cinetica de la degradacion anaerobia. Doctoral Thesis.University of Cadiz. ISBN: 84-7786-109-9.
- SAYED, S. K. I. A., and FERGALA, M. A. A., 1995. Two stage of UASB concept for treatment of domestic sewage including sludge stabilization process. Water Science and Technology 32, 55±63.
- SECKIN, G., YILMAZ, T., GUVEN, A., YUCEER,A., BASIBUYUK, M., and ERSU, C. B., 2011. Modeling the performance of upflow anaerobic filters treating paper-mill wastewater using gene-expression programming Ecological Engineering 37, 523–528.
- SEGHEZZO, L., ZEEMAN, G., VAN LIER, J. B., HAMELERS, H. V. M., and LETTINGA, G., 1998. A review: the anaerobic treatment of sewage in UASB and EGSB reactors. Bioresource Technology 65, 175-190.
- SEGHEZZO, L., GUERRA, R. G., GONZALEZ, S. M., TRUPIANO, A. P., FIGUEROA, M. E., CUEVAS, C. M., ZEEMAN, G., and LETTINGA, G., 2002. Removal efficiency and methanogenic activity profiles in a pilot-scale UASB reactor treating settled sewage at moderate temperatures. Wat. Sci. Tech., 45 (10), 243 – 248.

- SEGHEZZO, L., 2004. Anaerobic treatment of domestic wastewater in subtropical regions. PhD thesis of Wageningen University
- SHANKER, K., CERVANTES, C., LOZA-TAVERA, H., and AVUDAINAYAGAM, S., 2005. Chromium Toxicity in Plants. *Environmental International*, 31, 739- 753.
- SHASTRY, S., NANDY, T., WATE, S., and KAUL, S., 2010. Hydrogenated Vegetable Oil Industry Wastewater Treatment using UASB Reactor System with Recourse to Energy Recovery. *Water, Air and Soil Pollution* 208: 323-333.
- SHEN, C. F., KOSARIC, N., and BLASZCZYK, R., 1993. The effect of selected heavy metals (Ni, Co, and Fe) on anaerobic granules and their extracellular polymeric substances (EPS). *Water Res.* 27, 25–33.
- SHI, X., and DALAL, N. S., 1990. On the Hydroxyl Radical Formation in the Reaction Between Hydrogen Peroxide and Biologically Generated Chromium (V) Species. *Arch. Biochem. Biophys.*, 277: 342- 350.
- SHIN, H. S., OH, S. E., and LEE, C. Y., 1997. Influence of sulfur compounds and heavy metals on the methanization of tannery wastewater. *Water Sci. Technol.* 35 (8), 239–245.
- SILVER, S., and PHUNG, L. T., 1996. Bacterial heavy metal resistance: new surprises. *Annu. Rev. Microbiol.* 50, 753–789.
- SINGH, K., VIRAGHAVAN, T., and BHATTACHARYA, D., 2006. Sludge Blanket Height and Flow Pattern in UASB Reactor: Temperature Effects. *Journal Environmental and Engineering* 132: 895-900.
- SOTO, M., MENDEZ, R., and LEMA, J., 1993. Methanogenic and Non-Methanogenic Activity Test. Theoretical Basis and Experimental Set Up. *Water Research* 27: 1361-1376.
- SPEECE, R. E., 1983. Anaerobic biotechnology for industrial waste treatment. *Environ. Sci. Technol.* 17, A416–A427.
- SPEECE, R. E., 1988. A survey of municipal anaerobic sludge digesters and diagnostic activity assays. *Water Research.* 22(3): 365-372.

