

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**GIDA FERMANTASYON SEKTÖRÜNDEN KAYNAKLANAN KOKU
EMİSYONLARININ BİYOFİLTRE SİSTEMİ KULLANILARAK
GİDERİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Merve YILMAZ

**Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programı**

HAZİRAN 2016

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**GIDA FERMANTASYON SEKTÖRÜNDEN KAYNAKLANAN KOKU
EMİSYONLARININ BİYOFİLTRE SİSTEMİ KULLANILARAK
GİDERİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Merve YILMAZ
(501111749)**

**Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programı**

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Kadir ALP

Haziran 2016

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 501111749 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Merve YILMAZ**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**GIDA FERMANTASYON SEKTÖRÜNDEN KAYNAKLANAN KOKU EMİSYONLARININ BİYOFİLTRE SİSTEMİ KULLANILARAK GİDERİLMESİ**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Kadir ALP**

İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. İsmail TORÖZ**

İstanbul Teknik Üniversitesi

Dr. Mustafa TÜRKER

Pak Gıda Üretim Pazarlama A.Ş.

Teslim Tarihi : **27 Haziran 2016**

Savunma Tarihi : **28 Haziran 2016**

Aileme,

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmam boyunca bana yol gösteren, bilgi ve tecrübelerini sabırla benimle paylaşan değerli hocam ve danışmanım Prof. Dr. Kadir ALP'e çok teşekkür ederim.

Tez çalışmamı 112Y321 numaralı projesi ile destekleyen TÜBİTAK'a, bu proje kapsamında birlikte çalıştığım Araş. Gör. İlker AKMIRZA, Uğur GÜLER, Kaan EMİR ve Saadet ETLİ'ye, Yüksek Lisans Tezlerini Destekleme Programı kapsamında tezime ayrıca destek olan İstanbul Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarımda desteklerini esirgemedi bana yardımcı olan çok değerli Dr. Nursen ÖZ ELDEM hanımefendiye, bana güvenen ve tanıdığım en iyi yol göstericilerden biri olan sevgili hocam Yrd. Doç. Dr. Edip AVŞAR'a,

Yüksek lisans eğitimim süresince birlikte vakit geçirmekten keyif aldığım canım arkadaşlarım Zehra Betül ALP, Melike Begüm TANİŞ KANBUR ve Ali RAHİMLİ'ye, ailem sayılan Tiryaki Apt. sakinleri Esra KILIÇ, Şerife ÖZKAVAK, Fatma ŞAHİN ve tatlı kuzenim Betül YILMAZ'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak; beni ben yapan, hayatımın her anında sevgisini, hoşgörüsünü, sabrını hissettiğim ve her zaman verdiğim kararlarda yanımda olan aileme; annem Meliha YILMAZ, babam Muharrem YILMAZ, dedem Hüseyin YILMAZ ve kardeşim Mustafa YILMAZ'a çok teşekkür ederim.

Haziran 2016

Merve YILMAZ
Kimya Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Çalışmanın Anlam ve Önemi	2
1.2 Çalışmanın Kapsamı	3
2. KOKU KİRLİLİĞİNİN TANIMLANMASI	5
2.1 Kokunun Tanımı	5
2.1.1 Koku hissinin oluşması	5
2.1.2 Koku ölçüm parametreleri.....	6
2.2 Atmosferde Koku Kirliliği Oluşumuna Sebep Olan Etkenler.....	8
2.2.1 Gıda fermentasyon endüstrisi.....	10
2.2.2 Katı atık depolama sahaları.....	13
2.2.3 Atıksu arıtma tesisleri	13
2.3 Koku Kirliliği Oluşturan Parametrelerin Tespit Edilmesi.....	14
2.3.1 Kokulu Gaz Örneklemeye yöntemleri	16
2.3.1.1 Kanister	17
2.3.1.2 Örneklem Torbası.....	18
2.3.1.3 Sorbent tüpleri.....	18
2.3.2 Ölçüm yöntemleri.....	22
2.3.2.1 Analitik ölçüm yöntemleri	22
2.3.2.2 Duyusal ölçüm yöntemleri	27
2.3.2.3 Elektronik sensörler	29
2.4 Koku Kirliliği ile İlgili Yasal Düzenleme	30
2.5 Koku Kirliliğinin Kontrol Yöntemleri	33
2.5.1 Fizikokimyasal koku kontrolü	33
2.5.1.1 Adsorpsiyon	33
2.5.1.2 Absorpsiyon	34
2.5.1.3 Yoğuşturma	34
2.5.1.4 Termal Oksidasyon	34
2.5.1.5 Katalitik Oksidasyon.....	35
2.5.2 Biyolojik koku kontrolü	37
2.5.2.1 Biyofiltreler	38
2.5.2.2 Biyodamlatmalı filtreler	40
2.5.2.3 Biyoyıkayıcılar	41
2.5.2.4 Aktif çamur difüzyon sistemleri.....	43

3. BİYOFİLTRE SİSTEMLERİNİN TASARIMI	47
3.1 Tasarım Parametreleri	48
3.1.1 Yükleme hızı ve boş yatak bekleme süresi (BYBS)	48
3.1.2 Biyofiltre dolgu malzemesi ve dolgu derinliği	49
3.1.3 Mikroorganizmalar	50
3.1.4 Oksijen ve nütrient ihtiyacı	50
3.1.5 Nem ihtiyacı	51
3.1.6 Sıcaklık	51
3.1.7 pH	51
3.1.8 Basınç Kaybı	52
3.2 Kütle Transferi	52
3.3 Mikrobiyal performans	55
4. MATERYAL VE METOT	59
4.1 Pilot Ölçekli Biyofiltre Sistemi	61
4.2 Örnekleme Prosedürü	66
4.3 Ölçüm prosedürleri	69
5. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA	73
5.1 Biyofiltre Sisteminin İşletim Koşullarının Belirlenmesi	73
5.2 Biyofiltre Sisteminin Etkinliği	75
5.2.1 Atıkgaz konsantrasyon değişiminin giderim verimi ve giderim kapasitesine etkisi	77
5.2.2 Kütle transfer testi	80
6. DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER	83
KAYNAKLAR	87
EKLER	93
ÖZGEÇMİŞ	103

KISALTMALAR

ASTM	: American Society for Testing and Materials (Amerikan Test ve Materyaller Topluluğu)
BS	: British Standards (İngiliz Standartları)
BTEX	: Benzen, Toluen, Etilbenzen ve Ksilen bileşik grubu
ÇUOB	: Çok Uçucu Organik Bileşikler
dk	: Dakika
GC-FID	: Gas Chromatography-Flame Ionization Detector (Gaz Kromatografisi-Alev İyonizasyon Dedektörü)
GC-MS	: Gas Chromatography-Mass Spectrometry (Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometrisi)
HAPs	: Hazardous Air Pollutants (Tehlikeli Hava Kirleticileri)
ISO	: International Organization for Standardization (Uluslararası Standartlar Teşkilatı)
KB	: Koku Birimi
KFME	: Katı Faz Mikro-Ekstraksiyon
KOEKHY	: Koku Oluşturan Emisyonların Kontrolü Hakkında Yönetmelik
kPa	: Kilopascal
L	: Litre
m³	: Metreküp
mg	: Miligram
NIOSH	: National Institute of Occupational Safety and Health (Ulusal İş Sağlığı ve Güvenliği Enstitüsü)
Nm³	: Normal Metreküp
OSHA	: Occupational Safety and Health Administration (İş Sağlığı ve Güvenliği Ajansı)
POB	: Partiküler Organik Bileşikler
ppmv	: Gazın Atmosferde Kapladığı Alanın Hacimsel Gösterimi
TD/GC-MS	: Thermal Desorption/Gas Chromatography-Mass Spectrometry (Termal Desorpsiyon/Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometrisi)
UOB	: Uçucu Organik Bileşik
US EPA	: United States Environmental Protection Agency (Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı)
YUOB	: Yarı Uçucu Organik Bileşikler

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Uçucu organik bileşiklerin sınıflandırılması (BS EN ISO 16000-5). ..	15
Çizelge 2.2 : Sorbent malzemeler ve özellikleri (EPA TO-17, 1999).	21
Çizelge 2.3 : Sorbent malzeme çeşidine göre uygulanması gereken termal desorpsiyon işlem koşulları (EPA TO-17, 1999).	24
Çizelge 2.4 : Fizikokimyasal teknolojilerin özellikleri (Delhoménie ve Heitz, 2005).	36
Çizelge 2.5 : Biyofiltre, biyodamlatmalı filtre ve biyoyıkayıcı sistemlerinin kıyaslanması (Shareefdeen ve diğ., 2005).	43
Çizelge 3.1 : Çeşitli koku kirleticilerine ait Henry sabitleri ve biyobozunabilirlik seviyeleri (Shareefdeen ve Singh, 2005).	55
Çizelge 4.1: Maya üretim prosesi olfaktometrik ölçüm sonuçları.	59
Çizelge 4.2: Maya üretim prosesi atıkgaz karakterizasyonu.	60
Çizelge 4.3 : Sentetik atıkgaz üretimi için kullanılan bileşiklere ait fiziksel özellikler.	61
Çizelge 4.4 : Pilot ölçekli biyofiltre sistemi özellikleri.	62
Çizelge 4.5 : Biyofiltre performans kriter parametreleri.	64
Çizelge 5.1 : Sentetik atıkgaz karakterizasyonu.	74
Çizelge 5.2 : Biyofiltre sisteminde ilk on gün gözlenen etkinlik.	75
Çizelge 5.3 : 400 mg/m ³ etanol konsantrasyonu koşulundaki biyofiltre etkinliği.	77
Çizelge 5.4 : 800 mg/m ³ etanol konsantrasyonu koşulundaki biyofiltre etkinliği.	79
Çizelge 5.5 : Kütle transfer testi süresince sistemin giderim verimi ve kapasitesi.	81

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : İnsanlarda koku alma sistemi (Patel, 2014).....	6
Şekil 2.2 : Saccharomyces Cerevisiae maya türünün mikroskopik görünüşü ve ekmek mayası.....	11
Şekil 2.3 : Maya üretim prosesi.	11
Şekil 2.4 : Kanister.	17
Şekil 2.5 : Adsorpsiyon tüplerinin yapısı (EPA TO-17, 1999).....	19
Şekil 2.6 : Sorbent tüp örnekleri.	20
Şekil 2.7 : Termal desorpsiyon işleminin şematik gösterimi (EPA TO-17, 1999)....	23
Şekil 2.8 : GC sisteminin çalışma prensibi.	25
Şekil 2.9 : TO 8 Olfaktometre cihazı ve 4 kişilik panelist grubu ile olfaktometrik koku ölçümü.....	27
Şekil 2.10 : Yoğurturma sistemi ile koku kontrolü.	34
Şekil 2.11 : Termal oksidasyon ile koku kontrolü.	35
Şekil 2.12 : Koku gideriminde kullanılan biyoteknolojiler ve bazı fizikokimyasal yöntemler için uygulama limitleri (Muñoz ve diğ., 2015).	38
Şekil 2.13 : Biyofiltre (A), biyodamlatmalı filtre (B), biyoyıkayıcı (C) ve aktif çamur difüzyon sisteminin (D) şematik gösterimi (Muñoz ve diğ., 2015).	40
Şekil 2.14 : Membran biyoreaktörlerin çalışma prensibi (Mudliar ve diğ., 2010). ...	44
Şekil 4.1 : Pilot ölçekli biyofiltre sistemi.	62
Şekil 4.2 : Pilot ölçekli biyofiltre sisteminin otomatik olarak kontrolünü sağlayan SCADA sistemi.....	63
Şekil 4.3 : Dolgulu kolonda yapılan modifikasyon.	66
Şekil 4.4 : Biyofiltre sisteminin şematik olarak gösterimi ve örnekleme noktaları...	67
Şekil 4.5 : Sorbent tüp (1) ve odaklama tüpü (2).....	68
Şekil 4.6 : Hava örnekleme pompası.	68
Şekil 4.7 : Sızdırmaz gaz şırıngası (gastight syringe).	69
Şekil 4.8 : TD/GC-MS sistemi.	70
Şekil 4.9 : Etanol, asetaldehit ve aseton için oluşturulmuş kalibrasyon eğrileri.	71
Şekil 5.1 : Sentetik atıkgaz içerisindeki bileşiklerin konsantrasyon değişimleri.....	74
Şekil 5.2 : Biyofiltre sisteminde ilk on gün gözlenen etkinlik.	76
Şekil 5.3 : 400 mg/m ³ etanol konsantrasyonu koşulundaki biyofiltre etkinliği.....	78
Şekil 5.4 : 800 mg/m ³ etanol konsantrasyonu koşulundaki biyofiltre etkinliği.....	78
Şekil 5.5 : Sürekli çalışan sistemde konsantrasyon değişiminin biyofiltre etkinliğine etkisi.	80
Şekil 5.6 : Kütle transfer testi esnasında sistem giriş ve çıkışındaki konsantrasyon değişimi ve giderim kapasitesi.	81

GIDA FERMANTASYON SEKTÖRÜNDEN KAYNAKLANAN KOKU EMİSYONLARININ BİYOFİLTRE SİSTEMİ KULLANILARAK GİDERİLMESİ

ÖZET

Koku, gelişen endüstriyel faaliyetler ile birlikte hava kirliliğinin artması ve özellikle sanayi bölgesi yakınlarında yaşayan insanlarda hava kalitesi bilincinin oluşmaya başlaması itibarıyla çevresel sorunlarda kirletici bir parametre olarak kabul edilmektedir. Koku kirliliği oluşturan başlıca bileşiklerden sayılan uçucu organik bileşikler (UOB) atmosferik ozon oluşumuna sebebiyet vermeleri, oksidasyon ürünleri ile sera gazlarının olumsuz etkilerine katkı sağlamaları gibi çevresel problemler oluşturmalarının yanında insan sağlığı için de tehlikeli olan kimyasallardır.

Bulundukları bölgelerde oldukça şikayet edilen tesisler olan gıda fermentasyon tesislerini temsilen örnek bir maya üretim tesisinin emisyonu incelenmiştir. Hacimsel olarak toplam atıkgaz emisyonu 65.000 m³/sa olan tesiste analitik ölçüm yöntemiyle emisyon karakterizasyonu yapılarak proses salınımının pik noktasında temsil edici kirletici bileşen olan etanol konsantrasyonunun 800 mg/m³ olduğu görülmüştür.

Gaz numunelerinin alınmasında 20:35 Tenax-TA™, 60:80 Carboxen™ 1000, and 60:80 Carbosieve™ SIII malzemelerini içeren sorbent tüpler kullanılmış, analiz için TD/GC-MS yöntemi kullanılmıştır. Ayrıca tesiste akredite bir laboratuvar tarafından olfaktometrik ölçüm gerçekleştirilmiş ve koku konsantrasyonu yaklaşık olarak 40.000 KB/m³ olarak tespit edilmiştir.

Koku kirleticilerinin giderimi konusunda geçmişten bu yana farklı teknolojilere sahip yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemler, fizikokimyasal ve biyolojik prosesler olmak üzere temelde iki gruba ayrılmaktadır. Fizikokimyasal yöntemler; adsorpsiyon, absorpsiyon, yoğuşma, kimyasal yıkayıcılar, termal oksidasyon, katalitik oksidasyon ve ozonlama sistemleri olmak üzere farklı teknolojilere sahip prosesleri içermektedir. Biyolojik yöntemler ise kirleticilerin mikrobiyal faaliyetlerle giderilmesi temeline dayanan biyofiltreler, biyoyıkayıcılar, biyodamlatmalı filtreler, aktif çamur difüzyon sistemleri ve membran biyoreaktör alt gruplarına ayrılmaktadır. Etkin bir kirlilik giderimi sağlayabilmek amacıyla kirletici emisyon karakteristiğine dikkat edilmesi gerekmektedir. Atıkgaz debisi, kirletici konsantrasyonu, kirleticilerin sudaki çözünürlükleri ve biyobozunabilirlikleri gibi özelliklere dikkat edilerek uygun kontrol yöntemi seçilmelidir.

Bu prosesin arıtma ihtiyacına cevap verecek pilot ölçekli bir biyofiltre sistemi tasarlanmış ve işleme alınmıştır. Biyofiltre sistemleri ile atıkgaz arıtımı, atıkgaz içerisindeki koku bileşiklerinin filtre görevi gören bir dolgu malzemesi içerisinde mikrobiyal yolla bozunmalarına dayanmaktadır. Biyofiltre performansını incelemek amacıyla; boş yatak bekletme süresi, yüzey yükleme hızı, kütle transfer hızı, giderim verimi ve giderim kapasitesi parametreleri izlenmiştir.

Dolgulu kolonda 100 s bekletme süresi öngörüsüyle işleme alınan sistem sürekli olarak çalıştırılmıştır. Başlangıçtan itibaren 200-400-800 mg/m³ atıkgaz konsantrasyon koşulları için sistemin giderim verimi (sırasıyla %96,81 - %95,19 - %90,50) ve giderim kapasitesi (sırasıyla 10,70 - 13,91 - 22,46 g/m³.sa) belirlenmiştir. Sistemin giderim kapasitesinin sınırlarını tespit edebilmek amacıyla kütle transfer testi yapılmıştır. Atıkgaz konsantrasyonu 800 mg/m³'ten 1600 mg/m³'e çıkarıldığında sistemin giderim kapasitesinin de iki katına çıktığı gözlenmiştir.

TREATMENT OF ODOR EMISSIONS FROM FOOD FERMENTATION PROCESS BY USING BIOFILTER SYSTEM

SUMMARY

Odor is regarded as an environmental pollution parameter by increasing air pollution with developing industrial activities and acquiring the awareness of public especially living around the industrial areas about air quality.

The levels of odor pollution arising from industrial plants vary by raw materials used in process and process types such as petroleum refineries, petroleum chemicals industry, coke production, foundry, paper manufacturing, plastics industry, surface coating and painting treatments, dry cleaning, fertilizer production, vegetable oil production, pharmaceutical industry, detergent production, tobacco and cigarette production, sugar production, waste incineration, waste disposal (landfill, composting etc.), transportation superstructure activities (asphalt coating etc.), tire production, wastewater and sludge treatment, farming, meat and bone processing, fishing and fish processing and food processes (coffee roasting, canned food industry, rendering processes, processes based on fermentation, baking products etc.).

Besides, the units of facility that are odor emission source may be different from each other according to activity field of facilities. Chimneys, storage spaces, wastewater lines, wastewater collection and treatment units and production units where especially anaerobic reactions occur at the facilities are the main units for industrial odor pollution.

Odor measurement is actualised by defining of odor sense with specific dimensions which are classified as objective and subjective. To determinate odor limits and control to odor pollution, the required objective parameter is odor concentration.

Bread, cheese, yogurt, sour cream, vinegar, juice, beer, wine etc. products are produced through biochemical reactions called fermentation by bacteria and fungal species and these products are referred to as fermented foods. Fermentation steps in the fermented food production process cause to odor problems by emitting many volatile organic compounds and the other gases to environmental air. Especially in beer, wine, bread and yeast production processes, anaerobic activity of *Saccharomyces cerevisiae* named ferment species on polysaccharide molecules resultant intense alcohol emission may cause odor nuisance. In addition to ethanol and acetaldehyde, other alcohols such as 2,3-bütadiol, butanol, and isopropyl alcohol, organic acids and acetate compounds also are subject to odor emissions, but these compounds are observed at very low concentrations when compared with ethanol and acetaldehyde compounds.

Emissions of a yeast manufacturing plant were analyzed to represent food fermentation process because of getting complaints about the facility from nearby settlement. When the waste gas emission (total waste gas emissions by volume per an hour is 65.000 m³/h) was characterized by analytical measurement method, ethanol

concentration being representative pollutant for process was found roughly 800 mg/m³ at time of the peak of process emissions. The fermentation process wastegas emission contains by 70-75% ethanol, 25-30% and ≤5% acetone and other volatile organic materials, such as propanol.

The main odor substances emitted into the atmosphere are organic and inorganic sulfur compounds (hydrogen sulfide (H₂S), methyl mercaptan (CH₃SH), dimethyl sulphide (CH₃)₂S and dimethyl disulfide (CH₃)₂S₂), organic and inorganic nitrogen compounds (ammonia (NH₃) and amine groups of compounds) and the volatiles organic compounds (aromatic, aliphatic and chlorinated hydrocarbons, saturated acids, alcohols, aldehydes, terpenes and ketones).

Volatile organic compounds (VOCs) are the main compounds that bring about the odor pollution and VOCs creates several environmental problems like causing the formation of atmospheric ozone, contributing to the adverse effects of greenhouse gases by their oxidation products. In addition, these chemicals are accepted as hazardous air pollutants (HAPs) for human health.

In Turkey, specific compounds released from specific facilities which causes air pollution are limited with "Regulation on Control of Industrial Air Pollution" enacted by 03.07.2009 dated and 27277 numbered Official Gazette, but this regulation doesn't involve any commands about the odor nuisance that air releasing compounds create. Because the relevant regulation can not answer to odor complaints, new regulations were needed for measurement and controlling of odor pollution. Therefore, "Regulation on Control of Emissions that Contribute to Odor (KOEKHY)" dated July 19, 2013 is enacted. This regulation contains procedures and sanctions related to determination and solution of odor problems from the activities leading to odor complaints.

After the determination of the odor pollution, the topic of odor pollution controlling comes to the fore. Different methods with different technologies have been developed from past to present to remove odor pollutants. These methods are basically divided into two groups, physicochemical and biological processes. Physico-chemical methods include adsorption, absorption, condensation, chemical scrubbing, thermal oxidation, catalytic oxidation and ozonation systems with different technologies. Biological methods are based on removal of contaminants by microbial activities and these methods are divided into biofilters, bioscrubbers, biotrickling filters, activated sludge diffusion systems and membrane bioreactor sub-groups. In order to provide an effective removal must be considered pollutant emission characteristics. The suitable controlling method should be selected according to several features such as wastegas flow rate, pollutant concentration, water solubility and biodegradability of contaminants.

Biological odor controlling methods are more environmentally friendly and sustainable methods when compared with physicochemical methods used from past to present. These biological methods has been widely used in the industry and has been a topic for relevant researches. Besides, industrial-scale applications of biological treatment processes are increasing due to stable and durable performances of them under ambient temperature and pressure conditions and they can be established with relevant costs.

Wastegas treatment with biofilter system is based on the microbial degradation of the odor compounds in a packing material serves to filter. In order to perform an effective treatment in the biofilter system, optimal conditions should be provided.

Therefore, loading rate, empty bed residence time, packing material, type of microorganisms, oxygen and nutrient contents, moisture, temperature, pH and pressure drop parameters are very important for designing of biofilter system. In order to examine the performance of pilot scale biofilter; empty bed residence time, surface loading rate, mass transfer rate, removal efficiency and removal capacity parameters were monitored.

Based on EPA Compendium Method TO-17 “Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Active Sampling Onto Sorbent Tubes”, 20:35 Tenax-TA™, 60:80 Carboxen™ 1000, and 60:80 Carbosieve™ SIII containing multisorbent tubes and TD/GC-MS method were used for gas sampling and analysing. Also, dynamic olfactometry analysis were conducted in facility by an accredited laboratory based on TS-EN 13725:2004 “Air quality.

Determination of odour concentration by dynamic olfactometry” standard and odor concentration was detected approximately 40,000 OU/m³. A pilot scale biofilter system was designed and set into operation to fulfill the treatment need of food fermentation process. The biofilter system was operated continuously with 100 s. residence time in packed column.

The treatment efficiencies for 200-400-800 mg/m³ waste gas inlet concentration conditions were respectively %96.81 - %95.19 - %90.50. The elimination capacities for the same conditions were respectively 10.70 - 13.91 - 22.46 g/m³·h. To determine the limits of biofilter system’s elimination capacity, the mass transfer test was conducted by increasing waste gas inlet concentration from 800 mg/m³ to 1600 mg/m³ and doubling the elimination capacity was observed.

1. GİRİŞ

Koku; koku alma duyusuyla hissedilen, havada genellikle çok küçük konsantrasyonlarda bulunan kimyasal maddeler olarak tanımlanmaktadır. Koku parametresi; gerek koku hissinin insanlarda oluşturduğu rahatsızlık, gerekse kokulu bileşiklerin yol açtığı çevresel problemler nedeniyle günümüzde önemli hava kirletici parametreleri arasında yer almaktadır. Özellikle endüstriyel tesislerin faaliyetleri sonucunda atmosfere salınan ve kokulu bileşikleri içeren uçucu organik madde emisyonları tesislerin yakınlarındaki çevre havasında birçok rahatsızlığa neden olmakta ve bu rahatsızlıklar kokuya sebep olan emisyonların kontrolünün sağlanması gerekliliğini zorunlu hale getirmektedir.

Koku kirliliğine sebep olan emisyonlar insanlar üzerinde oluşturduğu rahatsız edici özelliklerinin yanı sıra sağlık üzerinde de zararlı etkileri olan bileşikleri içermektedir ve bu bileşiklerin önemli bir kısmı atmosferde ozon sentezini tetiklemekte, oksidasyon ürünleri ile sera gazlarının olumsuz etkilerine katkıda bulunmaktadır. Tüm bu yaygın problemler kokuya sebep olan emisyonların kontrol edilmesi ve gerekli görülen noktalarda arıtımının sağlanması gerekliliğini ortaya koymaktadır. Özellikle ülkemizde koku emisyonlarının yoğun olarak yaşandığı endüstriyel prosesler sonucu atmosfere salınan kokulu bileşiklerin arıtımı konusunda eksikliklerin olduğu belirlenmiştir. Endüstrilerde oluşan kokulu bileşiklerin insanlar üzerindeki etkilerini açıklayabilmek amacıyla yapılan çalışmalarda, koku rahatsızlığı ile bu endüstrilerdeki koku emisyonlarını oluşturan uçucu organik bileşiklerin konsantrasyonları arasındaki ilişki ortaya konulmaya çalışılmaktadır. Yapılan çalışmalardaki bu karakterizasyon, problemin tanımlanması adına tek başına yeterli olamamaktadır. Koku eşik seviyesi düşük olan bir kısım bileşikler, havadaki konsantrasyonları emisyon limitlerinin altında olmalarına rağmen insanlarda koku rahatsızlığı oluşturabilmektedirler. Dolayısıyla kokulu bileşiklerin kontrolünde yetkili kişi ve kuruluşlar emisyon karakterizasyonunun yanında çevre havasında bulunan kokulu bileşiklerin kantitatif analizine de ihtiyaç duymaktadırlar (Capelli ve diğ., 2013).

Ülkemizde koku emisyonlarının kontrolüne yönelik olarak 19.07.2013 tarihli ve 28712 sayılı Resmi Gazete’de yayımlanan “Koku Oluşturan Emisyonların Kontrolü Hakkında Yönetmelik (KOEKHY)” ile koku emisyonlarına neden olan endüstriyel tesislerin çevrelerinde koku rahatsızlığı oluşturup oluşturmadığının olfaktometrik ve analitik yöntemlerle belirlenmesi ve yasal limitlerin aşılması halinde uygun kontrol sistemleri ile arıtılması mecburiyeti getirilmiştir.

Koku kirliliğinin kontrolü için geçmişten bu yana uygulanan fizikokimyasal yöntemlerin yanında geliştirilen biyolojik yöntemler yirminci yüzyılın son yarısından itibaren önem kazanmaya başlamıştır. Sürdürülebilir ve çevre dostu sistemler olarak öne çıkan biyolojik koku kontrol yöntemleri havada bulunan kirletici bileşikler mikrobiyal faaliyetlerle gidermeye yönelik proseslerdir. Biyofiltre, biyoyıkayıcı, biyodamlatmalı filtre vb. biyolojik koku kontrol sistemlerinin tasarımı ve işletilmesi, giderimi yapılacak kirleticilerin karakteristik özelliklerine son derece bağlıdır.

1.1 Çalışmanın Anlam ve Önemi

Artan nüfus ve plansız kentleşme ile birlikte yerleşim bölgelerinin sanayi bölgeleri, atık toplama alanları ve atıksu arıtma tesislerine yaklaşımları sebebiyle bu tesislere ait koku emisyonları daha belirgin hale gelmiştir. Endüstriyel faaliyetlerin çeşitliliği ve özellikle katı atık depolama alanlarında depolanan karışık atıklar dolayısıyla bu tesislerin sebep olduğu koku kirliliği bir çok bileşeni içermektedir. Koku oluşturan bileşiklerin çevre havasına aynı anda salınmaları, bileşiklerin tekil olarak oluşturdıkları rahatsızlığın yanında diğer bileşiklerle bütünsel bir etki oluşturmalarına sebep olmaktadır. Kokulu bileşikler olarak nitelendirilen, birbirlerinden farklı yapılarıdaki bileşikler; organik ve inorganik kükürt bileşikler, organik ve inorganik azotlu bileşikler ve uçucu organik bileşikler olmak üzere üç sınıfa ayrılmaktadır. Bileşikler, kimyasal yapı farklılıklarının yanında çözünürlük, yoğunluk, uçuculuk gibi fiziksel özellikler bakımından da birbirlerinden farklılık göstermektedirler. Koku probleminin etkin olarak kontrol edilebilmesinde probleme sebep olan bileşiklerin incelenmesi ve endüstriyel emisyonlar için spesifik yöntemlerin belirlenmesi son derece önemlidir.

Koku problemi doğuran endüstriyel faaliyetler arasında öncelikli bir yeri olan gıda fermentasyon tesislerinde, fermentasyon prosesi sonucunda alkol ağırlıklı bir koku emisyonu oluşmaktadır. Çalışma kapsamında gıda fermentasyon sektörünü temsil

etmek üzere bir maya üretim prosesi incelenmiş ve bu proses sonucunda oluşan koku kirliliğinin giderimi için emisyon karakterine uygun olarak biyofiltre sistemi tasarlanması düşünülmüştür. Gerçek arıtma ihtiyaçlarına yakın cevaplar almak üzere pilot ölçekli bir biyofiltre sistemi tasarlanmıştır.

Koku problemi doğuran emisyonların arıtılmasında, özellikle düşük kirletici konsantrasyonuna sahip yüksek debili emisyonların arıtılmasında, biyolojik yöntemlerin oldukça etkin yöntemler oldukları bilinmektedir. Biyolojik arıtma prosesleri fizikokimyasal arıtma prosesleri ile kıyaslandıklarında uygun maliyetle kurulup işletilebilmeleri, ortam sıcaklığı ve basıncı altında gösterdikleri kararlı performansları gerekçeleriyle son yıllarda oldukça dikkat çeken arıtma yöntemleridir. Çevre dostu ve sürdürülebilir prosesler olmaları biyolojik sistemlerin önemini artırmakta, koku emisyonlarının giderimi hakkında yürütülen akademik çalışmalarda ve endüstriyel alanda öncelik kazandırmaktadır.

1.2 Çalışmanın Kapsamı

Çalışma kapsamında gıda fermantasyon sektöründen kaynaklanan koku problemine gerçek boyutlara yakın cevaplar sunabilecek pilot ölçekli bir biyofiltre sistemi tasarlanmıştır. Öncelikle, incelenen tesisin emisyon karakterizasyonuna göre etkin bir arıtma gerçekleştirmek üzere biyofiltre sistemine ait tasarım kriterleri belirlenmiştir. Belirlenen kriterlere göre sistem boyutlandırılmış ve hizmet alımı ile kurulumu gerçekleştirilmiştir. Biyofiltre sistemi ile atıkgaz içerisindeki etil alkol ağırlıklı koku kirleticilerinin giderimi ve biyofiltre kolonu içerisinde yer alan mikrobiyal ortamın etkinliği incelenmiştir.

Koku giderim verimini incelemek üzere, biyofiltre kolonunda bulunan gaz girişi ve gaz çıkışı noktaları ile kolon boyunca yerleştirilmiş olan ara numune alma noktalarından sorbent tüpler vasıtasıyla gaz numuneleri alınarak TD/GC-MS sistemi ile ölçüm yapılmıştır.

2. KOKU KİRLİLİĞİNİN TANIMLANMASI

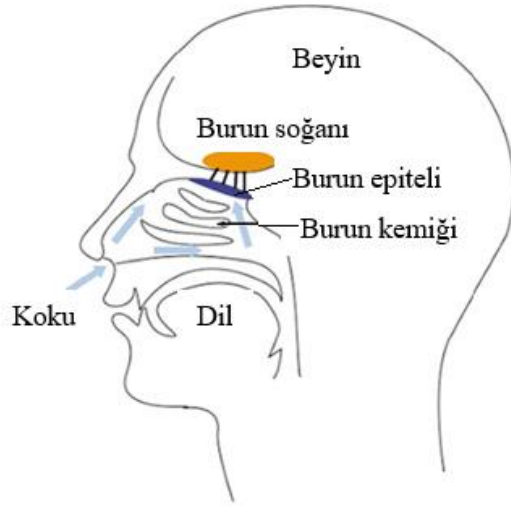
2.1 Kokunun Tanımı

Koku, kokulu bileşiklerden çevre havasına yayılan moleküllerin koku alma duyusuyla hissedildiği bir etkidir. Uçuculuğu yüksek bileşikler, çevre havasında kendilerine özgü koku eşik seviyelerinin üzerinde bir konsantrasyonla bulunduklarında koku duyusuyla hissedilmektedir. Koku alma duyusu son derece hassas ve karmaşık bir işleyişe sahiptir.

2.1.1 Koku hissinin oluşması

Koku hissinin oluşumu, insan burnu içerisindeki epitel dokuda yer alan ve sayıları 10^7 - 10^8 arasında değişen olfaktori hücrelerinin uyarılması ile başlamaktadır (Gostelow ve diğ., 2001). Burundan çekilen hava, öncelikle burun kılları ve mukoza salgısı yardımıyla tozdan ve mikroptan arındırılmakta ve nemlendirilmektedir. Bu aşamadan sonra çekilen hava, hızıyla orantılı olarak bir türbülans kazanmakta ve daha sonra bölgesel koku (olfaktori) alanına ulaşmaktadır. ‘Sarı bölge’ olarak da bilinen bölgesel koku alanı, burun boşluğunun üst kısmında bulunan 5 cm²’lik bir yüzey alanını oluşturmaktadır. Bu bölgede, epitel yapı yüzeyinde bulunan ve olfaktori hücrelerine sahip olan mikro ölçekli tüyler yer almaktadır. Mikro ölçekli tüylerde bulunan mikrovililer ile kokulu bileşiklerin birbirlerine temas etmesi sonucu olfaktori hücrelerinin uyarılması gerçekleşir. Burundan çekilen hava, olfaktori hücrelerinin burnun iç kısımlarında olması nedeniyle doğrudan olfaktori alanı ile temas etmemektedir.

Kokulu madde molekülleri kendilerine uygun koku reseptörlerine yerleşmekte ve bu reseptörleri uyarmaktadır. Gerçekleşen her uyarı sinyali olfaktometrik sinir sistemine iletilmekte ve bir sinir lifi halinde beyne ulaşmaktadır. Bir eylemin gerçekleşebileceğini belirten bu sinyaller eşik seviyeye ulaştığı zaman beynin koku alma kısmı uyarılmış olur ve koku alma olayı gerçekleşir (Akmırza, 2012). İnsanlarda bulunan koku alma sistemi Şekil 2.1’de verilmiştir.



Şekil 2.1 : İnsanlarda koku alma sistemi (Patel, 2014).

Kokunun algılanması sürecinde koku konsantrasyonunun artması daha çok olfaktori hücresinin uyarılmasına ve algılama sürecinin kısalmasına sebebiyet vermektedir. Kokulu bileşiklerin mukoz yapıyı aşarak koku hücrelerine ulaşabilmesi esnasında suda çözünür yapıda olması kokunun koku hücreleri tarafından daha iyi biçimde algılanmasına olanak sağlamaktadır. Ayrıca, kokulu madde moleküllerinin olfaktori hücrelerinin lipit içeren zarlarından geçebilmeleri için de belli ölçüde yağda çözünebilir yapıda olmaları gerekmektedir.

Beyne gelen tüm olfaktori sinyalleri olfaktometri haznesine iletildikten sonra burada beyin iki farklı kısmına (limbik ve korteks) ayrılmaktadır. Bunlardan ilki olan limbik sistem kokunun algılanmasını ve karakterize edilmesini sağlamaktadır. Bu merkezden gelen uyarılarla çalışan korteks merkezinde ise çağrışımlar ve geçmiş deneyimler ile bilgiler işlenerek koku hissedilmektedir.

2.1.2 Koku ölçüm parametreleri

Koku ölçümü, koku hissinin objektif ve subjektif olarak sınıflandırılan belirli boyutlarla tanımlanması ile mümkün olmaktadır. Koku limitlerinin belirlenmesi ve koku kontrolünün sağlanabilmesi için ihtiyaç duyulan objektif koku ölçüm parametresi koku konsantrasyonudur. Ancak kokunun algılanması ya da kokunun karakterize edilmesi ile ilgili kişisel tanımlamalar da yapılabilmektedir. Kokunun subjektif olarak tanımlanmasında kullanılan parametreler ise; koku yoğunluğu, koku hedonik tonu ve koku karakteridir (Gostelow ve diğ., 2001).

