



4-NİTROFENOL'ÜN ANEROBİK/AEROBİK ARDIŞIK REAKTÖR SİSTEMİNDE ARITILABİLİRLİĞİ

Özlem Selçuk KUŞÇU, Delia Teresa SPONZA

Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fak., Çevre Mühendisliği Bölümü, Kaynaklar Kampüsü, 35160 Buca/İZMİR
e-posta: ozlem.selcuk@deu.edu.tr

Öz: Bu çalışmada 4-nitrofenol (4-NF)'ün arıtılabilirliği anaerobik hareketli yatak reaktör (AHYR) ve onu takip eden aerobik sürekli karıştırılmalı reaktör (ASKR) sistemi kullanılarak araştırılmıştır. AHYR devreye alma süresince 4-NF içermeyen sentetik atıksu ile 48 gün boyunca sürekli olarak işletilmiştir. Anaerobik reaktör devreye alındıktan 25 gün sonra KOİ giderim verimi %94, günlük metan üretimi 800 ml ve % metan oranı %60'a ulaşılmıştır. AHYR birincil substrat olarak glikoz kullanılarak 10 mg.l⁻¹'den 100 mg.l⁻¹'ye kadar artan 4-NF konsantrasyonlarında 156 gün boyunca işletilmiştir. Sürekli işletim boyunca giriş KOİ konsantrasyonu 3000 mg.l⁻¹ ve KOİ yükleme hızı 0.289 g.m⁻³.gün⁻¹ değerlerinde sabit tutulmuştur. AHYR' de 4-NF konsantrasyonu 10 mg.l⁻¹'den başlayarak 15, 20, 30, 35, 40, 45, 50, 65, 85 ve 100 mg.l⁻¹ 4-NF konsantrasyonuna kadar 10.38 günlük hidrolik bekleme süresi (HBS)'nde 0.96 g.m⁻³.gün⁻¹ 4-NF yükleme hızından 9.63 g.m⁻³.gün⁻¹ 4-NF yükleme hızına kadar adım adım artırılmıştır. 4-NF ile işletim süresince her bir 4-NF konsantrasyonunda KOİ, 4-NF giderim verimleri, günlük toplam ve metan gazı üretimleri, % metan oranları araştırılmıştır. Maksimum KOİ ve 4-NF giderim verimi 3.98 g.m⁻³.gün⁻¹ 4-NF yükleme hızında % 94 ve % 95 olarak bulunmuştur. Bu yükleme hızında günlük toplam gaz üretimi, metan gazı üretimi ve % metan oranı sırasıyla 2040 ml.gün⁻¹, 1100 ml.gün⁻¹ ve %54 olarak bulunmuştur. Çalışmamızda anaerobik reaktörün bölmelerinde ve çıkışında pH, toplam uçucu yağ asidi/bikarbonat alkalinitesi (TUYA/Bik.alk.) oranı değerleri incelenmiştir. Tüm 4-NF yükleme hızlarında bölmelerde ve çıkışta pH değerleri 7.1 ile 8.4 arasında; TUYA/Bik. alk oranları ise 0.01 ile 0.22 arasında bulunmuştur. 40 mg.l⁻¹ giriş 4-NF konsantrasyonunu arıtan anaerobik (AHYR)/aerobik ardışık reaktör sisteminde KOİ giderimi %96 ve 4-NF giderimi %97'dir. 4-NF anaerobik şartlar altında 4-aminofenol'e (4-AF) dönüşmüştür ve fenol de metabolik ara ürün olarak AHYR çıkışında gözlenmiştir. NO₃-N ve NO₂-N' in aerobik ayrışmanın son metabolik ürünleri olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Anaerobik hareketli yatak reaktör (AHYR), 4-nitrofenol (4-NF), 4-aminofenol (4-AF), anaerobik/aerobik ardışık sistem

TREATABILITY OF 4-NITROPHENOL IN AN ANAEROBIC/AEROBIC SEQUENTIAL REACTOR SYSTEM

Abstract In this study, the treatability of 4-nitrophenol (4-NP) was investigated in anaerobic migrating blanket reactor (AMBR)/completely stirred tank reactor (CSTR) system. During the start up, the AMBR reactor was operated continuously with synthetic wastewater without 4-NP through 48 days. Maximum COD removal efficiency, methane gas production and methane gas percentage were obtained as 94 %, 800 ml.day⁻¹ and 60% respectively after 25 days of the start-up period. The AMBR reactor was operated continuously through 156 days using glucose as primary substrate with increasing p-NP concentrations from 10 to 100 mg.l⁻¹. The influent COD concentrations and COD loading rate were kept constant at approximately 3000 mg.l⁻¹ and 0.289 g.l⁻¹.day⁻¹ through continuously operation, respectively. Subsequently the p-NP concentrations in AMBR reactor were increased in steps to 10, 15, 20, 30, 35, 40, 45, 50, 65, 85 and 100 mg.l⁻¹ keeping the hydraulic retention time (HRT) as 10.38 days resulting in 4-NP loading rates 0.96 g.m⁻³.day⁻¹ 9.63 g.m⁻³.day⁻¹. The COD, p-NP removal efficiencies, daily total and methane gas productions and methane percentage were investigated to all 4-NP loading rates through operating with 4-NP. Maximum COD and 4-NP removal efficiencies in anaerobic reactor were founded as 94% and 95%, respectively at a 4-NP loading rate of 3.98 g.m⁻³.day⁻¹. The daily total gas, methane gas productions and methane percentage were found as 2040 ml.day⁻¹, 1100 ml.day⁻¹ ve %54, respectively at the 4-NP loading rate of 3.98 g.m⁻³.day⁻¹. In this study, pH and total volatile fatty acid/bicarbonate

alkalinity (TVFA/Bic.alk.) ratios in the effluent and in all compartments of the anaerobic AMBR reactor were investigated. The pH and TVFA/Bic.alk. ratios ranged between 7.1- 8.4 and between 0.01-0.22 in all 4-NP loading rates. The total 4-NP and COD removal efficiencies were found as 96 % and 97 % at 40 mg.l⁻¹ of 4-NF (loading rate of 3.85 g.m⁻³.day⁻¹) introduced in anaerobic/aerobic sequential reactor system. 4-NP was transformed to 4-aminophenol (4-AP) under the anaerobic condition and phenol was also found in the effluent of AMBR reactor. NO₃-N and NO₂-N were determined as final metabolic products in the aerobic CSTR reactor effluent.

Keywords: Anaerobic migrating blanket reactor, AMBR, 4-nitrophenol (4-NP), 4-aminophenol (4-AP), anaerobic/aerobic sequential system

GİRİŞ

Nitrofenoller genelde patlayıcı, ilaç, pestisit, pigment, boya, odun koruyucu ve lastik ile ilgili kimyasalların üretiminde ham materyal ya da ara ürün olarak kullanılmakta olup çok önemli endüstriyel organik bileşikler arasında yer almaktadır (Podeh ve Bhattacharya,1995; Uberoi ve Bhattacharya, 1997; Ma ve diğ., 2000; Karim ve Gupta, 2001). Ayrıca nitrofenoller paratyon gibi birçok organofosforun mikrobiyal hidrolizi, nitrofenol içeren pestisitlerin fotokimyasal parçalanması yada benzen ve azot monoksit arasındaki fotokimyasal reaksiyonlarla atmosferde açığa çıkabilmektedir (Podeh ve Bhattacharya, 1995; Uberoi ve Bhattacharya, 1997; Karim ve Gupta, 2001). Nitrofenoller arasında 2-nitrofenol (2-NF), 4-nitrofenol (4-NF) ve 2,4-dinitrofenol (2,4-DNF) EPA'nın sınıflandırmasına göre öncelikli toksik bileşikler arasındadır. Doğal sularda onların konsantrasyonunun <10 ng.l⁻¹ olarak sınırlandırılması tavsiye edilmektedir (Podeh ve Bhattacharya, 1995; Uberoi ve Bhattacharya, 1997; Karim ve Gupta, 2001; Karim ve Gupta, 2003). Bu bileşikler karsinojenik ve mutajenik özellikleri nedeniyle önemli sağlık problemlerine sebep olmakta ve besin zincirinde biyolojik olarak taşınmaktadır (Karim ve Gupta,2001; Karim ve Gupta, 2003). Nitrofenoller mikroorganizmalar için de toksisite yaratmaktadır. Nitrofenol'ün toksisite seviyesi fenol molekülüne bir yada daha fazla nitro grubunun bağlanmasıyla ilgili olmaktadır (Podeh ve diğ., 1995). Nitrofenollerin metan *Archea* üzerine yaptığı toksik etki çeşitli araştırmacılar tarafından incelenmiştir. Tseng ve Yang (1994) tarafından nitrofenollerin metan *Archea* üzerine yaptığı kesikli toksisite çalışması ile 4-NF'nin 3-NF den; 3-NF'nin ise 2-NF'den daha toksik olduğu saptanmıştır. Nitrofenol'ün toksisite etkisi üzerine propiyonat ve asetat içeren serum şişelerde yapılan başka bir çalışmada ise 2-NF, 4-NF ve 2,4-DNF'nin biyolojik ayrışmayı engellediği (inhibitör olduğu) gözlenmiştir (Podeh ve diğ., 1995; Uberoi ve Bhattacharya, 1997). 4-NF diğer nitrofenoller ile karşılaştırıldığında daha fazla kullanıma sahip