- SPEECE, R. E., 1995. Anaerobic biotechnology for industrial wastewaters. Archae Press, Nashville, TN.
- SPEECE, R. E., 1996. Anaerobic Biotechnology For Industrial Wastewaters, pp. 3, 6, 36, Archae Press, USA.
- SPONZA, D., 2001. Performance of Upflow Anaerobic Sludge Blanket (UASB) Reactor Treating Wastewaters Containing Carbon Tetrachloride. World Journal of Microbiology and Biotechnology 17: 839 –847.
- SPONZA, D., and IŞIK, M., 2002. Decolorization and Azo Dye Degradation by Anaerobic/ Aerobic Sequential Process. Enzyme and Microbial Technology 31: 102 –110.
- SPONZA, D., and ULUKÖY A., 2008. Kinetic of carbonaceous substrate in an upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor treating 2,4 dichlorophenol (2,4 DCP). Journal of Environmental Management 86: 121-131.
- SRIVASTAV, R. K., GUPTA, S. K., NIGAM, K. D. P., and VASUDEVAN, P., 1994. Treatment of Chromium and Nickel in Wastewater by Using Aquatic Plants. Water Res., 28, 7, 1631-1638.
- STANDART METHODS for THE EXAMINATION of WATER and WASTEWATER, 1991. 16th ed., APHA, AWWA ve WPCF, Washington, Dc.
- STERN, R. M., 1982. Chromium Compounds: Production and Occupational Exposure. In: Biological and Environmental Aspects of Chromium (Langard, S., Ed.). 5- 47.
- STERRITT, R. M., and LESTER, J. N., 1980. Interaction of heavy metals with bacteria. Sci. Total Environ. 14 (1), 5–17.
- STERRITT, R. M., and LESTER, J. N., 1986. Heavy metal immobilization by bacterial extracellular polymers. H. Eccles, S. Hunt (Eds.), Immobilization of Ions by Bio-sorption (1986), pp. 121–132.
- SUMMERS, A. O., 1986. Organization, expression and evolution of genes for mercury resistance. Annu. Rev. Microbiol. 40, 607–634.

- SWANWICK, J. D., SHURBEN, D. G., and JACKSON, S., 1969. A survey of the performance of sewage sludge digesters in Great Britain. *J. Water Pollut. Control Fed.* 68, 639–653.
- TAKASHIMA, M., and SPEECE, R. E., 1989. Mineral nutrient requirements for high rate methane fermentation of acetate at low SRT. *Res. J. Water Pollut. Control Fed.* 61 (11–12), 1645–1650.
- TAY, J., XU, H., and TEO, K., 2000. Molecular Mechanism of Granulation. I: H⁺ Translocation - Dehydration Theory. *Journal of Environmental Engineering*, 126:403-410.
- TCHOBANOGLOUS, G., and BURTON, F. L., 1991. *Wastewater Engineering*, pp. 423-425, McGraw-Hill, Singapore.
- TCHOBANOGLOUS, G., BURTON, F. L., STENSEL H. D., 2003. *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse* (fourth ed.)Metcalf & Eddy Inc., McGraw-Hill, New York,
- TORTORA, G. J., FUNKE B. R., and CASE C. L., 2001 *Microbiology : an introduction*, 7th ed., San Francisco : Benjamin Cummings.
- TRAVIESO, L., CANIZAREZ, R. O., BORJA, R., BENITEZ, F., DOMINGUEZ, A. R., DUPEYRON, R., and VALIENTE, V., 1999. Heavy Metal Removal by Microalgae. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 62: 144- 151.
- TREVORS, J. T., ODDIE, K. M., and BELIVEAU, B. H., 1985. Metal resistance in bacteria. *FEMS Microbial. Rev.* 32: 39 – 54.
- TREVORS, J. T., 1989. The role of microbial metalresistance and detoxification mechanisms in environmental bioassay research, *Hydrobiology* 188: 143 147.
- TÜRKAN, İ., 1995. Comparison of Moss and Bark Samples as Biomonitors of Heavy Metals in a Highly Industrialized Area in İzmir, Turkey. *The Science of the Total Environment*, 166, 61–67.
- TÜRKER, M., 2006. *Anaerobik Biyoteknoloji: Türkiye ve Dünya'daki Eğilimler. Anaerobik Arıtma Teknolojileri ve Moleküler Ekoloji Tanımlama Teknikleri Çalıştayı*, 31.10.-02.11.2006. Ankara.
- UNIDO, 1992. *Anaerobic Treatment, How to Staff Manufacturing Industrie* File:z18, Austria.