Koku konsantrasyonu, tayini yapılmak istenen hava numunesinin temiz hava ile koku eşik seviyesine kadar seyreltilmesi ile elde edilmektedir. Koku eşik seviyesi, bir kokunun farkedilebilmesi için gerekli olan en düşük konsantrasyon olarak tarif edilebilir. Eşik seviyeye indirilmiş andaki gaz miktarının, kokulu gazı seyreltmek için kullanılan hava miktarına oranı kokunun konsantrasyonunun sayısal ifadesini göstermektedir. Ülkemizde 2012 yılı itibariyle yürürlüğe giren “Kokuya Sebep Olan Emisyonların Kontrolü Yönetmeliği”ne göre ise koku konsantrasyonu; birim m³ hacimdeki koku birimi (KB) cinsinden ifade edilmekte ve genel olarak KB/m³ olarak gösterilmektedir.

Koku birimi; bir kokulu madde standart koşullardaki 1 m³ nötr hava içine buharlaştırılarak karıştırıldığında panelistin algılama eşiğindeki fizyolojik tepkisinin, aynı koşullarda bir birimlik Avrupa referans koku kütlesi yine 1 m³ nötr hava içine buharlaştırılarak karıştırıldığında panelistin verdiği tepkiye eşit olması halindeki koku miktarıdır. Avrupa referans koku kütlesi, bir Avrupa koku birimi için referans olarak alınan sertifikalandırılmış maddenin tanımlanmış bir kütlesinin (Bir Avrupa referans koku kütlesi için referans olarak alınan madde 123 mikrogram n-bütanol (CAS-Nr.71-36-3)) konsantrasyonudur. Bu madde standart koşullardaki 1 m³ nötr hava içine buharlaştırıldığında meydana gelen konsantrasyon 0,040 mikromol/mol olur (KOEKHY, 2013).

Koku yoğunluğu, kokunun hafif ya da kuvvetli gibi subjektif ifadelerle tanımlanmasıdır ve genellikle iki farklı koku kıyaslanırken kullanılmaktadır. Spesifik bir kokunun tanımlanmasında ise referans bir koku yoğunluğu kullanılarak tespit yapılmaktadır. Konsantrasyon, referans ve test kokusu aynı yoğunluk duygusunu verene kadar ayarlanır. Koku konsantrasyonu ve yoğunluğu birbirleriyle ilişkili parametrelerdir. Hissedilen yoğunluk, koku konsantrasyonunun artışıyla artmaktadır. Ancak, bu ilişki lineer değildir. Yoğunluk ile konsantrasyon ilişkisi Weber-Fechner ve Steven kanunları ile açıklanmaktadır (Wang ve diğ., 2012).

Weber-Fechner Kanunu: $I = a \log C + b$

Steven's Kanunu: $I = k C^n$

Burada I yoğunluk, C koku veren maddenin konsantrasyonu a, b, k ve n ise sabitlerdir. Subjektif kategori skalası için Weber-Fechner kanunu, referans skala kullanıldığında ise Steven's kanunu daha uygun sonuçlar vermektedir.

Koku hedonik tonu, kokunun bireyde yaratmış olduğu etki ile ilgili bir parametredir. Birey, algıladığı kokunun kendisinde yarattığı memnuniyet hissine bağlı olarak kokudan rahatsızlık duyabilmektedir. Kokular hedonik tona göre hoş ve nahoş kokular olarak sınıflandırılmaktadır. Parfüm gibi bireye hoş gelen kokular, yoğun konsantrasyonlarda dahi kokunun rahatsız edici düzeyde olmamasını sağlarken, nahoş kokular düşük konsantrasyonlarda bile bireylerde rahatsız edici etki yaratır. Koku hedonik tonu; kokuya maruz kalma zamanı, konumu, bireyin geçmiş yaşanmışlıkları, kokunun yoğunluğu gibi birçok etkene göre şekillenmektedir. Koku hedonik tonunu belirlemek üzere çeşitli ölçekler kullanılmaktadır. Bu ölçeklerde genellikle hoşa gitmeyen kokular için negatif değerler, hoşa giden kokular için de pozitif değerler içeren ölçekler kullanılır (Akmırza, 2012).

Koku karakteri, hissedilen kokunun neye benzediğiyle ilgili olarak tanımlanmasıdır. Karakteri belirlenmeye çalışılan kokular; tatlı, mayhoş, odunsu, çürük yumurta, balık vb. kokulara benzerlikleri ile ifade edilirler. Kokunun karakteri koku yoğunluğuına bağlı olarak değişebilmekte, dolayısıyla koku karakter analizi güçleşmektedir (Patel, 2014).

2.2 Atmosferde Koku Kirliliği Oluşumuna Sebep Olan Etkenler

Endüstrinin gelişmesi ve endüstriyel faaliyetlerin yaygınlaşmasına bağlı olarak endüstriyel emisyonların sebep olduğu çevre kirliliği günümüzde ciddi boyutlara ulaşmış olup insan ve çevre sağlığını tehdit etmektedir. Yakın zamana kadar su, toprak ve hava kirliliği şeklinde genel bir sınıflandırmayla ele alınan endüstriyel kirlilikler, günümüzde oluşturdukları rahatsızlıklar dikkate alınarak daha özel kriterler üzerinden tanımlanmaktadır. Bu kirliliklerden biri olan koku kirliliği, çeşitli endüstriyel tesislerden salınan kokulu maddelerin insanlar üzerinde rahatsızlık oluşturacak miktarlarda çevre havasında bulunması olarak açıklanabilir. Nüfus artışı ve plansız ketleşme neticesinde büyüyen atık yönetim sorunlarıyla birlikte, yerleşim bölgelerinin endüstri sahaları, atıksu arıtma tesisleri ve atık depolama sahalarına yakınlaşmaları koku rahatsızlığını daha belirgin hale getirmektedir.

Endüstriyel tesislerin sebep olduğu koku kirliliğinin boyutları tesislerde kullanılan maddeler ve uygulanan proseslere göre değişkenlik gösterebilmektedir. Bunun yanında tesisin faaliyet türüne göre tesis içerisinde kokulu madde emisyonlarının gerçekteştiği birimler de birbirinden farklı olabilir. Tesislerdeki bacalar, depolama

sahaları, atıksu deşarj hatları, atıksu toplama ve arıtma birimleri ile özellikle anaerobik reaksiyonların gerçekleştiği tesislerdeki üretim birimleri endüstriyel koku kirliliğine yol açan birimlerin başında gelmektedir. Koku emisyonuna sahip endüstriyel tesislerin tam bir listesini oluşturmak kolay değildir. Ancak koku emisyonuna sahip olduğu iyi bilinen bazı tesisler, prosesler ve aktiviteler hakkında aşağıdaki listede bazı örnekler verilmiştir.

- Petrol rafinerileri
- Petrokimya endüstrisi
- Kok kömürü üretimi
- Dökümcülük
- Kağıt ve kağıt hamuru üretimi
- Plastik işleme
- Yüzey kaplama ve boyama işlemleri
- Kuru temizleme
- Gübre üretimi
- Bitkisel yağ üretimi
- İlaç üretimi
- Deterjan üretimi
- Tütün ve sigara üretimi
- Şeker üretimi
- Atıkların yakılması
- Atıkların bertarafı (landfil, kompost, rdf)
- Ulaşım üstyapı faaliyetleri (asfalt kaplama)
- Lastik üretimi (vulkanizasyon)
- Atıksu ve çamur arıtımı
- Büyükbaş ve küçükbaş hayvan yetiştiriciliği
- Kümes hayvanları yetiştiriciliği
- Et ürünleri ve kemik işleme
- Balık işleme atıkları bertarafı
- Balıkçılık endüstrisi (balık, konserve, balık yağı üretimi)
- Gıda işleme (kahve kavurma, soğan kavırma, konserve üretimi, isli ürünler, kesimhaneler, rendering işlemleri, fermentasyona dayalı ürünler, ekmek, pasta, bisküvi gibi pişirme ürünleri vb)

Bu kaynakların dışında depolama tesisleri (petrol ürünleri, solventler), kurutma ve pişirme tesisleri, basınç kırma ve emniyet vanaları, gaz deşarjları gibi proses ekipmanları da koku emisyonları bakımından dikkate alınmalıdır.

2.2.1 Gıda fermantasyon endüstrisi

Gıda sanayii koku probleminin gözlemlendiği başlıca sektörlerdendir. Proseslerde kullanılan hammaddenin genellikle biyolojik kökenli olması ve biyolojik parçalanmanın gerçekleştiği yerlerde yaşanan işletme problemleri koku emisyonlarının yaşanmasına sebebiyet vermektedir. Süt ürünlerinin üretildiği tesisler, kahve-kakao işlenen tesisler, meyve suyu ve meşrubat tesisleri, yağ üretim tesisleri, şeker fabrikaları, un fabrikaları ve gıda fermantasyon tesisleri koku problemi oluşturan gıda sanayii kollarına örnek olarak verilebilir (Topal ve Arslan Topal, 2013). Çalışma kapsamında, emisyon karakteristiğine göre kontrol sistemi tasarlanan gıda fermantasyon sektörüne ait maya üretim prosesi aşağıda detaylı olarak açıklanmıştır.

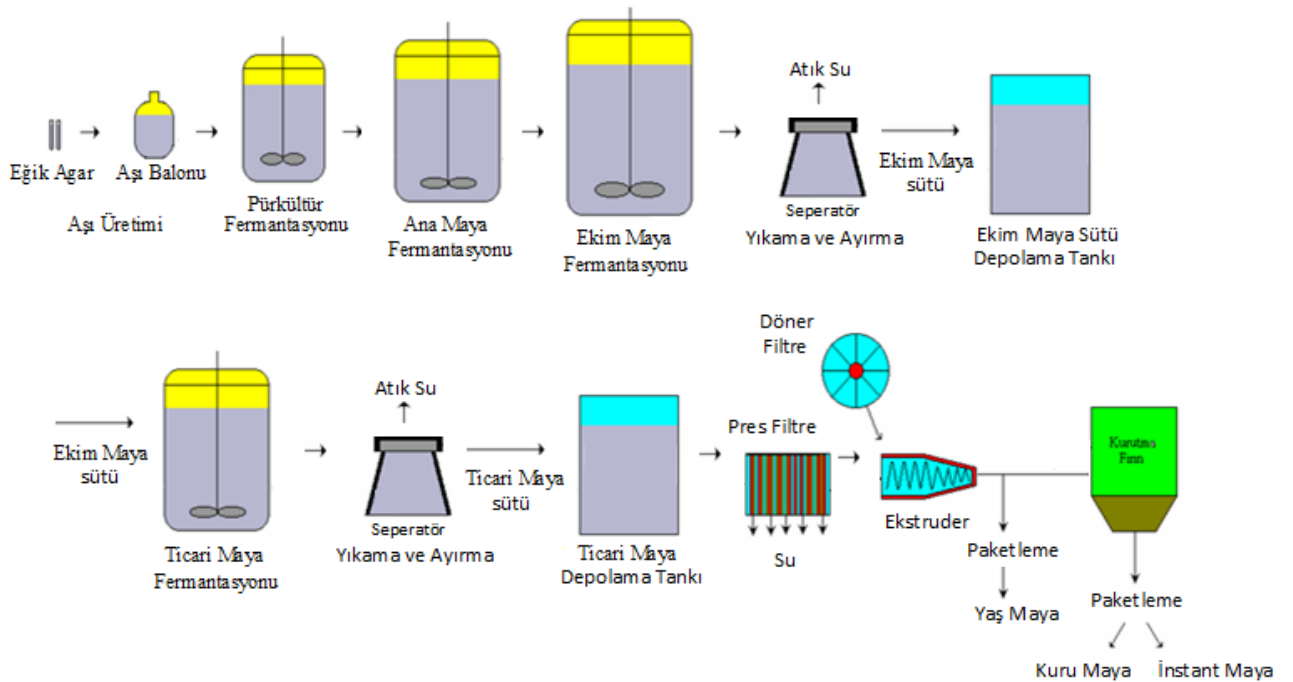
Ekmek, peynir, yoğurt, krema, sirke, meyve suyu, bira, şarap vb. ürünler, çeşitli bakteri ve mantar türlerinin gerçekleştirdiği fermantasyon denen biyokimyasal reaksiyonlar sayesinde üretilmekte ve fermente gıdalar olarak anılmaktadır. Fermente gıdaların üretim proseslerindeki fermantasyon adımlarında koku problemine yol açan birçok uçucu organik madde ve diğer gazların çevre havasına verilmesi söz konusudur. Özellikle bira, şarap ve ekmek üretim proseslerinde ve maya üretim proseslerinde kullanılan, spesifik özelliklere sahip, *Saccharomyces cerevisiae* isimli maya türünün nişasta molekülleri üzerindeki anaerobik etkinliği sonucunda gözlenen yoğun alkol emisyonu koku rahatsızlığına sebep olabilmektedir.

Maya üretim prosesi için gerekli hammaddeler, saf maya kültürü ve şeker üretim prosesinden yan ürün olarak elde edilen melastır. Melasın ortalama olarak ağırlıkça % 50'sini proseste fermente edilebilen sakkaroz, fruktoz ve glukoz şekerleri oluşturmaktadır. **Şekil 2.2'**de mikroskobik görünüşü verilen *Saccharomyces cerevisiae* maya türü ise zengin B vitamini ve protein içeriği dolayısıyla oldukça verimli bir fermantasyon mikroorganizmasıdır. Maya üretimi için hammaddelere ilave olarak; azot, fosfat, potasyum, magnezyum, kalsiyum ve eser miktarlarda demir, çinko, bakır, mangan ve molibden iyonları gibi farklı besin maddelerine ve minerallere ihtiyaç duyulmaktadır.



Şekil 2.2 : *Saccharomyces Cerevisiae* maya türünün mikroskobik görünüşü ve ekmek mayası.

Melas içeriğindeki şekerin gerekli besin maddeleri, mineraller ve oksijen varlığında parçalanmasıyla açığa çıkan enerji sayesinde maya hücrelerinin çoğalmasını sağlayan fermantasyon prosesi, maya üretiminin en önemli adımıdır. Fermantasyon verimini arttırmak üzere seri adımlı bir fermantasyon prosesi tasarlanmıştır. Proses öncesinde laboratuvar ortamında hammaddelerin ve gerekli diğer besin maddelerinin aşı balonlarına aşılması ile aşı üretimi gerçekleştirilir. Aşı üretimi sonrasında devam edilen fermantasyon prosesinin ilk adımı pürkültür fermantasyonudur. Bu aşamada; fermantasyonun sadece maya hücreleri tarafından gerçekleştirilmesini sağlamak amacıyla maya hücreleri kesikli bir ısıtma işlemiyle sterilize edilir ve maya dışındaki mikroorganizmalar ortamdan uzaklaştırılır. Maya üretim prosesinin şematik gösterimi **Şekil 2.3**'te verilmiştir.



Şekil 2.3 : Maya üretim prosesi.

Fermantasyon prosesinin ikinci adımı olan ana maya fermentasyonu tesis özelliklerine göre aşamalı olarak gerçekleştirilebilmektedir. Ana maya fermentasyonu ortalama 30°C sıcaklıkta ve kesikli olarak işletilmektedir. Çoğalmanın sağlanması için gerekli melas ve diğer besin maddeleri besleme hatlarıyla fermentöre beslenmektedir. Fermantasyonun üçüncü adımı olan ekim maya fermentasyonu da, ana maya fermentasyonu gibi ortalama 30°C sıcaklıkta ve kesikli olarak işletilmektedir. Her iki adım için çok önemli olan bir diğer işletme koşulu havalandırmadır. Anaerobik fermentasyon oluşumunu engellemek üzere fermentörler içerisindeki oksijen oranına dikkat edilmelidir. Ekim maya fermentasyonu sonunda yüksek miktarda su içeren maya sütü oluşmaktadır. Maya sütü içerisindeki fazla su gravimetrik yöntemle ayrılarak atıksu arıtma tesisine gönderilir. Fazla su içeriği giderilmiş maya ise fermentasyonun en yüksek verimle maya üretimi gerçekleştirilen nihai adımı olan ticari maya fermentasyonu işlemine tabi tutulur. Bu adımda fermentöre gelen ara ürüne 30-36°C sıcaklık ve 1,5-2 pH aralığında pastörizasyon uygulanmaktadır. Fermantasyon sonrasında oluşan ticari mayanın katı madde içeriğini artırmak amacıyla kurutma işlemi uygulanır ve ürünlerin paketlenmesiyle proses tamamlanır (Akmırza, 2012).

Maya üretimi prosesinin en önemli adımı olan fermentasyon sırasında yan ürün olarak çıkan uçucu organik maddeler bu prosesten kaynaklanan başlıca emisyonlardır. Fermentör içerisinde şeker (melas) fazlası ya da oksijen eksikliği gibi istenmeyen durumlar sonucunda meydana gelen anaerobik fermentasyon ile ortaya çıkan yan ürünler içerisindeki en önemli bileşikler etanol ve asetaldehitlerdir. Anaerobik fermentasyon sırasında 1 mol glikozdan 2 mol etanol ve 2 mol karbondioksit oluşmaktadır, dolayısıyla anaerobik koşullar altında etanol oluşumu sebebiyle maya üretim veriminin azaldığı söylenebilir. Bu gerekçeyle, maya üretiminde etanol oluşumunun önüne geçmek üzere ortamda yeterli oksijen miktarının sağlanması gerekmektedir. Fermantasyon sırasında etanol ve asetaldehit dışında bütanol, izopropil alkol, 2,3-bütadiol gibi alkoller, organik asitler ve asetat bileşiklerinin de emisyonu söz konusudur, ancak bu iki bileşiğe kıyasla çok düşük konsantrasyonlarda gözlenirler (EPA AP-42, 1994).

Maya üretiminde koku problemine yol açan diğer emisyon kaynakları tesisin atıksu arıtma birimi ve kurutuculardır. Anaerobik biyolojik arıtma sistemine sahip olmayan tesislerde atıksu arıtma biriminden oldukça önemli miktarlarda uçucu organik bileşik

(UOB) emisyonu gözlenmektedir. Kuru maya üretiminde, yaş mayanın kurutulması sırasında oluşabilen UOB emisyonlarının miktarı hakkında ise yeterli bilgi mevcut değildir.

2.2.2 Katı atık depolama sahaları

Koku şikayetlerine sebep olan bir diğer kaynak karışık bir şekilde toplanan katı atıkların depolandığı alanlardır. Katı atık depolama sahalarında oluşan atıkgaz içeriğinde baskın olarak gözlenen ve konsantrasyonları %40-60 aralığında değişen bileşikler metan (CH_4) ve karbondioksit bileşikleridir. Atıkgaz içinde bulunan diğer organik bileşiklerin toplam konsantrasyonları ise %1'in altında olmalarına rağmen koku problemine sebep olan başlıca kirleticileri içermektedir (Rodriguez-Navas, 2013). Katı atık depolama sahalarından alınan çevre havası numunelerinde US EPA tarafından tanımlanmış uçucu organik bileşiklerin büyük bir çoğunluğu gözlenmektedir. Bu bileşiklerin konsantrasyonları oldukça düşük olsa da oluşturdıkları çevresel etkiler ve koku problemi oldukça büyük boyutlara varabilmektedir. Örneğin, kloroflorokarbon bileşikleri stratosferde ozon tüketimine sebep olmalarının yanında sera etkisi de oluşturmaktadır. Klorlu hidrokarbonlar, benzen, toluen, etilbenzen ve ksilen (BTEX grubu bileşikler) gibi bileşikler uzun süreli maruziyetler sonucunda özellikle katı atık depolama sahası çalışanları üzerinde ciddi sağlık problemlerine yol açmaktadır. Alkil benzen, limonen, kararlı esterler ve organik sülfür bileşikleri de katı atık depolama sahalarında koku problemi oluşturan bileşiklerin başında gelmektedir (Zou ve diğ., 2003). Uçucu organik bileşiklerin çevre havasındaki konsantrasyonları ile oluşturdıkları koku rahatsızlığı seviyesi arasındaki ilişki incelendiğinde konsantrasyon arttıkça koku rahatsızlığının arttığı gözlenmiştir. Ayrıca oluşan koku rahatsızlığı mevsimsel olarak değişiklik göstermekte, çevre havasında bulunan kokulu bileşik konsantrasyonları yaz aylarında artmaktadır (Dincer ve diğ., 2006).

2.2.3 Atıksu arıtma tesisleri

Evsel ve endüstriyel atıksuların atıksu arıtma tesislerine transfer edildikleri hatlar ve atıksu arıtımının gerçekleştirildiği tesisler koku problemi oluşturan kaynaklardır. Atıksu arıtma tesislerinde gerçekleşen koku kirliliği, genellikle çöktürme havuzları, çamur çürütme tankları ve azot giderim birimlerinde, su içerisinde bulunan organik ve inorganik yapıların anaerobik bozunmaları sırasında oluşmaktadır. Çamurun

bertarafına kadar yürütülen prosesler boyunca oluşan kokulu bileşikler atmosfere salınarak koku problemi doğurmaktadır. Atıksu toplama sistemlerinde gözlenen koku problemleri de aynı biyolojik mekanizmalar ve fiziksel koşullar sebebiyle ortaya çıkmaktadır (Easter ve diğ., 2005).

Atıksu arıtma tesislerinde meydana gelen kokulu bileşikler genellikle indirgenmiş sülfür, azot bileşikleri ile organik asitler, aldehitler ve ketonlardır. Kokulu bileşiklerin büyük çoğunluğunu sülfür bileşikleri oluşturmaktadır. Koku oluşturan en baskın bileşik H_2S (hidrojen sülfür) olmasının yanında koku eşik seviyeleri düşük olduğu için düşük konsantrasyonlarda bile belirgin bir koku rahatsızlığı oluşturan diğer indirgenmiş sülfür bileşikleri metil merkaptan, dimetil sülfür, etil merkaptan, karbon disülfür ve karbonil sülfür olarak sıralanabilir. Koku oluşturan azotlu bileşikler ise proteinlerin bozunmasıyla ortaya çıkan amonyak, amin ve indol bileşikleridir. Uçucu yağ asitleri, aldehitler, alkoller ve ketonlar karbonhidrat fermantasyonu sonucu oluşan yan ürünler olup atıksu arıtma tesislerinde gözlenen kokulu bileşiklere örnek olarak verilebilir (Gostelow ve diğ., 2001).

2.3 Koku Kirliliği Oluşturan Parametrelerin Tespit Edilmesi

Endüstriyel faaliyetler, atık depolama sahaları ve atıksu arıtma tesislerinden salınan kokulu gazlar, bu tesislerin farklı birimlerinden atmosfere salınan çok sayıda uçucu kimyasalın meydana getirdiği kompleks gaz karışımlarıdır. Endüstriyel üretim proseslerinde özellikle anaerobik işletme şartlarının hakim olduğu noktalardan, atıksu kanalına deşarj hatlarından ve atıksu arıtma tesislerinin anaerobik faaliyet gerçekleşen birimlerinden atmosfere salınan başlıca kokulu bileşikler; organik ve inorganik kükürt bileşikleri (hidrojen sülfür (H_2S), metil merkaptan (CH_3SH), dimetil sülfür ($(CH_3)_2S$ ve dimetil disülfür ($(CH_3)_2S_2$), organik ve inorganik azotlu bileşikler (amonyak (NH_3) ve amin grubu bileşikleri) ve uçucu organik bileşiklerdir (aromatik, alifatik ve klorlu hidrokarbonlar, doymuş asitler, alkoller, aldehitler, terpenler ve ketonlar) (Muñoz ve diğ., 2010).

Amerika Çevre Koruma Ajansı (U.S. EPA) tarafından hazırlanan Temiz Hava Yasası kapsamında öncelikli olarak arıtılması ve kontrol altında tutulması gereken kirleticiler olarak belirlenmiş tehlikeli hava kirleticilerinin (HAPs) büyük çoğunluğunu toksik etkileri bulunan uçucu organik bileşikler (UOB) oluşturmaktadır. UOB'ler insan sağlığı üzerinde oluşturdukları akut ve kronik etkilerin yanında

fotokimyasal sis oluşumunda da öncül bileşik olarak rol oynamaktadırlar (Ribes ve diğ., 2007). Dolayısıyla koku rahatsızlığı oluşturan bileşikler arasında UOB'ler başlıca dikkat edilmesi gereken kirleticiler olarak kabul edilmektedir (Cheng ve diğ., 2008). UOB'ler; gıda sektörü, petrol rafinerileri, sentetik organik kimyasal üretim tesisleri, doğalgazın işlendiği tesisler, biyogenik kaynaklar ve otomobil egzozları gibi çok çeşitli kaynaktan atmosfere salınmaktadırlar (EPA TO-14A, 1999).

Çevre sahasında koku problemine sebebiyet veren UOB'ler uçuculuk özelliklerine göre ortam havasında gaz formunda serbest olarak ya da askıda partiküler maddelerin yüzeylerine tutunmuş halde bulunmaktadır. Uçucu organik bileşiklerin tanımlanması ve sınıflandırılmasında ilk olarak kaynama noktalarına dikkat edilir, ancak bazı bileşiklerin atmosferik basınç altındayken kaynama noktalarının çok altındaki sıcaklıklarda bozunmaları dolayısıyla kaynama noktalarını tespit etmek oldukça zordur. Böyle durumlarda bileşiklerin buhar basınçları bir diğer sınıflandırma kriteri olarak ele alınmaktadır. Dünya Sağlık Örgütü'nün yaptığı UOB sınıflandırması, analiz yöntemleri de dikkate alınarak Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1 : Uçucu organik bileşiklerin sınıflandırılması (BS EN ISO 16000-5).

	Kaynama noktası aralığı (°C)		Buhar basıncı (kPa)	Örnekleme yöntemleri
	Alt limit	Üst limit		
Çok uçucu organik bileşikler (ÇUOB)	<0	50-100	>15	Aktif karbon, soğutulmuş örnekleme ortamı, moleküler elek, kanister yöntemi
Uçucu organik bileşikler (UOB)	50-100	240-260	>10 ⁻²	Tenax®, grafitlenmiş karbon ya da aktif karbon
Yarı uçucu organik bileşikler (YUOB)	240-260	380-400	10 ⁻² -10 ⁻⁸	PUF ^a ya da XAD-2®
Partiküler organik bileşikler (POB)	>380			Filtreleme

^a Poliüretan köpük

UOB ölçümleri; Amerika Çevre Koruma Ajansı (EPA), AB ve Avrupa İş Sağlığı ve Güvenliği Ajansı (OSHA), Ulusal İş Sağlığı ve Güvenliği Enstitüsü (NIOSH), Uluslararası Standartlar Teşkilatı (ISO), Amerikan Test ve Materyaller Topluluğu (ASTM), İngiliz Standartları (BS) gibi yetkili kurumların geliştirip onayladığı ölçüm

yöntemleri ve ölçüm standartlarına dayanılarak gerçekleştirilmeli ve sonuçlar anlamlı değerlerle rapor edilmelidir. UOB ölçümleri için geliştirilen analitik ölçüm yöntemlerinde yaygın olarak gaz kromatografisi-kütle spektrometrisi (GC-MS) kullanılmakta ve bu yöntemle UOB'ler konsantrasyon parametresi cinsinden anlamlı sonuçlarla ifade edilebilmektedirler. Koku ölçümünde kullanılan diğer yöntemler ise olfaktometri ve elektronik sensörlerdir.

İdeal bir ölçüm gerçekleştirebilmek için öncelikle ideal bir örnekleme yapılmalıdır. Çevre havasında bulunan kokulu bileşiklerin analizinden önce izlenecek örnekleme yöntemi belirlenirken çevre havasındaki kokulu bileşiklerin konsantrasyon aralıkları, örnekleme tekniklerinin kapasiteleri ve ölçüm sistemiyle uygunluğu, emisyonun sürekli ya da kesikli olması, gerekli örnekleme süresi ve örnekleme noktasının konumu gibi etkenler göz önünde bulundurulmalıdır.

2.3.1 Kokulu Gaz Örnekleme yöntemleri

Koku kirliliğinin tespiti kapsamında atıkgaz emisyon noktalarından veya çevre havasından dinamik ve statik yöntemler olmak üzere iki şekilde örnekleme yapılmaktadır. Dinamik örnekleme, koku kirliliği ölçümünün kirlilik sahasında gerçekleştirildiği uygulamalarda alınan hava numunesinin doğrudan ölçüm sistemine aktarıldığı bir yöntemdir. Statik örneklemede ise hava numunesi bir örnekleme kabı yardımıyla toplanarak laboratuvar ortamında analiz edilmektedir. Olfaktometrik ölçümler her iki örnekleme yöntemine de imkan sağlayabilmekte, ancak GC-MS ile yapılan analitik ölçümler statik örnekleme gerektirmektedir.

Olfaktometrik ölçümler için yapılan statik örneklemler, örnekleme torbaları kullanılarak gerçekleştirilmekte ve örnekleme sırasında aşağıdaki noktalara dikkat edilmesi gerekmektedir.

- Örnekleme sırasında kondensasyonu önlemek için gaz veya hava numunesi, kuru ve kokusuz hava (nötr hava) ile ön seyreltme işlemine tabi tutulmalıdır.
- Olfaktometreye partikül girmemelidir.
- Girişimi engellemek için örnekleme sisteminde koku olmadığından emin olunmalıdır.
- Kokulu gaz veya hava numunesi içindeki bileşenler arasında kimyasal reaksiyonların olmaması, aynı zamanda kokulu maddelerin örnekleme

sisteminin çeperleri tarafından adsorbe edilmemesi için numunenin olfaktometreye taşınacağı mesafe minimum olmalıdır (KOEKHY, 2013).

GC-MS sistemi ile koku kirliliğinin analitik olarak tespit edilmesi öncesinde yapılan örnekleme işlemlerinde kullanılan sistemler ve ekipman özellikleri değişen teknoloji ile birlikte gelişmekte ve çeşitlilik göstermektedir. Atıkaz emisyonlarında ve çevre havasında kokulu bileşiklerin (özellikle UOB'in) örneklenmesi için geliştirilen standart yöntemler yenilenen teknolojiler dikkate alınarak yeniden gözden geçirilmekte ve güncellenmektedir. Geçerliliği kabul edilmiş, atıkgazlarda ve çevre havasında UOB örneklemelemlerinde kullanılan teknikler; kanister, örnekleme torbası ve sorbent tüpleridir. Kanister ve örnekleme torbaları ile tüm hava örnekleme yapılrken, sorbent tüpleri ile konsantre halde hava örnekleme yapılmaktadır.

2.3.1.1 Kanister

Atmosfer havası örneklemelemlerinde kullanılan bu yöntemde aktif ya da pasif örnekleme ile alınan hava numuneleri, kanister adı verilen, paslanmaz çelikten yapılmış ve içi vakumla boşaltılmış örnekleme kapları içerisinde toplanmaktadır. Pasif (düşük basınçta) örnekleme, içi boşaltılmış kanisterlerin iç basıncı ile atmosferik basınç arasındaki negatif fark sebebiyle atmosfer havasının ağzı açık kanisterler içerisine doğrudan transferi ile sağlanır. Pasif örnekleme, genellikle kapma örnek ve zaman ağırlıklı örnek alma tekniklerinde kullanılmaktadır. Aktif (yüksek basınçta) örneklemede ise, kanister içerisinde gerekli pozitif basıncı temin edebilmek için örnekleme pompası ihtiyaç duyulmaktadır. Örnekleme pompası sayesinde yapılan örnekleme sonunda, kanister içindeki basınç kanister hacmine bağlı olarak 101-202 kPa arasında değişmektedir (EPA TO-15, 1999). Kanisterler 1, 3, 6 ve 15 L'lik hacimlerde olabilmektedir. Hava örneklemelemlerinde kullanılan kanisterlerin yapısı **Şekil 2.4**'te gösterilmektedir.



Şekil 2.4 : Kanister.

Tüp içinde toplanan havanın içerdiği UOB konsantrasyonlarının gaz kromatografisi ile tespit edilebilmesi için belli bir aralıkta olması gerekmektedir. Dedektörün hassasiyet gösterdiği konsantrasyon aralığını sağlamak üzere belli hacimdeki hava numunesi multisorbent tüplerden geçirilerek konsantre hale getirilir.

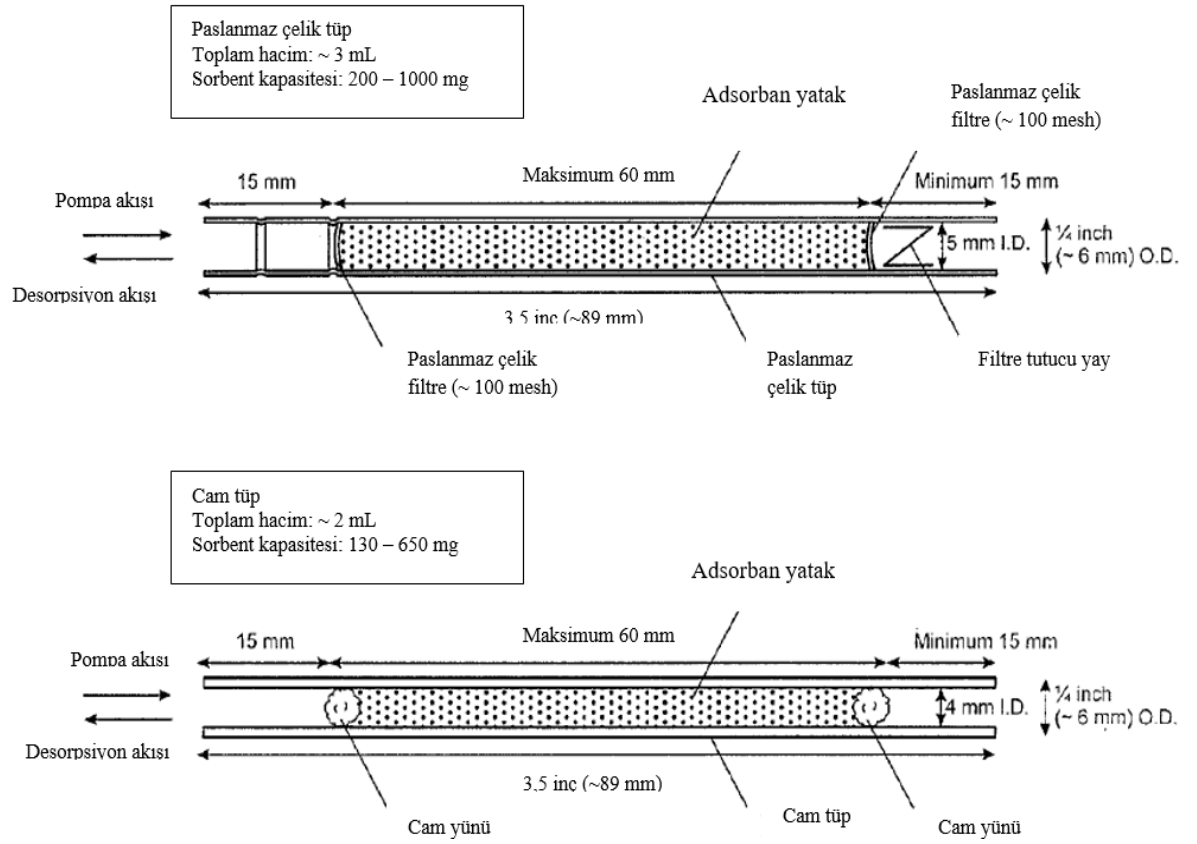
2.3.1.2 Örnekleme Torbası

Kanister ile benzer şekilde tüm hava örnekleme yapan örnekleme torbaları, kanister ve sorbent tüplerine kıyasla daha düşük maliyetli bir örnekleme sağlar. Üretildiği malzemeye göre farklı şekillerde adlandırılan örnekleme torbalarının örnekleme sırasında hassasiyet gösterdikleri bileşik türleri de birbirinden farklıdır. Polivinil florür (Tedlar), florlanmış etilen propilen kopolimer (Teflon) ve politereftalik ester (Nalofan) malzemelerinden yapılmış örnekleme torbaları arasından Tedlar torbaları, zararlı kokulu gazların örnekleme için en uygun örnekleme sağlamaktadır (Król ve diğ., 2010). Atık depolama ve biyogaz üretim tesislerinde, iç ortam ve çevre havası analizlerinde ve endüstriyel hijyen kontrolü gibi uygulamalarda sabit gaz ve ppm mertebelerindeki UOB analizlerine imkan veren Tedlar örnekleme torbaları çoğu standart analiz yöntemi (EPA, NIOSH vb.) tarafından kabul edilmektedir. Örnekleme öncesinde, olası girişimleri engellemek üzere örnekleme torbaları saf azot gazı ile ön temizleme işlemine tabi tutulur. Örnekleme sırasında vakum örnekleme sistemine ihtiyaç duyulur. Örnekleme torbası vakum örnekleme kutusunun içerisine yerleştirilir ve ortalama 3 L/dk debiyle hava örnekleme yapılır. Ticari olarak farklı hacimlerde (0,5-1-3-5-10 L) temin edilebilen örnekleme torbaları sahip oldukları hacim kadar hava örnekleme yapabilmektedirler. Numune içeriğindeki bileşiklerin torba iç yüzeyine tutunma riski nedeniyle, örnekleme torbalarının bir defalık kullanımı önerilmektedir. Örnekleme sonunda örnekleme torbaları, gazların yoğunlaşmasını engellemek üzere 0°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda muhafaza edilmeli, doğrudan güneş ışığına maruz bırakılmamalı ve numuneler genellikle 48 saat içerisinde analiz edilmelidir. Örnekleme torbaları ile yapılmış tüm hava örneklerinin analizi sırasında, tıpkı kanister ile yapılan örneklemede olduğu gibi konsantrasyon artırma işlemi uygulanmalıdır.

