

**T.C.  
HARRAN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**YERALTI SULARINDA NİTRAT GİDERİMİ**

**Sevcan SERİN**

**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**ŞANLIURFA  
2014**



**T.C.  
HARRAN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**YERALTI SULARINDA NİTRAT GİDERİMİ**

**Sevcan SERİN**

**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**ŞANLIURFA  
2014**

Doç. Dr. M. İrfan YEŞİLNACAR danışmanlığında, Sevcan SERİN'in hazırladığı " Yer altı Sularında Nitrat Giderimi " konulu çalışma 02/10/2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

İmza

Danışman: Prof. Dr. M. İrfan YEŞİLNACAR

.....

Üye: Yrd. Doç. Dr. Özlem DEMİR

.....

Üye: Yrd. Doç. Dr. Celal AĞAN

.....

**Bu Tezin Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında Yapıldığını ve Enstitümüz Kurallarına Göre Düzenlendiğini Onaylarım.**

**Prof. Dr. Sinan UYANIK**  
**Enstitü Müdürü**

**Bu çalışmada HÜBAK ( Proje No: 2012-12172) tarafından desteklenmiştir.**

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

# İÇİNDEKİLER

## Sayfa No

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	v
KISALTMALAR DİZİNİ.....	vi
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Azotun Anlam ve Önemi.....	1
1.2. Nitrat.....	3
1.3. Nitratın Etki Zinciri.....	5
1.4. Yer altı ve Yüzeysel Sularda Nitrat Kirliliği.....	6
1.5. Nitratın Sağlığa Muhtemel Etkileri.....	7
1.6. Nitratlı Gübrelerin Kullanımından Kaynaklanan Sorunlar.....	10
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	12
3. MATERYAL ve METOT.....	28
3.1. Nitrat Giderim Yöntemleri.....	28
3.1.1. Elektrodializ Yöntemi.....	29
3.1.2. Ters Osmoz.....	30
3.1.3. Adsorpsiyon.....	31
3.1.4. İyon Değişimi.....	31
3.2. Azot Döngüsü.....	34
3.2.1. Azot Bağlanması.....	35
3.2.2. Azot Asilimilasyonu.....	36
3.2.3. Azot Mineralizasyonu.....	36
3.2.4. Nitrifikasyon.....	37
3.2.5. Denitrifikasyon.....	39
3.2.5.1. Denitrifikasyonu Etkileyen Şartlar.....	42
3.3. Azotun Biyolojik Nitrifikasyon- Denitrifikasyon ile Giderimi.....	44
3.4. Heterotrofik Denitrifikasyon.....	44
3.5. Ototrofik Denitrifikasyon.....	45
3.5.1. Hidrojen Gazının Elektron Kaynağı Olarak Kullanıldığı Ototrofik Denitrifikasyon.....	46
3.5.2. Kükürt Oksitleyen Bakterilerle Ototrofik Denitrifikasyon.....	47
3.5.3. Miksotrofik Denitrifikasyon.....	48
3.6. İçme Suyu Havza Alanları ile İlgili Yasal Düzenlemeler.....	51
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	54
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	57
5.1. Sonuçlar.....	57
5.2. Öneriler.....	58
6. KAYNAKLAR.....	61
ÖZGEÇMİŞ.....	68

## ÖZET

### Yüksek Lisans Tezi

#### Yeraltı Sularında Nitrat Giderimi

Sevcan SERİN

Harran Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. M. İrfan YEŞİLNACAR  
YIL: 2014, Sayfa: 68

Son yıllarda tarımda bilinçsizce kullanılan azotlu gübreler ve arıtılmadan deşarj edilen atıksular yeraltı sularında nitrat kirliliğinin artmasına neden olmuştur. Birçok ülkede yeraltı suyundaki nitrat konsantrasyonu içme suyu sınır değerlerini aşmıştır. ABD’de yeraltı sularının %10 -25’i sınır değerlerin (50 mg NO<sub>3</sub> L) üzerinde nitrat içermekte olup içme suyu olarak kullanılmaktadır. Şanlıurfa ilinde bulunan Harran ovasında, NO<sub>3</sub>-N konsantrasyonu 180 mg/L’ye kadar ulaşmakta, tüm ovada ortalama NO<sub>3</sub>-N konsantrasyonu ise 35 mg/L olduğu belirlenmiştir. Türkiye’de kapsamlı olarak içme suyu kirlenmesi çalışması yapılmamasına rağmen, bölgesel çalışmalarda kaliteli içme suyu kaynaklarının gün geçtikçe azaldığı görülmektedir. Olumsuz sağlık etkileri nedeniyle içme suyunda nitrat konsantrasyonunun limit değerleri aşması durumunda uzaklaştırılması gerekmektedir. Nitrat giderimi için kullanılan uygulanabilirliği zor ve pahalı yöntemlerin yanında biyolojik arıtım yöntemleri daha ekonomik ve uygulanabilir olmaları nedeniyle son yıllarda araştırmacıların ilgisini çekmektedir. Bu çalışmada yeraltı sularında nitrat giderimi için kullanılan değişik arıtma yöntemleri ele alınmıştır. Bu yöntemler arasındaki avantaj ve dezavantajlar göz önüne alınarak bir karşılaştırma yapılmıştır. Bu karşılaştırmalar sonucunda elementel-kükürt bazlı ototrofik denitrifikasyon yöntemi en uygulanabilir arıtım yöntemi olarak tespit edilmiştir. Elementel kükürt oldukça etkili bir elektron kaynağı olup aynı zamanda toksik olmaması, suda az çözünmesi, normal şartlarda stabil olması ve kolay bulunabilmesi gibi avantajlara sahiptir. Elementel kükürt bazlı ototrofik denitrifikasyon yönteminin en önemli dezavantajı ise asit ve sülfat oluşumudur.

**ANAHTAR KELİMELELER:** Yeraltı suyu, içme suyu, nitrat kirlenmesi, nitrat giderimi, ototrofik denitrifikasyon

## **ABSTRACT**

**MSc Thesis**

**The removal of nitrate in groundwater**

**Sevcan SERİN**

**Harran University  
Graduate School of Naturel and Applied Sciences  
Department of Environmental Engineering**

**Supervisor: Prof. Dr. M. İrfan YEŞİLNACAR**

**Yaer: 2014, Page: 68**

In recent years, nitrogenous fertilizers used in agriculture unconsciously and untreated of wastewater discharged has led to the increase of nitrate pollution in groundwater. In many countries, groundwater water nitrate concentration in drinking water exceeded the limit values. In the united states, 10-25 % of ground water is used as drinking water that exceeds nitrate limit values (50 mg NO<sub>3</sub>N/l) The concentration of nitrate in Şanlıurfa Harran plain is measured up to 180 mg/L, and its average is 35 mg/ over the whole plain. Although drinking water contamination is not studied extensively in Turkey, in regional studies the water resources are seen to decrease day by day. Nitrate containing drinking water has some adverse health effects and it has to be removed when exceeded the limit values. In this study, nitrate removal of groundwater used for various treatment methods are discussed. Among different methods a comparison was made by taking into consideration their advantages and disadvantages. As a result of this comparison method elemental sulfur based autotrophic denitrification treatment method was determined to be most workable. Elemental sulfur is a highly effective electron source as well as non-toxic, low water solubility, is stable at normal conditions and has advantages such as easily available. Elemental sulfur-based autotrophic denitrification most important disadvantage of the method is the formation of acid and sulfate.

**KEYWORDS:** Groundwater, Drinking water, Nitrate pollution, Nitrate removal, Autotrophic Denitrification

## TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans eğitiminin boyunca bana her türlü desteği vererek ilminden faydalandığım, insani ve ahlaki değerleriyle örnek edindiğim, ayrıca tecrübelerinden yararlanırken göstermiş olduğu hoşgörüden dolayı değerli danışmanım Prof. Dr. M. İrfan YEŞİLNACAR'a teşekkür ediyorum. Tez konusu seçimimde bilgi ve deneyimlerini paylaşan Doç. Dr. Erkan ŞAHİNKAYA'ya teşekkür ediyorum. Ayrıca tez çalışmamda bana yardımcı olan Yrd. Doç. Dr. Özlem DEMİR ve Dr. Tuba RASTGELDİ DOĞAN'a teşekkür ediyorum. Bu günlere gelmemde büyük pay sahibi olan babam Adnan SERİN ve annem Suna SERİN'e, ayrıca hep yanımda olan kardeşlerime de çok teşekkür ediyorum.

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<b>Sayfa No</b>
Şekil 1.1. Mavi bebek hastalığı.....	8
Şekil 3.1. Bazı nitrat giderim teknolojilerinin karşılaştırılması.....	29
Şekil 3.2. Biyolojik arıtma proseslerinde azotun dönüşümü.....	31
Şekil 3.3. Amonyum iyonunun nitrifikasyon basamakları.....	33
Şekil 3.4. Denitrifikasyon basamakları.....	35
Şekil 3.5. Nitrat giderimine metanol/nitrat oranının etkisi.....	38

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<b>Sayfa No</b>
Çizelge 1.1. Azotun Özellikleri.....	1
Çizelge 1.2. Çeşitli azot türleri için kısaltma ve tanımlamalar.....	2
Çizelge 1.3. Sulama maksatlı kullanım için su kalite sınıflaması.....	4
Çizelge 1.4. NO <sub>3</sub> 'ün ulusal ve uluslararası standartlardaki sınır değerleri.....	5
Çizelge 1.5. WHO'ya göre nitrat ve nitrit için günlük maksimum alınabilir değerler (kg vücut ağırlığı başına).....	9
Çizelge 2.1. Nitrat ve ikincil kirleticilerin biyolojik proseslerle giderimi.....	14

## KISALTMALAR DİZİNİ

$\mu\text{m}$	: Mikrometre
COD	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
EPA	: Çevre Koruma Örgütü
NADH	: Nikotinamid Adenin Dinükleotid
$\text{NH}_3$	: Amonyak azotu
$\text{NO}_2$	: Nitrit azotu
$\text{NO}_3$	: Nitrat azotu
TKN	: Toplam kjeldahl azotu
TOK	: Toplam organik karbon
TÇOK	: Toplam çözülmüş organik karbon
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü

## 1. GİRİŞ

Azot, havanın %78 ini kaplayan bir gazdır. Mars atmosferinin ise %3 ünden daha azı azottur. Azotun diğer adı nitrojendir (Çizelge 1.1). Bileşikleri gıdalar ve gübrede bulunur. Amino asit, amonyak, nitrik asit ve siyanür gibi önemli bileşikler de oluşturur. Azot gazı, renksiz, kokusuz ve genel olarak atıdır. Aynı zamanda sıvı hali de renksiz ve kokusuzdur (Web 1).

Çizelge 1.1 Azotun özellikleri

Sembolü	N
Atom Numarası	7
Atom ağırlığı	14,0067(2) g/mol
Elektron Sayısı	7
Element Serisi	Ametal
Maddenin Hali	Gaz
Görünümü	Renksiz

### 1.1. Azotun Anlam ve Önemi

Azot ve azotlu maddeler, Çevre Mühendisliği'nin değişik ilgi alanlarında büyük öneme sahiptir. İçme ve kullanma suları, yüzeysel suların ve kirlenmiş su kütlelerinin içerdiği çeşitli organik ve inorganik azotlu bileşikler ölçülerek, suyun kalitesi hakkında bilgi verilebilmektedir. Örneğin; içme suyunda amonyak bulunması suda kısa bir süre önce fekal kirlenmenin gerçekleştiğini göstermektedir. Sularda, atık sularda bulunan başlıca azot bileşikleri azalan oksidasyon kademesine göre nitrat azotu ( $\text{NO}_3\text{-N}$ ), nitrit azotu ( $\text{NO}_2\text{-N}$ ), amonyak azotu ( $\text{NH}_3\text{-N}$ ) ve organik azot (Org-N) şeklinde sıralanmaktadır. Bu azot türlerinin yanı sıra azot gazı ( $\text{N}_2\text{-N}$ ) da azot çevriminde yer almaktadır (Çizelge 1.2). Azot çevriminde bulunan türler, biyokimyasal reaksiyonlar sonucunda birbirine dönüşebilmektedir.

Organik azot, -3 değerlikli oksidasyon kademesinde organik olarak bağlı azottur. Organik azot protein, peptid, nükleik asit ve üre gibi doğal maddelerin dışında çok sayıda sentetik organik maddeyi de içermektedir. Organik azot konsantrasyonu, göl sularında rastlanan birkaç yüz  $\mu\text{g/L}$  den kanalizasyon sularında karşılaşılan 20  $\text{mg/L}$  ye kadar uzanan bir aralıkta bulunabilmektedir.

Amonyak azotu ise, büyük oranda organik azot içeren bileşiklerin deaminasyonu ve ürenin hidrolizi sonucu meydana gelmektedir. Amonyak azotu konsantrasyonu, yer altı ve yüzey sularında 10  $\mu\text{g/L}$  den atık sulardaki 30  $\text{mg/L}$  ye kadar değişen aralıklarda bulunabilmektedir.

Analiz yoluyla organik azot ile amonyak azotu birlikte ölçülebilmekte ve Toplam Kjeldahl Azotu (TKN-N) şeklinde nitelendirilmektedir. Toplam oksitlenmiş azot, nitrit ve nitratın toplamıdır. Nitrat yüzey sularında az miktarlarda, yer altı suyunda ise nispeten daha yüksek miktarlarda bulunmaktadır (Web 2).

Çizelge 1.2. Çeşitli azot türleri için kısaltma ve tanımlamalar (Metcalf ve Eddy, 2001)

Azot Formu	Kısaltma	Tanım
Amonyak Gazı	$\text{NH}_3$	$\text{NH}_3$
Amonyum Azotu	$\text{NH}_4^+$	$\text{NH}_4^+$
Toplam Amonyak Azotu	TAN	$\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$
Nitrit	$\text{NO}_2^-$	$\text{NO}_2^-$
Nitrat	$\text{NO}_3^-$	$\text{NO}_3^-$
Toplam İnorganik Azot	TIN	$\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+ + \text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$
Toplam Kjeldahl Azotu	TKN	Organik N + $\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$
Organik Azot	Organik N	TKN - ( $\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$ )
Toplam Azot	TN	Organik N + $\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+ + \text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$

## 1.2. Nitrat (NO<sub>3</sub>)

Nitrat, (kimyasal sembol NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), kimyada bir azot ve üç oksijen atomundan oluşan bir nitrik asit (kimyasal sembol HNO<sub>3</sub>) tuz iyonudur. Organik kimyada, nitrik asit ve bazı alkollerin esterlerine de nitrat adı verilir. Bitkiler tarafından nitrojen kaynağı olarak topraktan alınan ve bitkiler için elzem olan bir besin kaynağıdır. Bu yüzden nitrat; tüm meyve, sebze ve tahılların doğal bir bileşenidir. Yeşil lifli ve köklü sebzeler mesela ıspanak ve havuç insan vücudu için alınması gereken nitratin %70' ine karşılık gelmektedir.

Nitrat, yer altı sularına doğal kökenli unsurlardan daha çok antropojen kökenli olarak alıcı ortamlarda azotta önemli artışlara sebebiyet verir. Hatta gübreler, hayvan atıkları, kentsel ve endüstriyel atıklar yer altı suyunda nitrat kirliliğinin önemli kaynağı olarak düşünülür (WHO, 2011).

Nitrat, yeraltı sularında, en problemlisi, en yaygın ve büyük miktarda bulunan potansiyel kirleticilerden biridir (Keeney, 1986). Yeraltı sularında nitratin kaynağı başlıca dört kategoride sıralanabilir: Doğal kaynaklar, atıklar, gübreleme ve sulu tarım (Canter, 1997). Nitrat pek çok doğal su ortamlarında makul konsantrasyonlarda bulunur; ancak gerek atık suların deşarjı ve gerekse gübre kullanımına bağlı olarak nitrat konsantrasyonu yeraltı sularında yüksek değerlere çıkarak zararlı bir kirletici halini alabilir.

Azot gübrelerinin yaygın kullanımı yeşil sebzelerde yüksek nitrat düzeylerine neden olabilir. Belli koşullar altında nitrat çok daha zehirli olan nitrite ve hatta, nihai olarak kanserojenik etki yapan nitrosamine de dönüşebilir (etki başlıca bağırsaklarda görülür) (Richard, 1980). İnsan atıkları da alıcı ortamlarda azotta önemli artışlara sebebiyet verirler. Hatta gübreler, hayvan atıkları, kentsel ve endüstriyel atıklar yer altı suyunda nitrat kirliliğinin önemli kaynak olduğu sayılabilir (WHO, 1978).

İçme suyu kaynaklarının kirlenmesi dünyada hem gelişmiş hem de gelişmekte olan ülkelerde önemli bir sorun teşkil etmektedir (Nikolaidis ve ark., 2007). İçme ve yeraltı sularındaki maksimum miktardaki nitrat seviyesi özellikle Amerika, Avrupa ve Japonya gibi gelişmiş ülkelerde yapılan araştırmalarda ortaya konulmuştur (Sugimoto ve Hirata, 2006).

Batı Avrupa'da özellikle de 20. yy'ın ikinci yarısı boyunca tarımsal üretimde kimyasal gübrelerin yoğun olarak kullanılması ve ayrıca hayvancılık faaliyetlerinin yoğun olarak yapılması neticesinde tarımsal alanlarda kirlenmeler ortaya çıkmaya başlamıştır. Dünya genelinde 1960'lı ve 1970'li yıllardan beri tarımsal üretimin artması ile birlikte bu kirlenmeler önemli derecelerde kendini göstermeye başlamıştır (Rodvang ve Simpkins, 2001). Aşırı miktarlarda kullanılan girdilerin bir kısmı toprakta tutulurken önemli bir kısmı ise yüzey ve yeraltı sularına sızmaktadır. Yüzey sularında bu sorun ötrofikasyon olarak görülmektedir. Yeraltı sularının kalitesinin korunması ve yüzey sularının ötrofikasyondan korunması Avrupa'da ulusal politika planlarında çevre alanında önemli bir konudur (Wolf ve ark., 2005).

Ulusal ve uluslararası bilimsel ve teknik kuruluşların neredeyse tümü sularında max. nitrat düzeyini 50 mg/L olarak kabul etmiştir. Bilimsel raporlarda nitrat ya  $\text{NO}_3$  ya da  $\text{NO}_3\text{-N}$  şeklinde ifade edilmektedir (Çizelge 1.3.).

Çizelge 1.3. Sulama maksatlı kullanım için su kalite sınıflaması

	US EPA (2012)		
	Düşük	Orta	Yüksek
$\text{NO}_3$ (mg/l)	<20	20-130	>130

\* Aynı zamanda, Tarımsal Kaynaklı Nitrat Kirliliğine Karşı Suların Korunması Yönetmeliği.

Çizelge 1.4. NO<sub>3</sub>'ün ulusal ve uluslararası standartlardaki sınır değerleri

	SKKY (2004)				SAĞLIK BAKANLIĞI 2005	TS266 (2005)		WHO 2011
	I	II	III	IV		Sınıf 1 ve 2 tip 1	Sınıf 2 ve Tip 2	
NO <sub>3</sub> (mg/l)	20	45	80	>80	50	25	50	50

### 1.3. Nitratın Etki Zinciri

Nitrat, tek başına zehirli bir madde değildir. Büyük bir kısmı midede sindirimle değişime uğrar. Bu değişim sonucunda nitrat, nitrite dönüşür. Bunun akabinde aminlerle birlikte nitrozaminlere dönüşür. Bir çok nitrozamin kansere sebep olur (Zandstra ve ark., 1985).



Nitrozamin, kanın renk maddesi olan hemoglobini, methemoglobine yükseltir ve kanda oksijen taşınmasını durdurur. Yeni doğan bebeklerde nitrat konsantrasyonunun 3,6 mg/L 'yi aşması durumunda methemoglobin hastalığı(mavi bebek sendromu)'na yol açmaktadır (Forman ve ark., 1985). Bu durum bebeklerin sindirim sisteminde nitratı giderecek enzimlerin henüz gelişmemiş olmasından kaynaklanmaktadır.

Bitki gelişiminde gerekli iyonların temini açısından gübrelemenin önemli olduğu bilinmektedir. Ancak aşırı gübreleme bitkiden çok, onu bünyesine alan insan için kalıntı problemi oluşturmaktadır (Eenink A.H. ve ark., 1986). Sebzelere bulunan nitrat içeriğini etkileyen çeşitli faktörler bulunmaktadır. Özellikle yeşil olarak tüketilen (yaprağı yenen sebzelerde) sebzelerin yetiştirme sürecinde uygulanan azotlu gübrelerin miktarı arttıkça bitkinin de nitrat konsantrasyonu artmaktadır (Hippe ve ark., 1894; Özdeş ve Zabunoğlu, 1991).

#### 1.4. Yer altı ve Yüzeysel Sularda Nitrat Kirliliği

Yeraltı suyu, göl ve nehirlerden daha güvenilir ve daha ucuz su kaynağıdır. Bu nedenle tüm dünyada tarımsal sulama ve içme suyu temini için kullanılan suların önemli bir kısmı yeraltı sularından temin edilmektedir. Örneğin ABD'deki insanların %75-80'i tarım için, kentte yaşayanların %50'si ve kırsal alanda yaşayanların yaklaşık %90'ı yeraltı suyunu evsel su kaynağı için kullanmaktadırlar (Luk ve Au-Yeung, 2002).

Tarımda bilinçsizce kullanılan azotlu gübreler ve arıtılmadan deşarj edilen atıksular yer altı sularında ve yüzeysel sularda nitrat kirliliğinin artmasına neden olmuştur. Nitrat; bulunduğu su kaynaklarının rengine, kokusuna veya tadına herhangi bir değişikliğe neden olamamaktadır. Bu nedenle bu yollarla kirlenmenin fark edilmesi imkânsızdır. USEPA (U.S. Environmental Protection Agency) su kaynaklarında müsaade edilebilir maksimum nitrat konsantrasyonu kriterini 10 mg NO<sub>3</sub>-N/L veya 45 mg NO<sub>3</sub>-/L olarak belirlemiştir. Kanada'da maksimum kabul edilebilir nitrat ve nitrit konsantrasyonları sırasıyla 10 ve 1 mg-N/L'dir (Shrimali ve Singh, 2000). Avrupa Birliği, içme suyunda nitrat konsantrasyonu standardını 50 mg/L olarak belirlemiştir. Türkiye'de TS 266'ya göre içme suyu kaynaklarında müsaade edilebilir maksimum nitrat konsantrasyonu 45 mg/L'dir.