- WAHBEH, M. L., 1984. Levels of Zinc, Manganese, Iron and Cadmium in Three Species of Seagrasses from Aqaba (Jordan). *Aquatic Botany*, 20: 179- 183.
- WALTER, M., 1987. Trace Elements in Human And Animal Nutrition-15th Edition, Volume, Academic Press
- WANG, K., 1994. Integrated anaerobic and aerobic treatment of sewage. PhD Thesis. Wageningen University. 145 p.
- WANG, J., HUANG, C. P., ALLEN, H. E., POESPONEGORO, I., POESPONEGORO, H., and TAKIYAMA, L. R., 1999. Effects of dissolved organic matter and pH on heavy metal uptake by sludge particulates exemplified by copper and nickel: Three-variable model. *Water Environ. Res.*, 71(2), 139-147.
- WANG, J., HUANG, C. P. and ALLEN, H. E., 2003. Modeling heavy metal uptake by sludge particulates in the presence of dissolved organic matter. *Water Res.*, 37, 4835-4842.
- WARD, T. J., 1989. The Accumulation and Effects of Metals in Seagrass Habitats. In: LARKUM, A. W. D., McCOMB, A. J., SHEPHERD, S. A., (Eds.), *Biology of Seagrasses: A Treatise on the Biology of Seagrasses with Special Reference to the Australian Region*. Elsevier, New York. 797- 820.
- WEBB, J. S., MCGINNESS, S., and LAPPIN-SCOTT, H. M., 1998. Metal removal by sulphate-reducing bacteria from natural and constructed wetlands, *Journal of Applied Microbiology* 1998, 84, 240–248
- WEIJMA, J., GUBBELS, F., HULSHOFFPOL, L. W., STAMS, A. J. M., LENS, P., and LETTINGA, G., 2002. Competition For H₂ Between Sulfate Reducers, Methanogens and Homoacetogens In A Gas-Lift Reactor, *Water Science and Technology*, 45, 10, 75-80.
- WENDLAND, C., 2008. Anaerobic Digestion of Blackwater and Kitchen Refuse. PhD thesis, Technische Universität Hamburg-Harburg, Germany.
- WHITE, C., and GADD, G. M., 1996. Mixed sulphate-reducing bacterial cultures for bioprecipitation of toxic metals: factorial and response-surface analysis of the effects of dilution rate, sulphate and substrate concentration. *Microbiology* 142, 2197–2205.

- WONG, P. T. S., and TREVORS, J. T., 1988. Chromium Toxicity to Algae and Bacteria. In Chromium in the Natural and Human Environments (J. O. Nriagu and E. Nieboer, eds.). 20: 305- 316.
- WONG, M. H., and CHEUNG, Y. H., 1995. Gas production and digestion efficiency of sewage sludge containing elevated toxic metals. *Bioresour.Technol.* 54, 261–268.
- WONG, J. W. C., XIANG, L., and CHAN, L. C., 2002. pH requirement for the bioleaching of heavy metals from anaerobically digested wastewater sludge. *Water, Air, and Soil Poll.* 138: 25-35
- WOOD, J. M., and WANG, H. K., 1983. Microbial resistance to heavy metals. *Environ. Sci. Technol.* 17, 582A–590A.
- WU, P., ZENG, Y., MU, S., LOU, S., TARTAKOVSKY, B., and GUIOT, S., 2005. Hydraulic modelling and axial dispersion analysis of UASB reactor. *Biochemical Engineering Journal* 25: 113 –123.
- WU, P., ZENG, Y., TARTAKOVSKY, B., and WU, S., 2007. Simulation and Control of an Upflow Anaerobic Sludge Blanket (UASB) Reactor Using an ADM1-Based Distributed Parameter Model. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 46: 1519-1526.
- VAJPAYEE, P., SHARMA, S. C., TRIPATHI, R. D., RAI, U. N., and YUNUS, M., 1999. Bioaccumulation of Chromium and Toxicity to Photosynthetic Pigments, Nitrate Reductase Activity and Protein Content of *Nelumbo nucifera* Gaertn. *Chemosphere.*, 39: 2159- 2169.
- VALLEE, B. L., and ULNER, D. D., 1972. Biochemical effects of mercury, cadmium, and lead. *Annu. Rev. Biochem.* 41, 91–128.
- VAN LIER, J. B., REBAC, S., and LETTINGA, G., 1997 High-rate anaerobic wastewater treatment under psychrophilic and thermophilic conditions. *Water Sci. Technol.* 35(10), 199–206.
- VIEIRA, S. M. M., and SOUZA, M. E., 1986. Development of technology for the use of the UASB reactor in domestic sewage treatment. *Water Science and Technology* 18, 109±121.