2.3.1.3 Sorbent tüpleri

Sorbent tüpler ile örnekleme yöntemi, cam ya da paslanmaz çelikten yapılmış tüplerin içine doldurulmuş sorbent malzemenin hava içerisindeki UOB'leri tutması

prensibine dayanır. Genellikle dış çapları ¼ inç, uzunlukları 3,5 inç ve dolgu yatağı 6 cm olan tüplerin yapıları şematik olarak **Şekil 2.5**'te gösterilmektedir (EPA TO-17, 1999). Örnekleme, aktif (pompa yardımıyla) ve pasif örnekleme olmak üzere iki şekilde gerçekleştirilir. Aktif örneklemede belli hacimdeki numune havası pompa vasıtasıyla, ayarlanmış belirli bir hızla sorbent malzemeye dolu tüp içerisinden geçirilir ve hava içerisindeki UOB'ler sorbent üzerine tutunur. Pasif örneklemede ise örnekleme pompası yerine difüzyon başlığı kullanılarak havanın tüp içerisine difüzyonu sağlanır (ASTM D6196-03, 2009).



Şekil 2.5 : Adsorpsiyon tüplerinin yapısı (EPA TO-17, 1999).

Farklı UOB gruplarını adsorbe etmek için farklı karakteristik özelliklere sahip sorbent malzemeler kullanılır. Sorbent malzemelerin özellikleri ve analizi yapılacak bileşikler Çizelge 2.2'de verilmiştir. Birden fazla UOB grubu içeren çevre havası örnekleri için farklı sorbentlerin aynı tüpün içinde kullanıldığı multisorbent tüpler de hazırlanabilir. Sorbent malzemeye doldurulmuş tüpler kullanılmadan önce içlerinden belirli (sorbent malzemeye göre farklılık gösteren) bir sıcaklık ve debide saf helyum gazı geçirilerek şartlandırma işlemi yapılmalıdır. Sorbent malzeme ile doldurulmuş ve şartlandırma işlemi yapılmış tüpler piyasadan kullanıma hazır halde

temin edilebilir. Şekil 2.6'da piyasada bulunan sorbent tüplere örnekler gösterilmiştir.



Şekil 2.6 : Sorbent tüp örnekleri.

Piyasadaki sorbent tüplerine örnek:

- Tenax TA C6/7 to C26
- GraphitizedCarbon C5/6 to C14
- Tenax GR/Carbopack B n-C5/6 - n-C20 (EPA Methods TO-14A/TO-15/TO-17)
- Carbopack B/Carbosieve SIII n-C2/3 to n-C12/14 (EPA Methods TO-14A/TO-15/TO-17)
- TenaxTA/GraphitizedCarbon/Carboxe n 1000 C2/3 to C20
- Carbopack C/Carbopack B/Carbosieve SIII n-C2/3 to n-C16/20 (EPA Methods TO 14A/TO-15/TO-17)

Bu tüpler için örnekleme debisi 10-200 mL/dk arasında ayarlanabilir, ancak debi ayarlamasında toplam örnek hacminin 1-4 L aralığında olmasına dikkat edilmelidir (EPA TO-17, 1999). Dolayısıyla 1 saatlik örnekleme süresi öngörülüyorsa debi 16,7-66,7 mL/dk aralığında olmalıdır. Şartlandırılmış tüpler buzdolabında +4°C'de saklanır. Örnekleme öncesinde ortam sıcaklığına getirilen tüpler örnekleme sırasında hızlıca örnekleme hattına takılır ve örnekleme sonrasında yine hızlıca mühürlenir. Analiz örnekleme ile aynı gün içerisinde yapılmayacaksa tüpler yine +4°C'de muhafaza edilir. Örnekleme normal çalışma sıcaklığında (0-40°C) gerçekleştirilir, sorbentlerin hidrofilik ya da hidrofobik yapısı dolayısıyla ortam nemliliğine dikkat edilmelidir. Rüzgar hızı, 20 km/saat'e kadar önemsizdir.

Örnekleme tüplerinde farklı karakteristik özelliklere (apolar, yarı uçucu vb.) sahip maddelerin birlikte analiz edilebilmeleri, farklı sorbent malzemelerin birlikte kullanımı ile mümkün olabilmektedir. Ayrıca örnekleme tüpleri, sorbent malzemeler üzerinde gerekli şartlandırmaların yapılması sonrasında tekrar kullanılabilir. Örneklemede sağladığı çok yönlülük, tekrar kullanılabilir, kolay taşınabilir ve kolay saklanabilir olması, düşük maliyeti dolayısıyla örnekleme tüplerinin UOB'ler için en uygun örnekleme yöntemi olduğu söylenebilir (Ribes ve diğ., 2007).

Çizelge 2.2 : Sorbent malzemeler ve özellikleri (EPA TO-17, 1999).

Sorbent Malzemesi	Analitlerin Yaklaşık Uçuculuk Aralığı	Maksimum Sıcaklık (°C)	Spesifik yüzey alanı (m ² /g)	Analit Örnekleri
CarbotrapC®				
CarbopackC®	n-C ₈ – n-C ₂₀	>400	12	Alkil benzenler ve alifatikler
Anasorb® GCB2				
Tenax® TA	100°C <k.n.<400°C n-C ₇ – n-C ₂₆	350	35	Benzen dışındaki aromatikler, apolar bileşikler (k.n.>100°C) ve az uçucu polar bileşikler (k.n>150°C)
Tenax® GR	100°C <k.n.<450°C n-C ₇ – n-C ₃₀	350	35	Tenax TA sorbenti için sıralanan bileşiklere ek olarak alkil benzenler, buhar fazındaki PAH ve PCB bileşikleri
Carbotrap®				
CarbopackB®	(n-C ₄) n-C ₅ – n-C ₁₄	>400	100	Ketonlar, alkoller, aldehitler (k.n.>75°C) ve uçuculuk aralığı içerisindeki tüm apolar bileşikler kapsayan geniş bir UOM aralığı, perflorokarbon izleyici gazı
Anasorb® GCB1				
Chromosorb® 102	50°C <k.n.<200°C	250	350	Oksijenlenmiş bileşikler ve metilen klorürden daha az uçucu olan halokarbonları içeren geniş bir UOM aralığı
Chromosorb 106	50°C <k.n.<200°C	250	750	Hidrokarbonları da içeren geniş bir UOM aralığı, uçucu oksijenlenmiş bileşikler
Propak Q	50°C <k.n.<200°C n-C ₅ – n-C ₁₂	250	550	Oksijenlenmiş bileşikler de içeren geniş bir UOM aralığı
Propak N	50°C <k.n.<150°C n-C ₅ – n-C ₈	180	300	Özellikle uçucu nitriller (akrilonitril, asetonitril, propiyonitril), piridin, EtOH, MEK vb.
Spherocarb	-30°C <k.n.<150°C C ₃ – n-C ₈	>400	1200	Vinil klorür (VCM), etilen oksit gibi çok uçucu bileşikler, MeOH, EtOH ve aseton gibi uçucu polar bileşikler
Carbosieve SIII®				
Carboxen 1000®	-60°C <k.n.<80°C	400	800	Uçucu haloformlar ve freon gibi ultra uçucu maddeler
Anasorb® CMS				
Zeolite				
Molecular Sieve 13X	-60°C <k.n.<80°C	350		Spesifik olarak 1,3-bütadien ve nitroz oksit
Coconut Charcoal	-80°C <k.n.<50°C	>400	>1000	Metal içeriği analitin bozunmasında katalizör etkisi yaptığından termal desorpsiyonda nadiren kullanılır

2.3.2 Ölçüm yöntemleri

2.3.2.1 Analitik ölçüm yöntemleri

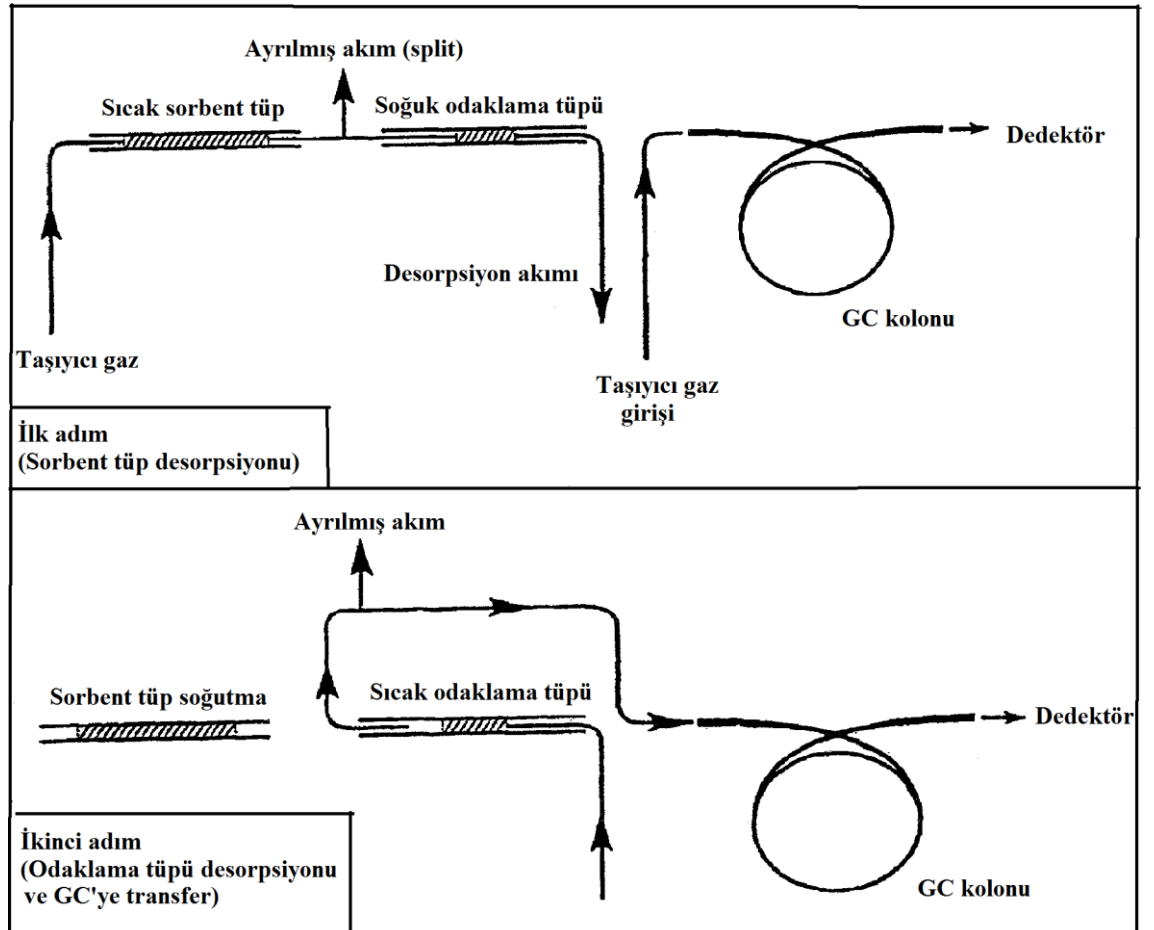
Koku problemine sebep olan gazların bileşimini kalitatif ve kantitatif olarak belirlemede en sık kullanılan ve en hassas sonuçları veren yöntem gaz kromatografisi-kütle spektrometrisi (GC-MS) yöntemidir. GC-MS yöntemiyle gaz numunesi içerisindeki kimyasal bileşiklerin, spesifik özellikleri (gaz kromatografisinde ayırma kolonunda kalma süresi ve kütle spektroskopisinde bileşiklere ait iyonların kütle/yük oranı) sayesinde diğer bileşiklerden ayrılmaları ve konsantrasyona karşılık gelen elektrik sinyalleri üretmeleri sağlanır. Ancak, bu yöntem koku yoğunluğu ve kokunun hedonik tonu ile ilgili bir sonuç vermez (Defoer ve diğ., 2002).

GC-MS yöntemi ile elde edilen ölçüm sonuçlarının yorumlanabilir sonuçlar olması için numunelerin içeriğindeki bileşen konsantrasyonlarının GC için uygun ölçüm aralığında olmaları gerekmektedir. Dolayısıyla kokuya sebep olan UOB'ler gibi düşük konsantrasyonların analitik ölçüm ile belirlenmesinin sağlanması için numuneler daha konsantre hale getirilmeli, bu doğrultuda alınan numunelere GC-MS sisteminde analiz edilmelerinden önce bir takım ön konsantrasyon artırma işlemleri uygulanmalıdır. Konsantrasyon artırma işlemleri, alınan numunenin (gaz veya atıksu numunesi) fiziksel özelliklerine göre çeşitlilik göstermektedir (Muñoz ve diğ., 2010). Koku kontrol yönetimi kapsamında sıvı fazda yapılacak analizler için genellikle kullanılan konsantrasyon artırma işlemleri sıvı-sıvı ekstraksiyonu veya dinamik üst katman analizleridir (Purge&Trap analizi). Sıvı-sıvı ekstraksiyonu uygulaması kolay bir yöntem olmasına rağmen ekstraksiyon çözücüsünün GC analizi sırasında girişim yapması ve cihazın ölçüm limitlerini artırması söz konusu olabilmektedir. Üst katman örnekleme ve analizi yöntemi ise, sıvı numune içerisinde bulunan kokulu bileşiklerin inert bir gaz akımı yardımıyla taşınması ve sıvı yüzeyinde gaz faza geçmesini sağlayan bir konsantrasyon artırma yöntemidir.

Bir diğer konsantrasyon artırma yöntemi katı faz mikro-ekstraksiyon (KFME) tekniğidir. Bu teknik, UOB ve diğer kokulu bileşiklerin polidimetilsiloksan ya da carboxen&polidimetilsiloksan kaplanmış mikrofiberlere adsorpsiyonu prensibine dayanmaktadır. KFME yöntemi uygulaması kolay, hızlı ve solvent gerektirmeyen bir yöntem olup çok çeşitli kokulu bileşiğin analizi için uygulanabilmektedir. Ancak

belirli konsantrasyon limitlerinin altında etkin olmadığı için sorbent tüplerle örnekleme ve termal desorpsiyonla konsantrasyon artırma işlemlerinin koku bileşiklerinin tespitinde en etkili yöntemler oldukları söylenebilir (Muñoz ve diğ., 2010)

Termal desorpsiyon, hava örnekleme ile sorbent malzeme üzerine tutunmuş kokulu bileşiklerin yüksek sıcaklık altında sorbent malzeme üzerinden ayrılmasını ve konsantrasyon ölçümlerinin yapılabilmesi için doğrudan GC'ye aktarılmasını sağlayan iki adımlı bir sistemdir. Örnekleme tüpündeki sorbent madde üzerinden ayrılan kokulu bileşikler gaz akımı içerisinde çok küçük bir hacmi kapladığından ikinci bir sorbent tüp (odaklama tüpü) kullanılarak konsantrasyon artırma işlemi uygulanmaktadır. İkinci adımda da, odaklama tüpü içerisindeki numune desorbe edilerek taşıyıcı gaz akımı GC'ye aktarılır. Termal desorpsiyon işleminin şematik gösterimi Şekil 2.7'de gösterilmektedir.



Şekil 2.7 : Termal desorpsiyon işleminin şematik gösterimi (EPA TO-17, 1999).

Sorbent tüp ve odaklama tüpüne uygulanacak desorpsiyon sırasında taşıyıcı gazın sıcaklığına ve debisine (30-100 mL/dk) tüp içerisindeki sorbent malzemenin cinsine dikkat edilerek karar verilmektedir. Sorbent malzemeye göre uygulanması gereken işlem koşulları Çizelge 2.3'te verilmiştir.

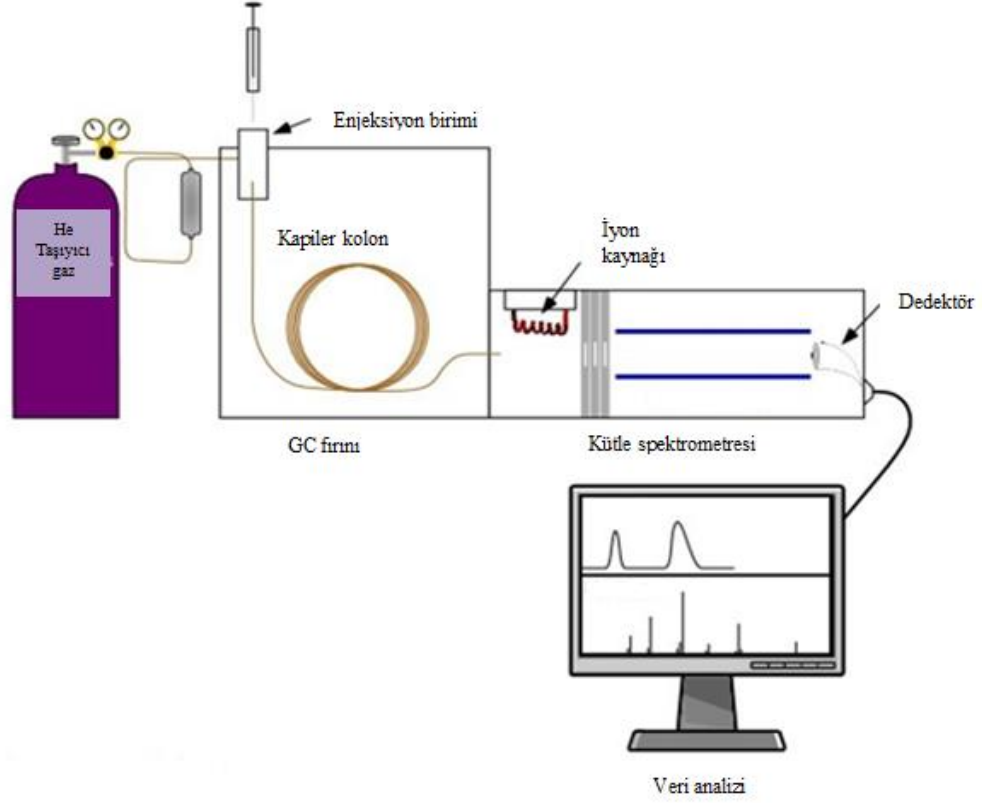
Çizelge 2.3 : Sorbent malzeme çeşidine göre uygulanması gereken termal desorpsiyon işlem koşulları (EPA TO-17, 1999).

Örnekleme tüpü Sorbent Malzemesi	Maksimum Sıcaklık (°C)	Hidrofobik/Hidrofilik	Desorpsiyon İçin Gerekli Sıcaklık ve Minimum Debi	Önerilen Focusing Tüp Çeşidi
CarbotrapC® CarbopackC® Anasorb® GCB2	>400	Hidrofobik	325°C ve 30 mL/dk	Tenax® veya CarbopackC®
Tenax® TA	350	Hidrofobik	300°C ve 30 mL/dk	Tenax®
Tenax® GR	350	Hidrofobik	300°C ve 30 mL/dk	Tenax®
Carbotrap® CarbopackB® Anasorb® GCB1	>400	Hidrofobik	325°C ve 30 mL/dk	Tenax® veya CarbopackB®
Carbosieve SIII® Carboxen 1000® Anasorb® CMS	400	Hidrofilik	325°C ve 30 mL/dk	CarbopackB® (CB) ve Carbonized Molecular Sieve (CMS) sorbentlerinin birlikte kullanıldığı tüpler ya da tekil olarak CMS

Termal desorpsiyon tekrarlanamayan bir işlem olduğundan, numuneyi kaybetmemek amacıyla termal desorpsiyon ve GC sistemleri aynı zamanda çalıştırılmalıdır. Sistem çalıştırılmadan önce sorbent tüplerinin mührü, sorbent tüplerde ve gaz akışının gerçekleştiği hatlarda sızıntı olup olmadığı kontrol edilmelidir. Numune, ayırma kolonlarının aksine içerisinde sabit faz bulunmayan kapiler kolonlar aracılığıyla termal desorplayıcıdan GC sistemine transfer edilmektedir. Kapiler kolonlardan oluşan transfer hattı sürekli ısıtılarak hat sıcaklığı ortalama 250°C sıcaklıkta sabit tutulmalıdır (Rodriguez-Navas ve diğ., 2012).

Gaz kromatografisi, kompleks organik karışımların buhar fazına geçirilerek kolon içerisine enjekte edilmesi ve burada ayrılması prensibine dayanır, sistemin temel basamakları Şekil 2.8'de verilmiştir. İnert taşıyıcı gaz, basınç ayarlaması sonrasında kolon girişine doğru ilerler. Analizi yapılacak numune, buharlaşmanın gerçekleştiği enjeksiyon biriminden sisteme verilir, burada yüksek sıcaklığa maruz bırakılarak buharlaşır ve taşıyıcı gaz ile kolon girişine doğru sürüklenmeye başlar. Kolon

içerisinde ayrılan bileşikler kolon çıkışında dedektör vasıtasıyla tespit edilir. Dedektörle tespit edilen sinyaller kaydedici ile yorumlanabilir bir formata dönüştürülerek kaydedilir ve ölçüm tamamlanır (ASTM E260-96, 2011).



Şekil 2.8 : GC sisteminin çalışma prensibi.

Hareketli gaz fazdan dağılma katsayısına göre ayrılan bileşikler ayırma kolonunu farklı zamanlarda terk ederler. Bileşikler için karakteristik bir özellik olan kolonda kalma sürelerinin dedektöre tanımlanması sayesinde ayırma kolonunu terk eden bileşiklerin dedektörde oluşturduğu elektrik sinyallerinin hangi bileşiğe ait olduğu tespit edilir. Sinyal yoğunlukları, bileşiklerin konsantrasyonlarını (g/mL) ya da bileşiklerin kütleli debisinin toplam gaz fazın kütleli debisine oranını (g/s) temsil etmektedir. Ölçüm sonuçları, zamana (x eksen) karşı sinyal yoğunluğunun (y eksen) incelenebildiği iki boyutlu bir grafik ile gösterilir (Gunawan ve Mochammad, 2004).

GC sistemlerinde taşıyıcı gaz olarak genellikle helyum (He), argon (Ar), azot (N₂), hidrojen (H₂) veya karbondioksit (CO₂) gazları tercih edilir. Taşıyıcı gaz hızının yüksek olduğu kısa süreli analizlerde helyum ve hidrojen gazları daha avantajlı iken azot gazı diğerlerine kıyasla daha ucuz olduğundan analiz maliyetini düşürmektedir.

Öte yandan azot gazının yoğunluğu diğer gazların yoğunluğuna kıyasla daha yüksek olduğundan, taşıyıcı gaz olarak azot gazının seçilmesi numunenin taşıyıcı gaz içerisinde dağılmasını ve dolaylı olarak kütle transferini olumsuz yönde etkiler. Genellikle, GC-FID sistemlerinde azot gazı, GC-MS sistemlerinde ise helyum gazı en uygun taşıyıcı gaz olarak kullanılmaktadır (Carlin ve Dean., 2013).

GC sistemi içinde yer alan ayırma kolonları, kolon içerisindeki sabit fazın yerleşimine bağlı olarak dolgulu ve kapiler kolonlar olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Kapiler kolonlar genellikle inert özellikli erimiş silis (fused silica) malzemeden yapılır. Kapiler kolonlarda sabit faz kolon iç yüzeyine kaplanır ve hareketli faz kolonun ortasındaki boşlukta hareket eder. Kolon içerisinde gaz fazın yoğunlaşmasını engellemek üzere kolonların sürekli olarak ısıtılması gerekmektedir, bu sebeple kolonlar kolon fırını içerisinde yer almaktadır. Dolgulu kolonlar ile daha yüksek hacimli numunelerin ölçümü yapılabilir, dolayısıyla daha yüksek kapasitede çalışılabilir. Fakat yüksek hacimli numunelerin ölçümlerinde dedektör hassasiyeti azaldığından hassas ölçümlerde kapiler kolonlar daha avantajlıdır (ASTM E355-96, 2007).

Kolon seçiminde, sabit fazların bileşimine ve analizi yapılacak bileşiklere gösterdikleri hassasiyete dikkat edilmelidir. GC-MS sistemi ile UOB analizlerinin yapıldığı çalışmalarda kullanılan kolonlar üretici firmaya göre farklı adlandırılırlar da çoğu kolonun yapısındaki sabit faz büyük oranda dimetilpolisiloksan malzemesi içermektedir. Bu çalışmalarda kullanılan kolonlara, genellikle Agilent DB-624, Agilent DB-5ms, Agilent DB-VRX, Supelco-Supelcowax, J&W Scientific DB-1 gibi ticari isimlere sahip kolonlar örnek olarak verilebilir (Muñoz ve diğ., 2010).

Gaz kromatografisinde kullanılan dedektör tipi ya da belirli dedektörlerin analizde birlikte kullanılması, analizin özgünlüğü ve hassasiyeti açısından oldukça önemlidir. Dedektörler, nonspesifik ve spesifik dedektörler olmak üzere iki gruba ayrılır. Non spesifik dedektörler, azot fosfor dedektörleri (NPD), alev iyonlaştırma dedektörü (FID), elektron yakalama dedektörü (ECD), foto-iyonizasyon dedektörü (PID) olarak sıralanır. Spesifik dedektörler ise linear quadropole kütle spektrometresi (SIM ya da SCAN modlarında) ve iyon yakalayıcı kütle spektrometresi dedektörlerdir. Dedektörler, analizi yapılacak bileşik türlerine göre farklı hassasiyetlere sahiptirler. Non-spesifik dedektörler analizlerde tekil olarak kullanılabildikleri gibi daha hassas analizler için birlikte de kullanılabilirler. Ancak kütle spektrometresi (MS), çoklu

dedektör analizlerine kıyasla belirginliği daha yüksek analizlere imkan sağlamaktadır (EPA TO-15, 1999).

2.3.2.2 Duyusal ölçüm yöntemleri

Duyusal ölçümler, doğrudan kokuyu hisseden duyu organı olan insan burnu vasıtasıyla gerçekleştirilmektedir. Kokunun hissedilip hissedilmediği ile ilgili olarak “Koku alınamıyor.”, “Koku hafifçe alınıbiliyor.” ya da “Koku yoğun olarak alınıbiliyor.” şeklinde yapılan ve bir skala yardımıyla koku yoğunluğu hakkında yapılan değerlendirmeler subjektif duyusal ölçümler olarak adlandırılmaktadır. Duyusal ölçümün objektif olarak gerçekleştirildiği durumlar ise, olfaktometre cihazı kullanılarak yapılan ölçümlerdir. Olfaktometre cihazı, koku eşiği veya kokuların koku eşiği üzerindeki konsantrasyonlarını tayin etmek için kokunun duyu organı üzerinde yaratacağı etkileri kademeli olarak yaratan cihazlardır (BS EN 13725:2003, 2003). Eşik konsantrasyonu üzerindeki konsantrasyonlardaki bir kokulu gaz örneği, nötr hava ile seyreltilir. Böylece, orijinal numuneden daha düşük konsantrasyonlarda gaz numuneleri elde edilmiş olur. Bu gaz numuneleri eş zamanlı olarak koklama tüpleri veya burun maskeleri yardımı ile panelistlerin burunlarına verilir. Şekil 2.9’da olfaktometre cihazı ve dört panelistin katıldığı olfaktometre ölçümü gösterilmektedir.



Şekil 2.9 : TO 8 Olfaktometre cihazı ve 4 kişilik panelist grubu ile olfaktometrik koku ölçümü.

Olfaktometre cihazı kullanılarak yapılan objektif duyusal koku ölçümleri eşik olfaktometresi ve eşik üstü olfaktometresi olmak üzere iki şekilde gerçekleştirilmektedir. Eşik olfaktometresi kokunun ancak duyulabilecek seviyelere kadar seyreltilmesine dayalı olarak yürütülen bir ölçüm tekniğidir ve konsantrasyon olarak seyreltme sayısı değerini kullanır. Eşik üstü olfaktometresi ise numune kokunun referans bir koku ile karşılaştırılmasına dayanır ve her ikisinin de aynı

yoğunluk duygusunu verene kadar seyreltilmesine ve sonucun referans gaz veya koku konsantrasyonuna eşdeğer olarak ifadesini esas alır.

Olfaktometre ve burun maskeleri arasındaki kanallar ve burun maskeleri, normal nefes alma koşullarındaki hava akış hızına göre tasarlanmış olmalıdır. Hava akış hızının fazla olması, panelistlerin koku alma kapasitesini negatif yönde etkileyebilir. Kokulu örneklerin olfaktometrede verilen seyreltme oranlarına göre değerlendirilmesini uygun panelistlerden oluşan bir “Panel” yapmaktadır. İstatistiksel olarak koku ölçümünü mümkün olduğu kadar fazla sayıda panelistten oluşan bir panel, mümkün olduğu kadar sık yapılmalıdır. Zaman ve maliyet açısından bu oldukça pahalıya mal olan bir yaklaşımdır. Bu nedenle problemin çözümü için bir ortak payda bulunmalı ve panelin büyüklüğü yapılacak işe göre seçilmelidir. Temel ölçümler için gerekli panelist sayısı, örneğin, 8–15 kişidir. Kural olarak, karşılaştırmalı ölçümler yapıldığında daha küçük bir panel (örneğin 4 kişilik) yeterli olabilir. Bir tesiste koku emisyonu için önlemler alındığında bu önlemin koku uzaklaştırma veriminin tayini için yapılan koku ölçümleri bir karşılaştırmalı ölçümdür (Atımtay ve Güvener, 2004). Koku ölçümleri bir panel lideri tarafından idare edilir. Olfaktometrik ölçümlerin yapıldığı ortam mümkün olduğu kadar kokusuz ve nötr olmalıdır.

Eşik olfaktometresi ölçümlerinde birbiri ardından gelen konsantrasyonlar dizisinde, iki komşu konsantrasyondan biri diğerinin en az 2 katı olacak şekilde ayarlanır. Göz önüne alınan ölçüm aralığında en az beş konsantrasyon bulunmalıdır. Bu beş konsantrasyon, eşik konsantrasyonu olarak tahmin edilen değerin etrafında simetrik olarak dağılmalıdır.

Ölçüm sonuçlarının sunulması, kokulu numunenin azalan veya artan seyreltme oranlarına göre yapılır veya sıra takip edilmeyebilir. Panel yöntemi ile koku ölçümlerinde farklı limitler uygulanmaktadır. “Limitler Yöntemi” nde paneliste artan konsantrasyonlarda koku numuneleri sunulur. Başlangıç konsantrasyonu koku eşik konsantrasyonu altında olmalıdır. Panelistlerden arka arkaya iki pozitif cevap alındığında test sona erer. Karşılaştırmalı ölçümlerde panelistlere verilen iki uyarı arasındaki en az bekleme süresi 15 saniye, temel ölçümlerde ise en az 1 dk. olmalıdır.

“Sorgulama Tekniği” nde koku eşik değeriini tayin etmede panelistler için iki tip sorgulama tekniği geliştirilmiştir: Evet/Hayır tekniği ve Zorunlu-Seçmeli tekniği. Her iki sorgulama tekniği de benzer sonuçlar verir. Birçok panelist kullanılan olfaktometrenin tasarımına bağlı olarak eş zamanlı olarak sorgulanabilir. Evet/Hayır Tekniği’nde panelist kendisine sunulan kokulu numuneyi koklar, değerlendirir ve hemen “Evet koku var” veya “Hayır koku yok” şeklinde cevap verir. Zorunlu-Seçmeli Tekniği ise normal olarak n adet koklama portu olan olfaktometreler için kullanılır. Panelist tüm burun maskelerine verilen hava akımlarını koklar ve hangi burun maskesine verilen havanın kokulu hava olduğuna karar verir. Kokulu gaz numunelerinin artan koku konsantrasyonuna göre tayin edilmesi gereklidir (Atımtay ve Güvener, 2004).

Eşik üstü olfaktometresi ölçümleri ise konsantrasyon yerine koku yoğunluğunu esas almaktadır. Birkaç seyreltme ile elde edilen yoğunluk ölçümlerinden doz/cevap eğrisi elde edilir. Bu yöntemin esasını oluşturan yoğunluk eşleşmesine yönelik yöntemler, seyreltme ile eşik seviyesinin bulunmasına ilişkin yöntemlere göre daha az girişime yol açmaktadır. Bu yöntem kokulu gaz örneğinin referans bir gaz ile (genellikle bütanol kullanılmaktadır) yoğunlukları eşleninceye kadar seyreltilmesine dayanmaktadır. Yoğunluk referans gaz konsantrasyonu cinsinden ifade edilir.

2.3.2.3 Elektronik sensörler

Elektronik sensörler, burnun koku alma sistemi referans alınarak geliştirilmiş sistemlerdir. Bu yöntemde kokuyu karakterize etmek için sensörlerden oluşmuş bir dizi kullanılır. Burada her algılayıcı koku veren maddelerin bir kısmına karşı duyarlı, ancak verilen bir koku için cevapları farklıdır. Bir dizi içinde yer alan her bir algılayıcının cevapları üst üste getirildiğinde kokuya özel bir kalıp oluşturulur ve bu kalıp bir hatırlama sisteminde işlenir. Algılayıcı dizisinin ürettiği cevaplar kalıp hatırlama sisteminde analiz edilir. Bu sistem iki kademeli çalışır. Başlangıçta bir öğrenme devresi gerekir. Bilinen kokular için algılayıcı cevapları bir bilgi bankasında depolanır. Analiz kademesinde, bilinmeyen koku için üretilen cevaplar bilgi bankasındaki bilgilerle mukayese edilerek kokunun bileşenleri tahmin edilmeye çalışılır. Bu yöntemle hassas, sürekli ve tekrarlanabilir ölçümler yapmak mümkündür. Koku oluşturan her bir bileşen için spesifik bir sensör gerektirmesi ise bu yöntemin dezavantajıdır.

2.4 Koku Kirliliği ile İlgili Yasal Düzenleme

Kokulu birleşikler ve onların oluşturmuş olduğu koku problemi, hava kirliliği şikâyetlerinin en önemli sebeplerinden biridir. Koku kirliliğinin endüstriyel, tarımsal ve kentsel faaliyetler gibi birçok kaynağı vardır. Gelişen teknolojik faaliyetler ve artan üretim ihtiyacı dolayısıyla koku emisyonları hızla artan bir grafik çizmekte ve koku ile ilgili şikâyetler hızla artmaktadır. Birçok ülke koku emisyonlarının kontrolü ile ilgili yasal düzenlemeleri son dönemde artan sınırlamalar ile birlikte yürürlüğe koymaktadır. Hava kirliliği üzerine oluşturulmuş yasalar toz, asit gazları, uçucu organik maddeler gibi bir çok tip hava kirletici parametreyi içermektedirler. Fakat, koku ile ilgili yasalar koku dağılım modellerini, koku kaynaklarının tespitini, dış alan koku gözlemlenmesini, koku kontrol prosedürlerini de içermelidir (Topal and Arslan Topal 2013). Farklı ülkelerin uygulamalarına bakıldığında, koku kontrolü ile ilgili çalışmalarda öncelikle bölgesel düzenlemelere gidildiği görülmektedir. Ancak endüstriyel faaliyetlerin artış göstermesiyle birlikte koku problemlerinin de artması, ülkelerin koku kirliliğini bölgesel bir sorun olarak görmekten vazgeçip ulusal ölçekte yasal düzenlemeler oluşturmalarına sebep olmuştur. Koku, birçok ülkenin yasal düzenlemeleri kapsamında birbirinden oldukça farklı şekillerde tanımlanmıştır. Kokunun kirletici bir madde, ya da atık olarak belirtildiği farklı yasalar mevcuttur. Bazı ülkelerin yasalarında ise koku, kokunun yaratmış olduğu etkiler esas alınarak farklı yasal çerçevelerde incelenmiş ve çeşitli parametreler ile sınırlandırılmak istenmiştir.

Türkiye’de 1986 yılında Resmi Gazete’de yayımlanarak yürürlüğe giren Hava Kalitesinin Korunması Yönetmeliği ve o tarihten bu yana getirilen yasal düzenlemeler ile hava kirliliğinin kontrol altına alınması için çalışılmaktadır. Bu yönetmelik ile insan ve çevre sağlığına zarar veren kirleticilerin sanayi tesislerinden gerçekleşen salınımlarına sınırlamalar getirilmekte ve çevre havası kalitesinin korunması için alıcı ortam kirletici sınır değerleri belirtilmektedir. Bu yönetmelik içerisinde koku kirliliği hakkında özel bir sınırlama getirilmediğinden kokulu madde emisyonu olan endüstriyel tesislerin sebep oldukları rahatsızlığı ortadan kaldırmak için bu yönetmelik kapsamında bir yaptırım söz konusu olmamaktadır. Aynı şekilde; 3/7/2009 tarihli ve 27277 sayılı Resmî Gazete’de yayımlanan Sanayi Kaynaklı Hava Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği ile koku oluşmasına sebep olan spesifik tesislerden salınan spesifik bileşiklere sınır değerler getirilmiş ancak oluşturdukları koku

rahatsızlığını ortaya koyacak bir düzenleme yapılmamıştır. Sanayi Kaynaklı Hava Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği Ek-1 (Emisyon İznine Tabi Tesisler İçin Esaslar ve Sınır Değerler)'de yer alan İnorganik ve Organik Buhar ve Gaz Emisyonları sınır değerleri aşağıda verilmiştir.