olmaktadır. Dünya genelinde 4-NF'nin yıllık üretimi 20 milyon kg'dır. Bu kimyasallar endüstri, tarım ve koruma amacıyla sıkça kullanılmaları nedeniyle, kolayca su ve toprak gibi alıcı ortama geçebilmektedirler (Karim ve Gupta, 2001; Karim ve Gupta, 2003). Klasik biyolojik arıtma proseslerinde bu kirleticiye sahip atıksuların arıtılması bakterilerin, nitrofenol' e karşı dirençli olması nedeniyle zor olmaktadır (Paola ve diğ., 2003). Nitrofenol içeren atıksuların arıtılmasında aerobik ya da anaerobik biyolojik arıtma işlemleri kullanılmaktadır (Karim ve Gupta, 2003). Fakat aerobik şartlar altında karmaşık azo ve azoksi bileşiklerinin oluşumu sırasında kararlı olmayan nitrozo ve hidroksiamino ara ürünleri meydana gelmektedir. Diğer bir deyişle nitrofenol gibi toksik nitro organik bileşikler aerobik aktif çamur sisteminde kararlı olmayan son ürünlere parçalanmakta ve bu da daha toksik bir ürün oluşumuna neden olmaktadır. Anaerobik şartlar altında ise, nitrofenoller hızlı bir şekilde uygun aromatik aminlere dönüşmektedirler. Oluşan bu aromatik aminler nitrofenollere kıyasla 500 kat daha az toksik olmaktadır (Karim ve Gupta, 2003). Bu durum, anaerobik şartların nitrofenol içeren atıksuları tamamen arıtmasa bile onların toksisitelerini düşüreceğini göstermektedir (Donlon ve diğ., 1996; Karim ve Gupta, 2001; Karim ve Gupta, 2003). Bu tür organik bileşikler ancak indirgen anaerobik ortamda sürekli elektron sağlayan yardımcı bir substrat olduğunda kararlı son ürünlere dönüşmekte ve oluşan bu kararlı ürünler daha sonra aerobik ortamda son ürünlere parçalanabilmektedir. Nitrofenol içeren atıksuların anaerobik ve aerobik parçalanmasını içeren çalışmalar, değişik araştırmacılar tarafından gerçekleştirilmiştir (Tseng ve Yang, 1994; Donlon ve diğ., 1996, Karim ve Gupta, 2001; Bhatti ve diğ., 2002). Tseng ve Yang (1994), üç tip nitrofenol içeren sentetik atıksuyun (p-NF, m-NF ve o-NF) anaerobik biyolojik akışlı yatak reaktörde arıtımı üzerine çalışmışlar ve 4-NF'nin metan üreten bakteriler için daha toksik olduğunu belirlemişlerdir. Kesikli olarak yapılan biyokimyasal metan üretimi testi sonucuna göre o-NP'nin m-NP den, m-NP'nin ise p-NP'den daha

4-Nitrofenolün Anaerobik/Aerobik Ardışık Reaktör Sisteminde Arıtılabilirliği

çok biyofilm çamuruyla ayrışabileceği bulunmuştur. Ayrıca 15 gün sonunda 100 mg.l^{-1} 4-NP konsantrasyonunda 15 ml ile o-NP ve m-NP'den daha fazla kümülatif gaz üretmiş fakat spesifik gaz üretim hızı $0.3 \text{ ml gUAKM}^{-1}\text{gün}^{-1}$ değeri ile diğerlerinden daha düşük bulunmuştur. Donlon ve diğ. (1996), birincil besi maddesi olarak UYA kullanarak nitrofenollerin yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı reaktörde (YAÇYR) giderim verimlerini incelemiştir. $11.4 \text{ g.l}^{-1}\text{gün}^{-1}$ KOİ yükleme ve $910 \text{ mg.l}^{-1}\text{gün}^{-1}$ 4-NF yükleme hızlarında % 99' dan daha fazla UYA giderim verimi ve yaklaşık % 94 4-NF giderim verimi 0.33 gün hidrolik bekleme süresinde elde edilmiştir. Karim ve Gupta (2001), yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı reaktörde nitrofenollerin dört farklı hidrolik bekleme sürelerinde (30, 24, 18, 12 saat) ve 30 mg.l^{-1} NF konsantrasyonunda nitrofenol giderim verimlerini incelemiştir. Hidrolik bekleme süresi 30 saatten 12 saate düşürüldüğünde 4-NF giderim veriminin % 99-100 olduğu saptanmıştır. Bhatti ve diğ. (2002), plastik dolgu malzemesi üzerine bağlanmış aktif çamur ile 4-nitrofenol'ün aerobik ayrışması üzerine yaptıkları çalışmada; 11 saatlik hidrolik bekleme süresinde 500 mg.l^{-1} 4-NF konsantrasyonunun tamamen ayrıştığını belirlemiştir.

Yüksek hızlı bir anaerobik reaktör olan anaerobik hareketli yatak reaktör (AHYR) yeni geliştirilmiş bir reaktör olup 5.885.460 patent numarası ile 23 Mart 1999 yılında patent almıştır (Angenent ve diğ., 2001). AHYR ile yapılan çalışmalar çok sınırlı olup besi maddesi olarak sadece süt (Angenent ve diğ., 2001) ve sukroz içeren (Angenent ve diğ., 2002) bazı endüstriyel atıksuların arıtımını içermektedir. Anaerobik hareketli yatak reaktör bölmelendirilmiş bir reaktördür. Bölmelendirilmiş olması nedeniyle farklı bakteri popülasyonlarının gelişimine izin verir. Reaktörün ilk bölümünde asit oluşturan *Archae* baskın iken, takip eden bölmelerde metan oluşturan *Archae* diğer mikroorganizmalara göre daha baskın hale geçmektedirler (Uyanık ve diğ., 2002). AHYR'yi yüksek organik yükleme hızlarında işletmek mümkündür. Yukarı akışlı anaerobik çamur reaktör (YAÇR) ile karşılaştırıldığında reaktörde granülasyon çok iyidir ve iyi çökebilir özellikte sahip çamur elde edilir. İpliksi bakterilerin neden olduğu "şişkin çamur" probleminde ve biyokütle flotasyonuna rastlanmaz (Angenent ve diğ., 2001; Angenent ve Sung, 2001; Angenent ve diğ., 2002).

Bu çalışmada anaerobik hareketli yatak reaktör (AHYR) ve aerobik sürekli karıştırmalı reaktör

(ASKR) ardışık olarak sürekli beslemeli olarak çalıştırılarak artan 4-NF yükleme hızlarına bağlı olarak KOİ, 4-NF giderim verimleri, 4-AF oluşumları, günlük metan ve toplam gaz üretimleri ve yüzde metan oranları incelenmiştir. Ayrıca AHYR'nin bölmelerinde pH, toplam uçucu yağ asidi (TU YA)/Bikarbonat alkalinitesi (Bik. alk.) oranlarının değerleri incelenmiş, anaerobik/aerobik ardışık reaktör sisteminde toplam giderim verimleri ve oluşan ara ürünler incelenmiştir.

MATERYAL VE METOD

Sentetik Atıksu

Bu çalışma için kullanılan 4-nitrofenol'ün özellikleri Tablo 1'de verilmiştir (Chemfinder, 2003). Artan 4-nitrofenol konsantrasyonlarının yanı sıra karbon ve enerji kaynağı olarak 3000 mg.l^{-1} KOİ verecek şekilde glikoz, anaerobik mikroorganizmaların gelişimi için gerekli inorganik bileşiklerden 0.4 g.l^{-1} MgSO_4 , 0.4 g.l^{-1} NH_4Cl , 0.4 g.l^{-1} KCl , 0.3 g.l^{-1} Na_2S , 0.08 g.l^{-1} $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, 0.05 g.l^{-1} CaCl_2 , 0.04 g.l^{-1} FeCl_2 , 0.01 g.l^{-1} CoCl_2 , 0.01 g.l^{-1} KI , 0.01 g.l^{-1} $\text{Na}(\text{PO}_3)_6$, 0.5 mg.l^{-1} AlCl_3 , 0.5 mg.l^{-1} MnCl_2 , 0.5 mg.l^{-1} CuCl_2 , 0.5 mg.l^{-1} ZnCl_2 , 0.5 mg.l^{-1} NH_4VO_3 , 0.5 mg.l^{-1} NaMoO_4 , 0.5 mg.l^{-1} H_3BO_3 , 0.5 mg.l^{-1} NiCl_2 , 0.5 mg.l^{-1} NaWO_4 , 0.5 mg.l^{-1} Na_2SeO ve 0.01 g.l^{-1} sistein içeren Vanderbilt mineral ortamı besi maddesi olarak kullanılmıştır (Speece, 1996). Ayrıca AHYR de metan *Archae* aktivitesinin sağlanması için gerekli alkalinite ve uygun pH $3600\text{-}4800 \text{ mg.l}^{-1}$ NaHCO_3 ilavesi ile sağlanmıştır. Anaerobik koşulları sağlamak için ise 100 mg.l^{-1} sodyum tiyoglikolat sentetik atıksuya ilave edilmiştir (Speece, 1996).

