

Farklı Pestisit Gruplarının Anaerobik Artılabirliğinin Araştırılması

Çağla Uygun

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Biyoloji Anabilim Dalı

Ocak 2021

Investigation of Anaerobic Digestibility of Different Pesticide Groups

Çağla Uygun

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Biology

January 2021

Farklı Pestisit Gruplarının Anaerobik Artılabilirliğinin Araştırılması

Çağla Uygun

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Biyoloji Anabilim Dalı
Temel ve Endüstriyel Mikrobiyoloji Bilim Dalı
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Prof. Dr. Cansu Filik İşçen

Bu tez ESOGÜ BAP Komisyonu tarafından 2018-2298 no'lu proje çerçevesinde desteklenmiştir.

Ocak 2021

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Prof. Dr. Cansu FİLİK İŞÇEN danışmanlığında hazırlamış olduğum “Farklı Pestisit Gruplarının Anaerobik Arıtılabilirliğinin Araştırılması” başlıklı YÜKSEK LİSANS tezimin özgün çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim.

09/01/2021

Çağla UYGUN

ÖZET

Günümüzde, nüfus artışı ile birlikte gıda ihtiyacının artması sebebiyle tarımsal uygulamalarda pestisit kullanımı son derece artmıştır ve pestisit modern tarımın tamamlayıcı bir bileşeni haline gelmiştir. Pestisit, zirai mücadele uygulama ve araştırmalarında kullanılan kimyasal maddeler ve preparatlardır. Zararlıları engellemek ve kontrol altında tutmak amacıyla kullanılmaktadırlar. Pestisitler, toksik ve biyosidal maddelerdir. Tarım alanlarında yüksek verim sağlamak amacıyla pestisitlerin bilinçsiz ve denetimsiz kullanımı insan sağlığı ve çevre için önemli bir sorundur. Bu sebeple pestisitlerin biyogiderimi son yıllarda önem kazanmaktadır.

Anaerobik arıtım, günümüzde yüksek organik madde içeren atık suların arıtımı için kullanılmaktadır. Bu çalışmada, tarımsal alanlarda kullanımı fazla olan pestisit türlerinin (2,4-diclorophenoxy acetic acid, N-(Phosphonomethyl) glycine) kesikli ve sürekli reaktörde arıtımı, KOİ ve pestisit giderimi araştırılmıştır. Kesikli reaktör çalışmalarının istatistiksel optimizasyonu sonucu elde edilen verilerden yola çıkılarak sürekli reaktörde arıtım süreci takip edilmiştir. Sürekli reaktör sürecinde pestisit konsantrasyonu, organik yükleme oranı gibi işletim parametrelerinin organik madde giderim ve pestisit giderim verileri üzerine etkileri değerlendirilmiştir. En yüksek KOİ giderimi 35 mg.L⁻¹'lik pestisit konsantrasyonunda %97,60 olarak en yüksek pestisit gideriminin ise 25 mg.L⁻¹'lik pestisit konsantrasyonunda %90,57, hidrolik alıkonma süresinin 96 saat ve organik yükleme oranının 0,937 g KOİ L⁻¹ gün⁻¹ olduğu koşullarda gerçekleşmiştir. Çıkış suyuna uygulanan toksisite test sonucunda toksik olan giriş suyunun arıtım sonrasında hem ökaryot hücrelerde hem de prokaryot hücrelerde toksik etkisinin azaldığı tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler: pestisit, anaerobik arıtım, kesikli reaktör, yukarı akışlı anaerobik dolgulu yatak reaktör, tam faktöriyel, HPLC

SUMMARY

Nowadays, the use of pesticides in agricultural applications has increased enormously due to the increase in the need for food with the population growth and pesticides have become an integral component of modern agriculture. Pesticides are chemicals and preparations used in agricultural control practices and researches. They are used to prevent and control pests. Pesticides are toxic and biocidal substances. The unconscious and uncontrolled use of pesticides in order to ensure high efficiency in agricultural areas is an important problem for human health and the environment. For this reason, biodegradation of pesticides has gained importance in recent years.

Anaerobic treatment is currently used for the treatment of wastewater containing high organic matter. In this study, treatment of pesticide species (2,4-dichlorophenoxy acetic acid, N- (Phosphonomethyl) glycine) in batch and continuous reactors, COD and pesticide removal were investigated. Based on the data obtained as a result of statistical optimization of batch reactor studies, the treatment process in the continuous reactor was followed. The effects of operating parameters such as pesticide concentration and organic loading rate on organic matter removal and pesticide removal data in continuous reactor process were evaluated. The highest COD removal was 97.60% at 35 mg L⁻¹ pesticide concentration, while the highest pesticide removal was 90,57 % at 25 mg L⁻¹ pesticide concentration, the hydraulic retention time was 96 hours and the organic loading rate was 0.937 g COD L⁻¹ It took place in the conditions of 1 day⁻¹. As a result of the toxicity test applied to the effluent, it was determined that the toxic effect of the toxic inflow water on both eukaryotic cells and prokaryotic cells after treatment was found to be reduced.

Keywords: pesticide, anaerobic treatment, batch reactor, upstream anaerobic packed bed reactor, full factorial, HPLC

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	vi
SUMMARY	vii
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xvii
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	2
2.1. Arıtım ve Tarihi	2
2.2. Arıtım Çeşitleri	4
2.2.1. Fiziksel arıtım.....	5
2.2.2. Kimyasal arıtım	5
2.2.3. Biyolojik arıtım	5
2.2.3.1. <u>Aerobik arıtım</u>	8
2.2.3.2. <u>Anaerobik arıtım ve arıtma sistemleri</u>	9
2.3. Atık Su Arıtımının Dünya'daki ve Türkiye'deki Durumu	14
2.4. Arıtımda Takip Edilmesi Gereken Önemli Parametreler	16
2.4.1. pH.....	16
2.4.2. Alkalinite	16
2.4.3. Biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ).....	17
2.4.4. Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ)	17
2.4.6. Azot	17
2.5. Pestisitlerin tanımı ve tarihi	18
2.6. Pestisit Çeşitleri	20
2.7. Çalışmada Kullanılan Pestisitler	20
2.7.1. 2,4-diclorophenoxy acetic acid	20
2.7.2. N-(Phosphonomethyl) glycine	25
2.8. Deneysel Tasarım	26

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
2.8.1. Çok etmenli (Full faktöriyel) deney tasarımı	27
3. MATERYAL VE YÖNTEM	28
3.1. Materyal	28
3.1.1. Pestisitler	28
3.1.2. İnokulum (anaerobik çamur)	29
3.1.3. Çözeltiler ve kimyasallar	29
3.2. Yöntem	33
3.2.1. Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ)	33
3.2.2. Katı maddeler	34
3.2.2.1. <u>Toplam katı madde (TKM)</u>	34
3.2.2.2. <u>Askıda katı madde (AKM)</u>	35
3.2.2.3. <u>Uçucu katı madde (UKM)</u>	35
3.2.3. pH	36
3.2.4. Alkalinite	36
3.2.5. Uçucu yağ asitleri	37
3.2.6. Atık suyun kesikli reaktörde anaerobik koşullarda arıtılabilirliğine ilişkin deneysel tasarım	38
3.2.7. Yukarı akışlı dolgulu yatak reaktör (YADYR) çalışmaları	39
3.2.7.1. <u>Reaktörün devreye alınması</u>	40
3.2.7.2. <u>Cevresel faktörlerin kontrolü</u>	40
3.2.7.3. <u>Deneysel çalışma planı</u>	41
3.2.8. <i>Vibrio fischeri</i> toksisite testi	41
3.2.9. Tere (<i>Lepidium sativum</i>) tohumu toksisite testi	42
3.2.10. HPLC ile pestisitlerin belirlenmesi	42
3.2.11. Elektron mikroskobu ile görüntüleme	43
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	45
4.1. İnokulum Özellikleri	45
4.2. Kesikli Reaktör Bulguları	46

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
4.2.1. 2,4- Diklorofenoksiasetik asit içeren sentetik atık suyun kesikli reaktör çalışmaları	46
4.2.1.1. <u>KOİ giderim sonuçları</u>	46
4.2.1.2. <u>Pestisit giderim sonuçları</u>	50
4.2.2. N fosfometil glisin içeren sentetik atık suyun kesikli reaktör çalışmaları	56
4.2.2.1. <u>KOİ giderim sonuçları</u>	56
4.2.2.2. <u>Pestisit giderim sonuçları</u>	61
4.3. Sürekli Reaktör Bulguları	67
4.4. Ekotoksikolojik Çalışmalar.....	72
4.4.1. Prokaryotik hücrelerle yapılan toksisite testi	72
4.4.2. Ökaryotik hücrelerle yapılan toksisite testi	76
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	78
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	82

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2. 1. Atık su arıtımının gelişimi (Lofrano ve Brown, 2009).....	3
2. 2. Anaerobik Dönüşüm Prosesi (Çobanoğlu, 2017).....	9
2. 3. Anaerobik Reaktör Tipleri.....	14
3. 1. 2,4-diclorophenoxyacetic acid.....	28
3. 2. N-(Phosphonomethyl) glycine.....	28
3. 3. Kesikli reaktör (Oxitop C Şişeleri).....	38
3. 4. Yukarı akışlı anaerobik dolgulu yataklı reaktör	39
3. 5. Microtox® cihazının kuyucuk yerleşimi	42
3. 6. Yüksek basınçlı sıvı kromatografi sistemi.....	43
3. 7.Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	44
4. 1. Anaerobik çamur SEM görüntüleri	45
4. 2. 2,4 D KOİ giderim oranları için konsantrasyon ve kosubstrat etkileşiminin profil grafiği	50
4. 3. HPLC'de 2,4-D için elde edilen kromotogram	50
4. 4. HPLC'de 2,4-D için elde edilen kalibrasyon grafiği	51
4. 5. 2,4 D giderim oranlarının konsantrasyon ve kosubstrat etkileşiminin profil grafiği... ..	56
4. 6. N fosfometil glisin' in KOİ giderimi için konsantrasyon ve kosubstrat etkileşiminin profil grafiği	61
4. 7. HPLC'de N fosfometil glisin için elde edilen kromotogram	62
4. 8. HPLC'de N fosfometil glisin için elde edilen kalibrasyon grafiği	62
4. 9. N fosfometil glisin giderim oranlarının konsantrasyon ve kosubstrat etkileşiminin profil grafiği	67
4. 10. Yukarı akışlı anaerobik dolgulu yatak reaktörde arıtım sürecindeki OYO değişimi	70
4. 11. Yukarı akışlı anaerobik dolgulu yatak reaktörde arıtım sürecindeki giriş pH ve çıkış pH değişimi	70
4. 12. Yukarı akışlı anaerobik dolgulu yatak reaktörde arıtım sürecindeki giriş KOİ ve çıkış KOİ değişimi.....	71
4. 13. Yukarı akışlı anaerobik dolgulu yatak reaktörde arıtım sürecindeki UYA değişimi	71

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)**Sekil****Sayfa**

4. 14. Yukarı akışlı anaerobik dolgulu yatak reaktörde arıtım sürecindeki atık su konsantrasyonu değişimi..... 72

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2. 1. Kimyasal bileşenlerin atık su üzerindeki etkileri (Aksakoğlu ve Tunçgenç, 2012).....	7
2. 2. Farklı bileşenlerin biyobozunma yatkınlıkları (Aksakoğlu ve Tunçgenç, 2012)	8
2. 3. Yıllara Göre Ülkemizde Pestisit Kullanımı.....	19
2. 4. 2-4 D pestisitinin kimyasal karakteristiği. (Kollman and Segawa (1995), EPA Pesticide Fact Sheet (1988) ve Concha and Shepler (1994))	21
2. 5. 2-4 D'nin farklı organizmalarda toksik etkileri (EPA Pesticide Fact Sheet (1988), The Agrochemicals Handbook, Third Edition (1991), Lilienfeld and Gallo (1989) ve Van Vakenburg (1969))	22
2. 6. 3 ^k çok etmenli deney sayısı tablosu.....	27
3. 1. Örneğin alkalinite miktarının hesaplanması	37
3. 2. Reaktör İşletim Planı	41
4. 1. İnokulum özellikleri	45
4. 2. 2,4-D içeren sentetik atık suyun tam faktöriyel (3 ²) tasarım ile elde edilen kesikli reaktör KOİ sonuçları	46
4. 3. KOİ Giderimi için varyans analizi tablosu	47
4. 4. Pestisit konsantrasyonu ve KOİ giderimi arasındaki ilişki.....	47
4. 5. KOİ gideriminde pestisit konsantrasyonlarının etkisi	48
4. 6. Kosubstrat ve KOİ giderimi arasındaki ilişki	48
4. 7. KOİ gideriminde kosubstratın etkisi	49
4. 8. 2,4 D içeren sentetik atık suyun tam faktöriyel (3 ²) tasarım ile elde edilen kesikli reaktör HPLC ile pestisit giderim sonuçları	52
4. 9. Pestisit giderim oranlarının varyans analizi tablosu	53
4. 10. Pestisit konsantrasyonu ve pestisit giderimi arasındaki ilişki	53
4. 11. Pestisit gideriminde pestisit konsantrasyonunun etkisi	54
4. 12. Kosubstrat ve pestisit giderimi arasındaki ilişki.....	55
4. 13. Pestisit gideriminde kosubstratın etkisi	55
4. 14. N fosfonometil glisin içeren sentetik atık suyun tam faktöriyel (3 ²) tasarım ile elde edilen kesikli reaktör KOİ sonuçları	57

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
4. 15. KOİ Giderimi için varyans analizi tablosu	57
4. 16. Pestisit konsantrasyonu ve KOİ giderimi arasındaki ilişki.....	58
4. 17. KOİ gideriminde pestisit konsantrasyonlarının etkisi	59
4. 18. Kosubstrat ve KOİ giderimi arasındaki ilişki	59
4. 19. KOİ gideriminde kosubstratın etkisi	60
4. 20. N fosfometil glisin içeren sentetik atık suyun tam faktöriyel (3 ²) tasarım ile elde edilen kesikli reaktör HPLC ile pestisit giderim sonuçları	63
4. 21. Pestisit giderim oranlarının HPLC sonuçları için varyans analizi tablosu	64
4. 22. Pestisit konsantrasyonu ve pestisit giderimi arasındaki ilişki	64
4. 23. Pestisit gideriminde pestisit konsantrasyonun etkisi	65
4. 24. Kosubstrat ve pestisit giderimi arasındaki ilişki.....	66
4. 25. Pestisit gideriminde kosubstratın etkisi	66
4. 26. Sürekli reaktör anaerobik arıtım sonuçları	69
4. 27. 12 mg. L ⁻¹ 'lik konsantrasyonun anaerobik arıtım öncesi <i>Vibrio fischeri</i> toksisite test sonuçları	73
4. 28. 12 mg. L ⁻¹ 'lik konsantrasyonun anaerobik arıtım sonrası <i>Vibrio fischeri</i> toksisite test sonuçları	73
4. 29. 20 mg. L ⁻¹ 'lik konsantrasyonun anaerobik arıtım öncesi <i>Vibrio fischeri</i> toksisite test sonuçları	74
4. 30. 20 mg. L ⁻¹ 'lik konsantrasyonun anaerobik arıtım sonrası <i>Vibrio fischeri</i> toksisite test sonuçları	74
4. 31. 35 mg. L ⁻¹ 'lik konsantrasyonun anaerobik arıtım öncesi <i>Vibrio fischeri</i> toksisite test sonuçları	75
4. 32. 35 mg. L ⁻¹ 'lik konsantrasyonun anaerobik arıtım sonrası <i>Vibrio fischeri</i> toksisite test sonuçları	75
4. 33. 12 mg.L ⁻¹ 'lik pestisit konsantrasyonunun anaerobik arıtım öncesi ve sonrası <i>Lepidium sativum</i> kök ve gövde büyümeleri üzerine toksisite sonuçları.....	76
4. 34. 16 mg.L ⁻¹ 'lik pestisit konsantrasyonunun anaerobik arıtım öncesi ve sonrası <i>Lepidium sativum</i> kök ve gövde büyümeleri üzerine toksisite sonuçları.....	76

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
4. 35. 20 mg.L ⁻¹ 'lik pestisit konsantrasyonunun anaerobik arıtım öncesi ve sonrası <i>Lepidium sativum</i> kök ve gövde büyümeleri üzerine toksisite sonuçları.....	76
4. 36. 25 mg.L ⁻¹ 'lik pestisit konsantrasyonunun anaerobik arıtım öncesi ve sonrası <i>Lepidium sativum</i> kök ve gövde büyümeleri üzerine toksisite sonuçları.....	76
4. 37. 35 mg.L ⁻¹ 'lik pestisit konsantrasyonunun anaerobik arıtım öncesi ve sonrası <i>Lepidium sativum</i> kök ve gövde büyümeleri üzerine toksisite sonuçları.....	77

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ**Simgeler**

mg	Miligram
g	Gram
ml	Mililitre
µm	Mikrometre
meq	Miliekivalen
l	Litre
kg	Kilogram
cm	Santimetre
°C	Santigratderece

Açıklama**Kısaltmalar**

AKM	Askıda Katı Madde
TKM	Toplam Katı Madde
UAKM	Uçucu Askıda Katı Madde
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
HPLC	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
2,4-D	2,4-diclorophenoxy acetic acid
N-glisin	N-(Phosphonomethyl) glycine
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
BOİ	Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı

Açıklama

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Bütün dünya için tarım en önemli beslenme kaynağıdır. Dünya nüfusunun artmasıyla birlikte beslenme ihtiyacını karşılayabilmek, daha fazla verim sağlayabilmek amacıyla, ürüne zarar verecek zararlı ot, bitki ve böceklerin engellenmesi için çalışılmaktadır. Bu mücadele için geliştirilen tarımsal ilaçlara pestisit denilmektedir. (Laetz ve diğ., 2009). Pestisitler, farklı çevresel ortamlar arasında geçişler yapabilmektedir. Yapılan çalışmalar sonucunda günümüzde yüzeysel sularda, yeraltı su kaynaklarında pestisitlerin bulunması, bunların maddelerin yeraltı sularına taşındığını göstermektedir (Solmaz ve ark, 2010).

Tarım alanlarında yüksek verim sağlamak amacıyla pestisitlerin denetimsiz ve bilinçsiz kullanımı insan sağlığı ve çevre için önemli bir sorundur. Tarımsal alanlarda zararlılarla mücadelede kullanılan pestisitlerin su kaynaklarında oluşturacağı çevresel etkilerin giderimi için uygulanan arıtma yöntemleriyle ilgili çalışmalar son yıllarda giderek artış göstermektedir.

Anaerobik arıtma sistemleri, biyolojik çamurların ve çeşitli atık suların arıtımında sıklıkla kullanılmaktadır. Aerobik süreçlere kıyasla anaerobik sistemin işletilmesinde daha az enerjiye gereksinim duyulması, son ürün olarak metan gazının oluşması, oluşan metan gazının ekonomik açıdan değerli olması ve oluşan çamur miktarının az olması bu sistemlerin kullanılmasını teşvik etmektedir.

Bu çalışmada, tarımsal alanlarda kullanımı fazla olan pestisit türlerinin (2,4-diclorophenoxy acetic acid, N-(Phosphonomethyl) glycine) kesikli ve sürekli reaktörde arıtımı incelenmiştir. Sentetik atık suyun arıtım koşulları (pestisit konsantrasyonu, kosubstrat) kesikli koşullarda çok etmenli deneysel tasarım kullanılarak optimize edilmiştir. Sürekli sistemde ise kesikli reaktör sonuçlarına göre belirlenen pestisit çeşidi ile yukarı akışlı anaerobik dolgulu yatak reaktör (YAADY) arıtım koşulları (hidrolik alıkonma süresinde (HAS), organik yük, giriş pestisit konsantrasyonu) optimize edilmiştir. Kesikli ve sürekli reaktörlerdeki anaerobik arıtım sonunda elde edilen arıtılmış suyun deşarj edildiğinde alıcı ortamda toksik etkisinin olup olmadığı Microtox® (*Vibrio fischeri*) ve *Lepidium sativum* testleri kullanılarak belirlenmiştir.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

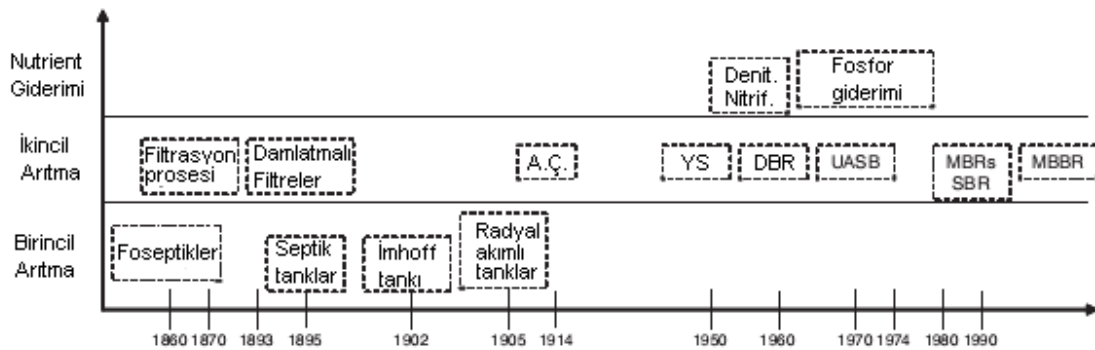
2.1. Arıtım ve Tarihi

İlk ve orta çağlarda insanlar atıklarını yaşam alanlarının dışına çıkarmakla yetinirlerdi. Kentleşmenin başladığı andan itibaren çevresel sorunlar da başladı. Ekonominin gelişmesiyle birlikte atıkların çeşidi ve sayısı da arttı (Yıldız vd., 2013).

İnsanların küçük topluluklar halinde yaşadığı dönemlerde atık su toplama ve arıtma gibi sorunlar yoktu. Topluluklar, atıklarını doğal ortamların parçalama yeteneği ile kolayca yok edebiliyorlardı (Yıldız vd., 2013). İnsanların, su ve atık suları bir boru ile iletmeye başlamaları binlerce yıl sonrasında oldu. Kanalizasyon inşaatı ve tekniğinin bilinmemesi nedeniyle orta çağ gelişmiş ülkelerinde çevre sorunları çok ciddi boyutlara ulaşmıştır (Muslu, 1996).

Hızlı kentleşme sonrasında arazide arıtma ilk uygulanan arıtma şeklidir. Bu arıtma işleminde, kanalizasyon suları tarımsal ortamlara aktarılmaktaydı. O dönemlerde kanalizasyon sularının tarım arazilerine taşınması ile kanalizasyon sularının gübre değeri taşıdığı savunulmuştur. Daha sonra bu sistemden uzaklaşmıştır. Uzaklaşılmasının sebebi büyüyen ve gelişen şehirler etrafındaki tarım arazilerinin azalması, atık suların arıtıldığı arazilerde hijyen standartlarının düşmesidir (Tzanakakis vd., 2007).

Şekil 2.1.'de atık su arıtımının tarihler gelişimi görülmektedir.



AÇ.: Aktif çamur; YS: Yapay sulak alanlar; DBR: Döner biyolojik reaktörler (ya da döner biyodiskler); UASB: Yukarı akışlı çamur yataklı anaerobik reaktörler; MBRs: Membran biyoreaktörler; MBBR: Hareketli yataklı biyofilm reaktörler, SBR: Seri bağlı kesikli reaktörler

Şekil 2. 1. Atık su arıtımının gelişimi (Lofrano ve Brown, 2009)

Atık su arıtma prosesleri, standartlar ya da çıkış suyu kalitesi gereksinimleri ve atık su karakteristiklerine göre belirlenen arıtma hedefleriyle ilgili olarak gelişim göstermiştir. Modern atık su arıtma sistemlerindeki ana bileşenlerin değişmemesine rağmen evsel atık sulara yeni ürünlerdeki teknolojik gelişmeler, halkın alışkanlıklarındaki değişimler, modernizasyon ve artan kentleşme nedeniyle birçok yeni bileşenler ve kimyasallar eklenmiştir. Özellikle sentetik deterjanların üretilmesi, bunların içeriğinde fosfatların yüksek oranda olması ve insanların farklı amaçlar için pek çok sentetik organik kimyasal kullanmaları örnek olarak verilebilir. Bu kompleks bileşenlerin temel kaynağı atık su arıtma tesislerine ulaşan endüstriyel atık sulardır (Rebhun ve Galil, 1990).

Dünya da modern anlamda ilk atık su tesisi, Hamburg'da 1842 yılında inşa edilmiştir. Chicago'da ilk kanalizasyonun yapımına 1855 yılında başlanmıştır. 1870 yılından sonra ise arıtım tesislerinin inşasına başlanmıştır (Muslu, 2000). İngiltere'de 1847 yılında kurulan "River Pollution Commission" da 1848 yılında çalışmaya başlayan Sir Edward Frankland ise atık su arıtılmasını bilimsel olarak ele alan ilk kişi oldu. Atık su arıtırken, arazide sızdırma yöntemiyle toprağın havalanması için yeterli aralığın bulunması gerektiğini belirledi. Böylelikle atık su arıtımında havalandırmanın önemli olduğu ortaya çıkarılmış olundu ve bu işlem Manssachusetts Eyaletinin Lawrence Deneme tarlasında yapılan araştırmalarla 15 yıl

sonra deneysel olarak da kanıtlandı. 1861 yılında atık suların arıtılması ile ilgili yasa çıkarıldı ve bu çıkarılan yasa ile atık su arıtma teknolojisi giderek gelişim gösterdi (Yıldız vd., 2013).

Doğal arıtma, biyolojik sistemler içinde atık su arıtılmasında kullanılan en düşük maliyetli ve çevre dostu bir sistem olarak bilinmektedir (Eremektar vd., 2005). Avrupa’da on dokuzuncu yüzyıldan sonra atık suların doğal arıtma yöntemleri ile arıtılması gelişerek uygulama alanı bulmuştur. On dokuzuncu yüzyılda, birçok yüzeysel su kaynağı kirlendiği için atık suların araziye verilerek arıtılması, yapılabilecek tek arıtma yöntemi olarak görülmüştü. Ayrıca, kullanılmış sular kırsal alanlara gönderilmiş ve bu bölgelerde ziraatta kullanılmıştır. Bu eski sistemlerin çoğu, atık su arıtım yöntemleri yaygın olarak kullanılmaya başlanınca terk edilmiştir (Yıldız vd., 2013).

Aktif çamur, ilk kez İngiltere'nin Manchester kentinde 1900'lü yılların başında atık sularının arıtılması amacı ile kullanılmıştır. Aktif çamurun arıtımda kullanımının yaygınlaşması ise 1940'lı yıllarda başlamıştır (Yıldız vd., 2013). Aktif çamur prosesi 1914 yılında İngiltere’de Arden ve Lockett tarafından geliştirilmiştir (Öztürk vd., 2005). Aktif çamur kullanılmasındaki amaç, mikroorganizmaların atık suyun içerisindeki maddelerden karbon kaynağı ve enerji elde etmek için faydalanmasıdır. (Samsunlu, 2011). Aktif çamur prosesi, 1914 yılında keşfedilmesiyle birlikte dünyada geçerliliğini hala sürdürmekte, işletim mekanizması ve kontrolü günümüzde hala araştırma konusu olmaktadır (Muslu, 1994).

2.2. Arıtım Çeşitleri

Günümüzde, gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerde atık suların arıtılması ve hatta atık suların endüstriyel tesisin herhangi bir prosesinde tekrar kullanılabilmesi konusunda teşvikler yapılarak çalışmalara ağırlık verilmektedir. Böylece, fiziksel, kimyasal, biyolojik metotlar ve bunların kombinasyonları atık su arıtım metotları ile ilgili çalışmalara gereksinim duyulmaktadır (Kaykioğlu vd., 2012).

Atık suların arıtılmasında fiziksel (mekanik), kimyasal ve biyolojik metotlar kullanılmaktadır (Ahmad ve ark., 2002).

2.2.1. Fiziksel arıtım

Fiziksel arıtmada, dibe çöken veya yüzen katı maddeler ile yağ gibi maddeler sudan uzaklaştırılır. Büyük maddelerin tutulması için kullanılan ızgaralar, kum gibi maddelerin tutulması için kum tutucular, yüzen maddeleri uzaklaştırılması için yağ ayırıcılar, dibe çökebilen maddelerin ayrılması için de çöktürme havuzlarından faydalanılır. Fiziksel arıtımda, atık suyun iki saat süre ile çöktürme havuzlarında bekletilmesinin yeterli olduğu tespit edilmiştir (Bolat, 2015). Mekanik (fiziksel) arıtımın atık sulardaki kirliliği gidermede yetersiz kalması gibi durumlarda daha ileri arıtım prosesleri ile işlem görmesi gerekmektedir (Doğan, 1989). Fiziksel yöntemler; adsorpsiyon, membran filtrasyon, iyon değişimi gibi teknikleri kapsamaktadır (Özan, 2012).