- I'inci sınıfa giren organik bileşikler (0,1 kg/saat ve üzerindeki emisyon debileri için): 20 mg/Nm³
- II'nci sınıfa giren organik bileşikler (3 kg/saat ve üzerindeki emisyon debileri için): 150 mg/Nm³
- III'üncü sınıfa giren organik bileşikler (6 kg/saat ve üzerindeki emisyon debileri için): 300 mg/Nm³

Gıda fermantasyon prosesinde ortaya çıkan ve koku kirliliğine sebep olan birincil bileşik etanol, III. sınıfa dahil edilmiştir. Etanolden sonra ikincil olarak gözlenen kokulu bileşikler asetaldehit ve aseton ise sırasıyla II. ve III. sınıf bileşikler olarak sınıflandırılmıştır. Yine aynı yönetmeliğin ekinde; I'inci, II'nci ve III'üncü olarak sınıflandırılan, atık gazlarda bulunan organik bileşiklerin buhar ve gaz biçimindeki emisyonlarının veya aynı sınıftan birden fazla bileşik bulursa dahi bunların toplam emisyonlarının yukarıda verilen değerleri aşmaması gerektiği belirtilmiştir.

Endüstriyel faaliyetlerin yaygınlaşması, endüstri bölgelerinin göç alması sebebiyle bu bölgelerdeki nüfus artışı ve toplumun artan refah seviyesi, endüstrilerden kaynaklanan kokulu madde emisyonlarından duyulan rahatsızlığı ve bu konuda yetkili kurumlara yapılan şikâyetleri artırmıştır. Yapılan şikâyetlere, geçerli yönetmeliklerin ilgili standartları ve koku ölçüm metotlarını içermemesi sebebiyle cevap verilemediğinden koku kirliliğinin kontrol altına alınması amacıyla yeni bir düzenlemeye ihtiyaç duyulmuştur. Bu gerekçeyle hazırlanan Koku Oluşturan Emisyonların Kontrolü Hakkında Yönetmelik, 19.07.2013 tarih ve 28712 sayılı Resmi Gazete'de yayımlanarak yürürlüğe girmiştir. Bu yönetmelik, koku şikâyetine neden olan faaliyetlerden ileri gelen koku sorunlarının belirlenmesi ve çözümü ile ilgili işlemleri ve yaptırımları kapsar.

Bu yönetmelik gereğince koku probleminin olduğu bölgelerde olfaktometrik ölçümler yapılarak koku probleminin çözümü sağlanmaktadır. Dış ortam havasında yapılan koku ölçümleri ile tespit edilen koku seviyeleri esas alınarak belirlenen koku emisyon yoğunlukları, bu yönetmelikte belirtilen sınır değerlerin üzerine çıktığında

veya koku emisyonlarının önlenmesine ilişkin tedbirlerin alınmaması durumunda ilgili tesise Çevre ve Şehircilik Bakanlığı tarafından idari yaptırımlar uygulanır (KOEKHY 2013). Yönetmelik kapsamında belirtilen koku sınır değerleri; dış ortamdaki koku sınır değerleri ve emisyon sınır değerleri olmak üzere iki farklı kategoride sınırlama getirmektedir.

Dış ortamdaki koku sınır değerleri, koku emisyonunun belirlenmesinde referans olarak kullanılan dış ortam havası için bir sınırlama getirmektedir. Kokunun yoğun hissedildiği ayları kapsayacak şekilde en az üç ay süreli olarak yapılan alan çalışması sonunda bulunan toplam Kokulu Saat Yüzdesi, yerleşim alanlarında %15'i ve sanayi bölgelerinde %20'yi aşmıyorsa, dış ortamdaki koku sınırının sağlandığı kabul edilir. Kokunun hedonik tonu da değerlendirmeye katıldığında, hedonik tonu olumlu veya iyi olan kokular için, tespit edilen sınır değerler iki ile çarpılarak kullanılır.

Emisyon sınır değerleri, endüstriyel bir tesisten kaynaklanan kokulu madde emisyonlarını kontrol altında tutmak için belirlenmiştir. Bir tesisin tam kapasite ile çalıştığı koşullarda, koku emisyonuna neden olan kaynaktan değişik zamanlarda, gün ve saatlerde alınan ve tesisin koku emisyonunu temsil eden en az üç kokulu gaz örneğinin olfaktometrik olarak ölçülmüş koku konsantrasyonlarının geometrik ortalaması;

a) 1000 KB/m³ veya daha az ise, tesiste kaynakta koku giderimi konusunda herhangi bir işlem yapılmaz.

b) 1000-10.000 KB/m³ aralığında ise, çevrede koku şikâyetinin olup olmadığı gözetilerek dış ortam havasında koku ölçümlerinin yaptırılmasına yetkili merci tarafından karar verilir.

c) 10.000 KB/m³ den büyük ise, bu durumda yetkili merci tesiste, kaynakta koku önleme tekniklerinin ve yöntemlerinin kullanılmasına karar verir.

Kümesler, ahırlar ve kesimhaneler, hayvan yağlarının eritildiği tesisler, et ve balık ürünlerinin tütsülendiği tesisler ve gübre (tezek) kurutma tesisleri gibi faaliyetlerin koku probleminin önlenmesinde Sanayi Kaynaklı Hava Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği Ek-5'te yer alan hükümler geçerlidir.

2.5 Koku Kirliliğinin Kontrol Yöntemleri

Koku kirliliğinin tespit edilmesi ve boyutlarının belirlenmesinin ardından kirliliğin kontrolü problemi ortaya çıkmaktadır. Koku kirleticilerinin giderimi konusunda geçmişten bu yana farklı teknolojilere sahip yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemler, fizikokimyasal ve biyolojik prosesler olmak üzere temelde iki gruba ayrılmaktadır (Muñoz ve diğ., 2015). Fizikokimyasal yöntemler; adsorpsiyon, absorpsiyon, yoğunlaşma, kimyasal yıkayıcılar, termal oksidasyon, katalitik oksidasyon ve ozonlama sistemleri olmak üzere farklı teknolojilere sahip prosesleri içermektedir. Biyolojik yöntemler ise kirleticilerin mikrobiyal faaliyetlerle giderilmesi temeline dayanan biyofiltreler, biyoyıkayıcılar, biyodamlatmalı filtreler, aktif çamur difüzyon sistemleri ve membran biyoreaktör alt gruplarına ayrılmaktadır. Etkin bir kirlilik giderimi sağlayabilmek amacıyla kirletici emisyon karakteristiğine dikkat edilmesi gerekmektedir. Atıkgaz debisi, kirletici konsantrasyonu, kirleticilerin sudaki çözünürlükleri ve biyobozunabilirlikleri gibi özelliklere dikkat edilerek uygun kontrol yöntemi seçilmelidir (Delhoménie ve Heitz, 2005).

2.5.1 Fizikokimyasal koku kontrolü

2.5.1.1 Adsorpsiyon

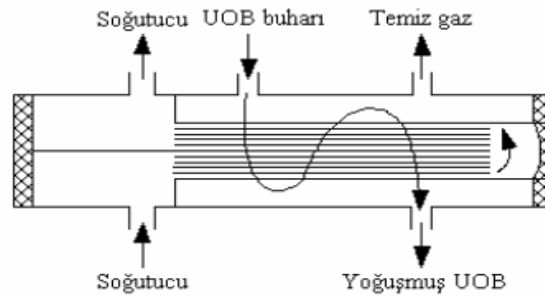
Adsorpsiyon, kokulu bileşiklere ait moleküllerin katı yüzeylere tutunarak gaz fazdan ayrıldıkları bir prosestir (Schlegelmilch ve diğ., 2005). Kirletici moleküllerinin tutunması için sıklıkla kullanılan adsorbent malzemeler; aktif karbon, aktif alüminyum oksit, silika jel ve zeolitlerdir. Endüstriyel uygulamalarda çoğunlukla karşılaşılan adsorpsiyon sistemi tasarımlarında, adsorbent malzeme sabit yataklı bir reaktöre doldurulmakta ve atıkgazın bu sabit yatak boyunca geçirilmesi sağlanmaktadır. Adsorpsiyon yöntemi, düşük debiye ve düşük kirletici konsantrasyonuna sahip atıkgazların arıtımında tercih edilmektedir. Adsorpsiyon hızı, adsorplanan kokulu bileşiğin polaritesine bağlı olarak değişmekte ve apolar özellikli bileşiklerin daha hızlı adsorplandığı bilinmektedir. Adsorbent yatağın adsorpsiyon kapasitesinin sınırlı olması dolayısıyla, kirleticilerin tutunduğu adsorbent malzeme desorpsiyon işlemiyle temizlenmeli ya da belirli periyotlarda yenilenmelidir (Metcalf&Eddy ve diğ., 2014).

2.5.1.2 Absorpsiyon

Absorpsiyon, atıkgaz içindeki koku kirleticilerinin sıvı bir faza transfer edilerek gaz fazdan ayrılması prensibine dayanan bir yöntemdir. Genellikle dolgu kolon tasarımlarıyla kirletici bileşiklerin gaz fazdan sıvı faza transferinin sağlandığı absorpsiyon sistemlerinde temel kontrol parametresi kütle transferi oranıdır. Kirletici bileşiklerin kullanılan absorpsiyon sıvısı içerisindeki çözünürlükleri, bu sistemin etkin çalıştırılabilmesi için oldukça önemlidir. Absorplama kolonları; atıkgazın kolon içinde kalma süresi, hacimsel sıvı ve gaz debisi oranları, kirletici bileşikler ve yıkama sıvılarının özellikleri dikkate alınarak tasarlanmaktadır. Yıkama sıvısına alkali ve asidik kimyasallar eklenerek absorplama verimi artırılabilirdiği gibi kimyasal oksitleyicilerin (ozon, sodyum hipoklorit vb) eklemesi ile kiretici bileşiklerin oksidasyonu da gerçekleştirilebilmektedir (Schlegelmilch ve diğ., 2005).

2.5.1.3 Yoğuşturma

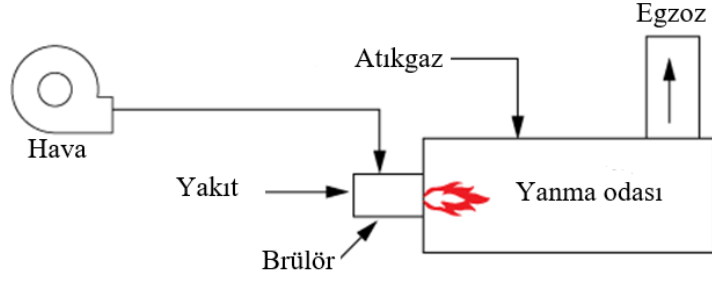
Yoğuşturma, atıkgaz sıcaklığının düşürülmesi ile atıkgaz içerisinde gaz fazda bulunan koku bileşiklerinin yoğuşmasına ve atıkgazdan ayrılmasına imkan sağlayan bir yöntemdir. Bu yöntem 500 ppmv'nin üzerindeki uçucu organik madde konsantrasyonlarında tercih edilir. Sistemin verimi %50-90 arasında değişmektedir (Uyar, 2007). Şekil 2.10'da yoğuşturma sistemi şematik olarak verilmiştir.



Şekil 2.10 : Yoğuşturma sistemi ile koku kontrolü.

2.5.1.4 Termal Oksidasyon

Isıl oksidasyon, atık gaz akışı içindeki kokulu gazların, içeriğindeki karışımın hava veya oksijen ile birlikte, bir fırında, parlama noktasının üzerindeki bir sıcaklığa ısıtılması ve karbondioksit ve suya dönüşmek üzere tam yanma sağlayacak kadar yeterli bir süre yüksek sıcaklığın korunması yoluyla oksidasyon işlemidir (Uyar, 2007). Termal oksidasyon ile koku kontrolü Şekil 2.11'de gösterilmiştir.



Şekil 2.11 : Termal oksidasyon ile koku kontrolü.

2.5.1.5 Katalitik Oksidasyon

Katalitik oksitleyiciler, termal oksitleyicilere çok benzeyen bir şekilde çalışırlar. Aradaki en büyük fark, alev bölgesinden geçen gazın bir katalizör yatağından da geçmesidir. Katalizör, oksidasyon tepkimesi hızını artırarak daha düşük sıcaklıklarda çalışma imkanı sağlar (Uyar, 2007).

Çizelge 2.4’de fizikokimyasal koku kontrol teknolojilerinin karakteristik özellikleri, performansarı ve uygulama limitleri özetlenmiş ve birbirleriyle kıyaslanmıştır.

Çizelge 2.4 : Fizikokimyasal teknolojilerin özellikleri (Delhoménie ve Heitz, 2005).

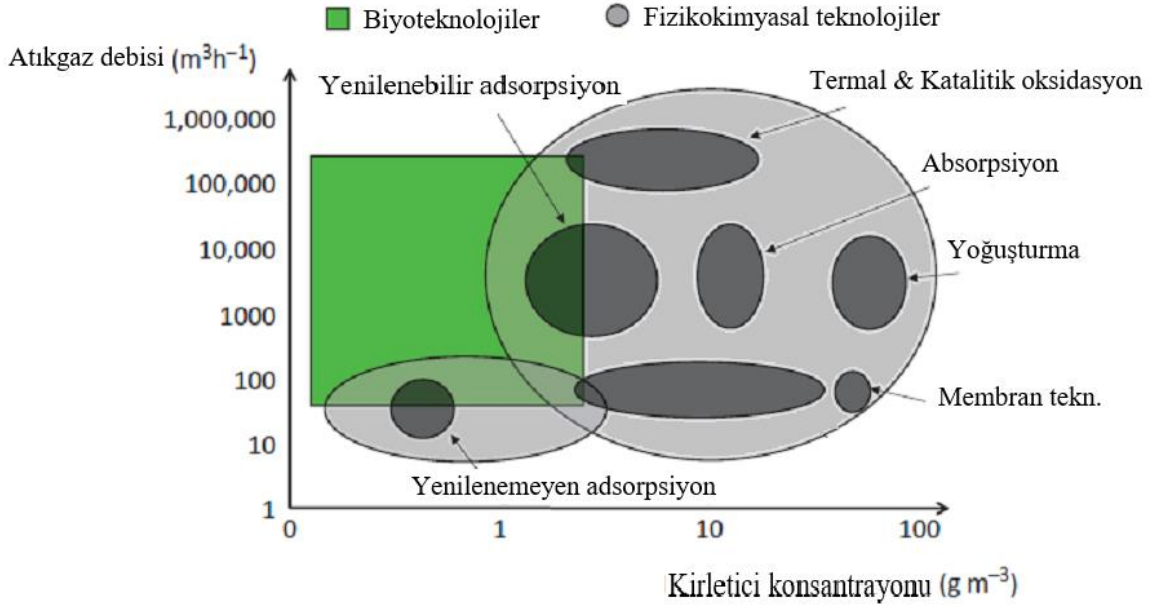
Fizikokimyasal Yöntem	Özellikler	Performans ve Limitler	Maliyetler/(m³/sa) Hava debisi
Adsorpsiyon	- Kirleticiler katı poröz yüzeylere tutunur. - Sorbent olarak aktif karbon, zeolit ve polimer kullanılır. - Adsorpsiyon-desorpsiyon çevrimi için ikili sistem gerekir. - Isınma riski gözönünde bulundurularak <50-60°C sıcaklıklarda çalışılır.	- Giderim: %90-99 - Desorpsiyon ile kirletici geri kazanımı mümkün - Farklı debilerde çalışılabilir. - Rejenerasyon gerekli - Çıkış akımındaki nem <%50 - Basınç düşüşü gözlenir. - Kararlı kirletici yapıları yatak yapısı için tehdit olabilir.	- Yatırım: 15-120 USD - İşletme: 10-35 USD
Absorpsiyon	- Kirleticiler sıvı faza transfer edilir. - Tabakalı, habbeli, dolgu ve atomize kolon tasarımları mevcuttur. - Solventler: pH'ı ayarlanmış su, yüksek kaynama noktalı hidrokarbonlar, aminler vb. - Ters akımlı işletim	- Giderim: %90-98 - Alt akımla ayrılan sıvı fazda çözünmüş kirleticiler büyük oranda değerlendirilir. - Düşük çözünürlüklü bileşiklerde yetersiz giderim sağlar. - Atıksu oluşumu dezavantajı var.	- Yatırım: 15-70 USD - İşletme: 25-120 USD
Yoğuşurma	- Kaynama noktası yüksek olan kirleticiler (<38°C), soğutma ve/veya sıkıştırma ile sıvılaştırılır. - Soğutma sistemleri: su (5°C), tuzlu su (-35°C), sıvı azot (-185°C)	- Giderim: %50-99 - Sıvı fazda kirletici geri kazanımı mümkün - Sadece gaz fazda doygun bileşikler için etkili - Kondensat atığı problemi var. - Donmuş tortu problemi var	- Yatırım: 10-80 USD - İşletme: 20-120 USD
Termal oksidasyon	- Kirleticilerin yakılması prosesi 760<Sıcaklık<1200°C 0,3<Beklet. Süresi<2 s - Kirletici kons < Patlama limitinin %25'i - Gerekli O₂ seviyesi ≈%10	- Giderim: %98-99,5 - Enerji geri dönüşümü mümkün - Halojenli ve sülfürlü kirleticilerin de giderimi sağlanır. - Yüksek maliyet - Toksik yan ürün oluşumu (CO, NO_x, dioksin, furan vb.) - Düşük kirletici konsantrasyonları için verim düşüyor.	- Yatırım: 10-450 USD - İşletme: 20-150 USD (Geri dönüştürülen enerjiye göre değişiyor.)
Katalitik oksidasyon	- Isıl, katalitik oksidasyon 300<Sıcaklık<650°C 0,07<Beklet. Süresi<1 s - Katalizör: Soy metaller (Pt, Pd, Rh) ile kaplanmış alümina, seramik yüzeyler ya da metaloksitler (Cu, Ti, Ni, Mn vb.) - Katalizör ömrü: 2-5 yıl - Kullanılabilir kirletici konsantrasyonu patlama sınırlarının çok altında - Gerekli O₂ seviyesi ≈%2	- Giderim: %90-99 - Katalitik oksidasyona göre enerji tasarrufu sağlar ve daha az toksik yan ürün oluşturur. - Katalizör deaktivasyon problemi yaşanabilir (tıkanma, ısınma vb.). - Kullanılmış katalizör tekrar kullanılamaz.	- Sabit katalizör Yatırım: 20-250 USD İşletme: 10-75 USD - Akışkan katalizör Yatırım: 35-220 USD İşletme: 15-90 USD

2.5.2 Biyolojik koku kontrolü

Koku kontrolünü sağlamak üzere geçmişten bu yana kullanılan fizikokimyasal yöntemlerle kıyaslandığında daha çevre dostu ve sürdürülebilir yöntemler olarak öne çıkan biyolojik koku kontrol yöntemleri son yıllarda oldukça yaygın olarak kullanılmakta ve ilgili araştırmalara konu olmaktadır (Burgess ve diğ., 2001). Uygun maliyetlerle kurulabilen biyolojik sistemlerin, ortam sıcaklığı ve basıncı altında gösterdikleri kararlı ve dayanıklı performanslar sayesinde endüstriyel ölçekli uygulamaları katlanarak artmaktadır (Kennes ve diğ., 1998; Easter ve diğ., 2005).

Biyoteknoloji ile koku giderimi, mikroorganizmaların koku bileşiklerini daha az toksik etkiye sahip ve kokusuz bileşiklere dönüştürmeleri esasına dayanmaktadır (Revah ve Morgan-Sagastume, 2005). CO₂, CH₄ and N₂O gibi sera gazları, azot ve kükürt oksitler, kapalı ve açık alanlarda koku problemi oluşturan birçok organik bileşik, birbirlerinden oldukça farklı özelliklere sahip olmalarına rağmen biyolojik yöntemler kullanılarak giderilebilmektedir. (Frutos ve diğ., 2014; López ve diğ., 2013; Kennes ve Veiga, 2004; Fulazzaky ve diğ., 2013; Lu ve diğ., 2011; Zhang ve diğ., 2014). Optimum koşullar altında organik koku bileşikleri karbondioksit, su ve biyokütle oluşturacak şekilde tamamen parçalanabiliyorken; H₂S ve NH₃ gibi inorganik bileşikler SO₄⁻ ve N₂ gibi zararsız ve koku problemi yaratmayan moleküllere dönüştürülebilmektedir (Cox ve Deshusses, 2001; Sakuma ve diğ., 2008).

Atıkgaz debisinin 100-500.000 m³/saat ve atıkgaz içerisindeki kirletici konsantrasyonunun 0,1-5 g/m³ aralığında olduğu koşullarda biyolojik koku giderimi sağlanabilmektedir (Delhoménie ve Heitz, 2005; Cox ve Deshusses, 2001). Fizikokimyasal yöntemlerin optimum çalışma koşulları ile karşılaştırıldığında, düşük kirletici konsantrasyonuna sahip yüksek debili atık gazların giderimi için en uygun arıtma seçeneğinin biyolojik yöntemler olduğu Şekil 2.12’de görülmektedir. Biyolojik yöntemlerin fizikokimyasal yöntemlere kıyasla bir diğer üstünlüğü, biyolojik yöntemlerin atmosferik basınç ve sıcaklık (10-40°C) koşullarında çalıştırılabilmesidir (Noyola ve diğ., 2006). Fizikokimyasal yöntemlere göre daha ucuz, kolay işletilebilir ve düşük karbon ayakizi oluşturan sistemler olmaları biyolojik yöntemlerin diğer avantajları olarak sıralanabilir (Estrada ve diğ., 2011; Alfonsín ve diğ., 2015)



Şekil 2.12 : Koku gideriminde kullanılan biyoteknolojiler ve bazı fizikokimyasal yöntemler için uygulama limitleri (Muñoz ve diğ., 2015).

Atıkgazların biyolojik yöntemlerle giderimi konusunda yürütülen ilk çalışmalarda genellikle kolon dolgu malzemesinin seçimine odaklanılmış ancak ilerleyen zamanlarda mikroorganizma türleri, aşılama yöntemleri, atıkgaz bileşenlerinin yıkama sıvısı içerisindeki çözünürlükleri ve biyoreaktörlerin işletme koşulları gibi parametreler biyolojik koku ve giderim sistemlerinin tasarımında dikkate alınan parametreler olmuşlardır (Revah ve Morgan-Sagastume, 2005; Dorado ve diğ., 2014).

2.5.2.1 Biyofiltreler

Biyofiltre sistemleri, kokulu kirlenicileri içeren atıkgazın mikroorganizmaların bulunduğu sabit bir yataktan geçirilmesi işlemine dayanmaktadır. Nemlendirilmiş atıkgaz gözenekli bir yapıya sahip dolgulu yatak boyunca ilerleyen, atıkgaz içeriğindeki kirlenici bileşiklerin gaz fazdan yatak gözeneklerinde oluşan mikrobiyal film tabakasına transfer edilmeleri ve burada biyolojik oksidasyonla parçalanmaları sağlanır (Mudliar ve diğ., 2010). Dolgulu yatağın gözeneklerinde biyofilm tabakası oluşturabilmek için atıkgazın nemlendirilmesi önemli bir ayrıntıdır. Kirlenicilerin biyofilm tabakasına transferi için gerekli olan atıkgazın kolonda kalma süresi, biyofiltre tasarımında dikkat edilmesi gereken bir parametredir (Revah ve Morgan-Sagastume, 2005). Biyofiltrelerin dolgu yatak sistemleri atıkgaz içeriğindeki düşük konsantrasyonlu bileşiklerin dahi gideriminde oldukça etkili olmalarına rağmen

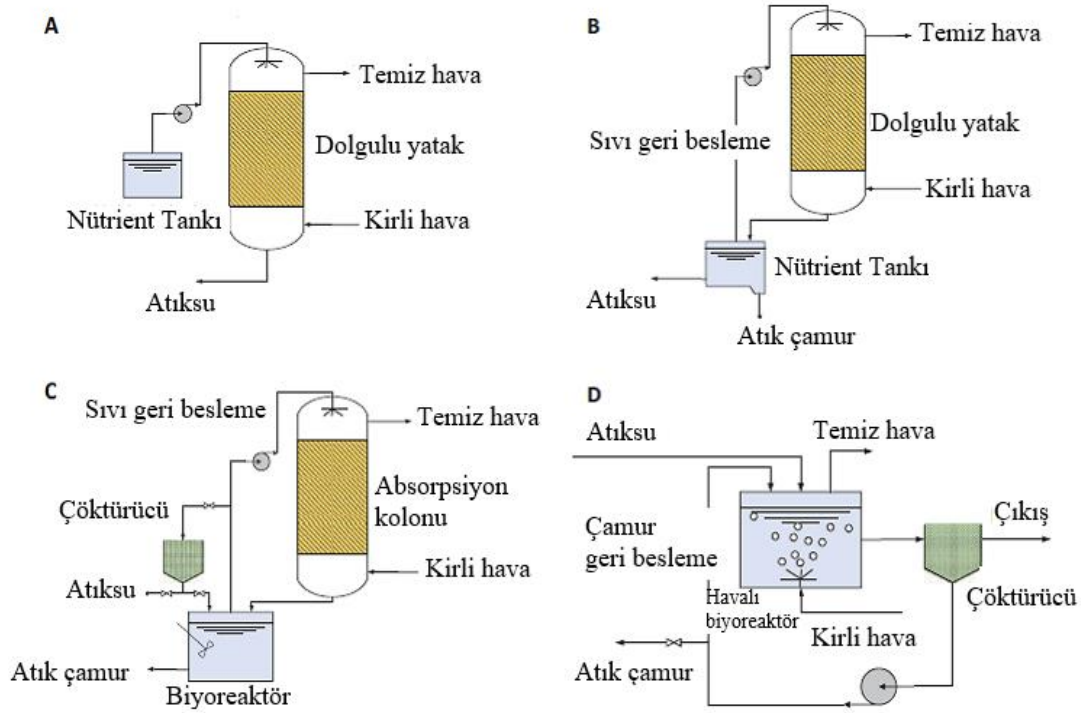
çeşitli partiküllerle gözeneklerin tıkanması, dolgu yapısının bozulması, yüksek konsantrasyonlu bileşiklerin gideriminde düşük verimli olması, nem ve pH kontrolünün güçlüğüle sağlanması gibi problemler doğurabilmektedir (Mudliar ve diğ., 2010). Dolgu yatağın gözeneklerinde meydana gelen biyofilm tabakasının oluşumunda nemle birlikte mikroorganizmalar, enzimler, partikül maddeler gibi bileşenler de etkili olduğundan, biyofiltre sistemlerinde Henry kanunu sabiti 0,1 ve 0,99 aralığında olan orta dereceli hidrofilik bileşikler oldukça etkin bir şekilde giderilmektedir. Bu bağlamda organik dolgulu yatak silikon yağı gibi suyla karışmayan bir çözücü ile desteklendiğinde hidrofobik kirleticilerin de biyofiltre sisteminde giderimleri mümkün olabilmektedir (Lebrero ve diğ., 2014).

Koku gideriminde kullanılan biyofiltre sistemleri genellikle açık ve kapalı biyofiltre sistemleri olmak üzere iki şekilde tasarlanırlar. Açık tasarımı biyofiltre sistemlerinde atıkgaz akımı, atmosfere açık dolgulu yatak boyunca aşağıdan yukarıya doğru hareket etmektedir. Aynı zamanda bu reaktörler işletilmeleri için büyük alanlar gerektirmekte ve atmosfere açık olduklarından mevsimsel değişikliklerden etkilenmektedirler. Kapalı biyofiltre sistemlerinde ise atıkgaz yatak boyunca her iki yönde de ilerleyebilmekte ve dolgulu yatak atmosfere kapalı bir reaktör içerisinde yer almaktadır. Kapalı sistemlerin işletim alanı gereksinimi açık sistemlere kıyasla daha küçüktür (Mudliar ve diğ., 2010).

Biyofiltre sistemleri dolgulu yatak yapısının içerdiği zengin mikrobiyal oluşumlar sayesinde çok sayıda kirleticinin gideriminde etkili ve düşük işletme maliyetli sistemler olmalarına rağmen atıkgazın dolgulu yatakta kalma süresi ve basınç düşüşü parametreleri dolayısıyla belirli limitlerde çalıştırılabilmektedirler. Bekletme süresi 20 s - 2 dk aralığını geçmemeli ve basınç düşüşünü 10 cm H₂O seviyesinin altında tutmak için dolgulu yatak yüksekliği 1,5 m altında olmalıdır (Estrada ve diğ., 2011).

Biyofiltre sistemleri, ilk olarak yirminci yüzyıl başlarında dolgulu yatak olarak toprağın kullanıldığı (birinci nesil biyofiltreler) sistemler olarak tasarlanmış ve biyolojik koku gideriminde geliştirilen ilk teknoloji olarak kabul edilmektedir. Özellikle Almanya ve Hollanda'da bu konuda geliştirilen çalışmalar sonucunda 60'larda alternatif dolgu malzemesi olarak torf ve kompost malzemeler kullanılmaya başlanmış ve 70'lerde geliştirilen biyofiltre yapı malzemeleri sayesinde ikinci nesil biyofiltreler oluşmuştur. Biyofiltre teknolojisinin 80'lerde hızla artan popülerliği sayesinde teknolojik gelişmeler de artışa geçmiştir; dolgu malzemesinin ilave yapılarla

desteklenerek etkinliğini artırılması, nem ve sıcaklık kontrolünün sağlanması ve ilave besin çözeltileriyle dolgu malzemesi içeriğindeki mikrobiyal performansın geliştirilmesi gibi konularda çalışmalar yapılarak üçüncü nesil biyofiltre tasarımları ortaya çıkmıştır (Hernández ve diğ., 2010). Şekil 2.13'te biyofiltre, biyodamlatmalı filtre, biyoyıkayıcı ve aktif çamur difüzyon sistemlerinin şematik gösterimleri verilmiştir.



Şekil 2.13 : Biyofiltre (A), biyodamlatmalı filtre (B), biyoyıkayıcı (C) ve aktif çamur difüzyon sisteminin (D) şematik gösterimi (Muñoz ve diğ., 2015).

2.5.2.2 Biyodamlatmalı filtreler

Biyodamlatmalı filtrelerde kokulu bileşikler içeren atıkgaz biyofiltre sistemine benzer olarak sabit bir dolgulu kolondan geçirilmekte, ancak biyofiltre sisteminden farklı olarak dolgulu yatak sürekli olarak bir besin çözeltisi ile nemlendirilmektedir (Kennes ve Thalasso, 1998). Gaz fazda bulunan kokulu bileşikler öncelikle çözelti damlacıklarına absorbe olarak sıvı faza geçer ve böylece dolgulu yatak gözeneklerinde oluşan biyofilm tabakasında biyobozunma ile giderilirler (Revah ve Morgan-Sagastume, 2005). Düşük bekletme sürelerinde yüksek oranda H_2S giderimi için oldukça etkili bir yöntem olmakla birlikte, asidik ve bazik adımlar olmak üzere iki adımlı biyodamlatmalı filtre tasarımı uygulamalarıyla H_2S ile birlikte diğer kokulu bileşiklerin de etkin bir şekilde giderimi sağlanabilmektedir (Gabriel ve

Deshusses, 2003; Muñoz ve diğ., 2015). Biyodamlatmalı filtre teknolojisi pH, sıcaklık, nem kontrolü ve besin desteği kontrolünün etkin bir şekilde sağlanmasını mümkün kılmaktadır. Ancak damlatma sisteminin sürekli olarak çalıştırılması dolayısıyla biyofilm tabakası üstünde oluşan nemli yüzey, hidrofobik bileşiklerin gaz fazdan biyofilm tabakasına transferini güçleştirmektedir (Muñoz ve diğ., 2015). Damlatmalı sistemi sebebiyle su tüketimi çok fazla olan bu sistemin yatırım ve işletim maliyeti de oldukça yüksektir.

2.5.2.3 Biyoyıkayıcılar

Biyoyıkayıcılar; gaz fazda bulunan kirletici bileşiklerin sıvı faza absorplandığı absorpsiyon kolonu ve sıvı faza transfer edilen kirleticilerin biyolojik oksidasyonla giderildikleri biyoreaktör sistemlerinin birlikte çalıştırıldığı bir koku giderim yöntemidir (Kennes ve Thalasso, 1998). Absorpsiyon kolonunda gaz fazdan sıvı faza doğru gerçekleşen kütle transferi ve biyoreaktör içerisindeki mikrobiyal performans biyoyıkayıcı sistemlerin tasarımının dayandığı temel konulardır. H₂S ve çoğu hidrofilik bileşiğin yüksek verimle giderildikleri bu sistemlerin öne çıkan avantajları; pH ve sıcaklık kontrolünün kolaylıkla sağlanabilmesi, biyofilm nem içeriğinin kontrolü, biyolojik sistemi yavaşlatan metabolit birikiminin engellenebilmesi ve düşük işletme maliyeti olarak sıralanabilir. Bazı biyoyıkayıcı uygulamalarında gaz faz ile sıvı fazın temas yüzeyini artırmak amacıyla absorpsiyon kolonu inert malzeme ile doldurulmaktadır (Muñoz ve diğ., 2015).

Biyoyıkayıcı sistemlerin koku giderim performanslarını artırmak amacıyla yapılan çalışmalar sonucunda farklı biyoyıkayıcı sistem tasarımları geliştirilmiştir. Bu tasarım çeşitlerine örnek olarak;

- Adsorplayıcı çamur içeren biyoyıkayıcılar
- Anoksik biyoyıkayıcılar
- İki sıvı faz içeren biyoyıkayıcılar

verilebilir (Mudliar ve diğ., 2010).

Adsorplayıcı çamur içeren biyoyıkayıcı sistemlerinde absorplama kolonu içerisine aktif karbon ilavesi yapılmaktadır. Gaz fazda bulunan kirleticiler kolon boyunca hareket ederken bir yandan sıvı faza absorbe olmakta, diğer yandan aktif karbon yüzeyine tutunmaktadır. Aktif karbon, gaz kirleticilerin bir kısmını adsorplayarak sıvı fazın absorpsiyon kapasitesini artırmasının yanında, kolon içerisinde biyofilm

oluşmasına yardımcı olarak transfer yüzey alanını da artırmaktadır. Sıvı faza transfer edilen kirleticiler biyoreaktöre iletilerek biyobozunmayla giderilmekte ve sıvı faz tekrar sistemde kullanılmaktadır. Aynı şekilde, kolon içerisinde yer alan aktif karbon da rejenerasyonla tekrar kullanılabilir.

Anoksik biyoyıkayıcılar, absorpsiyon kolonu ile birlikte anoksik olarak işletilen biyoreaktör sistemlerinin bir arada kullanıldığı tasarımlardır. Bu sistemler özellikle perkloroetilen, NO_x ve SO_x kirleticileri içeren atık gazların gideriminde kullanılmaktadır.

İki sıvı faz içeren biyoyıkayıcı sistemler, sudaki çözünürlüğü düşük olan bileşiklerin giderim verimini artırmak amacıyla tasarlanmıştır. Sulu faza organik çözelti ilave edilmesiyle gaz fazda bulunan hidrofilik bileşiklerin yanında hidrofobik bileşiklerin de sıvı faza transfer edilmesi sağlanabilmektedir. İki sıvı faz içeren biyoyıkayıcı sistemler genellikle alkan, benzen, stiren, fenol, nafta ve pentaklorofenol gibi bileşiklerin giderimlerinde kullanılmaktadır. Bu sistemin uygulamalarında çözücü olarak genellikle silikon yağı kullanılmaktadır. Fakat parafin yağı, dibütil fitalat, di-n-oktil fitalat ve di-n-nonil fitalat çözücüleri de sulu faza ilave edilen organik solventlere örnek olarak verilebilir.

Biyoyıkayıcı sistemlerin tasarımında ilk olarak yıkama sıvısına karar verilmekte ve giderimi sağlanacak koku bileşiklerinin bu sıvı içerisindeki çözünürlükleri incelenmektedir. Yıkama sıvısının seçiminde dikkat edilen parametreler; giderimi sağlanacak koku bileşiklerinin karakteristik özellikleri, koku bileşiklerinin konsantrasyonları, reaktör yapısı ve proseste kullanılan mikrobiyal komünitenin özellikleri olarak sıralanabilir (Quijano ve diğ., 2009). Biyoyıkama uygulamalarında genellikle kullanılan yıkama sıvısı su olmakla birlikte, suda düşük çözünürlüğe sahip ya da suyla karışmayan bileşikler için farklı yıkama sıvıları da kullanılabilir. Suyla karışmayan bileşikler için genellikle yüksek difüzyona imkan sağlayan organik çözücüler kullanılmaktadır. Bu organik çözücülere örnek olarak n-hekzadekan, perflorokarbonlar ya da silikon yağı (polidimetilsiloksan) verilebilir (Muñoz ve diğ., 2012).

Biyofiltre, biyodamlatmalı filtre ve biyoyıkayıcı sistemlerinin tasarım, proses kontrolü ve işletme maliyeti gibi konularda özet bir karşılaştırılması Çizelge 2.5'te verilmiştir.

Çizelge 2.5 : Biyofiltre, biyodamlatmalı filtre ve biyoyıkayıcı sistemlerinin kıyaslanması (Shareefdeen ve diğ., 2005).