- VLYSSIDES, A., BARAMPOUTI, E., and MAI, S., 2007. Effect of Ferrous Ion on the Biological Activity in a UASB Reactor: Mathematical Modelling and Verification. *Biotechnology and Bioengineering* 96: 853-861.
- YILMAZ, T., 2004. Yukarı Akışlı Anaerobik Reaktörlerde Siyanür Arıtımı, Doktora Tezi. Ç.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü.
- YILMAZ, T., YUCEER, A., BASİBUYUK, M., 2008. A comparison of the performance of mesophilic and thermophilic anaerobic filters treating papermill wastewater *Bioresource Technology* 99 156–163
- YU, H. Q., and Fang H. H. P., 2001. Inhibition on Acidogenesis of Dairy Wastewater by Zinc and Copper. *Environmental Technology*, 22:12, 1459-1465
- YUCEER, A., ve IŞIK, F., 2003. Peyniraltı atıksularının yukarı akışlı anaerobik çamur örtü reaktörü ile arıtılabilirliği, Ç.Ü. Müh. Mim. Fak. Dergisi, 18/1, 209-218.
- ZANDVOORT, M. H., VAN HULLEBUSH, E. D., FERNANDO, G., FERMOSO, and LENS, P. N. L., 2006. Trace Metals in Anaerobic Granular Sludge Reactors: Bioavailability and Dosing Strategies. *Eng. Life Sci.* 2006, 6, No:3.
- ZAYED, G., and WINTER, J., 2000. Inhibition of methane production from whey by heavy metals-protective effect of sulfide. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 53, 726–731.
- ZEEMAN, G., and LETTINGA, G., 1999. The role of anaerobic digestion of domestic sewage in closing the water and nutrient cycle at community level. *Water Science and Technology* 39, 187±194.
- ZENK, M. H., 1996. Heavy Metal Detoxification in Higher Plants- A Review. *Gene*, 79: 21-30.
- ZHENJIA, Z., YEJIAN, Z., LI, Y., LINA, C., XIUHUA, L., ZHIJIAN, M., 2008. Start up and Operation of Anaerobic EGSB Reactor Treating Palm Oil Mill Effluent. *Journal of environmental science* 20: 658-663.

- ZHOU, L., and MANCL, K., 2007. Calculating Loading Rates for Design of Small Flow Onsite Wastewater Treatment System Hydraulic Vs. Organic Loading. Food, Agricultural and Biological Engineering. The Ohio State University Extension AEX-756.
- ZOUBOULIS, A. I., LOUKIDOU, MATIS, M. X. K. A., 2004. Biosorption of toxic metals from aqueous solutions by bacteria strains isolated from metal-polluted soils, *Process Biochemistry*, 39,909–916.
- ZWIETERING, M. H., JOGENBURGER, I., ROMBOUTS F. M., and RIET K. V., 1990. Modeling of the bacterial growth curve, *Appl. Environ. Microb.* 56, 1875-1881.

ÖZGEÇMİŞ

1977 yılında Malatya’da doğdu. 2002 yılında Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği bölümünden mezun oldu. 2004 yılında Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimini tamamladı ve Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak görevlendirildi. 2005 yılında Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında doktora eğitimine başladı. Halen aynı bölümde Araştırma Görevlisi olarak çalışmakta ve doktora eğitimine devam etmektedir.