2.2.2. Kimyasal arıtım

Kimyasal yöntemlerle atık su arıtımı da sıkça kullanılan yöntemlerdendir. Atık suların arıtımında yaygın olarak kullanılan kimyasal yöntemler; oksidasyon, fenton prosesi ve koagülasyon-flokülasyondur (Yılmaz, 2010). Kimyasal arıtımın bazı dezavantajları bulunmaktadır. Bu dezavantajlardan bazıları; kullanılan yöntemlerin çoğunun maliyetinin fazla olması, arıtım sonunda meydana gelen yoğun çamur birikimi ve fazla miktarda kimyasal kullanımı olarak karşımıza çıkmaktadır. Atık suların kimyasal arıtımı; ticari olarak kullanımının sınırlı olması, maliyetinin yüksek olması, fazla enerji gereksinimi nedeni ile çok fazla tercih edilmemektedir (Bolat, 2015).

2.2.3. Biyolojik arıtım

Geçtiğimiz yüzyıl boyunca, nüfus artışının devam etmesi, sanayileşme ve insanların müdahaleleri ile çeşitli ekosistemlerin bozulduğu bilinmektedir. Okyanus ve nehir kalitesi söz konusu olduğunda, bu kirliliğe öncelikle yeterince arıtılmamış sanayi ve belediye atık sularının deşarjı neden olmaktadır. Biyolojik arıtım, atık suların içindeki kirlenici madde olarak bilinen çözünmüş halde ve askıdaki organik ve inorganik maddelerin mikroorganizmalar tarafından aerobik, anaerobik ve fakültatif şartlarda parçalanması ile çevresel açıdan zararsız bileşiklere dönüştürülmesidir. Biyolojik arıtım, atık suları arıtmada en fazla tercih edilen arıtım türüdür. Biyolojik arıtım için kullanılan mikroorganizmaların

toplam kütlesine biyomas adı verilir. Arıtımda kullanılan mikroorganizmaların besin maddelerine ise substrat denilmektedir (Kestioğlu, 2001). Mikroorganizmalar atık sudaki organik maddeleri besin olarak tüketirken, bir kısmını da yaşamsal faaliyetleri için enerji kaynağı olarak kullanırlar. Biyolojik arıtma sürecinde önemli olan ve çalışmalarda kullanılan mikroorganizmalar; bakteriler, mantarlar, algler, protozoalar, rotiferalar ve kurtçuklardır (Aksakoğlu ve Tunçgenç, 2012). Biyolojik arıtım, kimyasal arıtımla karşılaştırılırsa az çamur üretmesi ve alıcı ortamlar için zararlı yan ürün oluşturmaması gibi birçok avantajdan dolayı atık su arıtımın çalışmalarında genellikle tercih edilen bir yöntemdir (Kocaer ve Alkan, 2002).

Aerobik biyolojik prosesler, organik atık suların arıtımında yüksek derecede arıtma verimliliği elde etmek için yaygın olarak kullanılırken, anaerobik arıtımda ise atık suyun geri kazanımı ve kullanımını adına biyoteknolojide önemli ilerlemeler kaydedilmiştir (Seghezzeo vd., 1998). Biyolojik arıtımda aerobik ve anaerobik sistemler aktif olarak kullanılmaktadır. Anaerobik-aerobik sistemler endüstriyel ve belediye atık su arıtımında uzun yıllardan beri kullanılmaktadır. Daha önce atık suların çoğu arıtma işlemi geleneksel anaerobik-aerobik arıtma tesislerinde yapılırken, fakat son yıllarda yüksek kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) olan atık sular için çoğunlukla anaerobik-aerobik biyoreaktörler kullanılmaktadır (Chan vd., 2009).

Biyolojik arıtma sürecinde uygun ortam yaratılması için pH, alkalinite, sıcaklık, oksijen gereksinimleri, besin gereksinimleri, katı ayrılması, biyolojik katıların dolaşımı, havalandırma kapasitesi, hidrolik alıkonma süresi, katı alıkonma süresi gibi değişkenler sürekli olarak kontrol edilmelidir (Aksakoğlu ve Tunçgenç, 2012).

Biyolojik atık su arıtmada genelde mikroorganizmalar çözünmüş organik maddeleri ayrıştırmada daha etkilidirler. Çizelge 2.1.'de biyolojik arıtım sürecinde kullanılan ana bileşenler ve bu bileşenlerin arıtım sürecindeki mikroorganizalar üzerindeki etkileri verilmiştir.

Çizelge 2. 1. Kimyasal bileşenlerin atık su üzerindeki etkileri (Aksakoğlu ve Tunçgenç, 2012)

Bileşen	Özellik
Amonyak azotu	Büyüme için gereklidir, düşük miktarları büyümeyi engeller. Fazla miktarda iyonlaşmamış amonyak da nitrifikasyonu engeller.
Fosfat	Büyüme için gerekir. Düşük miktarları büyümeyi engeller.
Kalsiyum ve magnezyum	Büyüme için az miktarlarda gereklidir.
Klorür	Korozyon yapıcıdır. Yüksek miktarları mikroorganizmalar için zehirleyici etkiye sahiptir.
Civa	Belirlenen düzeylerde mikroorganizmalar için zehirlidir.
Diğer ağır metaller	Belirlenen düzeylerde mikroorganizmalar için zehirlidir.
Sülfat	Az miktarda gerek duyulmaktadır.
Sülfid	Korozyon yapıcıdır. Oksijeni tüketir. Nitrifikasyon bakterileri için zehirleyici etkiye sahiptir.
Petrokimyasallar	Yüksek miktarlarda kullanımı mikroorganizmalar için zehirlidir.
Fenol bileşikler	Yüksek miktarlarda kullanımı mikroorganizmalar uyum sağlayana kadar zehirlidir.

Atık su sistemlerinde bulunan maddelerin biyobozunma yetkinlikleri farklıdır. Çizelge 2.2.'de atık sularda yaygın olarak bulunan farklı bileşenlerin biyobozunma yetkinlikleri verilmiştir.

Çizelge 2. 2. Farklı bileşenlerin biyobozunma yatkınlıkları (Aksakoğlu ve Tunçgenç, 2012)

Kolay Biyobozunan	Yavaş ve Orta Hızda Biyobozunan			Zor Biyobozunan
Şekerler Alkoller	Ketonlar Fenol bileşikleri	Organik Asitler	Esterler Eterler	Selüloz Yağlar Ligninler Polimerik bileşikler Hidrokarbonlar: Alifatik Aromatik Alkil ve Aril Klorlu aromatikler

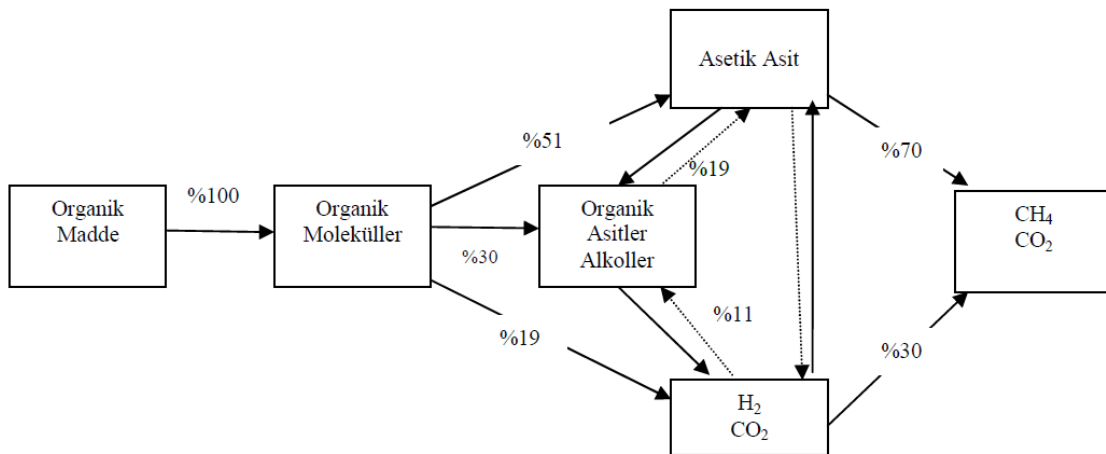
2.2.3.1. Aerobik arıtım

Aerobik arıtımda en fazla aktif çamur yöntemi kullanılmaktadır. Aktif çamur sistemi organik maddelerin aerobik mikroorganizmalar yardımıyla çökebilir floklara çevrildiği süreçtir. Bu süreçte havalandırma havuzundaki mikroorganizmaların askıda kalması gerekir. Biyolojik arıtma birimi, havalandırma ile organik maddelerin askıda bulunan mikroorganizmalar tarafından degradasyonu prensibine dayalı olarak çalışır. Mikroorganizmaların organik maddeleri parçalamasıyla organik maddeler ya okside olurlar ya da biyokütleyle dönüşürler. Arıtım veriminin yüksek olması için meydana gelen biyokütlenin çöktürme aşamasında fazla çamur olarak sistemden atılır, diğer kısmı ise havalandırma birimine geri gönderilir. Aktif çamur sürecinde görev alan en önemli mikroorganizma grubu filamentli bakterilerdir. (Burkinshaw and Willmott, 1994).

Genel olarak, aerobik sistemler düşük kirlilik oranına sahip atık suların (1000 mg.L⁻¹den az biyolojik olarak çözünebilen KOİ konsantrasyonları) arıtılması için uygundur (Cakir ve Stenstrom, 2005). Anaerobik sistemlere kıyasla, aerobik sistemler biyobozunan organik maddenin daha fazla uzaklaştırılmasını sağlar (Leslie Grady vd., 1999).

2.2.3.2. Anaerobik arıtım ve arıtma sistemleri

Anaerobik arıtma, organik maddelerin, oksijen bulunmayan ortamda farklı mikroorganizma gruplarının faaliyeti sonucunda parçalanarak, CH₄, CO₂, NH₃ ve H₂S gibi son ürünlere dönüştürülmesidir. Anaerobik arıtımın 2000 mg L⁻¹'den yüksek organik madde içeriği olan atık sular için kullanımı, aerobik arıtıma göre daha ekonomiktir. Anaerobik arıtma; hidroliz, asit oluşumu ve metan oluşumu aşamalarından meydana gelir. Hidroliz kısmında, polisakkaridler, lipitler, proteinler gibi çözünemeyen organik maddeler, monosakkaritler, şekerler, amino asitler ve serbest yağ asitleri gibi çözünebilir organik maddelere dönüştürülürler. Asit oluşumu aşamasında ise asetik asit, CO₂ ve H₂ gibi ara ürünlere dönüşür. Metan üretimi aşamasında oluşan ara ürünler CH₄ ve CO₂'e dönüştürülür (Öztürk, 2000; Poulsen, 2003).



Şekil 2. 2. Anaerobik Dönüşüm Prosesi (Çobanoğlu, 2017)

Anaerobik sistemler yüksek kirlilik oranına sahip atık suların (4000 mg L⁻¹'den az biyolojik olarak çözünebilir KOİ konsantrasyonları) arıtılması için uygundur (Cakir ve Stenstrom, 2005).

Anaerobik arıtma sistemleri, hem biyolojik çamurların arıtımında hem de çeşitli endüstriyel atık suların arıtımında yaygın olarak kullanılmaktadır. Aerobik süreçlerle karşılaştırıldığında anaerobik sistemin işletilmesinde özellikle daha az enerji gereksinimi, süreçte üretilen metan gazının ekonomik bir değere sahip olması, daha az çamur üretilmesi ve besin maddesi ihtiyacı duymalarından dolayı bu sistemlerin kullanılması avantajlıdır. Bununla beraber, anaerobik sistemlerde stabilite sürekliliğinin sağlanmasında önemli

problemlerle karşılaşmaktadır. Bu sorunların ortadan kaldırmak için yüksek hızlı anaerobik sistemler geliştirilmiştir (Hulshoff ve Lettinga, 1986).

Anaerobik arıtımın birçok açıdan avantajı vardır. Bunlar; (Amon ve ark 2007);

- Ucuz, yenilenebilir, çevre dostu enerji ve gübre kaynağıdır.
- Patojenler, kurt yumurtaları ve sineklerin yok olması için gerekli koşulların gelişmesini sağlar.
- Hem gübre hem de enerji üretimi yapılarak çiftçiye ekonomik açıdan fayda sağlar. Böylece hem hayvan çiftçiliği hem de tarım kazançları artar.

Anaerobik Arıtımın Dezavantajları (Amon ve ark. 2007);

- Arıtımda mikroorganizmalardan yararlanıldığı için sıcaklık ve pH gibi çevresel faktörlerden çok çabuk etkilenirler. Düşük sıcaklıklarda tepkime hızı azalarak verimin düşmesine neden olur.
- Mikroorganizmalar zehirli maddelere karşı duyarlı olduğu için ön işlem yapılması gerekir.
- Biyogaz üretimi sonucunda az miktarda da olsa oluşan hidrojen sülfür gazı açığa çıkarak koku problemi ortaya çıkar. Hidrojen sülfür gazı tutularak problem giderilebilir.

Anaerobik arıtma sistemleri endüstriyel ve evsel atık suların arıtımında kullanılırken aynı zamanda organik katı atık dönüşümünde de son yıllarda yaygın olarak kullanıldığı görülmektedir. Anaerobik arıtma ile organik atıklardan biyogaz ve ultrafiltrasyon teknolojisi ile asetik asit, etanol ve H₂ geri kazanılmaktadır. Bu nedenle, anaerobik sistemleri gıda sanayi başta olmak üzere yüksek organik atığı olan birçok sanayi kolu için gerekli hale getirmiştir. Günümüzde yaygın olarak kullanılan anaerobik arıtma sistemleri genel hatlarıyla aşağıdaki gibidir (Öztürk, 2007).

Klasik Anaerobik Çamur Çürütücü

Tam karışım ve geri devirsiz bir reaktördür. Mikroorganizma bekleme süresi, hidrolitik bekleme süresine eşittir. Metan bakterilerinin yavaş çoğalması sebebiyle çamur

yaşının 10 günden fazla olması gerekir. Hacminin büyüklüğü ve çıkıştaki askıda katı madde konsantrasyonunun yüksek olması gibi engelleri dolayısıyla klasik anaerobik çürütücü arıtma çamurlarının parçalanması dışında endüstriyel atık su arıtımında çok tercih edilmemektedir (Öztürk, 2007; Gönüldinç, 2006).

Anaerobik Temas Reaktörü

Anaerobik aktif çamur sistemi olarak da bilinen bu prosesin klasik anaerobik çürütücüden tek farkı çöktürme tankı ve geri devir düzeni ilave edilmiş olmasıdır. Böylelikle çamur yaşı arttırılarak sistemin arıtma veriminin yükseltilmesi ve hacimce azaltılması sağlanmaktadır. Bu sistemin pratikte karşımıza çıkan en önemli sorunu anaerobik çamurların çöktürülmesidir. Çöktürme veriminin artması için vakumlu gaz ayırıcı, termal şok ve plakalı çökelticiler gibi sistemler kullanılmaktadır. Bu duruma rağmen sistemdeki askıda katı madde cinsinden çamur konsantrasyonunun 12000 mg.L^{-1} 'yi aşması durumunda çökeltmede önemli sorunlar ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle minimum organik yükün $5 \text{ kg.KOI/m}^3\text{-gün}$ 'ü aşmaması gerekmektedir (Öztürk, 2007; Rittmann ve McCarty, 2001).

Anaerobik Filtre

Anaerobik filtre ilk olarak 1969 yılında Young ve McCarty tarafından endüstriyel atık suların arıtımında kullanılmıştır (Young ve McCarty, 1969). Anaerobik filtre, içerisinde kırma taş veya plastik dolgu maddesi bulunan ve tabandan beslenen bir reaktördür. Dolgu malzemesi bakterilerin tutunması için yüzey alanının büyümesini sağlar ve ilk yüklemmeden itibaren zamanla biyofilm oluşur. Yapılan pilot tesis çalışmalarında anaerobik filtredeki mevcut biyokütlenin yaklaşık %60'ını filtre malzemesinin boşluklarında biriken biyokütlenin oluşturduğunu ve organik madde gideriminin çoğunun da bu kısımdaki mikroorganizmalarca gerçekleştirdiği belirlenmiştir. Anaerobik filtrelerde çok yüksek değerlerde ($1000000 \text{ mg.L}^{-1}$) biyokütle birikimi elde edilebilir. Çeşitli inhibitörler karşısında biyokülte kaybı sınırlı olup, sistem yeni durumlara daha rahat alışabilmektedir. Buna karşın anaerobik filtrelerin, biyofilm oluşumunun zaman alması, yüksek oranlarda askıda katı maddeye sahip atıklarla tıkanma, kanallanma ve kısa devre ihtimali ile özellikle sentetik dolgu malzemesinin çok pahalı olması gibi kullanım kısıtlamaları bulunmaktadır (Öztürk,

2007; Yılmaz, 2004). Anaerobik filtrelerin kısa sürede tıkanmasını önlemek için askıda katı madde değeri yüksek atık suları reaktörden önce ön çökmesini yapmak uygundur.

Anaerobik Akışkan Yataklı Reaktör

Bu reaktörlerde, biyokütle akışkan durumda olan 0,1-0,6 mm çaplı kum, antrasit, aktif karbon gibi ince tanecikli malzeme yüzeyinde gelişir. Yüksek miktarda organik yükler (40-60 kg.KOİ/m³-gün) uygulanabilen ve hidrolik bekleme süresi 1,5-3 saat arasında indirilebilen bu sistemlerin en büyük dezavantajı, yatağı akışkan halde tutmak için yaptırılan geri devir nedeniyle maliyetinin yüksek olmasıdır. Seyreltik atık suların arıtılmasında en fazla kullanılan anaerobik sistemlerden biridir (Öztürk, 2007).

Anaerobik Çamur Yataklı Reaktör

Anaerobik filtrelerdeki dolgu malzemesinin pahalı olması, askıdaki katı maddelerle tıkanma, kanallanma, büyük akış hacimlerindeki aşırı yük ve biyokütle kaybı gibi sorunları bulunmayan ve içinde dolgu malzemesi olmayan bir reaktördür. Arıtma, reaktörün altında bulunan granüler çamur yatağı ile üst kısımdaki çamur örtüsünce gerçekleştirilmektedir. Evsel atık sular için de bu sistemle 40000 mg.L⁻¹'nin üzerinde biyokütle konsantrasyonlarına ulaşılabilir. Arıtımda yüksek verim sağlaması ve basit olması nedeniyle dünyada yaygın olarak uygulanan bir sistemdir (Öztürk, 2007; Eckenfelder, 1989).

Anaerobik Çamur Yataklı Filtre

Anaerobik çamur yataklı filtre, alt kısmı anaerobik çamur yatağı üst kısmı ise anaerobik filtre olan bir sistemdir. Filtre kısmının hacmi, toplam hacminin %50-70'i arasında değişiklik gösterir. Bu sistemde arıtım reaktörün altındaki anaerobik çamur yatağında gerçekleşir. Üstteki filtre ise katı/sıvı ayrımı sağlayarak reaktörden biyokütle kaybını engeller. Fakat dolgu malzemesinin içinden geçen biyogazın sebep olduğu türbülans nedeniyle çökmenin beklenen seviyede olmadığı görülmüştür. Bu sebeple, dolgulu kısmın reaktör dışında olmasının daha verimli olacağı belirtilmiştir (Öztürk, 2007; Gönüldinç, 2006).

Membranlı Anaerobik Reaktör

Ana kısmı tam karışimli anaerobik reaktörden oluşan sistemde katı madde ayırımında ultrafiltrasyon kısmı kullanılmaktadır. Genellikle $KOİ$ değeri 10000 mg.L^{-1} 'nin üzerinde olan konsantre ve akış hacmi küçük endüstriyel atıklar için uygun bir sistemdir (Öztürk, 2007).

Perdeli Anaerobik Reaktör

Perdeli anaerobik reaktörde, atık su akışının perdelerle yukarı akış moduna getirildiği seri bağlı anaerobik çamur yataklı reaktörler olarak da bakılabilir. Reaktördeki biyokütle, gaz üretimi ve sıvı akımı etkisiyle aşağı/yukarı hareket ederken aynı zamanda boyuna olacak şekilde de yavaş olarak çıkışa ilerler. Perdeli anaerobik reaktör ile farklı tipteki atıkların laboratuvar ve pilot ölçekli tesislerde arıtımı konusunda çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Fakat henüz gerçek ölçekte uygulama yapılmamıştır (Öztürk, 2007; Barber ve Stuckey, 1999;).

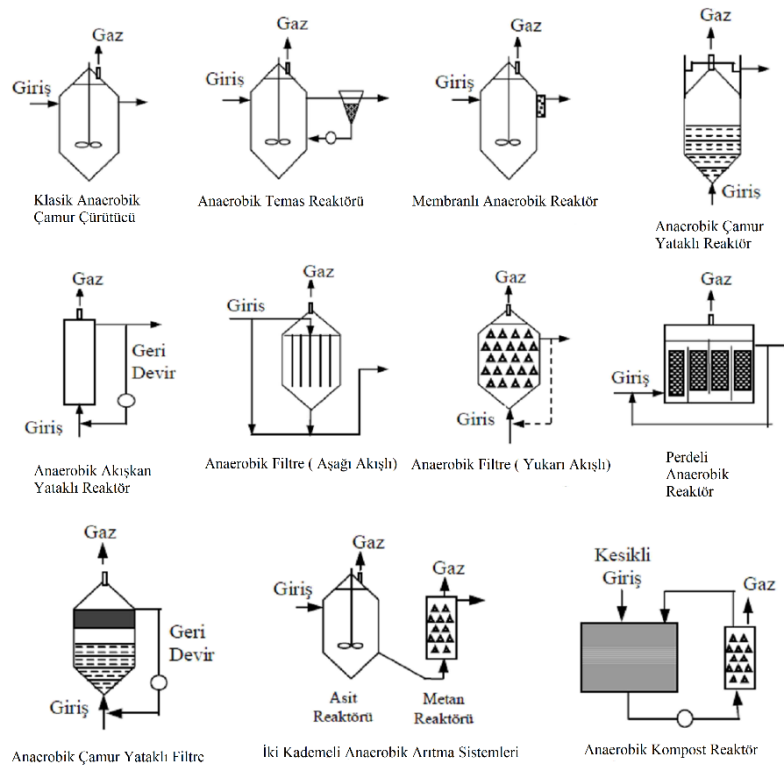
Anaerobik Kompost Reaktörleri

Bu reaktörler, %20-30 katı madde oranı olan atıkların ya da arıtma tesisi çamurlarının mezofilik veya termofilik işletme koşullarında parçalandığı bir sistemdir. Son 15 yıldan bu zamana kadar organik kısmı ayrı olarak toplanan evsel katı atıkların 3 ile 4 hafta arasında hidrolik bekleme süresi sonunda, zirai gübre değeri yüksek olan kompost haline dönüştürülmektedir (Öztürk, 2007; Gönüldinç, 2006).

İki Kademeli Anaerobik Arıtma Sistemleri

Asit ve metan gazı üretiminin iki kademeli (asit reaktörü, metan reaktörü), reaktörler şeklinde kullanılabildiği sistemlerdir. Son yıllarda kullanım sayısı artmıştır. Faz ayırımı ile %50'ye yakın organik yük arttırılabilmektedir. Bu sistemde toplam hacimde %30-40 oranında bir küçülme sağlanabilmektedir. (Öztürk, 2007).

Şimdiye kadar bahsedilen reaktör tipleri Şekil 2.3.'de verilmiştir.



Şekil 2. 3. Anaerobik Reaktör Tipleri

2.3. Atık Su Arıtımının Dünya'daki ve Türkiye'deki Durumu

Dünya'daki toplam su miktarı; 1 milyar 400 milyon km^3 'tür ($1 \text{ km}^3 = 1 \text{ milyar m}^3$). Bu suyun %97,5'ini denizlerdeki ve okyanuslardaki tuzlu sular oluşturmaktadır. Geriye kalan sadece %2,5'luk kısmını tatlı sular oluşturmaktadır (Başkan, 2006). Son yıllarda dünya nüfusunun artmasıyla birlikte birçok problem meydana gelmiştir. İçme suyuna olan talep, konut ihtiyacı, tarım arazilerinde azalma, beslenme sorunu, işsizlik, göç, trafik, çevre kirliliği nüfusun artmasıyla meydana gelen problemlerden bazılarıdır. Yaşamı kolaylaştıran çeşitli gelişmelerin sonucunda doğal yaşam bozulmakta ve bununla birlikte hava, su ve toprak kirlenmektedir. Çevre kirliliğini oluşturan büyük etmenlerden birisi de atık su kirliliğidir. Evsel ve endüstriyel amaçlarla kullanılan suların kullanım sonrasında, kirliliklerin giderilmesi işlemi olan arıtma, Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği'nde (SKKY) verilen deşarj standartlarını yakalayabilmesi için farklı süreçlerin uygulandığı, maliyeti yüksek bir işlemdir. Çevrenin korunması ve gün geçtikçe gereksinim duyulan su miktarının artması sebebiyle, arıtım tekniklerinin geliştirilmesi, oluşan atık suların arıtım sonrasında yeniden kullanılması, gelecek açısından son derece önemlidir (Kılıç, 2018).

Türkiye’de endüstri sektöründe kullanılan sular, arıtmadan sonra tesiste geri devredilmekte ve tekrar kullanılabilir. Gri su olarak adlandırılan evsel atık sular ise doğrudan kanalizasyona gönderilmektedir (Li vd. 2009). Gri suların; farklı arıtım yöntemleriyle arıtımından sonra, bahçe sulamada, çamaşır yıkamada ve süs havuzlarında kullanılmaktadırlar (Karahan, 2009).

Türkiye yakın dönemde su sorunu yaşamaya aday bir ülke olarak değerlendirilebilir. Bu durumun en temel sebeplerinden biri; Türkiye’nin sahip olduğu topoğrafyadaki düzensizliklerden nedeniyle su kaynaklarının kontrol edilemeyeşidir. Yeraltı suyunun payı ise %16,9’dan %15,5’e düşmüştür. Türkiye İstatistik Kurumu Başkanlığınca (TÜİK) 2030 yılı için nüfusumuzun 100 milyon olacağını öngörülmüştür 2030 yılı için kişi başına düşen kullanılabilir su miktarının yılda 1.000 m³ olacağı söylenebilir (Dikmen vd., 2011).

Türkiye ve dünyada kullanılan su miktarı, nüfusun artışı ve sanayinin gelişmesi gibi nedenlerden dolayı yukarıda da bahsedildiği üzere sürekli artış göstermektedir. Su kıtlığı, 21. yüzyılın en büyük sorunlarından biri olarak karşımıza çıkmaktadır ve önümüzdeki yıllarda en hassas çevre konularından biri olacağı tahmin edilmektedir. Dünya’daki su kaynaklarının giderek azalması atık su arıtımı ve atık suların yeniden kullanılmasını gündeme getirmektedir. Dünya’da ve Türkiye’de atık suların geri kazanımı ve kullanımı hakkında tasarılar geliştirilmektedir (Demir vd., 2017).

Su kirliliği ile ilgili Türkiye’nin taraf olduğu bazı anlaşmalar;

- Akdeniz’in Kirliliğe Karşı Korunması Sözleşmesi, Barselona, 1976
- Akdeniz’in Gemi ve Uçaklardan Yapılan Boşaltmalarla Kirletilmesinin Önlenmesi Hakkında Protokol, Barselona, 1976
- Akdeniz’in Kara Kökenli Kirleticilere Karşı Korunması Hakkındaki Protokol, Atina, 1980
- Tehlikeli Atıkların Sınırlarötesi Taşınımının ve İmhasının Kontrolü Sözleşmesi, Basel, 1989
- Denizlerin Gemiler Tarafından Kirletilmesinin Önlenmesine Ait Sözleşme, Marpol, 1989

- Karadeniz'in Kirlenmeye Karşı Korunması Sözleşmesi ve Eki Protokoller, Bükreş, 1992

2.4. Arıtımda Takip Edilmesi Gereken Önemli Parametreler

Biyolojik arıtımda süreçte aktif rol alan mikroorganizmalar çevresel faktörlerden etkilenmektedirler. Anaerobik arıtımda görev alan mikroorganizmalar çevresel koşullardan aerobik mikroorganizmalara göre daha çok etkilenir. Bu sebeple atık su arıtımında belirlenmesi ve takip edilmesi gereken bazı parametreler vardır. Anaerobik arıtım sistemleri daha dar çevresel koşullarda çalışırlar ve optimum noktadan uzaklaştıkça arıtma verimleri düşer.