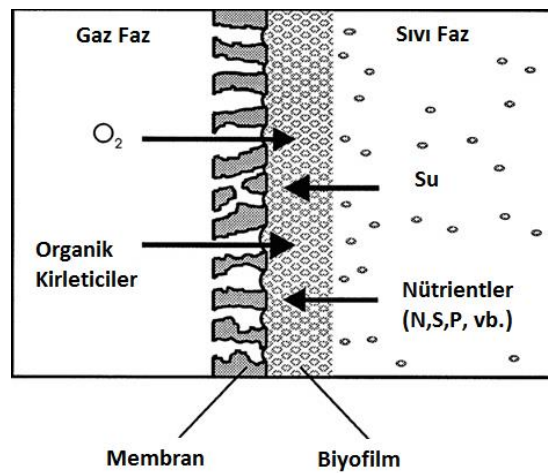
	Biyofiltreler	Biyodamlatmalı Filtre	Biyoyıkayıcılar
Reaktör tasarımı	Tek Reaktör	Tek Reaktör	Çift Reaktör
Yatırım ve İşletim Maaliyeti	Düşük	Yüksek	Yüksek
Taşıyıcı	Organik veya Sentetik	Sentetik	Taşıyıcı yoktur
Alan	Yüksek alan gereksinimi	Sıkıştırılmış ekipman	Küçük hacimli ekipman
Hareketli Faz	Gaz	Sıvı	Sıvı
Proses Kontrolü	Sınırlı proses kontrolü	Sınırlı proses kontrolü	İyi proses kontrolü
Gaz Debisi	100-150 m ³ /m ² .saat	-	3000-4000 m ³ /m ² .saat
İşletim	Kolay işleme alma	İşleme alma zorluğu	İşleme alma zorluğu
İşletim Kararlılığı	Hava akımının kanallanması yaygındır	Suyun kanallanması yaygındır	Yüksek işletim kararlılığı
Basınç Düşüşü	Orta-Yüksek aralığı	Orta-Yüksek aralığı	Düşük
Hedef Bileşik Konsantrasyonu	<1 g/m ³	<0,5 g/m ³	<5 g/m ³
Bileşiklerin Henry Katsayısı	<1	<0,1	<0,01
Nütrient	Nütrient eklenmez	Nütrientler kontrol edilebilir ve eklenebilir	Nütrientler kontrol edilebilir ve eklenebilir
Biyokütle	Sabit Biyokütle	Sabit Biyokütle	Askıda Biyokütle
Tıkanma	Tıkanma problemi vardır	Tıkanma problemi vardır	Tıkanma problemi yoktur
Aşırı Çamur	Probleme yol açmaz	Aşırı çamurun uzaklaştırılması gerekmektedir	Aşırı çamurun uzaklaştırılması gerekmektedir

2.5.2.4 Aktif çamur difüzyon sistemleri

Aktif çamur difüzyon sistemleri atıkgaz içerisinde bulunan kirleticilerin sıvı faza transferini optimize etmek amacıyla tasarlanmış bir sistem olup, koku gideriminde

kullanılan biyoteknolojiler arasında ümit vaat eden bir sistem olarak görülmektedir. Bu sistem, atıkgazın sıvı bir yataktan geçirilerek arıtılması prensibine dayanmaktadır (Lebrero ve diğ., 2010). Atıkgaz emisyon noktasından toplanan gaz akımı difüzör sistem yardımıyla aktif çamur tankının tabanına iletilir. Aktif çamur tankına giren ve yukarıya doğru yükselen atıkgaz içerisindeki kirleticiler mikrobiyal floklar tarafından absorplanarak biyolojik olarak parçalanır (Muñoz ve diğ., 2015). Özellikle atıksu arıtma sistemlerinde karşılaşılan koku kirliliğinin kontrolünde aktif çamur difüzyon sistemlerinin oldukça etkili oldukları ve atıksu arıtma tesislerinde bulunan aktif çamur tankları ile bütünleşik bir koku arıtım sistemi yapılacağı düşünüldüğünde sistemin maliyetinin de düşük olacağı söylenebilir (Bowker, 2000). Membran biyoreaktörler

Membran biyoreaktörler, atıkgaz içerisindeki kokulu bileşiklerin gideriminde klasik biyoreaktörlere alternatif olarak kullanılan sistemlerdir. Membran reaktörler, seçici geçirgenlik özelliğine sahip sistemlerdir. Membranlar fiziksel ve kimyasal yapılarına göre iki ayrı faz arasındaki basınç, konsantrasyon, elektriksel potansiyel ya da sıcaklık gibi farkların itici kuvvetleri yardımıyla, atıkgaz içerisindeki kirletici bileşiklerin taşınımını ve gaz fazdan ayrılmasını sağlamaktadır (Mudliar ve diğ., 2010). Membran biyoreaktörlerin çalışma prensibi, gaz faz içerisindeki kirleticilerin membran biyoreaktörden geçerek membran yüzeyinde oluşan biyofilm tabakasına transfer olması ve burada biyobozunmaya uğraması prensibine dayanmaktadır. Membran reaktörün çalışma prensibi Şekil 2.14'te verilmiştir.



Şekil 2.14 : Membran biyoreaktörlerin çalışma prensibi (Mudliar ve diğ., 2010).

Biyolojik aktivitenin gerçekleştiği biyofilm tabakasının nütrient ihtiyacı sıvı faz tarafından karşılanır. Sıvı faz içerisindeki nütrientlerin kontrolüyle de biyofilm

tabakasındaki mikrobiyolojik aktivite kontrol edilebilir (Shereefdeen ve Singh, 2005). Membran biyoreaktörlerin koku kontrolünde kullanıldığı çoğu çalışma ksilen, toluen, hekzan ve propen gibi hidrofobik bileşiklerin giderimiyle ilgilidir. Bu kirleticilerin suya transferleri oldukça güç olduğundan biyobozunma için gerekli kütle transfer limitlerini sağlamak amacıyla yapılacak tasarımlar oldukça kritik konulardır (Dingemansa ve diğ., 2008).

3. BİYOFİLTRE SİSTEMLERİNİN TASARIMI

Biyofiltre sistemleri ile atıkgaz arıtımı, atıkgaz içerisindeki koku bileşiklerinin filtre görevi gören bir dolgu malzemesi içerisinde mikrobiyal yolla bozunmalarına dayanmaktadır. Arıtma, adsorpsiyon/absorpsiyon ve biyobozunma olmak üzere iki adımlı bir mekanizma ile sağlanır. İlk adımda, filtre ortamından geçirilen kokulu gaz akımının içerdiği koku bileşiklerinin filtre yüzeyine tutunmaları (adsorpsiyon) ya da filtre yüzeyinde oluşmuş sıvı film tabakasına absorbe olmaları sağlanır. Adsorpsiyon durumunda, filtre yüzeyine tutunmuş gaz molekülleri su damlacıkları içerisine taşınarak desorbe olurlar. Absorpsiyon durumunda ise gaz-sıvı ara yüzeyi boyunca taşınan gaz molekülleri sıvı film tabakasına doğrudan difüze olurlar. Bu mekanizma biyofiltre içindeki nem içeriğinin ne kadar önemli bir parametre olduğunu göstermektedir. İkinci adım olan biyobozunmayı sağlamak üzere filtre ortamına mikroorganizmalar (genellikle bakteriler, aktinomisetler ve mantarlar) eklenir. Biyobozunma; biyofilm olarak adlandırılan, mikroorganizmaları içeren sıvı film tabakası içerisinde gerçekleşir. Uçucu organikler (UOB) ve diğer kokulu bileşikler suda çözünür ve biyofilm içerisinde mikroorganizmalar tarafından enerji kaynağı olarak tüketilirler. Kokulu bileşiklerin sıvı film tabakası içine yayılmaları bileşiklerin çözünürlükleri ile ilgili olduğundan bileşiklerin biyofilm içerisine yayılma hızları Henry gaz sabitlerine göre değişkenlik gösterir (Epstein, 2011).

Kokulu bileşikleri içeren atıkgaz akımı biyofiltrenin alt kısmında bulunan açıklıktan biyofiltre içine pompalanır ve mikrobiyal büyüme için elverişli olan biyofiltre ortamı içerisinde yukarıya doğru hareket eder. Kirli gazın biyofiltre içerisindeki hareketi sırasında gaz akımı içerisinde bulunan kokulu bileşiklerin organik yüzeye tutunmalarının ardından mikroorganizmalar bu bileşikleri besin kaynağı olarak kullanırlar. Kokulu organik ve inorganik bileşikler mikroorganizmalar tarafından karbondioksit, su, azot, mineral tuzları gibi son ürünlere oksitlenirler ve bu oksidasyon sonucunda mikroorganizmaların çoğalması için gerekli enerji üretilir. Oksidasyon ile aynı zamanda biyofiltrenin dışarıdan bir etkiye gerek kalmadan rejenere olması sağlanır, organik yüzeylere tutunmuş kirletici bileşikler biyobozunma

ile bu yüzeylerden temizlenmiş ve biyofiltrenin etkin yüzeyi artırılmış olur. Kokulu gaz akımının yükleme debisi yükseğe adsorpsiyon, oksidasyondan daha hızlı gerçekleşir ve biyofiltre yüzeyine tutunamayan kirleticiler arıtılmadan dışarıya atılır (Schnelle & Brown, 2001).

3.1 Tasarım Parametreleri

Biyofiltre sisteminin etkin bir arıtma gerçekleştirebilmesi için optimum koşullar sağlanmalı; bu sebeple sistem tasarımında yükleme hızı, boş yatak bekleme süresi, dolgu malzemesi, mikroorganizma türü, oksijen ve nütrient ihtiyacı, nem ihtiyacı, sıcaklık, pH ve basınç düşüşü gibi parametrelere dikkat edilmelidir.

3.1.1 Yükleme hızı ve boş yatak bekleme süresi (BYBS)

Biyofiltre tasarımında boyutlandırma için gerekli en önemli parametre yükleme hızıdır. Yükleme hızı; filtre yatağından geçen gaz akımının debisi ve arıtma hızı olmak üzere farklı şekillerde tanımlanabilir. Gaz arıtımı için biyofiltrelerin kullanıldığı tesislerde çıkış gazı debisi genellikle 1000 ile 150000 m³/saat arasında değişmektedir. Biyofiltrelere yüksek debili gazların beslenmesi biyofiltrelerin aşırı yükleme sebebiyle verimli çalışmamasına yol açar (Schnelle & Brown, 2001). Boyutlandırmada dikkat edilmesi gereken bir diğer önemli parametre boş yatak bekletme süresidir. Boş yatak bekletme süresi (BYBS), atıkgaz debisi ve sistemin boyutlandırılması ile doğrudan ilişkili olduğundan proses ekonomisini belirleme konusunda etkili bir parametredir (Revah ve Morgan-Sagastume, 2005). Boş yatak bekletme süresi, yeterli seviyede adsorpsiyon ve absorpsiyon gerçekleşebilmesi için son derece önemli olup, absorpsiyon kolonu hacminin atıkgaz debisine oranı olarak tanımlanmaktadır.

$$BYBS = V / Q$$

V: Kolon hacmi (Hacim)

Q: Atıkgaz debisi (Hacim/Zaman)

BYBS, kullanılan dolgu malzemesinin çeşidine ve atıkgaz içerisindeki kirletici miktarı ve karakterizasyonuna bağlı olarak birkaç saniyeden birkaç dakikaya kadar değişebilmektedir (Estrada ve diğ., 2013). Örneğin, kompost malzeme için önerilen minimum kalma süresi 30 s. iken toprak dolgu malzemesi için bu süre minimum 1 dakikadır (Schnelle & Brown, 2001). Arıtma sistemine giren kirletici miktarı

genellikle kirletici yükü üzerinden tanımlanmakta, kirletici yükü ise aşağıdaki şekilde hesaplanmaktadır (Muñoz ve diğ., 2015).

$$\text{Yük} = C_{\text{giriş}} \times \frac{Q}{V}$$

Biyofiltre sisteminin performansı ise, giderim kapasitesi ve giderim verimi ile tanımlanmaktadır (Muñoz ve diğ., 2015).

$$\text{Giderim kapasitesi} = (C_{\text{giriş}} - C_{\text{çıkış}}) \times \frac{Q}{V}$$

$$\text{Giderim verimi (\%)} = \frac{(C_{\text{giriş}} - C_{\text{çıkış}})}{C_{\text{giriş}}} \times 100$$

$C_{\text{giriş}}$: Sistem girişindeki atıkgaz kirletici konsantrasyonu

$C_{\text{çıkış}}$: Sistem çıkışındaki atıkgaz kirletici konsantrasyonu

3.1.2 Biyofiltre dolgu malzemesi ve dolgu derinliği

Çok çeşitli yapılara sahip organik ve inorganik malzemeler biyofiltre dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır. Örneğin; toprak, torf, ağaç kabukları, talaş, kompost ve funda bitkisi gibi organik malzemelere ek olarak, perlit, volkanik kayalar ve plastik gibi inert malzemeler de kullanılabilir. Genellikle, bu liste içerisindeki bazı malzemelerin birlikte kullanıldığı dolgu maddeleri tercih edilir.

Dolgu malzemesinin seçiminde dikkat edilmesi gereken bazı önemli hususlar bulunmaktadır. Malzemelerin partikül büyüklüğü, porozitesi, gaz geçirgenliği, dolgu derinliği, kullanım ömrü ve maliyeti dikkat edilmesi gereken başlıca özelliklerdir. Porozite, kullanılan dolgu malzemesinin içerdiği boşluk hacminin toplam hacmine oranı olarak tanımlanmaktadır. Poröz malzemeler, filtre ortamı içerisinde doğal boş alanlar oluşturacağından oksijen transferinde etkili bir parametredir. Biyolojik parçalanma sonucunda oluşan daha küçük boyutlu moleküller dolgu malzemesinin boşluklarını tıkayabileceğinden porozitenin uygun oranda olması gerekmektedir. Genellikle %50 ile 55 aralığındaki porozite uygun görülmektedir. Malzemenin gaz geçirgenliği aynı zamanda, arıtılması beklenen gaz akımının içeriği ve yükleme hızı ile ilişkilidir (Easter, et al., 2005; Epstein, 2011).

Dolgu derinliğinin dolgu maddesinin hava akımına gösterdiği direnci eşitlemek ve gaz akımının daha düzenli dağılmasına imkan sağlamak amacıyla optimum

yükseklikte olması gerekmektedir. Biyofiltre tasarımlarında filtre ortamı derinliği genellikle 90-120 cm aralığında alınmaktadır. Derinliği artırdıkça biyofiltrelerin kapladığı alan küçülecektir (Epstein, 2011).

3.1.3 Mikroorganizmalar

Biyofiltreler içerisinde biyobozunmayı sağlamak üzere üç çeşit mikroorganizma kullanılır. Bunlar heterotrof özelliğe sahip mantarlar, bakteriler ve aktinomisetlerdir. Aktinomisetler, yapısal olarak bakteriler ve mantarlar ile benzerlik gösteren organizmalardır. Mikroorganizmaların gelişmesi ve etkinlik gösterebilmesi biyofiltre ortamının elverişliliğine bağlıdır. Filtre ortamının oksijen, toksik madde ve inorganik besin içeriği ile nemliliği, uygun sıcaklık ve pH aralığı gibi parametrelere bakılarak ortamın mikrobiyal etkinlik için elverişli olup olmadığına karar verilir.

Yeni işletmeye alınmış bir biyofiltre içindeki mikroorganizmaların ortam koşullarına adapte olması ve toksik organizmalara karşı direnç kazanması amacıyla aşağı yukarı 10 gün süresince atık gaz yüklemesi yapılmaz. Dolgu malzemesi olarak sentetik ya da sentetik karışımli organik malzemeler kullanılması bu sürenin uzamasına sebep olabilir (Schnelle & Brown, 2001).

Genellikle biyofiltrelerde dolgu malzemesinin gram başına 10⁶-10¹⁰ cfu (colony-forming unit) aralığında bakteri ve aktinomiset içermesi beklenir (Mudliar, et al., 2010).

3.1.4 Oksijen ve nütrient ihtiyacı

Biyofiltre içerisinde gerekli olan oksijen, beslenen gaz akımının hava fazlasıyla birlikte sisteme pompalanması ile temin edilebilir. Gaz akımı içerisindeki koku bileşiklerinin mikroorganizmalar tarafından oksitlenmesi için yeterli oksijen oranının sağlanması için hava fazlasının kokulu gaz hacmine göre 100 kat daha fazla olması gerekmektedir (Schnelle & Brown, 2001; Burgess, et al., 2001).

Mikroorganizmaların canlılık faaliyetlerini sürdürebilmeleri için oksijenin yanında azot, fosfor ve bazı eser metaller gibi inorganik besinlere de ihtiyaçları vardır. Azot ve fosfor eklemesi yaparken, C/N/P oranının aerobik mikroorganizmalar için optimum değer olan 100/5/1 oranını sağlamasına dikkat edilmelidir (Schnelle & Brown, 2001).

Filtre ortamına besin eklemesi ya doğrudan katı formda ya da sıvı çözelti formunda yapılabilir. Biyofiltrelerde en yaygın kullanılan besin çözeltileri, KH_2PO_4 , $\text{Na}_x\text{H}_{(3x)}\text{PO}_4$, KNO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4Cl , NH_4HCO_3 , CaCl_2 , MgSO_4 , MnSO_4 , FeSO_4 , Na_2MoO_4 ile B1 vb. vitaminlerdir (Mudliar, et al., 2010)

3.1.5 Nem ihtiyacı

Biyofiltre içerisindeki optimum nem yüzdesi; kullanılan dolgu malzemesi, filtre ortamının yüzey alanı, porozite gibi faktörlere bağlı olarak değişebilir. Ancak, mikrobiyal faaliyetler için genellikle biyofiltre ortamının ağırlıkça %30 - %60 oranında nem içermesi beklenir (Mudliar, et al., 2010).

Biyofiltre içerisinde optimum nemliliğin sağlanması ve kontrolünün yapılabilmesi için iki farklı yöntem kullanılır. İlk ve yaygın olarak kullanılan yöntem kokulu gaz akımının nem odasından geçirilerek nem doygunluğunun sağlanmasıdır. Buna alternatif olarak biyofiltre üzerine nozullar yerleştirilir ve bu nozullar vasıtasıyla filtre ortamına su tedarik edilir. İlk yöntemde gaz akımının nem doygunluğu, biyofiltre içerisinde gerekli nem yüzdesini sağlamak için yeterli olmazsa yine nozullar ile ilave su temini yapmak mümkündür (Epstein, 2011).

3.1.6 Sıcaklık

Mikroorganizmalar 15 ile 30 °C aralığındaki sıcaklıklarda maksimum verimle çalışmaktadırlar. 15 °C'nin altındaki sıcaklıklarda biyolojik sistemlerin çalışma verimlerinde azalma gözlenir. 40 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda, mezofilik bakterilerle birlikte termofilik bakterilerin de faaliyet göstermesine rağmen biyobozunma verimi azalır. Sıcaklık arttıkça çözünürlük ve adsorpsiyon oranlarının aynı zamanda artması biyofiltre faaliyetleri için bir avantaj olarak görülse de mikrobiyal faaliyetler azalacağından biyofiltrelerin işletilmesinde optimum sıcaklık aralığına dikkat edilmelidir (Easter, et al., 2005).

3.1.7 pH

Biyofiltrelerin etkin faaliyet gösterebilmeleri için pH değerinin optimum bir seviyede olması gerekmektedir. Mikrobiyal faaliyetler için nötral pH gerekmektedir, bu sebeple hava emisyonlarının arıtımı için gerekli pH aralığı 6-7.5 olarak belirlenebilir. Biyobozunma sırasında H_2S parçalandıkça sülfürik asit oluşmakta ve ortamın asitliğini artırmaktadır. Dolgu malzemelerinin tamponlama kapasiteleri uzun süre

yeterli olsa da yüksek H₂S içeren gaz akımlarında dolgu malzemelerinin daha kısa sürede yenilenmesi veya pH kontrolü için kireç ilavesi yapılmalıdır. H₂S konsantrasyonunun 15 ppm ve üstü olduğu durumlar riskli olarak değerlendirilmektedir. (Easter, et al., 2005; Burgess, et al., 2001; Mudliar, et al., 2010).

3.1.8 Basınç Kaybı

Dolgu malzemesinin cinsine, poroziteye, nem içeriğine ve dolgu malzemesinin sıkıştırılma oranına bağlı olarak biyofiltre içerisinde basınç düşüşleri meydana gelebilir. Basınç düşüşü, filtre yatağında gerçekleşen ters basıncın üstesinden gelebilmek için daha fazla enerji gerektirir. Dolgu malzemesinin sıkıştırılma oranına bağlı olarak malzemenin porozitesi değişebilir ve malzemenin fazla sıkışması basınç düşüşüne sebep olur. Bunun önüne geçebilmek için dolgu malzemesi belli aralıklarla değiştirilmeli ya da malzemeye kabartma işlemi uygulanarak boşluk hacmi artırılmalıdır. Genellikle 1.87 ile 5.6 mmHg aralığındaki basınç düşüşleri kabul edilebilir seviyededir. Kabul edilebilir seviyede basınç düşüşünün olduğu bir biyofiltre için tipik enerji tüketimi ise 1.8 ile 2.5 KWh/1000 m³ aralığındadır. Basınç düşüşü dolgu malzemesi tipinin yanı sıra yüzeysel yük ile ilişkilidir (Schnelle & Brown, 2001).

3.2 Kütle Transferi

Biyofiltre sisteminin arıtma verimi, biyofiltre yatağındaki hacimsel giderim kapasitesi (mol s⁻¹ m⁻³) ile doğrudan ilişkilidir. Hacimsel giderim kapasitesi, gaz-sıvı arafazında gerçekleşen kütle transferi ya da mikrobiyal bozunma oranı ile kontrol edilir (Andreasen ve diğ., 2013).

Gaz kirleticilerinin sıvı faza transfer oranları (F) aşağıdaki şekilde hesaplanmaktadır (Muñoz ve diğ., 2012):

$$F = k_L \times \left(\frac{C_g}{k_H} - C_s \right)$$

k_L : Hacimsel kütle transfer katsayısı

k_H = Boyutsuz Henry sabiti (g·m⁻³ gaz / g·m⁻³ su)

C_g : Gaz fazdaki kirletici konsantrasyonu

C_s : Sıvı fazdaki kirletici konsantrasyonu

Kütle transfer katsayısı (k_L) biyofiltre yatağında kullanılan inert dolgu materyali ile doğrudan ilişkilidir. Gaz fazdan sıvı faza kirletici transferini artırmak için absorpsiyon kolonu volkanik kayalar, poliüretan köpük, Pall halkası, Rashing halkası, poröz seramik boncuklar gibi inert malzemeler ile doldurulabilmektedir. Böylece gaz fazdan sıvı faza transfer için daha geniş yüzey alanı sağlanmış olur (Mudliar ve diğ., 2010). Kütle transfer katsayısının tespiti için yapılmış çalışmalarda inert dolgu malzemesi kullanımının ve atıkgaz hızındaki artışın gaz-sıvı kütle transfer katsayısını artırdığı görülmüştür (Kim ve Deshusses, 2008).

Kirletici bileşiklerin sudaki çözünürlükleri genellikle boyutsuz Henry Kanunu sabiti (k_H) ile tanımlanmakta ve kirletici bileşikler çözünürlük özelliklerine göre hidrofilik, orta dereceli hidrofilik ve hidrofobik olarak sınıflandırılmaktadır. Henry Kanunu ile ifade edilen olay, bir sıvının içinde çözünebilecek gaz miktarının o gazın kısmi basıncıyla doğru orantılı olarak artmasıdır. Gazın basıncı arttıkça sıvıda eriyen gaz miktarı da artar. Henry kanununa göre;

$$k_H = C_g / C_s$$

k_H = Boyutsuz Henry sabiti ($\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ gaz / $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ su)

C_g = Gaz fazdaki kirletici konsantrasyonu (g/m^3)

C_s = Sıvı fazdaki kirletici konsantrasyonu (g/m^3)

Bileşiklere ait boyutsuz k_H değerleri 0,099 değerinin altında ise bileşikler hidrofilik, 0,1-0,99 aralığında yer almakta ise orta dereceli hidrofilik, 1 değerinden daha yüksekse hidrofobik sınıflarına dahil edilmektedirler (Muñoz ve diğ., 2012). Hidrofilik kirleticilere örnek olarak metanol ve amonyak bileşikler; orta dereceli hidrofilik bileşiklere örnek olarak diklorometan, stiren, benzen, toluen ve α -pinen bileşikler; hidrofobik bileşiklere örnek olarak da pentan ve hekzan bileşikler verilebilir.

Genellikle, suda yüksek çözünürlüğe sahip (hidrofilik) koku bileşiklerinin gideriminde hidrofobik bileşiklerin giderimine kıyasla daha kısa boş yatak bekletme süreleri yeterli olmaktadır. Çünkü hidrofobik bileşiklerin gaz fazdan mikrobiyal aktivitenin gerçekleşeceği sıvı faza transferi için daha uzun bekletme süresine ihtiyaç duyulmaktadır (Dorado ve diğ., 2014). Daha uzun BYBS ihtiyacını karşılamak amacıyla arıtma sistemi hacminin artırılması gerekmektedir. BYBS'nin atması daha

büyük ekipman ve daha geniş yerleşim alanı ihtiyaçları doğurduğundan, kirleticilerin sudaki çözünürlüklerinin proses maliyetlerini doğrudan etkilediği söylenebilir.

Genellikle, Henry sabiti 1 değerinin altında olan bileşiklerin %100'e yakın bir oranla giderimlerinin sağlanması için 1,6-200 s aralığında BYBS yeterli olmaktadır. Ancak, endüstriyel solvent olarak kullanılan hekzan ve sera gazlarından olan metan gibi kısa zincirli hidrokarbon bileşiklerinin giderim örneklerinde görüleceği üzere, 1'den daha büyük Henry sabiti değerleri daha uzun BYBS gerektirmektedir (k_H (Hekzan) = 70, k_H (Metan) = 30). Muñoz ve diğ. (2015)'nin yürüttükleri çalışmaya göre, yaklaşık olarak aynı kirlilik yükü ile çalışılan sistemler karşılaştırıldığında, metanolün %100 giderimi için yeterli olan bekletme süresinin yaklaşık 9 katı kadar geçen sürede hekzanın giderim verimi %38'de kalmaktadır. Kirleticilerin Henry sabitleri ve BYBS arasındaki ilişki hakkında özet olarak (Muñoz ve diğ., 2015):

- Henry sabiti değerleri <1 olan kirletici bileşiklerin giderimi için ortalama ≤ 125 s bekletme süresi gerekmektedir.
- Hidrofobik bileşikler, ortalama 60-290 s aralığındaki bekletme süreleri ile işletilen biyolojik sistemlerde oldukça düşük verimle (<%36) giderilmektedir.
- Hidrofobik bileşiklerin biyolojik sistemler kullanılarak yüksek oranda giderimlerinin sağlanabilmesi için uzun bekletme süreleri ile çalışılmalıdır.

Düşük Henry sabiti değeri kadar bileşiklerin biyolojik yükseltgenabilirlikleri de BYBS'ni kısaltmaktadır. Örneğin, H_2S bileşiğinin Henry sabiti değeri 0,409 olduğundan orta dereceli hidrofilik bir bileşik olduğu söylenebilir. Fakat bu molekül yüksek biyolojik bozunabilirliğe sahip olduğundan ve biyolojik giderim uygulamalarında düşük kirlilik yükü oluşturduğundan, 1,6-16 s aralığında alınan BYBS ile neredeyse tamamen giderilebilmektedir. Hücreler üzerinde akut toksik etkiye sahip, daha kompleks yapıdaki toluen, benzen ve stiren gibi kirleticilerin %100'e yakın oranda giderilebilmeleri için 50-200 s aralığında BYBS yeterli olmaktadır (Muñoz ve diğ., 2015). Çizelge 3.1'de çeşitli koku kirleticilerine ait Henry sabitleri ve biyobozunabilirlik seviyeleri verilmiştir.

Çizelge 3.1 : Çeşitli koku kirleticilerine ait Henry sabitleri ve biyobozunabilirlik seviyeleri (Shareefdeen ve Singh, 2005).

Kirletici Bileşik	Henry Sabiti (Birimsiz)	Biyobozunabilirlik
<i>Sülfür Bileşikleri</i>		
Hidrojen Sülfür	0,94	++ +
Karbondisülfür	0,39	++
<i>Nitrojen Bileşikleri</i>		
Nitrobenzen	0,00098	+
Nitrikoksit	Mevcut Değil	
<i>Alifatik/Aromatik Hidrokarbonlar</i>		
Hekzan	74	++
Heptan	83,2	++
Stiren	0,11	++
Toluen	0,28	+++
Diklorometan	0,093	+++
Klorobenzen	0,18	++
<i>Oksijenli Hidrokarbonlar</i>		
Aseton	0,0016	+++
Asetaldehit	0,0027	
Etanol	0,000252	
n-Bütanol	0,00035	+++
Dietil eter	0,028	+
Metanol	0,00019	+++
Metil etil keton	0,0024	+++
Metil tersiyer bütül eter	0,023	+
Propiyonaldehit	0,0024	+++

+ zayıf bozunabilirlik, +++ yüksek bozunabilirlik

3.3 Mikrobiyal performans

Biyofiltre sistemleri ile gaz arıtımının ikinci adımı, kirleticilerin biyoreaktörlerde yükseltgenerek giderilmesidir. Biyoreaktör içerisinde sağlanacak mikrobiyal performans için uygun aşı maddesi olarak genellikle atıksu arıtma tesislerinden temin edilen aktif çamur kullanılmaktadır. Aktif çamurlar, çok çeşitli kirleticilerin biyoparçalanmalarını sağlayacak çok çeşitli ve dayanıklı mikroorganizmalar içerdiğinden, biyoyıkayıcı sistemleri için oldukça uygun aşı maddeleridir (Malhautier ve diğ., 2005; Wagner ve diğ., 2002). Biyoyıkayıcı sistemlerinin endüstriyel boyutlu kullanımlarında, aşı maddesi olarak aktif çamur tercih edilmesi mikrobiyal performans avantajının yanı sıra uygulama kolaylığı ve düşük maliyetli işletme sağlamaktadır. Aktif çamur biyoyıkayıcı sistemine dahil edilmeden önce, hedef

kirleticileri giderebilmesi için çamur zenginleştirilmesi ve uygun kültür ortamının sağlanması gerekmektedir (Malhautier ve diğ., 2005).

Aktif çamurun sisteme yüklenmesi sonrasında, mikrobiyal ortamın maksimum ve kararlı biyobozunma gerçekleştirebilmesi için, sistem birkaç günden birkaç haftaya kadar değişebilen aklimasyon süresine ihtiyaç duymaktadır (Cabrol ve diğ., 2012). Oldukça kritik olan bu süreçte mikrobiyal ortam içerisinde hedef kirleticilerin giderimini sağlayacak en uygun populasyon oluşmaktadır. Mikroorganizmalar hedef kirleticilerin giderimi konusunda özelleşmekte ve kirleticilerin toksik etkilerine karşı direnç kazanmaktadır. Aynı zamanda hedef kirleticilerin gideriminde işlevsiz olan mikroorganizmalar, diğer mikroorganizmalarla girdikleri yarıştan atılmakta ve ortamda yok olmaktadır (Ding ve diğ., 2008; Malhautier ve diğ., 2005). Mikrobiyal aktivite sağlamak amacıyla sisteme beslenen aşı maddesi içerisinde bulunan mikroorganizmalar, aklimasyon süreci sayesinde çalışılacak sisteme uyum sağlayabildiğinden aşı maddesinin yapısı mikrobiyal ortamın oluşturulmasında belirleyici faktör olmayabilir (Tresse ve diğ., 2002; Malhautier ve diğ., 2005). Mikrobiyal ortamın yüksek biyobozunma sağlayabilmesi için ortam koşullarının optimum seviyelerde olması gerekmektedir. Ortam koşullarını kontrol edebilmek amacıyla ortamda pH, sıcaklık, çözünmüş oksijen ve besi maddesi konsantrasyonu gibi parametrelerin ölçülerek izlenmeleri gerekmektedir (Shareefdeen ve Singh, 2005).

Birden fazla kirletici bileşik içeren atıkgazların biyofiltre sistemi kullanılarak giderilmeye çalışılması dolgu kolon içerisinde gerçekleşen mikrobiyal faaliyeti yavaşlatabilmektedir (Rene ve diğ., 2010). Gaz karışımlarının biyolojik giderimi üzerine yapılan çalışmalar, gaz karışımları içerisindeki yüksek biyobozunabilirliğe sahip bileşiklerin güçlükle ayrışabilir bileşiklerin biyobozunmalarını inhibisyona uğrattığını göstermektedir (Chan ve Lai, 2010). Biyobozunabilir bileşiklerin güçlükle ayrışabilir bileşiklere oranı arttıkça bu inhibisyon etkisi de artmaktadır. Kirletici bileşiklerin biyobozunmaları sırasında oluşan yan ürünler de inhibisyona neden olabilmektedir. Reaksiyon yan ürünleri ortamda biriktiğinde ortam pH'nın değişimine sebep olmaktadır (Muñoz ve diğ., 2015).

Biyoyıkayıcılarda çamur uzaklaştırma ihtiyacının minimize edilmesi ve gaz arıtma veriminin yükseltilebilmesi için biyokütle artış hızının kontrol edilmesi gerekmektedir. Biyokütle artışı, mikroorganizmaların ortamdaki ortalama bekleme

süreleri artırılarak ya da mikrobiyal büyüme için ortama beslenen nütrient miktarı kısıtlanarak kontrol edilmektedir. Mikroorganizmaların ortamda kalma süreleri arttığında enerji tüketimleri de artacağından biyokütle büyümesi yavaşlayacaktır.

Hava kirliliğinin kontrolünde kullanılan biyoreaktörlerde yürütülen mikrobiyal prosesler Monod kinetik denklemi kullanılarak açıklanmaktadır. Bu denklem, sıvı fazda bulunan kirletici konsantrasyonu (C_A) ile spesifik çoğalma hızı (μ) arasındaki ilişkiyi vermektedir (Muñoz ve diğ., 2015).

$$\mu = \mu_{\max} \left(\frac{C_A}{K_S + C_A} \right) - \mu_d$$

μ : Spesifik büyüme hızı (saat⁻¹)

$\mu_{\max}$: Maksimum spesifik büyüme hızı (saat⁻¹)

μ_d : Mikroorganizmaların spesifik parçalanma hızı (saat⁻¹)

C_A : Sıvı fazda bulunan kirletici konsantrasyonu (g/m³)

K_S : Yarı doygunluk sabiti (g/m³)

Monod denklemi mikrobiyal büyümenin açıklanmasındaki en basit ifadedir. Ancak toksisite ya da sınırlı oksijen etkisinin incelenmesi gibi bazı durumlarda bu koşulların etkileri kinetik denkleme dahil edilmektedir. Mikrobiyal inhibisyon etkisinin (C_A^2/K_I) ve sınırlı oksijen etkisinin ($O_{2A}/(K_O + O_{2A})$) sisteme dahil edildiği kinetik denklemler aşağıda sırasıyla verilmiştir .

$$\mu = \mu_{\max} \left(\frac{C_A}{K_S + C_A + C_A^2/K_I} \right) - \mu_d$$

$$\mu = \mu_{\max} \left(\frac{C_A}{K_S + C_A} \right) \left(\frac{O_{2A}}{K_O + O_{2A}} \right) - \mu_d$$

K_I : İnhibisyon sabiti (g/m³)

O_{2A} : Sıvı fazda bulunan oksijen konsantrasyonu (g/m³)

K_O : Oksijenin yarı doygunluk sabiti (g/m³)

Literatürde farklı durumları tanımlayan, farklı kinetik modeller bulunsa da biyoreaktörlerde hava arıtımı için çoğunlukla kullanılan kinetik model Monod kinetik modelidir (Muñoz ve diğ., 2015).

4. MATERYAL VE METOT

Gıda fermantasyon sektöründen kaynaklanan koku emisyonlarının biyofiltre sistemi kullanılarak giderilmesinin araştırıldığı bu tez çalışması kapsamında kullanılan ekipman ve yöntemler bu kısımda detaylı olarak açıklanmıştır. Gıda fermantasyon sektöründen kaynaklanan koku emisyonu, maya üretimi yapılan örnek bir tesiste akredite bir laboratuvar tarafından olfaktometrik ölçüm yapılarak ve tesisin atıkgaz emisyonu karakterize edilerek tanımlanmıştır. İlgili tesiste maya üretimi her gün 17 saatlik çevrim ve 7 saatlik kapalı sistem olmak üzere kesikli olarak çalıştırılan bir prosesle sağlanmaktadır. Prosesin kirletici bileşik oluşturma potansiyelinin yüksek olduğu 3. ve 5. saatlerinde “TS-EN 13725:2004 Hava Kalitesi-Dinamik Olfaktometre ile Koku Derişimi Tayin Metodu” kullanılarak üç adet olfaktometrik ölçüm numunesi alınmıştır. ECOMA marka TO 8 olfaktometri cihazı ile yapılan analiz sonuçları Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1: Maya üretim prosesi olfaktometrik ölçüm sonuçları.

Ölçüm Noktası	Koku Kons. (KB/m ³) 1. Ölçüm	Koku Kons. (KB/m ³) 2. Ölçüm	Koku Kons. (KB/m ³) 3. Ölçüm	Koku Kons. (KB/m ³) Geometrik Ortalama
Fermentör Bacası 3. Saat	36781	21870	27554	28090
Fermentör Bacası 5. Saat	36781	41285	41285	39725

Atıkgaz karakterizasyonu için proses bacasından saatlik olacak şekilde, sorbent örnekleme tüpleri ve örnekleme pompası kullanılarak, aktif örnekleme yöntemiyle atıkgaz numuneleri alınmış ve alınan numuneler TD/GC-MS sistemi kullanılarak analiz edilmiştir. 17 saatlik kesikli fermantasyon prosesinin atıkgaz karakterizasyonu Çizelge 4.2’de verilmiştir. Proses boyunca salınan atıkgazın ortalama debisi ise 6500 m³/saat’tir (Güler, 2015).