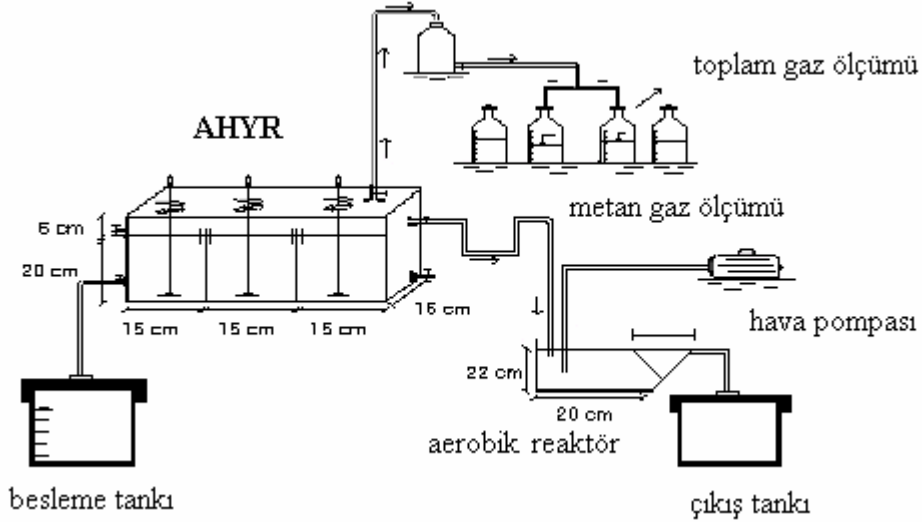
Deney Sistemi ve Aş Mikrobiyoloji

Bu çalışmada etkin hacmi 14.5 litre olan ve perdeler vasıtasıyla üç bölmeye ayrılmış olan bir AHYR ve onu takip eden ASKR sistemi kullanılmıştır. Laboratuvar koşullarında kurulan model reaktör sistemi Şekil 1'de gösterilmiştir. AHYR çelik konstrüksiyon olup, reaktörün alt kısmını tamamen kaplayan bir elektronik ısıtıcının üzerine yerleştirilmiş ve sıcaklık 37°C 'ye ayarlanmıştır.

Besi maddesi ile biyokütle karışımını sağlamak için bölmelerdeki çamur her bir saatte 15 dakika 60 devir/dak. ile dönen mekanik karıştırıcılar vasıtasıyla karıştırılmaktadır. Mekanik karıştırıcıya bağlı bir zaman saati ile bu karıştırma ayarlanmıştır.

Tablo 1. Kullanılan 4-nitrofenol'ün özellikleri

Formül	$C_6H_5NO_3$
CAS-RN	100-02-7
Molekül ağırlığı	139.1104
Erime noktası	114.9 °C
Kaynama noktası	279 °C
Su çözünürlüğü	16 g.100 ml ⁻¹
EPA kodu	U170



Şekil 1. Anaerobik/aerobik ardışık reaktör deney sistemi

Anaerobik (ASKR) reaktör havalandırma (etkili hacim = 9 litre) ve çökeltim (etkin hacim = 1.2 litre) bölmeleri olmak üzere iki kısımdan oluşmaktadır. AHYR için aşı çamur İzmir'de Pakmaya Maya Fabrikası'nın atıksularını arıtan yukarı akışlı çamur yataklı reaktör (YAÇR)'ün metanojenik tankından alınmıştır. Aerobik tam karışimli reaktör ise yine Pakmaya Maya Fabrikası'nın aerobik reaktöründen alınan aktif çamur ile aşılanmıştır.

Analitik Yöntemler

Askıda katı madde (AKM) ölçümleri çamur örneklerinin membran filtrasyonu ile standart metotlara göre yapılmıştır (APHA-AWWA, 1992). KOİ ölçümleri ise kolorimetrik yöntemi ile spektrofotometrede yapılmıştır (APHA-AWWA, 1992). Gaz üretimleri sıvı yer değiştirme yöntemi ile ölçülmüştür. Toplam gaz oluşan gazın doymuş NaCl ve % 2'lik H_2SO_4 içeren sıvıdan (Beydilli ve diğ., 1997), metan gazı ise oluşan gazın % 3'lük NaOH içeren sıvıdan (Roza-Flores ve diğ., 1997) geçirilmesi ile günde yarım saat ya da 1 saat süre ile izlenerek hesaplanmıştır. 4-Nitrofenol ölçümü ise atıksu örneklerinin >5000 rpm'de 10 dakika

süre ile santrifüjlendikten sonra 1M Tris-HCl (pH = 9) ile dört kat seyreltilmiş ve UV-VIS Spektrofotometre de 400 nm dalga boyunda absorban ölçümü ile izlenmiştir (Oren ve diğ.,1991; Melgoza ve Buitron, 2001). Anaerobik şartlar altında 4-nitrofenolün parçalanma ürünü olan 4-aminofenol ölçümü ise p-dimetilamino benzaldehid yöntemi ile atıksu örneklerinin >5000 rpm'de 10 dakika süre ile santrifüjlendikten sonra UV-VIS spektrofotometre de 440 nm dalga boyunda absorban ölçümü ile yapılmıştır (Oren ve diğ., 1991). Çözünmüş oksijen WWT Oxi330 marka çözünmüş oksijen metre ile, pH WWT pH 330 marka pH-metre ile, redox potansiyeli ise Sen Tix ORP marka redox potansiyeli ölçen prob ile ölçülmüştür. NH_4-N , NO_2-N ve NO_3-N ise sırasıyla 14752, 14776 ve 14773 no'lu spektroquant kitler ile Merck fotometresinde ölçülmüştür. Toplam azot ve fenol ise 14537 ve 14551 no'lu spektroquant kitler ile Merck fotometresinde ölçülmüştür. Bikarbonat alkalinitesi ve toplam uçucu yağ asitleri (TUYA) titrimetrik olarak test edilmiş ve hesabı ise aşağıda verilen iki eşitliği çözen bir bilgisayar programı ile yapılmıştır (Anderson ve Yang 1992). Örnek sülfürik asit çözeltisi ile önce pH,

4-Nitrofenolün Anaerobik/Aerobik Ardışık Reaktör Sisteminde Arıtılabilirliği

5.1 kadar sonra da 3.5'a kadar titre edilmiştir.

$$A1 = \frac{[\text{HCO}_3^-] * ([\text{H}]_2 - [\text{H}]_1)}{[\text{H}]_1 + K_C} + \frac{[\text{VA}] * ([\text{H}]_2 - [\text{H}]_1)}{[\text{H}]_2 + K_{\text{VA}}}$$

$$A2 = \frac{[\text{HCO}_3^-] * ([\text{H}]_3 - [\text{H}]_1)}{[\text{H}]_3 + K_C} + \frac{[\text{VA}] * ([\text{H}]_3 - [\text{H}]_1)}{[\text{H}]_3 + K_{\text{VA}}}$$

Burada A1 ve A2; ilk ve ikinci dönüm noktasında tüketilen standart asidin molar eşitlikleri, [VA]; uçucu yağ asidi iyon konsantrasyonu, [H]: Hidrojen iyonu konsantrasyonu (örneğin, [H]₁, birinci dönüm noktasında hidrojen iyonu konsantrasyonu)

K_C; Karbonik asidin ayrışma hız sabiti

K_{VA}; C₂'den C₆'ya kadar olan tüm uçucu yağ asitlerinin ortak ayrışma hız sabiti

Burada K_C = 6.6 x 10⁻⁷ ve K_{VA} = 2.4 x 10⁻⁵ olarak alınmaktadır (Anderson ve Yang, 1992)

İşletim Koşulları

Anaerobik Reaktörün Devreye Alınması

AHYR içindeki granül formundaki biyokütleyi aklime etmek için, 4-NF içermeyen sadece glikoz, sodyum tiiyoglikolat, Vandelbilt mineral tuzları ve NaHCO₃ içeren sentetik atıksu 1.3 l.gün⁻¹ lük debide reaktöre verilmiş ve reaktör 48 gün boyunca sürekli olarak işletilmiştir. Anaerobik reaktörün hidrolik bekleme süresi (HBS) 10.38 gündür. Anaerobik reaktörün işletimi 37±1°C sıcaklıkta mezofilik şartlarda gerçekleşmektedir. Anaerobik reaktörün devreye alınma süresi boyunca AHY reaktörde çözünmüş oksijen değeri sıfır, yükseltgenme indirgenme potansiyeli (ORP) ise -340mV ila -360mV civarında ölçülmüştür. Bu durum kuvvetli anaerobik koşulları temsil etmektedir.

4-NF ile İşletim Koşulları

Kararlı denge durumunda AHY reaktör artan 4-NF konsantrasyonlarında (10, 15, 20, 30, 35, 40, 45, 50, 65, 85 ve 100 mg.l⁻¹) 156 gün boyunca işletilmiştir. Arttırılan her bir 4-NF konsantrasyonunda ve 10.38 gün' lük HBS'de reaktör yaklaşık 10-20 gün çalıştırılarak kararlı hal koşullarına gelmesi (çıkışta sabit bir KOİ, 4-NF konsantrasyonu ve metan miktarına ulaşmaya kadar) sağlanmıştır. Her 4-NF yükleme hızında KOİ, 4-NF giderim verimleri, 4-aminofenol oluşumu, günlük toplam gaz üretimi, metan gaz üretimi ve % metan

oranları incelenmiştir. Ayrıca reaktörün her bölmesinde ve çıkışında pH, TUYA ve Bik.alk değişimleri ölçülmüştür. 4-NF ile sürekli işletim boyunca giriş KOİ' si 3000 mg.l⁻¹ (organik yükleme hızı= 0.289 gKOİ.m⁻³.gün⁻¹) olacak şekilde sabit tutulmuştur. 3000 mg.l⁻¹ glikoz KOİ' si veren glikoz birincil besi maddesi olarak, 4-NF ise ikincil besi maddesi olarak mikroorganizmalar tarafından kullanılmaktadır. Anaerobik reaktörün işletiminde etkin sıcaklık 35-38°C arasında olup reaksiyon mezofilik şartlarda gerçekleşmektedir. Sentetik atıksu besleme debisi, ilk bölmede uçucu yağ asit birikimi nedeniyle oluşan pH düşmesini önlemek ve her bölmede biyokütle seviyesini dengede tutmak için haftada bir kez ters yöne çevrilmiştir. İşletim süresince sabit 1.3 l.gün⁻¹ debide sentetik atıksu anaerobik/aerobik reaktör sistemine verilmektedir. Aerobik reaktörde ise HBS 6.9 gün olarak belirlenmiştir. Aerobik reaktörde havalandırma bölmesinden bir miktar çamur atılmak suretiyle çamur yaşı 20 gün olarak sabit tutulmuştur. Çalışmada kullanılan anaerobik ve aerobik reaktör ile ilgili işletim parametreleri Tablo 2'de verilmiştir.

SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

4-Nitrofenol için Kesikli Toksikite Testi Çalışması

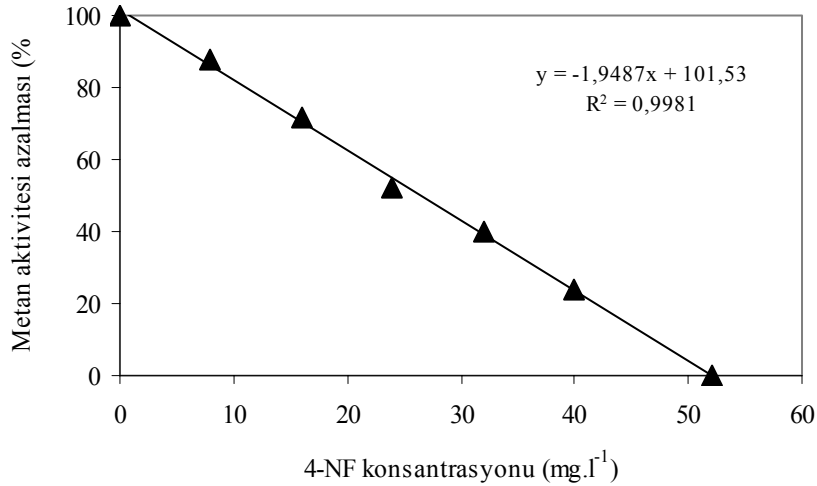
4-NF için toksisite çalışması kesikli beslemeli 150 ml hacmindeki serum şişelerde yapılmıştır. Bunun için kontrol ve farklı konsantrasyonlarda 4-NF konsantrasyonu içeren test şişeleri hazırlanmış ve 37°C'de 3 gün süren anaerobik inkübasyon süresinden sonra metan üretim miktarları kaydedilmiştir. 4-nitrofenol için anaerobik toksisite testi (ATA) sonuçları Şekil 2'de verilmiş olup IC₅₀ değeri (bakterilerin oluşturduğu metan gazı üretimini %50 azaltan 4-NF konsantrasyonu) 26.5 mg.l⁻¹ olarak bulunmuştur.

AHYR'yi Devreye Alma Süresince KOİ Giderim Verimi, Günlük Metan Gazı Üretimi ve % Metan Oranı

AHYR kararlı hal koşullarına ulaşmaya kadar 48 gün boyunca sürekli olarak işletilmiştir. KOİ giderim verimleri, günlük metan gazı üretimleri ve % metan oranları işletim zamanı süresince haftalık yapılan ölçümlerle incelenmiştir. Şekil 3'de işletim zamanı süresince KOİ giderim verimleri ve çıkış KOİ konsantrasyonları, Şekil 4'de ise günlük metan gazı üretimleri ve % metan oranları verilmiştir.

Tablo 2. Anaerobik hareketli yatak reaktör (AHYR) ve aerobik sürekli karıştırılmalı reaktör (ASKR)'ün işletim parametreleri

İşletim Parametreleri	Birim	Anaerobik (AHYR)	Aerobik (ATKR)
Debi	l.gün ⁻¹	1,3	1,3
HBS	gün	10,38	6,9
Çamur yaşı	gün	340	20
Etkin reaktör hacmi	l	13,5	9,0
Yükseltgenme indirgenme potansiyeli	mV	-390	+90
Sıcaklık	°C	37±1	16±3
AKM	g.l ⁻¹	18	0,7
F/M oranı	gKOİ.gAKM ⁻¹ .gün ⁻¹	0,016±0,002	0,05±0,02

Şekil 2. 4-Nitrofenol için IC₅₀ değeri (n = 3, ortalama değerler)

Reaktör işleme alındığının 10. gününde KOİ giderim verimi % 45 günlük metan gazı üretimi 360 ml ve metan oranı % 34 iken, işleme devam edildiğinde bu değerlerin arttığı gözlenmiştir. İşletimin 25. gününde % 94 KOİ giderim verimi, 800 ml.gün⁻¹ metan gazı üretimi ve % 60 metan oranı ile maksimum değerlere ulaşılmıştır. Bu işletim süresinden sonra KOİ giderim verimi, günlük metan gazı üretimi ve % metan oranı sabit kalmıştır. Alışma periyodunun 48. gününde KOİ giderim verimi %94 ve çıkış KOİ değeri ise 187 mg.l⁻¹, günlük metan gazı üretimi 740 ml ve % metan oranı ise %57 olarak bulunmuştur. AHYR'de birincil substrat olarak glikoz kullanıldığında 25 günlük bir alışma süresi sonunda kararlı hal koşullarına ulaşmaktadır.

AHYR' de Artan 4-Nitrofenol Yüküne Bağlı Olarak KOİ Giderim Verimi

Bu kademede artan 4-nitrofenol konsantrasyonlarının anaerobik reaktörün KOİ giderim verimi üzerine etkisi araştırılmıştır. AHYR'nin işletimine 10 mg.l⁻¹ 4-NF konsantrasyonu (organik yükleme hızı

= 0.96 g.m⁻³.gün⁻¹) ile başlanmış ve sırasıyla 4-NF konsantrasyonları 15, 20, 27, 30, 35, 40, 45, 50, 85 ve 100 mg.l⁻¹'ye kadar artırılmıştır. Her 4-NF konsantrasyonu için KOİ giderim verimleri incelenmiştir. Şekil 5' de görüldüğü üzere 0.96 g.m⁻³.gün⁻¹ yükleme hızında %88 KOİ giderim verimine ulaşılmıştır, çıkış KOİ konsantrasyonu 360 mg.l⁻¹olarak bulunmuştur. KOİ giderim veriminin 3.85 g.m⁻³.gün⁻¹ 4-NF yükleme hızına kadar artış gösterdiği gözlenmiştir. 3.85 g.m⁻³.gün⁻¹ 4-NF yükleme hızında maksimum % 94 KOİ giderim verimi ve 120 mg.l⁻¹ minimum çıkış KOİ konsantrasyonuna ulaşılmıştır. Bu yükleme hızından sonra KOİ giderim verimi düşmeye başlamış, 8.18 g.m⁻³.gün⁻¹ 4-NF yükleme hızında % 80, 9.18 g.m⁻³.gün⁻¹ yükleme hızında ise % 52 KOİ giderim verimleri elde edilmiştir. Bu sonuçlar bize 4-NF'nin glikoz ile birlikte yardımcı besi maddesi olarak kullanıldığını göstermektedir. Maksimum 9.18 g.m⁻³.gün⁻¹ 4-NF yükleme hızında (4-NF konsantrasyonu = 100 mg.l⁻¹), çıkış KOİ konsantrasyonu 1638 mg.l⁻¹olarak ölçülmüştür. Maksimum KOİ giderim verimi ve çıkış suyu örneklerinde minimum KOİ

