

AKTİF ÇAMURDA ÇOKLU SUBSTRAT GİDERİMİNİN MODELLENMESİ

66426

DOKTORA TEZİ

Y.Müh. Gülen EREMEKTAR

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
DOKTORA TEZİ KURULU

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 9 Haziran 1997

Tezin Savunulduğu Tarih: 28 Ağustos 1997

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Olcay TÜNAY

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Derin ORHON

Prof. Dr. İlhan TALINLI

Prof. Dr. Ferruh ERTÜRK

Prof. Dr. Süheyla UZMAN

(Handwritten signatures and initials)

AĞUSTOS 1997

ÖNSÖZ

‘Çevre bilinci’, son yıllarda klasik sözler arasında yerini almış bir deyim. Hepimiz, kolayca sahiplendiğimiz bu deyimın gereklerini nedense, yaşadığımız sınırları belli çevrede bile uygulamamaktayız. Günlük yaşamda sokağa çöp atmamak gibi basit eylemlerle açıklanmaya çalışılan çevre bilinci, aslında kentleşmenin doğal sorunları olarak ortaya çıkan evsel atıksuların yol açtığı kirlenmeden, ülkesel gelişmenin gereği olarak ortaya çıkan endüstriyel kirlenmeye kadar değişik ölçeklerde, çözümçü yaklaşımları içermelidir.

Çevre kirlenmesi, aslında insanın olduğu her yerde vardır. Teknolojinin gelişmesiyle giderek karmaşılaşan çevre kirlenmesine çözüm aramak da, insanlık tarihi göz önüne alındığında, çok kısa denebilecek bir süreden bu yana çevre mühendislerinin görevi. Ülkemizde ise geçmiş son birkaç on yıla dayanan çevre mühendisliği, bilimsel açıdan ciddi yol kat etmiş olmasına karşın, bunun günlük yaşama yansması aynı paralelde olmamaktadır.

Çevre konusundaki çalışmaların, ilgili mühendislerin çabalarını boşa çıkarmayacak şekilde çevre bilincine yansması dileğiyle.

Bu çalışmanın hazırlanmasında bana yol gösteren hocam Prof. Dr. Olcay TUNAY’a; manevi desteğinden dolayı Doç.Dr Fatoş GERMİRLİ BABUNA ‘ya laboratuvarındaki katkılarından dolayı Ar. Gör. Dr. Emine Ubay ÇOKGÖR’e, yardım ve manevi desteğini eksik etmeyen Ar. Gör. Süreyya MERİÇ’e teşekkür ederim.

Hayatımın her döneminde olduğu gibi bu dönemde de maddi ve manevi desteklerini hiç eksik etmeyen anne ve babama, çalışmalarım boyunca gösterdiği büyük destek ve hoşgörüsünden dolayı eşim Uygur’a özellikle de gözlerindeki gülümsemesini ve minicik yüreğindeki sabrını tüketmeyen oğlum Çağın’a teşekkür ederim.

Gülen EREMEKTAR, Haziran 1997

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SEMBOL LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vii
TABLO LİSTESİ	xii
ÖZET	xv
SUMMARY	xvi
BÖLÜM 1 GİRİŞ	1
1.1 Çalışmanın anlam ve önemi	1
1.2 Çalışmanın amaç ve kapsamı	1
BÖLÜM 2 LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	3
2.1 Aktif çamurda çoğalma ve substrat giderimi	3
2.1.1 Çoğalma	3
2.1.2 Substrat giderimi	5
2.2 İnhibisyon	13
2.2.1 İnhibisyon etkileri	14
2.2.2 İnhibisyon çeşitleri	15
2.3 Çoklu substrat giderimi	17
2.3.1 Çoklu substrat giderimi kinetiği	17
2.3.2 Çoklu substrat giderimi mekanizması	22
2.3.3 Substratların etkileşimi	38
2.3.3.1 Çoğalma sağlayan substratların etkileşimi	38
2.3.3.2 Kometabolizma	49
2.4 Çoklu substrat giderimi ile ilgili modeller	64
2.5 Kinetik sabitler	72
2.5.1 Çoğalma sabitlerinin bulunması	72
2.5.2 Glikozun kinetik sabitleri	76
2.6 Kolay ayrışabilir KOI'nin belirlenmesi	78

BÖLÜM 3 AKTİF ÇAMURDA ÇOKLU SUBSTRAT GİDERİMİNİN MODELLENMESİ	82
3.1 Modelin çıkarılması	82
3.2 İrdeleme	86
BÖLÜM 4 DENEYSEL ÇALIŞMA	99
4.1 Deneylerin planlanması	99
4.2 Materyel ve metod	100
4.3 Deney sonuçları	102
4.3.1 Glikoz için çeşitli F/M oranlarında deney sonuçları	103
4.3.2 Benzoik asit için çeşitli F/M oranlarında deney sonuçları	111
4.3.3 Glikoz ve benzoik asit karışımı için çeşitli F/M oranlarında deney sonuçları	120
4.4 Deney sonuçlarının değerlendirilmesi	123
4.4.1 Kinetik sabitlerin bulunması	123
4.4.2 Değerlendirme	133
BÖLÜM 5 SONUÇ VE ÖNERİLER	138
KAYNAKLAR	142
ÖZGEÇMİŞ	150

SEMBOL LİSTESİ

b	: İçsel solunum hızı
C_s	: Biyolojik olarak ayrışabilen organik madde konsantrasyonu
f_E	: İnert biyokütle fraksiyonu
f_X	: KOI / UAKM oranı
I	: İnhibitör konsantrasyonu
K_M	: Hücre dışı afinite sabiti
K_{Mi}	: Hücre içi afinite sabiti
k_i	: Hücre içi maksimum taşınım hızı
k	: Hücre dışı maksimum taşınım hızı
K_s	: Yarı doygunluk sabiti
M	: Hücre dışı konsantrasyonu
M_i	: Hücre içi konsantrasyonu
OTH	: Oksijen tüketim hızı
r_T	: Taşınım hızı
S	: Hız kısıtlayıcı substrat konsantrasyonu
S_s	: Kolay ayrışabilen organik madde konsantrasyonu
T_e^e	: Enerji substratının dönüşüm kapasitesi
T_e^b	: Gözlenen biyokütle dönüşüm kapasitesi
T_e^*	: Bozunma olmadığı zamanki gerçek biyokütle dönüşüm katsayısı
q_c	: Çoğalmayan substratın spesifik kullanım hızı
q_g	: Çoğalan substratın spesifik kullanım hızı
X	: Aktif biyokütle konsantrasyonu
Y_m	: Maksimum dönüşüm oranı

- Y : Dönüşüm oranı
- μ : Spesifik çoğalma hızı
- μ_m : Maksimum spesifik çoğalma hızı



ŞEKİL LİSTESİ

		<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1	Spesifik çoğalma hızı ile substrat konsantrasyonu arasındaki ilişki	4
Şekil 2.2	Substrat gideriminin mekanizması	8
Şekil 2.3	$1/\mu$ ile $1/S$ arasındaki inhibisyon denkleminin toplu hali	17
Şekil 2.4	Çoklu substrat gideriminin grafik modeli	18
Şekil 2.5	$F/M = 0.25$ 'de, basit substratların kesikli sistemde giderimi	21
Şekil 2.6	$F/M = 1.1$ 'de basit substratların kesikli sistemde giderimi	21
Şekil 2.7	$F/M = 0.65$ 'de 5 basit substratın kesikli sistemde giderimi	22
Şekil 2.8	Sürekli sistemde glikoz + früktoz karışımının giderim eğrisi (E. Coli)	24
Şekil 2.9	Sürekli sistemde glikoz + früktoz karışımının eğrisi (p. fluorescens)	24
Şekil 2.10	Laktoz + glikoz kültürüne sadece laktozun beslenmesi halinde substrat giderim eğrisi	25
Şekil 2.11	2 kademeli glikoz + laktoz kültürüne laktozun beslenmesi halinde substrat giderim eğrisi	25
Şekil 2.12	Glikoz + laktoz karışımındaki kesikli sistemde biyokütle artışı, substrat kullanımı ve asetat üretimi	26
Şekil 2.13	Glikoz + bütirat karışımındaki kesikli sistemde biyokütle artışı ve substrat kullanımı	26
Şekil 2.14	Çoğalma, glikoz ve bütirat kullanımı ve asetat üretimi	27
Şekil 2.15	Glikoz + benzoik asitin aynı anda giderimi	28
Şekil 2.16	Glikoz + galaktoz substratlarının ardışık giderimi	29
Şekil 2.17	Glikoz + L-fenilalenin substratlarının ardışık giderimi	30
Şekil 2.18	Glikozlu kültürde değişik substratların oksidasyonu	31
Şekil 2.19	Glikozsuz kültürde değişik substratların oksidasyonu	32

Şekil 2.20	Değişik substrat konsantrasyonları için tipik BOI eğrileri	33
Şekil 2.21	Saf ve karışık substratların tipik BOI eğrileri	34
Şekil 2.22	Saf ve karışık substratların tipik BOI eğrileri	35
Şekil 2.23	Karışık substratların tipik BOI eğrileri	36
Şekil 2.24	Saf ve karışık substratlarda BOI değişimi	37
Şekil 2.25	Saf ve karışık substratlarda BOI değişimi	37
Şekil 2.26	20 µg/ml. glikozun PNP konsantrasyonuna etkisi	39
Şekil 2.27	6 µg/ml. PNP'nin mineralizasyonu	40
Şekil 2.28	Fenol kültüründe fenol + glikoz substrat karışımının giderimi ($X_0=150$ mg/l.)	41
Şekil 2.29	Fenol kültüründe fenol + glikoz substrat karışımının giderimi (glikoz ilavesi, $X_0=150$ mg/l.)	41
Şekil 2.30	Fenol kültüründe fenol + glikoz substrat karışımının giderimi (çoğalmayan şartlarda, $X_0=250$ mg/l.)	41
Şekil 2.31	Fenol kültüründe fenol + glikoz substrat karışımının giderimi (çoğalmayan şartlarda, $X_0=200$ mg/l.)	41
Şekil 2.32	Fenol + glikoz kültüründe fenol + glikoz substrat karışımının giderimi ($X_0=300$ mg/l.)	42
Şekil 2.33	Fenol + glikoz kültürüne fenol + glikoz karışımı ilavesiyle substrat giderimi (çoğalmayan şartlarda, $X_0=400$ mg/l.)	42
Şekil 2.34	Değişik seyrelme hızlarında glikoz, argininin zamana göre değişimi	43
Şekil 2.35	Glikoz ve formik asitin dönüşüm oranına etkisi	51
Şekil 2.36	50 mg/l. PNP varlığında P.c.'nin dekstrozu üzerindeki etkisi	53
Şekil 2.37	100 mg/l. PNP varlığında P.c.'nin dekstrozu üzerinde çoğalması	53
Şekil 2.38	Çoğalmayan substrat konsantrasyonunun biyokütle dönüşüm kapasitesi ve spesifik çoğalma hızı etkisi	63
Şekil 2.39	Glikoz ve ksilozun çoğalma için kullanımı	65
Şekil 2.40	Glikoz ve laktozun çoğalma için kullanımı	66

Şekil 2.41	Glikoz ve arabinozun çoğalma için kullanımı	66
Şekil 2.42	Glikoz ve arabinozun çoğalma için kullanımı	67
Şekil 2.43	Glikoz, laktoz ve ksilozun çoğalma için kullanımı	67
Şekil 2.44	OTH ölçümleri ile $\mu_{mH} - b_H$ tayini	75
Şekil 2.45	OTH profili ile S_s belirlenmesi	80
Şekil 3.1	$\mu_{m1}=4, K_{s1}= 25, \mu_{m2}= 1, K_{s2}= 25$ için modelin irdelenmesi	88
Şekil 3.2	$\mu_{m1}=4, K_{s1}= 10, \mu_{m2}= 1, K_{s2}= 10$ için modelin irdelenmesi	89
Şekil 3.3	$\mu_{m1}=4, K_{s1}= 50, \mu_{m2}= 3, K_{s2}= 40$ için modelin irdelenmesi	90
Şekil 3.4	$\mu_{m1}=2, K_{s1}= 10, \mu_{m2}= 1.5, K_{s2}= 7$ için modelin irdelenmesi	91
Şekil 3.5	$\mu_{m1}=3, K_{s1}= 50, \mu_{m2}= 4, K_{s2}= 40$ için modelin irdelenmesi	92
Şekil 3.6	$\mu_{m1}=5, K_{s1}= 50, \mu_{m2}= 1, K_{s2}= 10$ için modelin irdelenmesi	93
Şekil 3.7	$\mu_{m1}=1, K_{s1}= 50, \mu_{m2}= 5, K_{s2}= 10$ için modelin irdelenmesi	94
Şekil 3.8	$\mu_{m1}=3, K_{s1}= 50, \mu_{m2}= 3, K_{s2}= 10$ için modelin irdelenmesi	95
Şekil 3.9	$\mu_{m1}=3, K_{s1}= 20, \mu_{m2}= 3, K_{s2}= 10$ için modelin irdelenmesi	96
Şekil 3.10	$\mu_{m1}=4, K_{s1}= 10, \mu_{m2}= 1, K_{s2}= 30$ için modelin irdelenmesi	97
Şekil 4.1	Kesikli sistemlerde kullanılan reaktörler	100
Şekil 4.2	$F/M= 0.32$ mg KOI / mg AKM	103
Şekil 4.3	$F/M= 1.14$ mg KOI / mg AKM	104
Şekil 4.4	$F/M= 1.54$ mg KOI / mg AKM	105
Şekil 4.5	$F/M= 1.6$ mg KOI / mg AKM	105
Şekil 4.6	$F/M= 1.8$ mg KOI / mg AKM	106
Şekil 4.7	$F/M= 1.8$ mg KOI / mg AKM	107
Şekil 4.8	$F/M= 2.1$ mg KOI / mg AKM	107
Şekil 4.9	$F/M= 2.5$ mg KOI / mg AKM	108

Şekil 4.10	$F/M = 2.75 \text{ mg KOI} / \text{mg AKM}$	109
Şekil 4.11	$F/M = 3.4 \text{ mg KOI} / \text{mg AKM}$	110
Şekil 4.12	$F/M = 4.4 \text{ mg KOI} / \text{mg AKM}$	111
Şekil 4.13	$F/M = 0.49 \text{ mg KOI} / \text{mg AKM}$	112
Şekil 4.14	$F/M = 0.72 \text{ mg KOI} / \text{mg AKM}$	112
Şekil 4.15	$F/M = 0.93 \text{ mg KOI} / \text{mg AKM}$	113
Şekil 4.16	$F/M = 1.27 \text{ mg KOI} / \text{mg AKM}$	114
Şekil 4.17	$F/M = 1.6 \text{ mg KOI} / \text{mg AKM}$	115
Şekil 4.18	$F/M = 1.73 \text{ mg KOI} / \text{mg AKM}$	116
Şekil 4.19	$F/M = 1.73 \text{ mg KOI} / \text{mg AKM}$	116
Şekil 4.20	$F/M = 2 \text{ mg KOI} / \text{mg AKM}$	117
Şekil 4.21	$F/M = 2.85 \text{ mg KOI} / \text{mg AKM}$	118
Şekil 4.22	$F/M = 3.83 \text{ mg KOI} / \text{mg AKM}$	118
Şekil 4.23	$F/M = 2.83 \text{ mg KOI} / \text{mg AKM}$	119
Şekil 4.24	$F/M = 1.07 \text{ mg KOI} / \text{mg AKM}$	120
Şekil 4.25	$F/M = 2.72 \text{ mg KOI} / \text{mg AKM}$	121
Şekil 4.26	$F/M = 2.55 \text{ mg KOI} / \text{mg AKM}$	122
Şekil 4.27	$F/M = 1.75 \text{ mg KOI} / \text{mg AKM}$	122
Şekil 4.28	$F/M = 1.66 \text{ mg KOI} / \text{mg AKM}$	123
Şekil 4.29	Glikoza ait kinetik sabitlerin bulunması	124
Şekil 4.30	Benzoik asite ait kinetik sabitlerin bulunması	125
Şekil 4.31	Glikoz + benzoik asit karışımı için kinetik sabitlerinin bulunması	126
Şekil 4.32	Glikozun OTH profili	127
Şekil 4.33	Glikozun OTH ve KOI profili	127

Şekil 4.34	Glikoz için μ_m -b belirlenmesi	128
Şekil 4.35	1. Set benzoik asitin OTH profili	128
Şekil 4.36	1. Set benzoik asitin KOI profili	129
Şekil 4.37	1. Set benzoik asit için μ_m -b belirlenmesi	129
Şekil 4.38	2. Set benzoik asit için OTH profili	130
Şekil 4.39	2. Set benzoik asit için KOI profili	130
Şekil 4.40	2. Set benzoik asit için μ_m -b belirlenmesi	130
Şekil 4.41	Glikoz + benzoik asit karışımına ait OTH profili	131
Şekil 4.42	Glikoz + benzoik asit karışımına ait KOI profili	131
Şekil 4.43	Glikoz + benzoik asit için μ_m -b belirlenmesi	132
Şekil 4.44	Modelin teorik değerlendirilmesi	134
Şekil 4.45	KOI eşdeğeri bazlı model verifikasyonu	137

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1 Değişik destek karbon kaynaklarının olduğu ve olmadığı ortamlarda PCP metabolizması ve çoğalma	46
Tablo 2.2 Basit bileşiklerin B1 ve X1 zincirlerindeki kinetik parametreleri	57
Tablo 2.3 Her bir zincir için her bir substrat konsantrasyonunun ayrışma örnekleri	57
Tablo 2.4 Kometabolizma modelleri	58
Tablo 2.5 Glikoz ile ilgili çoğalma sabitleri	76
Tablo 2.6 Glikozun çoğalma sabitleri	77
Tablo 2.7 Glikozun değişik kültürlerde spesifik bozunma hızı	78
Tablo 3.1 $\mu_{m1}=4$, $K_{s1}=25$, $\mu_{m2}=1$, $K_{s2}=25$ için modelin irdelenmesi	87
Tablo 3.2 $\mu_{m1}=4$, $K_{s1}=10$, $\mu_{m2}=1$, $K_{s2}=10$ için modelin irdelenmesi	88
Tablo 3.3 $\mu_{m1}=4$, $K_{s1}=50$, $\mu_{m2}=3$, $K_{s2}=40$ için modelin irdelenmesi	89
Tablo 3.4 $\mu_{m1}=2$, $K_{s1}=10$, $\mu_{m2}=1.5$, $K_{s2}=7$ için modelin irdelenmesi	90
Tablo 3.5 $\mu_{m1}=3$, $K_{s1}=50$, $\mu_{m2}=4$, $K_{s2}=40$ için modelin irdelenmesi	91
Tablo 3.6 $\mu_{m1}=5$, $K_{s1}=50$, $\mu_{m2}=1$, $K_{s2}=10$ için modelin irdelenmesi	93
Tablo 3.7 $\mu_{m1}=1$, $K_{s1}=50$, $\mu_{m2}=5$, $K_{s2}=10$ için modelin irdelenmesi	94
Tablo 3.8 $\mu_{m1}=3$, $K_{s1}=50$, $\mu_{m2}=3$, $K_{s2}=10$ için modelin irdelenmesi	95
Tablo 3.9 $\mu_{m1}=3$, $K_{s1}=20$, $\mu_{m2}=3$, $K_{s2}=10$ için modelin irdelenmesi	96
Tablo 3.10 $\mu_{m1}=4$, $K_{s1}=10$, $\mu_{m2}=1$, $K_{s2}=30$ için modelin irdelenmesi	97
Tablo 4.1 Solüsyon A ve B içerikleri	101
Tablo 4.2 Glikoz ile ilgili genel bilgiler	102
Tablo 4.3 Benzoik asit ile ilgili genel bilgiler	102

Tablo 4.4	F/M= 0.32 mg KOI / mg AKM	103
Tablo 4.5	F/M= 1.14 mg KOI / mg AKM	104
Tablo 4.6	F/M= 1.54 mg KOI / mg AKM	104
Tablo 4.7	F/M= 1.6 mg KOI / mg AKM	105
Tablo 4.8	F/M= 1.8 mg KOI / mg AKM	106
Tablo 4.9	F/M= 1.8 mg KOI / mg AKM	106
Tablo 4.10	F/M= 2.1 mg KOI / mg AKM	107
Tablo 4.11	F/M= 2.5 mg KOI / mg AKM	108
Tablo 4.12	F/M= 2.75 mg KOI / mg AKM	109
Tablo 4.13	F/M= 3.4 mg KOI / mg AKM	109
Tablo 4.14	F/M= 4.4 mg KOI / mg AKM	110
Tablo 4.15	F/M= 0.49 mg KOI / mg AKM	111
Tablo 4.16	F/M= 0.72 mg KOI / mg AKM	112
Tablo 4.17	F/M= 0.93 mg KOI / mg AKM	113
Tablo 4.18	F/M= 1.27 mg KOI / mg AKM	114
Tablo 4.19	F/M= 1.6 mg KOI / mg AKM	115
Tablo 4.20	F/M= 1.73 mg KOI / mg AKM	115
Tablo 4.21	F/M= 1.73 mg KOI / mg AKM	116
Tablo 4.22	F/M= 2 mg KOI / mg AKM	117
Tablo 4.23	F/M= 2.85 mg KOI / mg AKM	117
Tablo 4.24	F/M= 3.83 mg KOI / mg AKM	118
Tablo 4.25	F/M= 2.83 mg KOI / mg AKM	119
Tablo 4.26	F/M= 1.07 mg KOI / mg AKM	120
Tablo 4.27	F/M= 2.72 mg KOI / mg AKM	121

Tablo 4.28	$F/M= 2.55 \text{ mg KOI} / \text{mg AKM}$	121
Tablo 4.29	$F/M= 1.75 \text{ mg KOI} / \text{mg AKM}$	122
Tablo 4.30	$F/M= 2.66 \text{ mg KOI} / \text{mg AKM}$	123
Tablo 4.31	Glikoza ait kinetik sabitlerin bulunması	124
Tablo 4.32	Benzoik asite ait kinetik sabitlerin bulunması	125
Tablo 4.33	Glikoz + benzoik asit karışımına ait kinetik sabitlerin bulunması	126
Tablo 4.34	Respirometrik ölçüm sonuçları	132
Tablo 4.35	Levenspiel ve respirometrik yöntem ile bulunan kinetik sabitler	133
Tablo 4.36	Modelin teorik değerlendirilmesi	134
Tablo 4.37	Modelin teorik değerlendirilmesi	134
Tablo 4.38	Modelin verifikasyonu	136

ÖZET

Bu çalışmada aktif çamur sistemlerinde çoklu substrat gideriminin incelenmesi ve değerlendirilmesi yapılarak bir modelleme yaklaşımı oluşturmak hedeflenmiştir.

Birinci bölümde, aktif çamur proseslerinde çoklu substrat giderimi modellenmesinin önemi vurgulanmış, çalışmanın amacı açıklanmıştır.

İkinci bölümde çoklu substrat giderimi mekanizmasını açıklamak ve konu ile ilgili tanımları ortaya koymak amaçlanmıştır. Bunun için önce çoğu fiziksel ve matematiksel olarak ifade edilmiş ve deneysel olarak geçerliği büyük ölçüde tanımlanmış kavramlara yer verilmiştir. Sonra çoklu substrat giderim mekanizması ile ilgili kavramlar açıklanarak, literatüre geçmiş çalışmalar ve geliştirilen modeller anlatılmıştır.

Üçüncü bölümde, aktif çamurda giderilmesi çoğalma adımı ile kısıtlanan ve çoklu substrat gideriminin mekanizmaları cinsinden birbirleri ile etkileşimi olmayan substratlar esas alınarak oluşturulan model tanımlanmış ve irdelemesi yapılmıştır.

Dördüncü bölümde, önerilen modeli değerlendirmek için yapılan deneysel çalışmalar verilmiştir. Deney çalışmaları sonucunda sistemlerin Monod sabitleri belirlenerek modele uygulanmıştır. Ayrıca önerilen modelin değerlendirilmesi önce teorik bazı yapılmış daha sonra yapılan deney sonuçları ile uyumluluğu belirlenmiştir.

Beşinci bölümde teklif edilen model ile elde edilen sonuçların değerlendirilmesi yapılarak öneriler getirilmiştir.

SUMMARY

MODELLING OF MULTIPLE SUBSTRATE REMOVAL IN ACTIVATED SLUDGE PROCESS

In an era of rapid industrilization today, water contamination (pollution) have become an important environmental problem. Industrial wastewaters which are greatly responsible for the water pollution are purified by widely used biological purification systems. However, about the modelling of these systems, problems become inevitable. These are mainly sourced from the sight that defines the systems as a whole. Although, there are many scientific works about the systems investigated from the specific substrates point of view, limited works are present for certain practices. Hence, this work is planned to make a modelling approach about multi-substrate selection both for enlightenment of the system and its usage for the practice. The details of the work are focused on the investigation and research of multi-substrate removal from the activated sludge system, and this make a modeling approach.

The mechanism of substrate utilization by a bacterial cell can be generally described a sequence of three complex processes: contact of a cell with the molecule of a substrate; transport of the molecule into the cell; and intermediate metabolism of the substrate. Large or sterically incompatible molecules which cannot be readily transported into a cell have to be first broken down or transformed externally to transportable fractions by exoenzymes or wall bound enzymes. On the basis of the described general mechanism it is practical to classify various types of substrates into three groups: single component substrates, which are directly transportable into the cell; multi-component substrates, which are represented by a mixture of several single substrates; and complex substrates which have to be changed externally prior to the transportation into the cell.(Grau.,et .al.1975). The bacteria in activated sludge convert complex particulate and dissolved organic matter into low-molecular weight compounds by extracellular hydrolytic enzymes. The low-molecular compounds are subsequently taken up by the cells and used as energy and carbon sources in cell metabolism Hence, enzyme systems likely to reflect microbial activity would be either enzymes participating in the extracellular hydrolysis or key enzymes in the cellular oxidative metabolism. (Nybroe et.al.1992).

When a micro-organism is presented with several carbon sources simultaneously, growth will take place first on the best carbon source, then on the second best, and so on. This growth pattern was termed diauxie by Monod (Monod, 1949). Mechanism responsible for this phenomenon has been shown to be the prevention of the synthesis of inducible enzymes (required for the catabolism of the less) favoured carbon sources. This effect known originally as the glucose effect, has been demonstrated to be caused not by glucose itself but by metabolite arising from the catabolism of the readily available carbon sources, and has been caller more appropriately catabolite

repression. Another possible mechanism responsible for diauxic growth is catabolite inhibition in which the function rather than the synthesis of catabolic enzymes, is inhibited by either carbon sources or their intermediary catabolites. (Chian and Mateles 1968). The pattern of diauxic growth in batch culture represents a sequence in which growth takes place successively on one or more substrates, all of which are present at the beginning of the growth process but are consumed successively during the growth period (Gaudy et al., 1963). On the other hand, if two or more substrates are contained in the medium fed in continuous culture, the situation differs from the batch case in that the microorganisms are always exposed to all substrates and might attack only one or another, depending on the growth or dilution rates. Either enzymes necessary for the utilization of various substrates are not synthesised by the microbial cell in the presence of a repressing substrate (enzyme repression) or these catabolic enzymes are formed but remain inactive termed enzyme inhibition (Stumm-Zollinger, 1966)

The effect of the presence of conventional organic substrates on the biodegradation of toxic waste components is of great practical importance. One of the major problems currently confronting environmental engineering and science professionals is the biological destruction of toxic organic chemicals in waste treatment facilities, polluted groundwater, hazardous waste sites, and the like. In these situations, it is inevitable that the toxic, or inhibitory, components will be found in mixtures with non-toxic, or conventional wastes. When alternative carbon sources are presented to microbial populations, a plethora of possible substrate interactions can occur. Interactions such as diauxie have been reported by a number of investigators for cells utilising glucose as an alternative carbon source. (Rozich and Colvin 1986).

In the metabolism of multiple substrates, frequently reported degradation patterns include diauxie, simultaneous utilization and competitive inhibition. Diauxie or sequential utilization results from catabolite repression or catabolite inhibition. Simultaneous utilization of substrates may or may not result in growth. Simultaneous utilization of substrates that do not support growth is termed cometabolism. As defined by Dalton, cometabolism is the transformation of a nongrowth substrate in the obligate presence of a growth substrate or another transformable compound (Dalton and Stirling, 1982). More generally, cometabolism also includes transformations by resting cells if no growth results (Chang et al. 1993). According to Criddle, cometabolism is defined as transformation of a nongrowth substrate by growing cells in the presence of a growth substrate by resting cells in the absence of a growth substrate, or by resting cells in the presence of an energy substrate. A growth substrate is defined as an electron donor that provides reducing power and energy for cell growth and maintenance. Many cometabolic enzymes and cofactors are induced by growth substrate, although cometabolic agents may also be induced by other factors, or they may be produced constitutively. An energy substrate is defined as an electron donor that provides reducing power and energy, but does not by itself support growth. Although the term cometabolism has traditionally been applied to oxidation, many reductive transformations also satisfy the definition of cometabolism given previously, i.e., they depend upon the concurrent or previous utilization of a growth or energy substrate, and their transformation does not appear to facilitate growth. Many one and two carbon halogenated compounds are coreduced by

sulphate-reducers, methanogens, facultative anaerobes, aceto-bacteria and clostridia (Criddle, 1993).

Microbial growth is an efficiently regulated system of thousands of chemical reactions. Some of these regulatory processes become readily apparent when the growth takes place in a multisubstrate environment. Microbial growth on multiple substrates exhibits a variety of behavior ranging from simultaneous utilization of all substrates to sequential utilisation of substrates, resulting in multiexponential growth phases. Concept of a cybernetic framework for modeling the growth of microorganisms on multiple substrates have been introduced by Kompala and others (Kompala et al., 1986). This approach differs from kinetic modeling efforts by incorporation of the optimal nature of microbial regulatory processes. It was established therein that cybernetic models can describe most of the available experimental observations of microbial growth on mixed substrates with quantitative accuracy. Thus, both batch and continuous culture data could be predicted by suitable choice of model parameters. However, the basic premise, the most important attribute of Kompala's modelling effort, that information obtained from growth on single substrate experiments on each of the substrates will yield all of the information required for predicting growth in mixed substrates had remained to be verified. Basic postulates have been presented by Kompala as follows: given multiple substrates, on which growth rates are distinctly different the microbes prefer to grow on the fastest substrate with the growth curve showing multiaxial behavior; more generally, the growth behavior ranges from simultaneous utilization of multiple substrates (which occurs when the growth rates are very nearly the same) to sequential utilization with intermediate lag periods; the growth rate on a mixture of substrates is never greater than the maximum of the growth rates on individual substrates; while growing on a slower substrate, if a faster substrate is added, the microbes inhibit the activity of the already enzymes for the slower substrates.

In natural ecosystems one would not expect complete dominance of one organism by competitive elimination to occur, as the organisms may not be solely growth limited by one substrate alone. The substrate level may be more complex than this simple case, and include mixed substrates and/or multiple growth-limiting substrates. Relatively few experimental studies have been concerned with competition for mixed substrates by mixed microbial populations. In this case the kinetics of substrate utilization is governed by not only the number and type of substrates, but also by the interactions among the various microbial species. Owing to competition for nutrients among organisms, shifts in the species structure of the mixed population may occur. The behavior of mixed organisms on mixed substrates depends on the similarity in the organism's affinities for the mixed substrates. If two organisms have closely overlapping preferences for a growth-limiting substrate, they should compete severely for this common nutrient source, and this may result in the exclusion of the inferior organism from the system (Rozich and Colvin, 1986).

When there is more than one substrate present as a nutrient source for growth of a micro-organism, the nutrients will, in general, be utilised sequentially. The effects of mixed substrates on enzyme synthesis and activity in microorganisms have been studied in pure culture of various species of microorganisms, where it has been found

that physiologically two different responses can be distinguished. One is catabolite repression, the other one is catabolite inhibition. In batch culture, the growth of microorganisms may take place on one or more substrates. Initially, all of the substrates are present and are utilised concurrently or successively during the growth period. In continuous culture, the growth pattern is different from that of the batch case because of the existence of much lower steady-state concentrations of substrates, and catabolite inhibition and repression effects may be absent or reduced.

In this study, a model in the presence of more than one substrate and a group of micro-organism is suggested. The model is related to the substrates which affect from each other and their desire to use up the enzyme present in the media. If the two substrates presence in the media equation is given as follows:

$$\mu = \mu_{m1} \frac{S_1}{K_{s1} \left(1 + \frac{S_2}{K_{s2}} \right) + S_1} + \mu_{m2} \frac{S_2}{K_{s2} \left(1 + \frac{S_1}{K_{s1}} \right) + S_2}$$

General equation:

$$\mu = \sum_{i=1}^n \frac{\mu_{mi} S_i}{K_{si} + S_i + K_{sj} \left(\sum_{j=1, j \neq i}^n \frac{S_j}{K_{sj}} \right)}$$

μ = specific growth rate;
 μ_m = maximum specific growth rate;
 S = substrate concentration;
 K_s = half saturation coefficient.

An experimental work was conducted to support suggested multiple substrate model given above. The aim of the experimental study is to verify the validity of the proposed multi-substrate model by the aid of the experimental data.

In the experimental study, glucose, benzoic acid and their mixture were used to investigate the effect of multi-substrates on the substrate removal mechanism. The reason for the selection of the glucose and benzoic acid was that their non-interacting properties. The experiments were conducted in batch activated sludge systems. Specific parameters such as glucose, benzoic acid and OUR (oxygen utilization rate) were measured to monitor the system besides conventional parameters such as COD and VSS. All measurements were in accordance with Standard Methods (APHA, 1989).

Three reactors fed with glucose, benzoic acid and glucose - benzoic acid mixture were operated under different F/M ratios for the assesment of kinetic coefficients.

Assesment of the kinetic coefficients were made by using two differet methods: Levenspiel method (Levenspiel 1980) and respirometric methods (Ekama et al., 1986; Kappeler and Gujer, 1992).

The results obtained in both methods; Levenspiel and respirometric, show a similar trend. The kinetic coefficients determined in batch tests on total COD basis are as follows:

For glucose, $\mu_m = 3/\text{day}^{-1}$, $K_s = 10 \text{ mg/l}$; for benzoic acid $\mu_m = 3.5/\text{day}^{-1}$, $K_s = 7 \text{ mg/l}$ and for glucose - benzoic acid mixture $\mu_{(G+B)m} = 3.8/\text{day}^{-1}$, $K_s = 8 \text{ mg/l}$.

Theoretical evaluation and verification of the model is conducted on the data obtained by Levenspiel Method. In this context, the removal curve of the model is evaluated to be between the glucose and benzoic acid curve can be explained as one substrate will accelerate the other substrates' removal or they all accelerate each others removal.

The following results can be drawn from the evaluation of the results obtained with the suggested model.

The removal rate of substrates which are present in a mixture is always smaller than that of present singly. According to this, multi-substrate removal will be encountered as a lower rate process compared to single substrate removal. If one of the substrates is removed much faster than the other, then the removal rate of this substrate will be dominant in the system, as also shown in the theoretical elaboration. In contrast, when the removal rates of substrates are closer to each other, then, depending on the kinetic coefficients, important reductions can be observable in their removal rates. In this work, according to pre-determined aim a systematic examination and evaluation of multi-substrate removal in the activated sludge system is made. Under certain conditions a model which has a high potential for applicability is developed. Its use is elaborated and a number of proposals about the topic is made.

- The mechanism of substrate removal in activated sludge is taking place during chemical and physical changes and conversions. Processes like adsorption, hydrolysis, storage and assimilation are evaluated because of their roles in the substrate removal. According to this evaluation, except hydrolysis process, it was shown that the use of substrate for growth is a basic and limiting mechanism.
- In the case of basic mechanisms of growth, removal rate can be completely defined as the interactions among the substrates and their removal rates with respect to each other.
- The interactions among the substrates are collected in four sub-titles; catebolite repression, catebolite inhibition, cometabolism and inhibition. Out of these, substrate inhibition is another way for the removal of a substrate.
- According to explanations given above, the developed model is based on the substrates whose removal, in the activated sludge, is limited with a growth step. Also, these substrates do not interact with each other according to mechanisms mentioned above.

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 ÇALIŞMANIN ANLAM VE ÖNEMİ

Günümüz teknolojisinin ulaştığı noktada, yaşamsal gereksinimleri tehdit edecek boyutlara ulaşan endüstrileşme, su kirlenmesine yol açan temel etkindir. Çevre sorunlarının başında yer alan su kirlenmesine büyük ölçüde katkıda bulunan endüstriyel atıksuların artımında, biyolojik arıtma sistemleri yaygın kullanılmakla birlikte, bu sistemlerin modellenmesinde güçlüklerle karşılaşmaktadır. Güçlükler büyük ölçüde sistemin bir bütün olarak görülmesinden kaynaklanmaktadır. Arıtma sistemlerini spesifik substratlar açısından ele alan çok sayıda bilimsel çalışma bulunmasına karşın, kesin uygulamaya yönelik çalışmaların sınırlı olduğu görülmektedir.

Bu araştırma, çoklu substrat sisteminde gerek sistemi aydınlatma gerekse uygulamada kullanımı bakımından bir modelleme yaklaşımı geliştirmek amacıyla yapılmıştır..

1.2 ÇALIŞMANIN AMAÇ VE KAPSAMI

Bu çalışmanın amacı, aktif çamur sisteminde çoklu substrat gideriminin incelenmesi, değerlendirilmesi ve bu konuda bir modelleme yaklaşımının oluşturulmasıdır.

Bu konu çerçevesinde, çalışmanın ilk bölümünde, aktif çamurda çoklu substrat modellemesinin önemi vurgulanmış, ikinci bölümde literatürde çoklu substrat giderimi ile ilgili çalışmalara ve modellere yer verilmiştir.

Üçüncü bölümde önerilen çoklu substrat modeli tanımlanarak irdelenmesi yapılmıştır.

Dördüncü bölüm, deneysel çalışmalar ve modelin değerlendirilmesini içermektedir. Bu amaçla önce deneysel çalışmanın planlanması yapılarak substrat seçimine ve aktif çamur sistem seçimine karar verilmiştir. Deney sonuçlarından kinetik sabitlerin belirlenmesi yapılarak önerilen model ile teorik bazı değerlendirme ve deney sonuçları ile verifikasyonu yapılmış ve sonuçlar belirlenmiştir.

Son bölümde sonuçlar verilerek öneriler getirilmiştir.



BÖLÜM 2

LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1 AKTİF ÇAMURDA ÇOĞALMA VE SUBSTRAT GİDERİMİ

Aktif çamur sistemleri, havalandırmanın sağlandığı bir ortamda, atıksularda bulunan çözünmüş ve askıdaki organik maddelerin mikroorganizmalar yardımıyla biyokütleyle dönüşümünü gerçekleştiren biyolojik bir prosestir. Mikroorganizmalar sistemde sıvı içinde askıda tutulduklarından, aktif çamur proseslerine askıda çoğalan sistemler denir. Aktif çamur proseslerindeki çamur, çeşitli bakteri türleri ve bu bakterilerle beslenen daha yüksek kademeli türlerden (ökaryotik) meydana gelmektedir. İçinde organik maddelerin ve mikroorganizmaların bulunduğu reaktörde substratın mikroorganizmalar tarafından giderilmesinin kinetiği, öncelikle saf kültürlerle yapılan çalışmalarla belirlenmiştir. Substratın mikroorganizmalar tarafından kullanılması, mikroorganizma kütlelerinde artış (çoğalma) ve ortamdaki substratın azalması (giderim) ile temsil edilmektedir.

2.1.1 Çoğalma

Monod, bakterilerin üstel çoğalmasının, ortamdaki besi maddelerinden yalnızca bir tanesinin kısıtlı olması durumunda gerçekleşebileceğini, adını taşıyan denklem ile (Monod denklemi) aşağıda gösterildiği gibi ifade etmiştir. Spesifik çoğalma hızı ile hız kısıtlayıcı substrat konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi veren ifadede

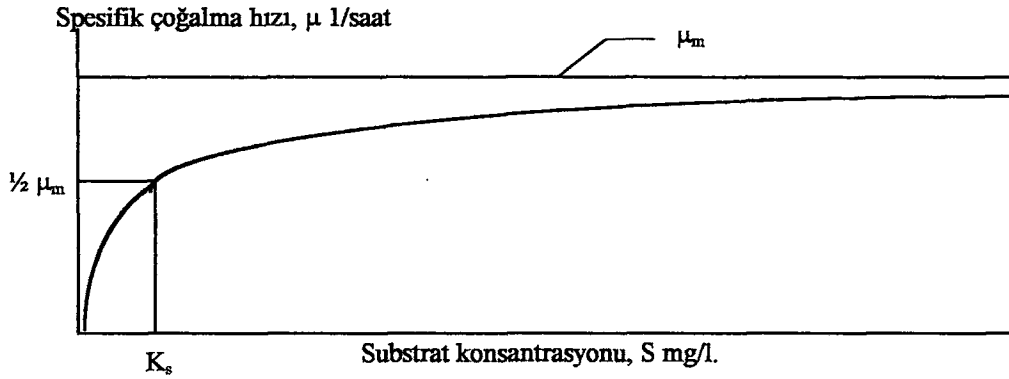
$$\mu = \mu_m \frac{S}{K_s + S} \quad (2.1)$$

μ = spesifik çoğalma hızı (1/gün)

μ_m = maksimum spesifik çoğalma hızı (1/gün)

S = hız kısıtlayıcı substrat konsantrasyonu (mg/l)

K_s = yarı doygunluk sabiti (mg/l)'ni göstermektedir.



Şekil 2.1 Spesifik çoğalma hızı ile substrat konsantrasyonu arasındaki ilişki

Şekil 2.1'de verilen Monod denkleminin grafiğinde K_s , maksimum hızın yarısına eşit hızdaki substrat konsantrasyonu olarak tanımlanır.

Garrett ve Sawyer, spesifik çoğalma hızının substrat konsantrasyonu ile arasındaki ilişkinin süreksizlik fonksiyonu ile temsil edilebileceğini öne sürmüşler, Eckenfelder ve McKinney bu düşüncüyü biyolojik atık arıtma sistemlerinin işletilmesinde uygulamışlardır.

Contois (1959) ise spesifik çoğalma hızının aynı zamanda biyokütle konsantrasyonunun ve kısıtlayıcı substrat konsantrasyonunun fonksiyonu olduğunu denklemleri ile ileri sürmüştür.

$$\mu = \mu_m \frac{S}{(K_s + S)} \quad (2.2)$$

μ = spesifik çoğalma hızı

μ_m = maksimum spesifik çoğalma hızı

M = biyokütle konsantrasyonu
 S = sınırlı substrat konsantrasyonu
 B = kinetik parametre

1980 yılında Chen ve Hashimoto Contois'nın denkleminin havalı sistemlere uygulanabilirliğini araştırmışlardır.

2.1.2 Substrat giderimi

Substratın bakteri hücreleri tarafından giderim mekanizması, ardışık 3 karmaşık süreç olarak tanımlanmaktadır. Bunlar, hücrenin substrat molekülü ile karşılaşması, molekülün hücre içine taşınımı ve hücre içinde moleküllerin dönüşümüdür (Grau ve diğerleri, 1975). Hücre dışı moleküler maddelerin hücre içine geçmeleri moleküler yapılarının kompleksliğine bağlıdır. Hücre dışında bulunan bu substratlar çözünmüş olabilirler ve doğrudan hücre içine geçebilirler veya hücre dışında daha basit moleküllere ayrılarak hücre içine girebilirler. Doğrudan hücre içine geçebilen maddeler çözünmüş substrat, dışarıda daha basit moleküllere ayrıştırılarak hücre içine alınabilenler ise kompleks substratlar adını almaktadırlar. Kompleks substratlar veya partiküler substratlar, hidroliz ile daha basit moleküllü bileşiklere çevrilerek kullanılırlar.

Substrat giderim mekanizması

Aktif çamur sistemi ile substrat giderim mekanizmasını açıklamak üzere geliştirilmiş teorilerden bir tanesi adsorbsiyon üzerine kurulmuştur. Adsorbsiyon teorisi kolloid olarak disperse maddelerin sistem içindeki partiküllerce adsorbsiyonu ile ifade edilmektedir (Hatton ve Copeland, 1923). Adsorbsiyon teorisinde aktif çamur adsorban olarak ele alındığından, organik madde giderim mekanizmasının tümü ile adsorbsiyona dayanması halinde, sistemde oksijenin bulunup bulunmaması önemli olmamalıydı. Ancak yürütülen çalışmalar, sistemde havalandırmanın giderimi arttırdığını ve özellikle yüksek çamur konsantrasyonlarında sisteme oksijen girdisinin kesilmesinin giderimi ters yönde etkilediğini göstermiştir (Heukelekian, 1936).

Böylelikle organik madde gideriminin sadece adsorbsiyon mekanizmasına dayanmadığı, substrat gideriminde baskın mekanizmanın adsorbsiyon olmadığı ortaya çıkmıştır. Adsorbsiyonun giderim üzerinde etkin olması durumunda, bunun ancak biyokimyasal reaksiyon ile birlikte ele alınması gereği vurgulanmıştır.

McKee ve Fair 1942'de giderim mekanizmasının

- hızlı gerçekleşen ve atıksudaki organik madde giderildikçe veya temas yüzeyleri organik madde ile doldukça azalan, adsorbsiyon ve flokülasyondan oluşan fiziksel bir proses olan ilk adım,
 - ilk adım ile simultane ancak daha yavaş gerçekleşen, enerji ve hücre sentezi için organik madde tüketimini kapsayan bir biyolojik proses olan ikinci adım,
- şeklinde olduğunu belirtmişlerdir. İki adımlı adsorbsiyon / metabolizma mekanizmasında, her bir adımın toplam giderim mekanizması içindeki önemi tam olarak belirlenememiş, daha sonra yürütülen deneysel çalışmalar çözünmüş organik madde gideriminin biyolojik olarak gerçekleştiğini, asılı partiküler maddelerin ise adsorbsiyon sonucu giderildiklerini göstermiştir (Katz ve Rohlich, 1956; Wuhrmann, 1956; Banerji ve diğerleri, 1968).

Adsorbsiyon üzerine yapılan bu araştırmaların yanı sıra, organik madde giderimini farklı bir şekilde ele alan bir "*enzim teorisi*" de geliştirilmiştir. Weston ve Eckenfelder 1955'le yürüttükleri bir çalışma ile hücre yüzeyinde oluşan enzim kompleksinin çözeltideki organik maddenin hızlı giderimini gerçekleştirdiğini öne sürmüşlerdir. Önerilen bu mekanizmada oluşan kompleksin miktarının, aktif çamur ve organik madde konsantrasyonlarının fonksiyonu olduğu belirtilmiştir.

McCarty (1967) kısa dönemde gerçekleşen substrat giderim hızının mikroorganizmal (mikrobial) metabolizma sonucu olduğunu saptamıştır. Bu görüş fiziksel adsorbsiyon mekanizmasının, organik madde gideriminde önemli olmadığını ifade eden bazı deneysel çalışmalarla da desteklenmiştir (Robarts ve Kempton, 1971). Eckhoff ve Jenkins (1967) kararlı halde çalışan laboratuvar ölçekli sistemlerde deneyler yaparak, çözünmüş substratın biyokütle tarafından adsorblanmasının önemli olmadığı sonucuna varmışlar ve tek substrat giderim mekanizmasının çoğalma olduğunu savunmuşlardır.

Çoğalma esaslı giderime alternatif olarak geliştirilen depolama mekanizmasında ise atıksu ve mikroorganizmanın temas ettiği ilk anlarda, atıksudan giderilen organik maddenin bir kısmının depolandığı ve depolanan organik maddenin dışarıdaki besin bittiğinde kullanılacağı öne sürülmektedir. Saf kültür çalışmaları, depolama işleminin belirli bir nütriyent kısıtlaması ile ilişkili olduğunu ortaya koymuştur (Wilkinson, 1963). Depolanan bileşiklerin miktarlarının çevresel şartlar, belirli türler ve özellikle de ortamda bulunmayan nütriyentin karakterine göre değişim gösterdiği belirtilmiştir (Dawes ve Ribbons, 1962). Miller 1970 yılında yürüttüğü araştırmasında, aynı büyüme hızına sahip reaktörlerde farklı havalandırma süreleri için elde edilmiş giderim eğrilerini karşılaştırarak, adsorbsiyon ve depolamanın aktif çamur proseslerinde çok önemli olmadığını kanıtlamış ve bunu *“adsorblanan veya depolanan organik maddeler önemli düzeylerde birikmezler veya birikme düzeyleri yüksek ise giderim üzerinde ihmal edilebilir nitelikte etki yaparlar”* şeklinde bir ifade ile ortaya koymuştur.

Daigger ve Grady, 1982'de yayımladıkları geniş literatür taramasına dayalı çalışma ile, aktif çamurda gerçekleşen temel biyokimyasal süreçlerin aydınlatılmasına katkıda bulunmuşlardır. Daigger ve Grady (1982) öncelikle hücre dışında bulunan herhangi bir çözünmüş maddenin (M), hücre içine net taşınım hızının (r_T) aşağıda verilen denklemdeki gibi, her biri Michaelis - Menten Kinetiği ile tanımlanan, dışarıdan hücre içine ve hücre içinden hücre dışına taşınım hızları arasındaki fark ile ifade edilebileceğini belirtmişlerdir.

$$r_T = \frac{k \cdot M}{k_M + M} - \frac{k_i \cdot M_i}{k_{Mi} + M_i} \quad (2.3)$$

Denklemden,

M = hücre dışı konsantrasyon

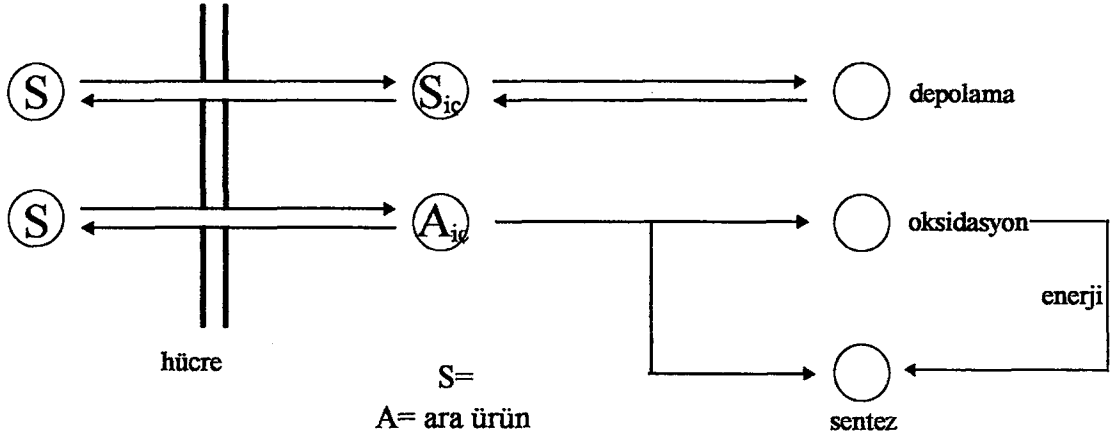
M_i = hücre içi konsantrasyon

k = hücre dışı maksimum taşınım hızı

k_i = hücre içi maksimum taşınım hızı

k_M = hücre dışı afinite sabiti

k_{Mi} = hücre içi afinite sabitini göstermektedir.



Şekil 2.2 Substrat gideriminin mekanizması

Şekil 2.2'de verildiği gibi hücre içine giren substratın bir bölümü ya depolanır veya metabolik ara ürünlere çevrilir. Metabolik ara ürünlerin bir kısmı hücre dışına taşınabilir. Hücre içinde kalan metabolik ara ürünler ise hücre bileşenlerinin sentezinde veya enerji eldesi için oksitlenerek kullanılabilirler. Çoğalma ve depolama arasındaki en önemli fark, oluşan biyokütlenin yapısındadır. Depolama sürecinde hücre dışındaki substrat hücre içine taşınır, hücre içi substratın (çoğalma ile karşılaştırıldığında daha az) bir kısmı oksitlenir ve kalan bölümü ise doğrudan karbonhidrat ve yağ gibi depolama polimerlerine çevrilir. Çoğalma sürecinde ise hücre dışı substrat hücre içine taşınır, hücre içindeki substratın bir kısmı oksitlenerek enerji üretir ve kalanı hücre bileşenlerinin uygun oranlarda sentezlenmesi için harcanır. Depolamada glikojen ve poli-b-hidroksibütirat (PHB) gibi depolama polimerleri açısından zengin biyokütle oluşurken, çoğalma sonucu üretilen biyokütle tüm hücre bileşenlerine sahip karakterdedir. Ayrıca çoğalma sürecinde oluşan biyokütle başına oksitlenen substrat miktarı, depolamaya göre oldukça yüksektir.

Glikojen ve PHB gibi depolama ürünlerinin oluşmasındaki şartları inceleyen Daigger ve Grady (1982), aktif çamurda depolamanın sadece mikroorganizmaların çoğalması, nütriyent eksikliği gibi bir nedenle kısıtlandığında gözlemlenebileceğini ortaya

koymuşlardır. Diğer bir deyişle depolama, ortamda uygun karbon ve enerji kaynaklarının bulunması halinde, mikroorganizma çoğalması biyosentetik bir kısıtlanma ile sınırlandırılır ise gerçekleşmektedir. Aynı zamanda, transient gelişmede, örneğin doldur-boşalt bir aktif çamur sisteminin glikoz gibi kolay kullanılabilir bir karbon ve enerji kaynağı ile beslenmesi durumunda da depolama gözlemlenmektedir. Yüksek konsantrasyonlarda substrat biyokütleyle beslendiğinde, biyokütle, substrat tükendiği zaman metabolize etmek üzere bünyesinde glikojen, PHB gibi depolama polimerlerini biriktirmekte ve substratın niteliğine bağlı olarak biyokütlenin depolama hızı ve depolama kapasitesi değişim göstermektedir. En fazla depolama hızı ve kapasitesine, substrat olarak glikoz kullanıldığında ulaşılmakta, substratın asetat, pepton veya glutamik asit olduğu durumlarda depolama hızı ve kapasitesi glikoza göre düşük değerler almaktadır (Daigger ve Grady, 1982).

Karbon ve enerji kaynağı çok olan bir ortamda nütriyent eksikliği gibi bir biyosentetik kısıtlama söz konusu olduğunda, mikroorganizmaların maksimum hızla çoğalması engellenmektedir. Bu koşullarda substratın hücre içine taşınıp, hızla metabolize edildiği düşünülse bile, biyosentetik kısıtlama nedeniyle üretilen enerjinin tamamı kullanılamaz. Sözü edilen durum enerji yükünü arttırıp, substrat depolamasını sağlar. Bazen biyosentetik kısıtlama içsel de olabilir.

Protein sentezleme mekanizmasının enzim düzeylerinin ve hücre içi metabolitlerin konsantrasyonlarının daha önceki düşük büyüme hızı ortamına fizyolojik adaptasyonlarından dolayı, spesifik büyüme hızı artışında gecikmeler (lag) ortaya çıkar. Mikroorganizma hücrelerinde aşırı miktarlarda katabolik enzim bulunması sonucu enerji tüketilebildiğinden, daha yüksek bir hızla üretilir. Bu durum da depolamaya neden olur.

Doldur-boşalt aktif çamur sistemleri gibi değişken hücre dışı substrat konsantrasyonlarına sahip ortamlarda, depolama yeteneği bulunan mikroorganizmalar diğer mikroorganizmalara göre seçici üstünlüğe sahiptirler. Depolama yeteneği olan mikroorganizmalar, sözü edilen türden bir ortamda, substrat konsantrasyonu yüksekken sentezledikleri depolama polimerleri sayesinde, substrat konsantrasyonu

düştüğünde hayatta kalabilirler. Bu nedenle substrat konsantrasyonunun başlangıçta yüksek olduğu ve daha sonra mikroorganizmaların tüketimi sonucu düştüğü doldur-boşalt aktif çamur sistemlerinde depolama yapabilen mikroorganizmalar, seçici üstünlükleri sonucu baskın organizma konumundadırlar. Başka bir deyişle, değişken substrat konsantrasyonlarına sahip sistemlerde bulunan mikroorganizmalar depolama davranışı gösterirler.

Marais ve Ekama 1976'da yürüttükleri çalışma ile depolama kavramına ilave bir açıklama getirmişlerdir. Sürekli bir aktif çamur reaktöründe, kararlı denge durumunda, substrat konsantrasyonu sabit ve düşük düzeyde olduğundan, depolama yeteneğine sahip mikroorganizmaların bu ortamda seçici üstünlükleri bulunmamaktadır. Bu nedenle, sözü edilen işletme koşulları altında, substrat depolama hızı ile depolanan substratın kullanım hızı dengede tutulduğu için, substrat giderimi çoğalma mekanizmasına dayanmaktadır (Marais ve Ekama, 1976).

Biyokütle içinde depolama kavramı aktif çamur modellemesine de yansımaktadır. Depolama kavramı ile ilgili önerilen modellerden bir tanesi, hücre içinde tersinir substrat birikimi olup, hücre içi substratdan tersinir substrat depolamasını ve tersinir olmayan substrat metabolizmasını içermektedir (Dohanyos ve diğerleri, 1971).

Cliff ve Andrews 1982 yılında yayınladıkları modelleme çalışmalarında, substrat depolamasını, depolamanın yanı sıra gerçekleşen doğrudan çözünmüş substrat metabolizması ile ortaya koymuşlardır. Bu modelde depolama ürünleri, substratın metabolize edilmesinden daha hızlı olarak sıvıdan flok fazına taşınması sonucunda flok içinde biriken tüm maddeler olarak tanımlanmıştır. Çözünmüş substratların depolama ürünlerini hücre içinde ve depolanmış partiküler substratı da hücre dışında ele alan modelin çözünmüş ve partiküler substrata uygulanabileceği varsayılmıştır. Modelde, çözünmüş substratın bir bölümünün de doğrudan aktif biyokütle tarafından metabolize edildiği belirtilmektedir. Bazı çalışmalarda substratın bir depolama fazından sonra metabolize edildiği kabulü geçerlidir. Dennis ve Irvine (1983), depolama ürünlerinin hücre içi poliglukoz / glikojen olması halinde, önce bu kompleks depolama makromoleküllerinin üretilmesinin, daha sonra ise aktif çoğalma ve hücre

replikasyonunun gerçekleşmesinin doğru olmadığı görüşünü savunmuşlardır. Bu araştırmada poliglukoz tipi depolama ürünlerinin, primer metabolik yollardan bağımsız olarak üretildiği belirtilmektedir. Henze ve diğerleri (1986), depolama davranışının yalnızca çözünmüş monosakkaridler ve asetat gibi birkaç substrat ile sınırlı olması nedeniyle çözünmüş substrat gideriminin çoğalma ile orantılı ele alınması gerektiğini vurgulamışlardır.

Partiküler substrat giderimi

Evsel atıksular değişik tipte organik madde içermektedirler. Genelde partiküler organik maddeler ilk çöktürme tankında, kalan organik maddeler ise biyolojik arıtma proseslerinde giderilmektedir. İlk çöktürmede organik maddelerin büyük bir kısmı protein, polisakkarid gibi polimerlerdir. Heterotrofik bakteriler hücrelerine glikoz, amino asit gibi monomerleri alabildiğinden, bu gibi maddelerin hidroliz ile polimerlerden üretildiği ifade edilmektedir. Ubukata (1992) yaptığı çalışmada, aktif çamura akline edilmiş dekstrin veya peptona, glikoz veya amino asit karışımı gibi monomerler ile dekstrin veya pepton gibi polimerleri substrat olarak ilave ederek kinetiklerini incelemiştir; monomerlerin lineer şekilde giderilirken, polimerlerin pseudo 1. derece kinetiğini izlediğini gözlemlemiştir.

Partiküler organik maddeler kompleks bileşikler olduğu için hücre dışında hidroliz olduktan sonra absorblanarak hücre duvarından geçmektedir. Dold, Ekama ve Marais (1980) partiküler organik maddenin hücre içine geçip metabolize olabilmesi için belli aşamalardan geçmesi gerektiğini öne sürmüşlerdir. Bu aşamalar adsorbsiyon ve depolama, kompleks organiklerin hücre duvarından geçebilecek şekilde basit moleküllere parçalanması ve adsorbsiyon ve sentez olaylarına hazır hale gelebilecek durumda olması şeklinde sıralanmaktadır.

Ürün oluşumu .

Atıksuların biyolojik prosesler ile arıtılmasında, proses çıkışında bir miktar çözünmüş organik maddenin, sistem iyi işletilmiş olmasına rağmen, giderilmediği bilinmektedir.

Giderilmeyen bu organik maddelerin miktarlarının belli bir süre sonunda arttığı gözlenebilmektedir. Mikroorganizmalar tarafından tamamıyla metabolize olabilen monosakkaridlerin, alıştırılmış kültürlerle havalı şartlarda besleme yapılmış olmalarına karşın ortamda kalmaları, bunların biyokütle tarafından üretildiğini akla getirmektedir. Chudoba (1985) kalıcı organik bileşiklerin biyokütle tarafından üretilmesinin laboratuarda hazırlanan ve tamamen ayrışan organik sentetik bileşiklerin substrat olarak kullanılması ile ölçülebildiğini ifade etmiştir. Biyokütle tarafından oluşturulan metabolik ürünler dışında, giriş atıksuyundaki organik maddelerin de bir kısmının ayrışmadığı ve sistemden çıktığı da bilinmektedir. Chudoba (1985) ikinci çökeltme çıkışındaki çözünmüş organik bileşikleri 4 kısma ayırmaktadır. Bunlar ham atıksuda bulunan ayrışabilir maddeler, aktif çamur mikroorganizmaları tarafından üretilen organik maddeler, ham atıksuda bulunan ayrışamayan organik maddeler ve aktif çamur mikroorganizmaları tarafından üretilen ayrışmayan organik maddelerdir. Aktif çamur mikroorganizmaları tarafından üretilen ayrışmayan organik maddeler

- mikroorganizmaların kendi çevreleri ile ilişkilerinden dolayı salgıladıkları bileşikler,
- substrat bakterial çoğalma ve substrat mekanizmasının sonucu üretilen bileşikler,
- mikroorganizmaların ayrışması ve hücre erimesi sırasında açığa çıkan bileşikler olabilir.

Chudoba 1985'de yaptığı kesikli deneylerde S_0/X_0 oranının artması ile ara ürünlerin arttığını göstermiştir. Sürekli sistemlerde ise ara oluşumların çamur yaşına bağlı olduğunu belirterek, bunları sürekli ve kesikli deneylerde çoğalan ve çoğalmayan şartlar altında ayrı ayrı incelemiştir.

Mikrobiyologlar mikrobial ürünleri birleşerek çoğalma (growth-associated), bağımsız çoğalma (growth-independent) ve aynı anda büyüme (growth-synonymous) olmak üzere 3 ana kategoride sınıflandırmışlardır.

Tek substrat giderimi kinetiği

Ortamda tek bir organik madde olduğu zaman, bu organik maddenin giderimi substrat giderim hızı ile açıklanmaktadır.

$$-\frac{dS}{dt} = \frac{1}{Y} \cdot \frac{dX}{dt} \quad (2.4)$$

S = organik madde konsantrasyonu mg/l

X = biyokütle konsantrasyonu mg/l

Y = giderilen birim substrat başına üretilen biyokütle olarak tanımlanan dönüşüm oranı.

Organik maddenin gideriminin çoğalma ile birlikte meydana geldiği düşünülürse, Monod denklemi ile açıklandığı zaman çoğalma hızı denklemi ile verilmektedir.

$$\frac{dS}{dt} = \frac{\mu_m}{Y} \cdot \frac{S}{K_s + S} \cdot X \quad (2.5)$$

μ = spesifik çoğalma hızı 1/gün

Wuhrmann (1956), basit organik bileşiklerin ayrışmasının sıfırıncı derece kinetiğini uyduğunu açıklamıştır.

2.2. İNHİBİSYON

Enzim ile katalizlenen biyokimyasal reaksiyonların meydana geldiği ortamlarda reaktanlar enzim üzerindeki aktif bölgelere yerleşerek enzim-substrat kompleksini oluşturmakta, kompleks son ürünlere dönüştüğü zaman, enzim serbest hale geçmektedir (Talınlı, 1986). Enzim üzerindeki aktif bölgelere, ortamda bulunan bazı maddelerin (inhibitör) enzim-substrat kompleksinde olduğu gibi yerleşerek enzim aktivitesini düşürmesi ile biyokimyasal reaksiyonların hızı yavaşlamakta veya durmaktadır. Reaksiyonun yürüyüşü ve oluşum hızının herhangi bir etkiyle düşürülmesi veya yavaşlatılması olayına inhibisyon adı verilmektedir (Talınlı, 1986).

2.2.1. İnhibisyon etkileri

İnhibisyon etkisi gösteren bir substratın ayrışabilir olmasına göre inhibisyon etkileri iki kısımda incelenmektedir.

- I. İnhibitör etkisi olan tek substratın saf veya karışım kültürde bulunması durumu:
Bu durumda inhibisyon, substrat veya ürün inhibisyonu şeklindedir. Bu inhibisyon şekli kinetik model olarak belli bir araştırma sonrasında
 - a. Monod modeli ile (ihmal edilebilir bir inhibisyon),
 - b. Substrat inhibisyon modellerinden biri ile açıklanabilir. En yaygın kullanılan model Haldene modelidir:

$$\mu = \mu_m \frac{S}{K_s + S + \frac{S^2}{K_i}} \quad (2.6)$$

- I. İnhibisyon yapan bir substrat ile inhibisyon etkisi olmayan bir substrat ve substrat grubunun (birden fazla substrat) bir karışım kültürde bulunması durumu:
 - a. İnhibitörün ayrıştırılması söz konusu ise bu işlem karışım kültürdeki mikroorganizma tarafından paylaşılmış gibi düşünülebilir. Buna göre bir kısım mikroorganizmalar normal substratı giderirken, bir kısmı da inhibitör substratı gidermektedir. Eğer inhibitör substratı gidermeyen bakterilerin inhibisyon yapan substratdan etkilendikleri izleniyor ise,
 - inhibisyon yapan substratı ayrıştıran mikroorganizmaların inhibitör substratı gidermesi durumu Monod ya da Haldene denklemleri ile açıklanabilir;
 - inhibisyon yapan substrat, inhibisyon yapmayan substratı gideren mikroorganizmalara ihmal edilebilecek bir etkide bulunur;
 - inhibisyon yapan substrat, kendisini gidermeyen mikroorganizmalara kompetitiv inhibisyon etkisinde bulunur.

- b. İnhibitörün ayrıştırılması söz konusu değil ise: bu durum daha çok alıştırma devresinde olur. Ayrıştırılmayan inhibitör substratın tüm kültüre inhibisyon etkisi olup, kompetitiv inhibisyon enzim kinetiği modeli ile açıklanabilir.

- etkileşimin olduğu kompetitiv hal

$$\mu = \mu_m \frac{S}{K_s \left(1 + \frac{1}{K_i} \right) + S} \quad (2.7)$$

- inhibisyon yapan substratın bulunduğu hal

$$\mu = \mu_m \frac{S}{K_s + S + S \frac{S_i}{K_i}} \quad (2.8)$$

denklemini hem substrat inhibisyonu hem de inhibisyon yapan substratın inhibisyon etkisindeki payını açıklamaktadır. Ancak bu modelde toplam substrat (S) ve inhibitör substratın (Si) ayrı ayrı ölçülebilmesi gerekmektedir.

2.2.2. İnhibisyon çeşitleri

3 tip inhibisyon tanımlanmaktadır. Bunlar, kompetitiv, non-kompetitiv ve unkompetitiv inhibisyonudur. İnhibitörün enzim ile tersinir olarak yaptığı komplekste inhibitör, enzim üzerindeki aktif bölge ile az veya çok gevşek olarak birleşip, substrat ile aynı aktif bölge için yarışmaktadır. Bu inhibisyona kompetitiv inhibisyon adı verilmektedir. Kompetitiv inhibisyon için kinetik Denklem 2.9'da belirtilmiştir.

$$\mu = \mu_m \frac{S}{K_s \left(1 + \frac{I}{K_i} \right) + S} \quad (2.9)$$

μ = spesifik çoğalma hızı gün⁻¹

I = inhibitör konsantrasyonu mg/l

K_i = EnI kompleksinin dissosiasyon sabiti

S = substrat konsantrasyonu mg/l

Denklemden görüldüğü gibi, $K_s (1 + I/K_i)$ artarken reaksiyon hızı düşmektedir.

Denklemin lineerize edilmiş şekli ise şöyledir:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{K_s}{\mu_m} \left(1 + \frac{I}{K_i} \right) \cdot \frac{1}{S} + \frac{1}{\mu_m} \quad (2.10)$$

Substrat konsantrasyonunun inhibisyon derecesini etkilemediği, tersinir olmayan inhibisyon türü non-kompetitiv inhibisyon olarak tanımlanmaktadır. İnhibisyon derecesinin inhibitör konsantrasyonu I ve K_i 'ye bağlı olarak değişmekte ve I/K_i oranı arttıkça inhibisyon etkisi artmaktadır. Non-kompetitiv inhibisyona ait kinetik denklem,

$$\mu = \mu_m \frac{\frac{K_i}{K_i + I}}{K_s + S} \cdot S \quad (2.11)$$

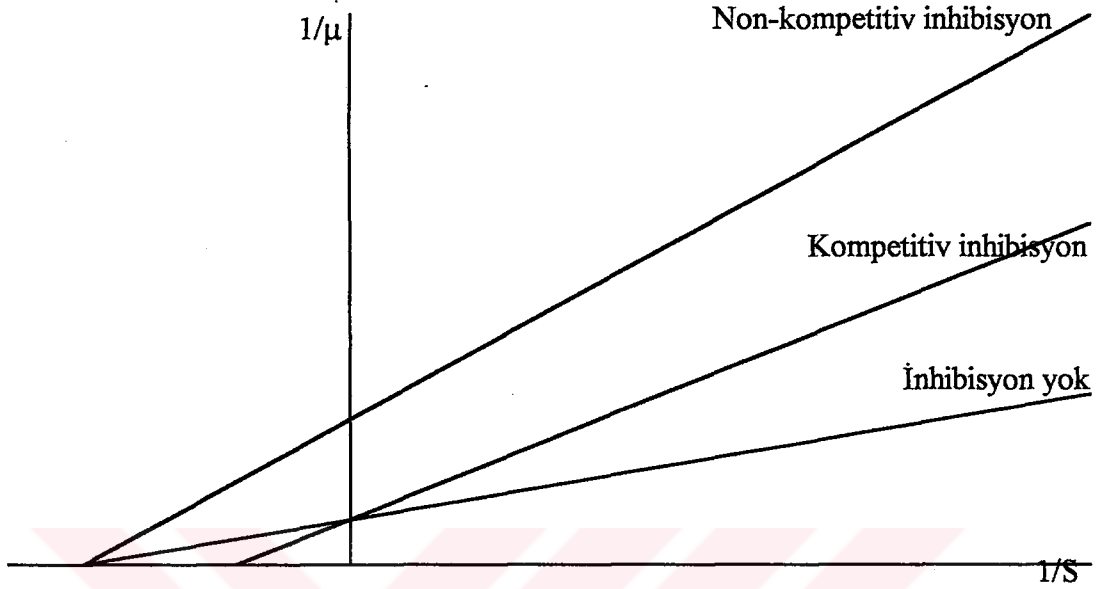
şeklinde olup lineerize formu

$$\frac{1}{\mu} = \left[\frac{1}{\mu_m} + \frac{K_s}{\mu_m} \cdot \frac{1}{S} \right] \cdot \left[1 + \frac{I}{K_i} \right] \quad (2.12)$$

biçimindedir.

Unkompetitiv inhibisyonda, inhibitörün substratın birleştiği enzim formundan daha başka bir enzim (serbest enzim) formuyla birleşmesi durumunda artan inhibitör konsantrasyonu ile yalnız $1/\mu$ eksenindeki kesim noktaları yükselecek ve serbest enzim

üzerinde substrat ile inhibitör arasında doğrudan bir kompetisyon olmayacaktır. $1/\mu$ ile $1/S$ arasında inhibisyon denkleminin toplu hali Şekil 2.3'de verilmiştir.



Şekil 2.3 $1/\mu$ ile $1/S$ arasında inhibisyon denkleminin toplu hali

Yüksek substrat konsantrasyonunun mikroorganizmaların metabolizmasını değiştirip çoğalmayı inhıbe etmesi olayına substrat inhibisyonu adı verilmektedir (Edwards, 1970). Substrat inhibisyonunda değişik mekanizmalar hücre içindeki enzim sistemini veya enzim aktivitesini değiştirebilmektedir. İnhibitörler normalde reaksiyonun etkinliğini arttıran mevcut enzim sisteminin şeklini değiştirmek suretiyle reaksiyonu durdurmaktadır.

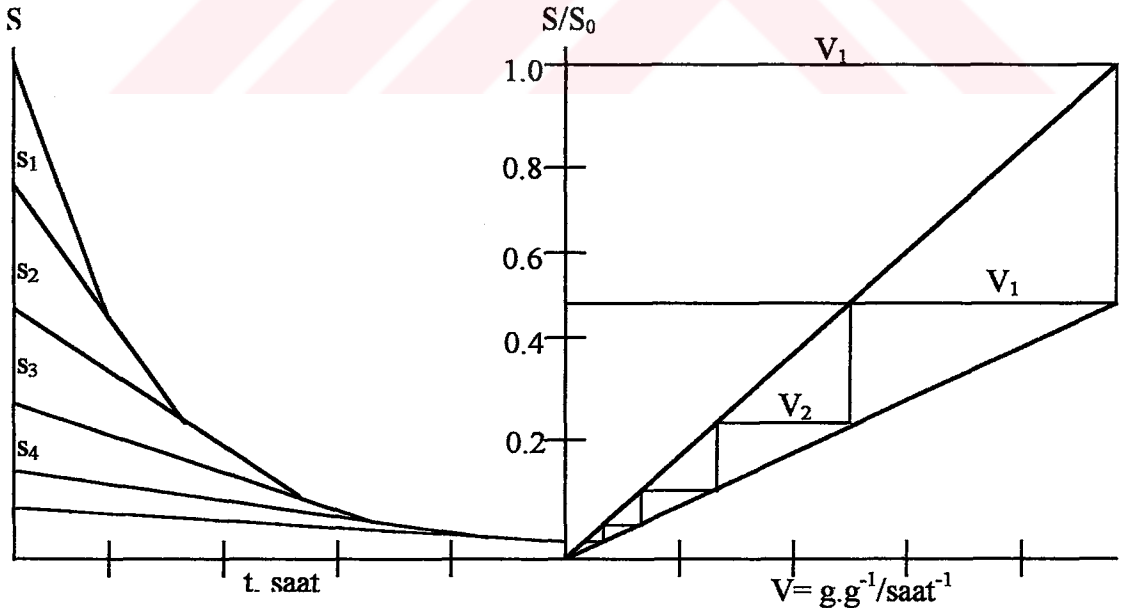
2.3 ÇOKLU SUBSTRAT GİDERİMİ

2.3.1 Çoklu substrat giderim kinetiği

Atıksularda bulunan karbonlu organik maddelerin giderim kinetiği spesifik olmayan substrat parametresi S ile değerlendirilmekte ve ayrışabilir karbonlu organik bileşiklerin toplamını temsil etmektedir. Ortamda birden fazla substrat olması durumunda, bu substratların sıvı fazdan hücre içine geçişleri farklı mekanizmalar ile gerçekleşmektedir. Bu mekanizmalardan biri ardışık substrat giderimi (sequential) ya

da ikili çoğalma (diauxic growth) şeklinde açıklanmaktadır. Ardışık giderme Gaudy ve diğerlerine (1963) göre reaktör içindeki bazı organik bileşikler, diğer ayrışabilen organik bileşiklerin azalmasından önce, onların mikroorganizmalarını alıştırmasını önleme özelliği şeklinde tanımlanmaktadır. Kesikli sistemlerde gözlenen bu giderme şekli, uzun adaptasyon zamanından sonra kararlı halde işletilen sürekli sistemlerde pek rastlanmayan bir olaydır (Gaudy ve diğerleri, 1963). Monod (1949), ardışık gidermeyi saf kültürlerde diauxie (ikili çoğalma) olarak tanımlamış, Gaudy ve diğerleri (1963), Zollinger (1966) ise bu gidermenin heterojen kültürlerde de bulunabildiğini vurgulamışlardır. Substratların aynı anda hücre içine geçişlerini tanımlayan aynı anda giderim (simultaneous) Wuhrmann (1956) tarafından ortaya atılmış, Tischler ve Eckenfelder (1969) tarafından da vurgulanmıştır.

Grau ve diğerleri (1975), çoklu substrat karışımındaki her bir tek substratın hem ardışık hem de aynı anda gideriminin toplam substrat konsantrasyonunun zamana karşı çizilen kırık çizgi ile karakterize edileceğini ve her bir kırılma noktasının karışımındaki bir substratın azalmasını gösterdiğini ifade etmişlerdir (Şekil 2.4).



Şekil 2.4 Çoklu substrat giderimi grafik modeli

Grau ve diğerleri (1975), deneysel çalışma verilerine dayanarak elde ettikleri grafikten, toplam substrat giderim hızının zamana karşı azalmasının 1. derece kinetiğine

uyduğunu ve her bir substratın tükendiği anda hızın aniden düştüğünü belirtmişlerdir. Aynı çalışma, çoklu substrat giderim kinetiğinin bazı koşullarda Monod kinetiği ile, bazı koşullarda ise kimyasal kinetik ile tanımlanabileceğini söylemektedir. Eğer toplam substrat konsantrasyonunun başlangıçtaki değeri deneysel olarak değişiyorsa ve ölçümler kısa bir zaman periyodunda yapılıyorsa, karışımdaki bütün substratlar hala ortamda ise, toplam substrat giderimi Monod kinetiği μ , K_s ile açıklanmaktadır.

Substrat gideriminin uzun zaman periyodunda ölçüldüğü ve karışımdaki bazı substratların ortamda bulunmadığı haldeki substrat giderim hızı, karışımın kompozisyonundan dolayı ortalama μ ve K_s değerlerinin daha küçük değerlere sapması sebebi ile azalmaktadır. Giderme hızının bazı yollarla azalması ile toplam substrat konsantrasyonundaki azalma hipotezine dayanarak, bazı kimyasal reaksiyon kinetikleri bu verilere oturtulmuştur. Ancak kimyasal kinetiklerin uygulanmasındaki zayıf noktanın, toplam substrat konsantrasyonundaki her artış ile giderme hızının artışının tahmini olmasından kaynaklandığı belirtilmektedir. Grau ve diğerlerinin (1975) çoklu substrat için verdikleri kinetik modelde

$$V = F \left(\frac{m}{M} \right) \quad (2.13)$$

V = relativ giderme hızı

M = ortamdaki organik karbon bileşenlerinin sayısı

m = kalan bileşenlerin sayısını göstermektedir.

$$-\left(\frac{ds}{dt}\right)_{\max} = \frac{\mu_m \cdot X}{Y} = k_j \cdot X \quad (2.14)$$

$$\frac{ds}{dt} = k_{n(s)} \cdot X \left(\frac{S}{S_0} \right)^n \quad (2.15)$$

$n = 1$ ve $n = 2$ için denklemi çoklu substrat gideriminde en bilinen durumu göstermektedir.

1. derece için

$$\frac{S}{S_o} = \exp\left(-\frac{k_{1(s)} \cdot X_o \cdot t}{S_o}\right) \quad (2.16)$$

2. derece için

$$\frac{S}{S_o} = \frac{1}{1 + \frac{k_{2(s)} \cdot X_o \cdot t}{S_o}} \quad (2.17)$$

denklemleri verilmiş ve eldeki verilerden 1. derece ve 2. derece kinetik denklemleri lineer hale getirilerek zamana karşı substrat giderimi çizilmiştir.

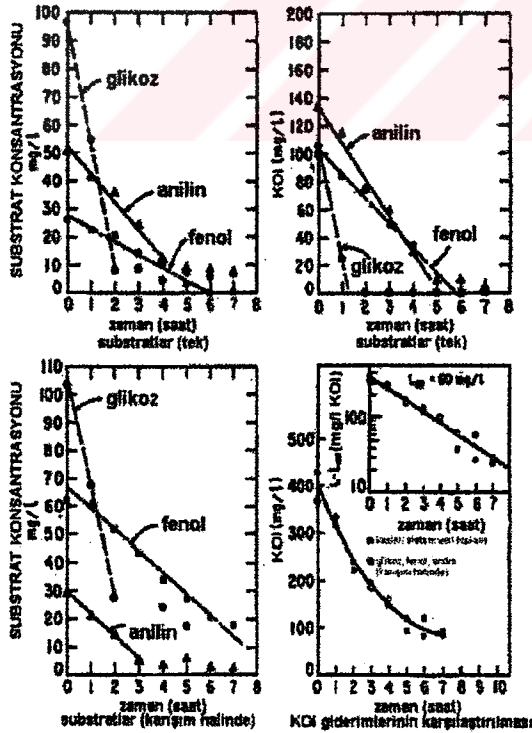
Çoklu substratın giderim mekanizmasının matematiksel yorumunda (Ghosh ve Pohland, 1972), karışık substrat sistemindeki değişik organik bileşiklerin asimilasyon kinetiklerinin reaktör içinde yalnızca substrat olarak çalışan aynı organiklerin kullanım kinetiğinden farklı olduğunu tartışmışlar ve bu farklılığı deneysel olarak doğrulayarak, çoklu substrat sisteminin varlığında enzimatik ilişkilerin düzenlenmesinin etkisinin bir özelliği olduğunu vurgulamışlardır.

Tischler ve Eckenfelder (1969), yapmış oldukları çalışmada kullandıkları glikoz, fenol, anilin gibi basit organik bileşiklerin aktif çamura karışımının aklime edilmesi ile lineer olarak (sıfırıncı derece) giderildiğini ve bileşiklerin giriş konsantrasyonlarının değişmesinin aynı çamurda giderim hızına etki etmediği sonucuna varmışlardır. Bu 3 substratın aynı anda ve tercih yapılmadan giderilmesi, farklı tip mikroorganizmaların bu substratların gideriminde sorumlu olduklarını göstermiştir. Bu karışıma ilave edilen glisin ve asetat gibi lineer giderilen organiklerin karışımındaki 3 bileşenin giderim hızlarına etki etmediği gözlenmiştir. Baskın mikroorganizma tipinin organik yükleme oranı ile belirlendiği sürekli aktif çamur sistemlerinde, glikoz ve fenolün yüksek F/M oranlarında sisteme hakim olan filamentli organizma tarafından asimilasyonu, düşük ve ara F/M oranlarında hakim olan flok halindeki çamura nazaran daha yüksek olduğu

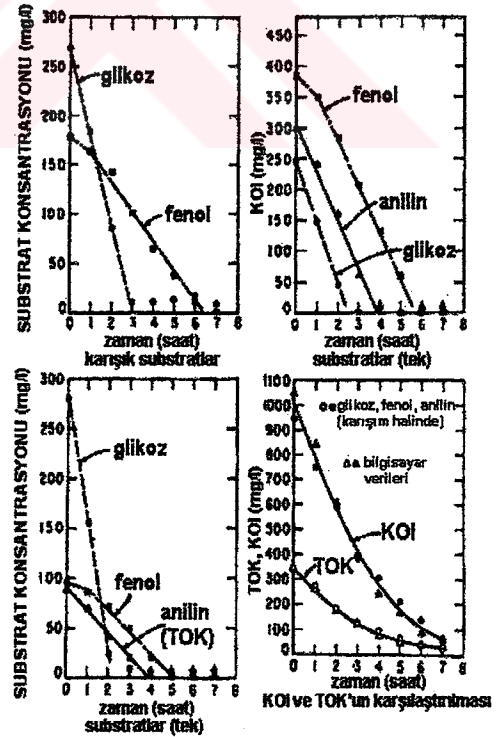
belirtilmiştir. Fakat aynı çamurun anilinin gideriminde etkili olmadığı da vurgulanmıştır. Kesikli sisteme ait değişik F/M oranlarında glikoz, fenol ve anilinin tek tek ve karışmış olarak giderimleri Şekil 2.5, Şekil 2.6 ve Şekil 2.7'de verilmiştir.

Gaudy ve diğerleri (1963), kesikli sistemde yapmış oldukları çalışmada glikoz ve sorbitol karışımının değişik çamur yaşlarında (θ_c) heterojen kültürde glikoz ve KOI olarak giderimlerini ölçmüşler ve sorbitole alıştırmış çamurda yapılan deneylerde glikoz-sorbitol karışımının birlikte giderildiğini, ancak genç hücrelerde ve glikoza alıştırmış çamurda glikozun sorbitol metabolizmasını bastırdığını ve substratların sırayla giderildiğini gözlemişlerdir.

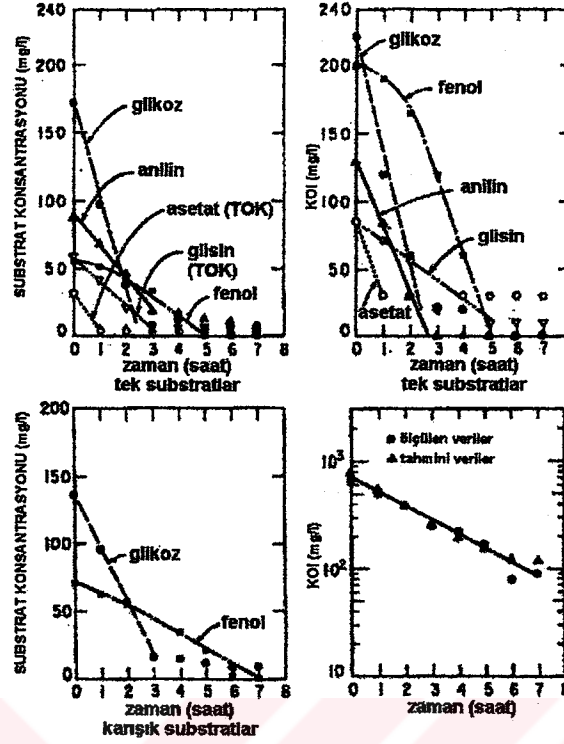
Glikoz-galaktoz karışımını sürekli aktif çamur sisteminde kullanarak çoklu substrat kinetiğini inceleyen Ghosh ve Pohland (1972), karışık substrat sistemlerinin çıkış KOI'lerinin tek tek substratların çıkış KOI'lerinin toplamı şeklinde hesaplanamayacağını belirtmişlerdir.



Şekil 2.5 F/M=0.25'te basit substratların kesikli sistemde giderimi



Şekil 2.6 F/M=1.1'de basit substratların kesikli sistemde giderimi



Şekil 2.7 $F/M=0.65$ 'de 5 basit substratın kesikli sistemde giderimi

2.3.2. Çoklu substrat giderim mekanizması

Aktif çamurda bulunan bakteriler, kompleks partikülleri ve çözünmüş organik maddeleri hücre dışı (extracellular) hidrolitik enzimler ile düşük moleküler ağırlıklı bileşiklere çevirmektedirler. Bu düşük moleküler bileşikler hücreler tarafından alınmakta ve hücre metabolizması için enerji ve karbon kaynağı olarak kullanılmaktadır. Enzim sistemleri, muhtemelen mikrobial faaliyetin ya hücre dışı hidrolize katılan enzimlerini ya da hücre oksitleyici metabolizmasının anahtar enzimlerini göstermektedir (Nybroe ve diğerleri, 1992). Enzim aktiviteleri, sentetik substratların spesifik enzim dönüşümlerinin sonucu olan renkli ürünün fotometrik olarak ölçülmesiyle belirlenmektedir (Obst, 1985). Enzim aktivite deneylerinin, yapılması basit ve hızlı sonuç verebilen deneyler olduğu da belirtilmektedir. Enzimler, çoklu substrat içeren ortamlarda substratların giderimini etkilediği için önem taşımaktadır. Ortamda birden fazla organik bileşen olması durumunda, akline edilen kültüre de bağlı olarak substratların giderimleri farklılıklar göstermektedir. Giderim hızları birbirine yakın substratlar, alışmış bir kültürde aynı anda giderildikleri halde,

aynı substratların başka bir substrata aktime edilmiş kültürde birbirlerinin giderimini engelledikleri görülmektedir. Literatürde bu konu üzerine yapılmış çok sayıda araştırma bulunmaktadır.

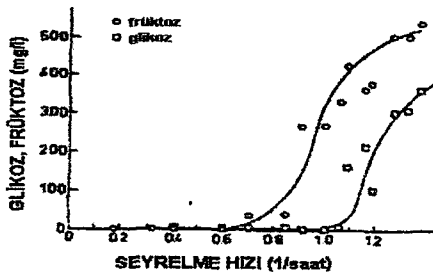
Bu araştırmaların ilki Monod (1942)'a aittir. Monod ikili çoğalmayı (diauxie), ortamda karbon ve enerji kaynağı olarak iki substrat ve tek tür mikroorganizma bulunması durumunda, mikroorganizmanın hızlı çoğalmayı sağlayan substratı önce tükettiği, ardından ikinci substratın kullanımı için gerekli enzimi sentezlediği ve gecikme periyodundan sonra ikinci substratın tükendiği durum diye tanımlamıştır. Hetotrofik bakterilerin olduğu ortamda hızlı çoğalmayı sağlayan substrat (Glikoz) varsa, bakterinin önce glikoz üzerinde, glikoz tükendikten sonra diğer substrat üzerinde çoğaldığı görülmektedir. Diauxie olayının görüldüğü bu duruma aynı zamanda glikoz etkisi (glucose effect) de denilmektedir. Ortamda glikozdan daha hızlı çoğalmayı sağlayan substratın olması durumunda, mikroorganizmanın önce hızlı tükenen substratı, sonra glikozu tükettiği olaya ise ters diauxie (reverse diauxie) denilmektedir.

Glikoz etkisi (effect), Chian ve Mateles (1968) tarafından, çoklu substrat ortamında daha az tercih edilen karbon kaynağının katabolizması için gerekli salgılanan enzimin sentezlenmesinin önlenmesi diye tanımlanmıştır. Bu olay, sadece glikozun etkisi ile değil, aynı zamanda kolayca kullanılabilir karbon kaynaklarının katabolizması sırasında ortaya çıkan metabolitler ile olması durumunda ise katabolit baskı (catabolite repression) adını almaktadır.

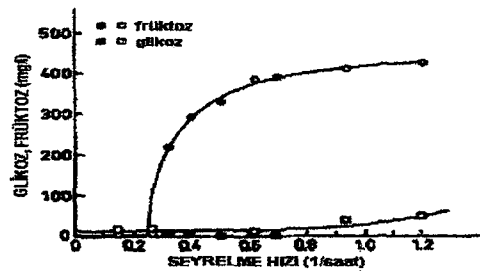
İkili (diauxie) çoğalma sırasında gözlenebilen katabolit baskının yanı sıra karşılaşılan bir mekanizma da katabolik inhibisyonudur. Katabolik inhibisyonu Gaudy ve diğerleri (1963), Gaudy ve diğerleri (1964), Komolrit ve Gaudy (1964) katabolik enzim sentez işlevinin karbon kaynakları tarafından veya ara katabolitler tarafından engellenmesi olarak tanımlamışlardır. Stumm-Zollinger (1966) katabolit baskıyı (enzim baskısı) değişik substratların kullanımı için gerekli enzimin, baskı yapan substratın olduğu ortamda mikroorganizmalar tarafından sentezlenmemesi olarak belirtmiştir. Katabolit inhibisyonu (enzim inhibisyonu) ise oluşan katabolik enzimlerin inaktif kalması (aktif

olmaması) şeklinde belirtmiştir. Katabolit baskının, katabolik inhibisyonundan daha sıkça görüldüğünü Gaudy ve diğerleri (1963) gözlemlemişlerdir.

Andrews ve Asenjo (1986) tarafından, mikroorganizmanın hızlı metabolize olan karbon kaynağı üzerinde çoğalması esasında, çoğu yapısal, yarı yapısal ve bunların neden olduğu hücre dışı (inducible) enzim sentezlerinin katabolit baskıyı oluşturdukları vurgulanmıştır. Aynı çalışma, enzim seviyelerindeki kritik sayılan değişimin, kararlı denge şartları altında sürekli sistemlerde yapılabildiğini, kemostat sistemin ise kontrol mekanizmasını çalıştırmak için ideal bir sistem olduğunu ve enzim üretkenliğindeki artışın sürekli sistemlerde daha sık meydana geldiğini ortaya koymuştur. Clarke ve arkadaşları (1968) öne sürdükleri ikili kontrol modeli ile baskının (repression) ve inhibisyonun enzim sistemine aynı anda etki ettiğini vurgulamışlardır. Düşük seyrelme hızlarında katabolit baskının minimum olduğu ve enzim sentez hızının esasen indüsyon (inducible) enzimin konsantrasyonuna bağlı olduğu öne sürülmüştür. Seyrelme hızının artması durumunda, katabolit baskı yapan substrat (örneğin glikoz), indüsyon (inducible) enzime baskın geldiği seyrelme hızına ulaştığı andan itibaren enzim sentez hızının düşmeye başladığı görülmüştür. Ana yapısal (constitutive) enzim sisteminde indüsyon (inducible) enzimlerin düzenlemede rol oynamadıkları ancak katabolit baskının önemli olduğu vurgulanmıştır. Bu olayda düşük seyrelme hızlarında baskı yapan moleküllerin konsantrasyonunun düşük olması nedeniyle, spesifik enzim aktivitesinin maksimum hal aldığı, seyrelme hızının artmasıyla baskı yapan substratın konsantrasyonunun arttığı, dolayısı ile katabolit baskı derecesinin büyüdüğü, bu olayın da spesifik enzim aktivitesinde azalmaya sebep olduğu, Andrews ve Asenjo (1986) tarafından öne sürülmüştür.

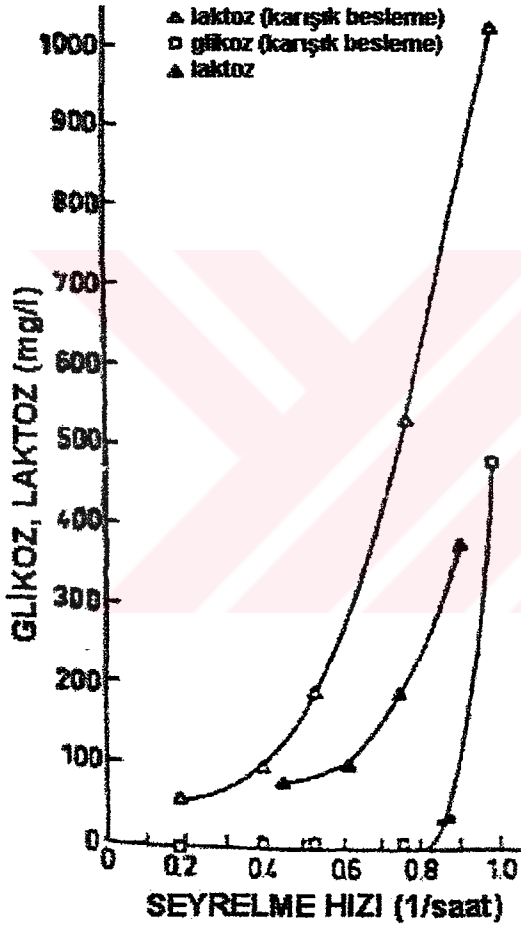


Şekil 2.8 Sürekli sistemde glukoz+früktöz karışımının giderim eğrisi

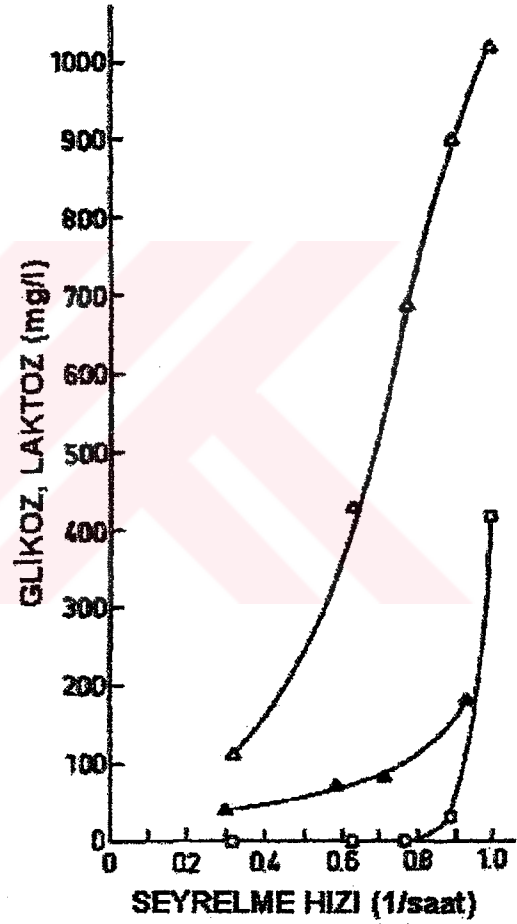


Şekil 2.9 Sürekli sistemde glukoz+früktöz karışımının giderim eğrisi

Birden fazla substratın farklı kültürlerde ve değişik seyrelme hızlarında giderimlerinin incelenmesi ile ilgili literatürde oldukça fazla araştırma mevcuttur. Bu çalışmaların ilki, sürekli sistemde saf kültürde fluorescen ve *Escherichia coli*yi kullanan Mateles ve diğerleri (1967) tarafından, karbon kaynaklarının sınırlı olduğu ortama glikoz-früktoz karışımı beslenerek yapılmıştır. Düşük seyrelme veya çoğalma hızlarında her iki substratın tamamen giderildiği gözlenirken, yüksek seyrelmede glikozun früktoz giderimini engellediği gözlenmiştir (Şekil 2.8; Şekil 2.9).



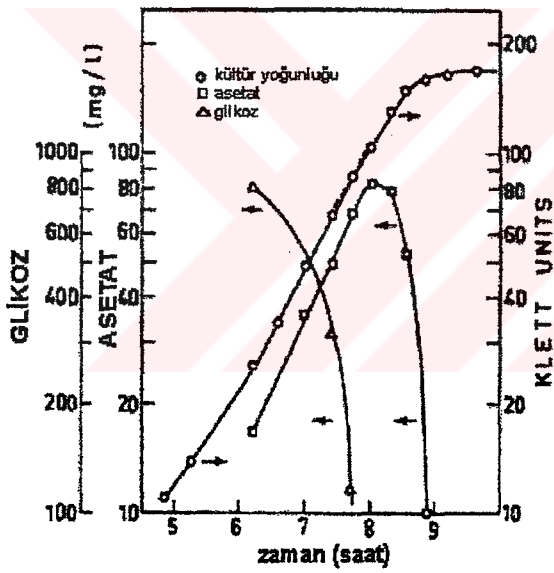
Şekil 2.10 Laktöz+glikoz kültürüne sadece laktözün beslenmesi halinde substrat kullanım eğrisi



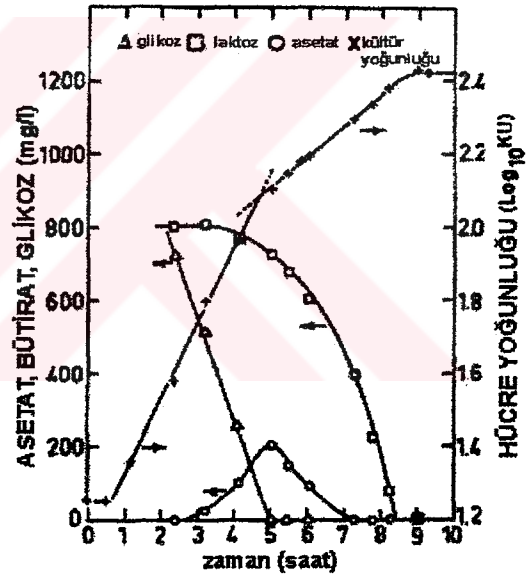
Şekil 2.11 2 kademeli glikoz+laktöz kültürüne laktözün beslenmesi halinde substrat kullanım eğrisi

Glikoz-laktöz karışımının, glikoza alışmış kültüre ve laktoza alışmış kültüre beslenmesi ile laktoza alışmış mikroorganizmalara yalnızca laktöz verilmesi Şekil 2.10'da gösterilmiştir. Şekil 2.11'de iki aşamalı kültüre glikoz-laktöz karışımı beslenmiş ve giderimleri gözlenmiştir.

Mateles-Chian (1969), yukarıda belirtilen benzer çalışmayı glikoz-bütirat, glikoz-laktoz karışımları ile saf ve karışık kültürde kesikli sistemde gerçekleştirmiştir. Glikoz-bütirat karışımında, glikozun bütirat kullanımına etki ettiği ve çoğalmanın 1.0/saate ulaştığı anda önemli miktarda asetat üretimi gözlenmiştir. Pirt (1957), *Aerobacter aerogenes* kültüründe, oksijenin sınırlı olduğu şartlar altında ve sürekli sistemde asetat üretimine rastlamıştır. Herbert ve diğerleri (1956) asetat gibi salgılanan (excreted) bazı substratların veya ara katabolitlerin varlığından dolayı, yüksek seyrelme hızlarında hücre içine alınan substratların veriminin az olduğunu belirtmişlerdir. Ortamdan tüketilen substratlar ile BOI'nin azalması arasında bazen zayıf bir ilişkinin olduğu, bunun da saf substratların asetat gibi ara katabolitlere dönüşmesinden kaynakladığı, aynı araştırmacılar tarafından vurgulanmıştır.



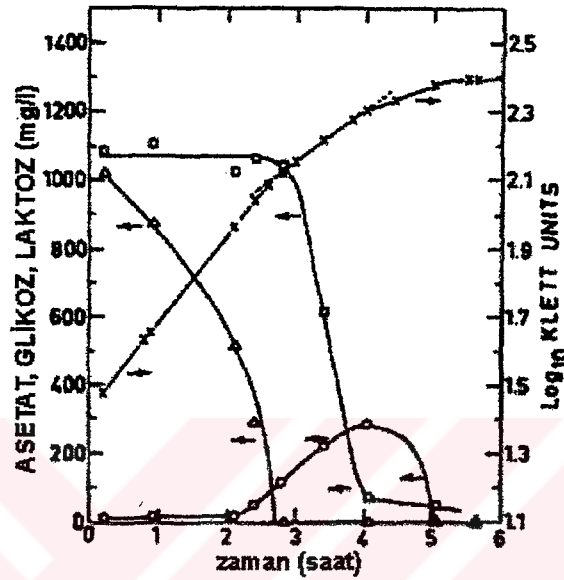
Şekil 2.12 Glikoz+laktoz karışımındaki kesikli sistemde biyokütle artışı, substrat kullanımı ve asetat üretimi



Şekil 2.13 Glikoz+bütirat karışımındaki kesikli sistemde biyokütle artışı ve substrat kullanımı

Çalışmalarda, heterojen kültürde yalnızca glikoz beslendiğinde, asetatın glikozun tükenmesinden sonra ortama hakim olduğu, glikoz-laktoza aktime kültürde önce glikozun tükendiği, daha sonra laktozun giderildiği ve asetatın bu aşamadan sonra ortama hakim olduğu; bu olayda gecikme periyodu olmadan 3 fazlı (triphasic) çoğalmanın meydana geldiği gözlenmiştir. Glikoz-bütirata alışmış kültürde, glikoz ve

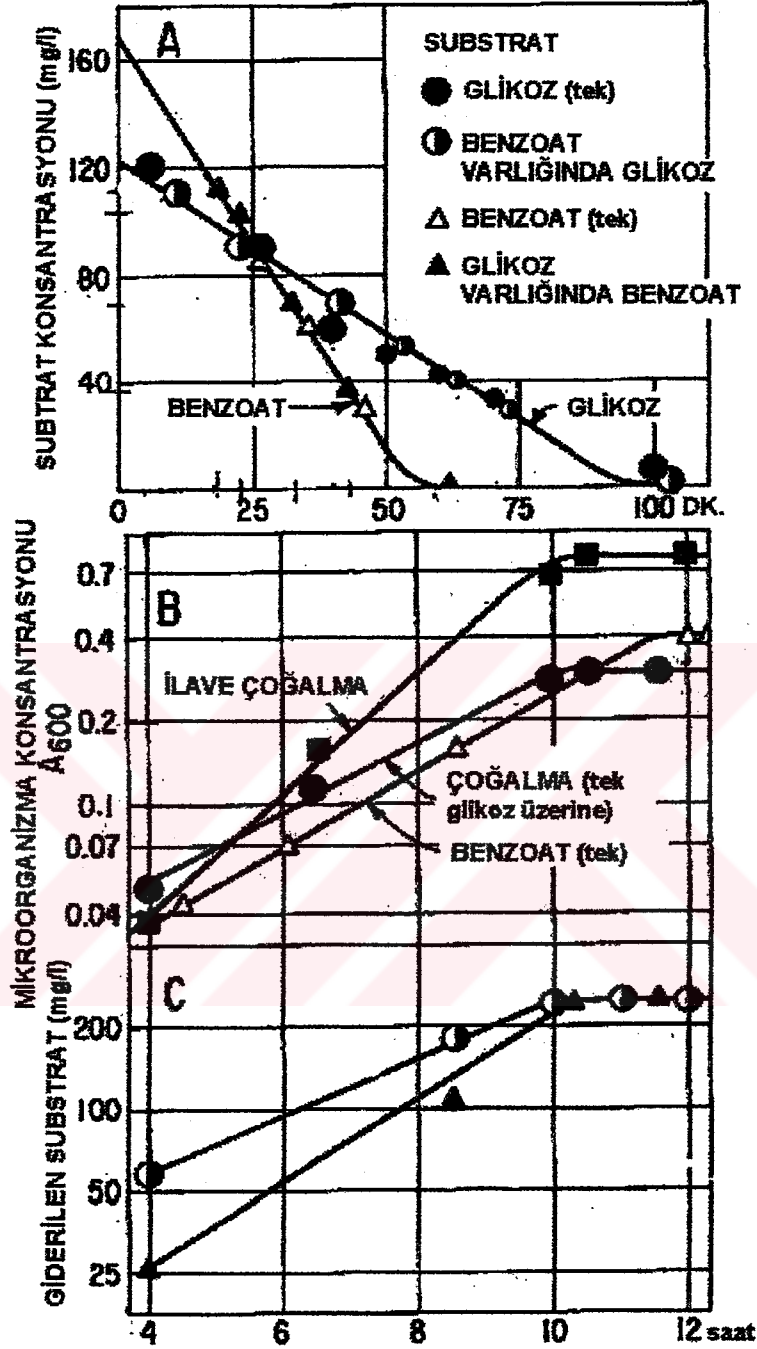
bütiratın birlikte (simultaneous) gideriminden sonra asetat üretiminin görüldüğü, biphasic çoğalmanın meydana geldiği belirtilmiştir (Mateles ve Chian, 1969). Üstte ve altta biphasic ve üç fazlı çoğalmaya ait şekiller verilmiştir (Şekil 2.12; Şekil 2.13; Şekil 2.14).



Şekil 2.14 Çoğalma, glikoz ve bütirat kullanımı ve asetat üretimi

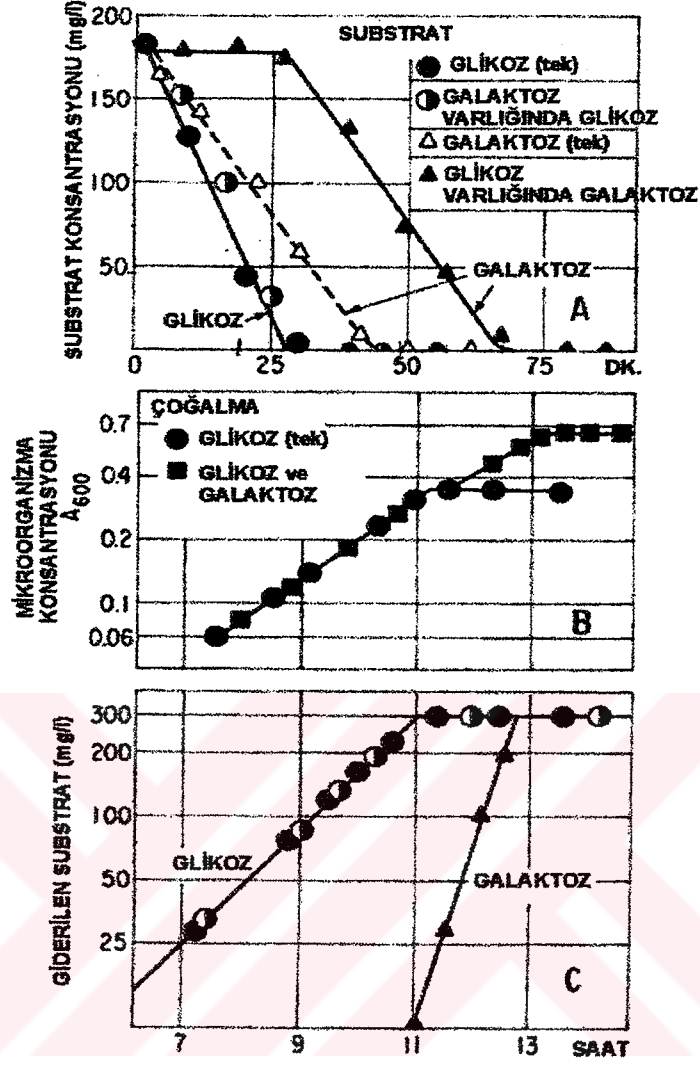
Sürekli sistemde, glikoz-laktoz ve glikoz-bütirat karışımlarının pseudomonas ve koliform kültürleri üzerinde giderimleri, Chian ve Mateles (1968) tarafından incelenmiştir. Glikozun diğer karbon kaynaklarına nazaran önce kullanıldığı, yüksek seyrelme hızlarında ise ikinci substratın kullanımının oldukça azaldığı gözlenmiştir. Mikroorganizma kültürünün oksijen veya diğer besin maddelerinden daha çok karbon kaynağı ile sınırlı olması durumunda, önemli miktarda asetat üretildiği ortamda yüksek çoğalma hızlarında pseudomonas tipinin, düşük ve orta seyrelme hızlarında ise koliform tipi bakterinin hakim olduğu belirtilmiştir.

Stumm-Zollinger (1966) da glikoz, benzoik asit, galaktoz, L-fenilalanin substratlarını heterojen kültürde kullanarak; aynı anda giderimi (concurrent) glikoz+benzoik asit ile, katabolit inhibisyon sonucu oluşan diauxic çoğalma ile ardışık gidermeyi glikoz+galaktoz ile, katabolit baskısı ise glikoz+L-fenilalanin ve benzoat+L-fenilalanin ile gerçekleştirmiştir.



Şekil 2.15 Glikoz + benzoik asidin aynı anda giderimi.

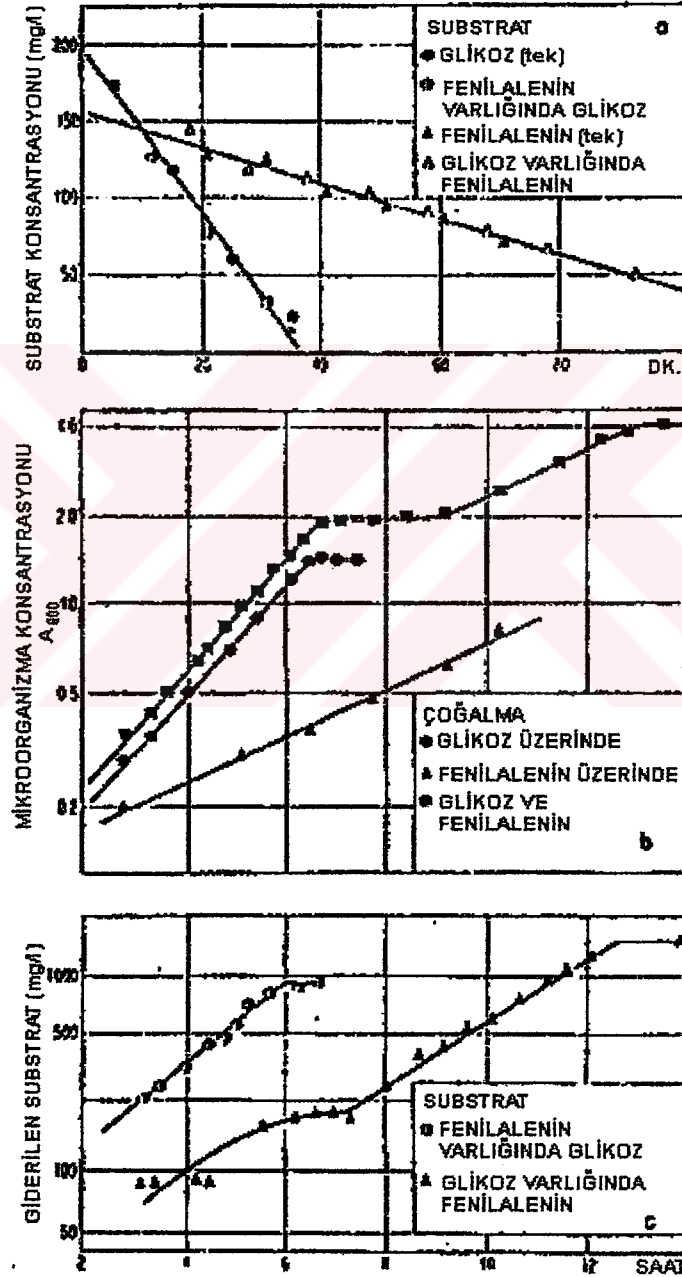
Glikoza ve benzoik asite alıştırmış mikroorganizmalar, deney başlangıcında glikoz katabolit enzimlerini içerdikleri gibi, benzoik asit katabolit enzimlerini içermektedirler. Yalnızca glikoz, benzoik asit ve her ikisinin karışımı ile beslenen mikroorganizmaların birlikte giderimleri Şekil 2.15'de verilmiştir.



Şekil 2.16 Glikoz + galaktoz substratlarının ardışık giderimi

Substrat karışımında gözlenen çoğalma hızı sabitinin (μ), tek substratın beslendiği ortamda gözlenen çoğalma hız sabitinden daha büyük olduğu, ikinci substratın ne enzim aktivitesi ne de enzim oluşumunu etkilemediği gözlenmiştir. Glikoz-galaktoz karışımı üzerinde katabolit inhibisyonu gözlemleyen Stumm-Zollinger (1966), glikozun galaktoz enzim aktivitesini tamamen durdurduğunu, galaktoza alışmış kültürde galaktoz hızlı bir şekilde giderilirken, glikoza alışmış kültürde glikozun hızla kullanıldığını, galaktozun glikozun tükenmesinden sonra giderildiğini ve değişikliğin çoğalma hızındaki oynamadan kaynaklandığını öne sürmüştür (Şekil 2.16). 7°C'de aklime edilmiş mikroorganizmalar tarafından glikoz+galaktoz karışımının aynı anda giderildiğini, bu sıcaklıkta ortama hakim olan psychrophilic tipi mikroorganizmaların

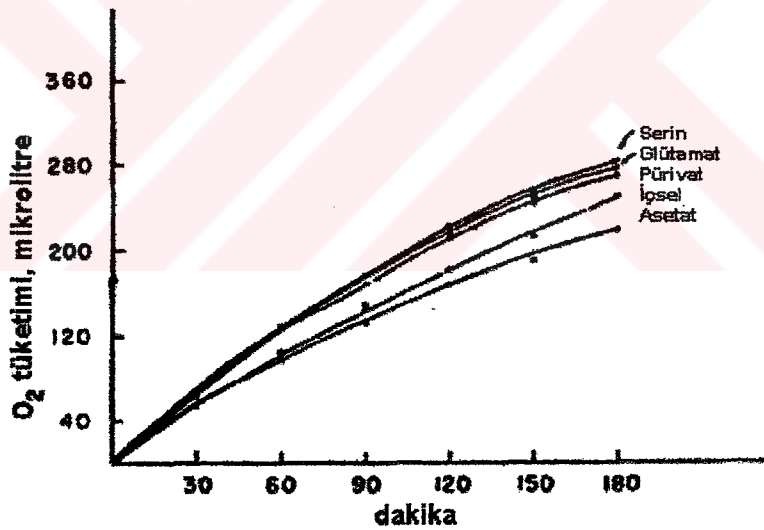
varlığında galaktoz enzim aktivitesinin glikozdan etkilenmediğini, ancak 20°C'de mezofilik mikroorganizmaların olduğu ortamda, enzim aktivitesinin durdurulduğunu gösteren deneyler de aynı araştırmacı tarafından gerçekleştirilmiştir. Hidroksibenzoat ile süksinatın pseudomonas türleri ile 35°C'de aynı anda giderimi söz konusu iken, 20°C'de ardışık giderildiğini bildiren çalışma da yapılmıştır.



Şekil 2.17 Glikoz + L-fenilalanin substratlarının ardışık giderimi

Glikoz ve L-fenilalaninin karbon ve enerji kaynağı olarak kullanıldığı ortamda, glikozun L-fenilalanin enzim oluşumunu etkilediği belirtilmiştir (Şekil 2.17).

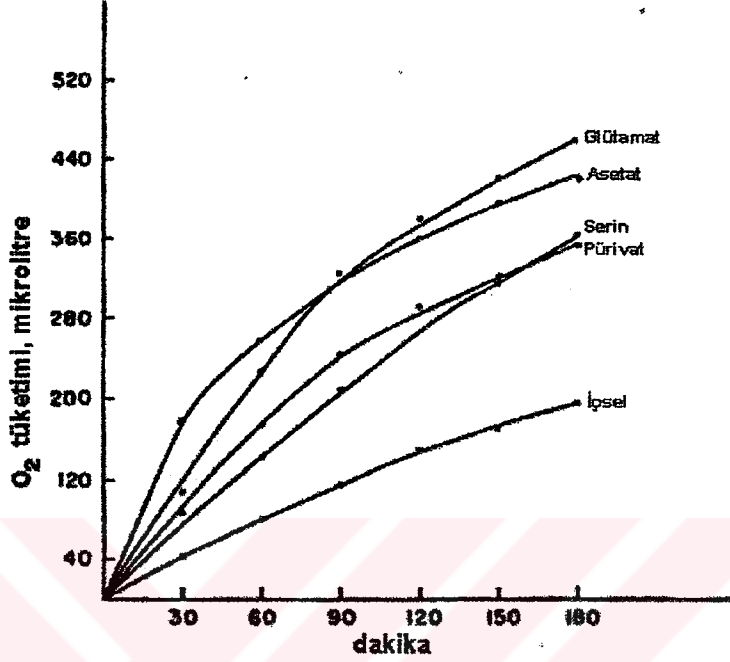
Heterojen kültürde glikozun diğer substratlar ile ikili (diauxie) çoğalmanın çeşitli mekanizmalarının incelenmesinin yanı sıra saf bakteri kültürlerinde glikoz ile ilgili çalışmalar da yapılmıştır. Bu çalışmalar *aerobacter aerogenes* ve *Escherichia coli* saf kültürlerinde glikozun aminoasit katabolizma enzimlerinin oluşumunu engellediği şeklindedir. Glikozun, *Escherichia coli* ortamında triptanin aktivitesini inhıbe ettiği, buna karşın Serin deaminaz enziminin oluşumuna ve aktivitesine etki etmediği öne sürölmüştür. Dienert glikozun mayada, Monod ise *Escherichia kolide* galaktozun adaptasyonunu bastırmadığını buna karşın Stephenson ve Gale de galaktoz katabolizma enzimlerinin *Escherichia coli* kültüründe glikozdan etkilenmediğini belirtilmiştir.



Şekil 2.18 Glikozlu kültürde değişik substratların oksidasyonu

Stokes ve Powers (1967), yapmış oldukları çalışmada, Serin, glutamat ve pürivatın glikozla çoğaltılmış *Sphaerolilus discophorus* 35R zinciri tarafından oksidasyonunu düşük hızda gözlerken (Şekil 2.18), asetatin okside olmadığını, içsel oksidasyonu engellediğini öne sürmüşlerdir. Glikozsuz ortamda ise bütün bileşiklerin hızlı bir şekilde oksitlendiğine dikkat çekilmiştir (Şekil 2.19). Aynı bakteri türünün farklı zincirdeki glikoz ile çoğalan hücrelerin ortamında, glikoz ve anilinin yavaş bir şekilde

okside olduğu, asetatın okside olmadığı ve içsel oksijen tüketimini engellediği vurgulanmıştır.

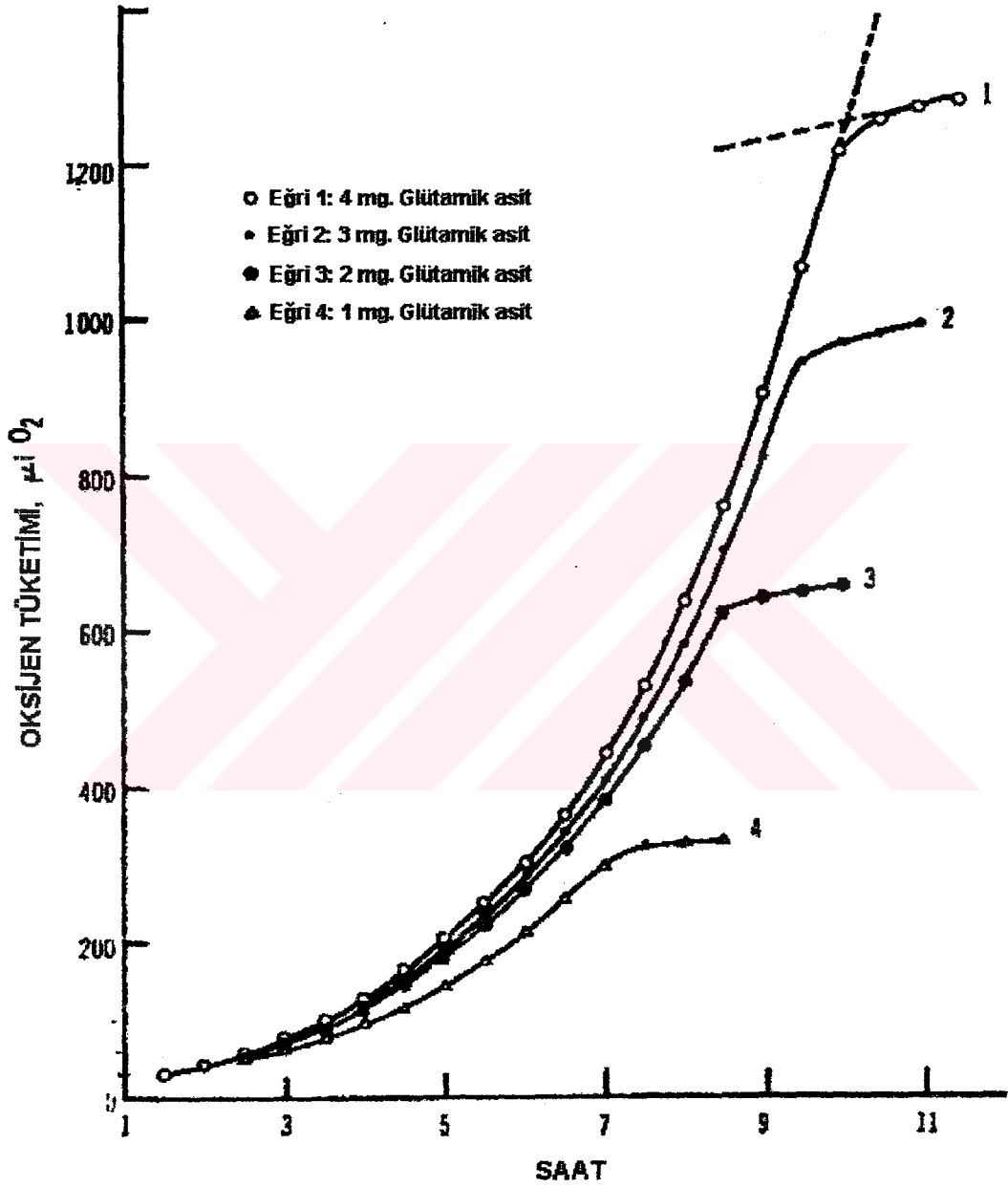


Şekil 2.19 Glikozsuz kültürde değişik substratların oksidasyonu

Glikozun diğer bileşikler ile birlikte çoklu substrat ortamında bulunması, bu bileşiklerin giderilmesinde enzim sentezlerinin oluşumunu engellemesi özelliği üzerine literatürde çok sayıda çalışma mevcuttur. Bu engelleme kabiliyeti, glikozdan başka galaktoz, glikonik asit ve mannitolün bir arada bulunması ile bunlar arasında da geçerlidir (Gaudy ve diğerleri, 1963). Sitrat ve glikozun karbon kaynakları olarak pseudomonas aeruginosa tarafından gideriminde, Sitrat'ın glikoz metabolizmasına engelleyici etki yaptığı gözlenmiştir.

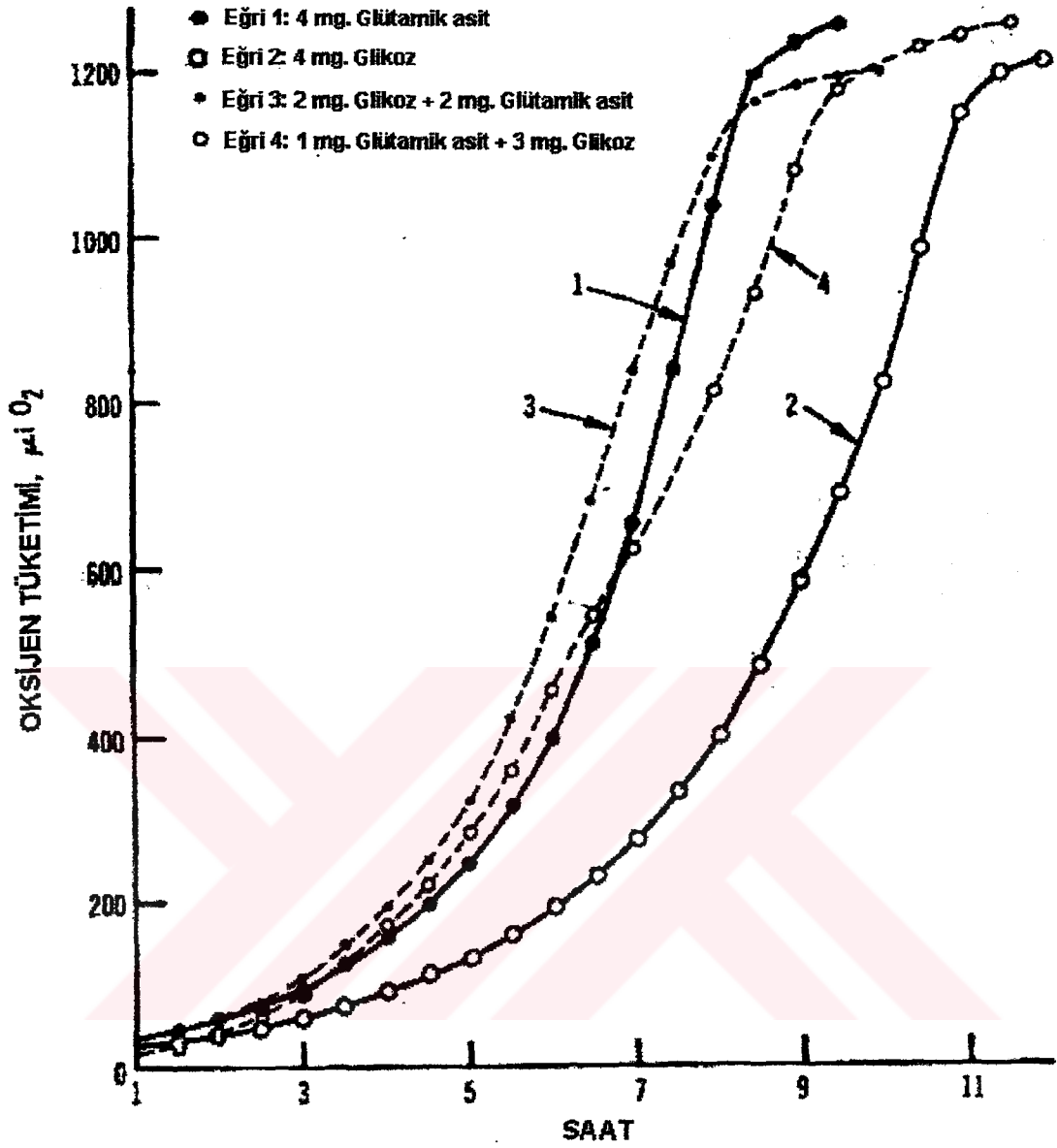
Çoklu substrat içeren ortamlardaki substratların Biyokimyasal Oksijen İhtiyacının (BOİ) belirlenmesi ile ilgili çalışmalar da yapılmıştır. Schroeder (1968) tarafından yapılan çalışmada, 1:1:1 oranlarında glikoz + α ketoglutarik asit, sodyum asetat ve süksinat asit kullanılmış ve bu karışımların plato değerinin tek tek substratların plato değerleri ile aynı olduğunu gözlemiştir. Kullanılan substratların glikolisis-krebs çevrim reaksiyon zincirindeki kolay metabolize olan bileşenler olduğunu da belirtmiştir.

Parisod ve Schroeder (1978) tarafından yapılan deneylerde, plato değerleri aynı olan 3 madde, glikoz, glutamik asit, süksinik asit ile sorbitol olmak üzere 4 çözünmüş madde kullanılmıştır.



Şekil 2.20 Değişik substrat konsantrasyonları için tipik BOI eğrileri

Glütamik asitin değişik konsantrasyonlarına ait BOI eğrisi Şekil 2.20'de, glikoz, glutamik asit tek tek ve karışım halde BOI eğrisi Şekil 2.21'de verilmiştir.

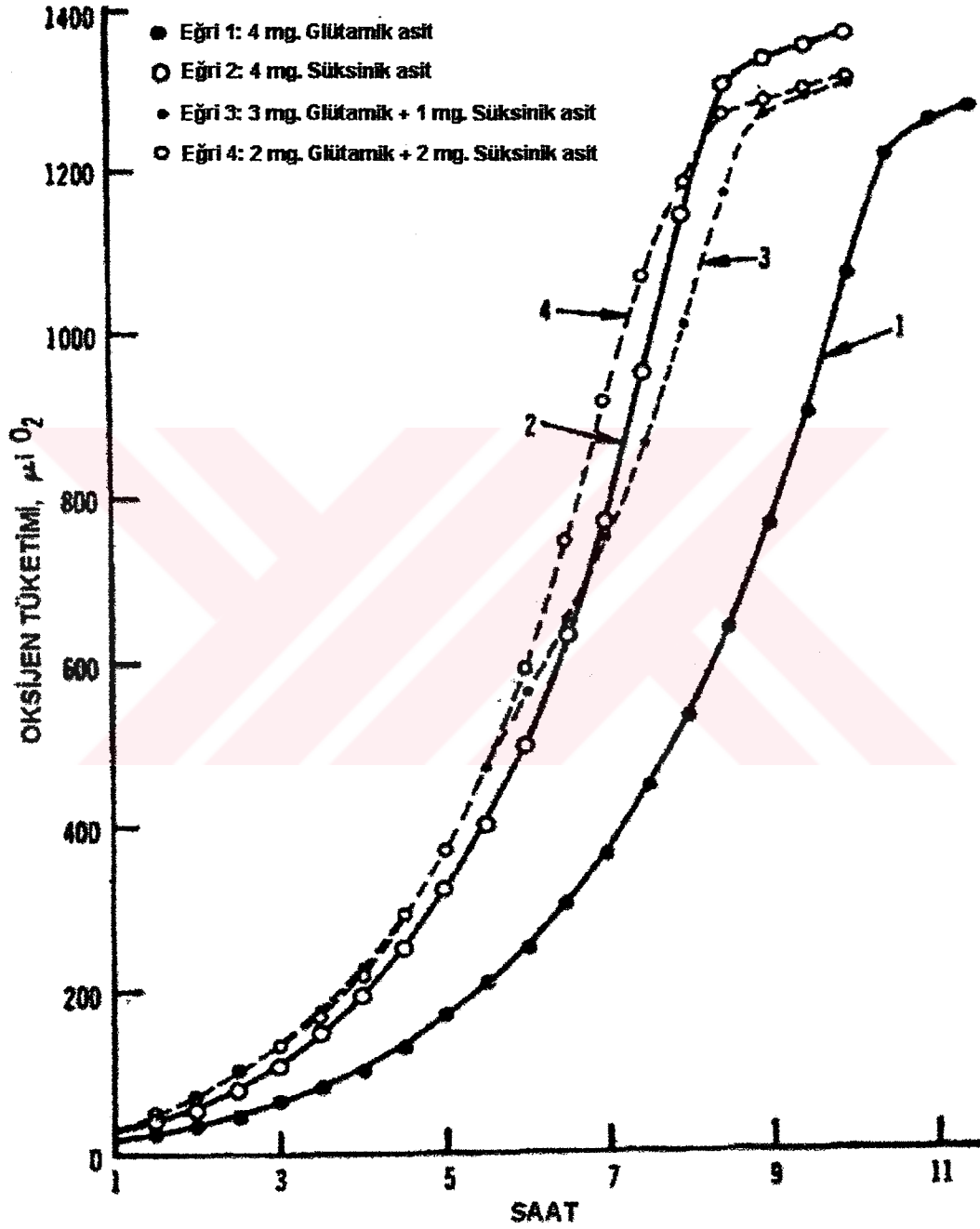


Şekil 2.21 Saf ve karışık substratlar için tipik BOI eğrileri

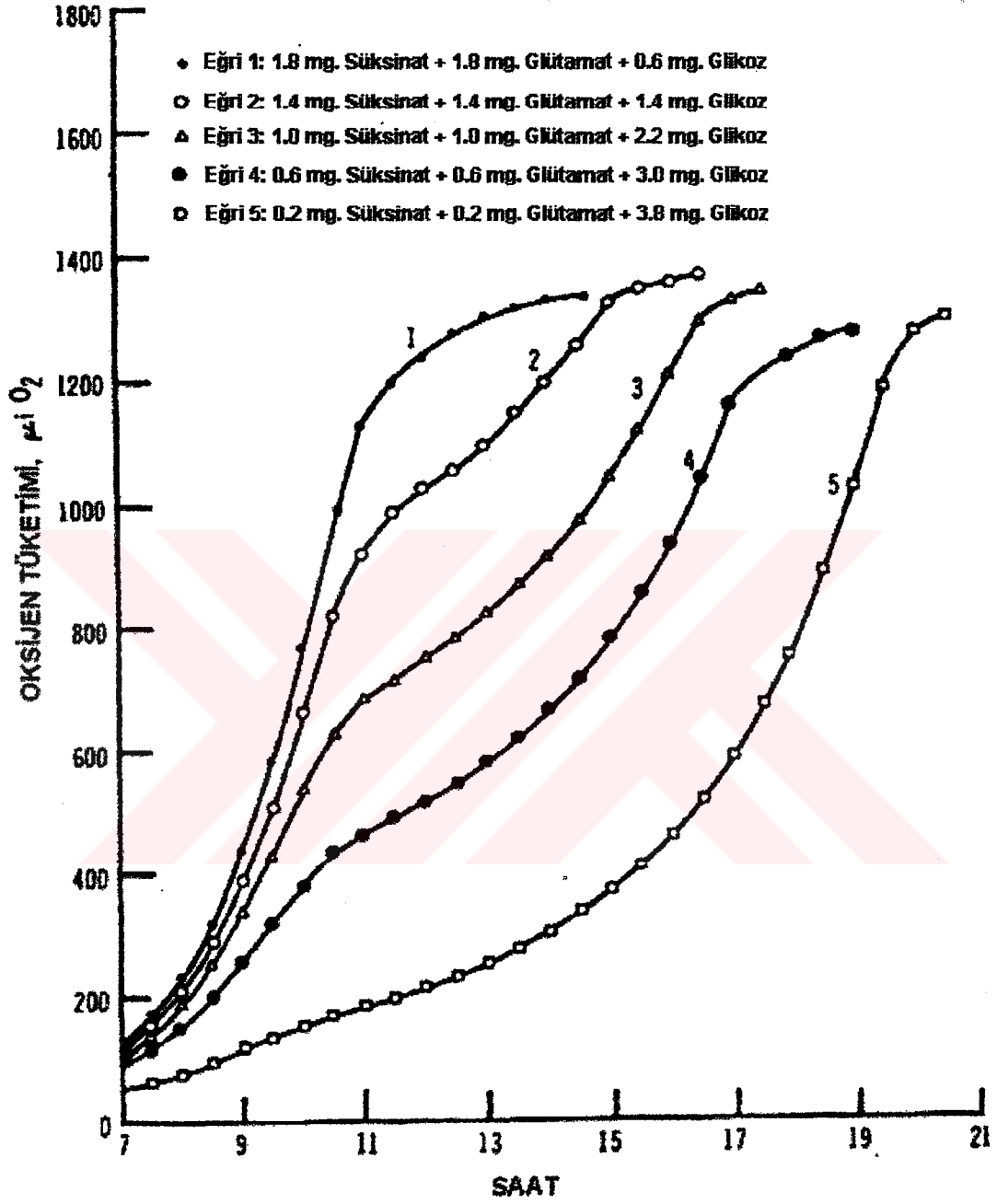
Parisod ve Schroeder (1978), glütamik asit ve süksinik asit tek tek ve ikisinin değişik konsantrasyonlarına ait oksijen kullanımları ile değişik konsantrasyonlarda glükoz, glütamik asit ve süksinik asit karışımlarının oksijen kullanımlarını Şekil 2.22 ve Şekil 2.23'de göstermiştir.

Glikoz-sorbitol karışımının glikoza ve sorbitole akline edilmiş genç hücrelerdeki oksijen kullanımları Şekil 2.24 ve Şekil 2.25'de verilmiştir. Substrat karışımlarından

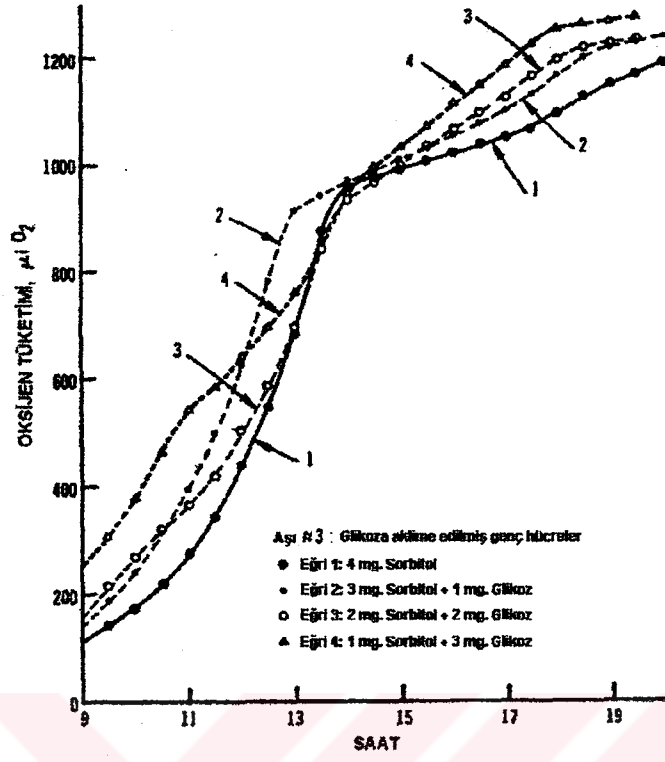
elde edilen plato değ erlerinin, ilave edilen her bir substratın ortalama plato değ erlerinin birleşimine yakın olduğu  ne s r lm şt r.



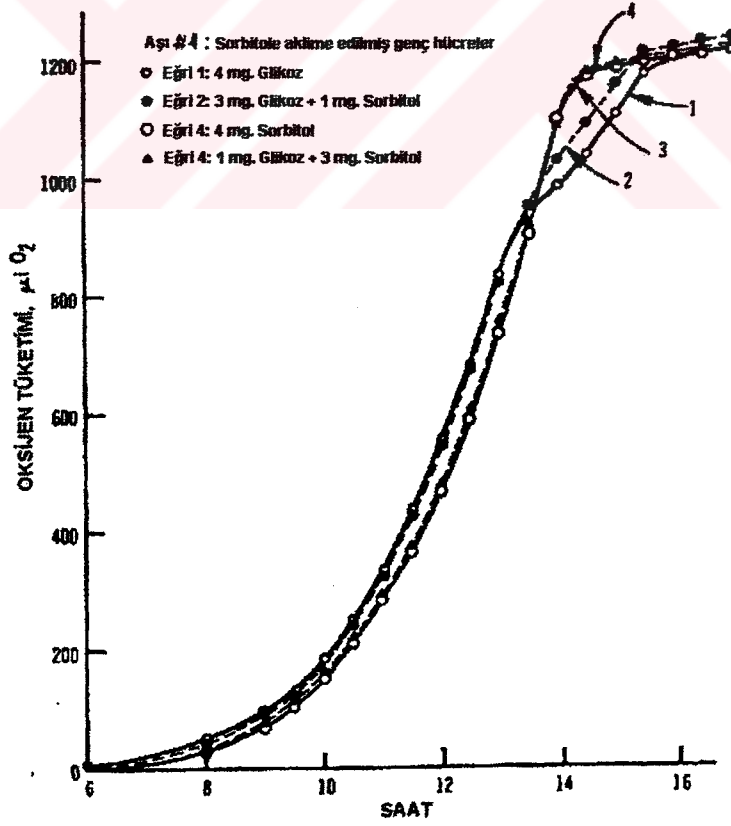
şekil 2.22 Saf ve karışık substratların tipik BOI eğrileri



Şekil 2.23 Karışık substratların tipik BOI eğrileri



Şekil 2.24 Saf ve karışık substratlarda BOI değişimi



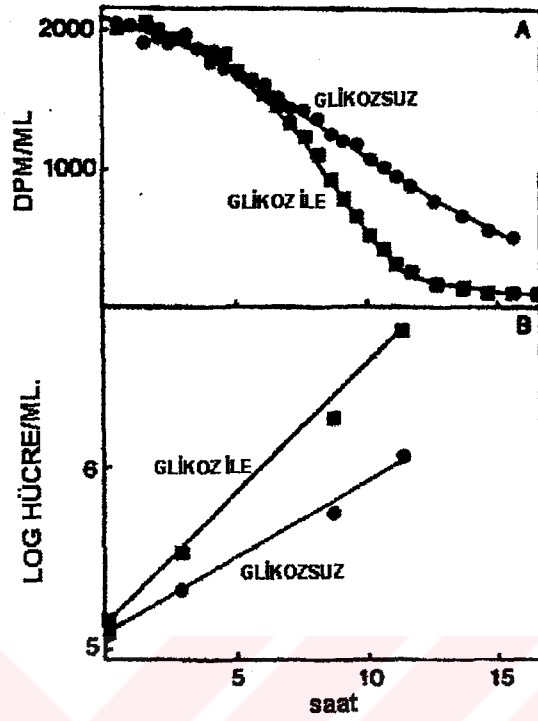
Şekil 2.25 Saf ve karışık substratların BOI değişimi

2.3.3. Substratların etkileşimi

2.3.3.1. Çoğalma sağlayan substratların etkileşimi

Doğal ekosistemlerde, organik kirleticiler doğal organik bileşiklerle bulunabildikleri gibi, sentetik maddeler ile birlikte de bulunabilirler. Bu durumda organik kirleticilerin diğer sentetik maddeler ile bulundukları karışımda ayrışmaları önem kazanmaktadır. Ayrışma hızları düşük olan bu organik bileşiklerin, ortama ilave edilen kolay ayrışabilir organik maddeler ilavesi ile ayrışma hızlarının artacağı ile ilgili çalışma La-Pat-Polasko ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Metilen klorürün *pseudomonas* sp. tarafından ayrıştırılmasının ortama asetat ilavesi ile daha da artacağı La-Pat-Polasko tarafından ifade edilmiştir. Karbon bakımından sınırlı ekosistemlerde, düşük konsantrasyonlarda bulunan değişik organik bileşikleri metabolize etmek, mikroorganizmalar için bir avantaj olmaktadır. İki substratın aynı anda metabolize olması durumunda, düşük konsantrasyonda bulunan bileşiğin ayrışması, diğer substratın bulunduğu ortamda eğer biyokütle çoğalmasında artış olduğu zaman artmaktadır.

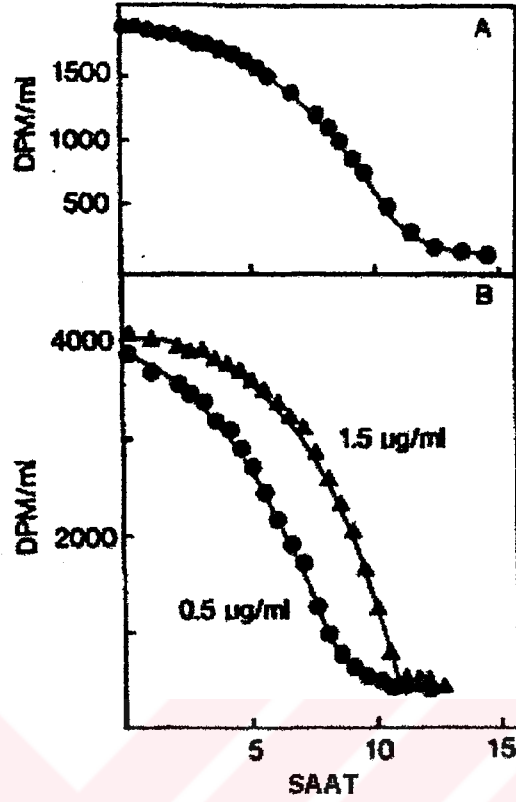
Schmidt ve arkadaşları tarafından bu konuda 1987'de de bir çalışma yapılmıştır. P-nitrofenol (PNP) ve glikozun *pseudomonas* sp. tarafından aynı anda mineralize olmasının kinetiği incelendiğinde, *pseudomonas* sp.'nin 10 ng/ml. konsantrasyonundaki p-nitrofenolü mineralize etmediği, ancak 50 ng/ml. veya daha yüksek p-nitrofenol konsantrasyonlarını metabolize ettiği öne sürülmüştür. *Pseudomonas* sp.'nin, p-nitrofenolün mineralizasyonu için K_s değeri 1.1 µg/ml. iken, glikoz için bu değer 0.25 µg/ml., fenol için de 0.10 µg/ml. olarak verilmiştir. Glikozun ortama ilavesi halinde *pseudomonas* sp. 10 ng PNP/ml. PNP'yi mineralize edemez iken, daha yüksek konsantrasyonlardaki p-nitrofenolün ayrışmasının artması glikoz ile p-nitrofenolün aynı anda kullanılmasından ve *pseudomonas* sp.'nin glikoz üzerinde hızlı çoğalmasından kaynaklandığı gösterilmiştir. 20 µg/ml. glikozun, 1 µg/ml. pentaklorofenolün mineralizasyonunu teşvik ettiği, dolayısıyla glikozun pentaklorofenolün mineralizasyonunu *pseudomonas* sp.'nin çoğalmasını sağlayarak arttırdığı vurgulanmıştır (Schmidt ve diğerleri, 1987) (Şekil 2.26).



Şekil 2.26 20 µg / ml. glikozun PNP konsantrasyonuna etkisi

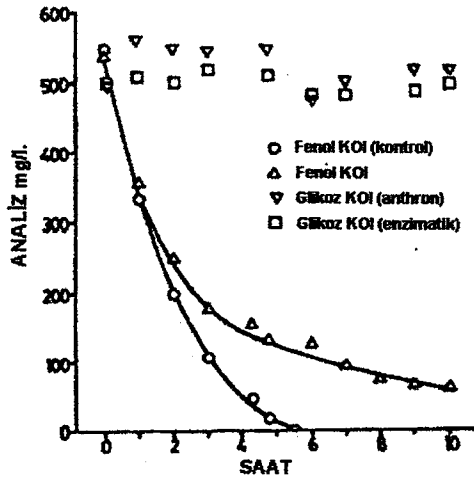
Aynı çalışmada, ortalama fenol ilave edilmesi durumunda, glikozun aksine fenolün p-nitrofenolün mineralizasyonunu inhibe ettiği ve p-nitrofenol mineralizasyonu kinetiğini değiştirdiği öne sürülmüştür. Fenolün değişik konsantrasyonlarda (0.5µg/ml ve 1.5µg/ml) ortamda bulunması halinde (B) p-nitrofenolün mineralizasyonuna etkisi, Şekil 2.27'de verilmiştir.

Schmidt ve diğerleri (1987) yaptıkları çalışmalarda p-nitrofenolün ve glikozun her ikisinin de sınırlı konsantrasyonlarda olmak şartıyla kesikli sistemlerde veya düşük seyrelme hızına sahip kemostat sistemlerde aynı anda mineralize olduklarını öne sürmüşlerdir. Ayrıca aynı araştırmacılar, bu koşullar altında p-nitrofenolün glikozun olduğu veya glikozsuz ortamlarda çoğalmayan hücreler tarafından mineralizasyonunun en iyi Michaelis-Menten denklemi ile tanımlanabileceğini vurgulamışlardır.

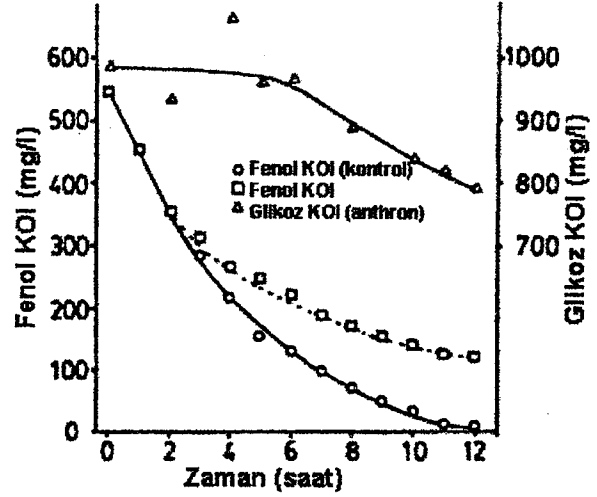


Şekil 2.27 6 µg / ml. PNP'nin mineralizasyonu

Kolay ayrışabilen organik maddelerin toksik bileşenlerin ayrışması üzerindeki etkisinin önemini gösteren çalışma ise, Rozich ve Coluin (1986) tarafından yapılmıştır. Glikoz ve fenol karışımı atık, iki heterojen kültüre farklı koşullarda; fenolün tek karbon kaynağı ve fenol-glikoz karışımı olmak üzere aklime edilmiştir. Kesikli sistem deneyleri, çoğalan (growth) ve azot bakımından sınırlı (nonproliferating) şartlar altında yürütülmüştür. Fenole alıştırılmış kültürde fenol tercih edilirken, glikozun, önemli miktarlarda olmamakla birlikte, ortamda bulunmasının fenol gideriminin hızını engellediği vurgulanmıştır. Rozich ve Colvin'in (1985), çoğalma şartları altında glikoz-fenol karışımının, fenole aklime kültürde giderimine ait bulguları Şekil 2.28 ve Şekil 2.29'da gösterilmiştir.

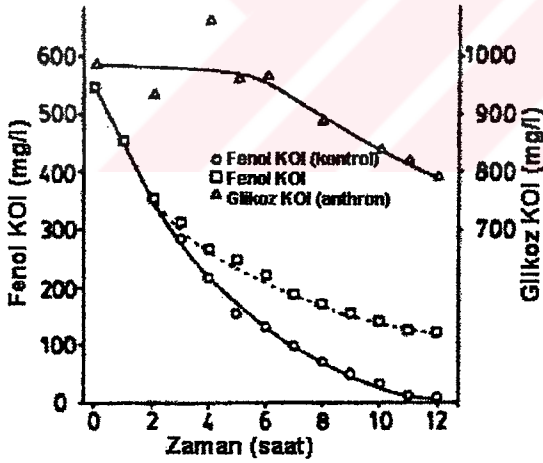


Şekil 2.28 Fenol kültüründe fenol + glikoz substrat karışımının giderimi ($X_0=150$ mg/l.)

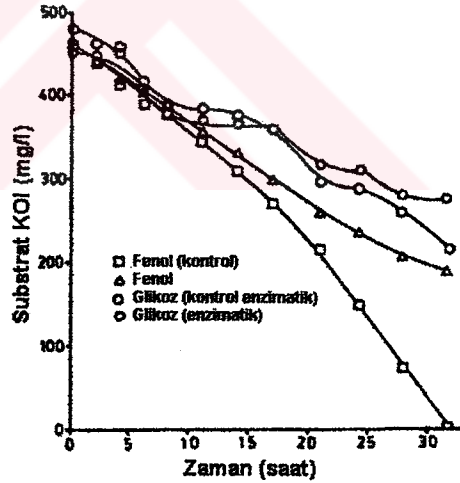


Şekil 2.29 Fenol kültüründe fenol + glikoz substrat karışımının giderimi (glikoz ilavesi, $X_0=150$ mg/l.)

Azot kaynağı içermeyen ortama ait deney sonuçları ise Şekil 2.30 ve Şekil 2.31'de gösterilmiştir.



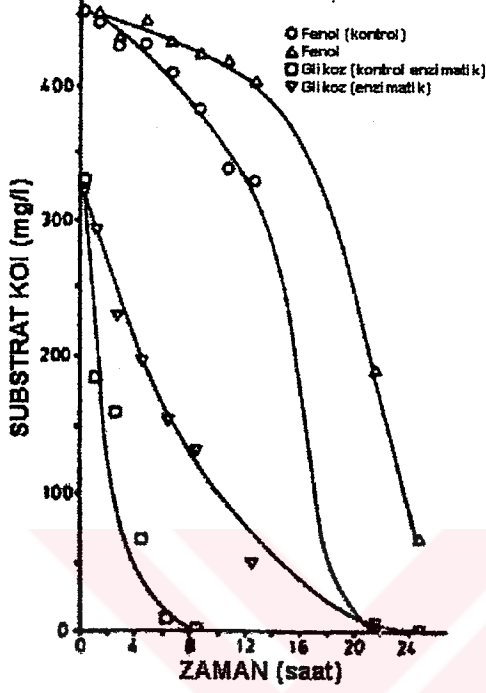
Şekil 2.30 Fenol kültüründe fenol + glikoz substrat karışımının giderimi (çoğalmayan şartlarda, $X_0=250$ mg/l.)



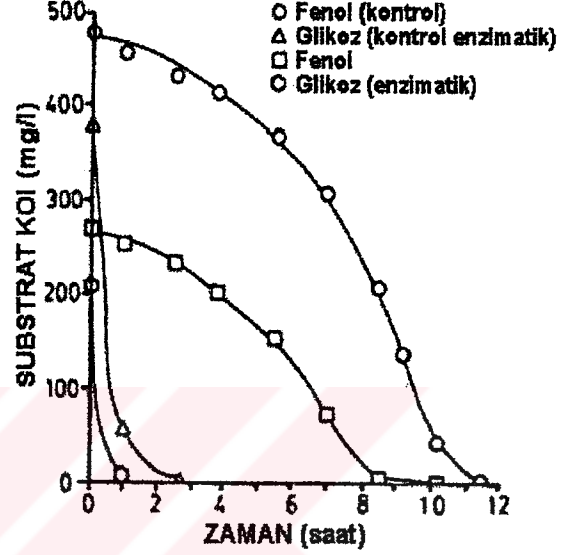
Şekil 2.31 Fenol kültüründe fenol + glikoz karışımının giderimi (çoğalmayan şartlarda, $X_0=200$ mg/l.)

Rozich ve Colyin, fenol-glikoza akliime edilmiş kültürdeki fenol-glikoz giderimini, çoğalan ve çoğalmayan (azot kaynağı sınırlı) ortamlarda incelemişler ve aşağıdaki şekillerde (2.32; 2.33) de görülen sonuçları elde etmişlerdir. Buna göre, fenole akliime kültürde, giderim hızı glikoz tarafından engellenmesine rağmen fenol

mikroorganizmalar tarafından tercih edilmekte, karışık kültürde ise glikozun başta hızlı bir şekilde gideriminin daha sonra fenolün giderim hızına yaklaştığı gözlenmektedir.



Şekil 2.32 Fenol + glikoz kültüründe fenol + glikoz substrat karışımının giderimi ($X_0 = 300$ mg/l.)



Şekil 2.33 Fenol + glikoz kültürüne fenol + glikoz karışımı ilavesiyle substrat giderimi (çoğalmayan şartlarda $X_0 = 400$ mg/l.)

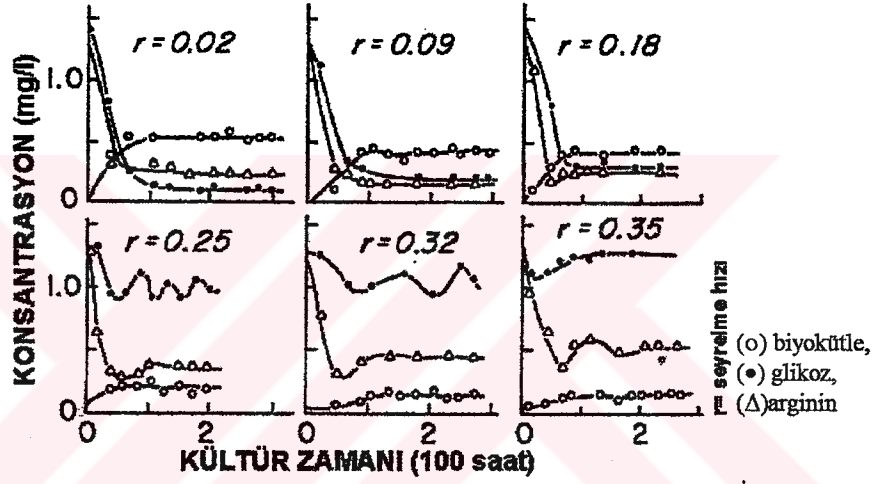
Çoklu substrat içeren atıksularda, substratların mikroorganizmalar tarafından gideriminde kültürün aklimasyon özelliklerinin önemli olduğu Rozich ve Colvin tarafından belirtilmiştir.

Farklı mikroorganizma kültürlerinin substratı değişik metabolik (pathway) yollarla indirgemesinde, ortamın besin maddesi konsantrasyonunun ve seyrelme hızının önemli rol oynadığı da bilinmektedir.

Duetz ve diğerleri (1994), düşük büyüme hızındaki (0.05/saat) kemostat sistemde, tolüenin karbon ve enerji kaynağı olarak kullanıldığı bir ortamda, 4 ayrı bakteri kültürü ile çalışmışlardır. Sonuçta, tolüenin kısıtlı olduğu ortamdaki bakteri

kültürünün, oksijenin kısıtlı olduğu ortamdaki bakteri kültüründen farklı olduğunu ve seçilen koşullara göre baskın bakteri türünün ortama hakim olduğunu söylemişlerdir.

Law ve Button (1976) sürekli sistemde yapmış oldukları çalışmada glikoz ve arginin sınırlı konsantrasyonda oldukları düşük seyrelme hızlarında, her iki substratın da aynı anda kullanıldıklarını, ancak seyrelme hızının (r) yükselmesi ile glikozun metabolik kullanımının kararsız olduğunu, çok yüksek seyrelme hızlarında ise sadece argininin metabolize olduğunu vurgulamışlardır. Farklı seyrelme hızlarında glikoz-arginin sınırlı konsantrasyonlarına ait şekiller aşağıda verilmiştir (Şekil 2.34).



Şekil 2.34 Değişik seyrelme hızlarında glikoz, arginin substratlarının zamana göre değişimi

2,4-dinitrofenolün ayrışmasında glikozun 50, 100, 1000 mg/l. konsantrasyonlarındaki etkisini ardışık kesikli reaktörlerde çalışan Hess ve diğerleri (1993), 10 mg/l. dinitrofenolün maksimum ayrışabilirliğine 100 mg/l. glikoz konsantrasyonu ilavesi ile ulaştıklarını belirtmişlerdir. 10 mg/l. glikoz ilavesinin etkisi görülmez iken, 1000 mg/l. glikoz konsantrasyonunun dinitrofenolün ayrışabilirliğini inhibe ettiği gözlenmiştir. Hess ve diğerleri en iyi Michaelis-Menten tipi doygunluk sabitinin, kullandıkları modele uyduğunu söylemişlerdir.

Glikozun 2,4-Diklorofenoksiasetat (2,4-D) ile 2,4-D'ye alışmış kültürde giderimini 1982 yılında Papanastasiou ve Maier, 2,4-D'ye akline çamura glikoz, 2,4-D tek ve iki substratın karışımını vererek yapmışlardır. Glikoz ve 2,4-D'nin birlikte verildiği

durumda, aynı anda (simultaneous) gözlenen giderim hızının bu iki substratın ayrı ayrı verilmesi durumunda gözlenen giderim hızından farklı olduğu bulunmuştur. Bu gözlem, aşağıda verilen mekanizma ile açıklanmıştır.



$$\frac{[E_1S_1]}{[E_1(S_1)_2]} = f(S_2, P_2) \quad (2.24)$$

2.18, 2.20 denklemleri, kinetik kısmın 2. bölümünde bulunanlara göre 2,4-D'nin çoğalmasını temsil etmekte,

2.21, 2.22 denklemleri, kinetik kısmın birinci bölümüne göre glikoz üzerinde çoğalma,

2.23, 2.24 denklemleri, iki çoğalma arasında ilişkiyi temsil etmekte,

2.23 denklemi, metabolik ürün oluşumu P_1 ile aktif enzim E_2 'nin (E_2^1) enziminin inaktif şeklini vermesi sonucu, enzim inaktivasyonunu tanımlamaktadır.

İki substratın bulunması durumunda, çoğalma parametrelerine ait denklemler

$$\mu_1 = \frac{\mu_{m1} \cdot S_1}{K_{1s} + S_1 + \left(\frac{S_1^2}{K_{1i}} \right) + f_1(S_2)} \quad (2.25)$$

$$f_1(S_2) = \frac{\mu_{m1}}{\mu_1} \cdot S_1 - \left(K_{1s} + S_1 + \frac{S_1^2}{K_{1i}} \right) \quad (2.26)$$

$$\mu_2 = \frac{\mu_{m2} \cdot S_2}{K_{2s} + S_2 + f_2(S_1)} \quad (2.27)$$

şeklinde verilmiştir.

Papanastasiou ve Maier (1982) 2,4-D'nin tek karbon kaynağı olarak kullanılmasında yüksek giriş konsantrasyonlarında düşük hızlı giderimin, daha düşük giriş konsantrasyonlarında ise daha hızlı giderimin gözlemlendiğini vurgulamış ve aşağıdaki denklemler ile açıklamışlardır.

$$\mu_1 = \frac{Y_1}{X} \cdot \frac{dS_1}{dt} \quad (2.28)$$

Giderim eğrisinin şekli Edwards tarafından tanımlanan substrat inhibisyonu modelinden elde edilen şekle benzediğinden, Andrews modelindeki S_1^2/K_{1i} hesaplanarak substrat inhibisyonu

$$\mu_1 = \frac{\mu_{m1} \cdot S_1}{K_{1s} + S_1 + \left(\frac{S_1^2}{K_{1i}} \right)} \quad (2.29)$$

denkleminde deneysel veriler yerleştirilerek 2,4-D gideriminin eğrisi elde edilmiştir.

2,4-D'ye alıştırılmış kültürde glikozun ayrışmasının 2,4-D'nin olduğu veya olmadığı ortamda, 20 saatlik gecikmeden sonra Monod kinetiğini izlediği belirtilmektedir. Kolay ayrışabilen substrat (glikoz) ile giderilmesi hedeflenen substratların aynı ortamda bulunmasından dolayı meydana gelen glikoz tüketimi ve hedef substratın kullanımı arasındaki gecikme periyodu 1-4 saat olarak tespit edilirken, Stumm-Zollinger (1966) tarafından bu sürenin 16 saate kadar çıktığı vurgulanmıştır.

Topp ve diğerleri (1988), yapmış oldukları çalışmada, yüksek konsantrasyondaki pentaklorofenolün ve kolay ayrışabilen karbon kaynağının, minerallerin ve tuzların ortamında bulunması halinde, pentaklorofenölü indirgeyen flavo bakterisinin aktivitesine ve canlılığına nasıl etki ettiğini araştırmışlardır. Ortama ilave edilen glikoz, glutamat, asetat, süksinat veya selobios ile pentaklorofenolün indirgenmesinden önceki gecikmenin azaldığı gözlenmiştir. 50 µg/ml PCP giderimi, 20 µg glikoz/ml. ilavesi ile gecikme olmaksızın sağlanmakta, fakat PCP konsantrasyonu artırıldığı zaman, giderim hızında gecikme meydana gelmektedir. PCP konsantrasyonu 10 µg/l.'ye çıkartıldığında, PCP gideriminin ilk hızını azalttığı gözlenmiştir. Glikozun olduğu ve olmadığı her iki durumda da, pentaklorofenol giderim aktivitesinin etkilendiği ana kadar çoğalmanın meydana gelmediği öne sürülmüştür. Bazı durumlarda ilave edilen karbon kaynağı, pentaklorofenol metabolizmasını kısmen bastırmaktadır. Glutamata alıştırılmış hücrelerin glikoz ve glutamat inhibisyonu sırasında, hepsi pentaklorofenole alıştırılmış hücreler tarafından giderilen PCP'lerin giderimini önemli ölçüde bastırmışlardır. Bu oluşumla ilgili deneysel çalışma sonuçları Tablo 2.1'de verilmiştir.

Tablo 2.1 Değişik Destek Karbon Kaynaklarının Olduğu ve Olmadığı Ortamlarda PCP Metabolizması ve Çoğalma

Artırma	Kalıcı µg PCP/ml. (çoğalma A600)		
	3 saat	7 saat	24 saat
PCP (tek)	50	48.8 (0.33)	48.2 (0.33)
PCP + glutamat	2.5	- (1.30)	- (1.90)
PCP + aspartat	3.2	- (0.94)	- (1.70)
PCP + süksinat	34.0	10.4 (0.37)	4.1 (0.42)
PCP + glikoz	3.4	- (1.50)	- (1.65)
PCP + selobios	47.4	41.8 (0.3)	4.1 (0.68)

(*t*=0, 51.5 µg PCP/ml., A600, 0.43)

Sürekli ve kesikli sistemlerde pentaklorofenolün giderim kinetiği Klecka ve Maier (1985) tarafından pentaklorofenolü indirgeyen bakterilerle zenginleştirilmiş kültürde yapılmıştır. Aynı araştırmacılar 1988 yılında yaptıkları çalışmada (3,5,6 trikloro-2 piridinol, 2,4 dikloropenoksiasetik asit) pentaklorofenolün ayrışma hızını azalttıklarını, 2,4,5 triklorofenol gibi karbon kaynağı olarak görev yapan substratın ise pentaklorofenolün ayrışmasının başlangıçtaki hızını inhibe ettiğini belirtmişlerdir. Aynı anda giderilen bu iki substratın, biyokütle konsantrasyonundaki artıştan dolayı genelde giderim hızını arttırdığını öne sürmüşlerdir. Temeli Monod denkleminin modifiye edilmiş halini temsil eden matematik model ile bu etkileri göstermişlerdir.

Kesikli sistemde pentaklorofenolün tek karbon kaynağı olarak kullanılması ile elde edilen denklemler aşağıda verilmiştir.

$$\frac{dX}{dt} = \mu_m \cdot X \cdot \frac{S}{K_s + S + \frac{S^2}{K_i}} - k_d X \quad (2.30)$$

$$-\frac{dS}{dt} = \frac{\mu_m \cdot X}{Y} \cdot \frac{S}{K_s + S + \frac{S^2}{K_i}} \quad (2.31)$$

μ_m = maksimum spesifik çoğalma hızı katsayısı

X = biyokütle konsantrasyonu

Y = verim katsayısı

S = substrat konsantrasyonu

K_s = Monod sabiti

K_i = substrat inhibisyon sabiti

k_d = içsel bozunma katsayısı

Denklemden, biyokütledaki içsel bozunma katsayısı (k_d), kesikli sistemde deney süresinin kısa olmasından dolayı ölçülmemiş ve heterojen kültürler için gözlenen aralıkta 0.002/saat değeri benimsenmiştir.

Kesikli sistemdeki pentaklorofenol ve kullanılmayan karbon kaynağının olduğu karışımda, bu substratın pentaklorofenolün ayrışması üzerindeki inhibitör etkisi göz önüne alınarak denklemler modifiye edilmiştir (Papanastasiou ve Maier, 1982).

$$\frac{dX}{dt} = \mu_{m1} \cdot X \cdot \frac{S_1}{K_{s1} + S_1 + \frac{S_1^2}{K_{i1}}} - k_d X \quad (2.32)$$

$$-\frac{dS_1}{dt} = \frac{\mu_{m1} X}{Y_1} \cdot \frac{S_1}{K_{s1} + S_1 + \frac{S_1^2}{K_{i1}}} + f(S_2) \quad (2.33)$$

Denklemlerde S_2 substratının S_1 (pentaklorofenol) substratının kullanımı üzerindeki inhibitör etkisi $f(S_2) = S_2/I_2$ fonksiyonu ile tanımlanmakta ve I_2 ise etkileşim katsayısını göstermektedir (Yoon ve diğerleri, 1977; Papanastasiou ve Maier, 1982).

Ortamda pentaklorofenol ile birlikte kullanılabilir ikinci bir substrat varsa, deneysel veriler ilave çoğalma denklemini kullanarak analiz edilmiştir (Yoon ve diğerleri, 1977; Papanastasiou ve Maier, 1982).

$$\frac{dX}{dt} = (\mu_1 + \mu_2)X - k_d X \quad (2.34)$$

$$-\frac{dS_1}{dt} = \frac{\mu_{m1} \cdot X}{Y_1} \quad (2.35)$$

$$-\frac{dS_2}{dt} = \frac{\mu_{m2} \cdot X}{Y_2} \quad (2.36)$$

Yukarıdaki denklemlerde tanımlanan μ_m , S , Y 'deki 1 indisi, pentaklorofenolü, 2 indisi ise ikinci substratı göstermektedir.

$$\mu_1 = \frac{\mu_{m1} \cdot S_1}{K_{s1} + S_1 + \frac{S_1^2}{K_{i1}} + f(S_2)} \quad (2.37)$$

$$\mu_2 = \frac{\mu_{m2} \cdot S_2}{K_{s2} + S_2 + \frac{S_2^2}{K_{i2}} + f(S_1)} \quad (2.38)$$

$f(S_2) = S_2/I_2$ 2. substratın pentaklorofenol ayrışması üzerindeki etkisini

$f(S_1) = S_1/I_1$ ise pentaklorofenolün 2. substrat üzerindeki etkisini göstermektedir.

Klecka ve Maier (1988) 500 µg/l. pentaklorofenol ile birlikte 500-2000 µg/l. değişen konsantrasyonlarda 3,5,6 trikloro-2 piridinolün (kullanılmayan substrat) ortamda bulunması durumunda, pentaklorofenolün ayrışma hızının azaldığı ve inhibisyon derecesinin 3,5,6 trikloro-2 piridinolün konsantrasyonuna bağlı olduğunu; 2,4-diklorofenoksiasetik asitin 500-2000 µg/l. konsantrasyonlarının 500 µg/l. pentaklorofenolün ayrışması üzerinde ise az etkisi olduğunu gözlemişlerdir. 500 µg/l. pentaklorofenol ve 500-2000 µg/l. değişen konsantrasyonlarda 2,4,5 triklorofenolün 2. substrat olarak bulunduğu ortamda iki substratın da aynı anda giderildiği, 2. substratın pentaklorofenolün ayrışma hızını azalttığı gibi, pentaklorofenolün de 2,4,5 triklorofenolün ayrışma hızına etki ettiği gözlenmiştir.

2.3.3.2. Kometabolizma

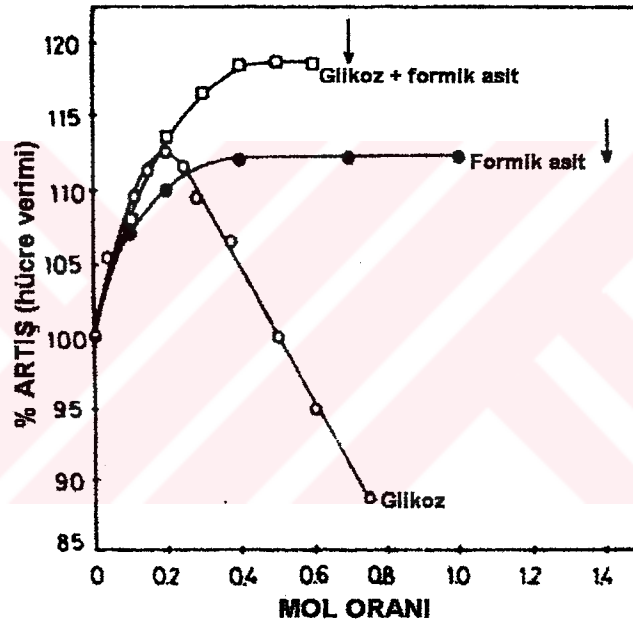
Çoklu substrat metabolizmasında sık sık karşılaşılan aynı anda giderim (simultaneous) çoğalma ile sonuçlandığı gibi bazen çoğalma ile sonuçlanmayabilir. Bu giderme mekanizmasının çoğalma olayına dayanmaması “*kometabolizma*” (cometabolism) terimi ile açıklanmaktadır (Grady Jr. ve C.P.L., 1985). Kometabolizma terimi, Dalton ve Stirling (1982) tarafından da çoğalmayı sağlayan substratın veya diğer dönüştürülebilir bileşiklerin mutlaka bulunması gereken ortamda, çoğalmayı sağlamayan substratın dönüşümü olarak tanımlanmaktadır. Chang ve diğerleri (1993)'ne göre kometabolizma, çoğalma olmayan ortamda çoğalmayan hücreler tarafından dönüşümü

de kapsamaktadır. Horvath (1972) da yapmış olduğu çalışmada kometabolizma terimini çoğalmayı sağlamayan substratın çoğalmayı sağlayan substratın bulunduğu ortamda çoğalan hücreler tarafından ya da çoğalmayı sağlayan substratın bulunmadığı zaman çoğalmayan hücreler tarafından ya da enerji substratının olduğu ortamda çoğalmayan hücreler tarafından dönüşümü olarak tanımlamaktadır. Burada çoğalmayı sağlayan substrat, hücrenin yaşam faaliyetlerinin sürdürülmesi ve çoğalması için enerji ve redüksiyon enerjisini sağlayan elektron vericisidir. Çoğu kometabolik enzimler ve kofaktörler, çoğalmayı sağlayan substrat tarafından oluşturulabilir. Kometabolik değiştiriciler diğer faktörler tarafından da oluşturulabilir veya yapısal olarak üretilirler. Enerji sağlayan substratlar ise enerji ve indirgeme gücü sağlayan elektron vericiler olup, ancak kendileri çoğalmayı desteklemezler (Criddle, 1993).

Kometabolizmanın enzimlerin ve kofaktörlerin kendi özellik eksikliklerinden kaynaklandığını Dalton ve Stirling (1982), Horvath (1972) vurgulamışlar, 1972 yılında ise Hovart 20'nin üstünde kometabolizma türü tanımlamış, daha sonra da mikrobiyal kometabolizm popülasyonları belirlenmiştir. Bunlar arasında en çok çalışması yapılan tür, çoğu halojenli alifatik bileşikler, alkanlı ve aromatik bileşikler ko-okside (Co-oxidize) yapabilen methanotropdur. Diğer çalışmalardan biri, naftalinde çoğalan flavo bakterisi (flavobacterium) ve pseudomonasın polisiklik aromatik hidrokarbonları ko-okside edildiği çalışma ile rodokus (rhodoccus) türlerinin, glikozun veya asetatın olduğu ortamlarda anilin, fenol ve onların monoklorürlü türevlerini ko-okside edebildiğini belirten çalışmalar da yapılmıştır.

Pseudomonas sp. B13 çoğalmayan kültürü klorobenzoatla aklime edildiği zaman, monoflorobenzoatı ko-okside ettiği Schreider (1980) tarafından vurgulanmıştır. Genel olarak oksidasyonlar için kullanılan kometabolizma kavramına, çoğu indirgeyici dönüşümler de girer. Kometabolizma, çoğalmaya katkıda bulunmayan ve bir çoğalmayı veya enerji teminini sağlayan substratla birlikte ortamın dönüşümüdür. Çoğu bir ve iki karbonlu halojenli bileşiklerin sülfat indirgeyici, methanogen, fakültatif anaeroblar, aseto bakteriler ve klostridya (clostridia) tarafından birlikte indirgendikleri belirtilmiştir.

Samuelov (1989), kemostat sistemde yapmış olduğu çalışmada, mecburi metanol kullanıcısı pseudomonas C¹² kültüründe, ilave edilen formik asit ve çok karbonlu ara metabolitlerin, metanolün zorunlu bulunduğu ortamda kometabolize olduklarını vurgulamıştır. Kemostat sistemdeki mikroorganizmaların çoğalması, enerji kaynakları ile metanolün tek ve sınırlı karbon kaynağı olduğu karışım üzerinde meydana geldiği zaman, hücre veriminin ve biyokütleyle metanol-karbon dönüşümünün optimal olduğu aynı araştırmacı tarafından öne sürülmüştür. Metanolün zorunlu tek enerji kaynağı olduğu ve ilave edilen karbon kaynaklarının bulunduğu karışımında ise çoğalmanın az verim gösterdiği belirtilmiştir (Samuelov, 1989).



Şekil 2.35 Glikoz ve formik asitin dönüşüm oranına etkisi

Metanolün zorunlu varlığında glikoz ve formik asitin dönüşüm katsayısına etkisi Şekil 2.35'de görülmektedir. Burada enerji kaynağı olarak kullanılan formik asit tamamen oksitlenerek, metanolün asimilasyonda daha fazla kullanımını ve dolayısı ile dönüşüm katsayısının artmasını sağlamıştır. Yüksek glikoz konsantrasyonlarında ise, hücreler formik asiti okside edemeyerek ortamdan atılmıştır.

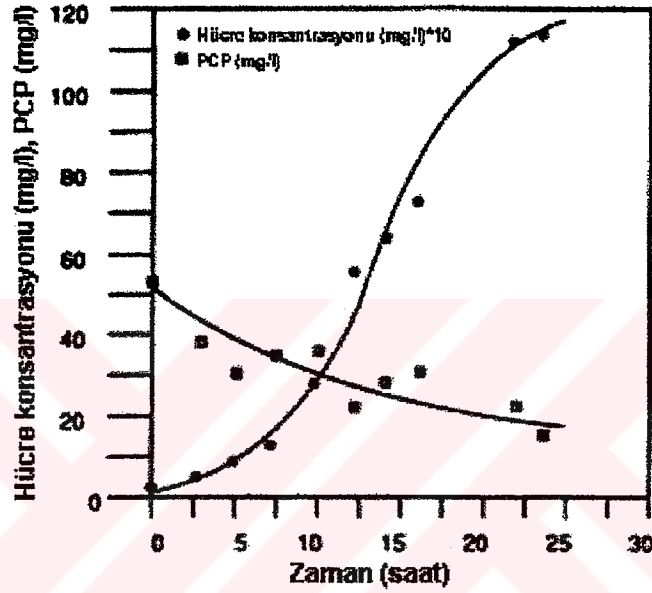
Samuelov, enerji fazlasının olduğu ve karbon bakımından sınırlı olan çoğalmada, metanolden biyokütleyle geçen karbon etkinliğinin ve verimin arttığını gözlemiş ve aynı

değerlerle metanol+format, metanol+glikoz ve metanol+format+glikoz karışımlarında da karşılaştığını vurgulamıştır. Fazla enerji ve karbon kaynağından dolayı asimilasyonun yapılamadığı ortamda çoğalmanın azot veya Fe^{+2} sınırlamasından ötürü etkin olmadığı belirtilmiştir.

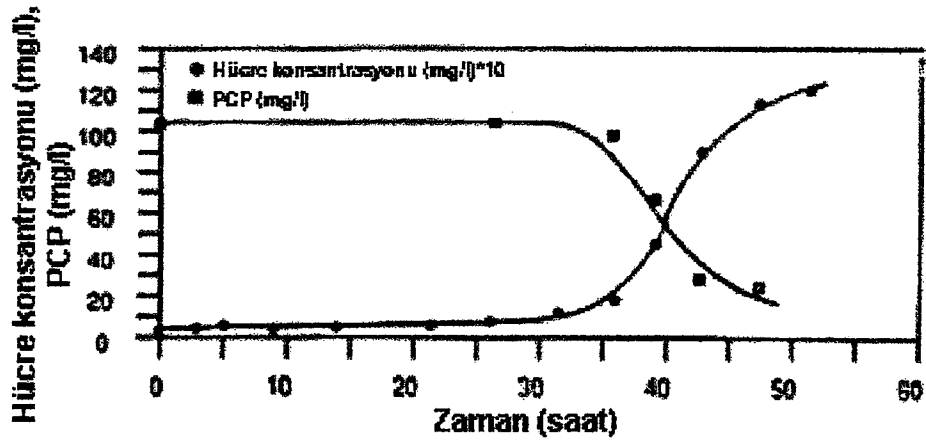
Asiflorfenin, 2-nitrobenzoatın olduğu ortamda, karışık kültür mikroorganizmaları tarafından kometabolik prosesler tarafından indirgenmesi çalışması Andreoni ve diğerleri (1994) tarafından yapılmıştır. Asiflorfenin (5-[2-kloro-4-(triflorometil)-fenoksi]-2-nitrobenzoik asit) 100 mg/l.'ye kadar olan konsantrasyonlarında, mikrobial kültür üzerinde, inhibisyon etkisine rastlanmamış ancak 100 mg/l.'nin üstündeki konsantrasyonlarında inhibisyon etkisi görülmüştür. Asiflorfenin ortama tek karbon kaynağı olarak ilavesinde mikrobial kültürde çoğalmaya rastlanmazken, ortama ilave edilen 2-nitrobenzoatın sodyum asetata göre daha büyük çoğalma gösterdiği gözlenmiştir. 2-nitrobenzoatın hem çoğalan hem de çoğalmayan hücreler tarafından tamamen okside olmasıyla, indirgeme mekanizması da asiflorfenin ayrışmasını içermektedir. Asiflorfenin karışık kültür mikroorganizmaları tarafından ayrışması % 30-40'dan fazla olmadığı gibi, ayrışma sırasında aminoasiflorfen adı verilen ürün oluşmakta ve ayrışmadan kalmaktadır.

Pentaklorofenolün pseudomonas cepacia saf kültüründe ve karışık kültürde dekstrozu ile birlikte kometabolizması Banerji ve Bajpai (1994) tarafından incelenmiştir. Saf kültür mikroorganizmalarıyla yapılan çalışmada dekstrozu konsantrasyonu 4 g/l.'de sabit tutulurken, pentaklorofenol konsantrasyonu 0-100 mg/l. arasında değiştirilmiştir. Dekstrozun birinci metabolit, pentaklorofenolün kometabolit durumunda olduğu bu deney şartları altında, 50 mg/l. konsantrasyonuna kadar pentaklorofenolün mikroorganizmalar tarafından ayrıştırılması, gecikme periyodu olmaksızın gerçekleştirilmiştir. 50-100 mg/l. konsantrasyonları arasındaki pentaklorofenolün ayrıştırılması, uzun bir gecikme periyodundan (30 saat) sonra görülmüştür. Çalışılan her iki durumda da çoğalma fazı sonunda 10-20 mg/l. konsantrasyonlarında, pentaklorofenolün sıvı faz içerisinde metabolize olmadan kaldığı gözlenmiştir (Banerji ve Bajpai, 1994). Benzer sonucu Radehaus ve Schmidt (1992) pentaklorofenolün mikroorganizmalar için tek karbon ve enerji kaynağı olması durumunu incelemişler ve

40 mg/l. konsantrasyonundaki pentaklorofenolün ayrıştırılmasında gecikmeye rastlanılmadığını ancak 150 mg/l.'de 48 saat gibi uzun bir gecikme periyodundan sonra ayrıştırılmanın başladığını gözlemlemişlerdir. Pentaklorofenolün tek karbon ve enerji kaynağı olması durumunda, pseudomonas c. tarafından kullanılmadığı ve pentaklorofenolün non-kompetitiv inhibitör olduğunu öne sürmüşlerdir. Her iki deney sonuçlarına ait şekiller aşağıda verilmiştir (Şekil 2.36; Şekil 2.37).



Şekil 2.36 50 mg/l. PNP varlığında P.c.'nin dekstroz üzerindeki etkisi



Şekil 2.37 100 mg/l. PNP varlığında P.c.'nin dekstroz üzerinde çoğalması

1000 mg/l. konsantrasyonunda dekstrozun karbon ve enerji kaynağı olarak ilave edildiği ortamda karışık kültür mikroorganizmalarına 60 mg/l. ve 100 mg/l.

konsantrasyonlarındaki pentaklorofenol aktime edilmiştir. İki aktime kültüre 45, 80 ve 120 mg/l. konsantrasyonlarında pentaklorofenol verilmiştir. İlave edilen pentaklorofenol konsantrasyonunun aktime edilen pentaklorofenol konsantrasyonundan düşük olması durumunda (60 mg/l. pentaklorofenol aklimasyonuna 45 mg/l. pentaklorofenol ilavesi) pentaklorofenol gideriminin hızlı olduğu, pentaklorofenol konsantrasyonunun aktime kültürden fazla olması durumunda ise giderim hızının yavaş olduğu gözlenmiştir.

120 mg/l. pentaklorofenol konsantrasyonunun 60 ve 100 mg/l. pentaklorofenole aktime kültüre verilmesi halinde inhibisyon gözlenmiştir. Aynı çalışmada karbon ve enerji kaynağı olan dekstroz, pentaklorofenölü ayrıştıran karışık kültüre alıştırıldığında, alışmanın yavaş meydana geldiği, dekstroz yerine pentaklorofenol karbon ve enerji kaynağı olarak verildiğinde ise dekstrozun 1000 mg/l.'den 0 mg/l.'ye kademeli indiği pentaklorofenölün sabit 100 mg/l. olması durumunda gözlenmiştir. 1000 mg/l. dekstroz ortamında 52 saatte % 40 pentaklorofenol ayrışması, dekstroz 24 saatte 500 mg/l.'ye indiğinde % 95'e ulaşmış, 500 mg/l. üstündeki dekstroz konsantrasyonunda pentaklorofenol gideriminin engellendiği vurgulanmıştır.

Dekstrozun birinci substrat, pentaklorofenölün ikinci substrat olarak kullanıldığı karışık kültürde, dekstrozun başlangıçtaki gideriminin hızlı olduğu, daha sonra pentaklorofenol ile birlikte daha yavaş giderildikleri gözlenmiştir. Dekstrozun pentaklorofenol ile birlikte belli bir zamanda aynı anda giderildiği görülse bile, bu giderme şekli daha çok diauxie (ikili) şeklinde meydana gelmektedir. Birinci substrat olan dekstrozun kullanıldıktan sonra pentaklorofenölün ayrışmasının meydana gelmesi, pentaklorofenölün kometabolize olmadığını ancak diauxic (ikili) fazda metabolize olduğunu düşündürebilir.

Sonuçta, pentaklorofenölün saf kültür ve alıştırılmış karışık kültürde kometabolize olarak ayrışma halleri karşılaştırıldığında, 50 mg/l. pentaklorofenol konsantrasyonunda her iki kültürde de benzer sonuçların ortaya çıktığı, 100 mg/l.'nin üzerindeki pentaklorofenol konsantrasyonunda ise, karbon ve enerji kaynağı olarak yavaş aktime olan (dekstroz) karışık kültürde giderim olurken, saf kültürde giderim olmamaktadır.

Chang ve diğerleri (1993) yeraltı suyunda bulunan benzen tolüen ve p-ksilenin aerobik pilot ölçekli akışkan yataklı reaktörde arıtılmasını iki pseudomonas türü olan B1 ve X1 zincirleri ile gerçekleştirmişlerdir. B1 zincirinin benzen ve tolüenin tek karbon ve enerji kaynakları olarak bulunduğu ortamda çoğalması ve p-ksilen tolüenin ortamında kometabolize edebildiği belirtilmiştir. X1 zinciri ise tolüen ve p-ksilenin bulunduğu ortamda çoğalmış, benzenin bulunduğu ortamda çoğalmanın gerçekleşmediği gözlenmiştir. Benzen, tolüen ve p-ksilen substrat çiftleri ile yapılan kesikli sistem deney sonuçlarında, kompetitiv inhibisyon ve kometabolik ayrışma örneklerine rastlanmıştır. Kompetitiv inhibisyon bir terim olarak Monod ifadesine ilave edilerek modellenmiştir. Çoğalmayan substratın (p-ksilen) B1 zinciri tarafından kometabolik dönüşümü, p-ksilenin çoğalma sırasında tolüenin (growth substrat) tüketimine dönüşümü ve biyokütle bozunma fazı sırasında biyokütle kaybı çifti olarak ele alınmıştır. Kometabolizm kültürü için eşleştirme, iki dönüşüm kapasitesi teriminin tanımıyla başarılmıştır. İlk terim, çoğalan substrat tüketiminin çoğalmayan substrat tüketimi ile ilişkisi, ikinci terim ise biyokütle tüketimi ile çoğalmayan substratın tüketimi ile ilgilidir.

Monod ifadesi, kesikli sistemdeki tek substratın ayrışması için kinetik parametrenin tahmin edilmesi ile kullanılmıştır.

$$-\frac{dM}{dt} = \frac{kS_L \cdot X \cdot V_L}{K_s + S_L} \quad (2.39)$$

$$M = S_L(V_L + H_C \cdot V_G) \quad (2.40)$$

$$-\frac{dM}{dt} = \frac{k \cdot M \cdot X \cdot V_L}{K_s \cdot (V_L + H_C \cdot V_G) + M} \quad (2.41)$$

H_C = Henry sabiti

V_G = gaz fazı hacmi

V_L = sıvı fazı hacmi

Kompetitiv inhibisyon denklemleri

Kompetitiv inhibisyonun 2.35 no.'lu denkleme göre modellenmesi Machado ve Grady (1989) tarafından yapılmıştır.

$$-\frac{dM_1}{dt} = \left(\frac{\mu_{m1}}{Y_1} \right) \cdot \frac{S_{L1} \cdot X \cdot V_L}{K_{s1} \cdot \left(1 + \frac{I_{L1}}{K_{I1}} \right) + S_{L1}} \quad (2.42)$$

$$-\frac{dM_2}{dt} = \left(\frac{\mu_{m2}}{Y_2} \right) \cdot \frac{S_{L2} \cdot X \cdot V_L}{K_{s2} \cdot \left(1 + \frac{I_{L2}}{K_{I2}} \right) + S_{L2}} \quad (2.43)$$

K_s , μ_m ve Y tek substrat için yapılan deneylerden elde edilmiş,
 K_I benzen kesikli deneylerden ölçülmüş,
 K_I tolüen en uygun ayrışma eğrisi kullanılarak tahmin edilmiştir.

Benzen ile tolüen arasında kompetitiv inhibisyon, denklem 2.37'de verilmiştir.

$$X = X_o + \frac{Y_{benzen} \cdot (M_{o benzen} - M_{benzen})}{V_L} + \frac{Y_{tolüen} (M_{o tolüen} - M_{tolüen})}{V_L} \quad (2.44)$$

Kometabolizma denklemleri

Denklem 2.45 ve 2.47, 2.40'ın modifiye edilmiş halinden çıkarılmıştır. (Criddle, 1992)

$$-\frac{dM_g}{dt} = k_g \left(\frac{S_g}{K_{sg} + S_g} \right) \cdot X \cdot V_L \quad (2.45)$$

$$-\frac{dM_c}{dt} = \left(T_c^g \left(\frac{-dM_g}{X \cdot V_L \cdot dt} \right) + k_c \right) \cdot \left(\frac{S_c}{K_{sc} + S_c} \right) \cdot X \cdot V_L \quad (2.46)$$

$$\frac{dX}{dt} = Y_m \cdot \left(\frac{-dM_s}{V_L \cdot dt} \right) - b - \frac{1}{T_c^b} \cdot \frac{-dM_c}{V_L \cdot dt} \quad (2.47)$$

Denklemlerde

T_c^s non-lineer eğrisinden çıkartılmıştır,

T_c^b bozunma periyodunda, çoğalmayan substratın kaybı ve biyokütlenin bozunmasının izlenmesi ile elde edilmiştir.

Chang ve diğerleri (1993) tarafından yapılan çalışmaya ait tek substrat deneylerinde, kinetik parametre sonuçları ve 3 farklı kullanıma ait çoklu substratın ayrışması ile ilgili sonuçlar Tablo 2.2 ve Tablo 2.3'de verilmiştir.

Tablo 2.2 Basit Bileşiklerin B1 ve X1 Zincirlerindeki Kinetik Parametreleri

Zincir	Substratlar	μ_m (1/gün)	Y (mg/mg)	K_s (mg/l.)
B1	Benzen (3)	8.05±3.10	1.04±0.09	3.17±0.82
	Tolüen (3)	13.03±1.83	1.22±0.1	1.96±0.91
	Ksilen	-	-	-
X1	Benzen	-	-	-
	Tolüen (6)	10.84±2.77	0.99±0.25	1.88±1.26
	Ksilen (3)	12.85±1.73	0.25±0.03	4.55±0.37

() deney sayısı

Tablo 2.3 Her Bir Zincir İçin Her Bir Substrat Konsantrasyonunun Ayrışma Örnekleri

Zincir	Substrat kombinasyonu		
	B/T	T/X	B/X
B1	T tarafından B'nin kompetitiv inhibisyonu	X'in kometabolik ayrışması	X'in kometabolik ayrışması
X1	T etkilenmedi B ayrışmadı	X'in T tarafından kompetitiv inhibisyonu	X etkilenmedi B ayrışmadı

Tablo 2.4 Kometabolizma Modelleri

Model	Substrat giderim hızının diferansiyel denklemleri	Entegrasyon hali	Ref.
1a	$-\frac{dS_c}{dt} = \frac{k_c S_c X}{K_{sc} + S_c} \text{ ve } \frac{dX}{dt} = -bX$	$K_{sc} \ln\left(\frac{S_c}{S_{co}}\right) + S_c - S_{co} = \frac{-k_c X_o}{b} (1 - e^{-bt})$	Galli ve McCarty (1989b) Schmidt vd. (1985)
1b	$-\frac{dS_c}{dt} = \frac{k_c S_c X_o}{K_{sc} + S_c} e^{-bt}$ $-\frac{dS_c}{dt} = k_c^1 S_c X \text{ ve } \frac{dX}{dt} = -bX$	$S_c = S_{co} e^{\left(\frac{k_c^1 X_o}{b} (e^{-bt} - 1)\right)}$	Criddle vd. (1990) Schmidt vd. (1985)
$S_c \ll K_{sc}$	$-\frac{dS_c}{dt} = k_c^1 S_c X_o e^{-bt}$		
1c	$-\frac{dS_c}{dt} = k_c X \text{ ve } \frac{dX}{dt} = -bX$	(Model 3) $T_c^b = \frac{k_c}{b}$	Criddle (1993)
$S_c \gg K_{sc}$	$-\frac{dS_c}{dt} = k_c X_o e^{-bt}$		
2a	$-\frac{dS_c}{dt} = \frac{k_c S_c X}{K_{sc} + S_c} \text{ ve } \frac{dS_c}{dX} = T_c^b$ $-\frac{dS_c}{dt} = \frac{k_c S_c \left(X_o - \frac{1}{T_c^b} (S_{co} - S_c)\right)}{K_{sc} + S_c}$	$t = \frac{1}{k_c} \left(\left(\frac{K_{sc}}{S_{co} / T_c^b - X_o} \right) \ln \left\{ \frac{S_c X_o}{F S_{co}} \right\} + T_c^b \ln \left\{ \frac{X_o}{F} \right\} \right)$ $F = X_o - \frac{1}{T_c^b} (S_{co} - S_c)$	Alvarez ve McCarty (1991)
2b	$-\frac{dS_c}{dt} = \frac{K_c^1 S_c X}{K_{sc} + S_c} \text{ ve } \frac{dS_c}{dX} = T_c^b$	$S_c = S_{co} \frac{F^1 e^{-k_c^1 T_c^1 t}}{X_o - \frac{S_{co}}{T_c^b} e^{-k_c^1 T_c^1 t}}; F^1 = X_o - \frac{S_{co}}{T_c^b}$	Criddle (1993)
$S_c \ll K_{sc}$	$-\frac{dS_c}{dt} = k_c^1 S_c \left(X_o - \frac{1}{T_c^b} (S_{co} - S_c) \right)$		
2c	$-\frac{dS_c}{dt} = k_c X \text{ ve } \frac{dS_c}{dX} = T_c^b$	(Model 3) $b = \frac{k_c}{T_c^b}$	Criddle (1993)
$S_c \gg K_{sc}$	$-\frac{dS_c}{dt} = k_c \left(X_o - \frac{1}{T_c^b} (S_{co} - S_c) \right)$		
3	$\frac{dX}{dt} = -bX \text{ ve } \frac{dS_c}{dX} = T_c^b$ $-\frac{dS_c}{dt} = b T_c^b X_o e^{-bt}$	$S_c = S_{co} - T_c^b X_o (1 - e^{-bt})$	Saez ve Rittmann (1991)

Michaelis-Menten veya Monod tipi ifadeler, ortamdaki çoğalmayan hücreler (resting cell) tarafından kometabolik dönüşümler için uygulanmaktadır. Bu modeller, ürün

toksitesitesi gibi diğer faktörler nedeni ile gelişen veya çoğalmayı sağlayan substratın olmadığı ortamdaki dönüşüm aktivitesi kaybını dikkate almaz. Bu tekniklerle hesaplanan parametrelerin hatalı sonuçlar vermesi nedeniyle de farklı modellere gereksinim duyulmaktadır. Bunlarda, otooksidasyonun yol açtığı (içsel solunum, protoliz, NADH gibi kofaktörlerin harcanması, ürün zehirliliği, suisid inaktivasyonu gibi) biyokütle azalması veya enzim aktivitesinde düşüş olaylarının da hesaba katılması mümkündür. Geçen yıllarda bu konu ile ilgili geliştirilmiş olan modeller Tablo 2.4'de verilmiştir (Criddle, 1993).

Tablo 2.4'deki modellerden 3'ü aşağıdaki 3 denklemden 2'sinin birleştirilmesi ile elde edilebilir.

**Çoğalmayı sağlayan substrat ve enerji
substratının olmadığı ortamda kometabolizma**

$$q_c = \frac{k_c \cdot S_c}{K_{sc} + S_c} \quad (2.48)$$

$$\mu = \frac{dX}{X \cdot dt} = -b \quad (2.49)$$

$$\frac{dM_c}{dM_b} = T_c^b \quad (2.50)$$

denklemleri, biyokütle dönüşüm kapasitesini vermektedir.

q_c = çoğalmayan substratın spesifik kullanım hızı [$M_c \cdot M_b^{-1} \cdot T^{-1}$]

k_c = çoğalan substratın olmadığı yerde, çoğalmayan substratın maksimum spesifik kullanım hızı [$M_c \cdot M_b^{-1} \cdot T^{-1}$]

K_{sc} = çoğalmayan substratın yarı doygunluk katsayısı [$M_c \cdot L^{-3}$]

S_c = çoğalmayan substrat konsantrasyonu

b = 1. derece içsel bozunum sabiti [T^{-1}]

M_c = çoğalmayan substratın kütlesi

M_b = bakteri kütlesi

T_c^b = gözlenen biyokütle dönüşüm kapasitesi [$M_c M_b^{-1}$]

Model 1, denklem 2.41 ve 2.42;

Model 2, denklem 2.41 ve 2.43;

Model 3, denklem 2.42 ve 2.43'ün birleştirilmesi ile elde edilmiştir.

Model 1 ve 3'de transformasyon aktivitesi kometabolizasyonu yapan kütlenin bozunması ile zamanla azalmaktadır. Bu modellerde transformasyon aktivitesinin azalması, sadece zamanın bir fonksiyonudur. Buna karşılık Model 2'de dönüşüm aktivitesinin azalması, dönüşen çoğalma sağlamayan substrat miktarı ile doğru orantılıdır.

Biyokütle dönüşüm kapasitesinin 2. ve 3. modellerde sabit olduğu kabul edilirken, 1. modelde sabit olmadığı ve çoğalma sağlamayan substratın konsantrasyonuna bağlı olduğu Denklem 2.44'de verilmiştir.

$$\frac{dM_c}{dM_b} = \left(\frac{k_c}{b} \right) \cdot \frac{S_c}{K_{sc} + S_c} \quad (2.51)$$

Çoğalmayan substrat konsantrasyonu S_c , K_{sc} 'ye yaklaştığı zaman, biyokütle dönüşüm kapasitesi maksimum değerin yarısına eşittir. Düşük substrat konsantrasyonunda $S_c \ll K_{sc}$ biyokütle dönüşüm kapasitesi, substrat konsantrasyonu ile lineer olarak artmaktadır (Model 1a). Yüksek substrat konsantrasyonunda $S_c \gg K_{sc}$ biyokütle dönüşüm kapasitesi sabit olup

$$\frac{dM_c}{dM_b} = \frac{k_c}{b} \text{ 'dir.} \quad (2.52)$$

Model 1 ve 3 arasındaki ilişki, μ 'nün değeri araştırılarak belirlenebilir. Çoğalma sağlayan substratın bulunmaması halinde, $\mu = -b$ 'yi vermesine karşın, Model 2 için aşağıda verilen denklem geçerlidir.

$$\mu = \frac{dX/dt}{X} = \left(\frac{-k_c}{T_b^c} \right) \cdot \frac{S_c}{K_{sc} + S_c} = \frac{-q_c}{T_b^c} \quad (2.53)$$

Criddle (1993) denkleminin, çoğalma sağlamayan substratın konsantrasyonunun artması ile gelişen hücre kaybı hızının artışının belirlenebilmesi açısından önemli olduğunu vurgulamıştır.

Çoğalmayı ve enerjiyi sağlayan substratların bulunduğu ortamda kometabolizma

Gelişmeyi sağlayan ve sağlamayan substratlar arasında kompetitiv inhibisyon olmadığı zaman, gelişmeyi sağlayan substratın giderim hızı 2.47 denklemi ile ifade edilmiştir.

$$q_g = k_g \left(\frac{S_g}{K_{sg} + S_g} \right) \quad (2.54)$$

Enerji substratının tüketimi ile ilgili ifade, 2.48 denklemi ile verilmiştir.

$$q_e = k_e \left(\frac{S_e}{K_{se} + S_e} \right) \quad (2.55)$$

Çoğalmayan substratın tüketimi, çoğalan substratın tüketiminin ortadan kalkması ile bağlantılı tanımlanmıştır:

$$q_c = (T_c^g \cdot q_g + k_c) \left(\frac{S_c}{K_{sc} + S_c} \right) \quad (2.56)$$

Enerji substratının tüketimi, çoğalmayan substratın dönüşümü ile bağlantılı olup, 2.50 denklemi ile verilmiştir.

$$q_c = (T_c^e \cdot q_e + k_c) \left(\frac{S_c}{K_{sc} + S_c} \right) \quad (2.57)$$

Entegre model

Çoğalmayı sağlayan substratın ihtiyacı, çoğalan hücreler çoğalma ve hücre faaliyetlerinin sürdürülmesi olmak üzere ikiye ayrılır (Denklem 2.51).

$$q_g = (q_g)_{\text{çoğalma}} + m_s \quad (2.58)$$

Bu terime kometabolizma için bir terim ilave edilebilir ve 2.52 denklemi elde edilir.

$$q_g = (q_g)_{\text{çoğalma}} + m_s + (m_s)_{co} \quad (2.59)$$

Bu denkleme göre kometabolizma hücre faaliyetini devam ettirebilmek için gerekli çoğalma kapasitesi ihtiyacını artırır. Bu durumda kometabolizma için harcamayı aşağıdaki denklemle ifade etmek doğru olur:

$$(m_s)_{\infty} = q_c \cdot \frac{1}{Y_m \cdot T_c^{b*}} \quad (2.60)$$

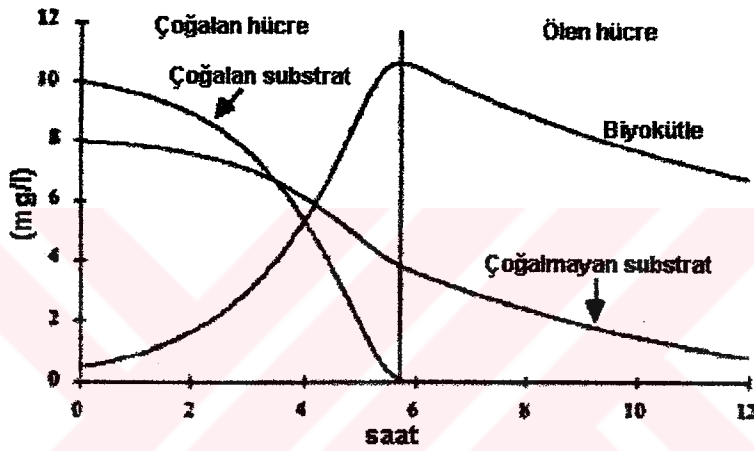
T_c^{b*} = içsel bozunmanın olmadığı ortamda, gerçek biyokütle dönüşüm kapasitesi $[M_c \cdot M_b^{-1}]$

2.53 denkleminin her iki tarafı Y_m ile çarpılırsa ve denklemi $(m_s)_{\infty}$ yerine konulursa; $b = m_s \cdot Y_m$ olduğuna göre,

$$\mu = Y_m \cdot q_g - b \frac{q_c}{T_c^{b*}} \text{ dir.} \quad (2.61)$$

2.47, 2.49 ve 2.54 denklemleri, çoğalma ve bozunma periyotları sırasında çoğalan ve çoğalmayan substratların spesifik kullanım hızları ve spesifik çoğalma hızlarının tam bir matematiksel tanımını sağlamaktadır. Bu denklemler yeni bir kometabolizma modeli oluşturmaktadır (Model 4).

Yeni modele ait 3 denklem, Runge-kutta nümerik entegrasyonunu kullanarak aynı anda çözünebilmektedir. Şekil 2.38'de çoğalmayan substratların kullanım hızının, çoğalan substratın kullanıldığı ortamda arttırıldığını göstermektedir.



Şekil 2.38 Çoğalmayan substrat konsantrasyonunun biyokütle dönüşüm kapasitesi ve spesifik çoğalma hızına etkisi

Çoğalan substratın olmadığı ortamda Model 4, 2.55 denklemindeki halini almaktadır (Criddle, 1993).

$$q_c = k_c \left(\frac{S_c}{K_{sc} + S_c} \right) \quad (2.62)$$

$$\mu = -b - \frac{q_c}{T_c^{b*}} \quad (2.63)$$

Criddle (1993) tarafından geliştirilen 4. modelde gerçek biyokütle dönüşüm kapasitesi T_c^{b*} 'nin, gözlenen biyokütle dönüşüm kapasitesi ve substrat konsantrasyonundan

bağımsız olduğu ve T_c^b 'nin de çoğalmayan substrat konsantrasyonunun sıfıra yaklaştığı anda sıfıra düştüğü kabul edilmiştir.

2.4. ÇOKLU SUBSTRAT GİDERİMİ İLE İLGİLİ MODELLER

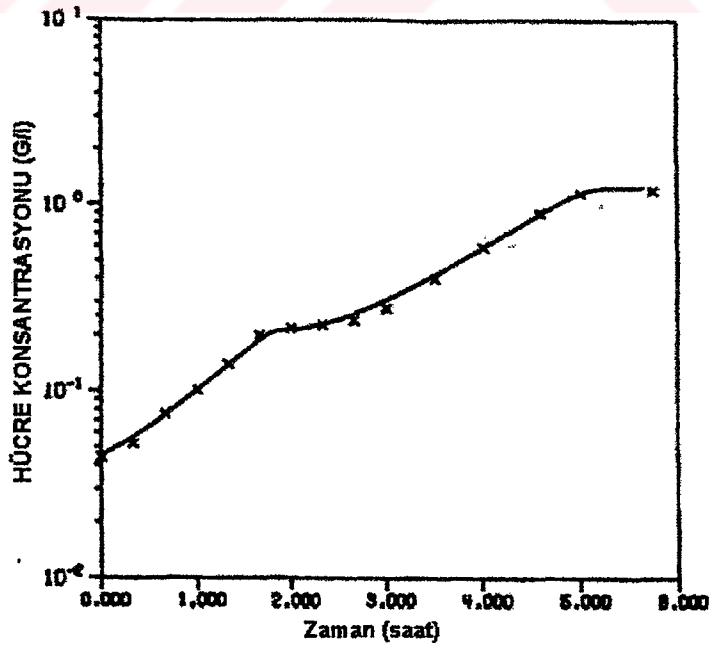
Mikrobiai çoğalmanın çoklu substrat üzerindeki davranışı, dikkatle üzerinde durulması gereken bir olaydır. Böyle kompleks ilişkileri araştırmacılar, modeller yardımı ile temsil edip çözmeye çalışmışlardır. Bu modellerden biri Kompala ve diğerleri (1984) tarafından geliştirilen Sibernetik (Cybernetic) modeldir. Substrat üzerinde çoğalma gösteren bu model, mikrobial çoğalmanın çoklu substratlar halinde substrat olarak kullanılan bütün şekerlerin aynı anda giderildiği halden her birinin aralarında ikili (diauxie) gecikme fazları bulunan ardışık giderimine kadar olan bütün durumları belirleyebilmektedir. Kompala ve diğerleri (1984) Sibernetik modelin çerçevesinin kesikli ve sürekli sistemlerdeki çoğu bakterilerin farklı kombinasyonlardaki substratlar üzerine uygulanabildiğini öne sürmüşlerdir. Sibernetik modelde mikrobial biyokütlenin çoklu substrat üzerinde çoğalmasını görmek için temel karakteristikleri göz önünde tutmak gerektiğini aşağıdaki noktaları vererek açıklamışlardır:

- substrat karışımının çoğalma hızı asla tek substratların maksimum çoğalma hızından fazla olamaz;
- çoğalma yavaş giderilen substrat üzerinde gerçekleşirken, ortama daha hızlı giderilen substratın ilavesi halinde, mikroorganizma daha yavaş giderilen substratın kullanılabilir enzimlerini durdurmaktadır;
- çoklu substrat ortamında mikroorganizma hızlı giderilen substratın üzerinde çoğalmayı tercih eder;
- çoklu substratın aynı anda gideriminden ara gecikme periyodu ile ardışık gidermeye kadar olan çoğalma davranışları daha çok karşılaşılan durumdur.

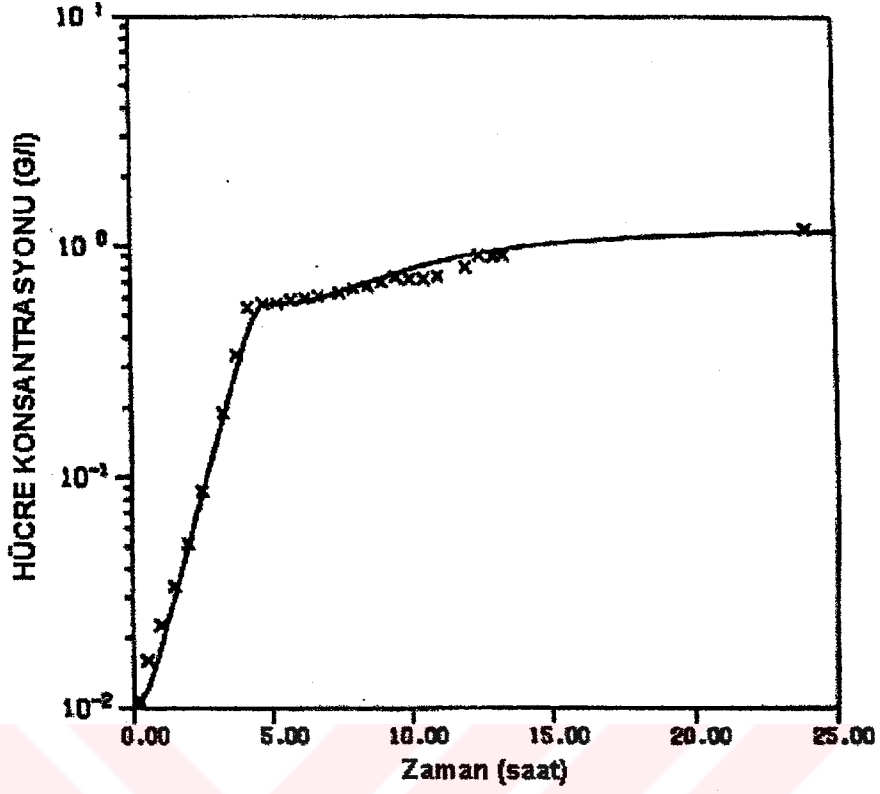
Kompala ve diğerleri (1986) yapmış oldukları deneysel çalışmalarda kesikli sistemde saf kültüre (*klebsiella oxytoca*) glikoz, ksiloz (xylose), arabinoz (arabinose), laktoz ve früktoz substratlarını önce tek tek, sonra birbirleriyle değişik kombinasyonlarda karıştırarak çoğalmayı gözlemişlerdir. Model için gerekli parametreleri tek

substratlara ait deneylerden elde ettikleri verileri kullanarak oluşturmuşlardır. Tek substratlara ait giderim kinetikleri Monod denkleminin kullanılması ile elde edilmiş ve daha sonra her bir substrata ait tüm parametre değerleri tekli substrat üzerindeki çoğalmadan yola çıkılarak mikroorganizmaların çoklu substrat üzerindeki davranışını tahmin etmek amacıyla kullanılmıştır. Çoklu substratlarla ilgili yapılan deneylerde aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

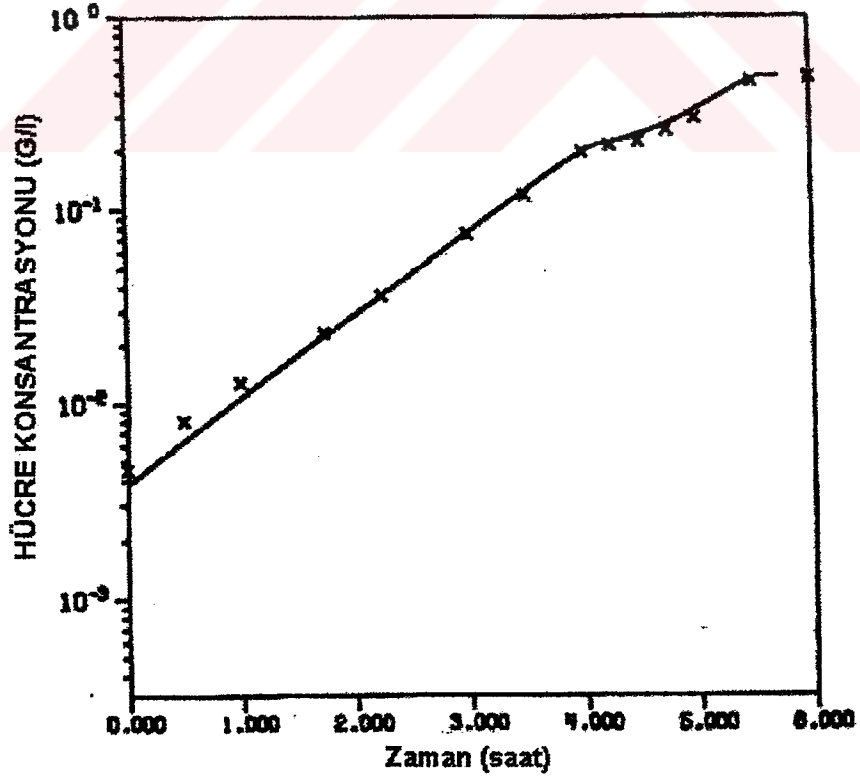
- Önceden glikoza alıştırılmış klebsiella oxytoca kültürüne glikoz+ksiloz substrat karışımı beslenmiş, birinci fazda glikozun, ikinci fazda ise ksilozun kullanıldığı gözlenmiştir (Şekil 2.39).
- Glikoz+laktoz karışımında da glikozun önce tükendiği, sonra laktozun kullanıldığı görülmüştür (Şekil 2.40).
- Glikoz+arabinoz karışımında, arabinozun düşük konsantrasyonlarında ikili gecikme fazı belirgin görünürken, yüksek konsantrasyonlarda gecikme fazı kısalmıştır (Şekil 2.41; Şekil 2.42).
- Glikoz+ksiloz+laktoz karışımında da 3 fazlı çoğalma gözlenmiştir (Şekil 2.43).
- Az rastlanan 2 fazlı (biphasic) çoğalma, aralarında gecikme fazı olmayan izomerleri birbirine yakın substratlarda görülmüştür. Örneğin klebsiella oxytoca'nın glikoz+früktöz üzerinde çoğalması gibi.



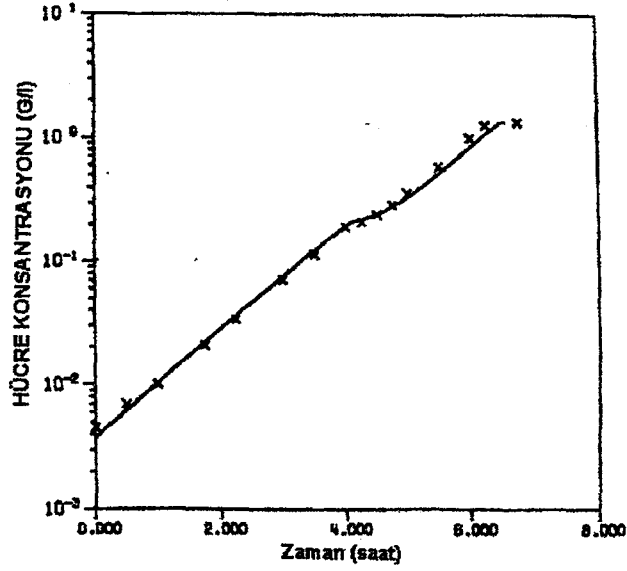
Şekil 2.39 Glikoz ve ksilozun çoğalma için kullanımı



Şekil 2.40 Glikoz ve laktozun çoğalma için kullanımı

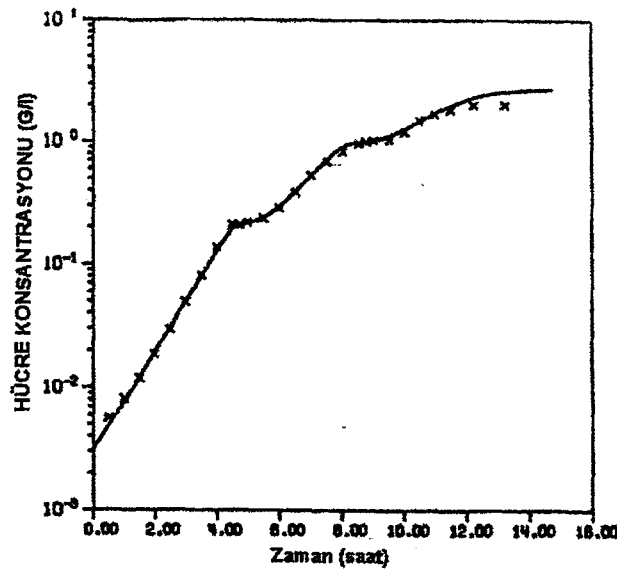


Şekil 2.41 Glikoz ve arabinozun çoğalma için kullanımı



Şekil 2.42 Glikoz ve arabinozun çoğalma için kullanımı

Baloo ve Ramkrisha (1991) sürekli sistemde *klebsiella pneumoniae* kültürüne değişik seyrelme hızlarında glikoz ve ksiloz karışımını vererek transient haldeki davranışlarını incelemişlerdir. Mikroorganizma kültürünün düşük çoğalma hızlarında substratları aynı anda kullandığı gözlenirken, yüksek seyrelme hızlarında ise hızlı giderilen substratın tercih edildiği belirtilmiştir. Seyrelme hızının artması ile meydana gelen metabolik gecikme fazı ve yavaş giderilen substratın transient hal sırasında önemli miktarda birikiminin metabolik düzenlemelerin etkisinden kaynaklandığı öne sürülmüştür.



Şekil 2.43 Glikoz, laktoz ve ksilozun çoğalma için kullanımı

Yoon ve diğerleri (1977) tarafından geliştirilen model, çoklu substrat ortamında bulunan substratlar arasında bir substratın diğerinin üzerinde kompetitiv inhibisyon etkisi durumu için geliştirilmiştir.

$$X_T = X + X' + X'' \quad (2.64)$$

$$\mu = \frac{\mu_{m1} \cdot S_1}{K_1 + S_1 + a_2 \cdot S_2} + \frac{\mu_{m2} \cdot S_2}{K_2 + S_2 + a_1 \cdot S_1} \quad (2.65)$$

$$a_2 = \frac{k_2 \cdot k_{-1} + k_3}{k_1 \cdot k_{-1} + k_4} \quad (2.66)$$

$$a_1 = \frac{1}{a_2} \quad (2.67)$$

$$K_1 = \frac{k_{-1} + k_4}{k_1} \quad (2.68)$$

$$K_2 = \frac{k_{-2} + k_4}{k_2} \quad (2.69)$$

$$\mu_{m1} = k_3, \mu_{m2} = k_4$$

2.58 denklemi, her substratın diğerinin üzerinde kompetitiv inhibisyon yapması durumunda tanımlanmıştır.

Machado ve Grady (1989) sürekli sistemde lizin veya 2-klorofenolü tek karbon kaynağı olarak bakteriyel kültürden yararlanarak ikili substrat giderimi ile ilgili çalışma yapmışlardır. Substrat gideriminin mevcut modellerle açıklanamayan, karmaşık bir etkileşim içerisinde bulunduğu belirlenmiştir. İki substratın her biri çoğalma sağladığında, diğer bir deyimle karbon ve enerji kaynağı olarak tek bir substrat olarak

kullanıldığında, bunların yerine geçebilir (substitutable). Sambanis ve arkadaşları (1986) yerine geçebilir iki substrat için matematik modeli aşağıdaki gibi vermişlerdir.

Bu modele göre μ_1 ve μ_2 bakterilerinin spesifik çoğalma hızı ise genel spesifik çoğalma hızı, ikisinin toplamına eşit olması gerektiğini açıklık getirmişlerdir. Buna göre D seyrelme hızında işletilen kararlı haldeki kemostat reaktörlerde bozulma ihmal edildiğinde seyrelme hızı aşağıdaki denklemlerle verilmektedir.

$$D = \mu_T = \mu_1 + \mu_2 \quad (2.70)$$

$$\mu_1 = \frac{\mu_{m1} \cdot S_1}{K_{s1} + S_1 + \Lambda_2 \cdot S_2} \quad (2.71)$$

$$\mu_2 = \frac{\mu_{m2} \cdot S_2}{K_{s2} + S_2 + \Lambda_2 \cdot S_1} \quad (2.72)$$

$$\Lambda_1 = K_{s1}/K_{s2}; \Lambda_2 = K_{s2}/K_{s1}$$

Reaktör içindeki biyokütle konsantrasyonu

$$X = Y_1 (S_{10} - S_1) + Y_2 (S_{20} - S_2) \quad (2.73)$$

$$\frac{Y_1 (S_{10} - S_1)}{\mu_{m1} \left(\frac{S_1}{K_{s1}} \right)} = \frac{Y_2 (S_{20} - S_2)}{\mu_{m2} \left(\frac{S_2}{K_{s2}} \right)} \quad (2.74)$$

Modele göre birbirini tamamlayan substratlarla birbirinin etkisini arttıran substratların karıştırıldıkları zamanki spesifik çoğalma hızı lineer olarak ağırlıklarının toplamı ile tahmin edilen çoğalma hızından daha yüksek olduğu vurgulanmıştır. Bu substratlar birbirlerini eş etki ile etkilediklerinden girişim katsayıları $\wedge$ birbirlerine eşittir.

$$\Lambda_1 = \Lambda_2 = 0$$

Birbirine zıt etkiye bulunan substratlar kemostat bir sistemde karıştırıldıkları zaman yerine geçebilir substratlara nazaran daha yüksek konsantrasyonlara sahip oldukları için bu durumda da girişim katsayıları birbirinden farklıdır.

$$\Lambda_1 \neq \Lambda_2$$

Düşük seyrelme hızına sahip aktif çamur sistemlerindeki yerine geçebilir substratların aynı anda kullanıldığı belirtilmektedir (Machado ve Grady, 1989).

Ramkrishna ve diğerleri (1987), aktif çamurda çoklu substrat gideriminde çoğalma ile ilgili özellikleri, literatür dayanaklı değerlendirmelerinde aşağıdaki gibi açıklamışlardır:

- Birden fazla substratın bulunduğu ortamda mikroorganizmalar en hızlı çoğalmayı sağlayacak substratı önce tercih edeceklerinden, kesikli reaktörlerde substratın ardışık giderimi söz konusu olmaktadır.
- Kesikli reaktörlerde karbon ve enerji kaynaklarının yeterince yüksek konsantrasyonda, nütriyentlerin ise hız kısıtlayıcı olması halinde ardışık substrat gideriminden aynı anda giderime dönülmektedir.
- Çoklu substratın bulunduğu ortamda aynı anda giderim olması sırasında bile toplam mikroorganizma çoğalması, her bir substrat üzerindeki çoğalma hızlarının en yüksek olanından asla daha büyük olmayacaktır.
- Yavaş çoğalan mikroorganizma topluluğuna hızlı çoğalmayı sağlayacak substrat ilave edildiğinde, yavaş ayrışan substrata bağlı mikroorganizmal çoğalma ve substratın giderimi hızlı ayrışan substratın katabolit ürünleri tarafından katabolit inhibisyon ve represyon mekanizmaları ile düzenlenecektir.
- Sürekli reaktörlerde, düşük seyrelme oranlarında substratlar aynı anda giderilirken, yüksek seyrelme oranlarında ise hızlı çoğalmayı sağlayan substrat tercih edilecektir.

Çoklu substrat giderimi ile ilgili öne sürülen modellerden iki tanesini de Bae ve Rittmann 1996 yılında yapmış oldukları çalışma ile ortaya koymuşlardır. Bae ve Rittmann ortamda bulunan iki substrattan birinin elektron alıcısı diğerinin ise elektron vericisi olarak görev yapmaları halinde ve bu substratların her ikisinin de çoğalma hızı

için kısıtlayıcı olmaları durumunda dual limitasyon (ikili kısıtlama) terimini kullanmışlardır. Bu terimlerden yola çıkarak Çift Monod (double Monod) ve noninteracting (birbirini etkilemeyen) modellerini açıklamışlardır.

Double Monod (Çift Monod) modelinde, ortamda iki temel substrat bulunmaktadır. Bu substratların her ikisinin de konsantrasyonları doygunluk altında ve çoğalma hızı için kısıtlayıcı durumundadır. Model 2.75 denklemi ile açıklanmaktadır.

$$\mu = \mu_m \left(\frac{S_1}{K_1 + S_1} \right) \left(\frac{S_2}{K_2 + S_2} \right) \quad (2.75)$$

Bu modelin temelinde S_1 ve S_2 substratları bir enzimin aktif kenarına yerleşerek tek ürünü oluşturmaktadırlar. İki substrat S_1 -E- S_2 ara ürünü oluşturup, ürün hızı her iki substrattan etkilenmektedir.

Aynı araştırmacılar tarafından öne sürülen noninteracting (birbirleri ile etkileşimi olmayan) modelde çoğalma, sadece daha kısıtlayıcı olan substrat tarafından kısıtlanır. Bu durumda diğer substratın kinetik üzerinde hiç etkisinin olmadığı kabulü vardır. Bu model 2.76 ve 2.77 denklemleri ile açıklanmıştır.

$$\frac{S_1}{K_1} \leq \frac{S_2}{K_2} \Rightarrow \mu = \frac{\mu_m S_1}{K_1 + S_1} \quad (2.76)$$

$$\frac{S_2}{K_2} \leq \frac{S_1}{K_1} \Rightarrow \mu = \frac{\mu_m S_2}{K_2 + S_2} \quad (2.77)$$

Bae ve Rittmann tarafından açıklanan noninteracting modelinin sistemini birbirinden bağımsız iki metabolik alt sistem oluşturmaktadır. Her bir alt sistem farklı substratları kullanarak farklı ara ürünleri oluştururlar. Çoğalma için her iki alt sistem gerekli olmakla birlikte tamamen birbirlerinden bağımsızdırlar. Sistemin hızı sadece daha yavaş olan alt sistem tarafından kontrol edilir.

Her bir substrat konsantrasyonunun çoğalma hızının %10'unu sağladığı ortamda

$$\frac{S_1}{K_1 + S_1} = \frac{S_2}{K_2 + S_2} = 0.1 \quad \text{iken}$$

noninteracting modelde $\mu = 0.1\mu_m$

Çift Monod modelde $\mu = 0.01 \mu_m$ olmaktadır.

Bu durumda, farklı çoğalma hızlarını meydana getirdiğinden iki modelin aynı kabul edilemeyeceğini göstermektedir (Bae ve Rittmann, 1996).

2.5 KİNETİK SABİTLER

2.5.1 Çoğalma sabitlerinin bulunması

Aktif çamurda çoğalmayı sağlayan Monod sabitleri ile spesifik çoğalma hızı μ ve bu hızı belirleyen substrat konsantrasyonunun ölçülmesi ile elde edilen değerlerden non lineer parametre bulma teknikleri ile veya Monod denkleminin aşağıda verilen çeşitli şekillerde lineerleştirilmesi ile bulunur.

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_m} + \frac{K_s}{\mu_m} \cdot \frac{1}{S} \quad (2.78)$$

$$\frac{S}{\mu} = \frac{K_s}{\mu_m} + \frac{1}{\mu_m} \cdot S \quad (2.79)$$

$$\mu = \mu_m - K_s \frac{\mu}{S} \quad (2.80)$$

Lineweaver - Burk denklemi olarak bilinen 2.78 denklemi bunlar arasında en çok kullanılmakla birlikte en iyi sonucu veren denklem olmadığı belirtilmiştir (Cech ve diğerleri, 1985).

Levespiel (1980), kesikli reaktörler kullanılarak μ_m ve K_s değerlerinin saptanması için bir metod önermiştir. Bu yöntemle göre kesikli reaktörlerde mikroorganizma konsantrasyonunun zamanla değişimi 2.81 denkleminde gösterildiği gibi doğrudan çoğalma reaksiyonuna bağlıdır.

$$\frac{dX}{dt} = \mu_m \frac{SX}{K_s + S} \quad (2.81)$$

Küçük bir zaman aralığı, Δt için substrat konsantrasyonu yerine ortalama substrat konsantrasyonu ve mikroorganizma konsantrasyonu yerine de ortalama mikroorganizma konsantrasyonu kullanılacak olursa, denklem 2.81 aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$\frac{\Delta X}{\Delta t} = \mu_m \frac{S_{ort} \cdot X_{ort}}{K_s + S_{ort}} \quad (2.82)$$

S_{ort} = Δt süresi içindeki ortalama substrat konsantrasyonu

X_{ort} = Δt süresi içindeki ortalama mikroorganizma konsantrasyonu

Denklem 2.82'de verilen ifadenin her iki tarafının bir bölüsü alınıp her iki tarafı da X_{ort} ile çarpılıp elde edilen sonuç düzenlenecek olursa

$$\frac{X_{ort}}{\frac{\Delta X}{\Delta t}} = \frac{1}{\mu_m} + \frac{K_s}{\mu_m} \cdot \frac{1}{S_{ort}} \quad (2.83)$$

denklemini ortaya çıkmaktadır. 2.83 denklemini uyarınca $1/S_{ort}$ 'ya karşı $\frac{X_{ort} \cdot \Delta t}{\Delta X}$ çizilecek olur ise μ_m ve K_s değerleri, elde edilecek doğrunun eğimi ve kesim noktası yardımı ile saptanabilir.

Sürekli sistemlerde kinetik sabitlerin bulunmasında tam karışımli geri devirsiz (kemostat) reaktörler kullanılır. Değişik bekletme sürelerinde kararlı hale getirilen kemostat reaktörlerin her birinde ölçülen substrat konsantrasyonu ile substrat giderim hızı arasındaki bağıntıdan kinetik sabitler bulunur.

Respirometrik ölçümler ile kinetik sabitlerin belirlenmesinde Kappeler ve Gujer (1992) tarafından bir yöntem geliştirilmiştir. Söz konusu yöntemde, santrifüj edilmiş atıksu aerobik kesikli reaktörlerde düşük konsantrasyonda biyokütle ile aşılarmakta (atıksu/biyokütle hacim oranı 10/1) ve reaktörde zamana karşı OTH ölçülmektedir. Deney başlangıcında çoğalma kolay ayrışan substrat üzerinde olduğundan çok hızlı gerçekleşmektedir. Başlangıç anında ölçülen oksijen tüketim hızı (OTH_o) atıksuda bulunan kolay ayrışan substratın, maksimum çoğalma hızının ve aktif biyokütle konsantrasyonunun fonksiyonu;

Y_H = heterotrofik dönüşüm oranı (mg UAKM / mg KOI)

f_E = inert biyokütle fraksiyonu

f_X = KOI / UAKM oranı

X_{HO} = başlangıçtaki heterotrofik aktif biyokütle konsantrasyonu

μ_H = heterotrif biyokütlenin maksimum çoğalma hızı (1/gün)

OTH_o = başlangıç anındaki oksijen tüketim hızı

olmak üzere

$$OTH_o = \frac{(1 - f_X Y_H)}{Y_H} \mu_{mH} X_{HO} + (1 - f_E) b_H f_X X_{HO} \quad (2.84)$$

denklemleri ile ifade edilir.

Deneye çok düşük (aşı düzeyinde) mikroorganizma konsantrasyonları ile başlandığından, deney devam ettikçe artan biyokütle miktarına bağılı olarak artan OTH değerleri elde edilir. Kolay ayrışabilir organik madde (S_o) kısıtlayıcı duruma geldiğinde ise, çoğalma hidroliz sonucu oluşan substrat üzerinde gerçekleşir. Bu döneme erişildiğinde ise OTH hidroliz hızına bağılı olarak yavaşlar.

Yukarıda sözü geçen dönemler arasında OTH'da artış gözlemlendiği herhangi bir anda, diğer bir deyiş ile maksimum çoğalmanın gerçekleştiği bölgede oksijen tüketim hızı

$$OTH = \frac{(1 - f_X Y_H)}{Y_H} \mu_{mH} X_H + (1 - f_E) b_H f_X X_H \quad (2.85)$$

olarak yazılabilir. Biyokütledeki net çoğalma denklemi

$$X_H = X_{H0} e^{(\mu_{mH} - b_H)t} \quad (2.86)$$

ile 2.85 ve 2.86 denklemleri biraraya getirilerek düzenlenirse

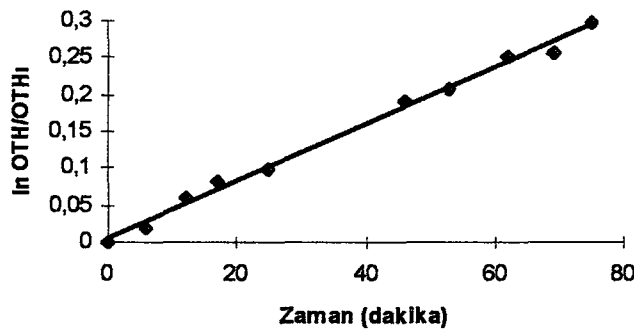
$$\frac{OTH}{OTH_0} = e^{(\mu_{mH} - b_H)t} \quad (2.87)$$

denklemi elde edilir. Denklem 2.87'de her iki tarafın ln'lerinin alınması halinde

$$\ln \frac{OTH}{OTH_0} = (\mu_{mH} - b_H)t \quad (2.88)$$

ifadesi bulunur. Denklem 2.88 uyarınca zamana karşı $\left(\ln \frac{OTH}{OTH_0} \right)$ çizilecek olursa

Şekil 2.44'de görülen doğrunun eğimi $\mu_{mH} - b_H$ 'ı verir.



Şekil 2.44 OTH ölçümleri ile $\mu_{mH} - b_H$ tayini

μ_{mH} ve b_H 'ın ayrı ayrı saptanabilmesi için, yöntemle net maksimum çoğalma hızı belirlendiğinden, yaklaşık olarak b_H / μ_{mH} oranının %5 olduğu varsayımı yapılmaktadır. Bu nedenle de maksimum çoğalma hızı

$$\mu_{mH} = 1.05(\mu_{mH} - b_H) \quad (2.89)$$

şeklinde hesaplanabilir.

2.5.2. Glikozun kinetik sabitleri

Literatürde aktif çamurda glikozun kinetik sabitleri ile ilgili çok sayıda data vardır. Bu dataların bazıları kesikli sistem bazıları ise sürekli sistem (geri devirli) ve kemostat sisteme ait deneylerden elde edilmiş değerlerdir. Glikozun çoğalma sabitleri ile ilgili değerler Grady ve Lim (1980) tarafından Tablo 2.5'de verilmiştir.

Tablo 2.5 Glikoz ile ilgili çoğalma sabitleri

Substrat	μ_m (1/saat)	K_s (mg/l)	Kaynak
Glikoz	0.31 - 0.77	11 - 181	Gaudy ve Gaudy (1971)
Glikoz	0.69	26	Chiu ve diğerleri (1972)
Glikoz	0.18	-	Garett ve Sawyer (1952)
Glikoz	-	133	Tench ve Marton (1962)
Glikoz	0.36	103	Muck ve Grady (1974)
Glikoz	0.38 - 0.49	11 - 29	Peil ve Gaudy (1971)
Glikoz	0.35	8	Gates ve Marlar (1968)

Ramanathan ve Gaudy 1969 yılında yaptıkları çalışmada, 1000 ve 3000 mg/l giriş konsantrasyonlarında kemostat ve tam karışimli geri devirli reaktörlerde yapmış oldukları çalışmada çoğalma sabitleri μ_m ve K_s ile ilgili Tablo 2.6'da verilen değerleri elde etmişlerdir.

Tablo 2.6 Glikozun çoğalma sabitleri

Sistem	Glikoz giriş konsantrasyonu (mg/l)	μ_m (1/saat)	K_s (mg/l)	Y_B mg/mg. sub.	Y_C mg/mg. sub.
Kemostat	1000	0.53	90	0.45	0.65
Kemostat	3000	0.52	57	0.47	0.57
Tam karışımli geri devirli	1000	0.47	67	0.50	0.70

Y_B = kesikli sistem deneylerinden hesaplanan dönüşüm oranı

Y_C = sürekli sistem deneylerinden hesaplanan dönüşüm oranı

Tablo 2.6'dan görüldüğü gibi substrat konsantrasyonunun değişmesi ile maksimum çoğalma hızı çok fazla değişmemekle birlikte K_s ve Y_C 'lerin değiştiği görülmektedir. Aynı araştırmacılar glikozun çoğalma sabitlerini $\mu_m = 0.5 - 0.6/\text{saat}$ ve $K_s = 75 - 125 \text{ mg/l}$ ile $Y = 0.6 \text{ mg/mg}$ substrat aralığında vermişlerdir.

Yoon ve diğerleri 1977 yılında yapmış oldukları çalışmada sürekli sistemde glikozun çoğalma sabitleri ve Y değeri ile ilgili değişik kültürlerdeki sonuçları aşağıdaki gibi özetlemişlerdir.

	Bacillus cereus	Candida tropicalis
μ_m (1/saat)	0.52	0.74
K_s (mg/l)	150	12
Y (hücre/mg)	5×10^7	6.6×10^7

Glikozun maksimum çoğalma hızını Law ve Button (1977) ise $\mu_m = 0.15/\text{saat}$ olarak vermişlerdir.

Glikozun spesifik bozunma hızı (b) ile ilgili çalışmalar ise Grady ve Lim (1980) tarafından Tablo 2.7'deki gibi verilmiştir.

Tablo 2.7 Glikozun değişik kültürlerde spesifik bozunma hızı

Organizma	Substrat	b (1/saat)	Referans
A. aerogenes	Glikoz	0.080	Topiwala ve Sinclair (1971)
A. cloacae	Glikoz	0.041	Pirt (1965)
E. Coli	Glikoz	0.028	Marr ve diğerleri (1963)
p. fluorescens	Glikoz	0.12	Menett ve Nakayama (1971)
p. fluorescens	Glikoz	0.11	Palumbo ve Witter (1969)
Karışık kültür	Glikoz	0.019	Chiu ve diğerleri (1972)
Karışık kültür	Glikoz	0.023	Muck ve Graudy (1974)
Karışık kültür	Glikoz	0.0036	Stack ve Conway (1959)

30°C

2.6 KOLAY AYRIŞABİLİR KOİNİN BELİRLENMESİ

Literatürde, atıksulardaki kolay ayrışabilir KOİ (S_{so}) bileşenlerinin belirlenebilmesi için, kesikli veya sürekli reaktörlerde gerçekleştirilen çeşitli respirometrik metodlar önerilmiştir (Ekama ve diğerleri, 1986; Kappeler ve Gujer, 1992; Sollfrank ve Gujer, 1991; Kristensen ve diğerleri, 1992).

Organik maddeden $1e^-$ transfer edilmesi durumunda, transfer edilen elektronu alacak elektron alıcısı miktarının deneysel olarak saptanması, heterotrofik çoğalma için uygulanan respirometrik yöntemlerin temelini oluşturmaktadır. Aerobik şartlar altında elektron alıcısı oksijen olacağı için, ölçülmesi gereken büyüklük oksijen tüketimidir.

Elektron alıcısı çoğalma ve içsel solunum ile aşağıda verilen eşitlik uyarınca azalacaktır.

$$\frac{e^- \text{ alıcısı miktarı}}{\Delta t} = (1 - f_x Y) \frac{(C_{so} - C_s)}{\Delta t} - (1 - f_E) b f_x X \quad (2.90)$$

Denklem 2.90'da

b = içsel solunum hızı (gün^{-1})

Y = dönüşüm oranı (mg UAKM / mg KOİ)

f_E = inert biyokütle fraksiyonu

f_X = KOI / UAKM oranı

X = aktif biyokütle konsantrasyonu (mg UAKM / lt)

C_{so} = giriş akımındaki biyolojik ayrışabilir organik madde konsantrasyonu (mg KOI / lt)

C_s = çıkış anındaki biyolojik ayrışabilir organik madde konsantrasyonu (mg KOI / lt)'dir.

H , aerobik solunum yapan heterotrofik mikroorganizmaları, S_o ise oksijen konsantrasyonunu (mg / lt) göstermek üzere oksijen değişimi

$$\frac{\Delta S_o}{\Delta t} = -(1 - f_X Y_H) \frac{(C_{so} - C_s)}{\Delta t} - (1 - f_E) b_H f_X X_H \quad (2.91)$$

olarak verilebilir.

Giriş akımındaki biyolojik olarak ayrışabilir organik madde (C_{so}), kolay ayrışabilir organik madde (S_{so}) ile yavaş ayrışan organik madde (X_{so})'nin toplamından oluşmaktadır. Çoğalma önce S_s üzerinde, daha sonra ise X_s 'in hidrolize uğraması sonucu meydana gelen S_s üzerinde gerçekleşmektedir (Henze ve diğerleri, 1987). Respirometrik deneylerde S_s ve X_s üzerinde çoğalmalar ayrı ayrı gözlemlenebilir. Heterotrofik mikroorganizmalarda çoğalma

$$\frac{dX_H}{dt} = \mu_H X_H = \mu_{mH} \frac{S_s}{K_s + S_s} X_H \quad (2.92)$$

formülü ile ifade edilebilir. Öte yandan

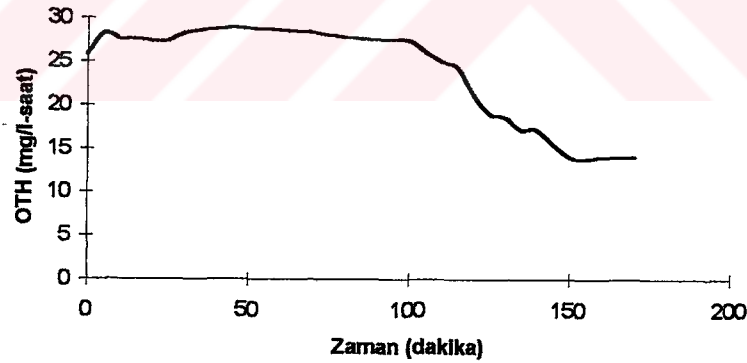
$$\frac{dX_H}{dt} = Y_H \frac{dS_s}{dt} \quad (2.93)$$

olduğundan, 2.91 no.lu denklem ile bu bağıntılar birleştirilir ise;

$$\frac{\Delta S_o}{\Delta t} = - \frac{(1 - f_x Y_H)}{Y_H} \mu_H X_H - (1 - f_E) b_H f_x X_H \quad (2.94)$$

elde edilir.

Yukarıda verilen teorik esas tüm respirometrik kolay ayrışan organik madde ölçüm yöntemlerinin esasını vermektedir. Daha önce de sözü edildiği gibi respirometrik yöntemler kesikli veya sürekli reaktörler kullanılarak gerçekleştirilebilir. Ancak bu çalışmada, işletim kolaylığı ve reaktör hidroliğinden bağımsız olması açısından çoğu kez tercih edilen kesikli yöntemlerden Ekama ve diğerleri (1986)'nin geliştirdiği deneysel yaklaşım kullanılmıştır. Bu metod KOI konsantrasyonu bilinen, önceden seçilmiş hacimdeki atıksu ile UAKM konsantrasyonu bilinen heterotrofik mikroorganizmaların kesikli havalı bir reaktörde bir araya getirilmeleri ve karıştırma işleminin hemen ardından başlamak üzere reaktörden alınan numunelerde OTH ölçümlerinin yapılmasına dayanmaktadır. Deneyden elde edilen OTH verileri zamana karşı çizildiğinde Şekil 2.45'te görülen iki ayrı OTH düzeyi gözlenmektedir.



Şekil 2.45 OTH profili ile S_s belirlenmesi

Başlangıçta oksijen tüketim hızı bir süre aynı düzeyde kalmaktadır (OTH₁). Bunun nedeni çoğalmanın S_s yani kolay ayrışabilir substrat üzerinde olmasıdır. S_s tüketilip kısıtlı hale gelmeye başlayınca, oksijen tüketim hızında da zamanla bir düşüş gözlenmektedir. S_s tamamen tükendiğinde ise oksijen tüketim hızı hidroliz hızının göstergesi olan ikinci bir düzeye (OTH₂) erişip burada sabit kalır. Oksijen tüketim hızı

düzeyi OTH_1 de kolay ayrışan ve yavaş ayrışan substrat üzerindeki çoğalmadan kaynaklanan oksijen tüketim hızı ve içsel solunum kaynaklı tüketim hızlarının toplamı görülürken, OTH_2 de kolay ayrışan substratın tükendiği durum söz konusudur. Diğer bir deyişle, OTH_1 ve OTH_2 arasında Δt süresi boyunca, sadece kolay ayrışan substrat üzerindeki çoğalmadan dolayı ortaya çıkan oksijen tüketimi gözlenmektedir.

Δt süresi içinde başlangıçta atıksuda bulunan kolay ayrışabilir substrat S_{so} 'ın tamamının tükendiği varsayılacak olursa, toplam oksijen tüketimi TO ,

$$TO = (1 - f_x Y_H) \int_0^t \frac{dS_s}{dt} \Delta t = (1 - f_x Y_H) \int_{S_{so}}^0 dS_s \quad (2.95)$$

şeklinde ifade edilebilir. Denklem 2.95, S_{so} konsantrasyonunun OTH_1 ve OTH_2 düzeyleri arasında kalan ΔO alanı ile hesaplanabileceğini göstermektedir. Bu noktadan hareketle

$$S_{so} = \frac{\Delta O}{1 - f_x Y_H} \quad (2.96)$$

denklemini elde edilir.

BÖLÜM 3

AKTİF ÇAMURDA ÇOKLU SUBSTRAT GİDERİMİNİN MODELLENMESİ

3.1. MODELİN ÇIKARILMASI

Çoklu substratların giderimini temsil eden modeller literatürde mevcuttur. Bu modellerden kometabolizma ile ilgili olanı ortamda çoğalan veya çoğalmayan substratların bulunması durumunda kullanılabilen bir modeldir. Sıbernetik model ise deneysel olarak enzim seviyeleri gözlenen tek substratların verilerinden yola çıkılarak çoklu substratlara uygulanmasını sıbernetik değışkenler yardımıyla ortaya koyan bir modeldir. Ortamda birden fazla substratın olması durumunda, bu substratların birbirlerini kompetitiv inhibisyon yapması sonucu geliştirilen kompetitiv inhibisyon modeli ancak iki substratın birbirlerine inhibisyon etkisi göstermeleri sonucu kullanılabilmektedir. Çoklu substratları içeren ortamlarda, substratların ortamdaki tek veya birden fazla mikroorganizma grubu olması ve bunların birbirinden etkilenmemesi durumunda değışik kombinasyonlarda verilmiş modeller de mevcuttur. Ancak bu modeller de çoklu substrat gibi kompleks yapıda ve karmaşık etkileşimin olduğu durumu yansıtan ortamlarda temsil edici olamamaktadır. Ortamda birden fazla substrat olması durumunda substratların birbirlerinin varlığından etkilenmeleri dolayısıyla ve her iki substratın aynı metabolik reaksiyon için yarışıyor olması, enzim reaksiyonlarının giderme modellemesinde esas alınabilmesini sağlar. Birden fazla substratın birbirinin varlığından etkilenmesi ve bu substratların biyokitle tarafından metabolize olabilmesi için gerekli enzimin her iki substrat tarafından kullanılmakta olduğu durumunu yansıtan model, temel enzim reaksiyonları ile aşağıdaki şekilde açıklanmıştır.



$$\frac{dES_1}{dt} = k_1 \cdot E \cdot S_1 - k_2 \cdot ES_1 - k_3 \cdot ES_1 \quad (3.3)$$

$$\frac{dES_2}{dt} = k_4 \cdot E \cdot S_2 - k_5 \cdot ES_2 - k_6 \cdot ES_2 \quad (3.4)$$

$$\frac{dES_1}{dt} = \frac{dES_2}{dt} = 0 \quad \text{Dengede;} \quad (3.5)$$

$$ES_1 = \frac{E \cdot S_1}{K_{s1}} \quad (3.6)$$

$$ES_2 = \frac{E \cdot S_2}{K_{s2}} \quad (3.7)$$

$$K_{s1} = \frac{k_3 + k_4}{k_1} \quad (3.8)$$

$$K_{s2} = \frac{k_5 + k_6}{k_4} \quad (3.9)$$

kütle dengesinden

$$E_o = E + ES_1 + ES_2 \quad (3.10)$$

$$E = E_o - ES_1 - ES_2 \quad (3.11)$$

$$E = E_o - \frac{ES_1}{K_{s1}} - \frac{ES_2}{K_{s2}} \quad (3.12)$$

$$E = E_o - E \left(\frac{S_1}{K_{s1}} + \frac{S_2}{K_{s2}} \right) \quad (3.13)$$

$$E = \frac{E_o}{1 + \frac{S_1}{K_{s1}} + \frac{S_2}{K_{s2}}} \quad (3.14)$$

$$ES_1 = \frac{E_o \cdot S_1}{K_{s1} \left(1 + \frac{S_2}{K_{s2}} \right) + S_1} \quad (3.15)$$

$$ES_2 = \frac{E_o \cdot S_2}{K_{s2} \left(1 + \frac{S_1}{K_{s1}} \right) + S_2} \quad (3.16)$$

$$\frac{dS_1}{dt} = -k_1 \cdot ES_1 + k_2 \cdot ES_1 \quad (3.17)$$

$$\frac{dS_1}{dt} = -k_3 \cdot ES_1 \quad (3.18)$$

$$ES_1 = \frac{E_o \cdot S_1}{K_{s1} \left(1 + \frac{S_2}{K_{s2}} \right) + S_1} \quad (3.19)$$

$$\frac{dS_1}{dt} = -k_3 \cdot E_o \cdot \frac{S_1}{K_{s1} \left(1 + \frac{S_2}{K_{s2}} \right) + S_1} \quad (3.20)$$

$$k_3 \cdot E_o = \frac{\mu}{Y_1} \cdot X \quad \text{denklemini yeniden yazılır ise} \quad (3.21)$$

benzetme ile

$$\frac{dS_1}{dt} = -\frac{\mu}{Y_1} \cdot \frac{S_1 \cdot X}{K_{s1} \left(1 + \frac{S_2}{K_{s2}} \right) + S_1} \quad (3.22)$$

$$\frac{dS_2}{dt} = -\frac{\mu}{Y_2} \cdot \frac{S_2 \cdot X}{K_{s2} \left(1 + \frac{S_1}{K_{s1}} \right) + S_2} \quad (3.23)$$

Mikrobal çoğalma,

$$\frac{dX}{dt} = \mu_{m1} \cdot \frac{S_1 \cdot X}{K_{s1} \left(1 + \frac{S_2}{K_{s2}} \right) + S_1} + \mu_{m2} \cdot \frac{S_2 \cdot X}{K_{s2} \left(1 + \frac{S_1}{K_{s1}} \right) + S_2} \quad (3.24)$$

tek substrat olması durumunda

$$\mu = \mu_m \cdot \frac{S}{K_s + S} \quad S=S \text{ ise,} \quad (3.25)$$

iki substratın olması durumunda enzim reaksiyonundan elde ettiğimiz denklemler

$$\mu = \mu_{m1} \cdot \frac{S_1}{K_{s1} \left(1 + \frac{S_2}{K_{s2}} \right) + S_1} + \mu_{m2} \cdot \frac{S_2}{K_{s2} \left(1 + \frac{S_1}{K_{s1}} \right) + S_2}; \quad S = S_1 + S_2 \quad (3.26)$$

üç substrat olması durumunda ise denklem

$$\mu = \mu_{m1} \cdot \frac{S_1}{K_{s1} \left(1 + \frac{S_2}{K_{s2}} + \frac{S_3}{K_{s3}} \right) + S_1} + \mu_{m2} \cdot \frac{S_2}{K_{s2} \left(1 + \frac{S_1}{K_{s1}} + \frac{S_3}{K_{s3}} \right) + S_2} + \mu_{m3} \cdot \frac{S_3}{K_{s3} \left(1 + \frac{S_1}{K_{s1}} + \frac{S_2}{K_{s2}} \right) + S_3} \quad (3.27)$$

şeklinde olup, genel denklem

$$\mu = \sum_{i=1}^n \frac{\mu_{mi} \cdot S_i}{K_{si} + S_i + K_{si} \left(\sum_{j=1, j \neq i}^n \frac{S_j}{K_{sj}} \right)} \quad (3.28)$$

şeklinde gösterilmektedir.

3.2 İRDELEME

Bu kısımda yukarıda genel denklemi verilen çoklu substrat modelinin irdelemesi ikili substrat hali için çeşitli alternatiflerde yapılmıştır. Alternatifler substrat konsantrasyonlarının yarı yarıya ve artan - azalan oranlarda olmak üzere 50, 100, 200 ve 500 mg/l konsantrasyon değerleri için yapılmıştır. Aynı şekilde μ_m değerleri 1-5 gün^{-1} arasında artan ve azalan oranlarda değiştirilerek K_s değerleri ise 10-50 mg/l arasında artan - azalan durumlarda incelenerek S_1 ve S_2 Monod eğrileri için toplam substrat konsantrasyonlarında yapılmıştır. Model için alınan konsantrasyonlar yarı yarıya ve %60-70 artan, %30-40 azalan oranlarda dönüşümlü olarak hesaplanmıştır. Ayrıca Monod S_1 ve Monod S_2 toplamı olarak bir hesaplama kolonu verilmiştir.

Tablolarda S_1 ve S_2 konsantrasyonları değişik oranlarda verilmiş, S_1 (Monod), S_2 (Monod) değerleri kendi kinetik sabitleri için toplam konsantrasyon bazında hesaplanmıştır. S_1 (Monod) + S_2 (Monod) kolonu ayrı ayrı S_1 (Monod) ve S_2 (Monod) değerlerinin toplamı ile bulunmuştur. Model, glikozun model kolonu (Mod G) ve benzoik asidin model kolonu (Mod B) olmak üzere iki kolon halinde verilmiş ve her bir kolon için, kendi kinetik sabitleri ve S_1 ve S_2 değerleri ile hesaplanarak model kolonu bulunmuştur.

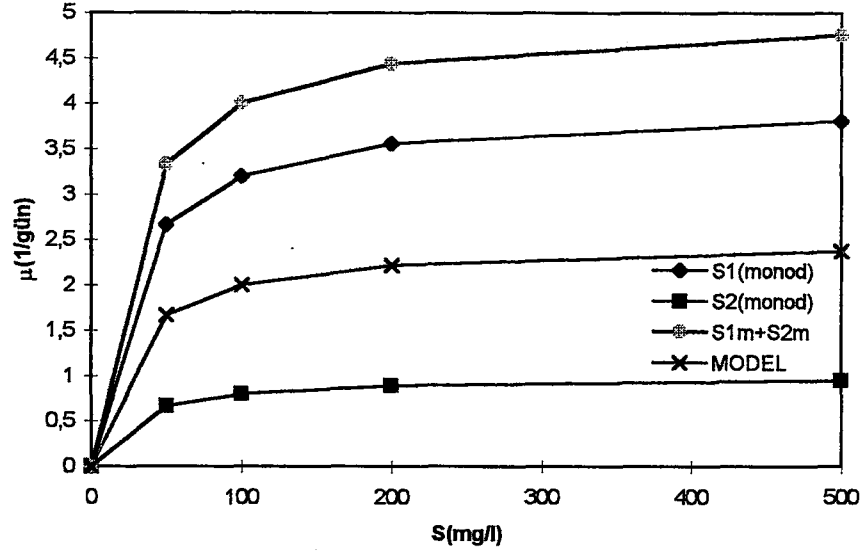
Şekiller ise S_1 (Monod), S_2 (Monod), S_1 (Monod) + S_2 (Monod) ve model kolonları olmak üzere 4 eğri için çizilmiştir. Burada modelde S_1 ve S_2 değerlerinin her ikisi de toplam S konsantrasyonunun yarısı alınarak oluşturulmuştur. Tablo ve şekiller incelendiğinde aşağıdaki sonuçlara varılmıştır:

1. $K_{s1}=K_{s2}$ olması hali

μ_{m1} ve μ_{m2} birbirinden çok farklı ise model eğrisi yarı yarıya konsantrasyonlarda S_1 ve S_2 eğrilerinin tam ortasında kalmakta, μ değeri yüksek olan substrat konsantrasyonunun %50'den fazla olması halinde giderimi büyük olan eğriye yaklaşmaktadır. (Tablo 3.1, 3.2; Şekil 3.1, 3.2).

Tablo 3.1 $\mu_{m1}=4$, $K_{s1}=25$, $\mu_{m2}=1$, $K_{s2}=25$ için modelin irdelenmesi

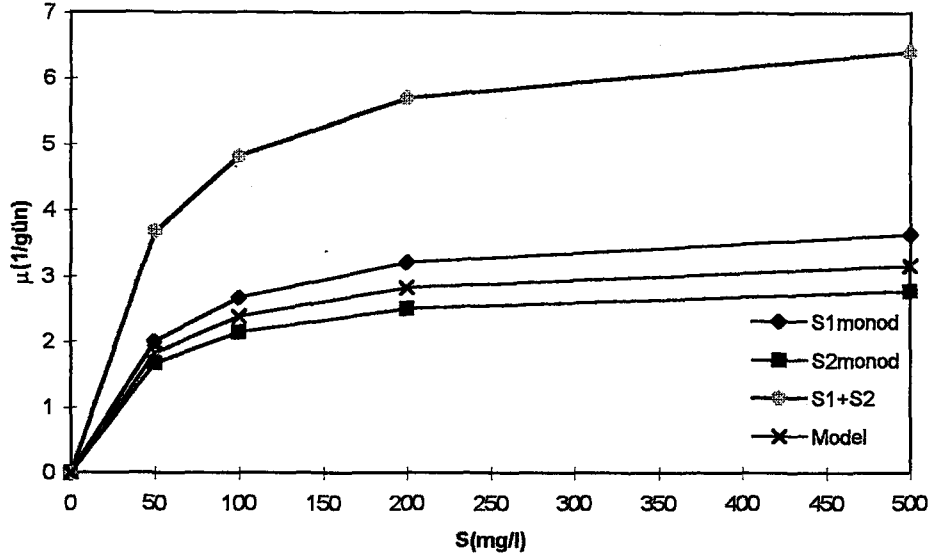
$\mu=4/\text{gün}$ $K_s=25\text{mg/l}$	$\mu=1/\text{gün}$ $K_s=25\text{mg/l}$							
$S_1(\text{mg/l})$	$S_2(\text{mg/l})$	$S_T(\text{mg/l})$	S_1 (Monod)	S_2 (Monod)	$S_{1M}+S_{2M}$	ModG	ModB	MODEL
25	25	50	2,666667	0,666667	3,333333	1,333333	0,333333	1,666667
15	35					0,8	0,466667	1,266667
35	15					1,866667	0,2	2,066667
50	50	100	3,2	0,8	4	1,6	0,4	2
25	75					0,8	0,6	1,4
75	25					2,4	0,2	2,6
100	100	200	3,555556	0,888889	4,444444	1,777778	0,444444	2,222222
60	140					1,066667	0,622222	1,688889
140	60					2,488889	0,266667	2,755556
250	250	500	3,809524	0,952381	4,761905	1,904762	0,47619	2,380952
350	150					2,666667	0,285714	2,952381
150	350					1,142857	0,666667	1,809524
$S_T(\text{mg/l})$	$S_1(\text{Monod})$	$S_2(\text{Monod})$	$S_{1M}+S_{2M}$	MODEL				
0	0	0	0	0				
50	2,6667	0,6667	3,333	1,666				
100	3,2	0,8	4	2				
200	3,555	0,888	4,444	2,222				
500	3,809	0,952	4,761	2,38				



Şekil 3.1 $\mu_{m1}=4$, $K_{s1}=25$, $\mu_{m2}=1$, $K_{s2}=25$ için modelin irdelenmesi

Tablo 3.2 $\mu_{m1}=4$, $K_{s1}=10$, $\mu_{m2}=1$, $K_{s2}=10$ için modelin irdelenmesi

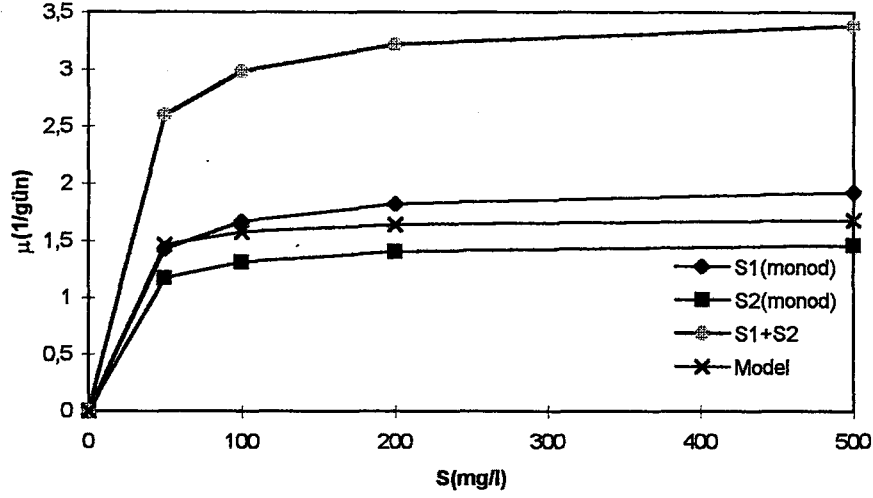
$\mu=4/\text{gün}$ $K_s=10$	$\mu=1/\text{gün}$ $K_s=10$							
$S_1(\text{mg/l})$	$S_2(\text{mg/l})$	$S_T(\text{mg/l})$	S_1 (Monod)	S_2 (Monod)	$S_{1M}+S_{2M}$	ModG	ModB	MODEL
25	25	50	3,3333333	0,8333333	4,1666667	1,6666667	0,4166667	2,0833333
15	35					1	0,5833333	1,5833333
35	15					2,3333333	0,25	2,5833333
50	50	100	3,6363636	0,9090909	4,5454545	1,8181818	0,4545454	2,2727272
25	75					0,9090909	0,6818181	1,5909090
75	25					2,7272727	0,2272727	2,9545454
100	100	200	3,8095238	0,9523810	4,7619048	1,9047619	0,4761905	2,3809524
60	140					1,1428571	0,6666667	1,8095238
140	60					2,6666667	0,2857143	2,9523810
250	250	500	3,9215686	0,9803922	4,9019608	1,9607843	0,4901961	2,4509804
350	150					2,7450980	0,2941176	3,0392157
150	350					1,1764706	0,6862745	1,8627451
		$S_T(\text{mg/l})$	$S_1\text{Monod}$	$S_2\text{Monod}$	$S_{1M}+S_{2M}$	Model		
		0	0	0	0	0		
		50	3,333	0,8333	4,1666	2,0833		
		100	3,636	0,909	4,5454	2,2727		
		200	3,809	0,95	4,76	2,3809		
		500	3,921	0,98	4,901	2,45		



Şekil 3.3 $\mu_{m1}=4$, $K_{s1}=50$, $\mu_{m2}=3$, $K_{s2}=40$ için modelin irdelenmesi

Tablo 3.4 $\mu_{m1}=2$, $K_{s1}=10$, $\mu_{m2}=1.5$, $K_{s2}=7$ için modelin irdelenmesi

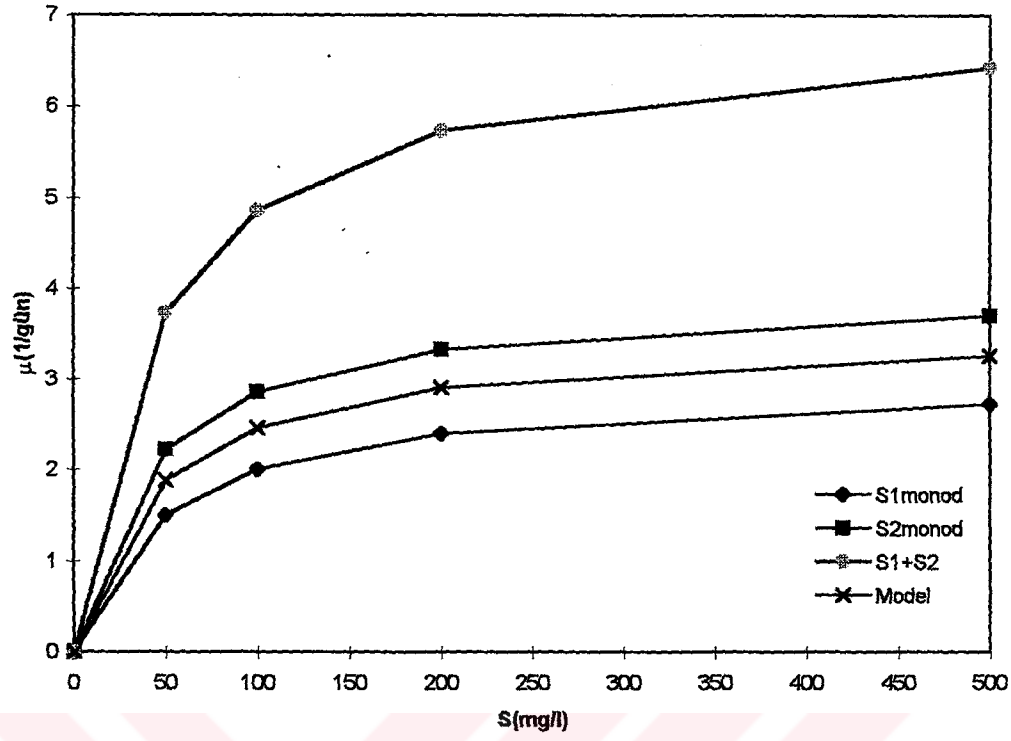
$\mu=2/\text{gün}$		$\mu=1.5/\text{gün}$		$K_s=10\text{mg/l}$		$K_s=7/\text{gün}$			
$S_1(\text{mg/l})$	$S_2(\text{mg/l})$	$S_T(\text{mg/l})$	S_1 (Monod)	S_2 (Monod)	$S_{1M}+S_{2M}$	ModG	ModB	MODEL	
25	25	50	1,428571429	1,171875	2,600446429	0,70707071	0,75757576	1,464646	
15	35					0,4	1	1,4	
35	15					1,05376344	0,48387097	1,537634	
50	50	100	1,666666667	1,31578947	2,98245614	0,76086957	0,81521739	1,576087	
25	75					0,35175879	1,13065327	1,482412	
75	25					1,24260355	0,44378698	1,686391	
100	100	200	1,818181818	1,40186916	3,220050977	0,79096045	0,84745763	1,638418	
60	140					0,44444444	1,11111111	1,555556	
140	60					1,18787879	0,54545455	1,733333	
250	250	500	1,923076923	1,45914397	3,382220892	0,81018519	0,86805556	1,678241	
350	150					1,21890547	0,55970149	1,778607	
150	350					0,45454545	1,13636364	1,590909	
		$S_T(\text{mg/l})$	S_1 (Monod)	S_2 (Monod)	$S_{1M}+S_{2M}$	Model			
		0	0	0	0	0			
		50	1,428571	1,171875	2,600446429	1,464646			
		100	1,666667	1,3157895	2,98245614	1,576087			
		200	1,818181	1,4018692	3,220050977	1,638418			
		500	1,923077	1,459144	3,382220892	1,678241			



Şekil 3.4 $\mu_{m1}=2$, $K_{s1}=10$, $\mu_{m2}=1.5$, $K_{s2}=7$ için modelin irdelenmesi

Tablo 3.5 $\mu_{m1}=3$, $K_{s1}=50$, $\mu_{m2}=4$, $K_{s2}=40$ için modelin irdelenmesi

$\mu=3/\text{gün}$ $K_s=50$	$\mu=4/\text{gün}$ $K_s=40$							
$S_1(\text{mg/l})$	$S_2(\text{mg/l})$	$S_T(\text{mg/l})$	S_1 (Monod)	S_2 (Monod)	$S_{1M}+S_{2M}$	ModG	ModB	MODEL
25	25	50	1,5	2,222222	3,722222	0,705882	1,176471	1,882353
15	35					0,413793	1,609195	2,022989
35	15					1,012048	0,722892	1,73494
50	50	100	2	2,857143	4,857143	0,923077	1,538462	2,461538
25	75					0,444444	2,222222	2,666667
75	25					1,44	0,8	2,24
100	100	200	2,4	3,333333	5,733333	1,090909	1,818182	2,909091
60	140					0,631579	2,45614	3,087719
140	60					1,584906	1,132075	2,716981
250	250	500	2,727273	3,703704	6,430976	1,22449	2,040816	3,265306
350	150					1,787234	1,276596	3,06383
150	350					0,705882	2,745098	3,45098
		$S_T(\text{mg/l})$	$S_{1\text{Monod}}$	$S_{2\text{Monod}}$	$S_{1M}+S_{2M}$	Model		
		0	0	0	0	0		
		50	1,5	2,22	3,72	1,882353		
		100	2	2,857	4,857	2,461538		
		200	2,4	3,33	5,733	2,909091		
		500	2,7272	3,7037	6,43	3,265306		



Şekil 3.5 $\mu_{m1}=3$, $K_{s1}=50$, $\mu_{m2}=4$, $K_{s2}=40$ için modelin irdelenmesi

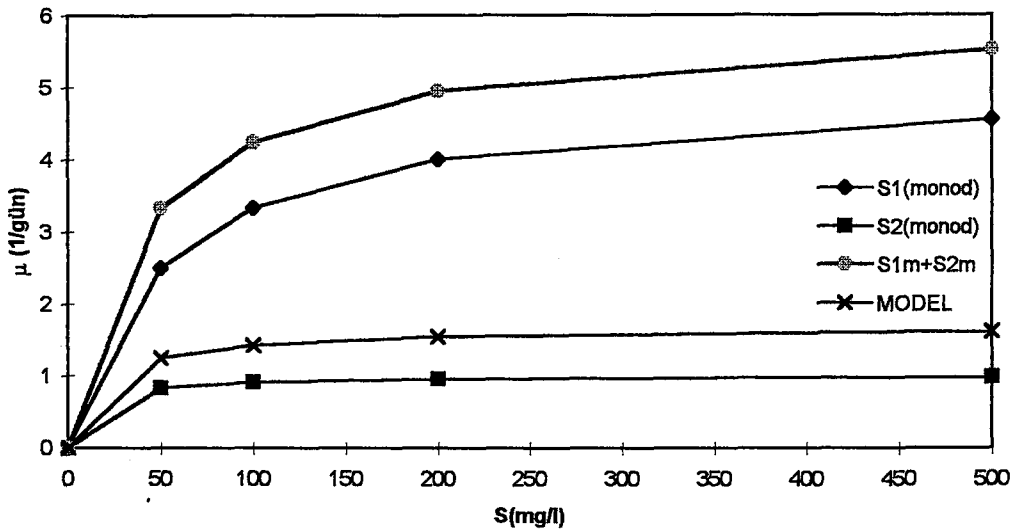
3. K_s ve μ 'lerin birbirinden çok farklı olması hali

$$\mu_1 > \mu_2; K_{s1} > K_{s2}$$

Model için yarı konsantrasyonlar alındığında, model değerleri μ değeri küçük olan ve K_s değeri küçük olan substratın eğrisinin yakınında iken, μ 'sü yüksek olan substratın artan konsantrasyonlarında yüksek değerlere ulaşmaktadır. (Tablo 3.6 ve 3.7; Şekil 3.6 ve 3.7)

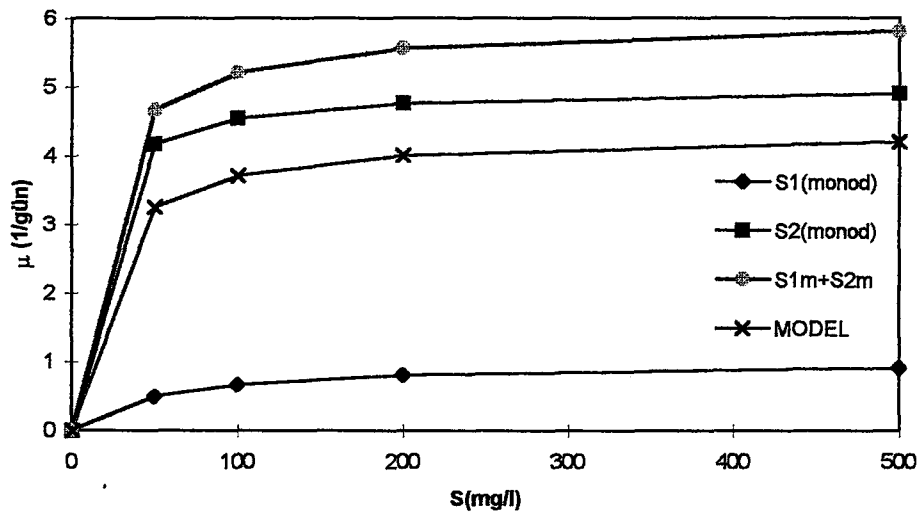
Tablo 3.6 $\mu_{m1}=5$, $K_{s1}=50$, $\mu_{m2}=1$, $K_{s2}=10$ için modelin irdelenmesi

$\mu=5/\text{gün}$ $K_s=50\text{mg/l}$		$\mu=1/\text{gün}$ $K_s=10\text{mg/l}$						
$S_1(\text{mg/l})$	$S_2(\text{mg/l})$	$S_T(\text{mg/l})$	S_1 (Monod)	S_2 (Monod)	$S_{1M}+S_{2M}$	ModG	ModB	MODEL
25	25	50	2,5	0,833333	3,333333	0,625	0,625	1,25
15	35					0,3125	0,729167	1,041667
35	15					1,09375	0,46875	1,5625
50	50	100	3,333333	0,909091	4,242424	0,714286	0,714286	1,428571
25	75					0,277778	0,833333	1,111111
75	25					1,5	0,5	2
100	100	200	4	0,952381	4,952381	0,769231	0,769231	1,538462
60	140					0,37037	0,864198	1,234568
140	60					1,428571	0,612245	2,040816
250	250	500	4,545455	0,980392	5,525847	0,806452	0,806452	1,612903
350	150					1,521739	0,652174	2,173913
150	350					0,384615	0,897436	1,282051
		$S_T(\text{mg/l})$	$S_1(\text{Monod})$	$S_2(\text{Monod})$	$S_{1M}+S_{2M}$	MODEL		
		0	0	0	0	0		
		50	2,5	0,833	3,33	1,25		
		100	3,333	0,909	4,24	1,428		
		200	4	0,952	4,9523	1,538		
		500	4,5454	0,98	5,52	1,61		

Şekil 3.6 $\mu_{m1}=5$, $K_{s1}=50$, $\mu_{m2}=1$, $K_{s2}=10$ için modelin irdelenmesi

Tablo 3.7 $\mu_{m1}=1$, $K_{s1}=50$, $\mu_{m2}=5$, $K_{s2}=10$ için modelin irdelenmesi

$\mu=1/\text{gün}$ $K_s=50\text{mg/l}$		$\mu=5/\text{gün}$ $K_s=10\text{mg/l}$						
$S_1(\text{mg/l})$	$S_2(\text{mg/l})$	$S_T(\text{mg/l})$	S_1 (Monod)	S_2 (Monod)	$S_{1M}+S_{2M}$	ModG	ModB	MODEL
25	25	50	0,5	4,166667	4,666667	0,125	3,125	3,25
15	35					0,0625	3,645833	3,708333
35	15					0,21875	2,34375	2,5625
50	50	100	0,666667	4,545455	5,212121	0,142857	3,571429	3,714286
25	75					0,055556	4,166667	4,222222
75	25					0,3	2,5	2,8
100	100	200	0,8	4,761905	5,561905	0,153846	3,846154	4
60	140					0,074074	4,320988	4,395062
140	60					0,285714	3,061224	3,346939
250	250	500	0,909091	4,901961	5,811052	0,16129	4,032258	4,193548
350	150					0,304348	3,26087	3,565217
150	350					0,076923	4,487179	4,564103
		$S_T(\text{mg/l})$	S_1 (Monod)	S_2 (Monod)	$S_{1M}+S_{2M}$	MODEL		
		0	0	0	0	0		
		50	0,5	4,166	4,666	3,25		
		100	0,666	4,5454	5,21	3,714		
		200	0,8	4,761	5,56	4		
		500	0,909	4,901	5,811	4,193		

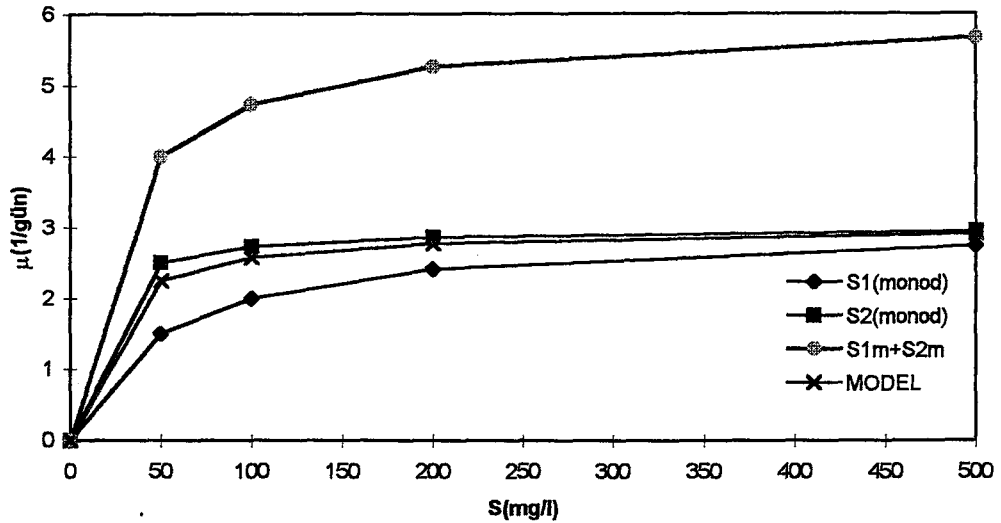
Şekil 3.7 $\mu_{m1}=1$, $K_{s1}=50$, $\mu_{m2}=5$, $K_{s2}=10$ için modelin irdelenmesi

4. $\mu_{m1} = \mu_{m2}$ olması hali

Model K_s değeri küçük olan substrat tarafına yaklaşmaktadır. (Tablo 3.8 ve 3.9; Şekil 3.8 ve 3.9).

Tablo 3.8 $\mu_{m1}=3, K_{s1}=50, \mu_{m2}=3, K_{s2}=10$ için modelin irdelenmesi

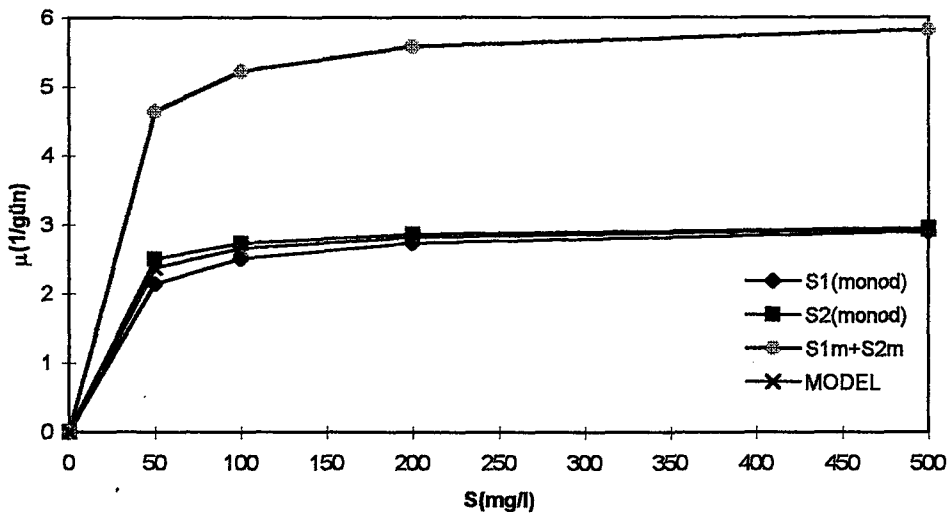
$\mu=3/\text{gün}$ $K_s=50$		$\mu=3/\text{gün}$ $K_s=10\text{mg/l}$						
$S_1(\text{mg/l})$	$S_2(\text{mg/l})$	$S_T(\text{mg/l})$	S_1 (Monod)	S_2 (Monod)	$S_{1M}+S_{2M}$	ModG	ModB	MODEL
25	25	50	1,5	2,5	4	0,375	1,875	2,25
15	35					0,1875	2,1875	2,375
35	15					0,65625	1,40625	2,0625
50	50	100	2	2,727273	4,727273	0,428571	2,142857	2,571429
25	75					0,166667	2,5	2,666667
75	25					0,9	1,5	2,4
100	100	200	2,4	2,857143	5,257143	0,461538	2,307692	2,769231
60	140					0,222222	2,592593	2,814815
140	60					0,857143	1,836735	2,693878
250	250	500	2,727273	2,941176	5,668449	0,483871	2,419355	2,903226
350	150					0,913043	1,956522	2,869565
150	350					0,230769	2,692308	2,923077
		$S_T(\text{mg/l})$	S_1 (Monod)	S_2 (Monod)	$S_{1M}+S_{2M}$	MODEL		
		0	0	0	0	0		
		50	1,5	2,5	4	2,25		
		100	2	2,7272	4,7272	2,5714		
		200	2,4	2,857	5,257	2,769		
		500	2,7272	2,9411	5,668	2,9		



Şekil 3.8 $\mu_{m1}=3, K_{s1}=50, \mu_{m2}=3, K_{s2}=10$ için modelin irdelenmesi

Tablo 3.9 $\mu_{m1}=3$, $K_{s1}=20$, $\mu_{m2}=3$, $K_{s2}=10$ için modelin irdelenmesi

$\mu=3/\text{gün}$ $K_s=20\text{mg/l}$		$\mu=3/\text{gün}$ $K_s=10\text{mg/l}$						
$S_1(\text{mg/l})$	$S_2(\text{mg/l})$	$S_T(\text{mg/l})$	S_1 (Monod)	S_2 (Monod)	$S_{1M}+S_{2M}$	ModG	ModB	MODEL
25	25	50	2,142857	2,5	4,642857	0,789474	1,578947	2,368421
15	35					0,428571	2	2,428571
35	15					1,235294	1,058824	2,294118
50	50	100	2,5	2,727273	5,227273	0,882353	1,764706	2,647059
25	75					0,384615	2,307692	2,692308
75	25					1,551724	1,034483	2,586207
100	100	200	2,727273	2,857143	5,584416	0,9375	1,875	2,8125
60	140					0,5	2,333333	2,833333
140	60					1,5	1,285714	2,785714
250	250	500	2,884615	2,941176	5,825792	0,974026	1,948052	2,922078
350	150					1,567164	1,343284	2,910448
150	350					0,517241	2,413793	2,931034
		$S_T(\text{mg/l})$	S_1 (Monod)	S_2 (Monod)	$S_{1M}+S_{2M}$	MODEL		
		0	0	0	0	0		
		50	2,142857	2,5	4,64	2,368		
		100	2,5	2,7272	5,22	2,647059		
		200	2,7272	2,857	5,5844	2,8125		
		500	2,8846	2,9411	5,825	2,922078		

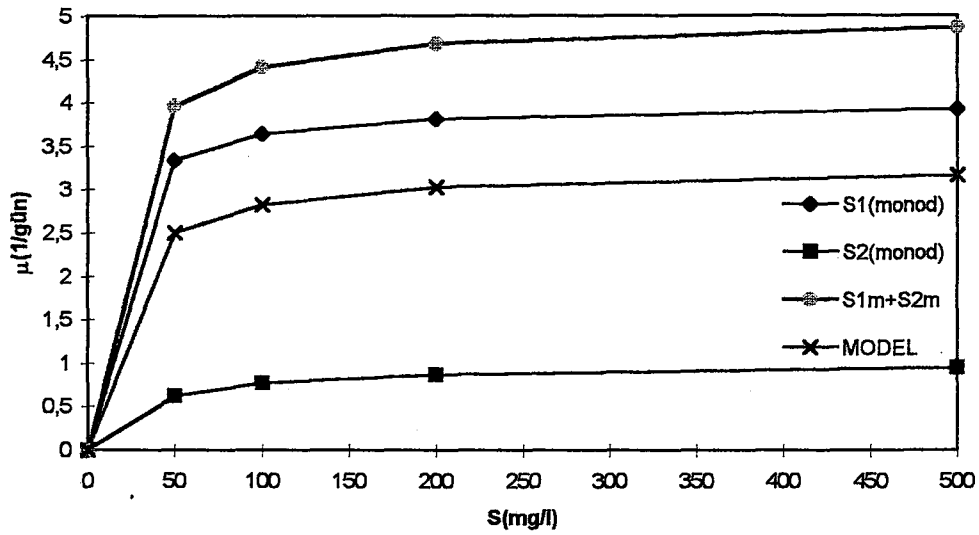
**Şekil 3.9 $\mu_{m1}=3$, $K_{s1}=20$, $\mu_{m2}=3$, $K_{s2}=10$ için modelin irdelenmesi**

5. $\mu_{m1} > \mu_{m2}$ ve $K_{s1} < K_{s2}$ olması hali

Bu durumda model birinci substrattan etkilenmektedir. (Tablo 3.10; Şekil 3.10).

Tablo 3.10 $\mu_{m1}=4$, $K_{s1}=10$, $\mu_{m2}=1$, $K_{s2}=30$ için modelin irdelenmesi

$\mu=4/\text{gün}$ $K_s=10\text{mg/l}$	$\mu=1/\text{gün}$ $K_s=30\text{mg/l}$							
$S_1(\text{mg/l})$	$S_2(\text{mg/l})$	$S_T(\text{mg/l})$	S_1 (Monod)	S_2 (Monod)	$S_{1M}+S_{2M}$	ModG	ModB	MODEL
25	25	50	3,33333333	0,625	3,958333	2,307692	0,192308	2,5
15	35					1,636364	0,318182	1,954545
35	15					2,8	0,1	2,9
50	50	100	3,63636364	0,769231	4,405594	2,608696	0,217391	2,826087
25	75					1,666667	0,416667	2,083333
75	25					3,214286	0,089286	3,303571
100	100	200	3,80952381	0,869565	4,679089	2,790698	0,232558	3,023256
60	140					2,057143	0,4	2,457143
140	60					3,294118	0,117647	3,411765
250	250	500	3,92156863	0,943396	4,864965	2,912621	0,242718	3,15534
350	150					3,414634	0,121951	3,536585
150	350					2,168675	0,421687	2,590361
		$S_T(\text{mg/l})$	S_1 (Monod)	S_2 (Monod)	$S_{1M}+S_{2M}$	MODEL		
		0	0	0	0	0		
		50	3,333	0,625	3,958	2,5		
		100	3,636	0,769	4,405	2,826		
		200	3,809	0,869	4,679	3,023		
		500	3,921	0,9433	4,864	3,155		



Şekil 3.10 $\mu_{m1}=4$, $K_{s1}=10$, $\mu_{m2}=1$, $K_{s2}=30$ için modelin irdelenmesi

Yapılan değerlendirmede ortamda iki substrat olması halinde çoğalma hızı yüksek olan substrat ikili substrat giderimini hızlandırıcı yönde etki etmektedir. Dolayısıyla olayda substratın çoğalma hızı en önemli faktör olup K_s (yarı doygunluk sabiti) ise çoğalma hızları birbirine yakın olan substratlar olması durumunda, küçük olduğu zaman giderimi arttırıcı yönde etki etmektedir. Bunların yanı sıra modele seçilen substrat konsantrasyonlarının bütün bu koşullar sağlanması halinde %50'den fazla olması olayda etkili üçüncü faktördür.



BÖLÜM 4

DENEYSEL ÇALIŞMA

4.1 DENEYLERİN PLANLANMASI

Deneysel çalışmanın amacı önerilen çoklu substrat modelinin geçerliğinin deneysel çalışmalar ile belirlenmesidir. Bu amaç çerçevesinde substrat seçimi, parametre belirlenmesi, aktif çamur sistem belirlenmesi ve ölçümlerle ilgili belirlemeler yapılmıştır. Yapılan bu belirlemelerin esasları aşağıdaki şekilde açıklanabilir.

Geliştirilen modelin dayandığı esas ortamdaki birden fazla substratın ortak bir mikroorganizma kültürü tarafından eş zamanlı olarak giderilmesi ve bu giderilme sırasında substratların birbirlerinin giderimini enzimlerin ortak kullanımı dışında bir etki yapmamalarıdır. Konu ile ilgili literatür araştırmasında etkileşimli ve etkileşimsiz substratlardan söz edilmekte ve bunlarla ilgili örnekler verilmektedir. Bu örnekler arasında etkileşimsiz substrat olarak gösterilen glikoz ve benzoik asit deneysel çalışmada kullanılacak substratlar olarak seçilmiştir (Stumm - Zollinger, 1966). Bu substratların seçiminde, bunların giderim hızlarının nispeten yüksek olması, saf olarak temin edilebilmeleri ve ayrı ayrı ölçümlerinin mümkün olması diğer kriterler olarak dikkate alınmıştır.

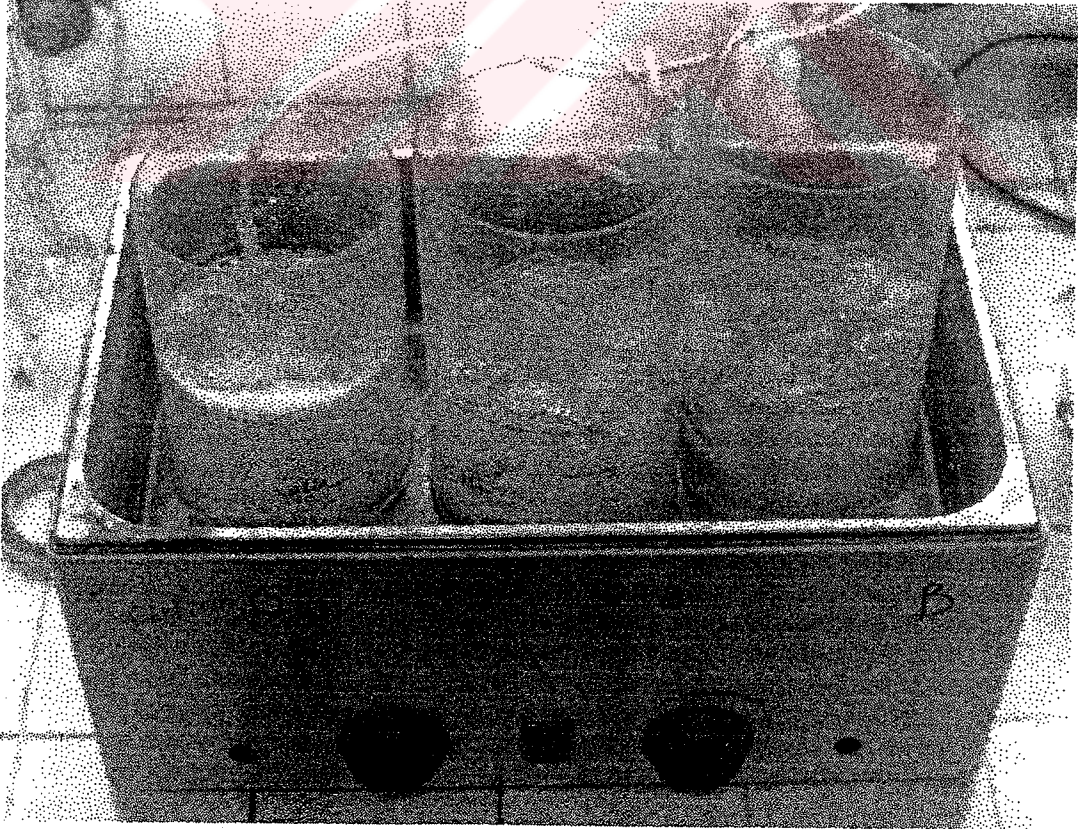
Deneysel çalışmada substrat ölçümü iki şekilde ele alınmıştır. Bunlardan birincisi substratların ayrı ayrı ölçümü, diğeri ise modelin gerçekleşmesinde kullanılacak kollektif organik madde parametresidir. Kollektif organik madde parametresi olarak KOI seçilmiştir.

Deneyslerde kullanılacak aktif çamur sistemi ölçümleri ve kinetik parametre tayinlerinin yürütülmesi ile ilgili ön belirlemeler çerçevesinde laboratuvar ölçeğinde kesikli aktif çamur sistemleri olarak planlanmıştır.

Deneysel çalışmalarda substratlarla ilgili parametreler dışında mikroorganizma konsantrasyonlarının belirlenmesi için uçucu askıda katı madde (UAKM), askıda katı madde (AKM), sistem canlılığının belirlenebilmesi için oksijen tüketim hızı, ayrıca kinetik parametrelerin bulunması ile ilgili respirometrik yöntemler kullanılmıştır.

4.2 MATERYEL VE METOD

Deneysel çalışma kesikli sistemlerde hacimleri 3 ile 4 litre arasında değişen 3 adet cam reaktörde 2 litre hacimde yürütülmüştür. Reaktörler kışın 22°C'de su banyosu içinde, yazın ise oda sıcaklığında tutularak deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda kullanılan reaktörler, aşağıda Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1 Kesikli sistemlerde kullanılan reaktörler

Deneysel çalışmalarda KOI, AKM ve UAKM parametrelerinin ölçümü Standart Metod'da (1989) verilen esaslara göre yürütülmüştür.

Benzoik asit ölçümleri, Stumm - Zollinger (1966) tarafından verilen prosedüre göre HCl ile pH 3'ün altına getirilerek 230nm.'de DB-T ve DB-GT Beckman UV-visible spektrofotometrede yapılmıştır. Glikoz ölçümleri Anthron Metodu (Gaudy, 1962) ile tayin edilmiştir. Anthron (9, 10-dihydro-9-ketoanthracene) kuvvetli asit çözeltisinde geniş aralıktaki sakkaritler ile reaksiyona girmekte ve ışığı 620nm.'de absorblayan mavi-yeşil renkli bir reaksiyon ürünü vermektedir (Michael J. Suess, 1982).

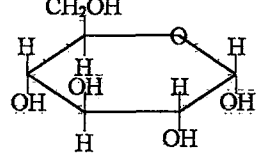
Glikoz ve benzoik asit reaktörlerinin aklımasyonu, evsel atıksu ile alıştırılmış aktif çamurdan alınarak uygun seçilen F/M oranlarında doldur-boşalt çalıştırılarak yapılmıştır. İki substratın kullanıldığı reaktörün aklımasyonu ise glikoz çamuru ile benzoik asit çamurunun %50 oranlarında karıştırılması ve substrat konsantrasyonlarının KOI bazında yarı yarıya verilmesi ile uygun F/M'de çalıştırılmıştır. Hazırlanan sentetik atıksularda azot ve fosfor bulunmadığından, reaktörlere N ve P kaynağı solüsyon A olarak, besin maddesi ise solüsyon B olarak verilmiştir. Aşağıda Tablo 4.1'de solüsyon A ve B içerikleri gösterilmiştir.

Tablo 4.1 Solüsyon A ve B içerikleri

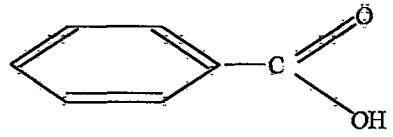
Solüsyon A	Solüsyon B
K ₂ HPO ₄ : 320 g/l.	MgSO ₄ .7H ₂ O: 15 g/l.
KH ₂ PO ₄ : 160 g/l.	FeSO ₄ .7H ₂ O: 0.5 g/l.
NH ₄ Cl: 120 g/l.	ZnSO ₄ .7H ₂ O: 0.5 g/l.
	MnSO ₄ .3H ₂ O: 0.5 g/l.
	CaCl ₂ : 2.0 g/l.

Deneysel çalışmada kullanılan substratlar ile ilgili genel bilgiler glikoz için Tablo 4.2, benzoik asit için Tablo 4.3'te verilmiştir.

Tablo 4.2 Glikoz ile ilgili genel bilgiler

D(+)- Glikoz	
Kimyasal formülü	$C_6H_{12}O_6$
Mol ağırlığı	180.16 g/mol.
Erime noktası	146°C
Teorik oksijen ihtiyacı	1.06
Deneyisel KOİ eşdeğeri	1
Açık formülü	

Tablo 4.3 Benzoik asit ile ilgili genel bilgiler

Benzoik asit GR, ACS	
Kimyasal formülü	$C_7H_6O_2$
Mol ağırlığı	122.12 g/mol.
Erime noktası	121 - 123°C
Sudaki çözünürlüğü	20°C'de 2.9 g/l.
Teorik oksijen ihtiyacı	1.96
Deneyisel KOİ eşdeğeri	1.75
Açık formülü	

4.3 DENEY SONUÇLARI

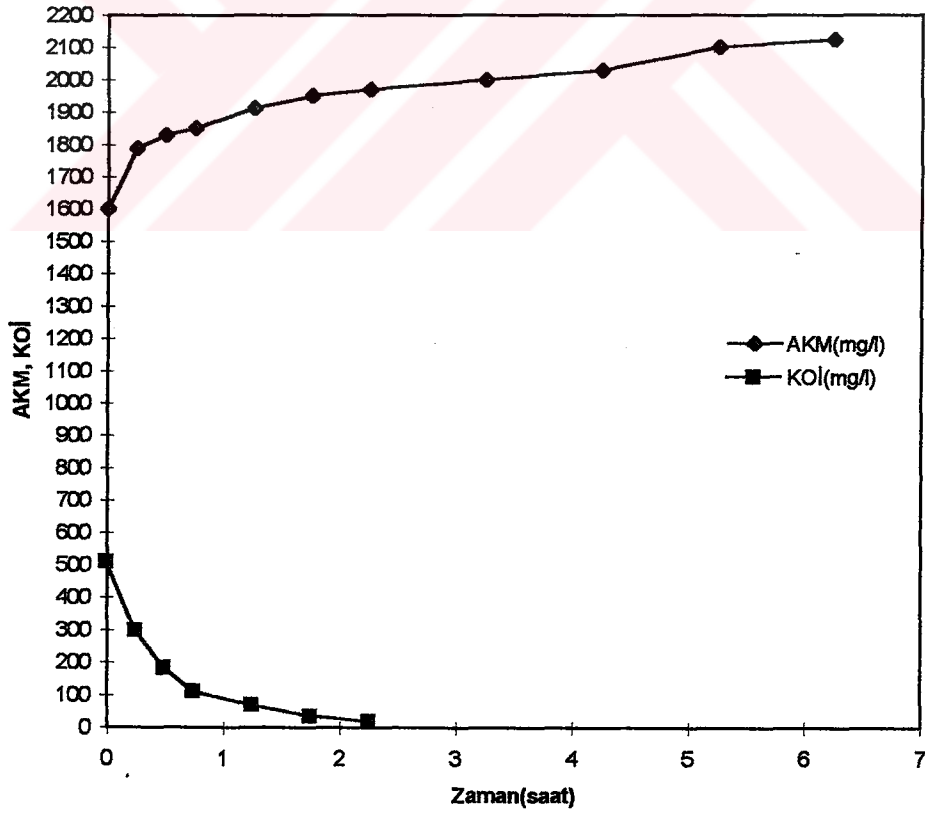
Kesikli sistemlerde yapılan deney sonuçları çeşitli F/M (KOİ/AKM) oranlarında olmak üzere sırasıyla glikoz, benzoik asit ve glikoz ve benzoik asit karışımı olmak üzere aşağıda verilmiştir.

4.3.1 Glikoz için çeşitli F/M oranlarında deney sonuçları

1. SET F/M= 510/1600

Tablo 4.4 F/M= 0.32 mg KOI / mg AKM

Zaman(saat)	AKM(mg/l)	KOI(mg/l)
0	1600	510
0,25	1790	300
0,5	1830	185
0,75	1850	112
1,25	1912	70
1,75	1950	35
2,25	1970	20
3,25	2000	
4,25	2030	
5,25	2100	
6,25	2125	

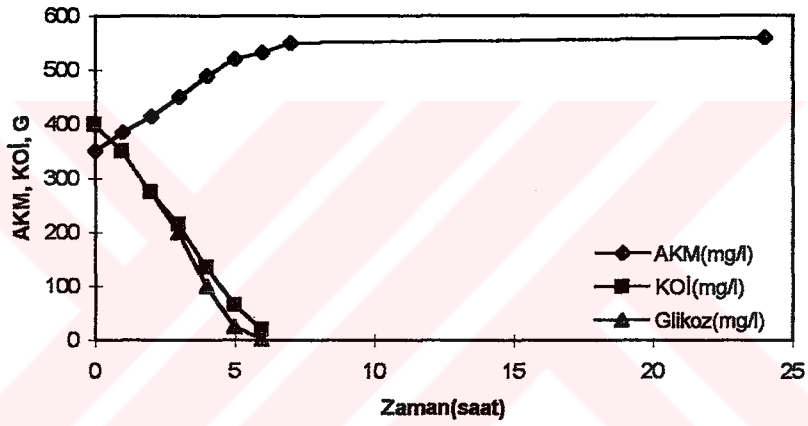


Şekil 4.2 F/M= 0.32 mg KOI/mgAKM

2. SET F/M= 400/350

Tablo 4.5 F/M= 1.14 mg KOI / mg AKM

Zaman(saat)	AKM(mg/l)	KOI(mg/l)	Glikoz(mg/l)
0	350	400	400
1	385	350	350
2	415	275	275
3	450	215	200
4	490	135	100
5	520	65	25
6	532	20	2
7	550		
24	560		

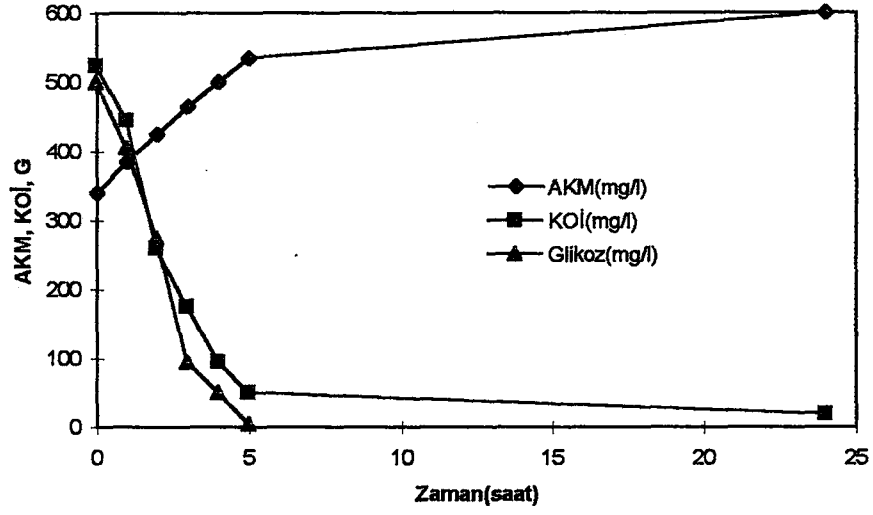


Şekil 4.3 F/M= 1.14 mg KOI / mg AKM

3. SET F/M= 525/340

Tablo 4.6 F/M= 1.54 mg KOI / mg AKM

Zaman(saat)	AKM(mg/l)	KOI(mg/l)	Glikoz(mg/l)
0	340	525	500
1	385	445	405
2	425	260	275
3	465	175	95
4	500	95	50
5	535	50	5
24	600	20	

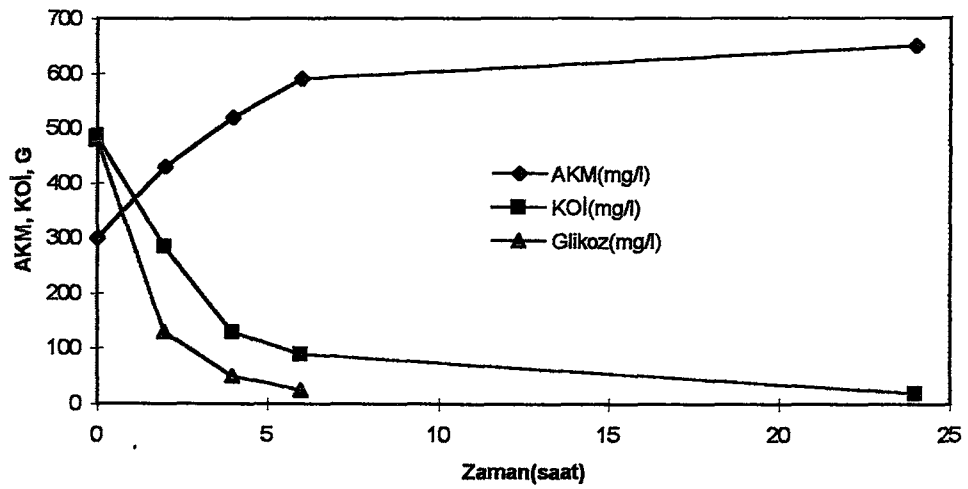


Şekil 4.4 F/M= 1.54 mg KOI / mg AKM

4. SET F/M= 485/300

Tablo 4.7 F/M= 1.6 mg KOI / mg AKM

Zaman(saat)	AKM(mg/l)	KOI(mg/l)	Glikoz(mg/l)
0	300	485	480
2	430	285	130
4	520	130	50
6	590	90	25
24	650	20	

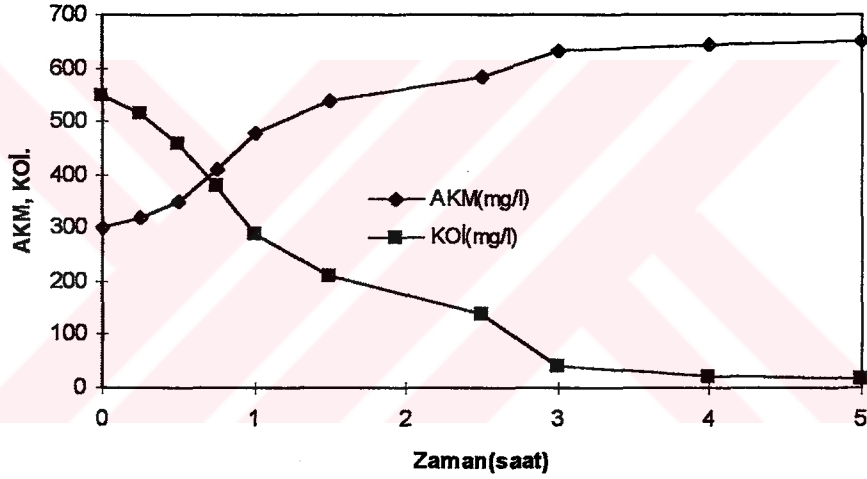


Şekil 4.5 F/M= 1.6 mg KOI / mg AKM

5. SET $F/M= 550/300$

Tablo 4.8 $F/M= 1.8 \text{ mg KOI} / \text{mg AKM}$

Zaman(saat)	AKM(mg/l)	KOI(mg/l)
0	300	550
0,25	320	515
0,5	351	460
0,75	412	380
1	479	290
1,5	537	210
2,5	583	140
3	633	40
4	643	22
5	650	20

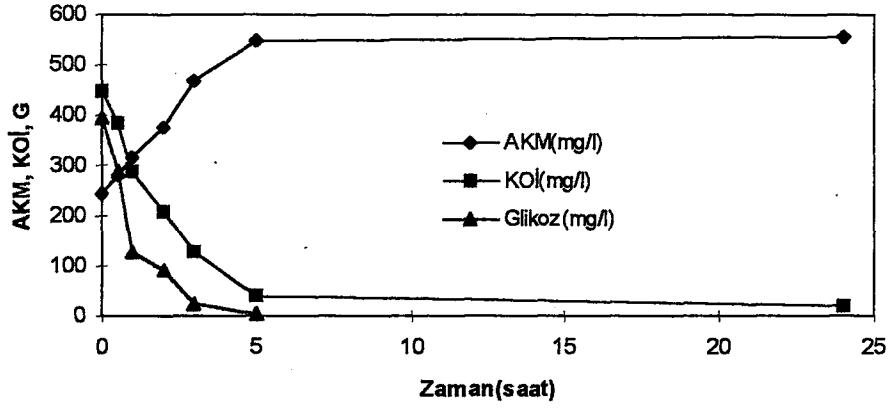


Şekil 4.6 $F/M= 1.8 \text{ mg KOI} / \text{mg AKM}$

6. SET $F/M= 450/245$

Tablo 4.9 $F/M 1.8 \text{ mg KOI} / \text{mg AKM}$

Zaman(saat)	AKM(mg/l)	KOI(mg/l)	Glikoz(mg/l)
0	245	450	395
0,5	280	385	288
1	315	290	130
2	378	210	92
3	470	130	25
5	549	42	5
24	555	20	



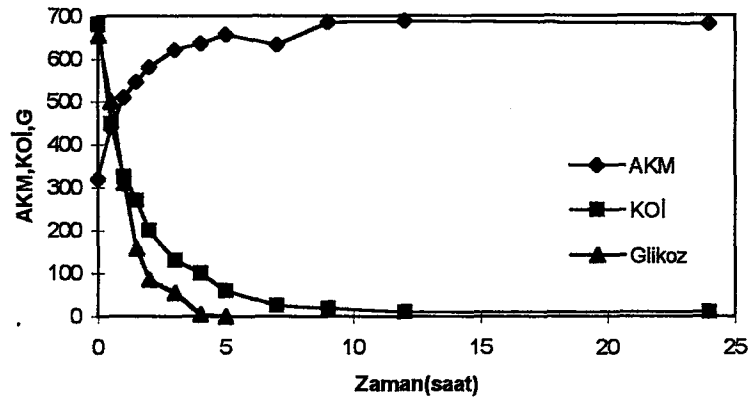
Şekil 4.7 F/M 1.8 mg KOI / mg AKM

7. SET

F/M= 680/320

Tablo 4.10 F/M= 2.1 mg KOI / mg AKM

Zaman (saat)	AKM (mg/l)	KOI (mg/l)	Glikoz (mg/l)
0	320	680	655
0,5	440	450	500
1	510	325	310
1,5	545	270	158
2	580	200	85
3	620	130	55
4	636	100	5
5	656	60	0
7	633	25	
9	685	20	
12	688	11	
24	680	10	



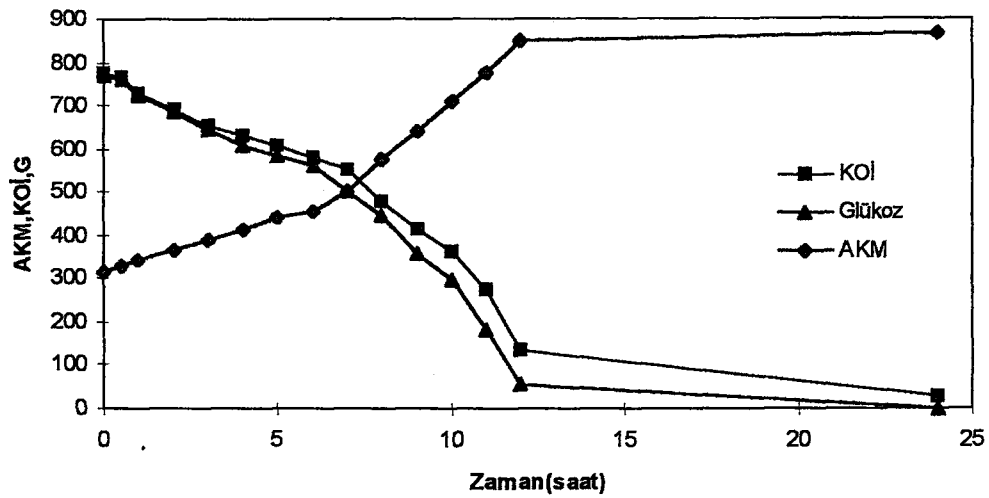
Şekil 4.8 F/M= 2.1 mg KOI / mg AKM

8. SET

F/M= 775/315

Tablo 4.11 F/M= 2.5 mg KOI / mg AKM

Zaman(saat)	KOI (mg/l)	Glikoz (mg/l)	AKM (mg/l)
0	775	770	315
0,5	765	760	330
1	730	725	345
2	690	685	365
3	655	645	390
4	630	610	415
5	610	585	440
6	580	560	455
7	550	500	500
8	480	445	575
9	415	355	640
10	360	295	710
11	275	180	775
12	135	55	850
24	30	0	866

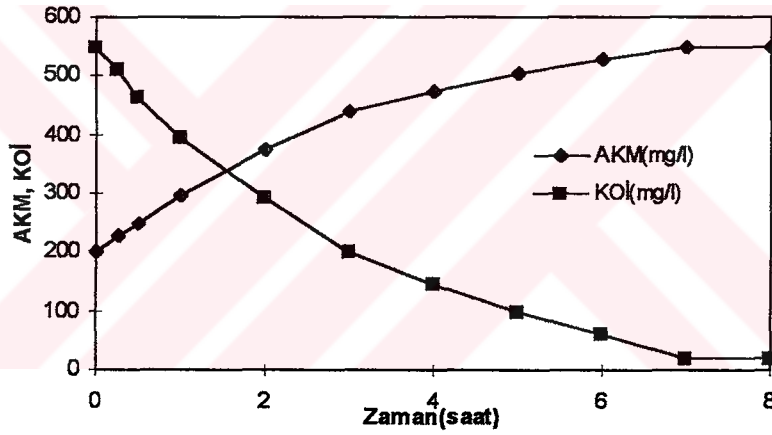
**Şekil 4.9 F/M= 2.5 mg KOI / mg AKM**

9. SET

F/M= 550/200

Tablo 4.12 F/M= 2.75 mg KOİ / mg AKM

Zaman(saat)	AKM(mg/l)	KOİ(mg/l)
0	200	550
0,25	230	510
0,5	250	465
1	295	395
2	375	292
3	440	200
4	475	145
5	505	100
6	528	60
7	548	22
8	550	20



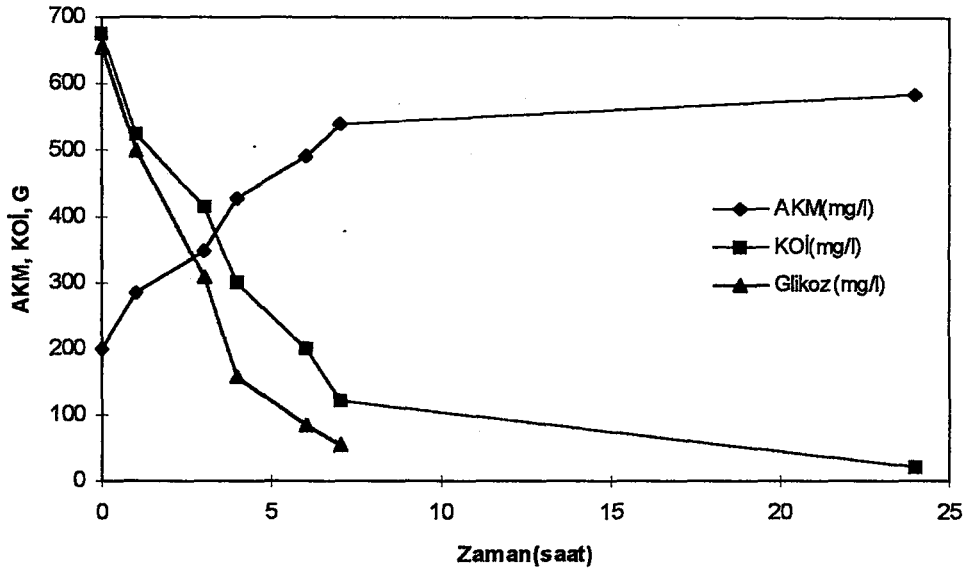
Şekil 4.10 F/M= 2.75 mg KOİ / mg AKM

10. SET

F/M= 675/200

Tablo 4.13 F/M= 3.4 mg KOİ / mg AKM

Zaman(saat)	AKM(mg/l)	KOİ(mg/l)	Glikoz(mg/l)
0	200	675	655
1	285	525	500
3	350	415	310
4	428	300	158
6	491	200	85
7	539	120	55
24	585	20	

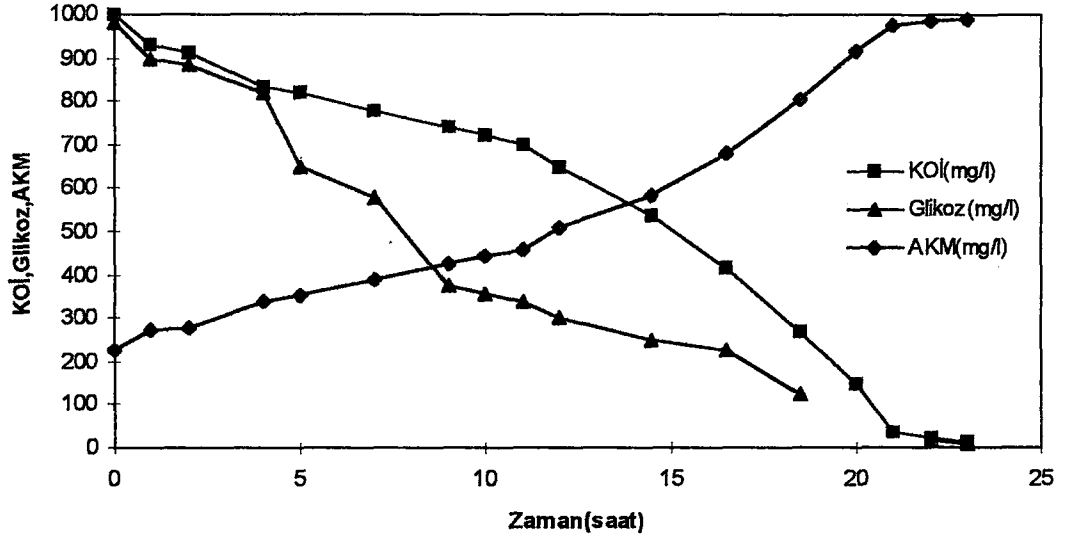


Şekil 4.11 F/M= 3.4 mg KOI / mg AKM

11. SET F/M= 1000/225

Tablo 4.14 F/M= 4.4 mg KOI / mg AKM

Zaman(saat)	KOI (mg/l)	Glukoz (mg/l)	AKM (mg/l)
0	1000	980	225
1	930	900	273
2	910	885	280
4	835	820	340
5	820	650	352
7	780	580	390
9	740	375	425
10	720	358	445
11	700	340	460
12	650	300	510
14,5	535	250	585
16,5	415	225	680
18,5	270	125	805
20	148		916
21	37		975
22	23	20	985
23	14	10	992
24		5	



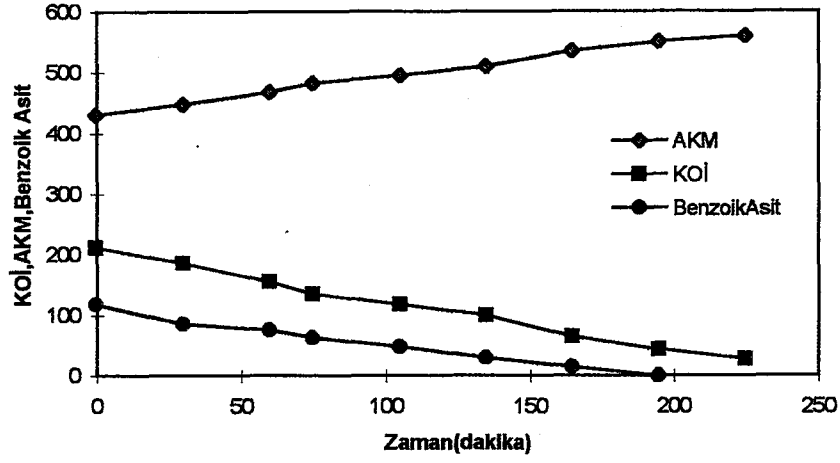
Şekil 4.12 F/M= 4.4 mg KOI / mg AKM

4.3.2 Benzoik Asit için çeşitli F/M oranlarında deney sonuçları

1. SET F/M= 212/430

Tablo 4.15 F/M= 0.49 mg KOI / mg AKM

Zaman(dakika)	KOI (mg/l)	BenzoikAsit (mg/l)	AKM (mg/l)
0	212	118	430
30	185	85	447
60	155	75	468
75	135	62,5	482
105	118	48	495
135	100	30	510
165	65	15	535
195	43	0	550
225	28		560

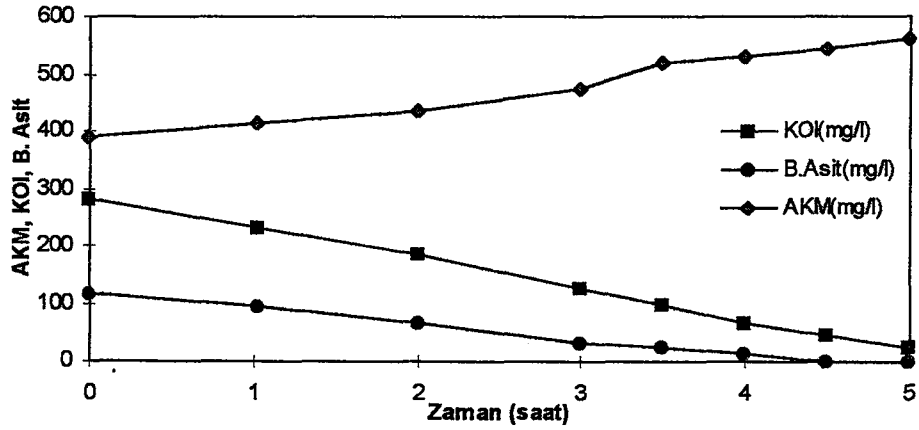


Şekil 4.13 F/M= 0.49 mg KOI / mg AKM

2. SET F/M= 280/390

Tablo 4.16 F/M= 0.72 mg KOI / mg AKM

Zaman(saat)	KOI(mg/l)	B.Asit(mg/l)	AKM(mg/l)
0	280	115	390
1,03	230	95	415
2	187	65	436
3	125	30	475
3,5	100	23	520
4	65	13	530
4,5	45	0	545
5	25	0	560



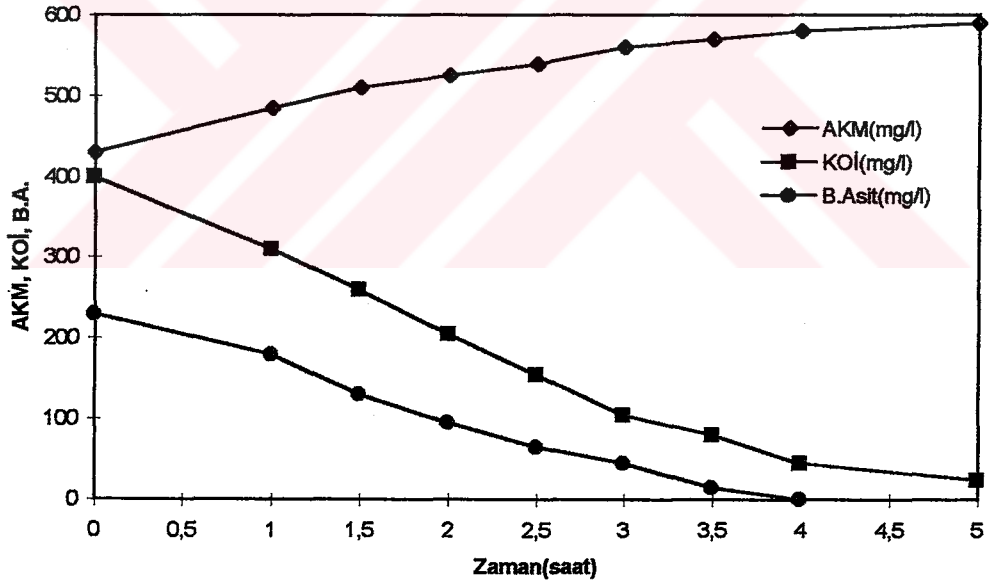
Şekil 4.14 F/M= 0.72 mg KOI / mg AKM

3. SET

F/M= 400/430

Tablo 4.17 F/M= 0.93 mg KOI / mg AKM

Zaman(saat)	AKM(mg/l)	KOI(mg/l)	B.Asit(mg/l)
0	430	400	230
1	485	310	180
1,5	510	260	130
2	525	205	95
2,5	540	155	65
3	560	105	45
3,5	570	80	15
4	580	45	1
5	590	25	

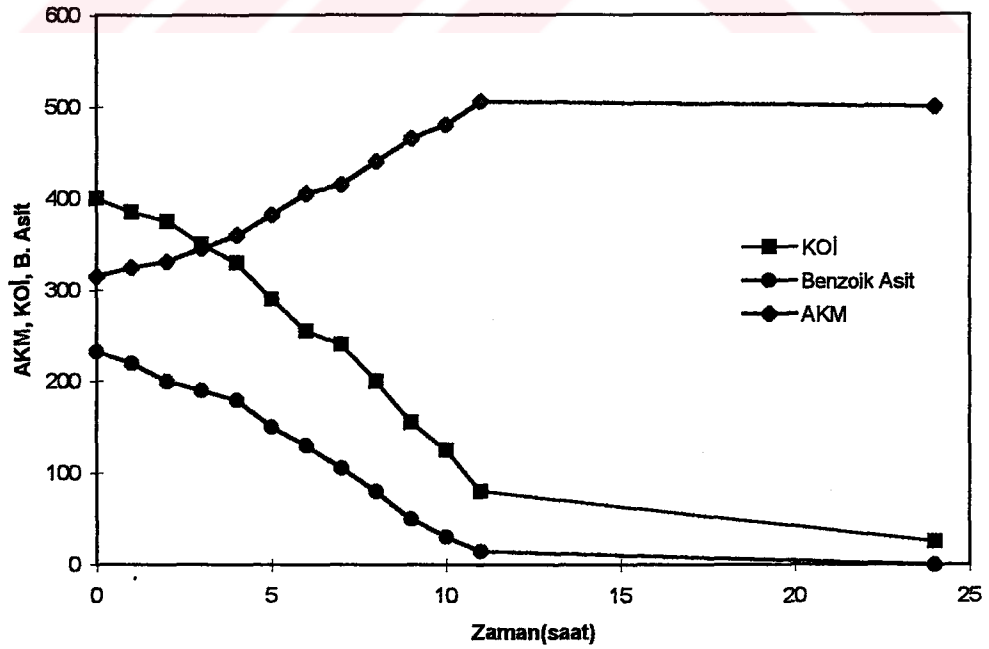
**Şekil 4.15 F/M= 0.93 mg KOI / mg AKM**

4. SET

F/M= 400/315

Tablo 4.18 F/M= 1.27 mg KOI / mg AKM

Zaman(saat)	KOI(mg/l)	B. Asit(mg/l)	AKM(mg/l)
0	400	232	315
1	385	220	325
2	375	200	331
3	350	190	345
4	330	180	360
5	290	150	382
6	255	130	405
7	240	105	415
8	200	80	440
9	155	50	465
10	125	30	480
11	80	15	505
24	25	0	500

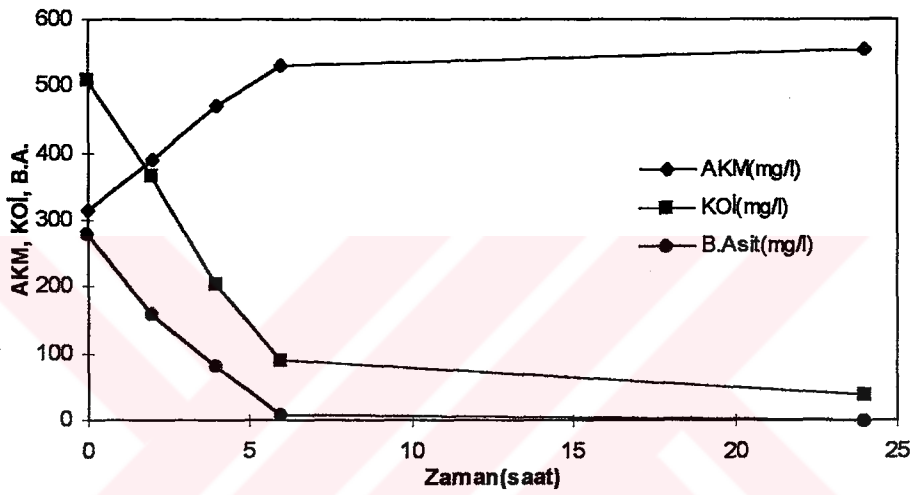


Şekil 4.16 F/M= 1.27 mg KOI / mg AKM

5. SET F/M= 510/316

Tablo 4.19 F/M= 1.6 mg KOI / mg AKM

Zaman(saat)	AKM(mg/l)	KOI(mg/l)	B.Asit(mg/l)
0	316	510	280
2	390	365	160
4	470	205	81
6	530	90	10
24	555	38	0

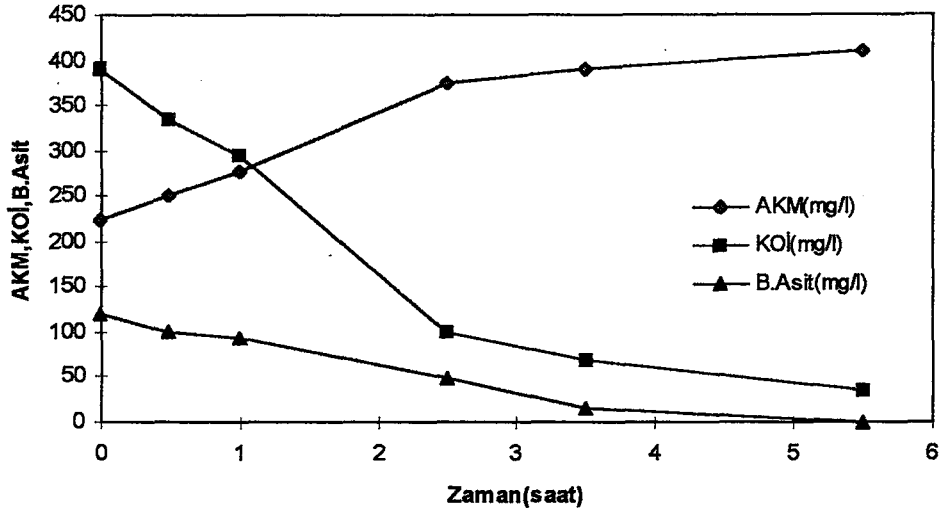


Şekil 4.17 F/M= 1.6 mg KOI / mg AKM

6. SET F/M= 390/225

Tablo 4.20 F/M= 1.73 mg KOI / mg AKM

Zaman(saat)	AKM(mg/l)	KOI(mg/l)	B.Asit(mg/l)
0	225	390	120
0,5	250	335	100
1	278	295	93
2,5	375	100	48
3,5	390	68	15
5,5	410	35	1

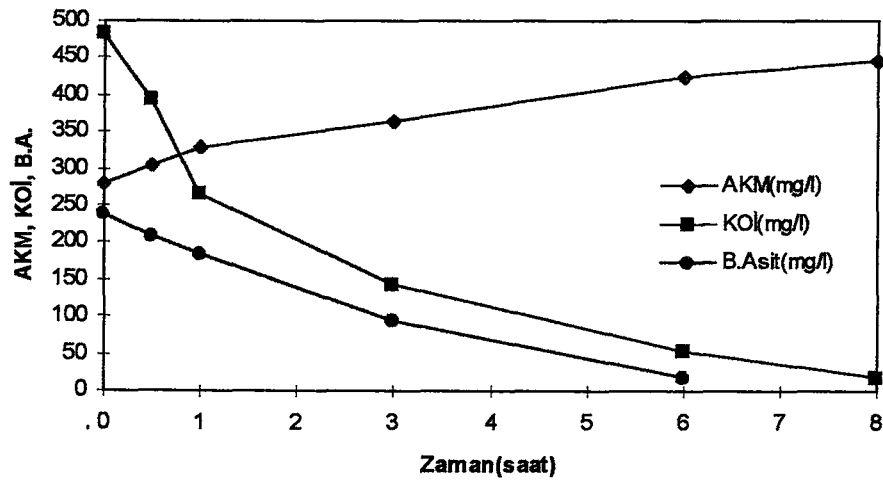


Şekil 4.18 $F/M = 1.73 \text{ mg KOI} / \text{mg AKM}$

7. SET $F/M = 485/280$

Tablo 4.21 $F/M = 1.73 \text{ mg KOI} / \text{mg AKM}$

Zaman (saat)	AKM (mg/l)	KOI (mg/l)	B.Asit (mg/l)
0	280	485	240
0,5	305	395	210
1	330	265	185
3	365	145	95
6	425	55	20
8	445	20	



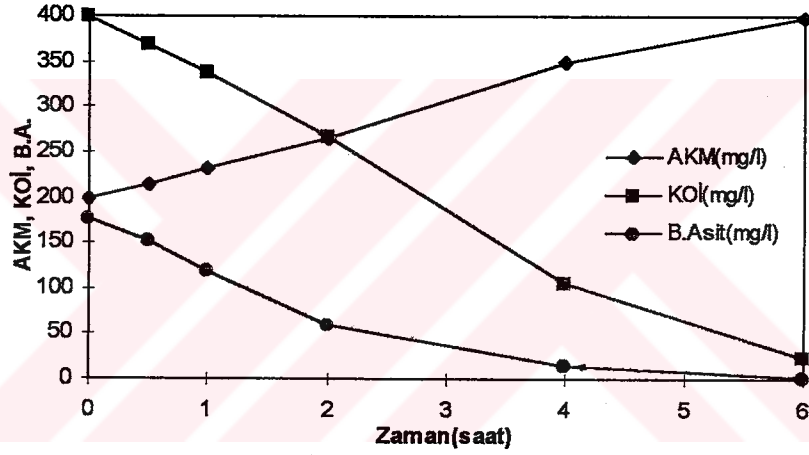
Şekil 4.19 $F/M = 1.73 \text{ mg KOI} / \text{mg AKM}$

8. SET

F/M= 400/200

Tablo 4.22 F/M= 2.0 mg KOI / mg AKM

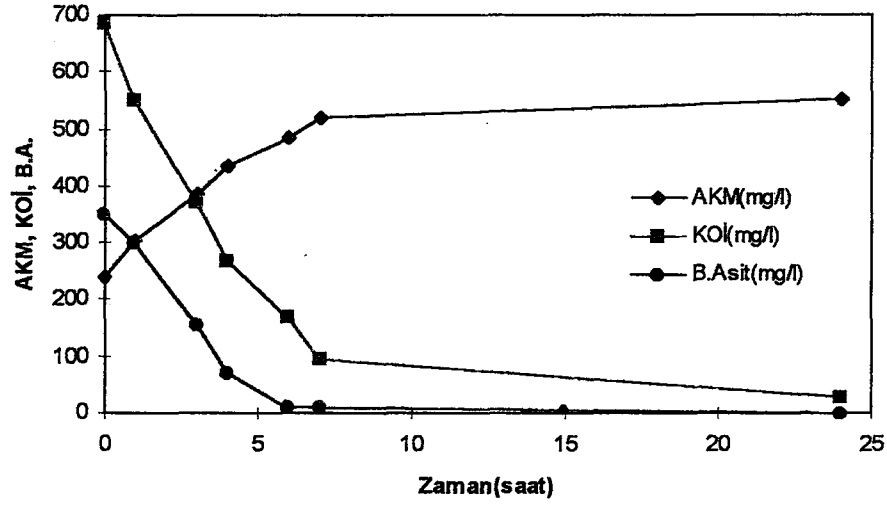
Zaman(saat)	AKM(mg/l)	KOI(mg/l)	B.Asit(mg/l)
0	200	400	176
0,5	215	369	153
1	231	338	120
2	265	268	60
4	350	105	15
6	398	25	3

**Şekil 4.20 F/M= 2.0 mg KOI / mg AKM**

9.SET F/M=685/240

Tablo 4.23 F/M= 2.85 mg KOI / mg AKM

Zaman(saat)	AKM(mg/l)	KOI(mg/l)	B.Asit(mg/l)
0	240	685	350
1	305	550	300
3	385	370	155
4	435	268	70
6	485	170	11
7	520	95	9
24	550	30	1

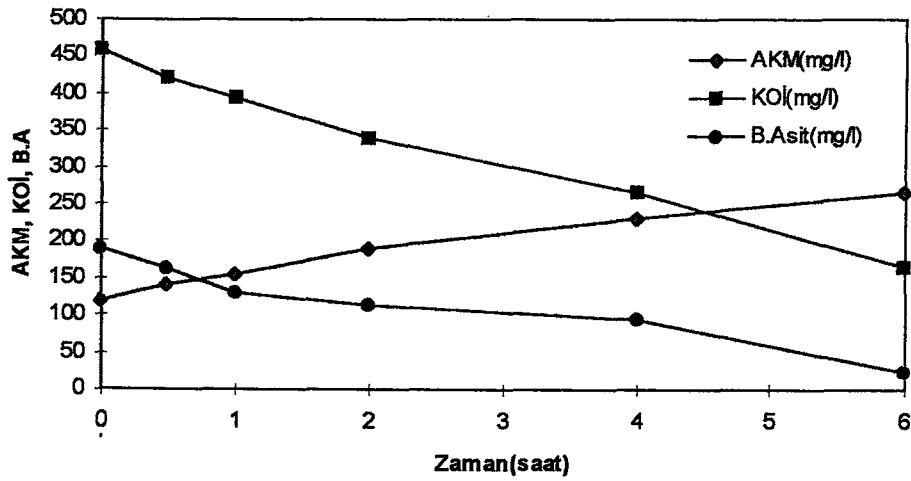


Şekil 4.21 F/M= 2.85 mg KOI / mg AKM

10. SET F/M= 460/120

Tablo 4.24 F/M= 3.83 mg KOI / mg AKM

Zaman(saatt)	AKM(mg/l)	KOI(mg/l)	B.Asit(mg/l)
0	120	460	190
0,5	140	420	163
1	155	395	130
2	190	340	115
4	230	265	96
6	265	165	25

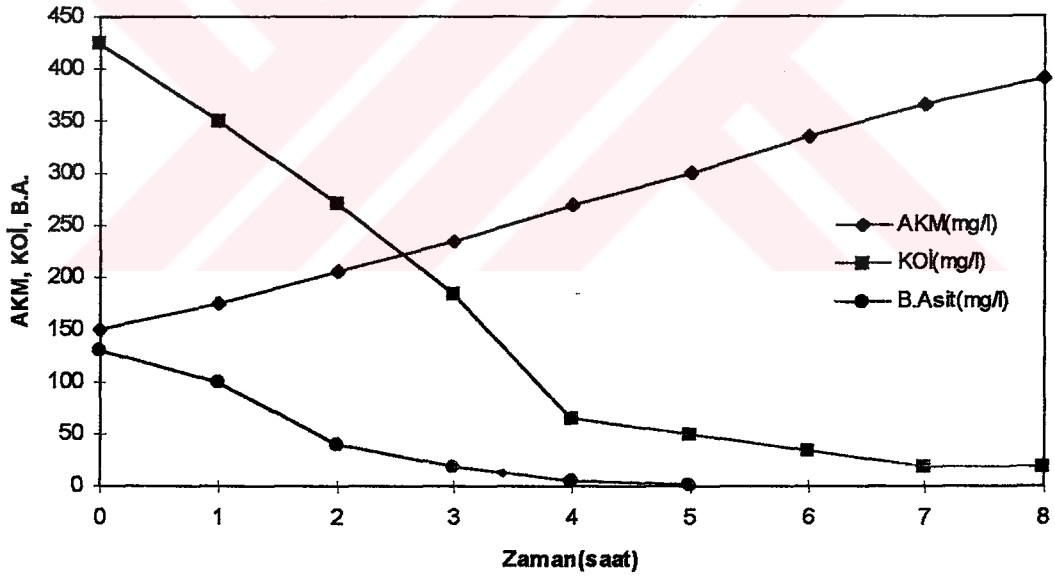


Şekil 4.22 F/M= 3.83 mg KOI / mg AKM

11. SET F/M= 425/150

Tablo 4.25 F/M= 2.83 mg KOI / mg AKM

Zaman(saât)	AKM(mg/l)	KOI(mg/l)	B.Asit(mg/l)
0	150	425	130
1	175	350	100
2	205	272	40
3	235	185	20
4	270	65	5
5	300	50	1
6	335	35	
7	365	20	
8	390	20	



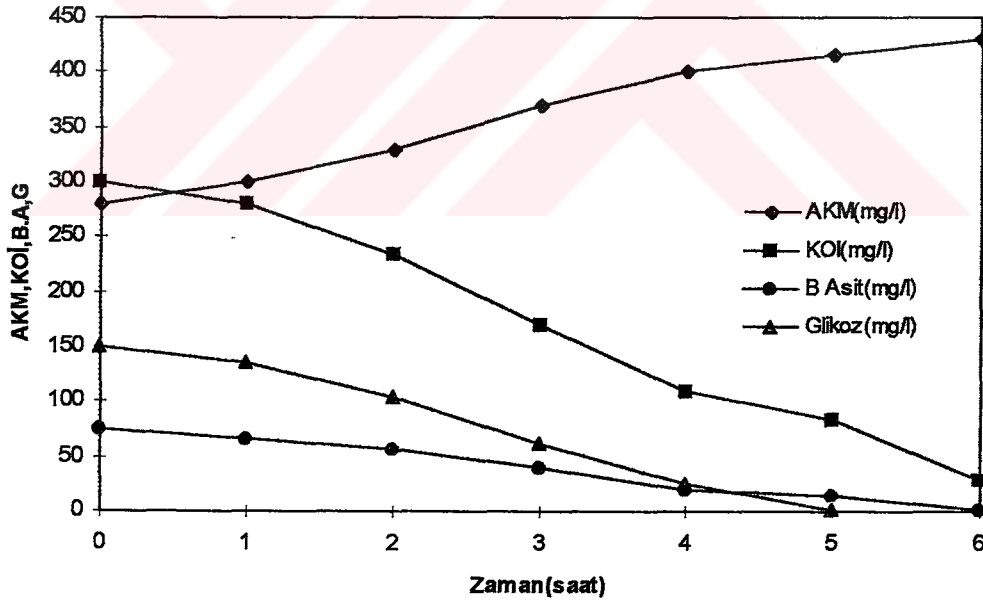
Şekil 4.23 F/M= 2.83 mg KOI / mg AKM

4.3.3. Glikoz ve benzoik asit karışımı için çeşitli F/M oranlarında deney sonuçları

1. SET F/M= 300/280

Tablo 4.26 F/M= 1.07 mg KOI / mg AKM

Zaman(saat)	AKM(mg/l)	KOI(mg/l)	B Asit(mg/l)	Glikoz(mg/l)
0	280	300	75	150
1	300	280	65	135
2	330	235	57	105
3	370	170	40	62,5
4	400	110	20	25
5	415	84	15	1
6	430	30	1	1

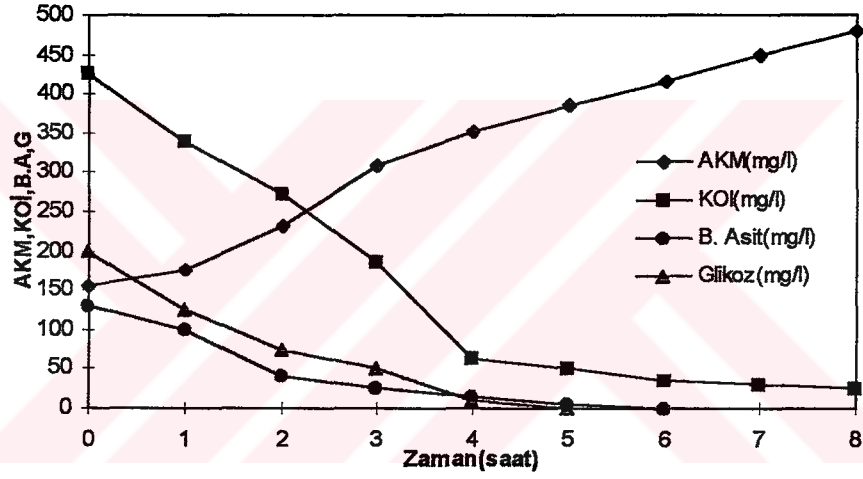


Şekil 4.24 F/M= 1.07 mg KOI / mg AKM

2. SET F/M= 425/156

Tablo 4.27 F/M= 2.72 mg KOI / mg AKM

Zaman(saatt)	AKM(mg/l)	KOI(mg/l)	B. Asit(mg/l)	Glikoz(mg/l)
0	156	425	130	200
1	176	340	100	125
2	232	272	40	75
3	308	185	25	50
4	353	65	15	10
5	385	50	5	0
6	415	35	0	
7	450	30		
8	480	25		

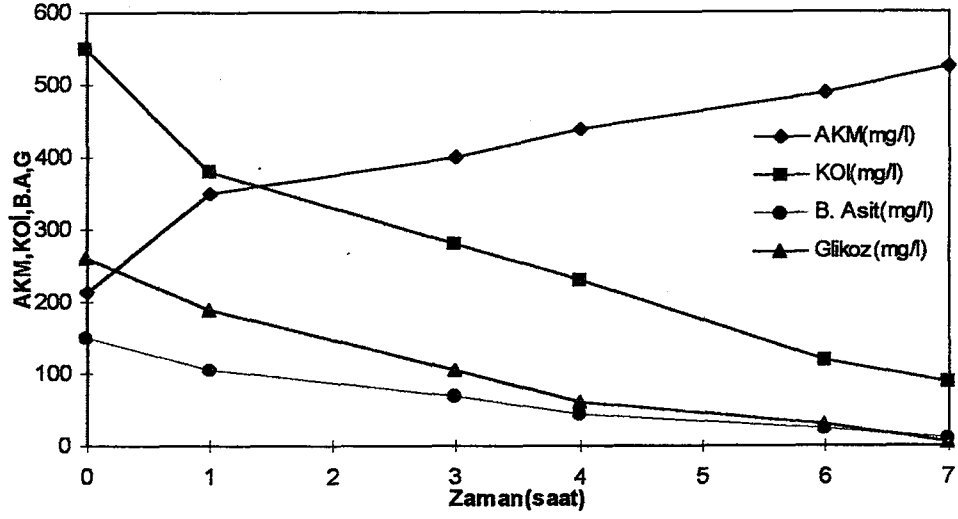


Şekil 4.25 F/M= 2.72 mg KOI / mg AKM

3. SET F/M= 550/215

Tablo 4.28 F/M= 2.55 mg KOI / mg AKM

Zaman(saatt)	AKM(mg/l)	KOI(mg/l)	B. Asit(mg/l)	Glikoz(mg/l)
0	215	550	150	260
1	350	380	105	190
3	400	280	70	105
4	440	230	45	60
6	490	120	25	30
7	525	90	10	5

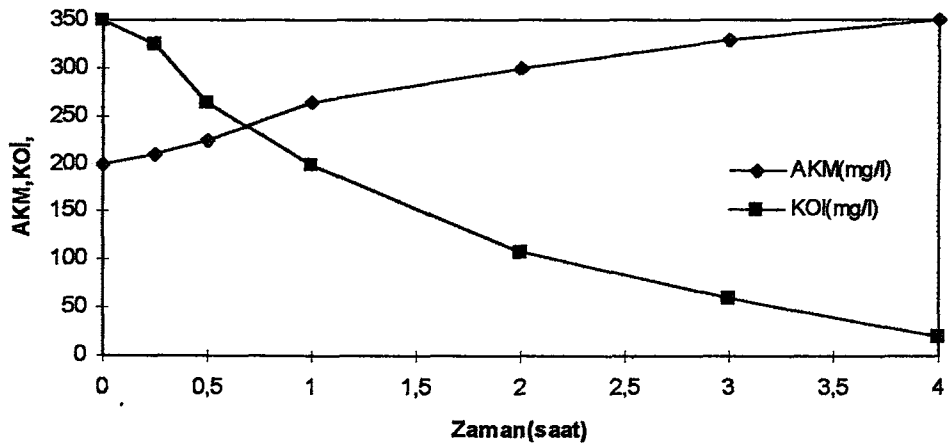


Şekil 4.26 F/M= 2.55 mg KOI / mg AKM

4. SET F/M= 350/200

Tablo 4.29 F/M= 1.75 mg KOI / mg AKM

Zaman(saat)	AKM(mg/l)	KOI(mg/l)
0	200	350
0,25	210	325
0,5	225	265
1	265	200
2	300	110
3	330	60
4	350	20

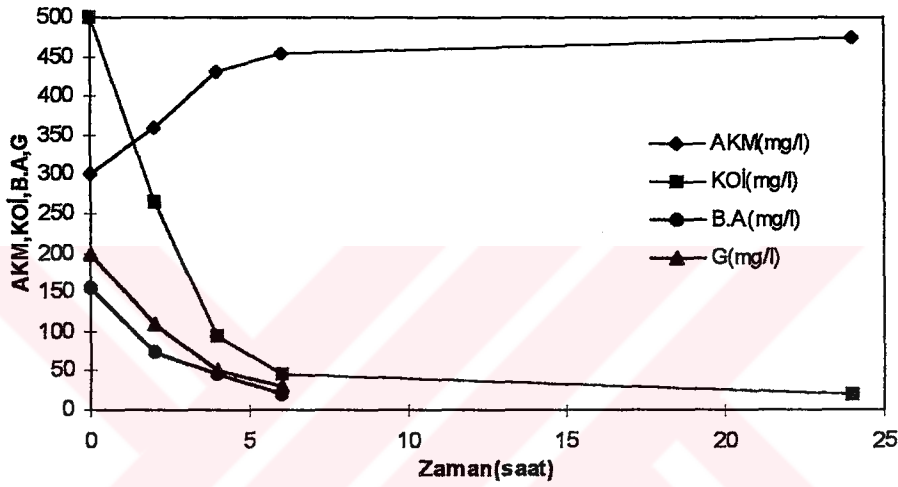


Şekil 4.27 F/M= 1.75 mg KOI / mg AKM

5. SET F/M= 500/300

Tablo 4.30 F/M= 1.66 mg KOI / mg AKM

Zaman (saat)	AKM (mg/l)	KOI (mg/l)	B.A (mg/l)	Glikoz (mg/l)
0	300	500	155	200
2	360	265	75	110
4	430	95	45	50
6	455	45	20	30
24	475	20		



Şekil 4.28 30 F/M= 1.66 mg KOI / mg AKM

4.4 DENEY SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

4.4.1 Kinetik Sabitlerin Bulunması

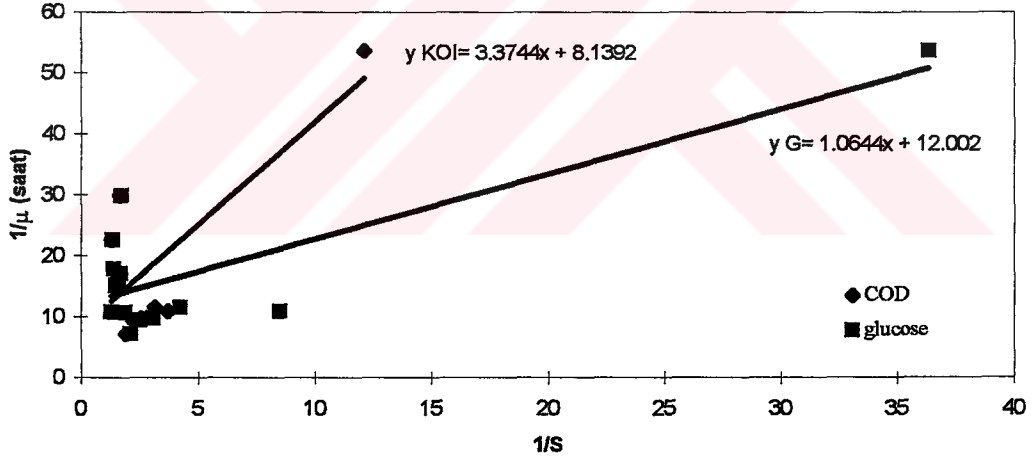
Levenspiel Yöntemi

Kesikli sistemlere ait kinetik sabitlerin belirlenmesi için Levenspiel'in (1980) önerdiği yöntem kullanılarak her üç reaktörde de yapılan deney sonuçlarından yararlanılarak glikoz, benzoik asit ve glikoz ve benzoik asit reaktörlerine ait sonuçlar Tablo 4.31, 4.32 ve 4.33'de ve Şekil 4.29, 4.30 ve 4.31'de verilmiştir. Bu tablolarda her 3 reaktör için de önce toplam KOI bazında kinetik sabitler μ_m ve K_s belirlenmiştir. Ayrıca glikoz ve benzoik asitin tek reaktörlerinde spesifik olarak ölçülen substratların KOI

eşdeğerleri bazında aynı yöntem ile değerlendirme yapılarak bu bazda μ_m ve K_s sabitleri bulunmuştur.

Tablo 4.31 Glikoza ait kinetik sabitlerin bulunması

Dt	X1	X2	X _{ort}	Dx	(Dt.X _{ort})/Dx	S1 KOİ	S2 KOİ	S _{ort} KOİ	1/(S _{ort} KOİ) 10 ⁻³	S1 G	S2 G	S _{ort} G	1/(S _{ort} G) 10 ⁻³
0,5	315	330	323	15	10,75	775	765	770	1,298701299	770	760	765	1,30718954
1	330	345	338	15	22,5	765	730	747,5	1,337792642	760	725	742,5	1,34680135
1	345	365	355	20	17,75	730	690	710	1,408450704	725	685	705	1,41843972
1	365	390	378	25	15,1	690	655	672,5	1,486988848	685	645	665	1,5037594
1	390	415	403	25	16,1	655	630	642,5	1,556420233	645	610	627,5	1,5936255
1	415	440	428	25	17,1	630	610	620	1,612903226	610	585	597,5	1,67364017
1	440	455	448	15	29,83333	610	580	595	1,680672269	585	560	572,5	1,74672489
1	455	500	478	45	10,61111	580	550	565	1,769911504	560	500	530	1,88679245
1	500	575	538	75	7,166667	550	480	515	1,941747573	500	445	472,5	2,11640212
1	575	640	608	65	9,346154	480	415	447,5	2,234636872	445	355	400	2,5
1	640	710	675	70	9,642857	415	360	387,5	2,580645161	355	295	325	3,07692308
1	710	775	743	65	11,42308	360	275	317,5	3,149606299	295	180	237,5	4,21052632
1	775	850	813	75	10,83333	375	165	270	3,703703704	180	55	117,5	8,5106383
1	850	866	858	16	53,625	135	30	82,5	12,12121212	55	0	27,5	36,3636364



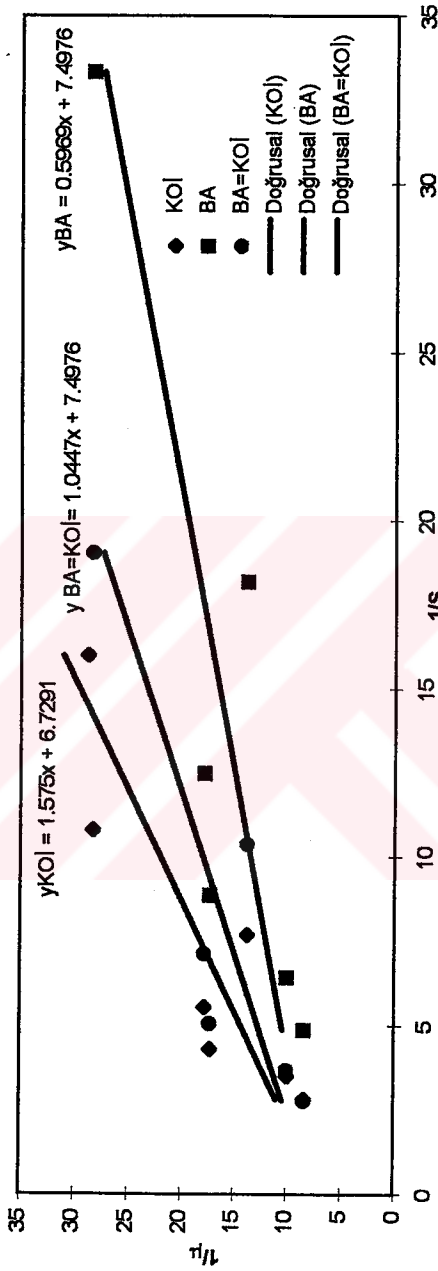
Şekil 4.29 Glikoza ait kinetik sabitlerin bulunması

Şekil 4.29'dan elde edilen değerlerden glikoz için $\mu_m=3/\text{gün}$, $K_s=10 \text{ mg/l}$ bulunmuştur.

Şekil 4.30'da elde edilen değerlere göre de benzoik asitin toplam KOİ bazında kinetik sabitleri $\mu_m=3.5/\text{gün}$, $K_s=7\text{mg/l}$, benzoik asitin KOİ eşdeğeri bazında kinetik sabitleri ise $\mu_m=3.2/\text{gün}$, $K_s=4\text{mg/l}$ bulunmuştur.

Tablo 4.32 Benzoik asite ait kinetik sabitlerin bulunması

D t	X1	X2	X _{ort}	Dx	(Dt.X _{ort})/Dx	S1 KOİ	S2 KOİ	S _{ort} KOİ	1/(S _{ort} KOİ).10 ⁻³	S1 BA	S2 BAG	S _{ort} BA	1/(S _{ort} BA).10 ⁻³	S1 BA=KOİ	S2 BA=KOİ	S _{ort} BA=KOİ	1/(S _{ort} BA=KOİ).10 ⁻³
1	430	485	457,5	55	8,31818182	400	310	355	2,816901408	230	180	205	4,8780488	402,5	315	358,75	2,787456446
0,5	485	510	497,5	25	9,95	310	260	285	3,50877193	180	130	155	6,4516129	315	227,5	271,25	3,686635945
0,5	510	525	517,5	15	17,25	260	205	232,5	4,301075269	130	95	112,5	8,8888889	227,5	166,25	196,875	5,079365079
0,5	525	540	532,5	15	17,75	205	155	180	5,555555556	95	65	80	12,5	166,25	113,75	140	7,142857143
0,5	540	560	550	20	13,75	155	105	130	7,692307692	65	45	55	18,181818	113,75	78,75	96,25	10,38961039
0,5	560	570	565	10	28,25	105	80	92,5	10,81081081	45	15	30	33,333333	78,75	26,25	52,5	19,04761905
0,5	570	580	575	10	28,75	80	45	62,5	16	15	0	7,5		26,25	0	13,125	
1	580	590	585			45	25	35									



Şekil 4.30 Benzoik asite ait kinetik sabitlerin bulunması

Tablo 4.33 Glikoz ve benzoik asit karışımına ait kinetik sabitlerin bulunması

D t	X1	X2	X _{ort}	Dx	(Dt.X _{ort})/Dx	S1 KOİ	S2 KOİ	S _{ort} KOİ	1/(S _{ort} KOİ).10 ⁻³	S1 G	S2 G	G _{ort}	1/(S _{ort} G).10 ⁻³	S1B	S2B	S _{ort}	1/(S _{ort}).10 ⁻³
1	280	300	290	20	14,5	300	280	290	3,448275862	150	135	143	7,01754386	75	65	105	9,523809524
1	300	330	315	30	10,5	280	235	257,5	3,883495146	135	105	120	8,333333333	65	57	85	11,76470588
1	330	370	350	40	8,75	235	170	202,5	4,938271605	105	62,5	83,8	11,94029851	57	40	59,75	16,73640167
1	370	400	385	30	12,833333	170	110	140	7,142857143	63	25	37,5	40	40	20	32,5	30,76923077
1	400	415	407,5	15	27,166667	110	84	97	10,30927835	25	1			20	15	10,5	95,23809524
1	415	430	422,5	15	28,166667	84	30	57	17,54385965					15	1	7,5	133,3333333
														1	0	0,5	2000



Şekil 4.31 Glikoz ve benzoik asit karışımına ait kinetik sabitlerin bulunması

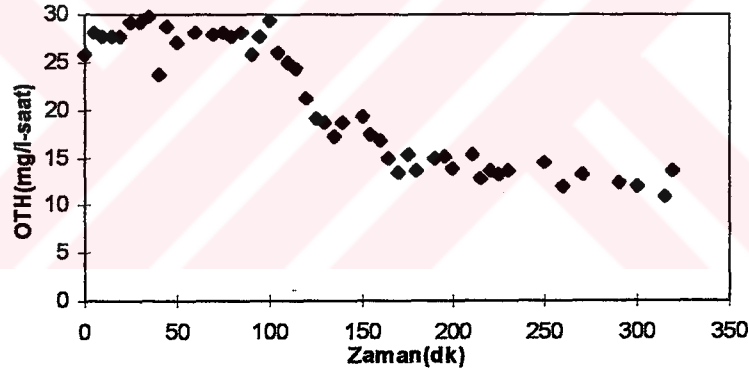
Tablo 4.33'den görüleceği gibi karışım reaktörüne ait kinetik sabitler toplam KOI bazında $\mu_m=3.8/\text{gün}$, $K_s=8 \text{ mg/l}$ bulunmuştur.

Respirometrik yöntem

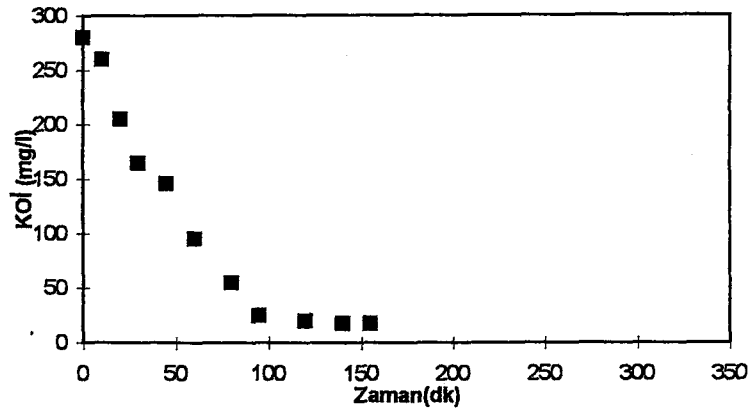
Kesikli sistemlere ait kinetik sabitlerin belirlenmesi için yapılan respirometrik ölçümlerde dönüşüm oranı y_H , organik maddenin kolay ayrışabilir kısmı S_s , hetotrofik biyokütlenin aktivite katsayısı f_a (Ekama ve diğerleri, 1986) ve μ_m (Kappeler ve Gujer, 1992) bulunmuştur.

Her 3 reaktörün kendine alışmış çamuru ile yapılan respirometrik ölçümler glikoz ve glikoz+benzoik asit karışımı için birer set, benzoik asit için 2 set halinde yapılmıştır.

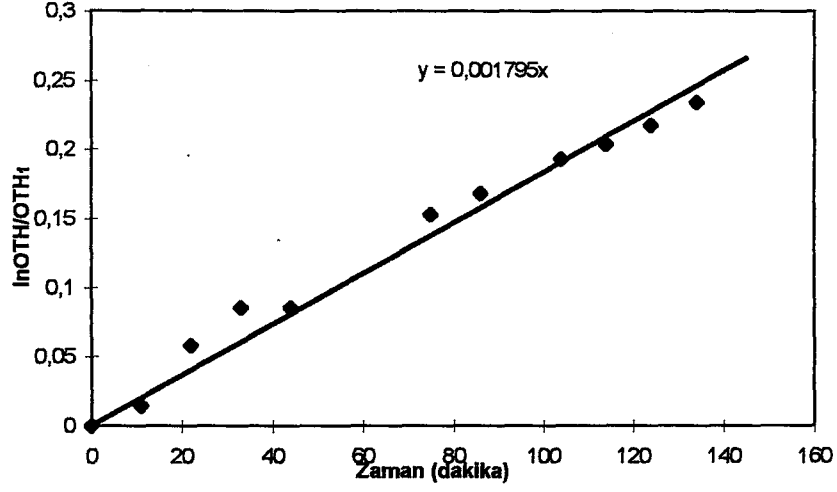
Glikoza ait respirometrik ölçümler; $F/M= 300/1200 \text{ mg KOI / mg UAKM}$



Şekil 4.32 Glikozun OTH profili



Şekil 4.33 Glikozun KOI profili



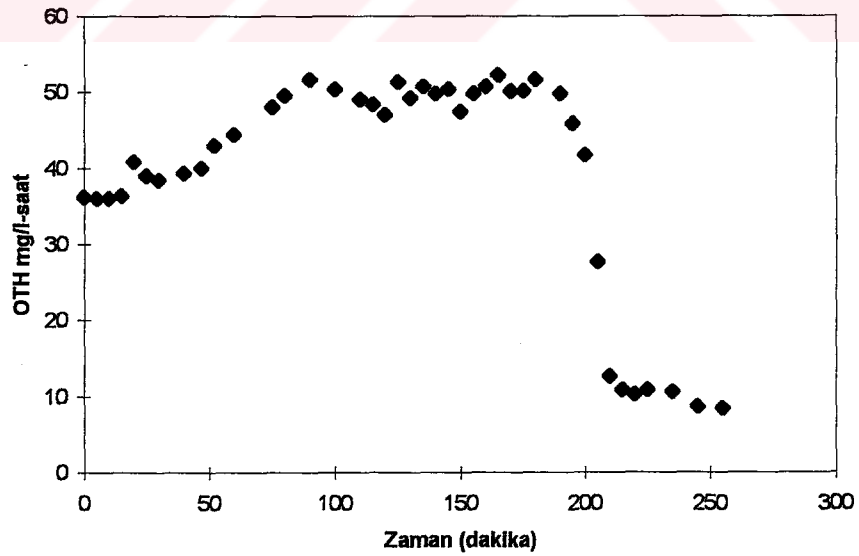
Şekil 4.34 Glikoz için μ_m -b belirlenmesi

$$\mu_m - b = 2.6 \text{ gün}^{-1}$$

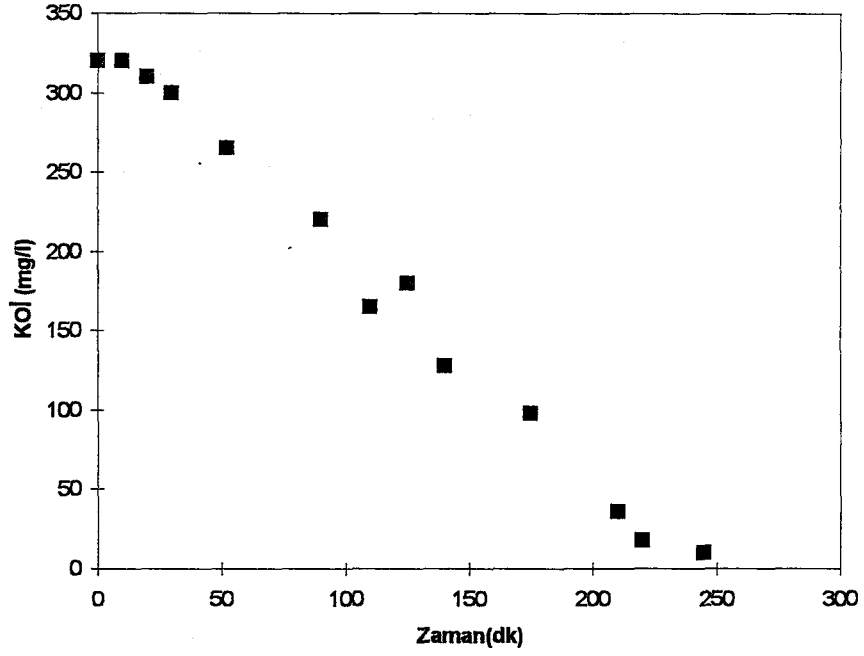
$$y_H = 0.74 \text{ mg KOI / mg KOI}$$

$$f_a = 0.1$$

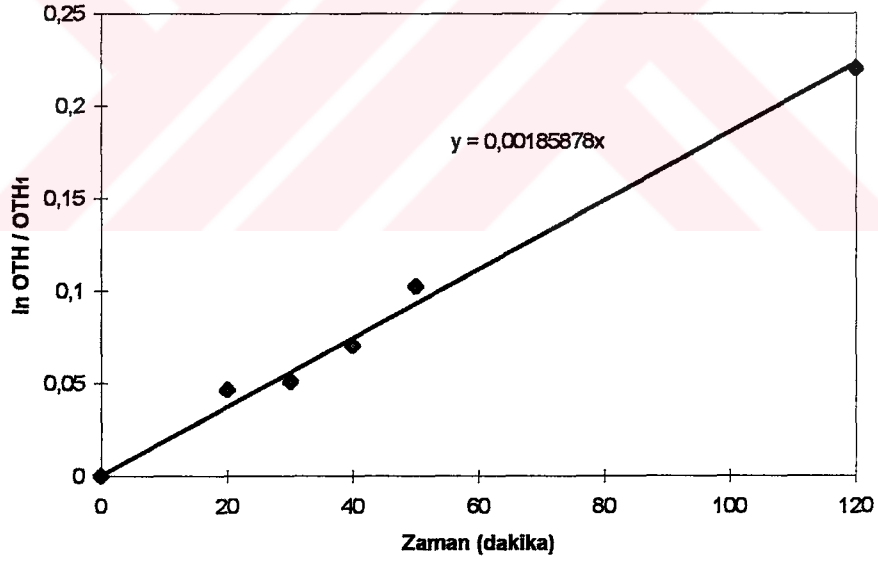
Benzoik aside ait respirometrik ölçümler, 1. set; F/M= 320/700 mg KOI / mg UAKM



Şekil 4.35 Benzoik asidin OTH profili



Şekil 4.36 Benzoik asidin KOI profili



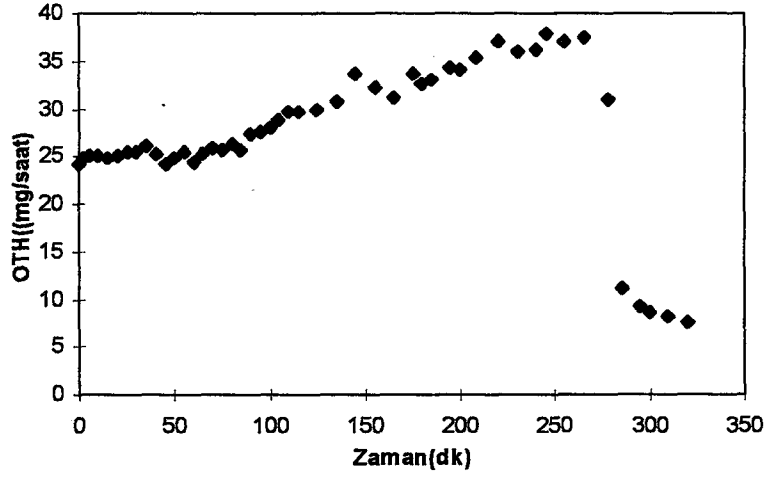
Şekil 4.37 Benzoik asit için μ_m -b belirlenmesi

$$\mu_m - b = 2.7 \text{ gün}^{-1}$$

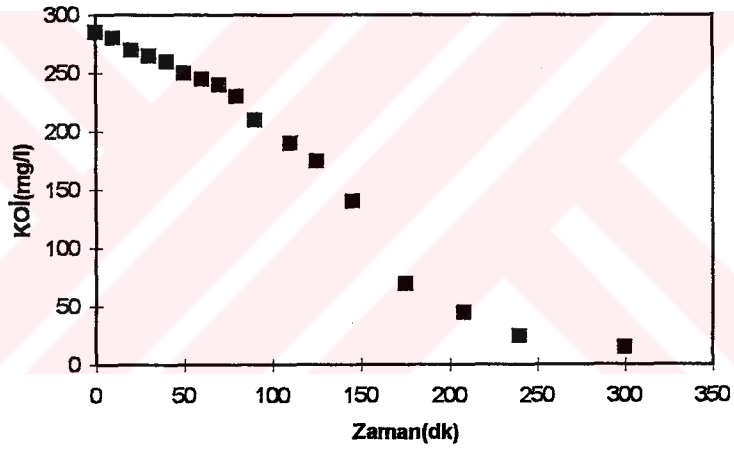
$$y_H = 0.47 \text{ mg KOI / mg KOI}$$

$$f_a = 0.31$$

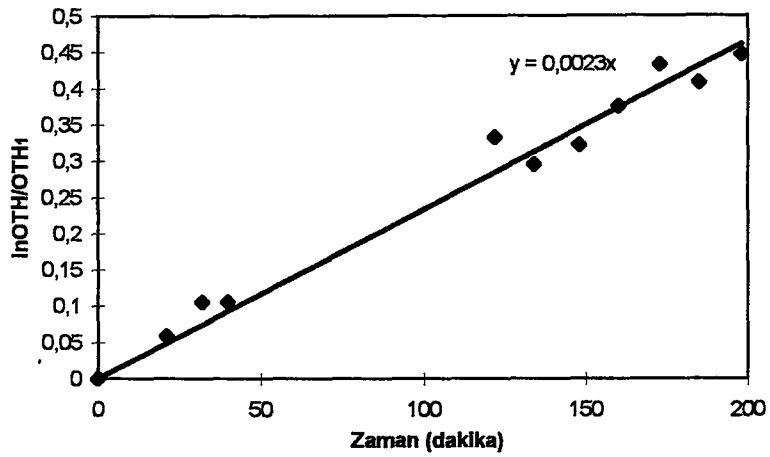
Benzoik aside ait respirometrik ölçümler, 2. set; F/M= 300/480 mg KOI / mg UAKM



Şekil 4.38 Benzoik asidin OTH profili



Şekil 4.39 Benzoik asidin KOI profili



Şekil 4.40 Benzoik asit için μ_m -b belirlenmesi

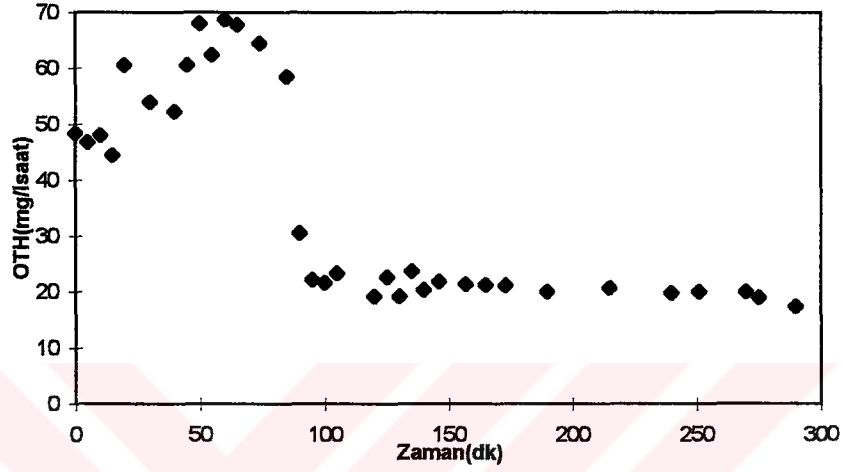
$$\mu_m - b = 3.3 \text{ gün}^{-1}$$

$$y_H = 0.46 \text{ mg KOI / mg KOI}$$

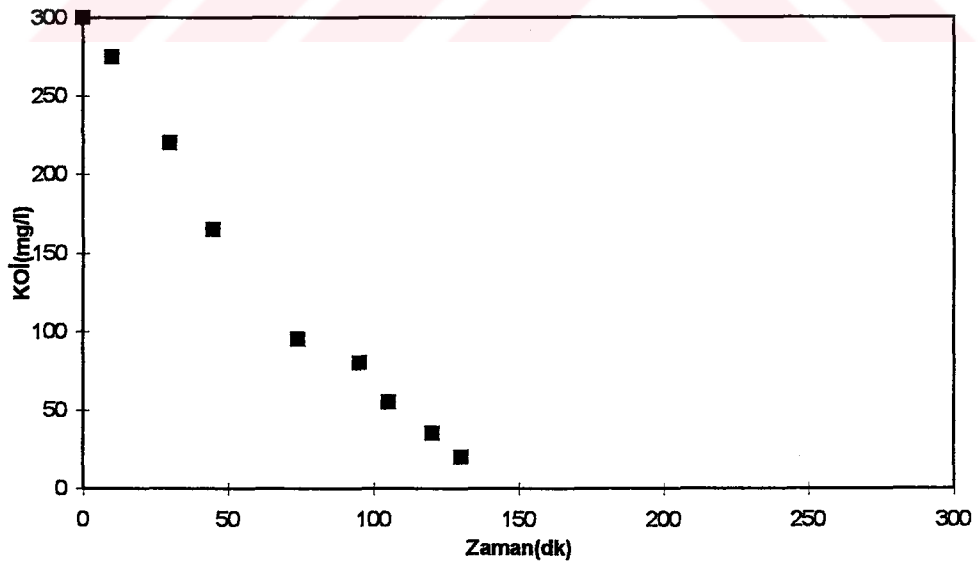
$$f_a = 0.24$$

Glikoz ve benzoik asit karışımına ait respirometrik ölçümler;

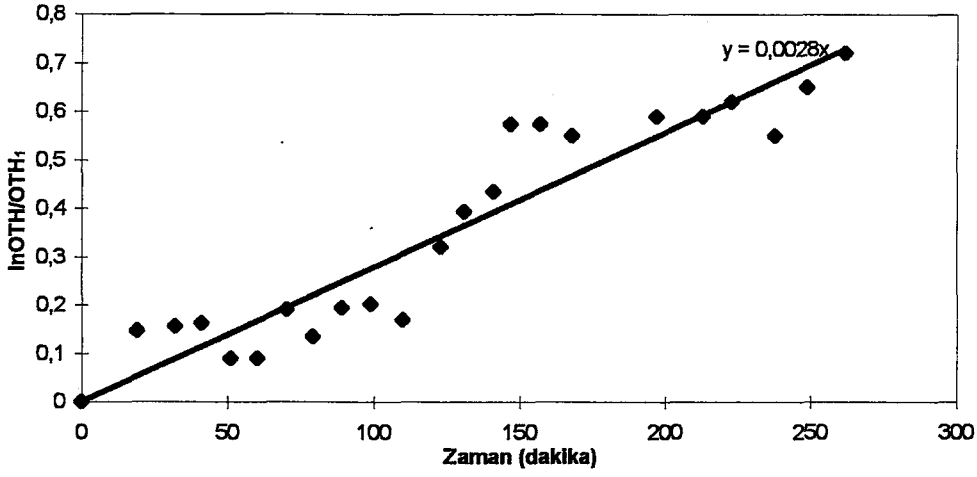
F/M = 300/1500 mg KOI / mg UAKM



Şekil 4.41 Glikoz + benzoik aside ait OTH profili



Şekil 4.42 Glikoz + benzoik asit karışımına ait KOI profili



Şekil 4.43 Glukoz + benzoik asit için μ_m -b belirlenmesi

$$\mu_m - b = 3.9 \text{ gün}^{-1}$$

$$y_H = 0.63 \text{ mg KOI / mg KOI}$$

$$f_a = 0.3$$

Yapılan respirometrik ölçümlerde çıkan sonuçlar Tablo 4.34’de verilmiştir.

Tablo 4.34 Respirometrik ölçüm sonuçları

	S_T mg/l	y_H mg KOI / mg KOI	μ_H gün^{-1}	b_H gün^{-1}	K_S^* mg/l
Glikoz	280	0.74	2.8	0.2	10
Benzoik asit 1	285	0.46	3.5	0.2	10
Benzoik asit 2	320	0.47	2.9	0.2	10
Glikoz + benzoik asit	300	0.63	4.1	0.2	10

* Her 3 reaktör için de K_s (yarı doygunluk sabiti) olarak organik maddenin %98’inin kolay ayrışabilir kısımdan meydana geldiği ve hidroliz olayının olmadığı durum için Basic programlama diliyle yazılan bir program yardımı ile (Ubay Çokgör, 1997) deney sonuçlarına en uygun eğriyi veren değer alınmıştır.

Kesikli sistemlerde kinetik sabitlerin bulunmasında Levenspiel Metodu ve respirometrik ölçümlerde çıkan sonuçlar genel olarak Tablo 4.35’de verilmiştir.

Tablo 4.35 Levenspiel ve respirometrik yöntem ile bulunan kinetik sabitler

	Levenspiel			Respirometrik		
	G	G+B	B	G	G+B	B
μ_m	3.0	3.8	3.5	2.8	4.1	2.9; 3.5 (*)
K_s	10	8	7	10	10	10

(*) 2 ayrı sette çıkan kinetik sabitler

Deneysel çalışmalarda elde edilen kinetik sabitler her iki metodda karşılaştırıldığında birbirine yakın sonuçlar elde edilmektedir. Sonuçlar arasındaki farklılık deneysel hata sınırlarının içinde kalmaktadır. Levenspiel Metodu ile bulunan K_s değerleri deney sonuçlarından elde edilen doğrunun eğiminden bulunduğu ve spesifik substratların ölçümünde aynı eğri içinde olduğundan, model değerlendirmesine esas olarak Levenspiel Metodu ile bulunan değerler ele alınmıştır.

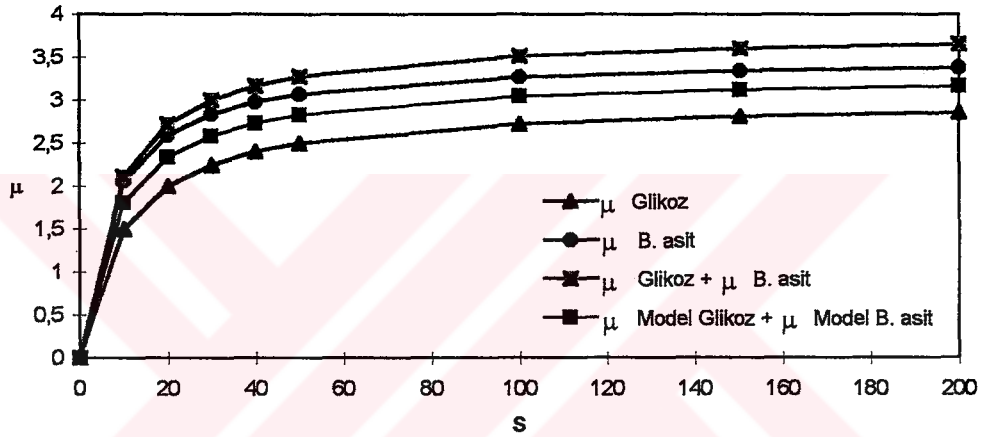
4.4.2 Değerlendirme

Deneylein planlaması kısmında belirtildiği gibi deneysel çalışmanın amacı belirlenen sistem ve substratlar çerçevesinde iki substratın karışımı için giderimin çoklu substrat modeline uyumunun araştırılmasıdır. Bu çalışmada modelin elde edilen sonuçlara yaklaşımı, bu yaklaşımın fiziksel anlamı ve bunun sonuçları üzerinde durulmuştur.

Değerlendirmede öncelikle substratların birbirinden ayrı olarak ele alınmadığı ve substrat gideriminin toplam KOI bazında ifade edildiği durum dikkate alınmıştır. Bundan amaç, deney sonuçlarının sistem olarak anlamlı ve önerilen modele genel olarak uyumunun belirlenmesidir. Bu aşamada olumlu sonuçlar alınması üzerine ikinci aşamaya geçilmiştir. Bu aşamada substratların ayrı ayrı ölçümü ile modele olan uyumun daha ayrıntılı bir değerlendirilmesi mümkün olmuştur. Burada yapılan değerlendirmeler 4.4.1'de verilen kinetik sabit belirlemelerine dayanmaktadır. Dolayısıyla, deneysel çalışma ve ortaya koyduğu sonuçların duyarlılığı, deneysel hataların yanında kullanılan kinetik sabit belirleme yöntemlerinin de getirdiği hatalarla sınırlıdır. Bu çerçevede yapılan değerlendirmenin sonuçları aşağıda verilmiştir.

Tablo 4.36 Modelin teorik değeriendirilmesi

S	μ Glikoz	μ B.Asit	μ (Glikoz+ B.Asit)	μ Model Glikoz	μ Model B.Asit	μ Model Glikoz+ μ Model B.Asit
mg/l	$\mu_m=3 \text{ gün}^{-1}$ $K_s=10 \text{ mg/l}$	$\mu_m=3.5 \text{ gün}^{-1}$ $K_s=7 \text{ mg/l}$	$\mu_m=3.8 \text{ gün}^{-1}$ $K_s=8 \text{ mg/l}$	gün^{-1}	gün^{-1}	gün^{-1}
0	0	0	0	0	0	0
10	1,5	2,058823529	2,111111111	0,677419355	1,129032258	1,806451613
20	2	2,592592593	2,714285714	0,875	1,458333333	2,333333333
30	2,25	2,837837838	3	0,969230769	1,615384615	2,584615385
40	2,4	2,978723404	3,166666667	1,024390244	1,707317073	2,731707317
50	2,5	3,070175439	3,275862069	1,060606061	1,767676768	2,828282828
100	2,72727273	3,271028037	3,518518519	1,141304348	1,902173913	3,043478261
150	2,8125	3,343949045	3,607594937	1,171003717	1,951672862	3,12267658
200	2,85714286	3,381642512	3,653846154	1,186440678	1,97740113	3,163841808



Şekil 4.44 Modelin teorik değeriendirilmesi

Tablo 4.37 Modelin teorik değeriendirmesi

S	μ Glikoz	μ B.Asit	μ (Glikoz+ B.Asit)	μ Model Glikoz	μ Model B.Asit	μ Model Glikoz+ μ Model B.Asit	μ MG+ μ MB.A
mg/l	$\mu_m=3 \text{ gün}^{-1}$ $K_s=10 \text{ mg/l}$	$\mu_m=3.5 \text{ gün}^{-1}$ $K_s=7 \text{ mg/l}$	$\mu_m=3.8 \text{ gün}^{-1}$ $K_s=8 \text{ mg/l}$	gün^{-1}	gün^{-1}	gün^{-1}	gün^{-1}
10	1,5	2,058823529	2,111111111	0,677419355	1,129032258	1,806451613	
5	1						
5		1,458333333					
6	1,125			0,828947368			1,75
4		1,272727273			0,921052632		
30	2,25	2,837837838	3	0,969230769	1,615384615	2,584615385	
20	2			1,35483871			2,483870968
10		2,058823529			1,129032258		
50	2,5	3,070175439	3,275862069	1,060606061	1,767676768	2,828282828	
30	2,25			1,3125			2,770833333
20		2,592592593			1,458333333		
100	2,72727273	3,271028037	3,518518519	1,141304348	1,902173913	3,043478261	
60	2,57142857			1,415730337			2,988764045
40		2,978723404			1,573033708		

1. Glikoz ve benzoik asitin ayrı ayrı ve birleşik giderimleri için yapılmış olan deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlara dayanılarak hesaplanmış olan kinetik sabitler Tablo 4.36'da verilmiştir. Tabloda ayrıca bu değerler esas alınarak muhtelif substrat konsantrasyonlarına karşı ayrı ayrı ve birleşik sistem için elde edilen değerler ve bunların yanında spesifik substrat konsantrasyonu ölçülmediği için modelin uygulanmasına bir yaklaşım olmak üzere seçilen her substrat konsantrasyonu için glikoz ve benzoik asitin konsantrasyonlarının toplam konsantrasyona oranı tahmin edilmiştir. Bu tahminde substratların ayrı ayrı giderme hızları baz alınmıştır. Bu çerçevede Tablo 4.36'de görüleceği gibi substrat konsantrasyonlarının yarı yarıya alınmasının yeterli yaklaşımı sağladığı kabul edilebilir. Bu kabul ile modelin uygulanması sağlanıp bir karşılaştırma yapılması mümkün olur. Bu şekilde elde edilen değerler grafik haline getirilerek Şekil 4.44'de verilmiştir. Burada yarı konsantrasyon yerine toplam konsantrasyonun giderme hızları oranında bölünmesi de mümkün ve daha doğru olur. Seçilen konsantrasyonlarda bunun önemli bir fark getirmediği, Tablo 4.37'den de görülmektedir. Bu halde model kullanılarak elde edilen giderme eğrisi şekilde biraz daha küçük değerlere doğru kayacaktır. Şekil 4.44 değerlendirildiğinde, modele göre giderme doğal olarak glikoz ile benzoik asit eğrileri arasında kalmaktadır. Bu açıdan fizik olarak anlamlı bir sonuç vermektedir. Karışımında yürütülen deneylerin vermiş olduğu giderme eğrisi daha yüksek bir giderme hızı ile glikoz ve benzoik asit eğrilerinin ve dolayısı ile modelin üstünde değerler almaktadır. Ancak aradaki fark çok büyük değildir. Hatta bu farkın deneysel hata mertebelerinin çok üstünde kalmadığı da söylenebilir. Yine de böyle bir farkın oluşması substratların her ne kadar literatürde birbirini etkilemeyen substratlar olduğu gösterilse de belirli bir etkileşim olduğu ve bunların birbirlerinin giderimini veya birinin diğerinin giderimini arttırıcı yönde bir etkiyi işaret ettiği kabul edilebilir.
2. İkinci aşamada aynı deneylerin spesifik substrat konsantrasyonları ölçülerek modelin daha duyarlı incelenmesi yoluna gidilmiştir. Bu değerlendirme için gerek ayrı ayrı gerekse birleşik reaktörlerde glikoz ve benzoik asit konsantrasyonları ölçülmüş ve değerlendirme bunların KOI eşdeğerleri üzerinden yapılmıştır. Yüksek substrat konsantrasyonlarında reaktördeki spesifik substrat ölçümleri ile KOI ölçümleri arasında az da olsa sapmalar oluşmuştur. Bu nedenle daha duyarlı hesap

yapabilmek için değerlendirme yapılan substrat aralığı yapılan ölçümlerin teorik substrat / KOI oranının korunduğu bölge için ele alınmıştır. Değerlendirmeye esas olacak substrat konsantrasyonları ve kinetik sabitler, ilgili hesaplamalar ile birlikte Tablo 4.38’de verilmiştir. Tabloda $S_{benzoik}$ ve S_{glikoz} iki substratın birlikte giderildiği toplam reaktörde aynı zamanda ölçülen spesifik substratların KOI eşdeğerlerini göstermektedir. S_T yine aynı reaktördeki toplam KOI konsantrasyonunu göstermektedir. Glikoz Monod daha önce ayrı reaktörde sadece glikozun giderilmesinden elde edilen kinetik sabitlerin karma reaktöründe ölçülen glikoz konsantrasyonunun KOI eşdeğeri kullanılarak elde edilen sonucu göstermektedir. Benzoik Monod ayrı reaktörde sadece benzoik asitin giderilmesinden elde edilen kinetik sabitlerin karma reaktöründe ölçülen benzoik asit konsantrasyonunun KOI eşdeğeri kullanılarak elde edilen sonucu göstermektedir. Toplam Monod ise karma reaktörde KOI ölçülerek elde edilen kinetik sabitler esas alınarak toplam substrat konsantrasyonunun kullanılması ile Monod modelinden elde edilen giderimleri göstermektedir. Model kolonunda ise karma reaktörde ölçülen benzoik ve glikoz konsantrasyonlarının KOI eşdeğerlerinin glikoz ve benzoik asit için ayrı ayrı bulunmuş Monod sabitleri kullanılarak önerilen model denkleminde elde edilen giderimleri göstermektedir. Son iki kolon, karşılaştırmaya yardımcı olmak amacıyla Monod modeli kullanılarak glikoz ve benzoik asit ayrı ayrı halde iken Monod sabitleri kullanılarak elde edilen giderme hızlarını göstermektedir. Burada substrat konsantrasyonu olarak her ikisi için de S_T kullanılmıştır.

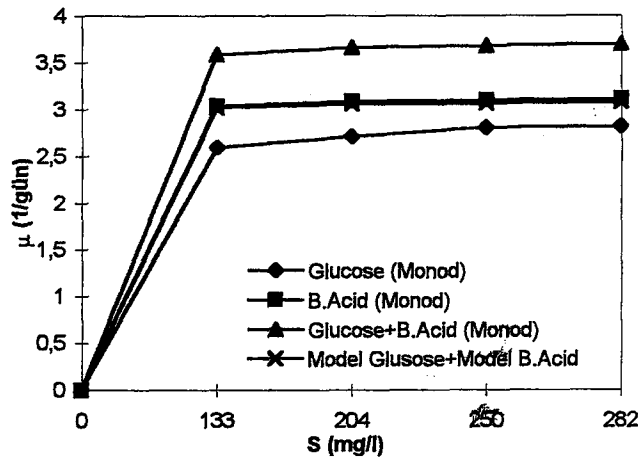
Tablo 4.38 KOI eşdeğeri bazlı model verifikasyonu

S_B (mg/l)	S_G (mg/l)	S_T (mg/l)	Glikoz ($\mu_m=3 \text{ gün}^{-1}$, $K_s=10 \text{ mg/l}$) (Monod)	B. asit ($\mu_m=3.2 \text{ gün}^{-1}$, $K_s=4 \text{ mg/l}$) (Monod)	Karışım ($\mu_m=3.8 \text{ gün}^{-1}$, $K_s=8 \text{ mg/l}$) (Monod)	Model	Toplam KOI Glikoz	Toplam KOI B. Asit
70	63	133	2.59	3.03	3.584	3.012	2.79	3.1065
100	104	204	2.73	3.08	3.656	3.054	2.859	3.138
114	136	250	2.8	3.091	3.68	3.062	2.88	3.149
131	151	282	2.81	3.105	3.695	3.072	2.897	3.155

Tablo 4.38'in incelenmesi ile şu sonuca varılabilir;

Toplam reaktör için elde edilen giderme hızları modele göre elde edilen giderme hızları ile karşılaştırıldığında, bundan önceki KOI bazındaki deneysel sonuçlara benzer şekilde modelden elde edilen değerler karışımın bulunduğu reaktördeki değerlerin altında kalmakta, bu fark substrat konsantrasyonu azaldıkça azalmaktadır. Yine iki değer arasındaki fark çok fazla olmayıp, deneysel hata sınırlarının dışına çıkmamaktadır. Modelin vermiş olduğu değerler yine glikoz ile benzoik asit gidermelerinin arasında kalmaktadır (Şekil 4.45). Son iki kolona göre değerlendirme yapılırsa, modelin verdiği değerlerin hızlı giderilen substrata yaklaşım sağladığı görülmektedir. Buna karşın, deneylerden elde edilen kinetik sabitlerin farkı mertebesindeki değişimler için substrat oranlarının değişimi sonuç giderme üzerinde önemli bir etki yapmamaktadır. Bu husus giderme hızları birbirinden çok farklı olmayan substratların toplamı için ortak kinetik parametrelerin bulunmasının ve uygulanmasının gerçekçiliğini ortaya koymaktadır.

Sonuç olarak yapılan deneysel çalışmalar teklif edilen modelin deneysel hata sınırları içerisinde yaklaşıklıkla sağlanabildiğini göstermektedir. Ayrıca farklılığın deneylerde kullanılan iki substratın muhtemel girişiminden kaynaklanabileceği de söylenebilir.



Şekil 4.45 KOI eşdeğeri bazlı model verifikasyonu

BÖLÜM 5

SONUÇ VE ÖNERİLER

Günümüzde gerek evsel atıksularda gerekse endüstriyel atıksularda spesifik parametreler önem kazanmıştır. Bu atıksuların arıtılmasında kullanılan biyolojik arıtma sistemleri, spesifik organik maddelerin önemli bir kısmını giderebilmektedir. Biyolojik arıtma sistemlerinde, çözünmüş ve kolay ayrılan substratların giderimi, çeşitli yaklaşımlarla modellenmiş, ve bu modeller yardımı ile sistemlerin dizaynı sağlanabilmektedir. Modeller esas olarak KOI gibi kollektif parametrelere dayandırılmakta, dolayısı ile substratların ayrı ayrı giderimleri değil, toplam giderimi dikkate alınmaktadır. Aslında bu yaklaşım substratların spesifik maddeler olarak ayırımını sağlamadığı gibi, hangi koşullarda hangi substratın ne oranda giderileceği konusunda bilgi de vermemektedir.

Literatürde çoklu substratlar ile ilgili yapılan çok sayıda çalışma ve model önerisi olmasına karşın, bunların pratikte uygulanması hemen hemen hiç yoktur. Bunun nedeni, modellerin oldukça karmaşık yapısı ve tayin edilmesi güç olan çok sayıda kinetik sabitleri ve değişkenleri içermeleridir. Modellerin karmaşık olmasının nedeni çoklu substrat halinde, ortaya çok sayıda değişkenin çıkması ve çoğalma ve substrat giderimi mekanizmasında yapılan literatür araştırmasında belirtildiği gibi, substratların tercihli gideriminden birbirlerinin giderilmesini etkilemelerini, birbirlerinin veya kendilerinin giderilmesi sırasında inhibisyon etkilerine yol açmalarını, kometabolizasyon kavramı çerçevesinde kısmi gidermeye kadar çok sayıda mekanizma söz konusudur. Bu çalışmada saptanan amaç doğrultusunda, aktif çamur sisteminde çoklu substrat gideriminin sistematik bir incelemesi ve değerlendirilmesi yapılmış, belirli koşullarda pratikte uygulama potansiyeli yüksek olan bir model geliştirilmiş, bu modelin kullanılabilirliği irdelenmiş, modelin deneysel olarak

geçerliliği incelenmiş ve konu ile ilgili çeşitli öneriler getirilmiştir. Yürütülen bu çalışmaların sonuçları aşağıdaki gibi özetlenebilir:

1. Genel değerlendirme

- Aktif çamurda substrat giderilme mekanizması, çeşitli fiziksel ve kimyasal olaylar ve dönüşümler çerçevesinde gerçekleşmektedir. Bu çerçevede adsorbsiyon, hidroliz, depolama ve asimilasyon gibi prosesler substrat gidermedeki rolleri açısından değerlendirilmiştir. Yapılan değerlendirme, hidroliz olayı dışında çoğalma için substrat kullanımının temel ve kısıtlayıcı mekanizma olduğunu göstermektedir.
- Çoğalmanın temel mekanizmalarının ele alınması halinde, giderme hızı tamamen substratlar arasındaki etkileşimler ve substratların birbirlerine göre giderim hızlarının esas alınması ile tanımlanabilir.
- Substratlar arasındaki etkileşimler, 4 ana başlık altında toplanabilir. Bunlar, bir substratın diğerlerinin giderimine inhibisyon etkisi yapması, bir substratın diğerinin giderilmesini katabolit inhibisyonla engellemesi, bir substratın giderilmesinin katabolit bastırma ile engellemesi ve bir substratın kometabolizma ile ayrıştırılmasıdır. Bu mekanizmalar dışında bir substratın kendi giderimine, substrat inhibisyonu olarak etkide bulunması da söz konusudur. Sistemde, kompetitiv inhibisyon veya metabolit inhibisyon veya bastırma söz konusu olduğunda, sistemin genel haller için modellenmesi son derece güçtür. Bu durumda çoklu substrat gideriminde optimum koşulların tanımlanması anlamlı olmaktadır. Diğer bir deyimle, katabolit bastırmanın çok etkin olduğu bir sistem örnek alındığında, bastırılan substratın çok düşük oranlardaki giderimini duyarlı olarak belirlemenin mikrokirleticiler gibi özel maddeler dışında bir pratik önemi bulunmamaktadır. Bu hallerin sistematik olarak sınıflandırılması substratların etkileşimli ve etkileşimsiz olarak yapılmaktadır. Bu çerçevede, çalışmamızda esas olarak, çoklu substrat sisteminin en yalın hali ve modelleme açısından pratik yararı fazla olacak durumu temsil eden substratlar arasında etkileşimin olmadığı hal alınmıştır.

2. Model

- Bu çalışmada geliştirilen model, yukarıdaki açıklamalar çerçevesinde, aktif çamurda giderilmesi, çoğalma adımıyla kısıtlanan ve yukarıda açıklanan mekanizmalar cinsinden birbiri ile etkileşim olmayan substratlar esas alınarak yapılmıştır. Modelin hareket noktası, paralel olarak giderilen substratların kendilerini ayrıştıran mekanizmadaki ortak kullanılan sistemler bakımından giderme hızlarının etkilenmesidir. Bu fikir doğrultusunda çoklu substrat işleyen enzim kinetiğinden simülasyon ile aşağıdaki model (Denklem 5.1; 5.2) elde edilmiştir.

$$\mu = \mu_{m1} \cdot \frac{S_1}{K_{s1} \left(1 + \frac{S_2}{K_{s2}} \right) + S_1} + \mu_{m2} \cdot \frac{S_2}{K_{s2} \left(1 + \frac{S_1}{K_{s1}} \right) + S_2} \quad (5.1)$$

$$\mu = \sum_{i=1}^n \frac{\mu_{mi} \cdot S_i}{K_{si} + S_i + K_{si} \left(\sum_{j=1, j \neq i}^n \frac{S_j}{K_{sj}} \right)} \quad (5.2)$$

3. İrdeleme

- Modelin çeşitli haller için teorik değerlendirmesi yapılmış ve sonuçlar incelenmiştir.
- Yapılan irdeleme çerçevesinde,
 - bir substratın tek başına giderilme hızı bunun bir başka substrat ile birlikte giderilme hızından daima büyüktür,
 - ortamda iki substrat olması halinde çoğalma hızı yüksek olan substrat ikili substrat giderimini hızlandırıcı yönde etki etmektedir. Dolayısıyla olayda substratın çoğalma hızı en önemli faktör olup K_s (yarı doygunluk sabiti) ise çoğalma hızları birbirine yakın olan substratlar olması durumunda, küçük olduğu zaman giderimi arttırıcı yönde etki etmektedir. Bunların yanı sıra modele seçilen substrat konsantrasyonlarının bütün bu koşullar sağlanması halinde toplam konsantrasyonun yarısından fazlası olması durumunda giderimi hızlandırıcı etki yapan üçüncü faktördür..

4. Deneysel çalışma

- Deneysel çalışmada laboratuvarda kesikli sistemlerde glikoz ve benzoik asit kullanılarak iki aşamada deneysel gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada spesifik substrat ölçülmemiş, ikinci aşamada glikoz ve benzoik asit ayrı ayrı ölçülmüştür. Deneysel çalışma sonuçları önerilen model ile deneysel hata sınırları içinde bir yaklaşım göstermiş, ayrıca glikoz ve benzoik asit arasında belirli bir etkileşimin olabileceği belirlenmiştir. Deneysel sonuçların gösterdiği gibi modelin çoklu substratların gideriminin modellenmesinde mümkün görülmektedir.

5. Sonuç ve öneriler

Yürütülen bu çalışmada çoklu substrat giderim mekanizması incelenmiş, bir model önerilmiş ve modelin uygulanması ile ilgili deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Modelin fizik olarak anlamlı ve etkileşim olmayan substratlar için uygun sonuçlar vereceği ortaya çıkmaktadır. Model genel olarak çoklu substrat bulunduran sistemlerde hızlı ayrışan substratın giderimde etkin rol oynadığı, ortamda çok sayıda ve giderim hızları birbirine yakın substratlar bulunması halinde ortalama bir giderme hızı kullanımı ile toplam substrat gideriminin modellenmesinin yapılabileceğini işaret etmektedir. Bu çalışma baz alınarak, substratların etkileşimli hallerinin ayrıca incelenmesi ve ortamdaki çok düşük konsantrasyonda düşük konsantrasyona sahip mikrokirleticiler açısından ilave çalışmalar yapılmasını yararlı görmekteyiz.

KAYNAKLAR

- ANDREONI,V., COLOMBO,M., GENNARI,M., NEGRE,M., AMBROSOLI,R., (1994),** Cometabolic Degradation of Acifluorfen by a Mixed Microbial Culture, J. Environ. Sci. Helath, B29(5), pp. 963-987.
- ANDREWS,B.A., ASENJO,J.A., (1986),** Synthesis and Regulation of Extracellular $\beta(1-3)$ Glucanase and Protease by *Cytophaga* sp. in Batch and Continious Culture, Biotechnology and Bioengineering, Vol. XXVIII, pp. 1366-1375.
- APHA, AWWA, WPCF., (1989),** Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater.
- BAE,W., RITTMANN,B.E., (1996),** A Structured Model of Dual-Limitation Kinetics, Biotechnology and Bioengineering, Vol. 49, pp. 683-689.
- BALOO,S., RAMKRISHNA,D., (1991),** Metabolic Regulation in Bacterial Continious Cultures: II, Biotechnology and Bioengineering, Vol. 38, pp. 1353-1363.
- BANERJI,S.K., BAJPAI,R.K., (1994),** Cometabolism of Pentachlorophenol by Microbial Species, Journal of Hazardous Materials 39, pp. 19-31.
- BANERJI,S.K., EWING,B.B., ENGELBRECHT,R.S., SPEECE,R.E., (1968),** Mechanism of Starch Removal in Activated Sludge Process, Wat. Pollut. Control Fed., 40:16.
- BASKIR,C.I., SPEARING,G., (1980),** Product Formation in The Continuous Culture of Microbial Populations Grown on Carbohydrates, Biotechnology and Bioengineering, Vol. XXII, pp. 1857-1875.
- BENEFIELD,L.D., RANDALL,C.W., (1977),** Evaluation of a Comprehensive Kinetic Model for The Activated Sludge Process, Journal WPCF, July, pp. 1636-1641.
- BOERO,V.J., ECKENFELDER Jr.,W.W., BOWERS,A.R., (1991),** Soluble Microbial Product Formation in Biological Systems, Wat. Sci. Tech., Vol. 23, pp. 1067-1076.
- Van BREUSEGEM,V., BASTIN,G., (1990),** Optimal Control of Biomass Growth in a Mixed Culture, Biotechnology and Bioengineering, Vol. 35, pp. 349-355.
- McCARTY,P.L., (1967),** The Role of Enzymes in the Contact Stabilization - Formal Discussion, Advances in Water Pollution Research, Vol. 2, pp. 372-376.

CHANG,M.K., VOICE,T.C., CRIDDLE,C.S., (1993), Kinetics of Competitive Inhibition and Cometabolism in The Biodegradation of Benzene, Toluene and p-Xylene by Two Pseudomonas Isolates, *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 41, pp. 1057-1065.

CHECH,J.S., et al., (1985), Determination of Kinetic Constants of Activated Sludge Microorganisms, *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 17, pp. 259-272.

CHEN,C.Y., HASHIMOTO,A.G., (1980), Substrate Utilization Kinetic Model for Biological Treatment Processes, *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. XXII, pp. 2081-2095.

CHIAN,S.K., MATELES,R.I., (1968), Growth of Mixed Cultures on Mixed Substrates, *Appl. Microbiol.*, Sept., pp. 1337-1342.

CHUDOBA,J., (1985), Quantitative Estimation in COD Units of Refractory Organic Compounds Produced by Activated Sludge Microorganisms, *Water Res.*, Vol. 19, No.1, pp. 37-43.

CHUDOBA,P., CHUDOBA,J., CAPDEVILLE,B., (1992), The Aspect of Energetic Uncoupling of Microbial Growth in The Activated Sludge Process - Osa System, *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 26, No. 9-11, pp. 2477-2480.

CLIFFT,R.C., ANDREWS,J.F., (1982), Predicting the Dynamics of Oxygen Utilization in the Activated Sludge Process, *j. Wat. Pollut. Control Fed.*, 53, 7.

CRIDDLE,C.S., (1993), The Kinetics of Cometabolism, *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 41, pp. 1048-1056.

DAIGGER,G.T., LESLIE GRADY Jr.,C.P., (1982), The Dynamics of Microbial Growth on Soluble Substrates, *Wat. Res.*, Vol. 16, pp. 365-382.

DALTON, H., STIRLING, D.I., (1982), Co-Metabolism, *Phil.Trans. Soc. Lond. Ser., B.* 297,pp.481-496.

DAWES,E.A., RIBBONS,D.W., (1962), The Endogenous Metabolism of Microorganisms, *Ann. Review Microbiol.*, Vol. 16, p. 241.

DENNIS,R.W., IRVINE,R.L., (1983), A Stoichiometric Model of Bacterial Growth, *Wat. Res.*, 15, pp. 1363-1373.

DOHANYOS,M., GRAU,P., CHUDOBA,J., (1970), Kinetic Assessment of Glucose Removal and Saccharide Accumulation Capacities in Activated Sludge, 5th International Water Pollution Research Conference, July-Aug.

- DUETZ, W.A., DE JONG, C., WILLIAMS, P.A., VAN ANDEL, J.G., (1994),** Competition in Chemostat Culture between *Pseudomonas* Strains That Use Different Pathways for the Degradation of Toluene, *Applied and Environmental Microbiology*, Aug., pp. 2858-2863.
- ECKHOFF, D.W., JENKINS, D., (1967),** Activated Sludge Systems - Kinetics of the Steady and Transient States, SERL Report, No. 67-12, Univ. of Calif. Berkeley.
- EKAMA, G.A., DOLD, P.L., MARAIS, G.V.R., (1986),** Procedures for Determining Influent COD Fractions and the Maximum Specific Growth Rate of Heterotrophs in Activated Sludge Systems, *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 18, pp. 31-114.
- FOX, B.G., BORNEMAN, J.G., WACKETT, L.P., LIPSCOMB, J.D., (1990),** Haloalkene Oxidation by The Soluble Methane Monooxygenase from *Methylosinus Trichosporium* OB3b: Mechanistic and Environmental Implications, *Biochemistry*, Vol. 29, pp. 6419-6427.
- GAUDY Jr., A.F., (1962),** Studies on Induction and Repression in Activated Sludge System, *Applied Microbial*, Vol. 3, p. 264.
- GAUDY Jr., A.F., (1962),** Colorimetric Determination of Protein and Carbonhydrate, *Industrial Water and Wastes*, January_February, pp. 17-22.
- GAUDY Jr., A.F., ENGELBRACHT, R.S., (1960),** Basic Biochemical Consideration During Metabolism in Growing vs Respiring System, *Proc. Third Conf. on Biological Waste Treatment*.
- GAUDY Jr., A.F., GAUDY, E.T., KOMOLRIT, K., (1963),** Multicomponent Substrate Utilization by Natural Populations and a Pure Culture of *Escherichia Coli*, *Appl. Microbiol.*, Vol. 11, pp. 157-162.
- GAUDY Jr., A.F., KOMOLRIT, K., BHATLA, M.N., (1963),** Sequential Substrate Removal in Heterogeneous Populations, *Journal Water Pollution Control Federation*, pp. 903-922.
- GENARI, M., NEGRE, M., AMBROSOLI, R., DUGHERA, R., ANDREONI, V., (1992),** Proceedings of The International Symposium on Environmental Aspects of Pesticide Microbiology, Sweden.
- GHOSH, S., POHLAND, F.G., (1972),** Kinetics of Assimilation of Multiple Substrates in Dispersed Growth Systems, *Water Research*, Vol. 6, pp. 99-115.
- GRADY, C.P.L., LIM, H.C., (1980),** Biological Wastewater Treatment Marcel Dekker, Inc. New York and Basel.
- GRADY Jr., C.P.L., (1985),** Biodegradation: Its Measurement and Microbiological Basis, *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 27, pp. 660-674.

- GRADY,L., BUSCH,A.W., (1963)**, BOD Progression in Soluble Substrates, VI. Proc. 18th. Industrial Waste Conference, Purdue University.
- GRAU,P., DOHANYOS,M., CHUDоба,J., (1975)**, Kinetics of Multicomponent Substrate Removal by Activated Sludge, Water Res., Vol. 9, pp. 637-642.
- HATTON,G., COPELAND,F., (1923)**, J. Am. Pollut. Wks. Assn., Vol. 10, p. 309.
- HENZE,M., et al., (1986)**, IAWPRC Task Group Report on Mathematical Modeling for Design and Operation of Biological Wastewater Treatment, Final Report.
- HENZE,M., GRADY,C.P.L.Jr., GUYER,W., MARAIS,G.V.R., MATSVO,T., (1987)**, Activated Sludge Model No 1, IAWPRC, Wat. Sci. Tech. Report No.1, IAWPRC, London.
- HERBERT,D., ELSWORTH,R.E., TELLING,R.C., (1956)**, Gen. Microbial, Vol. 14, p.601.
- HESS,T.F., SILVERSTEIN, J., SCHMIDT,S.K., (1993)**, Effect of Glucose on 2,4-dinitrophenol Degradation Kinetics in Sequencing Batch Reactors, Water Environment Research, Vol. 65, No.1, pp. 73-81.
- HEUKELEKIAN,H., (1936)**, Studies on the Clarification Stage of the Activated Sludge Process, Sewage Wks. J., Vol. 8, p. 873.
- HIGGINS,I.J., BEST,D.J., HAMMOND,R.C., (1980)**, New Finding in Methane-Utilising Bacteria Highlight Their Importance in The Biosphere and Their Commercial Potential, Nature, Vol. 286, pp. 561-564.
- HOVATH,R.S., (1972)**, Microbial Co-Metabolism and The Degradation of Organic Compounds in Nature, Bacteriol Rev., Vol. 36, pp. 146-155.
- KAPPELER,J., GUJER,W., (1992)**, Estimation of Kinetic Parameters of Heterotrophic Biomass Under Aerobic Conditions and Characterization of Wastewater for Activated Sludge Modelling, Wat. Sci. Tech., Vol. 25, No. 6, pp. 125-139.
- KATZ,W.J., ROHLICH,G.A., (1956)**, A Study of the Equilibria and Kinetics of Adsorption by Activated Sludge, Biol. Treatment of Sew. and Ind. Wastes, Vol. 1.
- McKEE,J.E., FAIR,G.M., (1942)**, Load Distribution in the Activated Sludge Process, Sewage Wks. J., Vol. 14, p. 121.
- KLECKA,G.M., MAIER,W.J., (1985)**, Applied Environmental Microbial, Vol. 49, p. 46.

KLECKA,G.M., MAIER,W.J., (1988), Kinetics of Microbial Growth on Mixtures of Pentachlorophenol and Chlorinated Aromatic Compounds, *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 31, pp. 328-335.

KOMPALA,D.S., RAMKRISHNA,D., JANSEN,N.B., TSAO,G.T., (1986), Investigation of Bacterial Growth on Mixed Substrates: Experimental Evaluation of Cybernetic Models, *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. XXVIII, pp. 1044-1055.

KOMPALA,D.S., RAMKRISHNA,D., TSAO,G.T., (1984), Cybernetic Modeling of Microbial Growth on Multiple Substrates, *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. XXVI, pp. 1272-1281.

KRISTENSEN,G.H., JORGENSEN,P.E., HENZE,M., (1992), Characterization of Functional Microorganism Groups and Substrate in Activated Sludge and Wastewater by AUR, NUR and OUR, *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 25, No. 6, pp. 43-57.

LAW,A.T., BUTTON,D.K., (1977), Multiple-Carbon-Source-Limited Growth Kinetics of a Marine Coryneform Bacterium, *Journal of Bacteriology*, Jan., pp. 115-123.

LESLIE GRADY Jr.,C.P., (1990), Biodegradation of Toxic Organics: Status and Potential, *Journal of Environmental Engineering*, Vol. 116, No. 5, Sep./Oct., pp.805-828.

LEVENSPIEL,O., (1980), The Monod Equation: A Revisit and a Generalization to Product Inhibition Situations, *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. XXII, pp. 1671-1687.

MACHADO,R.J., LESLIE GRADY Jr.,C.P., (1989), Dual Substrate Removal by an Axenic Bacterial Culture, *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 33, pp. 327-337.

MARAIS,G.R., EKAMA,G.A., (1976), The Activated Sludge Process, Part I - Steady State Behavior, *Water SA.*, Vol. 2, p. 164.

MATELES,R.I., CHIAN,S.K., (1969), Kinetics of Substrate Uptake in Pure and Mixed Culture, *Environmental Science and Technology*, Vol. 3, No. 6, July, pp. 569-574.

MATELES,R.I., CHIAN,S.K., SILVER,R., (1967), Continuous Culture on Mixed Substrates, *Microbial Physiology and Continuous Culture*, pp. 232-239.

MILLERW.J., (1970), Kinetics of COD Removal from Domestic Wastewaters by the Activated Sludge Process, Ph. D Thesis, Univ. of Calif., Berkeley.

MONOD, J., (1949), The Growth of Bacterial Cultures, *An. Rev. Of Microbiol.* 3:371.

NYBROE, O., JORGENSEN, P.E., HENZE, M., (1992), Enzyme Activities in Waste Water and Activated Sludge, *Wat. Res.*, Vol. 26, No. 5, pp. 579-584.

PAPANASTASIOU, A.C., (1982), Kinetics of Biodegradation of 2,4 - Dichlorophenoxy- Acetate in The Presence of Glucose, *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. XXIV, pp. 2001-2011.

PARISOD, J.P., SCHROEDER, E.D., (1978), Biochemical Oxygen Demand Progression in Mixed Substrates, *Journal WPCF*, July, pp. 1827-1834.

PIRT, S.J., (1957), *Gen. Microbial*, Vol. 16, p.59.

RAMANATHAN, M., GAUDY, A.F.Jr., (1969), Effect of High Substrate Concentration and Cell Feedback on Kinetic Systems, *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. XI, pp. 207-237.

RAMKRISHNA, D., KOMPALA, D.S., TSAO, G.T., (1987), Are Microbes Optimal Strategists?, *Biotechnology Progress*, Vol. 3, No. 3, pp. 121-126.

ROBARTS, R.D., KEMPTON, A.G., (1971), Use of ^{14}C -Glucose to Study Substrate Removal by Activated Sludge, *Journal WPCF*, Vol. 43, No. 7, pp. 1499-1506.

ROZICH, A.F., COLVIN, R.J., (1986), Effects of Glucose on Phenol Biodegradation by Heterogeneous Populations, *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. XXVIII, pp. 965-971.

SAMUELOV, N.S., (1989), Mixed Substrate-Metabolism in an Obligate Methanol Utilizer: Chemostat Studies, *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 33, pp. 211-215.

SAMUELOV, N.S., GOLDBERG, I., (1982), *Biotechnol. Bioeng.*, Vol. 24, p. 731.

SAWYER, C.N., (1956), Bacterial Nutrition and Synthesis Biological Treatment of Sewage and Industrial Wastes, Vol. 1, pp. 3-17.

SCHMIDT, S.K., SCOW, K.M., ALEXANDER, M., (1987), Kinetics of p-Nitrophenol Mineralization by a *Pseudomonas* sp.: Effects of Second Substrates, *Applied and Environmental Microbiology*, November, pp. 2617-2623.

SCHREIDER, A., HELLWIG, M., DORN, E., REINEKE, W., KNACKMUSS, H.J., (1980), Critical Reaction in Fluorobenzoic Acid Degradation by *Pseudomonas* sp. B13, *Appl. Environ. Microbiol.*, Vol. 39, pp. 58-67.

SOLLFRANK, U., GUJER, W., (1991), Characterization of Domestic Wastewater for Mathematical Modelling of Activated Sludge Process, *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 23, pp. 1057-1066.

SPEECE,R.E., ENGELBRECHT,R.S., AUKAMP,D.R., (1973), Cell Replication and Biomass in The Activated Sludge Process, Water Research, Vol. 7, pp. 361-374.

STOKES,J.L., POWERS,M.T., (1967), Glucose Repression of Oxidation of Organic Compounds by *Sphaerotilus*, Canadian Journal of Microbiology, Vol. 13, pp. 557-563.

STUMM-ZOLLINGER,E., (1966), Effects of Inhibition and Repression on the Utilization of Substrates by Heterogeneous Bacterial Communities, Appl. Microbiol., Vol. 14, No.4, pp. 654-664.

STUMM-ZOLLINGER,E., (1968), Substrate Utilization in Heterogeneous Bacterial Communities, Journal WPCF, May, pp. R213-R229.

SUESS,M.J., (1982), Examination of Water for Pollution Control A Reference Handbook, WHO.

TALINLI,İ., (1986), Fenol ve 2,4-D'nin Aktif Çamur Sistemine İnhibisyon Etkisi, Doktora tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

TISCHLER,L.F., ECKENFELDER Jr.,W.W., (1969), Linear Substrate Removal in The Activated Sludge Process, Advances in Water Pollution Research Proceedings of The 4th International Conference, Prague.

TOPP,E., CRAWFORD,R.L., HANSON,R.S., (1988), Influence of Readily Metabolizable Carbon on Pentachlorophenol Metabolism by a Pentachlorophenol-Degrading *Flavobacterium* sp., Appl. Envir. Microbi., 54(10), pp. 2452-2459.

UBAY ÇOKGÖR,E., (1997), Aerobik Sistemlerde Proses Stokiyometrisi ve Kinetiğinin Respirometrik Olarak Değerlendirilmesi, Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.

UBUKATA,Y., (1992), Kinetics of Polymeric Substrate Removal by Activated Sludge Hydrolysis of Polymers is The Rate - Determining Step, Wat. Sci. Tech., Vol. 26, No. 9-11, pp. 2457-2460.

VANDEVENNE,L., ECKENFELDER,W.W., (1980), A Comparison of Models for Completely Mixed Activated Sludge Traitement Design and Operation, Water Research, Vol. 14, pp. 561-566.

WILDERER,P.A., RUBIO,M.A., DAVIDS,L., (1991), Impact of The Addition of Pure Cultures on The Performance of Mixed Culture Reactors, Wat. Res., Vol. 25, No. 11, pp. 1307-1313.

WILKINSON,J.F., (1963), Carbon and Energy Storage in Bacteria, J. Gen. Microbiol., Vol. 32, p. 171.

WILSON,I.S., HARRISON,M.E., (1960), The Biological Treatment of Chemical Wastes, J. Inst. of Sewage Purif., Vol. 3, p. 261.

WUHRMANN,K., (1956), Factors Affecting Efficiency and Solids Production in the Activated Sludge Process, Biol. Treat. of Sew. and Ind. Wastes, Vol. 1.

YOON,H., KLINZING,G., BLANCH,H.W., (1977), Competition for Mixed Substrates by Microbial Populations, Biotechnology and Bioengineering, Vol. XIX, pp. 1193-1210.



ÖZGEÇMİŞ

Gülen Eremektar 1962 yılında İstanbul'da doğdu. 1979'da İstanbul Şehremini Lisesi'ni bitirdi. 1981 yılında başladığı İstanbul Teknik Üniversitesi İnşaat Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü'ndeki öğretimini 1985'de tamamladı. 1986'da aynı bölümde yüksek lisans programına başladı ve 1988'de Yüksek Mühendis oldu. 1986 yılından bu yana Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.