Çizelge 4.2: Maya üretim prosesi atıkgaz karakterizasyonu.

Zaman	Etanol		Asetaldehit		Aseton		Toplam
	mg/m ³	Yüzde	mg/m ³	Yüzde	mg/m ³	Yüzde	mg/m ³
1. saat	764,0	65,9	331,0	28,5	65,0	5,6	1160,0
3. saat	704,0	68,2	275,0	26,6	53,6	5,2	1032,6
4. saat	720,0	67,4	290,0	27,2	57,7	5,4	1067,7
5. saat	634,0	71,0	215,0	24,1	43,5	4,9	892,5
6. saat	629,0	72,8	197,0	22,8	37,5	4,3	863,5
7. saat	720,0	72,6	224,0	22,6	47,4	4,8	991,4
8. saat	612,0	72,1	197,0	23,2	39,3	4,6	848,3
9. saat	663,0	76,3	172,0	19,8	34,3	3,9	869,3
10. saat	396,0	74,9	110,0	20,8	22,6	4,3	528,6
11. saat	360,0	67,1	145,0	27,0	31,3	5,8	536,3
13. saat	109,0	67,4	42,9	26,5	9,9	6,1	161,8
15. saat	0,7	9,6	4,8	65,8	1,8	24,7	7,3
17. saat	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Fermantasyon prosesi atıkgaz emisyonu %70-%75 oranında etanol, %25-%30 oranında asetaldehit ve $\leq$ %5 oranında aseton ve propanol gibi diğer uçucu organik maddeleri içermektedir. Çalışma kapsamında, pilot ölçekli biyofiltre sistemi ile giderimi incelenecek sentetik atıkgazın hazırlanması sırasında bu oranlara dikkat edilmiştir. Merck firmasından temin edilen sıvı haldeki etanol (ürün kodu:102371), asetaldehit (ürün kodu:800004) ve aseton (ürün kodu:100012) yukarıdaki oranlarda karıştırılmıştır. Maya üretim prosesinden çıkan atıkgazı temsil eden sentetik atıkgaz oluşturmak amacıyla, hazırlanan sıvı karışım sürekli ısıtılan bir hat aracılığıyla buharlaştırılarak sisteme sürekli olarak beslenen hava hattına dahil edilmiştir. Kullanılan etanol, asetaldehit ve aseton bileşiklerine ait fiziksel özellikler Çizelge 4.3’de verilmiştir.

Çizelge 4.3 : Sentetik atıkgaz üretimi için kullanılan bileşiklere ait fiziksel özellikler.

Özellik	Etanol	Asetaldehit	Aseton
Safılık	$\geq \%99,9$	$\geq \%99$	$\geq \%99,8$
Yoğunluk	0,789 g/mL	0,799 g/mL	0,79 g/mL
Molekül ağırlığı	46,07 g/mol	44,05 g/mol	58,08 g/mol
Kaynama noktası	78,5°C	20,2°C	56°C
Koku eşik seviyesi	0,136 ppm	0,0001 ppm	20 ppm
Sudaki çözünürlük	Tamamen çözünebilir.	Çözünebilir.	Tamamen çözünebilir.
Buhar basıncı	5,7 kPa (20°C’de)	2,7 kPa (20°C’de)	0,24 kPa (20°C’de)
Boyutsuz Henry sabiti (k_H)	0,000252	0,0027	0,0016

4.1 Pilot Ölçekli Biyofiltre Sistemi

İTÜ Çevre Mühendisliği Bölümü’ne ait Pilot Ölçekli Sistemler Labotatuvarı’nda yer alan pilot ölçekli biyofiltre sistemi, TÜBİTAK’ın “1001 Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Projelerini Destekleme Programı” kapsamında desteklediği 112Y273 kodlu, “Gıda Fermantasyon ve Petrokimya Üretim Sektörlerinden Kaynaklanan Koku Emisyonlarının Biyoyıkayıcı ve Biyofiltre Sistemleri Kullanılarak Giderilmesi” isimli projenin bütçesiyle, özel bir mühendislik firması tarafından kurulmuş ve bir yazılım yardımıyla otomatik olarak kontrol edilebilir hale getirilmiştir. Pilot ölçekli biyoyıkayıcı sistemi Şekil 4.1’de ve sistemin otomatik olarak kontrolünü sağlayan SCADA sistemi Şekil 4.2’de gösterilmiştir. Sistemin bazı dizayn değerleri Çizelge 4.4’te verilmiştir.

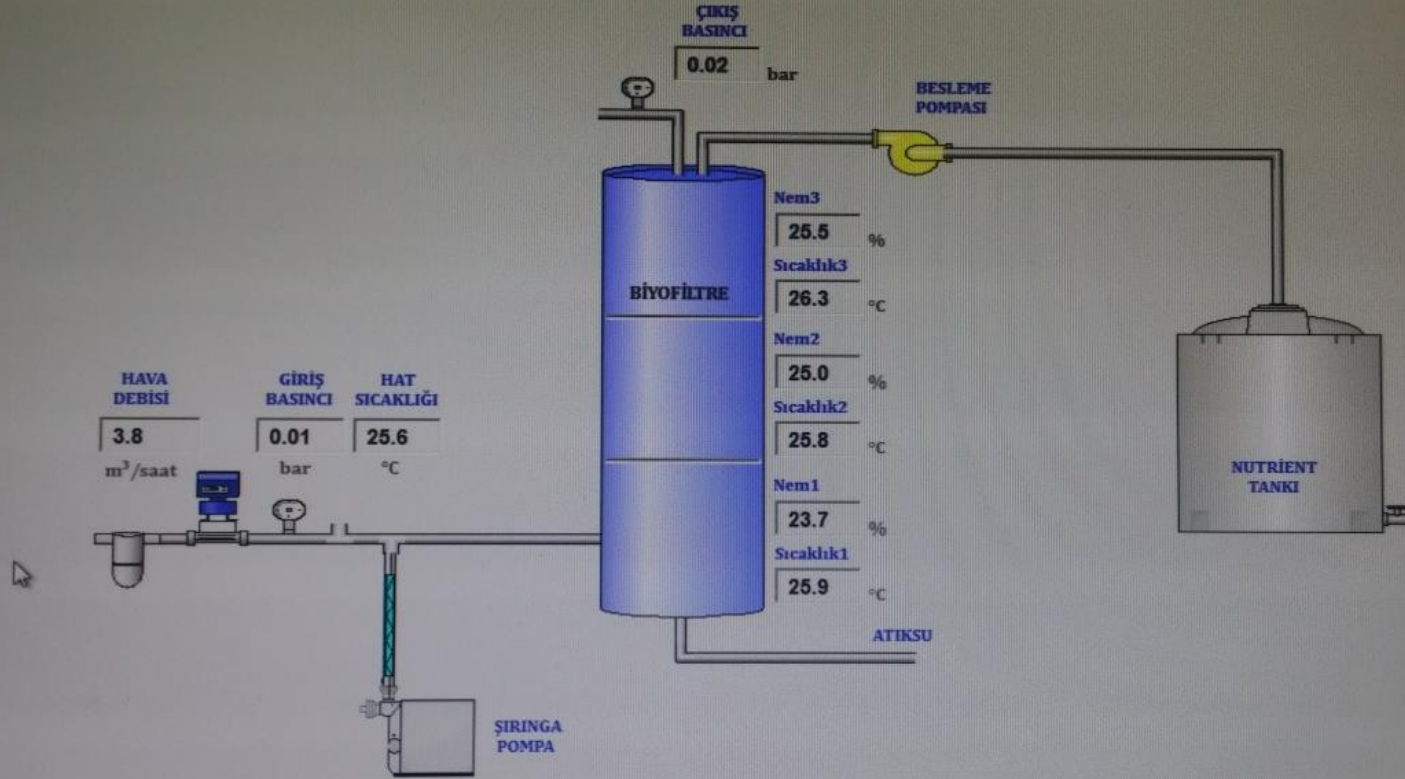


1	Biyofiltre kolonu
2	Şırınga pompa
3	Nütrient tankı (50 L)
4	Nütrient pompası
5	Nem ve sıcaklık probu
6	Kontrol paneli
7	Hava hattı sıcaklık probu
8	Enjeksiyon noktası

Şekil 4.1 : Pilot ölçekli biyofiltre sistemi.

Çizelge 4.4 : Pilot ölçekli biyofiltre sistemi özellikleri.

Ünite	Kompartman sayısı	Boyutları (cm)	Özellikleri
Biyofiltre kolonu	3	Ø20x60	3x18,84=56,25 L
Giriş yapısı	1	Ø20x20	6,28 L
Çıkış Yapısı	1	Ø20x20	6,28 L
Nutrient tankı	1	Ø40x40	50 L
Nutrient pompası	1		0,5 L/dk
Şırınga Pompa	1x2 (2 şırıngalı)		0,050x2-0,1x2-0,250x2 L 20 cm stroke uzunluğu
Mass flowmeter	1		0-50 m ³ /saat hava



Şekil 4.2 : Pilot ölçekli biyofiltre sisteminin otomatik olarak kontrolünü sağlayan SCADA sistemi.

Her kompartmanın orta seviyesinde gaz ve katı numune alma yerleri ve nem ölçerler mevcuttur.

Biyofiltrelerin performans kriterleri;

- Boş Yatak Bekletme Süresi ,
- Yüzey Yükleme Hızı,
- Kütle Transfer Hızı,
- Giderim Verimi,
- Giderim Kapasitesidir.

Bu parametrelerin hesaplanış şekli ve olması istenen tipik değer aralıkları Çizelge 4.5'te gösterilmiştir.

Çizelge 4.5 : Biyofiltre performans kriter parametreleri.

Parametre	Hesaplanma Şekli	Birimi	İstenen Tipik Değer Aralığı
Boş Yatak Bekletme Süresi	V/Q	Saniye	15-60
Yüzey Yükleme Hızı	Q/A	$m^3/m^2/saat$	50-200
Kütle Transfer Hızı	QC_i/V	$g/m^3/saat$	10-160
Giderim Verimi	$(C_i - C_e)/C_i \times 100\%$	%	95-99
Giderim Kapasitesi	$Q(C_i - C_e)/V$	$g/m^3/saat$	10-160

V: Biyofiltre Yatak Hacmi, Q:Gaz Debisi, A:Kesit Alanı, C_i: Giriş Konsantrasyonu, C_e:Çıkış Konsantrasyonu

Yapılan deneysel çalışmada biyofiltre sistemi, kompresörden alınan hava üzerine şırınga pompa vasıtası ile model sektör UOB'lerin enjekte edilmesi ve böylelikle oluşturulan sentetik gıda fermentasyon atıkgaz akımının, bir dolgulu kolon boyunca aşağıdan yukarıya doğru ilerlerken kolonun içindeki dolgu malzemesi yüzeyinde bulunan biyofilm tabakasındaki mikroorganizmalar tarafından aerobik olarak H₂O ve CO₂ zararsız son ürünlere metabolize edilmesi prensibine dayanmaktadır. Bu süreç sonunda temiz gaz kolonun üst kısmından sistemi terkederken, biyokütle artışına bağlı olarak kolonda porozite değişebilmekte ve bu da basınç kayıplarının artışı ile belirlenebilmektedir.

Biyofiltre dolgulu kolon tasarımında, arıtımı sağlanacak atıkgazın içeriğindeki kokulu bileşikler olan etanol, asetaldehit ve asetonun Henry sabitlerinin düşük olmaları dolayısıyla ($k_{H(etanol)}$: 0,000252, $k_{H(asetaldehit)}$: 0,0027, $k_{H(aseton)}$: 0,0016), 5-100 s. aralığındaki boş yatak bekletme süresinin bu bileşiklerin yüksek oranda

gideriminin sağlanması için yeterli olacağı düşünülmüştür. Pilot ölçekli biyofiltre sisteminin gerçek sistemlere yakın cevaplar verebilmesi için sistemin yüksek atıkgaz debilerinde çalışmaya imkan sağlayacak şekilde boyutlandırılması istenmiştir. Atıkgaz debisi aralığı 2-40 m³/saat olarak belirlenmiş ve 50-60 L (56,25 L) hacimli bir dolgulu kolonunun istenen çalışma sınırlarını sağlayabileceği düşünülmüştür. Kolon giriş ve çıkışında konsantrasyon değişimi takip edileceğinden, kolonun numune almak için uygun bir yüksekliğe sahip olmasına ve kolon çeperlerinin kolon içerisindeki laminar akışa yapacağı etkinin azaltılmasına dikkat edilerek kolon çapı ve yüksekliği sırasıyla 20 cm ve 1,8 m olarak belirlenmiştir. Biyofiltre kolonu herbiri 60 cm uzunluğunda üç dolgulu bölme, dolgulu kolonun altında ve üstünde boş hacim oluşturan 20 cm yüksekliğindeki iki bölme ile birlikte toplam beş bölmeden oluşmaktadır. Dolgulu kolon içerisinde atıkgazın biyolojik fazla daha fazla temas etmesini sağlamak amacıyla kolon 5 cm uzunluğunda ve 5 cm çapında silindirik plastik Rashing halkalarıyla doldurulmuştur. Şekil 4.1’de gösterilen 7 ve 8 noktalarını takip eden hava hattı kolonun tabanında kolona bağlanmaktadır. 7 noktasında bulunan sıcaklık probuyla havanın sıcaklığı ve yine hat üzerinde bulunan debiölçerle havanın debisi kontrol edilmektedir. 2 numarayla gösterilen şırınga pompa ile istenen debide kokulu bileşik enjeksiyonu gerçekleştirilmekte ve ısıtıcı bir bağlantı hattıyla buharlaştırılan kokulu bileşiklerin 8 noktasında hava ile karışması sağlanmaktadır. 5 numarayla gösterilen dolgulu kolonda biyolojik faz oluşturmak amacıyla dolgulu bölmelere İSKİ Baltalimanı Atıksu Arıtma Tesisi’nden temin edilen aktif çamur beslenmiştir. Kolon içerisine doldurulmuş biyolojik faz mikroorganizmaların canlılıklarını sürdürebilmeleri için, 3 numarayla gösterilen 50 L’lik nütrient tankındaki mineral çözeltisi ile beslenmektedir. Dolgulu kolon içerisinde gerekli nem içeriğini sağlayabilmek için hava hattını nemlendirmek yerine besleme çözeltisi belirli zaman aralıklarında rutin olarak sisteme beslenmektedir. Haftalık olarak 4 L çözelti nütrient pompası yardımıyla kolonun üst kısmından sisteme verilmektedir. Mineral çözeltisinin hazırlanmasında kullanılan tüm kimyasal maddeler $\geq$ %99 saflıkta olup, Merck firmasından temin edilmiştir. 1 L çözelti içerisinde bulunan mineral maddeler ve miktarları aşağıda verilmiştir (Muñoz ve diğ., 2013):

10 ml mikronütrient çözelti
NaNO₃ (M106535) → 60 g
KH₂PO (M104873) → 1,5 g

NH₄Cl (M101145) → 1,75 g
MgCl₂ · 6 H₂O (M105833) → 0,175 g
CaCl₂ · 2 H₂O (M102382) → 0,03 g

Mikronütrient çözelti içeriği (1 L):

EDTA (M108418) → 0,5 g
FeSO₄ · 7H₂O (M103965) → 0,2 g
ZnSO₄ · 7H₂O (M108883) → 0,01 g
MnCl₂ · 4H₂O (M105927) → 0,003 g

H₃BO₃ (M100165) → 0,03 g
CuCl₂ · 2H₂O (M102733) → 0,01 g
NiCl₂ · 6H₂O (M106717) → 0,002 g
NaMoO₄ · 2H₂O (M106521) → 0,003 g

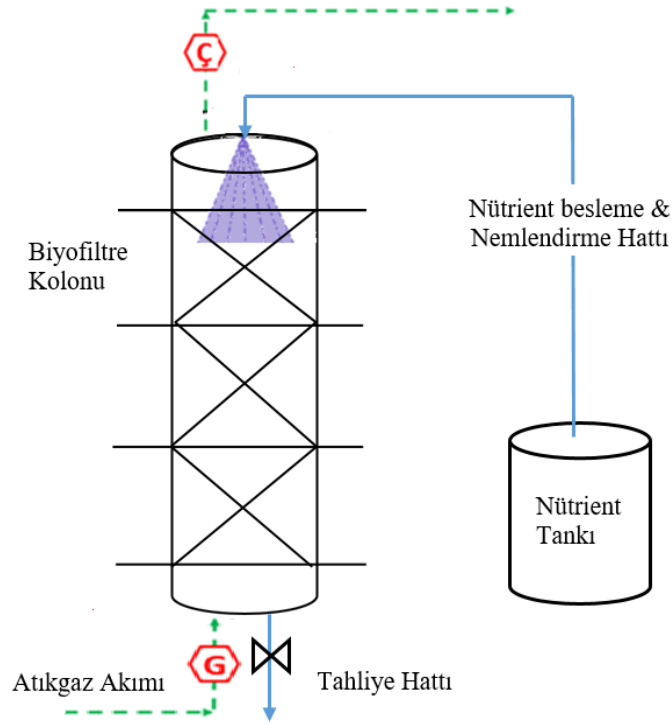
Başlangıçta sadece Rashing halkaları ile doldurulmuş kolonda daha fazla arıtma çamurunun tutunmasını sağlamak, poroziteyi artırarak atıkgazın biyolojik fazla daha fazla temas etmesini sağlamak amacıyla kolon içerisine plastik Rashing halkalarıyla birlikte Şekil 4.3’de verilen kauçuk süngerimsi yapıda malzemeler ilave edilmiştir.



Şekil 4.3 : Dolgulu kolonda yapılan modifikasyon.

4.2 Örneklem Prosedürü

Yukarıda detaylı olarak anlatıldığı üzere pilot ölçekli biyofiltre sisteminin çalışma prensibi atıkgazın dolgulu bir kolon boyunca hareket ederek biyolojik oksidasyonla temizlenmesi prosesine dayanmaktadır. Dolayısıyla sistem etkinliğini incelemek için atıkgazın biyofiltre kolonuna girdiği noktada ve temiz gazın kolonu terk ettiği noktada gaz numuneleri alınarak konsantrasyon değişimleri izlenmiştir. Şekil 4.4’te sistemin ve gaz numune alma noktalarının (G ve Ç noktaları) şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 4.4 : Biyofiltre sisteminin şematik olarak gösterimi ve örnekleme noktaları.

Atıkgaz içeriğindeki koku bileşiklerinin giderimini incelemek üzere biyofiltre kolonu giriş (G) ve çıkışında (Ç) bulunan numune alma kısımlarından gaz numuneleri alınarak atıkgaz konsantrasyonları tayin edilmiştir. Gaz numuneleri, TD/GC-MS sistemi ile analitik olarak analiz edilmeye uygun şekilde, düşük buhar basıncında, yüksek uçuculuktaki moleküllerin örneklenmesine olanak tanıyan sorbent tüpler ve aktif örnekleme pompası kullanılarak alınmıştır. Havadaki farklı polarite ve uçuculuk özelliklerine sahip çok sayıda bileşiği tespit edebilmek amacıyla örnekleme sırasında multisorbent tüpler tercih edilmiştir. CDS marka MX062131 kodlu, 20:35 gözenek boyutlu, Tenax-TA™, Carboxen™ 1000 ve Carbosieve™ SIII sorbent malzemelerini içeren multisorbent tüpler kullanılarak örnekleme yapılmıştır. Sorbent tüplere alınan hava örnekleri termal desorplama işleminden sonra GC-MS cihazı ile analiz edilmiştir. Termal desorplama sırasında analit, GC-MS cihazına aktarılmadan önce bir odaklama işlemine tabi tutulmaktadır. Bu işlem sırasında sorbent tüp içerisindeki aynı sorbent malzemeleri içeren fakat, 60:80 gözenek boyutlu odaklama tüpleri (CDS/MX062232) kullanılmıştır. Şekil 4.5'te sorbent tüp ve odaklama tüpü gösterilmektedir. Örnekleme işlemlerinde sorbent tüplerden kaynaklanabilecek girişimlerin önüne geçilmesi amacıyla, sorbent tüpler 325°C sıcaklıkta 30 dakika boyunca termal desorplama işlemine tabii tutularak şartlandırılmıştır.



Şekil 4.5 : Sorbent tüp (1) ve odaklama tüpü (2).

AirCheck 3000 model hava örnekleme pompası ile aktif olarak örnekleme yapılmıştır. Bu pompa, 1000-3250 ml/dak aralığındaki debilerle hava örnekleme yapabiliyorken adaptör yardımıyla 5,0-500,0 ml/dak aralığındaki debilerle çalışmaya imkan sağlamaktadır. Alınan numunelerin ölçümü sırasında, kalibrasyon aralığında kalabilmek için düşük hacimli numune alınması gerekmektedir. Dolayısıyla örnekleme pompası ile birlikte adaptör kullanılarak pompanın çekiş debisi düşük mertebelere ayarlanmıştır. İstenen hacme bağlı olarak pompa debisi ve örnekleme süresi değiştirilebilmektedir. Aktif hava örnekleme pompası Şekil 4.6’te gösterilmiştir.



Şekil 4.6 : Hava örnekleme pompası.

Çalışmaların ilerleyen aşamalarında sorbent tüplerle alınan numunelerin TD/GC-MS yöntemiyle analizinin uzun sürmesi ve sorbent tüplerin adsorpsiyon kapasitelerinin düşmesi gerekçeleriyle, gaz numuneleri sızdırmaz gaz şırıngaları ile alınıp yine GC-MS cihazı ile analiz edilmiştir. Termal desorpsiyon adımı yöntemden çıkarılarak şırıngayla alınan 250 μ L gaz numuneleri GC’ye doğrudan enjekte edilmiş, bu sayede

analizlerden daha kısa sürede sonuç alınmıştır. Şekil 4.7’da numune almada kullanılan sızdırmaz gaz şırıngası gösterilmektedir.



Şekil 4.7 : Sızdırmaz gaz şırıngası (gastight syringe).

4.3 Ölçüm prosedürleri

Gaz fazda bulunan koku bileşiklerinin ölçümü için İTÜ Çevre Mühendisliği Bölümü Merkez Labotatuvarı’nda bulunan TD/GC-MS sistemi kullanılmıştır. Sorbent tüplerle alınan gaz numuneleri termal desorpsiyon (TD) işlemi kullanılarak GC-MS sistemi ile ölçüme hazır hale getirilmektedir. Sorbent tüplerle örnekleme ve termal desorpsiyon işlemleri, havada düşük konsantrasyonlarda bulunan bileşiklerin GC-MS sistemi ile tayin edilebilmeleri için konsantrasyon artırıcı bir ön işlem olarak uygulanmaktadır. CDS Analytical firmasından temin edilen ACEM 9300 model termal desorpsiyon cihazı ile sorbent tüpte toplanan numune, saf Helyum gazı ile desorbe edilerek daha dar yapıdaki bir odaklama tüpünde toplanır ve buradan yine Helyum gazı ile birlikte taşınarak Agilent 7890A GC – 5975C MS sistemine enjekte edilmektedir. Kullanılan TD/GC-MS sistemi Şekil 4.8’te verilmiştir.

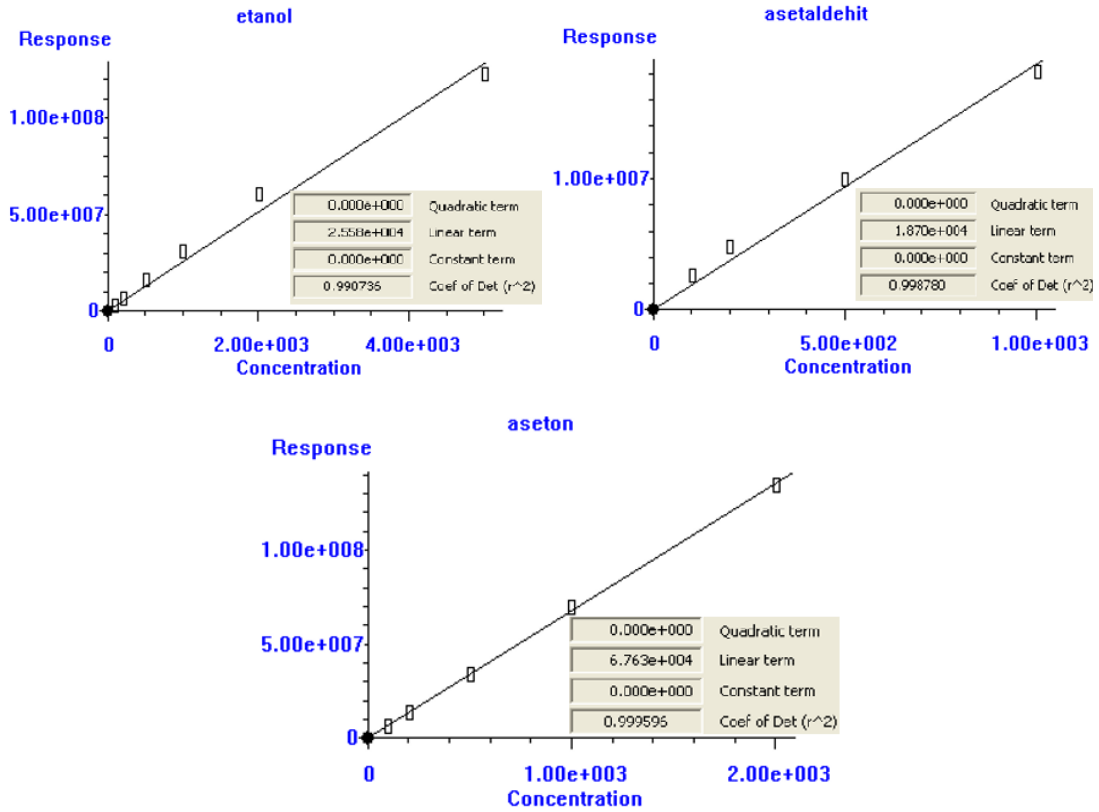


Şekil 4.8 : TD/GC-MS sistemi.

Termal desorpsiyon işleminde sorbent tüpe 325°C sıcaklıkta 10 dakika boyunca süpürme uygulanmış, odaklama tüpüne ise 300°C sıcaklıkta 2 dakikalık bir desorpsiyon uygulanarak analitin GC-MS sistemine taşınması sağlanmıştır.

GC-MS sisteminde Agilent marka, HP5-MS (30m×0,25mm×0,25µm) model ve apolar özellikli kapiler bir ayırma kolonu kullanılmıştır. Analitin enjeksiyon sıcaklığı 300°C, enjeksiyonda uygulanan split oranı 1:100 ve taşıyıcı gazın kolon içindeki debisi 1 mL/dk'dır. GC fırınına uygulanan ısıtma programı; 40°C (5 dk tut) başlangıç sıcaklığından 20°C/dk sıcaklık artış hızıyla 80°C'ye artış, 30°C/dk sıcaklık artış hızıyla 250°C'ye artış şeklindedir. MS dedektörü SCAN modunda çalıştırılmış ve 1 dk'lık solvent gecikme süresi uygulanmıştır.

Hedef kirleticilerin konsantrasyon ölçümlerini gerçekleştirebilmek için Absolute marka 82446 ürün kodlu alkol standardı kullanılarak kalibrasyon yapılmıştır. Etanol, asetaldehit, aseton, n-propanol, izopropanol ve metanol bileşiklerinin 10 mg/mL konsantrasyonda su içerisinde çözünmesiyle hazırlanmış standart çözelti farklı oranlarda seyreltilerek kalibrasyon çözeltileri hazırlanmıştır. Sırasıyla 50-100-250-500-1000-2500 ng/µL konsantrasyonlu çözeltiler hazırlanmış ve 2 µL'lik enjeksiyonlarla kütle bazında kalibrasyon yapılmıştır. Etanol, asetaldehit ve aseton bileşiklerinin ölçümleri için hazırlanan kalibrasyon eğrileri Şekil 4.9'da verilmiştir.



Şekil 4.9 : Etanol, asetaldehit ve aseton için oluşturulmuş kalibrasyon eğrileri.

Gaz şırıngaları kullanılarak alınan numunelerin analizi için GC-MS cihazına yeni bir ısıtma programı girilmiş ve yeniden kalibrasyon yapılmıştır. Yeni yöntemde yine aynı ayırma kolonu kullanılmış, split oranı (1:100) ve taşıyıcı gazın debisi (1 mL/dk) değiştirilmemiştir. Analitin enjeksiyon sıcaklığı 250°C'ye ayarlanmış ve kolonun ısıtılması için 40°C (3 dk tut) başlangıç sıcaklığından 30°C/dk sıcaklık artış hızıyla 100°C'ye artış şeklinde toplam 5 dakikalık bir ısıtma programı uygulanmıştır. MS dedektörü SCAN modunda çalıştırılmış ve 1 dk'lık solvent gecikme süresi uygulanmıştır.

Yeni yöntemin kalibrasyonu için 100-400-1000-2000 mg/m³ etanol konsantrasyonuna sahip standart gaz karışımları hazırlanmıştır. Standart gaz karışımları, ağzı sızdırmaz kapaklarla kapalı 600 mL hacimli cam şişeler içerisine etanol enjeksiyonu yapılarak hazırlanmıştır. Bu standart gaz karışımlardan gaz şırıngaları ile 250 µL numuneler alınarak GC-MS sisteminde analiz edilmiştir. Enjekte edilen etanol kütlesine karşılık gelen pik alanlarına göre bir kalibrasyon eğrisi oluşturulmuş ve biyofiltre sisteminden gaz şırıngasıyla alınan numuneler belirlilik katsayısı (R^2) 0,9998 olan bu kalibrasyon eğrisine göre değerlendirilmiştir.

5. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Literatür verilerine ve ilgili maya üretim tesisinin atıkgaz emisyonuna dayanılarak tasarlanan pilot ölçekli biyofiltre sisteminin sürekli ve kararlı halde işletilebilmesi için öncelikle sistemin işletme koşulları belirlenmiş, sonrasında ise sistemin etkinliği incelenmiştir. Yapılan hesaplamalar ve deneysel çalışmalardan elde edilen veriler aşağıda sırasıyla açıklanmıştır.

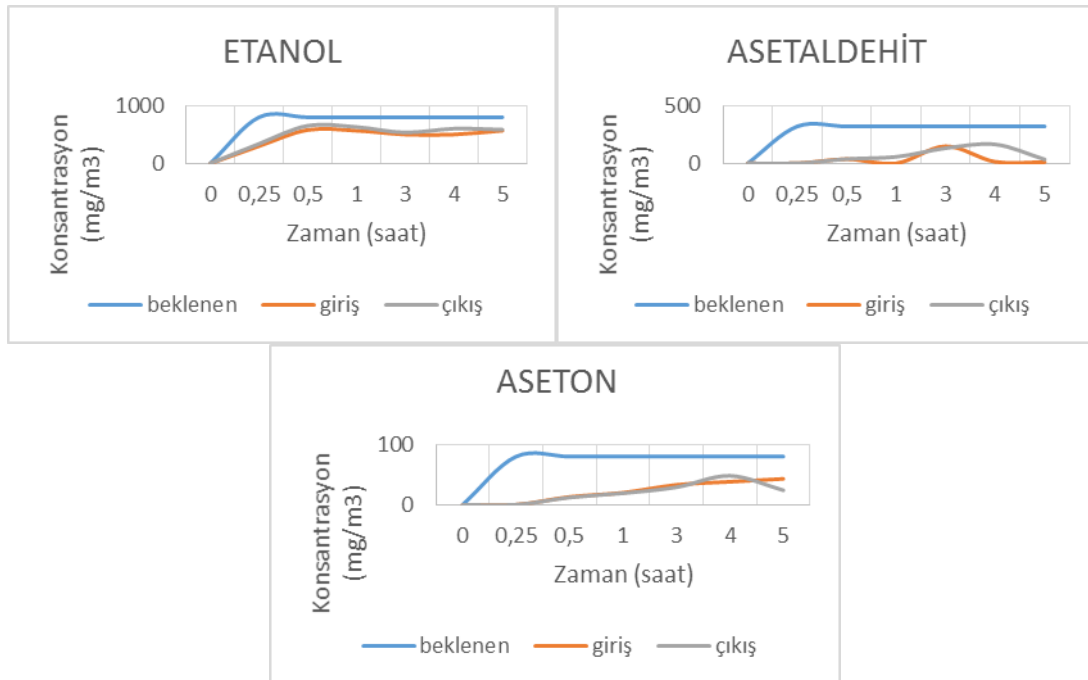
5.1 Biyofiltre Sisteminin İşletim Koşullarının Belirlenmesi

Biyofiltre sistemi işleme alınmadan önce sentetik atıkgaz oluşturularak sistemdeki kararlı hareketi incelenmiştir. Sentetik atıkgaz bir karışım halinde hazırlanmış ve boş sisteme beslenerek kolon girişi ve çıkışındaki konsantrasyonlar incelenmiştir. Böylece sentetik atıkgazın kararlılığı gözlenmiştir. Maya üretim tesisinden çıkan atıkgaz karakterizasyonuna göre etanol, asetaldehit ve aseton bileşikleri karakterizasyonla orantılı olarak sırasıyla %67, %27 ve %6 oranlarında, sıvı halde karıştırılmış ve şırınga pompaya doldurulmuştur. Başlangıçta atıkgazın dolgulu kolon içerisindeki bekleme süresinin 100 s olması düşünülmüş ve bu doğrultuda sistem 2 m³/sa hava debisiyle çalıştırılmıştır. Şırınga pompa 3 mL/sa debiyle çalıştırıldığında karışım içinde sırasıyla %67, %27 ve %6 oranında bulunan etanol, asetaldehit ve aseton bileşiklerinin atıkgaz içerisindeki konsantrasyonları sırasıyla 800, 320 ve 80 mg/m³ olmalı, dolgulu kolonda biyolojik oksidasyon gerçekleşmediğinden kolon giriş ve çıkışındaki atıkgaz konsantrasyonları da yaklaşık olarak aynı seviyede çıkmalıdır. Boş haldeki sistem sadece atıkgaz beslemesi ile çalıştırıldıktan sonra 5 saat süreyle takip edilmiş ve belirli zaman aralıklarında alınan atıkgaz numuneleri analiz edilmiştir. Elde edilen konsantrasyon verileri Çizelge 5.1’de verilmiştir.

Çizelge 5.1 : Sentetik atıkgaz karakterizasyonu.

Süre (saat)	Etanol kons. (mg/m ³)			Asetaldehit kons. (mg/m ³)			Aseton kons. (mg/m ³)		
	Beklenen	Giriş	Çıkış	Beklenen	Giriş	Çıkış	Beklenen	Giriş	Çıkış
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0,25	800	300	340	320	21,5	22,4	80	13,5	11,1
0,5	800	580	652	320	36	37	80	13	12
1	800	568	632	320	6,3	56	80	20	19
3	800	500	535	320	148	131	80	33	29
4	800	500	602	320	13	164	80	38	48
5	800	568	584	320	10	34	80	43	24

İzleme süresi boyunca sentetik atıkgaz içerisindeki etanol, asetaldehit ve aseton bileşiklerinin konsantrasyonlarındaki değişim Şekil 5.1’de gösterilmiştir. Tüm bileşik konsantrasyonlarının, ayarlanan debiler doğrultusunda beklenen konsantrasyon değerlerinin altında kaldığı gözlenmiştir. Sıvı haldeki karışım buharlaşarak hava ile karışmaya başladıktan yarım saat sonra etanol konsantrasyonu kararlı bir seviyeye ulaşmaktadır. Kolon girişi ve çıkışındaki etanol konsantrasyonlarının da beklenildiği üzere yaklaşık olarak aynı seviyede olduğu görülmektedir.



Şekil 5.1 : Sentetik atıkgaz içerisindeki bileşiklerin konsantrasyon değişimleri.

Sentetik atıkgaz içerisindeki asetaldehit ve aseton bileşikleri çalışılan süre boyunca beklenen konsantrasyon değerlerinin çok altında kalmıştır. Ayrıca asetaldehit bileşiğinin farklı zamanlardaki konsantrasyon değerleri, karışım içerisindeki diğer bileşiklere kıyasla oldukça tutarsız bir davranış göstermiştir. Dolayısıyla, biyofiltre sisteminin işleme alındıktan sonra kısa sürede kararlı hale gelebilmesi için sadece etanol bileşiği kullanılarak sentetik atıkgaz oluşturulmaya karar verilmiştir. Etanol, ilgili maya üretim tesisinin atıkgaz emisyonu içerisinde diğer bileşiklere kıyasla oldukça yüksek oranda yer aldığından, gıda fermantasyon prosesi için öncelikli kirletici olarak tanımlanabilir.

İlerleyen testlerde de görüleceği üzere şırınga pompa ve hava debilerine bağlı olarak hesaplanan sistem girişindeki etanol konsantrasyonu beklenen değerlerin bir miktar altında kalabilmektedir. Bu durumun sistemin büyüklüğü ve şırınga pompadan kaynaklanan salınımlar sebebiyle konsantrasyonun kararlı yapıya ulaşmasının güçlüğünden kaynaklandığı söylenebilir.