2.4.1. pH

pH bir çözeltinin asit veya baz olma özelliğini ve derecesini gösterir. Çözeltide bulunan H^+ iyonu konsantrasyonunu yani hidrojen iyonu aktivitesini göstermektedir. pH elektrometrik ve kolorimetrik yollarla ölçülebilmektedir. Standartlarda ölçüm kolaylığı nedeniyle elektrometrik yöntem daha fazla tercih edilmektedir (Samsunlu, 2008; Göknil ve ark. 1984). Metanojenler için pH değerleri nötr ya da hafif alkali değerlerdir. Yani pH 7-8,5 aralığında olmalıdır (Debik vd., 2008).

2.4.2. Alkalinite

Alkalinite, suyun tamponlanma kapasitesinin bir ölçümü olup atık su arıtma uygulamalarında çoğunlukla kullanılan bir özelliktir. Biyolojik sistemlerde pH kontrolü karbondioksit ve bikarbonat dengesine ve bikarbonatın tamponlanma kapasitesine dayanır. Bu sebeplerden dolayı alkalinite ölçümleri biyolojik arıtmada ve çamurun çürütülmesinde çevresel şartları belirlediği için önemlidir (Samsunlu, 2008).

2.4.3. Biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ)

BOİ tayini, sularda mikroorganizmalarca parçalanabilen organik maddelerin miktarlarını belirlemek için kullanılmaktadır. Bu organik maddelerin ayrıştırılması için gereken oksijen miktarını belirtir. BOİ, evsel ve endüstriyel atık suların kirlilik derecesini belirlemek için kullanılan yaygın bir yöntemdir. BOİ ölçümlerinde genellikle “Seyreltme Metodu” kullanılırken nadiren “Doğrudan Ölçüm Metodu” da kullanılmaktadır (Samsunlu, 2008; Göknil ve ark. 1984).

2.4.4. Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ)

Kimyasal Oksijen İhtiyacı, evsel ve endüstriyel atık suların kirlilik yükünü belirlemede kullanılan bir parametredir. Biyokimyasal oksijen ihtiyacından farklı olarak organik maddenin biyokimyasal reaksiyonlara değil redoks reaksiyonlarıyla oksitlenmesi esasına dayanmaktadır. Kimyasal oksijen ihtiyacının aynı amaçta kullanılmakta olan biyokimyasal oksijen ihtiyacına göre en önemli özelliği de kısa sürede belirlenebilmesidir. Bu nedenle birçok durumda BOİ yerine KOİ tercih edilmektedir (Samsunlu, 2008; Göknil ve ark. 1984).

2.4.5. Katı maddeler

Suda ve atık sudaki askıda (süspanse) veya çözülmüş haldeki maddelerdir ve yüksek miktarda katı madde içeren atık sular, alıcı ortamda olumsuz etki yapmaktadır. Endüstriyel atık suların arıtımında ön çökeltme tanklarının kullanılıp kullanılmamasına karar verirken ve bu tankların hacimlerinin belirlenmesinde katı madde miktarının bilinmesi önemlidir (Samsunlu, 2008).

2.4.6. Azot

Aktif çamur veya benzeri atık su arıtma tekniklerini gerçekleştirmek için suda bulunan karbonlu maddenin %5’inden daha fazla miktarda azotlu maddenin suda bulunması gerekir. Genelde evsel atık suların içerdiği karbon ve azot miktarları arasında bu minimum

koşuldan daha elverişli oranlar bulunur. Çünkü bir kişinin günde kanalizasyona verdiği karbonlu atık madde fazlayken azotlu madde miktarı daha az olmaktadır (Samsunlu, 2008).

2.5. Pestisitlerin tanımı ve tarihi

Tarım tüm dünya için en önemli beslenme kaynağıdır ve artan nüfusla birlikte beslenme ihtiyacı da artmakta bu sebeple daha fazla tarım ürünü elde edebilmek amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda tarım ürününe zarar verecek ve ürünün verimliliğini etkileyecek organizmaların önüne geçilmeye çalışılmaktadır. Bu zararlılarla mücadele için geliştirilen tarımsal ilaçlara pestisit denilmektedir. Pestisitler; kullanım amaçlarına göre insektisitler, herbisitler, fungusitler, akarisitler, rodentisitler, nematodisitler, avisitler, ağaç koruyucular ve kirliliği önleyiciler (defoliantlar) olarak gruplandırılmaktadırlar (Laetz vd., 2009). Pestisitler, aktif madde içeriklerine göre de anilin türevleri, karbomatlar, klorofenoksi bileşikler, organoklorinli bileşikler, organofosforlu bileşikler, pridin ve primidin türevleri, triazinler, üre içeren bileşikler ve sınıflandırılmamış bileşikler olarak da tanımlanmaktadırlar (Ikehata ve Gamal El-Din, 2006).

Pestisit kullanımı çok eski tarihlere kadar dayanır. M.Ö. 1500'lere ait papirüste bit, pire ve eşek arılarına karşı kullanılacak insektisitlerin hazırlanış bilgileri bulunmuştur. Bilinen ilk pestisit olan kükürt tozu, Mezopotamya'da yaklaşık 4500 yıl öncesinde kullanılmıştır. 15. yüzyılda ise arsenik, civa ve kurşun gibi toksik olan kimyasal maddeler tarımdaki zararlıların öldürülmesinde kullanılmışlardır. 17. yüzyılda nikotin sülfat, tütünden ekstrakte edilerek bir insektisit olarak kullanılmıştır. 19. yüzyılda krizantemden elde edilen pyrethrum (pire otu) ve tropik bitki köklerinden elde edilen rotenon iki doğal pestisittir. Bu doğal pestisitlerden biridir (Miller, 2002). Günümüzde kullanılan pestisitlerin ilk kullanılışı da yüzyıllar öncesine dayanmaktadır. (Wolf vd., 1993).

Tarımsal üretim Türkiye ekonomisinin en önemli faktörlerinden birisidir. Bu sebeple ülkemizde büyük oranda pestisit üretimi ve tüketimi yapılmaktadır (Maryam ve Büyükgüngör 2017). Bir tarım ülkesi olan Türkiye'de tarım alanları ülke yüzölçümünün yaklaşık %50'sini kaplamaktadır ve hektar başına kullanılan pestisit miktarı da tarım alanlarının yüzölçümü ile orantılıdır. Fakat tarım arazisi oranı %50 civarı olan ABD, Almanya, Hollanda ve İtalya gibi ülkelerde hektar başına pestisit tüketimi Türkiye'den çok

daha fazladır (Doğan ve Karpuzcu, 2019). Türkiye’de asıl sorun kullanılan pestisit miktarının bazı bölgelerde yüksek olması ve tarım ürünlerinde ve bölgede fazla pestisit belirlenmesidir (Delen vd., 2005). Örneğin, Antalya ilinde, ekili tarım alanlarında hektar başına kullanılan pestisit miktarı 26,85 kg/ha iken Avrupa’nın en fazla pestisit kullanan ülkesi olan Hollanda’da bu değer 10,9 kg/ha olduğu görülmektedir (Doğan ve Karpuzcu, 2019).

Çin, ABD ve Arjantin dünya pestisit kullanımının %70’ini oluşturmaktadırlar (Pretty ve Bharucha 2015).

TÜİK 2019 verilerine göre ülkemizde yıllara göre ton bazında pestisit kullanımı çizelge 2.3’de verilmiştir.

Çizelge 2. 3. Yıllara Göre Ülkemizde Pestisit Kullanımı

	İnsektisitler	Fungusitler	Herbisitler	Akarisitler	Rodentisitler ve Mollussitler	Diğer (*)	Toplam
2006	7 628	19 900	6 956	902	3	9 987	45 376
2007	21 046	16 707	6 669	966	51	3 277	48 716
2008	9 251	16 707	6 177	737	351	5 613	38 836
2009	9 914	17 863	5 961	1 533	78	2 302	37 651
2010	7 176	17 396	7 452	1 040	147	5 344	38 555
2011	6 120	17 546	7 407	1 062	421	6 978	39 534
2012	7 264	18 124	7 351	859	247	8 766	42 611
2013	7 741	16 248	7 336	858	129	7 128	39 440
2014	7 586	16 674	7 794	1 513	149	6 007	39 723
2015	8 117	15 984	7 825	1 576	197	5 327	39 026
2016	10 425	20 485	10 025	2 025	259	6 835	50 054
2017	11 436	22 006	11 759	2 452	236	6 209	54 098
2018	13 583	23 047	14 794	2 486	309	5 801	60 020

Tarımsal alanlarda kullanılan pestisitler; hava, su ve toprağa ve ortamlarda yaşayan diğer canlılara geçmektedir. Pestisit ortamdaki hareketini kimyasal, fiziksel özellikleri, uygulama şekli, iklim ve tarımsal faktörler etkilemektedir. Tarım ürünlerini zararlı etkenlerden korumak ve kaliteli ürün elde etmek için bütün dünyada yaygın olarak kullanılan pestisitler insan, hayvan ve çevre sağlığı açısından bazı problemlere sebep olmaktadır. (Yıldırım, 2008).

2.6. Pestisit Çeşitleri

Pestisitler hedef organizma, kimyasal yapı ve fiziksel hallerine göre sınıflandırılabilir. Ayrıca karşı inorganik, sentetik ve biyolojik (biyopestisitler) pestisitler şeklinde de sınıflandırılmaktadırlar. Biyopestisitler, mikrobiyal ve biyokimyasal pestisitleri içermektedir (CSA, 1997).

2.7. Çalışmada Kullanılan Pestisitler

2.7.1. 2,4-diclorophenoxy acetic acid

2-4D'nin etki mekanizması

2,4-Diklorofenoksiasetik asit (2,4-D), geniş yapraklı yabancı otların kontrolü için önerilen çeşitli herbisit formülasyonlarında aktif bir maddedir. Başlıca kullanımları buğday, mısır, yulaf, çavdar ve arpa gibi tahıl mahsulleri ve kamış mahsulleridir. Ayrıca çimler, mera ve meralardaki karahindiba ve diğer geniş yapraklı yabancı otları kontrol etmek için yaygın olarak kullanılır.

2,4-D genellikle geniş yapraklı bitkilerin yapraklarına veya doğrudan bir sıvı veya tanecikli ürün olarak toprağa uygulanır. Bitkiler 2,4-D'yi köklerinden emer ve 4-6 yağmursuz saat içinde pestisit etkisini gösterir (Munro ve diğerleri, 1992) eğer yağmur meydana gelirse, pestisit bitki tarafından yeterli miktar emilmeden önce yağmur suyunda sonra toprakta çözünecektir (EPA, 1988). Herbisit birikimi sürgünlerin ve köklerin meristematik bölgelerinde meydana gelir. 2,4-D, oksinlerin veya diğer bitki büyümesini düzenleyen hormonların etkisini taklit eder ve böylece büyümeyi uyarır, yaşlı hücreleri gençleştirir ve bazı bitkilerde anormal büyüme özelliklerine ve ölüme yol açan genç hücreleri aşırı uyarır (Mullison, 1987). 2,4-D ile işleme tabi tutulan bitkiler genellikle hatalı biçimlendirilmiş yapraklar, saplar ve kökler sergiler. 2,4-D, enzimlerin aktivitesini, solunum ve hücre bölünmesini etkileyen nükleik asit ve protein sentezlerini uyararak bitki metabolizmasını etkiler (EPA, 1988).

2-4 D'nin Fiziksel ve Kimyasal özellikleri

Saf 2,4-D pul, toz, kristal toz ve katı madde olarak bulunabilir. Beyaz ile açık ten rengindedir, kokusuz olabilir veya fenolik bir aromaya sahip olabilir. (EPA, 1988). 2,4-D, alkali metaller ve aminler ile suda çözünür tuzlar oluşturur. Sabitleme ajanları genellikle sert suda kalsiyum ve magnezyum tuzlarının çökmesini önlemek için eklenir (The Agrochemicals Handbook, 1991). 2,4-D, çoğu organik çözücüde çözünür ama benzen ve petrol yağlarında çözünmez (EPA, 1988). Bununla birlikte, esterler yağlarda çözünür (Meister ve Sine, 1994) ve genellikle emülsiyonlar olarak formüle edilir. Düşük moleküler ağırlıklı alkollerin esterleri nispeten yüksek buhar basınçlarına sahiptir ve kolayca uçucu hale gelir (USDA Forest Service, 1984).

Çizelge 2.4 de 2,4-Diklorofenoksiasetik asit'in çeşitli kimyasal özellikleri verilmiştir.

Çizelge 2. 4. 2-4 D pestisitinin kimyasal karakteristiği. (Kollman and Segawa (1995), EPA Pesticide Fact Sheet (1988) ve Concha and Shepler (1994))

Moleküler ağırlık	221.04
Erime noktası	135-142 °C
Kaynama noktası (4mmhg)	160 °C
Suda çözünürlüğü (pH 7'de 25C'ye yakın iki değer in ortalaması)	3.39x10 ⁴ ppm
Buhar basıncı (25 ° C'de)	1.4x10 ⁻⁷ mmHg
Hidroliz yarılanma ömrü (25 ° C'de iki değer in ortalaması, pH7)	39 gün
Sulu fotoliz yarılanma ömrü (25 ° C'de)	13 gün
Anaerobik suda yarılanma ömrü	321 gün
Sulu aerobik yarı ömürlü	15 gün
Aerobik yarılanma ömrü	66 gün
Katı fotoliz yarılanma ömrü	393 gün

2-4 D' nin Toksisitesi

Çizelge 2.5 de 2,4-Diklorofenoksiasetik asit'in çeşitli canlılar üzerindeki toksik dozları görülmektedir.

Çizelge 2. 5. 2-4 D'nin farklı organizmalarda toksik etkileri (EPA Pesticide Fact Sheet (1988), The Agrochemicals Handbook, Third Edition (1991), Lilienfeld and Gallo (1989) ve Van Vakenburg (1969))

Sıçan (akut, oral, erkek)	639 mg.kg ⁻¹
Sıçan (akut, oral, dişi)	764 mg.kg ⁻¹
Sıçan (akut, solunum)	1.79 mg.L ⁻¹
Tavşan (akut, peruktan)	LD50 >1600 mg.kg ⁻¹
Yaban ördekleri (akut, oral)	LD50 >1000 mg.kg ⁻¹
Japon bildircin (akut, oral)	LD50 668 mg.kg ⁻¹
Güvercinler (akut, oral)	LD50 668 mg.kg ⁻¹
Sülünler (akut, oral)	LD50 472 mg.kg ⁻¹
Köpek	LD50 100 mg.kg ⁻¹
Tavuk	LD50 540 mg.kg ⁻¹
Arılar için toksik değildir	-
Gökkuşluğu Alabalığı (48 saat)	LC50 1.1 mg.L ⁻¹
Çipura (48 saat)	LC50 .9 mg.L ⁻¹
Çizgili levrek (48 saat)	LC50 70 mg.L ⁻¹
Kabak çekirdeği (96 saat)	LC50 65 mg.L ⁻¹
Beyaz levrek (96 saat)	LC50 40 mg.L ⁻¹
Amerikan yılan balığı (96 saat)	LC50 300 mg.L ⁻¹

2,4-D' nin Farklı Ortamlarda Kalıcılığı ve Çevresel Durumu

Hava

1.4x10⁻⁷ mmHg gibi düşük buhar basıncı nedeniyle 2,4-D'nin parçalanması ve dağılmasında buharlaşma sadece küçük bir rol oynamaktadır. Ayrıca, 2,4-D, hava / su bariyeri, atmosfer ve yüzey suyu veya toprak nemi arasındaki bariyer, düşük Henry Yasası

Sabitine bağılı olarak havada çok az hareket eder. Havadaki 2,4-D'nin birincil kaynağı, herbisitın sprey uygulamalarından kaynaklanmaktadır (Howard, 1991). Eğer uygun uygulama teknikleri kullanılmazsa, yüksek uçucu esterler yakınlardaki mahsullerde toksik etkilere neden olabilir (Ghassemi et al., 1981). Yüksek uçucu ester formülasyonları hariç olmak üzere, havaya giren az miktarda 2,4-D, tahmini yarı ömrü 1 gün olan hidroksil radikalleri ile reaksiyona girerek (Howard, 1991) veya su damlacıklarına dönüşerek fotooksidasyona maruz kalır ve dünyanın yüzeyine geri taşınır (Ghassemi ve ark., 1981). Düşük uçucu ester ve amin formülasyonları ormanlarda kullanılır, bu nedenle bu uygulamalardan sapma nispeten önemsizdir.

Su

Sulu ortamda 2,4-D en sık serbest anyon olarak bulunur (Halter, 1980). Amin tuzu formülasyonları anyona ayrılır ve ester formülasyonları genellikle bir gün içinde anyona hidrolize olur (Ghassemi et al., 1981). Hidroliz oranı pH'a bağılıdır, pH 9'daki hidroliz yarı ömrü, pH 6'daki yarılanma ömründen çok daha kısadır (Ghassemi ve diğerleri, 1981; Zepp ve diğerleri, 1975). Bu nedenle, 2,4-D anyonunun sürekliliği birincil husustur. 2,4-D kalıntıları doğrudan veya kazara sürüklenerek havuzlara ve derelere girebilir; önceden havuz altı veya sulama kanallarında biriken herbisit girişi ile; topraklara da süzülebilir (Norris 1981). 2,4-D kalıntılarının havuzlara, akarsulara ve yeraltı sularına geçişi toprak türüne bağılıdır. Düşük organik içeriğe sahip kaba taneli kumlu topraklar 2,4-D' nin yeraltı suyuna sızmasına imkan sağlar (Howard, 1991). Orman toprağından sulara geçiş, bitkiler tarafından emilmesi ve orman topraklarında olası daha büyük organik madde ve mikrobiyal aktivite gibi faktörlerden dolayı tarım topraklarından kaynaklanan sızıntılardan daha az olması beklenmektedir (U.S.D.A Forest Service, 1984).

Suda 2,4-D anyonunun ayrışması mikrobiyal degradesyonla ve fotolizle olmaktadır. Eğer mikrobiyal degradesyon hızlıysa fotoliz parçalanmada küçük bir role sahiptir. Anaerobik bozunma nispeten yavaş olmasına rağmen 312 günlük bir yarılanma ömrü ile hem aerobik hem de anaerobik bozunma mümkündür. Suda, 2,4-D'nin biyolojik parçalanma süresi mevcut besinlerin miktarına, sıcaklığa, oksijenin kullanılabilirliğine ve suyun daha önce 2,4-D veya diğer fenoksiasetik asitlerle kontamine olup olmadığına bağılı olarak değişmektedir (Howard, 1991). Mikrobiyal metabolizmanın iki fazlı olduğu, birinci fazın

mikropların test bileşimine alışması, ikinci faz ise toplam 15 günlük yarılanma ömrüne sahip hızlı metabolizmanın gerçekleştiği gecikme fazıdır. (Cohen, 1991). Cohen, parçalanma ürünü olarak büyük metaabolitin 2-klorohidrokinon (1,4 dihidroksi 2-klorofenol) ve küçük metabolitin ise 2,4 diklorofenol ve karbon dioksit olarak bildirmiştir. Anaerobik metabolizma, 312 günlük yarılanma ömrüne sahip bir yoldur. Başlıca metabolitler, küçük metabolitler olarak 4-klorofenol ve 2,4-dikloroanisol (2,4-DCA) ile 2,4-DCP ve karbon dioksittir (Concha ve Shepler, 1994).

Toprak

2,4-D, dünyada en yaygın kullanılan klorlu asidik fenoksi herbisitlerden biridir ve bir büyüme hormonu olan oksin analogudur. 2,4-D ilk olarak 1941'de sentezlenmiş, ticari olarak pazarlanmış ve sırasıyla 1944 ve 1948'de Amerika Birleşik Devletleri'nde kullanılmak üzere tescil edilmiştir. Geçtiğimiz yıllar boyunca tarımsal ürünler, meralar ve ormanlardaki geniş yapraklı yabancı otların ekonomik, seçici ve etkili kontrolünü sağlamıştır.

2,4-D, yarı ömrü 20 ile 200 gün arasında olan orta derecede kalıcı bir kimyasaldır. Weintraub ve diğerleri. (1954), dormansi durumundaki bitki dokusunda 2,4-D'nin metabolizmasını ve kalıcılığını inceledi ve C¹⁴ etiketli 2,4-D ile deneyler yaparak bileşiğin fasulye bitkilerinde nispeten uzun süre kalıcı olduğunu ve toprakta kalıcılığının toprak türüne bağlı olduğunu gözlemledi (Singh ve Singh, 2016).

Toprakta 2,4-D, esterler ve tuzlar olarak bozunmadan önce ilk olarak ana aside dönüştürülür. Ester hidroliz oranı, toprak neminin azalması ve esterin alkol kısmının artan moleküler ağırlığı ile azalır. 2,4-D'nin toprakta bozunması, adsorpsiyon, mikrobiyal degradasyon ve biyoliç gibi çeşitli işlemlerden etkilenebilir. Suda çözünürlük ve toprak adsorpsiyon katsayısı (K_{oc}), bir kimyasalın topraktaki potansiyel hareketliliğini gösterir; aerobik ve anaerobik toprak metabolizması, hidroliz yarılanma ömürleri ve topraktaki dağılım oranı, bir kimyasalın topraktaki kalıcılığını gösterir (Linde, 1994). Hermosin ve Cornejo (1991), adsorpsiyon kapasiteleri ve toprak özellikleri arasında basit bir regresyon analizi kullanarak, topraklardaki yüksek organik madde ve serbest demirin 2,4-D adsorpsiyonunu tercih ederken, yüksek pH, geniş yüzey alanı ve temel kil bileşenleri olarak fillosilikatların adsorpsiyonu azalttığı sonucuna vardı. (Hermsin ve Cornejo, 1991).

2.7.2. N-(Phosphonomethyl) glycine

(N-fosfonometil) glisin, Glifosatın kimyasal adıdır. Glifosat [N-fosfonometilglisin (1), Şekil 1], izopropilamin tuzu olarak formüle edilmiş yüksek aktivitesi olan etkili yıkım sağlayan geniş spektrumlu bir herbisittir (Rueppel vd., 1977). Hem geniş yapraklı bitkileri hem de otları öldürmek için bitkilerin yapraklarına uygulanan bir organofosfat ve seçici olmayan herbisittir (Mousa vd., 2019).

(N-fosfonometil) glisin, bitkiler ve bazı mikroorganizmalar için gerekli olan shikimik asit enzim yolunu durdurmaktadır. (N-fosfonometil) glisin, düşük moleküler ağırlığa, düşük uçuculuğa, termal kararsızlığa ve suda iyi çözünme özelliğine sahip olduğu için ekstraksiyon ve saflaştırma gibi analizlerde sorunlar yaşanabilmektedir.

Farklı bakteri gruplarının Organofosforlu insektisitleri parçalayabildiğini gösteren çalışmalar mevcuttur.

Glifosatın tam ve hızlı bozunması, kimyasal etkiyle değil, mikrobiyolojik olarak toprakta ve / veya suda meydana gelir. (Rueppel vd., 1977). Toprakta bozunma çalışmaları, pestisitlerin ve parçalanma ürünlerinin kalıcılığının değerlendirilmesi için gereklidir. Bozunma hızına ilişkin veriler, toprakta kalması muhtemel seviyelerin tahmin edilmesine ve maruziyetle ilişkili potansiyel riskin değerlendirilmesine olanak sağladığından son derece önemlidir. Örneğin; Malezya'da pestisitler geniş ölçekte kullanılmasına rağmen, toprakta pestisit bozunması üzerine çalışmalar sınırlıdır (Cheah, 1987; Cheah ve Ooi, 1988).

Kishore ve Jacob'ın *Pseudomonas* ile glifosatın bozunması üzerine yaptıkları çalışmada; *Pseudomonas* PG2982 bakterisi glifosatu (N- (fosfonometil) glisin) glisin, bir karbon birimi ve fosfata dönüştürerek metabolize etmiştir. Hücreler [C^{14}] glifosat ile inkübe edildiğinde, C^{14} glisin veya sarkozin içinde tutulabilir. İlave sarkozin ile, glifosatın her üç karbonundan C^{14} , yalnızca sarkozin içinde geri kazanılır. Glisin ile yapılan deneylerde, glifosatın karboksimetil kısmından gelen radyoaktivite, glisin ve serin içinde hapsolmuştur, burada fosfonometil karboisn den gelen radyoaktivite sadece serine dahil edilmiştir. Bu sonuçlar, glifosatın karbon-fosfor (C-P) bağının bölünmesi ve ardından sarkozinin glisin ve

formaldehite oksidasyonu yoluyla sarkozine dönüştürülmesini içeren bir yolla tutarlıdır (Kishore ve Jacob, 1987).

McAuliffe ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada ise Aktif çamurdan izole edilmiş *Agrobacterium radiobacter* tarafından glifosat bozunması araştırılmıştır. Bu çalışmada; küçük ölçekte kesikli reaktörden izole edilen *Agrobacterium radiobacter* ve *Achromobacter Group V D*, Glifosatu stokiyoimetrik olarak aminometilfosfonik aside (AMPA) indirgemıştır. AMPA yolunda, glifosat, inorganik fosfat varlığında veya yokluğunda metabolize edilebilir (McAuliffe vd., 1990).

2.8. Deneysel Tasarım

Deney Tasarımına dair ilk çalışmalar İngiliz istatistikçi R.A. Fisher ve arkadaşları tarafından 1920'li yıllarda geliştirilmiştir. (Lazic',2004). Deney tasarımı tekniklerinin ilk uygulamaları tarım ve biyoloji alanlarında gerçekleştirilmiştir. İlk endüstriyel uygulama ise 1930'ların başında İngiliz tekstil ve yün sanayisinde çalışılmıştır. Deney tasarımı ilerleyen zamanlarda kimya ve ilaç sektörlerinde de uygulanmıştır (Montgomery, 1991).

Deney tasarımı istatistiksel bir yaklaşım olmakla birlikte, kaliteyi arttıran, maliyetleri düşüren ve sonuçların güvenilirliğini destekleyen ve tamamlayan teknikler olarak tanımlanmaktadır. (Savaşkan vd., 2010). Genel olarak deney tasarımı sürecin performansını arttırmak için, süreci etkileyen faktörler üzerinde değişiklikler yapılarak, yorumlanmasıdır. Deney tasarımı; önemli olan faktörlerin etkisinden önemsiz faktörlerin ayrılmasını ve önemli parametreler için optimum değerlerin elde edilmesini amaçlar. Aynı anda birçok faktörün etkisinin görülmesinde, faktörler arasındaki etkileşimin araştırılmasında, deneylerden elde edilen bilgilerin arttırılması gibi amaçlarla kullanılabilir. Deneysel tasarımın en önemli özelliği ve avantajı, zamanı ve maliyeti minimuma indirmesidir. Gelişen biyoteknolojide deneysel tasarım kullanımının arttığı görülmektedir.