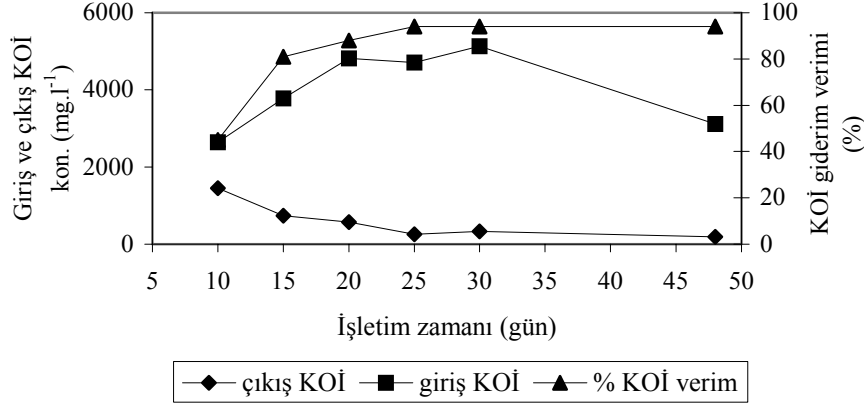
4-Nitrofenolün Anaerobik/Aerobik Ardışık Reaktör Sisteminde Arıtılabilirliği

konsantrasyonu $3.85 \text{ g.m}^{-3}.\text{gün}^{-1}$ yükleme hızında elde edilmiştir.

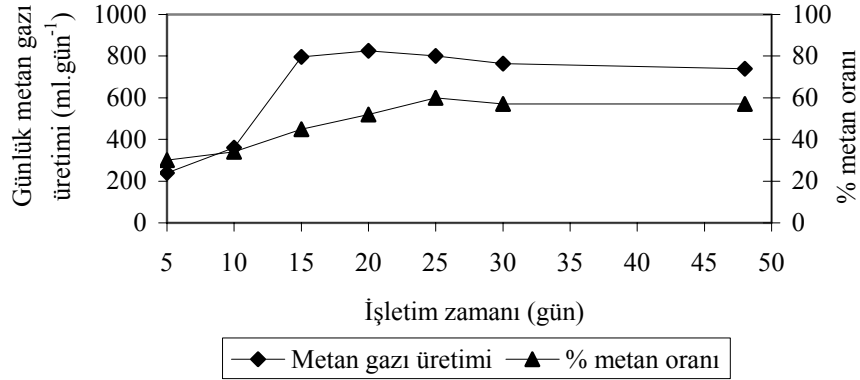
AHYR' de Artan 4-NF Yüklüne Bağlı Olarak 4-Nitrofenol (4-NF) Giderim Verimi

Sürekli işletim boyunca 4-NF yükleme hızı $0.96 \text{ g.m}^{-3}.\text{gün}^{-1}$ 'den $9.63 \text{ g.m}^{-3}.\text{gün}^{-1}$ 'e kadar arttırılmış

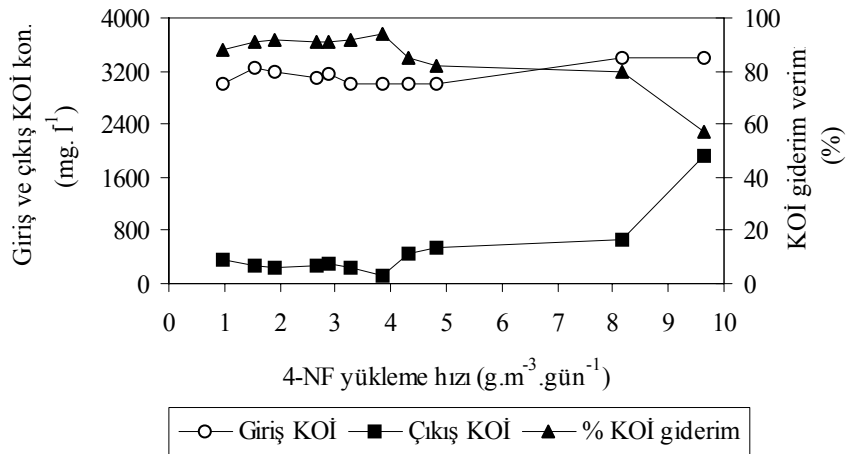
ve artan 4-NF yükleme hızlarında 4-NF giderim verimi ve çıkış suyu örneklerinde 4-NF konsantrasyonları izlenmiştir. Şekil 6'da artan 4-NF yükleme hızlarında 4-NF giderim verimi ve çıkış 4-NF konsantrasyonu değerleri gösterilmiştir. Minimum $0.96 \text{ g.m}^{-3}.\text{gün}^{-1}$ 4-NF yükleme hızında % 81 4-NF giderim verimi ve 2 mg.l^{-1} çıkış 4-NF konsantrasyonuna ulaşılmıştır.



Şekil 3. Devreye alma süresince giriş ve çıkış örneklerinde KOİ konsantrasyonları ve KOİ giderim verimleri (n = 3, ortalama değerler)



Şekil 4. Devreye alma süresince AHYR' de günlük metan üretimleri ve yüzde metan oranları (n = 3, ortalama değerler)



Şekil 5. Artan 4-NF yükleme hızlarında KOİ değişimleri (n = 3, ortalama değerler)

3.85 g.m⁻³.gün⁻¹ 4-NF yükleme hızına kadar 4-NF yükleme hızı arttıkça 4-NF giderim verimi de artmıştır. 3.85 g.m⁻³.gün⁻¹ 4-NF yükleme hızında %95 ile maksimum 4-NF giderim verimi ve minimum 2.1 mg.l⁻¹ çıkış 4-NF konsantrasyonu elde edilmiştir. 4-NF giderim verimi 3.85 g.m⁻³.gün⁻¹ 4-NF yükleme hızından sonra çok büyük bir değişim göstermemiş ve % 92 civarında sabit kalmıştır. Maksimum 4-NF yükleme hızı olan 9.63 g.m⁻³.gün⁻¹ yükleme hızında giderim verimi % 94, çıkış 4-NF konsantrasyonu ise 6.07 mg.l⁻¹ olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar bize 4-NF' nin glikoz ile birlikte mikroorganizmalar tarafından ikincil (yardımcı) substrat olarak kullanıldığını göstermektedir. Yapılan çalışma sonuçları 4-NF'nin metan *Archae* için toksik olmasına rağmen (IC₅₀ değeri 26.5 mg.l⁻¹) karbon kaynağı olarak glikoz kullanılarak, yüksek 4-NF konsantrasyonlarının AHYR de yüksek giderim verimi ile giderildiğini göstermektedir. Diğer bir ifade ile anaerobik mikrobiyal mekanizma 26.5 mg.l⁻¹ olan 4-NF toksisitesini tolere ederek almıştır.

AHYR' de Artan 4-Nitrofenol Yükünün Günlük Toplam Gaz ve Metan Gazı Üretimi Üzerine Etkisi

Şekil 7 artan 4-NF yükünün günlük gaz üretimleri üzerine etkisini göstermektedir. Minimum 0.96 g.m⁻³.gün⁻¹ 4-NF yükleme hızında, günlük toplam ve metan gazı üretim miktarı, 1380 ml.gün⁻¹ ve 690 ml.gün⁻¹, metan oranı ise % 50 olarak bulunmuştur. 5.85 g.m⁻³.gün⁻¹ 4-NF yükleme hızına kadar yüzde metan oranının arttığı gözlenmiştir. Maksimum KOİ ve 4-NF giderim verimi veren 3.85 g.m⁻³.gün⁻¹ 4-NF yükleme hızında günlük toplam ve metan gazı üretimleri 2040 ml ve 1100 ml, metan oranı ise % 54 olarak bulunmuştur. 5.85 g.m⁻³.gün⁻¹ 4-NF yükleme hızında maksimum günlük gaz üretimine ve % metan oranına ulaşılmıştır. Bu yükleme hızında günlük toplam ve metan gazı üretimleri sırası ile 2480 ml, 1440 ml ve % metan oranı ise % 57 olarak bulunmuştur. 5.85 g.m⁻³.gün⁻¹ 4-NF yükleme hızından sonra gaz üretimleri çok fazla değişim göstermemiş ancak oluşan gazın % metan oranı azalmaya başlamıştır. Maksimum 4-NF yükleme hızı olan 9.63 g.m⁻³.gün⁻¹ 4-NF yükleme hızında metan oranı % 43, günlük metan ve toplam gaz üretimleri ise sırası ile 530 ml ve 1080 ml olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar bize metan *Archae*'lerin birincil karbon ve enerji kaynağı olarak glikoz ile birlikte yardımcı substrat olarak 4-NF'nin kullanılmasıyla metan ürettiğini göstermektedir.

AHYR' de Artan 4-Nitrofenol Yükünün 4-Aminofenol Üretimi Üzerine Etkisi

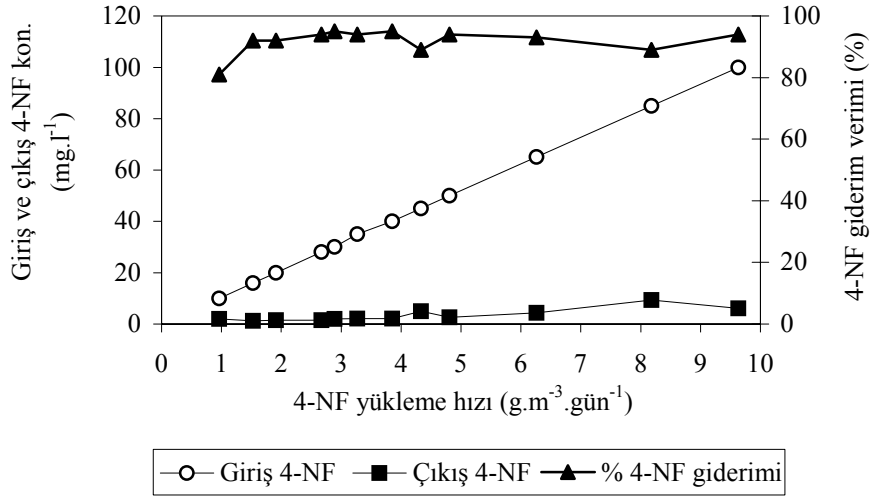
Şekil 8 artan 4-NF yükleme hızlarında AHYR çıkış örneklerindeki 4-aminofenol (4-AF) konsantrasyonlarını göstermektedir. AHYR'ye verilen 4-NF konsantrasyonu artırıldığında reaktör çıkışından alınan örneklerdeki 4-AF konsantrasyonunun da yüksek oluşu belirlenmiştir. Bu durum bize anaerobik şartlar altında 4-NF'nin ayrışarak 4-aminofenol'e dönüştüğünü göstermektedir. 4-nitrofenol'ün anaerobik şartlar altında metabolik ayrışması ile ilgili yapılan tüm çalışmalarda 4-aminofenol'ün 4-nitrofenol'ün metabolik ara ürünü olduğu bulunmuştur. Melgoza ve Buitron (2001) tarafından 4-nitrofenolün anaerobik/aerobik kesikli biyo-filtrede uzaklaştırılması ile ilgili yaptığı çalışmada 4-NF'nin anaerobik şartlar altında 4-aminofenol'e (4-AF) dönüştüğü, Karim ve Gupta (2001) tarafından yapılan çalışmada ise

2-nitrofenol, 4-nitrofenol ve 2.4-dinitrofenol'ün anaerobik ayrışması sırasında ana metabolik ürün olarak 2-aminofenol, 4-aminofenol ve 2-amino 4-nitrofenole dönüştüğü belirlenmiştir. Karim ve Gupta (2002), tarafından yapılan başka bir çalışmada HPLS analizleri sonucunda 4-aminofenol'ün (4-AF), 4-nitrofenol'ün tek ara metabolik ürünü olduğu belirlenmiştir. 4-nitrofenol'ün metabolik ayrışması ile ilgili yapılan bu çalışmalar bizim yaptığımız çalışma sonuçlarını doğrulamaktadır.

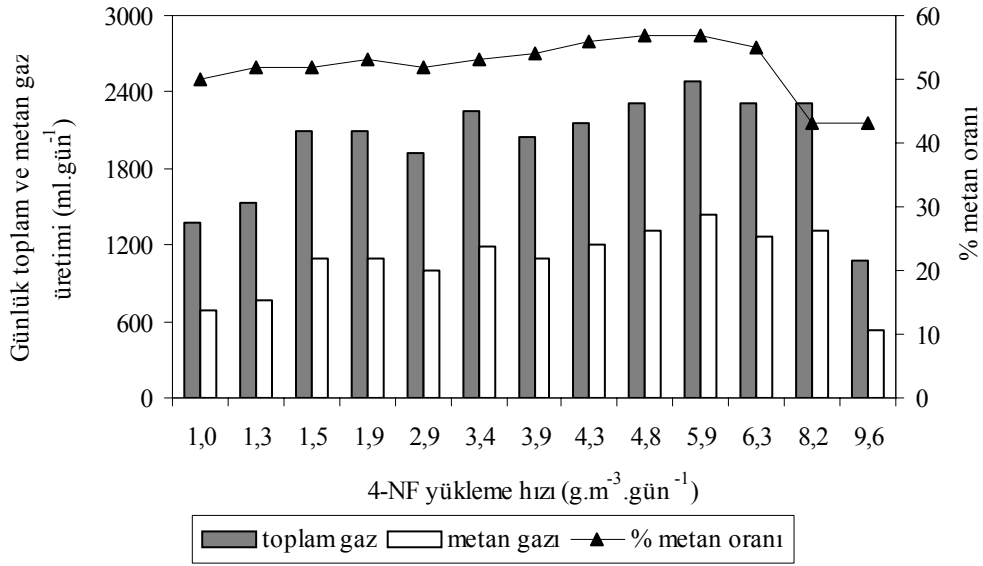
AHYR'nin Her Bölmesinde Artan 4-Nitrofenol Konsantrasyonlarında pH ve TUYA/Bik .Alk. Oranlarının Değişimleri

Anaerobik reaktörün verimini belirlemek için reaktörün çıkış ve üç bölmesinden örnekler alınıp artan 4-NF konsantrasyonlarında pH ve toplam uçucu yağ asidi (TUYA)/Bik alk. oranlarının değişimleri incelenmiştir. Şekil 9'da artan 4-nitrofenol yüklemesine bağlı olarak çıkış ve bölmelerdeki pH değişimleri verilmiştir. Artan 4-NF konsantrasyonlarında çıkış pH değerleri 7.6 ve 8.4 arasında kararlı kalmıştır. Maksimum 4-NF yükleme hızında çıkış pH değeri 7.65 olarak ölçülmüştür. Bölmeler arasında pH değişimleri incelendiğinde çok büyük farklar gözlenmemiştir. Örneğin 20 mg.l⁻¹ 4-NF konsantrasyonunda birinci bölmede 8.22 olan pH değeri ikinci bölmede 8.3 ve üçüncü bölmede ise 8.38 olarak ölçülmüştür. Tüm 4-NF yükleme hızlarında bölmelerdeki pH değerleri 7.1 ila 8.4 arasında değişim göstermiştir.

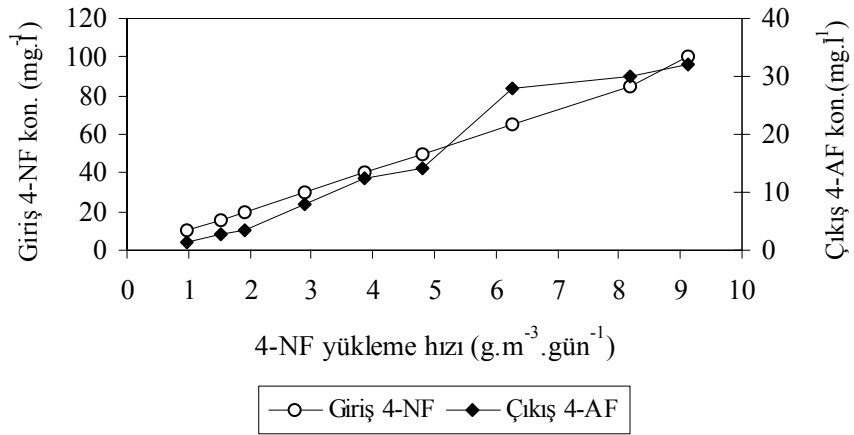
4-Nitrofenolün Anaerobik/Aerobik Ardışık Reaktör Sisteminde Arıtılabilirliği



Şekil 6. Artan 4-NF yükleme hızlarında 4-NF değişimi (n = 3, ortalama değerler)



Şekil 7. Artan 4-NF yükünün günlük toplam gaz, metan gazı ve %metan oranı üzerine etkisi (n = 3, ortalama değerler)

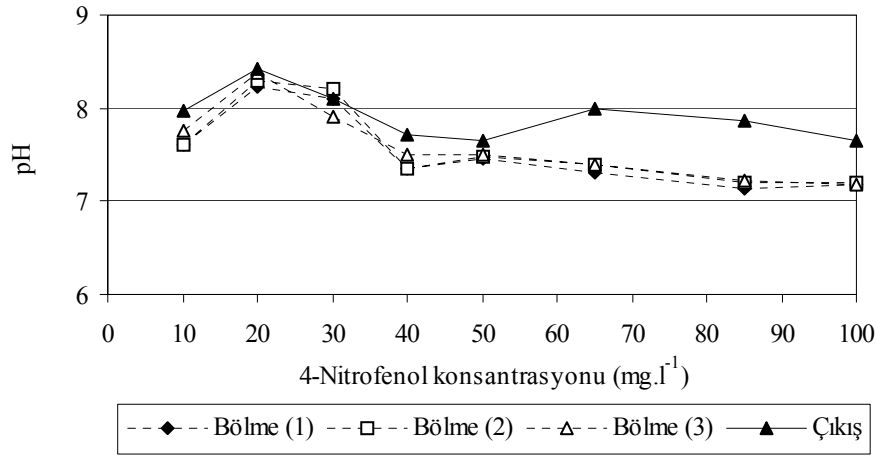


Şekil 8. Artan 4-NF yükleme hızına bağlı olarak 4-AF oluşumu (n = 3, ortalama değerler)

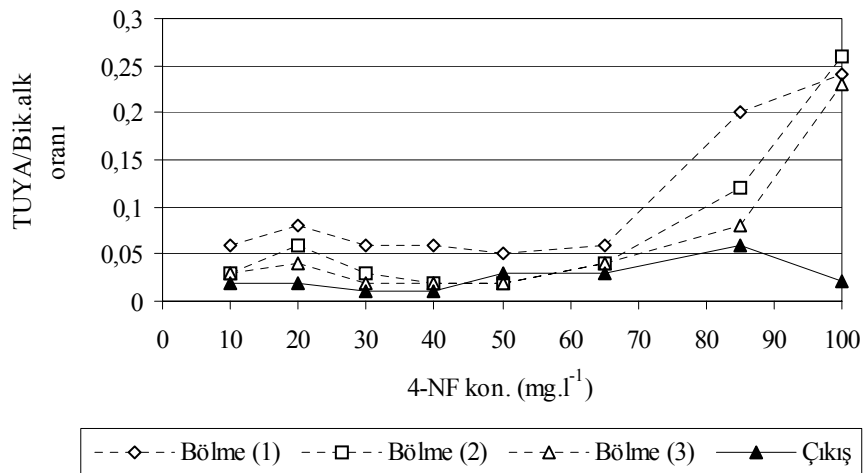
4-NF konsantrasyonu arttığında bölmelerdeki pH değerleri azalmaktadır. Örneğin 20 mg.l⁻¹ 4-NF konsantrasyonunda 8.2 olan pH değeri, maksimum 100 mg.l⁻¹ 4-NF konsantrasyonunda 7.2'ye düşmektedir. 4-NF yükleme hızının artması ile pH değerlerinin düşmesinin nedeni, artan 4-NF konsantrasyonuna bağlı olarak TUYA seviyesinin artması ile açıklanabilir.

Anaerobik arıtma sistemlerinde verimin belirlenmesinde pH önemli bir parametredir. Anaerobik işletimde metan *Archae* için optimum pH aralığının 6.2 - 8.2 değeri arasında olması istenmektedir (Speece, 1996). Bu değerler dışında olan pH değerlerinde sistem veriminde büyük düşmeler gözlenmektedir. Şekil 9'da gösterildiği gibi bu çalışma sonucunda tüm 4-NF yükleme hızlarında AHYR'nin bölmelerinde ve çıkışında pH değeri 7.1 ile 8.4 arasında değişim göstermekte olup anaerobik koşullardaki sürekli işletimde optimum değerler arasında kalmıştır.

Anaerobik sistemde mikrobiyal aktivite sonucunda açığa çıkan CO₂ zayıf asidik özellik göstermesi nedeniyle ortamın pH değerini düşürmektedir. Bu nedenle yeteri kadar bikarbonat alkanitesinin ortamda bulunması pH nötralizasyonunun sağlaması açısından önemlidir. Eğer asit konsantrasyonu (H₂CO₃ ve TUYA), mevcut alkaliteden fazla ise mikrobiyal aktivite ve özellikle metan *Archae* büyümesi engellenecek ve sistem kararlılığı bozulacaktır. Eğer TUYA/Bik.alk. değeri 0.4 den küçük ise anaerobik reaktör kararlı olmakta, TUYA/Bik.alk. değeri 0.4 ile 0.8 arasında ise reaktör kararlılığı bozulmaktadır (Behling ve diğ., 1997). Şekil 10 artan 4-NF yükleme hızına bağlı olarak AHYR çıkışında ve bölmelerindeki TUYA/Bik.alk. oranı değerlerini göstermektedir. Tüm 4-NF yükleme hızlarında AHYR çıkışında ve bölmelerde TUYA/Bik.alk. oranı değerlerinin 0.01 ile 0.26 arasında değiştiği bulunmuştur.



Şekil 9. AHYR' nin bölmelerinde ve çıkışındaki pH değişimi (n = 3, ortalama değerler)



Şekil 10. AHYR' nin bölmelerinde ve çıkışındaki TUYA/Bik.alk oranı değişimi (n = 3, ortalama değerler)

4-Nitrofenolün Anaerobik/Aerobik Ardışık Reaktör Sisteminde Arıtılabilirliği

TUYA/Bik.alk. oranı 4-NF konsantrasyonunun artmasıyla artış göstermiş, 10 mg.l⁻¹ 4-NF konsantrasyonunda bölmelerde ve çıkışta 0.02-0.06 civarında olan TUYA/Bik.alk. oranı, 100 mg.l⁻¹ 4-NF konsantrasyonunda, bölmelerde ve çıkışta 0.22-0.26 ya kadar yükselmiştir. Bu artışın olası nedeni artan nitrofenol konsantrasyonuna bağlı olarak ortamdaki TUYA miktarındaki artış ve birikimi ile açıklanabilir. Aşırı 4-NF yüklemesinde AHYR çıkışında ve bölmelerde TUYA/Bik.alk. oranı 0.4 değerinin altında bulunmuştur. Bu durum bize ara ürünlerin ve anaerobik ayrışma ürünlerinin metana çevrildiğini, AHYR'nin 9.63 g.m⁻³.gün⁻¹ 4-NF yükleme hızı ve 0.289 g.l⁻¹.gün⁻¹ organik yükleme hızında kararlı olduğunu göstermektedir.

Anaerobik/Aerobik Ardışık Reaktör Sistemde Arıtım Verimleri ve Oluşan Ara Ürünler

Anaerobik/aerobik ardışık sistemle nitrofenol içeren atıksular anaerobik şartlarda aromatik aminlere parçalanmakta ve oluşan bu aromatik aminler ise aerobik şartlarda nitrit azotu (NO₂⁻-N) ve nitrat azotu (NO₃⁻-N) gibi son ürünlere dönüştürülmektedir. Bu çalışmada anaerobik reaktör çıkışı aerobik reaktörün beslemesi olarak kullanılarak anaerobik/aerobik reaktör sistemde arıtım verimleri ve oluşan ara ürünler 40 mg.l⁻¹ 4-NF konsantrasyonunda (3.85 g.m⁻³.gün⁻¹ 4-NF yükleme hızı) incelenmiştir. Tablo 3'de 40 mg.l⁻¹ 4-NF konsantrasyonunu arıtan anaerobik/aerobik ardışık sistemde arıtım verimleri ve oluşan ara ürünler verilmiştir. Anaerobik reaktörde %94 ve aerobik reaktörde %46 KOİ giderim verimi elde edilirken, toplam sistemde KOİ giderim verimi %96 olarak bulunmuştur. 4-NF giderim verimi ise anaerobik arıtımda % 94, aerobik arıtımda % 45 iken toplam sistemde % 97 olarak ölçülmüştür.

4-aminofenol ve fenol anaerobik ayrışmanın ürünleri olarak anaerobik reaktör çıkış suyu örneklerinde gözlenmiştir. Anaerobik reaktör çıkış suyunda 17.1 mg.l⁻¹ konsantrasyonda bulunan 4-aminofenol aerobik reaktör çıkışında 1.37 mg.l⁻¹ değerine düşerek aerobik arıtımla %92 giderim verimi ile giderilmiştir. Anaerobik reaktör çıkışında 3.83 mg.l⁻¹ olan fenol konsantrasyonu aerobik arıtımda % 40 giderim verimi ile 2.3 mg.l⁻¹ değerine düşmüştür. Anaerobik şartlar altında ara ürün olarak açığa çıkan 4-AF yanında aromatik aminler de NH₄⁺-N'na parçalanmaktadır. Vanderbilt mineral ortamının bileşiminde bulunan NH₄-N'unun çok düşük bir yüzdesi anaerobik bakteriler tarafından metabolizmada kullanılmakta, 40 mg.l⁻¹ 4-NF'nin anaerobik parçalanması sonucu 35 mg.l⁻¹ NH₄⁺-N'u oluşmaktadır. Aerobik şartlar altında ise NH₄⁺-N'u aerobik bakteriler tarafından son ürün olarak nitrit azotu (NO₂⁻-N) ve nitrat azotuna (NO₃⁻-N) dönüştürülmektedir. Diğer bir deyişle üretilen amonyakın bir kısmı nitrifikasyon aracılığıyla nitrit ve nitrate dönüşmektedir. Tüm sistemde NH₄⁺-N ve toplam azot giderim verimleri sırası ile % 92 ve %44 olarak bulunmuştur.

GENEL DEĞERLENDİRME

Bu çalışmanın amacı, yeni bir yüksek hızlı anaerobik reaktör olan anaerobik hareketli yatak reaktör (AHYR)'de toksik bir madde olan 4-nitrofenol (4-NF)'ün anaerobik ayrışabilirliğini incelemek ve anaerobik reaktörden sonra aerobik reaktör ilavesi ile anaerobik/aerobik ardışık reaktör sisteminde 4-NF'nin ayrışabilirliğini ve oluşan ara ürünleri belirlemektir. Çalışmada 4-NF'nin anaerobik ayrışmasında karbon, enerji kaynağı ve elektron verici olarak birincil substrat olarak glüköz kullanılmıştır.

Tablo 3. Anaerobik/aerobik ardışık reaktör sistemde arıtım verimleri ve oluşan ara ürünler (n=3 ortalama değerler)

Parametre	Anaerobik			Aerobik			Anaerobik/ Aerobik
	Kons. (mg.l ⁻¹)		Verim (%)	Kons. (mg.l ⁻¹)		Verim (%)	Verim (%)
	Giriş	Çıkış		Giriş	Çıkış		
KOİ	3145	194	94	194	104	46	96
4-NF	40	2.26	94	2.26	1.25	45	97
4-AF	0	17.1	*	17.1	1.37	92	92
Fenol	0	3.83	*	3.83	2.3	40	40
NO ₂ ⁻ -N	0	0.15	*	0.15	1.92	*	*
NO ₃ ⁻ -N	0	0.4	*	0.4	20	*	*
NH ₄ ⁺ -N	3.45	35	*	35	2.5	92	
Toplam Azot	4.45	48	*	48	26.6	44	44

4-NF ikincil substrat ya da yardımcı substrat olarak metan *Archae* tarafından metabolize edilmiştir. Bu çalışmada, 4-Nitrofenol'ün 26.5 mg.l⁻¹ konsantrasyonunun metan *Archae'nun* oluşturduğu metan gazının % 50'ini azaltmasına rağmen (IC₅₀ = 26.5 mg.l⁻¹), öncelikli substrat olarak glikoz kullanıldığında ve uygun bir aklımasyon ile yüksek 4-NF konsantrasyonunda (100 mg.l⁻¹) bile AHY reaktöründe % 93 arıtma verimi ile giderildiği gözlenmiştir. Sürekli işletim boyunca 4-NF yükleme hızları 0.96 g.m⁻³.gün⁻¹ yükleme hızından 9.13 g.m⁻³.gün⁻¹ değerine kadar çıkarılmış ve maksimum 4-NF ve KOİ giderim verimi veren 3.85 g.m⁻³.gün⁻¹ 4-NF yükleme hızı optimum değer olarak bulunmuştur. Optimum 4-NF yükleme hızında KOİ ve 4-NF giderim verimleri %94 dür. Anaerobik /aerobik sistemde toplam KOİ ve 4-NF giderim verimleri ise sırasıyla % 96 ve % 97 olarak ölçülmüştür. Maksimum metan gaz üretimine 5.85 g.m⁻³.gün⁻¹ 4-NF yükleme hızında ulaşılmıştır. Bu yükleme hızında günlük metan ve toplam gaz üretimleri 1440 ve 2480 ml, metan oranı ise % 57 dir. TUYA/Bik.alk oranı tüm yükleme hızlarında anaerobik reaktörün bölmelerinde ve çıkışında 0.4 değerinin altında bulunmuştur. 4-AF ve fenol anaerobik metabolizmanın ara ürünleri olarak saptanmıştır. Anaerobik fazda 4-NF % 93 giderim verimi ile 4-AF'ye dönüşmüş 4-AF'nin % 92'lik ayrışması da aerobik fazda gerçekleşmiştir. Fenol ve NH₄-N toplam sistemde % 40 ve % 92 giderim verimleri ile giderilmiştir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma D.E.Ü. rektörlüğü araştırma inceleme fonunun Fen 02 KB 021 ve 051 nolu projeleri ile 03KB Fen 017 nolu projeleri tarafından kısmen desteklenmektedir.

KAYNAKLAR

Anderson, G.K., Yang, G. (1992). Determination of bicarbonate and total volatile acid concentration in anaerobic digesters using a simple titration. *Wat. Environ. Res.*, **64**, 53-59.

Angenent, L.T., Abel, S.J., Sung, S. (2002). Effect of an organic shock load on the stability of an anaerobic migrating blanket reactor. *J. Environ. Eng.*, **128**(12), 1109-1120.

Angenent, L.T., Banik, G.C., Sung, S. (2001). Anaerobic migrating blanket reactor treatment of low-strength wastewater at low

temperatures. *Wat. Environ. Res.*, **73**(5), 567-574.

Angenent, L.T. and Sung, S. (2001). Development of anaerobic migrating blanket reactor (AMBR), a novel anaerobic treatment system. *Wat. Res.*, **35**(7), 1739-1747.

AWWA, APHA. (1992). Standard Methods for Water and Wastewater, 17th edit. Am. Publ. Hlth Assoc., Washington DC.

Behling, E., Diaz, A., Colina, G., Herrera, M., Gutierrez, E., Chacin, E., Fernandez, E., Forster, C.F. (1997). Domestic wastewater treatment using a UASB reactor. *Bioresearch Technol.*, **61**, 239-245.

Beydilli, M., Paulosathis, I., Tincher W.C. (1998). Decolorization and toxicity screening of selected reactive azo dyes under methanogenic conditions. *Wat. Sci. and Tech.*, **38**(4-5), 225-232.

Bhatti, I., Toda, H., Furukawa, K. (2002). P-nitrophenol degradation by activated sludge attached on nonwovens. *Wat. Res.*, **36**, 1135-1142.

Donlon, B., Razo-Flores, E., A. Field, J., Lettinga, G., A. Field, J. (1996). Continuous detoxification, transformation and degradation of nitrophenols in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors. *Biotech. and Bioeng.*, **51**, 439-449.

Karim, K., Gupta, S.K. (2001). Biotransformation of nitrophenols in upflow anaerobic sludge blanket reactors. *Bioresearch Tech.*, **80**, 179-186.

Karim, K., Gupta, S.K. (2003). Continuous biotransformation and removal of nitrophenols under denitrifying conditions. *Wat. Res.*, **37**, 2953-2959.

Ma, Y.-S., Huang, S.-T., Lin, J.-G. (2000). Degradation of 4-nitrophenol using the fenton process. *Wat. Sci. and Tech.*, **42**(3-4), 155-160.

Melgoza, R.M., Buitrón, G. (2001). Degradation of p-nitrophenol in a batch biofilter under sequential anaerobic/aerobic environments. *Wat. Sci. and Tech.*, **44**(4), 151-157.

Oren, A., Garevich, P., Henis, Y. (1991). Reduction of nitrosubstituted aromatic compounds by the halophilic anaerobic eubacteria *haloanaerobium praevalens* and spirohalobacter *marismortui*. *Appl. and Environ. Microb.*, **57**(11), 3367-3370.

Paola, A.Di., Augugliaro, V., Palmisano, L., Pantaleo, G., Savinov, E. (2003). Heterogeneous photocatalytic degradation of

4-Nitrofenolün Anaerobik/Aerobik Ardışık Reaktör Sisteminde Arıtılabilirliği

- nitrophenol. *J. Photochem. and Photobio.*, **155**, 207-214
- Podeh, M.R., Bhattacharya, S.K., Qu, M. (1995). Effect of nitrophenols on acetate utilizing methanogenic systems. *Wat. Res.*, **29**(2), 391-399.
- Roza-Flores, E., Luijten, M., Donlon, B., Lettinga, G., Field, J.A.. (1997). Biodegradation of selected azo dye under methanogenic conditions. *Wat. Sci. and Tech.*, **36**(6-7), 65-72.
- Speece, R.E. (1996). Anaerobic biotechnology for industrial wastewater. Published by Archae Press, 5840 R.E. Lee Dr. Nashville, Tennessee 37215.
- Tseng, S.K., Yang, C.J. (1994). The reaction characteristics of wastewater containing nitrophenol treated using an anaerobic biological fluidized bed. *Wat. Sci. and Tech.*, **30**, 233-240.
- Uberoi, V., Bhattacharya, S.K. (1997). Toxicity and degradability of nitrophenols in anaerobic systems. *Wat. Env. Res.*, **69**, 146-56.
- Uyanik, S., Sallis, P.J., Anderson G.K. (2002). The effect of polymer addition on granulation in an anaerobic baffled reactor (ABR).Part I: process performance. *Wat. Res.*, **36**, 933-943.
- www.chemfinder.com.2003