Yüzey ve yeraltı sularındaki nitrat kirliliği, topraktaki organik maddelerin biyolojik olarak ayrışması ile tarımsal amaçlı gübre kullanımı gibi nedenlerden oluşmaktadır. Toprakta oluşan nitratın bitkiler tarafından kısmen tüketilmesi durumunda, kalan nitrat yağmur suları ile taşınarak yüzeysel ve yeraltı su kaynaklarına ulaşmaktadır. İdeal koşullarda toprağa atılan azotun %50 – 70'inin bitkiler tarafından kullanıldığı; %2- 20'sinin buharlaşma yoluyla kaybedildiği, %15-25'inin kil toprakta bulunan organikler ile birleştiği ve geri kalan %2-10'luk kısmının yüzey ve yeraltı sularına karıştığı ifade edilmektedir (Akkurt ve ark., 2002).

Yer altı sularında en çok karşılaşılan kirlenici olan nitrat, noktasal veya noktasal olmayan kaynaklardan çevreye verilmektedir. Yüzeysel ve yer altı sularında

oldukça yaygın olarak gözlenen nitratın en önemli kaynakları; azotlu gübreler ve arıtılmadan deşarj edilen evsel ve endüstriyel nitelikli atıksulardır. Nitratın yer altı sularında çok sık gözlenmesinin nedeni ise; nitratın toprak tarafından adsorplanmaması ve özellikle kumlu topraklarda kolayca taşınabilmesidir (Almasri ve Kaluarachchi, 2005; Yeşilnacar ve ark., 2008; Liu ve ark., 2009).

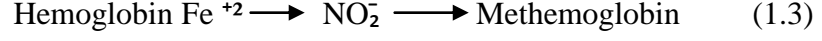
Geçmişteki çalışmalar birçok ülkede yeraltı suyunda nitrat konsantrasyonunun arttığını göstermektedir. EPA 1992’de 43.500 küçük çocuğun da bulunduğu yaklaşık olarak 3 milyon insanın kabul edilebilir seviye olan 10 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N/L’den fazla nitrat içeren yeraltı suyunu içtiğini belirtmiştir. Danimarka ve Hollanda’da yeraltı sularındaki nitrat konsantrasyonunun yılda 0,2-1,3 mg-N/L gibi yüksek bir hızda artmakta olduğu rapor edilmiştir (Tuğrul, 2006; WHO, 1996). ABD’de su kaynağı olarak kullanılan kuyuların %10 ile 25’inde maksimum sınır olan 10 mg/L NO<sub>3</sub>-N aşılmış durumdadır. Örnek olarak; Çin’de ise durum daha kötü olup, bazı bölgelerde yer altı suyunda nitrat konsantrasyonu 130 mg/L NO<sub>3</sub>--N’den daha fazladır (Liu ve ark., 2009). Şanlıurfa, Harran ovasında yapılan bir çalışmada ise (Yeşilnacar ve ark., 2008); 24 kuyudan bir yıl boyunca alınan su numunelerinde nitrat takip edilmiş olup, konsantrasyonların oldukça yüksek olduğu belirlenmiştir. Bazı kuyularda nitrat konsantrasyonunun 180 mg/L NO<sub>3</sub>-N’e kadar yükseldiği ve tüm ovada ortalama nitrat konsantrasyonunun 35 mg/L NO<sub>3</sub>-N olduğu belirtilmiştir. Kaplan ve ark., 1996 yaptıkları bir çalışmada Antalya-Kumluca yöresindeki 20 kuyudan alınan örneklerin % 50’sinde maksimum nitrat seviyesinin aşıldığını gözlemlemişlerdir.

Dolayısıyla, yer altı sularından in-situ (yerinde) veya bu suların içme suyu olarak kullanıldığı tesislerde ex-situ (dışarıda) arıtımı amacıyla ekonomik ve etkili nitrat giderim teknolojilerinin araştırılması gerekmektedir.

### 1.5. Nitratın Sağlığa Muhtemel Etkileri

İçme suyunda nitrat oranının yüksek olması birçok sağlık sorununa neden olabilir. Nitrat iyonları çocuklarda ve hamile kadınlarda önemli sağlık riskleri

taşıdığı bilinmektedir. Bu durum muhtemelen çocukların midelerinde nitratların nitritlere indirgenmesine bağlıdır. Nitratlar, özellikle altı aydan küçük yastaki bebeklerde hemoglobinle birleşerek methemoglobin adı verilen (mavi bebek sendromu) sağlık riskini oluşturur.



Bebeklerde mavi bebek sendromu klinik olarak ilk kez 1945'te yayınlanmıştır. Yayınlanan bu ilk vakada yüksek konsantrasyonda nitrat içeren kuyu suyu içen iki bebekte mavi bebek sendromu olduğu bildirilmiştir (Comly H. H., 1945; Beyhun ve Güler, 2002 ). Ancak mavi bebek sendromu vakaları oldukça nadirdir. 1971'den bu yana Kuzey Amerika ve Avrupa'da 2000 civarında vaka bildirilmiştir. Mavi bebek sendromunun neden olduğu ölüm oranı ise %7-8 mertebesindedir. 10 mg N/L'den az nitrat içeren içme suyu kaynaklarında mavi bebek sendromu bildirilmemiştir (Beyhun ve Güler, 2002).



Şekil 1.1. Mavi bebek hastalığı

Yeni doğan bebeklerde mide asidi oluşumu erişkin düzeye kıyasla çok düşüktür. Mide asiditesinin düşük olması nitratı indirgeme özelliği olan bakterilerin üremesini hızlandırmaktadır. Böylece alınan nitrat iyonları daha toksik etkiye sahip olan nitrite dönüştürülmektedir. Emilen nitrit ise mavi bebek sendromuna yol açmaktadır. Methemoglobinin oksijen taşıma kapasitesi düşüktür.

Bu durum beyin gibi hayati organlara oksijen taşınmasını azaltır. Bebek kanındaki methemoglobin erişkinlerde olduğu gibi hemen hemoglobine dönüşmemektedir. Methemoglobini hemoglobine indirgeyen en önemli yol NADH elektron taşıyıcısı oluşumuyla ilişkilidir. Daha önceden methemoglobin redüktaz adı verilen NADH bağımlı enzim NADHsitokrom b5 redüktaz olarak adlandırılmaktadır. Yeni doğan bebeklerde NADHsitokrom b5 redüktaz enziminin alyuvarlardaki çözünür biçiminin etkinliği %50 oranında düşüktür.

Methemoglobini hemoglobine indirgeyen enzim yetişkin kapasitesine altıncı ayda ulaşmaktadır. Yüksek düzeydeki methemoglobinem beyin harabiyetine ve ölüme yol açabilmektedir. Bu nedenle 10 mgNO<sub>3</sub>-N/L'nin üzerinde nitrat içeren içme suları bebeklere kesinlikle verilmemelidir.

Annenin hamilelik öncesi ve hamilelik sonrası dönemlerde kullandığı içme suyundaki nitrat azotu düzeyi 100 mg/L seviyesini aşmadıkça anne sütünde nitrat düzeyi artmamaktadır.

Hamileler, mide asiditesi düşük olan yetişkinler ve methemoglobinden hemoglobine dönüşümü gerçekleştiren enzim aktivitesinde bozukluk olan erişkinler nitratlara bağlı methemoglobinemi riski altındadır.

Methemoglobineminin en belirgin semptomu özellikle ağız ve göz çevresinde olmak üzere derinin mavimsi bir renk almasıdır. Bu nedenle “mavi bebek sendromu” olarak da bilinmektedir. Baş ağrısı, baş dönmesi, halsizlik ve solunum güçlüğü diğer belirtiler arasında sayılabilir. Bu durumdaki bebeklere acil müdahale gerekir. Tedavisinde metilen mavisi kullanılmaktadır.

Sağlıklı yetişkinler fazla bir sağlık sorunu çıkmaksızın oldukça yüksek miktarda nitratı sindirebilmektedir. Nitratlar genellikle çiğ veya pişmiş sebzelerle alınmaktadır. Alınan nitrat kolayca emilerek idrarla atılır. Ancak uzun süreli olarak yüksek miktarda nitrat alınması nitrozaminlerin oluşumuna bağlı olarak mide sorunlarına yol açabilmektedir (Beyhun ve Güler, 2002).

Çizelge 1.5. WHO'ya göre nitrat ve nitrit için günlük maksimum alınabilir değerler (kg vücut ağırlığı başına.)

	Zararsız Miktar	Özel Şartlarda
Nitrat	0-5 mg	5-10 mg
Nitrit	0-0,5 mg	0-0,8 mg

Sudaki nitrat seviyesi yüksekliği ile methemoglobinemi dışında birçok sağlık sorunu ile arasında olası bir ilişkinin varlığı araştırılmıştır. Hindistan'da içme suyundaki yüksek nitrat seviyesi tespit edilen bölgelerde yüksek ishal oranlarının belirlenmesi üzerine yapılan bir çalışmada sekiz ve daha küçük yastaki çocuklarda görülen tekrarlayan diyare olgularıyla nitrat konsantrasyonları arasında güçlü bir ilişki saptanmıştır (Beyhun ve Güler, 2002). Bu olasılıkları ortadan kaldırmak için içme suyundan nitrat ve nitritin giderilmesi konusunda gerekli çalışmaların yapılması gerekmektedir (Liu ve ark., 2009).

## 1.6. Nitratlı Gübrelerin Kullanımından Kaynaklanan Sorunlar

1960'lı yıllardan sonraki dönemde tarımsal faaliyetlerde kullanılan inorganik gübrelerden kaynaklı sulardaki nitrat kirlenmeleri azot içeren gübrelerin yoğun olarak kullanılması neticesinde artmıştır (McIsaac, 2003; Liu ve ark., 2005). Tarımsal faaliyetler genel olarak su kaynaklarının kirlenmesinde önde gelen faktörlerden birisi olarak kabul edilmektedir. Tarımsal faaliyetlerle ilgili olan kirlenmeler arasında da nitrat kirlenmeleri giderek önem kazanmaktadır (Liu ve ark., 1997).

Nitrat kaynaklı kirlenmelerin temel olarak dört ana kaynağı vardır. Birincisi, tarımsal faaliyetlerde kullanılan azot kaynaklı gübreler, ikincisi çorak alanlarda doğal olarak meydana gelen azot bağlanması, üçüncüsü topraktaki organik maddenin nitratın olmadığında bozulması ve dördüncüsü de insan ve hayvan atıkları neticesinde oluşan bozulmalardır (Smith ve ark., 1999). Geniş alanlara yayılabilen kirleticiler arasında nitrat, çevrenin kirlenmesinde önemli bir gösterge olarak kabul edilmektedir (Tesoriero ve Voss, 1997; Fytianos ve Christophoridis, 2004). Bu konuda yapılan birçok çalışma, tarımsal faaliyetler ve nitrat kirlenmeleri arasında yüksek bir bağlantı ve ilişki olduğunu göstermektedir (Almasri, 2007; Liu ve ark., 2005).

Yeraltı sularındaki kirlenmede ise ilk olarak nitrat kirlenmeleri gelmektedir. Toprağın ve yüzeydeki suların kirlenmesinin yanında yeraltı sularının nitrattan dolayı kirlenmesi de ciddi çevresel bir kirlenmeye yol açmaktadır (Yadav ve ark., 1997). Tarımsal faaliyetlerden kaynaklanan en büyük kirlenme de birçok yüzey ve yeraltı sularında sık sık görülen, çözünabilirlik özelliğinden dolayı kolayca yer değiştirebilen ve kalıcı özellikte olan nitrat kirlenmeleridir (Böhlke, 2002).

Yeraltı sularına sızan nitratın miktarı öncelikle nitratlı gübrenin uygulama zamanına ve miktarına, azotun tipine (hayvansal atıklardan kaynaklı nitrat ya da kimyasal gübrelerden kaynaklı nitrat), toprak tipine, yeraltı derinliğine ve iklime (Groeneveld ve ark., 2001), fazla miktarda yağın yağmura, toprağın kumlu olmasına ve toprağın düşük organik maddeye sahip olmasına (Stone ve ark., 1998) bağlıdır. Ne yazık ki, azot bakımından zengin olan gübrelerin bitkinin ihtiyacından fazla kullanılması durumunda azot yeraltı sularına genellikle nitrat formunda karışabilmektedir (Almasri ve Kaluarachchi, 2007).

## 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Şanlıurfa, Harran ovasında yapılan bir çalışmada (Yeşilnacar ve ark., 2008) 24 kuyudan bir yıl boyunca alınan su numunelerinde nitrat takip edilmiş olup, konsantrasyonların oldukça yüksek olduğu belirlenmiştir. Bazı kuyularda nitrat konsantrasyonunun 180 mg/L NO<sub>3</sub>-N'e kadar yükseldiği ve tüm ovada ortalama nitrat konsantrasyonunun 35 mg/L NO<sub>3</sub>-N olduğu belirtilmiştir.

Mahvi ve ark. (2005) tarafından yapılan bir çalışmada tarımsal faaliyetlerden dolayı meydana gelen kirliliğin su kalitesi üzerine olan etkilerinin dünya çapında öneminin giderek arttığı, yüksek oranda azot içeren gübrelerin toprağa uygulanmasının yer altı suları açısından potansiyel bir tehlike olduğu belirtilmiştir. İran'ın kuzeyinde yer alan Khozestan bölgesinde bu gübrelerin içme suyu kalitesi üzerine olabilecek etkilerinin incelenmesi amacıyla 42 kuyudan 168 su örneği alınmıştır. Tarımsal faaliyetlerde verimin artırılması ve yer altı sularındaki nitrat kirliliğinin azaltılması amacıyla yağışlı geçen mevsimlerde İyi tarım uygulamaları adı altında toprağın korunması, gübrelemenin dengelenmesi, nitratlı gübrelerin daha az kullanılması, toprakta hemen akıp gitmeyen gübrelerin kullanılması gibi uygulamalar içeren öneriler getirmişlerdir.

Chung ve ark. (2007) yılında Kalifornia eyaletinde yer altı suyu kaynaklarından aldıkları örneklerde nitrat, perklorat, arsenat, selenat gibi birden çok kirleticiyle karşılaşmışlar, bu tür suların arıtımı için membran biyofilm reaktörler ile çalışmalar yürütmüşlerdir. Membran biyofilm kullanılarak gerçekleştirilen denitrifikasyon ile simultane olarak bu kirleticilerin giderilebileceğini öne sürmüşlerdir.

Nitrat ve arsenik yer altı sularından biyolojik aktif karbon (BAC) sistemi ile etkili bir şekilde giderilebilmektedir. Upadhyaya ve ark. (2010), yaptıkları çalışmada bu sistemi kullanarak yer altı sularından nitrat ve arsenik gidermeyi başarmışlardır. İki farklı kolon reaktöre, reaktör A: Fe(II)<sup>+</sup> asetat ve reaktör B: Fe(II)

verilmiştir. Elektron vericinin asetat alıcının ise hem nitrat hem arsenik olduğu ortam koşullarında oluşan sülfür arsenik ile  $As_2S_3$  (arsenik trioksit) oluşturarak etkin bir biçimde arseniğin giderilmesini sağlamıştır. Aynı zamanda A reaktörüne verilen Fe(II)'de FeS'e dönüşmüş ve suda bulunan arseniği adsorplayarak giderime katkıda bulunmuştur. Sistemde heterotrofik denitrifikasyon ile nitratta biyolojik olarak tamamen giderilmiştir (Çizelge 2.1).

Biyolojik denitrifikasyon prosesi ile nitrat %95'in üzerinde bir verimle kolaylıkla giderilebilmektedir (Şahinkaya ve ark., 2011; Moon ve ark., 2004; Wan ve ark. 2009; Zhang 2004). Ancak nitratla birlikte bulunabilen ikincil kirleticilerin arıtımı ve denitrifikasyona etkileri ve biyolojik denitrifikasyon prosesinin nitrat giderimi için uygulanabilirliği konusu özellikle son zamanlarda araştırmacıların ilgisini çeken önemli bir konudur.

Literatür incelendiğinde yapılan çalışmaların çoğunluğunda ikincil kirleticilerin bir adsorban madde ile giderildiği görülmektedir. Benzer şekilde Feleke ve ark. (2001) içme sularından nitratı biyolojik denitrifikasyonla giderirken, pestisit Granül Aktif Karbon (GAC) kullanarak elimine etmişlerdir.

Logan ve LaPoint (2001), perklorat ile kirlenmiş gerçek yer altı suyu kullandıkları çalışmalarında, perklorat ve nitratın ototrofik denitrifikasyon ile arıtılabilirliğini çalışmışlardır. Çalışılan yer altı suyu büyük oranda nitrat içermesine rağmen, perklorat ile birlikte nitratta başarılı bir biçimde giderilmiştir. Çalışmada perkloratın suda nitrat ile birlikte bulunduğu, uygulanan proses ile daha iyi giderildiği rapor edilmiştir.

Ju ve ark. (2006), elementel kükürtün elektron verici olarak kullanıldığı sistemde kemolitotrofik bakteriler ile perkloratın biyolojik olarak indirgenmesini çalışmışlardır. Kükürt-kireçtaşı ototrofik denitrifikasyon (SLAD) prosesinde, perklorat kolaylıkla klorür iyonuna dönüştürülmektedir.

Çalışmada, perklorat elektron alıcı olarak rol oynadığından önce sadece perklorat varlığında SLAD proste perklorat giderimi gözlemlenmiş daha sonra nitrat eklenerek iki kirleticinin birlikte giderim etkisi ortaya konmaya çalışılmıştır. Nitrat yokluğunda perkloratın 5 gün gibi bir sürede tamamen giderildiği görülürken, artan nitrat konsantrasyonlarında perklorat gideriminin yavaşladığı görülmüştür.

Aslan ve Türkman (2003), plastik dolgulu reaktörde yaptıkları denitrifikasyon denemelerinde etanolün karbon kaynağı olarak kullanılması ile yüksek verimde nitrat giderimi elde edilmiştir. 2.5 saat hidrolik alıkonma süresinde % 98-99 nitrat giderme verimi elde edilirken, alıkonma süresinin arttırılması verimi etkilememektedir. Hidrolik alıkonma süresi, nitrat giderme verimi ve çıkış suyunda nitrit ve karbon konsantrasyonu açısından önemlidir. C/N ve pH biyolojik denitrifikasyonda mikroorganizma aktivitesini etkileyerek, sistem performansı üzerinde rol oynamıştır.

Aslan ve Türkman (2004), yaptıkları bir çalışmada, önemli bir pestisit türü olan endosülfan ( $\alpha+\beta$ ) ile nitratı, beyaz buğday samanı kullanarak biyolojik olarak gidermeye çalışmışlardır. Çalışmada kum ve aktif karbon yatak olarak kullanılmıştır. Substrat olarak kullanılan buğday samanı ile yüksek oranda nitratın giderildiği ve endosülfanında % 90 oranında giderildiği gözlenmiştir (Çizelge 2.1). Kullanılan aktif karbon ile de çıkış suyunda görülen Toplam çözünmüş organik karbon (TÇOK), pestisit, renk gibi içme sularında bulunmaması gereken maddeler adsorplanarak uzaklaştırılmıştır.

Yine Aslan ve Türkman (2006) yaptıkları bir başka çalışmada, nitrat ve pestisitleri biyolojik olarak mikroorganizmayı destekleyici plastik dolgu malzemesi kullanarak gidermeye çalışmışlardır. 4 saat gibi kısa Hidrolik Bekletme Süresi (HRT)'de yüksek nitrat giderimi gözlediklerini ve önemli oranda pestisit gideriminin gerçekleştiğini bildirmişlerdir.

Çizelge 2.1. Nitrat ve ikincil kirleticilerin biyolojik proseslerle giderimi

Proses	Kirletici	% Giderim	Referans
Kemolitotrofik denitrifikasyon	Nitrat ve Arsenik	92%	Sun ve ark.,(2010)
Biyolojik Aktif Karbon (BAC)	Nitrat	99%	Upandhyaya ve ark.,(2010)
	Arsenik	90%	
Kesikli denitrifikasyon reaktörleri	Uçucu yağ asitleri, Nitrat ve Arsenik	28,70%	Panthi ve ark.,(2008)
Biyolojik Aktif Karbon ve Buğday Samanı	Endosülfan ( $\alpha+\beta$ ) ve Nitrat	90%	Aslan ve Türkman (2004)
Plastik Dolgu Malzemeli Biyolojik Denitrifikasyon	Nitrat	99%	Aslan ve Türkman (2006)
	Pestisit	80%	
Bioelectrochemical/adsorption	Nitrat ve Pestisit	n.a	Feleke ve ark.,(2001)
Kükürt-kireçtaşı ototrofik denitrifikasyon	Nitrat ve Perklorat	74%	Ju ve ark.,(2006)
H <sub>2</sub> , F <sup>o</sup> ve S <sup>o</sup> ile ototrofik denitrifikasyon	Nitrat	95%	Ju ve ark.,(2008)
	Perklorat	84%	
Ototrofik Denitrifikasyon	Nitrat ve Perklorat	n.a	Logan ve LaPoint(2001)
Kum ve Plastik malzemeli yukarı akışlı biyoreaktörler	Nitrat	99%	Min ve ark.,(2004)
	Perklorat	48%	

Gündoğan (2012), membran biyoreaktörler ile nitrat giderimi çalışmalarında 1 ppb endosülfan konsantrasyonunda %100 denitrifikasyon verimi elde ederken, konsantrasyonun 15 ppb'ye yükseltilmesiyle denitrifikasyon verimi %94'e düşmüş ve sistemde NO<sub>2</sub> birikimi görülmeye başlanmıştır. Bu çalışmada daha yüksek endosülfan konsantrasyonlarında 100 ppb'de %99, 200 ppb'de ise %94 denitrifikasyon verimi elde edilmiştir.

Kılıç ve Özgün ve ark. (2013) yaptıkları çalışmada, kükürt bazlı ototrofik denitrifikasyon prosesi ile içme sularından nitrat giderimi sağlarken, sularda bulunan tehlikeli ve sağlığa zararlı pestisitlerden biri olan endosülfanın denitrifikasyona ve bakteriyel çeşitliliğe etkisi araştırılmıştır. Kolon reaktörde yüksek endosülfan konsantrasyonunda % 93 nitrat giderimi sağlanmıştır.