2.8.1. Çok etmenli (Full faktöriyel) deney tasarımı

Çok sayıda faktörü ve faktörlerin farklı düzeylerini bir arada inceleyen tasarım çok etmenli deney tasarımıdır. Performansı etkileyen faktörlerin 1 ile 5 arasında olduğu durumlarda kullanılan bir deney stratejisidir. Çok etmenli bir deneyde faktörlerin tek başına ve birlikte performans üzerine etkilerini belirlemek amacıyla yapılacak deney sayısı a^k dir (Çizelge 2.6.).

a: faktörün düzey sayısı (a=2,3,4)

k: ilgilenilen faktör sayısı

Çizelge 2. 6. 3^k çok etmenli deney sayısı tablosu

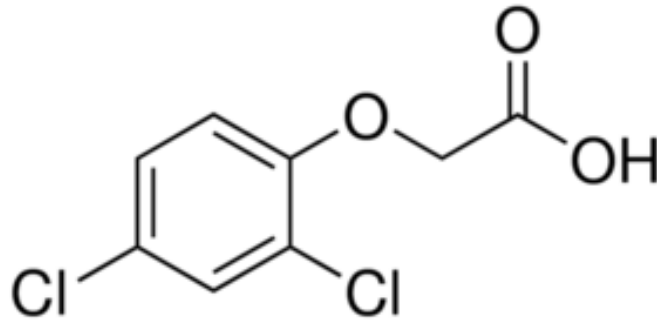
Faktör Sayısı	Deney Sayısı
2	9
3	27
4	81
5	143

3. MATERYAL VE YÖNTEM

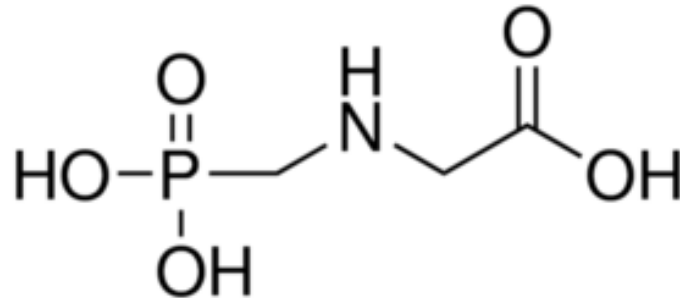
3.1. Materyal

3.1.1. Pestisitler

Bu çalışmada, tarımsal alanlarda kullanımı fazla olan pestisit türleri olarak karşımıza çıkan 2,4-diclorophenoxyacetic acid ($C_8H_6Cl_2O_3$) (Şekil 3.1.) ve N-(Phosphonomethyl) glycine ($C_3H_8NO_5P$) (Şekil 3.2.) kullanılmıştır. Kesikli ve sürekli reaktörde pestisit giderim deneylerinde hem ekonomik olması hem de özellikle Eskişehir ilindeki tarımsal faaliyetlerde yaygın kullanılan formunun denenmesi için bu etken maddeleri içeren ticari pestisit solüsyonları Eskişehir Yeşil Tarım Ürünleri Zirai İlaç Ve Aletleri Tic.San.Ltd.Şti'den temin edilmiştir. HPLC analizlerinde ise kontrol grubu olarak proje ile alınan pestisit etken maddelerine ait standartlar kullanılmıştır. Pestisitler $+4^{\circ}C$ 'de buzdolabında muhafaza edilmiştir.



Şekil 3. 1. 2,4-diclorophenoxyacetic acid



Şekil 3. 2. N-(Phosphonomethyl) glycine

3.1.2. İnokulum (anaerobik çamur)

Kesikli ve sürekli reaktör çalışmalarında kullanılan anaerobik çamur Eskişehir Şeker Fabrikası Anaerobik Arıtım Birimi'nden sağlanmıştır. Kullanımdan önce çamur iyice karıştırılıp, 1 mm por çaplı filtreden süzülmüştür. Anaerobik çamurun arıtım açısından önemli özellikleri olan; pH, askıda katı madde ve toplam katı madde belirlenmiştir.

3.1.3. Çözeltiler ve kimyasallar

Çözeltiler, Merck ve Sigma Aldrich markalarından kullanılmıştır.

Çözelti 1: 1N NaOH Çözeltisi

NaOH	4 g
Saf su	100 mL'e tamamlanmıştır.

Deneylede pH ayarlamasında kullanılmıştır.

Çözelti 2: 1N HCl Çözeltisi

HCl (%37'lik)	8,4 mL
Saf su	91,6 mL

Deneylede pH ayarlamasında kullanılmıştır.

Azot Gazı

Oxitop C şişeleri ile yapılan kesikli reaktör denemelerinde anaerobik koşulların oluşturulması için kullanılmıştır.

Çözelti 3: Bazal Ortam (BO)

NH ₄ Cl	1200 mg
--------------------	---------

MgSO ₄ .7H ₂ O	400 mg
KCl	400 mg
Na ₂ S.9H ₂ O	300 mg
CaCl ₂ .2H ₂ O	50 mg
(NH ₄) ₂ .HPO ₄	80 mg
FeCl ₂ .4H ₂ O	40 mg
CoCl ₂ .6H ₂ O	0,5 mg
KI	0,5 mg
MnCl ₂ .4H ₂ O	0,5 mg
CuCl ₂ .2H ₂ O	0,5 mg
ZnCl ₂	0,5 mg
AlCl ₃ .6H ₂ O	0,5 mg
NaMoO ₄ .2H ₂ O	0,5 mg
H ₃ BO ₃	0,5 mg
NiCl ₂ .6H ₂ O	0,5 mg
NaWO ₄ .2H ₂ O	0,5 mg
Na ₂ SeO ₃	0,5 mg
Sistein	10 mg
NaHCO ₃	6000 mg
Saf su	1000 mL

Bazal ortam bileşenleri hassas terazide tartılarak saf suda çözüldürüldükten sonra atık sulara belli oranlarda ilave edilmiştir. Bazal ortam, anaerobik mikroorganizmaların gereksinim duyduğu iz elementleri karşılamak amacıyla kullanılmıştır (Demirer ve Speece, 1998).

Çözelti 4: Sülfürik Asit Reaktifi

Derişik sülfürik asit	4 kg
Ag ₂ SO ₄	22 g

Kimyasallar asit şişesinde karıştırılarak 1-2 gün Ag₂SO₄' ün çözünmesi için beklenir. KOİ deneyinde kullanılmıştır (APHA, 1992).

Çözelti 5: Standart Potasyum Dikromat Çözeltisi (0,25N)

$K_2Cr_2O_7$	12,259 g
Saf su	1000 mL'e tamamlanmıştır.

103°C'de 2 saat kurutulmuş $K_2Cr_2O_7$ saf suda çözülür. KOİ deneyinde kullanılmıştır (APHA, 1992).

Çözelti 6: Ferroin İndikatör Çözeltisi (Merck 1.09161)

KOİ deneyinde kullanılmıştır.

Çözelti 7: Standart Demir Amonyum Sülfat Titrasyon Maddesi (0,25N)

$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	98 g
H_2SO_4	20 mL
Saf su	980 mL

Çözeltinin günlük olarak standart $K_2Cr_2O_7$ çözeltisine karşı standardize edilmesi gerekmektedir. KOİ deneyinde kullanılmıştır.

Civa Sülfat ($HgSO_4$) (Merck 1.04481)

KOİ deneyinde kullanılmıştır.

Çözelti 8: Fenolftalein İndikatör Çözeltisi

Fenolftalein	5 g
Etil alkol (%95'lik)	500 mL
Saf su	500 mL

Alkalinite ve uçucu yağ asitleri deneylerinde kullanılmıştır (APHA, 1992).

Çözelti 9: Metil Oranj İndikatör Çözeltisi

Metil Oranj	0,5 g
Saf su	1000 mL

Alkalinite deneyinde kullanılmıştır (APHA, 1992).

Çözelti 10: Besleme Çözeltisi

Glukoz	8 g. L ⁻¹
Amonyum hidrojen karbonat	0,4 g. L ⁻¹
Potasyum hidrojen fosfat	0,4 g. L ⁻¹
Sodyum hidrojen karbonat	0,4 g. L ⁻¹
İz element çözeltisi A	1 mL
İz element çözeltisi B	1 mL

Anaerobik reaktördeki mikroorganizmaları reaktörün başlangıcından ortama alıştırmak için kullanılmıştır.

Çözelti 11: İz Element Çözeltisi A

MgSO ₄ .7H ₂ O	5 g. L ⁻¹
--------------------------------------	----------------------

Besleme çözeltisinde kullanılmıştır.

Çözelti 12: İz Element Çözeltisi B

FeCl ₃	5 g. L ⁻¹
CaCl ₂	5 g. L ⁻¹
KCl	5 g. L ⁻¹
CoCl ₂	1 g. L ⁻¹
NiCl ₂	1 g. L ⁻¹

Besleme çözeltilisinde kullanılmıştır.

Osmotik Ayarlama Sıvısı (OAS) (SDI)

Toksisite deneyinde kullanılmıştır.

Sulandırma Sıvısı (SDI)

Toksisite deneyinde kullanılmıştır.

Seyreltme Sıvısı (SDI)

Toksisite deneyinde kullanılmıştır.

Diluent (SDI)

Toksisite deneyinde kullanılmıştır.

3.2. Yöntem

3.2.1. Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ)

Evsel ve endüstriyel atık suların kirlilik yükünün belirlenmesinde kullanılan parametredir. Yöntem organik maddelerin, kuvvetli oksitleyicilerle asidik ortamlarda oksitlenebilecekleri temeline dayanmaktadır (APHA, 1992; Özdemir ve Eltem, 2001).

- a) 10 ml atık su örneği KOİ balonuna konur (şahit örnek olarak aynı miktarda saf su işleme alınır).
- b) Üzerine 0,2 g HgSO_4 katılıp karıştırıldıktan sonra 5 ml H_2SO_4 reaktifi katılarak HgSO_4 çözüne kadar karıştırılıp soğutulur.
- c) 5 ml 0,25 N $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ çözeltisi ilave edilir ve karıştırılır.
- d) Kalan 10 ml H_2SO_4 KOİ balonunun ağzından ilave edilir.

- e) KOİ balonuna geri soğutucu bağlanır ve 148°C’de 2 saat kaynatılır.
- f) Süre bitiminde KOİ balonu soğutulur, çözelti hacmi distile su ile iki katına kadar seyreltilip oda sıcaklığına kadar soğutulur. Daha sonra 2-3 damla ferroin indikatörü ilave edilir.
- g) Demir amonyum sülfat titrasyon çözeltisiyle titre edilir.
- h) Titrasyon dönüm noktası, mavi-yeşilden kırmızı-kahverengiye doğru ilk renk değişiminin olduğu an esas alınır ve titrasyona son verilir.

KOİ aşağıdaki formüle göre hesaplanır.

$$\text{mg KOİ/l} = (A-B) \times N \times 8000 / \text{ml örnek}$$

A: Şahit örnek için kullanılan demir amonyum sülfat çözeltisi miktarı, ml

B: Örnek için kullanılan demir amonyum sülfat çözeltisi miktarı, ml

N: Demir amonyum sülfat çözeltisinin normalitesi

3.2.2. Katı maddeler

Atık su içinde bulunan organik ve inorganik bileşenler hem çözünebilen hem de çözünemeyen halde bulunurlar. Atık su içindeki bu maddeler askıda katı madde (AKM), toplam çözünmüş katı madde (TÇKM) ve uçucu askıda katı madde (UAKM) olarak üç tipte tanımlanırlar. Toplam katı madde (TKM), AKM ile TÇKM’nin toplamı olarak bilinir. AKM ile TÇKM’nin birbirinden ayrılmasında, kullanılan filtre kağıdının gözenek çapı önemli bir faktördür. Süzme sonunda filtre kağıdı üzerinde hem organik hem de inorganik maddeleri içeren bir katı kalır. Ancak filtre kağıdı 550°C’de yakıldığında organik maddeler yanar ve uzaklaşır, geriye kül olarak inorganik kısım kalır (APHA, 1992).

3.2.2.1. Toplam katı madde (TKM)

Belirli hacimde alınan örnek, sabit tartıma getirilmiş kroze içinde 105°C’de etüvde kurutulmuş ve desikatörde soğutulmuştur. Sabit tartıma gelince hassas terazide tartılmıştır. Aşağıdaki şekilde hesaplama yapılmıştır (APHA, 1992).

$$\text{TKM, mg. L}^{-1} = (A-B) \times 1000 / \text{ml, örnek hacmi}$$

A: Kroze + örnek ağırlığı, (mg)

B: Krozenin darası, (mg)

3.2.2.2. Askıda katı madde (AKM)

Askıda katı maddeler atık suyun su filtre kağıdından geçmeyen kısmının 103°C de 1 saat kurutulduktan sonra tartılmasıyla belirlenmektedir (APHA, 1992).

- Önceden standart filtre kağıdı (0,2µm por çaplı) sabit tartıma getirilir.
- Belli hacimde su örneği filtre edilir.
- Filtre kağıdı 103°C de etüvde en az 1 saat kurutulur.

Hesaplama aşağıdaki şekilde yapılır.

$$\text{AKM, mg.L}^{-1} = (A-B) \times 1000 / \text{ml, örnek hacmi}$$

A: Filtre kağıdı + örnek ağırlığı, (mg)

B: Filtre kağıdının darası, (mg)

3.2.2.3. Uçucu katı madde (UKM)

Toplam katı madde deneyi yapıldıktan sonra kap ve içinde kalan maddeler 15-20 dakika 550±50°C'de fırında tutulur, kap ve içinde kalan maddeler tekrar tartılır (APHA, 1992).

Hesaplama aşağıdaki şekilde yapılır.

$$\text{UKM mg.L}^{-1} = (A-B) \times 1000 / \text{ml, örnek hacmi}$$

A: Kap+ içindeki madde ağırlığı (fırında yakmadan önce) , (mg)

B: Kap+ içindeki madde ağırlığı (fırında yakıldıktan sonra) , (mg)

3.2.3. pH

pH su içinde bulunan hidrojen iyonları derişiminin eksi logaritması olarak tanımlanır.

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$$

Bu bağıntıya göre hidrojen iyonu derişimi arttıkça pH değeri düşer. Suların pH'ları pH metre (WTW-Inolab) ile ölçülmüştür.

3.2.4. Alkalinite

Alkalinite suyun proton alma kapasitesidir. Sulardaki alkalinite kalsiyum, magnezyum, sodyum ve potasyum hidroksit, karbonat ve bikarbonatları ile amonyağın varlığından ileri gelir. Hidroksit, karbonat ve bikarbonat olmak üzere üç çeşit alkalinite vardır. Alkalinite fenolftalein ve metil oranj indikatörleri kullanılarak tayin edilir. Kullanılan indikatörler dır. Renk değişim pH'ı 4,4'dür.

Alkalinite sonuçları verilirken pH değerine dikkat edilmelidir. $\text{pH} > 8,3$ ise karbonat alkalinitesi bulunmaktadır. $\text{pH} > 9$ olduğu durumda ise karbonat alkalinitesi ve hidroksit alkalinitesi olabilir. $\text{pH} < 8,3$ ise bikarbonat alkalinitesi söz konusudur (APHA, 1992).

- a) 10 ml örnek porselen kapsüle konur.
- b) 2 damla fenolftalein damlatılarak standart H_2SO_4 çözeltisi ile renk pembeden renksiz oluncaya kadar titre edilmiştir (Kullanılan asit çözeltisi P ml olsun).
- c) Aynı örneğe bu kez 2 damla metil oranj damlatılarak renk sarıdan turuncuya dönünceye kadar titrasyona devam edilmiştir (Toplam kullanılan asit çözeltisi T ml olsun).

Örnekteki alkalinite miktarı Çizelge 3.1.'e göre hesaplanır. Buradaki değerler meq/L cinsindedir.

$$\text{meq/L} = \text{mg.L}^{-1} \times \text{TD/MA}$$

Çizelge 3. 1. Örneğin alkalinite miktarının hesaplanması

Titrasyon sonucu	Hidroksit Alkalinitesi CaCO ₃ olarak	Karbonat Alkalinitesi CaCO ₃ olarak	Bikarbonat Alkalinitesi CaCO ₃ olarak
P=0	0	0	0
P<1/2T	0	2P	T-2P
P=1/2T	0	2P	0
P>1/2T	2P-T	2(T-P)	0
P=T	T	0	0

P: Fenolftalein alkalinitesi T: Toplam Alkalinite

3.2.5. Uçucu yağ asitleri

Uçucu yağ asitleri atmosfer basıncında distile edilebilen, suda çözünen yağ asitleri olarak bilinirler. Yüksek kaynama noktasına sahip olmalarına rağmen su ile karışımları damıtmayla ayrılabilir. Damıtma yönteminde uçucu yağ asitleri asetik asit cinsinden hesaplanır. Anaerobik ayrıştırma işleminde kademeler arasındaki uyumu kontrol etmek amacıyla kullanılır.

Uçucu yağ asitlerinin belirlenmesi için, 100 ml örnek 4500 dev/dak hızla 10 dakika santrifüj edilir. 100 ml saf su ve 5 ml H₂SO₄ çözeltisi eklenir ve karışım damıtılır. H₂S ve CO₂ den gelen hataların engellenmesi için ilk 15 ml'lik distilat atılır. Sonra gelen 150 ml distilat toplanır ve fenolftalein indikatörü ile 0,1 N NaOH'e karşı titre edilir. Kalıcı pembe renge ulaşıldığında büretten NaOH sarfiyatı okunur. Asetik asit cinsinden uçucu yağ asitleri mg.L⁻¹ olarak aşağıdaki eşitlikle hesaplanmıştır (APHA, 1992).

$$\text{UYA (mg L}^{-1}\text{)} = \text{NaOH sarfiyatı (ml)} \times \text{N} \times 60000 / \text{numune hacmi (ml)} \times f$$

N: NaOH'in normalitesi,

f: Düzeltme faktörü

Derişimi belli olan standart bir asetik asit çözeltisi ile aynı işlem yapılarak düzeltme faktörü (f) aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır.

$$f = \text{Distilattan geri kazanılan asit miktarı (mg. L}^{-1}\text{)} / \text{Standart çözeltideki asit miktarı (mg. L}^{-1}\text{)}$$

3.2.6. Atık suyun kesikli reaktörde anaerobik koşullarda arıtılabilirliğine ilişkin deneysel tasarım

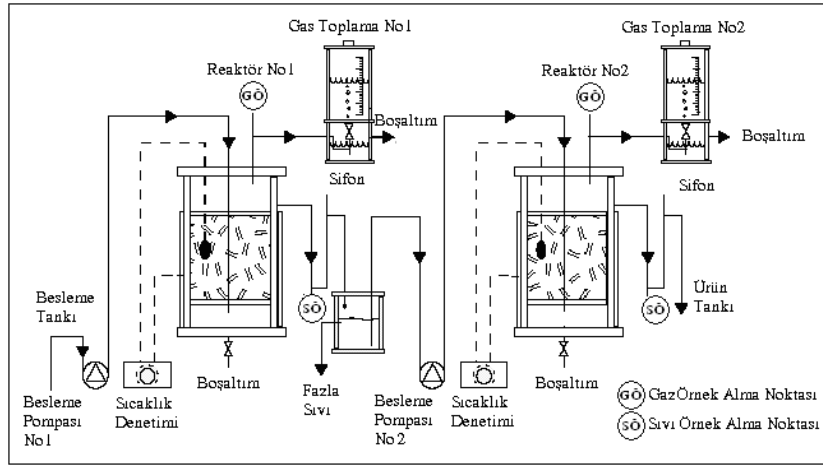
Kesikli çalışmalarda istatistiksel temelli deneysel tasarım uygulanarak pestisit içeren sentetik atık suların anaerobik arıtımının optimizasyonu çalışılmıştır. Kesikli çalışmalar 200 ml hacme sahip BMP (biyokimyasal metan potasyeli) analiz sistemi ile Oxitop C şişelerinde karıştırmalı şekilde gerçekleştirilmiştir. Full Faktoriyel denemelerinde; farklı başlangıç derişimlerinde pestisit konsantrasyonları (5 mg. L^{-1} , 25 mg. L^{-1} , 45 mg. L^{-1}) ve sentetik atık suya ilaveten farklı kosubstratlar (a-glukoz, b-propiyonik asit c-asetik asit, propiyonik asit ve bütirik asit içeren uçucu yağ asitleri karışımı) kullanılarak 9 farklı deney düzeneği kurulmuştur. Tüm çalışmalarda ayrıca anaerobik mikroorganizmaların gelişimi için gerekli olan maddeleri içeren bir mineral ortam kullanılmıştır. pH stabilitesi NaHCO_3 ilavesi ile çözülmüş oksijenin giderimi ise $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ sağlanmıştır. pH $7 \pm 0,1$ değerine ayarlanmıştır. Denemeler $35 \text{ }^\circ\text{C}$ ' de Şekil 3.3.'de görülen inkübatörde 30 gün deney süresince bekletilmiştir. Süre sonunda KOİ ve pestisit giderim oranları ve toplam biyogaz miktarı belirlenmiştir. Denemeler iki paralel yapılmıştır. İstatistiksel analiz ve yorumlamalar SPSS 18 (PASW Statistics) programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3. 3. Kesikli reaktör (Oxitop C Şişeleri)

3.2.7. Yukarı akışlı dolgulu yatak reaktör (YADYR) çalışmaları

Deneysel çalışmalarda kullanılan dolgulu yatak reaktör Şekil 3.4.'de görülmektedir. Sistem 5 litre sıvı hacmine sahip iki reaktörden oluşmaktadır. Reaktörlerin çalışma hacimleri ise 4,3 litredir. Besleme peristaltik pompa ile değişik hızlarda sağlanmaktadır. Reaktörde kullanılan dolgu materyali plastiktir. İlk reaktörden çıkan sıvı toplama kabına gider. İkinci reaktörün beslenmesi de peristaltik pompa ile değişik hızlarda olmaktadır. 1 ve 2. reaktörlerde üretilen gaz 5 litre kapasiteli kaplarda toplanmaktadır. Gaz toplama, su yer değişimi esasına göre olmaktadır. Her reaktörün çevresinde elektrikli ısıtma mevcuttur.



Şekil 3. 4. Yukarı akışlı anaerobik dolgulu yataklı reaktör

3.2.7.1. Reaktörün devreye alınması

YADYR devreye alma süreci sistemin temelini oluşturmakta olup; ancak doğru seçilmiş bir aşı çamuru ve kontrollü besleme düzeniyle istenen biyofilm elde edilebilmektedir.

Metanojenik olarak aktif olan inokulum çamuru reaktöre 2,5 litre eklenerek belli bir süre besleme çözeltisi ile beslenmiştir. İnokulum çamuru aktivitesinin ölçülmesinde ve granül çamurun elde edilebilmesi için bu aşamada besleme çözeltisi kullanılmıştır.

3.2.7.2. Çevresel faktörlerin kontrolü

Anaerobik reaktörler çevresel faktör değişimlerine çok duyarlı olmaları nedeniyle işletilme sırasında bu faktörlerin düzenli şekilde kontrolü gerekmektedir (Gönenç, 1985).

Sıcaklık: Bu tip reaktörlerde optimum sıcaklık 30-37°C arasındadır. Bu nedenle çalışma boyunca sıcaklık 35±1°C'de tutulmuştur.

pH Kontrolü: Anaerobik mikroorganizmalar için önemli bir parametre olan pH 6,5-7,8 aralığında korunmuştur. Reaktörde pH, alkalinite ve UYA derişimi uygun günlerde kontrol edilmiştir. Alkaliniteyi 1500-2000 mg. L⁻¹ civarında tutmak üzere besleme çözeltisindeki NaHCO₃ miktarı ayarlanmıştır.

Uçucu Yağ Asitlerinin Kontrolü: Uçucu yağ asitleri genellikle 3 g. L⁻¹'nin üzerinde anaerobik parçalanma sürecinde iş gören organizmalara toksik etki yaptığı bilinmektedir. Bu nedenle UYA kontrolü önem taşımaktadır.

Redoks potansiyeli: Anaeroblar, farklı oksidasyon reduksiyon potansiyellerinde (redoks potansiyeli, E_h) büyüebilme yeteneklerine göre sınıflandırılırlar. E_h, bir çözeltideki maddelerin elektronları verme ya da alma (yani oksitlenmiş ya da indirgenmiş hale gelmesi) eğiliminin bir ölçümüdür. Pozitif E_h değerleri anaerobların büyümesini inhibe edecektir, ama sınırlayıcı E_h, E_h yı ayarlamada iş gören oksidantlara bağlıdır. Bazı anaeroblar O₂'den başka bir maddenin E_h yı artırması halinde pozitif redoks potansiyelinde büyüebilme yeteneğindedir. Mikrobiyal türe bağlı olarak fakültatif anaeroblar +300 ve -420 mV arasında

büyüyebilirken obligat anaeroblar -150 ila -420 mV arasında yaşayabilirler. E_h çözülmüş oksijen varlığıyla yükseldiğinde, çoğu obligat anaerob -100 mV dan daha yüksek bir E_h da inhibe edilir. Bazı metanojenler gibi zorunlu anaeroblar -330 mV dan daha yüksek bir E_h da büyümeye başlamayacaktır (Johnson, 1999). Bu sebeple reaktördeki redoks potansiyeli ölçümü önemlidir.

3.2.7.3. Deneysel çalışma planı

Yukarı akışlı dolgulu yatak reaktörler mikrobiyal popülasyonun aktifleşmesi için kullanılan anaerobik besleme çözeltilerini takiben 0,5 mg. L⁻¹ pestisit içeren atık su ile beslenmeye başlanmıştır. Pestisit konsantrasyonu artırılarak çalışmaya devam edilmiştir.

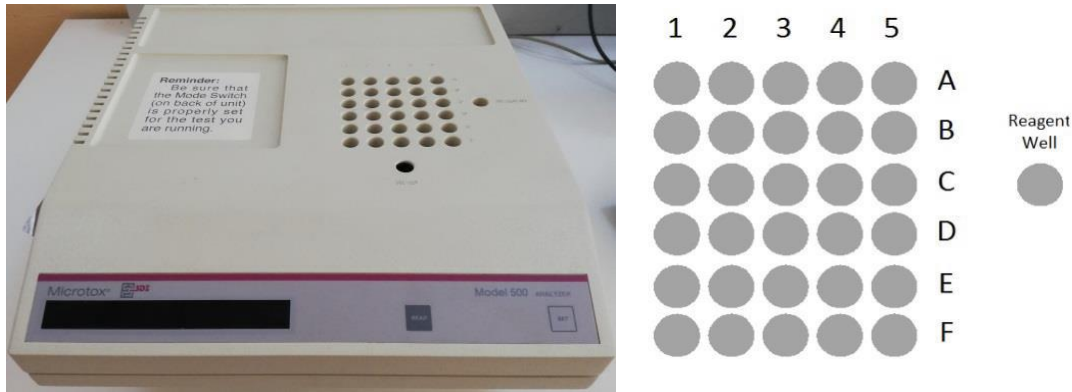
Çizelge 3. 2. Reaktör İşletim Planı

	Reaktör İçeriği	Zaman (öngörülen yaklaşık süre)
1.	Hazırlık aşaması: %100 besleme çözeltisi	35 gün
2.	Besleme çözeltisi + 0,5 mg. L ⁻¹ pestisit	15 gün
3.	Besleme çözeltisi + 1 mg. L ⁻¹ pestisit	15 gün
4.	Besleme çözeltisi + 1,5 mg. L ⁻¹ pestisit	15 gün
5.	Besleme çözeltisi + 2 mg. L ⁻¹ pestisit	15 gün
6.	Besleme çözeltisi + 3 mg. L ⁻¹ pestisit	15 gün
7.	Besleme çözeltisi + 4 mg. L ⁻¹ pestisit	15 gün
8.	Besleme çözeltisi + 6 mg. L ⁻¹ pestisit	15 gün
9.	Besleme çözeltisi + 8 mg. L ⁻¹ pestisit	15 gün
10.	Besleme çözeltisi + 10 mg. L ⁻¹ pestisit	15 gün
11.	Besleme çözeltisi + 12 mg. L ⁻¹ pestisit	15 gün
12.	Besleme çözeltisi + 16 mg. L ⁻¹ pestisit	15 gün
13.	Besleme çözeltisi + 20 mg. L ⁻¹ pestisit	15 gün
14.	Besleme çözeltisi + 25 mg. L ⁻¹ pestisit	15 gün
15.	Besleme çözeltisi + 35 mg. L ⁻¹ pestisit	15 gün
16.	Besleme çözeltisi + 50 mg. L ⁻¹ pestisit	15 gün

3.2.8. *Vibrio fischeri* toksisite testi

Pestisit içeren atık suyun arıtım öncesi ve sonrası prokaryotik organizmalar üzerine etkisi *Vibrio fischeri* toksisite testi ile belirlenmiştir. Deney SDI (Amerika Birleşik Devletleri) marka M500 Microtox® cihazında aşağıdaki işlemler sırasıyla uygulanarak

yapılmıştır (Şekil 3.5.). Toksisitenin belirlenmesi, deniz bakterisi *Vibrio fischeri* kültürünün toksik maddelerin varlığında ışık yayma özelliğinin azalması ilkesine dayanmaktadır. Denemeler %2 NaCl çözeltisi içinde 15°C'de gerçekleştirilmiştir. Luminesans 490 nm'de ölçülmüştür. Sonuçlar 5 ve 15. dakikada ışık yayılımının %50 sinin kaybolduğu (EC₅₀) konsantrasyon olarak ifade edilmiştir (Gottlieb vd., 2003).



Şekil 3. 5. Microtox® cihazının kuyucuk yerleşimi

3.2.9. Tere (*Lepidium sativum*) tohumu toksisite testi

Pestisit içeren atık suyun arıtım öncesi ve sonrası ökaryotik bitkisel hücrelere toksik etkisi *Lepidium sativum* tohumunun çimlenmesine olan etkisiyle değerlendirilmiştir. Deney, 10 cm'lik petrilere ve her bir petriye 2 tane Whatman No:1 kağıdı konularak steril edilerek her bir petriye 20 tohum olacak şekilde yerleştirilmiştir. Petrilere arıtım öncesi ve sonrası örneklerden 5'er ml konularak Whatman No: 1 kağıtlarının tamamının ıslanması sağlanmıştır. 72 saatlik inkübasyon sonunda ölçümler yapılmıştır. Her konsantrasyon için kök ve gövde uzaması toksik etkiyi belirlemede kullanılmıştır (Tongur vd., 2017). Deneyler 2 tekrarlı yapılmıştır.

3.2.10. HPLC ile pestisitlerin belirlenmesi

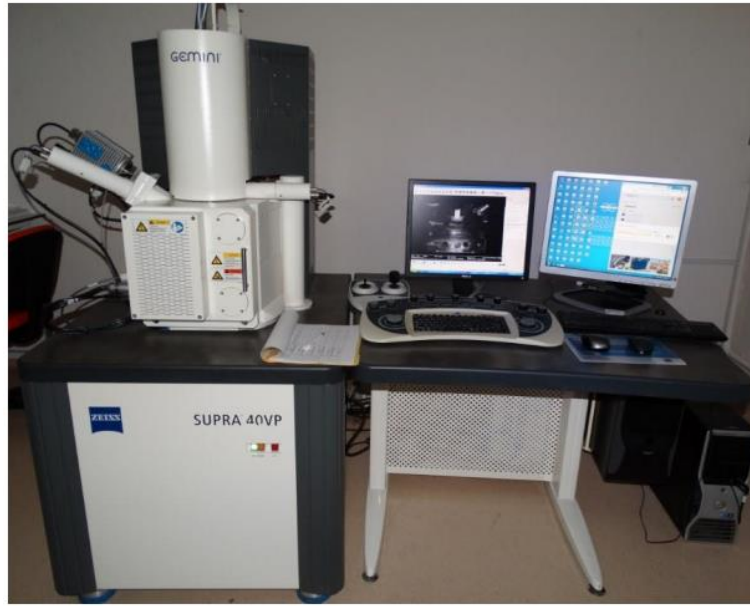
Kesikli ve sürekli reaktör çalışmalarında, giriş ve çıkış örneklerindeki pestisit miktarlarının belirlenmesi için Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezinde (BARUM) SHIMADZU (UFLCXR) cihazı kullanılarak hizmet alımı yapılmıştır.



Şekil 3. 6. Yüksek basınçlı sıvı kromatografi sistemi

3.2.11. Elektron mikroskobu ile görüntüleme

Arıtım çalışmalarında inokulum olarak kullanılan anaerobik çamurun arıtım öncesi ve arıtım sırasındaki görüntüleri SEM (Scanning Electron Mikroskobu) ile belirlenmiştir. Görüntüler, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezinde (BARUM) ZEISS (Supra 40 VP) cihazı kullanılarak hizmet alımı ile elde edilmiştir.



Şekil 3. 7.Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

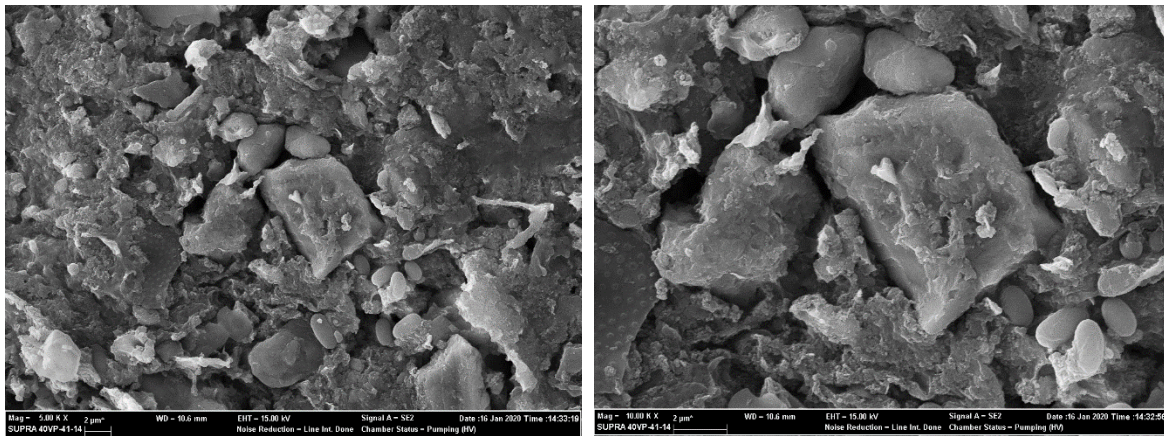
4.1. İnokulum Özellikleri

Eskişehir Şeker Fabrikası Anaerobik Arıtım Birimi'nden temin edilen kesikli ve sürekli reaktör çalışmalarında kullanılan anaerobik çamura ait bazı özellikler Çizelge 4.1.'de verilmektedir.

Çizelge 4. 1. İnokulum özellikleri

Parametre	Anaerobik çamur
pH	7,4
TKM (g. L ⁻¹)	36,4
AKM (g. L ⁻¹)	30,8

Çalışmada kullanılan anaerobik çamura ait SEM görüntüleri Şekil 4.1.de verilmektedir.



Şekil 4. 1. Anaerobik çamur SEM görüntüleri

4.2. Kesikli Reaktör Bulguları

4.2.1. 2,4- Diklorofenoksiasetik asit içeren sentetik atık suyun kesikli reaktör çalışmaları

4.2.1.1. KOİ giderim sonuçları

2,4-D'nin farklı pestisit konsantrasyonları ve farklı kosubstrat çeşitleri kullanılarak hazırlanan kesikli reaktör deney düzenekleri ve her bir deney sonucundan elde edilen ortalama KOİ giderim oranları Çizelge 4.2.' de verilmiştir.

Çizelge 4. 2. 2,4-D içeren sentetik atık suyun tam faktöriyel (3^2) tasarım ile elde edilen kesikli reaktör KOİ sonuçları

Deneyler	Pestisit Konsantrasyonu (A)		Kosubstrat Çeşidi (B)		KOİ Giderimi Ortalama (%)
	Gerçek	Kod	Gerçek	Kod	
1	5 mg. L ⁻¹	-1	Glukoz	-1	91,53
2	5 mg. L ⁻¹	-1	Propiyonik Asit	0	76,66
3	5 mg. L ⁻¹	-1	ABP	1	88,23
4	25 mg. L ⁻¹	0	Glukoz	-1	83,91
5	25 mg. L ⁻¹	0	Propiyonik Asit	0	80,82
6	25 mg. L ⁻¹	0	ABP	1	87,58
7	45 mg. L ⁻¹	1	Glukoz	-1	78,84
8	45 mg. L ⁻¹	1	Propiyonik Asit	0	84,20
9	45 mg. L ⁻¹	1	ABP	1	77,67

Varyans analizleri, faktörlerin tek başına ve ikili etkileşim analizleri yapılmıştır. Deneysel tasarım sonuçları IBM SPSS Statistics 22 yazılımı ile hesaplanmıştır. KOİ giderimi açısından elde edilen varyans analizi Çizelge 4.3.'de verilmiştir.

Çizelge 4. 3. KOİ Giderimi için varyans analizi tablosu

Kaynak	Kareler Toplamı	df	Kareler Ortalaması	F	Sig.
Düzeltilmiş Model	432,503 ^a	8	54,063	354,743	,000
Kesen	124676,876	1	124676,876	818089,736	,000
Konsantrasyon	84,058	2	42,029	275,782	,000
Kosubstrat	70,858	2	35,429	232,473	,000
Konsantrasyon*Kosubstrat	277,586	4	69,397	455,358	,000
Hata	1,372	9	,152		
Genel Toplam	125110,750	18			
Düzeltilmiş Toplam	433,874	17			

a. R kare = ,997 (Düzeltilmiş R kare = ,994)

Çizelge 4.3. incelendiğinde, Model için hesaplanan anlamlılık değerinin 0,05'den küçük olduğu belirlenerek, pestisit konsantrasyonu ve kosubstratın 3 farklı düzeyinin KOİ gideriminde istatistiksel olarak anlamlı bir etkiye sahip olduğu görülmektedir ($p < 0,05$). Deneyde yer alan faktörlerin tek başına ve ikili etkileşim etkilerinin de 0,05 anlamlılık düzeyinde istatistiksel olarak anlamlı olduğu görülmektedir. Ayrıca kurulan modelin KOİ giderimini %99,4 olarak açıkladığı belirlenmiştir.

Pestisit konsantrasyon farkı ve KOİ giderimi arasındaki ilişki Çizelge 4.4.' de homojen alt küme tablosunda verilmiştir.

Çizelge 4. 4. Pestisit konsantrasyonu ve KOİ giderimi arasındaki ilişki

Konsantrasyon	N	Alt küme		
		1	2	3
45 mg. L ⁻¹	6	79,9517		
25 mg. L ⁻¹	6		83,8850	
5 mg. L ⁻¹	6			85,4733
Sig.		1,000	1,000	1,000

Çizelge 4.4. incelendiğinde en iyi KOİ gideriminin 5 mg. L⁻¹ lik konsantrasyonda olduğu görülmektedir. Kesikli reaktör çalışmalarında, konsantrasyon olarak 45 mg. L⁻¹ yerine 25 mg. L⁻¹ kullanımı KOİ giderimini %3,93 artırırken, 5 mg. L⁻¹ kullanımı ise KOİ giderimini %5,52 artırmaktadır. 25 mg. L⁻¹ yerine 5 mg. L⁻¹ lik konsantrasyon kullanımı ise

KOİ giderimini %1,59 arttırmaktadır. Değerlerin istatistiksel olarak anlamlı olduğu görülmektedir.

İstatistiksel verilere göre KOİ gideriminde pestisit konsantrasyonlarının birbirleriyle karşılaştırmaları Çizelge 4.5.' de verilmektedir.

Çizelge 4. 5. KOİ gideriminde pestisit konsantrasyonlarının etkisi

(I) Konsantrasyon	(J) Konsantrasyon	Ortalama Fark (I-J)	Std. Hata	Sig.	95% Güven Aralığı	
					Alt Sınır	Üst Sınır
5 mg. L ⁻¹	25 mg. L ⁻¹	1,5883*	,23148	,000	,9420	2,2346
	45 mg. L ⁻¹	5,5217*	,23148	,000	4,8754	6,1680
25 mg. L ⁻¹	5 mg. L ⁻¹	-1,5883*	,23148	,000	-2,2346	-,9420
	45 mg. L ⁻¹	3,9333*	,23148	,000	3,2870	4,5796
45 mg. L ⁻¹	5 mg. L ⁻¹	-5,5217*	,23148	,000	-6,1680	-4,8754
	25 mg. L ⁻¹	-3,9333*	,23148	,000	-4,5796	-3,2870

Çizelge 4.5.'e göre 5 mg. L⁻¹' lik pestisit konsantrasyonu ile 25 mg. L⁻¹' lik konsantrasyonda elde edilen KOİ giderim oranına bakıldığında giderimin %1,58 arttığı; 45 mg. L⁻¹' ye oranla %5,52 arttığı görülmektedir. 25 mg. L⁻¹' lik atık su konsantrasyonu ile 5 mg. L⁻¹' lik konsantrasyonda elde edilen KOİ giderim oranına bakıldığında KOİ gideriminin %1,58 azaldığı; 45 mg. L⁻¹' ye oranla %3,93 arttığı görülmektedir. Bu değerler istatistiksel olarak anlamlıdır.

Kosubstrat ve KOİ giderimi arasındaki ilişki Çizelge 4.6.' de homojen alt küme tablosunda verilmiştir.

Çizelge 4. 6. Kosubstrat ve KOİ giderimi arasındaki ilişki

Kosubstrat	N	Alt küme	
		1	2
Propiyonik Asit	6	80,2800	
ABP	6		84,3200
Glukoz	6		84,7100
Sig.		1,000	,263

Çizelge 4.6. incelendiğinde en iyi KOİ gideriminin glukoz kullanımında olduğu görülmektedir. Kesikli reaktör çalışmalarında, kosubstrat çeşidi olarak propiyonik asit yerine ABP kullanımı KOİ giderimini %4,04 artırırken, glukoz kullanımı ise KOİ giderimini %4,43 artırmaktadır. ABP ve glukoz kullanımları arasında ise istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık görülmemektedir.

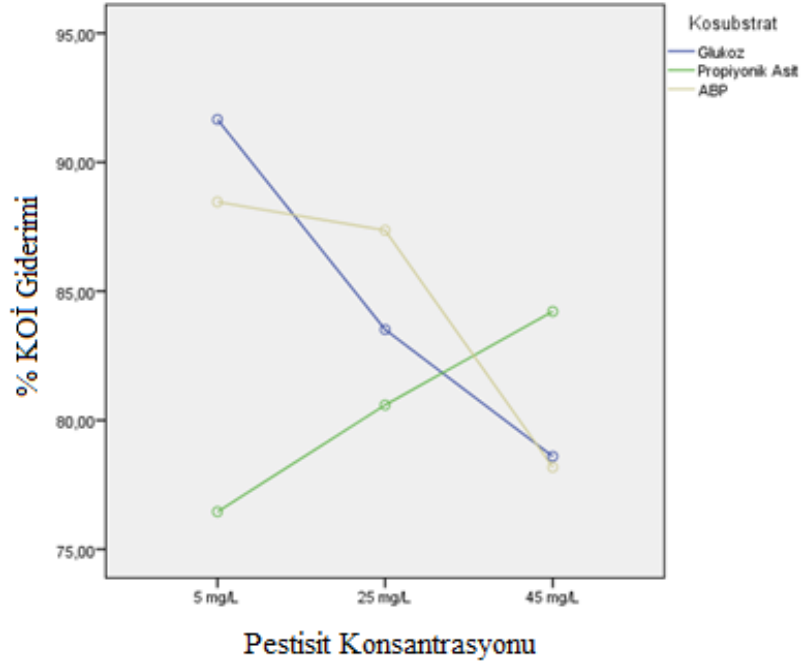
İstatistiksel verilere göre KOİ gideriminde farklı kosubstratların birbirleriyle karşılaştırmaları Çizelge 4.7.' de verilmektedir.

Çizelge 4. 7. KOİ gideriminde kosubstratın etkisi

(I) Kosubstrat	(J) Kosubstrat	Ortalama Fark (I-J)	Std. Hata	Sig.	95% Güven Aralığı	
					Alt Sınır	Üst Sınır
Glukoz	Propiyonik Asit	4,4300*	,23148	,000	3,7837	5,0763
	ABP	,3900	,23148	,263	-,2563	1,0363
Propiyonik Asit	Glukoz	-4,4300*	,23148	,000	-5,0763	-3,7837
	ABP	-4,0400*	,23148	,000	-4,6863	-3,3937
ABP	Glukoz	-,3900	,23148	,263	-1,0363	,2563
	Propiyonik Asit	4,0400*	,23148	,000	3,3937	4,6863

Çizelge 4.7.'ye bakıldığında kosubstrat olarak glukoz kullanımı propiyonik asit kullanımına göre KOİ giderim oranını %4,43 arttığı görülmektedir. Glukoz yerine ABP kullanımında ise KOİ giderim oranının %0,39 arttığı görülmektedir. Bu farkın istatistiksel olarak anlamlı olup olmadığına ilişkin olarak yapılan anlamlılık sınaması sonucunda sig değeri 0,263 olarak elde edilmiştir. Bu değer anlamlılık düzeyi olan 0,05 değerinden büyük olduğu için, glukoz ve ABP kullanımı arasındaki KOİ giderim farkının istatistiksel açıdan anlamlı olmadığı tespit edilmiştir. Kosubstrat olarak propiyonik asit kullanımı, glukoz kullanımına kıyasla KOİ giderimini %4,43 ve ABP kullanımına göre ise %4,04 azaltmaktadır.

Pestisit konsantrasyonu ve kosubstrat etkileşimine ait profil grafiği Şekil 4.2.'de verilmiştir.

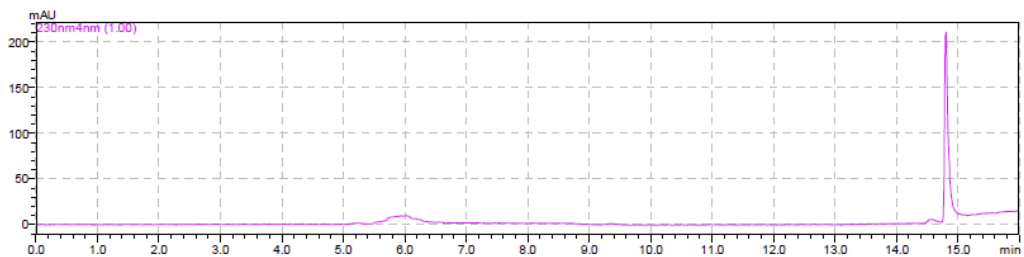


Şekil 4. 2. 2,4 D KOİ giderim oranları için konsantrasyon ve kosubstrat etkileşiminin profil grafiği

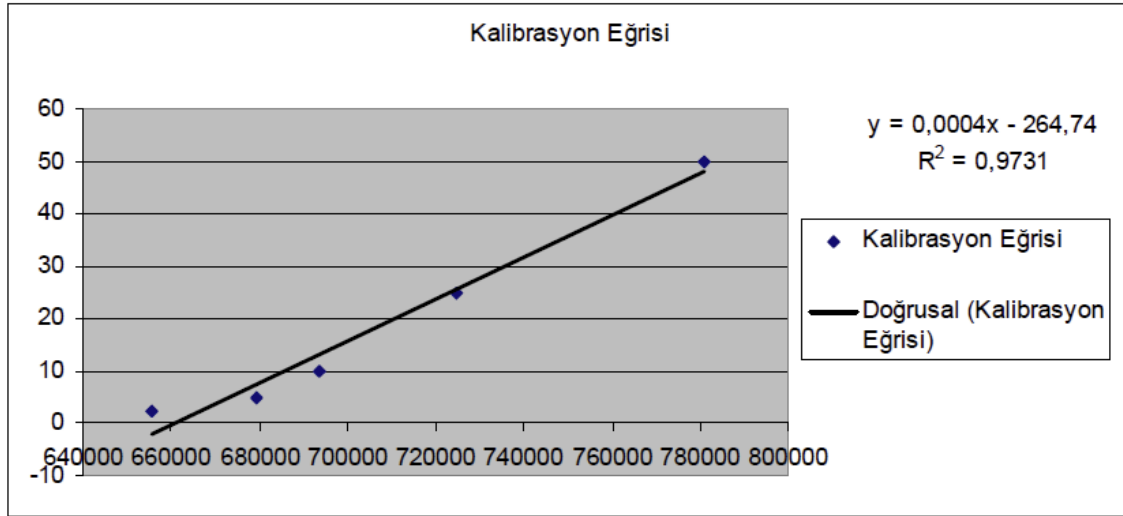
Şekil 4.2. incelendiğinde, 5 mg. L⁻¹ 'lik pestisit konsantrasyonunda ve kosubstrat olarak glukoz kullanıldığı durumda KOİ gideriminin maksimum olduğu görülmektedir.

4.2.1.2. Pestisit giderim sonuçları

HPLC'de 2,4 D analizi için elde edilen kromotogram Şekil 4.3.'de verilmiştir. HPLC cihazında yapılan analizlerle ilk olarak kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. Bu eğriyi elde etmek için 50, 25, 10, 5 ve 2.5 mg. L⁻¹ lik içeren pestisit etken maddesi içeren (2,4 Dichlorophenoxyacetic acid-97%) standart solüsyonları kullanılmıştır. Elde edilen kalibrasyon grafiği de Şekil 4.4.'de verilmiştir.



Şekil 4. 3. HPLC'de 2,4-D için elde edilen kromotogram



Şekil 4. 4. HPLC'de 2,4-D için elde edilen kalibrasyon grafiği

2,4-D'nin farklı konsantrasyonları ve farklı kosubstrat çeşitleri kullanılarak hazırlanan kesikli reaktör deney düzenekleri ve her bir deney sonucundan elde edilen HPLC ile ortalama pestisit giderim oranları Çizelge 4.8.' de verilmiştir.

Çizelge 4. 8. 2,4 D içeren sentetik atık suyun tam faktöriyel (3^2) tasarım ile elde edilen kesikli reaktör HPLC ile pestisit giderim sonuçları

Deneyler	Pestisit Konsantrasyonu (A)		Kosubstrat Çeşidi (B)		Pestisit Giderim Oranları (%)
	Gerçek	Kod	Gerçek	Kod	
1	5 mg. L ⁻¹	-1	Glukoz	-1	85,11
2	5 mg. L ⁻¹	-1	Propiyonik Asit	0	72,74
3	5 mg. L ⁻¹	-1	ABP	1	43,62
4	25 mg. L ⁻¹	0	Glukoz	-1	82,17
5	25 mg. L ⁻¹	0	Propiyonik Asit	0	55,41
6	25 mg. L ⁻¹	0	ABP	1	26,13
7	45 mg. L ⁻¹	1	Glukoz	-1	11,90
8	45 mg. L ⁻¹	1	Propiyonik Asit	0	32,75
9	45 mg. L ⁻¹	1	ABP	1	22,38

Varyans analizleri, faktörlerin tek başına ve ikili etkileşim analizleri yapılmıştır. Pestisit giderimi açısından elde edilen varyans analizi Çizelge 4.9.'da verilmiştir.

Çizelge 4. 9. Pestisit giderim oranlarının varyans analizi tablosu

Kaynak	Kareler Toplamı	df	Kareler Ortalaması	F	Sig.
Düzeltilmiş Model	11796,876 ^a	8	1474,609	15797,343	,000
Kesen	41691,956	1	41691,956	446641,733	,000
Konsantrasyon	6436,523	2	3218,262	34476,914	,000
Kosubstrat	2776,457	2	1388,228	14871,950	,000
Konsantrasyon*Kosubstrat	2583,896	4	645,974	6920,255	,000
Hata	,840	9	,093		
Genel Toplam	53489,672	18			
Düzeltilmiş Toplam	11797,716	17			

a R kare= 1,000 (Düzeltilmiş R Kare= 1,000)

Çizelge 4.9. incelendiğinde, Model için hesaplanan anlamlılık değerinin 0,05'den küçük olduğu görülmektedir. Daha sonra kurulan model katsayılarına ilişkin anlamlılık sınamalarına bakılmıştır. Deneyde yer alan faktörlerin tek başına ve ikili etkileşimlerinin 0,05 anlamlılık düzeyinde istatistiksel olarak anlamlı olduğu görülmektedir. Ayrıca kurulan modelin pestisit giderimini %100 olarak açıkladığı belirlenmiştir. Sonuç olarak, pestisit konsantrasyonu ve kosubstratın 3 farklı düzeyi ele alınmış ve etkileri istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur.

Pestisit konsantrasyonu ve pestisit giderimi arasındaki ilişki Çizelge 4.10.' de homojen alt küme tablosunda verilmiştir.

Çizelge 4. 10. Pestisit konsantrasyonu ve pestisit giderimi arasındaki ilişki

Konsantrasyon	N	Alt küme		
		1	2	3
45 mg. L ⁻¹	6	22,4011		
25 mg. L ⁻¹	6		54,6651	
5 mg. L ⁻¹	6			67,3151
Sig.		1,000	1,000	1,000

Çizelgeye göre en iyi pestisit gideriminin 5 mg. L^{-1} de olduğu görülmektedir. Kesikli reaktörde, 45 mg. L^{-1} 'lik pestisit konsantrasyonu yerine 25 mg. L^{-1} 'lik konsantrasyon kullanıldığında pestisit giderimini %32,26 artırırken, 5 mg. L^{-1} 'lik pestisit kullanımında ise %44,91 oranında giderim artmıştır. 25 mg. L^{-1} 'lik pestisit konsantrasyonu yerine 5 mg. L^{-1} kullanımı ise %12,65 oranında pestisit giderimini arttırmıştır.

İstatiksel verilere göre pestisit gideriminde konsantrasyonların birbirleriyle karşılaştırmaları Çizelge 4.11.' de verilmektedir.

Çizelge 4. 11. Pestisit gideriminde pestisit konsantrasyonunun etkisi

(I) Konsantrasyon	(J) Konsantrasyon	Ortalama Fark (I-J)	Std. Hata	Sig.	95% Güven Aralığı	
					Alt Sınır	Üst Sınır
5 mg. L^{-1}	25 mg. L^{-1}	12,6500*	,17639	,000	12,1575	13,1425
	45 mg. L^{-1}	44,9140*	,17639	,000	44,4215	45,4065
25 mg. L^{-1}	5 mg. L^{-1}	-12,6500*	,17639	,000	-13,1425	-12,1575
	45 mg. L^{-1}	32,2640*	,17639	,000	31,7715	32,7565
45 mg. L^{-1}	5 mg. L^{-1}	-44,9140*	,17639	,000	-45,4065	-44,4215
	25 mg. L^{-1}	-32,2640*	,17639	,000	-32,7565	-31,7715

Çizelge 4.11.'e göre 5 mg. L^{-1} 'lik pestisit konsantrasyonu ile 25 mg. L^{-1} 'lik pestisit konsantrasyonunda elde edilen giderim oranına bakıldığında %12,65 arttığı; 45 mg. L^{-1} 'lik pestisit oranına göre de %44,91 arttığı görülmektedir. 25 mg. L^{-1} 'lik pestisit konsantrasyonu ile 5 mg. L^{-1} 'lik pestisit konsantrasyonundan elde edilen giderim oranına bakıldığında %12,65 azaldığı; 45 mg. L^{-1} 'ye oranla %32,26 arttığı görülmektedir. Bu değerler istatistiksel olarak anlamlıdır.

Kosubstrat ve pestisit giderimi arasındaki ilişki Çizelge 4.12.' de homojen alt küme tablosunda verilmiştir.

Çizelge 4. 12. Kosubstrat ve pestisit giderimi arasındaki ilişki

Kosubstrat	N	Alt küme		
		1	2	3
ABP	6	30,9636		
Propiyonik Asit	6		53,4791	
Glukoz	6			59,9387
Sig.		1,000	1,000	1,000

Çizelgeye göre en iyi pestisit gideriminin glukoz kullanımında olduğu görülmektedir. Kesikli reaktör çalışmalarında, kosubstrat çeşidi olarak ABP yerine propiyonik asit kullanımı pestisit giderimini %22,34 artırırken, glukoz kullanımı ise pestisit giderimini %28,97 artırmaktadır. Propiyonik asit yerine glukoz kullanımı ise pestisit giderimini %6,46 artırmaktadır. Değerlerin istatistiksel olarak anlamlı olduğu görülmektedir.

İstatistiksel verilere göre pestisit gideriminde farklı kosubstratların birbirleriyle karşılaştırmaları Çizelge 4.13.' de verilmektedir.

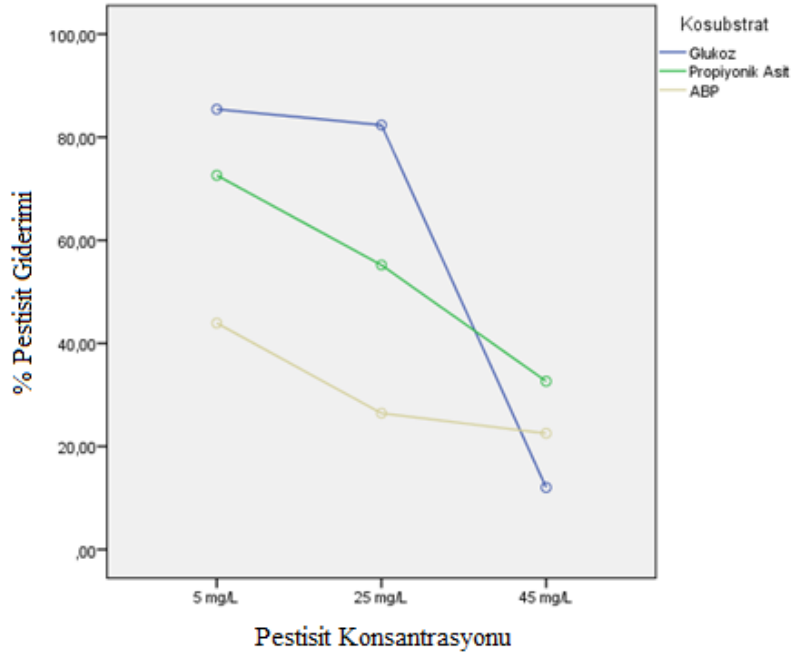
Çizelge 4. 13. Pestisit gideriminde kosubstratın etkisi

(I) Kosubstrat	(J) Kosubstrat	Ortalama Fark (I-J)	Std. Hata	Sig.	95% Güven Aralığı	
					Alt Sınır	Üst Sınır
Glukoz	Propiyonik Asit	6,4595*	,17639	,000	5,9670	6,9520
	ABP	28,9751*	,17639	,000	28,4826	29,4676
Propiyonik Asit	Glukoz	-6,4595*	,17639	,000	-6,9520	-5,9670
	ABP	22,5155*	,17639	,000	22,0230	23,0080
ABP	Glukoz	-28,9751*	,17639	,000	-29,4676	-28,4826
	Propiyonik Asit	-22,5155*	,17639	,000	-23,0080	-22,0230

Çizelge 4.13.'e göre glukoz kullanımı, propiyonik asit kullanımına göre pestisit giderimini %6,45 arttırmakta ve ABP kullanımına göre %28,97 daha fazla pestisit giderimi sağlamaktadır. Kosubstrat olarak glukoz yerine propiyonik asit kullanıldığında pestisit

gideriminin %6,45 azaldığı, ABP kullanımında ise giderimin %22,51 arttığı belirlenmiştir. Bu değerler istatistiksel olarak anlamlıdır.

Pestisit konsantrasyonu ve kosubstrat etkileşimine ait profil grafiği Şekil 4.5.'de verilmiştir.



Şekil 4. 5. 2,4 D giderim oranlarının konsantrasyon ve kosubstrat etkileşiminin profil grafiği

Şekil 4.5. incelendiğinde, pestisit konsantrasyonunun 5 mg. L⁻¹ olduğu ve kosubstrat olarak glukoz kullanıldığı durumda pestisit giderimi maksimum olmaktadır.

4.2.2. N fosfometil glisin içeren sentetik atık suyun kesikli reaktör çalışmaları

4.2.2.1. KOİ giderim sonuçları

N fosfometil glisin'in farklı konsantrasyonları ve farklı kosubstrat çeşitleri kullanılarak kesikli reaktör deney düzenekleri hazırlanmıştır ve her bir deney sonucundan elde edilen ortalama KOİ giderim oranları Çizelge 4.14.' de verilmiştir.

Çizelge 4. 14. N fosfonometil glisin içeren sentetik atık suyun tam faktöriyel (3^2) tasarım ile elde edilen kesikli reaktör KOİ sonuçları

Pestisit Konsantrasyonu (A) Kosubstrat Çeşidi (B)					
Deneyler					
	Gerçek	Kod	Gerçek	Kod	KOİ Giderimi Ortalama (%)
1	5 mg. L ⁻¹	-1	Glukoz	-1	98,96
2	5 mg. L ⁻¹	-1	Propiyonik Asit	0	96,15
3	5 mg. L ⁻¹	-1	ABP	1	98,40
4	25 mg. L ⁻¹	0	Glukoz	-1	96,03
5	25 mg. L ⁻¹	0	Propiyonik Asit	0	96,33
6	25 mg. L ⁻¹	0	ABP	1	97,11
7	45 mg. L ⁻¹	1	Glukoz	-1	96,61
8	45 mg. L ⁻¹	1	Propiyonik Asit	0	95,24
9	45 mg. L ⁻¹	1	ABP	1	96,62

Varyans analizleri, faktörlerin tek başına ve ikili etkileşim analizleri yapılmıştır. KOİ giderimi açısından elde edilen varyans analizi Çizelge 4.15.'da verilmiştir.

Çizelge 4. 15. KOİ Giderimi için varyans analizi tablosu

Kaynak	Kareler Toplamı	df	Kareler Ortalaması	F	Sig.
Düzeltilmiş Model	19,240 ^a	8	2,405	12,013	,001
Kesen	168428,211	1	168428,211	841253,064	,000
Konsantrasyon	6,642	2	3,321	16,587	,001
Kosubstrat	5,828	2	2,914	14,555	,002
Konsantrasyon*Kosubstrat	6,770	4	1,693	8,454	,004
Hata	1,802	9	,200		
Genel Toplam	168449,253	18			
Düzeltilmiş Toplam	21,042	17			

a R kare= ,914 (Düzeltilmiş R Kare= ,838)

Çizelge 4.15. incelendiğinde, Model için hesaplanan anlamlılık değerinin 0,05'den küçük olduğu ve pestisit konsantrasyonunun ve kosubstratın 3 farklı düzeyinin KOİ gideriminde istatistiksel olarak anlamlı bir etkiye sahip olduğu görülmektedir ($p < 0,05$).

Deneyde yer alan faktörlerin tekli etkileşimleri ve ikili etkileşimlerinin de 0,05 anlamlılık düzeyinde istatistiksel olarak anlamlı olduğu görülmektedir. Ayrıca kurulan modelin KOİ giderimini %83,3 olarak açıkladığı belirlenmiştir.

Pestisit konsantrasyon farkı ve KOİ giderimi arasındaki ilişki Çizelge 4.16.' de homojen alt küme tablosunda verilmiştir.

Çizelge 4. 16. Pestisit konsantrasyonu ve KOİ giderimi arasındaki ilişki

Konsantrasyon	N	Alt küme	
		1	2
45 mg. L ⁻¹	6	96,0067	
25 mg. L ⁻¹	6	96,6967	
5 mg. L ⁻¹	6		97,4933
Sig.		,060	1,000

Çizelge 4.16. incelendiğinde en iyi KOİ gideriminin 5 mg. L⁻¹' lik pestisit konsantrasyonunda olduğu görülmektedir. Kesikli reaktör çalışmalarında, konsantrasyon olarak 45 mg. L⁻¹ yerine 5 mg. L⁻¹ kullanımı KOİ giderimini %1,49 artırmaktadır. 25 mg. L⁻¹ yerine 5 mg. L⁻¹' lik konsantrasyon kullanımı ise KOİ giderimini %0,8 artırmaktadır. 45 mg. L⁻¹ ve 25 mg. L⁻¹' lik konsantrasyon kullanımları arasında istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık görülmemektedir.

İstatiksel verilere göre KOİ gideriminde pestisit konsantrasyonlarının birbirleriyle karşılaştırmaları Çizelge 4.17.' de verilmektedir.

Çizelge 4. 17. KOİ gideriminde pesisit konsantrasyonlarının etkisi

(I) Konsantrasyon	(J) Konsantrasyon	Ortalama Fark (I-J)	Std. Hata	Sig.	95% Güven Aralığı	
					Alt Sınır	Üst Sınır
5 mg. L ⁻¹	25 mg. L ⁻¹	,7967*	,25834	,032	,0754	1,5179
	45 mg. L ⁻¹	1,4867*	,25834	,001	,7654	2,2079
25 mg. L ⁻¹	5 mg. L ⁻¹	-,7967*	,25834	,032	-1,5179	-,0754
	45 mg. L ⁻¹	,6900	,25834	,060	-,0313	1,4113
45 mg. L ⁻¹	5 mg. L ⁻¹	-1,4867*	,25834	,001	-2,2079	-,7654
	25 mg. L ⁻¹	-,6900	,25834	,060	-1,4113	,0313

Çizelge 4.17.'ye göre 5 mg. L⁻¹' lik atık su konsantrasyonu ile 25 mg. L⁻¹' lik konsantrasyonda elde edilen KOİ giderim oranına bakıldığında giderimin %0,79 arttığı; 45 mg. L⁻¹' ye oranla %1,49 arttığı görülmektedir. 25 mg. L⁻¹' lik atık su konsantrasyonu ile 5 mg.L⁻¹' lik konsantrasyonda elde edilen KOİ giderim oranına bakıldığında KOİ gideriminin %0,79 azaldığı görülmektedir. 45 mg. L⁻¹' ye oranla da %0,69 arttığı görülmektedir. Bu farkın istatistiksel olarak anlamlı olup olmadığına ilişkin olarak yapılan anlamlılık sınaması sonucunda sig. değeri 0,06 olarak elde edilmiştir. Bu değer anlamlılık düzeyi olan 0,05 değerinden büyük olduğu için, 25 mg. L⁻¹ ve 45 mg. L⁻¹'lik konsantrasyonların kullanımı arasındaki KOİ giderim farkının istatistiksel açıdan anlamlı olmadığı tespit edilmiştir.

Kosubstrat ve KOİ giderimi arasındaki ilişki Çizelge 4.18.' de homojen alt küme tablosunda verilmiştir.

Çizelge 4. 18. Kosubstrat ve KOİ giderimi arasındaki ilişki

Kosubstrat	N	Alt küme	
		1	2
ABP	6	95,9317	
Propiyonik Asit	6		97,0617
Glukoz	6		97,2033
Sig.		1,000	,850

Çizelge 4.18. incelendiğinde en iyi KOİ gideriminin glukoz kullanımında olduğu görülmektedir. Kesikli reaktör çalışmalarında, kosubstrat çeşidi olarak ABP yerine propiyonik asit kullanımı KOİ giderimini %1,13 artırırken, glukoz kullanımı ise KOİ giderimini %1,27 artırmaktadır. Kosubstrat olarak propiyonik asit ve glukoz kullanımı karşılaştırmasında ise istatistiksel olarak anlamlı bir farklılığın olmadığı görülmektedir.

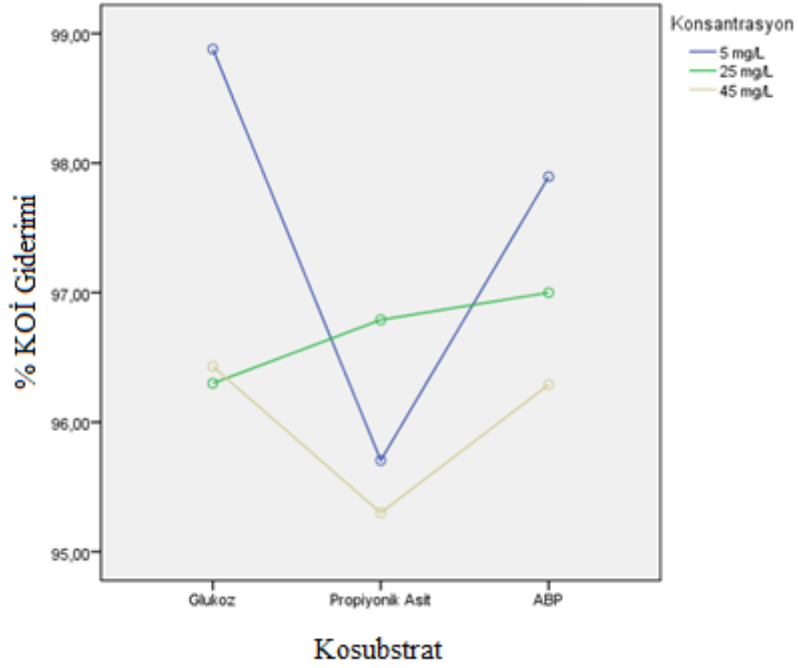
İstatistiksel verilere göre KOİ gideriminde farklı kosubstratların birbirleriyle karşılaştırmaları Çizelge 4.19.' da verilmektedir.

Çizelge 4. 19. KOİ gideriminde kosubstratın etkisi

(I) Kosubstrat	(J) Kosubstrat	Ortalama Fark (I-J)	Std. Hata	Sig.	95% Güven Aralığı	
					Alt Sınır	Üst Sınır
Glukoz	Propiyonik Asit	1,2717*	,25834	,002	,5504	1,9929
	ABP	,1417	,25834	,850	-,5796	,8629
Propiyonik Asit	Glukoz	-1,2717*	,25834	,002	-1,9929	-,5504
	ABP	-1,1300*	,25834	,005	-1,8513	-,4087
ABP	Glukoz	-,1417	,25834	,850	-,8629	,5796
	Propiyonik Asit	1,1300*	,25834	,005	,4087	1,8513

Çizelge 4.19.'a bakıldığında kosubstrat olarak glukoz kullanımı propiyonik asit kullanımına göre KOİ giderim oranını %1,27 arttırdığı görülmektedir. Glukoz yerine ABP kullanımında ise KOİ giderim oranı %0,14 artmaktadır. Bu farkın istatistiksel olarak anlamlı olup olmadığına ilişkin olarak yapılan anlamlılık sınaması sonucunda sig. değeri 0,850 olarak elde edilmiştir. Bu değer anlamlılık düzeyi olan 0,05 değerinden büyük olduğu için, glukoz ve ABP kullanımı arasındaki KOİ giderim farkının istatistiksel açıdan anlamlı olmadığı tespit edilmiştir. Kosubstrat olarak propiyonik asit kullanımı, glukoz kullanımına kıyasla KOİ giderimini %1,27 azaltmakta ve ABP kullanımına göre ise %1,13 azaltmaktadır.

Pestisit konsantrasyonu ve kosubstrat etkileşimine ait profil grafiği Şekil 4.6.'da verilmiştir.

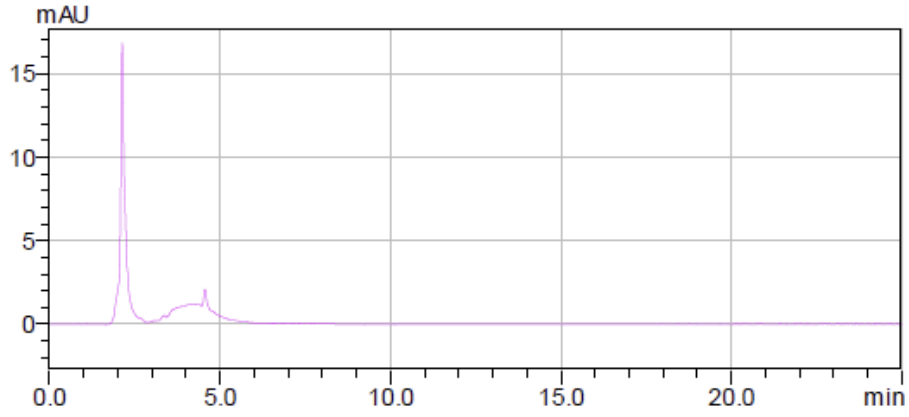


Şekil 4. 6. N fosfometil glisin' in KOİ giderimi için konsantrasyon ve kosubstrat etkileşiminin profil grafiği

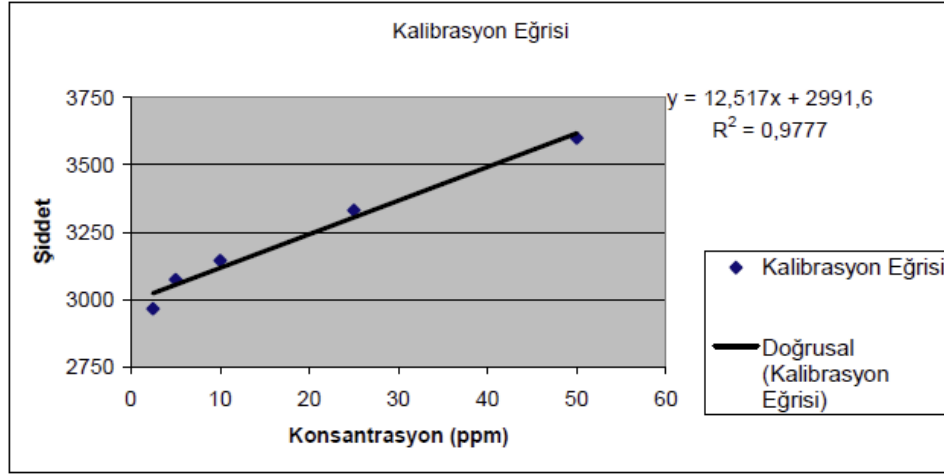
Şekil 4.6. incelendiğinde, konsantrasyon olarak 5 mg. L⁻¹ ve kosubstrat olarak glukoz kullanıldığı durumda KOİ gideriminin maksimum olduğu görülmektedir.

4.2.2.2. Pestisit giderim sonuçları

HPLC'de N fosfometil glisin analizi için elde edilen kromatogram Şekil 4.7.'de verilmiştir. Elde edilen kalibrasyon grafiği de Şekil 4.8.'de verilmiştir.



Şekil 4. 7. HPLC'de N fosfonometil glisin için elde edilen kromotogram



Şekil 4. 8. HPLC'de N fosfonometil glisin için elde edilen kalibrasyon grafiği

N fosfometil glisin' in farklı konsantrasyonları ve farklı kosubstrat çeşitleri kullanılarak hazırlanan kesikli reaktör deney düzenekleri ve her bir deney sonucundan elde edilen HPLC ile ortalama pestisit giderim oranları Çizelge 4.20.' de verilmiştir.

Çizelge 4. 20. N fosfometil glisin içeren sentetik atık suyun tam faktöriyel (3^2) tasarım ile elde edilen kesikli reaktör HPLC ile pestisit giderim sonuçları

Deneyler	Pestisit Konsantrasyonu (A)		Kosubstrat Çeşidi (B)		Pestisit Giderim Ortalama (%)
	Gerçek	Kod	Gerçek	Kod	
1	5 mg. L ⁻¹	-1	Glukoz	-1	72,98
2	5 mg. L ⁻¹	-1	Propiyonik Asit	0	51,67
3	5 mg. L ⁻¹	-1	ABP	1	70,87
4	25 mg. L ⁻¹	0	Glukoz	-1	74,83
5	25 mg. L ⁻¹	0	Propiyonik Asit	0	49,02
6	25 mg. L ⁻¹	0	ABP	1	50,54
7	45 mg. L ⁻¹	1	Glukoz	-1	74,00
8	45 mg. L ⁻¹	1	Propiyonik Asit	0	68,84
9	45 mg. L ⁻¹	1	ABP	1	53,50

Varyans analizleri, faktörlerin tek başına ve ikili etkileşim analizleri yapılmıştır. Pestisit giderimi açısından elde edilen varyans analizi Çizelge 4.21.'de verilmiştir.

Çizelge 4. 21. Pestisit giderim oranlarının HPLC sonuçları için varyans analizi tablosu

Kaynak	Kareler Toplamı	df	Kareler Ortalaması	F	Sig.
Düzeltilmiş Model	2007,987 ^a	8	250,998	2086,630	,000
Kesen	71029,318	1	71029,318	590489,432	,000
Konsantrasyon	191,264	2	95,632	795,021	,000
Kosubstrat	1097,180	2	548,590	4560,605	,000
Konsantrasyon*Kosubstrat	719,542	4	179,886	1495,446	,000
Hata	1,083	9	,120		
Genel Toplam	73038,387	18			
Düzeltilmiş Toplam	2009,070	17			

a R kare= ,999 (Düzeltilmiş R Kare= ,999)

Çizelge 4.21. incelendiğinde, Model için hesaplanan anlamlılık değerinin 0,05'den küçük olduğu görülmektedir. Daha sonra kurulan model katsayılarına ilişkin anlamlılık sınamalarına bakılmıştır. Deneyde yer alan faktörlerin tek başına ve ikili etkileşimlerinin 0,05 anlamlılık düzeyinde istatistiksel olarak anlamlı olduğu görülmektedir. Ayrıca kurulan modelin pestisit giderimini %99,9 olarak açıkladığı belirlenmiştir. Sonuç olarak, konsantrasyon ve kosubstratın 3 farklı düzeyi ele alınmış ve etkileri istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur.

Konsantrasyon farkı ve pestisit giderimi arasındaki ilişki Çizelge 4.22.' de homojen alt küme tablosunda verilmiştir.

Çizelge 4. 22. Pestisit konsantrasyonu ve pestisit giderimi arasındaki ilişki

Konsantrasyon	N	Alt küme	
		1	2
25 mg. L ⁻¹	6	58,2133	
5 mg. L ⁻¹	6		64,9250
45 mg. L ⁻¹	6		65,3150
Sig.		1,000	,181

Çizelge 4.22.' ye göre en iyi giderimin 45 mg. L⁻¹' de olduğu görülmektedir. Kesikli reaktörde, konsantrasyon olarak 25 mg. L⁻¹ yerine 5 mg. L⁻¹ kullanmak pestisit giderimini

%6,71 artırırken, 45 mg. L⁻¹ kullanmak ise pestisit giderimini %7,1 arttırmaktadır. 5 mg. L⁻¹ ve 45 mg. L⁻¹ kullanımı karşılaştırılmasında ise istatistiksel olarak anlamlı bir farklılığın olmadığı görülmektedir.

İstatistiksel verilere göre pestisit gideriminde konsantrasyonların birbirleriyle karşılaştırmaları Çizelge 4.23.' de verilmektedir.

Çizelge 4. 23. Pestisit gideriminde pestisit konsantrasyonunun etkisi

(I) Konsantrasyon	(J) Konsantrasyon	Ortalama Fark (I-J)	Std. Hata	Sig.	95% Güven Aralığı	
					Alt Sınır	Üst Sınır
5 mg. L ⁻¹	25 mg. L ⁻¹	6,7117*	,20024	,000	6,1526	7,2707
	45 mg. L ⁻¹	-,3900	,20024	,181	-,9491	,1691
25 mg. L ⁻¹	5 mg. L ⁻¹	-6,7117*	,20024	,000	-7,2707	-6,1526
	45 mg. L ⁻¹	-7,1017*	,20024	,000	-7,6607	-6,5426
45 mg. L ⁻¹	5 mg. L ⁻¹	,3900	,20024	,181	-,1691	,9491
	25 mg. L ⁻¹	7,1017*	,20024	,000	6,5426	7,6607

Çizelge 4.23.'e göre 5 mg. L⁻¹ lık pestisit konsantrasyonu ile 25 mg. L⁻¹ lik konsantrasyonda elde edilen pestisit giderim oranına bakıldığında pestisit gideriminin 25 mg. L⁻¹ lik konsantrasyona göre %6,71 arttığı görülmektedir. 5 mg. L⁻¹ lık atık su konsantrasyonunun 45 mg. L⁻¹ ye oranla %0,39 azaldığı görülmektedir. Bu farkın istatistiksel olarak anlamlı olup olmadığına ilişkin olarak yapılan anlamlılık sınaması sonucunda sig. değeri 0,181 olarak elde edilmiştir. Bu değer anlamlılık düzeyi olan 0,05 değerinden büyük olduğu için, 5 mg. L⁻¹ ve 45 mg. L⁻¹ lik konsantrasyonların kullanımı arasındaki pestisit giderim farkının istatistiksel açıdan anlamlı olmadığı tespit edilmiştir. 25 mg. L⁻¹ lık atık su konsantrasyonu ile 5 mg. L⁻¹ lik konsantrasyonda elde edilen pestisit giderim oranına bakıldığında pestisit gideriminin 25 mg. L⁻¹ lik konsantrasyona göre %6,71 azaldığı; 45 mg. L⁻¹ ye oranla %7,10 azaldığı görülmektedir.

Kosubstrat ve pestisit giderimi arasındaki ilişki Çizelge 4.24.' de homojen alt küme tablosunda verilmiştir.

Çizelge 4. 24. Kosubstrat ve pestisit giderimi arasındaki ilişki

Kosubstrat	N	Alt küme		
		1	2	3
Propiyonik Asit	6	56,4817		
ABP	6		58,1550	
Glukoz	6			73,8167
Sig.		1,000	1,000	1,000

Çizelge 4.24.'e göre en iyi pestisit gideriminin glukoz kullanımında olduğu görülmektedir. Kesikli reaktör çalışmalarında, kosubstrat çeşidi olarak propiyonik asit yerine ABP kullanımı pestisit giderimini %1,67 artırırken, glukoz kullanımı ise pestisit giderimini %17,33 artırmaktadır. ABP yerine glukoz kullanımı ise pestisit giderimini %15,66 artırmaktadır. Değerlerin istatistiksel olarak anlamlı olduğu görülmektedir.

İstatistiksel verilere göre pestisit gideriminde farklı kosubstratların birbirleriyle karşılaştırmaları Çizelge 4.25.' de verilmektedir.

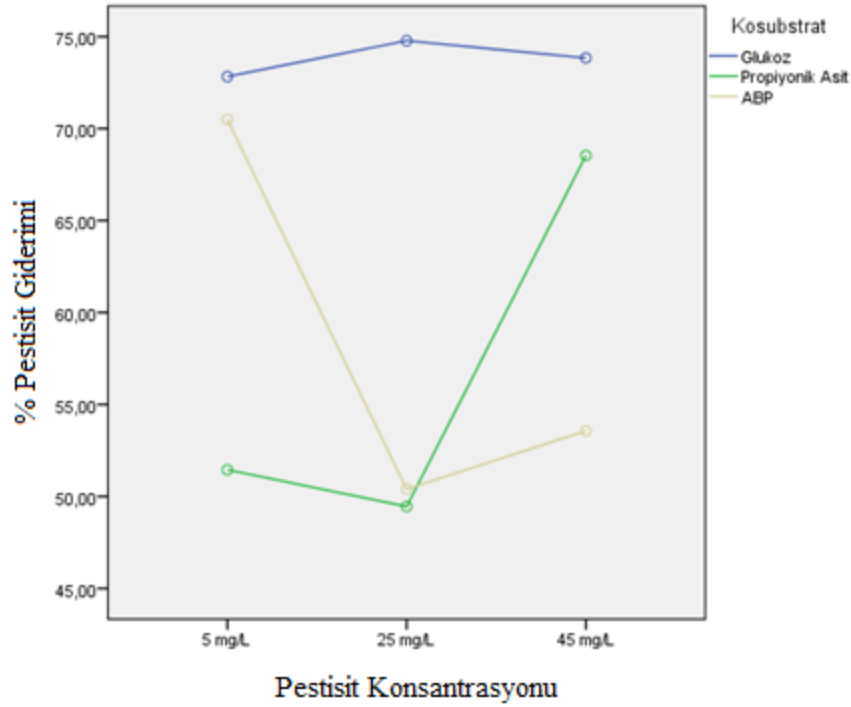
Çizelge 4. 25. Pestisit gideriminde kosubstratın etkisi

(I) Kosubstrat	(J) Kosubstrat	Ortalama Fark (I-J)	Std. Hata	Sig.	95% Güven Aralığı	
					Alt Sınır	Üst Sınır
Glukoz	Propiyonik Asit	17,3350*	,20024	,000	16,7759	17,8941
	ABP	15,6617*	,20024	,000	15,1026	16,2207
Propiyonik Asit	Glukoz	-17,3350*	,20024	,000	-17,8941	-16,7759
	ABP	-1,6733*	,20024	,000	-2,2324	-1,1143
ABP	Glukoz	-15,6617*	,20024	,000	-16,2207	-15,1026
	Propiyonik Asit	1,6733*	,20024	,000	1,1143	2,2324

Çizelge 4.25.'e göre glukoz kullanımı, propiyonik asit kullanımına göre pestisit giderimini %17,33 arttırmakta ve ABP kullanımına göre %15,66 daha fazla pestisit giderimi sağlamaktadır. Kosubstrat olarak glukoz yerine propiyonik asit kullanıldığında pestisit gideriminin %17,33 azaldığı, ABP kullanımında ise giderimin %1,67 azaldığı belirlenmiştir. ABP'nin glukoz ve propiyonik aside tercih edilmesi durumunda ise pestisit gideriminin

sırasıyla %15,66 azaldığı ve %1,67 oranında arttığı görülmektedir. Bu değerler istatistiksel olarak anlamlıdır.

Pestisit konsantrasyonu ve kosubstrat etkileşimine ait profil grafiği Şekil 4.9.'da verilmiştir.



Şekil 4. 9. N fosfometil glisin giderim oranlarının konsantrasyon ve kosubstrat etkileşiminin profil grafiği

Şekil 4.9. incelendiğinde, konsantrasyonun 25 mg. L⁻¹ olduğu ve kosubstrat olarak glukoz kullanıldığı durumda pestisit giderimi maksimum olmaktadır.

4.3. Sürekli Reaktör Bulguları

Kesikli reaktör çalışmalarında 2 farklı pestisit arıtımı çalışılmıştır ve kesikli reaktör çalışmalarından elde edilen sonuçlar doğrultusunda sürekli reaktörde pestisit olarak 2,4-diklorofenoksiasetik asit ve kosubstrat olarak glukoz içeren sentetik atıksuyun farklı konsantrasyonlarının giderimi çalışılmıştır.

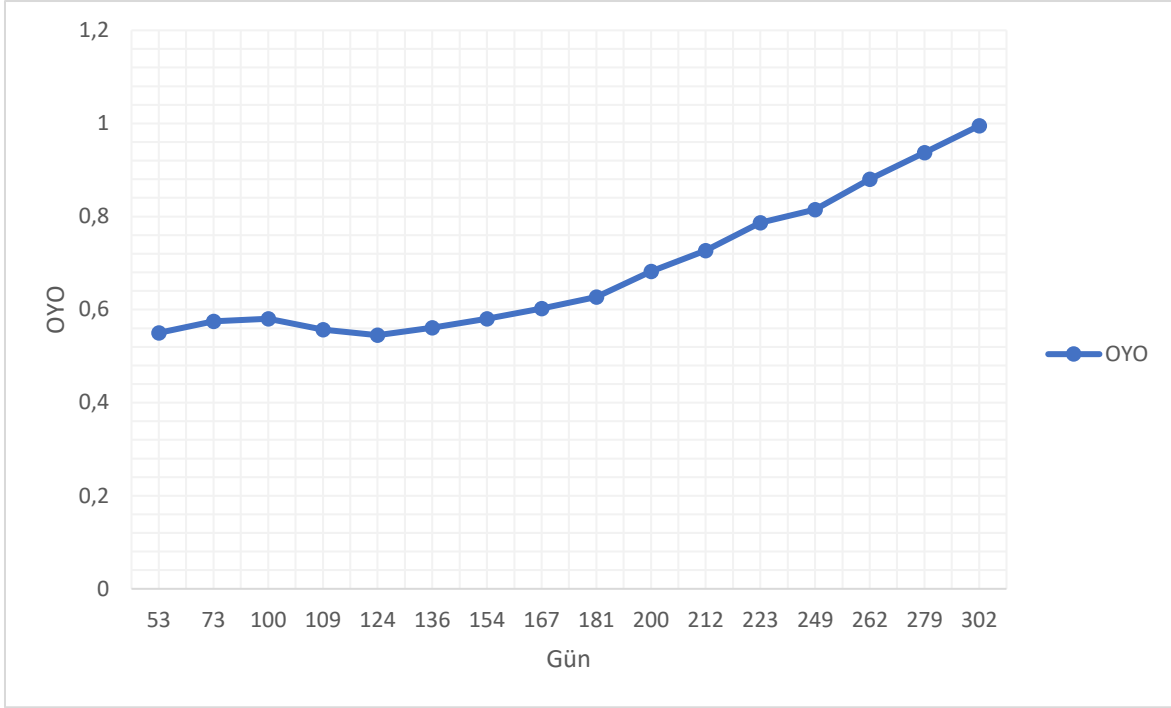
Anaerobik Yukarı Akışlı Dolgulu Yatak Reaktör (YADYR) çalışmaları 302 gün sürmüştür. Reaktöre ilk 53 gün boyunca anaerobik mikroorganizmalar için hazırlanan besleme çözeltisi verilmiştir. Mikroorganizmalar aktifleştikten sonra atık su konsantrasyonu $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ olacak şekilde arıtıma başlanmış ve 50 mg. L^{-1} 'ye kadar miktar artırılarak arıtıma devam edilmiştir. Hidrolik alıkonma süresi 96 saat olarak belirlenmiştir. Bununla birlikte reaktörlerde çalışma süresince redoks potansiyeli ölçümü yapılmış, -310 ile -411 mV arasında değişimler gözlenmiştir. Deneme süresince elde edilen veriler Çizelge 4.26'da verilmiştir.

Şekil 4.7 ve 4.8'de 302 gün boyunca uygulanan, giriş ve çıkış KOİ (Kimyasal oksijen ihtiyacı) değerleri, organik yükleme oranları (OYO), giriş ve çıkış UYA derişimleri, bikarbonat alkalinite değerleri (BA), pH ve atık su konsantrasyon değişimleri verilmektedir.

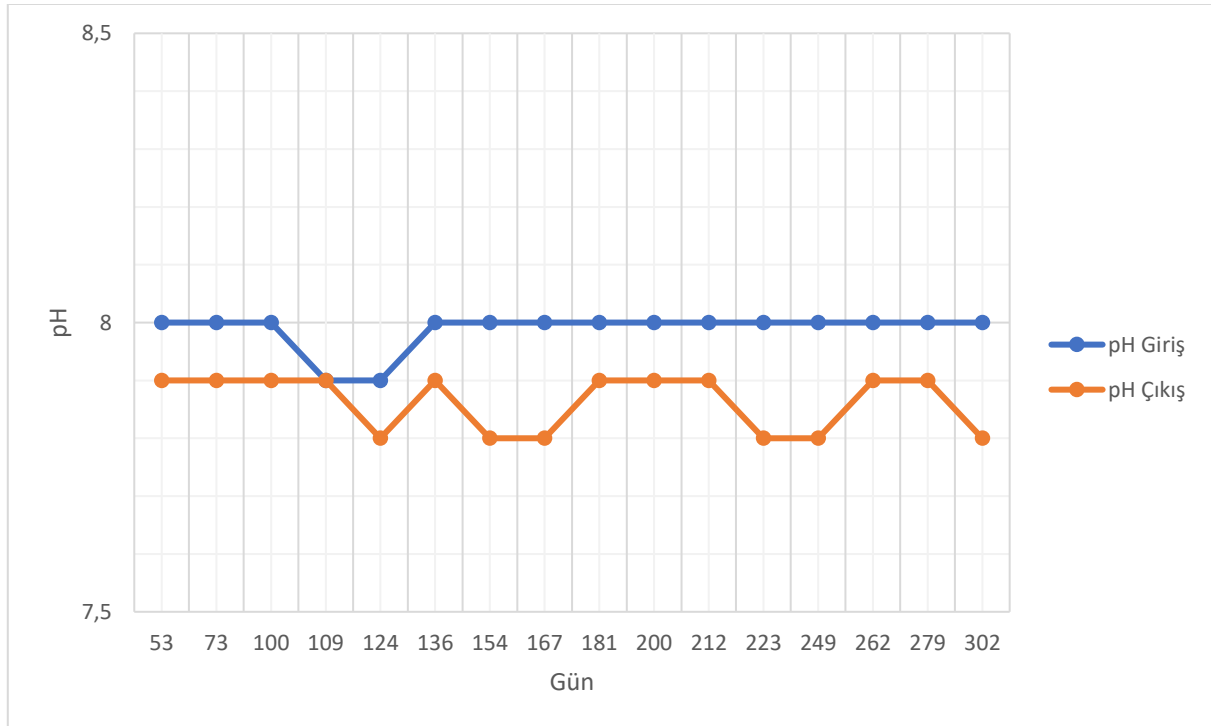
Çizelge 4. 26. Sürekli reaktör anaerobik arıtım sonuçları

Giriş parametreleri							Çıkış parametreleri							
Gün	Pestisit kons. (mg. L ⁻¹)	HAS (saat)	KOİ	pH	OYO	Alkalinite	KOİ	pH	Biyogaz	Alkalinite	UYA	KOİ gid. (%)	Pestisit Gid. (%)	U/A
1-53	-	96	2200	8,0	0,550	3000	393	7,9	0,5	2188	265,65	%84,32	-	0,121
54-73	0,5	96	2300	8,0	0,575	3000	198	7,9	0,6	2069	270,70	%91,23	%59,07	0,130
74-100	1	96	2320	8,0	0,580	3000	166	7,9	0,5	2235	272,72	%93,54	%50,88	0,122
101-109	1,5	96	2230	7,9	0,557	3000	189	7,9	0,6	2156	272,72	%91,80	%60,65	0,126
110-124	2	96	2180	7,9	0,545	3000	187	7,8	0,8	2024	181,81	%91,40	%81,98	0,089
125-136	3	96	2245	8,0	0,561	3000	134	7,9	0,8	2086	192,92	%94,02	%85,52	0,092
137-154	4	96	2320	8,0	0,580	3000	187	7,8	0,8	2067	227,27	%91,91	%87,71	0,109
155-167	6	96	2410	8,0	0,602	3000	159	7,8	0,8	2125	220,20	%93,38	%87,15	0,103
168-181	8	96	2510	8,0	0,627	3000	106	7,9	0,8	2158	218,18	%95,77	%89,07	0,101
182-200	10	96	2730	8,0	0,682	3000	99	7,9	0,6	2135	242,42	%96,37	%84,55	0,113
201-212	12	96	2910	8,0	0,727	3000	142	7,9	0,4	2065	290,90	%95,11	%83,03	0,141
213-223	16	96	3150	8,0	0,787	3000	85	7,8	0,5	2143	280,80	%97,07	%84,87	0,131
224-249	20	96	3260	8,0	0,815	3000	106	7,8	0,4	2068	272,72	%97,30	%80,15	0,131
250-262	25	96	3520	8,0	0,880	3000	95	7,9	0,4	2136	250,50	%97,44	%90,57	0,117
263-279	35	96	3750	8,0	0,937	3000	84	7,9	0,6	2045	254,54	%97,60	%73,27	0,124
280-302	50	96	3980	8,0	0,995	3000	129	7,8	0,5	2185	218,18	%96,75	%72,66	0,099

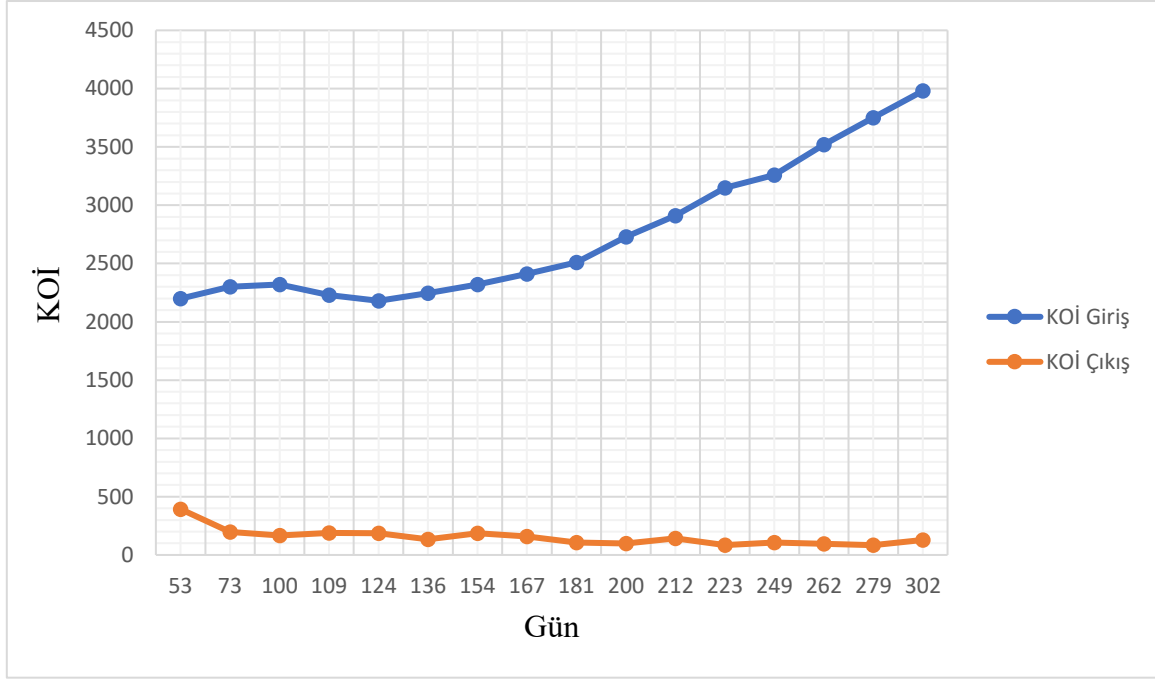
KOİ(mg. L⁻¹); ; OYO (g KOİ L⁻¹ gün⁻¹); alk :bikarbonat alkalinitesi (mg CaCO₃ L⁻¹); UYA (mg. L⁻¹); biyogaz L⁻¹ atık su gün⁻¹



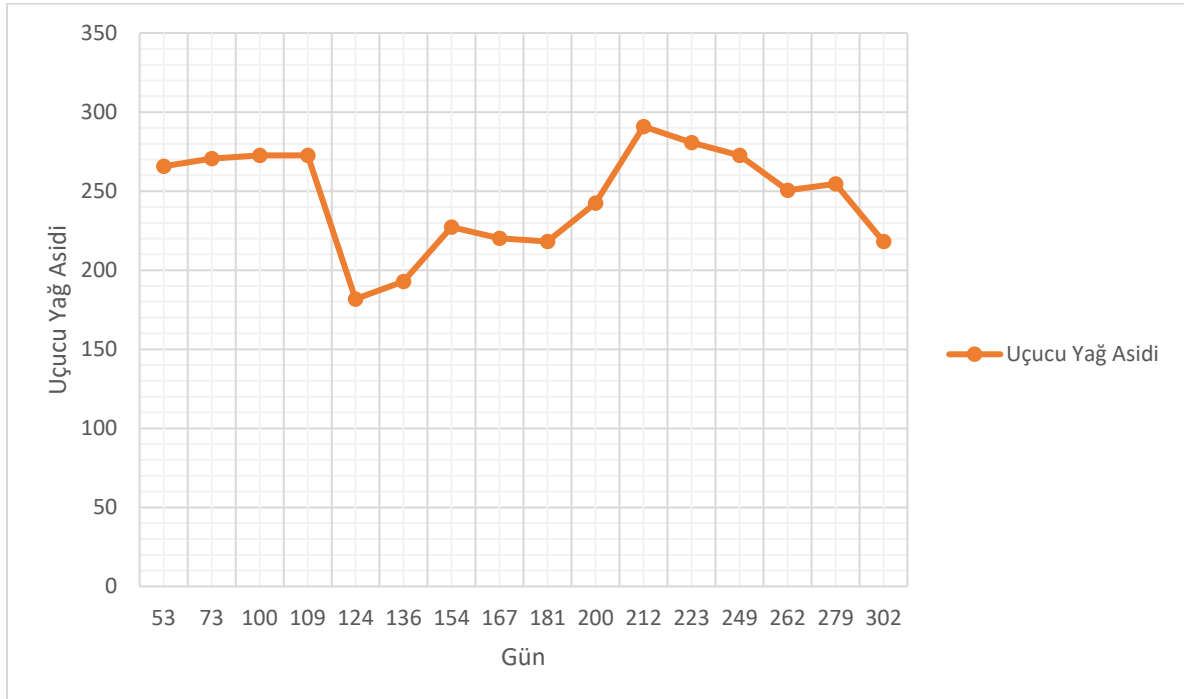
Şekil 4. 10. Yukarı akışlı anaerobik dolgulu yatak reaktörde arıtım sürecindeki OYO değişimi



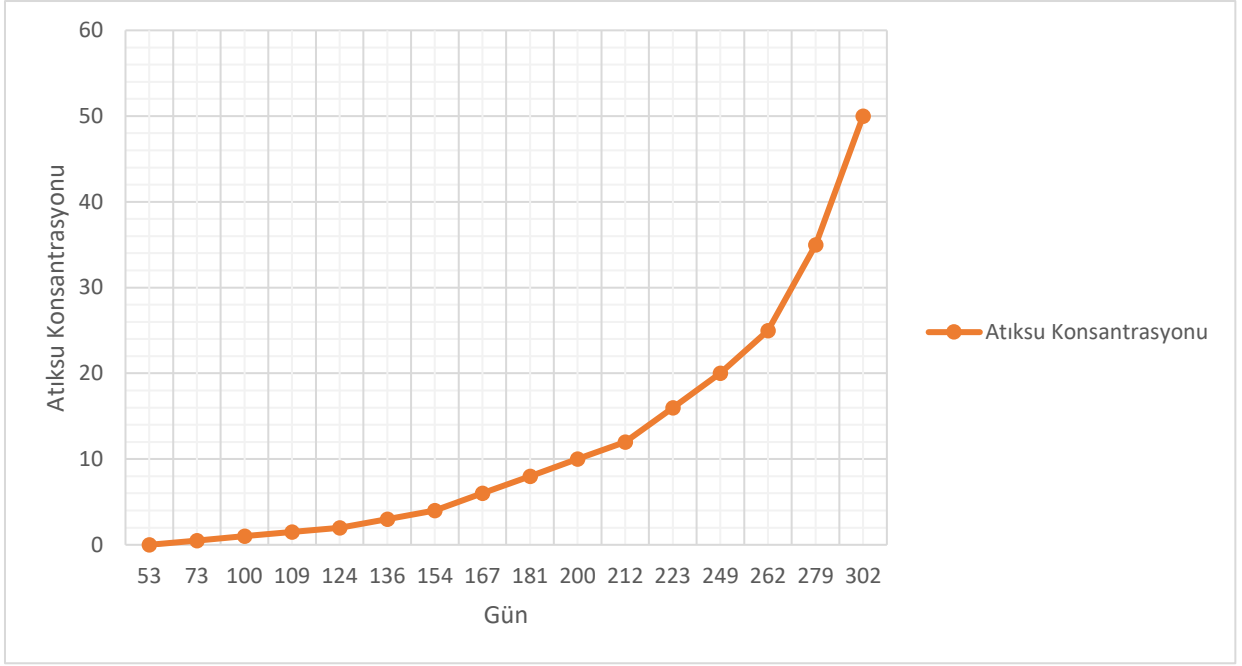
Şekil 4. 11. Yukarı akışlı anaerobik dolgulu yatak reaktörde arıtım sürecindeki giriş pH ve çıkış pH değişimi



Şekil 4. 12. Yukarı akışlı anaerobik dolgulu yatak reaktörde arıtım sürecindeki giriş KOİ ve çıkış KOİ değişimi



Şekil 4. 13. Yukarı akışlı anaerobik dolgulu yatak reaktörde arıtım sürecindeki UYA değişimi



Şekil 4. 14. Yukarı akışlı anaerobik dolgulu yatak reaktörde arıtım sürecindeki atık su konsantrasyonu değişimi

4.4. Ekotoksikolojik Çalışmalar

4.4.1. Prokaryotik hücrelerle yapılan toksisite testi

Yukarı akışlı anaerobik dolgulu yatak reaktörde arıtım öncesi ve arıtım sonrası farklı konsantrasyonlardan alınan örneklerin (12 mg.L^{-1} , 20 mg.L^{-1} , 35 mg.L^{-1}) *Vibrio fischeri* toksisite testi sonuçları çizelge 4.27., çizelge 4.28., çizelge 4.29., çizelge 4.30., çizelge 4.31. ve çizelge 4.32.'de verilmektedir.

Çizelge 4. 27. 12 mg. L⁻¹ 'lik konsantrasyonun anaerobik arıtım öncesi *Vibrio fisheri* toksisite test sonuçları

Örnek	Konsantrasyon (mg. L ⁻¹)	I ₀	5. Dakika			15. Dakika		
			I _{5dk}	Gama	Etki %	I _{15dk}	Gama	Etki%
Kontrol	0,000	118,95	167,34	1,000#		185,39	1,000#	
1	0,046	110,50	160,83	0,0000*	-3,000%	172,74	-3,000*	0,0000%
2	0,093	108,91	160,51	-4,000*	-4,000%	175,52	-3,000*	-3,000%
3	0,187	109,62	161,42	0,0000*	-4,000%	175,46	-2,000*	-2,000%
4	0,375	111,45	156,21	3,000*	0,0000%	162,75	0,0000#	6,000%
5	0,75	114,58	143,02	0,0000#	11,00%	138,18	0,0000#	22,00%
6	1,5	112,07	135,17	0,0000#	14,00%	147,24	0,0000#	15,00%
7	3	105,16	115,90	0,0000#	21,000%	129,91	0,0000#	20,00%
8	6	109,00	107,73	0,0000#	29,00%	124,31	0,0000#	26,00%
9	12	105,02	89,38	0,0000#	39,00%	106,67	0,0000#	34,00%

Çizelge 4. 28. 12 mg. L⁻¹ 'lik konsantrasyonun anaerobik arıtım sonrası *Vibrio fisheri* toksisite test sonuçları

Örnek	Konsantrasyon (mg. L ⁻¹)	I ₀	5. Dakika			15. Dakika		
			I _{5dk}	Gama	Etki %	I _{15dk}	Gama	Etki%
Kontrol	0,000	16,31	17,07	1,000#		18,06	1,000#	
1	0,046	15,53	16,40	-8,000*	0,0000%	17,45	-1,000*	-1,000%
2	0,093	14,87	16,57	-6,000*	-6,000%	17,78	-7,000*	-7,000%
3	0,187	14,60	16,88	-9,000*	-10,00%	17,38	-6,000*	-7,000%
4	0,375	14,30	16,63	0,0000*	-11,00%	17,03	0,0000*	-7,000%
5	0,75	15,03	17,38	-9,000*	-10,00%	18,37	-9,000*	-10,00%
6	1,5	14,53	16,28	-6,000*	-7,000%	17,18	-6,000*	-6,000%
7	3	14,36	15,83	-5,000*	-5,000%	16,54	-3,000*	-4,000%
8	6	14,32	15,62	-4,000*	-4,000%	16,44	-3,000*	-3,000%
9	12	14,23	15,11	-1,000*	-1,000%	15,60	1,000*	0,0000%

12 mg. L⁻¹'lik giriş konsantrasyonunda anaerobik arıtım öncesi bu konsantrasyon bakterin %34'ü üzerine toksik etki gösterirken, arıtım sonrası ise bu oran %0'a düşmüştür. Bu durum pestisit içeren atık suyun toksik değerinin azaldığını göstermektedir.

Çizelge 4. 29. 20 mg. L⁻¹ 'lik konsantrasyonun anaerobik arıtım öncesi *Vibrio fisheri* toksisite test sonuçları

Örnek	Konsantrasyon (mg. L ⁻¹)	5. Dakika				15. Dakika		
		I ₀	I _{5dk}	Gama	Etki %	I _{15dk}	Gama	Etki%
Kontrol	0,000	58,46	66,07	1,000#		56,97	0,0000#	
1	0,078	58,50	56,63	0,0000#	14,00%	45,10	0,0000#	20,00%
2	0,156	53,96	51,76	0,0000#	15,00%	41,73	0,0000#	20,00%
3	0,312	56,60	53,99	0,0000#	15,00%	44,09	0,0000#	20,00%
4	0,625	57,72	55,60	0,0000#	14,00%	48,49	0,0000#	13,00%
5	1,25	56,16	53,35	0,0000#	15,00%	47,64	0,0000#	12,00%
6	2,5	53,62	46,85	0,0000#	22,00%	43,98	0,0000#	15,00%
7	5	51,40	35,11	0,0000#	39,00%	33,52	0,0000#	33,00%
8	10	49,90	25,91	1,000#	54,00%	27,33	0,0000#	43,00%
9	20	54,77	16,10	2,000#	73,00%	17,68	0,0000#	66,00%

Çizelge 4. 30. 20 mg. L⁻¹ 'lik konsantrasyonun anaerobik arıtım sonrası *Vibrio fisheri* toksisite test sonuçları

Örnek	Konsantrasyon (mg. L ⁻¹)	5. Dakika				15. Dakika		
		I ₀	I _{5dk}	Gama	Etki %	I _{15dk}	Gama	Etki%
Kontrol	0,000	71,37	68,77	0,0000#		57,86	0,0000#	
1	0,078	72,12	66,88	3,000*	3,000%	53,83	8,000	7,000%
2	0,156	65,74	61,61	2,000*	2,000%	49,59	7,000	6,000%
3	0,312	67,84	64,34	1,000*	1,000%	53,79	2,000*	2,000%
4	0,625	67,97	64,31	1,000*	1,000%	53,47	3,000*	2,000%
5	1,25	67,18	62,76	3,000*	3,000%	51,70	5,000	5,000%
6	2,5	66,55	57,47	0,0000#	10,00%	46,98	0,0000	12,00%
7	5	67,51	53,38	0,0000#	17,00%	43,13	0,0000	21,00%
8	10	67,12	49,25	0,0000#	23,00%	39,90	0,0000	26,00%
9	20	66,52	45,53	0,0000#	28,00%	39,87	0,0000	26,00%

20 mg. L⁻¹'lik giriş konsantrasyonunda anaerobik arıtım öncesi bu konsantrasyon bakterin %66'sı üzerine toksik etki gösterirken, arıtım sonrası ise bu oran %26'ya düşmüştür. Bu durum pestisit içeren atık suyun toksik değerinin azaldığını göstermektedir.

Çizelge 4. 31. 35 mg. L⁻¹ 'lik konsantrasyonun anaerobik arıtım öncesi *Vibrio fisheri* toksisite test sonuçları

Örnek	Konsantrasyon (mg. L ⁻¹)	5. Dakika				15. Dakika		
		I ₀	I _{5dk}	Gama	Etki %	I _{15dk}	Gama	Etki%
Kontrol	0,000	156,75	191,94	1,000#		197,02	1,000#	
1	0,136	157,67	196,63	-1,000*	-1,000%	106,44	0,0000	46,00%
2	0,273	151,52	185,72	-9,000*	-9,000%	185,79	2,000*	2,000%
3	0,546	158,25	187,01	3,000*	3,000%	191,13	4,000*	3,000%
4	1,093	157,15	188,35	2,000*	2,000%	198,88	-6,000*	0,0000%
5	2,187	156,86	187,63	2,000*	2,000%	194,84	1,000*	1,000%
6	4,375	148,25	175,87	3,000*	3,000%	199,28	-6,000*	-6,000%
7	8,75	144,29	159,37	0,0000#	9,000%	188,24	-3,000*	-3,000%
8	17,5	151,52	127,02	0,0000#	31,00%	168,13	0,0000	11,00%
9	35	153,61	92,41	1,000#	50,00%	134,37	0,0000	30,00%

Çizelge 4. 32. 35 mg. L⁻¹ 'lik konsantrasyonun anaerobik arıtım sonrası *Vibrio fisheri* toksisite test sonuçları

Örnek	Konsantrasyon (mg. L ⁻¹)	5. Dakika				15. Dakika		
		I ₀	I _{5dk}	Gama	Etki %	I _{15dk}	Gama	Etki%
Kontrol	0,000	23,15	30,64	1,000#		33,27	1,000#	
1	0,136	21,74	29,09	-1,000*	-1,000%	31,51	-8,000*	0,0000%
2	0,273	21,19	29,61	0,0000*	-5,000%	30,44	4,000*	4,000%
3	0,546	21,52	30,18	-5,000*	-5,000%	31,46	-1,000*	-1,000%
4	1,093	21,53	31,54	-9,000*	-10,00%	32,15	-3,000*	-3,000%
5	2,187	21,75	30,04	-4,000*	-4,000%	31,07	6,000*	0,0000%
6	4,375	23,14	29,71	3,000*	2,000%	32,39	2,000*	2,000%
7	8,75	21,54	25,79	0,0000	9,000%	28,40	9,000	8,000%
8	17,5	23,32	26,85	0,0000	13,00%	29,46	0,0000	12,00%
9	35	22,04	25,11	0,0000	13,00%	26,76	0,0000	15,00%

35 mg. L⁻¹'lik giriş konsantrasyonunda anaerobik arıtım öncesi bu konsantrasyon bakterin %30'u üzerine toksik etki gösterirken, arıtım sonrası ise bu oran %15'e düşmüştür. Bu durum pestisit içeren atık suyun toksik değerinin azaldığını göstermektedir.

4.4.2. Ökaryotik hücrelerle yapılan toksisite testi

Yukarı akışlı anaerobik dolgulu yatak reaktörde arıtım öncesi ve arıtım sonrası farklı konsantrasyonlardan alınan örneklerin (12 mg.L^{-1} , 16 mg.L^{-1} , 20 mg.L^{-1} , 25 mg.L^{-1} , 35 mg.L^{-1}) *Lepidium sativum* tohum çimlenmesi üzerine toksisite testi sonuçları çizelge 4.33., çizelge 4.34., çizelge 4.35., çizelge 4.36. ve çizelge 4.37.'de verilmektedir.

Çizelge 4. 33. 12 mg.L^{-1} 'lik pestisit konsantrasyonunun anaerobik arıtım öncesi ve sonrası *Lepidium sativum* kök ve gövde büyümeleri üzerine toksisite sonuçları

Kök (ortalama)			Gövde (ortalama)		
Kontrol	Sürekli Reaktör Öncesi	Sürekli Reaktör Sonrası	Kontrol	Sürekli Reaktör Öncesi	Sürekli Reaktör Sonrası
46,8 mm	0 mm	3 mm	34,9 mm	0 mm	6 mm

Çizelge 4. 34. 16 mg.L^{-1} 'lik pestisit konsantrasyonunun anaerobik arıtım öncesi ve sonrası *Lepidium sativum* kök ve gövde büyümeleri üzerine toksisite sonuçları

Kök (ortalama)			Gövde (ortalama)		
Kontrol	Sürekli Reaktör Öncesi	Sürekli Reaktör Sonrası	Kontrol	Sürekli Reaktör Öncesi	Sürekli Reaktör Sonrası
46,8 mm	0 mm	8 mm	34,9 mm	0 mm	12 mm

Çizelge 4. 35. 20 mg.L^{-1} 'lik pestisit konsantrasyonunun anaerobik arıtım öncesi ve sonrası *Lepidium sativum* kök ve gövde büyümeleri üzerine toksisite sonuçları

Kök (ortalama)			Gövde (ortalama)		
Kontrol	Sürekli Reaktör Öncesi	Sürekli Reaktör Sonrası	Kontrol	Sürekli Reaktör Öncesi	Sürekli Reaktör Sonrası
46,8 mm	2 mm	4 mm	34,9 mm	4 mm	10 mm

Çizelge 4. 36. 25 mg.L^{-1} 'lik pestisit konsantrasyonunun anaerobik arıtım öncesi ve sonrası *Lepidium sativum* kök ve gövde büyümeleri üzerine toksisite sonuçları

Kök (ortalama)			Gövde (ortalama)		
Kontrol	Sürekli Reaktör Öncesi	Sürekli Reaktör Sonrası	Kontrol	Sürekli Reaktör Öncesi	Sürekli Reaktör Sonrası
46,8 mm	0 mm	4 mm	34,9 mm	0 mm	8 mm

Çizelge 4. 37. 35 mg.L⁻¹'lik pestisit konsantrasyonunun anaerobik arıtım öncesi ve sonrası *Lepidium sativum* kök ve gövde büyümeleri üzerine toksisite sonuçları

Kök (ortalama)			Gövde (ortalama)		
Kontrol	Sürekli Reaktör Öncesi	Sürekli Reaktör Sonrası	Kontrol	Sürekli Reaktör Öncesi	Sürekli Reaktör Sonrası
46,8 mm	0 mm	8 mm	34,9 mm	0 mm	5 mm

Denenen pestisit konsantrasyonları anaerobik arıtım öncesi *Lepidium sativum* kök ve gövde büyümeleri üzerine toksik etki göstermiştir. Sürekli reaktörde yapılan anaerobik arıtım çalışmaları sonrasında ise kök ve gövde çimlenmeleri belli oranda artmıştır (4mm-12mm). Bu durum arıtım sonrası atık suyun toksik etkisinin azaldığını göstermektedir. Fakat kontrol petrilere kıyasla arıtım sonrası kök ve gövde çimlenmesi üzerine baskının devam ettiği görülmektedir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Pestisitler, tüm dünyada ve ülkemizde, insan ve çevre sağlığına olan zararları birçok bilimsel çalışma ile ortaya konulmuş olmasına rağmen gün geçtikçe daha fazla yaygınlaşmakta olan bitki koruma ilaçlarıdır. Bitkilerde hastalık ve zararlıların olumsuz etkilerine karşı korunması amacıyla kullanılmakta olan pestisitlerin, prosedüre uygun olmayan miktar ve zamanlarda kullanımı başta kanser olmak üzere, insan ve çevre sağlığı, ekolojik denge ve tarım ürünlerinde olan zararları birçok bilimsel çalışma ile ortaya konulmuştur (Şensoy vd., 2017).

Pestisitler, 1950'lerden beri modern tarımın tamamlayıcı bir bileşenidir. Hastalık, zararlı ve yabancı otların zararlarını azaltmaktadır. Bunun sonucu üretim artmakta, kalite yükselmekte, ekonomik geri dönüşüm artmaktadır. Fakat pestisitler, toksik ve biyosidal maddelerdir. Uygulanan pestisite ve uygulama koşullarına bağlı olarak, çevre kirliliğine neden olmaktadır ve bütün canlılar pestisitlerden etkilenmektedir. Pestisit uygulaması yapılan tarım arazilerinden gelen yağmur sularıyla, sızıntı sularıyla ya da doğrudan uygulamalar sonucu yüzey sularına ve yer altı sularına pestisitler karışabilmektedir.

Pestisitlerin en önemli bulaşma kaynaklarından biri ise, pestisit içeren evsel ve endüstriyel atık suların alıcı ortamlara deşarj edilmesidir. Bu bağlamda tarım ilaçlarının arıtım prosesi ekolojik açıdan önemlidir. Ancak kompleks kimyasal yapılarına ve sentetik kökenlerine bağlı olarak pestisitlerin arıtımı oldukça zordur. İhtiyaca bağlı olarak pestisitlerin yapıları değişmekte ve giderim işlemi daha da zorlaşmaktadır.

Yüksek organik yüke sahip pestisitlerin arıtımında fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemlerin kullanımı öne çıkmaktadır. Aerobik, anaerobik ve ileri arıtım yöntemleri kullanılmaktadır. Anaerobik arıtma sistemlerinin, biyolojik çamurların arıtımında yaygın olarak kullanıldığı gibi, günümüzde çeşitli sentetik atık suların arıtımında da yaygın olarak kullanıldığı görülmektedir. Anaerobik arıtım prosesleri, aerobik proseslerle karşılaştırıldığında sistemin işletilmesinde daha az enerjiye ihtiyaç duyulması, üretilen metan gazının ekonomik bir değere sahip olması, daha az çamur üretmesi gibi avantajlarından dolayı bu sistemlerin kullanılması daha cazip hale gelmektedir.

Bu çalışmada, tarımsal alanda en fazla tercih edilen pestisitlerin çevreye yayılması ile oluşabilecek atık suların anaerobik sistemlerde arıtılabilirliklerini ortaya koyarak bu tip atık suların arıtımı için alternatif arıtım yöntemleri sunmak hedeflenmiştir. Çalışma kapsamında laboratuvar ortamında 2,4-diclorophenoxy acetic acid ve N-(Phosphonomethyl) glycine ile hazırlanan farklı pestisit konsantrasyonlarına sahip atık suların ilk olarak kesikli anaerobik reaktörde arıtım potansiyelleri belirlenmiştir. Kesikli çalışmaların sonucunda elde edilen optimum veriler ve en iyi giderim sağlanan pestisit belirlenmesi sürekli anaerobik sisteme geçilmesinde bir ön basamak olmuştur. Sürekli reaktör ile yapılan çalışmalarda anaerobik YADYR de biyolojik yolla KOİ giderimi ve pestisit giderimi verimi dikkate alınmıştır.

Anaerobik kesikli ve sürekli reaktör süreci

Anaerobik kesikli reaktör çalışmaları deneysel tasarım sonuçlarına göre; 2,4-diclorophenoxy acetic acid ile hazırlanan deney setinde pestisit konsantrasyonu 5 mg. L⁻¹ ve kosubstrat olarak glukoz kullanıldığında en iyi KOİ giderimi (%91,53) ve en iyi pestisit giderimi (%85,11) bulunmuştur. İkili etkileşim açısından bakıldığında pestisit konsantrasyonu ve kosubstrat çeşidinin KOİ ve pestisit giderimi üzerine etkili olduğu belirlenmiştir. Celis ve ark (2008) kesikli reaktörde 2,4-diclorophenoxy acetic acid'in biyolojik parçalanabilirliğini incelemişlerdir. Aerobik ve anaerobik reaktörlerde deneysel süreç gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın sonunda anaerobik karıştırmalı kesikli reaktörde (SBR) uygulanan maximum besleme konsantrasyonunun %40'ına karşılık gelen 120 mg. L⁻¹'lik 2,4-diclorophenoxy acetic acid konsantrasyonunu giderebilmişlerdir.

Anaerobik kesikli reaktör çalışmaları deneysel tasarım sonuçlarına göre; N-(Phosphonomethyl) glycine ile hazırlanan deney setinde en iyi KOİ gideriminin pestisit konsantrasyonu 5 mg. L⁻¹ ve kosubstrat olarak glukoz kullanıldığında %98,96, en iyi pestisit gideriminin pestisit konsantrasyonu 25 mg. L⁻¹ ve kosubstrat olarak glukoz kullanıldığında %74,83 olarak bulunmuştur. İkili etkileşim açısından bakıldığında pestisit konsantrasyonu ve kosubstrat çeşidinin KOİ ve pestisit giderimi üzerine istatistiksel olarak anlamlı olmadığı belirlenmiştir.

Anaerobik arıtımın verimli ve ekonomik olabilmesi için kesikli reaktör sonuçlarına göre en uygun pestisit olarak 2,4-diclorophenoxy acetic acid belirlenmiş ve sürekli reaktör

işletilmeye başlanmıştır. Reaktörde 302 gün boyunca KOİ giderimi ve pestisit giderimi başta olmak üzere Çizelge 4.26.' da belirtilen parametreler takip edilmiştir.

Sürekli reaktör süreci sırasında giriş parametreleri olan KOİ ve OYO değiştirilerek arıtım veriminin en yüksek olduğu koşullara ulaşılmaya çalışılmıştır. Sürekli anaerobik reaktördeki anaerobik çamur glukoz içeren besleme solüsyonuyla beslenerek, anaerobik konsorsiyumun aktif hale gelmesi sağlanmıştır. Konsorsiyumun aktivasyonundan sonra 0,5 mg. L⁻¹ pestisit konsantrasyonundan başlayarak ve belirli aşamalarla arttırılarak 50 mg. L⁻¹ pestisit konsantrasyonuna kadar çıkmıştır. Çalışma süresinde HAS 96 saatte sabit tutulmuştur. 302 günlük çalışmada organik yükleme günde 0,55 – 0,99 g KOİ L⁻¹ gün⁻¹ arasında olup KOİ giderimi de %84,32 – 97,66 arasında değişmiştir. Literatür incelendiğinde de farklı pestisitlerin anaerobik arıtımı ile ilgili çalışmalar görülmektedir. Puyol ve ark (2009) yaptıkları çalışmada 2,4-diklorofenolün (2,4-DCP) ana karbon kaynağı olarak glukoz kullanıldığında yukarı akışlı anaerobik çamur örtüsü (UASB) ve genişletilmiş granüler çamur yatağı (EGSB) reaktörlerinde anaerobik parçalanmasını incelemiştirlerdir. 1,9 g KOİ L⁻¹ gün⁻¹ ve 100 mg 2,4-DCP L⁻¹ gün⁻¹ yükleme oranları ile bu bileşiğin %75 ve %84 pestisit giderim verimleri, %61 ve %80 KOİ giderim verimleri sırasıyla UASB ve EGSB reaktörlerinde elde edilmiştir. Farklı bir çalışmada 2,4-D ve amethrn'den oluşan herbisit karışımının dolgulu yatak biyofilm reaktörde 31,5 mg L⁻¹ gün⁻¹ organik yükleme oranında %97 pestisit giderim etkinliğini bildirilmiştir (Sandoval-Carrasco vd., 2013).

Anaerobik arıtımın kararlılığı hakkında bilgi edinmemizi sağlayan pH, alkalinite ve uçucu yağ asit değişimi çalışma süresinde takip edilmiştir. pH değerleri incelendiğinde reaktörde uygulanan tün OYO değişimlerinde pH'ın 7,8 – 7,9 arasında değiştiği görülmektedir. Süreç kararlılığının takibinde kullanılan UYA/Alkalinite oranlarının 0,4'den küçük olması reaktörün kararlı, 0,4-0,8 arasında olması kısmen kararlı, 0,8'den büyük olması ise reaktörün kararsız olduğunu göstermektedir (Behling vd., 1997). Çalışma süresince reaktör çıkışında UYA/Alkalinite oranı 0,089 – 0,141 arasında değişmiştir. Bu değerler tüm deney süresince reaktörün kararlı olduğu göstermektedir.

Pestisitlerin biyolojik arıtımı sonrasında organik madde ve pestisit giderimi yanı sıra toksik etkinin belirlenmesi de önemli bir parametredir. 2,4-D'nin sürekli reaktör ile anaerobik arıtımı öncesi ve sonrasında örneklerin toksisiteleri hem prokaryotik (*Vibrio fisheri*) hem de ökaryotik (*Lepidium sativum*) hücrelerle araştırılmıştır. *Vibrio fisheri* toksisite testi sonuçlarına

bakıldığında arıtım sonrası incelenen örneklerde arıtım öncesine göre toksik etkinin düştüğü belirlenmiştir. *Lepidium sativum* tohum çimlenmesi üzerine yapılan toksisite testine bakıldığında da arıtım öncesi incelenen örneklere göre arıtım sonrasında incelenen örneklerin toksik etkilerinin azaldığı görülmektedir. Mierzejewska ve ark (2020) yaptıkları çalışmada 2,4-D'nin ekotoksitesini incelemiştir. Bitkiler üzerine yapılan toksisite çalışmalarında herbisit kök çimlenmesine güçlü bir inhibisyonunun olduğunu bildirmişlerdir.

Sonuç olarak, bu çalışmada tarımda ilk sıralarda kullanılan pestisitlerden N-(Phosphonomethyl) glycine ve 2,4-diclorophenoxy acetic acid'in önce kesikli reaktörde anaerobik arıtımı daha sonra en iyi sonuç elde edilen 2,4-diclorophenoxy acetic acid'in sürekli reaktörde anaerobik arıtımı, arıtım sonrası oluşan yan ürün ve toksik etkisi ortaya çıkarılmıştır. Öncelikle çevrenin pestisit kalıntılarıyla kirlenmesinin önlenmesi için pestisit üretiminin ve kullanımının kontrolü şarttır. Pestisit kullanımının azaltılması amacıyla çiftçilere bilinçlendirme eğitimleri verilmelidir. Böylece çevreye bırakılan pestisit miktarı azaltılabilir. Alınacak bu önlemlerden sonra atık su arıtımı da iyileştirilmeli ve mevcut sistemlerden daha ileri arıtma sistemleri ile çalışılmalıdır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Ahmad, A.L., Haris, W.A., Seng, S., Seng O.B., 2002. Removal of dye from wastewater of textile industry using membrane technology. *Journal of Technology*, 36, 31- 44.
- Akcal, B., İlhan, S., İscen, C.F., Yavuz, A.A., 2011. Statistical Optimization For Decolourisation of Burazol Blue ED Using Anaerobic Conditions *Fresenius Environmental Bulletin* 20 2059-2064.
- APHA, 1992. Standard methods for the examination of water and wastewater. 18th Ed.,
- Barber, W.P. ve Stuckey, D.C., 1999. The Use of The Anaerobic Buffled Reactor (ABR) for Wastewater Treatment: A Review. *Wat. Res.*, 33(7), 1559-1578.
- Başkan, T., 2006, Arıtılmış Evsel Atıksuların Tarımda Sulama Amaçlı Yeniden Kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Behling, E., Diaz, A., Colina, G., Herrera, M., Gutierrez, E., Chacin, E., Fernandez, N., Forster, C., 1997. Domestic wastewater treatment using a UASB reactor. *Bioresource Technology* 61, 239-245.
- Bolat, M., 2015. Kitosan ile immobilize edilmiş atık biyokütle üzerine asit kırmızı 1 (Ak1) biyosorpsiyonu (Master's thesis, Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Cakir F.Y., Stenstrom M.K., 2005, Greenhouse gas production: a comparison between aerobic and anaerobic wastewater treatment technology, *Water Research* (39) 4197–4203.
- Celis, E., Elefsiniotis, P., & Singhal, N., 2008, Biodegradation of agricultural herbicides in sequencing batch reactors under aerobic or anaerobic conditions. *Water research*, 42(12), 3218-3224.
- Chan, Y. J., Chong, M. F., Law, C. L., & Hassell, D. G., 2009. A review on anaerobic–aerobic treatment of industrial and municipal wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 155(1-2), 1-18.
- Cheah, U. B., Kirkwood, R. C., Lum, K. Y., 1998. Degradation of four commonly used pesticides in Malaysian agricultural soils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46(3), 1217-1223.)
- CSA (Council on Scientific Affairs, American Medical Association), 1997. Educational and Informational Strategies to Reduce Pesticide Risks. *Preventive Medicine*, 26(2): 191-200.
- Debik E., Manav N., Çoşkun T. 2008. Biyolojik Temel İşlemler Ders Notları İstanbul.
- Delen N, Güncan A, Güngör N, Turgut C, Burçak A. “Türkiye’de Pestisit Kullanımı, Kalıntı ve Organizmalarda Duyarlılık Azalışı Sorunları”. Türkiye Ziraat Mühendisliği VI. Teknik Kongre, Ankara, Türkiye, 3-7 Ocak 2005.

- Demir, Ö., Yıldız, M., Sercan, Ü., Arzum, C. Ş., 2017. Atıksuların geri kazanılması ve yeniden kullanılması. *Harran Üniversitesi Mühendislik Dergisi*, 2(2), 1-14.
- Demirer, G., Speece, R., 1998. Anaerobic biotransformation of four 3-carbon compounds (acrolein, acrylic acid, allyl alcohol and n-propanol) in UASB reactors. *Water Research* 32, 747-759.
- Dikmen, Ç., Saraçoğlu, E., Durucan, Z., Durak, S., Sarıoğlu, K., 2011, "Türkiye Çevre Durum Raporu" Ankara, Çevre ve Şehircilik Bakanlığı.
- Doğan, A., 1989. Bir Pamuklu Tekstil Fabrikası Atıksuyunun Biyosorpsiyon Yöntemiyle Arıtılabilirliğinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 99s
- Doğan, F. N., Karpuzcu, M. E., 2019. Türkiye’de tarım kaynaklı pestisit kirliliğinin durumu ve alternatif kontrol tedbirlerinin incelenmesi. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 25(6), 734-747.
- Eckenfelder, W.W., 1989. *Industrial Water Pollution Control*, pp. 247, McGraw-Hill, Inc., Singapore.
- EPA (Environmental Protection Agency), 2009. *Types of Pesticides*. Washington D.C., USA. (Online) <http://www.epa.gov/pesticides/about/types.htm> (31 Aralık 2009).
- Eremektar, G., Tanık, A., Övez, S., Orhon, D., Arslan Alaton, İ., Gürel, M. 2005, Türkiye’de Doğal Arıtma Uygulamaları ve Projeleri, Arıtılmış Evsel Atık suların Tarımsal Sulamada Kullanılması Çalıştayı, MEDAWARE Projesi, 9-10 Haziran, ODTÜ, Ankara
- Gottlieb, A., Shaw, C., Smith, A., Wheatley, A., Forsythe, S., 2003. The toxicity of textile reactive azo dyes after hydrolysis and decolourisation. *Journal of biotechnology* 101, 49-56.
- Gönenç, İ.E., Timur, A. ve Çiler, M., 1985, Havasız biyolojik yöntemlerle kuvvetli atık suların arıtım esasları ve tasarımı Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu, Çevre Araştırma Grubu, Proje No: ÇAG 88. Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu, Çevre Araştırma Grubu, Proje No: ÇAG 88, 137s.
- Gönüldinç, S., 2006. Birincil Çamurun Anaerobik Çürütülmesinde Farklı Kinetik Modellerin Karşılaştırılması (Doctoral dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Hulshoff Pol, L.W. ve Lettinga, G., 1986. New technologies for anaerobic wastewater treatment *Water Science and Technology* 18, 41-53.
- Ikehata, K. ve Gamal El-Din, M., 2006, Aqueous pesticide degradation by hydrogen peroxide/ultraviolet irradiation and Fenton-type advanced oxidation processes: a review, *J. Environ. Eng. Sci.*, 5, 81–135.

- Johnson, E., 1999. Anaerobic fermentations. Manual of industrial microbiology and biotechnology, 2nd edn. American society for Microbiology, Washington, DC, 139-150.
- Karahan A., 2009, Gri suyun değerlendirilmesi, IX. Ulusal Tesisat Mühendisliği Kongresi, 6-9 Mayıs, İzmir, 1155-1164.
- Kaykıoğlu, G., Çoban, A., Debik, E., Kayacan, B. B., Koyuncu, İ., 2012, Aerobik ve anaerobik ön arıtmalı membran sistemler ile tekstil atıksularının geri kazanımı.
- Kestioğlu, K., 2001, "Atıksu Arıtımında Biyokimyasal Prosesler Cilt-I", Uludağ Üniversitesi Güçlendirme Vakfı Yayını, Yayın No:170, Bursa,
- Kılıç, M. Y., 2018. Atıksuların Arıtımı ve Yeniden Kullanımında Halkın Görüşü: Bursa Örneği Araştırması. Doğal Afetler ve Çevre Dergisi, 4(2), 123-132.
- Kishore, G. M., Jacob, G. S., 1987. Degradation of glyphosate by *Pseudomonas* sp. PG2982 via a sarcosine intermediate. Journal of Biological Chemistry, 262(25), 12164-12168.
- Kocaer, F.O., Alkan, U., 2002. Boyarmadde İçeren Tekstil Atıksularının Arıtım Alternatifleri. Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, 7, 1,47-55.
- Laetz, C. A., Baldwin, D. H., Collier, T. K., Hebert, V., Stark, J. D., Scholz, N. L., 2009, The synergistic toxicity of pesticide mixtures: implications for risk assessment and the conservation of endangered pacific salmon, Environ. Health Perspect, 117, 348-353.
- Lazic', Z.,R. 2004 "Design of Experiments in Chemical Engineering A Practical Guide" WILEY-VCH, 157-165
- Leslie Grady Jr C.P., Daigger Lim G.T., H.C., 1999, Biological Wastewater Treatment, second ed., revised and expanded, CRC Press.
- Li F., Wichmann K., Otterpohl R., 2009, Review of the technological approaches for grey water treatment and reuses, Science of the Total Environment, 407, 3439-3449.
- Lofrano, G., Brown, J., 2009, Wastewater Management Through the Ages: A History of Mankind, University of Salerno, Department of Civil Engineering, via Ponte don Melillo, Fisciano (SA), Italy, p.11
- McAuliffe, K. S., Hallas, L. E., Kulpa, C. F., 1990. Glyphosate degradation by *Agrobacterium radiobacter* isolated from activated sludge. Journal of industrial microbiology, 6(3), 219-221.
- Miller, G.T., 2002. Living in the Environment (12th Ed). Belmont: Wadsworth/Thomson Learning. ISBN 0-534-37697-5.
- Mousa, N. K., Gatie, I. H., Hasan, A. K., 2019, November). Biodegradation of (N-phosphonomethyl) glycine Utilizing *Bacillus subtilis* using different incubation periods. In IOP Conference Series: Earth and Environmental Science (Vol. 388, No. 1, p. 012080). IOP Publishing.)

- Montgomery, D. C., 1991, "Design and Analysis of Experiments", (3rd Ed.), John Wiley Sons, 649 s.
- Montgomery, D., 2001. Design and analysis of experiments John Wiley & Sons. New York.
- Muratçobanoğlu, H., 2017. İki Kademeli Anaerobik Membran Biyoreaktör ile Şarap Endüstrisi Katı Atıklarından (Cibre) Biyogaz Üretimi. Doktora Tezi, Erciyes Üniv. Fen Bilimleri Ens., Kayseri
- Muslu, Y., 1994, Atık suların Arıtılması, 1.Baskı, İTÜ Matbaası, İstanbul.
- Muslu, Y., 1996, Atık Suların Arıtılması, Cilt-1, İTÜ İnşaat Fakültesi Matbaası, İstanbul.
- Muslu, Y., 2000, Su ve Atık su Teknolojisi, Üçüncü Baskı, Seç Yayın Dağıtım, İstanbul.
- Mierzejewska, E., Baran, A., & Urbaniak, M., 2020, Biodegradation Potential and Ecotoxicity Assessment in Soil Extracts Amended with Phenoxy Acid Herbicide (2, 4-D) and a Structurally-Similar Plant Secondary Metabolite (Ferulic Acid). Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 104(2), 200-205.
- Ng W.J., Industrial Wastewater Treatment, World Scientific Publishing Company, 2006.
- Özan, K., 2012. Tekstil endüstrisi atıksularının arıtılmasında kullanılmak üzere lab/pilot ölçekte membran biyorekatör tasarımı ve imalatı (Master's thesis, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Özdemir, G. ve Eltem, R., 2001, Su ve atık suların mikrobiyolojik incelenmesi ve arıtım uygulamaları, Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kitaplar Serisi No:167, 214 s.
- Öztürk, İ., 2000. Anaerobik Biyoteknoloji ve Atık Arıtımındaki Uygulamaları. Su Vakfı Yayınları, İstanbul.
- Öztürk, İ., Timur, H., and Koşkan, U., 2005, Atık su Arıtımının Esasları, Çevre ve Orman Bakanlığı, Ankara,459s.
- Öztürk, İ., 2007. Anaerobik arıtma ve uygulamaları. Su Vakfı Yayınları.
- Puyol, D., Mohedano, A. F., Sanz, J. L., & Rodriguez, J. J., 2009, Comparison of UASB and EGSB performance on the anaerobic biodegradation of 2, 4-dichlorophenol. Chemosphere, 76(9), 1192-1198.
- Poulsen, T. G., 2003. Anaerobic Digestion, Waste Management Course Note, Aalborg, Denmark.
- Pretty J., Bharucha Z.P., 2015, Integrated pest management for sustainable intensification of agriculture in asia and africa, Insects, 6(1), 152-182.

- Rebhun, M., Galil, N., 1990, Wastewater Treatment Technologies, The Management of Hazardous Substances in the Environment, Elsevier Applied Science, London, New York, pp. 84–91.
- Rittmann, B.E. and McCarty, P.L., 2001. Environmental Biotechnology: Principles and Applications, pp. 570-596, McGraw-Hill, Inc., New York.
- Rueppel, M. L., Brightwell, B. B., Schaefer, J., Marvel, J. T., 1977. Metabolism and degradation of glyphosate in soil and water. *Journal of agricultural and food chemistry*, 25(3), 517-528.)
- Samsunlu, A., “Çevre Mühendisliği Kimyası”, Birsen Yayınevi, İstanbul, 2008
- Samsunlu, A., 2011, Atık Suların Arıtılması, Güncelleştirilmiş Baskı, Birsen Yayınevi, İstanbul.
- Sandoval-Carrasco, C. A., Ahuatzi-Chacón, D., Galíndez-Mayer, J., Ruiz-Ordaz, N., Juárez-Ramírez, C., & Martínez-Jerónimo, F., 2013, Biodegradation of a mixture of the herbicides ametryn, and 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid (2, 4-D) in a compartmentalized biofilm reactor. *Bioresource technology*, 145, 33-36.
- Savaşkan, M., Taptık, Y., & Ürgen, M., 2010. Deney tasarımı yöntemi ile matkap uçlarında performans optimizasyonu. *İTÜDERGİSİ/d*, 3(6).
- Seghezze L., Zeeman G., van Lier J.B., Hamelers H.V.M., Lettinga G., 1998, A review: The anaerobic treatment of sewage in UASB and EGSB reactors, *Bioresource Technology* 65 175–190.
- Singh, B., Singh, K., 2016. Microbial degradation of herbicides. *Critical reviews in microbiology*, 42(2), 245-261.
- Şensoy, R. İ. G., Ersayar, L., Doğan, A., 2017, Van ilinde satılmakta olan yaş ve kuru üzümler ile salamura asma yapraklarında pestisit kalıntı miktarlarının belirlenmesi. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Tarım Bilimleri Dergisi*, 27(3), 436-446.
- Tongur, S., Yıldız, S., Ünal, A., Atalay, K., 2017, Yeniköşker, M. Toxicity Assessment of Beta-Blocker Drug By *Lepidium Sativum* Toxicity Test Method.
- Tufaner, F., Avşar, Y., Dere, T., Gönüllü, M. T. Türkiye’de Biyogaz Tesisi Projelerinde Başarı ve Başarısızlık Nedenlerinin Analizi ve Merkezi Biyogaz Tesislerinin Önemi.
- Tzanakakis, V.E., Paranychianaki N.V., and Angelakis, A.N., 2007, Soil as a Wastewater Treatment System: Historical Development, *Water Science & Technology: Water Supply*, Vol:7, No:1, IWA Publishing, pp. 67-75.
- Vidal, G., Carvalho, A., Méndez, R., Lema, J., 2000. Influence of the content in fats and proteins on the anaerobic biodegradability of dairy wastewaters. *Bioresource Technology* 74, 231-239.

- Yıldırım, E., 2008. Tarımsal Zararlılarla Mücadele Yöntemleri ve Kullanılan İlaçlar. Atatürk Üniv. Ziraat Fak. Yayınları, No:219, Erzurum, 350 s.
- Yıldız, S., Namal, O. Ö., & Çekim, M., 2013. Atık su arıtma teknolojilerindeki tarihsel gelişimler.
- Yılmaz, T., 2004. Yukarı akışlı anaerobik çamur örtü ve anaerobik filtre reaktörlerinde siyanür giderimi. Doktora Tezi, Çukurova Üniv. Fen Bilimleri Ens., Adana.
- Yılmaz, K., 2010. Tekstil endüstrisi atıksularının magnezyum flokülasyonu ile arıtılabilirliğinin incelenmesi. Çukurova Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi, Adana.
- Young J.C. Ve Mccarty P.L., 1969. The anaerobic filter for waste treatment. J. Water Pollution Control Fed.
- Washington DC., American Public Health Association, American Water Works Association and Water Pollution Control Federation, 10-137 p.
- Wolff MS, Toniolo PG, Lee EW et al.: Blood levels of organochlorine residues and risk of breast cancer. J Natl Cancer Inst, 85: 648-652,1993.