5.2 Biyofiltre Sisteminin Etkinliği

Sisteme aktif çamur yüklenmesinin hemen ardından sentetik atıkgaz beslemesi başlatılarak hızlı bir şekilde biyolojik sisteme karbon temin edilmiştir. Sistem 100 s. bekletme süresi öngörülerek, 2 m³/sa hava debisi ve 200 mg/m³ etanol konsantrasyonu ile işleme alınmıştır. İlk günden itibaren kolon giriş ve çıkışındaki gaz konsantrasyonları incelenmiş ve sonuçlar Çizelge 5.2’de verilmiştir.

Çizelge 5.2 : Biyofiltre sisteminde ilk on gün gözlenen etkinlik.

İşletim Süresi (gün)	Giriş Kons. (mg/m ³)	Çıkış Kons. (mg/m ³)	Giderim Verimi (%)	Giderim Kapasitesi (g/m ³ ·saat)
0	370,0	370,0	0,00	0,00
1	160,0	130,0	18,75	1,20
6	243,0	1,3	99,45	9,67
7	323,5	24,5	92,43	11,96
8	200,0	9,2	95,40	7,63
12	362,0	7,0	98,07	14,20
Ortalama	276,4	8,80	96,81	10,70
St. Sapma	63,97	9,31	2,79	2,37

Ölçümlerin tekrarlanabilirliğinden emin olmak için her gün anlık olarak üç farklı numune alınmış ve bu değerlerin ortalama sonuçları kullanılarak sistemin giderim verimi ve giderim kapasitesi aşağıdaki formüller yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\text{Giderim verimi (\%)} = \frac{(C_{\text{giriş}} - C_{\text{çıkış}})}{C_{\text{giriş}}} \times 100$$

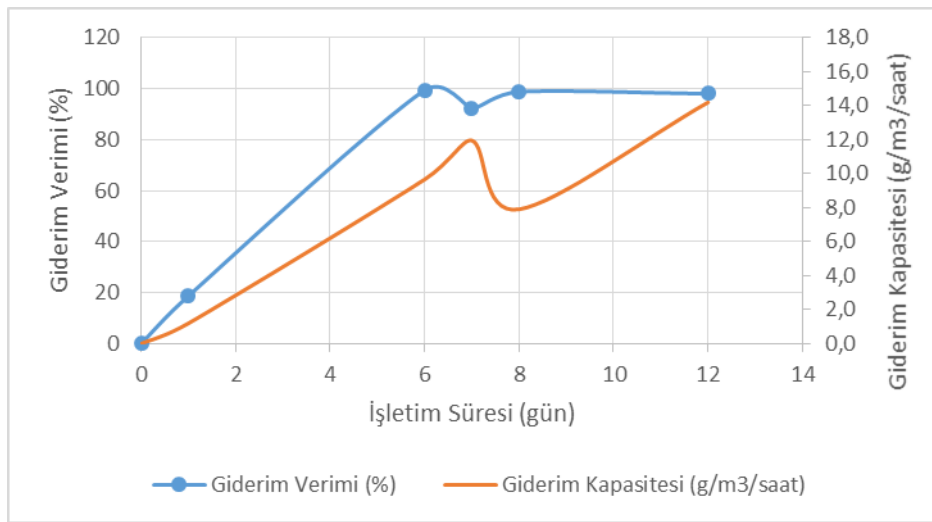
$$\text{Giderim kapasitesi (g/m}^3\text{/saat)} = (C_{\text{giriş}} - C_{\text{çıkış}}) \times \frac{Q}{V}$$

$C_{\text{giriş}}$: Sistem girişindeki atıkgaz kirletici konsantrasyonu

$C_{\text{çıkış}}$: Sistem çıkışındaki atıkgaz kirletici konsantrasyonu

Q : Atıkgaz debisi (2 m³/saat)

V : Dolgulu kolon hacmi (0,056 m³)



Şekil 5.2 : Biyofiltre sisteminde ilk on gün gözlenen etkinlik.

Şekil 5.2’de giderim verimi serisinde görüldüğü üzere sistem işleme alındıktan ancak beş gün sonra kararlı hale ulaşmıştır. Bu sebeple 200 mg/m³ konsantrasyon koşulu için ortalama giderim verimi ve giderim kapasitesi belirlenirken altıncı gün ve sonrasındaki sonuçlar hesaba alınmıştır. Giderim verimi %96,81 gibi oldukça yüksek bir değerde kararlılığa ulaşırken sistemin giderim kapasitesinin gittikçe artan bir eğilim gösterdiği izlenmiştir. Sonraki adımda atıkgaz konsantrasyonu kademeli olarak artırılarak sistemin artan kirletici yüküne nasıl cevap verdiği incelenmiştir.

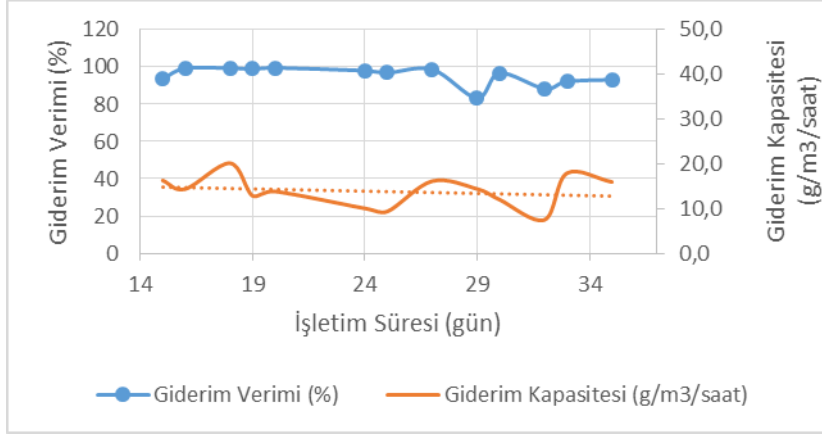
5.2.1 Atıkgaz konsantrasyon değişiminin giderim verimi ve giderim kapasitesine etkisi

Sistem, 100 s. bekletme süresi ve 200 mg/m³ atıkgaz konsantrasyonu ile işleme alınmasının ardından yaklaşık on beş gün bu koşullarda çalıştırılmıştır. İlerleyen günlerde atıkgaz konsantrasyonu kademeli olarak önce 400 mg/m³, daha sonra 800 mg/m³ değerlerine çıkarılarak sürekli çalışan sistemde günlük olarak giderim verimi ve giderim kapasitesi değerleri izlenmiştir. 400 mg/m³ etanol konsantrasyonuna sahip atıkgaz beslemesi süresince izlenen ortalama konsantrasyon değerleri ile hesaplanan giderim verimi ve giderim kapasitesi değerleri Çizelge 5.3'te verilmiştir.

Çizelge 5.3 : 400 mg/m³ etanol konsantrasyonu koşulundaki biyofiltre etkinliği.

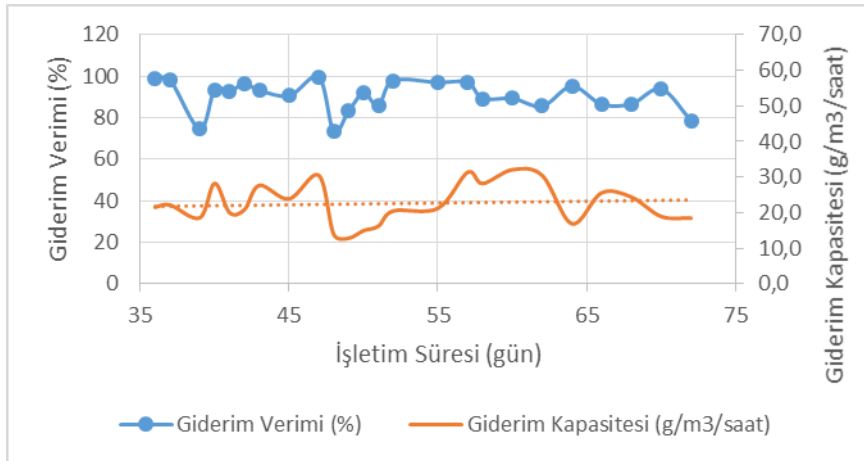
İşletim Süresi (gün)	Giriş Kons. (mg/m³)	Çıkış Kons. (mg/m³)	Giderim Verimi (%)	Giderim Kapasitesi (g/m³·saat)
15	435,0	27,5	93,68	16,30
16	362,0	2,5	99,31	14,38
18	507,0	3,0	99,41	20,16
19	325,0	3,3	98,97	12,87
20	347,5	1,5	99,57	13,84
24	256,0	5,0	98,05	10,04
25	241,0	7,5	96,89	9,34
27	409,0	5,0	98,78	16,16
29	432,0	72,0	83,33	14,40
30	310,0	10,0	96,77	12,00
32	211,5	24,5	88,42	7,48
33	486,0	37,7	92,25	17,93
35	428,0	29,0	93,22	15,96
Ortalama	365,40	17,60	95,19	13,91
St. Sapma	90,24	19,70	4,77	3,43

Yine 100 s. bekletme süresiyle çalışılan bu yeni durumda ortalama %95,19 gibi bir yüzdeyle yüksek oranda giderim sağlandığı söylenebilmektedir. Ancak ortalama giderim veriminin 200 mg/m³ koşulunda gözlenen giderim verimine (%96,81) göre daha düşük olduğu görülmektedir. Bunun yanında Şekil 5.3'te görüldüğü gibi ortalama giderim kapasitesi değerinin bir önceki çalışma koşuluna göre arttığı söylenebilir.



Şekil 5.3 : 400 mg/m³ etanol konsantrasyonu koşulundaki biyofiltre etkinliği.

Karakterizasyonu yapılan gıda fermentasyon prosesinden salınan toplam UOB konsantrasyonu 800 mg/m³ olduğundan deneysel çalışmadaki bir sonraki adımda atıkgaz etanol konsantrasyonu 800 mg/m³'e çıkarılmıştır. Atıkgazın sistem girişi ve çıkışındaki konsantrasyon değerleri ile hesaplanan giderim verimi ve giderim kapasitesi verileri Çizelge 5.4'te verilmiştir. 800 mg/m³ etanol konsantrasyonu ile bir ay boyunca sürekli olarak sisteme beslenen atıkgaz, dolgulu kolonda 100 s. bekleme süresiyle ortalama %90,50 verimle giderilmektedir. Bu değer önceki daha düşük konsantrasyonlarla yapılan deneysel çalışmalarla kıyaslandığında atıkgaz konsantrasyon artışının giderim veriminde azalmaya sebep olduğu söylenebilir. Sistemin giderim kapasitesi ise atıkgaz etanol konsantrasyonunun artmasıyla artış göstermektedir. Sisteme daha fazla karbon beslenmesiyle biyolojik fazdaki mikroorganizmaların sayısında daha fazla artış gerçekleştiği, giderim kapasitesinin bu sayede arttığı düşünülmektedir. Ancak bu artışın giderim verimine fazla etki edemediği Şekil 5.4'de de gözlenmektedir.

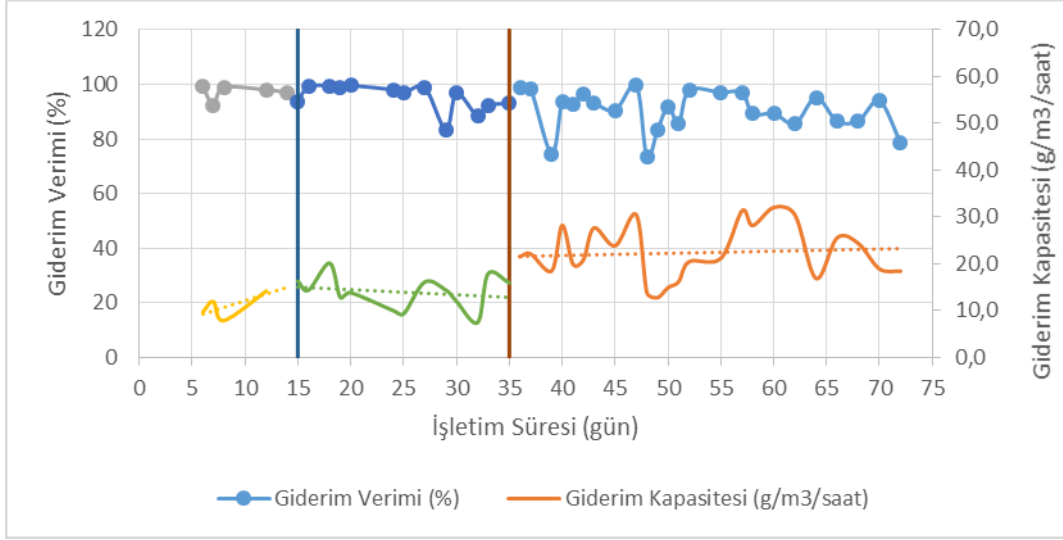


Şekil 5.4 : 800 mg/m³ etanol konsantrasyonu koşulundaki biyofiltre etkinliği.

Çizelge 5.4 : 800 mg/m³ etanol konsantrasyonu koşulundaki biyofiltre etkinliği.

İşletim Süresi (gün)	Giriş Kons. (mg/m³)	Çıkış Kons. (mg/m³)	Giderim Verimi (%)	Giderim Kapasitesi (g/m³·saat)
36	544,0	6,0	98,90	21,52
37	563,0	9,0	98,40	22,16
39	621,0	158,0	74,56	18,52
40	754,0	48,5	93,57	28,22
41	538,7	38,7	92,82	20,00
42	541,0	20,0	96,30	20,84
43	741,3	49,3	93,35	27,68
45	658,7	62,0	90,59	23,87
47	765,0	3,0	99,61	30,48
48	473,5	126,0	73,39	13,90
49	385,0	65,0	83,12	12,80
50	406,0	33,0	91,87	14,92
51	472,5	67,5	85,71	16,20
52	523,0	11,0	97,90	20,48
55	546,0	16,0	97,07	21,20
57	807,3	23,7	97,07	31,34
58	790,0	85,0	89,24	28,20
60	896,7	95,0	89,41	32,07
62	889,7	128,0	85,61	30,47
64	443,7	21,3	95,19	16,89
66	739,0	99,7	86,51	25,57
68	703,0	93,3	86,72	24,39
70	503,7	30,7	93,91	18,92
72	586,0	125	78,67	18,44
Ortalama	620,50	58,91	90,50	22,46
St. Sapma	146,70	44,35	7,27	56,33

Şekil 5.5'te ise sistem işleme alındığı andan itibaren gözlenen giderim verimi ve giderim kapasitesi grafiği verilmiştir. 200 mg/m³ etanol konsantrasyonuna sahip atıkgaz beslemesi ile başlanan çalışmada on beşinci günde atıkgaz etanol konsantrasyonu 400 mg/m³'e, otuz beşinci günde 800 mg/m³'e çıkarılmıştır. Konsantrasyon artışı ile birlikte giderim veriminin az da olsa düştüğü, giderim kapasitesinin ise gittikçe yükseldiği bu grafikte daha net gözlenmektedir.



Şekil 5.5 : Sürekli çalışan sistemde konsantrasyon değişiminin biyofiltre etkinliğine etkisi.

Şekil 5.5 ve diğer grafiklerde günlük olarak izlenen giderim verimi ve giderim kapasitesi verilerinde bazı günlerde daha fazla salınım gerçekleştiği görülmüştür. Bu salınımların yaşandığı günlerde sisteme mineral çözeltisi beslenmesi dikkat çekicidir. Biyolojik sistemin ihtiyaç duyduğu nem içeriği, sisteme rutin aralıklarla beslenen mineral çözeltisinden sağlanmaktadır. Dolgulu kolon içinde nem içeriği düştükçe sistem etkinliğinin azaldığı, sistemdeki nem içeriğinin artmasıyla giderim verimi ve giderim kapasitesi verilerinin birden yükseldiği görülmektedir. Örneğin; Şekil 5.5'te 25. ve 30. günler arasındaki giderim kapasitesi eğrisine bakıldığında 27. günde nemlendirme yapılması sebebiyle giderim kapasitesinin ve giderim veriminin arttığı görülmektedir. Aynı şekilde 40, 43 ve 46. günlerde de nemlendirme etkisiyle giderimde ani bir artış gözlenmektedir.

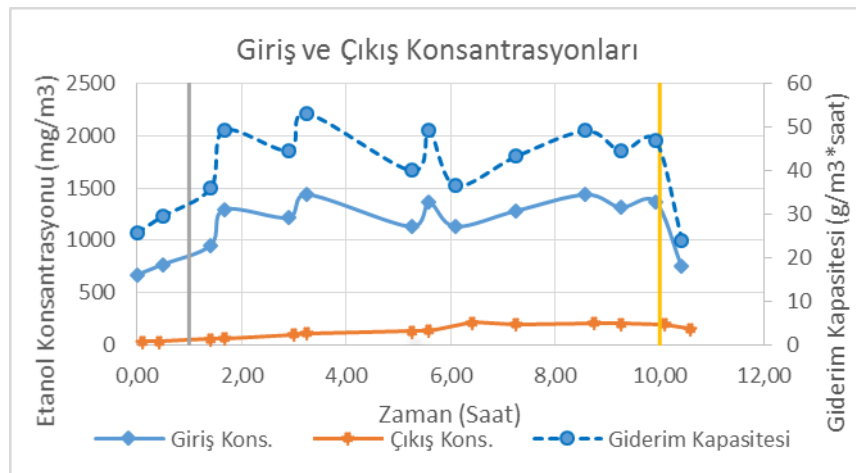
5.2.2 Kütle transfer testi

Tasarlanmış biyofiltre sisteminin gıda fermentasyon prosesinin arıtma ihtiyacına cevap verebilmesi için sistemin optimizasyonu yapılmalıdır. Sistem optimizasyonuna geçmeden önce biyofiltre sisteminin giderim sınırlarını ortaya koyabilmek amacıyla sistemde kütle transfer testi yapılmıştır. Bu amaçla, sisteme beslenen atıkgaz konsantrasyonu temsili atıkgaz konsantrasyonunun üstüne çıkarılmış ve artan kirletici yüküne karşı sistemin giderim kapasitesi incelenmiştir. Sistem, başlangıçta 800 mg/m^3 etanol konsantrasyonlu atıkgaz ile beslenmekte ve 100 s. bekletme süresi ile çalıştırılmaktadır. Birim zamanda sisteme yüklenen kirletici miktarındaki artışın

giderim kapasitesi üzerine etkisini izlemek amacıyla sistem girişindeki atıkgaz konsantrasyonu 1600 mg/m^3 'e çıkarılmış ve 10 saat süreyle bu konsantrasyon değerinde çalışılmıştır. Giriş ve çıkışta atıkgaz konsantrasyonları izlenerek sistemin giderim verimi ve giderim kapasitesi hesaplanmış, değerler Çizelge 5.5'te verilmiştir.

Çizelge 5.5 : Kütle transfer testi süresince sistemin giderim verimi ve kapasitesi.

Zaman (saat)	Giderim Verimi (%)	Giderim Kapasitesi ($\text{g/m}^3 \cdot \text{saat}$)
0,00	95,7	26
0,50	95,8	30
1,42	94,5	36
1,67	95,2	49
2,92	91,8	45
3,25	92,4	53
5,25	88,6	40
5,58	90,0	49
6,08	80,8	37
7,25	84,5	43
8,58	85,5	49
9,25	84,7	45
9,92	85,5	47
10,42	80,0	24
Ortalama	88,9	40,9
St. Sapma	5,29	8,94



Şekil 5.6 : Kütle transfer testi esnasında sistem giriş ve çıkışındaki konsantrasyon değişimi ve giderim kapasitesi.

Şekil 5.6’da görüldüğü üzere, sistem girişindeki atıkgaz konsantrasyonu iki katına çıkarılmış olmasına rağmen sistem çıkışında gözlenen arıtılmış atıkgaz konsantrasyonundaki değişim daha düşüktür. Bununla birlikte giderim kapasitesi eğrisinin giriş konsantrasyonu eğrisi ile aynı davranışı gösterdiği görülmektedir. Çizelge 5.4 ve Çizelge 5.5’te görüldüğü üzere giriş atıkgaz konsantrasyonunun iki katına çıkarılması ile birlikte sistemin ortalama giderim kapasitesinde de yaklaşık olarak iki kat artış söz konusudur. Bu sonuçlara dayanarak sistemin mevcut kapasitesinin üstüne çıkabildiği ve daha fazla kirletici giderebileceği söylenebilir.

800-1600 mg/m³ etanol konsantrasyonlu atıkgaz beslenmesi durumunda sistem saatte yaklaşık olarak ortalama 40 g/m³.saat etanol giderebilmektedir. Örnek bir gıda fermentasyon tesisinden salınan atıkgaz debisi 65.000 m³/sa, üretim prosesi boyunca kirletici konsantrasyonunun pik yaptığı seviyedeki kirletici konsantrasyonu ise yaklaşık olarak 800 mg/m³’tür. Bu değerler kullanılarak tesisin saatlik etanol salınımının yaklaşık olarak 52 kg/sa olduğu söylenebilir. Pilot ölçekli biyofiltre sisteminin mevcut kapasitesinden hareketle tesis emisyonunun giderimini karşılayabilmesi için

$(52 \cdot 1000 \text{ g etanol/saat}) / (40 \text{ g etanol/m}^3 \cdot \text{saat}) = 1300 \text{ m}^3$ reaktör hacmi elde edilir. Reaktörde ortalama 1 m dolgu malzemesi yüksekliği alınırsa $1300 \text{ m}^3 / 1 \text{ m} = 1300 \text{ m}^2$ alana ihtiyaç duyulur. Buna göre 36*36 m ebatlarında kare bir alan veya 20 m yarıçaplı bir daire alan gerekecektir. Daha emniyetli bir yaklaşımla dolgu yüksekliği 2 m alınırsa $1300 \text{ m}^3 / 2 \text{ m} = 650 \text{ m}^2$ ’lik bir alana ihtiyaç duyulur. Bu durumda da 25*25 m kare bir alan veya 14,5 m yarıçaplı bir daire alan gerekecektir.

Katlı biyofiltre inşaatı ve işletmesi mümkündür. Şayet dolgu yüksekliği 1 m olan 3 katlı biyofiltre inşası ve kullanımı düşünüldüğünde toplam alan 433 m² olacaktır. Bu durumda üç katlı biyofiltrenin taban alanı 144 m² olacaktır.

6. DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER

Koku ve VOC emisyonları günümüzde gerek hava kirliliği, gerek yakın bölgede yerleşim yerlerinde oturan nüfus ve gerekse iklim değişikliğine neden olması gibi hususlar dolayısı ile dikkatlerin üzerinde yoğunlaştığı bir problem konumundadır. Bu sebeplerle kontrolü önem taşımaktadır. Koku ve VOC emisyonları gerek inorganik ve gerekse organik yapıda çok sayıda bileşenlerden oluşmaktadır. İnsan burnu üzerinde bu tür bileşenlerin tek başlarına oldukları durumda oluşturdukları etki ile birden çok koku bileşeni birlikte iken oluşturdukları etki birbirinden farklıdır. Genellikle güçlendirici etki söz konusudur.

Bu tezde gıda fermantasyon prosesinden salınan kirleticilerin oluşturduğu koku problemine çözüm getirebilmek amacıyla tasarlanıp işleme alınan pilot ölçekli biyofiltre sistemi ile arıtma imkanları araştırılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda oldukça yüksek verimle (%90'ın üstünde) uçucu organik bileşik emisyon yüklerinin giderildiği görülmüştür. Sistem etkinliğinin prosesin arıtma ihtiyacının ne kadarını karşıladığını değerlendirebilmek amacıyla T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı tarafından endüstriyel tesislere getirilen yasal sınırlar göz önünde bulundurulmalıdır.

Gıda fermantasyon prosesinden kaynaklanan koku ve VOC emisyonlarını incelemek üzere örnek bir maya üretim tesisinin atıkgaz emisyonu karakterize edilmiş ve öncelikli kirleticinin etil alkol olduğu, kirletici emisyonunun pik yaptığı noktalarda etil alkol konsantrasyonunun yaklaşık olarak 800 mg/m^3 olduğu görülmüştür. İlgili tesis, Sanayi Kaynaklı Hava Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği Ek-1 (Emisyon İznine Tabi Tesisler İçin Esaslar ve Sınır Değerler) kapsamında değerlendirildiğinde etil alkol için getirilen 300 mg/Nm^3 değerindeki limiti sağlayabilmek için atıkgazda minimum %70 verimle bir giderim sağlanmalıdır.

Tesiste gerçekleşen koku emisyonları, Koku Oluşturan Emisyonların Kontrolü Hakkında Yönetmelik kapsamında değerlendirildiğinde ise yaklaşık olarak 40.000 KB/m^3 değerindeki atıkgaz koku konsantrasyonu, 10.000 KB/m^3 den büyük olması sebebiyle tesiste, kaynakta koku önleme tekniklerinin ve yöntemlerinin kullanılması kararına varılmaktadır. Bu yönetmeliğe göre koku konsantrasyonunu 10.000 KB/m^3

değerinin altına indirebilmek için tesiste minimum %75 verimle atıkgaz arıtımı gerçekleştirilmelidir. Ancak, yönetmeliğe göre koku konsantrasyonu 1000 KB/m³ veya daha az ise, tesiste kaynakta koku giderimi konusunda herhangi bir işlem yapılmayacağına yönelik bir ibare bulunması sebebiyle biyofiltre sisteminin giderim verimi hedefi %98 olarak belirlenmiştir.

Biyofiltre sistemi 65 litre hacmine sahiptir. Sürekli çalışan biyofiltre sisteminin etkinliğini belirlemek amacıyla atıkgazın sistem giriş ve çıkışındaki konsantrasyonları günlük olarak ölçülmüş ve bu verilerle sistemin giderim verimi ile giderim kapasitesi hesaplanmıştır. Sistem giriş akımı konsantrasyonu adım adım artırılarak farklı konsantrasyonlardaki atıkgaz beslemesinin sistem etkinliğine etkisi incelenmiştir. Sisteme giren atıkgaz konsantrasyonundaki artışla giderim veriminde az da olsa bir düşme gözlenmiş, fakat yine de her durumda %90'ın üzerinde bir verimle giderim sağlanmıştır.

Sisteme giren kirletici yükünün artmasıyla biyofiltre giderim kapasitesinin ise yükseldiği görülmektedir. Sistem kapasitesinin sınırlarını görüp, sistemin tesis atıkgaz emisyonunun giderim problemine verebileceği optimum cevabı bulmak amacıyla kütle transfer testi uygulanmış, sisteme yüklenen atıkgaz konsantrasyonu normal çalışma seviyesinin iki katına çıkarılarak sistem etkinliği incelenmiştir. Bu test sonucunda sisteme ne kadar fazla kirletici yükleniyorsa o kadar fazla giderim sağlandığı gözlenmiş, sistemin kütle transferi açısından sınırlı olmadığına karar verilmiştir.

Atıkgaz konsantrasyonları ve giderim verimi eğrilerinde gözlenen sapmaların sistem nemliliği ile ilgili olduğu gözlenmiş ve biyofiltre sistemleri için dolgulu kolondaki nem içeriğinin hayati önemi tespit edilmiştir. Sisteme sürekli bir nemlendirme uygulanamamakta, ancak sistemin ihtiyaç duyduğu nem içeriği mineral çözeltisi beslemesi sayesinde temin edilmektedir. Biyofiltre sisteminin daha yüksek verimle işletilebilmesi için sistemi sürekli nemlendirmek adına sisteme beslenen atıkgazın nemlendirilmesi önerilebilir.

Dolgulu kolon içerisindeki biyolojik ortamı canlı tutmanın oldukça dikkatli ve hassas bir çalışma gerektirmesi ve sistemin büyüklüğü, işletimde birtakım fiziksel zorluklar doğurmuştur. Ancak arıtma süreci boyunca aşırı biyokütle oluşmaması, sistemin atmosferik basınç ve sıcaklıkta çalışabilmesi sebebiyle yüksek enerji tüketimi

gerektirmemesi gibi avantajlarının yanında yüksek verimle giderim sağlanabilmesi biyofiltre sistemini gıda fermentasyon prosesi emisyonlarının giderimi konusunda oldukça avantajlı bir noktaya taşımaktadır.

“Gıda Fermentasyon ve Petrokimya Üretim Sektörlerinden Kaynaklanan Koku Emisyonlarının Biyoyıkayıcı ve Biyofiltre Sistemleri Kullanılarak Giderilmesi” başlıklı TÜBİTAK 1001 projesi kapsamında pilot ölçekli biyofiltre sisteminin işletimine devam edilmektedir. Tez kapsamında maksimum 1600 mg/m³ etanol konsantrasyonuna sahip atıkgazla çalışıldığında sistemin kütle transferi açısından sınırlı olmadığı kararına varılmıştır. İlerleyen çalışmalarda sistem kapasitesini test edebilmek amacıyla daha yüksek atıkgaz konsantrasyonları ile çalışılması planlanmaktadır.

KAYNAKLAR

- Akmırza, İ.** (2012). *Gıda Endüstrisi Kaynaklı Koku Emisyonlarının Kontrol Stratejilerinin Geliştirilmesi* (yüksek lisans tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Alfonsín C., Lebrero R., Estrada J. M., Muñoz R., Kraakman N. J. R. B., Feijoo G. ve Moreira M. T.** (2015). Selection of odour removal technologies in wastewater treatment plants: A guideline based on Life Cycle Assessment, *Journal of Environmental Management*, 149, 77-84.
- Andreasen R. R., Liu D., Ravn S., Feilberg A. ve Poulsen T. G.** (2013). Air-water mass transfer of sparingly soluble odorous compounds in granular biofilter media, *Chemical Engineering Journal*, 220, 431-440.
- ASTM D6196-03** (2009). Standard Practice for Selection of Sorbents, Sampling, and Thermal Desorption Analysis Procedures for Volatile Organic Compounds in Air, *ASTM International*, West Conshohocken, PA.
- ASTM E260-96** (2011). Standard Practice for Packed Column Gas Chromatography, *ASTM International*, West Conshohocken, PA.
- ASTM E355-96** (2007). Standard Practice for Gas Chromatography Terms and Relationships, *ASTM International*, West Conshohocken, PA.
- Atımtay, A. ve Güvener M.** (2004). Koku Emisyonu Ölçüm Kılavuzu, LİFE Projesi-Eğitim semineri, ODTÜ, Ankara.
- BS EN 13725:2003** (2003). Air quality. Determination of odour concentration by dynamic olfactometry, *British Standards*, UK.
- BS EN ISO 16000-5** (2007). Indoor Air Part 5: Sampling Strategy for Volatile Organic Compounds (VOCs), *British Standards*, UK.
- Burgess J. E., Parsons S. A. ve Stuetz R. M.** (2001). Developments in odour control and waste gas treatment biotechnology: a review, *Biotechnology Advances*, 19, 35-63.
- Bowker, R.P.G.** (2000) Biological odour control by diffusion into activated sludge basin, *Water Science and Technology*, 41, 127-132.
- Cabrol L., Malhautier L., Poly F., Lepeuple A.-S. and Fanlo J.-L.** (2012). Bacterial dynamics in steady-state biofilters: beyond functional stability, *FEMS Microbiology Ecology*, 79, 260-271.
- Capelli L., Sironi S., Del Rosso R. ve Guillot J.-M.** (2013). Measuring odours in the environment vs. dispersion modelling: A review, *Atmospheric Environment*, 79, 731-743.
- Carlin M. G. ve Dean J. R.** (2013). Method Development, *Forensic Applications of Gas Chromatography*, CRC Press, 41-48.

- Chan W. C., Lai T. Y.**, 2010. Compounds interaction on the biodegradation of acetone and methyl ethyl ketone mixture in a composite bead biofilter, *Bioresour Technol.*, 101, 126-130.
- Cheng W.-H., Hsu S.-K. ve Chou M.-S.** (2008). Volatile organic compound emissions from wastewater treatment plants in Taiwan: Legal regulations and costs of control, *Journal of Environmental Management*, 88, 1485-1494.
- Cox H. H. J. ve Deshusses M. A.** (2001). Biotrickling filters, *Bioreact. Waste Gas Treat.* (Edit: Kennes C. ve Veiga M. C.), 99-131, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- Defoer N., De Bo I., Van Langenhove H., Dewulf J. ve Van Elst T.** (2002). Gas chromatography-mass spectrometry as a tool for estimating odour concentrations of biofilter effluents at aerobic composting and rendering plants, *Journal of Chromatography A*, 970, 259-273.
- Delhoménie M.-C. ve Heitz M.** (2005). Biofiltration of Air: A Review. *Critical Reviews in Biotechnology*, 25, 53–72.
- Dincer F., Odabasi M., Muezzinoglu A.** (2006). Chemical characterization of odorous gases at a landfill site by gas chromatography–mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 1122, 222-229.
- Ding Y., Wu W., Han Z., Chen Y.** (2008). Correlation of reactor performance and bacterial community composition during the removal of trimethylamine in three-stage biofilters, *Biochemical Engineering Journal*, 38, 248-258.
- Dingemansa M., Dewulf J., Braeckmana L., Langenhovea H. V., Friess K., Hynekb V. ve Sipekb M.**, (2008). Mass transfer characteristics for VOC permeation through flat sheet porous and composite membranes: The impact of the different membrane layers on the overall membrane resistance, *Journal of Membrane Science*, 322, 234-242.
- Dorado A. D., Husni S., Pascual G., Puigdemívol C. ve Gabriel D.** (2014). Inventory and treatment of compost maturation emissions in a municipal solid waste treatment facility, *Waste Management*, 34, 344–351.
- Easter C., Quigley C., Burrowesa P., Witherspoon J., Apgar D.** (2005). Odor and air emissions control using biotechnology for both collection and wastewater treatment systems, *Chemical Engineering Journal*, 113, 93-104.
- EPA AP 42** (1994). Emission Factor Documentation for AP-42, Section 9.13.4 Yeast Production, Final Report, *Environmental Protection Agency*, Cincinnati, OH.
- EPA TO-14A** (1999). Determination Of Volatile Organic Compounds (VOCs) In Ambient Air Using Specially Prepared Canisters With Subsequent Analysis By Gas Chromatography, *Environmental Protection Agency*, Cincinnati, OH.
- EPA TO-15** (1999). Determination Of Volatile Organic Compounds (VOCs) In Air Collected In Specially-Prepared Canisters And Analyzed By Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS), *Environmental Protection Agency*, Cincinnati, OH.
- EPA TO-17** (1999). Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Active Sampling Onto Sorbent Tubes, *Environmental Protection Agency*, Cincinnati, OH,

- Estrada J. M., Kraakman, N. J. R. B., Muñoz R. ve Lebrero R.** (2011). A Comparative Analysis of Odour Treatment Technologies in Wastewater Treatment Plants, *Environ. Sci. Technol.*, 45, 1100–1106.
- Estrada J. M., Lebrero R., Quijano G., Kraakman N. J. R. ve Muñoz R.,** (2013). Strategies for Odour Control, *Odour Impact Assess. Handb.* (Edit: Belgiorno V., Naddeo V. ve Zarra T.), 85–124, John Wiley & Sons, Hoboken, NJ.
- Frutos O. D., Arvelo I. A., Pérez R., Quijano G. ve Muñoz R.** (2014). Continuous nitrous oxide abatement in a novel denitrifying off-gas bioscrubber, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 99, 3695–3706.
- Fulazzaky M. A., Talaiekhosani A., Ponraj M., Abd Majid M. Z., Hadibarata T. ve Desalin A. G.** (2013). Biofiltration process as an ideal approach to remove pollutants from polluted air, *Desalination and Water Treatment*, 52, 19-21.
- Gabriel D. ve Deshusses M. A.,** (2003). Performance of a full-scale biotrickling filter treating H₂S at a gas contact time of 1.6 to 2.2 seconds, *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 22, 111-118.
- Gostelow P., Parsons S. A. ve Stuetz R. M.** (2001). Odour Measurements for Sewage Treatment Works, *Water Research*, 35, 579-597.
- Gunawan, I. ve Mochammad Y.** (2004). Gas Chromatography, *Analytical Instrumentation Handbook*, Third Edition, CRC Press, 727-758.
- Güler, U.** (2015). *Gıda Fermantasyon Prosesinden ve Organik Kimya Sektöründen Kaynaklanan Koku Emisyonlarının Karakterizasyonu* (yüksek lisans tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Hernández J., Prado Ó.J., Almarcha M., Lafuente J. ve Gabriel D.** (2010). Development and application of a hybrid inert/organic packing material for the biofiltration of composting off-gases mimics, *J Hazard Mater.*, 178, 665-672.
- Kennes C. ve Thalasso F.** (1998). Waste Gas Biotreatment Technology, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 72, 303-319.
- Kennes C. ve Veiga M. C.** (2004). Fungal biocatalysts in the biofiltration of VOC-polluted air, *Journal of Biotechnology*, 113, 305–319
- Kim S. ve Deshusses M. A.** (2008). Determination of mass transfer coefficients for packing materials used in biofilters and biotrickling filters for air pollution control. 1. Experimental results, *Chemical Engineering Science*, 63, 841-855.
- KOEKHY** (2013). Koku Oluşturan Emisyonların Kontrolü Hakkında Yönetmelik, *T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı*, Ankara, 19.07.2014 tarih ve 28712 Sayılı Resmi Gazete.
- Król S., Zabiegała B. ve Namieśnik J.** (2010). Monitoring VOCs in atmospheric air II. Sample collection and preparation, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 29, 1101-1112.
- Lebrero R., Rodríguez E., Martín M., García-Encina P. A. ve Muñoz R.** (2010). H₂S and VOCs abatement robustness in biofilters and air diffusion bioreactors: A comparative study, *Water Res.*, 44, 3905-3914.
- Lebrero R., Hernandez M., Quijano G. ve Muñoz R** (2014) Hexane biodegradation in two-liquid phase biofilters operated with hydrophobic

- biomass: effect of the organic phase-packing media ratio and the irrigation rate. *Chemical Engineering Journal*, 237, 162-168.
- López J. C., Quijano G., Souza T. S. O., Estrada J. M., Lebrero R. ve Muñoz R.** (2013). Biotechnologies for greenhouse gases (CH₄, N₂O, and CO₂) abatement: state of the art and challenges, *Appl Microbiol Biotechnol*, 97, 2277–2303.
- Lu B.-H., Jiang Y., Cai L.-L., Liu N., Zhang S.-H. ve Li W.** (2011). Enhanced biological removal of NO_x from flue gas in a biofilter by Fe(II)Cit/Fe(II)EDTA absorption, *Bioresource Technology*, 102, 7707-7712.
- Malhautier L., Khammar N., Bayle S., Fanlo J. L.** (2005). Biofiltration of volatile organic compounds, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 68, 16-22.
- Metcalf & Eddy, Tchobanoglous G., Burton F. L. ve Stensel H. D.** (2014). Air Emissions from Wastewater Treatment Facilities and Their Control, *Wastewater Engineering, Treatment and Reuse*, Fifth Edn., McGraw Hill Education.
- Mudliar S., Giri B., Padol K., Satpute D. ve Dixit R.** (2010). Bioreactors for treatment of VOCs and odours-A review, *Journal of Environmental Management*, 91, 1039–1054.
- Muñoz R., Sivret E. C., Parcsi G., Lebrero R., Wang X., Suffet I. H. ve Stuetz R. M.** (2010). Monitoring techniques for odour abatement assessment, *Water Research*, 44, 5129-5149.
- Muñoz R., Daugulis A. J., Hernández M. Ve Quijano G.** (2012). Recent advances in two-phase partitioning bioreactors for the treatment of volatile organic compounds, *Biotechnology Advances*, 30, 1707–1720.
- Muñoz R., Malhautier L., Fanlo J.-L. ve Quijano G.** (2015). Biological technologies for the treatment of atmospheric pollutants, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 95:10, 950-967.
- Noyola A., Morgan-Sagastume J. M. ve López-Hernández J. E.** (2006). Treatment of biogas produced in anaerobic reactors for domestic wastewater: odor control and energy/resource recovery, *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 5, 93–114.
- Quijano G., Hernandez M., Thalasso F., Muñoz R., Villaverde S.** (2009). Two-phase partitioning bioreactors in environmental biotechnology, *Appl. Microbiol Biotechnol*, 84, 829-846.
- Patel H. K.** (2014). Biological Olfaction, *The Electronic Nose: Artificial Olfaction Technology*, 67-85, Springer, India.
- Rene E. R., Spačková R., Veiga M. C. ve Kennes C.** (2010). Biofiltration of mixtures of gas-phase styrene and acetone with the fungus *Sporothrix varicibatus*, *J. Hazard. Mater.*, 184, 204-214.
- Revah S. ve Morgan-Sagastume J. M.** (2005). Methods of Odor and VOC Control, *Biotechnol. Odor Air Pollut. Control* (Ed. Shareefdeen Z. ve Singh A.), 29-63, Springer, Berlin.
- Ribes A., Carrera G., Gallego E., Roca X., Berenguer M. J. ve Guardino X.** (2007). Development and validation of a method for air-quality and nuisance odors monitoring of volatile organic compounds using multi-sorbent adsorption

and gas chromatography/mass spectrometry thermal desorption system, *Journal of Chromatography A*, 1140, 44-55.