Şahinkaya ve ark. (2012) yaptıkları çalışma bünyesinde yukarı akışlı akışkan yataklı reaktör kullanmıştır. Reaktörde yüksek geri devir nedeniyle kükürt çözünürlüğünün artabileceği ve buna bağlı olarak denitrifikasyon performansının da artabileceği düşünülmüştür. Kurulan akışkan yataklı reaktör ototrofik ve miksotrofik koşullar altında farklı nitrat konsantrasyonlarında, farklı HRT değerlerinde ve farklı metanol konsantrasyonlarında yaklaşık 230 gün süresince işletilmiştir. Elde edilen sonuçlar göstermiştir ki; ince daneli elementel kükürt ile kurulan kolon tipi reaktörde ototrofik denitrifikasyon hızı 0,2-0,3 g N/L.gün, iri daneli elementel kükürt ile doldurulmuş kolonda 0,1 gN/L.gün iken, akışkan yataklı reaktörde ototrofik denitrifikasyon hızı 0,36 g N/L.gün olarak elde edilmiştir. Dolayısıyla; akışkan yataklı reaktörde iri daneli elementel kükürt kullanılsa da yüksek geri devir nedeniyle yüksek denitrifikasyon hızları elde edilebilmektedir. Reaktör girişine metanol ilavesiyle, miksotrofik denitrifikasyon prosesi gerçekleşmiş olup daha yüksek denitrifikasyon hızları elde edilmiştir. Ayrıca, miksotrofik denitrifikasyon neticesinde reaktör çıkışındaki sülfat konsantrasyonu da önemli ölçüde düşerek içme suyu standartlarını sağlayabilecek düzeyde kalmıştır.

Şahinkaya ve ark. (2012) kum ile doldurulmuş kolon tipi biyoreaktörde tiyosülfat elektron ve enerji kaynağı olarak kullanılmış olup, ototrofik denitrifikasyon performansı 130 gün boyunca test edilmiştir. Reaktör girişinde nitrat konsantrasyonu 25 mg NO<sub>3</sub>-N/L'de sabit tutularak HRT 12 saat ve 6 saat için reaktör performansı test edilmiştir. Tiyosülfat stokiometrik ihtiyaç baz alınarak reaktör girişine eklenmiştir. Reaktörde denitrifikasyon performansı yüksek olmakla birlikte eklenen tiyosülfatın denitrifikasyon dışı proseslerde (oksijenle oksitlenmesi gibi) kullanılması gibi nedenlerden dolayı reaktör çıkışında 5 mg NO<sub>3</sub>-N /L civarında nitrate rastlanmıştır. Proses sırasında sülfat konsantrasyonu önemli ölçüde artmıştır. Tiyosülfatın elementel kükürte kıyasla en önemli avantajı yüksek çözünürlüğü iken, en önemli dezavantajı ise dozaj ayarı gerektirmesidir.

Elementel kükürte kıyasla denitrifikasyon sırasında üretilen sülfat konsantrasyonu 1,5 kat daha yüksek olup, tiyosülfat ile denitrifikasyonun çıkış sülfat konsantrasyonunun daha az önemli olduğu C/N oranı düşük evsel ve endüstriyel

atıksuların denitrifikasyonunda kullanılmasının daha uygun olacağı sonucuna varılmıştır.

Sierra-Alvarez ve ark. (2007) değişen nitrat ve kükürt konsantrasyonlarında denitrifikasyon kinetiğini ve kirletilmiş yer altı sularında bulunan nitratın ototrofik denitrifikasyonla gideriminin uygulanabilir olup olmadığını araştırmıştır. Yapılan çalışmada, nitrat yükleme hızının 21,6 mmol/(L.gün) ve nitrat giriş konsantrasyonunun 7,3 mM (102,2 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N/L) olması durumunda nitratın hemen hemen tamamı giderilmiştir. Daha düşük giriş konsantrasyonlarında (1,3 mM nitrat) ise (18,1 mmol/(L.gün) yükleme hızlarında) ortalama %96 nitrat giderim verimi bulunmuştur. Nitrat konsantrasyonu arttıkça denitrifikasyon hızının arttığı gözlenmiştir. Maksimum nitrat giderim hızı 5,5 mmol NO<sub>3</sub>/(g UAKM.gün) olarak bulunmuştur. Yapılan çalışmada elementel kükürt tane çapının, mikrobiyal kullanım hızına etkisi de incelenmiştir. Sülfür (HS<sup>-</sup>) genellikle ölçüm limitinin altında çıkmış (1,5 µM), ancak birkaç ölçümde çok düşük de olsa (6,6 µm) sülfür üretimi gözlenmiştir.

Sülfür; toksik, korozif, kötü kokulu olması ve oksijen tüketim özelliğinden dolayı istenmemektedir. Eğer aşırı sülfür oluşumu gözlenirse, filtrasyonu takiben kaskat havalandırma gibi ilave arıtma adımları gerekebilir.

Moon ve ark. (2004) elementel kükürtün dolgu malzemesi olarak kullanıldığı geçirgen reaktif bariyer (PRB) sistemi ile ototrofik denitrifikasyon çalışmıştır. PRB kirlenmiş yer altı suyunun taşındığı yola yerleştirilir ve bariyer içindeki reaktif maddeler, kirlenmiş yer altı suyunda kirleticilerinin arıtımı veya gideriminde biyolojik ve jeokimyasal reaksiyonların gerçekleşmesini sağlar. Deneylerde, elementel kükürt kullanılarak ototrofik denitrifikasyonun fizibilitesi, farklı nitrat konsantrasyonlarında çalışılmış ve nitrat, nitrit ve sülfat konsantrasyonlarının kolon boyunca dağılımı incelenmiştir. Kolon 2 mm çapında kükürt granülleri ve hacim oranı 3:1 olacak şekilde 2-5 mm çapında kireç taşı ile doldurulmuştur. Kolon, akış hızı 1 mL/dk ve yukarı akışlı olacak şekilde 20 °C'de işletilmiştir. Nitrat konsantrasyonunun giderim verimine etkisinin belirlenmesi için

hidrolik bekletme süresi (HBS) 12 saatte sabit tutularak giriş nitrat konsantrasyonu 30 ve 60 mg-N/L arasında değiştirilmiştir.

Deneysel çalışmaların ilk 4. gününde 30 mg-N/L nitratın tamamına yakını nitrite dönüşmüştür. 12. günün sonunda nitrit konsantrasyonu 2 mg-N/L'den daha düşük seviyelere düşmüştür. Giriş nitrat konsantrasyonu 30, 40 ve 60 mg-N/L ve kolon kükürt içeriği %75 olduğunda ototrofik denitrifikasyon reaksiyon hız sabitleri sırasıyla  $31,73 \times 10^{-3}$ ,  $33,3 \times 10^{-3}$  ve  $36,4 \times 10^{-3}$  mg  $^{1/2}/l^{1/2}$  dakika olarak elde edilmiştir.

Başka bir çalışmada, Moon ve ark. (2006) nitrat ile kirlenmiş yer altı sularının biyolojik PRB'de ototrofik denitrifikasyon ile arıtımına reaktif medya bileşimi ve çeşitli kirleticilerin etkilerini araştırmıştır. Proseste *Thiobacillus denitrificans* ve *Thiomicrospira denitrificans* gibi kükürt oksitleyen bakteriler kullanılmıştır. Dolgu malzemesi olarak granül kükürt ve kireç taşı farklı oranlarda (1:1, 2:1, 3:1, 4:1) denenmiştir. Giriş nitrat konsantrasyonu 30 ve 60 mg-N/L olacak şekilde ayarlanmıştır. TCE (10-80 mg/L), Zn, Cr (VI), ve Cu (0.1-1 mg/L) gibi yeraltı suyu kirleticilerinin ve kükürt partikül büyüklüğünün (dane çapı) denitrifikasyon verimi üzerine etkileri araştırılmıştır.

Deney sonuçları kükürt partikül büyüklüğü azaldıkça denitrifikasyon hızının arttığını ve en yüksek nitrat giderim veriminin 1:1 kükürt/CaCO<sub>3</sub> oranında elde edildiğini göstermiştir. Zn ve Cu gibi ağır metaller aktiviteyi büyük ölçüde inhibe ederken, TCE ve Cr(VI) denitrifikasyon aktivitesini önemli derecede etkilememiştir.

Moon ve ark. (2008) tarafından yapılan başka bir çalışmada ise; kükürt içeren reaktif bariyer sisteminin uzun dönemli performansı büyük bir kolonda test edilmiştir. Giriş suyunda nitrat konsantrasyonu 60 mg/L NO<sub>3</sub>-N'de tutulmuştur. Kolon 5-10 mm çapında kükürt ve kireçtaşı ile 3:1 hacim oranında doldurulmuştur. Fosfat ilave edilmediği durumda, nitrat giderimi gözlenmemiş olup, fosfat ilavesiyle beraber, nitrat giderimi gerçekleşmiştir. Bekleme zamanının 24 saatten 12 saate

düşürülmesi sistem performansını etkilememiş ve %95'in üzerinde denitrifikasyon verimi gözlenmiştir.

Soares (2002) tarafından yapılan çalışmada kükürt ile doldurulan kolonda ototrofik denitrifikasyon çalışılmıştır. İnorganik karbon ve alkalinite kaynağı olarak sisteme sodyum bikarbonat verilmiştir. Hidrolik bekletme süresi 1 saat ve nitrat yükleme hızı  $0.24 \text{ kg N}/(\text{m}^3 \cdot \text{gün})$ 'de en yüksek denitrifikasyon hızı olan  $0.20 \text{ kg N}/(\text{m}^3 \cdot \text{gün})$  gözlenmiştir.

Kükürt oksitleyen bakteriler kullanılarak ototrofik denitrifikasyon kinetiği üzerine sınırlı çalışma mevcuttur. Zeng ve ark. (2005) tarafından yapılan bir çalışmada granül kükürt ile doldurulan kolon reaktörler kullanılmış ve kükürt/kireçtaşı oranı 2:1 de çalışılmıştır. Kolonlar  $30 \text{ mg NO}_3^- \text{-N/L}$  ile beslenmiş ve HRT 3,56 saat olarak belirlenmiştir. Deneysel çalışmalarda SLAD biyofilm prosesinde Monod kinetiğine ait  $K_s$ ,  $k$ ,  $K_d$  ve  $Y$  değerleri belirlenmiş ve diğer denitrifikasyon prosesleri ile SLAD prosesinin kinetik parametreleri kıyaslanmıştır. Başka bir çalışmada ise giriş nitrat konsantrasyonunun  $30 \text{ mg/L}$ 'den  $60 \text{ mg/L}$ 'ye artırılmasıyla, nitrat giderim hızı kısmen artarak  $31,73 \times 10^{-3}$ 'den  $36,4 \times 10^{-3} \text{ mg}^{1/2}/\text{l}^{1/2}$  dakika'ya yükselmiştir (Moon ve ark., 2004). Fakat bu çalışmada Monod denklem sabitleri hesaplanmamıştır.

Koenig ve Liu (2001) tarafından yapılan bir çalışmada, yukarı akışlı kükürt yataklı reaktörlerde, ototrofik denitrifikasyon için basit bir kinetik modelin oluşturulması, üç farklı kükürt tane çapında kinetik sabitlerin belirlenmesi ve heterotrofik ve ototrofik denitrifikasyon kinetiklerinin karşılaştırılması amaçlanmıştır. Düşük debilerde nitratın, tamamen giderildiği, debi arttırıldığında ise denitrifikasyon veriminin düştüğü gözlemlenmiştir. Küçük çaplı partiküllerin, nitrat konsantrasyonunu daha hızlı düşürdüğü tespit edilmiş olup, maksimum spesifik denitrifikasyon hızı yaklaşık  $0,15 \text{ g NO}_3^- \text{-N/g UAKM.gün}$  olarak bulunmuştur. *Thiobacillus denitrifikans* bakterileri renksiz olduğundan kükürt partikülleri üzerinde oluşan biyofilm çıplak gözle gözlenememiştir. Yaklaşık 1 yıl gibi uzun bir süre sonra biyofilm kırmızımsı bir renge sahip olmuş ve görünür bir form kazanmıştır. Taramalı

elektron mikroskobu ölçümleri biyofilm kalınlığının 10-40 mikrometre aralığında değiştiğini göstermiştir.

Bir başka çalışmada Zhou ve ark. (2011) ise 3-15 mm partikül çapındaki 1:1,5 kütle oranındaki kükürt ve kireç taşından oluşan yukarı akışlı biyofilm reaktör kullanılmıştır. Bu çalışmada 100 mgN/L'ye kadar nitrit ve nitratın 20-25 °C'de %90, 5-10 °C gibi düşük sıcaklıklarda bile %50 verimle giderilebildiği gösterilmiştir. Moleküler analizler nitrat ve nitritin aynı mikroorganizmalar tarafından giderildiklerine işaret etmiştir.

Lee ve Rittmann (2002) tarafından yapılan bir çalışmada, membran biyofilm reaktör kullanılarak denitrifikasyon çalışılmıştır. Bu çalışmada, yüksek denitrifikasyon performansları gözlenmiş olup, ABD standardı olan 10 mg/L NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N ve 1 mg/L NO<sub>2</sub><sup>-</sup>- N limitleri sağlanabilmiştir. Reaktörde 42 dakika gibi düşük hidrolik bekletme sürelerinde dahi yüksek denitrifikasyon verimleri gözlenmiştir. Dolayısıyla, membran biyofilm reaktörün, içme suyunda denitrifikasyon amacıyla kullanımının uygun olduğu gösterilmiştir.

Tavares ve ark. (2006), Denitrifikasyon yada disimilatif nitrat redüksiyonu bazı bakteriler tarafından enerji üretimi için kullanılan anaerobik bir prosestir. Çevre problemlerinden biri olan ziraatta suni gübre kullanımındaki artış nitrat birikimine neden olur. Bu çevre problemi sonucu oluşan nitrat birikiminin gideriminde denitrifikasyonun önemli rol oynadığı bulmuşlar ve nitratın nitrojen gazına indirgenmesi 4 durumda 4 farklı metalloenzim tarafından gerçekleştirildiği bulundu. Bu enzimler nitratı nitrite sonra nitrik okside ve son olarak da nitrojene indirgediği bulunmuştur.

Kimura ve ark. (2002), yüzey sularından nitrat giderimi için sülfür bazlı azot giderme ve membran ayırmanın birleştirildiği yeni bir metot önermişlerdir. Büyüme hızları oldukça düşük olan ototrof azot gidericiler membran kullanılarak yüksek konsantrasyonda tutulabilmişlerdir. Önerilen bu yöntemin performansı laboratuarda uzun süreli deneylerle sentetik besleme suyu kullanılarak belirlenmiştir.

Literatürde kükürt-bazlı denitrifikasyon çalışmaları genellikle kolon tipi reaktörlerde gerçekleştirilmiş olup, kolonun tıkanması, kolonda gazın hapsolmesi, kütle transfer hızının düşük olması gibi işletme problemleri sık sık rapor edilmiştir. Bütün bu dezavantajları ortadan kaldıracak ve yüksek kütle transfer hızıyla verimi arttıracak akışkan yataklı reaktörler ile ototrofik denitrifikasyon üzerine yapılmış çok az sayıda çalışma mevcuttur (Kim ve ark., 2004). Yapılan bu çalışmada, yeraltı sularından nitrat giderimi ve tuz giderimi çalışılmış olup, yukarı akışlı reaktörle yüksek giderim hızlarının olduğu belirtilmiştir.

Yun-Jie Ruan ve ark. (2009) kükürt bazlı ototrofik denitrifikasyon biyoreaktöründe mercan taşı ile kükürtün, fosfat ve nitrat üzerine arıtma etkisini pilot ölçekte incelemiştir. Sonuçlar biyoreaktörün su sıcaklığı  $29 \pm 1$  ° C iken en uygun yükleme hızının (mercan taşı hacminin kükürt hacim oranı 1: 1)  $0.080 - 0.244$  kg  $\text{NO}_3\text{-N} / (\text{m}^3\cdot\text{d})$  aralığında olduğunu göstermiştir. Bu aralıkta, nitrat giderme verimi % 95'den daha yüksektir ve hiçbir nitrit birikimi oluşmamıştır. Akan suyun yükleme hız oranı  $0.716$  kg  $\text{NO}_3^- - \text{N}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$  olduğunda ise bariz atık nitrat birikimi ve maksimum nitrat hacimsel arıtma oranı  $0.594$  kg  $\text{NO}_3^- - \text{N} / (\text{m}^3\cdot\text{d})$  elde edilmiştir. Ototrofik denitrifikasyon prosesi ile birlikte yükleme akışı hızı  $0.070 - 0.210$  kg  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P} / (\text{m}^3\cdot\text{d})$  arasında giderme verimi sırasıyla % 50.5 – % 89.2 ve fosfatların hacimsel arıtım oranı  $0.045 - 0.179$  kg  $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$  elde edilmiştir. Fosfatlar biyoreaktörün direnç kabiliyeti ile ilişkilidir. Reaktörde kükürt hacim oranı/ mercan taşı hacim oranının 1:1 oluşu reaktörde kükürt hacim oranı/ mercan taşı hacim oranının 1:2 ve 1:4 oluşundan daha güçlü sonuçlar elde ettirdiği gözlenmiştir.

Mohammadi ve ark. (2011) yaptıkları çalışmada nitrat giderimi için laboratuvar ölçekli akışkan yataklı reaktör aktif karbon ve kükürt taşıyıcı maddeleri ile değerlendirilmiştir.

Nitrat giderme verimi, nitrit, sülfat, bulanıklık, sertlik ve TOK gibi farklı işletme parametrelerin değişimi incelenmiştir. Nitrat konsantrasyonu  $90$  mg N/L olan Besleme suyunda nitrat hacim oranı  $84$ 'ten  $590$  g  $\text{NO}_3^- - \text{N}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$  kadar değişen

hacim oranları ve buna karşılık gelen 5.53 saat HRT ve 2.94 ,1.5 saat arasında değişen farklı HRT değerleri tüm deney esnasında incelendi.

Bu sonuçlar göstermiştir; reaktör HRT 5.53 saatte çalıştıklarında Denitrifikasyon kızı, nitrat yükleme hızına bağlı değildir ve nitrat giderme verimi %98 olmuştur. Nitrit konsantrasyonu 1 mg/L'den daha düşüktür. HRT'nin 1.5 saatten düşük olması nitrat giderim verimi düşürmüştür ve yüksek nitrit konsantrasyonu gözlenmiştir. Bu nedenle reaktör 45 mg/L azot konsantrasyonu ve 2.4 saat HRT ile verimli çalışabileceği gözlenmiştir.

Gavagnin ve ark. (2002) nitratın Pd/SnO<sub>2</sub> katalizörleri yanında indirgenmesi yoluyla içme sularındaki nitratın giderimi üzerine kalay oksitlerin etkisini incelediler. Bu çalışmada tüm numuneler BET, TPR ve toz XRD analizleri ile tanımlanmıştır. 100 ppm'lik nitrat çözeltilerinin indirgenmesi, pH kontrol metoduna bağlı önemli farklılıkların olduğunu göstermiş ve gaz beslemesinde CO<sub>2</sub> kullanımını amonyak oluşumunu azaltmıştır. Pd/SnO<sub>2</sub> katalizörü aktivite ve seçicilik arasında en iyi bileşimi göstermiştir. Ayrıca her iki parametrenin de sıcaklık azaltılmasıyla geliştirilebileceği belirtilmiştir.

Gomez ve ark. (2002) azot giderici daldırmalı filtre kullanarak yüzey sularından nitrat giderimi üzerine çözülmüş oksijen konsantrasyonunun etkisini araştırdılar. Tek yönlü daldırmalı filtre yöntemi, nitratça kirlenen yüzey sularını biyolojik olarak arıtmak için kullanılmıştır. Prosesteki çözülmüş oksijenin etkisi etanol, metanol ve sükroz gibi karbon kaynakları kullanılarak test edilmiştir. İnorganik azot giderimi, biyofilm büyümesi, biyofilmdeki azot giderici bakteriler ve nitrat indirgeyici bakteriler incelenmiştir. Kullanılan elektron verici tipine göre, oksijen bulunması inorganik azot giderim verimini azaltmış ve arıtılmış sudaki nitrit konsantrasyonunu artırmıştır. Bu olumsuz etkilerin karbon kaynaklarına bağlı olduğu belirtilmiştir. Etanol ve metanol gibi alkollerle biyolojik azot gideriminin çözülmüş oksijenden, sükroza göre daha az etkilendikleri vurgulanmıştır. Biyofilm gelişimi de çözülmüş oksijen konsantrasyonundan etkilenmiş ve bu durum indirgenmiş biyofilm oluşumuna neden olmuştur. Oksijen olması durumunda gelişen biyofilmlerin daha

küçük bakteriyel yoğunluğa ve daha düşük azot giderici bakterilere karşı nitrat indirgeyici bakteri oranına sahip oldukları belirtilmiştir. Bunlar elverişsiz bir inorganik azot giderimine ve arıtılmış suda nitrit bulunmasına vesile olmuşlardır. Bu etkilerin sükröz karbon kaynağı olarak kullanıldığında daha belirgin olduğu görülmüştür.

Kimura ve ark. (2002) yüzey sularından nitrat giderimi için sülfür bazlı azot giderme ve membran ayırmanın birleştirildiği yeni bir metot önermişlerdir. Büyüme hızları oldukça düşük olan ototrof azot gidericiler membran kullanılarak yüksek konsantrasyonda tutulabilmişlerdir. Önerilen bu yöntemin performansı laboratuarda uzun süreli deneylerle sentetik besleme suyu kullanılarak belirlenmiştir.

Szekeres ve ark. (2002) tarafından hidrojen bağımlı bir azot giderim sistemindeki bakteri nüfusu çalışılmıştır. Su, arıtım için biyoreaktöre girmeden önce hidrojen zenginleştirilmiştir. Sistem, içilebilir su arıtımı için tasarlanmış ve elektrokimyasal bir hücreden meydana gelmiştir. Biyoreaktörler (granüle aktif karbon ile doldurulan kolonlar) bir önceki reaktörden ayrılan azot giderici bakteri türleri ile aşılansın, aşılamanın hemen ardından ya da 1 veya 3 ay süreli çalışmadan sonra deneme yapılmıştır. Toplam bakteri sayısı ve farklı her bir bakteri türünün sayıları biyoreaktörün çeşitli safhalarında tayin edilerek çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Mekonen ve Kumar (2001) yüksek miktarda nitrat içeren içme sularının denitrifikasyonu için kullanılan seri reaktörlerin verimini incelediler. Nitrat konsantrasyonunu istenilen değerlere düşürmek için (<10mg/L), COD/N oranı 2 olacak şekilde etanol gerektiğini söyleyen araştırmacılar, reaksiyonun ilk 6 dakikasında başlangıçtaki nitrat konsantrasyonunun artışına paralel olarak nitrit birikiminin de attığını gözlediler.

Çalışma sonuçlarına göre birinci saat nitrat uzaklaştırılması %85,7 - 91,5 yüksek değerler arasındadır. İstenilen nitrit ve nitrat değerlerine ulaşmak için anoksik reaksiyon süresi nitrat konsantrasyonlarının 40, 160 ve 250 mg/L değerlerine göre

sırasıyla 3,5 ve 7 saattir. Denitrifike edilmiş su, düşürülen her bir mg nitrat başına 3,53 mg CaCO<sub>3</sub> içermektedir ve pH değeri 7,3'ten 8,9'a artmaktadır. Operasyon döngüleri arasında boş geçen zamanların (1-14 saat) denitrifikasyon üzerine bir etkisi bulunmamaktadır. İşlemleri bitmiş sudaki COD konsantrasyonları arasındaki fark 5-15 mg/L ve sülfür konsantrasyonları ise 0,2-0,4 mg/L olarak bulunmuştur. İçme sularında yükseltilmiş COD konsantrasyonlarının genellikle önerilmeyeceği, ayrıca bu yöntemde suda toksik sülfid oluşumunun engellenemeyeceği belirtilerek işlenen suyun daha iyi duruma getirilmesi için ilave çalışmalara ihtiyaç duyulduğu ifade edilmiştir. Ancak bu çalışma ile değerlendirilen seri kesikli reaktörler içme suyunun biyolojik denitrifikasyonu için alternatif bir yöntem olarak önerilmiştir.

Albin ve ark. (2001) içilebilir sulardan direkt ve indirekt yollarla nitrat uzaklaştırma yöntemini araştırdılar ve bu amaçla iyon değiştirici kullandılar. Güçlü anyonik reçine, kapalı devre Pd-Cu /  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizör içeren tek akışlı sabit yatak reaktöründe uygun sıcaklık ve atmosferik basınçta tamamen rejenere edilebilmiştir. Bu birleştirilmiş sistemde denitrifikasyon reaktörü ile arındırılan suyun direk temasından kaçınılmaktadır ve bu sistem ayırma tekniklerini birleştirerek işletme sorunlarını azaltmaktadır. Verilen işletme koşullarında metalik fazda Pd-Cu'da çözünme gözlenmemiştir.

Yurii ve ark. (2000) kumaş katalizör üzerinde denitrifikasyonunun ilk uygulamasını gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada, cam elyaf palladyum ile doyurulmuş ve elde edilen bu katalizör kullanılarak yarı kesikli reaktör içinde katalitik olarak sıvı fazdaki nitratların ve nitritlerin hidrojenasyonları test edilmiştir.

Torsten (1999) ise yaptığı çalışmada damlatmalı filtrelerle denitrifikasyon işlemini incelemiştir.

Katta ve Lin (1999) katalitik indirgeme prosesi ile yer altı sularından nitratın uzaklaştırılmasını incelemiştir. Yer altı sularına karışan nitratın ana kaynağının tarımsal faaliyetler olduğunu belirten araştırmacılara göre iyon değişimi, membran ayırma gibi prosesler nitrat uzaklaştırmada etkin bir şekilde

kullanılmamışlardır. Yapılan çalışmanın amacı, katalitik indirgeme prosesi geliştirerek seçici olarak nitratı yer altı sularından uzaklaştırmaktır. Bu amaçla üç katalizör (palladyum, platin ve rodyum) karbon üzerinde test edilmiştir. Birçok yer altı suyu örneği 0,5 g katalizör kullanılarak farklı redoks potansiyellerinde (340-400 mV) denenmiş ve reaksiyon süresinin 1-6 saat arasında değiştiği gözlenmiştir. Katalitik indirgeme prosesinde pH değeri 6,5 civarında tutulmuştur. Verilen redoks potansiyelinde ve reaksiyon periyodunda örnekler nitrat ve nitrit için iyon kromatografisinde (IC) analiz edilmiştir. İlk nitrat konsantrasyonu 32-42 mg/L arasında değişim göstermiş, çalışılan 3 katalizör içinde nitrat uzaklaştırmak için en etkili olarak rodyum bulunmuştur. Sonuçlara göre Rh katalizörü -400 mV ve 6 saat reaksiyon süresince nitrat konsantrasyonunu 40 mg/L'den 11,9 mg/L'ye düşürmüştür. Nitrat giderme prosesi süresince nitrit ortaya çıkmamıştır. Katalitik indirgeme proseslerinde düşük akış uygulamaları uzaklaştırma oranını belli bir miktarda arttırmıştır. 4,6-6,1'lik düşük akış şartlarında, -250 mV ve 6 saat reaksiyon süresince nitrat konsantrasyonunun 40 mg/L'den 7,9 mg/L'ye düşürülebildiği gözlenmiştir.

Genç ve ark. (1991) içme suyundan nitrat giderimi amacıyla iyon değişimi yöntemi ile çalışılmıştır. UV ışınları kullanılarak nitrat indirgenmesi üzerine çalışmalar yapılmıştır. İyon değiştirici olarak karışık reçine, Amberlite IRA904 ve Dowex-1\*1-100 sentetik reçine kullanılmıştır. Çözeltide nitrat dışındaki diğer anyonlar reçinelerin nitrat giderme verimini azaltmaktadır. Bunu belirlemek için kesikli sistemlerde sülfat ve fosfat, sürekli sistemlerde sülfat, bikarbonat ve klor anyonları denenmiştir. Amberlite IRA904 reçinesiyle yürütülen çalışmada bikarbonat formuna dönüştürülerek rejenere edilen reçine ile NaCl, HCl ve deniz suyu ile rejenere edilen reçinenin nitrat giderme verimleri karşılaştırılmıştır. Bikarbonat formuna dönüştürülen reçine için bu değer %87,45, diğer tuzlar ile rejenere edilen reçine için ise %90,91 olarak bulunmuştur.

Tez kapsamında araştırılan çalışmalarda, ülkemiz yer altı sularında önemli bir kirletici kaynağı olarak karşımıza çıkan ve belli konsantrasyonların üzerinde insan sağlığına olumsuz etkiler yapan nitratın giderimi için basit, ekonomik ve etkili

yöntem araştırılmış olup biyolojik arıtım sisteminin (kükürt bazlı ototrofik denitrifikasyon) en verimli yöntem olduğu tespit edilmiştir. Bunun üzerine daha önce yapılmış bir çalışma ele alınarak sistem performansı ve sistem performansını etkileyen koşullar incelenmiş ve farklı işletim koşulları altında ototrofik denitrifikasyon performansı araştırılmıştır. Böylece, kükürt bazlı ototrofik denitrifikasyon prosesi için optimum işletme koşulları açıklanmaya çalışılmıştır. Ele alınan örnek çalışmada  $\text{CaCO}_3$  alkalinite kaynağı olarak kullanıldığında sistem performansı üzerine alkalinite kaynağının etkisinin olduğu da ayrıca belirlenmiştir. Diğer önemli bir parametrenin ise, kükürt ve  $\text{CaCO}_3$ 'ün partikül dane çapı olduğu bulunmuştur. Küçük dane çaplarının kullanıldığı yukarı akışlı kolon reaktörde çözünürlük artmakta ve buna bağlı olarak denitrifikasyon hızı da artmaktadır. Fakat iri çaplı kükürt ve kireç taşının kullanıldığı kolonlarda ise tıkanma olmamakta ve kolon içine suyun pompalanması için düşük enerji gereksinimi olmaktadır. Kükürt ve  $\text{CaCO}_3$  dane çapının performans üzerine etkileri yukarı akışlı kolon reaktörlerde detaylı olarak irdelenmiştir.

Yer altı sularında bulunan tuzların ototrofik denitrifikasyon performansı üzerine etkisi de örnek reaktör üzerinde detaylı olarak incelenmiştir. İşletilen bu reaktörün amacı aşağıda belirtilmiştir:

1. Kükürt/kireç taşı ( $\text{CaCO}_3$ ) oranının ototrofik denitrifikasyon performansına etkisinin sabit yataklı kolon reaktörlerde incelenmesi.
2. Hidrolik bekleme süresi (HRT) ve nitrat yükleme hızlarının ototrofik denitrifikasyon prosesine etkisinin kükürt/kireç taşı içeren sabit yataklı kolon reaktörlerde incelenmesi.
3. Kullanılan kükürt ve  $\text{CaCO}_3$  dane çapının ototrofik denitrifikasyon hız ve performansına etkisinin sabit yataklı kolon ve kesikli reaktörlerde incelenmesi.

4. Ototrofik denitrifikasyon performanslarının aynı nitrat konsantrasyonlarında farklı HRT zamanları ve farklı miktarlarda NaCl tuzu ile performanslarının incelenmesi.

5. Alkalinite kaynağı olarak  $\text{CaCO}_3$  ve kireç taşının kullanılması durumlarında ototrofik denitrifikasyon performanslarının sabit yataklı kolon reaktörlerde araştırılarak kıyaslanması.

### 3. MATERYAL ve METOT

İçme suyu arıtımı için uygulanan konvansiyonel prosesler (koagülasyon, filtrasyon, klorlama, UV, ozonlama) sulardan nitratı gidermede etkili değildir. Bu nedenle başka metotlar uygulanmalıdır. Nitrat giderebilen yöntemler iyon değiştirme, ters osmoz ve elektrodializdir. İyon değiştirme prosesleri sadece nitratları değil, su içerisinde sülfatları da uzaklaştırır. Ters osmoz, iyon değiştirmeye bir alternatiftir. Ancak her iki durumda da oluşan konsantrasyon atığının bertarafı gereklidir. Nitratın giderilmesi için ekonomik olarak uygun yöntemin geliştirilmesine yoğun bir ilgi söz konusudur ve gerek kimyasal ve gerekse biyolojik metod geliştirilme aşamasındadır (Shrimali ve Singh, 2000).

Fizikokimyasal proseslerin uygulanabilirliği zor ve pahalı yöntemlerdir. Bu prosesler daha ziyade ileri arıtım metotları olarak karşımıza çıkmaktadır. Ototrofik ya da heterotrofik 478 bakteriyel denitrifikasyon, fiziko-kimyasal proseslere alternatif bir proses olarak karşımıza çıkmaktadır. Nitratın biyolojik denitrifikasyon ile arıtımı üzerine pek çok çalışma bulunmaktadır. Biyolojik denitrifikasyon prosesi ile nitrat %95'in üzerinde bir verimle kolaylıkla giderilebilmektedir (Şahinkaya ve ark., 2011; Moon ve ark., 2004; Wan ve ark., 2009; Zhang, 2004). Ancak nitratla birlikte bulunabilen ikincil kirleticilerin arıtımı ve denitrifikasyona etkileri ve biyolojik denitrifikasyon prosesinin nitrat giderimi için uygulanabilirliği konusu özellikle son zamanlarda araştırmacıların ilgisini çeken önemli bir konudur. Ülkemizde ise içme suyu ve yer altı suyu kaynaklarının kirlilik haritalarının oluşturulması, kirlenmiş içme sularının ekonomik ve etkili arıtımı üzerine çok az sayıda nitelikli çalışma bulunmaktadır.

#### 3.1. Nitrat Giderimi İçin Kullanılan Yöntemler

- Fiziko-kimyasal yöntemler; İyon değişimi, ters osmoz, elektrodializ ve membran filtrasyonu.

- Ototrofik ve hetetrofik bakterlerin kullanılmasıyla biyolojik denitrifikasyon.

Ters osmoz, iyon değiştirme, distilasyon ve elektrodializ içme suyunda nitrat arıtımı için kullanılan fiziko-kimyasal yöntemler arasında yer almaktadır (Rittmann ve McCarty, 2001; Moon ve ark., 2008). Bu yöntemlerin en önemli dezavantajları yüksek işletme ve bakım maliyetleri, düşük seçicilik özellikleri ve tuzlu atıksu üretimidir. Ayrıca, bu teknolojiler, hem pahalı hem de yerinde (in-situ) arıtım için uygun yöntemler değildir. Bu nedenle, ototrofik ya da heterotrofik bakteriyel denitrifikasyon alternatif arıtma yöntemi olarak düşünülebilir (Sierra-Alvarez ve ark., 2007; Rocca ve ark., 2007).

Biyolojik denitrifikasyonla nitratların giderimi sağlanırken diğer iyon konsantrasyonlarında belirgin bir değişiklik olmaz. Denitrifikasyonu gerçekleştirmek için değişik substratlar denenmiştir. Konvansiyonel olarak metanol, etanol veya asetat gibi sıvı karbon kaynakları su içerisine ilave edilmiştir. Metanolün en yüksek denitrifikasyon hızını sağlamasına karşın, kaynağın içme suyu olarak kullanılması durumunda dolaylı sağlık riskleri söz konusudur. Ayrıca şeker ve glukoz şurupları da karbon kaynağı olarak test edilmiştir. Son yıllarda PHB (polyhydroxybutyrate) de denitrifikasyon sürecinde substrat olarak kullanılmıştır. Yüzeysel sulardan gelen noktasal olmayan kirliliği azaltmak için denitrifikasyon duvarlarının kullanılması da uygulanabilir bir yaklaşımdır. Bu duvarlar yeraltı suyu akışına dikey olacak biçimde kanallar kazılarak inşa edilir ve böylece akifer materyali organik maddeyle (örneğin saman tozu) karışır. Burada ilave edilen organik materyal denitrifikasyonun gerçekleşmesinde karbon kaynağı olarak vazife yapar (Shrimali ve Singh, 2000).

### 3.1.1. Elektrodializ Yöntemi

Elektrokimyasal arıtım proseslerinin genel mekanizmasında koagülasyon, adsorbsiyon, absorpsiyon, çöktürme ve flotasyon prosesleri bulunur (Ihara I. ve ark., 2004). Son yıllarda elektrokimyasal arıtım prosesi çevreye uyumlu ve çok yönlü bir arıtım prosesi olmasından dolayı atıksu arıtımında oldukça dikkat çekmektedir. Elektrokimyasal proseslerin en önemli farklılıkları prosesin şekli ve yapısıdır

(Elektrot tipi, uygulanan akım, elektriksel gerilim ve prosesin tipi). Özellikle elektrot tipi sistemin elektrokoagülasyonu mu yoksa elektrooksidasyonu mu tetikleyeceğini belirleyen unsurların başında gelmektedir.

Elektrokimyasal arıtım yöntemleri basit ve verimli bir yöntem olarak birçok su ve atıksu arıtımında kullanılmaktadır. Elektrokimyasal arıtım yöntemleri içme suyu arıtımı, evsel atıksu, tekstil atıksuları, restaurant atıksuları, boyalı atıksular, mezbaha atıksuları, süt endüstrisi atık suları, sızıntı suları, kağıt endüstrisi atık suları, deterjan atık suları ve maden atık suları gibi bir çok alanda uygulanmaktadır. Elektrokimyasal arıtım yöntemleri, deflorinasyon, ağır metal giderimi, yağ giderimi, organik madde giderimi, askıda katı madde giderimi, renk giderimi, nitrat giderimi, fenol giderimi, arsenik giderimi, poliaromatik organik kirlilik, lignin ve organik kirliliğin gideriminde yaygın olarak kullanılabilir (Mollah ve Schennach, 2001; Chen, 2004).

### 3.1.2. Ters Osmoz

Ters Osmoz'un başlıca kullanım yerleri arasında, Buhar Kazanları Besi suyu hazırlanması, Kaplamacılık, Eczacılık, Gıda ve Meşrubat Sanayi, İçme suyu Üretimi, Tıp'da Hemodiyaliz Tedavisi Laboratuvarlar, son yıllarda atık suların geri kazanılmasında arsenik giderimin de gündeme gelmiştir (Yaşa, 2011).

Ters Osmoz'da, konsantrasyonu fazla olan sıvı tarafından bir basınç (osmotik basınçtan daha büyük) uygulanarak, sağlanacak ters akışla, yoğunluğu fazla olan sıvı içerisinde bulunan mineraller, tuzlar ve organik maddeler, membran bir tarafında bırakılarak diğer tarafa, yoğunluğu daha az, tuzlar ve minerallerden arındırılmış bir sıvı olarak geçirilir. Pratikte, basılan suyun, sadece belli bir yüzdesinin bu membrandan geçmesine müsaade edilir. İçinde mineraller, tuzlar ve organik maddelerin biriktiği yoğunluğu çok daha fazla olan konsantrasyon ise gidere verilir.

Ters Osmoz yöntemi ile su, tuzdan tamamen temizlenemiyor. Dolayısıyla bu arıtma yoluyla içme suyu üretilemiyor. Fakat ters osmoz sayesinde gerek tarım suyu, gerek şebeke suyu gibi kullanımlar için uygun kalitede su üretilebiliyor.

### 3.1.3. Adsorpsiyon

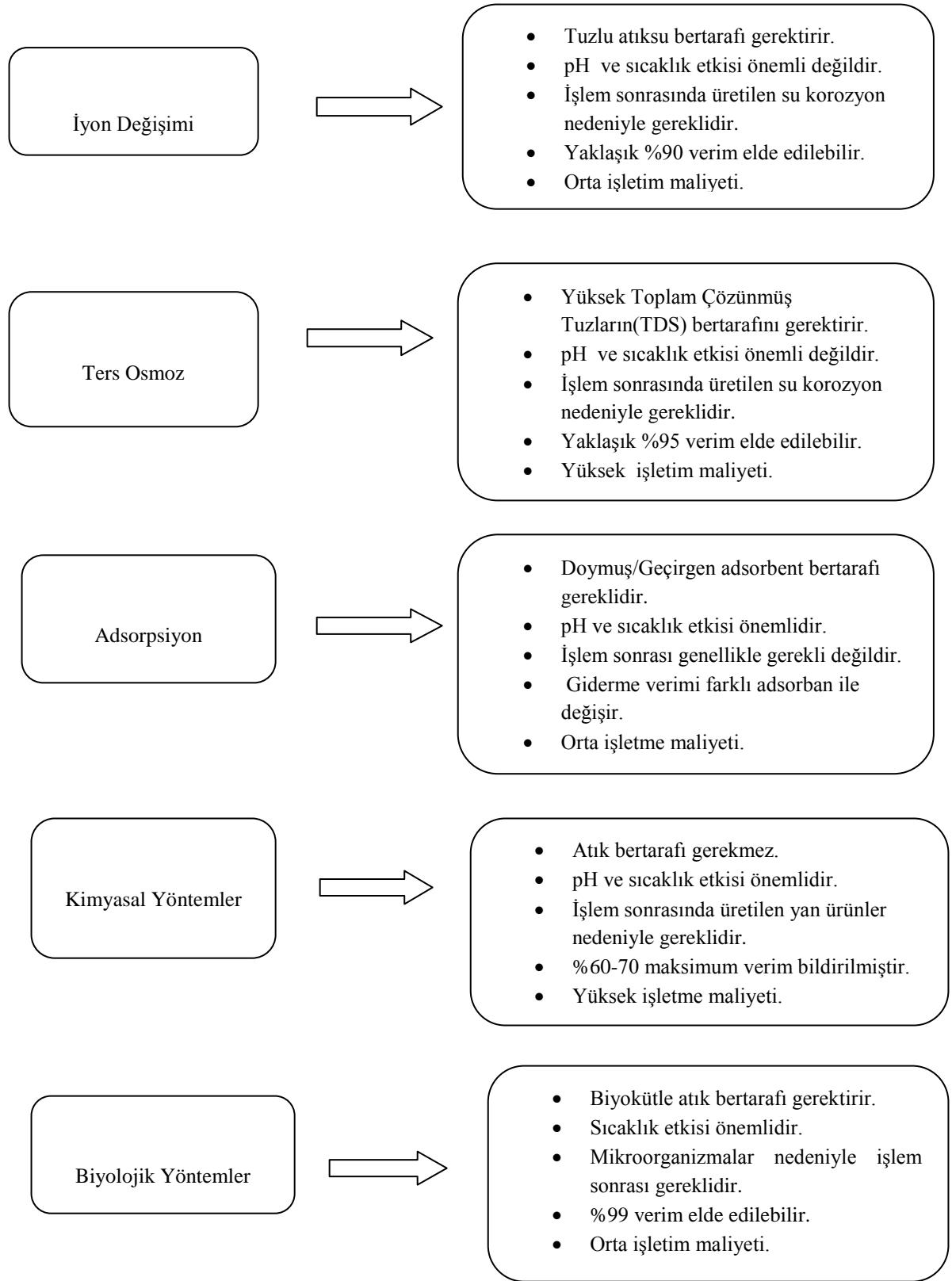
Adsorpsiyon bir maddenin diğer bir madde yüzeyinde veya iki faz arasındaki ara yüzeyde konsantrasyonun artması ya da diğer bir ifadeyle moleküllerin temas ettikleri yüzeydeki çekme kuvvetine bağlı olarak o yüzeyle birleşmesidir. Metallerin biyosorpsiyonu (biyolojik adsorpsiyonu) genelde adsorpsiyon, iyon değişirme, kompleksiyon ve mikro çökeltme olaylarına dayanmakta olup hızlı ve tersine döndürülebilir bir olaydır (Hussein H. ve ark., 2004).

Atık sulardan ve içme sularından metal iyonlarının giderilmesinde; kimyasal çöktürme, iyon değişimi, ters osmoz, aktif karbon adsorpsiyonu gibi ikincil arıtımlar da gerektiren klasik arıtma yöntemleri uygulanmaktadır (Liu H. ve ark., 2004; Vieira RHSF., 2000). Ancak bu geleneksel yöntemlerde özellikle düşük metal iyonu konsantrasyonlarında arıtma veriminin düşük olması, yatırım ve işletme maliyetlerinin yüksekliği ve yeni kirleticilerin oluşması gibi nedenlerden dolayı bu uygulamalar pratik ve ekonomik olmamaktadır. İnsanların teknolojik aktivitelerinden kaynaklanan toksik metal kontaminasyonlarının neden olduğu su kirliliğinin çözümü çok uzun bir süredir sorun oluşturmaktadır. Biyosorpsiyon bu çözümün bir parçası olabilmektedir (Vieira RHSF., 2000).

### 3.1.4. İyon Değişimi

İyon değişimi mekanizması, çeşitli iyon değiştirici maddelerle yapılabilmektedir. Bunlara örnek olarak toprak, doğal katılar, humus, selüloz, yün, protein, aktif karbon, lignin, kömür, metal oksitler, alg ve bakteri gibi canlı hücreler gösterilebilir. Bu tür maddelere genel olarak iyon değiştirici maddeler denir (Uslu, 1986).

İyon değişimi, katı parçacığın yüzeyindeki yükü fonksiyonel gruplara bağlı iyonların, bir çözeltili içindeki aynı yüklü iyonlarla yer değiştirmesidir. İyon değişimi yaygın olarak içme suyu ve atıksu arıtımında kullanılmaktadır. Özellikle sularda sertlik yaratan  $Ca^{++}$  ve  $Mg^{++}$  iyonlarının uzaklaştırılması, yeraltı sularından demir ve mangan giderilmesi için kullanılan bir işlemdir. Deiyonizasyon çeşitli endüstriyel atıkların arıtımında kullanılır. Katyonlar  $H^+$  veya  $Na^+$ , anyonlarda  $OH^-$  ile yer değiştirirler. Örneğin; gümüş, altın, uranyum gibi değerli maddelerin, yan ürün olarak eldesinde deiyonizasyon kullanılır. Bunun dışında nükleer reaktörlerden gelen radyoaktif maddelerin geri kazanılması, hastane ve laboratuvar atıklarının uzaklaştırılması içinde deiyonizasyon kullanılmaktadır. İlk iyon değiştiriciler doğal zeolitlerdir, sonra bunları organik ve inorganik sentetik maddeler ve reçineler izlemiştir. Son zamanlarda daha geniş kullanım alanı reçineler granüler formda veya tespih tanecikleri şeklinde diziliş gösterirler (Hearst ve Ifft , 1976).



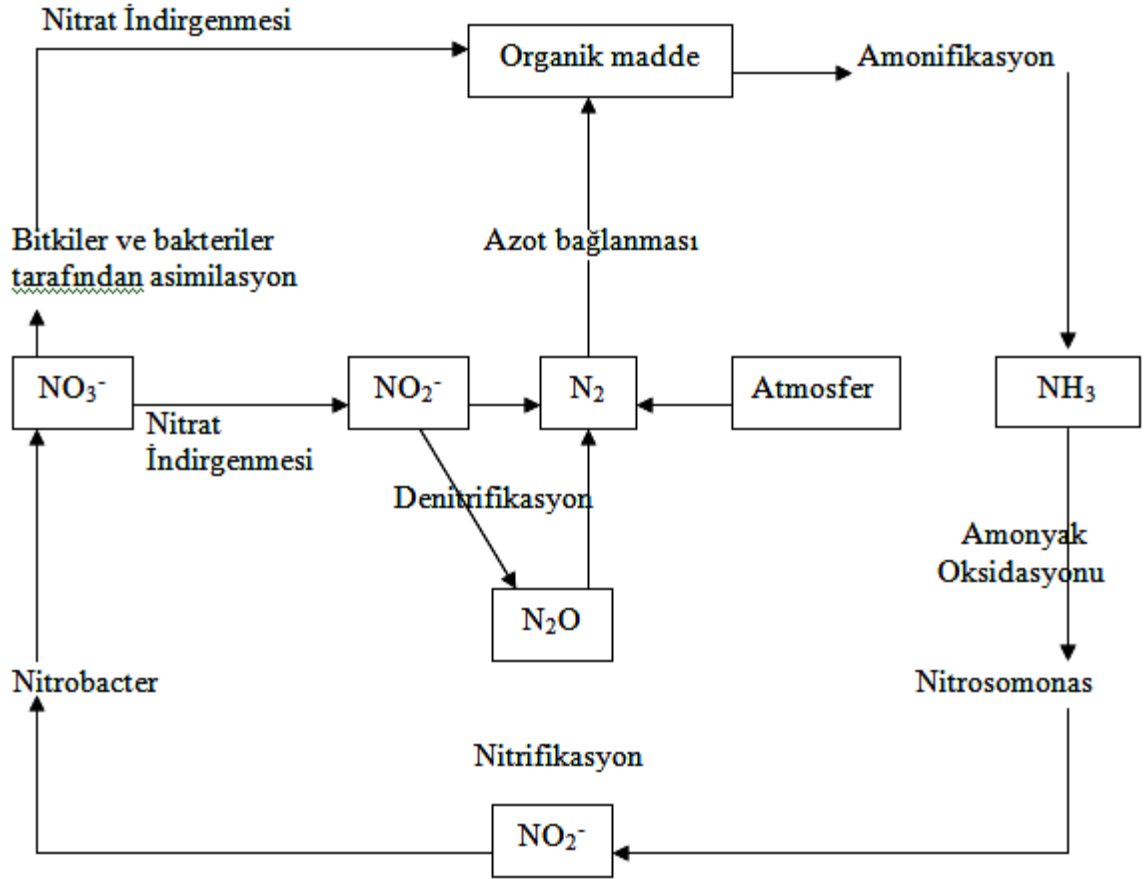
Şekil 1.2. Bazı nitrat giderim teknolojilerinin karşılaştırılması (Bhatnagar ve Sillanpaa, 2011).

### 3.2. Azot Döngüsü

Azot elementi, proteinlerin yapısının temel elementi olmasından dolayı oldukça önemli bir besin tuzudur. Klorofil, RNA, DNA, birçok ko-enzim ve bazı vitaminler azot içeren biyomoleküllerdir. Azot elementi ayrıca, fotosentez, solunum, protein sentezi, genlerin oluşumu ve büyüme gibi önemli hayatsal fonksiyonlar için gerekli bir elementtir. Sucul sistemlerde çeşitli formlarda bulunan azot elementinin en yaygın formları nitrat ( $\text{NO}_3$ ), nitrit ( $\text{NO}_2$ ), serbest amonyak ( $\text{NH}_3$ ), amonyum ( $\text{NH}_4^+$ ), serbest azot gazı ( $\text{N}_2$ ), amino asitler ve proteinler gibi organik formlardır. Basit kimyasal reaksiyonlar ile bir formdan diğerine dönüşüm gözlenebilmekle beraber, daha sıklıkla biyolojik aktivitenin sonucudurlar. Sucul çevrelerdeki azot döngüsü Şekil 3.2' de şematik olarak gösterilmektedir. (Lekang, 2007).

Azot döngüsü beş adımdan meydana gelmektedir;

1. Azot bağlanması (Azot fiksasyonu)
2. Asimilasyon (Hücre içine alınması)
3. Azot Mineralizasyonu (Amonifikasyon)
4. Nitrifikasyon
5. Denitrifikasyon



Şekil 3.2. Biyolojik Arıtma Proseslerinde Azotun Dönüşümü (Lekang, 2007)

### 3.2.1. Azot Bağlanması (Azot fiksasyonu)

Sadece birkaç çeşit bakteri ve *Siyanobakter* azot bağlayabilmekte ve azot gazını amonyuma dönüştürmektedir. Azot bağlayan bakteriler, simbiyotik ve simbiyotik olmayanlar olarak sınıflandırılırlar. Simbiyotik olmayanlar (nonsymbiotic) serbest yaşar. En önemli grup, gram negatif olan ve hem toprakta hem de suda azot bağlayan *Azotobacter* (*A. Agilis*, *A. Chroococcum*, *A. Vinlandi*) dir. Diğer önemli azot bağlayanlar ise; *Klebsiella*, *Clostridium* (anaerobik, spor oluşturan bakteri) ve *Siyanobakter*'dir. *Siyanobakter*, diğer serbest yaşayan (simbiyotik olmayan) organizmalara kıyasla 10 kat daha hızlı azot bağlamaktadır. *Simbiyotik* azot bağlayan bakteriler ise genellikle bitkiler ile beraber bulunmaktadır. Nitrogenase: Azot bağlamada kullanılan enzim. Bu enzim demir sülfür içerir. Oksijene karşı hassastır. Azot bağlanmasında,  $Mg^{+2}$  ve ATP formunda enerji (15-20 ATP/N<sub>2</sub>) gerekir. Bu enzimin üretim, nif genleri tarafından kontrol edilir. Bakteriler bu enzimi

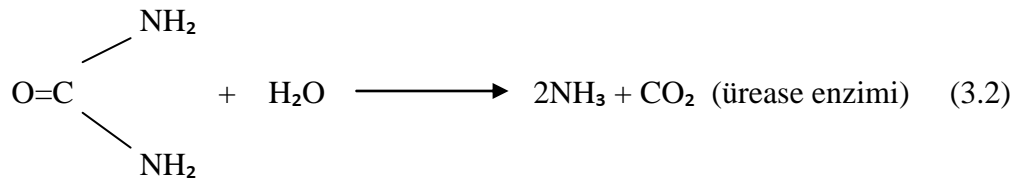
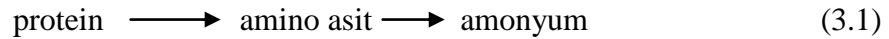
oksijenden korur. Örneğin, Azotobakter polisakarit üreterek oksijenin difuz etmesini azaltır (Bitton, 2005).

### 3.2.2. Azot asimilasyonu (Hücre içine alınması)

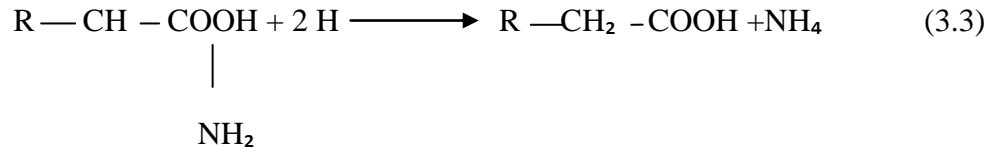
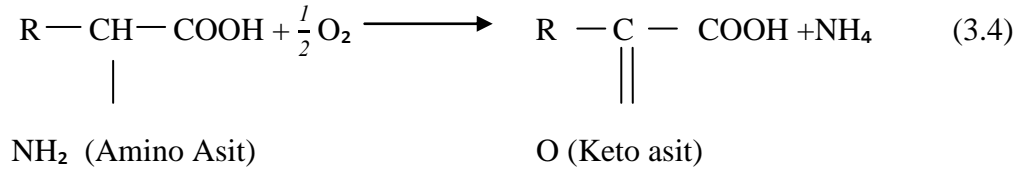
Heterotrofik ve ototrofik organizmalar  $\text{NH}_4^+$  ve  $\text{NO}_3^-$  olarak asimilasyon (hücre sentezi) için kullanır. Mikroorganizmalar her ne kadar  $\text{NO}_3^-$  asimilasyon için kullansa da, nitrata önce amonyuma dönüştürür ve daha sonra hücre sentezi (protein sentezi) için kullanır. Atık su arıtım tesislerinde hücre sentezi için azotun giderilmesi nedeniyle bir miktar azot giderimi mümkün olur. Bitki ve alg hücreleri azotu amonyum şeklinde tercih eder. Bu nedenle  $\text{NH}_4^+$  bazlı gübreler  $\text{NO}_3^-$  bazlı gübrelere tercih edilir (Bitton, 2005).

### 3.2.3. Azot Mineralizasyonu (Amonifikasyon)

Amonifikasyon, organik azotun inorganik azota (amonyum, amonyak) dönüşümüdür. Bu işlem birçok mikroorganizma tarafından gerçekleştirilir (bakteri, aktinomiset, mantar). Proteinler, aşağıdaki gibi amonyuma dönüştürülürler. Dönüşümden ürease enzimi sorumludur (Bitton, 2005). ;



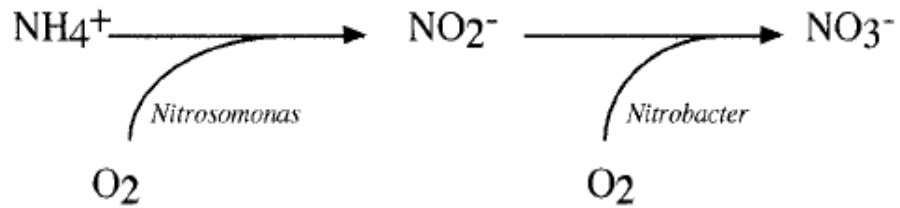
Proteinler hücre dışı proteolitik enzimler ile peptit ve amino asitlere dönüştürülür. Amino asitlerden deaminasyon adımıyla amonyum üretilir. Deaminasyon oksidatif ya da reductive olabilir (Bitton, 2005).

Redüktif deaminasyonOksidatif deaminasyon

$\text{NH}_4^+$  asidik ve nötral ortamlarda bulunur. Yüksek pH'larda ( $\text{pH} > 9$ ) ise amonyum, amonyağa dönüşür ve amonyak uçucu olup atmosfere karışır (Bitton, 2005).

**3.2.4. Nitrifikasyon**

Nitrifikasyon, amonyumun nitrata dönüştürülmesi işlemidir. İki basamakta gerçekleşir: amonyumun nitrite dönüşümü ve nitritin de nitrata dönüşümü (Şekil 3.3). Amonyumun nitrite dönüştürülmesinde *Nitrosomonas* türleri görev alır. Ayrıca, *Nitrosococcus* ve *Nitrosolobus* diğer amonyum oksitleyen türlerdir (Bitton 2005).



Şekil 3.3 Amonyum iyonunun nitrifikasyon basamakları (Gerardi, 2002).



Amonyum oksitleyen bakteriler (AOB), seçici büyüme ortamı kullanılarak EMS yöntemi ile ölçülebilir. Ayrıca, moleküler biyolojik yöntemlerde bu iş için kullanılabilir. İkinci yöntem daha iyi olup, bu yöntem AOB lerin, protobakter grubunun  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  alt grubuna ait olduğunu göstermiştir. Nitritin nitrate oksidasyonu ise nitrit oksitleyen bakteriler (NOB) tarafından gerçekleştirilir. En önemli bakteri ise  $\alpha$ -protobakteri grubuna ait ve zorunlu ototroftur. Fakat *Nitrobacter* asetat, format ve purivat varlığında heterotrof olarak büyüebilir. *Nitrobacter* nitriti aşağıdaki şekilde oksitler (Bitton 2005);



Diğer kemolitotrofik nitrit oksitleyen bakteriler *Nitrospina*, *Nitrospira* ve *Nitrococcus*'dur. Nitrobakter atıksu arıtma tesislerinde en çok çalışılan NOB olmasına rağmen, FISH çalışmaları *Nitrospira*'nın nitrit oksitleyen biyofilm ve aktif çamur tesislerinde en sık rastlanan tür olduğunu göstermiştir. Amonyumun, nitrit ve nitrate oksidasyonu enerji üreten bir reaksiyon olup, üretilen enerji sayesinde CO<sub>2</sub> alınarak hücre teşkili için kullanılır. Nitrifikasyondan sorumlu bakteriler, karbon ihtiyaçlarını inorganik karbondan karşılar. Bu amaçla karbondioksit, bikarbonat ve karbonat kullanılır.

Nitrifikasyon işlemi yeterli oksijen ve bikarbonat olması durumunda gerçekleşir. Nitrifikasyon sırasında asit üretilmekte olup, oluşan asidin nötralizasyonu gerekmektedir. Nitrifikasyon için gereken oksijen (amonyumun, nitrate oksidasyonu), 4.6 mg O<sub>2</sub>/mg amonyak'tır. Nitrobakter için optimum pH 7.2-7.8 arasındadır (Bitton 2005).

Nitrifikasyonun etkili olduğu koşullar;

- Amonyak konsantrasyonu
- pH- Alkalinite İlişkisi ve Etkisi

- Oksijen ihtiyacı
- F/M oranı
- İnhibitör maddeler
- Sıcaklık (Samsunlu, 2006)

Yazarlar Nitrifikasyon için optimum pH' nın 7.0 ve 8.0 arasında değiştiğini rapor etmişlerdir. *Nitrosomonas* için optimum pH 7.9' den 8.2'e değişirken *Nitrobacter* için 7.2' den 7.6' ya kadar değişir (Villaverde ve ark.,1997).

### 3.2.5. Denitrifikasyon

Azotun, alıcı ortamlarda oksijeni tüketmesi nedeniyle deşarjdan önce giderilmesi gerekir. Nitrifikasyon işleminde azot sadece form değiştirip, nitrata dönüşmektedir. (Bitton, 2005). Denitrifikasyon Şekil 3.4'te görüldüğü üzere, anoksik koşullar altında nitratin ( $\text{NO}_3^-$ ), nitrite ( $\text{NO}_2^-$ ), nitritin nitrik okside ( $\text{NO}$ ) ve nitroz okside ( $\text{N}_2\text{O}$ ) ve son olarak da azot gazına ( $\text{N}_2$ ) indirgenmesi olayıdır. Denitrifikasyon bir solunum olayı olduğundan, enerji kaynağı olarak oksitlenebilir bir substrata ya da elektron vericiye ihtiyaç duyar (Tiedje, 1988).

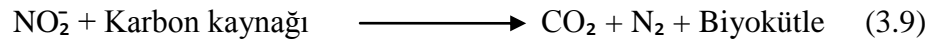
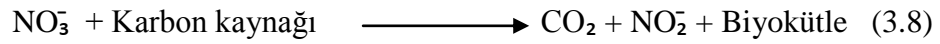


Şekil 3.4. Denitrifikasyon basamakları (Kayıkçioğlu ve Okur, 2012)

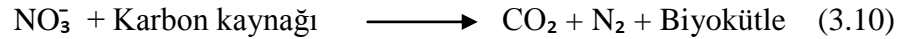
Burada, nitrat elektron alıcısıdır. Bazı aerobik ototrofik ve heterotrofik organizmalar, oksijensiz ortamda nitrati elektron alıcı olarak kullanıp denitrifikasyon işlemini gerçekleştirirler. Denitrifikasyon hem heterotrofik hem de ototrofik bakteriler arasında yaygın olup, bazıları hem aerobik hem de anoksik şartlarda çalışabilmektedir (Bitton, 2005).

Denitrifikasyon bakterileri nitrati azot gazına çevirerek büyümeleri için gerekli enerjiyi elde ederler. Ancak hücre sentezi için bir karbon kaynağı gerekir. Heterotrofik denitrifikasyonda karbon kaynağı olarak metanol, etanol, glikoz, asetik asit ve formik asit gibi organik maddeler kullanılmaktadır (Metcalf ve Eddy, 1991).

Denitrifikasyon iki kademedeyi gerçekleştirmektedir. Denklem 3.8'de birinci kademedeyi nitrat ( $\text{NO}_3^-$ ), nitrite ( $\text{NO}_2^-$ ); denklem 3.9'da ikinci kademedeyi nitrit ( $\text{NO}_2^-$ ) azot gazına ( $\text{N}_2$ ) indirgenmektedir (İleri, 2000).



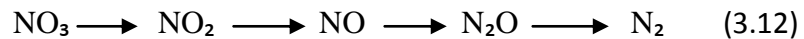
Toplam reaksiyon;



Denklem 3.10'daki gibi denitrifikasyona dissimilatif denitrifikasyon denilmektedir. Denklem 3.11'de assimilatif denitrifikasyon ile nitrat amonyuma, amonyum ise hücre proteinine dönüştürülebilir (İleri, 2000).



Denitrifikasyon, aşağıdaki aşamalarla gerçekleşmektedir (Bitton, 2005).



İçme sularında biyolojik arıtım proseslerinin kullanılması Avrupa'da birçok ülkede yaygın iken özellikle kuzey Amerika'da son yıllarda artmaya

başlamıştır (Ritmann ve McCarty, 2001). İçme suyunda denitrifikasyonda önemli noktalar aşağıda sunulmuştur;

- 1- Nitratı indirgeyebilmek ve çözülmüş oksijeni giderebilmek için dışarıdan elektron kaynağı eklenmesi gerekmektedir.
- 2- Denitrifikasyon prosesinde atmosfer ile temas engellenerek, çözülmüş oksijen konsantrasyonu 0,2 mg/l'nin altında tutulur.
- 3- İçme suyu arıtımında genellikle biyofilm prosesler kullanılmakta olup, sabit yatak veya akışkan yataklı reaktörler bu amaç için kullanılır.

İçme suyunda denitrifikasyon prosesini üçüncül atık su arıtım prosesinden ayıran özellik ise; içme sularında nitrat için maksimum sınır değerin 10 mg/L  $\text{NO}_3^-$ -N olması dolayısıyla, tüm nitratın giderilmesinin gerekmemesidir. İkinci bir önemli özellik ise; çıkış suyunda elektron verici madde konsantrasyonu, atıksu arıtımına göre çok daha önemli olup çıkışta elektron vericinin kalmaması istenir. Dolayısıyla, genellikle içme suyu arıtımında elektron verici düşük konsantrasyonlarda eklenir. Fakat bu durum denitrifikasyon kinetiğini olumsuz yönde etkilemektedir (Ritmann ve McCarty, 2001).

Azotun deşarjı, alıcı ortamdaki oksijenin tüketimine ve ötrofikasyona (alg patlamasına) neden olmaktadır. Bu durum, balık ve diğer su canlılarının yaşamını olumsuz etkilemektedir. Alıcı ortamlarda sınırlı besinlerden olan azot ve fosfor, giderilerek ötrofikasyon engellenebilir (Bitton, 2005).

Denitrifikasyonu etkileyen koşullar ise;

- Anoksik şartlar
- Nitrat konsantrasyonu
- Organik madde varlığı
- Toksik kimyasallar

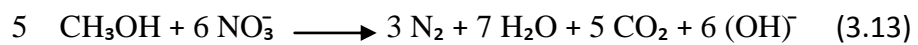
- İz elementlerin etkisi
- Sıcaklık
- pH şeklinde sıralanabilir (Bitton, 2005; Metcalf ve Eddy, 1991; Samsunlu, 2006).

### 3.2.5.1. Denitrifikasyonu Etkileyen Şartlar

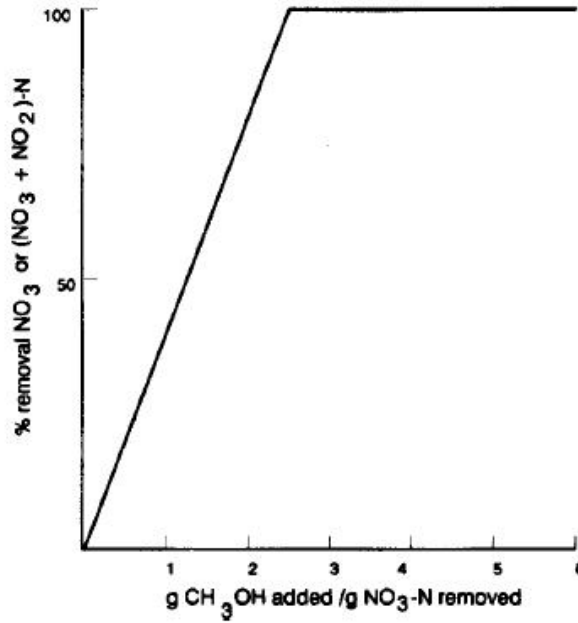
**Nitrat konsantrasyonu:** Denitrifikasyonda nitrat elektron alıcı olarak kullanıldığından, konsantrasyon arttıkça denitrifikasyon hızı artacaktır.

**Anoksik şartlar:** Oksijen var ise, bakteriler elektron alıcı olarak oksijeni tercih eder. Çünkü daha fazla enerji üretebilirler. Örneğin aerobik glikoz oksidasyonunda 686 kcal/mol glikoz enerji üretilirken, anoksik şartlarda bu değer 570 kcal/mol glikozdur. Bu nedenle, denitrifikasyon sırasında oksijen mevcudiyeti verimi düşürecektir. Fakat yüksek oksijen konsantrasyonlarına sahip aktif çamur ünitelerinde bile denitrifikasyon gözlenebilir. Bunun nedeni ise, biyo-yumaklar içerisinde, derin noktalarda oksijen konsantrasyonu düşük olup bu noktalarda nitrat elektron alıcı olarak kullanılır.

**Organik madde varlığı:** Denitrifikasyon prosesinde heterotrofik bakteriler, organik maddeyi elektron verici olarak kullandığından organik madde gereklidir. Elektron kaynağı olarak birçok madde metanol, sitrik asit, asetat kullanılabilir. Ayrıca, endüstriyel ve evsel nitelikli atık sular bünyesinde bulunan organikler de bu amaçla kullanılabilir. Çoğunlukla tercih edilen substrat metanol olup (denklem 3.13), birçok arıtma tesisinin denitrifikasyon basamağında metanol bu amaç için kullanılır. Ayrıca, organik madde kaynağı olarak biyogaz içindeki metan da kullanılabilir. Metanotrofik bakteriler, metanı metanole oksitlemektedir. Metanol ise denitrifikasyon bakterileri için karbon kaynağı olarak kullanılır (Bitton, 2005).



Denklem 3.13'e göre, bir mol nitratın giderilmesi için 5/6 mol metanole ihtiyaç olmaktadır. Fakat metanolün bir kısmı bakteri büyümesinde kullanılacağı için denklemde gösterilenden daha fazla metanol gerekmektedir. Yapılan çalışmalarla optimum metanol/nitrat oranının 2,5 olduğu belirlenmiştir (Şekil 3.5) (Bitton, 2005).



**Figure 3.3** Percent removal of nitrate as a function of methanol/nitrate ratio. Adapted from Christensen and Harremoës (1977).

Şekil 3.5. Nitrat giderimine metanol/nitrat oranının etkisi (Bitton, 2005)

**İz elementlerin etkisi:** Bazı iz elementler denitrifikasyon bakterileri için gereklidir. Molibden nitrat redüktaz enziminin sentezi için gereklidir.

**Toksik kimyasallar:** Denitrifikasyon bakterileri toksik kimyasallara karşı çok hassastır. (Bitton, 2005).

**Sıcaklık:** Denitrifikasyon prosesine sıcaklığın etkisi olabildiğince büyüktür ve belli bir sıcaklığa kadar sıcaklıktaki artış denitrifikasyon hızını olumlu yönde etkilemektedir (Metcalf ve Eddy, 1991; Samsunlu, 2006).

**pH:** Yapılan çalışmalar denitrifikasyon için optimum pH aralığının 6,5-7,5 değerleri arasında olduğunu göstermektedir (Metcalf ve Eddy, 1991; Samsunlu, 2006).

### 3.3. Azotun Biyolojik Nitrifikasyon-Denitrifikasyon ile Giderimi

Biyolojik nitrifikasyon-denitrifikasyon prosesi, aşağıdaki sebepler dolayısıyla azot gideriminde kullanılan en yaygın metodlardandır.

- Arıtma verimi yüksektir.
- Proses kararlılığı ve güvenilirliği fazladır.
- Proses kontrolü diğer sistemlere kıyasla kolaydır.
- Az alan gereklidir.
- Maliyeti çok yüksek değildir.

Heterotrofik ve ototrofik denitrifikasyonun içme suyunda kullanımı ele alınmış olup, her bir proses için avantaj ve dezavantajlar tartışılmıştır.

### 3.4. Heterotrofik Denitrifikasyon

Heterotrofik denitrifikasyonda etanol veya metanol gibi organik maddeler karbon ve elektron kaynağı olarak kullanılır. Fakat nitrat ve organik maddenin tamamen giderilebilmesi için gerekli organik madde miktarını belirlemek son derece zordur. Gerekli organik madde miktarı nitrat konsantrasyonuna ve bakteri dönüşüm katsayısına (yield coefficient) bağlı olup, ortam şartlarıyla ve reaktör işletim parametreleriyle değişmektedir. Organik madde stokiyometrik olarak gerekli değerden daha az eklenirse, çıkış suyunda nitrit birikimi gözlenebilir. Organik maddenin fazla eklenmesi durumunda ise, çıkış suyunda organik madde gözlenmekte olup dezenfeksiyondan önce giderilmesi gereklidir (Liu ve ark., 2009).

Çıkışta organik madde kalmaması için organik madde sınırlı verilmektedir. Yukarıda açıklandığı üzere, bu durum denitrifikasyon kinetiğini düşürdüğü gibi, nitrit konsantrasyonunun artmasına neden olabilir. Avrupa Birliği'ne göre nitrit

konsantrasyonu için maksimum sınır değeri 0,1 mg/L  $\text{NO}_2^-$ -N olup, bu değeri maksimum nitrat konsantrasyonundan 100 kat daha düşüktür. ABD’de ise, nitrit için maksimum sınır değeri daha yüksek olup 1 mg/L  $\text{NO}_2^-$ -N’dir.

Dolayısıyla, çıkışta organik madde konsantrasyonunu düşük tutmak için organik maddenin sınırlı olarak verildiği heterotrofik denitrifikasyon proseslerinde genellikle çıkış nitrit konsantrasyonu sınır değerinin üzerinde kalmaktadır. Bu nedenle, ototrofik denitrifikasyon daha avantajlı olabilmektedir (Rittmann ve McCarty, 2001; Liu ve ark., 2009).

### 3.5. Ototrofik Denitrifikasyon

Heterotrofik denitrifikasyon, yeterli miktarda organik karbon sağlanabilirse oldukça etkili bir yöntemdir. Bununla birlikte yer altı sularında organik karbon miktarı yetersizdir. Bu da dışarıdan karbon kaynağı eklenmediği sürece heterotrofik denitrifikasyonun kullanımını sınırlar.

Heterotrofik denitrifikasyonda harici organik madde ilavesine (metanol gibi pahalı kimyasallar) ihtiyaç duyulması, ototrofik denitrifikasyonun hedeflendiği çalışmaların artmasına neden olmuştur. Ototrofik denitrifikasyon, heterotrofik denitrifikasyona kıyasla şu avantajlara sahiptir:

- Heterotrofik denitrifikasyon prosesinde çıkış suyunda kalan organik madde, içme suyu arıtımının son basamağı olan dezenfeksiyon prosesinde klorla reaksiyona girerek kanserojen klorlu organik bileşiklerin oluşumuna neden olabilmektedir. Elektron kaynağı olarak inorganik madde kullanımı, kalıcı organiklerden kaynaklanan sorunları ortadan kaldırmaktadır.
- Ototrofik denitrifikasyonda organik madde ilavesi gerekmez. Dolayısıyla, heterotrofik denitrifikasyon sonrası içme suyunun klorla dezenfeksiyonunda gözlenen kanserojen klorlu organik maddelerin oluşumu ve bu maddelerin

arıtımı için ihtiyaç duyulan maliyet ototrofik denitrifikasyon prosesi için söz konusu değildir (Sierra-Alvarez ve ark., 2007).

- Ototrofik bakteriler düşük büyüme hızı ve düşük dönüşüm katsayısı (yield coefficient) sebebiyle çok daha az bakteri oluşumuna neden olmakta, dolayısıyla, çıkış suyunun bakteriyolojik olarak kirlenmesi gibi riskler azaltılmakta ve arıtım maliyeti düşmektedir.
- Bu nedenle, ototrofik denitrifikasyon içme suyu arıtımında heterotrofik denitrifikasyona kıyasla çok daha avantajlıdır (Sierra-Alvarez ve ark., 2007).

İçme suyu arıtımı amacıyla kullanılan ototrofik denitrifikasyon prosesleri kullanılan elektron kaynağına göre ikiye ayrılabilir:

- 1) Hidrojen gazının elektron verici olarak kullanıldığı ototrofik denitrifikasyon,
- 2) Elementel kükürtün elektron verici olarak kullanıldığı ototrofik denitrifikasyon.

### **3.5.1. Hidrojen Gazının Elektron Kaynağı Olarak Kullanıldığı Ototrofik Denitrifikasyon**

Hidrojenin elektron verici olarak kullanıldığı denitrifikasyon çalışmaları genellikle sabit-yataklı (fixed-bed) veya akışkan yataklı reaktörlerde çalışılmıştır. Yapılan çalışmalarda, genellikle hidrojen gazı sisteme doğrudan basınç ile kabarcıklı şekilde verilmektedir. Fakat bu sistemlerde, ihtiyaçtan daha fazla elektron verici (hidrojen) verilmekte olduğundan, yanıcı bir atmosfer oluşturabilmektedir. Bu nedenle; son zamanlarda, kabarcık oluşturmadan suya hidrojen gazını verebilen membran biyofilm reaktörler kullanılmaya başlanmıştır. Bu sistemlerde; gaz, bir membran ile sisteme verilir. Membran bir difüzör gibi davranarak kabarcık oluşturmadan hidrojeni sisteme verir. Bakteriler membran yüzeyinde gelişerek sisteme gelen gazı kullanır ve yanıcı bir atmosfer oluşumu engellenir. Ayrıca, elektron verici ihtiyaç miktarına göre verildiğinden bu sistemler daha ekonomik olabilmektedir (Rittmann ve McCarty, 2001). Hidrojen gazının kullanıldığı bir

çalışmada biyofilmi kontrol etmek amacıyla azot gazının geçirilmesi yoluyla yüksek spesifik denitrifikasyon verimleri (ortalama 1.41 gN/m<sup>2</sup> gün) elde edilmiştir (Hwang ve ark., 2009).

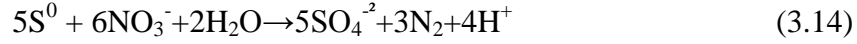
Hidrojen kullanarak ototrofik denitrifikasyon, oldukça hızlı, temiz ve etkili bir yoldur. Özellikle, organik madde eklenmediğinden ve ikincil bir kirletici oluşturmadığı için içme suyundan nitrat giderimi için ideal bir seçenektir. Fakat hidrojen gazının sudaki düşük çözünürlüğü prosesin önemli bir dezavantajıdır. Hidrojenin sudaki çözünürlüğü çok düşük olduğundan, sisteme ihtiyacından daha fazla hidrojen verilmektedir. Bu durum, yanıcı bir atmosfer ve tehlikeli durumlar oluşturabilmektedir.

Bu olumsuzluğu ortadan kaldırmak amacıyla, hidrojenin membran içerisinden difüzyonla verildiği membran biyofilm reaktörler geliştirilmiş olsa da, bu sistemler pahalı, işletimi zor ve henüz deneme aşamasındadır. Bu nedenle, alternatif proseslerin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır.

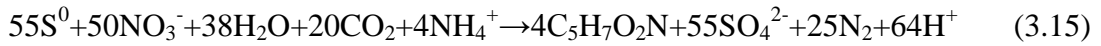
### 3.5.2. Kükürt Oksitleyen Bakterilerle Denitrifikasyon

Kükürt; ucuz olması ve kolay bulunabilmesi nedeniyle nitrat içeren suların denitrifikasyonu için oldukça iyi bir alternatiftir. Ayrıca, elementel kükürtün toksik olmaması, suda çözünmemesi, normal şartlarda stabil olması ve bazı endüstrilerde yan ürün olarak oluşabilmesi, kolay taşınabilmesi, yanıcı ve patlayıcı olmaması nedeniyle hidrojenin elektron kaynağı olarak kullanıldığı ototrofik denitrifikasyon prosesine kıyasla daha avantajlıdır. Hidrojen kullanarak ototrofik denitrifikasyon sadece ex-situ (dışarıda) arıtım proseslerinde kullanılabilirken, elementel kükürtün elektron verici olarak kullanıldığı ototrofik denitrifikasyon prosesi reaktif biyobariyerlerde in-situ ve sabit yataklı veya akışkan yataklı reaktörlerde ex-situ olarak kullanılabilir. Dolayısıyla, elementel kükürtün elektron verici olarak kullanıldığı ototrofik denitrifikasyon prosesi, yer altı sularından nitrat giderimi için daha iyi bir alternatiftir.

Denitrifikasyon yapan mikroorganizmalar içinde, sadece birkaç çeşit ototrofik bakteri kükürt oksitleyerek denitrifikasyon yapabilmektedir. Bu mikroorganizmalardan en çok bilineni *Thiobacillus denitrificans* olup, kükürt-bazlı denitrifikasyon aşağıdaki reaksiyonla özetlenebilir:



Yukarıdaki denklem bakteri büyümesini ihmal etmekte olup, bakteri büyümesinin de göz önüne alındığı reaksiyon aşağıdaki şekilde özetlenebilir (Soares, 2002):

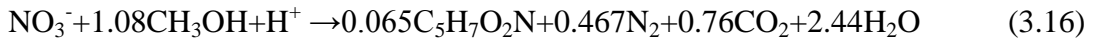


### 3.5.3. Kükürt Bazlı Ototrofik Denitrifikasyon ve Heterotrofik Denitrifikasyon Proseslerinin Birleştirilmesi (Miksotrofik Denitrifikasyon)

Ototrofik denitrifikasyon sonucu asit üretilirken, heterotrofik denitrifikasyon sonucunda alkalinite üretilmektedir. Ayrıca, heterotrofik denitrifikasyon prosesi oldukça hızlı ve ototrofik denitrifikasyon prosesindeki gibi sülfat üretimi söz konusu değildir. Fakat heterotrofik denitrifikasyonun en önemli dezavantajı, organik madde ilavesi gerektirmesi ve hem nitratin hem de eklenen organik maddenin tam olarak giderilmesi için C/N değerinin tam olarak ayarlanamamasıdır. Bu nedenle, hem ototrofik hem de heterotrofik denitrifikasyon proseslerinin avantajlarını birleştirmek oldukça etkileyici görünmektedir. Heterotrofik denitrifikasyon ile üretilen alkalinite ototrofik kısım için kullanılabilir. Ayrıca, nitratin heterotrofik yolla giderileceği miktar C/N oranıyla ayarlanmak suretiyle çıkış sülfat konsantrasyonu da sınır değerlerin altında tutulabilir. Ototrofik ve heterotrofik denitrifikasyon proseslerinin birleştirildiği proses üzerine yapılan çalışmalar oldukça sınırlıdır. Bu bağlamda, Oh ve ark. (2001) kükürt kullanılan ototrofik denitrifikasyonda organik madde (metanol ve sızıntı suyu) etkisini araştırmak amacıyla ototrofik, heterotrofik ve miksotrofik koşullarda, yaklaşık 1 yıl çalışma yapmışlardır. Proseste hidrolik bekleme süresinin düşürülmesi ile birlikte

sülfat oluşumunun azaldığı gözlenmiştir. Metanol dozunun teorik seviyenin altında olduğu koşullarda dahi denitrifikasyon %80-90 oranında gerçekleşmiş ve çıkışta çözülmüş organik karbona (ÇOK) rastlanmamıştır. Organik madde ilavesi ile ototrofik+heterotrofik (miksotrofik) denitrifikasyon aynı anda gözlenmiş olup heterotrofik denitrifikasyonda üretilen alkalinite ototrofik denitrifikasyon sırasında üretilen asiditeyi nötralize etmiştir. Ayrıca organik madde ilavesi ile miksotrofik şartlarda ototrofik şartlara kıyasla sülfat üretimi azalmış fakat çıkış suyunda ilave arıtım gerektirebilen çözülmüş organik madde konsantrasyonu artmıştır.

Başka bir çalışmada ise; Liu ve ark. (2009) hem heterotrofik hem de ototrofik denitrifikasyon proseslerinin avantajlarından yararlanmak amacıyla, iki kademeli denitrifikasyon prosesi kurmuştur. Bu sistemde ilk proses heterotrofik olup, nitratın bir kısmı bu aşamada giderilerek aşağıdaki reaksiyon (denklem 3.16) uyarınca asit tüketilerek alkalinite üretilmektedir.



Denklem 3.16'ya göre, stokiometrik C:N (mg CH<sub>3</sub>OH: NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N) oranı 2,47'dir. Fakat suda oksijen mevcudiyetinden dolayı gerekli oran 2,47'den daha büyük olmaktadır. Yapılan çalışmada (Liu ve ark., 2009), organik madde stokiometrik oranda veya daha fazla ilave edildiğinde, çıkışta organik maddenin kaldığı bulunmuştur. Stokiometrik orandan daha az (C:N=2,0) organik madde ilave edildiğinde ise, çıkışta metanol kalmamakta fakat denitrifikasyon verimi %80'e düşmüştür. C:N oranının düşmesiyle, çıkışta nitritin belirdiği gözlenmiştir. Çıkışta organik maddenin kalmaması için heterotrofik denitrifikasyon basamağı C:N oranı stokiometrik oranın altında işletilmiştir. Bu durumda, çıkış suyunda kalan düşük konsantrasyonda nitrat ve nitrit, kükürt oksitleyen ototrofik denitrifikasyon kolonda giderilmiştir. Her iki prosesin birleştirilmesiyle, hem organik madde hem de nitrat tamamen giderilmiş ve ototrofik denitrifikasyon için alkalinite ilavesi gerekmemiştir. Ayrıca, nitratın önemli bir kısmı heterotrofik proste giderildiği için, ototrofik denitrifikasyon sonucu oluşan sülfat azalmış ve sülfat konsantrasyonu standart değerlerin altında kalmıştır.

Şahinkaya ve ark. (2013) yaptıkları çalışmada kükürt bazlı ototrofik denitrifikasyon prosesi ile nitrat giderimini farklı kükürt/CaCO<sub>3</sub> oranlarına sahip kolon reaktörlerde incelemiştir. Bu incelemeyi safhalara ayırarak ilk safhada, reaktörler sabit nitrat konsantrasyonlarında farklı HRT lerde işletilmiş olup, farklı nitrat yüklemelerindeki hızları kıyaslanmıştır. İkinci safhada ise; HRT değeri sabit tutularak giriş nitrat konsantrasyonu arttırılmış ve farklı nitrat yüklemelerinde kükürt/CaCO<sub>3</sub> oranının denitrifikasyon performansına etkisi araştırılmıştır. Böylece en uygun kükürt/CaCO<sub>3</sub> oranının belirlenmesi sağlanmıştır.

Reaktör çıkışında haftada üç kez NO<sub>3</sub>-N, NO<sub>2</sub>-N, sülfat, sülfür, pH, alkalinite ve sertlik ölçümleri yapılmıştır. Besin çözeltisinden ise her hazırlanışta NO<sub>3</sub>-N, NO<sub>2</sub>-N, sülfat, çözülmüş organik karbon (ÇOK), pH, alkalinite ve sertlik analizi için numune alınmıştır. Sıvı yer değiştirme yöntemiyle ölçülen gaz miktarı, teorik olarak üretilen gaz miktarı ile kıyaslanmıştır (Moon ve ark., 2008).

Kılıç ve ark. (2013) yaptıkları çalışmada cam malzemeden yapılmış kolon reaktör kullanmıştır. Reaktör yukarı akışlı olarak işletilmiş olup, boş yatak hacmi (empty bed volume) yaklaşık 500 mL, çapı ise yaklaşık 5,5 cm olacak şekilde tasarlanmıştır. Kolon dolgu malzemesi olarak elementel kükürt kullanılmıştır. Sistem sürekli akışlı olarak işletilip, çalışmalar oda sıcaklığında yürütülmüştür. Anoksik şartların sağlanması amacıyla giriş suyundan azot gazı geçirilmiş ve besin sürekli olarak anoksik koşullarda ve sabit sıcaklıkta dolapta tutulmuştur. Musluk suyuna çalışma koşullarına göre farklı miktarlarda 25 mg/L NO<sub>3</sub>-N ve mikrobiyal aktiviteyi desteklemek için, verilen nitrat azotu miktarının 1/5'i oranında PO<sub>4</sub>-P eklenmiştir. Nitrat konsantrasyonu 25 mg/L NO<sub>3</sub>-N, Hidrolik Bekleme Süresi (HRT) 12 saat olarak sabit tutulmuş ve endosülfan konsantrasyonu değiştirilerek, denitrifikasyona etkisi gözlenmeye çalışılmıştır.

Aslan ve Türkman (2003) biyolojik denitrifikasyon mikroorganizmaları, laboratuarda mevcut denitrifikasyon deney düzeneğinden alınarak geliştirilmiştir. Kesikli deneysel çalışmada 3 günde %90'ın üzerinde nitrat giderim verimi elde

edilmiştir. Çalışmada optimum C/N oranı, pH ve sıcaklığın nitrat giderme verimine olan etkisi belirlenmiştir. Başlangıç pH'ı NaOH çözeltisi ile 7.5'e ayarlanmıştır. Sıcaklık etkisinin belirlenmesi için 5-37.5°C aralığında çalışılmıştır. Başlangıç nitrat konsantrasyonu 100 mg/l olmak üzere C/N oranı 0.3-3.0, pH'ın mikroorganizma aktivitesine etkisinin belirlenmesi için pH 3.5-11 aralığında çalışılmıştır.

### 3.6. İçme Suyu Havza Alanları ile İlgili Yasal Düzenlemeler

Gelişmiş ülkelerdeki içme suları ile ilgili düzenlemeler havza bazında değerlendirilmekte, kırsal ve kentsel yerleşim yeri ayrımı yapılmaksızın ihtiyaca göre tahsis ve dağıtımı planlanmakta ve kullanıma sunulmaktadır (Anonim, 2000). Örneğin AB ülkelerinde, tarımsal faaliyetlerden dolayı oluşabilecek nitrat kirlenmelerini azaltmak ya da önlemek amacıyla 1991 yılında çıkartılmış olan 91/676/EEC Sayılı Nitrat Direktifi bulunmaktadır. Ayrıca, 2006 yılında AB ülkelerinde yeraltı sularının tarımsal faaliyetlerden kaynaklanabilecek kirlenmeleri önlemek için çıkarılan 2006/118/EC Sayılı Avrupa Parlamentosu'nun "Yeraltı Sularının Kirlenmeye ve Bozulmaya Karşı Korunması Direktifi" vardır. Bu Direktifte yeraltı sularının tarımsal kaynaklı nitrat ile kirlenme düzeyi 50 mg/L ile sınırlanmış, bu düzeyin üstündeki değerlerde kirlenme olacağı belirtilmiştir.

Türkiye'de de bu alanda gerekli yasal düzenlemeler yapılmaya devam edilmektedir. Bu konuda 2004 yılında "Tarımsal Kaynaklı Nitrat Kirliliğine Karşı Suların Korunması Yönetmeliği" çıkartılmıştır. Bu Yönetmelikte, içme suyu amacıyla kullanılan ya da kullanılabilir kalitede olan tüm yüzey suları ve yeraltı sularının içinde 50 mg/L'den fazla nitrat bulunuyorsa, bu suların kirli olduğu ve mutlaka önlem alınması gerektiği belirtilmektedir. Bu bağlamda, kirlenmeye karşı genel bir korunma düzeyi sağlamak amacıyla 08.09.2004 tarih ve 25577 sayılı Resmi Gazetede "İyi Tarım Uygulamalarına İlişkin 2 Yönetmelik" yayınlanmıştır. Bu Yönetmelik direk su havzalarında yapılan tarımsal faaliyetlerden kaynaklanabilecek kirliliği önlemeye yönelik olarak çıkartılmamıştır. Bu Yönetmelik'in amacı; çevre, insan ve hayvan sağlığına zarar vermeyen bir tarımsal üretimin yapılması, doğal kaynakların korunması, tarımda izlenebilirlik ve sürdürülebilirlik ile gıda

güvenliğinin sağlanmasıdır (RG, 2004c). Ancak, uygulamadaki durumun ortaya konulması açısından gerekli çalışmaların daha etkin yapılması gerekmektedir. Bu nedenle, çalışmada içme suyu havzalarında tarımsal faaliyetlerin etkilerinin araştırılması amaçlandığı için konu itibari ile önemli olup bu konudaki çalışmalara katkı sağlayabilecektir. Ayrıca, 2004 yılında çıkartılmış olan “Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği”nde; su kaynaklarında kirlenmenin önlenmesi ve kirlenmiş olan su kaynaklarının su kalitesinin iyileştirilmesi amacıyla havza koruma planlamasının yapılması gerektiği belirtilmektedir (RG, 2004b).

İçme suyu havzalarında tarımsal faaliyetlerden kaynaklanabilecek kirlenmelerin başında nitrat kirliliği gelmektedir. Bu konu ile ilgili olarak 18 Şubat 2004 tarihli ve 25377 sayılı Resmi Gazete’de yayınlanan “Tarımsal Kaynaklı Nitrat Kirliliğine Karşı Suların Korunması Yönetmeliği” yeraltı, yer üstü suları ve topraklarda kirliliğe neden olan azot ve azot bileşiklerinin belirlenmesi, kontrolü ve kirliliğin önlenmesi ile ilgili teknik ve idari esasları kapsamaktadır. Yönetmelik ile AB Nitrat Direktifi gereklilikleri Türkiye’ nin ulusal mevzuatına aktarılmaktadır. Yönetmelik, TKB ile Çevre ve Orman Bakanlığı tarafından uygulanmaktadır. Yönetmelik ile Türkiye’yi kapsayacak şekilde, iller bazında yoğun tarım ve hayvancılık yapılan alanlardaki tarımsal kaynaklı nitrat kirlenmesinden etkilenen veya etkilenebilecek suların bulunduğu bölgeler tespit edilmiştir ve oluşturulan programlar bu bölgelerde uygulamaya başlanmıştır. Söz konusu Yönetmelik’in amacı da tarımsal kaynaklı nitratın sulara neden olduğu kirlenmenin tespit edilmesi, azaltılması ve önlenmesi şeklinde belirlenmiştir (RG, 2004a). Nitrat kirliliğini izlemek amacıyla bir izleme ağı kurulmuştur. 81 ilde düzenli olarak izlemeler yapılmaktadır. Nitrat kirliliği ile ilgili izlemeler 1200 örnek alma noktasından yeraltı ve yerüstü sularında yapılmaktadır (Güzelordu, 2008).

Nitrat konusunda Türkiye’de yürütülen mevzuat çalışmalarından bir tanesi de Ocak 2005’te başlayan Hollanda-Türkiye işbirliği içinde yürütülen “91/676/EC AB Nitrat Yönetmeliğinin Türkiye’de Uygulaması Projesi”dir. Projenin amacı, tarımsal kaynaklı nitrat kirliliği ile ilgili AB Direktifi’nin uyumlaştırılması konusundaki zorunluluğu yerine getirmek için Türkiye’ye yardımcı olmaktır. Nitrat

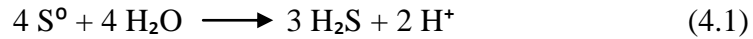
Yönetmeliği, nitrat kirlilik probleminin olup olmadığını tayin etmek amacı ile uygun bir izleme ağı kurarak nitrat ve ilgili diğer parametrelerin izlenmesini gerektirmektedir. Direktifte yer alan izleme çerçevesi tarımsal kaynaklı nitrat kirliliği üzerine odaklanmış bulunmaktadır. Türkiye’de DSİ ile TKB tarafından çalıştırılmakta olan izleme ağları mevcuttur. TKB’nin izleme ağı nispeten yenidir ve halen geliştirilmektedir. Sistem genel olarak tarım alanlarındaki (ayrıca DSİ’nin sorumluluğunda olan) sulama kuyularını temel almaktadır. Nitrat ölçümü amacıyla özel bir kuyu açılmamıştır. Projede su an, AB’deki mevcut uygulamaların Türkiye’deki uygulamalar ile eşleştirme aşaması tamamlanmıştır.

#### 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Şahinkaya ve ark. (2013) yaptıkları çalışmada 3 adet cam kolon reaktör kurmuş ve her biri farklı kükürt/CaCO<sub>3</sub> (1:1, 2:1, 3:1) oranları ile doldurulmuştur. Küçük partikül boyutuna sahip malzemenin yüzey alanı fazla olup, daha kolay çözünebileceği tespit edilmiştir. Bu durum da denitrifikasyon proses performansının artmasına neden olmuştur (Moon ve ark., 2006). Bu sebeple yaptıkları çalışmada küçük partikül boyutuna sahip elementel kükürt ve CaCO<sub>3</sub> kullanılmıştır. Denitrifikasyon bakterilerinin oluşması ve ortam koşullarına adaptasyonu için reaktörler 15 gün boyunca HRT 24 saat olarak işletilip ve adaptasyon süresi sonunda çalışmalar yapılmıştır. Toplam 7 işletim safhasında reaktörlerin performansı karşılaştırılmış olup, ilk 4 periyotta giriş nitrat konsantrasyonu 25 mg/L NO<sub>3</sub>-N değerinde sabit tutularak HRT değeri 12 saatten aşamalı olarak 3 saate kadar indirilmiştir. Böylece nitrat yükleme hızı 0,2 g NO<sub>3</sub>-N/(L.gün) değerine aşamalı olarak yükseltilmiştir. Sonraki işletme periyotlarında ise HRT 3 saate sabit tutturulup giriş nitrat konsantrasyonu kademeli olarak 25 mg/L NO<sub>3</sub>-N değerinden 100 mg/L NO<sub>3</sub>-N değerine kadar yükseltilmiştir. Böylece nitrat yükleme hızı kademeli olarak 0,8 gNO<sub>3</sub>-N/(L.gün) değerine yükseltilmiştir.

Sonuçlar göstermiştir ki; küçük partikül boyutuna sahip kükürdün kolay çözünmesi nedeniyle denitrifikasyon hızlı olup, reaktörlerde yeterli alkalinite bulunmaktadır. Böylece; üç reaktörde de denitrifikasyon performansı yüksek olup, 0,2 g NO<sub>3</sub>-N/(L.gün) nitrat yüklemesine kadar kükürt/kireç taşı oranının proses performansına önemli bir etkisi olmadığı görülmüştür. Zhang and Lampe (1999), farklı kükürt/kireçtaşı oranlarının denitrifikasyona etkilerini kesikli reaktörlerde denemiş ve 1/1, 2/1, 3/1 oranlarında benzer şekilde yaklaşık %95 nitrat giderim verimi elde etmiştir. Kireçtaşı oranının alkalinite üretiminde ve pH'ın dengelenmesinde önemli olduğunu bildirmişlerdir. Kireçtaşı oranının azaldığı durumlarda pH'ın düşmesinin 5 kat daha fazla sülfat oluşumuna sebep olduğu belirlenmiştir.

Önceki çalışmalarda belirtildiği üzere elementel kükürt ortamda var olan elektron alıcı ( $\text{NO}_3^-$ ) tükendiğinde kimyasal tepkimeye uğrar ve sülfat oluşumu devam eder (Luna-Velasco ve ark., 2010). Nitratın %100 giderimi ve nitrit birikiminin oluşmaması sonucu, ortamda elektron alıcı tükenmiş aşağıda verilen reaksiyon sonucu sülfat üretimi devam etmiş olabilir. Çıkışta sülfür oluşumu da bu bilgiyi desteklemektedir. Bu nedenle çıkış sülfat konsantrasyonları genellikle teorik değerlerden daha yüksektir.



Kılıç ve ark. (2013) elektron verici olarak granül kükürdün kullanıldığı reaktörde, elektron alıcı olan nitrat, 25 mg/L  $\text{NO}_3\text{-N}$  olarak ortama vermişlerdir. HRT'nin 12 saat olduğu işletme koşullarında, alkalinite kaynağı olarak sisteme verilen  $\text{HCO}_3^-$  giriş alkalinitesi yaklaşık 500 mg/L  $\text{CaCO}_3$  olacak şekilde kullanılmıştır. Çalışmanın öncesinde sistem koşullarının kararlı koşullara ulaşması ve adaptasyonun sağlanması için 45 gün boyunca reaktörler  $+23^\circ \text{C}$  'de belirtilen koşullarda çalıştırıldı. Bu süreçte % 100 denitrifikasyon verimi sağlandıktan sonra reaktöre sularda ve toprakta sıkça rastlanan bir pestisit olan endosülfan ( $\alpha+\beta$ ) verilmeye başlandı. Sularda 10 ppb'nin üzerinde endosülfan gözlenmemesine rağmen denitrifikasyona ve mikrobiyal aktiviteye etkisini gözlemleyebilmek için yüksek konsantrasyonlar seçildi. Aynı şekilde Aslan (2002), yaptıkları çalışmada endosülfanın denitrifikasyona etkisini belirlemek amacıyla aktif karbon ve beyaz buğday samanı kullandıkları biyoreaktorlerde yüksek endosülfan konsantrasyonlarında çalışmışlardır.

Kolon reaktörde takip edilen önemli parametrelerden biri de alkalinitedir. Kükürt bazlı ototrofik denitrifikasyon prosesinde stokiyometrik denklemde ortaya çıkan  $\text{H}^+$  iyonları ortamda hızlı bir biçimde pH'ın düşmesine neden olmaktadır. Ototrofik denitrifikasyon bakterileri pH 6-9 arasında yaşayabilmektedirler (Rittmann ve ark., 2001; Şahinkaya ve ark., 2011). Bu nedenle ortam pH'ını ayarlamak ve bakterilerin karbon ihtiyacını karşılayabilmek için alkalinite sağlayıcı olarak  $\text{HCO}_3^-$  kullanılmıştır. Giriş suyuna yaklaşık alkalinite olarak 500 mg/L  $\text{CaCO}_3$  olacak

şekilde  $\text{NaHCO}_3$  ilave edilmiştir. Girişte verilen 500 mg/L  $\text{CaCO}_3$  alkalinitenin yaklaşık 150 mg/L si kullanılmış ve çıkış suyunda alkalinite değeri 350 mg/L  $\text{CaCO}_3$  civarında seyretmiştir. Reaktöre pestisit verilmeye başlanmasıyla birlikte alkalinite değerleri dikkatli bir biçimde takip edilmiştir. Ancak hem 100 ppb hem de 200 ppb endosülfan konsantrasyonunda alkalinite kullanımında değişiklik olmamış sistem performansında olumsuz bir değişiklik gözlenmemiştir. Şekilde sertlik sonuçlarına bakıldığında girişte içme suyundan gelen sertlik yaklaşık 250 mg/L civarında görülmektedir. Besin çözeltilisinde kullanılan musluk suyu kuyudan sağlandığından giriş suyunun sertliği sınır değerlere yakındır. Bununla birlikte proste sertliği artırıcı herhangi bir biyokimyasal reaksiyon gerçekleşmemektedir. Çıkış suyunda ise sertlik değerlerinde bir miktar azalma görülmektedir. Bunun nedeni suya sertlik veren Mg ve Ca gibi iyonların sistemde bakteriler tarafından kullanılmasından veya kimyasal reaksiyonlarda kullanılmasından olabilir.

Aslan ve Türkman (2003) çalışmalarında optimum C/N, maksimum nitrat giderimi, minimum kalıntı organik karbon ve nitritin bulunduğu oran olarak belirlenmiştir. Kesikli deney çalışmalarında nitrat konsantrasyonu 100 mg/L'de sabit tutularak C/N oranı 0.3-3.0 aralığı için yapılmıştır.

Kesikli çalışmada en uygun C/N oranı 1.35 olarak belirlenmiştir. Optimum C/N'de nitrat ve etanol giderme verimi % 90 olarak elde edilmiştir. Daha düşük için C/N için ortamda mikrobiyal faaliyet için yeterli karbon kaynağı olmaması sonucu nitrat giderme verimi % 80'den daha düşük verim elde edilmiştir. C/N = 1 için nitrat giderme verimi %70 olarak gerçekleşmektedir. C/N = 1.35'den yüksek olması durumunda nitrat giderme veriminde önemli bir artış olmamasına rağmen sistemde yüksek konsantrasyonda artık karbon kalmaktadır.

## 5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

### 5.1. Sonuçlar

Elementel kükürt bazlı prosesin organik karbon ilavesi gerektirmemesi ve böylece çıkışta kalıntı organik bırakmaması, dozaj ayarı gerektirmemesi gibi oldukça önemli avantajları vardır. Prosesin alkalinite ve sülfat üretmesi ise en önemli dezavantajlarıdır. Genel olarak üretilen asidin nötralizasyonu amacıyla kireç taşı kullanılmakta olup, geliştirilen proses kükürt-kireç taşı ototrofik denitrifikasyon prosesi olarak adlandırılmaktadır.

Şahinkaya ve ark. (2013) farklı kükürt/kireç taşı oranlarında yapılan ototrofik denitrifikasyon çalışmasında 1/1, 2/1 ve 3/1 oranlarında kükürt/kireç taşı içeren reaktörler kullanılmıştır. Maksimum denitrifikasyon hızı 0,8 g NO<sub>3</sub>-N/(L.gün) yüklemesinde 0,66 g NO<sub>3</sub>-N /(L.gün) olarak tespit edilmiş olup, kükürt/kireç-taşı oranının 3/1 olduğu reaktör maksimum performans vermiştir. Ototrofik proste, 3-5 mm dane çaplı kükürtün kullanılması ve arıtılmış suyun geri devrettirilmesiyle yüksek performanslı sistemin gerçek uygulamalarda kullanılması önerilmektedir.

Aslan ve Türkman (2003) plastik dolgulu reaktörde yapılan denitrifikasyon denemelerinde elektron kaynağı olarak etanolün kullanılması yüksek nitrat giderim verimi sağlamıştır fakat etanolün pahalı bir kimyasal olması kükürt bazlı denitrifikasyon yönteminin kullanımını daha cazip kılmıştır. 2.5 saat hidrolik alıkonma süresinde %98-99 nitrat giderme verimi elde edilirken, alıkonma süresinin uzatılmasının verimi etkilediği gözlemlenmiştir. Hidrolik alıkonma süresi, nitrat giderme verimi ve çıkış suyunda nitrit ve karbon konsantrasyonu açısından önem teşkil etmiştir. C/N ve pH biyolojik denitrifikasyonda mikroorganizma aktivitesini etkileyerek, sistem performansı üzerinde önemli rol oynamaktadır.

Bu çalışmada, yasaklanmış olmasına rağmen uzun yarılanma süreleri nedeniyle hala içme sularında kirliliğe neden olan pestisitlerden biri olan endosülfanın kükürt

bazlı ototrofik denitrifikasyon prosesine ve *Pseudomonas* sp.'nin etkisinin araştırılması amaçlanmıştır. Bu amaçla yapılan çalışmada; Kükürt bazlı ototrofik denitrifikasyon prosesi ile içme sularından nitrat %99,9 verimle arıtılabilmektedir. Nitrat gideriminde etkili bir proses olan kükürt bazlı ototrofik denitrifikasyonun 100 ve 200 ppb endosülfan konsantrasyonunda önemli ölçüde etkilenmediği görülmüştür.

Sisteme içme sularında bulunabilen miktarın üzerinde endosülfan verildiğinde 100 ppb endosülfan konsantrasyonunda denitrifikasyon verimi % 99 iken 200 ppb endosülfan konsantrasyonunda denitrifikasyon verimi % 94 olmuştur. FISH ile yapılan mikrobiyal analizlerde sisteme pestisit verilmeden önce görüntülenen *Pseudomonas* sp.'nin, pestisit vermeye başladıktan sonra da önemli bir değişime uğramadığı sonucuna ulaşılmıştır. Bu nedenle kullanılan endosülfanın, *Pseudomonas* sp.'lere stimule etki yapmış ya da diğer türleri inhibe ediyor olabilmesi düşünülmektedir. Bu çalışmanın, 200 ppb'den daha yüksek konsantrasyonlarda endosülfanın ototrofik denitrifikasyon prosesine ve bakteri popülasyonuna uzun süreli maruziyetler sonunda etkisini gözlemek ve uygulanan FISH metodu ile başka tür ve/veya cinlerin endosülfana tepkisini ve inhibisyon etkisini araştırmak için teşvik edici ve yol gösterici olacağı düşünülmektedir.

## 5.2. Öneriler

Hızlı şehirleşme, sanayi ve kanalizasyon atıkları, tarımsal faaliyetlerde bilinçsizce kullanılan kimyasal maddeler kullanılabilir içme suyu kaynaklarının pek çoğunun kirlenmesine neden olmuştur. Son yıllarda çok sık karşılaşılan ve insan sağlığını tehdit eden kirleticilerden biride nitrattır. Nitrat bulunduğu su kaynaklarının rengine, kokusuna veya adına herhangi bir etki etmemektedir. Bu nedenle bu yollarla kirlenmenin görülmesi mümkün olmamaktadır. Sağlığa olumsuz etkilerinin belirlenmesiyle birlikte içme sularında izin verilen nitrat konsantrasyonu 10 mg/L NO<sub>3</sub>-N ile sınırlandırılmıştır (WHO 1996). Son yıllarda yapılan çalışmalar pek çok ülkede içme suyu kaynaklarında nitrat konsantrasyonunun izin verilen sınır değeri aştığını göstermektedir (Tuğrul 2006, Liu ve ark., 2009, Yeşilnacar ve ark., 2008). Suların nitrattla kirlenmesi, azotlu gübrelerin tarım arazilerinde çok fazla kullanımı,

hayvansal ve bitkisel atıkların içerdiği proteinin ayrışması sonucu ortaya çıkan amonyağın oksitlenmesi, evsel ve endüstriyel atık suların arıtılmadan deşarj edilmesi, hayvan atıklarının kontrolsüzce atılması veya depolanması sonucu meydana gelmektedir (Aslan, 2003).

İçme suyu kaynaklarındaki nitrat düzeyinin azaltılmasına yönelik başlıca iki yaklaşım bulunmaktadır.

1. Suya nitrat transferinin önlenmesi

2. Nitratın sulardan uzaklaştırılması ya da sulardaki nitrat düzeyinin azaltılması.

İki seçenek arasındaki seçim doğal olarak ekonomik gerekçelere dayanmaktadır.

Nitrat kontrolü;

• Daha temiz su kaynaklarının kullanımı

• Nitrat içeriği daha düşük su kaynakları ile harmanlayarak nitrat içeriğini düşürme

• Depolama ve bu sırada denitrifikasyon sonucu nitratın azot gazına dönüştürülmesi

• Arıtma yolları ile mümkün olmaktadır. Arıtma amacıyla, iyon değiştirme ve mikrobiyal denitrifikasyon gibi değişik yöntemler uygulanabilmektedir (Ökmen, 1996).

Suya nitrat transferinin önlenmesi veya giderimi arasındaki tercih tamamen ekonomik nedenlere göre belirlenmektedir. Nitratın içme ve yeraltı sularından gideriminde uygulanan metotlar çoğunlukla iyon değiştirme, ters osmoz, ve elektrodializ gibi fizikokimyasal proseslerdir. Bu arıtma yöntemleri ileri arıtım metodları olarak karşımıza çıkmaktadır. Fizikokimyasal proseslerin çoğu bir kirleniciyi başka bir kirlenici özelliği olan kimyasal maddelerle gidermek demektir ki, bu metotların hem işletme bakım maliyetleri yüksek, hem de düşük seçicilik özellikleri ve tuzlu atıksu üretimi ile uygulanabilirliği düşüktür (Şahinkaya ve ark., 2011). Bu metotlara alternatif bir metot olarak nitrat gideriminde biyolojik denitrifikasyon metodu oldukça yaygın kullanılmaktadır. Fiziko-kimyasal yöntemlere göre hem ekonomik hem de uygulama yönünden pek çok avantajı bulunmaktadır. Ototrofik denitrifikasyon mikroorganizmaları enerji kaynağı ve

elektron verici olarak hidrojen, kükürt gibi elementleri, karbon kaynağı olarak da inorganik bileşikleri ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3$  gibi) kullanırlar. Elementel kükürdün toksik olmaması, suda çözünmemesi, normal şartlarda stabil olması ve bazı endüstrilerde yan ürün olarak oluşabilmesi, kolay taşınabilmesi, yanıcı ve patlayıcı olmaması nedeniyle hidrojenin elektron kaynağı olarak kullanıldığı otorofik denitrifikasyon prosesine kıyasla daha avantajlıdır.

## 6. KAYNAKLAR

- AKKURT, F., ALICILAR, A. ve SENDİL, O., 2002. Sularda Bulunan Nitratın Adsorpsiyon Yoluyla Uzaklaştırılması. Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der. Cilt. 17, No. 4: 83-91.
- ALBIN, P., JURKA, B. and JANEZ, L., 2001. Catalytic Denitrification Direct and Undirect Removal Nitrate from Potable Water. *Catalysis Today*, 66: 503-510.
- ALMASRİ, M. N. and KALUARACHCHI, J. J., 2005. Modular neural networks to predict the nitrate distribution in ground water using the on-ground nitrogen loading and recharge data. *Environmental Modelling & Software*, 20(7): 851-871.
- ALMASRİ, M. N., 2007. Nitrate contamination of groundwater: a conceptual management framework. *Environmental Impact Assessment Review*. 27, Issue 3: p: 220-242.
- ALMASRİ, M. N. and KALUARACHCHI, J. J., 2007. Modeling nitrate contamination of groundwater in agricultural watersheds. *Journal of Hydrology*. 343: Issues: 3-4: p: 211-229.
- ANONİM, 2000. İçme Suyu, Kanalizasyon, Arıtma Sistemleri ve Katı Atık Denetimi Özel İhtisas Komisyon Raporu. DPT Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı (2001-2005), DPT: 2503, ÖİK:524.
- ASLAN, S. ve TÜRKMAN A., 2003. İçme Sularından biyolojik denitrifikasyon yöntemiyle nitrat gideriminde ortam koşullarının etkisi. *DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*. 5: 17-25.
- ASLAN, S. ve TÜRKMAN, A., 2004. Simultaneous biological removal of endosulfan ( $\alpha+\beta$ ) and nitrates from drinking waters using wheat straw as substrate. *Environment International* 30: 449-455.
- ASLAN, S. ve TÜRKMAN A., 2006. Nitrate and pesticides removal from contaminated water using biodenitrification reactor. *Process Biochemistry* 41: 882-886.
- BEYHUN, E. ve GÜLER, Ç., 2002. İçme Suyunda Nitrat Ve Sağlık, Hacettepe Tıp Dergisi 33(2): 99-101.
- BHATNAGAR, A. and SILLANPAA, M., 2011. A Review of Emerging Adsorbents for Nitrate Removal from Water. *Chemical Engineering Journal*, 168: 493-504.
- BITTON, G., 2005. *Wastewater Microbiology*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey.
- BLOM-ZANSTRA, M. and LAMPE, J.E.M., 1985. The role of nitrate in the osmoregulation of lettuce grown at different light intensities. *J.Experim,Botany*, 36: 1043-1052.
- BÖHLKE, J. K., 2002. Groundwater recharge and agricultural contamination. *Hydrogeology Journal*. 10: 153-179.
- CANTER, L. W., 1997. *Nitrates in Groundwater*. CRC, Lewis Publishers, Boca Raton, FL.
- CHEN G., 2004. Electrochemical Technologies in wastewater treatment, Separation and Purification Technology. 38: 11-41.

- CHUNG J., RITTMANN B.E., WRIGHT W.F. and BOWMAN R.E., 2007. Simultaneous bio-reduction of nitrate, perchlorate, selenate, chromate, arsenate, and dibromochloropropane using a hydrogen-based membrane biofilm reactor, *Biodegradation*, 18:199–209.
- COMLY H.H., 1945. Cyanosis in infants caused by nitrates in well-water. *JAMA* 129:112–116. Reprinted in 1987, *JAMA*. 1945;257(20):2788–2792.
- EENINK A.H., R.GROEVOLD, P.AARTS,1986. Nitrate content in lettuce as in fluncet by plant stage and soil nitrogen content, *İns.For Horticultural Plant Breeding,Wageningen,Netherlant*.
- FELEKE Z., SAKAKİBARA Y., 2001. Nitrate pesticides removal by a combined bioelectrochemical/adsorption process. *Water Sci Technol.*, 43(11): 25–33.
- FORMAN, D., S.AL-DABBAG, R. DOLL,1985. Nitrates,nirates and gastric cancer in Great Britain, *Nature*, 21.Feb.1985.
- FYTIANOS, K. and CHRISTOPHORIDIS, C., 2004. Nitrate, arsenic and chloride pollution of drinking water in Northern Greece. Elaboration by applying GIS, *Environmental Monitoring and Assessment*, 93: 55-67, 2004.
- GAVAGNIN, R., BIASETTO, L., PINNA, F. and STRUKUL, G., 2002. Nitrate Removal in Drinking Waters: The Effect of Tin Oxides in The Catalytic Hydrogenation of Nitrate by Pd/SnO<sub>2</sub> Catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 38(2): 91-99.
- GENÇ N., 1991. “İçme Suyundan Nitrat Giderimi” 19 Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı; Yüksek Lisans Tezi;1991.
- GERARDI, M. H., 2002. *Nitrification and Denitrification in the Activated Sludge Process*.New York: John Wiley & Sons, Inc.
- GOMEZ, M.A., HONTORIA, E. ve GONZALEZ-LOPEZ, J., 2002. Effect of Dissolved Oxygen Concentration on Nitrate Removal from Groundwater Using a Denitrifying Submerged Filter.*Journal of Hazardous Materials*, 90(3), 267-278.
- GROENEVELD, R., BOUWMAN, L., KRUITWAGEN, S. and IERLAND, E., 2001. Land cover changes as a result of environmental restrictions on nitrate leaching in dairy farming. *Environmental Modeling and Assessment*. 6: 101-109.
- GUNDOĞAN, E.G., 2012. Hidrojene Dayalı Membran Biyofilm Reaktorlerinde Denitrifikasyona Endosulfanın Etkisi. Kahramanmaraş Sutcu İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitusu, Çevre Muhendisliği Ana Bilim Dalı Yüksek Lisans Tezi. Kahramanmaraş.
- GÜZELORDU, T. 2008. Avrupa Birliği’nde Nitrat Direktifi Uygulamaları ve Türkiye’de Uygulanabilirliği. Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı Dış İlişkiler ve Avrupa Birliği Koordinasyon Dairesi Başkanlığı Avrupa Birliği Uzmanlık Tezi.
- HAGEMAN R.H. and REED A.J., 1980. Relationship between Nitrate Uptake, Flux, and Reduction and the Accumulation of Reduced Nitrogen in Maize (*Zea mays* L.) *Plant Physiol*. Dec 1980; 66(6): 1184–1189.
- HIPPE, J., MÜLER. K., 1984. Einflub Differezierter Stickstoffben aufdie Gehalt an Nitrosierenden and Nitrosierbaren Inhaltsstoffen in Kartoffeln,Kohlrabi,Kopfsalat and Tomaten. *VDULUFA. Schriftenreihe* 10,24-25(Kurzfd.Vortr.96. VDLUFA Kongr.).

- HOLT J.G., KRİEG N.R., SNEATH P.H.A., STALEY J.T. and WILLİAMS S.T., 1994. Bergey's manual of determinative bacteriology, Williams and Wilkins, Baltimore, MD.
- HUSSEİN H, İBRAHİM SF, KANDEEL K, MOAWAD H., 2004. Biosorption of heavy metals from wastewater using *Pseudomonas* sp. *Electron J Biotechn*, 2004; 7: 38-46.
- İHARA I., KANAMURA K., SHİMADA E., et.al., 2004. High Gradient Magnetic Separation Combined With Electrocoagulation and Electrochemical Oxidation for the Treatment of Landfill Leachate", *Ieee Transactions On Applied Superconductivity*, 14-2: 1558-1560.
- İLİRİ, R., 2000. "Çevre Biyoteknolojisi". Değişim Yayınları, Adapazarı.
- J. H. HWANG, N. CİCEK and J. A. OLESZKIEWICZ, 2009. Long-term operation of membrane biofilm reactors for nitrogen removal with autotrophic bacteria. *Water Science & Technology—WST Vol 60 No 9 pp: 2405–2412.*
- JU X., FIELD J. A., SIERRA-ALVAREZ R., BYRNES D. J., BENTLEY H. and BENTLEY R., 2008. Microbial perchlorate reduction with elemental sulfur and other inorganic electron donors. *Chemosphere* 71: 114–122 .
- KAPLAN, M., SÖNMEZ, S. ve TOKMAK, S., 1996. Antalya-Kumluca Yöresi Kuyu Sularının Nitrat içerikleri. *Tr. J. Of Agriculture and Forestry*, 23: 309–313 Tübitak.
- KATTA, J. R. ve LİN, J., 1998. Nitrate Removal from Groundwater Using Catalytic Reduction. Department of Renewable Resources College of Agriculture.
- KAYIKÇIOĞLU H.H. ve OKUR N., 2012. Sera Gazı Salınımlarında Tarımın Rolü. *Adnan Menderes Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi* 2012, 9(2) : 25 – 38.
- KEENEY, D.R., 1986. Sources of nitrate to groundwater. *Critical Reviews in Environmental Control*. v. 16, no. 3, pp: 257-304.
- KILIÇ A., ÖZGÜN D., 2013. Pestisit Kaynaklı Endosülfanın Yeraltısularının Arıtımında Kükürt Bazlı Ototrofik Denitrifikasyona Etkisi. *KSÜ Doğa Bil. Derg.*, 16(2): 2013 Araştırma Makalesi 48.
- KIM Y.S., JANG A., IVANOV V., STABNIKOVA O. and ULANOV M., 2004. Denitrification of drinking water using biofilms formed by *Paracoccus denitrificans* and microbial adhesion. *Environ Eng Sci* 21:283–290.
- KIMURA, K., MASAHIKO, N., and YOSHİMASA, W., 2002. Nitrate Removal by a Combination of Elemental Sulfur-Based Denitrification and Membrane Filtration. *Water Research*, 36(7): 1758-1766.
- LEE, K.C., RITMANN, B.E., 2002. Applying a novel autohydrogenotrophic hollow-fiber membrane biofilm reactor for denitrification of drinking water, *Water Res*, 36: 2040-2052.
- LEKANG, I., 2007. *Aquaculture Engineering*, Wiley-Blackwell, Second Edition.
- LIU, Z. J., HALLBERG, G. R. and MALANSON, G. P., 1997. Structural equation modeling of dynamics of nitrate contamination in ground water. *Journal of The American Water Resources Association*. 33: 1219-1235.
- LIU, H., Chen, B., Lana, Y. and Chenga, Y., 2004. Biosorption of Zn(II) and Cu(II) by the indigenous thiobacillus thiooxidans. *Chem Engineering J*, 2004; 97: 195–201.
- LIU, G. D., WU, W. L. and ZHANG, J., 2005. Regional differentiation of non-point source pollution of agriculture-derived nitrate nitrogen in groundwater in Northern China. *Agriculture, Ecosystems&Environment*. 107: 211-220.

- LIU, H., JIANG, W., WAN, D., QU, J., 2009. Study of A Combined Heterotrophic and Sulfur Autotrophic Denitrification Technology for Removal of Nitrate in Water. *Journal of Hazardous Materials*. 169: 23-28.
- LOGAN, B. E., LAPOINT D., 2001. Treatment of perchlorate- and nitrate-contaminated groundwater in an autotrophic, gas phase, packed-bed bioreactor, *Water Research* 36: 3647-3653.
- LUK, G. K. and AU-YEUNG, W.C., 2002. Experimental Investigation on the Chemical Reduction of Nitrate from Groundwater, *Advances Environmental Research*, 6 (4): 441-453.
- LUNA-VELASCO, A., SIERRA-ALVAREZ, R., CASTRO, B. and FIELD, J.A., 2010. Removal of nitrate and hexavalent uranium from groundwater by sequential treatment in bioreactors packed with elemental sulfur and zero-valent iron. *Biotechnol. Bioeng.* 107: 933-942.
- MAHVİ, A.H., NOURİ, J., BABAEİ, A.A. and NABİZADEH, R., 2005. Agricultural Activities Impact on Groundwater Nitrate Pollution. *International Journal of Environmental Science. Technology*, 2: 41-47.
- MCISAAC, G. F., 2003. Surface water pollution by nitrogen fertilizers. In: Stewart, B. A. and T. Howell (Eds), *Encyclopedia of Water Science*, NY. p. 950-955.
- MEKONEN, A. ve KUMAR, P., 2001. A Use of Sequencing Batch Reactor for Biological Denitrification of High Nitrate-Containing Water. *Journal of Environmental Engineering*, 127(3): 273-278.
- METCALF and EDDY, 1991. *Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse*, Third edition, McGraw-Hill, Newyork.
- MOHAMMADI, A.S., MOVAHEDIAN, H. and NIKAEEN, M., 2001. Drinking Water Denitrification with Autotrophic Denitrifying Bacteria in a Fluidized Bed Bioreactor (FBBR) *PSP Volume 20 – No 9a.2011*: 2427-2434.
- MOLLAH M.Y.A., SCHENNACH R. and PARGA J.R., 2001. Electrocoagulation (EC) - science and application. *Journal of Hazardous Materials*, B84: 29-41.
- MOON, H.S., AHN, K.H., LEEB, S., NAM, K. and KIM, J.Y., 2004. Use of Autotrophic Sulfur-Oxidizers to Remove Nitrate from Bank Filtrate in a Permeable Reactive Barrier System. *Environmental Pollution* 129: 499–507.
- MOON, H.S., CHANG, S.W., NAM, K., CHOE, J. and KIM, J.Y., 2006. Effect of Reactive Media Composition and Co-Contaminants on Sulfur-Based Autotrophic Denitrification, *Environmental Pollution* 144: 802-807.
- MOON, H.S., SHİN, D.Y., NAM, K. and KIM, J.Y., 2008. A Long-Term Performance Test on An Autotrophic Denitrification Column For Application As A Permeable Reactive Barrier. *Chemosphere* 73: 723–728.
- NIKOLAIDIS, C., MANDALOS, P. and VANTARAKIS, A., 2007. Impact of Intensive Agricultural Practices on Drinking water Quality in the EVROS Region (NE GREECE) by GIS Analysis. *Environmental Monitoring and Assessment*, 143: 43-50.
- OH, S.E., YOO, Y.B., YOUNG, J.C. and KIM, I.S., 2001. Effect of Organics on Sulfur- Utilizing Autotrophic Denitrification under Mixotrophic Conditions. *Journal of Biotechnology* 92: 1–8.
- ÖKMEN, G., 1996. “Farklı Karbon Kaynaklarının ve C/N Oranlarının Mikrobiyal Denitrifikasyon Üzerine Etkileri”, Doktora Tezi, Biyoloji Anabilim Dalı, G.Ü., Ankara, 1996.

- ÖZDEŞ, A.D. and ZABUNOĞLU, S., 1991. Çeşitli Azotlu Gübrelemenin Sebzelede Nitrat Birikimine Etkisi. Doğa Türk Tarım ve Ormanlık Dergisi Cilt 15 Sayı:2.
- RITTMANN, B.E., MCCARTY, P.L., 2001. Environmental Biotechnology: Principles and Applications. New York: McGraw-Hill Book Co.
- ROCCA, C.D., BELGIORNO, V., MERİÇ, S., 2007. Heterotrophic/Autotrophic Denitrification (HAD) of Drinking Water: Prospective use for Permeable Reactive Barrier. Desalination 210: 194-204.
- RODVANG, S.J. and SIMPKINS, W.W., 2001. Agricultural Contaminants in Quaternary Aquitards: A review of Occurrence and Fate in North America. Hydrogeology Journal, 9: 44-59.
- RUAN Y.R., LUO G.Z., TAN H.X., CHE X., JIANG Y. and SUN D.C., 2013. Nitrate and phosphate removal in sulphur-coral stone autotrophic denitrification packed-bed reactors [Journal of Environmental Engineering and Science, Volume 8, Issue 2](#): 01 November 2013 , pages 267 –276.
- SAHİNKAYA, E., DURSUN, N., KİLİC, A., DEMİREL, S., UYANIK, S., CİNAR, O., 2011. Simultaneous Heterotrophic and Sulfur-Oxidizing Autotrophic Denitrification Process for Drinking Water Treatment: Control of Sulfate Production. Water Res. 45.:6661-6667.
- SAHİNKAYA E., DURSUN N., 2012. Sulfur-Oxidizing Autotrophic And Mixotrophic Denitrification Processes For Drinking Water Treatment: Elimination Of Excess Sulfate Production And Alkalinity Requirement", Chemosphere, vol.82: pp.144-149.
- SAMSUNLU, A., 2006. Atık Suların Arıtılması. Birsen Yayınevi, İstanbul.
- SHRIMALI, M., SINGH, K. P., 2000. New Methods of Nitrate Removal from Water. Environmental Pollution 112: 351-359.
- SIERRA-ALVAREZ, R., BERISTAN-CARDOSO, R., SALAZAR, M., GOMEZ, J., RAZO-FLORES, E. and FIELD, J.A., 2007. Chemolithotrophic Denitrification with Elemental Sulfur for Groundwater Treatment. Water Research, 41: 1253–1262.
- SMITH, G. D., WETSELAAR, R., FOX, J. J., ROBERT, H. M., MOELJOHARDJO, D., SARWONO, J., WIRONTO, ASJ'ARİ, TJOJUDO and S., BASUKİ., 1999. The Origin and distribution of nitrate in groundwater from village wells in Kotagede, Yogyakarta, Indonesia. Hydrogeology Journal. 7: 576-589.
- SOARES, M.I.M., 2002. Denitrification of Groundwater With Elemental Sulfur. Water Research 36: 1392–1395.
- SUGIMOTO, Y. and HIRATA, M., 2006. Nitrate Concentration of Groundwater and its Association with Livestock Farming in Miyakonojo Basin, Southern Kyushu, Japan Grassland Science, 52: 29-36.
- STONE, K. C., HUNT, P. G., JOHNSON, M. H. and MATHENY, T. A. 1998. Nitrate-N distribution and trends in shallow groundwater on an eastern coastal plains watershed. American Society of Agricultural Engineers. 41(1): 59-64.
- SZEKERES, S., KISS, I., KALMAN, M., INES, M., ve SOARES, M., 2002. Microbial Population in a Hydrogen-Dependent Denitrification Reactor. Water Research, Baskıda.

- TAVARES, P., PEREIRA, A.S., MOURA, J.J.G. and MOURA, I., 2006. Metaloenzymes of the Denitrification Patway, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2087-2100.
- TEIDGE, J.M., 1988. Ecology of Denitrification and Disimilatory Nitrate Reduktion to Ammonium Biology of Anaerobik Mikroorganism. John Willey & Sons, New York, 179-244.
- TESORIERO, A. J. and VOSS, F. D. 1997. Predicting the probability of elevated nitrate concentrations in the Puget Sound Basin: Implications for aquifer susceptibility and vulnerability. *Ground Water*. 35: 1029-1039.
- TORSTEN, W., 1999. Damla Filtre ile Adsorpsiyon ve Denitrifikasyon. *Water Research*, 33(6): 1500-1508.
- TUĞRUL, Z., 2006. Toz Halinde Fe0 ve Al0 ile Nitratın Kimyasal Denitrifikasyonu. Yüksek Lisans Tezi Çevre Mühendisliği Anabilimdalı, Isparta.
- UPADHYAYA G., JACKSON J., CLANCY T.M., HYUN S.P., BROWN J., HAYES K.F. and RASKIN L., 2010. Simultaneous removal of nitrate and arsenic from drinking water sources utilizing a fixed-bed bioreactor system. *Water Research* 44: 4958- 4969.
- VIEIRA RHSF, VOLESKY B., 2000. Biosorption: a solution to pollution. *Inter Microbiol*, 2000; 3: 17-24.
- VILLAVERDE, S., GARCIA ENCINA, P.A. and Fdz POLANCO, F., 1997. Influence of pH Over Nitrifying Biofilm Activity in Submerged Biofilters. *Water Research*. 31: 1180-1186.
- WAN Y., et al. 2009. Role of the histone variant H2A.Z/Htz1p in TBP recruitment, chromatin dynamics, and regulated expression of oleate-responsive genes. *Mol Cell Biol* 29(9):2346-58.
- Web 1: <http://www.nkfu.com/nitrojen-azot-nedir-nitrojen-elementinin-ozellikleri>
- Web 2: [web.itu.edu.tr/~itucevrelab/dokuman/Foyler/AZOT.pdf\(İTÜ\)](http://web.itu.edu.tr/~itucevrelab/dokuman/Foyler/AZOT.pdf(İTÜ))
- WHO, 1978. Nitrates, nitrite and N-nitroso compounds: *Environ. Health Critena* 5: 107.
- WHO, 1996. Zinc. In: Trace elements in human nutrition and health. World Health Organization, Geneva.
- WHO, 2011. The Guidelines for Drinking-Water Quality, fourth edition, WHO, India.
- WOLF, J., RÖTTER, R. and OENEMA, O. 2005. Nutrient Emission Models in Environmental Policy Evaluation at Different Scales-Experience from The Netherlands. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 105: 291-306.
- YADAV, S. N., PETERSON, W. and EASTER, K. W. 1997. Economic and environmental evaluation of alternative pollution-reducing nitrogen management practices in Central Illinois. *Environmental and Resource Economics*. 9: 323-340.
- YAŞA,E., 2010. Ters Ozmoz (TO) Su Arıtma Tekniği ve Muhtelif Kullanım Alanları erol yasa: Sablon 06.09.2010 15:43 Page 5.
- YEŞİLNACAR, M.İ., ŞAHİNKAYA, E., Naz, M. ve OZKAYA, B., 2008. Neural Network Prediction of Nitrate in Groundwater of Harran Plain, Turkey. *Environmental Geology*. 56/1: 19-25.
- YURII, M., VIKTOR, B., IGOR, Y. ve MOSHE, S., 2000. Kumaş Katalizör ile Suyun Denitrifikasyonu. *Applied Catalysis B: Environmental*, 27: 127-135.

- ZENG, H. and ZHANG, T.C., 2005. Evaluation of Kinetic Parameters of A Sulfur–Limestone Autotrophic Denitrification Biofilm Process. *Water Research* 39: 4941–4952.
- ZHANG, T.C. and LAMPE, D.G., 1999. Sulfur : limestone autotrophic denitrification processes for treatment of nitrate-contaminated water: Batch experiments. *Water Research*. 33: 599-608.
- ZHANG, T.C., 2004. Development of Sulfur-Limestone Autotrophic Denitrification Processes for Treatment of Nitrate-Contaminated Groundwater in Small Communities. Proje Raporu.
- ZHOU, Y.Y., MAO, H.L., JIANG, F., WANG, J.K., LIU, J.X. and MCSWEENEY, C.S., 2011. Inhibition of Rumen methanogenesis by tea saponins with reference to fermentation pattern and microbial communities in Hu sheep. *Anim. Feed Sci. Technol.*, 166-167: p. 93-100.

**ÖZGEÇMİŞ****KİŞİSEL BİLGİLER**

**Adı Soyadı** : Sevcan SERİN  
**Uyruğu** : T.C.  
**Doğum Yeri ve Tarihi** : Diyarbakır/01.07.1989  
**Telefon** : (0534) 595 7974  
**e-mail** : svcn.serin@gmail.com

**EĞİTİM**

<b>Derece</b>	<b>Adı, İlçe, İl</b>	<b>Bitirme Yılı</b>
<b>Lise</b>	: Yunus Emre Lisesi, Merkez, Diyarbakır	2006
<b>Üniversite</b>	: Harran Üniversitesi, Merkez, Şanlıurfa	2011
<b>Yüksek Lisans</b>	: Harran Üniversitesi, Merkez, Şanlıurfa Bialystok Technical University, Polonya (Erasmus Programı)	2014

**UZMANLIK ALANI**

Çevre Mühendisliği

**YABANCI DİLLER**

İngilizce