Rodriguez-Navas C., Forteza R. ve Cerdà V. (2012). Use of thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry (TD-GC-MS) on identification of odorant emission focus by volatile organic compounds characterisation, *Chemosphere*, 89, 1426-1436.

Rodriguez-Navas C., Björklund E., Forteza R. ve Cerdà V. (2013). Volatile organic compounds in landfill odorant emissions on the island of Mallorca, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 93, 434-449.

Sakuma T., Jinsiriwanit S., Hattori T. ve Deshusses M. A. (2008). Removal of ammonia from contaminated air in a biotrickling filter - Denitrifying bioreactor combination system, *Water Research*, 42, 4507-4513.

Schlegelmilch M., Streese J. ve Stegman R. (2005). Odour management and treatment technologies: An overview, *Waste Management*, 25, 928-939.

Shareefdeen Z. ve Singh A. (2005). Bioscrubber Technology, *Biotechnology for Odor and Air Pollution Control*, 169-193, Springer Berlin Heidelberg, Newyork.

Topal, M. ve Arslan Topal E. I. (2013). Koku Kontrol Yöntemleri ve Yasal Mevzuat, *Karaelmas Fen ve Mühendislik Dergisi*, 3, 30-36

Tresse O., Lorrain M.-J. ve Rho D. (2002). Population dynamics of free-floating and attached bacteria in a styrene-degrading biotrickling filter analyzed by denaturing gradient gel electrophoresis, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 59, 585-590.

Uyar, U. (2007). *Biyofiltrelerle Amonyak Emisyonlarının Kontrolü* (yüksek lisans tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.

Wagner M., Loy A., Nogueira R., Purkhold U., Lee N., Daims H. (2002). Microbial community composition and function in wastewater treatment plants, *Antonie Van Leeuwenhoek*, 81, 665-680.

Wang Y., Bao J. ve Zhang H. (2012). Study the Ways to Evaluation and Classification of Odor Pollution, *Advances in Electric and Electronics* (Ed. Hu W.), 149-153, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

Zhang J., Li L. ve Liu J. (2014). Thermophilic biofilter for SO₂ removal: Performance and microbial characteristics, *Bioresource Technology*, 180, 106-111.

Zou S. C., Lee S. C., Chan C. Y., Ho K. F., Wang X. M., Chan L. Y. ve Zhang Z. X. (2003). Characterization of ambient volatile organic compounds at a landfill site in Guangzhou, South China, *Chemosphere*, 51, 1015-1022.

EKLER

EK A: Uçucu organik bileşiklerin koku eşik seviyeleri (Odor Treshold) ve maruziyet limitleri (OEL) (3M Occupational Health and Environmental Safety Division, 2010 Respirator Selection Guide)

EK A

Çizelge A.1 : Uçucu organik bileşiklerin koku eşik seviyeleri (Odor Treshold) ve maruziyet limitleri (OEL).

Chemical Name	Odor Treshold (ppm)	OEL (ppm)	Chemical Name	Odor Treshold (ppm)	OEL (ppm)
Acetaldehyde	0.186	25	Benzophenone		0.5 mg/m ³
Acetic acid	0.016	10	Benzotrichloride		0.1
Acetic anhydride	0.029	5	Benzoyl chloride	0.007	0.5
Acetone	4.58	500	Benzoyl peroxide		5 mg/m ³
Acetone cyanohydrin	3	2	Benzyl acetate	0.145	10
Acetonitrile	97.7	20	Benzyl alcohol	5.55	10
Acetophenone	0.363	10	Benzyl chloride	0.034	1
Acetylsalicylic acid		5 mg/m ³	Beryllium		0.00005 mg/m ³
Acrolein	0.174	0.1	Biphenyl	0.0093	0.2
Acrylamide		0.03 mg/m ³	Bis (2-dimethylamino-ethyl) ether		0.05 ppm
Acrylic acid	0.4	2	Bis-(2-Chloroisopropyl) Ether		3
Acrylonitrile	16.6	2	Bismuth telluride		10 mg/m ³
Adipic acid		5 mg/m ³	Bismuth telluride (Se-doped)		5 mg/m ³
Adiponitrile		2	Borate compounds,		2 mg/m ³
Allyl alcohol	0.47	0.5	Boron oxide		10 mg/m ³
Allyl chloride	0.489	1	Boron tribromide		1
Allyl glycidyl ether		1	Boron trifluoride	1.5	1
Allyl isothiocyanate	0.035	1	Bromine	0.066	0.1
Allyl propyl disulfide		0,5	Bromine pentafluoride		0.1
Aluminum Metal and Insoluble Compounds		1 mg/m ³	Bromoform	0.447	0.5
p-Aminobenzoic acid		5 mg/m ³	1-Bromopropane		10
2-Aminopyridine		0.5	1,3-Butadiene	0.455	1
Ammonia	5.75	25	Butane	204	1000
Ammonium chloride		10 mg/m ³	1-Butene		250
Ammonium perfluorooctanoate		0.01 mg/m ³	2-Butene		250
n-Amyl alcohol	0.1-0.3	100	cis-2-Butene		250
tert-Amyl methyl acetate		20	trans-2-Butene		250
Aniline	0.676	2	2-Butoxyethanol	0.001	20
Anisidine (o-, p-isomers)		0.1	2-Butoxyethyl acetate		20
Antimony		0.5 mg/m ³	n-Butyl acetate	0.007	150
Arsenic		0.01 mg/m ³	sec-Butyl acetate	3-7	200
Arsine	<1.0	0.05 ppm	tert-Butyl acetate	4-47	200
Asbestos		0.1 fiber/cc	Butyl acrylate	0.003	2
Asphalt		0.5 mg/m ³	n-Butyl alcohol	0.03	20
Barium		0.5 mg/m ³	sec-Butyl alcohol	1	100
Barium sulfate		10 mg/m ³	tert-Butyl alcohol	21.5	100
Benzaldehyde	0.042	2	Butylamine	0.053	5
Benzene	8.65	0.5	Butylated hydroxytoluene		2 mg/m ³

Çizelge A.1 (devam) : Uçucu organik bileşiklerin koku eşik seviyeleri (Odor Treshold) ve maruziyet limitleri (OEL).

Chemical Name	Odor Treshold (ppm)	OEL (ppm)	Chemical Name	Odor Treshold (ppm)	OEL (ppm)
4-tert-Butylcatechol		2 mg/m ³	Chlorobenzene	0.741	10
tert-Butyl chromate		0.1 mg/m ³	Chlorobromomethane	399	200
Butylene oxide	0.06	0.06	1-Chloro-1,1-difluoro-ethane		1000
n-Butyl glycidyl ether		3	Chlorodifluoromethane		1,000
n-Butyl lactate	7.06	5	Chlorodiphenyl (42% chlorine)		1 mg/m ³
Butyl mercaptan	0.001	0.5	Chlorodiphenyl 54% chlorine)		0.5 mg/m ³
o-sec-Butylphenol		5	Chloroform	11.7	10
p-tert-Butyltoluene	5.02	1	bis-Chloromethyl ether		0.001
Butyraldehyde	0.009	25	Chloropentafluoro-ethane		1000
Cadmium		0.005 mg/m ³	Chloropicrin	1.08	0.1
Calcium arsenate		0.01 mg/m ³	B-Chloroprene	14.9	10
Calcium carbonate		15 mg/m ³	1-Chloro-2-propanol		1
Calcium chromate		0.001 mg/m ³	2-Chloro-1-propanol		1
Calcium cyanamide		0.5 mg/m ³	2-Chloropropionic		50
Calcium fluoride (as F)		2.5 mg/m ³	2-Chloropropionic acid		0.1
Calcium hydroxide		5 mg/m ³	o-Chlorostyrene		50
Calcium oxide		2 mg/m ³	Chlorosulfonic acid		0.1
Calcium silicate		10 mg/m ³	2-Chloro-1,1,1,2-tetra-fluoroethane		1000
Calcium sulfate		10 mg/m ³	o-Chlorotoluene	0.219	50
Camphor	0.051	2	Cobalt		0.02 mg/m ³
Caprolactam	0.064	5 mg/m ³	Copper (as Cu)		1 mg/m ³
Captan		5 mg/m ³	Cresol (all isomers	0.00005-0.0079	5
Carbon black		3.5 mg/m ³	Crotonaldehyde	0.135	0.3
Carbon dioxide	74,000	5,000	Cumene	0.024	50
Carbon disulfide	0.096	1	Cumene hydroperoxide	0.005	1
Carbon monoxide	100,000	25	Cyanamide		2 mg/m ³
Carbon tetrabromide		0.1	Cyanides (as CN)		5 mg/m ³
Carbon tetrachloride	40.7	5	Cyanogen	231	10
Carbonyl fluoride		2	Cyanogen chloride	0.976	0.3
Catechol		5	Cyclohexane	83.8	100
Cellulose		10 mg/m ³	Cyclohexanol	0.068	50
Cesium fluoride		2.5 mg/m ³	Cyclohexanone	0.019	20
Cesium hydroxide		2 mg/m ³	Cyclohexene	0.363	300
Chloramphenicol		0.5 mg/m ³	Cyclohexylamine	2.66	10
Chlorinated diphenyl oxide		0.5 mg/m ³	Cyclopentadiene	3.8	75
Chlorine	0.05	0.5	Cyclopentane		600
Chlorine dioxide	9.24	0.1	Decaborane	0.06	0.05
Chlorine trifluoride		0.1	1-Decene	7	100
Chloroacetaldehyde	0.917	1	Diacetone alcohol	0.891	50
Chloroacetone		1	Diallylamine	2-9	1
Chloroacetyl chloride		0.05	Diazomethane		0.2

Çizelge A.1 (devam) : Uçucu organik bileşiklerin koku eşik seviyeleri (Odor Treshold) ve maruziyet limitleri (OEL).

Chemical Name	Odor Treshold (ppm)	OEL (ppm)	Chemical Name	Odor Treshold (ppm)	OEL (ppm)
Diborane	1.8-3.5	0.1	Diisobutyl ketone	0.339	25
Dibromochloropropane		1 ppb	Diisopropylamine	0.398	5
Dibutylamine	0.1	5	Dimethyl acetamide	47.9	10
2-N-Dibutylaminoethanol		0.5	Dimethylamine	0.081	5
Dibutyl phenyl phosphate		0.3	Dimethylaniline	0.219	5
Dibutyl phosphate		5 mg/m ³	Dimethyl carbamoyl chloride		0.005
Dibutyl phthalate		5 mg/m ³	Dimethyldichlorosilane		2
Dichloroacetic acid		0.5	Dimethyl disulfide		0.5
Dichloroacetylene		0.1	Dimethylethoxysilane		0.5
o-Dichlorobenzene	0.072	25	Dimethyl ether	0.3-9.0	1000
p-Dichlorobenzene	0.048	10	Dimethyl formamide	100	10
1,4-Dichloro-2-butene		0.005	1,1-Dimethylhydrazine	8.79	0.01
Dichlorodifluoromethane		1000	Dimethylphthalate		5 mg/m ³
1,3-Dichloro-5,5-dimethylhydantoin	0.01	0.2 mg/m ³	N,N-Dimethyl-para-toluidine		0.5
1,1-Dichloroethane	255	100	Dimethyl sulfide	0.0025	10
1,2-Dichloroethylene	19.1	200	Dimethyl sulfoxide		250
Dichloroethyl ether	0.049	5	Dimethylsulfate		0.1
Dichlorofluoro-methane		10	Dimethyl terephthalate		5 mg/m ³
1,1-Dichloro-1-fluoroethane		500	Dinitrobenzene		0.15
1,1-Dichloro-1-nitroethane		2	3,5-Dinitro-o-toluamide		1 mg/m ³
2,4-Dichlorophenol	0.21	1	Dinitrotoluene		0.2 mg/m ³
1,3-Dichloropropene		1	Dioxane	7.78	20
2,2-Dichloropropionic acid		5 mg/m ³	1,3-Dioxalane		20
Dichlorotetrafluoroethane		1000	Diphenylamine	0.022	10 mg/m ³
Dicyclopentadiene	0.03	5	Dipropylene glycol methyl ether	1000	100
Dicyclopentadienyl iron		10 mg/m ³	Dipropyl ketone		50
Diesel Fuel		100 mg/m ³	Di-sec-octyl phthalate		5 mg/m ³
Diethanolamine	0.025	1 mg/m ³	Divinyl benzene		10
Diethylamine	0.186	5	Dodecyl mercaptan		0.1
Diethylaminoethanol	0.034	2	Emery		75
Diethylbenzenes, mixed	12	5	Epichlorohydrin	0.934	0.5
Diethylene glycol		10 mg/m ³	Erythromycin		3 mg/m ³
Diethylene glycol monoethyl ether	0.708	25	Ethane		1000
Diethylene triamine	9.3	1	Ethanolamine	2.59	3
Diethyl ketone	0.316	200	2-Ethoxyethanol	1.22	5
Diethyl phthalate		5	2-Ethoxyethyl acetate	0.182	5
Difluorodibromomethane		100	Ethyl acetate	0.61	400
1,1-Difluoroethane		1000	Ethyl acrylate	0.0009	5
Difluoromethane		1000	Ethyl alcohol	0.136	1000
Diglycidyl ether	4.61	0.01	Ethylamine	0.324	5
Diisobutylene		75	Ethyl amyl ketone	6	10

Çizelge A.1 (devam) : Uçucu organik bileşiklerin koku eşik seviyeleri (Odor Treshold) ve maruziyet limitleri (OEL).

Chemical Name	Odor Treshold (ppm)	OEL (ppm)	Chemical Name	Odor Treshold (ppm)	OEL (ppm)
Ethyl benzene	2.3	100	Halothane	33	50
Ethyl bromide	3.09	5	Heptane	9.77	400
Ethyl butyl ketone	0.1-10	50	Hexachlorobenzene	0.463 mg/m ³	0.002 mg/m ³
Ethyl chloride	4.07	100	Hexachlorobuta-diene		0.02
Ethyl cyanoacrylate		0.2	Hexachlorocyclopenta-diene	0.03	0.01
Ethyl tert-butyl ether		5	Hexachloroethane	0.15	1
Ethylene		200	Hexachloronaphthalene	2 mg/m ³	0.2 mg/m ³
Ethylene chlorohydrin	0.402	1	1,4-Hexadiene		10
Ethylenediamine	4.27	10	Hexafluoroacetone		0.1
Ethylene dibromide	9.84	20	1,1,1,3,3,3-Hexafluoropropane		1000
Ethylene dichloride	11.2	10	Hexafluoropropylene		0.1
Ethylene glycol, aerosol		60.3 mg/m ³	Hexahydrophthalic anhydride		0.005 mg/m ³
Ethylene glycol dinitrate		0.05	Hexamethylene diisocyanate	0.01	0.005
Ethyleneimine	1.5	0.05	Hexane (n-Hexane)	21.9	50
Ethylene oxide	851	1	Hexane (other isomers)	65-248	500
Ethyl ether	2.29	400	1,6-Hexanediamine		0.5
Ethyl formate	18.6	100	Hexanediol diacrylate		1 mg/m ³
2-Ethylhexanoic acid		5 mg/m ³	1-Hexene		
Ethylidene norbornene	0.074	5	sec-Hexyl acetate	0.219	50
Ethyl mercaptan	0.001	0.5	Hexylene glycol	49.9	25
N-Ethylmorpholine	0.275	5	HFE-7100		750
Ethyl silicate	3.6	10	Hydrazine	3.6	0.01
Ferrovanadium, dust		1 mg/m ³	Hydrogenated terphenyls		0.5
Flour dust		0.5 mg/m ³	Hydrogen bromide	2	2
Fluorides (as F)		2.5 mg/m ³	Hydrogen chloride	0.77	2
Fluorine	0.126	0.1	Hydrogen cyanide	0.603	4.7
Formaldehyde	0.871	0.3	Hydrogen fluoride	0.042	0.5
Formamide	80	10	Hydrogen peroxide		1
Formic acid	28.2	5	Hydrogen selenide (as Se)		0.05
Furfural	0.058	2	Hydrogen sulfide	0.0005	10
Furfuryl alcohol	7.83	10	Hydroquinone		1 mg/m ³
Gallium arsenide		0.3 µg/m ³	Hydrotreated kerosene	0.1	200 mg/m ³
Gasoline	0.3	300	2-Hydroxypropyl acrylate		0.5
Germanium tetrahydride		0.2	Indene	0.009	5
Glutaraldehyde	0.038	0.05	Indium		0.1 mg/m ³
Glycerin, mist		10 mg/m ³	Iodine and Iodides		0.01
Glycidol		2	Iodoform	0.000019-1.1	0.6
Glycidyl methacrylate		0.5	Iron oxide		5 mg/m ³
Glyoxal		0.1 mg/m ³	Iron pentacarbonyl		0.1
Grain dust		4 mg/m ³	Iron salts, soluble		1 mg/m ³
Graphite (natural)		2.5 mg/m ³	Isoamyl acetate	0.004	
Graphite (synthetic)		2 mg/m ³	Isoamyl alcohol	0.045	100
Hafnium		0.5 mg/m ³	Isobutene		250

Çizelge A.1 (devam) : Uçucu organik bileşiklerin koku eşik seviyeleri (Odor Treshold) ve maruziyet limitleri (OEL).

Chemical Name	Odor Treshold (ppm)	OEL (ppm)	Chemical Name	Odor Treshold (ppm)	OEL (ppm)
Isobutyl acetate	0.479	150	Mesityl oxide	0.056	15
Isobutyl alcohol	0.832	50	Methacrylic acid		20
Isobutane		1000	Methane		1000
Isobutyl nitrite		1	2-Methoxyethanol	0.11	0.1
Isobutyraldehyde		25	2-Methoxyethyl acetate	1.07	0.1
Isocyanuric acid		10 mg/m ³	4-Methoxyphenol		5 mg/m ³
Isooctyl alcohol		50	3-Methoxypropyl amine	2.7	5
Isophorone	0.631	5	Methyl acetate	6.17	200
Isophorone diisocyanate		0.005	Methyl acetylene		1000
Isophthalic acid		5 mg/m ³	Methyl acetylene propadiene mixture	100	1000
Isoprene		2	Methyl acrylate	0.263	2
Isopropoxyethanol	0.738	25	Methylacrylonitrile	6.8	1
Isopropyl acetate	0.05-4.1	100	Methylal		1000
Isopropylamine	0.6	5	Methyl alcohol	141	200
N-Isopropylaniline		2	Methylamine	0.019	5
Isopropyl ether	0.055	250	Methyl amyl alcohol	1.1	25
Isopropyl glycidyl ether	297	50	Methyl n-amyl ketone	0.141	50
Kaolin		2 mg/m ³	Methylaniline	1.74	0.5
Ketene		0.5	Methyl bromide		1
Kerosene		200 mg/m ³	Methyl n-butyl ketone	0.166	5
Lead, elemental		0.05 mg/m ³	Methyl chloride	10.2	50
Lead arsenate		0.01 mg/m ³	Methyl chloroform	22.4	350
Lead chromate		0.012 mg/m ³	Methyl 2-cyanoacrylate	2.16	0.2
d-Limonene	0.437	30	Methylcyclohexane	500-630	400
Lithium fluoride (as F)		2.5 mg/m ³	Methylcyclohexanol	490	50
Lithium hydride		0.025 mg/m ³	o-Methylcyclohexanone		50
Lithium hydroxide		1 mg/m ³	2-Methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl		0.2 mg/m ³
Lithium oxide		1 mg/m ³	Methylenebisphenyl isocyanate	0.384	0.005
LPG		1000	Methylene chloride	0.912	25
Magnesite (Respirable fraction)		5 mg/m ³	4,4'-Methylene-bis-(2-chloroaniline)		0.01
Magnesium oxide fume		10 mg/m ³	Methylene-bis-(4-cyclohexylisocyanate)		0.005
Maleic anhydride	0.318	0.1	4,4'-Methylene dianiline		0.01
Manganese, elemental		0.2 mg/m ³	Methyl ethyl ketone	0.27	200
Manganese cyclopentadienyl tricarbonyl		0.1 mg/m ³	Methyl ethyl ketone peroxide		0.2
Melamine		10 mg/m ³	Methyl ethyl ketoxime	93.3	100
2-Mercaptobenzo-thiazole	12 mg/m ³	5 mg/m ³	Methyl hydrazine	1.71	0.01
Mercaptoethanol	0.12-0.64	0.2	Methyl iodide		2
Mercury (as Hg)					
–Vapor		0.025 mg/m ³			
–Alkyl compounds		0.01 mg/m ³	Methyl isoamyl ketone	0.042	50
–Aryl compounds		0.1 mg/m ³			
–Inorganic compounds		0.025 mg/m ³			

Çizelge A.1 (devam) : Uçucu organik bileşiklerin koku eşik seviyeleri (Odor Treshold) ve maruziyet limitleri (OEL).

Chemical Name	Odor Treshold (ppm)	OEL (ppm)	Chemical Name	Odor Treshold (ppm)	OEL (ppm)
Methyl isobutyl ketone	0.121	50	Nitrotoluene	0.017	2
Methyl isocyanate	2.1	0.02	5-Nitro-o-toluidine		1 mg/m ³
Methyl isopropyl ketone	4.47	200	Nitrous oxide		50
Methyl mercaptan	0.001	0.5	Nonane	1.26	200
Methyl methacrylate	0.085	50	Octachloronaphthalene		0.1 mg/m ³
1-Methylnaphthalene		0.5	Octane (all isomers)	5.75	300*
2-Methylnaphthalene		0.5	1-Octanol		0.006
Methyl propyl ketone	1.55	150	1-Octene		2
n-Methyl-2-pyrrolidone		10	Oil mist (mineral)		5 mg/m ³
Methyl silicate		1	Osmium tetroxide	0.002	0.0002
a-Methyl styrene	0.003	50	Oxalic acid		1 mg/m ³
Methyl tert-butyl ether	0.053	50	p,p'-Oxybis (Benzene-sulfonyl hydrazide)		0.1 mg/m ³
Methyltrichlorosilane		1	Oxygen difluoride	0.098	0.05
Methyl vinyl ketone	0.2	0.2	Ozone	0.051	
Mica		3 mg/m ³	–Heavy work		0.05
			–Moderate work		0.08
			–Light work		0.1
Molybdenum (as Mo)					
–Soluble compounds					
(as respirable particulate)		0.5 mg/m ³	Paraffin wax fume		2 mg/m ³
–Insoluble compounds					
(as inhalable particulate)		10 mg/m ³			
(as respirable particulate)		3 mg/m ³			
Monochloroacetic acid	0.045	0.5	Pentaborane	0.97	0.005
Morpholine	0.036	20	Pentachloronaphthalene		0.5 mg/m ³
Naphtha (coal tar)		100	Pentaerythritol		10 mg/m ³
Naphthalene	0.015	10	Pentaerythritol triacrylate		1 mg/m ³
Natural rubber latex		0.0001 mg/m ³	1,1,1,2,2-Pentafluoroethane		1000
Nickel (as Ni)					
–Elemental/metal		1 mg/m ³			
–Insoluble compounds		0.2 mg/m ³	Pentane, all isomers	31.6	600
–Soluble compounds		0.1 mg/m ³			
Nickel carbonyl	0.5-3.0	0.001	1,1,1,3,3-Pentafluoropropane		300
Nickel subsulfide		0.1 mg/m ³	Pentyl acetate		50
Nicotine		0.5 mg/m ³	Perchloroethylene		25
Nitric acid	0.267	2	Perchloromethyl mercaptan	0.097	0.1
Nitric oxide		25	Perchloryl fluoride	11	3
p-Nitroaniline		3 mg/m ³	Perfluorobutyl ethylene		100
Nitrobenzene	0.044	1	Perfluoroisobutylene		0.01
skinp-					
Nitrochlorobenzene		0.1	Persulfates		0.1 mg/m ³
Nitroethane	2.11	100	Petroleum distillates		500
Nitrogen dioxide	0.186	3	Phenol	0.011	5
Nitrogen trifluoride		10	m-Phenylenediamine		0.1 mg/m ³
Nitroglycerin (NG)		0.05	o-Phenylenediamine		0.1 mg/m ³
Nitromethane	3.5	20	p-Phenylenediamine		0.1 mg/m ³
1-Nitropropane	7.09	25	Phenyl ether, vapor	0.03	1

Çizelge A.1 (devam) : Uçucu organik bileşiklerin koku eşik seviyeleri (Odor Treshold) ve maruziyet limitleri (OEL).

Chemical Name	Odor Treshold (ppm)	OEL (ppm)	Chemical Name	Odor Treshold (ppm)	OEL (ppm)
Phenyl ether-biphenyl mixture	0.001-0.01	1	2-Propenoic Acid	<1	5
Phenyl glycidyl ether		0.1	B-Propiolactone		0.5
Phenylhydrazine		0.1	Propionaldehyde	0.145	20
Phenyl mercaptan	0.00094	0.1	Propionic acid	0.037	10
Phenylphosphine		0.05	n-Propyl acetate	0.575	200
Phosgene	0.55	0.1	Propylene	17	500
Phosphine	0.14	0.3	Propylene dichloride	0.851	10
Phosphoric acid		1 mg/m ³	Propylene glycol (Vapor)		50
2-Phosphono-1,2,4-butanetricarboxylic acid		10	Propylene glycol dinitrate	0.231	0.05
Phosphorus (yellow)		0.1 mg/m ³	Propylene glycol monomethyl ether	0.003	100
Phosphorus oxychloride		0.1	Propylene glycol monomethyl ether acetate		50
Phosphorus pentachloride		0.1	Propylene imine		0.2
Phosphorus pentasulfide		1 mg/m ³	Propylene oxide	33.1	2
Phosphorus trichloride		0.2	n-Propyl nitrate	50	25
Phthalic anhydride	0.052	1	Pyridine	0.17	1
m-Phthalodinitrile		5 mg/m ³	Quinoline	0.015	0.001
2-Picoline	0.003	2	Resorcinol		10
3-Picoline		2	Rhodium (as Rh)		
4-Picoline		2	–Soluble compounds		0.001 mg/m ³
Picric acid	0.0005 mg/m ³	0.1 mg/m ³	Selenium		0.2 mg/m ³
Piperazine dihydrochloride		5 mg/m ³	Selenium hexafluoride		0.05
Piperidine	0.372	1	Silica, amorphous		0.80 mg/m ³
Platinum (as Pt)			Silica, crystalline		
–Metal		1 mg/m ³	–Cristobalite		0.025 mg/m ³
–Soluble salts		0.002 mg/m ³	–Quartz		0.025 mg/m ³
			–Tripoli		0.1 mg/m ³
Polyethylene glycols		10 mg/m ³	Silicon (Respirable fraction)		5 mg/m ³
			Silicon carbide		
Polypropylene glycols		10 mg/m ³	-Inhalable particulate mass		10 mg/m ³
Polyvinyl chloride		1 mg/m ³	-Respirable particulate mass		3 mg/m ³
Portland cement		10 mg/m ³	Silicon tetrahydride		5
Potassium bromate		0.1 mg/m ³	Silver		0.01 mg/m ³
Potassium hydroxide		2 mg/m ³	Soapstone		3 mg/m ³
Propane	2690	1,000	Sodium azide		0.29 mg/m ³
n-Propanol	2.6	100	Sodium bisulfite		5 mg/m ³
2-Propanol	0.44	200	Sodium chloroacetate		2.5 mg/m ³
Propargyl alcohol	0.015	1	Sodium fluoroacetate		0.05 mg/m ³
Propargyl bromide	<2	0.1	Sodium hydroxide		2 mg/m ³
			Sodium hypochlorite		2 mg/m ³
			Sodium metabisulfite		5 mg/m ³

Çizelge A.1 (devam) : Uçucu organik bileşiklerin koku eşik seviyeleri (Odor Treshold) ve maruziyet limitleri (OEL).

Chemical Name	Odor Treshold (ppm)	OEL (ppm)	Chemical Name	Odor Treshold (ppm)	OEL (ppm)
Starch		10 mg/m ³	Tetrakis (hydroxymethyl) phosphonium sulfate		2 mg/m ³
Stearates		10 mg/m ³	Tetramethyl lead		0.075 mg/m ³
Stibine		0.1	Tetramethyl succinonitrile		0.5
Stoddard solvent	1-30	100	Tetranitromethane		0.005
Strontium chromate		0.0005 mg/m ³	Tetryl		1.5 mg/m ³
Strychnine		0.15 mg/m ³	Thallium		0.1 mg/m ³
Styrene	3.44	20	4,4'-Thiobis(6-tert-butyl-m-cresol)		10 mg/m ³
Subtilisins		0.00006 mg/m ³	Thioglycolic acid		1
Sucrose		10 mg/m ³	Thionyl chloride		1
Sulfur dioxide	0.708	0.25	Tin (as Sn)		
Sulfur hexafluoride		1000	–Metal and inorganic compounds		2 mg/m ³
Sulfuric acid		0.2 mg/m ³	–Organic compounds		0.1 mg/m ³
Sulfur monochloride	0.001	1	Titanium dioxide		10 mg/m ³
Sulfur pentafluoride		0.01	Titanium tetrachloride		0.5 mg/m ³
Sulfur tetrafluoride		0.1	Toluene	0.16	20
Sulfuryl fluoride		5	Toluene diamine		0.005
Tantalum		5 mg/m ³	Toluene-2,4 or 2,6-diisocyanate (or as a mixture)	0.17	0.005
Tellurium		0.1 mg/m ³	p-Toluenesulfonyl chloride		5 mg/m ³
Tellurium hexafluoride		0.02	m-Toluidine	0.46-5.9	2
Terephthalic acid		10 mg/m ³	o-Toluidine	0.025-6.6	2
Terphenyls		5 mg/m ³	p-Toluidine	0.027-3.2	2
1,1,2,2-Tetrabromoethane	1	0.1	Tributyl phosphate		0.2
1,1,1,2-Tetrachloro-2,2-difluoroethane		100	Trichloroacetic acid	0.295	1
1,1,2,2-Tetrachloro-1,2-difluoroethane		50	1,2,4-Trichlorobenzene	2.91	5
1,1,2,2-Tetrachloro-ethane	0.21	1	1,1,2-Trichloroethane		10
Tetrachloronaphthalene		2 mg/m ³	Trichloroethylene	1.36	10
2,3,5,6-Tetrachloropyridine		5 mg/m ³	Trichlorofluoromethane	16.3	1000
Tetrachlorosilane		1	Trichloronaphthalene		5 mg/m ³
Tetraethylene glycol diacrylate		1 mg/m ³	1,2,3-Trichloropropane	100	10
Tetraethylene pentamine		5 mg/m ³	Trichlorosilane		0.5
Tetraethyl lead		0.075 mg/m ³	1,1,2-Trichloro-1,2,2-trifluoroethane	487	1000
1,1,1,2-Tetrafluoroethane		1000	Triethanolamine		5 mg/m ³
Tetrafluoroethylene		2	Triethoxysilane		0.05
2,3,3,3-Tetrafluoropropene		500	Triethylamine	0.001	1
			Triethylene glycol diacrylate		1 mg/m ³
			Triethylenetetramine		1

Çizelge A.1 (devam) : Uçucu organik bileşiklerin koku eşik seviyeleri (Odor Treshold) ve maruziyet limitleri (OEL).

Chemical Name	Odor Treshold (ppm)	OEL (ppm)	Chemical Name	Odor Treshold (ppm)	OEL (ppm)
Trifluorobromomethane	16.3	1000	Vanillin		10 mg/m3
1,1,1-Trifluoro-2,2-dichloroethane		50	Vegetable oil, mists		
1,1,1-Trifluoroethane		1000	-Total dust		15 mg/m3
2,2,2-Trifluoroethanol		0.3	-Respirable fraction		5 mg/m3
1,3,5-Triglycidyl-s-triazinetriene		0.05 mg/m ³	Vinyl acetate	0.603	10
Trimellitic anhydride		0.0005 mg/m ³	Vinyl bromide		0.5
Trimethoxysilane		0.05	Vinyl chloride	0.253	1
Trimethylamine	0.001	1	4-Vinylcyclohexene		0.1
Trimethyl benzene	2.4	25	Vinyl cyclohexene dioxide		0.1
Trimethylchlorosilane		5	Vinyl fluoride		1
Trimethyl phosphite	0.001	2	Vinylidene chloride	35.5	1
Trimethylolpropane triacrylate			Vinylidene fluoride		500
Trimethylolpropane trimethacrylate		1 mg/m ³	N-Vinyl-2-pyrrolidone		0.05
2,4,6-Trinitrotoluene		0.1 mg/m ³	Vinyl toluene	10	50*
Triorthocresyl phosphate		0.1 mg/m ³	Vinyltrichlorosilane		1
Triphenyl phosphate		3 mg/m ³	Wood, dust		1 mg/m3
Trisodium phosphate		5 mg/m ³	Xylene (o-, m-, and p-isomers)	0.851 0.324 0.49	100
Tungsten (as W)			m-Xylene a,a'-diamine		0.1 mg/m3
-Soluble compounds		1 mg/m ³	Xylidine	0.005- 0.06	0.5
Turpentine (wood)	100-200	20	Yttrium		1 mg/m3
Uranium (as U)			Zinc chloride, fume		1 mg/m3
-Insoluble compounds		0.2 mg/m3	Zinc chromate (as Cr)		0.01 mg/m3
-Soluble compounds		0.05 mg/m3	Zinc oxide		2 mg/m3
Urea		10 mg/m3	Zinc stearate		10 mg/m3
n-Valeraldehyde	0.006	50	Zirconium and compounds (as Zr)		5 mg/m3
Vanadium pentoxide		0.05 mg/m3			

ÖZGEÇMİŞ



Ad-Soyad : Merve YILMAZ
Doğum Tarihi ve Yeri : 29.10.1989, İzmit
E-posta : merveeyilmazz@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Lisans : 2011, İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Metalurji
Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü