

AKTİF ÇAMUR SİSTEMLERİNDE SUBSTRAT İNHİBİSYONUNUN MODELLENMESİ

DOKTORA TEZİ

Y. Müh. Süreyya MERİÇ

68868

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 25 Temmuz 1997

Tezin Savunulduğu Tarih : 24 Eylül 1997

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Olcay TUNAY

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Derin ORHON

Prof Dr. Hasan Zuhuri SARIKAYA

Prof. Dr. Ferruh ERTÜRK

Prof. Dr. Günay KOCASOY

10.11.1997

10.11.1997

10.11.1997

10.11.1997

EYLÜL 1997

ÖNSÖZ

Gelişen teknoloji ve nüfus artışı ile artan çevre kirlenmesi problemi ülke gerçekleri ile paralel olarak çözüm bulabilmektedir. Ülkemiz de bu probleme çözüm arayışı içindedir. Kirletici özellikleri açısından endüstrilerden oluşan atıksuların kontrolü ayrı bir öneme sahiptir. Bu doktora çalışması, endüstriyel atıksuların biyolojik arıtımında karşılaşılan temel problemlerden biri olan substrat inhibisyonunun modellenmesine yeni bir açıklama getirmeyi amaçlamıştır.

Bu çalışmanın hazırlanmasında değerli katkı, yardım ve hoş görüşünden dolayı hocam Sayın Prof. Dr. Olcay TÜNAY'a, yardımlarından ötürü Sayın Prof. Dr. Hasan Ali SAN'a teşekkürü borç bilirim.

Ayrıca, her türlü yardım ve manevi katkılarından dolayı Sayın Araş. Gör. Gülen EREMEKTAR, Sayın Araş. Gör. Murat MERİÇ'e, yayın temininindeki katkılarından dolayı Yük. Müh. Sayın Nuray AKBATUR'a ve katkıları olan tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca sonsuz manevi desteğini esirgemeyen aileme ayrıca teşekkür ederim.

Temmuz, 1997

Süreyya MERİÇ

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa no:</u>
ÖNSÖZ	ii
SEMBOL LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
TABLO LİSTESİ	xi
ÖZET	xv
SUMMARY	xvi
BÖLÜM 1 GİRİŞ	1
1.1 ÇALIŞMANIN ANLAM VE ÖNEMİ	1
1.2 ÇALIŞMANIN AMAÇ VE KAPSAMI	1
BÖLÜM 2 AKTİF ÇAMURDA SUBSTRAT GİDERİMİ VE İNHİBİSYON OLAYI	3
2.1 GİRİŞ	3
2.2 SUBSTRAT GİDERİMİ VE MİKROBİYAL ÇOĞALMA	4
2.3 İNHİBİSYON OLAYI VE TURLERİ	14
BÖLÜM 3 SUBSTRAT İNHİBİSYONU	24
3.1 SUBSTRAT İNHİBİSYONUNUN TANIMI VE MODELLERİ	24
3.2 SUBSTRAT İNHİBİSYONU MODELLERİNİN UYGULAMALARI	52
BÖLÜM 4 SUBSTRAT İNHİBİSYONUN MODELLENMESİ	117
4.1 MODELİN GEREKÇESİ	117
4.2 MODELİN İRDELENMESİ	122
4.2.1 Analitik İrdeleme	122
4.2.3 Nümerik İrdeleme	124
BÖLÜM 5 MODELİN DENEYSEL VERİLERLE KONTROLÜ	170
5.1 GİRİŞ	170

5.2 KONTROL İŞLEMİ İÇİN DENEYSEL VERİLERİN SEÇİM ESASLARI	171
5.3 KONTROL İŞLEMİ İÇİN KULLANILAN YÖNTEM	173
5.4 LİTERATÜRDEKİ DENEYSEL VERİLERİN KONTROL AMACIYLA KULLANIMI	181
5.4.1 I. Grup Çalışmalar	181
5.4.2 II. Grup Çalışmalar	183
5.5 MODEL KONTROL ÇALIŞMASININ GENEL DEĞERLENDİRİLMESİ	203
BÖLÜM 6 SONUÇLAR VE ÖNERİLER	205
KAYNAKLAR	209
EKLER	214
ÖZGEÇMİŞ	244

SEMBOL LİSTESİ

μ	:Spesifik çoğlama hızı	1/T
$\mu_{\max S}$	:Maksimum spesifik çoğlama hızı	1/T
$\mu_{\max P}$	:Önerilen modele göre ürün için maksimum spesifik çoğlama hızı	1/T
K_s	:Yarı doygunluk sabiti	(M/L ³)
K_p	:Önerilen modele göre ürünün yarı doygunluk konsantrasyonu	(M/L ³)
Y	:Dönüşüm oranı	
S	:Hız kısıtlayıcı substrat konsantrasyonu	(M/L ³)
X	:Mikroorganizma konsantrasyonu	(M/L ³)
k_d	:İçsel solunum katsayısı	1/T
I	:İnhibitör konsantrasyonu	(M/L ³)
E	:Enzim konsantrasyonu	(M/L ³)
ES	:Enzim-Substrat kompleksi konsantrasyonu	(M/L ³)
P	:Ürün konsantrasyonu	(M/L ³)
E_T	:Toplam enzim konsantrasyonu	(M/L ³)
EI	:Enzim-İnhibitör kompleksi konsantrasyonu	(M/L ³)
ESI	:Enzim-Substrat-İnhibitör kompleksi konsantrasyonu	(M/L ³)
K_i	:Enzim-İnhibitör dissosiasyon sabiti	(M/L ³)
k_i	:Önerilen modele göre ürünün geri dönüşüm sabiti	
k	:Maksimum substrat giderim hızı	1/T
θ_C	:Çamur yaşı	T
θ	:Hidrolik bekletme süresi	T
q	:Spesifik substrat giderim hızı	1/T
R	:Geri devir oranı	
α	:Mikrobiyal çoğalmaya bağlı ürün oluşum katsayısı	
β	:Mikrobiyal çoğalma dışındaki ürün oluşum katsayısı	
λ	:Substratın ürüne dönüşüm katsayısı	

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1 Spesifik çoğalma hızı ile substrat konsantrasyonu arasındaki ilişki	5
Şekil 2.2 Matematik modele göre tahmin edilen S,P, çıkış KOİ eğrileri	14
Şekil 2.3 Muhtemel inhibitör etki alanları	15
Şekil 2.4 İnhibisyon türleri ve diyagramları	21
Şekil 3.1 Substrat konsantrasyonu ile spesifik çoğalma hızı arasındaki ilişki	25
Şekil 3.2 Substratın enzimle etkileşimine β 'nın etkisi	29
Şekil 3.3 Birden fazla kararlı hal durumu çözümünün grafik gösterimi	31
Şekil 3.4 Mikroorganizmadaki muhtemel etanol inhibisyonu alanları	35
Şekil 3.5 Kesikli veya piston akımlı reaktör için ürün inhibisyonu konsantrasyon-zaman eğrisi	37
Şekil 3.6 Tam karışımli reaktörde C_M ve k_{obs} 'un bulunması	38
Şekil 3.7 Tam karışımli reaktörde n ve k 'nın bulunması	39
Şekil 3.8 n katsayısının Monod denklemine göre hız sabitine etkisi	40
Şekil 3.9 Ürün ve mikroorganizmaya bağlı inhibisyon için Lineweaver-Burk diyagramına göre elde edilebilecek eğriler	42
Şekil 3.10 Denklem 8'e göre $\ln(\mu/\mu_0)$ ile $\ln(P)$ arasında çizilen eğri	49
Şekil 3.11 Substrat-ürün inhibisyon modeli için çoğalma eğrisi	51
Şekil 3.12 Model ile tahmin edilen substrat inhibisyonu (---) ve normal Monod denkleminin eğrileri (—)	54

Şekil 3.13 Sistem I için denklem 1(---), 2(—) ve 4(-.-) 'ün karşılaştırılması	56
Şekil 3.14 Sistem I için denklem 1(---), 2(—) ve 4(-.-) 'ün karşılaştırılması	57
Şekil 3.15 Fenolün aromatik parçalanma yolları	59
Şekil 3.16 <i>T. cutaneum</i> için fenol konsantrasyonu ile çoğlamanın değişimi	61
Şekil 3.17 <i>P.putida</i> için fenol konsantrasyonu ile çoğlamanın değişimi	62
Şekil 3.18 I . durum için μ -S eğrisi	64
Şekil 3.19 II . durum için μ -S eğrisi	64
Şekil 3.20 Spesifik çoğalma hızının substrat konsantrasyonu ile değişimi	70
Şekil 3.21 3 metoda göre oluşturulmuş çoğalma eğrileri	72
Şekil 3.22 Fenol için kesikli sistem çoğalma eğrileri	75
Şekil 3.23 Fenol için kesikli ve kemostat sistemin birlikte değerlendirildiği çoğalma eğrisi	76
Şekil 3.24 R1 ve R2 kemostat reaktör sonuçlarına göre çoğalma eğrisi	77
Şekil 3.25 R1 ve R2 reaktörleri için kesikli deney sonuçlarına göre çoğalma eğrisi	77
Şekil 3.26 Çamur yaşı ile çıkış konsantrasyonu değişimine K_i 'nin etkisi	79
Şekil 3.27 300 mg/l başlangıç fenol konsantrasyonu için tekli-reaktör yöntemi ile oluşturulan çoğalma eğrisi	80
Şekil 3.28 Çoklu-reaktör yöntemi ile oluşturulan çoğalma eğrisi	80
Şekil 3.29 Fenol için log dağılıma göre kritik çamur yaşının belirlenmesi	81
Şekil 3.30 Fenol konsantrasyonu ile spesifik biyogaz üretim hızının değişimi	82
Şekil 3.31 6 kg KOİ/m ³ -gün hacimsel yükleme için denklem (3.85) kullanılarak belirlenen spesifik biyogaz üretim hızları	83

Şekil 3.32 İkinci kademe reaktöre göre çizilen çoğalma eğrisi	85
Şekil 3.33 PCP konsantrasyonu ile çoğalma hızı arasındaki değişim(pH=7.4, T=30 °C)	86
Şekil 3.34 Kesikli reaktörlerde 50-300 µg/ml PCP konsantrasyon aralığında NC'nin PCP'yi giderim hızları	87
Şekil 3.35 Kesikli deneylerde mikroorganizma konsantrasyonunun PCP giderim hızına etkisi	88
Şekil 3.36 Haldane denklemine göre PCP konsantrasyonlarına bağlı hesaplanan mikroorganizma çoğlama hızı değerleri	90
Şekil 3.37 Flavobacterium tarafından PCP'nin giderimi	92
Şekil 3.38 Kesikli reaktörlerde PCP ve fenolün karışım halindeki giderimleri	95
Şekil 3.39 2,4-DCP'nin kesikli ve sürekli sistemlerden elde edilen çoğalma eğrisi	96
Şekil 3.40 Glükozun 2,4-D'nin giderimine etkisi	98
Şekil 3.41 2,4-D'nin glükozun giderimine etkisi	98
Şekil 3.42 Kesikli sistemde OCP'ye göre deney sonuçları	101
Şekil 3.43 Seyrelme hızı 0.33 1/gün olan sistemden alınan mikroorganizmalarla yapılan kesikli sistemdeki 2,4-DNP deney sonuçları	101
Şekil 3.44 Denklem (3.110)'a göre n' nin μ m-S/Sm üzerine etkisi	102
Şekil 3.45 Denklem 3.110(—) ile denklem 3.112(ooo), 3.113(----) ve 3.114(•••)'nin deneysel sonuçlarla karşılaştırılması	104
Şekil 3.46 Luong (1987)'un önerdiği model ile deney sonuçlarının karşılaştırılması	105
Şekil 3.47 Amonyum sülfat/fruktoz konsantrasyonu oranının A.eutrophus'un çoğalmasına etkisi	106
Şekil 3.48 Matematik model ile deney sonuçlarının karşılaştırılması	109
Şekil 3.49 Yukarı akışlı anaerobik reaktörde katekolün kinetik modeli	111

Şekil 3.50 Ürünlerin tek başına çoğalmaya etkisi	113
Şekil 3.51 Bütirat ve asetatın birlikte olması halinde mikrobiyal çoğalmaya etkisi	115
Şekil 3.52 Bütanol ve bütiratın birlikte olması halinde mikrobiyal çoğalmaya etkisi	115
Şekil 3.53 Bütanol ve asetatın birlikte olması halinde mikrobiyal çoğalmaya etkisi	116
Şekil 3.54 Asetat, bütirat ve bütanolün birlikte olması halinde mikrobiyal çoğalmaya etkisi	116
Şekil 4.1 Önerilen model bileşenlerine göre çoğalma eğrisi	122
Şekil 4.2 VII nolu uygulama için çoğalma eğrilerinin değişimi(Tablo 4.2)	137
Şekil 4.3 XIII nolu uygulama için çoğalma eğrilerinin değişimi(Tablo 4.2)	138
Şekil 4.4 VI nolu uygulama için çoğalma eğrilerinin değişimi(Tablo 4.3)	138
Şekil 4.5 VIII nolu uygulama için çoğalma eğrilerinin değişimi(Tablo 4.3)	139
Şekil 4.6 XV nolu uygulama için çoğalma eğrilerinin değişimi(Tablo 4.4)	139
Şekil 4.7 VIII nolu uygulama için çoğalma eğrilerinin değişimi(Tablo 4.5)	140
Şekil 4.8 XII nolu uygulama için çoğalma eğrilerinin değişimi(Tablo 4.6)	140
Şekil 4.9 VIII nolu uygulama için çoğalma eğrilerinin değişimi(Tablo 4.7)	141
Şekil 4.10 I nolu uygulama için çoğalma eğrilerinin değişimi(Tablo 4.8)	152
Şekil 4.11 XXII nolu uygulama için çoğalma eğrilerinin değişimi (Tablo 4.8)	152
Şekil 4.12 III nolu uygulama için çoğalma eğrilerinin değişimi(Tablo 4.10)	153
Şekil 4.13 V nolu uygulama için çoğalma eğrilerinin değişimi(Tablo 4.13)	161
Şekil 4.14 IV nolu uygulama için çoğalma eğrilerinin değişimi(Tablo 4.14)	161
Şekil 4.15 III nolu uygulama için çoğalma eğrilerinin değişimi(Tablo 4.15)	162
Şekil 4.16 X nolu uygulama için çoğalma eğrilerinin değişimi(Tablo 4.15)	162
Şekil 4.17 XI nolu uygulama için çoğalma eğrilerinin değişimi(Tablo 4.16)	166

Şekil 4.18 I nolu uygulama için çoğalma eğrilerinin değişimi(Tablo 4.17)	166
Şeki 4.19 XI nolu uygulama için çoğalma eğrilerinin değişimi(Tablo 4.17)	167
Şekil 4.20 I nolu uygulama için çoğalma eğrilerinin değişimi(Tablo 4.18)	167
Şekil 5.1 Rozich ve arkadaşları(1985)'nın deney verileri ile önerilen modelin kontrolü	187
Şekil 5.2 Colvin ve Rozich(1986)'in deney verileri ile önerilen modelin kontrolü	188
Şekil 5.3 Yang ve Humprey(1975)'in deney verileri ile önerilen modelin kontrolü	189
Şekil 5.4 Szetlea ve Winnicki(1981)'nin deney verileri ile önerilen modelin kontrolü	191
Şekil 5.5 Yang ve Humprey(1975)'in deney verileri ile önerilen modelin kontrolü	192
Şekil 5.6 Colvin ve Rozich(1986)'in deney verileri ile önerilen modelin kontrolü	193
Şekil 5.7 Gaudy ve arkadaşları(1990)'nın deney verileri ile önerilen modelin kontrolü	195
Şekil 5.8 Rozich ve arkadaşları(1985)'nın deney verileri ile önerilen modelin kontrolü	196
Şekil 5.9 Tyler ve Finn(1974)'in deney verileri ile önerilen modelin kontrolü	197
Şekil 5.10 Gaudy ve arkadaşları(1988)'nın deney verileri ile önerilen modelin kontrolü	198
Şekil 5.11 Hobson ve Millis(1990)'in deney verileri ile önerilen modelin kontrolü	200
Şekil 5.12 Gaudy ve arkadaşları(1988)'nın deney verileri ile önerilen modelin kontrolü	201
Şekil 5.13 Edgehill ve Finn(1982)'in deney verileri ile önerilen modelin kontrolü	202

TABLO LİSTESİ

Sayfa no:

Tablo 3.1 Negatif olmayan kararlı hal çözümleri	31
Tablo 3.2 Substrat inhibisyonu ile ilgili modeller	44
Tablo 3.3 Ürün inhibisyonu ile ilgili modeller	46
Tablo 3.4 Mikrobiyal inhibisyonu açıklamaya yönelik diğer modeller	48
Tablo 3.5 Substrat inhibisyonu kinetik modelleri	52
Tablo 3.6 Elde edilen kinetik sabitler	55
Tablo 3.7 Sistem I için elde edilen sonuçlar	55
Tablo 3.8 Sistem II için elde edilen sonuçlar	56
Tablo 3.9 Substrat inhibisyonu modelleri	60
Tablo 3.10 <i>T. cutaneum</i> için kinetik sabit bulunması	60
Tablo 3.11 <i>P. putida</i> için kinetik sabit bulunması	61
Tablo 3.12 Haldane ve Aiba denklemlerine göre elde edilen kinetik sabitler	65
Tablo 3.13 Transient modele göre belirlenen kinetik sabitler	66
Tablo 3.14 Farklı fenol giriş konsantrasyonu için hesaplanan kinetik sabitler	68
Tablo 3.15 Kinetik sabit belirlemek için esas alınan değer aralıkları	71
Tablo 3.16 Haldane modeli ile 3 metod için belirlenmiş kinetik sabitler	73
Tablo 3.17 Fenol için kesikli deney sonuçlarına göre substrat inhibisyonu modelleri kullanılarak hesaplanan kinetik sabitler	74

Tablo 3.18 Kemostat ve kesikli reaktör deney sonuçlarının Haldane modeli için birlikte değerlendirilmesi ile hesaplanan kinetik sabitler	75
Tablo 3.19 Godrej ve Sherrard(1988)'ca esas alınan kinetik sabitler	78
Tablo 3.20 Denklem (3.85) ve (3.86)'nın karşılaştırılması	83
Tblo 3.21 Kararlı hal için PCP giderimi yüzdeleri	91
Tablo 3.22 OCP için Haldane modeli ile elde edilen kinetik sabitler	100
Tablo 3.23 2,4-DNP için Haldane modeli ile elde edilen kinetik sabitler	100
Tablo 3.24 Denlem (3.115), (3.69) ve (3.110)'a göre substrat inhibisyonu model parametrelerinin değerleri	106
Tablo 4.1 Fenol için Haldane denklemine göre literatürde verilen kinetik sabitler	125
Tablo 4.2 Kritik S değerlerinin farklı olması hali için $\mu_{ms}=4$ (gün ⁻¹)'e göre Haldane ve Önerilen Model'in karşılaştırılması	131
Tablo 4.3 Kritik S değerlerinin farklı olması hali için $\mu_{ms}=5$ (gün ⁻¹)'e göre Haldane ve Önerilen Model'in karşılaştırılması	132
Tablo 4.4 Kritik S değerlerinin farklı olması hali için $\mu_{ms}=7$ (gün ⁻¹)'e göre Haldane ve Önerilen Model'in karşılaştırılması	133
Tablo 4.5 Kritik S değerlerinin farklı olması hali için $\mu_{ms}=8$ (gün ⁻¹)'e göre Haldane ve Önerilen Model'in karşılaştırılması	134
Tablo 4.6 Kritik S değerlerinin farklı olması hali için $\mu_{ms}=9$ (gün ⁻¹)'e göre Haldane ve Önerilen Model'in karşılaştırılması	135
Tablo 4.7 Kritik S değerlerinin farklı olması hali için $\mu_{ms}=10$ (gün ⁻¹)'e göre Haldane ve Önerilen Model'in karşılaştırılması	136
Tablo 4.8 Kritik S değerlerinin aynı olması hali için $\mu_{ms}=4$ (gün ⁻¹)'e göre Önerilen Model'in irdelenmesi	142
Tablo 4.9 Kritik S değerlerinin aynı olması hali için $\mu_{ms}=6$ (gün ⁻¹)'e göre Önerilen Model'in irdelenmesi	145
Tablo 4.10 Kritik S değerlerinin aynı olması hali için $\mu_{ms}=8$ (gün ⁻¹)'e göre Önerilen Model'in irdelenmesi	147

Tablo 4.11 Kritik S değerlerinin aynı olması hali için $\mu_{ms}=10$ (gün ⁻¹)'e göre Önerilen Model'in irdelenmesi	149
Tablo 4.12 Kritik S değerlerinin aynı olması hali için $\mu_{ms}=12$ (gün ⁻¹)'e göre Önerilen Model'in irdelenmesi	151
Tablo 4.13 Kritik S değerlerinin aynı olması hali ve $h=1,1$ için $\mu_{ms}=4$ (gün ⁻¹)'e göre Önerilen Model'in irdelenmesi	155
Tablo 4.14 Kritik S değerlerinin aynı olması hali ve $h=1,2$ için $\mu_{ms}=4$ (gün ⁻¹)'e göre Önerilen Model'in irdelenmesi	157
Tablo 4.15 Kritik S değerlerinin aynı olması hali ve $h=1,3$ için $\mu_{ms}=4$ (gün ⁻¹)'e göre Önerilen Model'in irdelenmesi	159
Tablo 4.16 Kritik S değerlerinin aynı olması hali ve $h=1$ için $\mu_{ms}=4$ (gün ⁻¹)'e göre Önerilen Model'in irdelenmesi	163
Tablo 4.17 Kritik S değerlerinin aynı olması hali ve $h=1$ için $\mu_{ms}=6$ (gün ⁻¹)'e göre Önerilen Model'in irdelenmesi	164
Tablo 4.18 Kritik S değerlerinin aynı olması hali ve $h=1$ için $\mu_{ms}=8$ (gün ⁻¹)'e göre Önerilen Model'in irdelenmesi	167
Tablo 5.1 Fenol için literatürdeki deney verileri ile önerilen model kullanılarak elde edilen kinetikler	184
Tablo 5.2 Diğer substratlar için literatürdeki deney verileri ile önerilen model kullanılarak hesaplanan kinetikler	185
Tablo 5.3 Fenol için deneysel verilerle teorik irdeleme bazlı belirlenen kinetik sabitlerin karşılaştırılması	204
Tablo D.1 Szetela ve Winnicki(1981)'in deney sonuçları için hesaplanan standart sapma değerleri	234
Tablo E.1 Rozich ve arkadaşları(1985)'nin deney verilerine göre elde edilen kinetik sabitler	236
Tablo E.2 Colvin ve Rozich(1986)'in deney verilerine göre elde edilen kinetik sabitler	237
Tablo E.3 Yang ve Humprey(1975)'in deney verilerine göre elde edilen kinetik sabitler	237
Tablo E.4 Szetela ve Winnicki(1981)'in deney verilerine göre elde edilen kinetik sabitler	238

Tablo E.5 Yang ve Humprey(1975)'in deney verilerine göre elde edilen kinetik sabitler	239
Tablo E.6 Colvin ve Rozich(1986)'in deney verilerine göre elde edilen kinetik sabitler	240
Tablo E.7 Rozich ve arkadaşları(1985)'nın deney verilerine göre elde edilen kinetik sabitler	241
Tablo E.8 Tyler ve Finn(1974)'nin deney verilerine göre elde edilen kinetik sabitler	241
Tablo E.9 Gaudy ve arkadaşları(1988)'nın deney verilerine göre elde edilen kinetik sabitler	242
Tablo E.10 Hobson ve Millis(1990)'in deney verilerine göre elde edilen kinetik sabitler	242
Tablo E.11 Gaudy ve arkadaşları(1988)'nın deney verilerine göre elde edilen kinetik sabitler	243
Tablo E.12 Edgehill ve Finn(1982)'in deney verilerine göre elde edilen kinetik sabitler	243

ÖZET

Bu çalışmada, endüstriyel atıksuların biyolojik arıtımında karşılaşılan temel problemlerden biri olan substrat inhibisyonu mekanizmasını açıklayan yeni bir matematik model geliştirilmiştir.

Birinci bölümde, aktif çamur sisteminde substrat inhibisyonunun önemi vurgulanmış, öne sürülen modellerin bu olayı açıklamada yetersiz kalması nedeniyle yeni bir model geliştirilmesi gereği ortaya konarak çalışmanın amaç ve kapsamı açıklanmıştır.

İkinci bölümde, aktif çamurda substrat giderim esasları ve kinetiği mevcut bilgiler dahilinde özetlenmiştir. Çoğalma kinetiğinin enzim mekanizması ile ilişkisi ve yaygın olarak karşılaşılan inhibisyon türleri hakkında genel bilgiler verilmiş, bu inhibisyon türleri için enzim mekanizmasından yola çıkarak oluşturulan modeller açıklanmıştır.

Üçüncü bölümde, substrat inhibisyonunun tanımı yapılmış, substrat inhibisyonu ile ilgili gerek enzim mekanizması bazlı matematik modeller ile gerekse deney sonuçlarına göre en uygun eğriyi geçirme metodu uygulanarak oluşturulmuş ampirik modeller özetlenmiştir. Ayrıca, ürün oluşumu ve ürün inhibisyonu ile ilgili modeller ve çalışmalar da özetlenmiştir. Substrat inhibisyonu ile ilgili yapılmış çeşitli deneysel veya teorik bazlı çalışmalar özetlenmiş ve değerlendirmeleri yapılmıştır.

Dördüncü bölümde, aktif çamurda substrat inhibisyonunun ürün oluşum adımı ile kısıtlandığı kabulü ile oluşturulan yeni bir model tanımlanmıştır. Önerilen modelin iki aşamada teorik bazlı irdelemesi yapılmış, elde edilen sonuçlar özetlenmiştir.

Beşinci bölümde, bu çalışmada önerilen modelin literatürdeki deneysel verilerden yararlanılarak kontrolü yapılmıştır. Bu kontrolde kullanılan literatür verilerinin seçim esasları ve kontrol yöntemi hakkında bilgi verilmiş, elde edilen sonuçlara göre modelin değerlendirmesi yapılmıştır.

Altıncı bölümde, oluşturulan yeni modelin teorik irdeleme ve deneysel sonuçlarla karşılaştırılmasından yola çıkılarak varılan sonuçlar ve öneriler özetlenmiştir.

SUMMARY

MODELING OF SUBSTRATE INHIBITION IN ACTIVATED SLUDGE SYSTEMS

During the last two decades much effort have been devoted to activated sludge modelling which almost totally based on Monod kinetics. Research has been focused on COD fractions and their expressions in a rather complicated forms which in turn require the assessment of at least several new kinetic parameters or coefficients representing growth conditions. However, the basic assumption is always that the Monod kinetic is valid. On the other hand, for the present the major environmental pollution control issue is the treatment of industrial wastewaters to meet the discharge standards which are becoming increasingly stringent. The problem with the activated sludge treatment of industrial wastewaters is the type of the substrate which frequently degraded in a way different from the Monod kinetic. There are several reasons for this behaviour however one of the most important phenomenon involved is substrate inhibition.

Effect of substrate inhibition on the treatability of many industrial wastewaters is significant and the models employed to account for the substrate inhibition effect are numerous and diversified. Except for the Haldane model which is the most commonly used mathematical model to express substrate inhibition effect, no physical or empirical bases or a systematic for the use of these models have been developed.

The models developed so far were mostly concentrated on either specific substrate or specific condition for a given substrate. As the importance of toxic organic material control increases, the prediction of the behavior of such substances in activated sludge which is the most common method applied to wastewaters have been becoming important. Therefore, a need for a basic approach to the substrate inhibition modeling demonstrated itself very strongly.

Several substrate inhibition kinetics were proposed in the literature for understanding the behavior of especially toxic pollutant causing the inhibition effect on microorganisms. The models in the literature can be grouped in two categories. The first one was the Haldane model and the second were mostly empirical models derived through enzyme kinetics or purely experimental models. All of these models have been investigated using several toxic substances such as phenol, PCP, etc. Although these models can be fitted with the experimental data in most cases applying best-fit method, none of them explains the mechanism of the substrate

inhibition and they do not provide a general basis to explain for all experimental observations..

In this study, the substrate inhibition phenomenon in the activated sludge process has been thoroughly investigated and a new model explaining the most important aspect of the inhibition was proposed. The model has been analytically analyzed and experimentally tested.

In the first chapter, the scope and objective of the study were emphasized.

In the second chapter, substrate removal mechanism in the activated sludge process and types of inhibition phenomenon have been defined and basic equations were stated.

Chapter third was entirely devoted to the review of the literature related to substrate inhibition. A detailed literature survey and analyses were made. All the proposed models and their experimental results have been reviewed and criticized.

Conclusion of this chapter was that most of the models did not represent the physical meaning of the substrate inhibition mechanism. The Haldane model which was the most commonly applied model had its weakness due to the general response of the system as well as its inability to predict the substrate concentration at which the growth ceases.

In the fourth chapter, starting from the conclusions of third chapter and considering the mechanism of substrate inhibition, a new model has been derived. The model was based on the fact that substrate inhibition was caused by a kind of suppression effect of product(s) an related to enzyme kinetics were employed to make a simulation for the activated sludge kinetics.

The model equation was defined as follows:

$$\mu = \mu_{\max S} \frac{S}{K_S + S + k_i \cdot P} - \mu_{\max P} \frac{P}{K_P + P + \frac{S}{k_i}} \quad (1)$$

in which:

- S : substrate concentration, (M/L³)
- P : product(s) concentration, (M/L³)
- μ_{ms}: maximum specific growth on substrate, (1/T)
- K_s : half saturation concentration for substrate, (M/L³)
- μ_{mp}: maximum specific growth on product(s), (1/T)
- K_p : half saturation concentration for product(s), (M/L³)
- k_i : reverse rate constant of product

The model was analytically analyzed. The analyses showed that general response and character of the equation (1) fitted the generally observed substrate inhibition behavior. On the other hand, model predicts the substrate concentration at which the growth ceases. The prediction of the model especially beginning from the point where the substrate inhibition began to demonstrate itself was significantly better than other models proposed so far.

Numerical analyses of the model were also made. A wide range of the kinetic constants representing experimental values found for phenol has been selected. The evaluations were made in parallel with the Haldane model to make a comparison between the models as well as to express the advantages of proposed model. The analyses were made in two steps.

In the first step, the critical substrate concentration at which inhibition began was taken the same both of the proposed model and Haldane model. The analyses showed that the determining variable was the product concentration whose effect dependent mostly on kinetic parameters of μ_{mp} and K_p for the cases where μ_{ms} and μ_{mp} were close enough the two models could be parallel provided that higher K_p values were applied. On the other hand, as the μ_{ms} and μ_{mp} were apart from one another other constants gained importance in providing a parallelism between the two models. If critical values of substrate concentration for proposed model was accepted to deviate about 10, 20, 30 % than that of the Haldane model, the fit of the kinetical parameters between two model were found to be at even lower values of critical substrate concentrations. Decreasing inhibition constant values provided a better match between the models.

In the second step, the effect of μ_m on the behavior of model was investigated. μ_m was the most effective parameter in determining the character of the function. Analytical study has shown that as μ_{ms} values increased the model results deviated from the Haldane model and for the reverse, better matches could be obtained. The sensitivity of the deviation was of course dependent on other kinetical parameters.

In the fifth chapter, experimental evaluation of the model was made. Experimental data were obtained from the literature in such a way that a wide spectrum of experimental data in terms of both microbial culture and substrate type and concentrations could be accounted for.

Phenol was the most common substrate investigated in the literature however in addition to phenolic substances such as PCP, OCP, 2,4-DCP, 2,4-DNP were also evaluated. The concentration range for phenol were 500-1000 mg/l and for phenolics were 10-300 mg/l.

Both batch and continuous cultures were evaluated. The method for the evaluation was in the main a curve fitting method since the proposed model could not be linearized. The curve fitting procedure was non-linear least squares method which was solved using MATCAD program. 13 data set of which 8 were for the phenol were used for the experimental evaluation. Results in general indicated a very well

fit to the proposed model especially for the inhibiting substrate concentrations demonstrating the advantage of the model.

In the sixth chapter, conclusions of the study have been given. The main point of the conclusions can be summarized as follows:

- Following a mechanistic description of the substrate inhibition phenomena, a detailed literature review was made. The critical approaches in the literature were evaluated and the models based on both experiments and enzyme simulation were criticized. Sensitivity of the models were found to be dependent on their extend to represent critical substrate concentration as well as substrate concentrations at which the growth was becoming very low or ceased. The analysis made to explain this critical point has lead us to develop a new model which enabled us to predict the critical points while the general inhibition behavior could be represented.

A new model has been developed based on a simulation from the enzyme kinetics. The starting point was the effect of product(s) on the substrate removal. A theoretical treatment of the developed model has given follows:

- The model exhibited a maximum growth rate with increasing substrate concentration after which growth rate decreased down to zero as opposed to Haldane model which converse to an asymptotic growth rate with increasing substrate concentration.
- The growth rates obtained with the model although acquired lower values with respect to Monod and Haldane models solved for the same kinetical constant values, provided a smooth turn around the critical growth rate. This behavior represented a more stable state for the growth rate. The behavior of the model following critical growth was more realistic than those of Haldane and other proposed models.
- An analysis with the literature data for kinetic constants for phenol demonstrated that a high degree of variability was mostly originated from the models inability to account for the response of growth with higher substrate concentrations. However, with the proposed model a narrow range of kinetical constant values could be applicable to predict the behavior of substrates.
- The structure of the proposed model function was quite flexible which provided its ability to be applied for different substrates which may exhibit different responses within certain pattern. This ability was mostly due to the structure of the model and the kinetical parameters involved in the model.

Experimental evaluation of the model testified the theoretical conclusions. The results of the experimental evaluation can be summarized as follows:

- For almost all the data set a satisfactory fit to the model was obtained. The general tendency of the model which was lower growth rates at low substrate concentrations did not caused greater deviation from the experimental data than those of Haldane and Monod model. Therefore the accuracy of the model at lower concentrations was also found to be quite realistic. The kinetical constants determined for each data set were fairly close to the ones determined for the Haldane model and this fit especially quite obvious for μ_{ms} and K_s .
- Experimental evaluation also indicated that the general behavior of the function expressed in the theoretical treatment of the model was in accord with the experimental fit and sensitivity of especially μ_{mp} , K_p , k_i , λ was quite important in determining the inhibitor behavior of the substrate.
- The most striking future of the experimental evaluation was that the proposed model exhibited almost exact fit after critical substrate concentration and for most of the data set experimental values were followed the theoretical model curve. For same of the experiments which provided very low growth rates at high substrate concentrations also demonstrated the functions realistic behavior as the growth rate approach to zero.

Some recommendations for advance studies may be done were given.

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 ÇALIŞMANIN ANLAM VE ÖNEMİ

Su kirlenmesi kontrolünde kullanılan arıtma teknolojilerinden biri olan aktif çamur sistemi, atıksu karakteri ve içeriği bakımından evsel atıksulara göre çok büyük farklılık gösteren endüstriyel atıksuların arıtılmasında da diğer arıtma prosesleri ile birlikte veya tek başına uygulanmaktadır. Ancak, atıksu yapısına bağlı olarak bu sistemlerin işletilmesinde verim düşüklüğü gibi bir takım problemlerle yaygın şekilde karşılaşmaktadır. Substrat konsantrasyonunun çok yüksek olması halinde daha çok gözlenmiş olan substrat inhibisyonu problemi, substrat konsantrasyonunun artması halinde mikrobiyal çoğalma hızının azalmasına yol açmakta, bu durumda yeterli çıkış kalitesini sağlamak güçleşmektedir. Bu problemi açıklamak ve mekanizmasını ortaya koymak amacıyla çeşitli atıksularla yapılmış deneysel çalışmalar ve geliştirilmiş modeller mevcuttur. Ancak, bu çalışmalar substrat inhibisyonunun mekanizmasını ortaya koymada yeterli olamamaktadır.

Bu çalışma, aktif çamur sisteminde substrat inhibisyonunun oluşum mekanizmasının aydınlatılması ve bu amaçla yeni bir model oluşturulmasının gereğini ortaya koymaktadır.

1.2 ÇALIŞMANIN AMAÇ VE KAPSAMI

Bu çalışmanın amacı, aktif çamur sisteminde substrat inhibisyonunun incelenmesi, değerlendirilmesi ve bir modelleme yaklaşımının oluşturulmasıdır.

Bu amaç çerçevesinde; çalışmanın ilk bölümünde aktif çamurda substrat inhibisyonu ve modellenmesinin önemi vurgulanmış, ikinci bölümde aktif çamur sisteminde substrat giderimi ve çoğalma kinetiği ile ilgili genel bilgiler özetlenerek, inhibisyon olayı ve türleri açıklanmıştır.

Substrat inhibisyonunun tanımının yapıldığı üçüncü bölümde, literatürde substrat inhibisyonu ile ilgili ileri sürülen enzim mekanizmasına dayanılarak çıkarılmış matematik modeller veya deneysel sonuçlar baz alınarak oluşturulmuş ampirik modeller gözden geçirilmiş, bu modellerin uygulandığı çeşitli deneysel çalışma uygulamaları özetlenmiştir.

Dördüncü bölümde, ileri sürülen modellerin substrat inhibisyonunu açıklamakta yetersiz kaldığı görüşü ile yeni bir model oluşturulmuş, bu modelin gerekçesi, çıkarılışı açıklanmış ve iki aşamada teorik bazlı irdelemesi yapılarak elde edilen sonuçlar özetlenmiştir.

Önerilen modelin deneysel verilerle karşılaştırılması, bu işlemde kullanılan literatür verilerinin seçim esasları ve kontrol ve karşılaştırma yöntemi hakkında bilgi verilen beşinci bölümde, elde edilen sonuçlara göre modelin değerlendirmesi yapılmıştır.

Çalışmanın son bölümünde ise, oluşturulan yeni modelin teorik irdeleme ve deneysel sonuçlara göre karşılaştırılmasından yola çıkılarak varılan sonuçlar ve öneriler özetlenmiştir.

BÖLÜM 2

AKTİF ÇAMURDA SUBSTRAT GİDERİMİ VE İNHİBİSYON OLAYI

2.1 GİRİŞ

Atıksuların arıtılmasında en yaygın kullanılan biyolojik arıtma yöntemlerinden birisi olan aktif çamur prosesinde, atıksudaki organik maddeler aerobik ortamda aktif çamur adı verilen askıda çoğalan mikroorganizma topluluğunca biyokimyasal olarak ayrıştırılmaktadır. Organik maddenin bir bölümü mikroorganizmaların bakım ve onarımında kullandıkları enerji ihtiyacını karşılamak üzere oksitlenmekte, kalan kısmı ise yeni hücre sentezinde kullanılmaktadır.

Substrat olarak isimlendirilen organik maddenin ölçümünde en yaygın olarak KOİ, BOİ ve TOK kollektif parametreleri kullanılmaktadır. Ölçüm süresi bakımından kısa zaman içerisinde sonuç alınmasına ve organik maddenin mikroorganizmalarca oksitlenmesi sırasında kullanılan oksijen miktarı ile organik madde arasında ilişki oluşturulmasına olanak sağlaması nedenleri ile KOİ parametresi daha sık tercih edilmektedir.

Arıtma sistemlerinde substratın mikroorganizmalarca kullanılması genel olarak; substrat ile mikroorganizmanın karşılaşması, substratın hücre içine alınması ve hücre içinde substrat molekülünün mikroorganizmalarca kullanılabilir forma dönüştürülmesi adımlarından oluşmaktadır (Grau ve diğerleri,1975). Bahsedilen adımlar substratın çözünmüş halde olması için geçerlidir. Eğer substrat partiküler

yapıda ise hücre içine taşınmadan önce çözünmüş forma dönüştürülmesi gerekmektedir.

Hücre içine taşınan substrat molekülü, doğrudan metabolik reaksiyonlara girmekte veya bir kısmı depolanmaktadır. Metabolik reaksiyonlar sırasında oluşan ara ürünlerin bir kısmı hücre dışına taşınabilirken, hücre içinde kalan kısmın bir bölümü hücre sentezinde kullanılmakta, bir kısmı ise hücrenin bakım enerjisini elde etmek üzere oksitlenmektedir. Bu sürecin tümü çoğalma olarak tanımlanmaktadır. Hücre dışarıda substrat bittikten sonra metabolize etmek üzere glikojen veya PHB biriktirme kapasitesine sahiptir(Daigger ve Grady,1982).

2.2 SUBSTRAT GİDERİMİ VE MİKROBİYAL ÇOĞALMA

Monod(1949), ortamdaki hız kısıtlayıcı substrat konsantrasyonu ile mikroorganizmaların çoğalma hızı arasındaki ilişkiyi kendi adını taşıyan (2.1) denklemi ile tanımlamıştır. Bu denklem, saf kültürde tek substratın giderildiği durumu yansıtmaktadır.

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

Bu denklemde;

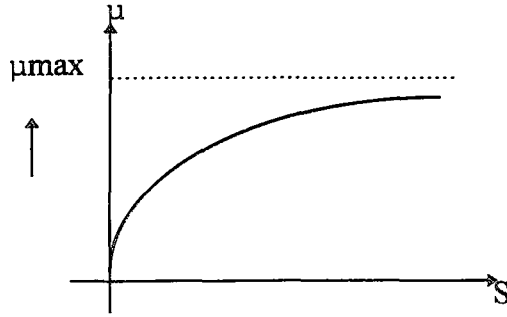
μ =spesifik çoğalma hızını

$\mu_{\max}$ =maksimum spesifik çoğalma hızını

S =hız kısıtlayıcı substrat konsantrasyonunu

K_s =yarı doyumluk sabitini

göstermektedir. Şekil 2.1'de Monod denklemine göre spesifik çoğalma hızı ile substrat konsantrasyonu arasındaki ilişki gösterilmiştir.



Şekil 2.1 Spesifik çoğalma hızı ile substrat konsantrasyonu arasındaki ilişki

Genel olarak substratlar spesifik reaksiyonlarda katalizör görevi yapan enzimlerin belirgin bölgelerine bağlanmaktadır. Bu “aktif bölgeler”, amino asitler veya reaksiyonların oluşmasını sağlayan asitler veya bazlar, elektron alıcı veya verici görevi yapabilen diğer fonksiyonel gruplardan oluşmaktadır. Bu fonksiyonel gruplara enzim-substrat komplekslerinin oluştuğu reaksiyon mekanizmasında direkt olarak ihtiyaç duyulur. Enzim substrat ile daha sonra ürün ve serbest enzime dönüşecek bir ara kompleks oluşturur(Grady ve Lim,1980).

Micheaelis ve Menten susbrata göre enzim oluşum hızının değişim eğrisini açıklamak üzere bir matematik analiz geliştirmişlerdir. Buna göre, enzimce katalizlenen reaksiyon aşağıdaki reaksiyon uyarınc gerçekleşmektedir (Gaudy ve Gaudy,1980).



Bu reaksiyona göre, sistemde bulunan serbest enzim miktarını gösteren E, susbrat ile kompleks(ES) oluşturacak şekilde bağlanmaktadır. ES aktif veya aktif olmayan şekildedir. Eğer aktif ise, reaksiyon k_3 oranında sağ yöne doğru ilerlemekte ve ürün ile geri dönüşecek şekilde serbest enzim üretmek üzere reaksiyon yürümektedir. Eğer aktif değil ise, ES k_2 oranında bozunmaktadır. Sistemdeki toplam enzim miktarı (E_T) buna göre,

$$E_T = E + ES \quad (2.3)$$

şeklinde yazılabilmektedir. Bu denkleme göre, reaksiyonun başlamasından çok kısa bir süre sonra E ve ES'in ortamda az miktarda değiştiğini, bunların denge

durumu konsantrasyonuna ulaşmaya çalıştıklarını ve ES kompleksinin oluşum hızının bozunma hızına eşit olduğunu kabul ederek, ES için denge durumunda;

$$\text{Net ES oluşum hızı} = \text{Net ES bozunma hızı}$$

veya,

$$k_1(E)(S) - k_2(ES) = k_3(ES) - k_4(E)(P) \quad (2.4)$$

yazılabilmektedir. Bu denklem düzenlendiğinde;

$$\frac{k_4(P)}{k_2 + k_3} + \frac{k_1(S)}{k_2 + k_3} = \frac{(ES)}{(E)} \quad (2.5)$$

haline ulaşılır. (2.5) denklemi, P'nin başlangıç değerinin çok küçük olması nedeni ile (P)'den (ES)'e geri reaksiyonunun ihmal edilmesi ile basitleştirilebilir. Bu durumda (2.5) denklemi;

$$\frac{k_1(S)}{k_2 + k_3} = \frac{(ES)}{(E)} \quad (2.6)$$

halini alır.

$$\frac{k_2 + k_3}{k_1} = K_m \quad (2.7)$$

kabulu yapıldığında;

$$\frac{(E)}{(ES)} = \frac{K_m}{(S)} \quad (2.8)$$

ifadesi yazılabilmektedir. Ancak, serbest enzim miktarı (E) ve enzim-substrat kompleksi (ES)'ni ölçmek zordur ve bu durumda ölçülebilir büyüklükler olması nedeni ile reaksiyon hızı(v) ve maksimum hız(V) büyüklükleri cinsinden (2.8) denklemi düzenlenebilmektedir. (2.8) ifadesi, enzim etki mekanizmasından yola çıkarak aşağıdaki şekilde düzenlenmektedir. Maksimum hız ortamda serbest enzim olmaması yani ES halinde tutulması halinde oluşmaktadır. Bu durumda maksimum hız;

$$V = k_3.(E_T) \quad (2.9)$$

denklemi ile yazılmaktadır. Bu denklem, yalnızca yüksek substrat konsantrasyonlarında doğru olup, diğer konsantrasyonlarda ise ölçülebilir hız (v);

$$v = k_3(ES) \quad (2.10)$$

şeklinde olacaktır. Buna göre v ve V 'nin E/ES ile ilişkisinde yola çıkarak v ve E yerine;

$$E = E_T - ES$$

ifadesi konularak (2.8) denklemini;

$$\frac{E_T - ES}{ES} = \frac{K_m}{S} \quad (2.11)$$

şeklinde düzenlemek mümkündür. Bu denklem tekrar düzenlendiğinde,

$$\frac{E_T}{ES} = \frac{K_m}{S} + 1 \quad (**)$$

halini almaktadır. E_T ve ES yerine V ve v değerleri konulduğunda;

$$\frac{V/k_3}{v/k_3} = \frac{K_m}{S} + 1 \quad (2.12)$$

şekline dönüşmekte ve tekrar düzenlendiğinde ise;

$$v = \frac{V.(S)}{K_m + S} \quad (2.13)$$

denlemi elde edilmektedir.

Pearson(1966), enzim kinetiğine dayanarak Michaelis-Menten denklemini Monod modeline uyarlamıştır. Buna göre;

$$[ES] \rightarrow \mu$$

$$[E]_T \rightarrow \mu_{\max}$$

benzeşimini tariflemiştir.

Aktif çamurda substrat giderimi ve mikroorganizma çoğalması Lawrance ve Mc Carty(1970) tarafından Monod denklemini ile ifade edilmiştir. Buna göre, substrat giderim hızı aşağıdaki gibidir.

$$\left(\frac{dS}{dt} \right)_U = k \frac{S}{K_s + S} X \quad (2.14)$$

Bu denklemde,

k =birim biyokütle ağırlığı başına maksimum substrat giderim hızı

S =ortamdaki substrat konsantrasyonu

K_s =maksimum substrat giderim hızının yarısına karşı gelen substrat konsantrasyonu

X =aktif biyokütle konsantrasyonu

Substrat giderimine bağlı olarak net çoğalma hızını,

$$\left(\frac{dX}{dt}\right)_g = Y\left(\frac{dS}{dt}\right)_U - k_d X \quad (2.15)$$

şeklinde ifade etmişlerdir. Bu denklemde,

Y =teorik dönüşüm katsayısı

k_d =mikroorganizma içsel solunum katsayısı'dır.

Araştırmacılar, $(dS/dt)_U$ ve $(dX/dt)_g$ ifadelerini tam karışımli reaktör için yazılan kütle dengesinden, geri devirin olmaması halinde($\theta_c = \theta$):

$$S_e = \frac{K_s[1 + k_d \theta_c]}{\theta_c[Y \cdot k - k_d] - 1} \quad (2.16)$$

$$X = \frac{Y[S_0 - S_e]}{1 + k_d \cdot \theta_c} \quad (2.17)$$

ve geri devirin olması halinde($\theta_c \neq \theta$) S_e aynı kalmak üzere,:

$$X = \frac{\theta_c \cdot Y \cdot [S_0 - S]}{\theta[1 + k_d \cdot \theta_c]} \quad (2.18)$$

denklemlerini elde etmişlerdir. Bu ifadelerde,

θ_c =ortalama çamur yaşı

θ =hidrolik bekletme süresi

S_e =arıtma tesisi çıkış substrat konsantrasyonu'dur.

Mc Kinney ve Eckenfelder(1962), Lawrance ve Mc Carty(1970)'in çalışmasına benzer şekilde ancak substrat giderim hızının birinci dereceden olduğunu kabul ederek substrat giderim hızını (2.19) denklemi ile tanımlamışlardır.

$$\left(\frac{dS}{dt}\right)_U = k \cdot X \cdot S_e \quad (2.19)$$

k =substrat giderim reaksiyonu hız sabiti'dir.

Buna göre, tam karışımli geri devirli ve devirsiz reaktör için yazılan kütle dengesinden yola çıkarak substrat konsantrasyonu,

$$S_e = \frac{1 + k_d \cdot \theta_c}{Y \cdot k \cdot \theta_c} \quad (2.20)$$

olarak elde edilmektedir.

Bu denklemlere göre, çıkış substrat konsantrasyonu giriş substrat konsantrasyonundan bağımsız olup, sistemin dizaynında ve kontrolünde θ_c büyük öneme sahip olmaktadır. θ_c , sistemi kontrol eden parametre olarak seçildiğinde, havalandırma tankındaki biyokütle miktarını yansıtan uçucu askıda katı madde (MLVSS) konsantrasyonu ile KOİ olarak ölçülen giriş ve çıkış substrat konsantrasyonunu ayrı ayrı değerlendirmeye gerek bulunmamaktadır.

Glükoz, galaktoz, fruktoz, sorbitol ve lizin'den oluşan çoklu bileşenli bir atıksuda substrat giderim mekanizması tam karışımli geri devirsiz reaktörlerde Grady ve Williams(1975) tarafından incelenmiştir. Araştırmacılar substrat gideriminin birinci derece kinetiğine uyduğunu kabul ederek, spesifik substrat giderim hızını;

$$q = \frac{\theta(S_o - S_e)}{X \cdot V} = K \cdot S_e \quad (2.21)$$

şeklinde tariflemişlerdir. Araştırmacılar, S_e ile q terimleri arasında çizdikleri eğrinin eğimi olan substrat giderim hız sabiti, K 'nın giriş konsantrasyonundan büyük oranda etkilendiğini, bu durumda yukarıda verilen modellerin karışık substrat giderilen aktif çamur sistemlerini gerçekte yansıtmadığını ifade etmişlerdir (Benefield ve Randall,1977).

Benefield ve Randall(1977), aktif çamur proseslerinde substrat giderimi ve çoğalma kinetiği modellerini değerlendirdikleri çalışmalarında, çoklu substratın giderildiği karışım mikroorganizma kültürlerinde arıtma tesisi çıkış konsantrasyonunun daha

önceki çalışmalarda belirtilenin aksine giriş substrat konsantrasyonuna bağımlı olduğunu ileri sürmüşlerdir. Ayrıca, daha önceki çalışmalarda belirtilen arıtma tesisi çıkışında sabit substrat konsantrasyonu sağlamak için sabit bir θ_c sağlanması gerektiği görüşüne karşılık giriş substrat konsantrasyonundaki artışa göre θ_c 'nin sisteme çamur geri devri ile arttırılabileceğini belirtmişlerdir. Bu amaçla Grau ve diğerleri (1975) tarafından verilen denklemi kabul ederek geri devirsiz tam karışimli reaktördeki kütle dengesinden çıkış substrat konsantrasyonu;

$$S_e = \frac{S_o(1 + k_d\theta_c)}{Y.K.\theta_c} \quad (2.22)$$

denklemi uyarınca hesaplanmış ve minimum (θ_c) $S_e=S_o$ olacağından yola çıkarak;

$$(\theta_c)_{\min} = \frac{1}{Y.K - k_d} \quad (2.23)$$

olarak verilmiştir. Geri devirli tam karışimli reaktördeki kütle dengesinden ise geri devir oranı, R;

$$R = \frac{\frac{\theta}{\theta_c} - 1}{1 - \frac{X_r}{X}} \quad (2.24)$$

şeklinde elde edilmektedir. Bu denklemde X_r , geri devir hattındaki mikroorganizma konsantrasyonunu göstermektedir.

Ürün Oluşumu:

Biyolojik reaktörlerde substrat giderimi ve mikroorganizma çoğalması sonucunda ortamda mikrobiyal ürünlerin oluşmasına bağlı olarak çıkış suyu KOİ değeri artmaktadır.

Baskir ve Spearing (1980), tam karışımli sürekli geri devirli sistemde ürün oluşumunu incelemişlerdir. Substrat olarak sakkaroz'un kullanıldığı deneysel çalışma öncesi ürün oluşumu ile ilgili model irdemesi yapmışlardır. Buna göre, Luedeking ve Piret (1959) tarafından glüközün laktik asite fermantasyonunu karakterize etmek üzere oluşturdukları ürün oluşum modelini (denklem 2.25) dikkate almışlardır.

$$\frac{dP}{dt} = \alpha \left(\frac{dX}{dt} \right) + \beta X \quad (2.25)$$

Bu denklemlerde,

P = ürün konsantrasyonunu

X = biyokütle konsantrasyonu

α = mikrobiyal çoğalmaya bağlı ürün oluşum katsayısını

β = mikrobiyal çoğalma dışındaki (non-growth-associated) ürün oluşum katsayısını

göstermektedir.

Araştırmacılar bu modeli aktif çamura uygulayarak, biyolojik olarak ayrışabilen substrat (S) ve ürün (P) konsantrasyonlarının toplamı olarak ifade ettikleri KOİ'yi belirleyen matematik model geliştirmişlerdir.

Tam karışımli sürekli ve geri devirli sistem için kütle denklemleri yazılarak bu denklemlerden kararlı hal çözümleri elde edilmiştir. Buna göre,

$$-\frac{X}{\theta_c} + \mu \cdot X - b \cdot X = 0 \quad (2.26)$$

$$\frac{(S_o - S)}{\theta} - \mu \cdot \frac{X}{Y} = 0 \quad (2.27)$$

$$-\frac{P}{\theta} + \beta \cdot X + \alpha \cdot \mu \cdot X = 0 \quad (2.28)$$

denklemleri yazılmıştır. Burada,

$$\theta = \frac{V}{Q} \quad (2.29)$$

$$\theta_c = \frac{V.X}{W.X + E.X_e} \quad (2.30)$$

olup, bu denklemlerden;

$$\mu = \frac{1}{\theta_c} + b \quad (2.31)$$

$$X = Y(S_o - S) / \mu.\theta \quad (2.32)$$

$$P = \theta.X(\beta + \alpha\mu) \quad (2.33)$$

şeklinde elde edilmiştir. μ ifadesi (2.26) denkleminde yerine konulduğunda,

$$X = \left[\frac{Y(S_o - S).\theta_c}{(1 + b.\theta_c).\theta} \right] \quad (2.34)$$

halini almaktadır. μ ifadesi Monod denklemi ile birleştirildiğinde ise;

$$S = K_s \frac{(1 + b\theta)}{(\mu_{\max}\theta_c - (1 + b\theta_c))} \quad (2.35)$$

elde edilmektedir. KOİ konsantrasyonu,

$$KOİ = S + P \quad (2.36)$$

kabul edildiğinden bu denklemde S ve P ifadeleri yerine konularak ve yüksek çamur yaşı değerlerinde Monod denkleminde $S \ll K_s$ kabulü uygulanabildiğinden yola çıkarak;

$$KOİ = S(1 - \alpha Y - \beta Y / \mu) + \alpha Y S_0 + \beta Y S_0 / \mu \quad (2.37)$$

denklemini yazılmıştır. Bu denklemde aşağıdaki kısaltmalar kullanılarak;

$$f = \left(\frac{1}{C_1} \right) (1 - \alpha Y) \quad (2.38)$$

$$g = \alpha Y S_0 - \beta Y / C_1 \quad (2.39)$$

$$h = \beta Y S_0 \quad (2.40)$$

$$C_1 = \mu_{\max} / K_s \quad (2.41)$$

KOİ için;

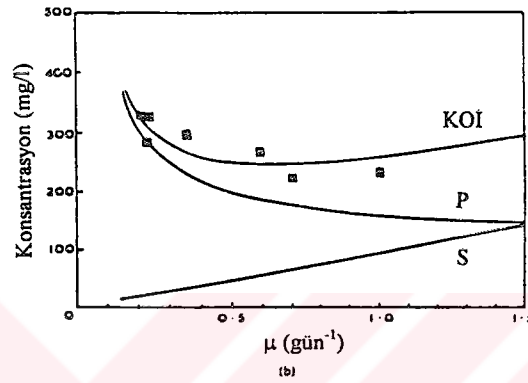
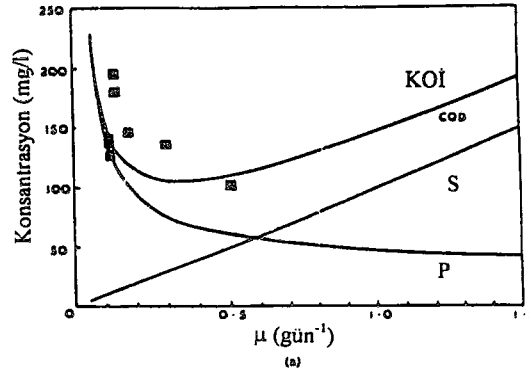
$$KOİ = f\mu + g + h / \mu \quad (2.42)$$

denklemini yazılmıştır. Bu denklemlerden, KOİ'nin giriş substrat konsantrasyonuna olduğu kadar çamur yaşı ve kinetik sabitlere bağlı olduğu belirtilmiştir. Deneysel olarak elde edilen verilerle, oluşturdukları matematik model sonuçlarının karşılaştırılması Şekil 2.2'de gösterilmiştir.

Şekil 2.2'den de görüleceği gibi, çıkış KOİ'si çamur yaşı arttıkça ürün durumuna bağlı olarak artmaktadır. Giriş substrat konsantrasyonu ile oluşan ürün miktarı arttığından yine KOİ çamur yaşı ile artmaktadır. Araştırmacılar, minimum KOİ'nin olduğu noktadaki çoğalma hızı için;

$$\mu_{\text{opt}} = \left[(C_1 \beta Y / (1 - \alpha Y) S_0) \right]^{0.5} \quad (2.43)$$

denklemini geliştirmişlerdir. Ayrıca, KOİ'nin hız sınırlayıcı substrat olarak kullanılması halinde uzun çamur yaşı sürelerinde Monod denkleminin uygulanamayacağını vurgulamışlardır.

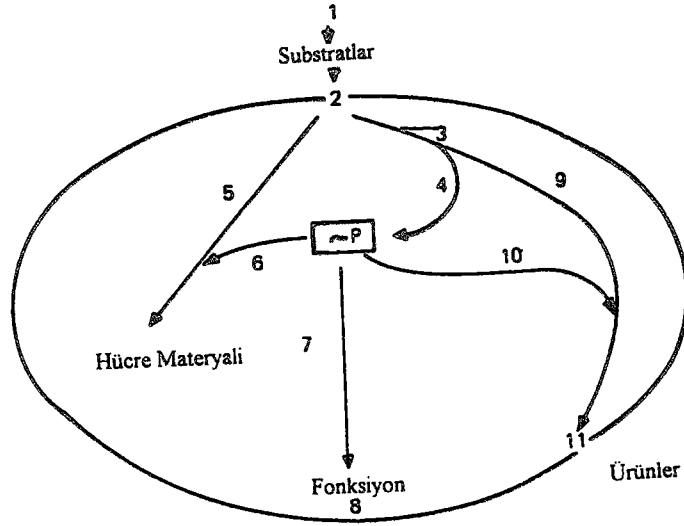


Şekil 2.2 Matematik modele göre tahmin edilen S, P, çıkış KOİ eğrileri
 (■) Deneyssel elde edilen sonuçlar(a)- $S_o=932$ mg/l, (b)-3160 mg/l

2.3 İNHİBİSYON OLAYI VE TÜRLERİ

Edwards(1970), Webb (1963)'in çalışmasından adapte edilmiş Şekil 2.3 'deki şema üzerinde inhibitörün etki edebileceği bazı potansiyel noktaları açıklamıştır. Şekildeki 2 ve 11 noktaları substratın taşınım mekanizmalarının inhibisyonunu, 3 ve 4 noktaları çoğunlukla enerji metabolizmasında gerekli bir seri reaksiyonları ifade etmektedir. Substratın oksidatif metabolizması olan bu metabolizma'yı bir elektron taşınım zinciri kullanarak geri kalan enerjinin yüksek enerji fosforu ve sülfat yapılarına dönüşümü izlemektedir .

İnhibitör olan bir bileşik serbest enzim veya enzim-substrat kompleksi ile bağlanarak enzim tarafından katalizlenen bir reaksiyonun hızını azaltıcı yönde etki eder.



Şekil 2.3 Muhtemel inhibitör etki alanları

Organik veya inorganik yapıda olan böylesine bileşikler en yaygın olarak kompetitiv, non-kompetitiv ve unkompetitiv olmak üzere üç şekilde inhibisyon etkisi göstermektedirler. Bazı durumlarda, substrat veya ürün konsantrasyonlarının çok yüksek olmasına bağlı olarak da inhibisyon etkisi görülmektedir. Bu tip inhibisyon mekanizmaları ile ilgili bilgiler daha geniş olarak III. bölümde verilmiştir.

Kompetitiv inhibisyon:

Kompetitiv inhibitör olarak sınıflandırılan bir inhibitör enzimin aktif bölgesine tutunmak için substrat ile rekabet halindedir. Bu mekanizma;



denklemleri ile özetlenmektedir. Buna göre, enzim-inhibitör kompleksi(EI) oluştuğu zaman substrat, enzim ile reaksiyona girememekte ve bu durumda ürün(P) oluşamamaktadır (Grady ve Lim,1980).

Kararlı halde enzim kütle denklemleri yazıldığında;

$$\frac{d[EI]}{dt} = k_4[E][I] - k_5[EI] \quad (2.46)$$

$$\frac{[E][I]}{[EI]} = \frac{k_5}{k_4} = K_i \quad (2.47)$$

$$[E]_T = [E] + [ES] + [EI] \quad (2.48)$$

$$[ES] = [E]_T - [E] - [EI] \quad (2.49)$$

$$[ES] = [E]_T - [E] - \frac{[E][I]}{K_i} \quad (2.50)$$

ifadesi elde edilmektedir. Diğer yandan;

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1[E][S] - k_2[ES] - k_3[ES] \quad (2.51)$$

ifadesinin kararlı hal durumu kabulünden;

$$[E] = \frac{k_2 + k_3}{k_1} \frac{[ES]}{[S]} \quad (2.52)$$

denklemini yazılmaktadır. Bu ifade (2.49) denkleminde yerine konulduğunda;

$$[ES] = [E]_T - K_s \frac{[ES]}{[S]} - K_s \frac{[ES][I]}{[S] K_i} \quad (2.53)$$

şeklini almaktadır. Bu ifade düzenlendiğinde;

$$[E]_T = [ES] \left(1 + \frac{K_s}{[S]} + \frac{K_s}{[S]} \frac{[I]}{K_i} \right) \quad (2.54)$$

veya

$$[ES] = [E]_T \frac{S}{S + K_s \left(1 + \frac{I}{K_i} \right)} \quad (2.55)$$

denklemini yazılabilmektedir. Enzim kinetiği ile Monod modeli benzeşimine göre ise denklem;

$$\mu = \mu_{\max} \frac{S}{S + K_s \left(1 + \frac{I}{K_i} \right)} \quad (2.56)$$

şeklini almaktadır (Tünay, 1978).

Kompetitiv inhibitör etkisini, denklem(2.56)'den de görüldüğü gibi K_s 'i artırarak göstermektedir. Ortamda yeterince yüksek miktarda substratın bulunması ve enzimin aktif bölgeleri için inhibitör ile yarışıyor olmasına paralel olarak maksimum çoğalma hızı ($\mu_{\max}$) etkilenmektedir.

Unkompetitiv inhibisyon:

Unkompetitiv inhibitör enzim-substrat kompleksi ile aktif olmayan enzim-substrat-inhibitör kompleksi oluşturmak üzere birleşmekte ve bu kompleks ürün oluşturabilecek ileri bir reaksiyona girmemektedir. Bu mekanizma;



denklemleri ile ifade edilmektedir. Bu denklemlerden hareketle kararlı haldeki enzim kütle denklemlerinin yazılmasından;

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1[E][S] - k_2[ES] - k_3[ES] \quad (2.59)$$

$$[E] = \frac{k_2 + k_3}{k_1} \frac{[ES]}{[S]} \quad (2.60)$$

$$\frac{d[ESI]}{dt} = k_4[ES][I] - k_5[ESI] \quad (2.61)$$

$$[ESI] = \frac{k_4}{k_5} [ES][I] \quad (2.62)$$

$$\frac{k_5}{k_4} = K_i \quad (2.63)$$

$$[E]_T = [E] + [ES] + [ESI] \quad (2.64)$$

$$[E]_T = [ES] \left(\frac{K_S}{[S]} + 1 + \frac{k_4}{k_5} [I] \right) \quad (2.65)$$

$$[ES] = [E]_T \frac{S}{K_S + S \left(1 + \frac{I}{K_i} \right)} \quad (2.66)$$

denklemini elde edilmektedir. Monod denklemini ile benzeşim yapılarak;

$$\mu = \mu_{\max} \frac{S}{K_S + S \left(1 + \frac{I}{K_i} \right)} \quad (2.67)$$

ifadesi yazılabilmektedir. Bu inhibisyon türünde $\mu_{\max}$ ve K_S birlikte etkilenmekte ve substrat konsantrasyonunun artışı ile bu etki önlenememektedir. Bunun nedeni, inhibitörün enzim-substrat kompleksi ile serbest enzime göre daha fazla bağlanmasıdır. Substrat konsantrasyonunun artması ile enzim-substrat kompleksi konsantrasyonu artmakta ve bu durumda inhibitörün bağlanabileceği madde ortamda daha fazla bulunmaktadır (Grady ve Lim, 1980).

Non-kompetetiv inhibisyon:

Bir non-kompetetiv inhibitör serbest enzim ve enzim-substrat kompleksinin her ikisi ile birleşebilmektedir. Bu reaksiyonların mekanizması;



denklemleri ile yazılabilmektedir. (2.69) denkleminde yola çıkarak kararlı hal durumu için enzim kütle denklemleri yazıldığında;

$$\frac{k_3}{k_4} = K_i = \frac{[E][I]}{[EI]} \quad (2.71)$$

ifadesi elde edilmektedir. Bu ifadede ortamdaki toplam enzim konsantrasyonu;

$$[E]_T = [E] + [EI] \quad (2.72)$$

ve

$$[E] = [E]_T - [EI] \quad (2.73)$$

şeklindedir. Bu ifade (2.71) denkleminde yerine konulduğunda;

$$K_i = \frac{([E]_T - [EI])[I]}{[EI]} \quad (2.74)$$

$$[EI] = \frac{[E]_T[I]}{K_i + [I]} \quad (2.75)$$

bağıntısı elde edilmektedir. Reaksiyon hızının ortamda inhibitör olmadığı halde $[E]_T$ ile orantılı olacağı(v), ortamda inhibitör olması halinde ise $[E]$ ile orantılı olacağı kabulü yapılarak(v');

$$\frac{v}{v'} = \frac{[E]_T}{[E]_T - [EI]} \quad (2.76)$$

ifadesi yazılabilmektedir. Bu denklemde $[EI]$ 'ın değeri yerine konursa;

$$\frac{v}{v'} = \frac{[E]_T}{[E]_T - \left([E]_T \frac{[I]}{K_i + [I]} \right)} \quad (2.77)$$

şeklini almaktadır. Denklem düzenlendiğinde;

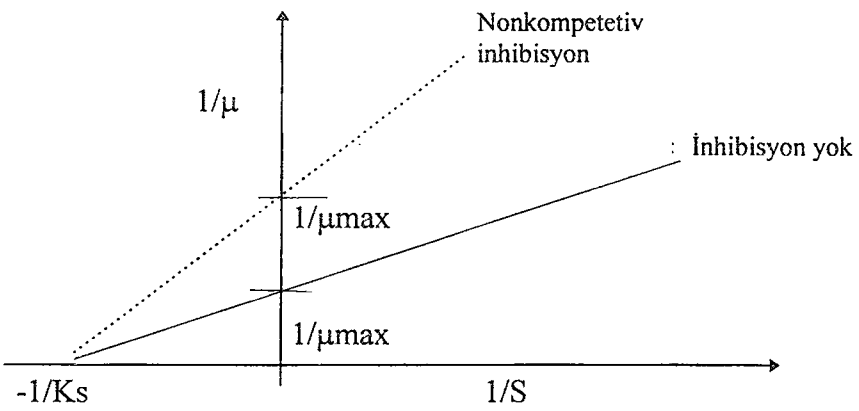
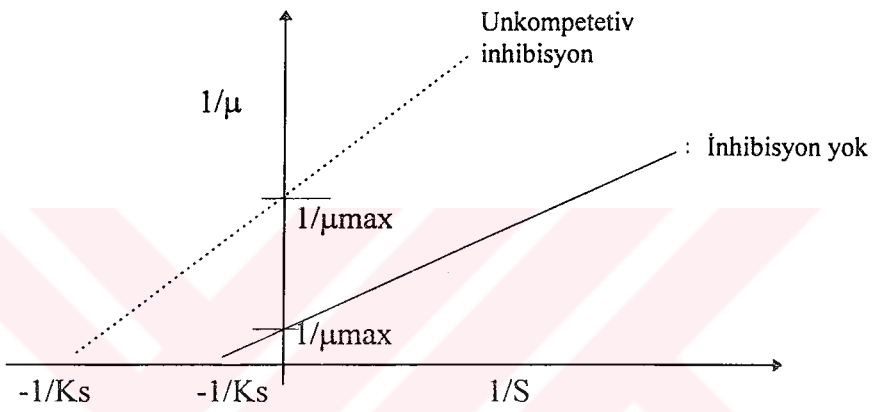
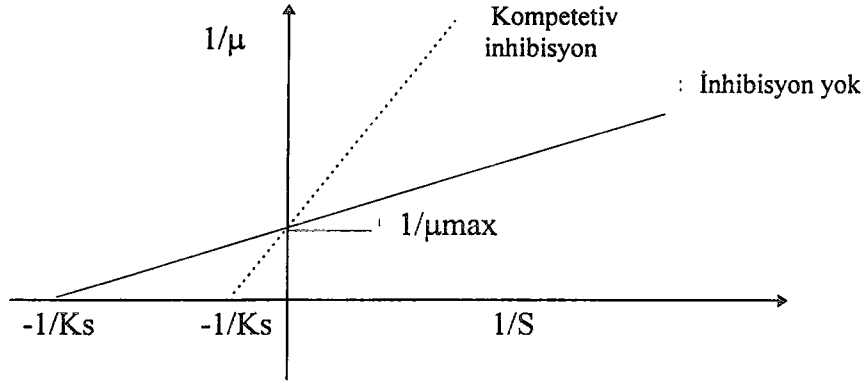
$$\frac{v}{v'} = \frac{K_i + [I]}{K_i} \quad (2.78)$$

ifadesi elde edilmektedir. Bu denklemden v 'nin değeri çekilip (2.68) denklemden elde edilen ifadede Monod ile benzeşim kurularak yerine konursa;

$$\mu = \mu_{\max} \frac{\left(\frac{K_i}{K_i + I} \right) \cdot S}{K_S + S} \quad (2.79)$$

eşitliği elde edilir (Tünay,1978).

Tersinir olmayan inhibisyon olarak tanımlanan bu inhibisyon tipinde inhibitörün etkisi $\mu_{\max}$ 'ın etkilenmesi şeklinde ortaya çıkmaktadır. Şekil 2.4'de yukarıda tariflenen inhibisyon türlerinin lineerleştirilmiş diyagramları verilmiştir.



Şekil 2.4 İnhibisyon türleri ve diyagramları

Substratın inhibisyon etkisi göstermesi ve ayrışabilir olmasına göre inhibisyon etkileri iki kısımda incelenmektedir (Talınlı,1986).

I-Inhibisyon 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 alıştırma sonrasında;

a-Monod modeli ile(ihmal edilebilir bir inhibisyon)

b-Substrat inhibisyonu modellerinden biri ile açıklanabilir. Bu konuda en yaygın olarak kullanılan model Haldane modelidir. Bu model denklem (2.80) ile karakterize edilmektedir.

$$\mu = \mu_{\max} \frac{S}{K_s + S + \frac{S^2}{K_i}} \quad (2.80)$$

II-Inhibisyon yapan bir substrat ile inhibisyon etkisi olmayan bir substrat ve substrat grubunun(birden fazla substrat) bir karışım kültürde bulunması durumu;

a-Inhibitörün 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 substrattan etkilendikleri izleniyor ise:

- inhibisyon yapan substratı ayrıştıran mikroorganizmaların inhibitör substratı gidermesi durumu Monod ya da Haldane denlemleri ile açıklanabilir.
- inhibisyon yapan substrat, inhibisyon yapmayan substratı gideren mikroorganizmalara ihmal edilebilecek bir etkide bulunur.
- inhibisyon yapan substrat, kendisini gidermeyen mikroorganizmalara kompetetiv inhibisyon etkisinde bulunur.

b-Inhibitörün ayrıştırılması söz konusu değil ise: Bu durum daha çok alıştırma devresinde olur. Ayrıştırılmıyan inhibitör substratın tüm kültüre inhibisyon etkisi olup kompetetiv inhibisyon enzim kinetiği modeli ile açıklanabilir.

-etkileşimin olduğu kompetetiv hal:

$$\mu = \mu_{\max} \frac{S}{K_s \left(1 + \frac{I}{K_i} \right) + S} \quad (\text{Kompetetiv inhibisyon}) \quad (2.81)$$

-inhibisyon yapan substratın bilindiği hal:

$$\mu = \mu_{\max} \frac{S}{K_s + S + S * \frac{S_i}{K_i}} \quad (\text{Orhon ve Tünay, 1979}) \quad (2.82)$$

(2.82) denklemi hem substrat inhibisyonunu, hem de inhibisyon yapan substratın inhibisyon etkisindeki payını açıklamaktadır. Ancak bu modelde toplam substrat(S) ve inhibitör substratın (Si) ayrı ayrı ölçülebilmesi gerekmektedir.

BÖLÜM 3

SUBSTRAT İNHİBİSYONU

3.1 SUBSTRAT İNHİBİSYONUNUN TANIMI VE MODELLERİ

Edwards (1970), mikrobiyal reaksiyonlarda inhibitörlerin muhtemel mekanizmalarından bazılarını aşağıdaki şekilde ifade etmiştir.

- 1- hücrenin bir veya daha fazla bileşeni ile kimyasal reaksiyona girme,
- 2- enzim, ko-enzim ve substrata adsorbe olma veya kompleks oluşturma,
- 3- reaksiyon zincirindeki aşamalara girme,
- 4- enzim dissosiasyonu
- 5- hücre dışındaki sıvıdaki çeşitli fizikokimyasal değişimler (pH, iyonik güç, dielektrik sabiti, çözücü aktivitesi gibi)
- 6- hücre içinde temel fonksiyonlar ile kompleks oluşturma veya diğer etkiler.

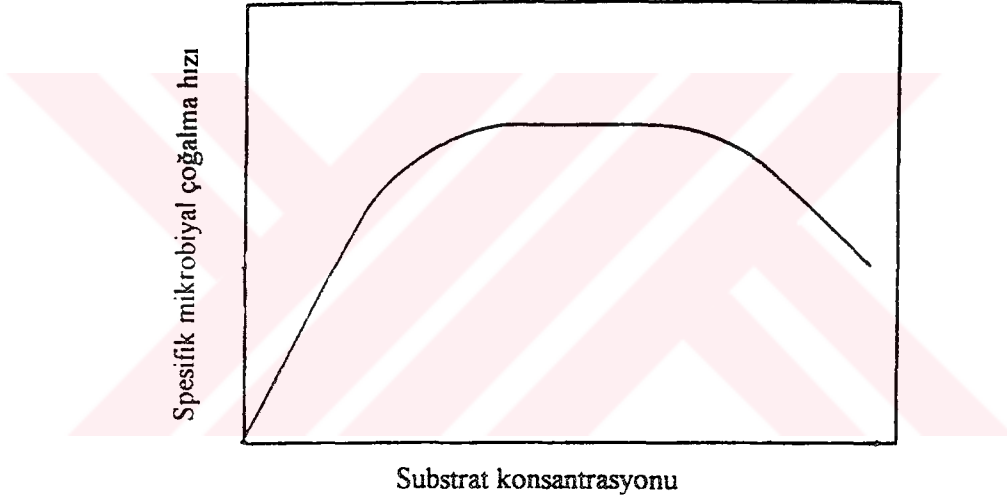
2, 5, 6 ve özellikle 4. inhibitör mekanizmaları substrat inhibisyonu için en olası durumlardır. Diğer bir deyişle, daha az direkt olan mekanizmaların etkin olması muhtemeldir. Hücre metabolizmasına yüksek konsantrasyonda substrat alındıktan sonra, oluşan herhangi bir molekülün çok fazla üretilmesi sonucu geri-dönüştür (feed back) inhibisyon yoluyla ikinci bir gerekli dönüşüm yolunun (pathway) oluşması bloke edilir.

Fenoller, bazı asitler, alkoller ve aldehitler gibi fizyolojik kökenli olmayan substratların ortamda yüksek konsantrasyonlarda bulunmaları halinde kararlı ara

ürünler oluşturma yolu ile inhibisyon etkisi göstermelerinin beklendiği ifade edilmiştir (Edwards, 1970).

Diğer bir substrat inhibisyonu oluşum mekanizması, enzim ile substratın fazla kısmının kompleks oluşturarak enzim aktivitesini düşürmesidir (Edwards,1970).

Biyolojik arıtma sistemleri ile bugüne kadar yürütülen çalışmalar giriş konsantrasyonunun mikrobiyal çoğalmayı etkilediğini göstermiştir. Şekil 3.1 'de substrat konsantrasyonu(S) ile mikroorganizma çoğalma hızı (μ) arasındaki ilişki gösterilmiştir (Mulcandani ve Luong,1989).



Şekil.3.1 Substrat konsantrasyonu ile spesifik çoğalma hızı arasındaki ilişki

Şekil 3.1'e göre, düşük substrat konsantrasyonlarında spesifik çoğalma hızı (μ) artmaktadır. Substrat konsantrasyonu yükseltildiğinde spesifik büyüme hızı maksimum değerine ulaşmakta, substrat konsantrasyonu bu değer üzerine çıkartıldığında spesifik büyüme hızı azalmaktadır. Bu olay "substrat inhibisyonu" olarak isimlendirilmekte ve biyolojik arıtma, endüstriyel fermantasyon ve benzeri alanlarda karşılaşılmaktadır.

Substrat inhibisyonun mekanizmasını açıklamak için enzim mekanizmasını kullanarak oluşturulmuş çok sayıda matematik veya deneysel verilere dayanarak oluşturulan ampirik model bulunmaktadır. Bu modellerin çıkarılışı ve kavramsal açıklaması aşağıda açıklanmıştır.

Haldane (1930), bir enzimin inaktif enzim-substrat kompleksi oluşturması için 1 mol enzim başına 2 mol substrat gerektiği kabulünü yapmıştır. Buna göre, bazı substratlar yüksek konsantrasyonlarda oldukları zaman serbest enzim ile birleştiği şekilde enzim-substrat kompleksi ile reaksiyona girebilmektedir. Ancak oluşan bu substrat-enzim-substrat (SES) kompleksi daha ileri reaksiyona girmemektedir. Bu mekanizma aşağıdaki denklemlerde açıklanmıştır (Edwards,1970). Buna göre;



reaksiyonları oluşmakta ve toplam enzim miktarı,

$$[E_T] = [E] + [ES] + [SES] \quad (3.3)$$

şeklinde yazılabilmektedir.

(3.2) denkleminde kararlı hal durumu kabulü ile,

$$\frac{k_5}{k_4} = \frac{[ES][S]}{[SES]} = K_i \quad (3.4)$$

tarifi yapıldığında,

$$[E_T] = [ES] + \frac{[ES][S]}{K_i} + \frac{k_2 + k_3}{k_1} \cdot \frac{[ES]}{[S]} \quad (3.5)$$

denklemini elde edilmektedir. Bu denklemde;

$$\frac{k_2 + k_3}{k_1} = K_s \quad (3.6)$$

yazılıp, denklem düzenlendiğinde,

$$[E_T] = [ES] \left(1 + \frac{S}{K_i} + \frac{K_s}{[S]} \right) \quad (3.7)$$

şeklini almaktadır. Bu ifadede,

$$\begin{aligned} [E_T] &\Rightarrow V_{\max} \\ [ES] &\Rightarrow v \end{aligned} \quad (3.8)$$

benzeşimi yapıldığında,

$$v = \frac{V_{\max}}{1 + K_i / S + [S]^{n-1} / K_n} \quad (3.9)$$

denklemini elde edilmektedir. Bu denklemde;

v: reaksiyon hızını

s : substrat konsantrasyonunu

V_{max}, K_i, K_n : sabitleri

göstermektedir.

Bu tip substrat inhibisyonu oluşumunu tanımlayan modellerden biri Yano ve Koga (1969) tarafından pekçok aktif olmayan enzim-substrat kompleksi oluşumu kabulü yapan Haldane denklemini genelleştirerek yazılmıştır.



Konvansiyonel kararlı-hal durumu analizinden;

$$v = \frac{V_{\max}}{1 + K/S + \sum_{j=1}^n (S/K_j)^j} \quad (3.14)$$

elde edilmektedir.

Bir enzimin birden fazla katalitik reaksiyona girebilecek aktif merkezi olabilir ve enzimin bir bölgesinde substrat molekülünün varlığı veya yokluğu enzimin diğer bölgelerinin aktivitesini etkileyebilir. Webb (1963), iki belirgin aktif enzim bölgesinden yola çıkarak aşağıdaki denklemleri yazmıştır(Edwards,1970).



Bu iki reaksiyon için kararlı hal durumundan;

$$v = \frac{V_{\max} \cdot S(1 + \beta S/K_m')}{S + K_m/S + S^2/K_m'} \quad (3.17)$$

denklemini elde edilmiştir. Bu denklemde;

$$v = \frac{dP}{dt}$$

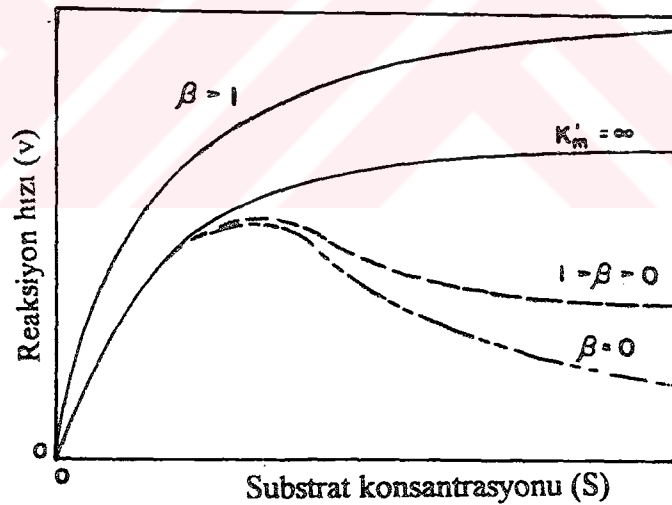
$$K_m = (k_{-1}' + k_2) / k_1$$

$$K_m' = (k_{-3} + \beta k_2) / k_3$$

olup, farklı β değerlerinin reaksiyon hızına etkisi Şekil 3.2'de şematik olarak gösterilmiştir. $\beta > 1$ olduğu durumu artan ürün oluşum hızını yansıtmakta olup, K_m' 'nin sonsuza yaklaştığı Michaelis-Menten modelinden daha büyük reaksiyon hızı oluşmaktadır. $0 < \beta < 1$ olduğu durumda, SES kompleksi ES kompleksinden daha düşük bir hızda ürün oluşturmaktadır. $\beta = 0$ olduğu zaman (3.17) denklemi;

$$v = \frac{V_{\max} \cdot S}{(K_s + S)(1 + S / K_i)} \quad (3.18)$$

halini almaktadır. Bu denklem Haldane tarafından elde edilmiş olup, SES kompleksinin aktif olmadığını kabul etmektedir. Bu durumda (3.17) denkleminin $K_s \ll K_i$ olması koşulu ile özel bir durumu yansıtılmaktadır.



Şekil 3.2 Substratın enzimle etkileşimine β 'nın etkisi

Tessier (1942), substratın hız sınırlayıcı kabulünden hareket ederek substrat konsantrasyonu ile bakteriyel çoğalmanın hızlanmasını (3.19) denklemi ile tanımlamıştır (Edwards, 1970).

$$v = V_{\max} [1 - \exp(-S / K_s)] \quad (3.19)$$

Bu denklemi, yüksek ve inhibitör substrat konsantrasyonu ile birleştirerek;

$$v = V_{\max} [\exp(-S / K_i) - \exp(-S / K_s)] \quad (3.20)$$

şeklinde ifade etmiştir.

Aiaba ve diğerleri (1968), alkollerin fermantasyonundan oluşan diğer ürünlerin inhibisyon verilerini kullanarak (3.21) ampirik denklemini elde etmişlerdir (Edwards, 19870).

$$v = \frac{V_{\max} \cdot S \cdot \exp(-P / K_i)}{K_s + S} \quad (3.21)$$

Edwards (1970), Aiaba ve diğerleri (1968) tarafından verilen ürün inhibisyonu modelinden hareketle substrat inhibisyonu için,

$$v = \frac{V_{\max} \cdot S \cdot \exp(-S / K_i)}{K_s + S} \quad (3.22)$$

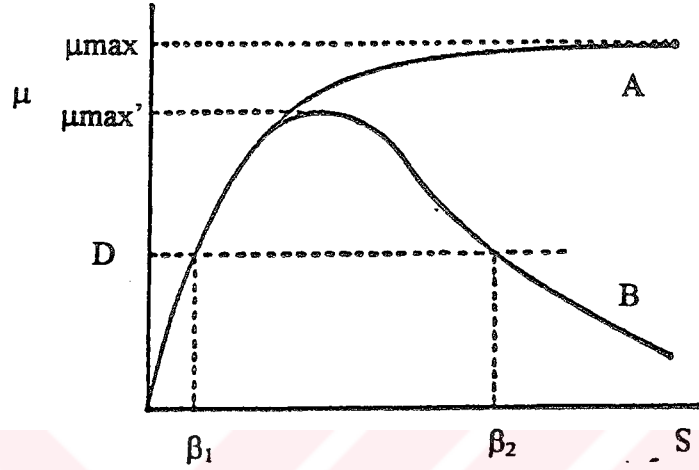
denkleminin yazılabileceğini ileri sürmüştür.

Yano ve Koga (1969), tek kademeli kemostat reaktörde inhibisyon yapan substratın bulunması halindeki dinamik davranışı teorik olarak incelemişlerdir. Araştırmacılar, Şekil 3.3'de verilen ve substrat inhibisyonu durumunu yansıtan B eğrisinin, Monod denklemini yansıtan A eğrisine yaklaşımını (3.14) denklemi ile ifade etmişlerdir.

Bu denklem, $n=0$ alındığında Monod denklemini vermektedir. $n=1$ alındığında Haldane denklemi elde edilmektedir. $n>1$ olduğu zaman mikroorganizma konsantrasyonu;

$$\alpha = Y(S_R - \beta_i) \dots \dots \dots i = 1, 2 \quad (3.23)$$

şeklinde hesaplanabilmektedir. Burada; S_R = giriş substrat konsantrasyonu, Y =dönüşüm oranı, β_i =çıkış substrat konsantrasyonu ve α =mikroorganizma konsantrasyonunu göstermektedir.



Şekil 3.3 Birden fazla kararlı hal durumu çözümünün grafik gösterimi (A:Monod denklemleri eğrisi, B:substrat inhibisyonu eğrisi)

Kemostat reaktörde k_d 'yi dikkate almadan X için ve S için kütle denklemleri (3.14) denklemleri esas alınarak yazıldıktan sonra, bu denklemlerin kararlı hal çözümleri yapılmıştır. Buna göre; mikroorganizmaların çıkış akımı ile reaktörden atılması (yıkama), önemsiz olmayan kararlı hal (nontrivial) ve bir kararsız hal olmak üzere 3 kararlı hal çözümü elde edilmiştir. Seçilen seyreltme oranı (D) ile substrat inhibisyonu durumundaki μ_{max}' 'in kıyaslanmasına göre muhtemel çözümler Tablo 3.1'de gösterilmiştir.

Tablo 3.1 Negatif olmayan kararlı hal çözümleri

D (seyreltme oranı)	S_R	Kararlı hal
• $D > \mu_m'$		$(0, S_R)$
	$S_R < \beta_1$	$(0, S_R)$
• $0 < D \leq \mu_m'$	$\beta_1 \leq S_R \leq \beta_2$	$(0, S_R), (\alpha_1, \beta_1)$
	$\beta_2 < S_R$	$(0, S_R), (\alpha_1, \beta_1), (\alpha_2, \beta_2)$

Negatif olmayan kararlı hal çözümleri irdelendiğinde; Tablo 3.1'de görülen β_1 kararlı ve β_2 ise kararlı olmayan substrat konsantrasyonları olmaktadır.

Mikroorganizmaların çıkış akımı ile sistemden atılma durumları için çözüm yapıldığında, $S_R < \beta_1$ veya $D > \mu_{\max}$ olması halinde kararlı olacaktır. Ayrıca, $S_R > \beta_2$ olması halinde de mikroorganizmaların sistemden atılması durumu kararlı hale gelecektir. Çıkış akımı ile sistemden mikroorganizmaların reaktörden atılması durumunun kararsız olması için S_R 'ın β_1 - β_2 aralığında seçilmesi gerekir.

Araştırmacılar, sistemin başlangıcındaki mikroorganizma ve/veya substrat konsantrasyonuna bağlı olarak önemiz olmayan kararlı hal durumuna eğimli olduğunu veya mikroorganizmaların sistemden atıldığını belirtmişler ve bu nedenle incelenen sistem için kararlı işletmeyi sağlayacağını düşündükleri bir deneysel prosedür vermişlerdir. Buna göre, deneysel olarak μ -S eğrisini elde ettikten sonra, $\mu_{\max}$ 'dan küçük bir seyrelme oranı (D) seçilmelidir. Bu durumda iki negatif olmayan kararlı hal durumu; β_1 ve β_2 ve buna bağlı α_1 ve α_2 elde edilmektedir. β_1 ve β_2 arasında yer alan bir S_R seçilmelidir. Bu durum kararlı işletim açısından uygun olacaktır. Ancak $D < \mu_{\max}$ halinde de başlangıçtaki substrat veya mikroorganizma konsantrasyonlarına bağlı olarak mikroorganizmaların sistemden fazla debi ile atılması durumu oluşabilecektir.

Büyümeyi sınırlayıcı substratın (S) giderimi sırasında oluşan ürün/ürünlerin kütle denklemini, geri-dönüş etkisi olmadığı esasına dayanarak;

$$\frac{dP}{dt} = \frac{Y_p \cdot X}{Y} \left[\frac{\mu_{\max}}{(K_s / S) + 1 + \sum_{j=1}^n (S / K_j)^j} \right] - D \cdot P \quad (3.24)$$

şeklinde yazmışlardır. Bu denklemde; P ürün konsantrasyonunu, Y_p birim giderilen substratdan oluşan ürün miktarını (gr ürün/gr substrat), Y substratın mikroorganizmaya dönüşüm oranını ve D seyrelme oranını göstermektedir.

(3.24) denklemine göre P'nin oluşumu verilmektedir. Ancak X'e dönüşümü, eğer X tarafından dönüştürülmeden kalıyorsa ortamda birikmesinin S'in giderilmesine etkisi kütle denklemlerinde gözönüne alınmamıştır.

Substrat inhibisyonu için Orhon ve Tünay tarafından verilen diğer bir modelleme yaklaşımı, evsel atıksuyun tek substrat içermeyip, karışık yapıda olması ve bu karışık substratın bir bölümünün inhibitör etki yaptığı şeklindedir (Orhon ve Tünay,1979). Buna göre atıksu, iki bileşenden oluşmaktadır.

$$S = S_s + S_i \quad (3.25)$$

Burada, S_s inhibitör etkisi olmayan, S_i ise inhibitör etkisi olan substratı temsil etmektedir. Buna göre inhibitör etkisi olmayan substrat (S_s),



ve inhibitör etkisi olan substrat (S_i),



şeklinde reaksiyona girmektedir. Yukarıdaki denklemlerden yola çıkarak,

$$[E_T] = [E] + [ES] + [SES_i] \quad (3.28)$$

$$[E] = \frac{k_2 + k_3}{k_1} \cdot \frac{[ES]}{[S]} \quad (3.29)$$

$$\frac{k_5}{k_4} = \frac{[ES][S_i]}{[SES_i]} = K_i \quad (3.30)$$

denklemleri yazılabilmektedir. Gerekli düzenlemeler yapıldığında Haldane denklemine benzer olarak,

$$\mu = \mu_{\max} \frac{S}{K_s + S + \frac{S \cdot S_i}{K_i}} \quad (3.31)$$

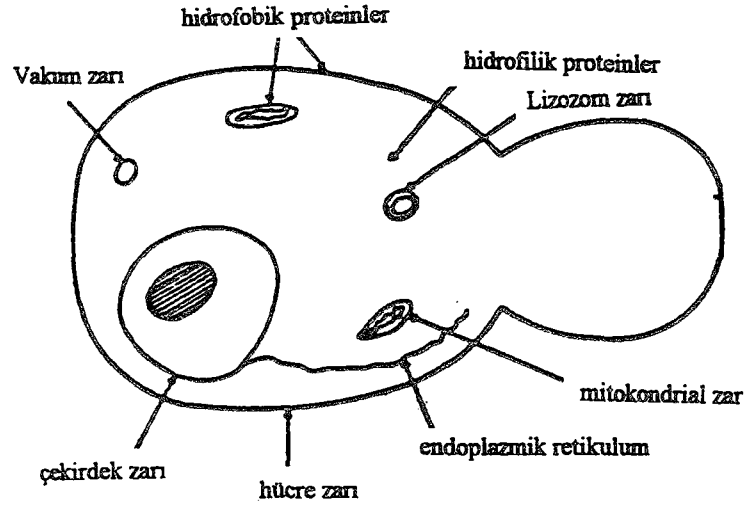
denklemini elde edilmektedir.

Aktif çamur sistemlerinde substrat inhibisyonu kadar karşılaşılan durumlardan biri de ara veya son ürün veya ürünlerin oluşturduğu inhibisyonudur. Yüksek karbonhidrat konsantrasyonlarında çalışılan sistemlerde, son ürünler ortamda birikerek metabolik aktiviteyi düşürmektedir. Bu davranış son ürün inhibisyonu olarak bilinmektedir.

Fermentasyon işleminde, etanol, butanol, aseton, laktik asit ve benzeri son ürünlerin ortamda birikimi spesifik çoğalma ve ürün oluşum hızlarını sürekli bir şekilde düşürmektedir. Yeterince yüksek ürün konsantrasyonlarına ulaşıldığında, tüm metabolik aktiviteler tamamiyle durmaktadır. Şekil 3.4’de mikroorganizmada etanolün inhibisyon etkisi yapabileceği muhtemel alanlar gösterilmiştir. Yapılan araştırmalarda, son ürünlerin mikrobiyal hücre aktivitesinin inhibisyonu mekanizmasının çok kompleks olduğu ve henüz tam anlamıyla açıklanamadığını göstermiştir. Bu problemler nedeniyle kritik modellerin çoğu yapısal olmayıp ampirik niteliktedir (Mulcandani ve Luong,1989).

Metabolik ürünün ortamda bulunması halinde çoğalma hızı Monod denklemi ile ifade edilebilirken, ürün oluşumundan bahsedildiğinde çoğalma ürün ve substrat konsantrasyonundan birlikte etkilenmektedir. Fermentasyonda son ürünlerden biri olan etanol ile yapılan çalışmalar, bu maddenin non-kompetetiv inhibitör özellikle olduğunu göstermiştir (Mulcandani ve Luong,1989).

Ürün inhibisyonunun oluşumu ile ilgili en basit mekanizma, ürünün enzim-substrat kompleksi ile birleşerek reaktif olamayan enzim-substrat-ürün kompleksini oluşturması şeklinde açıklanmıştır (Grady ve Lim, 1980). Buna göre;



Şekil 3.4 Mikroorganizmadaki muhtemel etanol inhibisyonu alanları



reaksiyonları yazılabilmektedir. Toplam enzim konsantrasyonu,

$$[E_T] = [E] + [ES] + [SEP] \quad (3.34)$$

ve bu denklemden,

$$[E] = \frac{k_2 + k_3}{k_1} \cdot \frac{[ES]}{[S]} \quad (3.35)$$

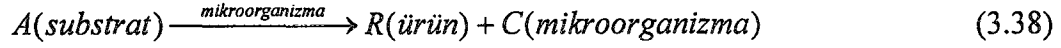
$$\frac{k_5}{k_4} = \frac{[ES][P]}{[SEP]} = K_p \quad (3.36)$$

denklemleri kararlı hal durumu için yazılabilmektedir. Gerekli düzenlemeler yapıldığında ,

$$\mu = \mu_{\max} \frac{S}{K_s + S + \frac{S \cdot P}{K_p}} \quad (3.37)$$

denklemini elde edilmektedir.

Levenspiel (1980) Monod denklemi ile kesikli, piston akımlı ve tam karışımli sürekli reaktörlerde kinetik sabit belirlemesi amacıyla yaptığı çalışmada, ürün oluşumuna bağlı olarak Monod denklemini ürün inhibisyonuna da içerecek şekilde düzenlemiştir. Substratın mikroorganizmalar tarafından kullanılırken aynı anda ürün/ürünler oluştuğu dikkate alındığında aşağıdaki reaksiyon gereğince mikroorganizma oluşum hızını,



$$r_c = k \frac{C_a C_c}{(C_a + C_c)} \quad (3.39)$$

şeklinde vermiştir. Burada, r_c =mikroorganizma oluşum hızı, C_A substrat konsantrasyonu, C_c mikroorganizma konsantrasyonu, C_m maksimum hızın yarısına karşı gelen substrat konsantrasyonudur.

r_c ifadesini inhibitör ürünü (R) dikkate alarak düzenlediğinde, denklem (3.39),

$$r_c = k \left(1 - \frac{C_R}{C_R^*}\right)^n \left[\frac{C_A \cdot C_C}{(C_A + C_M)} \right] \quad (3.40)$$

veya

$$r_c = k_{\text{obs}} \left[\frac{C_A \cdot C_C}{(C_A + C_M)} \right] \quad (3.41)$$

halini almıştır. Bu denklemlerde, C_R^* =inhibitör ürün sınırlayıcı konsantrasyonu olup $C_R \ll C_R^*$ olduğu zaman, ürün inhibisyonu reaksiyon hızını yavaşlatmamakta ve bu durumda; $k(1-C_R/C_R^*)^n$ veya k_{obs} ifadesi k olarak alınabilmekte ve (3.39) denklemi geçerli olmaktadır. $C_A \gg C_M$ olduğu takdirde ise reaksiyon hızı substrat konsantrasyonundan etkilenmeyecektir. Bu durum için reaksiyon hızı ifadesi aşağıdaki şekli almaktadır.

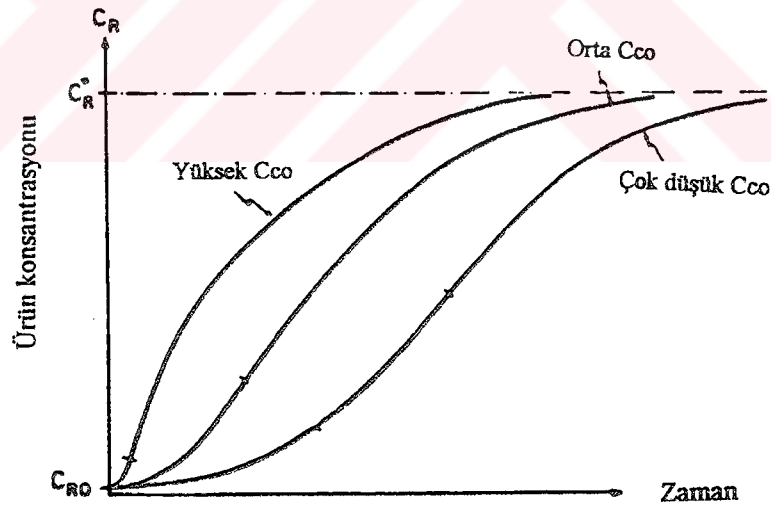
$$\frac{C_A}{(C_A + C_M)} \longrightarrow 1 \quad (3.42)$$

$$r_c = k \left(1 - \frac{C_R}{C_R^*}\right)^n \cdot C_C \quad (3.43)$$

(3.41) denkleminin sadece ürün inhibisyonun olması halinde (3.43) denkleminin kesikli veya piston akımlı reaktörler için çözümünü $n=1$ alarak ve $C_A \gg C_M$ kabul ederek;

$$kt_p = k\tau_p = \frac{C_R^*}{C_R^* - C_{RO} + [R/C] \cdot C_{CO}} \ln \left(\frac{C_C (C_R^* - C_{RO})}{C_{CO} (C_R^* - C_R)} \right) \quad (3.44)$$

şeklinde vermiştir. Bu denklemin C_{CO} 'a bağlı çözümünü C_R -tb/ τ_p arasında çizilen eğrilerle Şekil 3.5'deki gibi elde etmiştir. $n \neq 1$ olması halinde (3.44) denkleminin çok daha kompleks hale geleceği, fakat eğrinin yapısının Şekil 3.5'den farklı olmayacağı belirtilmiştir.



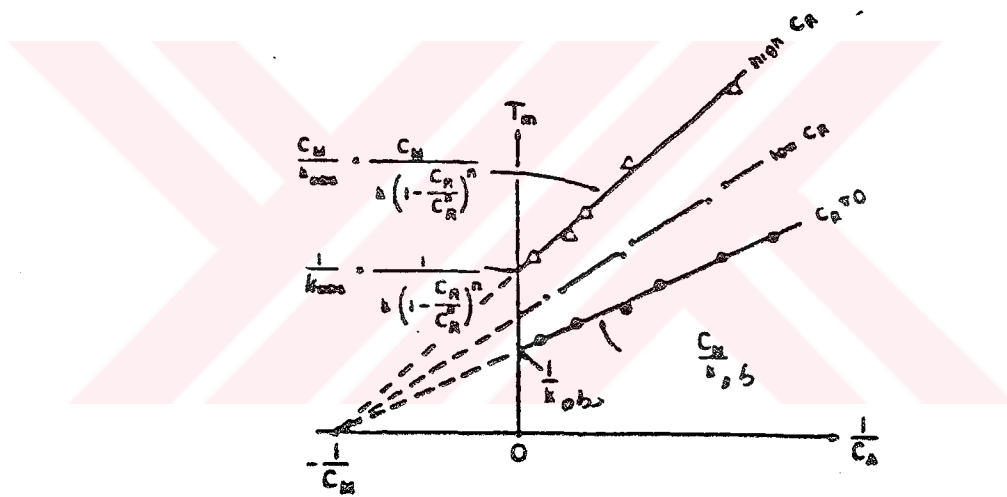
Şekil 3.5 Kesikli veya piston akımlı reaktör için ürün inhibisyonu konsantrasyon-zaman eğrisi

Substratın sınırlayıcı olduğu ve aynı zamanda ürün inhibisyonu olduğu durumu yansıtan (3.40) denkleminin çözümü için k , C_M , C_R^* ve n gibi 4 bilinmiyenin reaksiyon hızına etkisini görmede kesikli reaktör veya piston akımlı reaktör

uygulamasının pratik ve gerçekçi olmayacağını belirtmiştir. Bu durumda, farklı C_R ve mikroorganizmadan bağımsız ($C_{C0}=0$) bir seri tam karışımli sürekli reaktör çalıştırılarak, bu reaktörlerden konsantrasyon, hız ve τ_m değerlerinin bulunabileceğini kaydetmiştir. Buna göre;

$$\tau_m = \frac{1}{k_{obs}} + \left(\frac{C_M}{k_{obs}} \right) \left(\frac{1}{C_A} \right), \quad C_{C0} = 0 \quad (3.45)$$

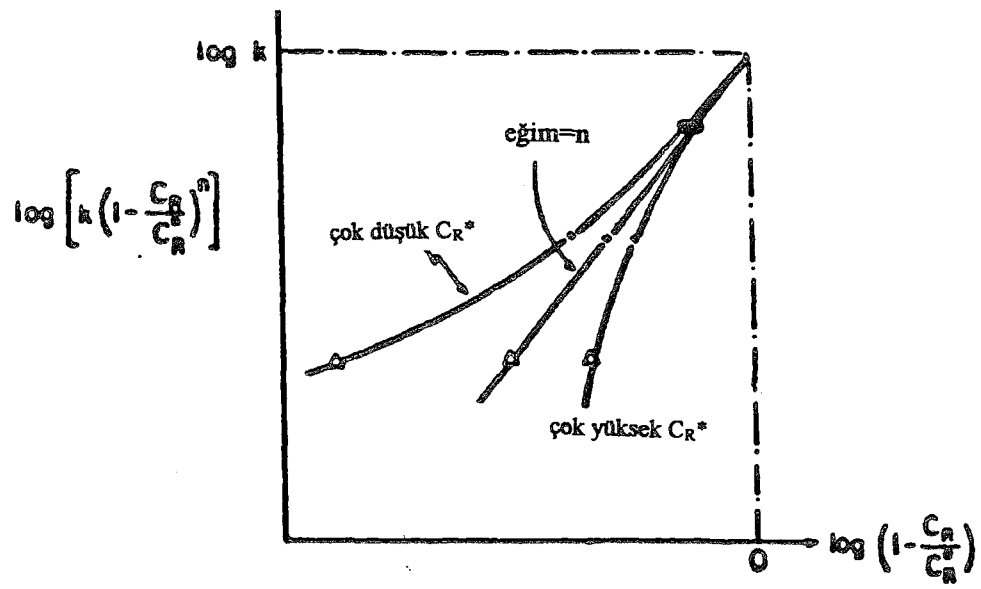
denklemini uyarınca çizilecek eğriden C_M ve $k(1-C_R/C_R^*)^n$ elde edilmektedir (Şekil 3.6). C_R^* bilindiği takdirde n ve k Şekil 3.7'de gösterildiği gibi bulunabilecektir. Ancak C_R bilinmiyor ise doğru elde edinceye kadar iterasyon yapılacaktır.



Şekil 3.6 Tam karışımli reaktörde C_M ve k_{obs} 'un bulunması

Levenspiel(1980), ayrıca Monod denkleminde yola çıkılarak elde edilen (3.40) denklemini ile Aiba ve diğerleri (1968) tarafından verilmiş olan ürün inhibisyonu içeren (P) denklemini karşılaştırmıştır.

$$r_C = k_1 \cdot \exp^{-k_2 \cdot C_p} [C_A \cdot C_C / (C_A + C_u)] \quad (3.46)$$



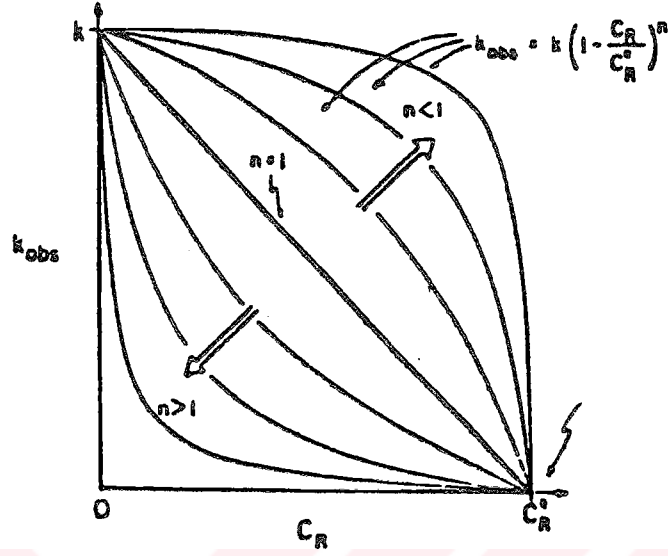
Şekil 3.7 Tam karışımli reaktörde n ve k'nın bulunması

Buna göre, (3.46) denklemi bilinen bir substrat ve mikroorganizma konsantrasyonu için, toksik etki yapan ürünün (R) konsantrasyonu artarken reaksiyon hızının yavaşlama oranını hesaplamaktadır. Ancak, ürün konsantrasyonu ne kadar yüksek olursa olsun mikroorganizma faaliyetinin daima devam edeceğini de göstermektedir. Buna göre, alkol üretiminde, alkol konsantrasyonu % 20, 40 veya %60 olsa dahi fermentasyon devam edecektir. Gerçekte gözlenen bu olmadığı için, böylesi durumlarda bu denklem geçerli değildir.

Levenspiel (1980), kendi modeli için fermentasyonun devam edebildiği bir C_R^* inhibitör ürün üst sınır konsantrasyonu tanımlamıştır. İnhibisyon derecesini gösteren n katsayısının, $n=1$, $n>1$ ve $n<1$ olması halindeki değişimi Şekil 3.8'de gösterilmiştir.

Han ve Levenspiel(1988), Monod denklemini ürün, mikroorganizma ve substrat inhibisyonu için genelleştirmişlerdir.

Öne sürülen model, mikrobiyal çoğalmanın tamamen durduğu kritik inhibitör konsantrasyonunun varlığını esas almakta ve Monod denklemindeki sabitler bu sınırlayıcı inhibitör konsantrasyonun fonksiyonu olmaktadır.



Şekil 3.8 n katsayısının Monod denklemine göre hız sabitine etkisi

Araştırmacılar, mikrobiyal çoğalmayı substrat inhibisyonu durumunda;

$$r_c = k \left(1 - \frac{C_A}{C_A^*} \right)^n \left(\frac{C_A C_C}{C_A + C_m \left(1 - \frac{C_A}{C_A^*} \right)^m} \right) \quad (3.47)$$

ürün inhibisyonu durumunda;

$$r_c = k \left(1 - \frac{C_R}{C_R^*} \right)^n \left(\frac{C_A C_C}{C_A + C_m \left(1 - \frac{C_R}{C_R^*} \right)^m} \right) \quad (3.48)$$

ve mikroorganizmaya bağlı inhibisyon için;

$$r_C = k \left(1 - \frac{C_C}{C_C^*} \right)^n \left(\frac{C_A C_C}{C_A + C_m \left(1 - \frac{C_C}{C_C^*} \right)^m} \right) \quad (3.49)$$

denklemleri ile tariflemişlerdir. Bu denklemlerde;

C_A =inhibitör etki yapan substrat konsantrasyonu

C_A^* =mikrobiyal çoğalmanın durduğu substrat konsantrasyonu

C_R =inhibitör etki yapan ürün konsantrasyonu

C_R^* =mikrobiyal çoğalmanın durduğu ürün konsantrasyonu

C_C =inhibitör etki yapan mikroorganizma konsantrasyonu

C_C^* =mikrobiyal çoğalmanın durduğu substrat konsantrasyonu

C_m =maksimum spesifik çoğalmanın yarısına karşı gelen substrat konsantrasyonu

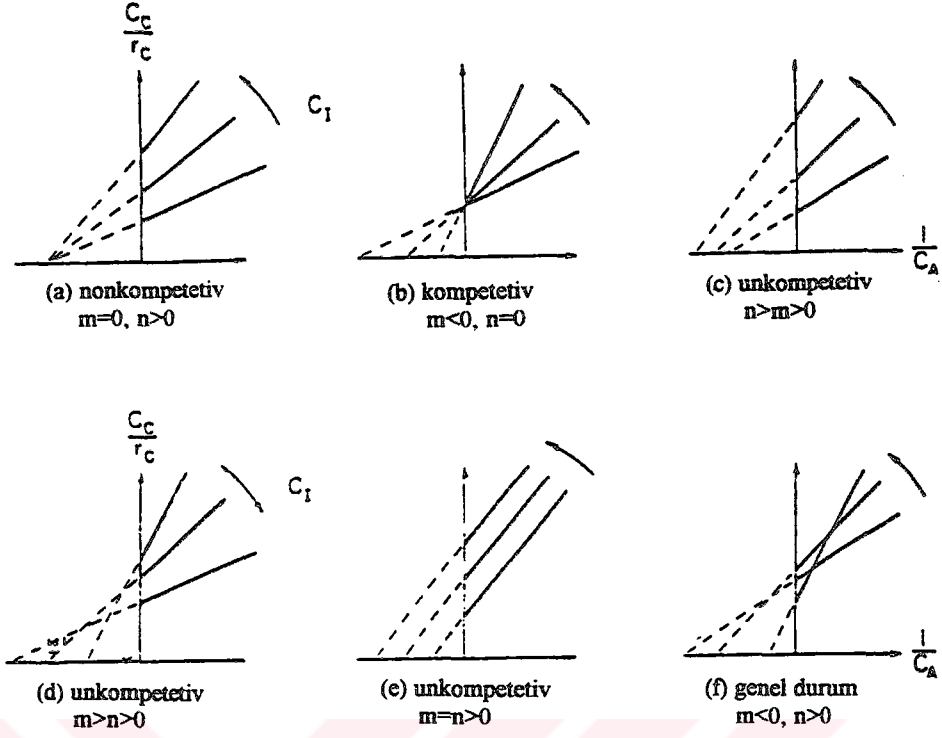
n, m =inhibisyon derecesini gösteren indis

şeklindedir. Genelleştirilmiş halde $C_1 \ll C_1^*$ kabulü yapılırsa yukarıdaki denklemler Monod ifadesine dönüşecektir.

Ürün ve mikroorganizmaya bağlı inhibisyon denklemlerindeki katsayıları belirlemek için Levenspiel(1980)'de verildiği şekle benzer olarak Lineweaver-Burk lineerleştirme metodu kullanılmıştır. Buna göre C_C/r_C ile $1/C_A$ arasında çizilen eğrilerin m ve n katsayılarına göre alabilecekleri şekiller Şekil 3.9'da gösterilmiştir.

Substrat inhibisyonu durumunda, substrat ve inhibitör arasında bir fark olmadığından Lineweaver-Burk metodu ile kinetik sabit ve katsayıları bulmak mümkün görülmediğinden yüksek C_A konsantrasyonunda k ve n , düşük C_A değerlerinde ise C_M ve m değerleri bulunmuştur. Bu amaçla; $C_A \gg C_{obs}$ kabulünden;

$$\frac{r_C}{C_C} = k \left(1 - \frac{C_A}{C_A^*} \right)^n \quad (3.50)$$



Şekil 3.9 Ürün ve mikroorganizmaya bağlı inhibisyon için Lineweaver-Burk diyagramına göre elde edilebilecek eğriler

sadeleştirmesini yapmış ve daha sonra logaritmasını alarak,

$$\ln\left(\frac{r_C}{C_C}\right) = n \cdot \ln\left(1 - \frac{C_A}{C_A^*}\right) + \ln(k) \quad (3.51)$$

ifadesi elde edilmiştir. Bu denklemden yola çıkarak $\ln(r_C/C_C)$ ile $\ln(1-C_A/C_A^*)$ arasında çizilen eğriden k ve n değerleri bulunduktan sonra; C_A 'nın düşük değerleri kabulü ile (3.47) denkleminde;

$$C_{\text{Mobs}} = C_M \left(1 - \frac{C_A}{C_A^*}\right)^m = \left[k \left(1 - \frac{C_A}{C_A^*}\right)^m \frac{C_C}{r_C} - 1 \right] C_A \quad (3.52)$$

denklemini elde edilmiştir. Bu denklemin logaritması alındığında;

$$\ln(C_{\text{Mobs}}) = \ln C_M + m \cdot \ln \left(1 - \frac{C_A}{C_A^*} \right) \quad (3.53)$$

ifadesi halini almış ve buna göre $\ln(C_{\text{Mobs}})$ ile $\ln(1-C_A/C_A^*)$ arasında çizilen eğri yardımıyla m ve C_M değerleri elde edilmiştir.

Araştırmacılar, substrat ve ürün inhibisyonu için öne sürdükleri modelleri literatürdeki deneysel çalışma sonuçlarına başarılı bir şekilde uyarlamışlar, ancak mikroorganizmaları reaksiyon ürünü gibi kabul ederek yazılan mikrobiyal inhibisyon denklemini bu konuda veri olmaması nedeni ile test edememişlerdir.

Literatürde substrat veya ürün inhibisyonu ile ilgili verilen modellerden Wayman ve Tseng(1959)'in modeli haricinde farklı olarak kendi önerdikleri modelin çoğalmanın tamamen durduğu kritik inhibitör konsantrasyonunun tahmin edebildiğini belirtmişlerdir. Önerilen model deneysel sonuçlara uyarlanarak oluşturulan ampirik bazlı bir model olup, inhibisyonun metabolizmasını mekanistik bazda açıklayamamaktadır.

Ortamda substrat, ürün inhibisyonu gibi birden fazla inhibisyon faktörünün olması durumunda Monod denkleminin;

$$r_C = k \left[\prod_{i=1}^j \left(1 - \frac{C_{li}}{C_{li}^*} \right)^{ni} \right] \left[\frac{C_A C_C}{C_A + C_M \left[\prod_{i=1}^j \left(1 - \frac{C_{li}}{C_{li}^*} \right)^{mi} \right]} \right] \quad (3.54)$$

halini alacağını ileri sürmüşlerdir. (3.54) denkleminin substrat ve ürün inhibisyonunun bir arada olması hali içinde ifade etmişlerdir, ancak bu denklemi, ortamda substrat ve ürünün aynı anda ölçüldüğü bir deneysel çalışma ile simüle edememişlerdir. Diğer denklemler için mekanistik dayanağın olmaması bu denklem için de geçerlidir.

Mulcandani ve Luong(1989), Tablo 3.2’de verilen substrat inhibisyonu modellerinin kritiğini yapmışlardır. Tabloda verilen ve enzimlerin substrat inhibisyonu kritiğini tanımlamak için yazılmış olan (1-3) denklemleri aynı zamanda mikrobiyal çoğalmada substrat inhibisyonunu tanımlamakta uygulanabilmektedir. Bu modeller arasında deneysel verilere uyarlandıklarında bir ayırım yapmak yapmak mümkün olmamıştır. Edwards(1970), K parametresinin çok büyük değerler alması nedeni ile (2) ve (3). denklemleri (1). denkleme indirgemenin mümkün olduğunu belirtmiştir.

Tablo 3.2 Substrat inhibisyonu ile ilgili modeller

Denklemler no:	Kinetik model	Referans
1	$\mu_i = \mu_{\max} \frac{S}{(S + K_s)(1 + \frac{S}{K_{si}})}$	Boon ve Laudelout (1962) ve Andrews(1968)
2	$\mu_i = \mu_{\max} \frac{S(1 + \frac{S}{K})}{(K_s + S + \frac{S^2}{K_{si}})}$	Edwards(1970)
3	$\mu_i = \mu_{\max} \frac{S}{K_s + S + (\frac{S^2}{K_{si}})(1 + \frac{S}{K})}$	Edwards(1970)
4	$\mu_i = \mu_{\max} \frac{S}{(S + K_s)} \cdot e^{-S/K_{si}}$	Edwards(1970)
5	$\mu_i = \mu_{\max} (e^{-S/K_{si}} - e^{-S/K_s})$	Edwards(1970)
6a	$\mu_i = \mu_{\max} \frac{S}{(S + K_s)}, S < S^*$	Tseng ve Wayman(1975)
6b	$\mu_i = \mu_{\max} \frac{S}{(S + K_s)} - K_{si}(S - S^*), S > S^*$	Tseng ve Wayman(1975)
7	$\mu_i = \mu_{\max} \frac{S}{(S + K_s)} (1 - \frac{S}{S_m})^\alpha,$	Luong(1987)

Haldane(1930) tarafından 1 molekül başına iki molekül substrat gerekmesi kabulüne dayanarak oluşturulmuş (1) nolu denklemin mikrobiyal çoğalmada işlevsel olan mekanizmayı sağlayamamaktadır.

Benzer şekilde (4) ve (5) denklemleri de böylesine modellerin temel problemini oluşturan çoğalmanın tamamen inhibe olduğu maksimum substrat konsantrasyonunu tahmin edememektedir. Bu denklemler (S/Ks) terimi içermekle birlikte (1) denkleminin Taylor serisine açılımının matematiksel ifadesidir.

Denklem 6(a,b), (1-5) denklemlerinde gözlenen problemlerin çoğuna üstünlük sağlamakla birlikte, fonksiyonun süreklilik göstermemesi esas problemdir. Ayrıca, Edwards(1970)'ca belirtildiği gibi, μ ve S arasında verilen lineer bağıntı kabulü tüm koşullarda geçerli değildir.

Denklem 7, çoğalmanın düşük substrat konsantrasyonlarında substrat konsantrasyonu ile artması, yüksek substrat konsantrasyonlarında ise inhibe olması her iki durumunu da içermektedir. Bu model, çoğalmanın tamamen inhibe olduğu maksimum substrat konsantrasyonunu da tahmin etmeye imkan vermektedir. Ancak, bunun için α katsayısının bilinmesi gerekmektedir. Bu denklem, herhangi bir mekanik yaklaşımdan yola çıkılarak geliştirilmiş olmamakla birlikte, basit bir matematiksel ifade ile substrat inhibisyonu kinetiğini farklı yorumlayan ilk model olarak kabul edilebilir. Bu durum göz önünde bulundurulduğunda, bu denklemin kullanımı kesikli reaktörlerde mikrobiyal çoğalmanın modellenmesi için önerilebilir.

Çeşitli araştırmacılar tarafından mikrobiyal çoğalmada ürünlerin inhibisyon etkisini kantitatif olarak belirlemek için modeller ileri sürülmüştür. Tablo 3.3'de bu modeller kronolojik olarak gösterilmiştir.

Hinshelwood(1946) tarafından spesifik çoğalma hızına ürün inhibisyonu gösteren basit bir lineer kinetik modelden oluşmaktadır.

Tablo 3.3 Ürün inhibisyonu ile ilgili modeller

Denklem no:	Kinetik model	Referans
1	$\mu_i = \mu_{\max} - k_1 \cdot P$	Hinshelwood(1946)
2	$\mu_i = \mu_{\max} - k_1 \cdot (P - k_2)$	Holzberg ve diğ.(1967)
3	$\mu_i = \mu_{\max} \frac{K_{pi}}{K_{pi} + P}$	Egamberdiev ve Ireusalimsky(1968)
4	$\mu_i = \mu_{\max} \cdot e^{-k_3 P}$	Aiba ve diğ.(1968)
5	$\mu_i = \mu_{\max} - \frac{k_4 P}{k_2 - P_m}$	Bazua ve Wilke(1977)
6	$\mu_i = \mu_{\max} \left(1 - \frac{P}{P_m} \right)$	Ghose ve Tyagi(1979)
7	$\mu_i = \mu_{\max} \left(1 - \frac{P}{P_m} \right)^\beta$	Levenspiel(1980)
8	$\mu_i = \mu_{\max} \left[1 - \left(\frac{P}{P_m} \right)^\gamma \right]$	Luong(1985)

Holzberg ve diğerleri(1967), üzüm suyu fermentasyonunun *S.cervisiae var ellipsoideus* mikroorganizmalarınca gerçekleştirildiği ortamda alkol seviyesinin kritik bir konsantrasyonu aşması halinde çoğalmanın inhibe olduğunu gözlemlemiştir. Araştırmacılar (denklem 1)'i modifiye ederek (2) denklemini yazmışlardır.

Egamberdiev ve Ireusalimsky(1968), etanolün *S. vini* mikroorganizmalarına non-kompetetiv inhibisyon etkisi gösterdiğinden hareketle denklem 3'ü vermişlerdir. Bu denkleme göre spesifik çoğalma hızı ürün konsantrasyonunun hiperbolik fonksiyonudur.

Aiba ve diğerleri(1968) tarafından verilen 4. denkleme göre, ampirik sabit (k_3), çalışılan sistemin kesikli veya sürekli olmasına bağımlı görünmektedir.

Bazua ve Wilke(1977), kemostat reaktörde *S.cerevisiae* mikroorganizmaları ile çalıştığında kinetik verilerin lineer, eksponansiyel veya hiperbolik bir bağıntı sergilemediklerini görmüşlerdir. Bu noktadan hareketle, çoğalmanın tamamen inhibe olduğu ürün konsantrasyonu (P_m)'i de içeren denklem 5'i ileri sürmüşlerdir.

Denklem 6 ise (denklem 1) ile benzemektedir. Denklem 7 Levenspiel(1980) tarafından ileri sürülmüş olup bu model ile ilgili bilgiler kendi çalışmasında açıklanmıştır.

Luong(1985), P_m 'in belirlenme problemini ortadan kaldırmak için Levenspiel(1980)'in modelinin bir modifikasyonunu öne sürmüştür. Bu iki denklem benzeri esnek yapıdadır. Denklem 8'de γ katsayısı μ ile P arasındaki ilişkiyi belirlemektedir. $\gamma=1$ olduğunda denklem 8, denklem 6'ya dönüşmektedir. $\gamma<1$ alındığında denklem 8, Aiba ve diğerleri(1968) tarafından verilen lineer olmayan yapıdaki 4 denklemini tanımlamakta uygun olmaktadır. $\gamma>1$ olduğunda ise denklem 8, denklem 5'de verilen kinetik yaklaşımı tanımlayabilmektedir.

Tablo 3.3'de verilen ürün inhibisyonu modellerinin tümü etanol'ün *S. cerevisiae*'nin çoğalmasına inhibitör etkisini belirlemek üzere geliştirilmişlerdir. Ancak, diğer ürünler için de geçerli olacakları beklenmektedir.

Denklem 3, enzim inhibisyonu mekanizmasına dayanarak yazılmış olmakla birlikte μ ile P arasındaki çizilen eğri gözönüne alındığında bazı problemler bulunmaktadır. Bu modele göre, etanol konsantrasyonu arttıkça spesifik çoğalma hızı sürekli azalmaktadır. Diğer yandan mikroorganizmalar sonsuz çoğalma kapasitesinde görülmektedir. Matematiksel olarak bakıldığında, P sonsuza yaklaşırken deneysel olarak gözlenenin tersine μ sıfıra yaklaşmaktadır. Mikroorganizmalar çok daha düşük ürün konsantrasyonlarında tamamiyle inhibe olmaktadır.

Denklem 4, yine P'nin sonsuza yaklaşması halinde yalnızca tam inhibisyon olacağını tahmin etmesi bakımından Denklem 3'e benzer şekilde problem oluşturmakta ve bu nedenle bu model gerçekçi görünmemektedir.

Spesifik çoğalma hızı ve ürün konsantrasyonu arasında lineer bir bağıntı olduğunu gösteren 1, 2 ve 6 nolu denklemler tüm koşullarda geçerli olmayıp bazı spesifik durumlarda çok iyi tahlil edildikten sonra uygulanmalıdır.

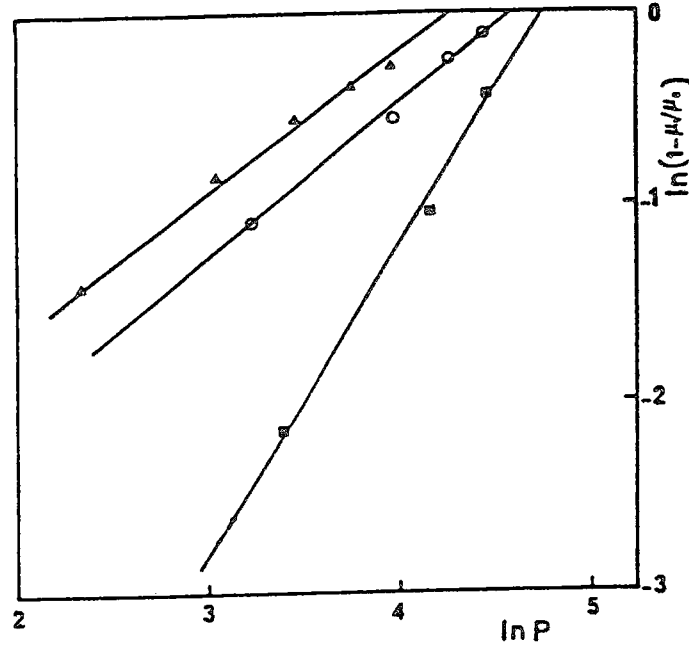
Levenspiel(1980) tarafından öne sürülen 7 nolu denklem, literatürdeki pekçok veriye tanım getirebilmektedir. Ancak bu denklemin kullanılabilmesi için P_m 'in deneysel olarak veya deneme-yanılma metoduyla belirlenmesi gerekir. Deneme-yanılma metodu ile P_m belirlenmesinde $\ln(\mu_i/\mu_{\max})$ ile $\ln(1-P/P_m)$ arasında düz bir eğri elde edilinceye kadar P_m tahmin edilmektedir. Levenspiel(1980), bu metod ile belirlenen P_m değerinin deneysel olarak belirlenen konsantrasyondan çok farklı olduğunu belirtmiştir.

Denklem 8, genelleştirilmiş inhibisyon kinetik modeli olup, farklı çalışmalarda elde edilen deneysel sonuçlara başarılı bir şekilde uygulanabilmektedir (Şekil 3.10). Bu model ile P_m 'i de tahmin etmek mümkündür. Denklem 7'de β veya Denklem 8'de γ katsayısını uyarlamak fiziksel olarak belirgin farklılık oluşturmamakta ve bu nedenle bu iki denklemi dikkatle uygulamak gerekmektedir.

Tablo 3.4'de mikrobiyal inhibisyon kinetiğini açıklayan fakat substrat veya ürün bazlı olmayıp, spesifik çoğalma hızını biyokütle konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak açıklayan iki model verilmiştir.

Tablo 3.4 Mikrobiyal inhibisyonu açıklamaya yönelik diğer modeller

Denklem no:	Kinetik model	Referans
1	$\mu_i = \mu_{\max} \left[1 - \frac{X}{X_m} \right]$	Kormondy(1969)
2	$\mu_i = \mu_{\max} \left[1 - \left(\frac{X}{X_m} \right)^\theta \right]$	Mulcandani ve Luong(1988)



Şekil 3.10 Denklem 8'e göre $\ln(\mu/\mu_0)$ ile $\ln(P)$ arasında çizilen eğri oo-Ghose ve Tyagi(1975); ▲-Aiba ve diğerleri(1968); ■-Bazua ve Wilke(1977)

Tablo 3.4'de verilen 1 nolu denkleme göre, spesifik çoğalma hızı biyokütle konsantrasyonunun lineer bir fonksiyonu olup, X , X_m 'e yaklaşırken spesifik çoğalma hızı (μ) sıfıra yaklaşmaktadır. Lineer bir ilişki özel bir durum olup, bu ilişki tüm mikroorganizmalar için genelde geçerli değildir. pek çok araştırmada bu ilişkinin lineer olmadığı gösterilmiştir.

Mulcandani ve Luong(1989) 1. denklemini modifiye ederek 2. denklemini vermişlerdir. Bu denklem, $(1-X/X_m)^{\theta}$ 'nın sıfırdan büyük olması halinde geçerlidir. Bu durum θ 'nın sıfırdan büyük olması demektir. θ sabiti inhibisyon etkisini gösteren bir indeks olup, mikrobiyal çoğalmanın eksponansiyel bağıntıdan sapmasını vermektedir.

Grady(1990), substrat inhibisyonu için önerilmiş önceki modellerin substrat konsantrasyonunun artması ile azalmasını açıkladığını, fakat çoğalmanın tamamen duracağı substrat konsantrasyonu hakkında bilgi vermediklerini belirtmiştir. Son yıllarda Luong(1987) ve Han ve Levenspiel(1988)'ce önerilen yarı ampirik Monod

bazı modellerin bu konuya açıklık getirdiğini ifade etmiştir. Ancak bu modellerin zor ayrışan organik maddelere uygulanmamış olması nedeni ile kullanılabilirliklerinin sınırlı çerçevede kaldığını kaydetmiştir.

Heuvel ve Beeftink(1988), substrat ve ürün inhibisyonunun birlikte etkin olduğu bir model geliştirmişlerdir. Yüksek glükoz konsantrasyonlarında asidojen kültürün çoğalma hızını açıklamak üzere, substrat inhibisyonu için Haldane modeli ve ürün inhibisyonu için Egamberdiev ve Ireusalimsky(1968)'nin öne sürdüğü ve Yano ve Koga(1969)'nın geliştirdiği ,

$$U = U_{\max} \cdot \frac{S}{K_S + S} \cdot \frac{K_P}{K_P + P} \quad (3.54)$$

modellerinden hareketle,

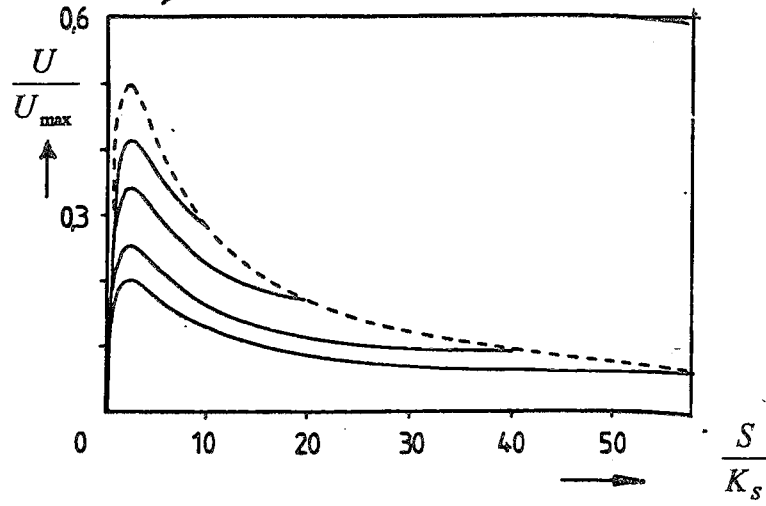
$$P = Y_P \cdot (S_0 - S) \quad (3.55)$$

dönüşümü yapılarak ve boyutsuz formda,

$$\frac{U}{U_{\max}} = \frac{S}{S + 1 + K \cdot S^2} \cdot \frac{1}{(1 + y \cdot (S_0 - S))} \quad (3.56)$$

model denklemini vermişlerdir. Araştırmacılar, öne sürdükleri modelin kuvvetli atıksuların iki kademeli anaerobik arıtma şartları için en uygun olmak üzere, diğer ortamlara da uygulanabileceğini ileri sürmüşlerdir. Denklem (3.56)'de verilen model denkleminin teorik irdelemesi Şekil 3.11'de gösterilmiştir.

Gonçalves ve diğerleri(1991), glükozun kesikli çalışan fermenterde *Lactobacillus delbrueckii* NRRL B445 bakteri kültüründe giderimini inceledikleri çalışmalarında, laktik asit üretiminde substrat ve ürün inhibisyonunun birlikte gerçekleştiğini belirtmişler ve bu amaçla hücre çoğalmasını Luong(1987) ve Levenspiel(1980)'in modellerini birleştirerek çift inhibisyon etkisi olarak da adlandırdıkları aşağıdaki denklem ile tariflemişlerdir.



Şekil 3.11 Substrat-ürün inhibisyon modeli için çoğalma eğrisi

$$\frac{dX}{dt} = X \cdot \mu_m \cdot \left(1 - \frac{S}{S_m}\right)^{n_1} \cdot \left(1 - \frac{P}{P_m}\right)^{n_2} \quad (3.57)$$

Substrat giderimini,

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{1}{Y_{PS}} \cdot \frac{dP}{dt}, \quad (3.58)$$

denklemini ve laktik asit üretimini ise Baskir ve Spearing(1980)'in çalışmasında verilmiş olan Leudeking ve Piret(1959)'in yine glüközün laktik asite fermentasyonu için oluşturduğu ve denklem (2.25) ile tanımlandığı,

$$\frac{dP}{dt} = \alpha \cdot \frac{dX}{dt} + \beta \cdot X$$

şekilde ifade etmişlerdir. Bu denklemlerde;

X=mikroorganizma konsantrasyonu

S=Substrat konsantrasyonu

S_m =Çoğalmanın sıfıra eşit olduğu substrat konsantrasyonu

P=Laktik asit (ürün) konsantrasyonu

P_m =Çoğalmanın sıfıra eşit olduğu ürün konsantrasyonu

Y_{PS} =Substrattan ürüne dönüşüm katsayısı(0.9 g laktik asit/g glüköz)

α, β, n_1, n_2 =katsayılar şeklindedir.

3.2 SUBSTRAT İNHİBİSYONU MODELLERİNİN UYGULAMALARI

Edwards (1970), substrat inhibisyonu için yarı ampirik kinetik modellerin gerçekçi olacağını belirtmiş, Tablo 3.5de verilen 5 model ile substrat inhibisyonu verilerini karşılaştırmıştır. En küçük kareler metodu ile deney sonuçlarına en uygun eğriyi geçirme metodunu F-testini uygulayarak kullanmıştır.

Tablo 3.5 Substrat inhibisyonu kinetik modelleri

$v = \frac{V_{\max} \cdot S}{(K_s + S)(1 + S / K_i)}$	Denklem 1
$v = \frac{V_{\max} \cdot S \cdot (1 + S / K_i)}{K_s + S + S^2 / K_i}$	Denklem 2
$v = \frac{V_{\max} \cdot S}{K_s + S + (S^2 / K_i)(1 + S / K_i)},$ ([ES ₂] ve [ES ₃] aktif değil)	Denklem 3
$v = \frac{V_{\max} \cdot S \cdot \exp(-S / K_i)}{K_s + S}$	Denklem 4
$v = V_{\max} [\exp(-S / K_i) - \exp(-S / K_s)]$	Denklem 5

8 farklı deney setinden elde edilen sonuçları kinetik modellere uygulandığında, modellerin arasında önemli farklar bulunmakla birlikte birbirlerine göre daha uygun olabilme seçimini yapmak mümkün olmamıştır. Tüm denklemler en azından her bir deney seti sonucu ile %50 oranında uyum göstermiştir. Ancak, 4 bilinmiyen parametre içeren 2 ve 3. denklemler, 3 parametre uyarlaması gerektiren 1. denkleme göre F-testi sonucunda % 50 uyum göstermişlerdir. Ancak, substrat olarak pentan'ın kullanıldığı deney sonuçlarında 2. denklem % 95 gibi yüksek seviyede en iyi sonucu vermiştir. 3 parametrelili olan 1, 4 ve 5 denklemleri arasındaki uyum incelendiğinde, 1 ve 5 nolu denklemlerin 4'cü denkleme göre çok daha iyi olmak üzere birbirine yakın sonuçlar verdiği görülmüştür.

1. denklemin diğer denklemlere göre uygulamasının çok daha kolay olması nedeni ile, mekanizması tam olarak bilinmeyen substrat inhibisyonu ile deney sonuçları karşılaştırılmasında en iyi seçenek olduğu belirtilmiştir. Ancak, bu denklem pentan ve amonyak substratlarının kullanıldığı deney sonuçlarında diğer denklemlere göre iyi uyum gösterememiştir. Bu nedenle, karışım kültürlerde substrat inhibisyonunun oluşumunda bir durumdan diğerine göre önemli değişimler olabileceği belirtilerek, bu olayın matematik modellemesinde ayrıntılı bilgiye ihtiyaç olduğu yorumu yapılmıştır.

Jones ve arkadaşları (1973), iki kademeli geri devirsiz sürekli reaktörde *NCIB B250* mikroorganizmasının fenolü giderimini Haldane fonksiyonu ile açıklamışlardır. Deneysel sonuçlara göre 10 mg/l fenol konsantrasyonun altında dahi inhibisyonun etkili olduğunu gözlemişlerdir (Şekil 3.12). Haldane denkleminde K_s/S 'i ihmal ederek lineerleştirme yöntemiyle;

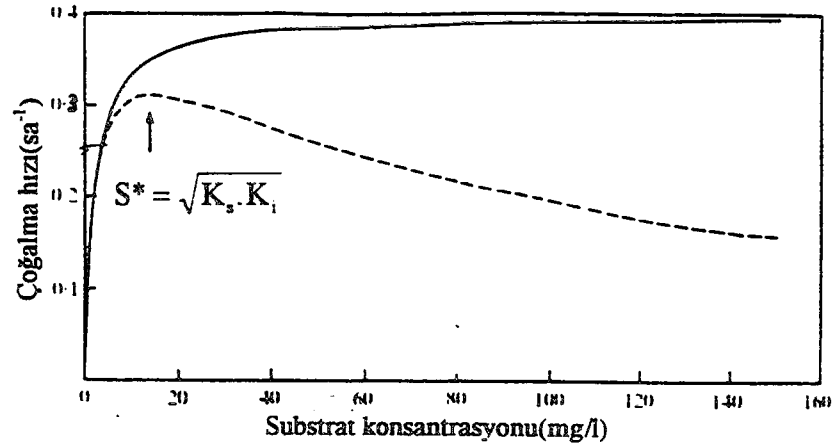
$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_{\max}} + \frac{S}{K_i \cdot \mu_{\max}} = \frac{1}{\mu_{\max}} \left(1 + \frac{S}{K_i} \right) \quad (3.59)$$

$\mu_{\max}$ ve K_i değerleri bulunmuştur. $\mu_{\max}$ 'a karşı gelen substrat konsantrasyonu için;

$$S^* = \sqrt{K_i \cdot K_s} \quad (3.60)$$

denklemden K_s tahmin edilmiştir. Buna göre $\mu_{\max}$ 'a karşı gelen substrat konsantrasyonun 10 mg/l ve (3.59) denklemden bulunan K_i değerinin 110 mg/l olmasından yola çıkılarak $K_s < 1$ mg/l olarak tahmin edilmiştir.

Normal şartlarda, inhibisyon limitinin altında ($S < S^*$) tam karışımli sistemlerde kararlı hal durumunun söz konusu olduğu, ancak işletmeye alma (start-up), geri devir hatası, debide artış (yüksek F/M) gibi durumlarda sistemin K_i 'sinin dominant (baskın) olduğu duruma sürüklendiği ($S > S^*$) ve mikroorganizmaların sistemden fazla debiye bağlı olarak sistemden atıldığı yani yıkanma olayının gerçekleştiğini (wash-out) belirtmişlerdir.



Şekil 3.12 Model ile tahmin edilen substrat inhibisyonu (---) ve normal Monod denklemi eğrileri (—)

Aromatik substrat ile çalışılan sistemlerde, substratın yüksek miktarda karbon içermesine bağlı olarak Y (gr hücre/gr substrat), dönüşüm oranının yüksek olduğunu belirtmişlerdir. Ancak, bu bileşikler için mikroorganizma içsel solunum katsayısının (kd) da, aromatik bileşiklerin zincir yapıda oluşu ve bu yapıyı kırmak için çok fazla enerjiye ihtiyaç duyulması nedeni ile yüksek olduğu ifade edilmiştir.

İnhibisyona rastlanılmadığı koşullarda reaktör çeperine yapışan mikroorganizma büyümesine rastlanmamış, ancak yüksek seyrelme oranlarına çıkıldıkça bu olay belirgin hale gelmeye başlamıştır.

Shimizu ve diğerleri (1973), *Canada tropicalis* No.708 kültürü ile sürekli reaktörde fenol giderimini incelemişlerdir. 2500 ve 5000 mg/l giriş fenol konsantrasyonlarında çalışılmış, deney sonuçlarında Haldane denklemini kullanarak Lineweaver Burk metodu ile kinetik sabitleri Tablo 3.6' daki gibi belirlemişlerdir.

K_s katsayısının çok düşük olmasından, fenolün *C. tropicalis* No.708 tarafından büyük oranda substrat olarak kullanıldığını, K_i katsayısının düşük olmasından ise inhibitör etki oluşturduğu yorumunu yapmışlardır.

Tablo 3.6 Elde edilen kinetik sabitler

Kinetik sabitler	Fenol giriş konsantrasyonu(mg/l)	
	2500	5000
μ_m (sa ⁻¹)	0.35	0.12
Ks (mg/l)	0.30	0.70
Ki (mg/l)	3	7
Y (-)	1.2	0.66
qm (mg Fenol/mg hücre-saat)	0.30	0.20

2500 mg/l giriş fenol konsantrasyonu için sistem stabilitesi bakımından maksimum seyreltme oranının 0.25 sa⁻¹ olduğu, seyreltme oranının azaltılması fakat buna karşın daha yüksek substrat konsantrasyonlarına çıkılması halinde mikroorganizmaların sistemden yıkandığını (wash-out) belirtmişlerdir. 500 mg/l giriş fenol konsantrasyonunda mikroorganizmaların çıkış akımı ile sistemden atılması için maksimum seyreltme oranı 0.1 sa⁻¹ olarak saptanmıştır.

Pawlowsky ve Howell (1973a) karışım kültürden oluşan iki farklı kemostat reaktörde fenol giderimini incelemiştir. Hidrolik bekletme süresi 6 saat olan I. sistemde filamentli olmayan bakteriler ile predatörler hakim iken, 4 saat hidrolik bekletme süreli ikinci sistemde filamentli türler baskın kültürü oluşturmuşlardır.

Deneyssel bulgularını, Edwards (1970)'ın çalışmasında Tablo 3.5'de verilen kinetik modellere uyarlamışlardır. En küçük kareler metoduna göre her bir model için sistem I'e uyarlanan verilerden elde edilen kinetik sabitler ve F-testi sonuçları Tablo 3.7 'de, Sistem II'den elde edilen sonuçlar ise Tablo 3.8 'de verilmiştir.

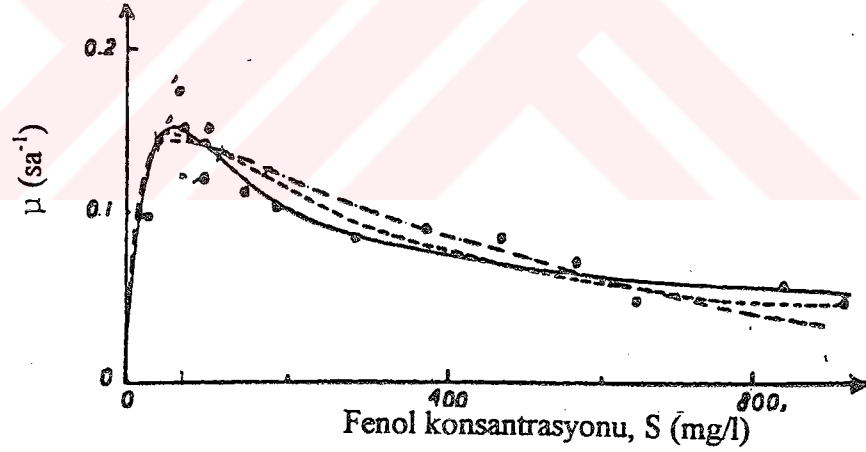
Tablo 3.7 Sistem I için elde edilen sonuçlar

Denklemler no:	μ_{max}	Ks	Ki	K	σ^2	Fa/Fu	P(F>Fa)
	sa ⁻¹	mg/l	mg/	mg/l	*10 ⁻³		
1	0.260	25.4	173		5.47		
2	1.01	160	14.7	371	4.15	1.24	> % 20
3	0.251	23.7	190.5	10756	5.60	1.09	> % 20
4	0.185	10.7	546.3		7.21	1.31	> % 20
5	0.164	16.85	611.6		5.81	1.06	> % 20

Tablo 3.8 Sistem II için elde edilen sonuçlar

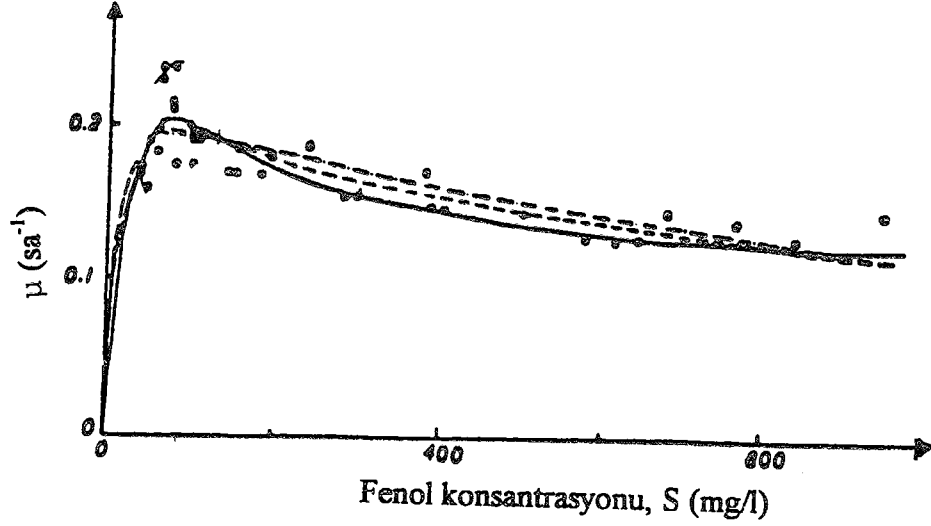
Denklem no:	$\mu_{\max}$ sa^{-1}	K_s mg/l	K_i mg/	K mg/l	σ^2 $\cdot 10^{-3}$	F_a/F_u	$P(F > F_a)$
1	0.223	5.86	934.5		1.14		
2	0.660	86.70	34.2	225	1.01	1.16	> % 20
3	0.220	5.20	1020	15220	1.60	1.05	> % 20
4	0.205	2.00	1564		1.25	1.09	> % 20
5	0.205	16.07	1550		1.14	1.00	> % 20

1, 2 ve 4 nolu denklemlerin Şekil 3.13'de Sistem I ile karşılaştırılması, Şekil 3.14'de ise Sistem II ile karşılaştırılması yapılmıştır. Kinetik sabitlerin oluşturulması için Sistem I'den alınan mikroorganizmalarla 20, Sistem II'den ise 40 kesikli deney gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.13 Sistem I için denklem 1(---), 2(—) ve 4(- . -) 'ün karşılaştırılması

Şekil 3.13 ve Şekil 3.14'den görüldüğü gibi fenol konsantrasyonunun artması ile çoğalma hızı azalmıştır. Ancak, Sistem II'deki azalma, filamentli formların fenolün inhibitör etkisinden daha az etkilenmesine bağlı olarak daha az olmuştur. μ 'de en büyük değişimler çoğalmanın en hızlı olduğu bölgede gözlenmiş ancak buna bir açıklama getirilmemiştir.



Şekil 3.14 Sistem I için denklem 1(---), 2(—) ve 4(- . -) 'ün karşılaştırılması

Deney verileri ile kinetik modellerin kıyaslanmasına göre, her bir denklemin substrat konsantrasyonu arttıkça bir uyum sağlayamadığı görülmüştür. 2. denkleme uyumlu görünüm vermekle birlikte, bu denklemden elde edilen kinetik sabitler diğer denklem sonuçlarından çok farklıdır.

Pawlosky ve Howell (1973b), kemostat reaktör içinde yüksek büyüme hızına sahip mikroorganizmaların reaktör çeperine yapışarak büyümesi ile ilgili Howell ve Chi (1972) tarafından verilen modeli, substrat inhibisyonunu açıklayan Haldane denklemini için geliştirmişlerdir.

Çalışmada deneysel olarak elde edilen sonuçlar, reaktör çeperine yapışarak büyüme etkisini içeren model ile tahmin edilen sonuçlar ile karşılaştırılmıştır. Buna göre, reaktör çeperine yapışarak büyüme ile çoğalmanın etkisinin dikkate alınacak kadar önemli seviyede olduğu görülmüş ve bu etkinin fenolün % 90'ının giderildiği seyrelme oranının 3 katına kadar olan bir faktör ile arttığı kaydedilmiştir.

Pawlosky ve Howell (1973c), bir diğer çalışmalarında tam karışımli reaktörlerde substrat olarak fenolü kullanarak reaktör çeperine yapışarak mikroorganizmal artış ile birden fazla kararlı hal durumu arasındaki ilişkiyi ve transient fenol yüklemelerinde sistemin kararlı durumunun nasıl etkilendiğini incelemiştir.

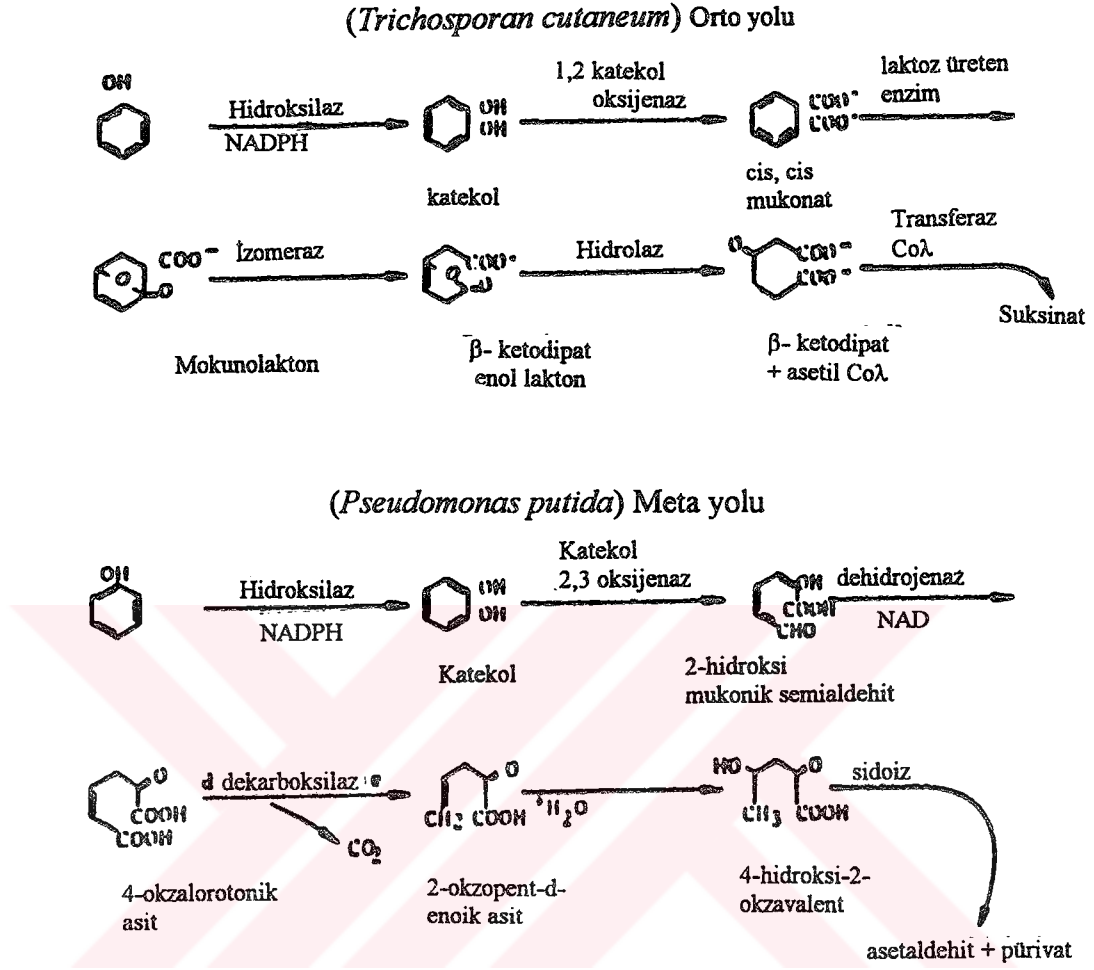
Sürekli reaktörlerde reaktör çeperine yapışarak büyümenin varlığına bağlı olarak birden fazla kararlı hal durumu oluşmakta ve bunların durumu reaktör çeperine yapışarak büyümenin miktarı ile belirlenmektedir. Araştırmacılar, inhibitör substrat kullanılan sürekli sistemin stabilitesinin reaktör çeperine yapışarak büyümenin derecesini arttırarak veya girişteki substrat konsantrasyonunu düşürmekle arttırılabileceğini kaydetmişler, küçük ölçekli deneysel çalışmalarda reaktör çeperine yapışarak büyümenin etkisini hesaba katmadıkça doğru yorum elde etmenin mümkün olmayacağını ifade etmişlerdir.

Transient (geçiş) haldeki değişimleri görmek için yürütülen deney sonuçlarına göre, transient halde yüksek giriş konsantrasyonlarına çıkıldığında mikroorganizmalar geçiş koşullarına ilk alışabildikleri noktada bir kararlı hal durumu oluşmakta, geçiş koşullarına göre uzun bir çalışma devresi sonrasında enzimlerini de yeterince ürettiği için ikinci bir kararlı hal durumu gözleneceğini belirterek, ikinci kararlı hal durumunu açıklamak için süre-gecikmeli (time-delay) modeli kullanmak gerektiği yorumunu yapmışlardır.

Yang ve Humphrey (1975), fenolün *Pseudomonas putida* (ATCC 17154) ve *Trihosporan cutaneum* kültürlerince kesikli ve sürekli reaktörlerde giderimini incelemişlerdir. Bu iki kültürün fenolü biyolojik olarak yükseltgeme yolları Şekil 3.15 'deki gibi verilmiştir.

Fenolün meta yolu ile gideriminde 2, 3 oksijenaz bir baskı yapan(inducible) sistem olarak tanımlanmış ve fenolün baskı yapan madde (inducer) olarak etki edebileceği belirtilmiştir.

Kinetik sabit belirlemek için, Andrews (1968) ve Yano ve Koga (1969)'ca tek kademeli sürekli reaktörde kararlı hal durumunu yüksek fenol konsantrasyonlarında çoğalmanın inhibe olması nedeniyle gözlenemediğinin belirtilmesi gözönünde bulundurarak, yüksek fenol konsantrasyonlarında kesikli sistemler ile çalışılmıştır.



Şekil 3.15 Fenolün aromatik parçalanma yolları

Sürekli sistemlerden *T.cutaneum* için, $Y=0.85$ mg hücre/mg fenol, $kd=0.055$ mg fenol/mg hücre-saat ve *Pseudomonas putida* için $Y=1.6$ U.O.D hücre/mg fenol ve $kd=0.025$ mg fenol/mg hücre-saat olarak bulunmuştur. Her iki sistemde de 100 mg/l fenol konsantrasyonunun üzerinde substrat inhibisyonu gözlenmiştir. Deneysel sonuçları karşılaştırmak üzere Tablo 3.9'da verilen substrat inhibisyonu modelleri kullanılmıştır.

Tablo 3.9 Substrat inhibisyonu modelleri

$\mu = \frac{\mu_{\max}}{1 + K_s / S + S / K_i}$	Model 1
$\mu = \frac{\mu_{\max}}{1 + K_s / S + (S / K_i)^2}$	Model 2
$\mu = \frac{\mu_{\max}}{1 + K_s} \cdot \exp(-S / K_i)$	Model 3
$\mu = \frac{\mu_{\max} \cdot S \cdot (1 + S / K)}{1 + K_s / S + S / K_i}$	Model 4
$\mu = \frac{\mu_{\max}}{1 + K / S + (S / K_i)(1 + S / K)}$	Model 5

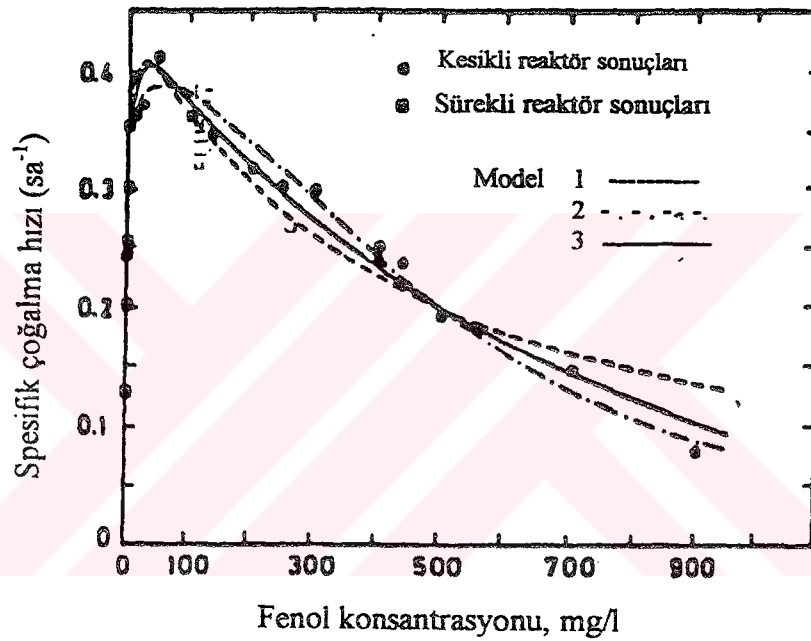
En küçük kareler metoduna göre deney sonuçlarına en uygun eğriyi verecek şekilde her bir model için tahmin edilen kinetik parametreler Tablo 3.10 ve Tablo 3.11’de verilmiştir. Haldane denklemini ifade eden Model I ile Model II ve III’e göre her iki mikrorganizma türü için elde edilen eğriler Şekil 3.16 ve Şekil 3.17’de gösterilmiştir.

Tablo 3.10 *T. cutaneum* için kinetik sabit bulunması (T=30 °C, pH=4.5)

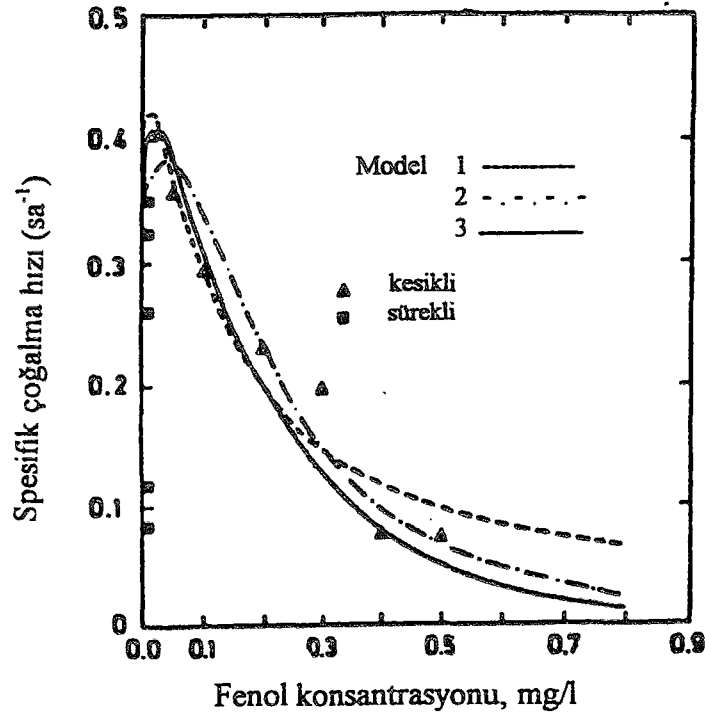
Model	$\mu_{\max}$ (l/saat)	K _s mg/l	K _i mg/l	K mg/l	RSS*10 ⁻² l/saat ²	F _{si}	P _{0.95}
1	0.464	1.66	380	--	1.50	1.60	2.20
2	0.400	1.11	490	--	1.12	1.12	2.20
3	0.443	1.47	624	--	0.996	1.00	2.20
4	0.460	1.62	370	11000	1.59	1.68	2.20
5	0.444	1.47	530	1900	1.22	1.29	2.20

Tablo 3.11 *P. putida* için kinetik sabit bulunması (T=30 °C, pH=4.5)

Model	$\mu_{\max}$ (l/saat)	Ks mg/l	Ki mg/l	RSS*10 ⁻² l/saat ²
1	0.567	2.388	106	1.72
2	0.413	1.24	224	2.00
3	0.504	1.876	218	1.84

Şekil 3.16 *T. cutaneum* için fenol konsantrasyonu ile çoğalmanın değişimi

Şekillerden görüleceği gibi *P. putida* ile yapılan deney sonuçları Haldane denklemi (Model I) ile uyum sağlarken, *T. cutaneum* ile çalışılan sistem sonuçları ile II. ve III. Model ile daha iyi uyum göstermiştir. %95 güvenilirlik limitini sağlamak için yapılan istatistiksel değerlendirme sonucunda ise Modeller arasında seçim yapabilmeyi sağlayacak önemli farkların gözlenmemesi nedeni ile Haldane Modeli ile elde edilen kinetik sabitler esas alınmıştır.



Şekil 3.17 *P.putida* için fenol konsantrasyonu ile çoğalmanın değişimi

Şok fenol yüklemelerindeki (transient) değişimi görmek amacıyla üç farklı durum denenmiştir. Birinci durumda giriş fenol konsantrasyonu 500 mg/l olarak sabit tutulmuş ve seyrelme oranları artırılmıştır. Seyrelme oranının 0.15 sa^{-1} 'den 0.21 sa^{-1} 'e yükseltilmesi halinde sistemdeki fenol ve mikroorganizma konsantrasyonlarında artış olmazken, 0.24 sa^{-1} 'e yükseltildiği durumda fenol konsantrasyonu ani yükselmiş arkasından tekrar düşmüştür. Seyrelme oranının geniş aralıkta artırılması halinde mikroorganizmaların yeni bir kararlı hal durumunu yansıtan çoğaltma hızına ulaşmaları için belirli bir zaman gereklidir. Bu süreye bağlı olarak oluşan gecikme nedeniyle, yeni kararlı hal durumuna yaklaşıırken çoğalma hızında aşırı bir yükselme olacaktır. Çok düşük fenol konsantrasyonuna ($<1 \text{ mg/l}$) bağlı olarak düşük çoğalma hızlarında, mevcut enzimler fenol giderimini maksimumda tutmaya uygun olmayabilirler. Fenol konsantrasyonunun artması ile daha fazla enzim üretimi olacaktır. Daha fazla enzim üretimi süre gerektirmekte, bu nedenle de bir süre gecikmesi oluşmaktadır. Daha önce benzeri durumun diğer araştırmacılar tarafından gözlemlendiği belirtilerek gecikme ilave RNA sentezi için gerekli süre olarak ifade edilmiştir. Bu durum, organizmada fenol oksijenaz (fenolu parçalayan enzim) oluşumunun bir özelliği olarak dikkate alınabilir.

Seyrelme oranının 0.15 sa^{-1} olarak sabit tutulup, giriş fenol konsantrasyonunun 500 mg/l'ye 450 , 600 ve 1000 mg/l olarak artırıldığı ikinci durumda, artımın büyük olması halinde sistemdeki fenol konsantrasyonu büyük oranda artmakta ve sistemin eski durumuna dönmesi daha fazla zaman almaktadır. Benzeri durum, farklı fakat sabit giriş fenol konsantrasyonlarında seyreltme oranlarının artırılmasından oluşan üçüncü aşama çalışmada da gözlenmiştir. Düşük giriş konsantrasyonundaki seyreltme oranı artırımlarında daha iyi stabilite göstermiştir.

Transient davranışı tanımlamak için yapılan bu çalışma sonuçlarını klasik substrat inhibisyonu modeli olan Haldane modeli ile uyarlamanın gerçekçi olmayacağını belirtmişlerdir. Buna göre, benzer amaçla Schälzler (1971) tarafından kullanılmış olan çoğalma hızının zamana göre lineer ilişkisini veren (3.57) denklemi dikkate alınmıştır.

$$\mu = \mu(0) + a \cdot t \quad (3.61)$$

Bu denklemde;

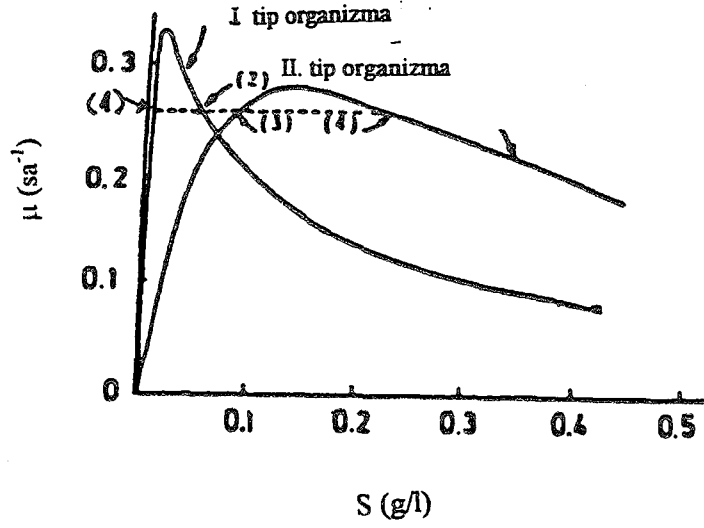
$\mu(0)$ = seyreltme oranındaki ilk arttırmadan hemen sonraki çoğalma hızı değeri

a = gecikme zamanına bağlı katsayısı

t = zaman

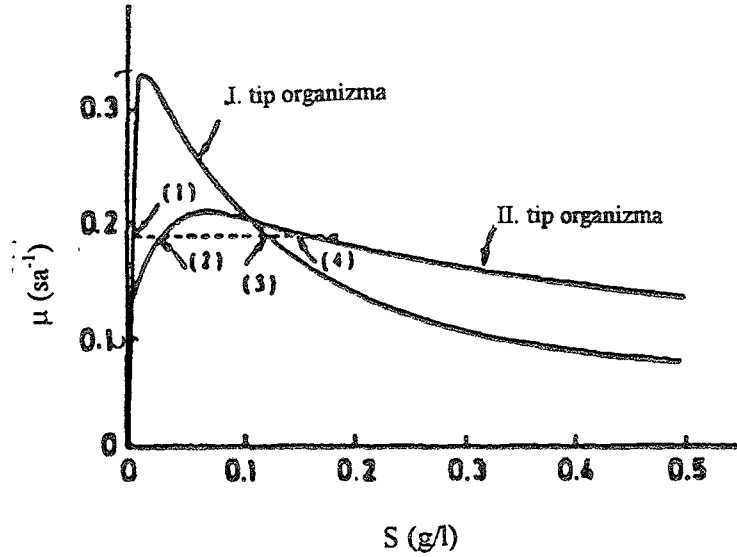
şeklindedir.

Her iki mikroorganizma türünün bir arada bulunduğu karışım kültürde fenolün giderimini görmek amacıyla iki farklı çalışma yapılmıştır. I. durumda, 1. tür organizma, 2. tür organizma ile benzer $\mu_{\max}$ 'a sahip fakat K_s 'i daha küçüktür (Şekil 3.18). Bu durum için; 2 kararlı hal, 2 yalancı-kararlı hal (pseudostable) ve 1. sistemden mikroorganizmaların çıkış akımı ile atılması olmak üzere 5 nokta ortaya çıkmıştır. Sistemin kararlı hale ulaşması için mikroorganizma türlerinden biri sistemden fazla debi ile atılacak ve saf kültür durumuna geçilecektir.



Şekil 3.18 I. durum için μ -S eğrisi

II. durumda, 1. tür organizma 2. tür organizma ile benzer K_s 'e sahip fakat μ_{max} 'ı daha yüksektir (Şekil 3.19). Bu durumda, daha düşük K_s 'e sahip 1. tip organizmalar ortama hemen hemen tamamıyla hakim olarak bir kararlı hal durumu oluşmaktadır. İkinci organizmanın ortamda az miktarda bulunması yüksek şok yüklemelere direnç göstermede yararlı olabilir.



Şekil 3.19 II. durum için μ -S eğrisi

Hill ve Robinson (1975) kesikli ve sürekli reaktörlerde *Pseudomonas putida* (ATCC 17484-119) saf kültürünce fenolün giderimini incelemişlerdir. Kesikli reaktörlerde 35-700 mg/l aralığında ve sürekli sistemde 185±15 mg/l giriş fenol konsantrasyonları uygulanmıştır. Araştırmacılar reaktör çeperine yapışarak büyümenin etkisini görmek için iki farklı reaktör tipi kullanmışlardır. I. reaktör, 4 litre hacim ve mekanik olarak karıştırmasız, II. reaktör ise 330 ml hacim ve mekanik karıştırmalıdır. I. reaktörde çok fazla reaktör çeperine yapışarak büyüme gözlenirken, II. reaktörde reaktör çeperine yapışarak büyüme çok daha az bir problem oluşturmuştur. Buna göre Howell ve diğerleri (1972)'de belirtilenin aksine reaktör çeperine yapışarak büyümenin sürekli reaktörde fenol giderimini, reaktördeki mikroorganizma konsantrasyonunun azalmasına paralel olarak düşürdüğü ileri sürülmüştür. Deney verilerini, Haldane(1930) ve Aiba (1968) tarafından verilen ve Edwards (1970)'ce yorumlanan denklemlerine lineerleştirme metodunu uyarlamışlar ve Tablo 3.12'deki kinetik sabitleri elde etmişlerdir. Bu değerleri literatürdeki sonuçlara göre yorumladıklarında Haldane denkleminin daha uygun olacağı kabul edilmiş, buna göre sürekli sistemde substrat konsantrasyonunun çok düşük olması nedeniyle S/K_i ifadesinin ihmal edilebileceği belirtilmiştir. Bu durumda Monod denkleminde hareketle, farklı seyreltme oranlarındaki S verilerini;

$$K_s = S \left(\frac{\mu}{D} - 1 \right) \quad (3.62)$$

denkleminde yerine koyarak $K_s < 1$ mg/l olarak hesaplamıştır.

Tablo 3.12 Haldane ve Aiba denklemlerine göre elde edilen kinetik sabitler

Kinetik sabit	Haldane denklemleri	Aiba denklemleri
$\mu_{\max}(\text{sa}^{-1})$	0.534	0.481
$K_i(\text{mg/l})$	470	840

Chi ve Howell (1976), fenolün sürekli sistemde *Pseudomonas* bakteri kültürünce giderimini transient(geçiş) halleri için incelemişlerdir. Kararlı haldeki sürekli reaktörde; (1) seyrelme hızının artırılması, (2) giriş substrat konsantrasyonunun artırılması, (3) reaktördeki substrat konsantrasyonunun düzenli şekilde değiştirilmesi alternatifleri için iki ayrı uygulama gerçekleştirmişlerdir. Araştırmacılar, Haldane modelini sürekli reaktöre transient hal için modifiye ederek uygulamışlardır. Deney sonuçlarına göre elde ettikleri kinetik sabitler Tablo 3.13’de verilmiştir.

Tablo 3.13 Transient modele göre belirlenen kinetik sabitler

İşletme koşulları*	K _s (mg/l)	K _i (mg/l)	μ _m (saat ⁻¹)
1) S ₁ =S ₂ =700, D ₁ =0.11, D ₂ =0.244	10.40	262	0.380
S ₁ =S ₂ =700, D ₁ =.244, D ₂ =0.386	2.95	246	0.347
2) S ₁ =300, S ₂ =500, D ₁ =D ₂ =0.244	10.60	206	0.432
S ₁ =300, S ₂ =700, D ₁ =D ₂ =0.244	1.42	242	0.372
3) S ₁ =700, D=0.244, s ₁ =3.4, s ₂ =108	4.35	213	0.315
S ₁ =700, D=0.244, s ₁ =3.4, s ₂ =750	13.30	193	0.414
Ortalama	5.94	227	0.369

*S₁, S₂, s₁, s₂ (mg/l), D₁, D₂ ve D (saat⁻¹)

Araştırmacılar, K_s’in büyük değişim göstermesine neden olarak iki açıklama yapmışlardır. Buna göre, S’in yüksek değerlerinde μ’nün K_s’e göre değişimi ($\partial\mu/\partial K_s$) oldukça düşüktür. Bu nedenle, yapılan küçük bir ölçüm hatası K_s’in tahmininde büyük bir hata doğuracaktır. Yine, μ’nün K_i’ye göre değişimine bakıldığında, elde edilen değerler K_s kadar olmamakla birlikte düşüktür, ancak K_i’nin belirlenen değerleri K_s kadar değişim göstermemektedir. K_s’in değişimine ikinci bir neden olarak, fenolün ayrıştırılma adımı gösterilmiştir. Buna göre, fenol Tablo 3.13’de de verildiği gibi iki farklı işletme şartında ayrıştırılmaktadır. Düşük konsantrasyonların olduğu her alternatifin ikinci koşulunda yüksek dönüşüm

verimi oluşmakta, diğer adımda ise yüksek konsantrasyon nedeniyle detoksifikasyon reaksiyonu oluşmaktadır.

Beltrame ve arkadaşları, yaptıkları kesikli ve sürekli reaktör deneylerinde 180-360 mg/l aralığında fenolün karışım kültür ile giderimini incelemişlerdir (Beltrame ve diğerleri, 1979; Beltrame ve diğerleri, 1980). Bu çalışmalarda, substrat inhibisyonu gözlenmemiş, substrat giderimi Monod modeli ile değerlendirilmiştir. Buna göre, 360 mg/l giriş fenol konsantrasyonu olan sürekli sistemden $k=0.17 \pm 0.027 \text{ saat}^{-1}$, $K_s=245 \pm 49 \text{ mg/l}$, $b=0.008 \pm 0.003 \text{ saat}^{-1}$, $Y=0.45 \pm 0.04 \text{ mg VSS/mg Fenol}$ kinetik sabitlerini elde etmişlerdir.

Beltrame ve diğerleri(1984)'nin, sürekli reaktörde fenol giderim kinetiğine giriş substrat konsantrasyonunun etkisini inceledikleri çalışmalarında, fenol gideriminin giriş konsantrasyonunun ters yönlü etkilendiğini göstermişlerdir. Bu etki, ortamda ikincil reaksiyon ürün/ürünlerinin bulunması ve biyooksidasyon zincirine girerek inhibisyon oluşturmaları ile açıklanmıştır. Bu çerçevede kompetetiv inhibisyon modeline benzeşim kurarak bir kinetik model oluşturmuşlardır. Bu model bileşenleri aşağıda özetlenmiştir.

$$U = \frac{k.C_s}{K_s \cdot \left[1 + \left(\frac{C_Q}{K_Q} \right) \right] + C_s} \quad (3.63)$$

Bu denklem substrattan dönüşen ürün konsantrasyonuna göre,

$$C_Q = \alpha.(C_s^0 - C_s) \quad (3.64)$$

düzenlenip, aşağıdaki kısaltmalar yapıldıktan sonra ,

$$k' = \frac{k}{\left(1 - \frac{\alpha.K_s}{K_Q} \right)} \quad (3.65)$$

$$A = \frac{K_s}{(1 - \frac{\alpha \cdot K_s}{K_Q})} \quad (3.66)$$

$$B = \frac{(\alpha \cdot \frac{K_s}{K_Q})}{(1 - \alpha \cdot \frac{K_s}{K_Q})} \quad (3.67)$$

$$U = \frac{k' \cdot C_s}{A + B \cdot C_s^0 + C_s} \quad (3.68)$$

şeklini almaktadır.

Denklem (3.68) kullanılarak elde edilen kinetik sabitler iki farklı giriş fenol konsantrasyonu için Tablo 3.14’de verilmiştir.

Tablo 3.14 Farklı fenol giriş konsantrasyonu için hesaplanan kinetik sabitler

Cs ⁰ (mg/l)	180	360
k' (saat ⁻¹)	0.094 ± 0.003	0.095 ± 0.007
K's (mg/l)	67 ± 2	91 ± 9
b(saa ⁻¹)	0.012 ± 0.001	
Y(mg VSS/mg Fenol)	0.54 ± 0.04	

Szetela ve Winnicki (1981), inhibitör substratın bulunduğu ortamda kinetik sabitlerin bulunması için yeni bir yaklaşım ileri sürmüşlerdir.

Endüstriyel atıksularda sıkça rastlanan kirletici olması nedeni ile substrat olarak fenol seçilmiş, evsel atıksu arıtma tesisinden alınan karışım kültür kesikli reaktörde fenole aklime edildikten sonra 20-800 mg/l fenol konsantrasyonları aralığında 20 seri kesikli deney yapılmıştır. Deney sonuçlarına göre kinetik sabit belirlemede Haldane denklemini kullanmışlardır. Denklemi kuadratik polinom haline getirmişler

ve polinom yaklaşımlı bilgisayar programı ile $\mu_{\max}$, K_s ve K_i 'yi belirlemişlerdir. Buna göre;

$$\mu = \mu_{\max} \frac{S}{K_s + S + S^2 / K_i} \quad (3.69)$$

$$\frac{S}{\mu} = S^2 \frac{1}{\mu_{\max} \cdot K_i} + \frac{S}{\mu_{\max}} + \frac{K_s}{\mu_{\max}} \quad (3.70)$$

$$a = \frac{1}{\mu_{\max} \cdot K_i} \quad (3.71)$$

$$b = \frac{1}{\mu_{\max}} \quad (3.72)$$

$$c = \frac{K_s}{\mu_{\max}} \quad (3.73)$$

$$\frac{S}{\mu} = a \cdot S^2 + b \cdot S + c \quad (3.74)$$

polinomu elde edilmiştir. Bu denklemde a, b, c katsayıları deneysel verilerle uyumlu olacak şekilde belirlendikten sonra;

$$K_i = \frac{a}{b} \quad (3.75)$$

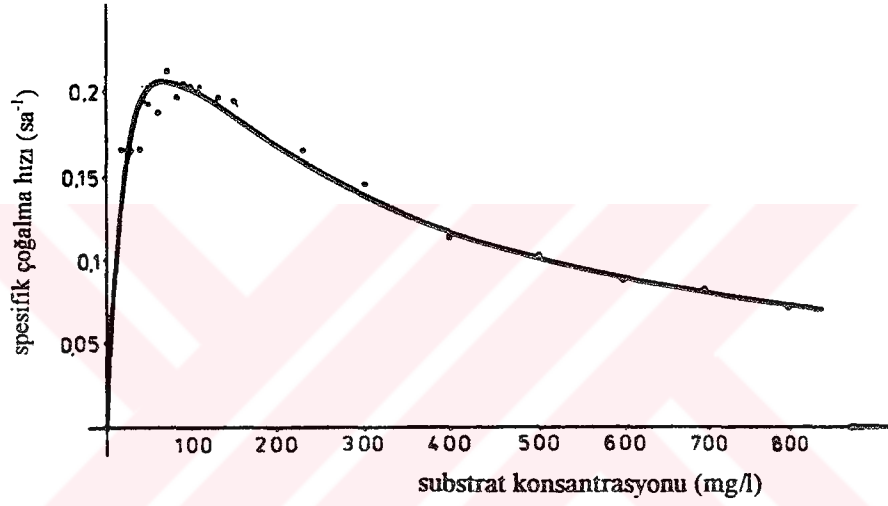
$$K_s = \frac{c}{b} \quad (3.76)$$

$$\mu_{\max} = \frac{1}{b} \quad (3.77)$$

ifadelerinden K_i , K_s ve $\mu_{\max}$ hesaplanmıştır. Deney sonuçları ve $\mu=f(s)$ fonksiyonunun çizimi Şekil 3.20'de gösterilmiştir. Buna göre, $K_i=229.3$ mg/l, $K_s=19.2$ mg/l ve $\mu_{\max}=0.326$ sa⁻¹ olarak belirlenmiştir. Şekilden görüldüğü gibi, düşük konsantrasyonlarda deney sonuçları ile polinom yaklaşımıyla geçirilen eğri arasında uyumsuzluk olmuştur. Bunun sebebi olarak, μ değerinin belirlenmesinde esas alınan mikroorganizma konsantrasyonlarındaki küçük değişim aralıkları ve buna bağlı oluşan hatalar gösterilmiştir.

Yüksek substrat konsantrasyonları dahil olmak üzere tüm deneylerde alışma (lag) fazının süresinin kısa olması nedeniyle, alışma fazının önemli hatalar meydana getirmediği belirtilmiştir. Alışma fazını kısa tutmak için yeterince mikroorganizma kullandıkları kaydedilmiş ancak miktarları hakkında bilgi verilmemiştir.

Çalışmada, mikroorganizma konsantrasyonu(X) ölçümü fotometrik olarak yapılmıştır. Bu yöntem ile ölçümün hasasiyetine bağlı olarak düşük substrat konsantrasyonlarında düşük mikroorganizma konsantrasyonu kullanıldığı düşünüldüğünde μ hesaplamalarına bu durum yansımaktadır.



Şekil 3.20 Spesifik çoğalma hızının substrat konsantrasyonu ile değişimi

Yüksek substrat konsantrasyonlarında tipik substrat inhibisyonu durumu görülmektedir. Substrat inhibisyonunu anlatan benzeri çalışmalarda Haldane denklemi ile yüksek konsantrasyonlarda deneysel verilerle uyumlu sonuçlar alınmadığı vurgulanmakla birlikte, bu çalışmada büyük uyum olması dikkat çekicidir.

D'Adamo ve diğerleri(1983), kesikli reaktörlerde fenol giderim kinetiğini incelemişlerdir. Deneysel olarak elde edilen sonuçlarını lineer olmayan en küçük kareler metodunu kullanarak uygun eğri geçirme yöntemi ile Tablo 3.5'de verilen Edwards(1970)'ın çalışmasında kullanılan substrat inhibisyonu denklemlerine aynı sıra dahilinde uyarlamışlardır. Kinetik sabitlerin belirlenmesi amacıyla

gerçekleştirdikleri bu uygulamada Tablo 3.15’de verilen sınırlamaları kabul etmişlerdir. $d\mu/dS=0$ için elde edilen çoğalma hızını veren μ^* değeri,

$$S^* = \sqrt{K_s \cdot K_i} \quad (3.78)$$

denkleminde S^* ’in hesaplanmasından elde edilen μ değeridir. Buna göre;

$$\mu^* = \frac{\mu_{\max}}{1 + 2\sqrt{K_s / K_i}} \quad (3.79)$$

formülü ile hesaplanmıştır. Tablo 3.5’deki 5 denklem için yapılan değerlendirmeye göre Haldane denkleminin diğer denklemlere tercih edilebileceğini kaydetmişlerdir. Bu denklem esas alınarak kinetik sabitler için $\mu_{\max}=0.131-0.363 \text{ sa}^{-1}$, $K_s=5-266 \text{ mg/l}$ ve $K_i=142-1199 \text{ mg/l}$ aralık değerleri hesaplanmıştır. 6 set kesikli deney sonuçlarının ortalamaları alındığında ise $\mu_{\max}=0.224 \text{ sa}^{-1}$, $K_s=131 \text{ mg/l}$ ve $K_i=547 \text{ mg/l}$ değerleri elde edilmiştir. Bu sonuçların Sztetela ve Winnicki(1981) ve Pawlowsky ve Howell(1973a)’ce filamentli olmayan türler için verilen sonuçlara aralık bazında uyum gösterdiği öne sürülmüştür.

Tablo 3.15 Kinetik sabit belirlemek için esas alınan değer aralıkları

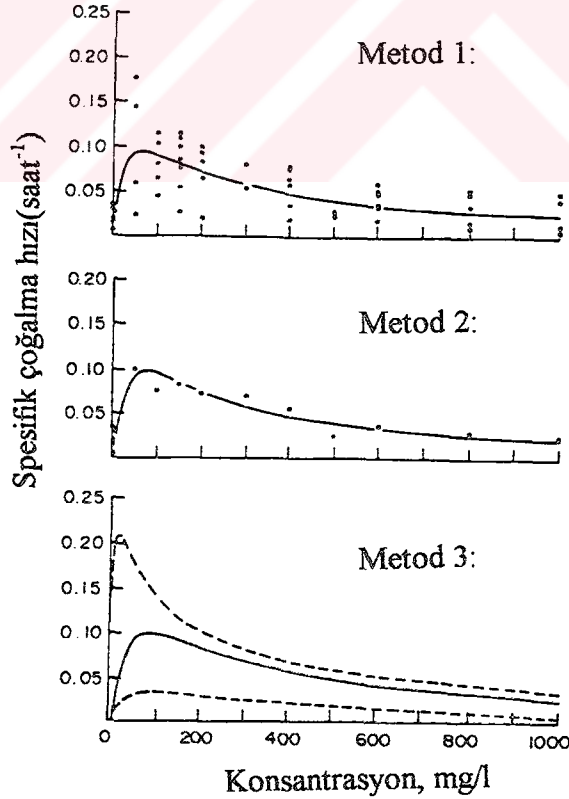
Katsayı	Uygun aralık
$\mu_{\max}$	$\mu^* \leq \mu_{\max} < 3\mu^*$
K_s	$1 \leq K_s \leq 300$
K_i	$10 \leq K_i \leq 1500$
K	$0 \leq K$

Rozich ve arkadaşları(1983), fenol içeren atıksuların aktif çamurda arıtılmasını karakterize eden bir model çalışması yapmışlardır. Geri devirli aktif çamur prosesinde çoğalmayı inhibisyon olması hali için Haldane modeli, inhibisyon olmaması hali için Monod modeli ile ifade ederek kütle denklemleri oluşturulmuştur. Mikroorganizma içsel solunum katsayısı k_d ’nin ihmal edilmemesi koşuluyla kütle denklemleri üç alternatifte göre irdelenmiştir. Oluşturulan modelin

gerçeklenmesi için gerekli Y ve k_d kinetik sabitleri sürekli sistem deney sonuçlarından, diğer kinetik sabitler ise 3 ayrı metodla kesikli ve sürekli reaktör deney sonuçlarından Haldane modeli uygulanarak belirlenmiştir. Bu metodlar kısaca aşağıda açıklanmıştır.

1. metod: kesikli reaktör deneylerinden elde edilen tüm μ ve S değerleri, sürekli reaktör sonuçları ile birlikte değerlendirilmiştir.
2. metod: her bir kesikli reaktör setinden elde edilen μ değeri başlangıç substrat konsantrasyonuna göre gruplandırılmış ve daha sonra her bir başlangıç substrat konsantrasyonu için ortalama μ hesaplanmıştır. Bu deney sonuçları sürekli sistem için kararlı halde elde edilen μ değerleri ile birlikte değerlendirilmiştir.
3. metod: kararlı haldeki sürekli sistem ve kesikli sistemden elde edilen μ değerlerinin ortalamaları alınmış ve birlikte değerlendirilmiştir.

Bu yöntemlere göre oluşturulmuş çoğalma eğrileri Şekil 3.21’de gösterilmiştir. Deney verilerine göre her bir metod için Haldane modeli ile en küçük kareler metodu kullanılarak elde edilmiş kinetik sabitler Tablo 3.16’da verilmiştir.



Şekil 3.21 3 metoda göre oluşturulmuş çoğalma eğrileri

Tablo 3.16 Haldane modeli ile 3 metod için belirlenmiş kinetik sabitler

Kinetik sabit	Fenol bazlı	KOİ bazlı
k_d (gün ⁻¹)	0.51	0.55
Y (mg/mg)	1.02	0.46
μ_m (saat ⁻¹)		
Metod 1	0.19	0.19
Metod 2	0.27	0.27
Metod 3	0.21	0.21
K _s (mg/l)		
Metod 1	35	83
Metod 2	67	159
Metod 3	49	117
K _i (mg/l)		
Metod 1	135	321
Metod 2	86	205
Metod 3	154	367

KOİ baz alınarak belirlenen K_s ve K_i değerleri fenol bazlı değerlerin 2.38 katıdır.

Sürekli sistemde çıkış suyu kalitesini tahmin etmek üzere önerdikleri model için Haldane modeli ile belirlenen kinetik sabitleri kullanmışlar, buna göre model ile tahmin edilen sonuçları deneysel sonuçlara gerekli hassasiyetle yakın elde edebilmişlerdir.

Rozich ve arkadaşları (1985), fenolün kesikli ve sürekli sistemlerde karışım kültür ile giderimini incelemişlerdir. Çoğalma hızı için mevcut substrat inhibisyonu modellerini en iyi eğri uydurma metodu ile deney sonuçlarına uyarlamışlar, bunun sonucunda en kolay uygulanabilirliği ve deney sonuçlarını en iyi şekilde yansıtması bakımlarından Haldane modelini en uygun model olarak seçmişlerdir.

Kesikli reaktör deney sonuçları ve modellere göre hesaplanan kinetik sabitler Tablo 3.17’de verilmiştir. Bu tabloda yer alan denklemler Edwards(1970) çalışması için verilmiş Tablo 3.5’deki denklemlerin sırasındadır. Şekil 3.22(a ve b)’de görülen çoğalma eğrilerinden 113 adeti model irdelemesi için kullanılmıştır. Şekillerden görüldüğü gibi mikroorganizma konsantrasyonu deney hatası oranı yüksek olan optik okuma yöntemi ile ölçülmüştür. Çoğalma hızları, eksponansiyel artış fazının olduğu ve mikroorganizma konsantrasyonunun zamana karşı doğrusal değiştiği kısımlar dikkate alınarak hesaplanmıştır.

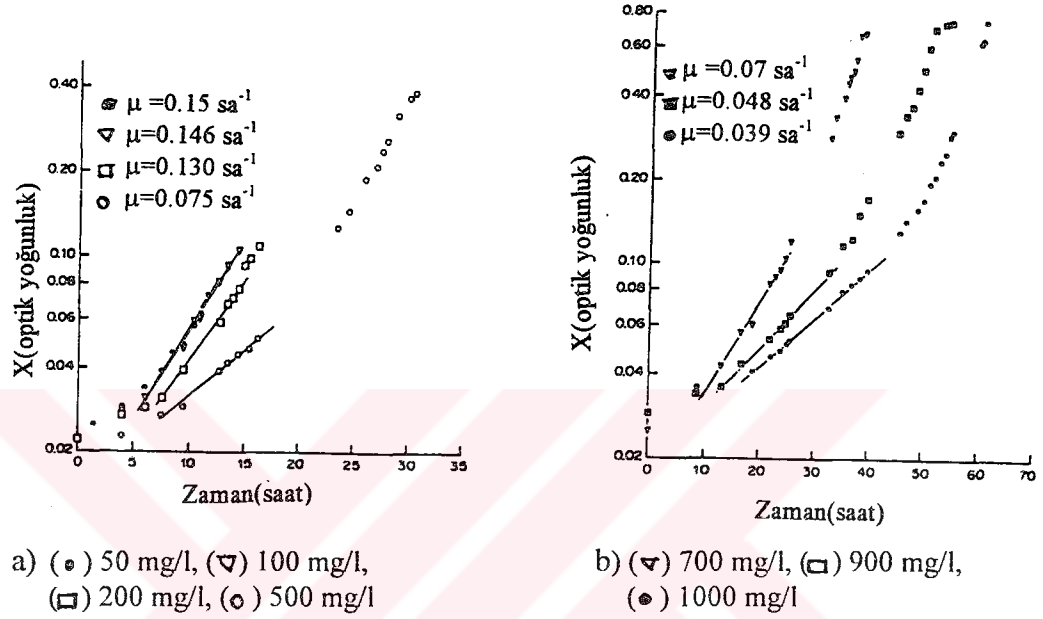
Tablo 3.17 Fenol için kesikli deney sonuçlarına göre substrat inhibisyonu modelleri kullanılarak hesaplanan kinetik sabitler

Denklem	Deney no	n*	μ_m (1/saat)	K _s (mg/l)	K _i (mg/l)	K (mg/l)	SSQ*10 ⁻³ (standart sapma)
1	1	7	0.206	98	142	--	0.820
	2	8	0.204	27	1166	--	1.690
	3	9	0.210	209	1199	--	1.150
	4	7	0.228	5	303	--	8.600
	5	6	0.131	178	204	--	9.500
	6	9	0.363	266	268	--	0.987
2	1	7	0.177	73	175	15 650	0.871
	2	8	0.167	10	503	667	0.962
	3	9	0.126	197	281	225	0.521
	4	7	0.461	40	45	346	6.860
	5	6	0.124	161	638	554	2.130
	6	9	0.245	145	511	2.64*10 ⁵	1.280
3	1	7	0.281	161	165	726	0.691
	2	8	0.200	26	1434	26 739	1.617
	3	9	0.264	281	1159	2761	1.140
	4	7	0.278	16	205	4.75*10 ¹¹	8.780
	5	6	0.124	158	1223	8434	4.790
	6	9	0.340	241	516	1850	0.914
4	1	7	0.255	135	281	--	0.637
	2	8	0.220	30	1045	--	2.240
	3	9	0.248	247	1315	--	1.160
	4	7	0.248	16	420	--	12.100
	5	6	0.134	168	1088	--	5.340
	6	9	0.353	244	677	--	0.873
5	1	7	0.163	75	315	--	0.639
	2	8	0.193	48	1324	--	3.120
	3	9	0.228	272	1443	--	0.460
	4	7	0.237	24	351	--	13.200
	5	6	0.134	166	927	--	4.440
	6	9	0.211	134	856	--	0.865

n*: kesikli reaktörde yapılan deney sayısı

Kesikli reaktör deney sonuçlarına göre Haldane modeli ile elde edilen kinetik sabitlerin sürekli sistemleri temsil edebilirliğini görmek amacıyla kemostat reaktörlerde fenol giderimini ayrıca incelemişlerdir. Değişik seyrelme oranlarında çalıştırılan kemostat reaktörlerden alınan mikroorganizmalarla kinetik sabit belirlemek üzere kesikli reaktör deneylerini gerçekleştirmişlerdir. Tablo 3.18’de kemostat reaktörlerin işletme şartları ve bu reaktörlerden alınan mikroorganizmalarla gerçekleştirilen kesikli sistem sonuçlarına Haldane modelinin

uyarlanması halinde elde edilmiş kinetik sabitler verilmiştir. Sürekli reaktörlerde denge konsantrasyonları düşük değerler aldığından bu değerleri çoğalma eğrisinde Monod eğrisinin geçerli olacağı bölgeyi ve kesikli reaktör sonuçlarını yüksek substrat konsantrasyonlarındaki çoğalma hızlarını temsil etmek üzere kullanmışlardır. Tablo 3.18’de verilen 5 nolu deney seti için böylesine yapılan değerlendirme Şekil 3.23’de verilmiştir.

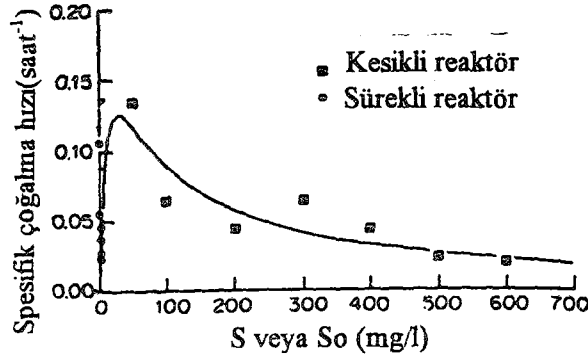


Şekil 3.22 Fenol için kesikli sistem çoğalma eğrileri

Tablo 3.18 Kemostat ve kesikli reaktör deney sonuçlarının Haldane modeli için birlikte değerlendirilmesi ile hesaplanan kinetik sabitler

Deney no	Kemostat reaktörden alınan mikroorganizma özelliği				K _s (mg/l)	K _i (mg/l)	SSQ*10 ⁻³ (standart sapma)
	D=μ _n (1/saat)	S ₀ (mg/l)	n*	μ _m (1/saat)			
1	1/50	500	13	0.22	38	39	1.87
2	1/33	500	13	0.15	34	78	2.05
3	1/25	500	11	0.38	24	62	1.84
4	1/25	500	11	0.12	20	23	1.83
5	1/20	500	13	0.24	13	64	1.92
6	1/55	500	12	0.42	72	110	2.04
7	1/55	500	13	0.33	17	99	1.85
8	1/55	750	12	0.57	43	68	2.03
9	1/55	1000	12	0.64	26	59	1.96

n*: kinetik sabit belirlemede kullanılan μ'lerin sayısı. Herbir deney için kemostat reaktörlerden 6 adet μ belirlenmiş, diğerleri kemostat reaktörden alınan aşı çamur ile yapılan kesikli deneyler ile elde edilmiştir.



Şekil 3.23 Fenol için kesikli ve kemostat sistemin birlikte değerlendirildiği çoğalma eğrisi

Colvin ve Rozich(1986), iki kademeli aktif çamur sisteminde fenolün gidrimini incelemişlerdir. Eşit hacimlerde olan kemostat reaktörlerin ilk kademesini oluşturan R1 reaktörü sonuçlarını çoğalma eğrisinde substrat inhibisyonu olmayan yani kritik μ (μ^*)'nün sol tarafını, birinci kademenin çıkış debisi (F_1) ile birlikte ikinci bir hattan F_2 debisi ile beslenen ikinci kademe reaktöründen(R2) alınan sonuçları ise çoğalma eğrisinde inhibisyon gözlenen μ^* 'in sağ tarafını temsil etmek üzere kullanmışlardır. 5 farklı seyrelme hızında çalışılan sürekli sistem reaktörlerden elde edilen sonuçlara göre substrat inhibisyonu gözlenmemiştir (Şekil 3.24). Çoğalma hızlarını her iki reaktör için aşağıdaki şekilde belirlemişlerdir. Ancak, iki kademeden elde edilen çoğalma hızları arasındaki merteye farkının çok yüksek olması nedeniyle, iki kademeyi tek kademeli kemostat gibi değerlendirmenin doğru olmayacağını ifade etmişlerdir.

$$\mu_1 = D = \frac{F_1}{V_1} \quad (3.80)$$

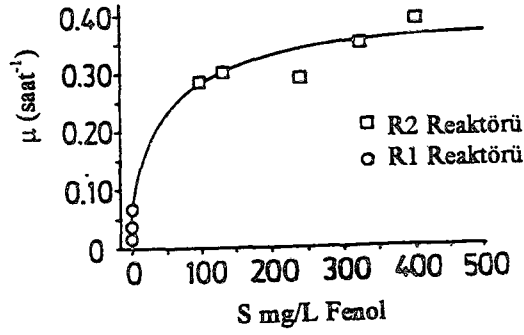
$$\mu_2 = \frac{\left[F_2 + F_1 \cdot \left(1 - \frac{X_1}{X_2} \right) \right]}{V_2} \quad (3.81)$$

X_1, X_2 = R1 ve R2 reaktörlerindeki mikroorganizma konsantrasyonları

V_1, V_2 = Reaktör hacimleri ($V_1=V_2=1.25$ l)

F_1, F_2 = Debi

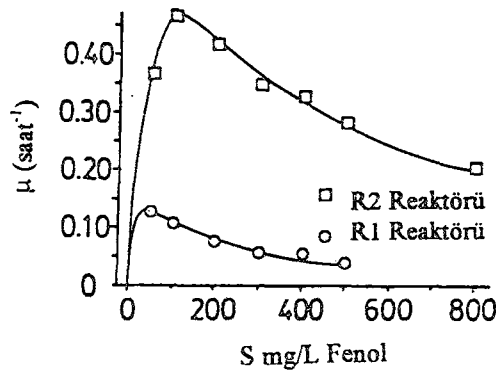
μ_1, μ_2 = R1 ve R2 reaktörleri için çoğalma hızları



Şekil 3.24 R1 ve R2 kemostat reaktör sonuçlarına göre çoğalma eğrisi

Düşük F/M oranı ile beslenen ve yavaş çoğalan mikroorganizmaların oluşturduğu birinci kademe mikroorganizmaların ortak reaktörde değerlendirme yapıldığında dominant hale gelemeyeceğini, ortak değerlendirme ile belirlenen kinetik sabitlerin kullanılması halinde bu mikroorganizmaların sistemden yıkanması problemi oluşturacağını belirtmişlerdir. Yüksek hızla çoğalan mikroorganizmaların ise yine ortak reaktörde değerlendirildiğinde kendi çoğalma şartlarına göre daha düşük kinetik sabitler elde edileceğinden, sisteme yüksek substrat konsantrasyonları girmesi halinde inhibisyon durumu ile karşılaşılıp, reaktörün stabil olmayan çoğalma eğrisinin sağ tarafında bir çoğalma değeri alabileceği belirtilmiştir.

Her iki kademedeki mikroorganizmaların karakterlerinin farkını ortaya koymak üzere reaktörlerden alınan mikroorganizmalarla gerçekleştirdikleri kesikli deney sonuçlarını Haldane modeline göre değerlendirmişlerdir. Şekil 3.25’de verilmiş olan bu değerlendirme sonucunda Haldane kinetik sabitleri , R1 reaktörü için $\mu_m=0.19 \text{ saat}^{-1}$, $K_s=7.9 \text{ mg/l}$, $K_i=139 \text{ mg/l}$ ve R2 reaktörü için $\mu_m=1.07 \text{ saat}^{-1}$, $K_s=79 \text{ mg/l}$, $K_i=172 \text{ mg/l}$ olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.25 R1 ve R2 reaktörleri için kesikli deney sonuçlarına göre çoğalma eğrisi

Godrej ve Sherrard (1988), toksik substrat olarak fenolü ele alarak optimum sistem işletme koşullarını irdelemişlerdir. Deneysel çalışma yapılmada teorik bazıda yürütülen çalışmada, fenol giderimine bağlı çoğalma ifadesini Haldane denklemi ile ifade etmişlerdir. Geri devirli aktif çamurda giriş debisini 37850 m³/gün, hidrolik bekletme süresini 6 saat, giriş atıksuyunda, 224 mg/l KOİ eşdeğeri fenol olacak şekilde kinetik sabitler seçilmiş ve 3 farklı K_i değeri için işletme şartları elde edilmiştir. Esas alınan kinetik sabitler Tablo 3.19'da gösterilmiştir. K_i için 10000 mg/l değeri Haldane denkleminin Monod denklemine yaklaşımını görmek amacıyla seçilmiştir.

Araştırmacılar, Y_{max}, K, K_s ve k_d kinetik sabitlerinin değişmediği sürece denklem (3.70)'den görüleceği üzere minimum çamur yaşının K_i'ye bağlı olduğunu ve K_i küçüldükçe inhibisyon etkisi arttığı için minimum çamur yaşının da arttığını belirtmişlerdir.

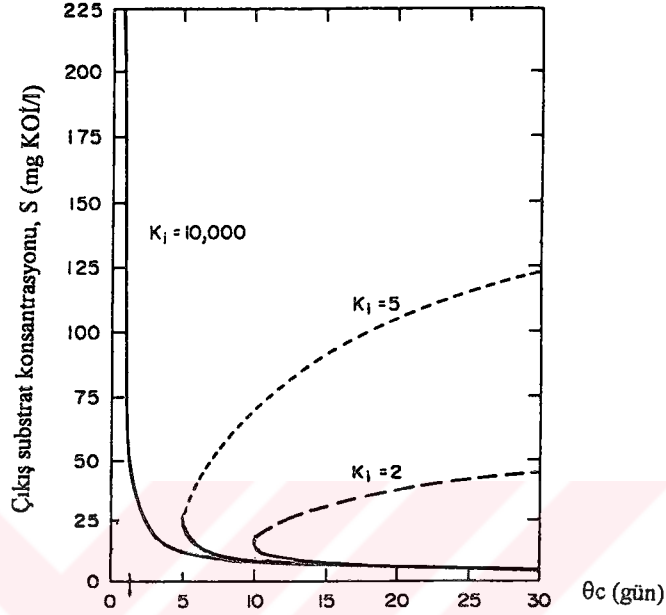
Tablo 3.19 Godrej ve Sherrard(1988)'ca esas alınan kinetik sabitler

Katsayı	Değer	Birim
Y _{max}	0.5	mg VSS/mg KOİ
b (k _d)	0.08	gün ⁻¹
K	6	gün ⁻¹
K _s	120	mg KOİ/l
K _i	2, 5, 10000	mg KOİ/l

$$\frac{1}{\theta_c} = \mu_{\max} \frac{S}{K_s + S + S^2 / K_i} - k_d \quad (3.82)$$

İnhibisyon koşulları altında, bu durumu temsil eden Haldane denklemi uyarınca 2 kararlı hal çözümü olmaktadır (Şekil 3.26). Ancak bu kararlı hal çözümlerinden birini temsil eden substrat konsantrasyonu kararlı olmayan durumu yansıtmaktadır. Şekle göre, Monod denklemi çözümünü yansıtan K_i=10000 mg/l için elde edilen substrat konsantrasyonundan K_i küçüldükçe uzaklaşmakta, aynı substrat

konsantrasyonunu elde edebilmek için çamur yaşının artırılması gerekmektedir. İnhibitör substratın kullanıldığı sistemlerde substrat konsantrasyonunun yüksek olması ile ortaya çıkan karakteristik bir problem olan mikroorganizmaların sistemden fazla debi ile atılması durumunun gerekli çamur yaşının sağlanamaması hali için bu çalışmada da vurgulanmıştır.



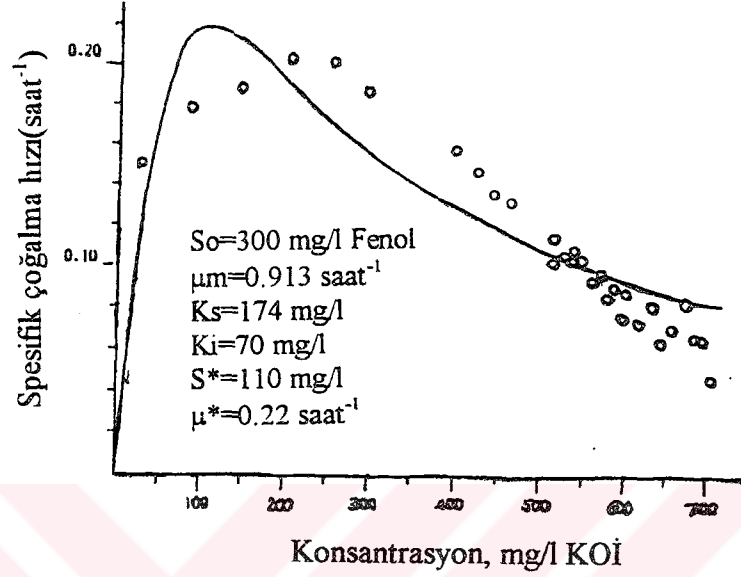
Şekil 3.26 Çamur yaşı ile çıkış konsantrasyonu değişimine K_i 'nin etkisi

Gaudy ve arkadaşları(1990), respirometrik olarak toksik ve toksik olmayan organik maddelerin biyokinetik sabitlerinin belirlenmesi amacıyla yaptıkları çalışmalarında, toksik karbon kaynağı olarak fenol giderimini incelemişlerdir.

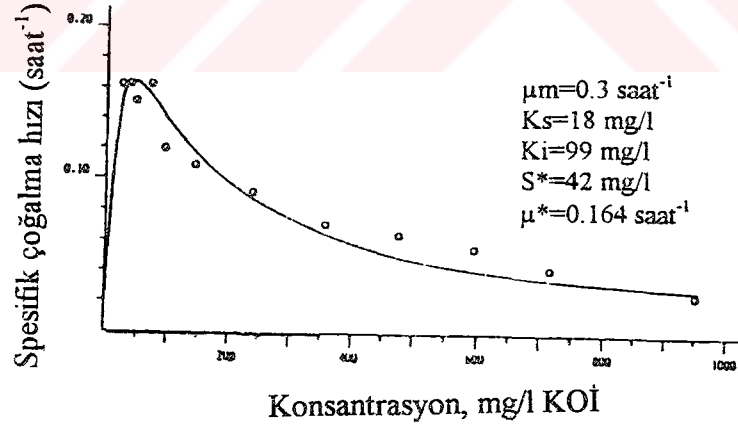
Çalışmada, kinetik sabitleri kesikli reaktör yöntemi ile belirlemişlerdir. Buna göre, respirometrik ölçümlerden yararlanarak tek-reaktör ve farklı giriş konsantrasyonlarındaki kesikli reaktörlerden oluşan çoklu-reaktör yöntemlerini kullanmışlardır. Şekil 3.27'de başlangıç fenol konsantrasyonu 300 mg/l olan kesikli reaktör deney sonuçları baz alınarak Haldane modeline göre oluşturulmuş çoğalma eğrisi ve kinetik sabitler görülmektedir.

Araştırmacılar, farklı giriş konsantrasyonlarında tek-reaktör yöntemi ile kinetik sabitlerin her sistemde farklı olmasını değişen giriş substrat konsantrasyonu (S_0)/başlangıç mikroorganizma konsantrasyonu (X_0) oranı ile açıklamışlardır. Çoklu-

reaktör yöntemi ile bu farklılıkların önemsiz hale geldiğini ve bu yöntem ile kinetik sabit belirlemenin daha doğru olacağını ifade etmişlerdir. Farklı fenol giriş konsantrasyonlarının oluşturduğu çoklu-reaktör yöntemine göre elde edilen kesikli reaktör sonuçlarına Haldane modeli uygulanarak belirlenen kinetik sabitler Şekil 3.28'de verilmiştir.



Şekil 3.27 300 mg/l başlangıç fenol konsantrasyonu için tekli-reaktör yöntemi ile oluşturulan çoğalma eğrisi



Şekil 3.28 Çoklu-reaktör yöntemi ile oluşturulan çoğalma eğrisi

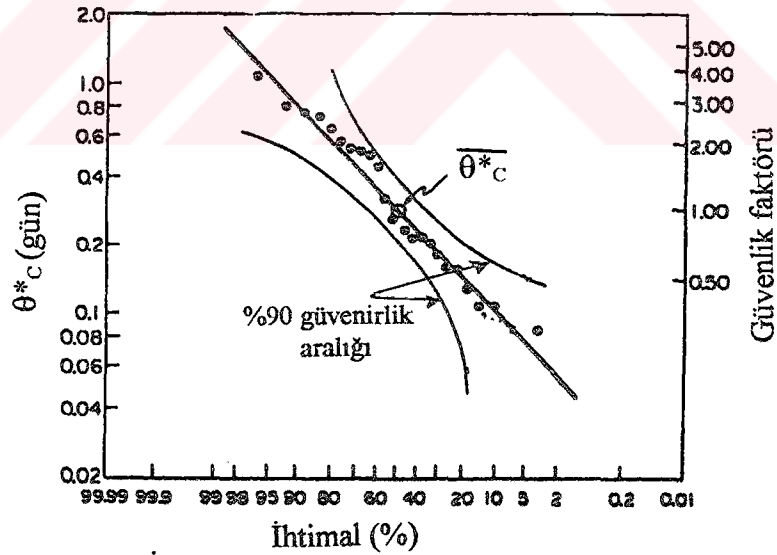
Bu çalışmanın önerilen modelin gerçekleşmesi aşamasında, özellikle yüksek substrat konsantrasyonlarındaki deney sayısının fazla olması nedeniyle Şekil 3.27'deki tekli-reaktör yöntem sonuçları kullanılmıştır.

Ong ve Bowers(1990), inhibitör substratların artırıldığı biyolojik sistemlerde kararlı hal durumunun korunabilmesi için kritik çamur yaşının bir dizayn parametresi olarak önemini tartışmışlardır. Haldane modelini kullanarak oluşturdukları geri devirli sürekli aktif çamur prosesinde, substrat konsantrasyonuna göre kararlı ve kararsız bölge kavramlarını D'Adamo ve arkadaşları(1983)'nın çalışmasında tanımlanan kritik S ve $\mu(S^*$ ve $\mu^*)$ kavramlarından yola çıkarak irdelemişlerdir.

İnhibitör susbtrat olarak fenolü ele almışlar ve fenol ile ilgili literatürde verilen kinetik sabitleri kullanarak,

$$\mu^* = \frac{1}{\theta^*_c} \quad (3.83)$$

ifadesinden kritik çamur yaşını araştırmışlardır. İstatiksel olarak kinetik sabitlere göre hazırlanan log-dağılım grafiğinden ortalama θ^*_c değerini fenol için 0.29 gün olarak belirlemişlerdir. Şekil 3.29'da literatürdeki kinetik sabitleri kullanarak denklem (3.83) göre hesaplanmış θ^*_c 'nin ihtimal dağılım grafiği verilmiştir.



Şekil 3.29 Fenol için log dağılıma göre kritik çamur yaşının belirlenmesi

Yukarıda verilen aerobik sistemlerin yanında, Wen ve arkadaşları (1994), geri devirli yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı reaktörde fenol içeren atıksuların

artımını inceledikleri çalışmalarında elde ettikleri verilerin kinetik modellemesini yapmışlardır.

Bu amaçla aşağıda verilen substrat inhibisyonu için kullanılan modeller ile deney sonuçlarını karşılaştırmışlardır.

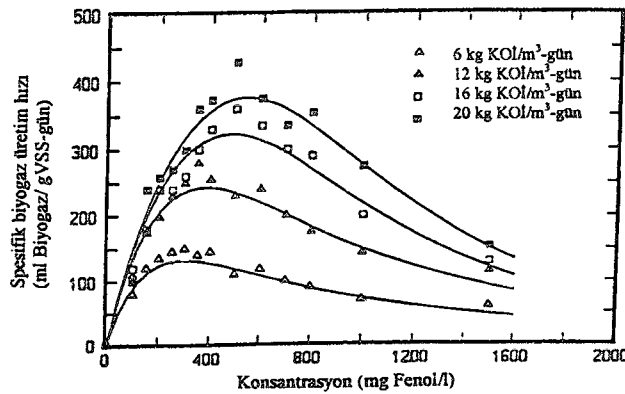
$$R = K \cdot \frac{S}{S + K_s + S^2 / K_i} \quad (3.84)$$

$$R = K \cdot \frac{1}{1 + K_s / S + (S / K_i)^n} \quad (3.85)$$

$$R = K \cdot [\exp(-S / K_i) - \exp(-S / K_s)] \quad (3.86)$$

Bu denklemlerde, R spesifik reaksiyon hızını, S çözünmüş substrat konsantrasyonunu, K maksimum spesifik reaksiyon hızını, K_s yarı doyumluk sabitini ve n inhibisyon derecesini göstermektedir.

4 farklı hacimsel yükleme ile çalışılan sistemde, fenol konsantrasyonu ile spesifik biyogaz üretim hızının değişimi Şekil 3.30'da gösterilmiştir. Buna göre fenol konsantrasyonu arttıkça spesifik biyogaz üretim hızı substrat inhibisyonu eğrisine benzer şekilde azalmıştır. Denklem (3.85) kullanılarak deney sonuçlarına göre en uygun eğri çizilmiştir.



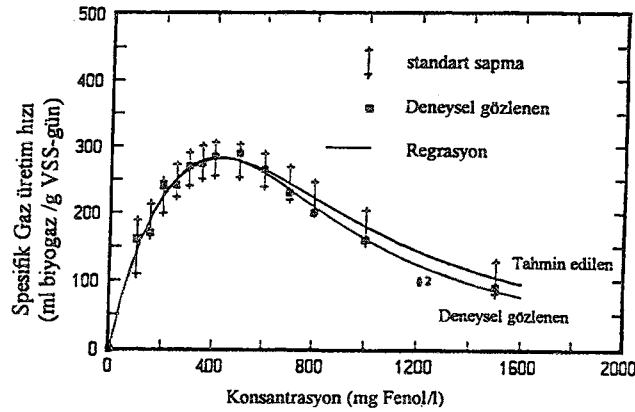
Şekil 3.30 Fenol konsantrasyonu ile spesifik biyogaz üretim hızının değişimi

Araştırmacılar, denklem (3.85) ve (3.86) için deney sonuçlarını istatistik olarak değerlendirdiklerinde denklem (3.86)'ya göre elde edilen kinetik sabitlerin denklem (3.85) ile hesaplananlara oranla daha küçük olmuştur. Ayrıca, denklem (3.86)'dan elde edilen kinetik parametrelerin reaktördeki biyokütlenin özelliklerini hassas olarak açıklayamadığı belirtilmiştir. 6 kg KOİ/m³-gün hacimsel yükleme için denklem (3.85) ve (3.86)'dan elde edilen veriler Tablo 3.20'de verilmiştir.

Tablo 3.20 Denklem (3.85) ve (3.86)'nın karşılaştırılması

Kinetik sabit	Denklem(3.85)		Denklem(3.86)	
	Parametre	t	Parametre	t
K(ml biyogaz/gr VSS-gün)	298	3.65	2788	0.45
Ks (mg fenol/l)	202	2.36	31	0.42
Ki (mg fenol/l)	516	2.68	2647	0.42
n	1.5	2.84		

Denklem (3.85) deney sonuçlarını en iyi simüle eden model olarak seçilmekle birlikte bu denkleme göre de yüksek substrat konsantrasyonlarında deney sonuçları ile yeterli uyum elde edilememiştir. Şekil 3.31'de 14 kg KOİ/m³-gün'lük hacimsel yüklemesinde deney sonuçlarına göre denklem (3.85) ile çizilen eğri gösterilmiştir. Buna göre özellikle 800 mg/l fenol konsantrasyonundan sonra denklemin hassasiyeti azalmıştır.



Şekil 3.31 6 kg KOİ/m³-gün hacimsel yükleme için denklem (3.85) kullanılarak belirlenen spesifik biyogaz üretim hızları

Hobson ve Millis(1990), iki kademeli kemostat reaktörlerde fenol ve m-kresol, o-kresol, p-kresol karışımının karışım kültür ile giderimini incelemişlerdir. Karışımın kompozisyonu 305 mg/l fenol, 62.5 mg/l m-kresol+p-kresol ve 45 mg/l o-kresol'den oluşmaktadır. İlk kademe 200 ml hacimli bir reaktör olup sabit 20 ml/saat F_1 debisi ile , 2. kademe ise 365 ml hacimli olup 1. Kademe çıkışı F_1 debisi ve 25-55 ml/saat arasında değişen F_2 debisi ile beslenmektedir.

Araştırmacılar, Colvin ve Rozich(1986)'in iki kademeli kemostat çalışmasında kullanılan kinetik sabitleri her iki kademe için bir arada değerlendirme yöntemiyle değil, inhibisyon kinetiğinin geçerli olduğu ikinci kademe reaktörünü esas alarak denklem (3.87)'de verildiği şekilde belirlemişlerdir.

$$\mu_2 = \frac{1}{n_2} \left[D_2 - \left(\frac{D_{12} \cdot X_1}{X_2} \right) \right] \quad (3.87)$$

Bu denklemde,

$$D_2 = \frac{F_1 + F_2}{V_2}, \text{ ikinci kademedeki seyrelme oranı}$$

$$D_{12} = \frac{F_1}{V_2}, \text{ birinci kademedeki ikinci kademeye geçişteki seyrelme oranı}$$

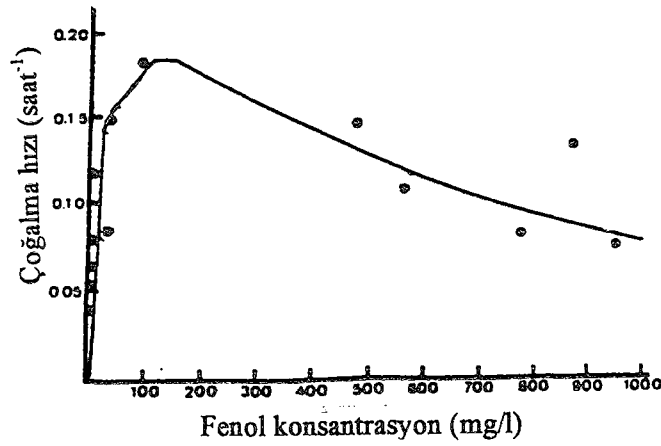
n_2 =ikinci kademe kemostattaki mikroorganizmaların canlılık katsayısı

X_1, X_2 =her bir kademedeki mikroorganizma konsantrasyonu

F_1, F_2 =debi

V =reaktör hacmi

Kinetik sabitleri, Haldane modelini kullanarak K_s 'in ihmal edildiği lineerleştirme yöntemi ile $\mu_m=0.3 \text{ saat}^{-1}$ ve $K_i=374 \text{ mg/l}$ şeklinde hesaplamışlardır. Bu kinetik sabitleri kullanarak Şekil 3.32'de verilen deney sonuçlarına göre Haldane modelinden K_s 'i 40 mg/l olarak belirlemişlerdir.



Şekil 3.32 İkinci kademe reaktöre göre çizilen çoğalma eğrisi

Kirsch ve Etzel(1973), nütrient broth(NB) ilaveli doldur-boşalt şeklindeki reaktörlerde karışık kültür kullanarak giriş konsantrasyonu 10 mg/l olan PCP(pentaklorofenol)'yi % 68'in üzerinde bir verimle gidermişlerdir. Aklime edilmiş, çoğalan ve çoğalmayan yapıdaki bakteri kültürlerinin sodyum PCP'nin biyolojik giderme kabiliyeti olduğu belirtilmiştir.

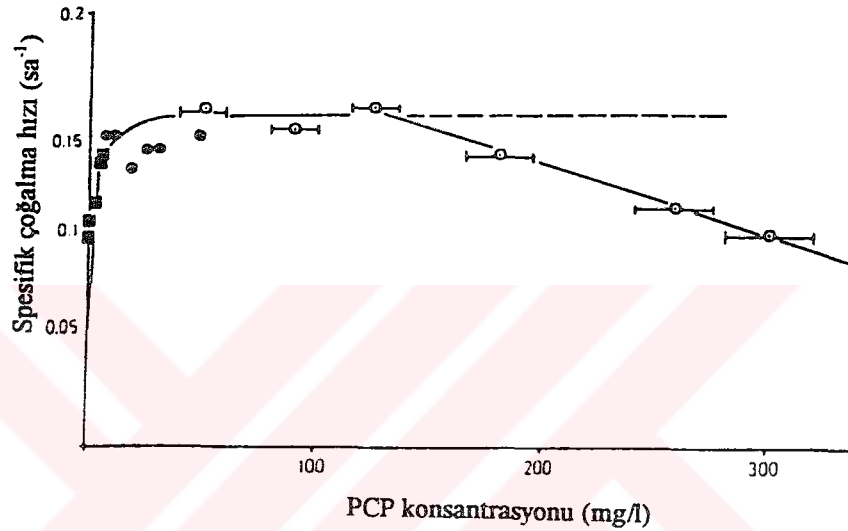
Edgehill ve Finn(1982), PCP'yi karbon ve enerji kaynağı olarak kullanan muhtemelen Artobacter grubuna dahil bir bakteri kültürü izole etmişlerdir. PCP'nin 10-135 mg/l aralığındaki konsantrasyonlarda çoğalma hızı çok hızlı artmış, 135 mg/l'de sabit kalmış, bu konsantrasyon aşıldığında substrat inhibisyonu gözlenmiştir (Şekil 3.23). Şekil 3.33'de koyu renk kareler kemostat reaktörlerden, açık daireler kesikli reaktörlerden ve kapalı renk daireler kesikli reaktörlerden elde edilen veriler dikkate alınarak hesaplanmıştır.

Buna göre düşük ve orta büyüklükteki konsantrasyonlar için Monod denklemi kullanılarak μ_{max} ve K_s bulunmuştur. Kemostat reaktörlerden $Y=0.16$ mg hücre/mg PCP veya $Y=0.59$ mg hücre /mg karbon olarak hesaplanmıştır. Araştırmacılar, 135 mg/l'den sonraki bölge için iki görüş ileri sürmüşlerdir.

-Azalan μ 'nun olduğu bu bölgede, bakteri kültürü PCP'nin hücreye girişini yavaşlatma yoluyla PCP'nin inhibitör etkisini azaltmaya çalışıyor olabilirler. PCP,

mitokondria içindeki proteinler ile kompleks oluşturmakta ve bakteri içinde inorganik iyonlar ve amino asitlerin aktif taşınımını inhibe etmektedir. Buradan da, hücre içerisinde PCP'nin birikmesinin hücre metabolizmasına zarar vereceği açıkça görülmektedir.

-Bakterinin hücre membranı PCP'nin bağlanmama(uncoupling) durumuna çok fazla direnç gösterebilir. Bu olay çözelti içindeki yüksek PCP konsantrasyonlarında geçerlidir.



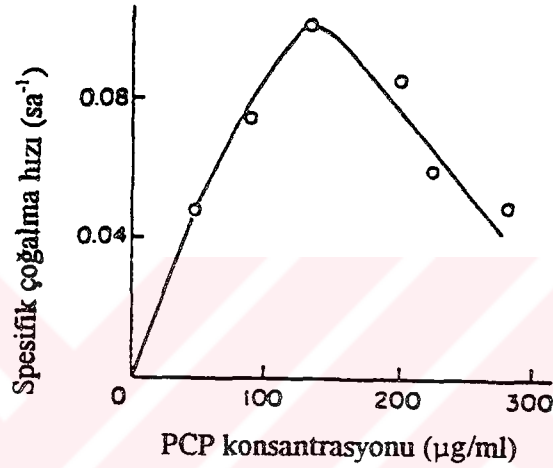
Şekil 3.33 PCP konsantrasyonu ile çoğalma hızı arasındaki değişim (pH=7.4, T=30 °C)

Stanlake ve Finn(1982), PCP'yi ayrıştıran bakterileri, toprak, su ve atıksudan yeni bir yöntem kullanarak izole etmişlerdir. İzole edilen NC bakteri kültürü kullanılarak kemostat reaktörde PCP konsantrasyonu 525 µg/ml'den 17 µg/ml'ye düşürülmüştür. PCP'yi karbon ve enerji kaynağı olarak kullanan NC bakterileri için dönüşüm oranı (Y)=0.15 gr hücre/gr PCP olarak bulunmuştur. Bu değerin çok düşük olmasının PCP'nin molekül ağırlığının % 66.6'sını oluşturan klorür iyonlarından kaynaklandığını belirterek, organik madde cinsinden Y=0.55 olarak kaydetmişlerdir.

PCP kullanılarak yapılan kesikli deneyler sonucunda, PCP konsantrasyonunun artması ile substrat inhibisyonu gözlenmiştir (Şekil 3.34). Ayrıca, artan PCP

konsantrasyonu ile alışma (lag) süresi doğru orantılı olarak artmıştır. Bu fazın uzun olmasına PCP konsantrasyonunun etkisinin bulunması ile PCP gideren NC bakterisi için eksponansiyel büyümenin olması, Hill ve Robinson(1975) ve Tyler ve Finn(1974)'de belirtildiği şekilde toksik substrat gideriminin bir özelliği olarak kaydedilmiştir.

pH değişimi ile PCP'nin mikroorganizmalara etkisinin incelenmesi sonucu, PCP'yi biyolojik olarak ayrıştırma yeteneğine sahip olmayan bazı bakterilerin PCP'nin toksik etkisine NC bakterilerinden çok daha fazla direnç gösterdikleri saptanmıştır.

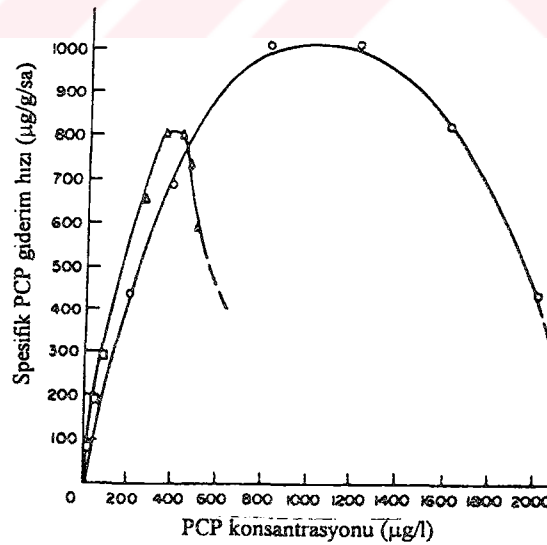


Şekil 3.34 Kesikli reaktörlerde 50-300 µg/ml PCP konsantrasyon aralığında NC'nin PCP'yi giderim hızları (pH=7.2, T=30 °C ve 200 rpm)

Moos ve diğerleri(1983), çamur yaşı 3.2, 7.8, 12.8 ve 18.3 gün olmak üzere kemostat reaktörlerde 20 mg/l giriş konsantrasyonu olan PCP'nin giderimini incelemişler, PCP giderim kinetiğini görmek için ayrıca kesikli deneyler gerçekleştirmişlerdir. 50 mg/l mikroorganizma konsantrasyonu içeren reaktöre 100 ve 500 µg/l PCP, 300 mg/l mikroorganizma konsantrasyonu içeren reaktöre 2000 µg/l PCP ve 3000 mg/l mikroorganizma konsantrasyonu içeren reaktöre 12000 µg/l PCP ilave edilerek yapılan kesikli deneylerin 50 ve 300 mg/l mikroorganizma konsantrasyonlarındaki sonuçları Şekil 3.25'de verilmiştir. Diğer iki reaktörde de PCP giderimi oluşmakla birlikte inhibisyon gözlenmiştir. Şekil 3.35 klasik substrat inhibisyonu durumunu yansıtmaktadır. Mikroorganizma konsantrasyonu 50 mg/l iken maksimum PCP giderimi 350-400 µg/l konsantrasyon aralığında, 300 mg/l iken ise maksimum PCP giderimi 800-1200 µg/l konsantrasyon aralığında

gözlenmiştir. Ayrıca, daha yüksek mikroorganizma konsantrasyonu için daha büyük maksimum spesifik çoğalma hızı elde edilmiştir. Deney sonuçları birlikte değerlendirildiğinde, 250 $\mu\text{g/l}$ 'den düşük PCP konsantrasyonları için Monod birinci derece kinetiği geçerli olmuş ($S \leq K_s$; $\mu = \mu_{\max} \cdot S/K_s$), 350 $\mu\text{g/l}$ 'nin üstündeki PCP konsantrasyonlarında substrat inhibisyonu gözlenmiştir. Oluşan inhibisyonun biyokütle konsantrasyonu ile ilişkili olmasından yola çıkarak yüksek biyokütle konsantrasyonlarında daha yüksek PCP konsantrasyonlarının tolere edilebildiği belirtilmiştir.

Kemostat reaktörlerde yapılan deneyler, etkili PCP giderimi sağlamak için çamur yaşının 7.8 gün'den büyük olması gerektiğini göstermiştir. PCP ile aynı reaktöre organik madde ilave edildiğinde, maksimum spesifik PCP giderimi artmıştır. Bu durum, PCP gideriminde ikinci bir substratın büyük önemi olduğunu göstermiş ve bu olay ko-metabolizma ile açıklanmıştır. İkinci bir karbon kaynağı ilaveli durumda PCP'nin inhibisyon karakterinde bir değişme gözlenmemesi, ko-metabolizma davranışını desteklemektedir. Sorpsiyon ve buharlaşma mekanizmaları ile PCP'nin ortamdan uzaklaştırılmasının ihmal edilebilecek düzeyde olduğu, ayrıca PCP'nin kimyasal olarak yükseltgenebileceği son kademeye kadar biyolojik olarak ayrıştırıldığı belirlenmiştir.



Şekil 3.35 Kesikli deneylerde mikroorganizma konsantrasyonunun PCP giderim hızına etkisi

Hickman ve Novak (1984), düşük seviyelerdeki PCP'ye aktif çamurun aklımasyonunu sağlayarak, PCP'nin aktif çamurdaki giderimini ve PCP'ye aklime olmuş aktif çamur ile dekstrozun substrat olarak giderildiği sisteme PCP veya diğer öncelikli kirleticilerin inhibisyon etkisinin önlenmesini incelemişlerdir. Bu çalışmada aktif çamura toksik etkisi olan kimyasal maddelerin toksititelerinin belirlenmesi için hızlı, kolay bir metod geliştirilmiştir. Geliştirdikleri metodu kullanarak dekstroza iyice alıştırılmış aktif çamura değişik konsantrasyonlarda PCP ilave edilmiştir. Deneysel sonuçlara göre, 0.1 ve 1 mg/l PCP ilavesinin dekstrozun gideriminde etkili olmazken, 15 mg/l PCP ilavesinin sistemdeki spesifik giderim hızını % 50 azalttığını, ancak sistemin 15 gün sonra tekrar eski giderim hızına ulaştığını saptamışlardır.

Araştırmacılar, PCP konsantrasyonunun çok fazla arttırılması durumunda dekstrozun gideriminin çok fazla azaldığını, ancak PCP konsantrasyonu düşürüldükten sonra dekstrozun giderilmeye başlandığını belirtmişlerdir. Dekstrozu substrat olarak kullanan aktif çamurun PCP'ye aklime edildiği reaktörde bir süre sonra meydana gelen giderme verimi azalması için üç görüş ileri sürmüşlerdir.

-PCP gideren türlerin oluşturduğu bakteri kültürü dekstroz gideriminde daha az verimli olabilir.

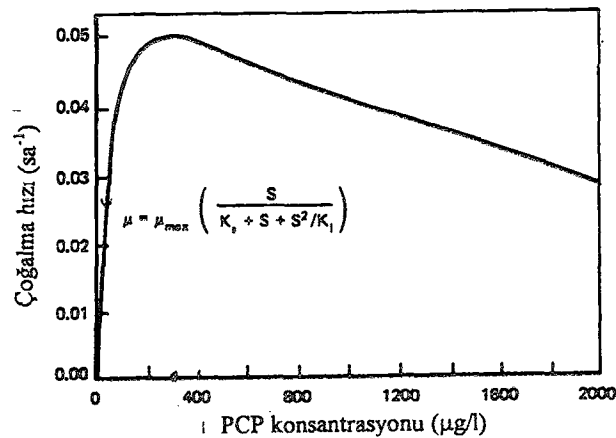
-Biyolojik bozunma sırasında oluşan ara ürünler aktif çamura inhibisyon etkisi yapabilirler veya ,

-PCP'yi metabolize atmeye başladığı zaman mikroorganizmalara toksik etki olabilir.

Valo ve diğerleri (1985), karışım kültürde çözünmüş oksijenin PCP giderimine etkisini küçük ölçekli damlatmalı filtre düzeneğinde ve , nütrientler, ilave karbon kaynakları, pH ve sıcaklığın PCP giderimine etkisini ise 100 ml'lik beherlerde kesikli deneylerde araştırmışlardır. Giriş PCP konsantrasyonunun 600 µm'dan düşük olması halinde PCP'nin CO₂ ve Cl⁻ 'ye dönüşümü 1 hafta almış, ortama

fenol, hidroksibenzoik asit ve kompleks nütrient ilaveleri biyolojik giderimi etkilememiştir. Ancak amonyum tuzu ilavesi CO₂ oluşumunda artış meydana getirmeden PCP giderimini hızlandırmıştır.

Klecka ve Maier(1985), kesikli ve kemostat reaktörlerde PCP giderimini incelemişlerdir. Bir endüstriyel atıksu arıtma tesisinden alınan mikroorganizmalar iyi bir aklimasyon sonrasında PCP'yi % 99.8'den yüksek bir verimle gidermişlerdir. 200-2000 µg/l PCP giriş konsantrasyonlu kesikli deneyler sonucunda Haldane denkleminin substrat giderim kinetiğini yansıttığını saptamışlar ve bu denklemi kullanarak kinetik parametreleri belirlemişlerdir (şekil 3.36). Buna göre, $\mu_{max}=0.074$ 1/saat (1.77 1/gün) ve $Y=0.136$ gr/gr olmak üzere çok düşük değerler elde edilmiştir. Diğer yandan, $K_s=60$ µg/l olarak tahmin edilmiş, bu değer de mikroorganizmaların substrata yüksek oranda eğilimleri olduğunu göstermiştir. Ancak, $K_i=1375$ µg/l'nin yüksek olmasından çoğalma hızının inhibe olduğunu görmüşlerdir. 160-400 µg/l düşük PCP konsantrasyon aralığında yüksek çoğalma hızı oluşurken, 800-1600 µg/l yüksek PCP konsantrasyon aralığında PCP'nin çoğalma hızı inhibe olmuştur. Substrat inhibisyonunun doğal bir sonucu olan substrat konsantrasyonunun çok yüksek değerler alması halinde çoğalma hızının azalması durumu bu çalışmada da g r lm ştir. Kemostat reaktörlerde kararlı hal durumuna seyrelme oranı, $D=0.07$ 1/gün'de ulaşılmış, substrat inhibisyonu da gözönüne alınarak çamur yaşının 2-10 gün aralığında alınması önerilmiştir.



şekil 3.36 Haldane denklemine göre PCP konsantrasyonlarına bağlı hesaplanan mikroorganizma çoğlama hızı değerleri ($X_0=17.3$ µg/l)

Melcer ve Bedford (1988), 0.1-12 mg/l konsantrasyon aralığında PCP'nin evsel atıksularla birlikte tam karışımli geri devirli sistemde giderimini incelemişlerdir. 5, 10, 15 ve 20 gün olmak üzere 4 farklı çamur yaşı uygulanmış, hidrolik bekletme süresi 6 saat olarak sabit tutulmuştur. 5 günlük çamur yaşı olan sistemde tam bir PCP giderimi sağlanamazken, 10 ve 20 günlük çamur yaşı olan sistemlerde PCP 10 µg/l'nin altına kadar indirilmiştir. 15 günlük çamur yaşı olan sisteme PCP şok yüklemeleri uygulanmış, sistemin PCP'nin iki katına çıkılan şok yüklemeleri tolere edebildiği görülmüştür.

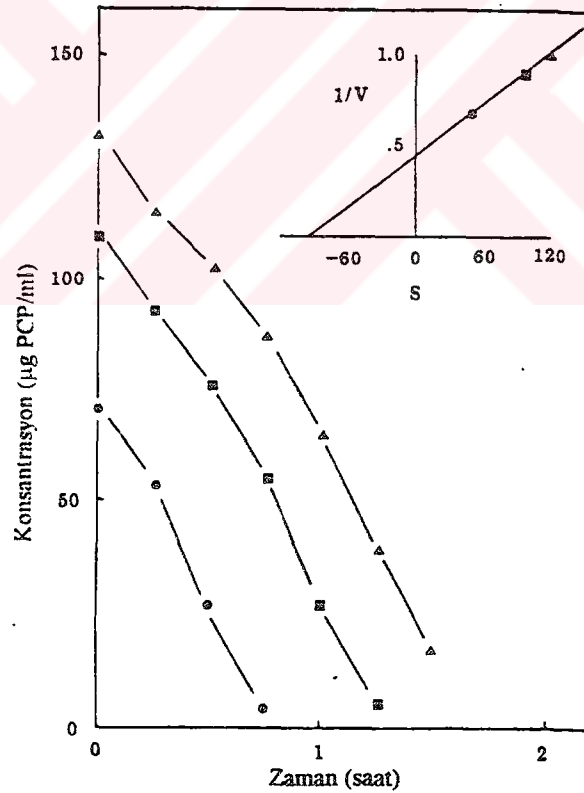
10, 15 ve 20 günlük çamur yaşlarında çalışılan sistemlerde PCP giderimi 12000 µg/l giriş konsantrasyonuna kadar % 100 olmuş, 15 günlük çamur yaşı olan sisteme 60000 µg/l PCP uygulandığında giderim % 83'te kalmıştır (Tablo 3.21). Diğer çalışmaları da baz alarak, PCP gideriminde düşük çoğalma hızı ve buna bağlı düşük dönüşüm oranı gözlemlendiğini, yüksek PCP giderimi için yüksek çamur yaşı gereksinimi olduğu ve yüksek PCP konsantrasyonlarına çıkıldığında substrat inhibisyonu olduğu kaydedilmiştir.

Tblo 3.21 Kararlı hal için PCP giderimi yüzdeleri

GirişPCP konsantrasyonu(µg/l)	Çamur yaşı (gün)		
	10	15	20
350	83	97	--
100	93	92	95
250	96	99	100
300	98	100	100
500	99	100	100
1000	100	100	100
1500	100	100	--
3000	--	100	100
5000	100	--	--
6000	--	100	100
10000	100	--	--
12000	--	100	100

Topp ve diğerleri (1988)'nce gerçekleştirilen çalışmada *Flavobacterium sp.* tarafından ortama glutamat, aspartat, süksinat, asetat, glukoz gibi kolay ayrılan karbon kaynaklarının ilavesi halinde PCP gideriminin büyük oranda etkilendiği görülmüştür.

PCP'nin tek karbon kaynağı olarak kullanıldığı durumda, PCP'nin hücre metabolizmasına inhibitör etki yaptığı vurgulanmıştır. 4 g/l sodyum glutamat ilave edildiği durumda mikroorganizmalar 70-150 $\mu\text{g/ml}$ aralığında değişen PCP konsantrasyonlarını hızla gidermişlerdir (Şekil 3.37). Konsantrasyona bağlı olarak gözlenen substrat inhibisyonu sabiti (K_i)'yi belirlemek için Jones ve diğerleri (1973) tarafından modifiye edilmiş Haldane denklemi (denklem 3.59) kullanılmıştır. PCP'nin giderimi artan PCP konsantrasyonlarında $K_i = 86.8 \pm 4.5 \mu\text{g/ml}$ olacak şekilde inhibe olmuştur.



Şekil 3.37 *Flavobacterium* tarafından PCP'nin giderimi

Kesikli reaktörlerde PCP gideren bakteriler kullanılarak i-PCP, ii-PCP + tek başına karbon kaynağı görevi yapmayan iki substrat (3,5,6-Trikloro-2-pridinol ve 2,4 asit) ile iii-PCP + kullanılabilir substrat grubuna giren iki substrat (Fenol ve 2,4,5-TCP) karışımlarının oluşturduğu 3 aşamalı bir çalışma yapılmıştır (Klecka ve Maier,1988). Bu çalışmada elde edilen deneysel verileri değerlendirmek üzere aşağıdaki giderim denklemleri verilmiştir.

i-PCP'nin tek başına karbon kaynağı olarak giderildiği sistemde, PCP'nin substrat inhibisyonu oluşturduğu, inhibisyon Haldane denklemi ile karakterize edilerek,

$$\frac{dX}{dt} = \mu_{\max} \cdot X \cdot \left(\frac{S}{K_s + S + S^2 / K_i} \right) - k_d \cdot X \quad (3.88)$$

$$\frac{dS}{dt} = - \frac{\mu_{\max}}{Y} \cdot X \cdot \left(\frac{S}{K_s + S + S^2 / K_i} \right) \quad (3.89)$$

denklemleri yazılmıştır.

ii-PCP'nin karbon kaynağı olarak kullanılmayan ikinci bir substratla karışım halinde olması halinde Yoon ve diğerleri(1977)'nce ifade edilen ve Papanastasiou ve Maier(1982)'ce kullanılan;

$$\frac{dX}{dt} = \mu_{\max 1} \cdot X \cdot \left(\frac{S_1}{K_{s1} + S_1 + S_1^2 / K_i + f(S_2)} \right) - k_d \cdot X \quad (3.90)$$

$$\frac{dS_1}{dt} = - \frac{\mu_{\max 1}}{Y_1} \cdot X \cdot \left(\frac{S_1}{K_{s1} + S_1 + S_1^2 / K_i + f(S_2)} \right) \quad (3.91)$$

Bu denklemlerde;

S_1 =PCP konsantrasyonu

S_2 =inhibitör substrat konsantrasyonu

$f(S_2)=S_2/I_2 = S_2$ 'nin S_1 üzerindeki etki fonksiyonu

I_2 = etkileşim katsayısı'dır.

iii-PCP'nin karbon kaynağı olarak kullanılan ikinci bir substratla bir arada olması halinde yine Papanastasiou ve Maier(1982) çalışmasında olduğu şekilde;

$$\frac{dX}{dt} = (\mu_1 + \mu_2) \cdot X - k_d \cdot X \quad (3.92)$$

$$\frac{dS_1}{dt} = -\frac{\mu_{\max 1}}{Y_1} \cdot X \cdot \left(\frac{S_1}{K_{s1} + S_1 + S_1^2 / K_i + f(S_2)} \right) \quad (3.93)$$

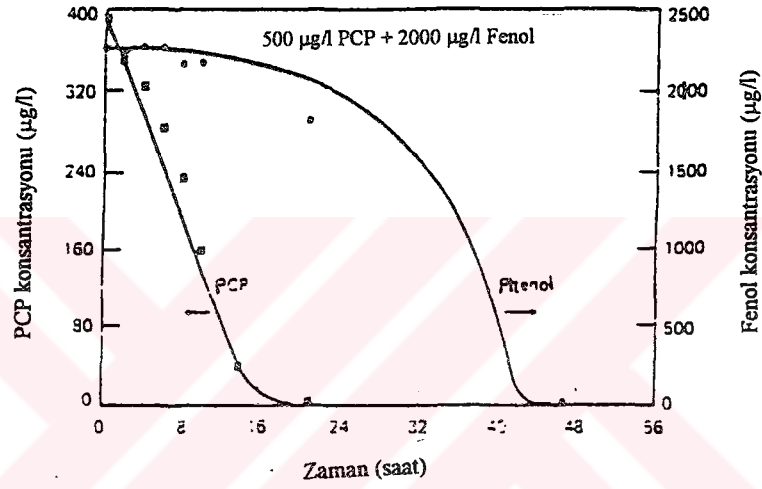
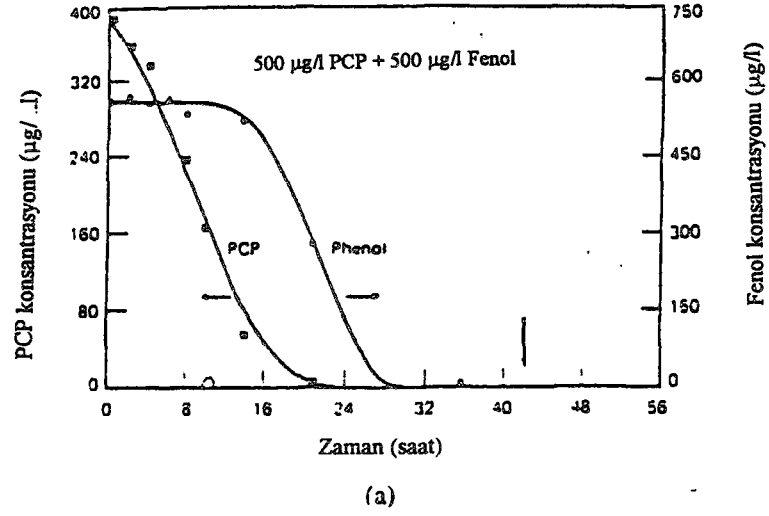
$$\frac{dS_2}{dt} = -\frac{\mu_{\max 2}}{Y_2} \cdot X \cdot \left(\frac{S_2}{K_{s2} + S_2 + S_2^2 / K_i + f(S_1)} \right) \quad (3.94)$$

denklemleri yazılmıştır. (3.94) denkleminde $f(S_1)=S_1/I_1$ 'i ifade etmektedir. Çoğalma her iki substrata bağlı olarak gerçekleştiğinden 1. ve 2. substrata bağlı çoğalmanın toplamı üzerinden (X) ifadesi yazılmaktadır.

PCP ile fenolün birlikte giderildiği 3. durumda, PCP mikroorganizmalarca daha önce tercih edilmekte, ortamda PCP tükendikten sonra fenol giderilmektedir. Bu durum, $I_1=0.026$ (PCP) bulunurken $I_2=15$ (fenol) olmasında daha iyi anlaşılmaktadır. PCP ve fenolün ardışık giderimi Şekil 3.38'de gösterilmiştir.

Tyler ve Finn (1974), 2,4-D (2,4-Diklorofenoksiasetik asit) ile 2,4-DCP (2,4-Diklorofenol)'un kesikli ve sürekli sitemlerde *Pseudomonas* sp. NCIB 9340 bakteri kültüründe giderimini incelemişlerdir. Çoğalmanın 2,4-DCP için 25 mg/l'nin üzerindeki konsantrasyonlarda inhibe olduğunu, 2,4-D için ise 2000 mg/l konsantrasyona kadar inhibisyon gözlenmediğini belirtmişlerdir.

2,4-D için çoğalma hızının belirlenmesinde çalkalanan kesikli reaktörler kullanılmış, 2,4-DCP için ise kesikli reaktörde başlangıç çoğalma hızları olarak da bilinen çok az



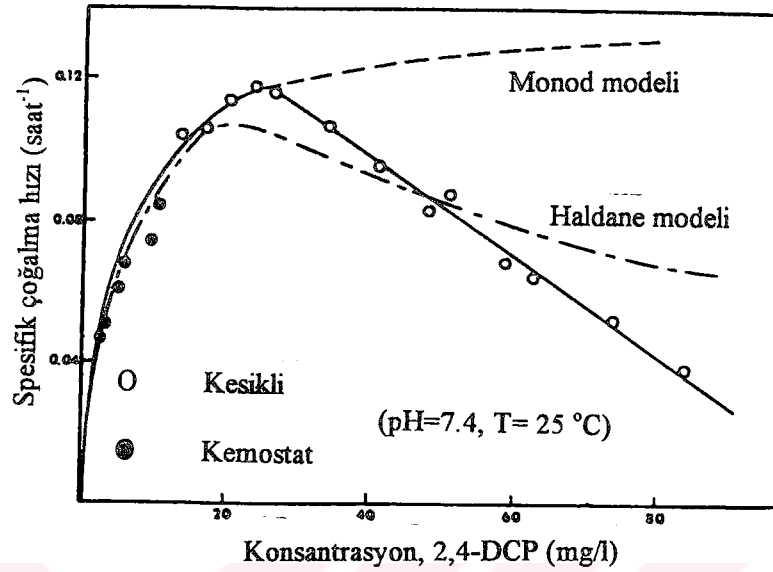
Şekil 3.38 Kesikli reaktörlerde PCP ve fenolün karışım halindeki giderimleri

çoğalmaya izin verme (nephelometry) şeklinde belirlenmiştir. Kemostat reaktör ve kemostat reaktörden alınan mikroorganizmalarla yapılan kesikli deneylerle elde edilen sonuçlara göre 2,4-DCP için Monod ve Haldane modelleri ile oluşturulan çoğalma eğrisi Şekil 3.39’da verilmiştir. Bu modellerin deney sonuçlarını iyi bir şekilde yansıtamadığını belirterek (3.95) ampirik denklemi uyarınca oluşturdukları eğri de Şekil 3.39’da yer almaktadır.

$$\mu = 0.156 - 0.00155.S \quad (3.95)$$

Haldane modeline göre $\mu_m=0.228 \text{ saat}^{-1}$, $K_S=11.7 \text{ mg/l}$ ve $K_I=35.7 \text{ mg/l}$ kinetik sabitlerini hesaplamışlardır. Diğer substrat inhibisyonu modellerinin kompleks

yapıları nedeniyle, 2,4-DCP'nin hücre duvarı ve proteinler ile kompleks oluşturma eğilimi göstermesi ve bu yüzden oksidatif fosforilasyon un gerçekleşmemesi gibi inhibisyon özelliklerini açıklamakta kullanılamayacağını ileri sürmüşlerdir.



Şekil 3.39 2,4-DCP'nin kesikli ve sürekli sistemlerden elde edilen çoğalma eğrisi

Tyler ve Finn (1974), 2,4-DCP'nin 2,4-D'nin biyolojik bozumunda ilk ürünü oluşturmakla birlikte bu adımın çoğalma hızında sınırlayıcı olmadığını, iki substratın hücre zarından aynı hızda geçtiğini belirtmişlerdir. Çoğalmanın muhtemelen daha sonraki adımlarda glükoz ve süksinat için elde edilen yüksek maksimum spesifik çoğalma hızlarına benzer hızla sahip ürünlerce sınırlandığını ileri sürmüşler, ancak herhangi bir enzimatik veya kantitatif açıklama getirememişlerdir.

Papanastasiou ve Maier(1982), 2,4-D'ye aklime olmuş aktif çamurda 2,4-D ve glükozun biyolojik giderimini incelemişlerdir. 2,4-D'ye alıştırılmış mikroorganizmalar ortamda 2,4-D'nin olması ve olmaması durumlarında glükozu Monod kinetiğine göre çok kısa sürede gidermişlerdir. 2,4-D'nin giderimi ise Haldane denklemi ile ifade edilmiştir. Ortamda iki substratın aynı anda olması halinde, substratların aynı anda giderilirken karşılıklı (mutual) inhibisyon etkisi yaptıkları gözlenmiştir. Bu mekanizmayı enzim reaksiyonlarını kullanarak açıklamışlardır.



$$\frac{[E_1 S_1]}{[E_1 (S_1)_2]} = f(S_2, P_2) \quad (3.102)$$

(3.96)-(3.98) denklemleri 2,4-D üzerindeki çoğalmayı, (3.99)-(3.100) denklemleri glüköz üzerindeki çoğalmayı ve (3.101)-(3.102) denklemleri iki substrat arasındaki girişimleri ifade etmektedir. (3.101) denklemindeki enzim inaktivasyonu (E_2') çok yaygın olarak karşılaşılan bir durum olmayıp, literatürde;



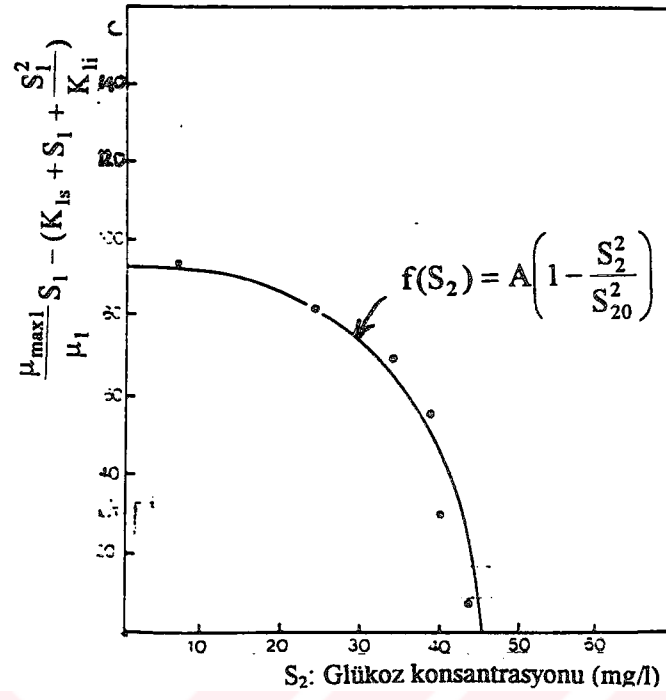
şeklinde tanımlandığı ifade edilmiştir.

Yoon ve diğerleri (1977)'nce iki substratın bir arada bulunması halindeki aşağıda verilen (3.104) ve (3.105) denklemlerinden yola çıkarak $f_1(S_2)$ ve $f_2(S_1)$ fonksiyonlarını belirlemişlerdir.

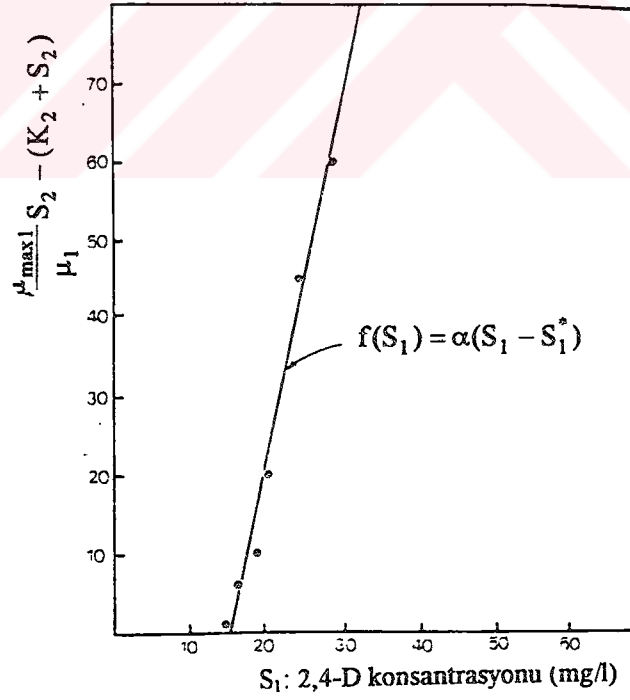
$$\mu_1 = \mu_{\max 1} \cdot \frac{S_1}{K_{1s} + S_1 + S_1^2 / K_i + f_1(S_2)} \quad (3.104)$$

$$\mu_2 = \mu_{\max 2} \cdot \frac{S_2}{K_{2s} + S_2 + f_2(S_1)} \quad (3.105)$$

Bu denklemlerde 2,4-D ve glüközün tek karbon kaynağı olarak kullanıldığı deneylerden elde edilen kinetik sabitler yerine konulmuş, $f_1(S_2)$ ile S_2 arasında ve $f_2(S_1)$ ile S_1 arasında çizilen eğrilerden (3.91) ve (3.92) bağıntıları elde edilmiştir (Şekil 3.40 ve Şekil 3.41).



Şekil 3.40 Glüközün (S_2) 2,4-D'nin (S_1) giderimine etkisi



Şekil 3.41 2,4-D'nin (S_1) glüközün(S_2) giderimine etkisi

$$f_1(S_2) = A[1 - S_2 / S_{20}^2] \quad (3.106)$$

$$f_2(S_1) = a(S_1 - S_1^*) \quad (3.107)$$

Bu bağıntılarda; $A=90$ mg/l, $a=4$ mg/l ve $S_1^*=15$ mg/l olarak hesaplanmıştır.

Gaudy ve arkadaşları(1988), inhibitör substratların arıtıldığı biyolojik sistemlerde kritik işletme koşullarının tahmini için pratik bir metod önerdikleri çalışmalarında Ortoklorofenol(OCP) ile 2,4-Dinitrofenolün(2,4-DNP) sürekli ve kesikli reaktörlerde giderimini incelemişlerdir. Kinetik sabitleri belirleme için farklı seyrelme hızlarındaki kemostat sistemde alıştırılmış mikroorganizmalarla gerçekleştirilen kesikli deneyler kullanılmıştır. Elde edilen deney sonuçlarına göre spesifik çoğalma hızlarını aşağıdaki denklem uyarınca belirlemişlerdir.

$$\mu = \frac{Y}{X} \cdot \frac{dS}{dt} \quad (3.108)$$

Bu denklemde $dS/dt=(S_1-S_2)$ (substrat konsantrasyonu değişimi)/(t_1-t_2)(zaman), X (mikroorganizma konsantrasyonu)=(X_1+X_2)/2 şeklinde hesaplanmıştır. Dönüşüm oranı, Y , kesikli reaktörlerdeki deney sonuçlarından ve kemostat sistem verilerinden yararlanılarak belirlenmiştir. Buna göre OCP ve 2,4-DNP için Haldane modeline göre elde edilen kinetik sabitler sırasıyla Tablo 3.22 ve Tablo 3.23’de verilmiştir. Bu tablolarda D seyrelme hızını, S^* ve μ^* , çoğalmanın substrat konsantrasyonu ile azalmaya başladığı noktadaki substrat konsantrasyonu ile çoğalma hızını, θ^*c ise kritik çamur yaşını göstermektedir. S^* ve μ^* kinetik sabitler belirlendikten sonra D’Adamo ve arkadaşları(1983)’nin çalışmasında verilen denklem (3.78) ve (3.79) den hesaplanmıştır.

Araştırmacılar, kesikli sistemlerden elde edilen kinetik sabitlerin aynı substratla beslenen sürekli sistemlerdeki mikroorganizmaların sistemden yıkandığı(wash-out) seyrelme hızını tahminde kullanılabileceğini ifade etmişlerdir.

Tablo 3.22 OCP için Haldane modeli ile elde edilen kinetik sabitler

So	D ¹	θ_c	μ_m	Ks	Ki	S*	μ^{*2}	θ^{*}_c
(mg/l)	(1/gün)	(gün)	(1/gün)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(1/gün)	(gün)
30 ³	0.1	10	7.0	12.6	1.1	3.6	0.9	1.1
13	0.1	10	2.9	12.1	1.2	3.9	0.4	2.5
40	0.1	10	18.6	26.6	1.7	6.8	2.1	0.5

¹ 100 mg/l OCP giriş konsantrasyonuna alıştırılmış kemostat reaktör

² k_d ihmal edilebilecek seviyede olduğundan $\theta^{*}_c = 1/\mu^{*}$ olarak hesaplanmıştır, ort Y=0.67

³ Bu çalışmada önerilen modelin gerçekleşmesinde esas alınan kinetik sabitler

Tablo 3.23 2,4-DNP için Haldane modeli ile elde edilen kinetik sabitler

So	D ¹	θ_c	μ_m	Ks	Ki	S*	μ^{*2}	θ^{*}_c
(mg/l)	(1/gün)	(gün)	(1/gün)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(1/gün)	(gün)
20	0.1	10	1.0	49.3	1.3	7.9	0.07	14
26	0.2	5	3.0	11.4	1.1	3.6	0.41	2.4
30	1.33	7.5	7.4	37.1	2.2	9.1	0.81	1.2
15	1.33	7.5	8.4	47.1	1.3	7.9	0.65	1.5
40 ³	0.33	3	19.4	37.0	1.9	8.4	1.98	0.5
25	0.33	3	13.1	24.0	1.9	6.7	1.61	0.6

¹ 100 mg/l 2,4-DNP giriş konsantrasyonuna alıştırılmış kemostat reaktör

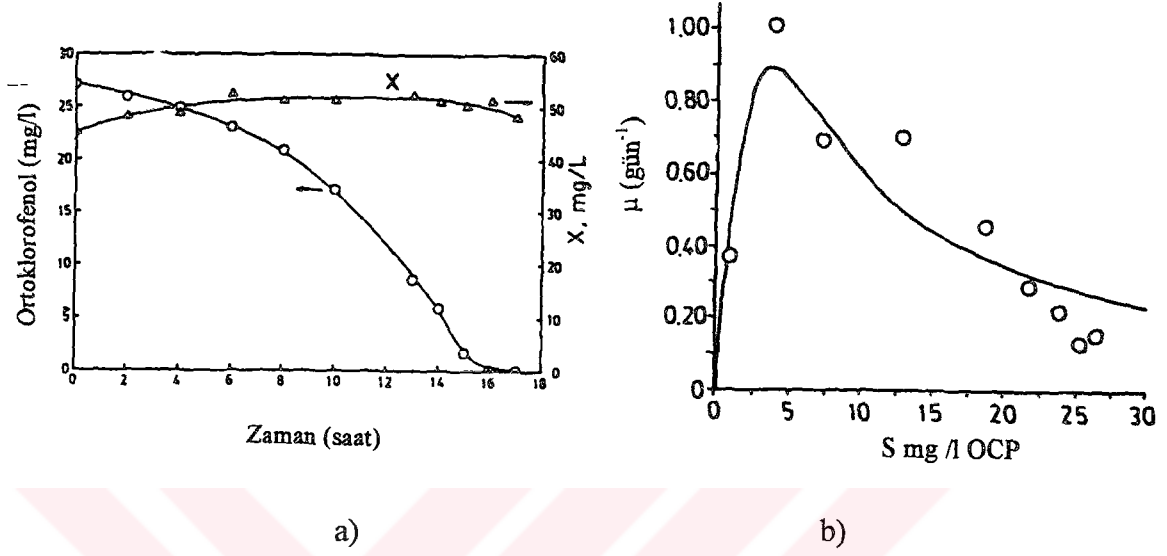
² k_d ihmal edilebilecek seviyede olduğundan $\mu^{*} = 1/\theta^{*}_c$ olarak hesaplanmıştır, ort. Y=0.7

³ Bu çalışmada önerilen modelin gerçekleşmesinde esas alınan kinetik sabitler

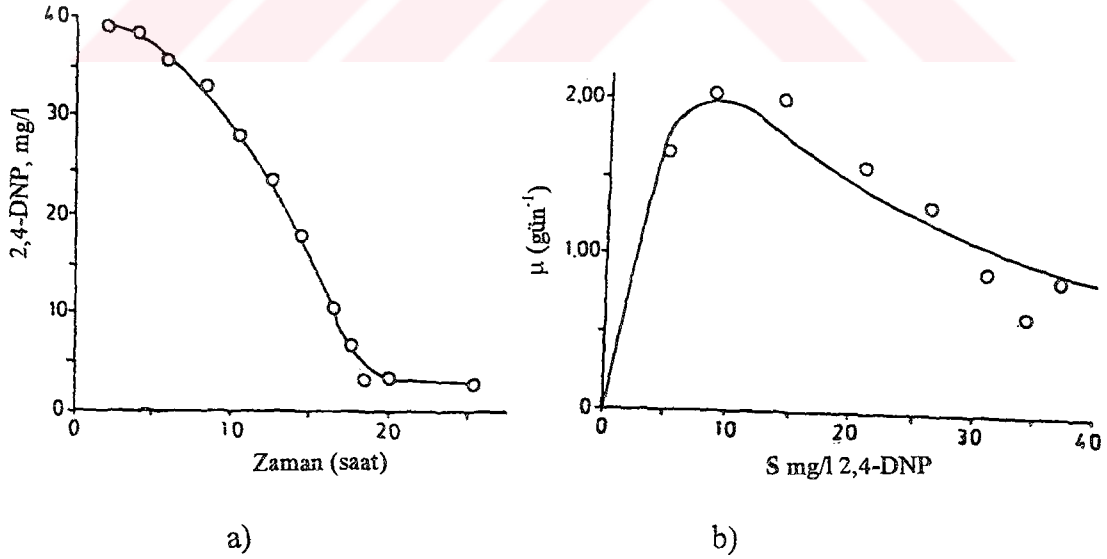
Kesikli sistemlerde kinetik sabit belirlemede ve ayrıca bu çalışmada önerilen modelin gerçekleşmesinde kullanılmış olan deney sonuçları OCP için Şekil 3.42 ve 2,4-DNP için Şekil 3.43'de verilmiştir.

Luong (1987), kesikli reaktörde *Candida utilis* ATCC 8205 mikroorganizmalarının aerobik ortamda bütanolü giderimini incelemiştir. Substrat inhibisyonunun spesifik çoğalma hızına etkisini belirlemek için kinetik bir model geliştirmiştir. Levenspiel (1980)'in alkol fermantasyonu hızına oluşan etanolün etkisini hesaplamak için

geliştirdiği denklem (3.109)'dan yola çıkarak, bu denklemi substrat inhibisyonuna uyarlamıştır. Buna göre;



Şekil 3.42 Kesikli sistemde OCP'ye göre deney sonuçları (a)OCP'nin ve mikroorganizma konsantrasyonunun zamana göre değişimi ,(b)Haldane modeline göre elde edilen kinetik sabitlerle oluşturulan çoğalma eğrisi)

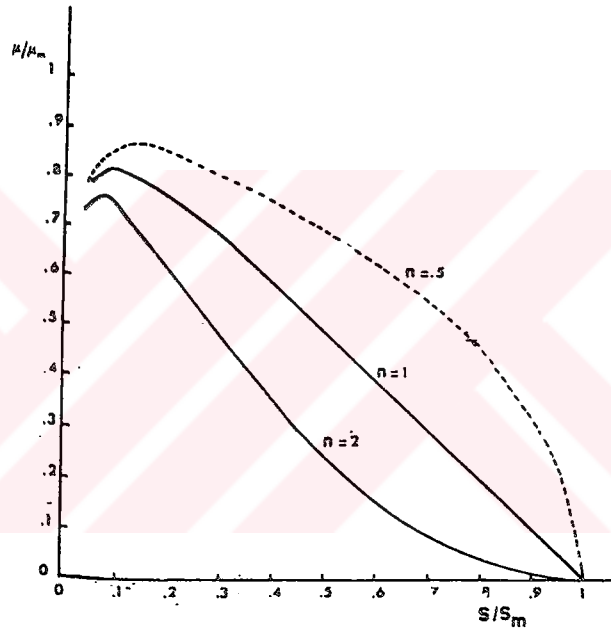


Şekil 3.43 Seyrelme hızı 0.33 1/gün olan sistemden alınan mikroorganizmalarla yapılan kesikli sistemdeki 2,4-DNP deney sonuçları (a)2,4-DNP'nin zamana göre değişimi , (b)Haldane modeline göre elde edilen kinetik sabitlerle oluşturulan çoğalma eğrisi

$$\mu = \mu_{\max} \frac{S}{S + K_s} \left(1 - \frac{P}{P_m}\right)^n \quad (3.109)$$

$$\mu = \mu_{\max} \frac{S}{S + K_s} \left(1 - \frac{S}{S_m}\right)^n \quad (3.110)$$

denklemini öne sürmüştür. Bu denklemde S_m , çoğalma hızının tamamen inhibe olduğu konsantrasyonu göstermektedir. n katsayısının değişimine göre $\mu/\mu_{\max}$ ile S/S_m arasında çizilen eğriler Şekil 3.44’de gösterilmiştir.



Şekil 3.44 Denklem (3.110)’a göre n ’nin $\mu/\mu_{\max}$ - S/S_m eğrisine etkisi

(3.110) denklemine göre düşük substrat konsantrasyonlarında spesifik çoğalma hızı (μ) maksimum değerine ulaşmaya dek substrat konsantrasyonu ile artmaktadır. Çoğalmanın azalmaya başladığı μ^* ’a karşı gelen substrat konsantrasyonunu $d\mu/dS=0$ ’dan;

$$S^* = \left[\left(\left(\frac{n+1}{n} \right)^2 \frac{K_s^2}{4} + \frac{K_s S_m}{n} \right)^{1/2} - \frac{(n+1)}{2n} K_s \right] \quad (3.111)$$

denklemleri ile verilmiştir. Bu durumda μ değeri $S > S^*$ olduğu zaman azalacaktır.

Luong (1987), deneysel olarak elde ettiği verilere göre öne sürdüğü denklemin aşağıdaki denklemlere göre kıyaslamasını da yapmıştır. Bu uygulama ile ilgili eğriler Şekil 3.45’de özetlenmiştir.

$$\mu = \mu_{\max} \frac{S}{(K_s + S)(1 + S/K_i)} \quad (3.112)$$

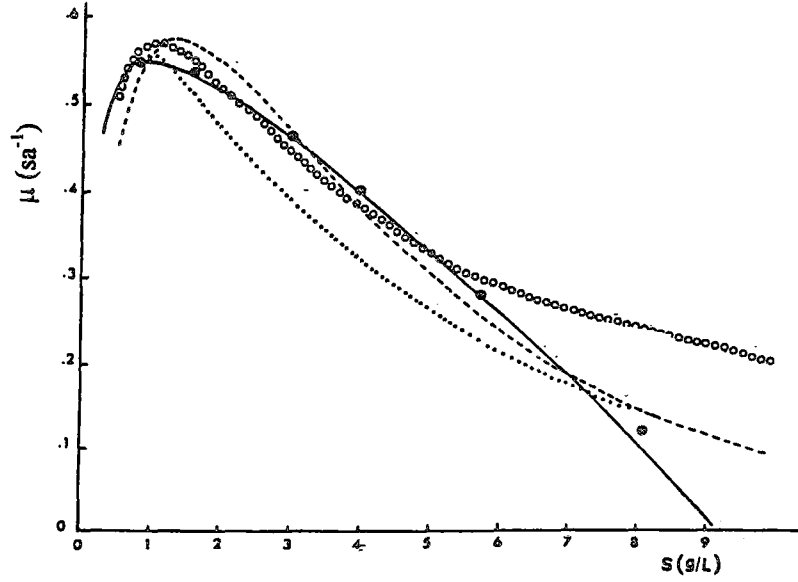
$$\mu = \mu_{\max} \frac{S}{K_s + S} \exp^{-S/K_i} \quad (3.113)$$

$$\mu = \mu_{\max} (e^{-S/K_i} - e^{-S/K_s}) \quad (3.114)$$

Luong (1987)’un öne sürdüğü bu modele göre, çoğalma hızı (μ) bütanol konsantrasyonu 1.03 g/l (S^*) oluncaya dek artmakta, ancak bu konsantrasyondan sonra substrat inhibisyonu eğrisini yansıtarak azaltmaktadır. Şekil 3.44’den de görüldüğü gibi bütanol konsantrasyonu 5.75 g/l oluncaya dek (3.112) ve (3.113) denklemleri deneysel verilerle uyum sağlamış ancak bu konsantrasyondan sonra bir ilişki görülememiştir. Ayrıca, denklem (3.114) ile elde edilen sonuçlar denklem (3.112)’den elde edilen sonuçlara göre düşük kalmıştır.

Önerilen yeni model ile çoğalmanın tamamen durduğu bütanol konsantrasyonu (S_m) 9.16 g/l olarak bulunmuş ve bu değer literatürde 10 g/l olarak belirtilen değerle uyumlu olduğu belirtilmiştir.

Luong (1987), önerdiği bu modeli literatürde verilen deneysel çalışma sonuçlarına da başarıyla uyarlamıştır (Şekil 3.46). Şekil üzerinde (oo) ile gösterilen deneysel veriler Tseng ve Wayman (1975)’in etil asetatı *C. lipolytica* mikroorganizmaları

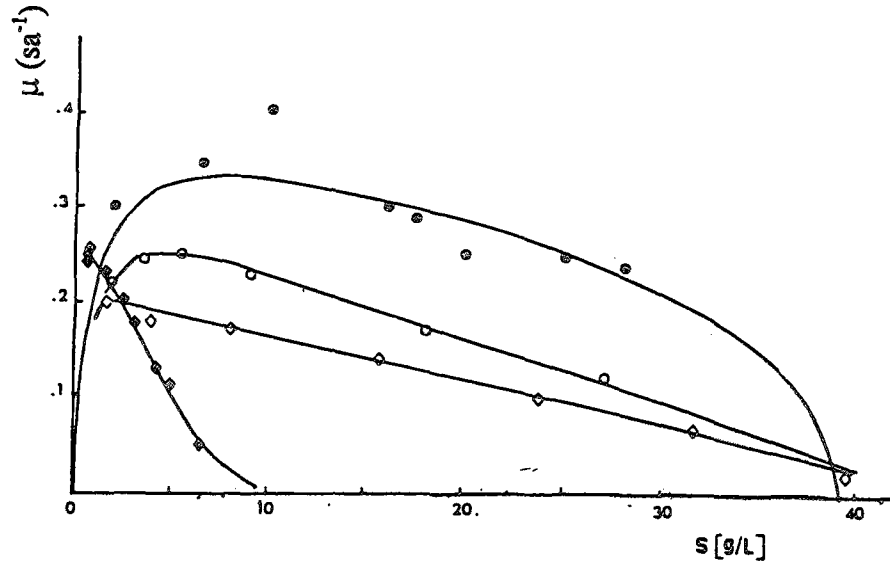


Şekil 3.45 Denklem 3.110(—) ile denklem 3.112(ooo), 3.113(----) ve 3.114(•••)'nin deneysel sonuçlarla karşılaştırılması

ile giderdikleri çalışmasından, (••) ile gösterilen veriler Edwards (1970)'ın sodyum asetatı *C. utilis* ile giderdikleri çalışmasından, (♦) ile gösterilen deneysel sonuçları Asthana (1972)'nin metanolün *P. methanica* ile giderildiği çalışmasından ve (◆) verileri Kortan (1972)'nin n-butanolü *Arthobacter* AK-19 ile giderdikleri çalışmasından alınmıştır.

Araştırmacının önermiş olduğu model ile deneysel veriler arasında çok iyi bir uyum elde edilmiş olmakla birlikte, Mulcandani ve Luong(1989)'da belirtildiği gibi bu modelin herhangi bir mekanik yaklaşıma dayanmamaktadır. Buna göre, substrat inhibisyonu mekanizmasının oluşumuna dair bir yaklaşım veya açıklama bulunmamaktadır. Deneysel çalışmalar sırasında son veya ara ürünlerin izlenmemesi ve çoğalmaya etkisinin irdelenmemesi nedeniyle bu modelin uygulama alanı sınırlı olduğu düşünülmektedir.

Mulcandani ve diğerleri (1989), *Alcaligenes eutrophus* ATCC17697'in spesifik çoğalma hızına azot kaynağı olarak kullanılan amonyum sulfatın karbon kaynağı olarak kullanılan fruktoza oranının etkisini araştırmışlardır. Kesikli olarak yürütülen deneylerde ürün oluşumunu poly-β-hidroksibütirik asit(PHB) ölçerek izlemişlerdir.



Şekil 3.46 Luong (1987)'un önerdiği model ile deney sonuçlarının karşılaştırılması

Çoğalma hızını, substrat inhibisyonu kinetiğini yansıtacak şekilde Luong(1985) tarafından ürün inhibisyonunu tanımlamak için öne sürülen modeli substrat inhibisyonuna korele ederek;

$$\mu = \mu_{\max} \cdot \frac{S}{K_S + S} \left[1 - \left(\frac{S}{S_m} \right)^n \right] \quad (3.115)$$

denklemini ile tanımlamışlardır.

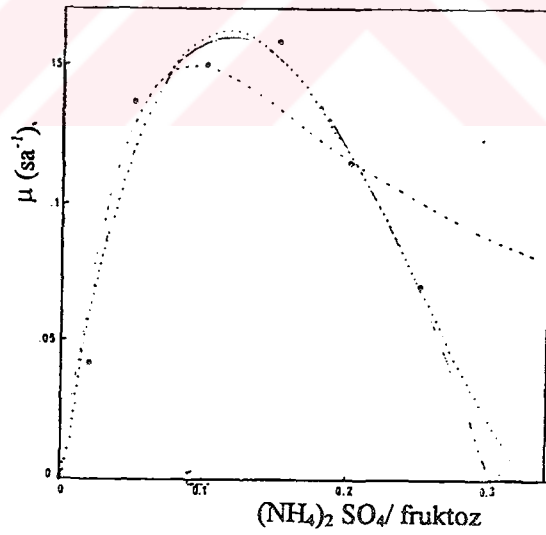
Deneysel sonuçlarını öne sürdükleri bu modelle birlikte, Andrews(1968) ve Luong(1987) tarafınca substrat inhibisyonu kinetiği için verilen Haldane modeli (3.69) ve (3.110) denklemleri ile karşılaştırmışlardır. Bu uygulamada elde edilen eğriler Şekil 3.47'de verilmiştir. Şekilde amonyum sulfat/früktoz konsantrasyon oranının etkisi de görülmektedir. Denklem (3.69)'a göre oluşturulan eğri amonyum sulfat/früktoz oranının 0.2'den büyük olması halinde diğer modellerle çok farklı eğilim göstermiştir. Denklem (3.115) ve (3.110)'a göre çizilen eğriler deneysel

verilerle çok benzer bir uyum göstermekle birlikte Tablo 3.24’de gösterildiği gibi Denklem (3.110)’a göre belirlenen K_s değeri S_m değerine çok yakın bir değer almıştır. Daha önce belirtildiği şekilde S_m değeri spesifik çoğalmanın tamamen durduğu konsantrasyonu yansıtmaktadır (Luong,1987).

Tablo 3.24 Denlem (3.115), (3.69) ve (3.110)’a göre substrat inhibisyonu model parametrelerinin değerleri

Model	μ_{max} (sa^{-1})	K_s (mg/l)	K_{si} (mg/l)	S_m (mg/l)	m	n
Andrews,1968	1.48	0.41	0.02	--	--	--
Luong,1987	1.08	0.31	--	0.33	1.37	--
Mevcut çalışma	0.72	0.15	--	0.30	--	1.22

Araştırmacılar, yarı doygunluk sabiti K_s ’in maksimum spesifik çoğalma hızının yarısına karşı gelen substrat konsantrasyonu olduğuna göre S_m ’i geçemeyeceğini belirtmişler ve Denklem (3.115)’i çalışmalarında esas almışlardır.



Şekil 3.47 Amonyum sülfat/fruktoz konsantrasyonu oranının *A.eutrophus*’un çoğalmasına etkisi (••:deneysel sonuçlar;:Andrews,1968; ---:Luong,1987; -:Mulcandani ve diğ.,1989)

Ortamdaki biyokütle (X), yani *A.etrophus*'un biyokütle olarak ayrışabilen hücre içi bir polimer olan PHB(P) ve aktif biyokütleyi yansıtan biyokütlenin PHB çıktıktan sonra kalan kısmı (X_R)'in toplamından oluştuğu belirtilmiştir. Bu durumda X_R , biyokütlenin metabolik aktivitesini yansıttığından biyokütle çoğalması;

$$\frac{dX_R}{dt} = \mu \cdot X_R \quad (3.116)$$

şeklinde tariflenmiştir. μ yerine denklem (3.115)'deki ifade yazıldığında;

$$\frac{dX_R}{dt} = \mu_{\max} \frac{S}{K_S + S} \left[1 - \left(\frac{S}{S_m} \right)^n \right] X_R \quad (3.117)$$

şeklini almıştır. Bu ifadede içsel solunum katsayısı olan k_d yer almamıştır. PHB(P)'nin birikim hızını, PHB'nin çoğalma ve denge fazında da sentezlemesi nedeniyle çoğalma ve çoğalmaya bağlı ürün oluşumunu veren Luedeking ve Piret(1959)'ca verilen denklem ile tariflemişlerdir. Buna göre;

$$\frac{dP}{dt} = k_1 \frac{dX_R}{dt} + k_2 X_R \quad (3.117)$$

denklemini yazmışlardır.

Şekil 3.47'de de görüldüğü gibi, amonyum sülfat konsantrasyonunun etkili bir parametre olması nedeniyle amonyum sülfatın tüketim hızı da tanımlanmıştır. Deneysel çalışmada amonyum sülfatın eksponansiyel çoğalma fazında tamamen tükendiğinin ve X_R 'in çoğalma hızına artış oluşturmamasının gözlenmesine dayanarak;

$$-\frac{dS_N}{dt} = k_3 \frac{dX_R}{dt} \quad (3.119)$$

şeklinde vermişlerdir. Fruktozun giderim hızını ise PHB biyosentezi prosesi ile denge kurarak;

$$-\frac{dS_F}{dt} = k_7 \frac{dX_R}{dt} + k_8 \frac{dP}{dt} + k_6 X_R \quad (3.120)$$

ifadesi ile tariflemişlerdir. Bu denklemdeki son terim, hiç çoğalma olmasa dahi hücrenin canlılığını korumak için substratı tüketmesini yansıtmaktadır. Hücrenin canlılığını koruması işlevleri; hücrenin hareketi, enzim çevrimi, ozmotik basıncı dengede tutmak, nütrient (besi maddesi) depolama ve benzeri diğer prosesleri kapsamakta olup genel halde bakım enerjisi olarak ifade edilmiştir.

(3.117) ifadesi (3.120) denklemine yerine konulduğunda;

$$-\frac{dS_F}{dt} = (k_7 + k_1 k_8) \frac{dX_R}{dt} + (k_6 + k_8 k_2) X_R \quad (3.121)$$

veya daha kısaltılmış şekilde;

$$-\frac{dS_F}{dt} = k_4 \frac{dX_R}{dt} + k_5 X_R \quad (3.122)$$

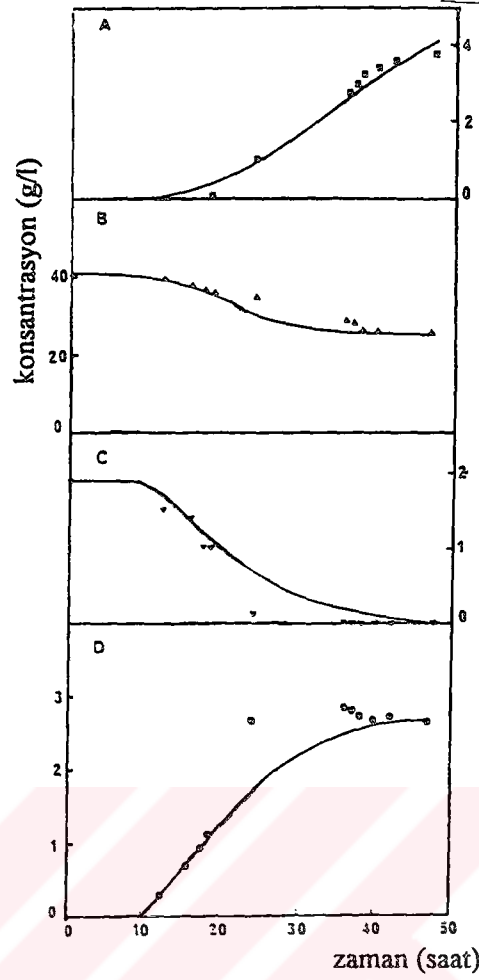
halini almıştır. Bu denklemde,

$$k_4 = k_7 + k_1 k_8$$

$$k_5 = k_6 + k_2 k_8$$

ifadelerini özetlemektedir.

A.eutrophus tarafından PFB'nin biyosentezinin kesikli olarak kinetiğini yansıtan matematik modeller olarak tanımlanan (3.116), (3.117), (3.118) (3.119) denklemleri deneysel sonuçlarla en küçük kareler metodunu uygulayarak karşılaştırıldığında büyük uyum sağlamıştır (Şekil 3.48). Model parametrelerinin tahmini ve deney sonuçlarının karşılaştırılması, biyokütlenin eksponansiyel çoğalma fazına geçtiği 10 saatten sonrası için yapılmıştır.



Şekil 3.48 Matematik model ile deney sonuçlarının karşılaştırılması
(A:PHB; B:früktoz; C:amonyum sülfat; D:aktif biyokütle)

Araştırmacılar, oluşturdukları modeli Heinzl ve Lafferty(1980)'nin amonyum sülfat ve gaz halinde CO_2 , H_2 ve O_2 substratlarını içeren ortamda *A.eutrophus* H16(ATCC17699) mikroorganizması ile çalıştıkları deneysel verilerle karşılaştırdıklarında PHB ve biyokütle konsantrasyonları bakımından model sonuçları deney sonuçlarına uyum gösterirken amonyum sülfat için aynı başarı elde edilememiştir. Buna göre *A.eutrophus*'un çoğalma kinetiğinin amonyum sülfat /früktoz oranının bir fonksiyonu olduğu belirtilmiş ve *A.eutrophus* tarafından kesikli sistemde PHB fermentasyonunun kinetiğini tanımlamakta Leudeking-Piret ürün oluşum modelinin çoğalma hızı modeli ile birlikte kullanılabileceği sonucuna varmışlardır.

Luong(1985)'un ürün inhibisyonunu tanımlamakta kullandığı modeli substrat inhibisyonuna korele ederek çoğalma hızını tanımlamakta kullanan araştırmacılar, Luong(1985) gibi olayın mekanizmasını ve mekanistik yapısını açıklamamışlardır.

Model ayrıca çok fazla literatür verisi ile doğrulanmış ve buna göre geçerlilik kazanmış durumda değildir. Diğer yanda, belirtilen koşullarda çoğalmanın tamam en durduğu substrat konsantrasyonunu tahmin edebiliyor olması modelin daha önce ileri sürülen substrat inhibisyonu modellerine göre bir üstünlüğüdür.

Ürün oluşumunu PHB(P) konsantrasyonunu izleyerek ortaya koymuşlardır. Ancak ürün oluşumunu Leudeking ve Piret (1959)'un verdiği denklem ile X_R 'a bağlı olarak tanımlamışlar ve buradan substrat giderim mekanizmasına geçmişlerdir. Denklem(3.120)'den de görüldüğü gibi substrat giderimi X_R 'ın artışına neden olurken, denklem (3.117) nedeni ile ikinci kez etkili olmaktadır.

Hwang ve Cheng (1991), yukarı anaerobik reaktörde katekolün tek karbon olarak ve ortama glukoz ilavesi halindeki giderimini incelemişlerdir. Reaktörde sadece katekol olması halinde, 200 mg/l'nin üzerindeki katekol konsantrasyonlarında biyogaz üretiminin azalması şeklinde substrat inhibisyonu gözlenmiştir (Şekil 3.49).

Deneyisel sonuçlarını yorumlamak amacıyla;

$$R = R_{\max} \frac{S \cdot \exp(-S/K_i)}{S + K_s} \quad (3.123)$$

Uyarlanmış Haldane denklemi olan substrat inhibisyonu denklemini kullanmışlardır. Bu denklemde;

R = spesifik reaksiyon hızı (mg katekol/gr VSS. gün)

$R_{\max}$ = maksimum spesifik reaksiyon hızı (mg katekol/gr VSS.gün)

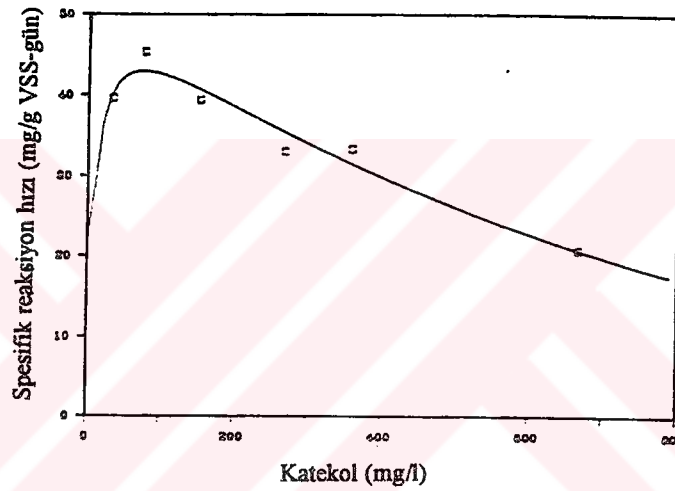
S = katekol konsantrasyonu (mg/l)

K_s = doygunluk sabiti (mg/l)

K_i = inhibisyon sabiti (mg/l)

şeklindedir. Şekil (3.49) üzerinde deney sonuçları ve bu sonuçlara en iyi uyumu gösterecek şekilde denklem (3.123)'ye göre çizilen eğriden $R_{max} = 53$ mg katekol/g VSS-gün, $K_i = 721$ mg/l, $K_s = 8.4$ mg/l ve $S^* = 75$ mg/l olarak elde edilmiştir.

Ortama glüköz ilavesi halinde, katekolün giderimi de artmıştır. Araştırmacılar bu olayın, glüközün yardımcı substrat (ko-substrat) olarak kullanımı mekanizmasından kaynaklandığını belirtmişlerdir.



Şekil 3.49 Yukarı akışlı anaerobik reaktörde katekolün kinetik modeli

Yang ve Tsao(1994), kesikli reaktörlerde *Clostridium acetobutylicum* tarafından aseton-bütanol karışımının fermentasyonunu çeşitli ürün ve bu ürünlerin karışımları halinde incelemişler ve sinerjistik ürün inhibisyonu kinetiği için matematik model öne sürmüşlerdir.

Ürün inhibisyonunun olmadığı ortamda mikrobiyal çoğalmayı Monod denklemi ile tanımlamışlar, buna göre $\mu_{max} = 0.58 \text{ sa}^{-1}$ ve $K_s = 0.64 \text{ g/l}$ olarak belirlemişlerdir. Ürün veya yan ürünlerin tek başlarına çoğalma hızına etkisini yine Monod ifadesinin geçerli olacağını kabul ederek;

$$\mu = \mu_m^i \frac{S}{K_s + S} \quad (3.124)$$

denklemleri ile ifade etmişlerdir. Bu denklemlerde, μ_m^i inhibe olmuş maksimum spesifik çoğalma hızını göstermektedir.

Inhibisyonun olduğu ortamdaki maksimum çoğalma hızının (μ_m^i) inhibe olmamış haldeki çoğalma hızına oranının (μ_m) inhibisyon yapan maddenin bir fonksiyonu olduğunu kabul ederek, bu durumu;

$$\frac{\mu_m^i}{\mu_m} = F_x(I) \quad (3.125)$$

şeklinde ifade etmişlerdir. Bu denklemlerde I; asetat, bütirat, bütanol, etanol ve aseton gibi ürünler veya yan ürünleri göstermektedir.

Asetat, bütirat, bütanol, etanol ve aseton'un mikroorganizma çoğalmasına tek başlarına etkisini görmek için yapılan deneyler; bütanol, asetat ve bütirat'ın aynı tarzda mikroorganizma çoğalmasına inhibisyon etkisi gösterdikleri, etanol ve asetonun ise çalışılan konsantrasyon aralığında mikrobiyal çoğalmaya inhibisyon etkisi yapmadıkları saptanmıştır.

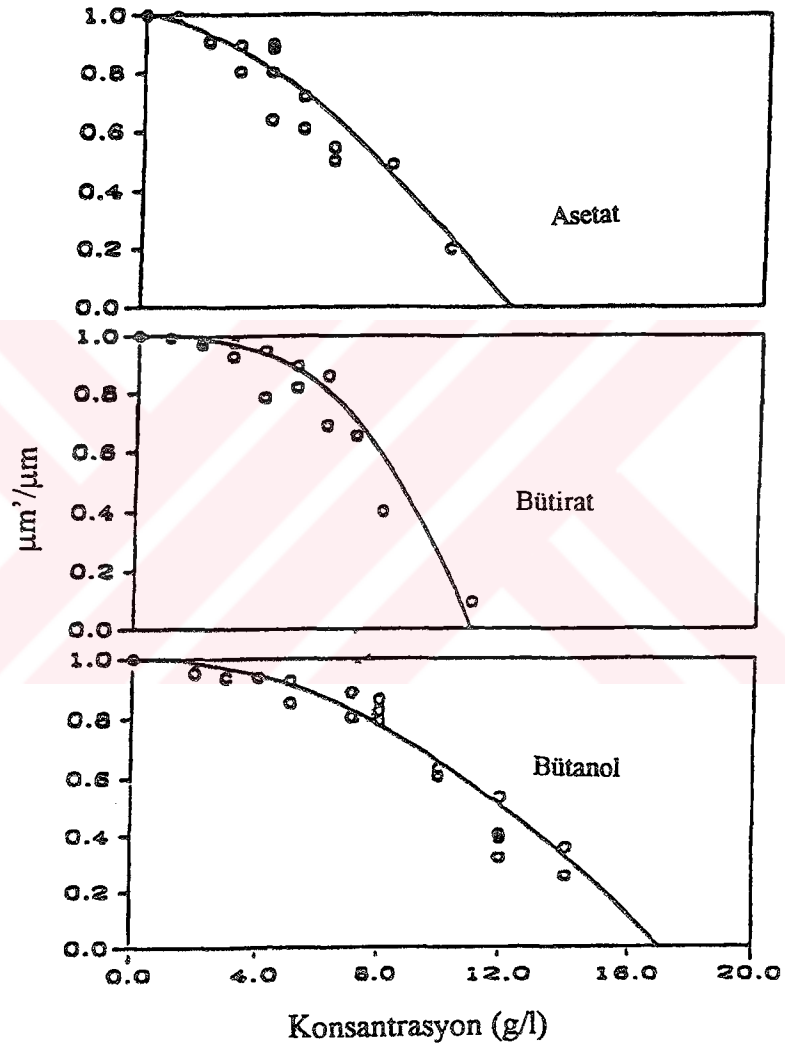
Bütanol, asetat ve bütirat'ın mikrobiyal çoğalmaya inhibisyon etkisini matematik olarak tanımlamak için lineer, eksponansiyel, parabolik, geleneksel kompetitif ve nonkompetitif fonksiyonları ele alınmış ve çok sayıdaki deneme sonucunda ürün inhibisyonunun mikrobiyal çoğalmaya etkisini;

$$F_x(I) = \frac{\mu_m^i}{\mu_m} = 1 - \left(\frac{C_i}{C_m} \right)^{mi} \quad (3.126)$$

parabolik bağıntı ile en iyi şekilde tanımlamışlardır. Bu denklemlerde, C_i ürün konsantrasyonu, C_m mikrobiyal çoğalmanın tamamen durduğu maksimum ürün

konsantrasyonunu ve m_i ise inhibisyon etkisinin derecesini yansıtan katsayıyı göstermektedir.

Bütanol, asetat ve bütirat için $F_x(I)$ ile S arasında çizilen eğriler Şekil 3.50'de gösterilmiştir. Buna göre; asetat, bütirat ve bütanol için tahmin edilen maksimum substrat konsantrasyonu (C_m) sırası ile 12, 11 ve 17 g/l, K_s değerleri yine sırası ile 7.56, 8.34, 12 g/l ve m_i değerleri ise sırası ile 1.5, 2.5 ve 2 şeklindedir.



Şekil 3.50 Ürünlerin tek başına çoğalmaya etkisi
(o=:deneysel veri; -:denklem 3.126'ya göre tahmin edilen)

Ürün olarak ele alınan maddelerin birarada bulunmaları halinde sinerjistik toksik etki olacağı düşüncesi ile 5 maddeyi değişik kombinasyonlarda ortama ilave

etmişlerdir. Bu durumda elde edilen deneysel sonuçları yorumlamak için denklem 3.127’de verilen ;

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + \dots + b_3X_3 + b_{12}X_{12} + \dots + b_{13}X_{13} + b_{23}X_{23} + \dots + b_{25}X_{25} + b_{34}X_{34} + b_{35}X_{35} + b_{45}X_{45} \quad (3.127)$$

matematik modeli kullanarak istatistiksel analiz yapmışlardır. Bu denklemlerde;

$Y = \mu_m^i / \mu_m$ ’i yansıtan bağımlı değişkeni

$X_i = i$. maddenin etkisini

$X_{ij} = i$. ve j . madde arasındaki girişimi

b_i veya b_j =maddeler arasındaki girişimin etkisinin derecesini

göstermektedir. Ayrıca bu modelde,

$$I = X_1X_2X_3X_4X_5 \quad (3.128)$$

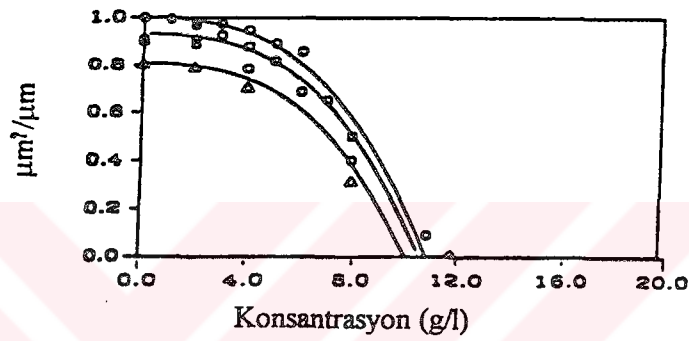
olarak tariflenmiştir.

Yapılan değerlendirme sonucunda, çoğalmaya olan inhibisyon etkisi esas olarak asetat, bütirat, bütanol ve bu maddelerin aralarındaki ilişkiden kaynaklanmaktadır. Aseton ve etanol diğer ürünlerle etkileşimde bulunmamıştır. Asetat, bütirat ve bütanol arasındaki değerlendirmeye göre, inhibisyonun büyük oranda bütanol’den kaynaklandığı görülmüştür. Asetat ve bütirat’ın bütanol ile aynı ortama ilaveleri halinde lineer bir şekilde sinerjistik etki ile inhibisyonu arttırmışlardır. Bu üç bileşenin bir arada olması halindeki inhibisyonu tariflemek için;

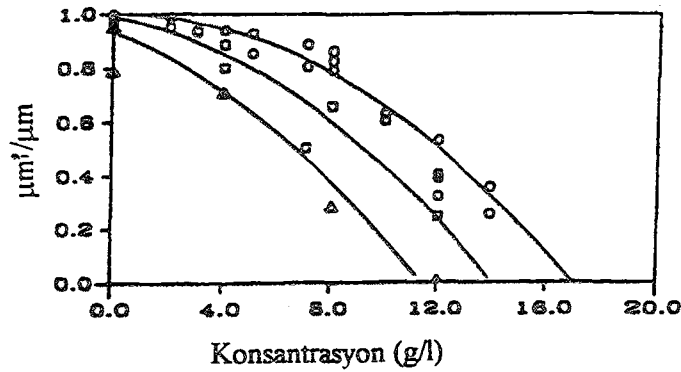
$$F_x(I) = 1 - \left(\frac{C_{aa}}{C_{maa}} \right)^{maa} - \left(\frac{C_{ba}}{C_{mba}} \right)^{mba} - \left(\frac{C_b}{C_{mb}} \right)^{mb} - m_1 \left(\frac{C_{aa}}{C_{maa}} \right)^{maa} \left(\frac{C_b}{C_{mb}} \right)^{mb} - m_2 \left(\frac{C_{ba}}{C_{mba}} \right)^{mba} \left(\frac{C_b}{C_{mba}} \right)^{mb} \quad (3.129)$$

denklemini tariflemişlerdir. Bu denklemlerde a=asetat, b=bütanol ve ba=bütirik asit için kullanılan indislerdir. Bu denklem deneysel verilerle karşılaştırılarak aradaki hatayı minimize edecek şekilde bir optimizasyon programı ile çözüldüğünde $m_1=m_2=2$ olarak bulunmuştur.

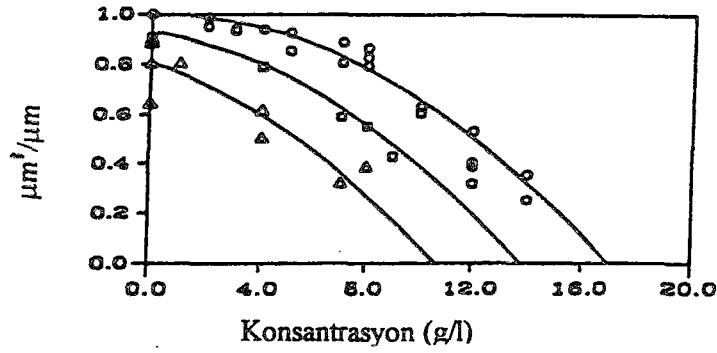
Deneysel verilerle birlikte önerilen modele dayanılarak sinerjistik inhibisyon etkisini yansıtan eğriler Şekil 3.51, 3.52, 3.53 ve 3.54’de gösterilmiştir.



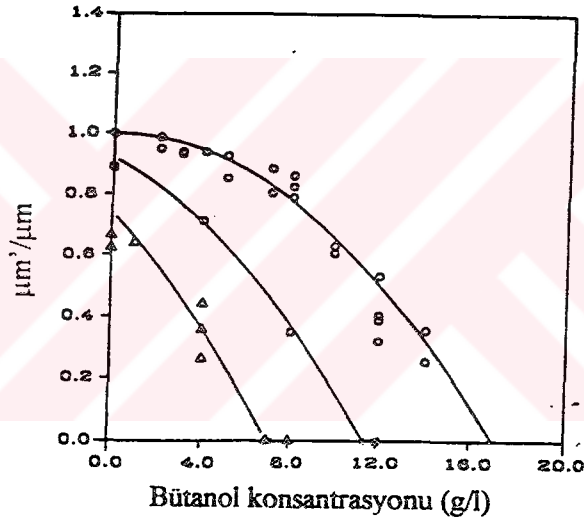
Şekil 3.51 Bütirat ve asetatin birlikte olması halinde mikrobiyal çoğalmaya etkisi (o: sadece bütirat; □: bütirat + 2 g/l asetat; Δ: bütirat + 4 g/l asetat; -:model ile tahmin edilen



Şekil 3.52 Bütanol ve bütiratın birlikte olması halinde mikrobiyal çoğalmaya etkisi (o: sadece bütanol; □: bütanol + 2 g/l bütirat; Δ: bütanol + 4 g/l bütirat; -:model ile tahmin edilen



Şekil 3.53 Bütanol ve asetatın birlikte olması halinde mikrobiyal çoğalmaya etkisi (o: sadece bütanol; □: bütanol + 2 g/l asetat ; ... : bütanol + 4 g/l asetat; -:model ile tahmin edilen



Şekil 3.54 Asetat, bütirat ve bütanolün birlikte olması halinde mikrobiyal oğalmaya etkisi (o: sadece bütanol; □: bütanol + 2 g/l asetat + 2 g/l bütirat; ; ... : bütanol + 4 g/l asetat + 4 g/l bütirat; -:model ile tahmin edilen

Araştırmacılar, deney sonuçlarına model uyarlandığında çok iyi bir simulasyon elde edilememesi için 6 neden ileri sürmüşler, bu nedenleri oluşturan etkileri hesaba katmanın zorluğu nedeniyle sadece pH değişimini inhibisyon modeline ilave ederek farklı pH değerlerinde elde edilen deney sonuçlarını pH parametresi ilave edilmiş modele uyarlamışlardır. Ancak bu durumda da deney sonuçları ile model simulasyonu büyük uyum sağlamamıştır.

BÖLÜM 4

AKTİF ÇAMURDA SUBSTRAT İNHİBİSYONUNUN MODELLENMESİ

4.1 MODELİN GEREKÇESİ

Aktif çamurda substrat inhibisyonu ile ilgili literatürde gerek enzim simülasyonuna dayalı gerekse deneysel sonuçlara göre çıkarılan ampirik formüller mevcuttur. Mevcut modellerin enzim simülasyonlu yaklaşıma dayalı olanları büyük ölçüde başarılı olmuştur. Enzim simülasyonuna dayanmadan çıkartılan modellerin fiziksel temelleri bulunmamakta ve bu modeller en uygun eğriyi geçirme (best-fit) metodu ile ele alınmaktadır. En uygun eğri metodunun bir baza dayandırılması amacı ile Monod modelinin matematik olarak çeşitli modifikasyonları kullanılmıştır. Bu yaklaşım esas olarak Haldane modelinin eksikliklerini gidermeye yönelik olduğu halde hem fizik bazının olmaması hem de üstel sayı v.b. gibi çok sayıda ilave parametre getirmesi nedeni ile çok ayrıntılı çalışma gerektirmekte ve genelleştirilmesinde güçlük olmaktadır. Ayrıca, bu modellerde inhibisyonun mekanizması değerlendirilmediği için farklı koşullarda farklı mekanizmaların ortaya çıkabilmesi tamamen en uygun eğri elde etme metoduna dayandırılmaktadır. Dolayısıyla farklı mekanizmaları aynı grup içinde değerlendirmek gibi bir yol izlenmektedir. Bu nedenle ne birinci ne de ikinci yaklaşımın aktif çamurda substrat inhibisyonu modellemesi sorununa yeterli çözüm getirmediği, bu noktadan hareketle yeni bir model çalışması yapılması gerektiği görüşüne varılmıştır.

Bu modelin gerekçesi fizik olarak anlamlı substrat mekanizmasını dikkate alan ve ölçüm bakımından anlamlı parametrelere dayanan bir baz oluşturulmasıdır. Modelin yaklaşımı ve tanıtımı aşağıda açıklanmıştır.

Yaklaşım:

Yukarıda yapılan çeşitli tenkitler çerçevesinde substrat inhibisyonu için yeni bir model oluşturulması gerektiği görülmüştür. Bu modelin fizik olarak anlamlı olması gerekmektedir. Haldane modelinin fizik anlamı olduğu için çoğu halde geçerlidir. Ancak, bu modeldeki enzim simülasyonu bölüm 3.1’de açıklandığı gibi 1 molekül enzim başına iki molekül substrat gerekmesi kabulüne dayanılarak oluşturulduğundan dolayı mikrobiyal çoğalmadaki anlamı sağlamamaktadır. Bu modele göre, sadece substrat fazlasının tutulması nedeniyle substrat inhibisyonu açıklanmakta, ES kompleksinin bastırılması ile ilgili bir mekanizma açıklanmamaktadır. Yapısal olarak gelişimin durması konusunda yeterli açıklama sağlayamamaktadır.

Bu çalışmada oluşturulan yeni modelin temel noktası, Haldane modelinin eksikliklerini giderecek şekilde substrat inhibisyonu olayını daha iyi karakterize eden enzim reaksiyonları tanımlamak ve buradan hareketle hem fiziksel bazı olan hem de olayı daha gerçekçi olarak açıklayan bir model ifade edilmesidir.

Modelin çıkartılışı:

İdeal halde ve ürün konsantrasyonunun başlangıçta sıfır olduğu durumda enzim-substrat reaksiyonu;

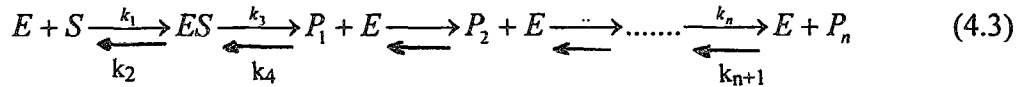


şeklinde yazılabilmektedir. Ancak yaşayan hücrelerin içerisinde bulunduğu reaktörde dolayısıyla gerçek durumda ürün diğer reaksiyonlarla dönüştürülse dahi daima ortamda mevcut olacaktır. Dolayısıyla bu durumda enzim-substrat reaksiyonunun;



şeklinde yazılması gerekmektedir (Ferdinand, 1976).

Bu çalışmada önerilen yeni model, enzim ile substratın reaksiyona girmesi ve enzim-substrat kompleksini oluşturması adımından sonra reaksiyon serbest enzim ve ara ürün veya ürünler ve son ürün oluşturmak üzere reaksiyon serisi oluşturacak şekilde ilerlerken, oluşan ürün veya ürünlerin enzim ile reaksiyona girmesi yani reaksiyonun ters yönde ilerleyebilmesini baz almaktadır. Buna göre;



seri enzim reaksiyonları yazılabilmektedir. Ortamda her adımda oluşan ürünün konsantrasyonunun artması, bir önceki adımın ilerlemesini yavaşlatacak hatta durduracak şekilde baskı oluşturmak suretiyle etkili olmaktadır. Bu reaksiyon serisini toplam ürün (P) olarak ele aldığımızda denklem(4.2)'ye benzer şekilde aşağıdaki reaksiyon yazılabilmektedir. Denklemlerin çıkarılışı aşağıda açıklanmıştır.



Bu denklemde; (enzim)=(e-z), S(substrat)=X, ES(enzim-substrat kompleksi)=z, P(ürün)=y simgeleri kullanılarak ES kompleksi için kararlı hal durumunda enzim kütle dengesi yazıldığında;

$$\frac{dz}{dt} = k_1(e-z)(X) + k_4(e-z)(y) - k_2(z) - k_3(z) = 0 \quad (4.5)$$

denklemi elde edilmektedir. Gerekli düzenlemeler aşağıdaki şekilde yapıldıktan sonra;

$$(k_2 + k_3)(z) = k_1(e \cdot X) - k_1(z \cdot X) + k_4(e \cdot y) - k_4(z \cdot y)$$

$$(k_2 + k_3)(z) = k_1(e \cdot X) + k_4(e \cdot y) - (k_1 \cdot X + k_4 \cdot y) \cdot z$$

$$(k_2 + k_3)(z) + (k_1 \cdot X + k_4 \cdot y) \cdot z = e(k_1 \cdot X + k_4 \cdot y)$$

ifadesine ulaşılmaktadır. Bu ifade (z)'e göre düzenlendiğinde,

$$z = \frac{(k_1 \cdot X + k_4 \cdot y)e}{(k_2 + k_3 + k_1 \cdot X + k_4 \cdot y)} \quad (4.6)$$

eşitliği elde edilmektedir. Ürün ile enzimin reaksiyona girmesi ve ES kompleksi oluşturması adımı reaksiyonda hız kısıtlayıcı adım olup,

$$\frac{dP}{dt} = k_3.[ES] - k_4.[E][P] \quad (4.7)$$

denklemini yazılabilmektedir. Bu denklem yukarıda tariflenen kısaltmalar ile düzenlendiğinde;

$$V = k_3.z - k_4.(e - z).y \quad (4.8)$$

$$V = k_3.z - k_4.e.y + k_4.z.y \quad (4.9)$$

$$V = (k_3 + k_4.y)z - k_4.e.y \quad (4.10)$$

halini almaktadır. Bu denklemde (z) ifadesi yerine (4.6) denkleminde elde edilen eşitliği yazılırsa;

$$V = (k_3 + k_4.y) \frac{(k_1.X + k_4.y)e}{(k_2 + k_3 + k_1.X + k_4.y)} - k_4.e.y \quad (4.11)$$

denklemini elde edilir. Bu denklemde gerekli düzenlemeler ve sadeleştirmeler yapıldıktan sonra;

$$V = \frac{k_3.k_1.X.e - k_2.k_4.y.e}{(k_2 + k_3 + k_1.X + k_4.y)} \quad (4.12)$$

veya

$$V = \frac{e.(k_3.k_1.X - k_2.k_4.y)}{(k_2 + k_3 + k_1.X + k_4.y)} \quad (4.13)$$

ifadesi elde edilmektedir. Bu denklem aşağıdaki şekilde tekrar düzenlenip;

$$V = \frac{e.k_3.k_1.X}{(k_2 + k_3 + k_1.X + k_4.y)} - \frac{k_2.e.k_4.y}{(k_2 + k_3 + k_1.X + k_4.y)} \quad (4.14)$$

şeklinde yazıldıktan sonra birinci ifade k_1 ve ikinci ifade k_4 ile sadeleştirilirse;

$$V = \frac{e.k_3.X}{\left(\frac{k_2 + k_3}{k_1} + X + \frac{k_4}{k_1}.y\right)} - \frac{k_2.e.y}{\left(\frac{k_2 + k_3}{k_4} + \frac{k_1}{k_4}.X + y\right)} \quad (4.15)$$

eşitliği elde edilir. (4.15) denklemini, enzim kinetiği-mikrobiyal çoğalma benzeşiminden yola çıkılarak

$$V \rightarrow \mu$$

$$\frac{k_2 + k_3}{k_1} = K_s$$

$$\frac{k_2 + k_3}{k_4} = K_p$$

$$e.k_3 = \mu_{\max S}$$

$$e.k_2 = \mu_{\max P}$$

$$\frac{k_4}{k_1} = k_i$$

olmak üzere ve daha önce yapılan;

$$X=S$$

$$y=P$$

$$e=E+ES=(e-z)+z=e$$

kabulleri ile düzenlendiğinde,

$$\mu = \mu_{\max S} \frac{S}{K_s + S + k_i.P} - \mu_{\max P} \frac{P}{K_p + P + \frac{S}{k_i}} = \mu_s - \mu_p \quad (4.16)$$

halini almaktadır. Bu denklemde;

μ : net spesifik çoğalma hızı (1/gün)

μ_s : substrata göre spesifik çoğalma hızı (1/gün)

μ_{ms} : substrata göre maksimum spesifik çoğalma hızı (1/gün)

μ_p : ürün için spesifik çoğalma hızı (1/gün)

μ_{mp} : ürün için maksimum spesifik çoğalma hızı (1/gün)

K_s : substrata göre yarı doyumluk konsantrasyonu (mg/l)

K_p : ürüne göre yarı doyumluk konsantrasyonu (mg/l)

k_i : ürünün geri dönüşüm sabiti

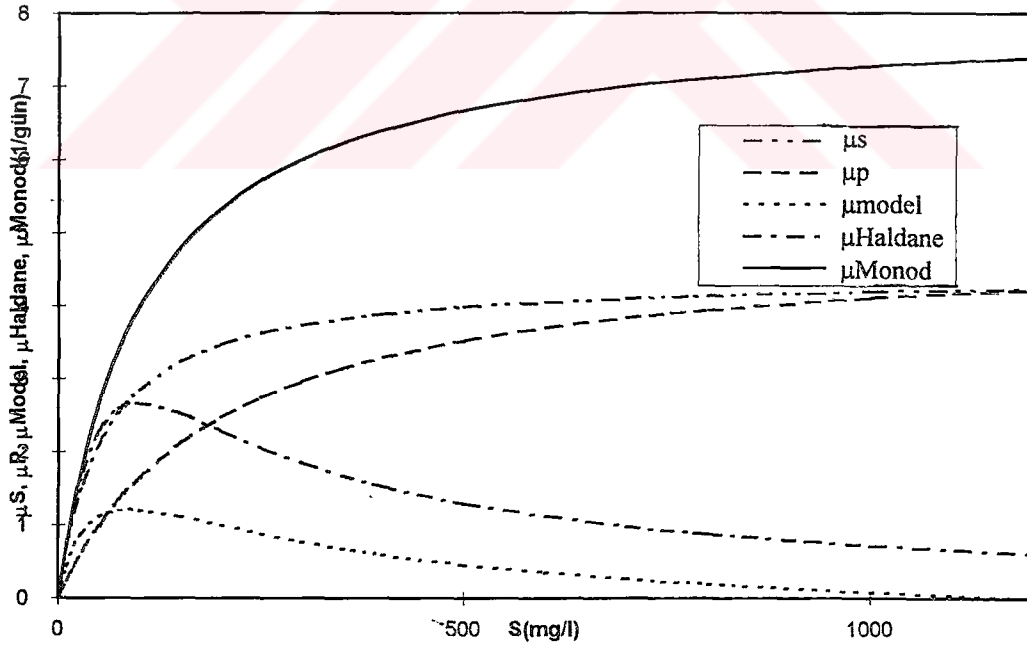
şeklindedir.

4.2 MODELİN İRDELENMESİ

4.2.1 Analitik İrdeleme

Bu çalışma ile önerilen substrat inhibisyonu modeli, substratın kendisi(μ_s) ve ürün üzerinde çoğalmayı(μ_p) ifade eden iki bileşenden oluşmaktadır. Yapı itibari ile her iki bileşen de Monod ifadesine benzer formdadır. Modelin μ_s kısmı ürün konsantrasyonu(P) ile, μ_p kısmı ise substrat konsantrasyonu(S) ile ters oranda etkilenmektedir.

S'den P'ye dönüşümü λ ($= dP/dS$) gibi sabit bir oran ile tanımlanmaktadır. Bu tanımdan hareketle, S ve P üzerinde spesifik çoğalmanın değişimi Haldane ve Monod modelleri ile birlikte Şekil 4.1'de gösterilmiştir. Modelin içerdiği kinetik katsayılar göre eğrilerin değişimi nümerik irdeleme bölümünde geniş bir şekilde yapılmaktadır.



Şekil 4.1 Önerilen model bileşenlerine göre çoğalma eğrisi
($\mu_s=8 \text{ gün}^{-1}$, $K_s=100 \text{ mg/l}$, $\mu_p=11 \text{ gün}^{-1}$, $K_p=400 \text{ mg/l}$, $K_i=100 \text{ mg/l}$, $k_i=0.9$, $\lambda=0.9$)

Şekilden görüleceği gibi düşük substrat konsantrasyonlarında ürün konsantrasyonu da küçük değer alacağından modelin ilk kısmı P bileşeninden az miktarda etkilenmekte, dolayısıyla Monod modeline yakın değerler almaktadır. P konsantrasyonunun artması ile μ_s , Monod modeli eğrisinden uzaklaşırken μ_p artmaya devam etmektedir. μ_s ve μ_p eğrilerinin toplanması ile elde edilen model çoğalma eğrisi belirli bir S değerine kadar artmakta, bir kritik S değerinden sonra azalmaya başlamakta ve bu azalma μ_s ve μ_p bileşenlerinin birbirlerine eşit değerler aldıkları noktada sıfıra eşit olmaktadır. Kritik S değeri ,

$$\frac{d\mu}{dS} = 0 \quad (4.17)$$

eşitliğinden yola çıkılarak genel halde aşağıdaki şekilde bulunmaktadır.

$$S^* = \frac{-B - (b - \beta) \cdot \sqrt{a \cdot \alpha}}{A} \quad (4.18)$$

Bu denklemde,

$$B = a \cdot \beta - \alpha \cdot b$$

$$A = a \cdot \beta^2 - \alpha \cdot b^2$$

$$\alpha = \frac{\mu_{mS}}{K_S}$$

$$b = \frac{1 + \lambda \cdot k_i}{K_S}$$

$$\alpha = \lambda \cdot \frac{\mu_{mP}}{K_P}$$

$$\beta = \frac{1 + \lambda \cdot k_i}{K_P \cdot k_i}$$

kısaltmaları yapılmıştır. Yukarıda bahsedilen μ_s ve μ_p 'nin birbirine eşit olduğu So değerinin hesabı için (4.16) denklemi sıfıra eşitlenerek;

$$S_o = \frac{\alpha - a}{a.\beta - \alpha.b} \quad (4.19)$$

bulunur. Literatürde bulunan bazı deneysel sonuçlar kullanılarak önerilen model yardımı ile kinetik sabitlerin hesaplanması beşinci bölümde gösterilecektir.

Bu denklemdeki kısaltmalar yukarıda belirtildiği şekildedir.

4.2.2 Nümerik İrdeleme

Modelin nümerik incelenmesinin yapılabilmesi için ilk olarak kinetik sabitlerin seçilmesi gerekmektedir. Bu amaçla, literatür bölümünde açıklanan çalışmalardan kinetik sabitler derlenmiştir. Literatürde substrat inhibisyonu ile ilgili çalışmaların büyük bölümünü oluşturan fenol için Haldane modeline göre belirlenmiş kinetik sabitler Tablo 4.1’de özetlenmiştir. Tablodan görüldüğü gibi, fenol için kinetik sabitler;

$$\mu_m = 0.131-1.07 \text{ saat}^{-1} \text{ (3-28 gün}^{-1}\text{)}$$

$$K_s = (<1) - 266 \text{ mg/l}$$

$$K_i = 3-1199 \text{ mg/l}$$

olmak üzere oldukça geniş aralıkta değişim göstermektedir.

Nümerik irdeleme yapabilmek için deney sayısının çok fazla olması nedeni ile D’Adamo ve diğerleri(1983) ve Rozich ve diğerleri(1985)’in çalışmalarında verilmiş olan;

$$\mu_m=0.131-0.363 \text{ saat}^{-1} \text{ (3.1-8.7 gün}^{-1}\text{)}$$

$$K_s=5-266 \text{ mg/l}$$

$$K_i=142-1199 \text{ mg/l}$$

kinetik sabit aralığının daha anlamlı olacağından hareketle $\mu_m=4-12 \text{ gün}^{-1}$ aralığı esas alınmıştır. K_s ve K_i belirtilen aralıkta olmak üzere çok fazla değiştirilmeden esas olarak farklı μ_m değerleri için irdeleme yapılmıştır.

Tablo 4.1 Fenol için Haldane denklemine göre literatürde verilen kinetik sabitler

Mikroorganizma cinsi	Reaktör** tipi	$\mu_{\max}$ (sa ⁻¹)	Ks (mg/l)	Ki (mg/l)	Referans
<i>Karışım kültür</i>	Sürekli	0.25	8.9	750	Howell ve diğ.(1972) ^a
<i>Candida Tropicalis</i> No. 708	Sürekli	0.35	0.30	3	Tatsuo ve diğ.(1973) ^a
		0.12	0.70	7	
<i>NCIB B250</i>	Sürekli	0.29	<1	110	Jones ve diğerleri(1973)
<i>Canada tropicalis</i> No. 708	Sürekli	0.35	0.30	3	Shimizu ve diğerleri(1973)
<i>Canada tropicalis</i> No. 708	Sürekli	0.12	0.70	7	
<i>Filamentli olmayan türler, kemostat</i>	Kesikli	0.260	25.4	173	Pawlowsky ve Howell(1973a)
<i>Filamentli türlerin hakim olduğu kemostat</i>		0.223	5.86	934.5	
<i>Trichosporon cutaneum</i>	Kes.+Sürek.	0.464	1.66	380	Yang ve Humprey(1975)
<i>Pseudomonas putida</i> (ATCC 17154)		0.567	2.38	106	
<i>Pseudomonas putida</i> (ATCC 17484-119)	Kes.+Sürek.	0.534	<1	470	Hill ve Robinson(1975)
<i>Pseudomonas</i>	Sürekli	0.369	5.94	227	Chi ve Howell(1976)
<i>Nocardia</i> sp.	Sürekli	0.29	<1	730	Mizobuchi ve diğ.(1980) ^a
<i>Karışım kültür</i>	Kesikli	0.703	23.9	583.2	Borighem ve Verecken(1981) ^a
<i>Karışım kültür</i>	Kesikli	0.326	19.2	229.3	Szetela ve Winnicki(1981)
<i>Karışım kültür</i>	Kesikli	0.131-0.363	5-266	142-1199	D'Adamo ve diğerleri (1983)
<i>Karışım kültür</i>	Kesikli	0.131-0.363	5-266	142-1199	Rozich ve diğerleri(1985)
<i>Karışım kültür(R1)</i>	Kesikli	0.19	7.9	139	Colvin ve Rozich(1986)
<i>Karışım kültür(R2)</i>		1.07	79	172	
<i>Karışım kültür(çoklu reaktör yöntemi)</i>	Kesikli	0.3	18	99	Gaudy ve diğerleri(1990)

^a Ong ve Bowers(1990) çalışmasından alınmıştır **Kinetik sabit belirlemede esas alınmış reaktör tipi.

Belirtilen kinetik sabit aralığında kalmak üzere iki farklı nümerik irdeleme yapılmıştır.

- Birinci uygulamada Haldane modeline göre denklem (3.78)'de ve önerdiğimiz modele göre denklem (4.18)'de verildiği şekilde hesaplanan kritik substrat konsantrasyonu değerlerinin birbirinden bağımsız olması hali irdelenmiştir. Buna göre, $\mu_{ms}(=\mu_s)$ ve K_s her iki model denkleminde ortak parametre olduğundan aynı alınmıştır. Diğer parametreler için değerler, her iki denklemin kritik substrat konsantrasyonlarının ve bu kritik konsantrasyonlar için iki modele göre hesaplanan çoğalma hızı değerlerinin birbirine mümkün olduğunca yakın olabilmesi doğrultusunda seçilmiştir.

MATCAD programı ile çözümü gerçekleştirilen bu uygulamaya bir örnek EK-A'da verilmiştir. Bu çözüm örneğinde, bizim modelimize göre hesaplanabilen çoğalmanın tamamen durduğunu gösteren substrat konsantrasyonu(S_0) da verilmiştir. Nümerik irdelemede bu konsantrasyon değerinin de anlamlı olması dikkate alınmıştır.

- İkinci nümerik irdeleme uygulaması, Haldane modeli(denklem 3.69) ve bizim modelimiz(denklem 4.16) ile belirlenecek kritik substrat konsantrasyonlarının aynı olmasından yola çıkılarak yapılmıştır. Bu uygulamada, bizim modelimiz ve Haldane modeline göre oluşturulan çoğalma eğrilerinin bir kritik S değerine kadar birlikte artışının sağlanması amaçlanmıştır. Bu uygulama için esas alınan koşullara göre model denklemlerinin matematiksel yorumu aşağıda yapılmıştır. Buna göre:

i) kritik substrat konsantrasyonları her iki denklem için de eşit olacaktır.

$$S^* = \sqrt{K_s \cdot K_i} \quad (4.20)$$

- ii) Bizim modelimize göre kritik substrat konsantrasyonundan hesaplanan spesifik çoğalma hızı ile Haldane modeli için hesaplanan spesifik çoğalma hızı arasında (k) oranında fark olmasına müsaade edilmiştir.

$$a \cdot \frac{S^*}{1 + b \cdot S^*} - \alpha \cdot \frac{S^*}{1 + \beta \cdot S^*} = k \cdot \mu^* = k \cdot \frac{\mu_{\max} S}{1 + 2 \cdot \sqrt{\frac{K_s}{K_i}}} \quad (4.21)$$

(4.21) denkleminde yer alan a, b, α , β katsayıları 4.2.1 bölümünde tanımlandığı şekildedir.

- iii) Çoğalmanın sıfıra eşit olduğu substrat konsantrasyonu bizim modelimize göre bölüm 4.2.1’de açıklandığı gibi,

$$S_0 = \frac{\alpha - a}{a \cdot \beta - \alpha \cdot b} \quad (4.22)$$

şeklinde hesaplanmaktadır.

- iv) Modelimize göre $\frac{d\mu}{dS} = 0$ için belirlenen,

$$(a \cdot \beta^2 - \alpha \cdot b^2) \cdot S^{*2} + 2 \cdot (a \cdot \beta - \alpha \cdot b) \cdot S^* + (a - \alpha) = 0 \quad (4.23)$$

denkleminde 4.2.1 bölümünde belirtildiği gibi kritik substrat konsantrasyonu hesaplanabilmektedir.

Yukarıdaki koşul ve denklemlerden yola çıkarak önerilen model denklemini için aşağıda açıklandığı gibi fonksiyon irdemesi yapılmıştır. Buna göre,

(4.23) denkleminde ;

$$\alpha = a. \frac{(1 + 2.S^*. \beta + S^{*2}. \beta^2)}{(1 + 2.S^*. b + S^{*2}. b^2)} \quad (4.24)$$

veya

$$\alpha = a. \frac{(1 + \beta.S^*)^2}{(1 + b.S^*)^2} \quad (4.25)$$

ifadesi elde edilmektedir. Bu ifadede;

$$x = b.S^* \quad (4.26)$$

$$y = \beta.S^* \quad (4.27)$$

kısaltmaları yapıldığında,

$$\alpha = a. \frac{(1 + y)^2}{(1 + x)^2} \quad (4.28)$$

şeklini almaktadır. (4.21) denkleminde yine α değeri çekildiğinde,

$$\alpha = (1 + \beta.S^*) \left(\frac{a}{1 + b.S^*} - \frac{k.\mu^*}{S^*} \right) \quad (4.29)$$

veya

$$\alpha = (1 + y) \left(\frac{a}{1 + y} - \frac{k.\mu^*}{S^*} \right) \quad (4.30)$$

denklemini elde edilmektedir. (4.22) denkleminde ise;

$$\alpha = a. \left(\frac{1 + \beta.S_0}{1 + b.S_0} \right) \quad (4.31)$$

ifadesi elde edilmektedir.

(4.28) ve (4.30) denlemleri eşitlendiğinde;

$$a \cdot \frac{(1+y)^2}{(1+x)^2} = (1+y) \cdot \left(\frac{a}{1+x} - k \cdot \frac{\mu^*}{S^*} \right) \quad (4.32)$$

veya

$$(1+y) = \frac{(1+x)^2}{a} \cdot \left[\frac{a}{1+x} - k \cdot \frac{\mu^*}{S^*} \right] \quad (4.33)$$

ifadesi elde edilmektedir. Sadeleştirmeler yapıldığında,

$$(1+y) = \frac{a}{a} \cdot \frac{(1+x)^2}{(1+x)} - k \cdot \frac{\mu^*}{a \cdot S^*} \cdot (1+x)^2 \quad (4.34)$$

$$P = \frac{\mu^*}{a \cdot S^*} \quad (4.35)$$

olmak üzere,

$$y+1 = x+1 - k \cdot P \cdot (1+x)^2 \quad (4.36)$$

veya

$$y = x - k \cdot P \cdot (1+x)^2 \quad (4.37)$$

fonksiyonu elde edilmektedir.

Bu nümerik irdeleme şekli için k ve x etkin faktör olmaktadır. Bu durumda k ve x'e çeşitli değerler vererek fonksiyonun pozitif olan bölgesi oluşturulmaktadır. Daha

sonra, bu bölge içinde kalmak üzere k ve x değerlerine göre kinetik sabitler belirlenmektedir. EK B'de MATCAD programı ile bu fonksiyon ile ikinci irdeleme şekli için çözüm örneği verilmiştir. Bu çözüm örneğinden görüleceği gibi, iki model için ortak olan μ_s ve K_s parametreleri ile Haldane modeli için K_i parametresi ve bizim modelimiz için değerler başlangıçta yukarıda belirtilen aralıkta kalmak üzere seçilmekte, seçilen x ve k değerleri için fonksiyon analizi yapıldıktan sonra fonksiyonun aldığı değere (y) göre k_i , K_p , μ_p , parametreleri ile S_o değeri aşağıdaki şekilde hesaplanabilmektedir.

$$b = \frac{X}{S_c} \quad (4.38)$$

$$k_i = \frac{b.K_s - 1}{\lambda} \quad (4.39)$$

$$\beta = \frac{Y}{S_c} \quad (4.40)$$

$$K_p = \frac{1 + \lambda.k_i}{\beta.k_i} \quad (4.41)$$

$$a = \frac{\mu_{ms}}{K_s} \quad (4.42)$$

$$al = a \left(\frac{1+Y}{1+X} \right)^2 \quad (4.43)$$

$$\mu_{mp} = al \cdot \frac{K_p}{\lambda} \quad (4.44)$$

$$S_o = \frac{al - a}{a.\beta - al.b} \quad (4.45)$$

Nümerik uygulama sonuçlarının değerlendirilmesi:

1. tip uygulama:

Bu uygulama için yukarıdaki esaslar çerçevesinde gerçekleştirilen hesap örnekleri Tablo 4.2-4.7'de özetlenmiştir.

Tablo 4.2 Kritik S değerlerinin farklı olması hali için $\mu_{mS}=4$ (gün⁻¹)'e göre Haldane ve Önerilen Model'in karşılaştırılması

No:	μ_{mS}	μ_{mP}	K_S	K_P	K_i	λ	S^* (Haldane)	S^* (model)	$\mu_{Haldane}$	μ_{model}	$\mu_{Haldane}-\mu_{model}$	So
I	4	5	100	600	200	0.9	0.92	141.4	121.7	1.66	0.83	6822
II	4	5	140	700	250	0.9	0.93	187.1	151.8	1.6	0.75	5691
III	4	5	150	800	200	0.9	0.93	173.2	168.4	1.46	0.78	6627
IV	4	5	180	1000	150	0.9	0.95	164.3	198.9	1.25	0.78	5548
V	4	5	200	1000	400	0.9	0.94	282.8	212.6	1.66	0.69	6486
VI	4	6	100	800	500	0.9	0.78	223.6	149	2.11	1.04	6814
VII	4	6	150	1000	500	0.9	0.8	273.9	194.9	1.91	0.93	5363
VIII	4	6	180	1000	450	0.9	0.79	284.6	216.2	1.77	0.85	6222
IX	4	6	200	1000	400	0.9	0.79	282.8	226.7	1.66	0.79	6035
X	4	7	100	800	200	0.9	0.75	141.4	133.45	1.66	0.98	1982
XI	4	7	150	1000	300	0.9	0.69	212.1	205.3	1.66	0.98	5241
XII	4	7	150	1000	250	0.8	0.77	193.6	194.9	1.57	0.92	5064
XIII	4	7	150	900	200	0.9	0.76	173.2	165	1.46	0.86	1900
XIV	4	7	150	500	200	0.9	0.7	173.2	132.8	1.46	0.57	1703

So: çoğalmanın sıfıra eşitlendiği konsantrasyonu, S^* : çoğalmanın azalmaya başladığı kritik konsantrasyonu göstermektedir.

K_S , K_P ve K_i 'nin birimi mg/l, μ_S , μ_P ve μ 'lerin birimi 1/gün ; λ ve k_i ise birimsizdir

Tablo 4.3 Kritik S değerlerinin farklı olması hali için $\mu_{ms}=5$ (gün^{-1})'e göre Haldane ve Önerilen Model'in karşılaştırılması

No:	μ_{ms}	μ_{mp}	K_s	K_p	K_i	k_i	λ	S^* (Haldane)	S^* (model)	$\mu_{Haldane}$	μ_{model}	$\mu_{Haldane}-\mu_{model}$	So
I	5	7	50	500	200	0.9	0.87	100	76.74	2.5	1.34	1.16	2304
II	5	7	50	600	200	0.9	0.89	100	81.9	2.5	1.41	1.09	2213
III	5	7	75	400	200	0.9	0.85	122.5	84.9	2.25	0.99	1.26	2231
IV	5	7	75	600	200	0.9	0.89	122.5	98.6	2.25	1.18	1.07	2085
V	5	7	100	400	150	0.9	0.85	141.4	96.2	1.89	0.81	1.09	2018
VI	5	7	100	600	200	0.9	0.89	141.4	111.7	2.1	1	1.10	1956
VII	5	8	50	800	400	0.9	0.8	141.4	97.7	2.92	1.38	1.52	2533
VIII	5	8	150	600	300	0.9	0.72	212.1	162.9	2.07	0.9	0.90	6339
IX	5	9	100	500	300	0.6	0.94	173.2	107.7	2.32	0.84	1.48	8349
X	5	9	150	600	300	0.65	0.87	212.1	148.8	2.07	0.73	1.34	8468

So: çoğalmanın sıfıra eşitlendiği konsantrasyonu, S^* : çoğalmanın azalmaya başladığı kritik konsantrasyonu göstermektedir.
 K_s , K_p ve K_i 'nin birimi mg/l , μ_s , μ_p ve μ 'lerin birimi $1/\text{gün}$; λ ve k_i ise birimsizdir

Tablo 4.4 Kritik S değerlerinin farklı olması hali için $\mu_{ms}=7$ (gün⁻¹)'e göre Haldane ve Önerilen Model'in karşılaştırılması

No:	μ_{ms}	μ_{mp}	K_s	K_p	K_i	k_i	λ	S^* (Haldane)	S^* (model)	$\mu_{Haldane}$	μ_{model}	$\mu_{Haldane}-\mu_{model}$	So
I	7	8.5	250	1000	500	0.9	0.97	353.6	230.5	2.9	1.08	1.82	5643
II	7	9	50	500	200	0.9	0.95	100	73.55	3.5	1.8	1.70	2144
III	7	9	75	700	200	0.9	0.98	122.5	101.5	3.1	1.7	1.40	2160
IV	7	9	100	800	200	0.9	0.99	141.4	122.3	2.9	1.56	1.34	2199
V	7	9	125	800	200	0.9	0.99	158.1	134.5	2.7	1.37	1.33	2095
VI	7	9	150	1000	250	0.9	0.93	193.6	183.3	2.74	1.52	1.22	5280
VII	7	9	175	800	200	0.9	0.98	187.1	156.7	2.4	1.11	1.29	20681
VIII	7	9	200	750	250	0.9	0.91	223.6	185	2.51	1.06	1.45	4817
IX	7	9	200	800	200	0.9	0.97	200	168	2.33	1	1.33	2161
X	7	9	250	1000	250	0.9	0.92	250	234.5	2.3	1.1	1.20	5370
XI	7	9.5	150	750	250	0.9	0.87	193.7	163.9	2.7	1.33	1.37	4616
XII	7	9.5	250	750	250	0.9	0.86	250	209.3	2.3	0.89	1.41	4609
XIII	7	9.5	250	1000	250	0.9	0.88	250	235.6	2.3	1.1	1.20	4706
XIV	7	10	150	750	250	0.9	0.83	193.6	166.4	2.74	1.35	1.39	4389
XV	7	10	250	1000	250	0.9	0.84	250	238.5	2.33	1.1	1.23	4484

So: çoğalmanın sıfıra eşitlendiği konsantrasyonu, S^* : çoğalmanın azalmaya başladığı kritik konsantrasyonu göstermektedir.

K_s , K_p ve K_i 'nin birimi mg/l, μ_s , μ_p ve μ_i 'lerin birimi 1/gün ; λ ve k_i ise birimsizdir

Tablo 4.5 Kritik S değerlerinin farklı olması hali için $\mu_{ms}=8$ (gün^{-1})'e göre Haldane ve Önerilen Model'in karşılaştırılması

No:	μ_{ms}	μ_{mp}	K_s	K_p	K_i	k_i	λ	S^* (Haldane)	S^* (model)	$\mu_{Haldane}$	μ_{model}	$\mu_{Haldane}-\mu_{model}$	So
I	8	10	50	600	100	0.9	0.93	70.7	80.7	3.3	2.3	1	5740
II	8	10	50	600	200	0.9	1	100	77.4	4	2.13	1.87	2036
III	8	10	75	670	250	0.9	1	136.9	99	3.81	1.88	1.93	2183
IV	8	10	100	670	250	0.9	1	158.1	112.4	3.53	1.62	1.90	2065
V	8	10	125	500	200	0.9	0.96	158.1	112.4	3.1	1.22	1.88	2112
VI	8	10	125	600	200	0.9	0.98	158.1	120.1	3.1	1.35	1.75	2084
VII	8	10	150	500	200	0.9	0.95	173.2	123.7	2.9	1.05	1.85	2271
VIII	8	10	150	600	200	0.9	0.97	173.2	131.9	2.9	1.2	1.70	2201
IX	8	11	100	500	1000	0.9	0.83	316.2	117	4.9	1.61	3.29	7328
X	8	12	50	500	250	0.9	0.76	111.8	86.8	4.22	2.34	1.87	9106
XI	8	12	100	500	250	0.9	0.76	158.1	121.5	3.53	1.67	1.86	7934
XII	8	12	150	500	250	0.8	0.85	193.6	139.7	3.14	1.11	2.03	7351

So: çoğalmanın sıfıra eşitlendiği konsantrasyonu, S^* : çoğalmanın azalmaya başladığı kritik konsantrasyonu göstermektedir.
 K_s , K_p ve K_i 'nin birimi mg/l , μ_s , μ_p ve μ 'lerin birimi $1/\text{gün}$; λ ve k_i ise birimsizdir

Tablo 4.6 Kritik S değerlerinin farklı olması hali için $\mu_{ms}=9$ (gün⁻¹)'e göre Haldane ve Önerilen Model'in karşılaştırılması

No:	μ_{ms}	μ_{mp}	K_s	K_p	K_i	k_i	λ	S^* (Haldane)	S^* (model)	$\mu_{Haldane}$	μ_{model}	$\mu_{Haldane}-\mu_{model}$	So
I	9	11	150	1000	250	0.9	0.98	193.6	178.5	3.5	1.9	1.60	5029
II	9	11	250	1000	250	0.9	0.97	250	228	3	1.38	1.62	5046
III	9	11.5	150	750	250	0.9	0.92	193.6	160.9	3.5	1.68	1.82	4869
IV	9	11.5	150	1000	250	0.9	0.94	193.6	181.4	3.5	1.94	1.56	4934
V	9	11.5	250	750	250	0.9	0.91	250	205.7	3	1.12	1.88	4887
VI	9	11.5	250	1000	250	0.9	0.93	250	231.6	3	1.4	1.60	4955
VII	9	12	100	1000	400	0.9	0.9	200	153.5	4.5	2.4	2.10	5469
VIII	9	12	150	1000	300	0.9	0.9	212.1	185.2	3.7	1.98	1.72	5096
IX	9	12	150	1000	400	0.9	0.9	244.9	185.2	4	1.98	2.02	5096
X	9	12	180	1000	300	0.9	0.9	232.4	201	3.53	1.78	1.75	4872
XI	9	12	200	750	300	0.9	0.87	244.9	191.6	3.42	1.41	2.01	5942
XII	9	12	250	750	250	0.9	0.87	250	210.9	3	1.15	1.85	5277
XIII	9	12	250	1000	250	0.9	0.89	250	236.8	3	1.43	1.57	5168

So: çoğalmanın sfıra eşitlendiği konsantrasyonu, S^* : çoğalmanın azalmaya başladığı kritik konsantrasyonu göstermektedir.

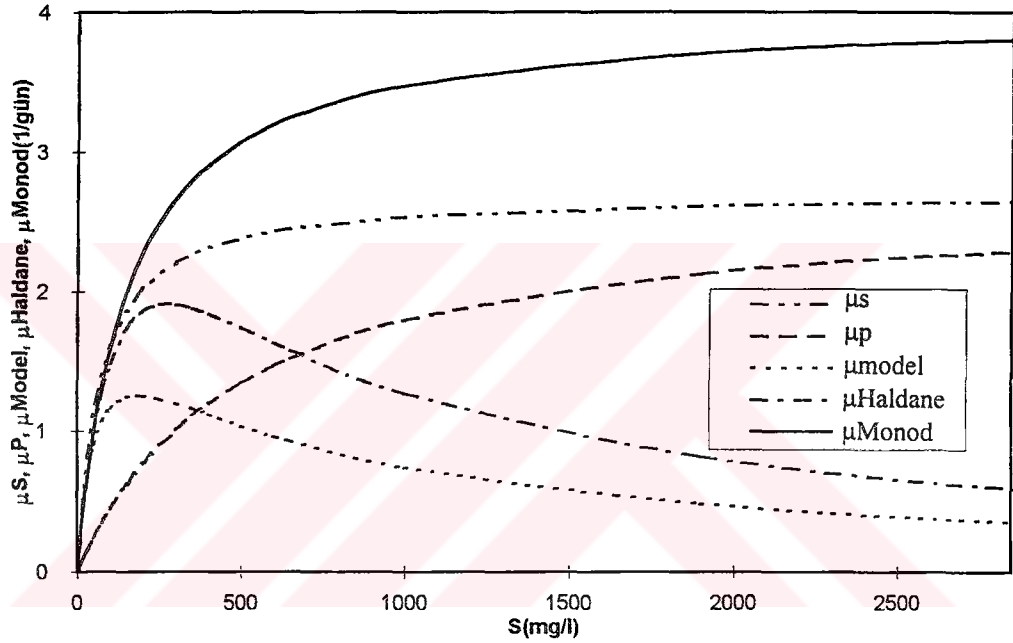
K_s , K_p ve K_i 'nin birimi mg/l, μ_s , μ_p ve μ_i 'lerin birimi 1/gün ; λ ve k_i ise birimsizdir

Tablo 4.7 Kritik S değerlerinin farklı olması hali için $\mu_{ms}=10$ (gün⁻¹)'e göre Haldane ve Önerilen Model'in karşılaştırılması

No:	μ_{ms}	μ_{mp}	K_s	K_p	K_i	k_i	λ	S^* (Haldane)	S^* (model)	$\mu_{Haldane}$	μ_{model}	$\mu_{Haldane}-\mu_{model}$	So
I	10	12	100	800	400	0.9	0.98	200	133.9	5	2.1	2.90	5587
II	10	12	100	1000	400	0.9	0.99	200	148.4	5	2.55	2.45	6060
III	10	12	150	1000	250	0.9	0.99	193.6	179.4	3.92	2.11	1.81	5652
IV	10	12	150	1000	400	0.9	0.99	244.9	159.2	4.49	1.83	2.66	5652
V	10	12	180	1000	250	0.9	0.99	212.1	194.9	3.71	1.91	1.80	5406
VI	10	12	180	1000	300	0.9	0.98	232.4	198.5	3.92	1.98	1.75	6455
VII	10	12	180	800	500	0.9	0.97	300	179.3	4.54	1.70	2.84	5960
VIII	10	12	200	1000	200	0.9	0.99	200	204.4	3.33	1.78	1.55	5243
IX	10	12	200	800	500	0.9	0.97	316.2	187.9	4.42	1.57	2.85	5725
X	10	12	200	1000	500	0.9	0.99	316.2	204.4	4.42	1.79	2.63	5243
XI	10	12	250	1000	200	0.9	0.98	223.6	229.9	3.1	1.54	1.56	5781
XII	10	12	250	1000	300	0.9	0.99	273.8	225.1	3.54	1.52	2.02	5781

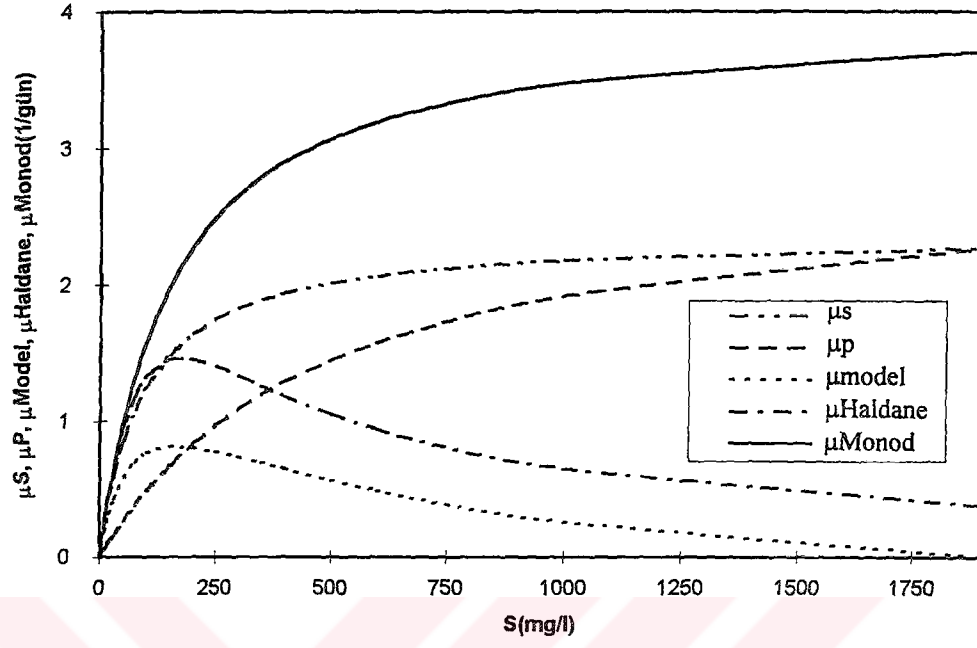
So: çoğalmanın sıfıra eşitlendiği konsantrasyonu, S^* : çoğalmanın azalmaya başladığı kritik konsantrasyonu göstermektedir.
 K_s , K_p ve K_i 'nin birimi mg/l, μ_s , μ_p ve μ_i 'lerin birimi 1/gün ; λ ve k_i ise birimsizdir

Bu tablolardan görüldüğü gibi önerilen modele göre S_o değeri için kabul edilebilir değer sağlanacak şekilde λ katsayısı değiştirilmiştir. Buna göre $\mu_{ms}=4 \text{ gün}^{-1}$ için değerlendirmelerin yer aldığı Tablo 4.2'den μ_{mp} 'nin artması ile λ 'nın daha düşük değerler aldığı V, IV nolu uygulamalardan görülmektedir. Benzer durum μ_{ms} , μ_{mp} ve K_s değiştirilmeden K_p 'nin artması halinde görülmektedir.(XIII ve XIV). Yine aynı nolu satırlardan, K_p 'nin artması ile iki model için hesaplanan μ farkının azaldığı görülmektedir. μ_{ms} ve μ_{mp} 'nin birbirine yakın olduğu I-V satırlarına göre, benzer fark elde edebilmek için S_o değeri artmaktadır. Şekil 4.2 ve 4.3'de bu hesaplamalar örnek gösterilmiştir.

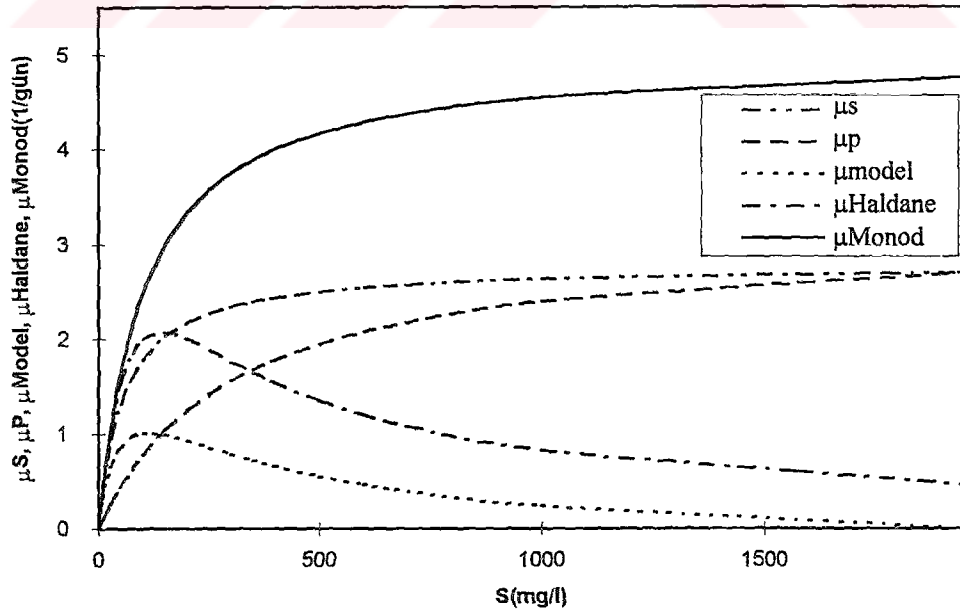


Şekil 4.2 VII nolu uygulama için çoğalma eğrilerinin değişimi(Tablo 4.2)

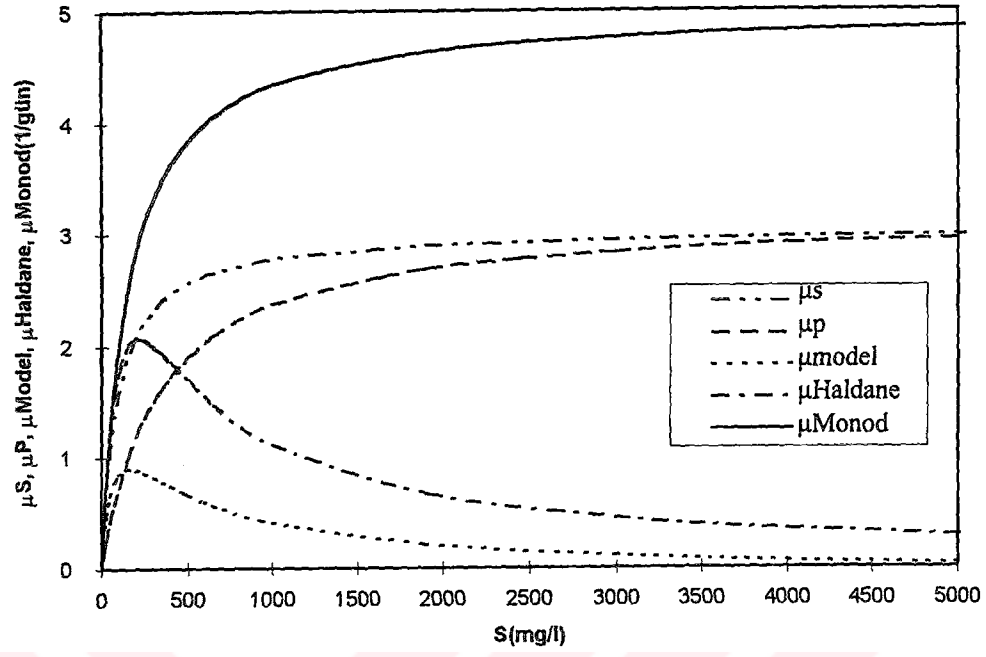
$\mu_{ms}=5 \text{ gün}^{-1}$ için yapılan hesaplamaların özetlendiği Tablo 4.3'de benzer durum gözlenmektedir. Ancak, iki model arasındaki μ farkı daha yüksektir. Tablo 4.3'de yer alan hesaplamalara göre eğrilerin değişimine örnek Şekil 4.4 ve 4.5'de verilmiştir. $\mu_{ms}=7, 8, 9$ ve 10 gün^{-1} için yapılan irdelemelerin yer aldığı Tablo 4.4, 4.5, 4.6, 4.7'den görüldüğü gibi, önerilen modele göre hesaplanan S_o değerinin küçük değerler alabilmesi için λ 'nın artması gerekmektedir. Diğer yandan μ_{ms} ile μ_{mp} arasındaki farkın artması gerekmekte, dolayısıyla da μ_{model} azalacağı için $\mu_{Haldane}$ ile μ_{model} arasındaki fark giderek artmaktadır. Bu durum Şekil 4.6, 4.7, 4.8 ve 4.9'dan görülmektedir.



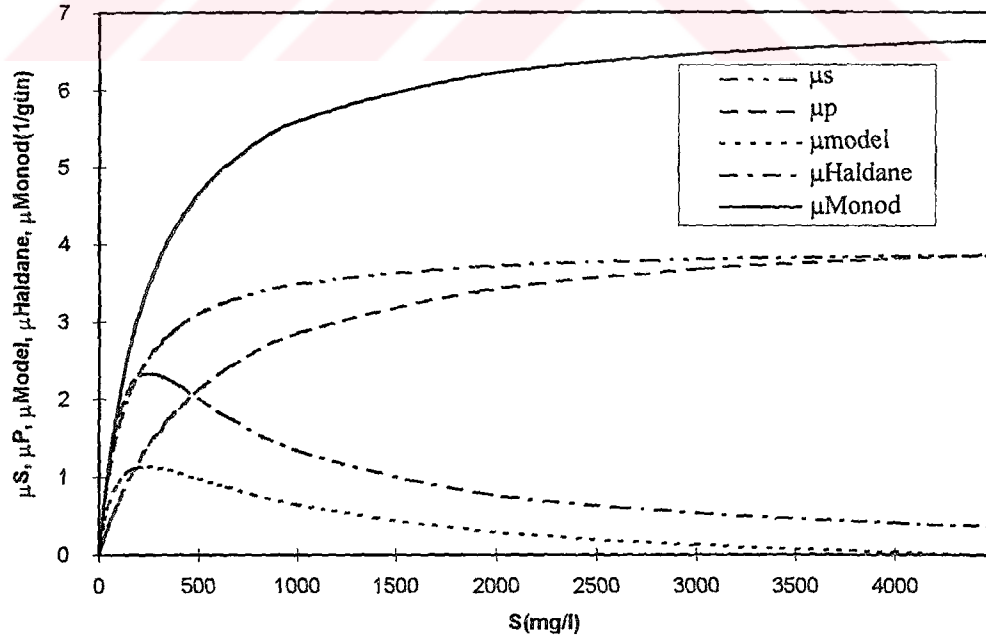
Şekil 4.3 XIII nolu uygulama için çoğalma eğrilerinin değişimi(Tablo 4.2)



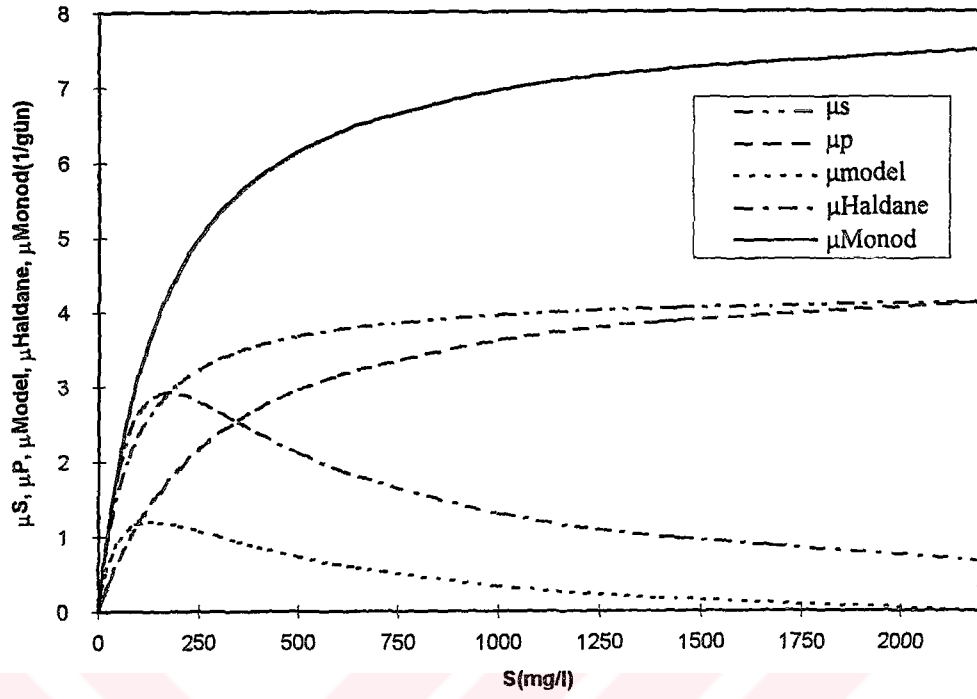
Şekil 4.4 VI nolu uygulama için çoğalma eğrilerinin değişimi(Tablo 4.3)



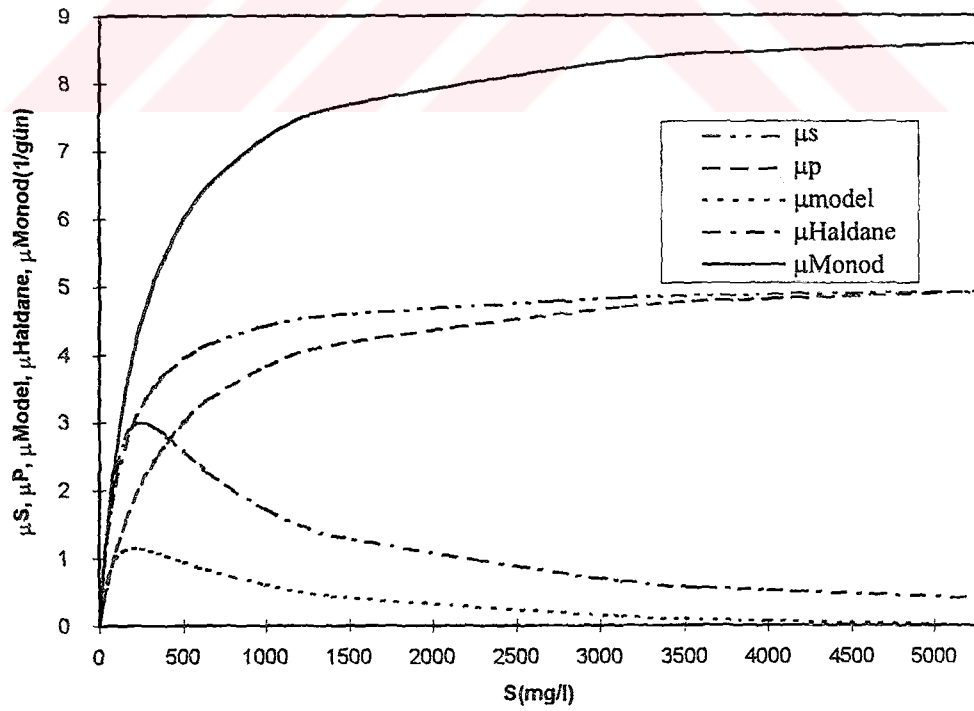
Şekil 4.5 VIII nolu uygulama için çoğalma eğrilerinin değişimi(Tablo 4.3)



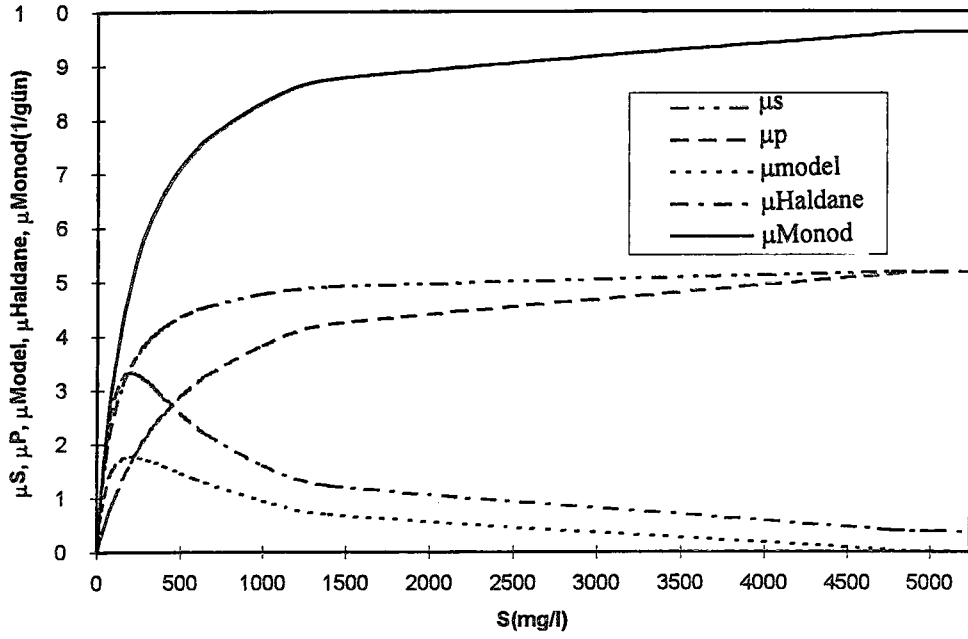
Şekil 4.6 XV nolu uygulama için çoğalma eğrilerinin değişimi(Tablo 4.4)



Şekil 4.7 VIII nolu uygulama için çoğalma eğrilerinin değişimi(Tablo 4.5)



Şekil 4.8 XII nolu uygulama için çoğalma eğrilerinin değişimi(Tablo 4.6)



Şekil 4.9 VIII nolu uygulama için çoğalma eğrilerinin değişimi(Tablo 4.7)

II. tip uygulama:

Bu irdeleme şekli için hesaplanan kinetik sabitler Tablo 4.8-4.12’de özetlenmiştir.

Tablo 4.8’den K_s ve K_i değiştirilmeden λ ’nın artırılması halinde k ’nın artırılabilmesi için μ_{mp} ’nin artması gerektiği görülmektedir. Ancak, bu durumda k_i ’nin değeri de azalmaktadır. k ’nın artırılması ile doğal olarak iki model arasındaki μ farkı azalmaktadır. K_s aynı kalmak üzere K_i ’nin artırılması ile benzeri değişimler gözlenmektedir. Ancak, μ_{mp} ve K_p ’nin değeri büyürken iki model arasındaki μ farkı da artmaktadır. Haldane modelinde K_i ’nin artması ile inhibisyon derecesi azaldığından bizim modelimize göre çoğalma eğrisinin kapanabilmesi için bu değerlerin artması doğal sonuçtur.

K_s ’in artırılması halinde ise μ_{mp} ve K_p artarken k daha düşük değerler aldığı halde iki model için hesaplanan çoğalma hızları arasındaki fark azalmaktadır.

Tablo 4.8 Kritik S değerlerinin aynı olması hali için $\mu_{ms}=4$ (gün⁻¹)'e Önerilen Model'in irdelenmesi

No:	Ks	Ki	λ	k	x	ki	μ_{mp}	Kp	So	$\mu_{Haldane-\mu_{model}}$
I	50	400	0.8	0.66	4.85	0.893	6.3	1577	6008	0.7966
II	50	400	0.8	0.68	4.60	0.782	7.1	1601	6151	0.7498
III	50	400	0.8	0.7	4.375	0.683	8.4	1715	5052	0.7029
IV	50	400	0.9	0.64	5.125	0.9	5.9	1864	4696	0.8435
V	50	400	0.9	0.65	4.975	0.84	5.9	1745	6345	0.8201
VI	50	400	0.9	0.66	4.85	0.79	6.3	1774	6008	0.7966
VII	50	400	0.9	0.68	4.6	0.69	7.2	1801	6151	0.7498
VIII	50	400	0.9	0.7	4.36	0.60	8.2	1858	6176	0.7029
IX	50	600	0.8	0.65	6.08	0.94	6.8	2751	4924	0.88756
X	50	600	0.8	0.66	5.95	0.89	7.4	2868	4476	0.8622
XI	50	600	0.8	0.69	5.55	0.75	8.3	2731	7448	0.7861
XII	50	600	0.8	0.7	5.4	0.69	8.2	2531	7448	0.7607
XIII	50	600	0.9	0.66	5.925	0.78	6.7	2832	6496	0.8620
XIV	50	600	0.9	0.67	5.8	0.74	7.3	2972	5599	0.8368
XV	50	600	0.9	0.69	5.55	0.66	8.3	3134	5009	0.7861
XVI	50	600	0.9	0.7	5.425	0.62	8.8	3157	5052	0.7607

Tablo 4.8 devamı

No:	Ks	Ki	λ	k	x	ki	μ_{mp}	Kp	So	$\mu_{Haldane-\mu model}$
XVII	100	400	0.8	0.64	3.58	0.98	5.8	1620	5836	0.72
XVIII	100	400	0.8	0.65	3.45	0.91	6.3	1640	5702	0.70
XIX	100	400	0.8	0.70	3	0.625	10.8	2400	2600	0.60
XX	100	400	0.9	0.64	3.6	0.88	5.8	1888	5096	0.72
XXI	100	400	0.9	0.65	3.55	0.86	6.7	2218	3371	0.70
XXII	100	400	0.9	0.7	2.95	0.53	10.8	2545	2934	0.60
XXIII	100	600	0.8	0.68	4	0.79	7.8	2818	5355	0.7046
XXIV	100	600	0.8	0.7	3.8	0.69	9.4	3145	4384	0.6606
XXV	100	600	0.9	0.65	4.4	0.88	7	3524	4180	0.7707
XXVI	100	600	0.9	0.68	4	0.70	7.8	3171	5355	0.7046
XXVII	100	600	0.9	0.7	3.8	0.61	9.4	3598	4384	0.6606
XXVIII	100	600	0.9	0.75	3.2	0.34	15.7	4147	4837	0.5505

Tablo 4.8 devamı

No:	Ks	Ki	λ	k	x	ki	μ_{mp}	Kp	So	$\mu_{Haldane-\mu model}$
XXIX	200	400	0.8	0.63	2.4	0.87	7.2	2063	3672	0.6130
XXX	200	400	0.8	0.65	2.2	0.69	9.7	2528	2804	0.5799
XXXI	200	400	0.8	0.68	2.2	0.69	12.9	3964	1906	0.5301
XXXII	200	400	0.8	0.7	2.1	0.61	17.7	5340	1644	0.4970
XXXIII	200	400	0.9	0.63	2.4	0.77	7.2	2321	3672	0.6130
XXXIV	200	400	0.9	0.65	2.3	0.69	8.9	2914	2675	0.5799
XXXV	200	400	0.9	0.68	2.2	0.62	13	4439	1906	0.5301
XXXVI	200	400	0.9	0.7	2.1	0.54	17.7	6009	1644	0.4970
XXXVII	200	600	0.8	0.65	3	0.91	7.1	3073	5016	0.6497
XXXVIII	200	600	0.8	0.68	2.7	0.69	10	3759	3819	0.5940
XXXIX	200	600	0.8	0.7	2.6	0.63	12.9	4907	2949	0.5569
XXXX	200	600	0.9	0.65	3	0.81	7.1	3457	5016	0.6497
XXXXI	200	600	0.9	0.68	2.6	0.56	10.3	3914	4415	0.5940
XXXXII	200	600	0.9	0.7	2.5	0.49	13.1	5016	3296	0.5569

Tablo 4.9 Kritik S değerlerinin aynı olması hali için $\mu_{ms}=6$ (gün⁻¹)'e Önerilen Model'in irdelenmesi

No:	Ks	Ki	λ	k	x	ki	μ_{mp}	Kp	So	$\mu_{Haldane-\mu model}$
I	100	400	0.8	0.64	3.53	0.95	8.5	1496	8934	1.08
II	100	400	0.8	0.65	3.48	0.93	9.6	1721	4760	1.05
III	100	400	0.8	0.66	3.35	0.84	10.4	1743	4708	1.02
IV	100	400	0.8	0.68	3.1	0.69	12.8	1860	4290	0.96
V	100	400	0.9	0.64	3.6	0.89	8.8	1888	5096	1.08
VI	100	400	0.9	0.65	3.5	0.83	9.7	2006	4274	1.05
VII	100	400	0.9	0.66	3.35	0.75	10.4	1960	4708	1.02
VIII	100	400	0.9	0.68	3.1	0.61	12.8	2093	4293	0.96
XIX	100	600	0.8	0.7	3.7	0.64	13.1	2579	8620	0.99
X	100	600	0.8	0.72	3.5	0.54	16.2	2924	6409	0.924
XI	100	600	0.9	0.66	4.25	0.82	10.5	3219	5015	1.123
XII	100	600	0.9	0.68	4	0.7	11.8	3171	5355	1.056
XIII	100	600	0.9	0.7	3.7	0.57	13.1	2901	8620	0.99

Tablo 4.9 devamı

No:	Ks	Ki	λ	k	x	ki	μ_{mp}	Kp	So	$\mu_{Haldane-\mu model}$
XIV	200	400	0.8	0.62	2.40	0.87	10	1831	4780	0.9444
XV	200	400	0.8	0.64	2.45	0.92	11.4	2445	2847	0.8947
XVI	200	400	0.8	0.65	2.40	0.87	12.9	2765	2492	0.8698
XVII	200	400	0.8	0.66	2.35	0.83	14.7	3146	2226	0.845
XVIII	200	400	0.9	0.6	2.6	0.93	7.8	1730	8615	0.9941
XIX	200	400	0.9	0.65	2.4	0.77	12.9	3111	2492	0.8698
XX	200	400	0.9	0.7	2.1	0.54	26.6	6009	1644	0.7455
XXI	200	600	0.8	0.64	3	0.91	9.5	2559	7868	1.002
XXII	200	600	0.8	0.65	2.9	0.84	10.6	2742	6552	0.9746
XXIII	200	600	0.8	0.66	2.85	0.81	11.8	3089	5052	0.9467
XXIV	200	600	0.8	0.68	2.4	0.48	18.4	3390	5509	0.8910
XXV	200	600	0.9	0.64	3	0.81	9.5	2879	7868	1.002
XXVI	200	600	0.9	0.65	2.9	0.75	10.6	3085	6552	0.9746
XXVII	200	600	0.9	0.67	2.8	0.69	13.3	3936	4144	0.9189
XXVIII	200	600	0.9	0.68	2.6	0.56	15.4	3913	4415	0.8910

Tablo 4.10 Kritik S değerlerinin aynı olması hali için $\mu_{ms}=8$ (gün⁻¹)'e Önerilen Model'in irdelenmesi

No:	Ks	Ki	λ	k	x	ki	μ_{mp}	Kp	So	$\mu_{Haldane-\mu model}$
I	100	400	0.8	0.65	3.5	0.94	12.9	1783	4273	1.4
II	100	400	0.8	0.68	3.2	0.75	17.3	2120	3033	1.28
III	100	400	0.9	0.65	3.5	0.83	12.9	2000	4273	1.4
IV	100	400	0.9	0.7	3	0.56	21.6	2700	2600	1.2
V	100	600	0.8	0.65	4.35	0.97	12.7	2658	5999	1.541
VI	100	600	0.8	0.68	4	0.79	15.7	2818	5355	1.409
VII	100	600	0.8	0.7	3.7	0.64	17.5	2579	8620	1.321
VIII	100	600	0.9	0.65	4.35	0.86	12.7	2990	5999	1.54
IX	100	600	0.9	0.7	3.8	0.61	18.8	3538	4384	1.31

Tablo 4.10 devamı

No:	Ks	Ki	λ	k	x	ki	μ_{mP}	Kp	So	$\mu_{Haldane-\mu model}$
X	200	400	0.8	0.62	2.4	0.87	13.4	1831	4780	1.259
XI	200	400	0.8	0.64	2.4	0.87	15.5	2363	2973	1.192
XII	200	400	0.8	0.66		0.78	19.8	3015	2303	1.126
XIII	200	400	0.9	0.6	2.65	0.97	10.1	1767	7715	1.325
XIV	200	400	0.9	0.64	2.4	0.77	15.5	2659	2973	1.192
XV	200	400	0.9	0.66	2.3	0.69	19.8	3392	2303	1.126
XVI	200	600	0.8	0.64	3.1	0.99	12.7	2890	5640	1.336
XVII	200	600	0.8	0.66	2.8	0.77	15.9	2950	5634	1.262
XVIII	200	600	0.9	0.64	3.1	0.88	12.7	3251	5613	1.336
XIX	200	600	0.9	0.66	2.8	0.69	15.9	3318	5634	1.262
XX	200	600	0.9	0.68	2.7	0.62	19.9	4229	3819	1.188

Tablo 4.11 Kritik S değerlerinin aynı olması hali için $\mu_{mS}=10$ (gün⁻¹)'e Önerilen Model'in irdelenmesi

No:	Ks	Ki	λ	k	x	ki	μ_{mP}	Kp	So	$\mu_{Haldane-\mu model}$
I	100	400	0.8	0.65	3.45	0.91	15.7	1640	5702	1.75
II	100	400	0.8	0.67	3.3	0.81	19.6	2001	3331	1.65
III	100	400	0.8	0.69	2.95	0.59	24.4	1921	4391	1.55
IV	100	400	0.9	0.64	3.6	0.89	14.6	1888	5096	1.8
V	100	400	0.9	0.65	3.5	0.83	16.1	2005	4273	1.75
VI	100	400	0.9	0.66	3.35	0.75	17.35	1960	4708	1.7
VII	100	400	0.9	0.68	3.05	0.58	21.6	1998	5253	1.6
VIII	100	600	0.8	0.65	4.35	0.97	15.9	2658	5999	1.927
IX	100	600	0.8	0.66	4.25	0.92	17.5	2862	5015	1.871
X	100	600	0.8	0.67	4.1	0.84	17.9	2653	6208	1.816
XI	100	600	0.8	0.68	4	0.79	19.6	2889	5355	1.762
XII	100	600	0.9	0.65	4.35	0.86	15.9	2990	5999	1.927
XIII	100	600	0.9	0.66	4.25	0.82	17.5	3219	5015	1.872

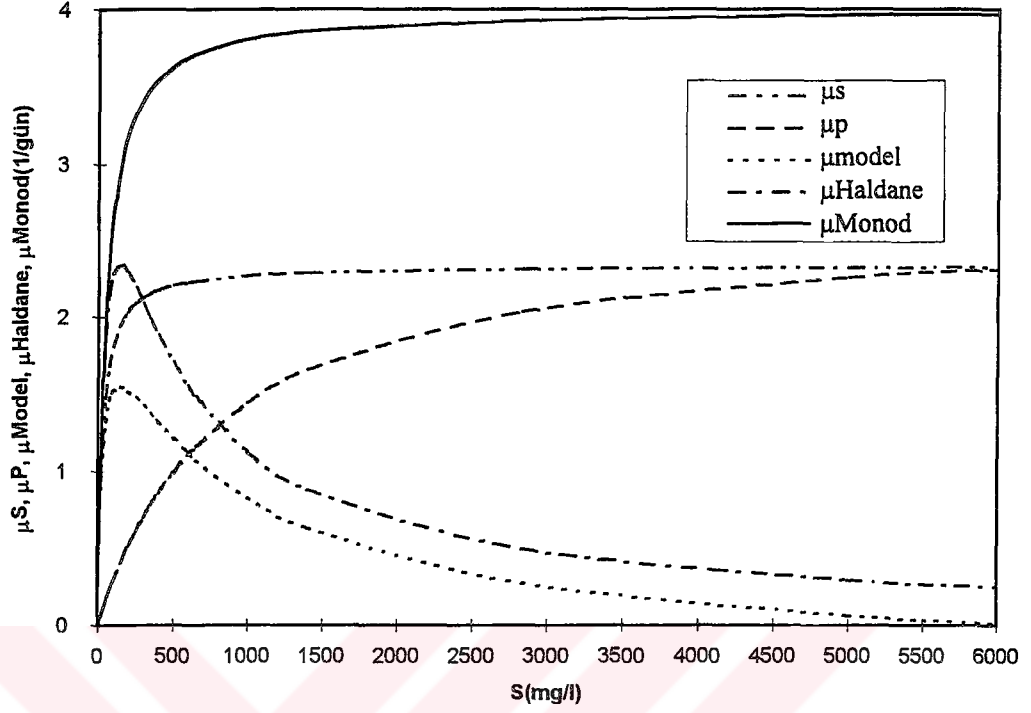
Tablo 4.11 devamı

No:	Ks	Ki	λ	k	x	ki	μ_{mp}	Kp	So	$\mu_{Haldane-\mu model}$
XIV	200	400	0.8	0.64	2.4	0.87	19.4	2363	2973	1.491
XV	200	400	0.8	0.65	2.35	0.83	21.8	2662	2589	1.449
XVI	200	400	0.9	0.64	2.4	0.77	19.4	2659	2973	1.491
XVII	200	400	0.9	0.65	2.3	0.69	22.4	2914	2676	1.449
XVIII	200	600	0.8	0.65	2.95	0.88	17.6	2886	5718	1.624
XIX	200	600	0.8	0.66	2.85	0.81	19.7	3089	5052	1.577
XX	200	600	0.8	0.67	2.7	0.7	22.5	3190	4950	1.531
XXI	200	600	0.9	0.64	3.05	0.85	15.8	3042	6621	1.671
XXII	200	600	0.9	0.65	3	0.81	17.7	3457	5016	1.624
XXIII	200	600	0.9	0.66	2.8	0.69	19.8	3318	5634	1.578

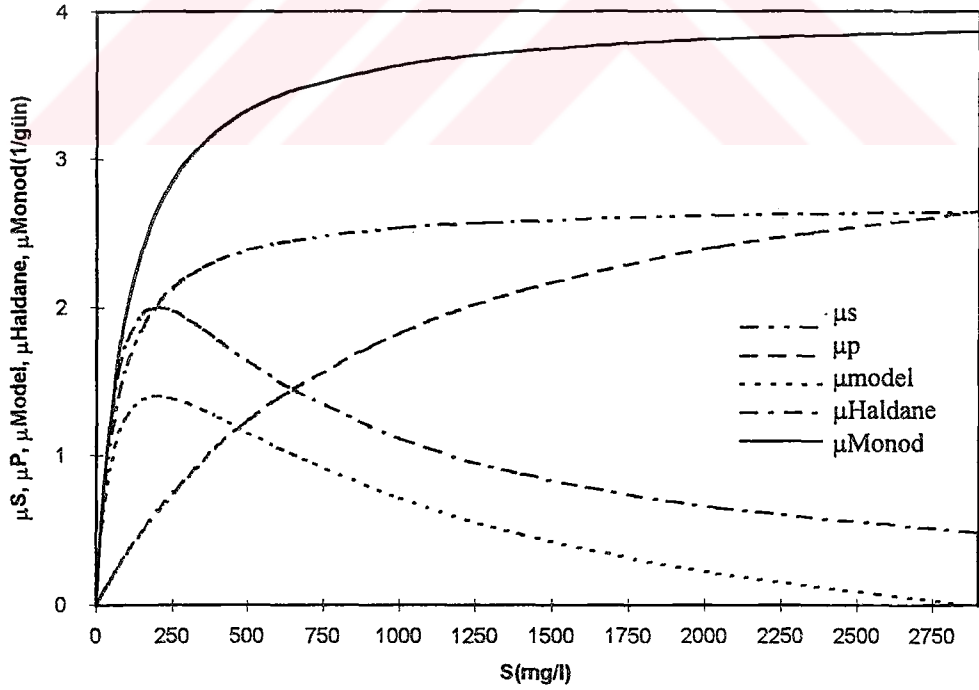
Tablo 4.12 Kritik S değerlerinin aynı olması hali için $\mu_{ms}=12$ (gün⁻¹)'e Önerilen Model'in irdelenmesi

No:	Ks	Ki	λ	k	x	ki	μ_{mp}	Kp	So	$\mu_{Haldane-\mu model}$
I	100	400	0.8	0.68	3.1	0.69	25.6	1860	4293	1.92
II	100	400	0.8	0.72	2.8	0.5	41.8	2788	2284	1.68
III	100	400	0.9	0.68	3.1	0.61	25.6	2093	4293	1.92
IV	100	400	0.9	0.72	2.7	0.39	43.8	2944	2717	1.68
V	100	600	0.8	0.72	3.5	0.54	32.4	2925	6409	1.85
VI	100	600	0.8	0.75	3.2	0.38	47.2	3680	4837	1.65
VII	200	400	0.8	0.68	2.2	0.69	38.9	3946	1906	1.59
VIII	200	400	0.8	0.72	2	0.52	76.6	7570	1457	1.39
IX	200	400	0.9	0.68	2.3	0.69	39.5	5040	1790	1.59
X	200	400	0.9	0.72	2	0.46	76.6	8516	1458	1.39
XI	200	600	0.8	0.65	3	0.92	21.2	3070	5016	1.95
XII	200	600	0.8	0.72	2.4	0.48	52.1	5864	2672	1.56

$\mu_{ms}=4 \text{ gün}^{-1}$ için hazırlanan Tablo 4.8 için örnek eğri değerlendirilmesi Şekil 4.10 ve 4.11'de verilmiştir.



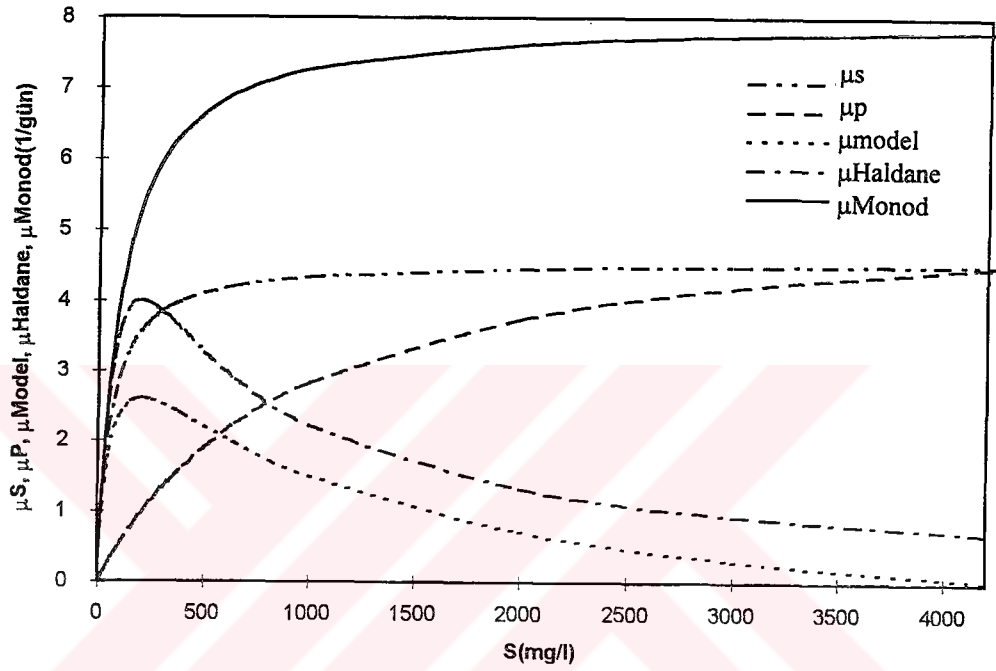
Şekil 4.10 I nolu uygulama için çoğalma eğrilerinin değişimi(Tablo 4.8)



Şekil 4.11 XXII nolu uygulama için çoğalma eğrilerinin değişimi(Tablo 4.8)

Tablo 4.9'dan görüleceği gibi, μ_{ms} 'in değerinin artması ile iki model arasındaki μ farkı artmaktadır. Bu farkın azalabilmesi için K_p 'nin artması gerekmektedir.

$\mu_{ms}=8 \text{ gün}^{-1}$ için hazırlanan Tablo 4.10'a bakıldığında iki model arasındaki μ farkının daha da arttığı görülmektedir. Eğrilerin değişimine bir örnek Şekil 4.12'de gösterilmiştir.



Şekil 4.12 III nolu uygulama için çoğalma eğrilerinin değişimi(Tablo 4.10)

$\mu_{ms}=10 \text{ gün}^{-1}$ olması halinde μ_{mp} 'nin değerinin çok fazla arttığı, iki model arasındaki μ farkının da buna paralel olarak artmaya devam ettiği Tablo 4.11'den görülmektedir. Bu artışlar Tablo 4.12'den görüleceği gibi $\mu_{ms}=12 \text{ gün}^{-1}$ olması halinde daha da fazla olmaktadır.

İkinci tip nümerik uygulama için ayrıca, bizim modelimize göre kritik substrat konsantrasyonunun Haldane modeline göre belirlenen kritik substrat konsantrasyonundan (h) katı kadar ötelenmesi esasına göre $\mu_{ms}=4 \text{ gün}^{-1}$ alınarak örnek bir uygulama yapılmıştır. Buna göre denklem (4.37),

$$y = x - \frac{k.P}{h^2} \cdot (1+x)^2 \quad (4.38)$$

halini almaktadır. Bu denklemde $h=1.1$, $h=1.2$, $h=1.3$ alınarak yapılan ikinci tip nümerik irdeleme sonuçları Tablo 4.13-4.15’de verilmiştir.

Bu tablolar kendi içlerinde değerlendirildiklerinde, yukarıda bahsedilen benzer değişimler gözlenmektedir. h ’nın artması ile μ_{mp} ’de çok az bir azalma sağlanabilmekte, diğer yandan k ’nın artmasına paralel olarak iki model arasındaki μ farkı azalmaktadır. $h=1$ alınarak aynı μ_{ms} için verilmiş olan Tablo 4.9 ile bu tablolar karşılaştırıldığında, aynı değişimler söylenebilmektedir.

Şekil 4.13’de $h=1.1$, Şekil 4.14’de $h=1.2$ ve Şekil 4.15’de $h=1.3$ için örnek değişimler verilmiştir.

İkinci tip nümerik irdelemelere ilave olarak $h=1$ (S^* ’ler eşit) olmak üzere farklı K_s ve K_i değerleri için yapılmış hesaplamalardan örnekler Tablo 4.16-4.18’de verilmiştir.

Tablo 4.16’ya göre, K_s aynı olmak üzere K_i ’nin azalması ile k ’da ve μ_{mp} ’de çok az değişim olmakla birlikte, iki model arasındaki μ farkı da $\mu_{Haldane}$ ’nin azalmasına paralel olarak azalmaktadır. Buna göre, K_p değerleri de azalmaktadır. K_i aynı olmak üzere K_s arttırıldığında yine μ farkı azalırken μ_{mp} ve K_p artmaktadır(VI ve IX). Şekil 4.16 ve 4.17’de bu tabloya göre çizilen eğrilerin değişimi gösterilmiştir.

$\mu_{ms}=6 \text{ gün}^{-1}$ için yapılan hesaplamaların özetlendiği Tablo 4.17’den benzeri değişimleri görmek mümkündür. Bu hesaplamalara göre çoğalma eğrilerinin değişimine örnekler Şekil 4.18 ve 4.19’da verilmiştir.

Tablo 4.18’den yine μ farkının azaldığı görülmekte, k_i değerleri de azalmaya devam etmektedir. Bu durumda μ_{mp} oldukça yüksek değerler almaktadır. Bu hesaplamalar için çoğalma eğrilerinin değişimine bir örnek Şekil 4.20’de verilmiştir.

Tablo 4.13 Kritik S değerlerinin aynı olması hali ve $h=1,1$ için $\mu_{ms}=4$ (gün⁻¹)'e Önerilen Model'in irdelenmesi

No:	Ks	Ki	λ	k	x	ki	μ_{mp}	Kp	So	$\mu_{Haldane-\mu model}$
I	100	400	0.8	0.67	3.49	0.93	5.8	1507	8655	0.711
II	100	400	0.8	0.68	3.45	0.91	6.5	1732	4686	0.692
III	100	400	0.8	0.7	3.2	0.75	7.6	1740	5056	0.657
IV	100	400	0.8	0.72	3.05	0.66	9.4	2033	3487	0.622
V	100	400	0.9	0.67	3.55	0.86	6	1878	5227	0.711
VI	100	400	0.9	0.66	3.66	0.92	5.6	1843	5548	0.728
VII	100	400	0.9	0.68	3.47	0.82	6.6	2023	4187	0.694
VIII	100	400	0.9	0.7	3.2	0.67	7.6	1957	5056	0.6577
XIX	100	600	0.8	0.68	4.25	0.92	6.4	2537	7000	0.754
X	100	600	0.8	0.69	4.15	0.87	6.9	2642	6229	0.733
XI	100	600	0.8	0.7	4	0.79	7.1	2422	9202	0.714
XII	100	600	0.8	0.72	3.8	0.7	8.3	2605	7521	0.674
XIII	100	600	0.9	0.66	4.5	0.93	5.9	3022	5833	0.793
XIV	100	600	0.9	0.68	4.25	0.82	6.4	2853	7000	0.753

Tablo 4.13 devamı

No:	Ks	Ki	λ	k	x	ki	μ_{mp}	Kp	So	$\mu_{Haldane-\mu model}$
XV	200	400	0.8	0.65	2.45	0.92	6.3	1773	5159	0.633
XVI	200	400	0.8	0.66	2.4	0.87	6.9	1945	4136	0.618
XVII	200	400	0.8	0.67	2.35	0.83	7.6	2139	3474	0.604
XVIII	200	400	0.8	0.68	2.3	0.78	8.4	2360	3009	0.589
XIX	200	400	0.9	0.64	2.53	0.88	5.7	1844	6577	0.645
XX	200	400	0.9	0.65	2.4	0.77	6.5	1965	5483	0.634
XXI	200	400	0.9	0.66	2.3	0.69	7.5	2137	4515	0.620
XXII	200	400	0.9	0.67	2.3	0.7	7.9	2368	3616	0.604
XXIII	200	600	0.8	0.67	3	0.92	6.3	2555	7917	0.666
XXIV	200	600	0.8	0.68	2.9	0.84	7	2684	6916	0.650
XXV	200	600	0.8	0.7	2.6	0.63	9.2	2858	6914	0.919
XXVI	200	600	0.9	0.66	3.2	0.94	5.9	3176	5950	0.681
XXVII	200	600	0.9	0.68	2.8	0.69	7.2	2780	9875	0.651
XXVIII	200	600	0.9	0.7	2.7	0.62	8.7	3385	5603	0.618

Tablo 4.14 Kritik S değerlerinin aynı olması hali ve $h=1,2$ için $\mu_{ms}=4$ (gün⁻¹)'e Önerilen Model'in irdelenmesi

No:	Ks	Ki	λ	k	x	ki	μ_{mp}	Kp	So	$\mu_{Haldane-\mu model}$
I	100	400	0.8	0.69	3.55	0.87	5.7	1555	7080	0.710
II	100	400	0.8	0.7	3.45	0.91	6.2	1590	6522	0.694
III	100	400	0.8	0.72	3.25	0.78	7.2	1672	5740	0.663
IV	100	400	0.9	0.68	3.7	0.94	5.6	1899	4992	0.725
V	100	400	0.9	0.7	3.45	0.81	6.2	1790	6521	0.695
VI	100	400	0.9	0.72	3.25	0.69	7.2	1881	5740	0.662
VII	100	600	0.8	0.7	4.25	0.92	6.4	2503	7340	0.748
VIII	100	600	0.8	0.72	4.05	0.82	7.2	2594	6772	0.711
IX	100	600	0.8	0.75	3.75	0.66	8.8	2702	6761	0.657
X	100	600	0.9	0.68	4.475	0.92	5.8	2888	6627	0.785
XI	100	600	0.9	0.7	4.25	0.82	6.4	2816	7340	0.748
XII	100	600	0.9	0.75	3.725	0.58	8.6	2891	8530	0.657

Tablo 4.14 devamı

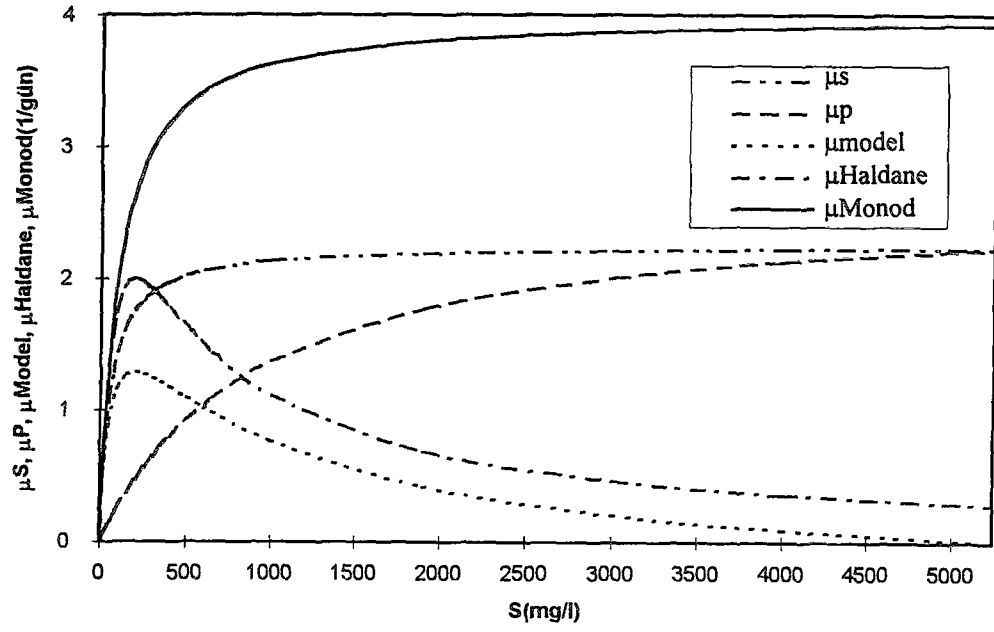
No:	Ks	Ki	λ	k	x	ki	μ_{mp}	Kp	So	$\mu_{Haldane-\mu model}$
XIII	200	400	0.8	0.67	2.5	0.96	5.8	1630	6779	0.641
XIV	200	400	0.8	0.68	2.2	0.69	7.9	1705	6741	0.636
XV	200	400	0.8	0.7	2.1	0.61	9.6	2062	4257	0.611
XVI	200	400	0.8	0.72	2.2	0.69	9.5	2439	2942	0.578
XVII	200	400	0.9	0.66	2.6	0.93	5.2	1727	8457	0.653
XVIII	200	400	0.9	0.67	2.55	0.89	5.6	1882	6084	0.639
XIX	200	400	0.9	0.68	2.5	0.85	6.1	2040	4794	0.626
XX	200	400	0.9	0.7	2.4	0.77	7.3	2415	3428	0.600
XXI	200	600	0.8	0.7	3	0.92	6.5	2639	6766	0.654
XXII	200	600	0.8	0.72	2.8	0.77	7.8	2869	6014	0.626
XXIII	200	600	0.9	0.69	3.1	0.88	6	2948	7192	0.668
XXIV	200	600	0.9	0.7	2.95	0.78	6.5	2846	8300	0.6558
XXV	200	600	0.9	0.72	2.7	0.62	8.1	2984	8115	0.629

Tablo 4.15 Kritik S değerlerinin aynı olması hali ve $h=1,3$ için $\mu_{ms}=4$ (gün⁻¹)'e Önerilen Model'in irdelenmesi

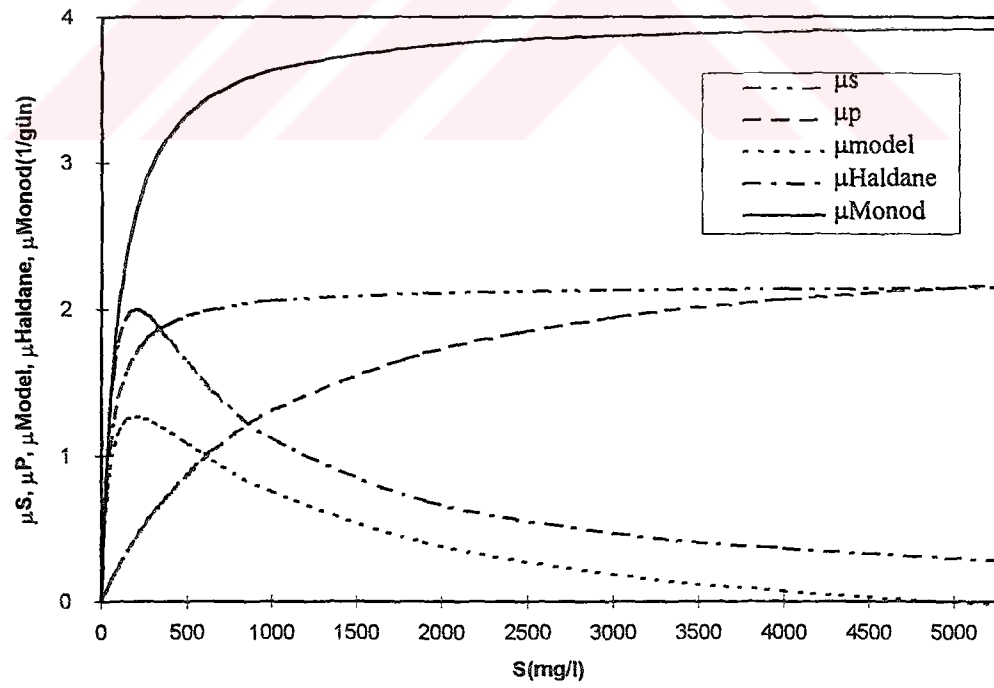
No:	Ks	Ki	λ	k	x	ki	μ_{mp}	Kp	So	$\mu_{Haldane-\mu model}$
I	100	400	0.8	0.72	3.45	0.91	6.1	1549	7470	0.687
II	100	400	0.8	0.75	3.15	0.72	7.6	1623	7240	0.646
III	100	400	0.9	0.7	3.675	0.93	5.5	1807	5987	0.716
IV	100	400	0.9	0.72	3.475	0.82	6.1	1823	5951	0.687
V	100	400	0.9	0.75	3.175	0.65	7.6	1884	6016	0.645
VI	100	600	0.8	0.72	4.225	0.91	6.4	2468	7785	0.735
VII	100	600	0.8	0.75	3.95	0.77	7.7	2632	6668	0.685
VIII	100	600	0.9	0.71	4.325	0.86	6.1	2763	7808	0.753
IX	100	600	0.9	0.72	4.225	0.81	6.4	2777	7785	0.735
X	100	600	0.9	0.75	3.95	0.68	7.7	2960	6668	0.684

Tablo 4.15 devamı

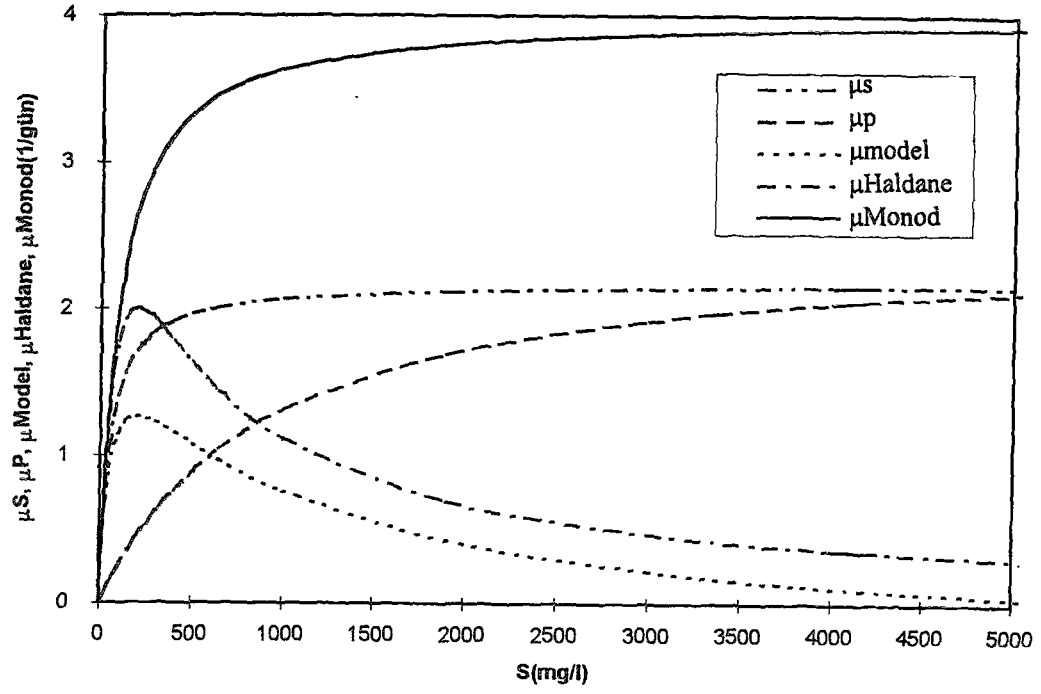
No:	Ks	Ki	λ	k	x	ki	μ_{mp}	Kp	So	$\mu_{Haldane-\mu model}$
XI	200	400	0.8	0.7	2.45	0.92	6.1	1645	6647	0.629
XII	200	400	0.8	0.72	2.3	0.78	7.4	1874	4676	0.609
XIII	200	400	0.8	0.75	2.3	0.78	8.9	2547	2720	0.567
XIV	200	400	0.9	0.7	2.5	0.85	5.9	1895	5960	0.627
XV	200	400	0.9	0.72	2.4	0.77	6.9	2198	4094	0.604
XVI	200	600	0.8	0.72	3.05	0.95	6.3	2718	6529	0.65
XVII	200	600	0.8	0.75	2.75	0.73	8.1	2867	6155	0.614
XVIII	200	600	0.9	0.7	3.2	0.94	5.4	2774	8727	0.677
XIX	200	600	0.9	0.72	3	0.81	6.3	2847	8183	0.652



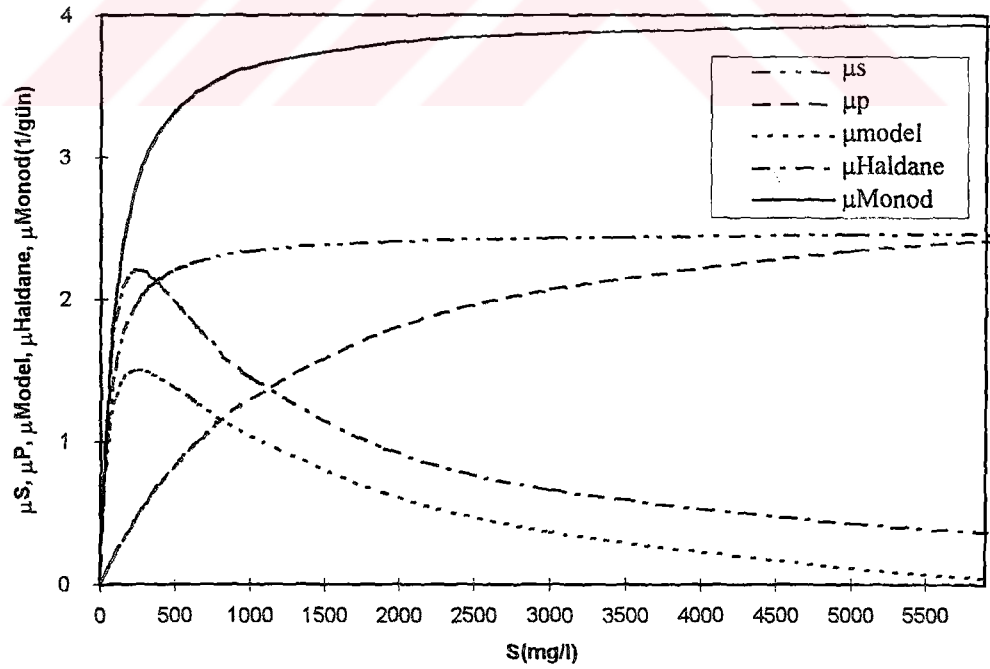
Şekil 4.13 V nolu uygulama için çoğalma eğrilerinin değişimi(Tablo 4.13)



Şekil 4.14 IV nolu uygulama için çoğalma eğrilerinin değişimi(Tablo 4.14)



Şekil 4.15 III nolu uygulama için çoğalma eğrilerinin değişimi (Tablo 4.15)



Şekil 4.16 X nolu uygulama için çoğalma eğrilerinin değişimi (Tablo 4.15)

Tablo 4.16 Kritik S değerlerinin aynı olması hali ve $h=1$ için $\mu_{ms}=4$ (gün⁻¹)'e Önerilen Model'in irdelenmesi

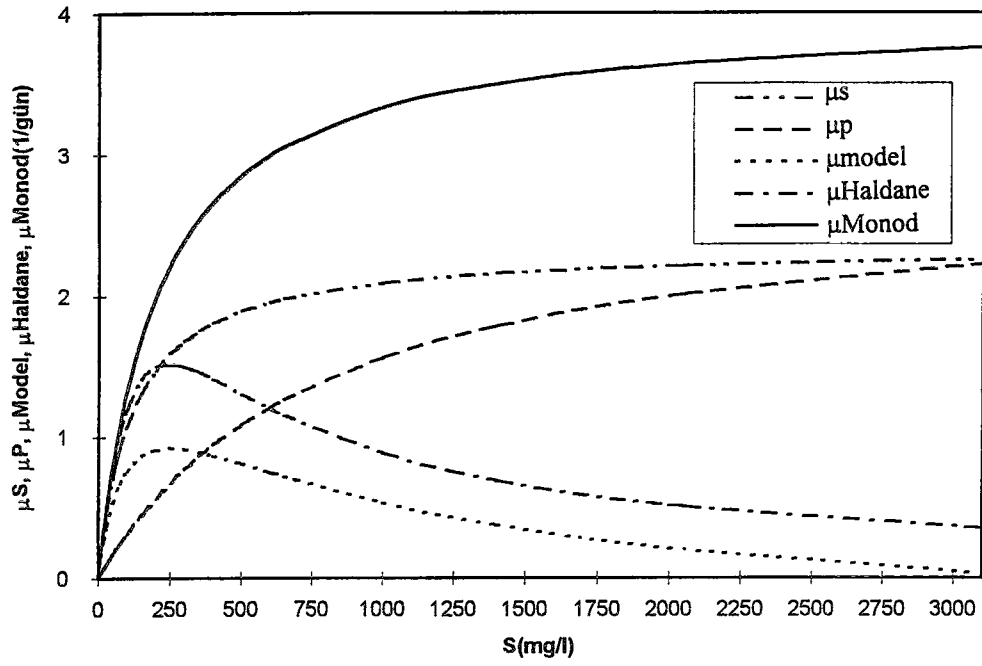
No:	Ks	Ki	S _{kritik}	λ	k	x	ki	μ_{mP}	Kp	So	μ_{model}	$\mu_{Haldane}$	$\mu_{Haldane}-\mu_{model}$
I	100	200	141	0.9	0.6	2.55	0.89	5.4	852	4764	0.99	1.66	0.67
II	100	200	141	0.9	0.61	2.55	0.89	5.7	958	2867	1.01	1.66	0.65
III	100	200	141	0.9	0.62	2.45	0.81	6.5	1043	2287	1.03	1.66	0.63
IV	100	200	141	0.9	0.64	2.4	0.77	7.8	1329	1486	1.06	1.66	0.60
V	100	300	173	0.9	0.63	3.05	0.85	5.7	1283	6477	1.17	1.86	0.69
VI	100	300	173	0.9	0.64	2.88	0.74	6.5	1311	6373	1.18	1.86	0.68
VII	150	300	212	0.9	0.6	2.6	0.93	5.2	1298	6432	0.99	1.66	0.67
VIII	150	300	212	0.9	0.62	2.55	0.89	6.1	1639	3062	1.02	1.66	0.64
IX	150	300	212	0.9	0.64	2.4	0.77	7.8	1994	2230	1.06	1.66	0.60
X	200	300	245	0.9	0.58	2.2	0.88	5.6	1388	5270	0.88	1.52	0.64
XI	200	300	245	0.9	0.6	2.1	0.79	6.7	1695	3133	0.91	1.52	0.61

Tablo 4.17 Kritik S değerlerinin aynı olması hali ve $h=1$ için $\mu_{ms}=6$ (gün⁻¹)'e Önerilen Model'in irdelenmesi

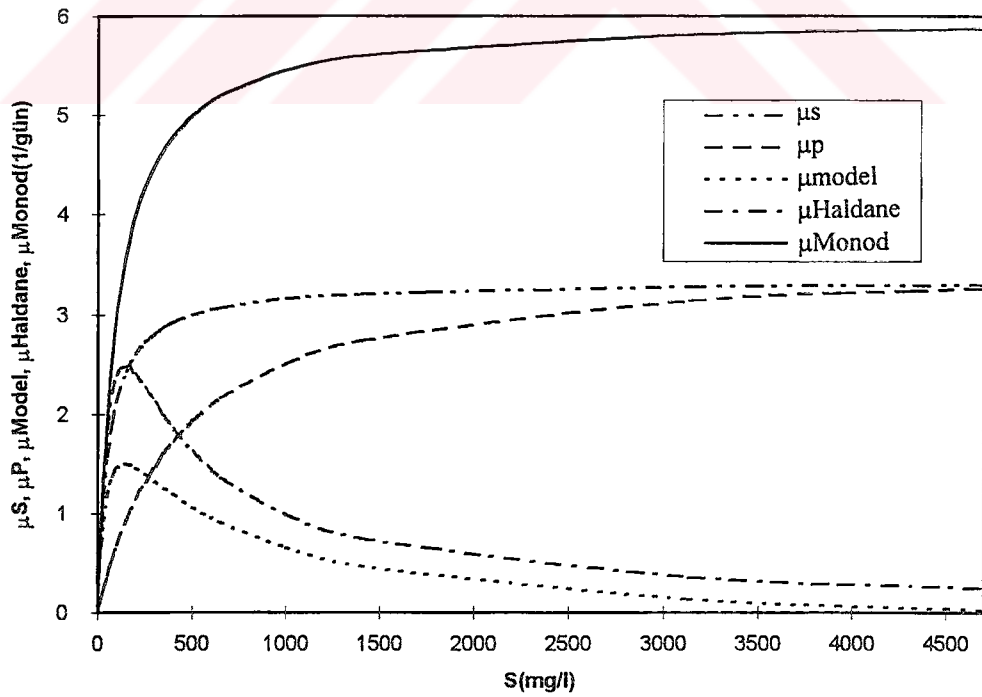
No:	Ks	Ki	S _{kritik}	λ	k	x	ki	μ_{mp}	Kp	So	μ_{model}	$\mu_{Haldane}$	$\mu_{Haldane}-\mu_{model}$
I	100	200	141	0.9	0.6	2.55	0.89	8	852	4764	1.49	2.48	0.99
II	100	200	141	0.9	0.62	2.45	0.81	9.7	1043	2287	1.54	2.48	0.94
III	100	300	173	0.9	0.65	2.8	0.69	10.9	1434	4362	1.81	2.78	0.97
IV	100	300	173	0.9	0.70	2.5	0.49	19.7	2508	1648	1.94	2.78	0.84
V	150	300	212	0.9	0.6	2.55	0.89	8	1278	7146	1.49	2.48	0.99
VI	150	300	212	0.9	0.68	2.3	0.69	19.7	3782	1345	1.68	2.48	0.80
VII	200	300	245	0.9	0.57	2.2	0.88	8	1275	7917	1.29	2.27	0.98
VIII	200	300	245	0.9	0.66	2	0.7	17.9	3600	1489	1.5	2.27	0.77
IX	200	250	224	0.9	0.54	1.9	0.78	9.1	1102	6173	1.16	2.15	0.99
X	200	250	224	0.9	0.56	2.05	0.93	8	1167	4451	1.2	2.15	0.95
XI	200	250	224	0.9	0.58	2.05	0.93	8.6	1385	2833	1.25	2.15	0.90
XII	200	250	224	0.9	0.62	2	0.87	11.8	2169	1625	1.33	2.15	0.82

Tablo 4.18 Kritik S değerlerinin aynı olması hali ve $h=1$ için $\mu_{ms}=8$ (gün⁻¹)'e Önerilen Model'in irdelenmesi

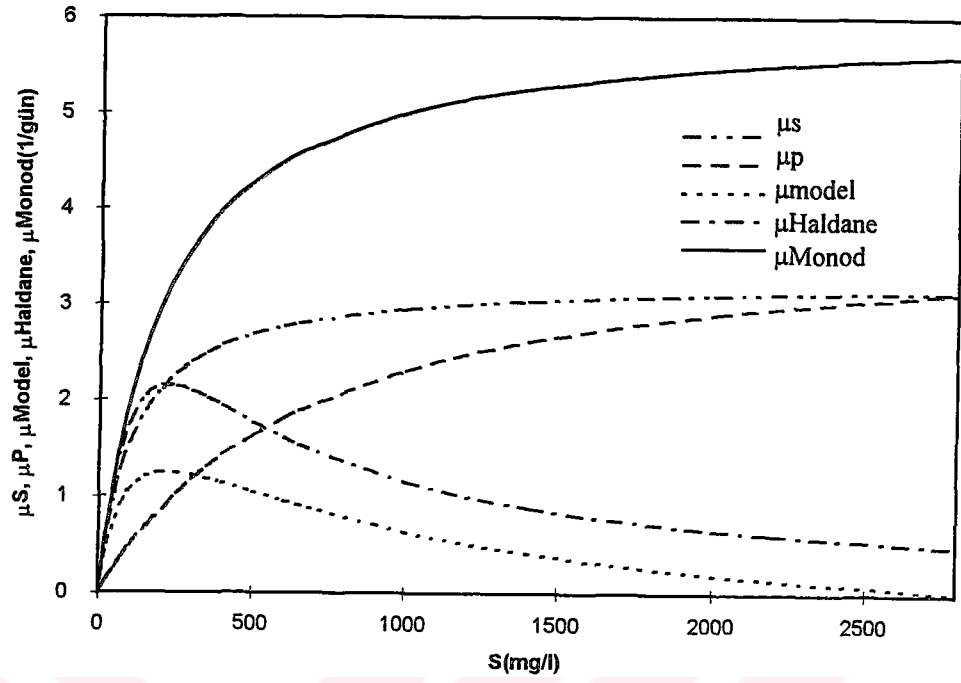
No:	Ks	Ki	S _{kritik}	λ	k	x	ki	μ_{mp}	Kp	So	μ_{model}	$\mu_{Haldane}$	$\mu_{Haldane}-\mu_{model}$
I	100	200	141	0.9	0.62	2.55	0.89	12.3	1093	2042	2.05	3.31	1.26
II	100	200	141	0.9	0.7	2	0.46	37	2808	851	2.32	3.31	0.99
III	100	300	173	0.9	0.74	2.3	0.36	47.7	4486	1137	2.74	3.71	0.97
IV	150	300	212	0.9	0.7	2.1	0.54	35.5	4507	1233	2.31	3.31	1
V	200	300	245	0.9	0.68	1.9	0.61	32.9	4900	1299	2.06	3.04	0.98
VI	200	250	224	0.9	0.54	1.9	0.78	12.1	1102	6172	1.55	2.86	1.31
VII	200	250	224	0.9	0.62	2.05	0.93	15.2	2210	1612	1.78	2.86	1.08



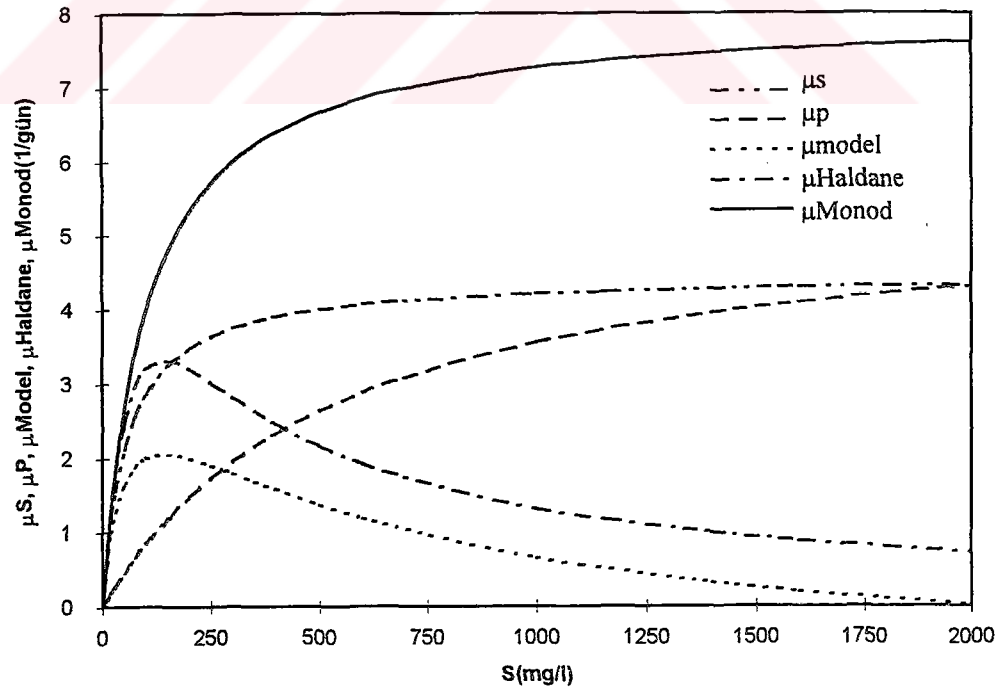
Şekil 4.17 XI nolu uygulama için çoğalma eğrilerinin değişimi(Tablo 4.16)



Şekil 4.18 I nolu uygulama için çoğalma eğrilerinin değişimi(Tablo 4.17)



Şekil 4.19 XI nolu uygulama için çoğalma eğrilerinin değişimi(Tablo 4.17)



Şekil 4.20 I nolu uygulama için çoğalma eğrilerinin değişimi(Tablo 4.18)

Yapılan nümerik irdeleme ve bunlara göre oluşturulan eğrilerden görüleceği gibi aşağıdaki yorumlar yapılabilmektedir.

- Elde edilen fonksiyon, gerek gelişme hızı değişimi çerçevesinde gerekse substrat inhibisyonu mekanizmasına uygun olarak hem bir maksimum göstermekte hem de giderek yükselen substrat konsantrasyonlarında Haldane'de olduğu gibi belirli asimtotik değerlere yakınsamayıp sıfıra doğru inmektedir. Bu iniş aşırı substrat konsantrasyonları kullanılmadan elde edilebilir niteliktedir.
- Eğrinin gerek Monod gerekse Haldane denklemine göre gelişme hızlarını daha düşük olarak göstermesi fonksiyonun μ^* civarında çok ani bir değişim göstermemesini simgelemektedir. Bu durum Tablo 4.1'de özetlenen fenol ile yapılan çalışmalar incelendiğinde daha gerçekçi görünmektedir. Çünkü fenol ile yapılan çalışmalarda bulunan kinetik sabitler Haldane denklemine uydurma çabaları içinde daima çok değişken değerler almakta, daha önemli gelişme hızı düşmesi çoğu zaman Haldane denkleminde beklenen değerlerden daha az olmaktadır.
- Fonksiyonun yapı olarak kullanılabilirliği içerdiği parametreler çerçevesinde büyük bir esneklik göstermektedir. Bu suretle farklı yapılarıdaki substrat inhibisyonunu veya substrat inhibisyonu yapan maddeler için kullanım imkanı sağlayacak şekildedir.
- Böyle bir fonksiyonun kullanımında en önemli hususlardan biri kinetik katsayıların elde edilebilmesidir. Elde edilen model yapısı içerisinde kinetik katsayıların elde edilebilmesi için 2 yol görünmektedir. Bunlardan 1 tanesi deterministik yoldur. Aslında deterministik yolun araştırılması diğer bir deyimle inhibisyona neden olan ara ürün P'nin belirlenmesi ile substrat inhibisyonu mekanizmasının açıklanmasında önemli bir adım elde edilecektir. İkinci yol, matematik olarak P ile ilgili değerlendirme yapılmaksızın fonksiyon şeklinin belirlenmesidir. Bu belirlemenin yine iki farklı şekilde ele alınması mümkün görülmektedir. Bunlardan birincisi Haldane denklemi için de yaygın şekilde

kullanılan en uygun eğri uydurma (curve-fitting) işlemidir. Fonksiyonun yapısı itibari ile en uygun eğri uydurma metodunun parametre sayısı daha yüksek olmasına karşın modelin ani değişimler göstermemesi nedeni ile uygun olduğu söylenebilir. Kullanılabilecek ikinci bir yöntem, fonksiyonun S (substrat) ve P (ürün) ile ilgili kısımlarının ekstrem substrat konsantrasyonlarında elde edilen değerlerle tayini yoluna gidilmesidir. Düşük substrat konsantrasyonlarında fonksiyonun μ_S kısmı Monod ve Haldane ile çok yakın değerler aldığından bu noktada μ_P etkisi ihmal edilebilir düzeydedir. Diğer taraftan çok yüksek substrat konsantrasyonlarında iki fonksiyonun yani μ_S ve μ_P 'in değerleri birbirine yaklaşmaktadır. μ_S ile ilgili saptanmış parametrelerin kullanımı ile bu konsantrasyon aralıklarında μ_{P1} fonksiyonunun parametreleri ile ilgili belirlemeler yapılabilir.

- Parametrelerin duyarlılık analizleri fonksiyonun yapısı çerçevesinde daha kolay yapılabilir niteliktedir.

BÖLÜM 5

MODELİN DENEYSEL VERİLERLE KONTROLÜ

5.1 GİRİŞ

Bu çalışmada substrat inhibisyonunun mekanizmasını ortaya koymak üzere bir matematik model oluşturulmuştur. Bir matematik fonksiyon ifadesi mevcut olan bu modelin daha sonra deneysel verilerle uyum gösterip göstermediği kontrol edilmiştir. Modelin sadece fiziksel bakımdan anlamlı parametre bulmak amacıyla deneysel verilere uyarlanması kalibrasyon adımını oluşturmaktadır. Ancak, önerilen model için sadece mevcut deneysel verilere göre en uygun eğri geçirme işlemi uygulanarak kinetik sabitler belirlenmemiş, aynı zamanda bu parametrelerin fiziksel bakımdan anlamlı sınırlar içinde kalması kontrol edilmiştir. Diğer yandan aynı deneysel veriler için Haldane modeli ile belirlenmiş kinetik sabitlerin mevcut olması halinde bu değerlerle bulduğumuz kinetik sabitleri karşılatırmak suretiyle modelin duyarlılığı da kontrol edilmiştir.

Oluşturulan yeni substrat inhibisyonu modelinin kontrolü işlemi için aşağıda belirtilen sebepler doğrultusunda literatürdeki mevcut verilerden yararlanılması tercih edilmiştir.

- Literatürde, bu konuda yapılmış ve tek bir çalışmada elde edilebileceğin çok ötesinde deneysel çalışma ve büyük birikim mevcuttur.
- Literatür verilerinin değerlendirilmesi kısmında belirtileceği gibi, farklı tür ve koşullardaki deneysel verilerin irdelenmesi imkanı olmaktadır. Böylelikle modelin kontrolü daha gerçekçi koşullarda olabilmekte, substrat inhibisyonu halinde çoğalma eğrisinin alacağı şekil ve içerdiği ürün parametresi daha çok anlam kazanabilmektedir.

- Literatürdeki çok sayıda çalışma ile çeşitli bileşiklerin çok farklı konsantrasyonlardaki substrat inhibisyonu davranışının irdelenmesi mümkün olabilmektedir. Substrat inhibisyonunun mekanizmasını açıklayabilmek bakımından önemli olan substrat konsantrasyonu parametresi için özellikle yüksek konsantrasyonları içeren farklı çalışmalar irdelenebilmiştir.
- Mevcut çalışmaların kendi içerisinde bir değerlendirilmesinin çoğu halde yapılmış olması, bu çalışmada önerilen modelin kullanımı ile ilgili yorum ve önerilerimize kolaylık sağlamaktadır.
- Aynı zamanda teklif edilen diğer modellerle kendi koşulları içerisinde karşılaştırma imkanı vermekte, özellikle Haldane modelinin bizim modelimiz baz alınarak bir kritiğinin yapılması da mümkün olmaktadır.

5.2 KONTROL İŞLEMİ İÇİN DENEYSEL VERİLERİN SEÇİM ESASLARI

Literatürdeki deneysel çalışmaların önerilen modelin kontrolü amacı ile kullanımında çeşitli kriterler gözönüne alınmıştır.

- Substrat olarak fenol ile yapılmış çok sayıda çalışma vardır. Substrat inhibisyonu çalışmalarında en çok irdelenen substratlardan biri olduğu için bizim modelimizin verifikasyonu işleminde büyük oranda fenol datalarına ağırlık verilmiştir. Ancak model kontrolü sadece fenole dayandırılmamış, ilave olarak fenolik bileşiklerin karışımları gibi sistemler ile düşük konsantrasyonlardaki davranışı irdeme bakımından yeterli düzeyde veriye sahip Pentaklorofenol(PCP), Ortoklorofenol(OCP), 2,4-Diklorofenol(DCP) ve 2,4-Dinitrofenol(DNP) gibi klorlu fenoller ile ilgili çalışmalar da değerlendirilmiştir.
- Değerlendirmede gözönüne alınan bir diğer kriter konsantrasyon olmuştur. Özellikle en çok çalışılmış substrat olan fenol ile ilgili 500 ile 1000 mg/l'ye kadar değişen konsantrasyon aralığına ait veri grupları seçimine çalışılmıştır.

- Deneylerin yürütülüş biçimi gözönüne alınmış, bu amaçla hem kesikli hem de sürekli sistemlerden örnekler seçilmiştir. Böylelikle, kesikli reaktörde aşağıdaki şekilde tariflediğimiz,

$$P = \lambda \cdot (S_0 - S) \quad (5.1)$$

ürün oluşumundan hareketle ve sürekli reaktörde (geri devirsiz hal için) kütle dengesi yazılarak,

$$V \cdot \frac{dS}{dt} = Q \cdot (S_0 - S) - r \cdot X \cdot V \quad (5.2)$$

kararlı halde ,

$$(S_0 - S) = r \cdot X \cdot \frac{V}{Q} \quad (5.3)$$

ifadesinden elde edilen

$$\lambda = \frac{P}{r \cdot X \cdot \left(\frac{V}{Q}\right)} \quad (5.4)$$

ürün oluşum katsayısı için iki reaktör tipi de irdelenmiş olmaktadır.

- Yukarıdaki kriterlere ilave olarak mikroorganizma türü de dikkate alınmış, karışım ve saf olmak üzere farklı türde mikroorganizmaların kullanıldığı deneysel çalışmalardan seçim yapılmıştır.

Bu kriterler ışığında deneysel verilerin derlenip değerlendirilmesinin iki farklı grupta yapılmasının uygun olacağı sonucuna varılmıştır. Bu çalışma ile önerilen model, çok sayıda parametre tayinini gerektiren, dolayısı ile veri sayısı duyarlılığı ve güvenilirliği bakımından belli kapsamda çalışmalarla test edilmesi uygun olan bir modeldir. Buna

karşın, modelin fiziksel olarak ortaya koyduğu anlam, diğer bir deyişle substrat giderme davranışı (pattern) da modelin kavramsal olarak değerlendirilmesinde önem kazanmaktadır.

Yukarıda belirtilen gerekçeler doğrultusunda önerilen modelin kontrolüne esas olacak veriler 2 grupta ele alınmıştır. I. grupta, substrat giderme davranışı bakımından diğer substrat inhibisyonu modellerine uydurulmak istenmiş, ancak substrat giderme davranışı bakımından bizim modelimizi özellikle çoğalmanın sifıra eşitlendiği kesim noktasına yakın veriler ile doğrulayan literatür çalışmaları yer almıştır. Bu çalışmalardaki veriler, bütün kinetik parametreleri ile model kontrolünün yapılması için yukarıda belirtilen koşulları sağlamaya imkan vermemektedir. II. grupta, yukarıda belirtilen kapsamda yürütülmüş kinetik parametre belirlemesi ile ilgili yeterli duyarlık ve sayıda veriyi içeren çalışmalar olup, bu grupta yer alan çalışmalarla daha kantitatif anlamda kontrol yapılması mümkün olmuştur.

5.3 KONTROL İŞLEMİ İÇİN KULLANILAN YÖNTEM

Substrat inhibisyonu için oluşturulmuş diğer modellerin gerçekleşmesine bakıldığında, özellikle Haldane modelinde doğrusallaştırma yöntemi ile kinetik sabitlerin belirlenmesi mümkün olduğundan uygun yöntem olarak ileri sürülmüş (Jones, 1973), ancak çoğu çalışmada K_s 'in ihmal edilmesi esasına dayanan bu yöntemin çok duyarlı sonuç vermediği ileri sürülerek deney verilerine göre en uygun eğri eğri uydurma (curve-fitting) yoluna gidilmiştir (Pawlowsky ve Howell, 1973a; Yang ve Humprey, 1975; Szetelea ve Winnicki, 1981; Rozich ve diğ., 1985; Colvin ve Rozich, 1986; Gaudy ve diğ., 1988; Gaudy ve diğ., 1989; Hobson ve Millis, 1990).

Lineerleştirme metodunun modelimize uygulanması halinde ihmal edilecek parametre sayısının fazlalığı nedeniyle kinetik sabitlerin belirlenme hassasiyeti azalacağından, deneysel verilere en uygun eğri uydurma yöntemi bize daha uygun bir yaklaşım

görülmüştür. Bu yöntem ile deney noktaları arasından belli bir matematik çerçevesinde eğri geçirme imkanı da olmaktadır. Ayrıca, bu yaklaşım en azından literatürde verilen kinetik sabitleri belirli konsantrasyon aralıkları için bir kontrol olarak kullanma imkanı da vermektedir.

Modelimiz, yapısı gereğince denklem (5.2)'den de görüleceği gibi verilerin bazı hallerde iki kısma ayrılarak düşük substrat konsantrasyonlarında substratın ürüne dönüşüm katsayısının aldığı değer düşük olsa bile ürün konsantrasyonunun ihmal edilmesi esası ile ilk grup kinetik sabitleri, yüksek substrat konsantrasyonlarında da ürüne dönüşüm katsayısının tanımlanması nedeni ile ikinci grup kinetik sabitleri belirleme imkanı vermektedir. Bu durum, gerektiğinde verilerin durumuna göre imkan sağlaması bakımından önemlidir.

Modelimiz, diğer modellerin açıklamadığı yüksek konsantrasyonlardaki davranışı gerek deney verileri ile uyum bakımından, gerekse spesifik çoğalma hızının sıfırlandığı noktayı gösterebilmesi bakımından daha gerçekçi açıklayabilmektedir.

Bu irdelemeler ışığında önerilen modelin kontrolünde esas alınan uygulama aşağıdaki şekilde özetlenebilir.

-Önerilen modelin kontrolü için ilk adım literatürden yeterli sayıda ve duyarlılıkta deneysel verinin derlenmesi işlemi olmuştur. Bunun için literatür değerlendirmesi bölümünde detay bilgileri ve şekilleri yer alan çalışmalar incelenerek, matematik ve fizik bakımdan anlamlı sonuç vermeye uygun olan çalışmalar seçilmiştir. Bu çalışmalardaki veriler II. Grup çalışmaların değerlendirilmesi bölümünde oluşturulan eğrilerde yer almıştır.

-Deney noktalarına göre en uygun eğri oluşturma esasına dayanan en küçük kareler metodu kullanılarak önerilen model için kinetik sabitler belirlenmiştir. Kullanılan yöntem aşağıda açıklanmıştır.

Bölüm 4’de gerekçesi ve çıkarılışı açıklanmış olan model denklemi genel şekliyle aşağıdaki şekilde yazılmaktadır.

$$\mu = \mu m_s \cdot \frac{S}{K_s + S + k_i \cdot P} - \mu m_p \cdot \frac{P}{K_p + P + \frac{S}{k_i}} \quad (5.5)$$

Bu denklemde λ , S’in P’ye dönüşüm katsayısı olmak üzere P yerine,

$$P = \lambda \cdot S \quad (5.6)$$

ifadesi konulduğunda,

$$\mu = \mu m_s \cdot \frac{S}{K_s + S + k_i \cdot \lambda \cdot S} - \mu m_p \cdot \frac{\lambda \cdot S}{K_p + \lambda \cdot S + \frac{S}{k_i}} \quad (5.7)$$

veya,

$$\mu = \mu m_s \cdot \frac{S}{K_s + S(1 + k_i \cdot \lambda)} - \mu m_p \cdot \frac{\lambda \cdot S}{K_p + S(\lambda + \frac{1}{k_i})} \quad (5.8)$$

şeklini almaktadır. μ ’yü S’e bölüp tekrar düzenlediğimizde;

$$\frac{\mu}{S} = \frac{\mu m_s}{(1 + \lambda \cdot k_i) + (S + \frac{K_s}{1 + \lambda \cdot k_i})} - \lambda \cdot \mu m_p \cdot \frac{k_i}{k_i \cdot K_p + S(\lambda \cdot k_i + 1)} \quad (5.9)$$

halini almaktadır. Bu denklemde,

$$\alpha = \lambda.k_i \quad (5.10)$$

$$K = k_i.K_p \quad (5.11)$$

kısaltmaları yapıp denklem tekrar düzenlendiğinde,

$$\frac{\mu}{S} = \frac{1}{(1+\alpha)} \left[\frac{\mu m_s}{\left(S + \frac{K_s}{1+\alpha}\right)} - \alpha \cdot \frac{\mu m_p}{\left(S + \frac{K}{1+\alpha}\right)} \right] \quad (5.12)$$

$$\frac{\mu}{S} = \frac{1}{(1+\alpha)} \left[\frac{\mu m_s \left(S + \frac{K}{1+\alpha}\right) - \alpha \cdot \mu m_p \left(S + \frac{K_s}{1+\alpha}\right)}{\left(S + \frac{K_s}{1+\alpha}\right) \left(S + \frac{K}{1+\alpha}\right)} \right] \quad (5.13)$$

$$\frac{\mu}{S} = \frac{\left(\frac{\mu m_s - \mu m_p}{1+\alpha}\right) \cdot \left\{ S + \left[\frac{1}{(1+\alpha)} \cdot \frac{(K_s \cdot \mu m_s - K_s \cdot \alpha \cdot \mu m_p)}{(\mu m_s - \alpha \cdot \mu m_p)} \right] \right\}}{\left(S + \frac{K_s}{1+\alpha}\right) \left(S + \frac{K}{1+\alpha}\right)} \quad (5.14)$$

haline dönüşmektedir. Bu denklemin pozitif çözüm verebilmesi için,

$$\mu m_s - \alpha \cdot \mu m_p > 0$$

$$K \cdot \mu m_s - K_s \cdot \alpha \cdot \mu m_p > 0$$

şartlarının sağlanması durumu gözönüne alınarak denklem (5.14) aşağıdaki formda ifade edilmiştir.

$$\frac{\mu}{S} = \frac{-\left(\frac{\mu m_s - \mu m_p}{1 + \alpha}\right) \cdot \left\{ S - \left[\frac{1}{(1 + \alpha)} \cdot \frac{(K_s \cdot \mu m_s - K_s \cdot \alpha \cdot \mu m_p)}{(\mu m_s - \alpha \cdot \mu m_p)} \right] \right\}}{\left(S + \frac{K_s}{1 + \alpha}\right) \left(S + \frac{K}{1 + \alpha}\right)} \quad (5.15)$$

veya

$$\frac{\mu}{S} = \frac{\left(\frac{\alpha \cdot \mu m_p - \mu m_s}{1 + \alpha}\right) \cdot \left\{ \left[\frac{1}{(1 + \alpha)} \cdot \frac{(K_s \cdot \mu m_s - K_s \cdot \alpha \cdot \mu m_p)}{(\mu m_s - \alpha \cdot \mu m_p)} \right] - S \right\}}{\left(S + \frac{K_s}{1 + \alpha}\right) \left(S + \frac{K}{1 + \alpha}\right)} \quad (5.17)$$

Denklem ters çevirilip, aşağıdaki kısaltmalar yapıldıktan sonra,

$$\frac{S}{\mu} = \frac{(1 + \alpha)}{(\alpha \cdot \mu m_p - \mu m_s)} \cdot \frac{\left(S + \frac{K_s}{1 + \alpha}\right) \left(S + \frac{K}{1 + \alpha}\right)}{\left(\frac{K \mu m_s - \alpha \cdot K_s \cdot \mu m_p}{(1 + \alpha)(\alpha \cdot \mu m_p - \mu m_s)} - S\right)} \quad (5.18)$$

$$a = \frac{1 + \alpha}{(\alpha \cdot \mu m_p - \mu m_s)} \quad ; \quad a > 0 \quad (5.19)$$

$$A = \frac{K \cdot \mu m_s - \alpha \cdot K_s \cdot \mu m_p}{(1 + \alpha)(\alpha \cdot \mu m_p - \mu m_s)} \quad ; \quad A > 0 \quad (5.20)$$

$$\frac{S}{\mu} = a \cdot \left(S + \frac{K}{1 + \alpha}\right) \cdot \frac{\left(S + \frac{K_s}{1 + \alpha}\right)}{(A - S)} \quad (5.21)$$

şeklinde veya daha açık olarak aşağıdaki şekilde yazılabilmektedir.

$$\frac{S}{\mu} = a.S \cdot \frac{(S + \frac{K_s}{1+\alpha})}{(A-S)} + \frac{K}{(1+\alpha)} \cdot a \cdot \frac{(S + \frac{K_s}{1+\alpha})}{(A-S)} \quad (5.22)$$

Burada;

$$x = S \cdot \frac{(S + \frac{K_s}{1+\alpha})}{(A-S)} \quad (5.23)$$

$$B = K \cdot \frac{a}{1+\alpha} \quad ; B>0, \quad a>0 \quad (5.24)$$

$$z = \frac{(S + \frac{K_s}{1+\alpha})}{(A-S)} \quad (5.25)$$

olmak üzere (5.22) denklemi aşağıdaki lineer denklem formuna dönüştürülmüştür.

$$\frac{S}{\mu} = a.x + B.z \quad ; \quad a>0, \quad B>0 \quad (5.26)$$

(5.22) denklemi K_s , A ($f=(K, \mu_m, \mu_p, K_s, \alpha)$), $\alpha(=\lambda.k_i)$ ve $K(=k_i.K_p)$ olmak üzere dolaylı olarak 6 bilinmiyeni içermektedir. A değeri (5.20) veya (5.22) denklemlerinden görüleceği gibi spesifik çoğalmanın sıfır olduğu substrat konsantrasyonunu ifade etmektedir. Çok sayıdaki bilinmiyene göre uygun çözüm araştırmanın zorluğu ve fazla zaman gerektirmesi bakımından bazı bilinmiyenlerin seçimi yoluna gidilmiştir. Bu aşamada, 4. Bölüm'de yapılmış teorik irdelemelerin λ ve k_i katsayılarının geniş aralıkta değişiminin anlamlı olmadığını göstermesi nedeniyle, gerek λ gerekse k_i için 0.8-0.9 aralığının gerçekçi çözüm açısından uygun olacağı düşünülmüştür. Bu durumda λ ve k_i 'nin çarpımlarını veren α (denklem 5.10) katsayısı için 0.64 ve 0.81 değerleri eğri uydurma işleminde kullanılmıştır. Her iki α değerinde $k_i=0.9$ olarak sabit alınmış, buna göre λ için 0.711 ve 0.9 değerleri kullanılmıştır.

(5.26) denkleminin en küçük kareler metoduna göre çözümünden a ve B katsayıları hesaplanabilmektedir. En küçük kareler metoduna göre çözümünde, deneysel olarak verilen μ değerleri ile bu veriler arasından geçirilecek eğriye göre elde edilecek μ değerleri arasındaki farkın minimum olması amaçlanmaktadır (Wilde,1964). Özetle, (5.26) denklemi için bu ifade aşağıdaki şekilde yazılabilmektedir.

$$\phi(a, B) = \sum_{i=1}^n (\mu - \mu_i)^2 \quad (5.27)$$

Bu çözüm yönteminde yine μ_m ve μ_p gibi bileşenleri de içeren A ile K_S 'in başlangıçta bilinen olarak verilmesi yoluna gidilmiştir. Buna göre, A'nın sabit tutulduğu durumda K_S değiştirilmiş, bu işlem ile en yüksek korelasyonu veren K_S değeri bulunmuştur. Değişen A değerleri için K_S 'e göre bu işlemin tekrarlanması işlemi Fibonacci çözüm sistemi olarak bilinmektedir (Wilde,1964).

Yukarıda açıklandığı şekilde a, B, A, K_S , α değerlerinin belirlenmesini takiben aşağıda tarif edildiği şekilde iki bilinmeyenli iki denklem oluşturularak μ_m ve μ_p hesaplanmıştır.

a ifadesinden;

$$\alpha \cdot \mu_p - \mu_m = \frac{(1 + \alpha)}{\alpha} \quad (5.28)$$

elde edilip A ifadesinde yerine konularak,

$$A = \alpha \cdot \frac{(K \cdot \mu_m - \alpha \cdot K_S \cdot \mu_p)}{(1 + \alpha)^2} \quad (5.29)$$

denklemini elde edilmiştir. Buna göre (5.28) denkleminde μ_m çekilip, (5.29) denkleminde elde edilen ,

$$(K.\mu m_s - \alpha.K_s.\mu m_p) = (1 + \alpha)^2 \cdot \frac{A}{a} \quad (5.30)$$

ifadesinde yerine konulduğunda μm_p ,

$$\mu m_p = \frac{(1 + \alpha)}{a} \cdot \frac{((1 + \alpha).A + K)}{\alpha.(K - K_s)} \quad (5.31)$$

denklemini ile hesaplanır hale gelmektedir. En küçük karelere göre belirlenen B ifadesinden K değeri de bilinen durumdadır. μm_p hesaplandıktan sonra a ifadesinden μm_s kolaylıkla hesaplanabilmektedir.

Yukarıda hesap esasları detaylı olarak açıklanmış olan bu çözüm sisteminin yanında (5.5) denkleminin ayrıca farklı iki analizi daha yapılmıştır. Bu işlemler için denklem irdelemesi detaylı olarak verilmek yerine, en küçük kareler metoduna uygulanan kapalı formları aşağıda verilmiştir.

$$\frac{S}{\mu} = a.S + \frac{B}{S - A} + C, \quad a > 0 \quad (5.32)$$

$$\frac{S}{\mu} \cdot (A - S) = a.S^2 + B.S + C \quad (5.33)$$

Bu formdaki denklemlerle deney sonuçlarına göre irdeleme yapıldığında, yukarıda açıklanan (5.22) denklemini ile aynı şartlar için daha yüksek korelasyon değerleri elde edilmiştir. Dolayısıyla (5.22) denklemini esaslı irdeleme tüm çalışmalara uyarlanmıştır.

EK C'de her bir deneysel çalışma için MATCAD programı kullanılarak yukarıdaki sistematik çözümler elde edilmiştir. Bu çözümler, aynı zamanda belirtilen çalışma için önerilen modelle belirlenmiş en uygun kinetik sabitleri yansıtmaktadır.

EK D’de A ve K_s ’in değişimi esaslı Fibonacci çözüm sistemi ile bir örnek olması bakımından Szetela ve Winnicki (1981) ‘nın deney sonuçlarına göre hesaplanmış standart sapma değerleri yer almaktadır. Bu tablodan, en küçük standart sapma değerine karşı gelen korelasyonun en yüksek değeri aldığı dikkate alınarak, A’nın artması ile korelasyonun gittikçe arttığı görölmektedir. Ancak, önerilen model için kinetik sabit belirlemede en yüksek korelasyon oranı ile birlikte fiziksel bakımdan anlamlılık dikkate alınmıştır. EK E’de herbir çalışma için yapılan hesaplamaların her şart için en uygun korelasyonu yansıtan ve model gerçeklemesine esas alınmış değerlerin de bulunduğu sonuçlar özetlenmiştir.

5.4 LİTERATÜRDEKİ DENEYSEL VERİLERİN ÖNERİLEN MODELİN KONTROLÜ AMACIYLA KULLANIMI

Yukarıda belirtildiği gibi önerilen modelin kontrolü için literatürdeki veriler 2 grupta değerlendirilmiştir. Bu gruplarda yer alan çalışmalar ve değerlendirme sonuçları aşağıda açıklanmıştır.

5.4.1 I. Grup Çalışmalar

Bu gruptaki çalışmaların aerobik sistemlerde olmak üzere başlıcaları arasında geniş bilgileri literatür bölümünde verilen Jones ve arkadaşları(1973), Shimizu ve arkadaşları(1973), Pawlowsky ve Howell(1973a), Hill ve Robinson(1975), D’Adamo ve arkadaşları(1983), Stanlake ve Finn(1982), Klecka ve Maier(1985), Melcer ve Bedford(1988), Topp ve arkadaşları(1988), Luong(1987) çalışmaları yer almaktadır.

Bu çalışmalar farklı substrat ve farklı reaktör koşullarında gerçekleştirilmiştir. Bu nedenle ortak değerlendirme yapmak mümkün görölmemiş, kantitatif değerlendirme için uygun görölmeme gerekçeleri doğrultusunda herbiri kısaca değerlendirilmiştir.

Belirtilen çalışmalarda çalışılan substrat konsantrasyonları substrat inhibisyonu davranışını yeterince açıklayabilecek düzeylerde olmakla birlikte, bazı çalışmalarda sadece kinetik sabitler verilmiş, ancak deney sonuçları değerlendirme yapabilmeye olanak sağlayacak uygunlukta verilmemiştir. Jones ve arkadaşları(1973) ile Shimizu ve arkadaşları(1973)'nın çalışmaları bu duruma tipik örnek teşkil etmektedir.

Pawlowsky ve Howell(1973)'ca iki ayrı sistem için verilmiş deney sonuçları çok sayıda olmakla birlikte, spesifik çoğalma hızlarının konsantrasyonla değişimi tipik biyolojik sistem davranışı ile substrat inhibisyonu için de dahil olmak üzere uyum göstermemektedir. Bu durumun ölçüm hatalarından da kaynaklanabileceği göz önüne alınarak, model gerçeklemesi için veriler değerlendirildiğinde, yüksek substrat konsantrasyonlarında anlamlı fiziksel sabitler ve koşullar dahilinde diğer modellerde olduğu gibi yüksek uyum gözlenememiştir.

Fenol ile yapılmış bir başka çalışma olan Hill ve Robinson(1975) çalışmasından model gerçeklemesi için yeterli sayı ve duyarlılıkta veri elde edilememiştir. D'Adamo ve arkadaşları(1983)'nin çalışması için de benzer durum söz konusu olmuştur.

PCP ile ilgili Stanlake ve Finn (1982)'nin çalışmasında kullanılan substrat konsantrasyonları substrat inhibisyonu için düşük değerler olduğundan değerlendirilmemiştir.

Klecka ve Maier(1985)'in yine PCP ile olan çalışmasında yer alan sonuçlar değerlendirme yapma açısından uygun şekilde verilmediğinden değerlendirmek mümkün olmamıştır.

Substrat inhibisyonunun tipik bir sonucu olarak çoğalmanın tamamen durduğu nokta ile ilgili ilk modelin önerdiği Luong(1987)'un çalışması bu bakımdan önem taşımakla birlikte, çalışmada kullanılan bütanol'ün diğer çalışmalardaki substratlardan farklılığı ve

ayrıca kullanılan konsantrasyonların aerobik sistemler için yüksek seviyelerde olması nedenleriyle değerlendirilmemiştir.

Özetle, bu grupta yer alan çalışmalar substrat inhibisyonu ile ilgili bilgi birikimi oluşturma yanında, kinetik sabitlerin belirlenmesindeki yaklaşımlar ile substrat inhibisyonu modellerinin gerçekleştirilmesinde kullanılmaları açısından bir adım oluşturmuşlardır. Ayrıca, deneysel verilere uydurulmaya çalışılmış mevcut modellerin bu olayı açıklamadaki yetersizliklerini de açıkça ortaya koymaktadırlar.

5.4.2 II. Grup Çalışmalar

Bu grupta yer alan çalışmaların Bölüm 5.3'deki esaslar çerçevesinde değerlendirmesi ayrı ayrı yapılmıştır. Bu çalışmalarda verilerin önerilen model ile en iyi korelasyonun sağlandığı ve kinetik sabitlerin fiziksel bakımdan anlamlı olduğu değerlendirmeleri Fenol için Tablo 5.1'de ve diğer substratlar için Tablo 5.2'de özetlenmiştir. Tablolardaki çalışmalardan elde edilen sonuçlar korelasyonun en yüksek değerinden itibaren sıralanmıştır. Kinetik sabitler, fiziksel bakımdan anlamlı olacak şekilde yuvarlanarak verilmiştir.

Belirtilen kinetik sabitler için, deney verileri ile önerilen model ve Haldane modeline göre belirlenmiş parametrelerin birlikte değerlendirmesinin yapıldığı aşağıdaki şekillerin çiziminde ise her bir çalışma için deney verilerine göre en uygun eğri geçirme metodunun verildiği EK.C'deki MATCAD çözümlerindeki şekilleriyle kullanılmıştır. Deney sonuçlarına göre modelimizin uyumunu karşılaştırmada Haldane modelinin seçilme nedeni, literatür çalışmalarında detaylı olarak verildiği gibi substrat inhibisyonu ile ilgili deneysel çalışmalara uyumunun oluşturulmuş modeller arasında en iyi Haldane modeli ile temsil edilebileceğinin ileri sürülmüş olmasıdır. Bu çerçevede, matematik analizi yapılabilen, veri sayısı yeterli çalışmalar ile önerilen modelin kontrolü şekilleri ve yorumları aşağıda sırasıyla özetlenmiştir.

Tablo 5.1 Fenol için literatürdeki deney verileri ile önerilen model kullanılarak elde edilen kinetik sabitler

A	α	K_s	Standart	Korelasyon	k_i	λ	μ_p	μ_s	K_p	Kaynak
(mg/l)	--	(mg/l)	sapma	Katsayısı	--	--	(1/gün)	(1/gün)	(mg/l)	
1750	0.64	13	0.1069	0.993	0.9	0.711	18.1	7.4	1824.4	Rozich ve diğ.(1985) ¹
3000	0.64	10	0.0497	0.992	0.9	0.711	12.1	7.3	339.7	Colvin ve Rozich(1986) ²
1250	0.64	8	2.2965	0.981	0.9	0.711	61.4	19.2	2407	Yang ve Humprey (1975) ³
6000	0.64	19	1.3465	0.967	0.9	0.711	18.3	11	695	Szetelea ve Winnicki (1981) ⁴
1100	0.64	8	4.661	0.962	0.9	0.711	38.1	21	331	Yang ve Humprey(1975) ⁵
6000	0.64	46	1.5447	0.961	0.9	0.711	47	28	884	Colvin ve Rozich (1986) ⁶
850	0.81	127	3.77	0.941	0.9	0.9	63.4	22.9	2430	Gaudy ve diğ(1990) ⁷
1050	0.64	13	1.8756	0.853	0.9	0.711	15.2	8.4	327.1	Rozich ve diğ(1985) ⁸

¹ (kesikli reaktör, karışım kültür)² (2 kademeli sistemin 1. Kadememesinden alınan mikroorganizmalarla yapılan kesikli deneyler, karışım kültür)³ (süreklili ve fenol-stat reaktör, *T. cutaneum*)⁴ (kesikli reaktör, karışım kültür)⁵ (kesikli ve süreklili reaktör, *P. Putida*)⁶ (2 kademeli sistemin 2. Kadememesinden alınan mikroorganizmalarla yapılan kesikli deneyler, karışım kültür)⁷ (kesikli reaktör, karışım kültür; kinetik sabitlerin belirlenmesinde KOI baz alınmış)⁸ (kemostat ve kesikli reaktör, karışım kültür)

Tablo 5.2 Diğer substratlar için literatürdeki deney verileri ile önerilen model kullanılarak hesaplanan kinetik sabitler

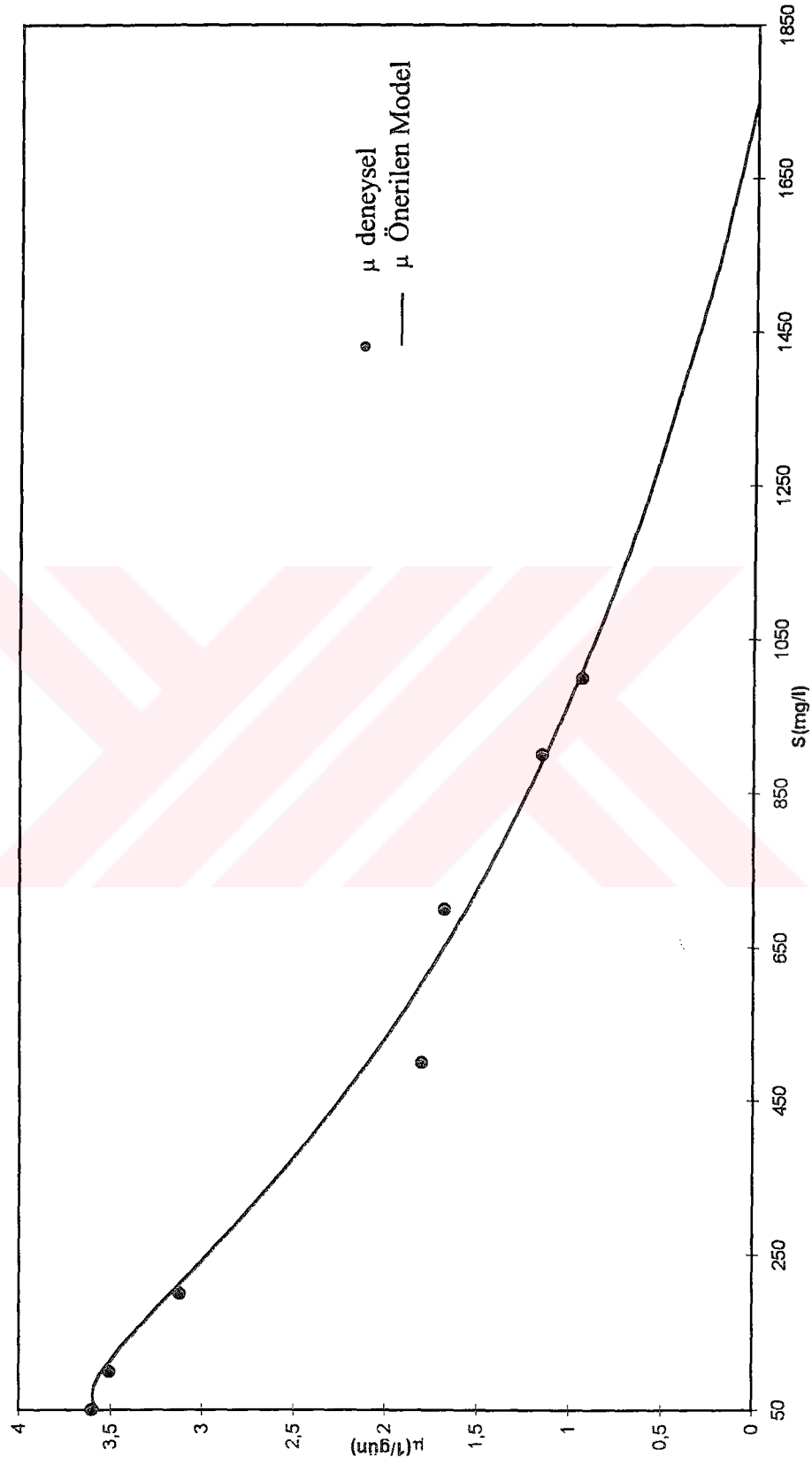
A (mg/l)	α --	K_s (mg/l)	Standart sapma	Korelasyon Katsayısı	k_i	λ --	μ_p (1/gün)	μ_s (1/gün)	K_p (mg/l)	Kaynak
115	0.64	26	0.613	0.957	0.9	0.711	39.2	15.7	172	Tyler ve Finn(1974) ⁹
31.5	0.64	8	0.0703	0.950	0.9	0.711	17	9	22.3	Gaudy ve diğ.(1988) ¹⁰
6000	0.64	46	0.7850	0.946	0.9	0.711	18.6	11	959	Hobson ve Millis(1990) ¹¹
51.5	0.64	11	0.2056	0.944	0.9	0.711	32.5	9	151.1	Gaudy ve diğ.(1988) ¹²
850	0.81	15	0.6346	0.868	0.9	0.9	22.5	11.2	1103.4	Edgehill ve Finn(1982) ¹³

⁹ (2,4-DCP, Pseudomonad, kesikli+ sürekli kültür)¹⁰ (OCP, sürekli reaktörden alınan mikroorganizmalarla yapılan kesikli deneyler, karışım kültür)¹¹ (Fenol + m-kresol + o-kresol + p-kresol, iki kademeli kemostat, karışım kültür; lineerleştirme uygulanarak kinetikler belirlenmiş)¹² (2,4-DNP sürekli reaktörden alınan mikroorganizmalarla yapılan kesikli deneyler, karışım kültür)¹³ (PCP, kesikli+sürekli sistem, Arthobacter; Monod kabulünden (Ki:0) kinetikler bulunmuş)

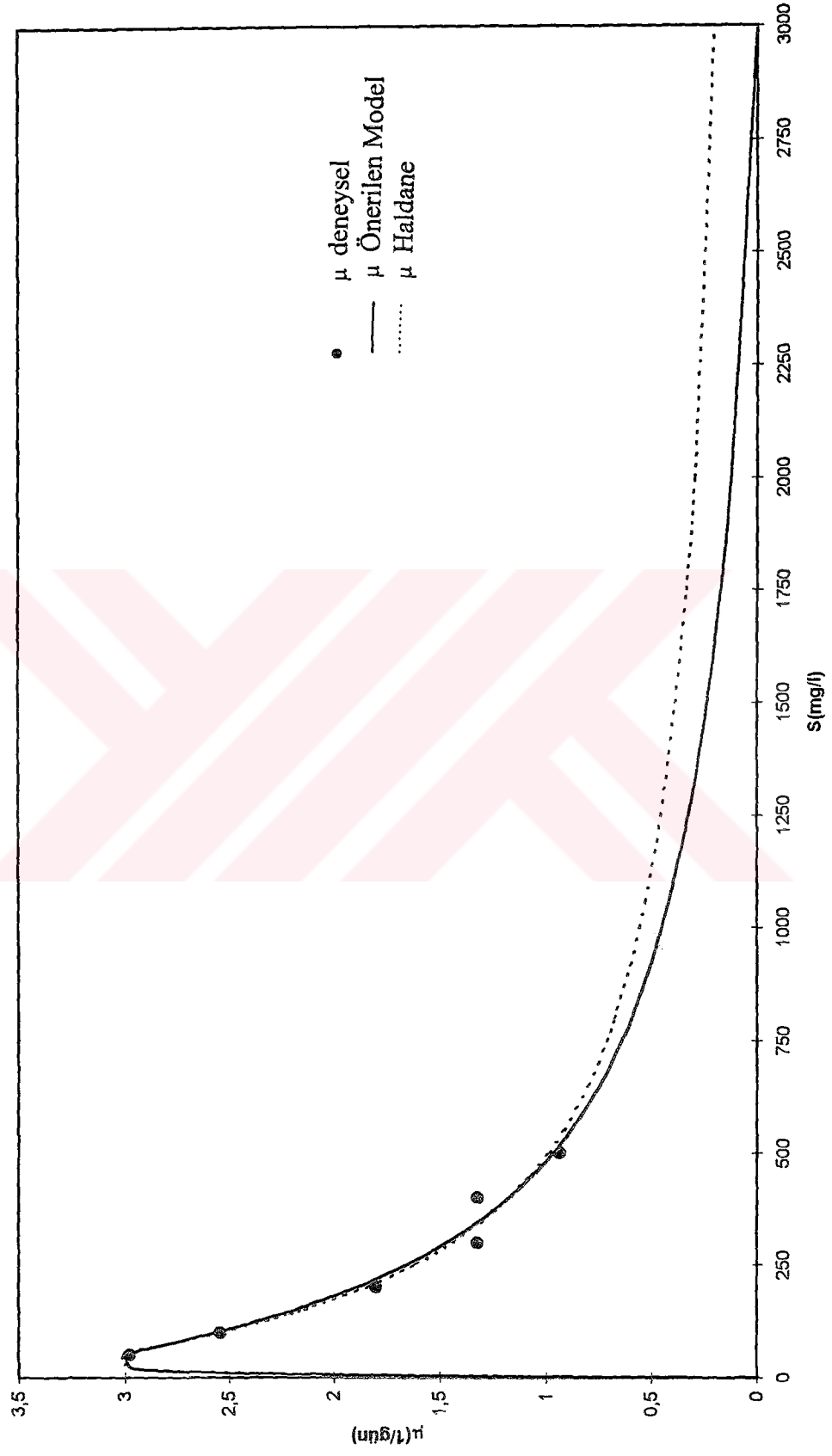
Fenol ile yapılan çalışmaların ilkinin oluşturan Rozich ve arkadaşları(1985)'nın karışım kültürde yaptıkları kesikli deney sonuçlarından hareketle önerilen model kullanılarak elde edilmiş ve Tablo 5.2'de 1 no. ile gösterilen kinetik sabitlerin kullanılması ile oluşturulan kontrol eğrisi Şekil 5.1'de görülmektedir. Bu eğri üzerinde, Haldane modeli için Tablo 3.17'den görüldüğü gibi geniş aralıkta değişen kinetik sabitler verilmesi nedeni ile eğri oluşturulmadığından önerilen model ile birlikte verilememiştir. Deney verilerine önerilen model ile eğri uydurmada yüksek korelasyon sağlanmıştır. Bu uyum şekilden de görülmektedir. Haldane modeli ile deney verileri için yaptıkları kendi değerlendirmelerinin sonucunda özellikle K_s ve K_i parametreleri için geniş aralıkta değişen değerler kaydetmişlerdir (Tablo 3.17). Bu durum, deney verilerine Haldane modeline göre eğri uydurmanın gereksiz bir zorlama olduğunu ortaya koymaktadır. Düşük ve yüksek substrat konsantrasyonlarına göre önerilen model ile eğrinin gidişatı, eğimi bakımlarından uyumun görüldüğü şekilden, substrat giderim davranışının bizim modelimizle en iyi şekilde temsil edileceği sonucuna varılabilmektedir.

Colvin ve Rozich(1986)'nın 2 kademeli sürekli reaktörlerde karışım kültür kullanılarak yaptıkları çalışmasında 1. Kademedeki alınan mikroorganizmalarla gerçekleştirdikleri kesikli deney sonuçları için yukarıda bahsedilen şekilde oluşturulan kontrol eğrisi Şekil 5.2'de verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi, yüksek substrat konsantrasyonları olmaması nedeni ile mevcut substrat konsantrasyonlarına göre Haldane modeli ile bizim modelimizi karşılaştırma imkanı bulunmamaktadır. Mevcut verilere göre, düşük substrat konsantrasyonlarında Haldane modelinin sağladığı uyumu bizim modelimizin de sağladığı, deney noktalarının gidişatına bizim modelimizin daha iyi uyacağı söylenebilmektedir.

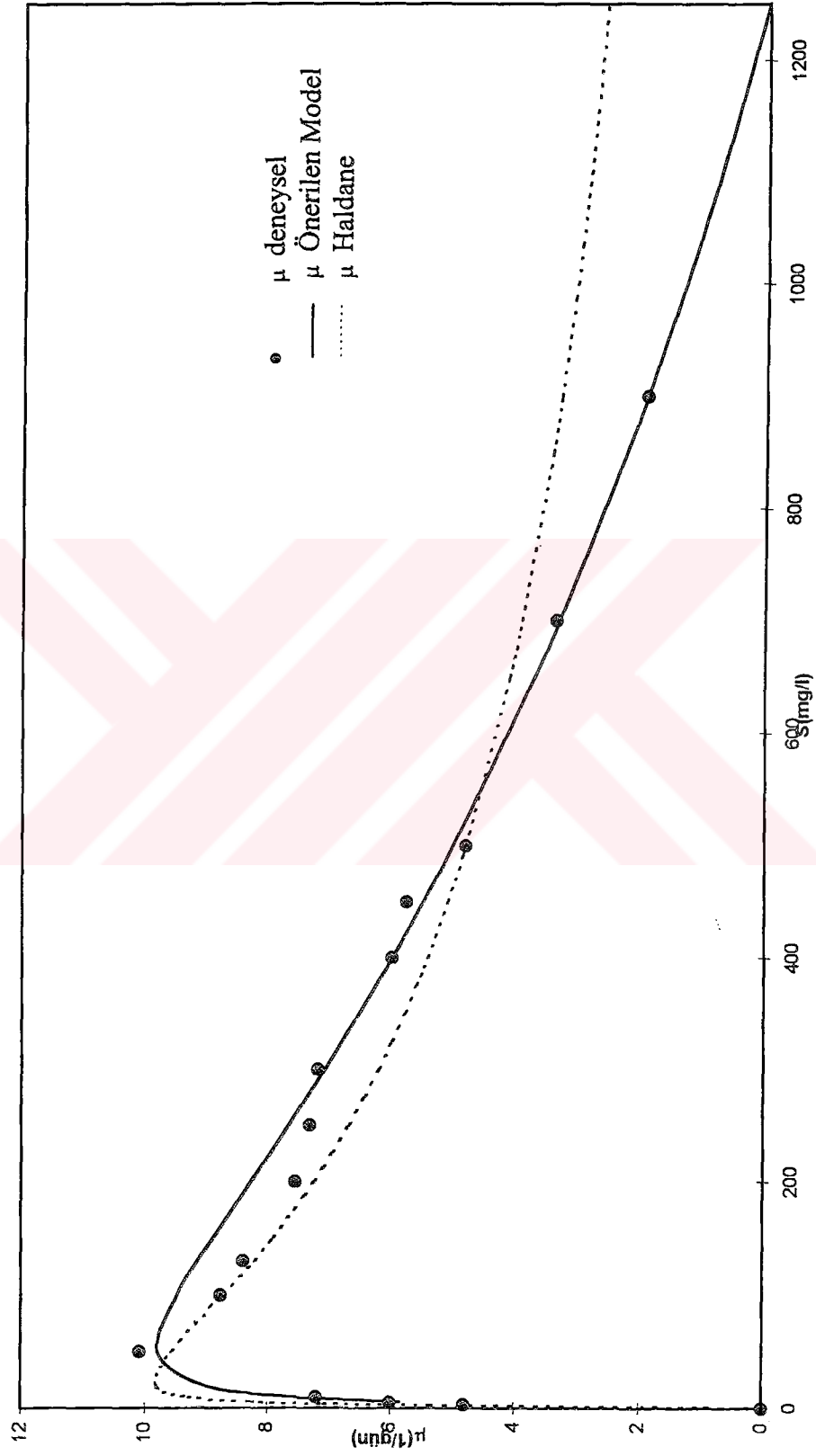
Yang ve Humprey(1975) çalışmasında T. Cutaneum bakteri kültürü ile sürekli sistem ve fenol-stat tipi reaktör kullanarak elde edilmiş deney sonuçları için önerilen model ile oluşturmuş kontrol eğrisi Şekil 5.3'de verilmiştir. Bu çalışma için benzer değerlendirmeleri söylemek mümkün görüldüğü gibi, ayrıca yüksek substrat konsantrasyonlarında iki modeli karşılaştırma imkanı olabilmektedir.



Şekil 5.1 Rozich ve arkadaşları(1985)'nin deney verileri ile önerilen modelin kontrolü



Şekil 5.2 Colvin ve Rozich(1986)'in deney verileri ile önerilen modelin kontrolü



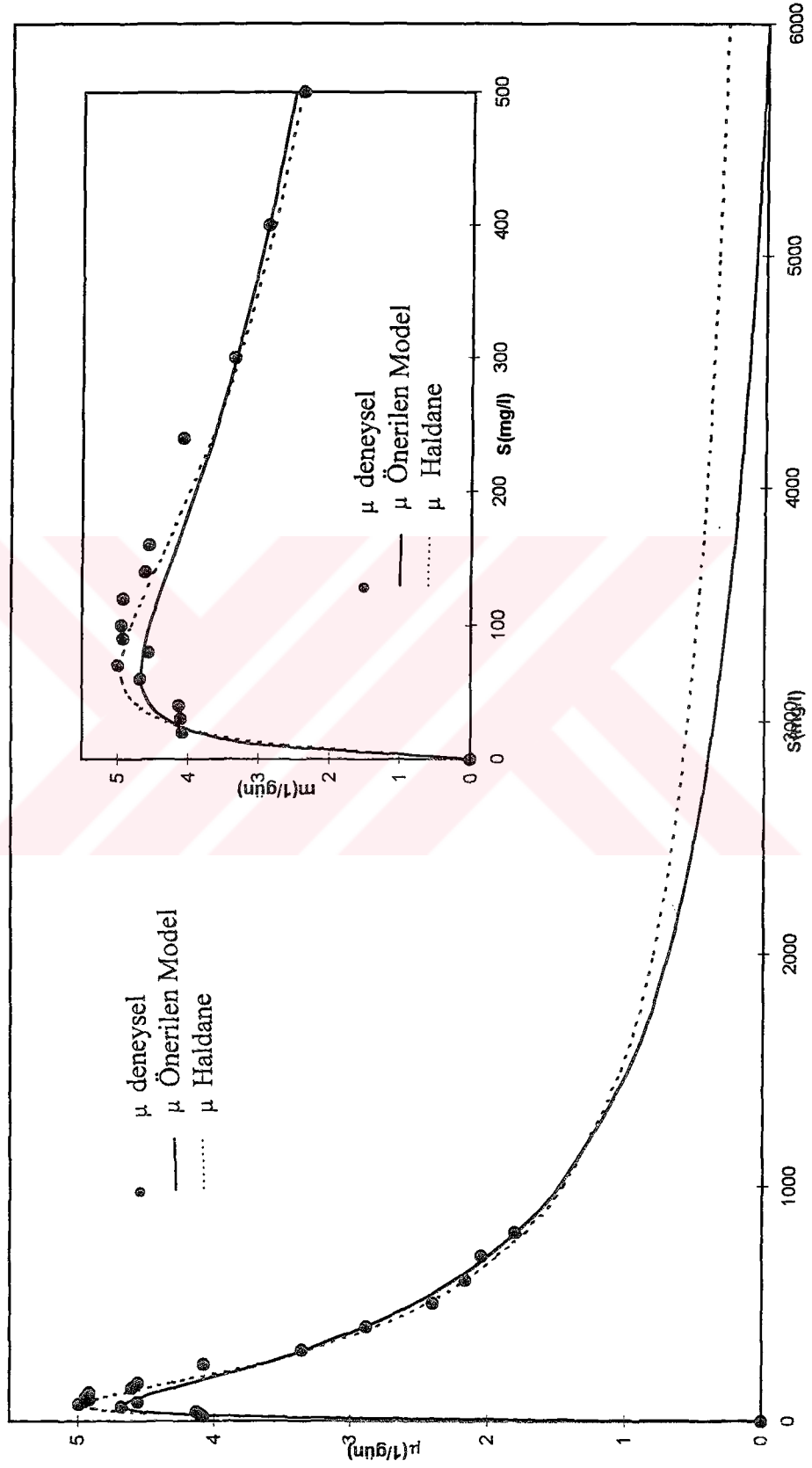
Şekil 5.3 Yang ve Humprey(1975)'in deney verileri ile önerilen modelin kontrolü

Buna göre, gerek tüm deney noktalarında gidişatı, gerekse yüksek substrat konsantrasyonlarındaki eğimi ve spesifik çoğalma hızının değişimini iyi bir korelasyon ile sağlaması, fiziksel açıdan anlamlı kinetik sabitler vermesi ve çoğalmanın sona ereceği konsantrasyonu iyi bir yaklaşımla makul değerde elde edebilme imkanı vermesi modelimizin üstünlüğünü ortaya koymaktadır.

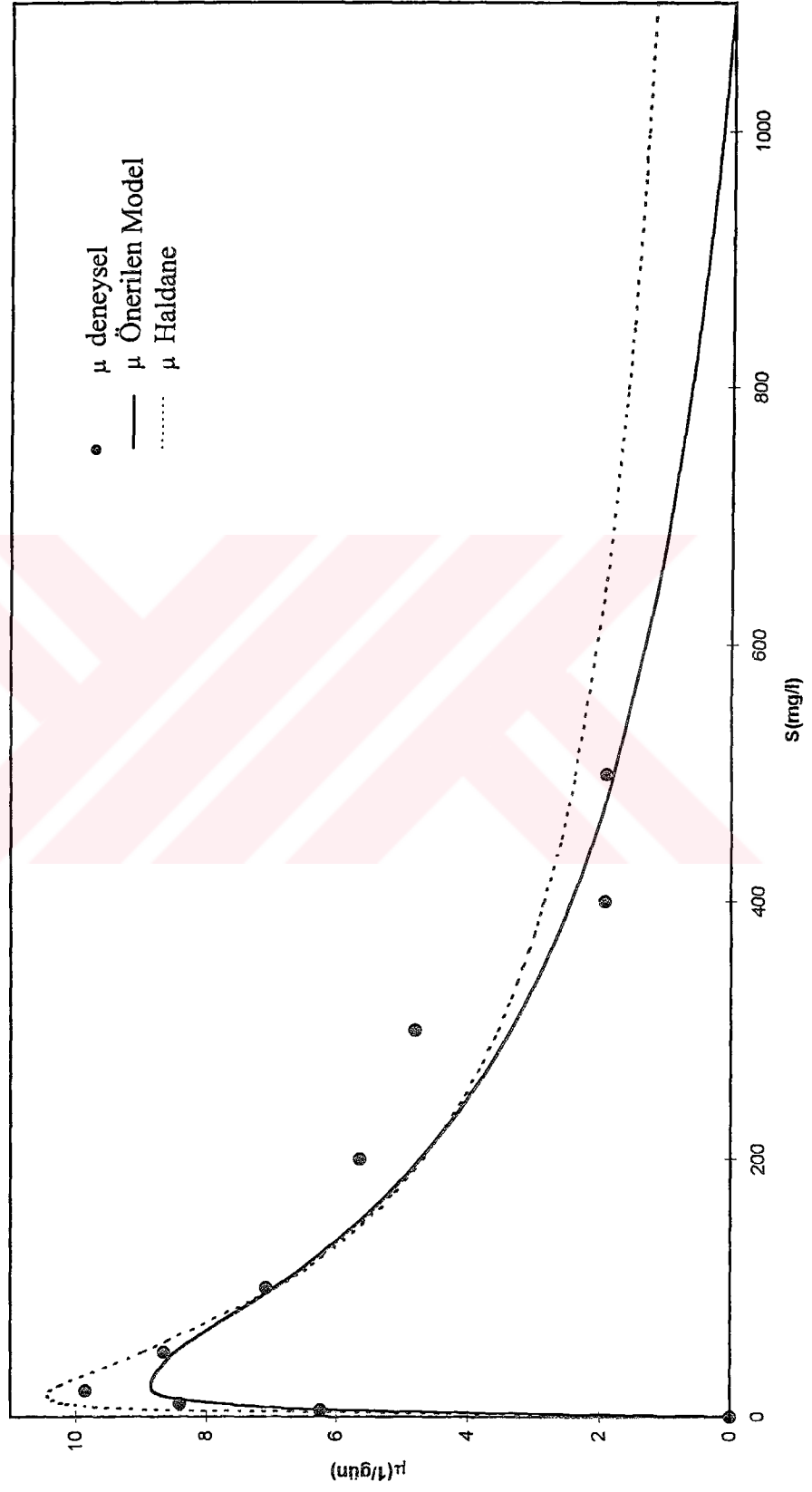
Szetelea ve Winnicki(1981)'ce karışım kültür ve kesikli deneyler ile elde edilen deney sonuçları için oluşturulan kontrol eğrisi Şekil 5.4'de verilmiştir. Mevcut verilere göre, düşük ve yüksek substrat konsantrasyonlarında Haldane modelinin sağladığı uyumu bizim modelimizin de sağlayabildiği söylenebilmektedir.

Yang ve Humprey(1975)'in çalışmasının ikinci bölümünü oluşturan P. Putida bakterisi kültürü ile kesikli ve sürekli sistem deney sonuçlarının birlikte kullanılması ile oluşturulan kontrol eğrisi Şekil 5.5'de verilmiştir. Bu çalışma sonuçlarına göre Haldane modeli ile modelimize göre oluşturulan eğrilerin özellikle yüksek substrat konsantrasyonlarındaki karşılaştırılması yapılabilmektedir. Yüksek substrat konsantrasyonlarında Haldane modeli eğrisinin deney sonuçlarına uyum gösterememesi, modelimizin böylesine substrat giderimi davranışını en iyi şekilde temsil edebileceğini göstermektedir.

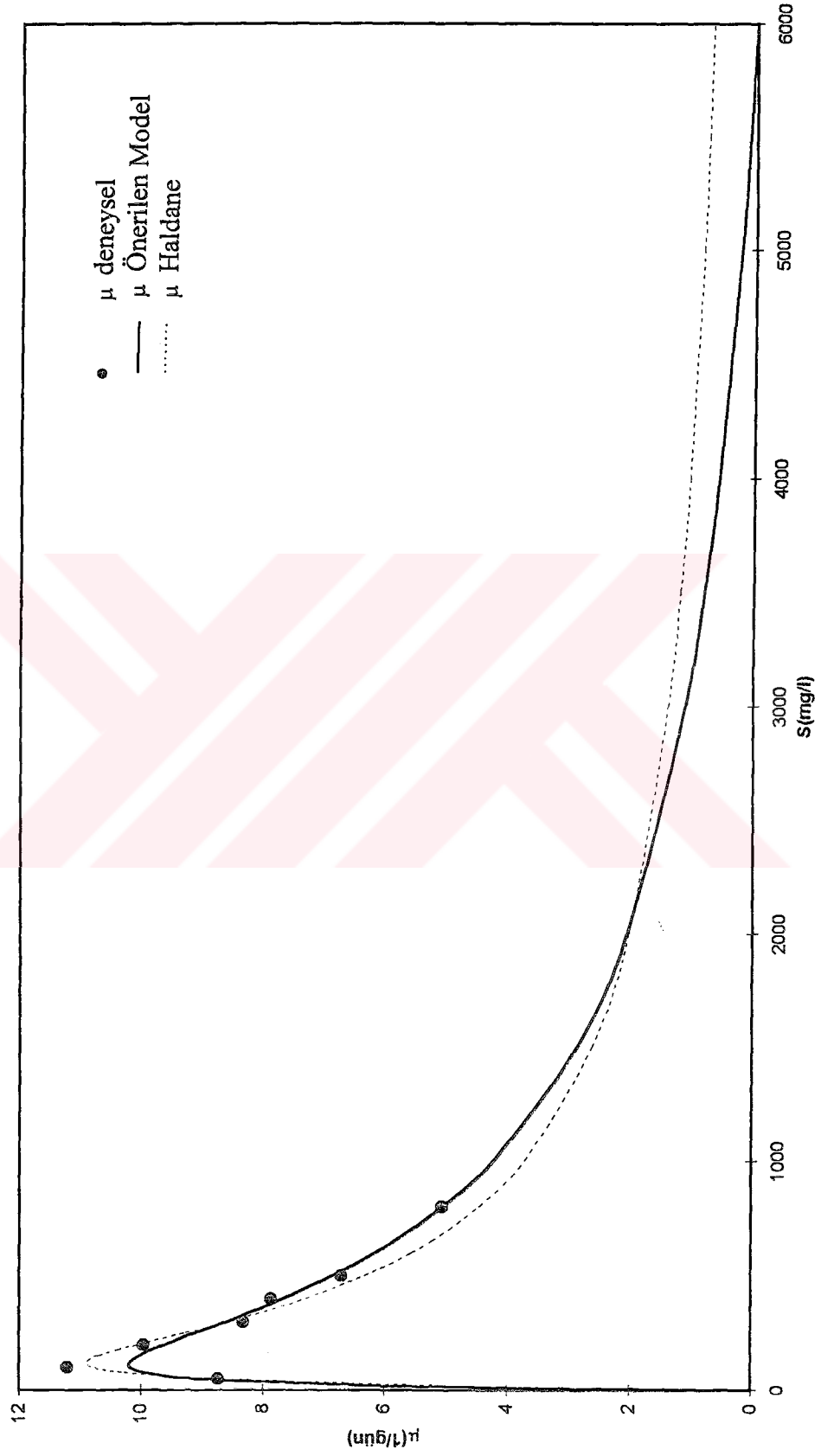
Colvin ve Rozich(1986)'in yukarıda bahsedilen çalışmasının ikinci bölümünü oluşturan ve 2. kademeden alınan mikroorganizmalarla gerçekleştirdikleri kesikli deney sonuçları için oluşturulan kontrol eğrisi Şekil 5.6'da verilmiştir. Şekilden görüleceği gibi, yüksek substrat konsantrasyonlarında Haldane modeli modelimizi karşılaştırma imkanı olabilmektedir. Buna göre, özellikle yüksek substrat konsantrasyonlarında önerilen model Haldane modeline göre çok daha iyi bir uyum göstermekte, dolayısıyla deney noktalarının gidişatını bizim modelimizin daha iyi yansıtacağını söylemek mümkün olmaktadır.



Şekil 5.4 Szetlelea ve Winnicki(1981)'nin deney verileri ile önerilen modelin kontrolü



Şekil 5.5 Yang ve Humprey(1975)'in deney verileri ile önerilen modelin kontrolü



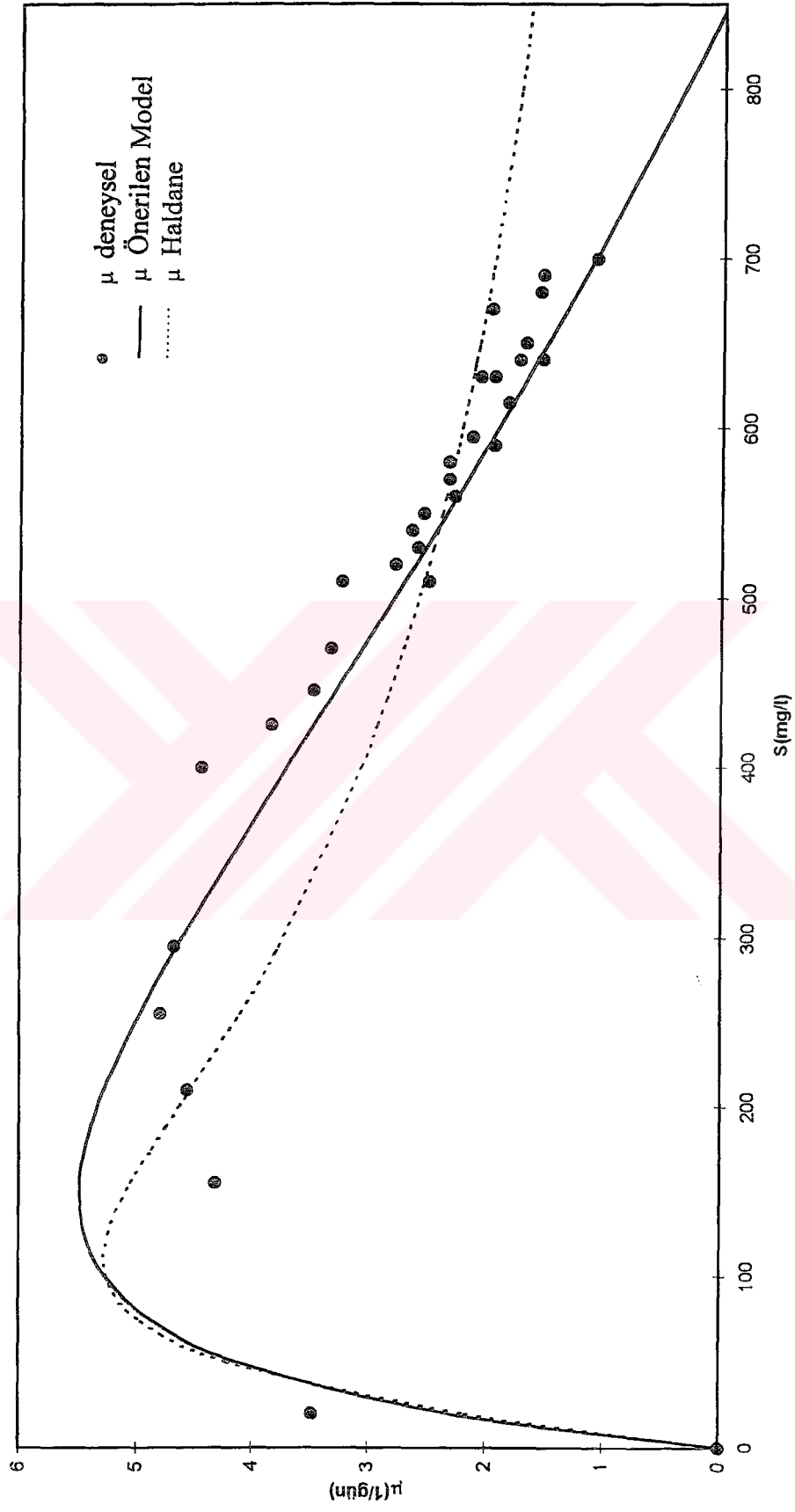
Şekil 5.6 Colvin ve Rozich(1986)'in deney verileri ile önerilen modelin kontrolü

Gaudy ve arkadaşları(1990)'nın karışım kültür ve kesikli reaktör çalışmalarında verilen deney sonuçları için oluşturulan kontrol eğrisi Şekil 5.7'de verilmiştir. Şekilden verilen deney sonuçlarına göre Haldane modeli ile eğri uydurmanın gereksiz bir zorlama olduğu görülmektedir. Özellikle orta ve yüksek konsantrasyonlarda çok sayıdaki deney sonucuna göre, önerilen model ile eğrinin gidişatı, eğimi bakımlarından görülen uyum substrat giderim davranışının bizim modelimizle en iyi şekilde temsil edilebileceğini söyleme imkanı vermektedir.

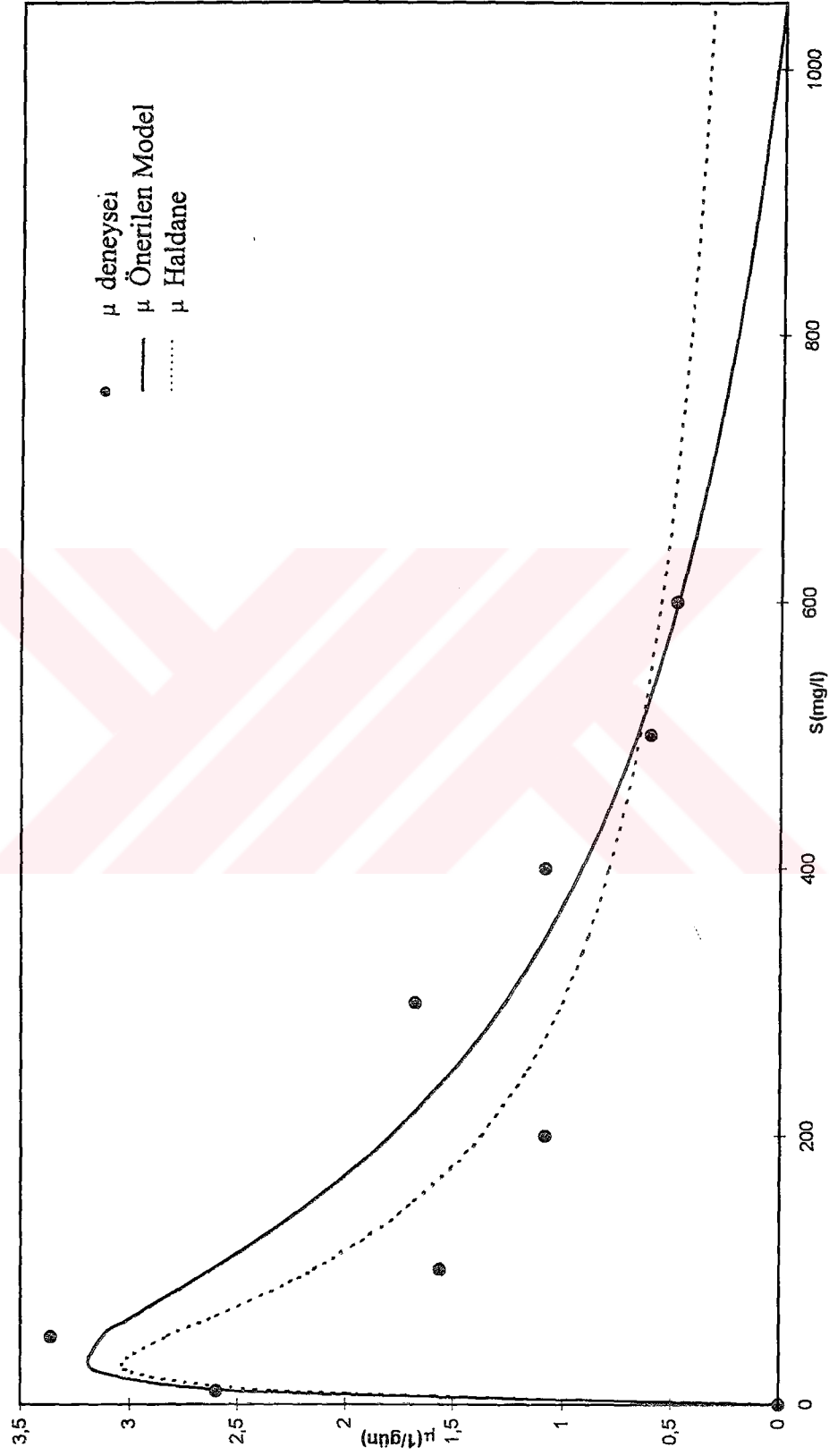
Rozich ve arkadaşları(1985)'nin yukarıda belirtilen çalışmasındaki yine karışım kültür ile fakat kemostat ve kesikli reaktörlerden elde edilmiş deney sonuçlarının birlikte değerlendirildiği diğer bir deney seti ile oluşturulan kontrol eğrisi Şekil 5.8'de verilmiştir. Bu eğriden, deney verilerine önerilen modelin Haldane modeli kadar iyi uyum sağladığını, yüksek substrat konsantrasyonlarındaki davranışı önerilen model eğrisinin çok daha iyi yansıttığını görmek mümkündür.

Diğer substratlar için yapılan değerlendirmelerin ilki ve en yüksek korelasyonu sağlamış olan Tyler ve Finn(1974)'in çalışmasında 2,4-DCP'ün Pseudomonad bakteri kültüründe kesikli ve sürekli sistemlerdeki deney sonuçları değerlendirilmiştir. Şekil 5.9'da modelimize göre elde edilen kinetik sabitler ile çizilen eğri ile birlikte, Haldane modeli için verilmiş kinetik sabitler için uygun eğri de görülmektedir. Tyler ve Finn(1974)'ca da belirtildiği gibi, şekilden Haldane modelinin deney verileri için temsil edici olmadığı görülmektedir. Ayrıca, özellikle yüksek substrat konsantrasyonlarında Fenol ile ilgili yukarıdaki değerlendirmelere benzer olarak deney verilerini gidişat ve eğimi açısından modelimizin çok daha iyi yansıtacağı söylenebilmektedir.

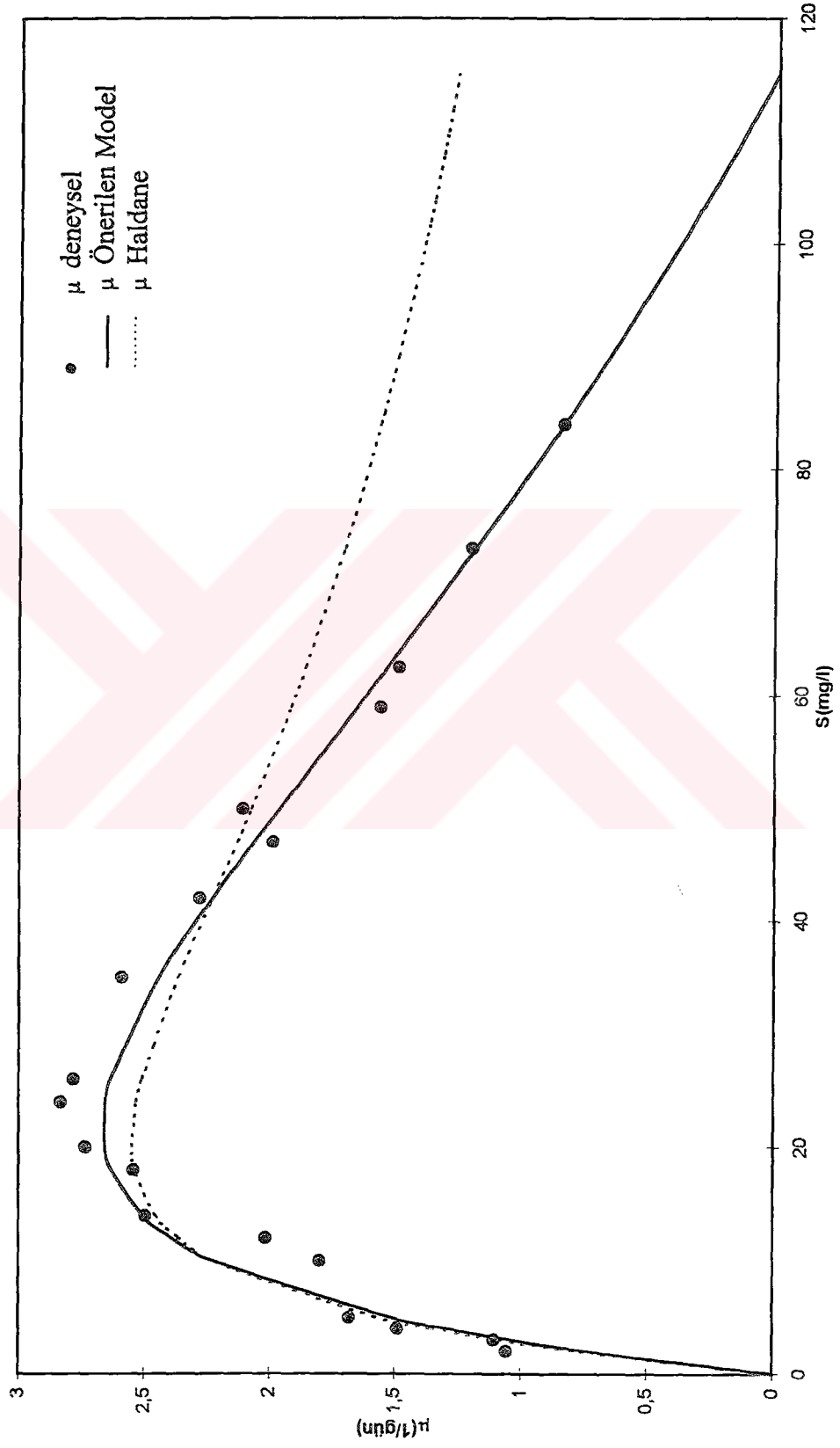
Gaudy ve arkadaşları(1988), OCP giderilen sürekli reaktörlerden alınan karışım kültür ile gerçekleştirdikleri kesikli sistem deney sonuçları kullanılarak önerilen model ve Haldane modeli için oluşturulan kontrol eğrileri Şekil 5.10'da verilmiştir. Haldane eğrisinin çiziminde mikroorganizmaların alındığı sürekli sistem için verilen Haldane modeli ile elde edilmiş kinetik sabitler kullanılmıştır.



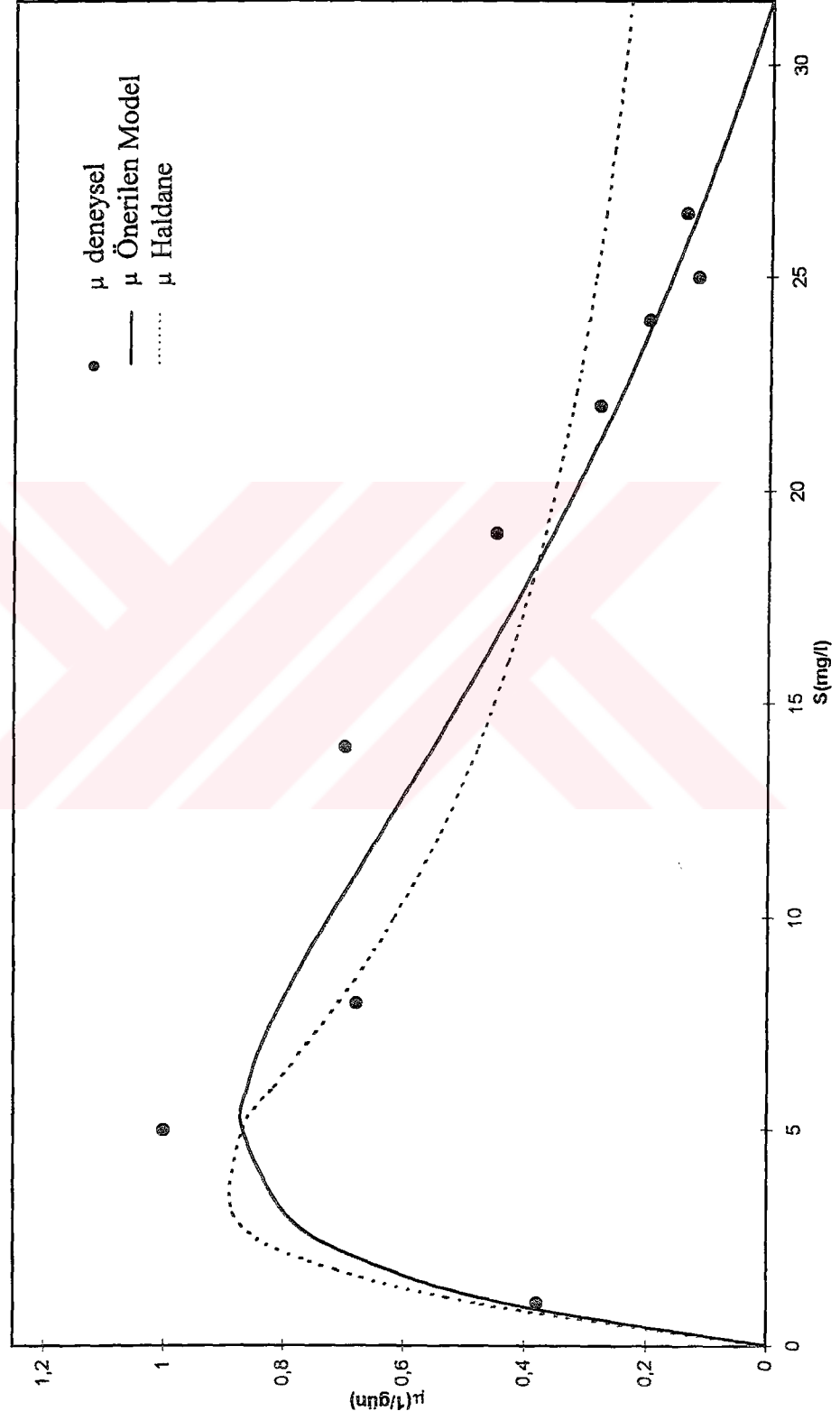
Şekil 5.7 Gaudy ve arkadaşları(1990)'nın deney verileri ile önerilen modelin kontrolü



Şekil 5.8 Rozich ve arkadaşları(1985)'nin deney verileri ile önerilen modelin kontrolü



Şekil 5.9 Tyler ve Finn(1974)'in deney verileri ile önerilen modelin kontrolü



Şekil 5.10 Gaudy ve arkadaşları(1988)'nın deney verileri ile önerilen modelin kontrolü

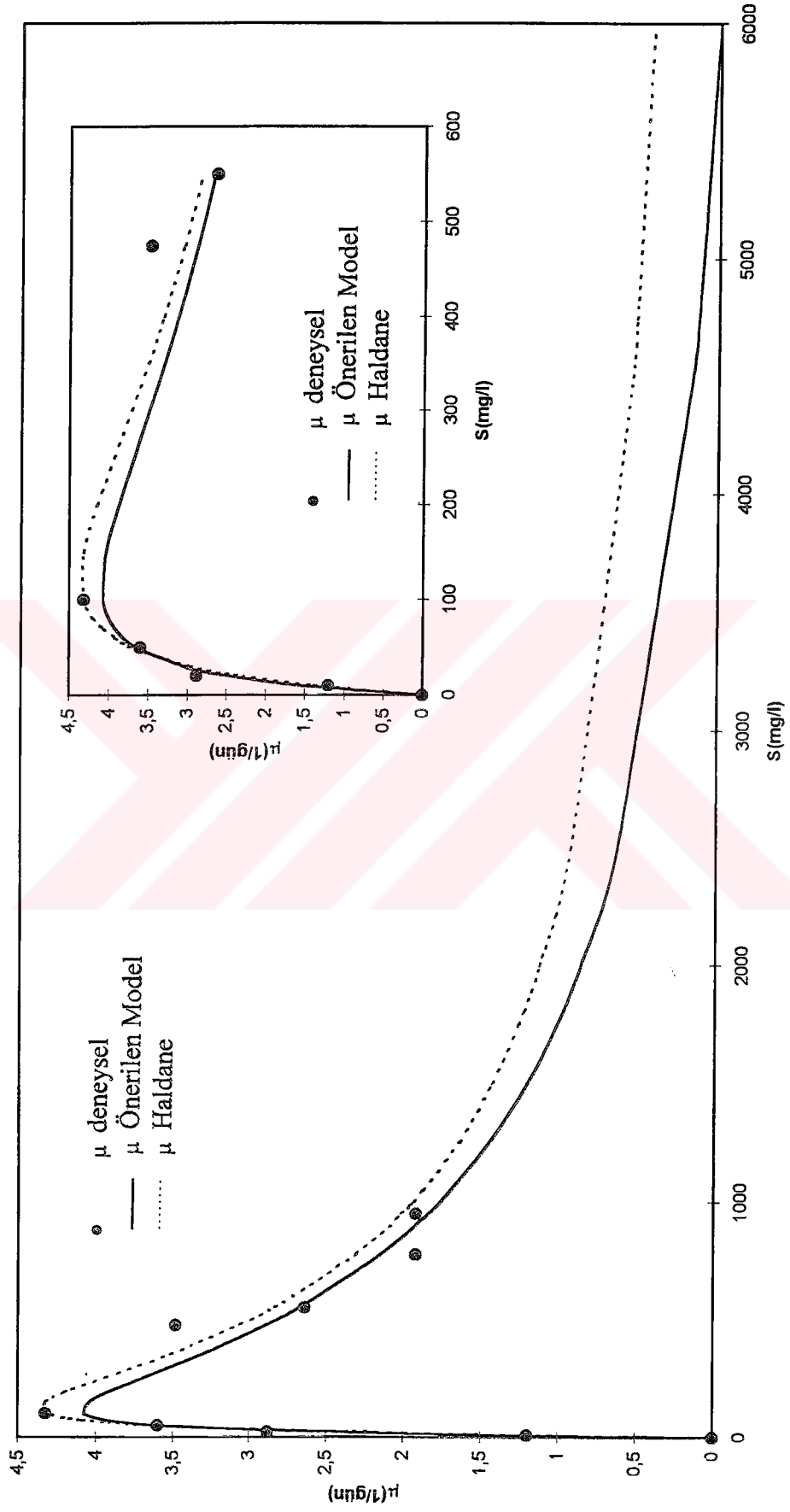
Şekilden görüldüğü gibi, yine yukarıdaki çalışmalar için yapılan değerlendirmelere benzer sonuçlar söylenebilmektedir. Yüksek substrat konsantrasyonlarındaki Haldane modeline göre modelimizin çok daha iyi temsil edici özelliği göze çarpmaktadır.

Hobson ve Millis(1990)'in fenol, m-kreol, o-kresol ve p-cresol karışımından oluşan substrat kompozisyonunun karışım kültür ile iki kademeli kemostat reaktörlerde gideriminin incelendiği çalışmasında, ikinci kademedeki elde edilen deney verileri değerlendirilmiştir. Bu çalışma sonuçları için modelimize göre oluşturulan kontrol eğrisi Haldane modeli eğrisi ile birlikte Şekil 5.11'de verilmiştir.

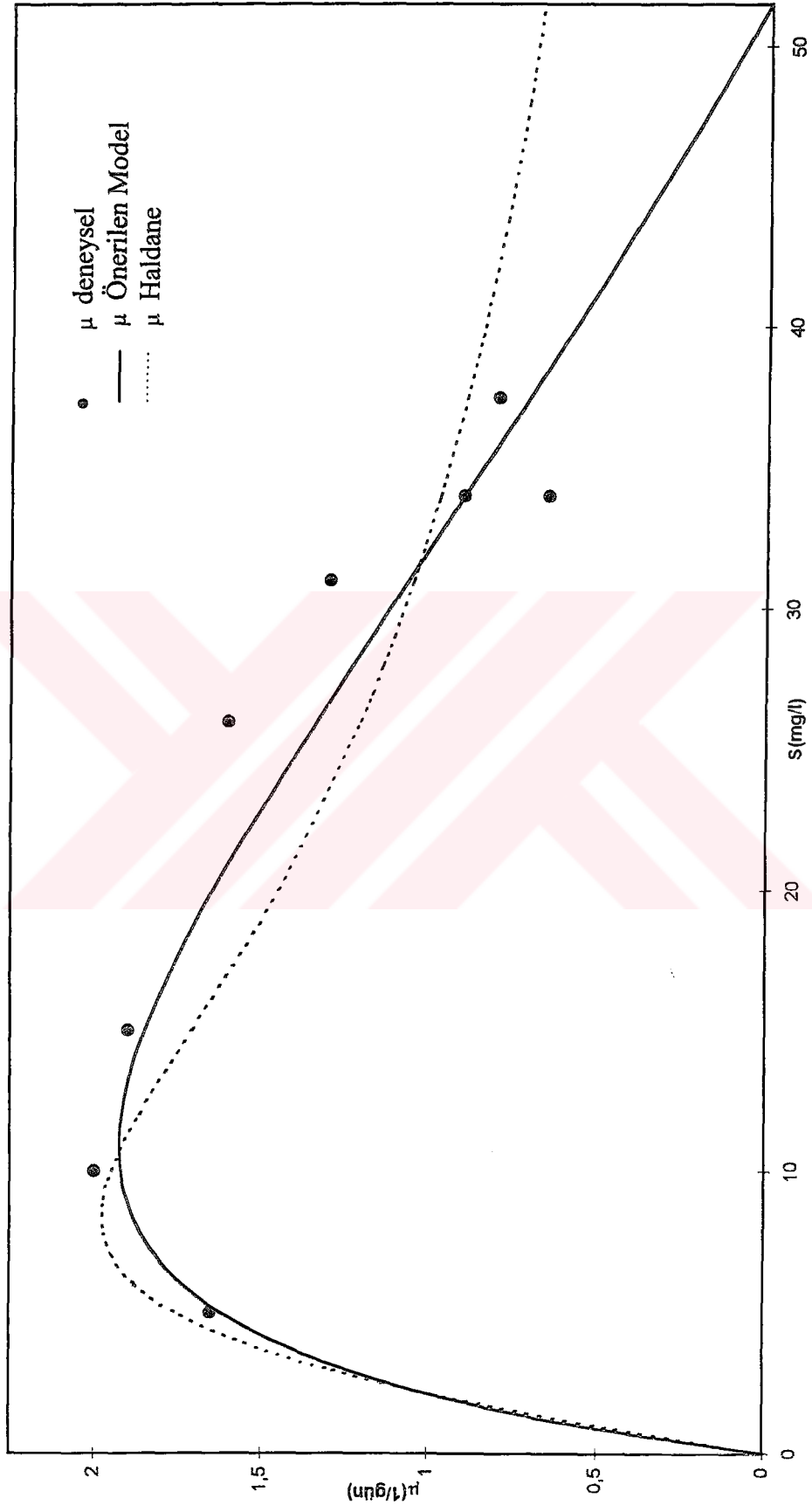
Araştırmacılar, K_s 'in ihmal edildiği Haldane modelinin lineerleştirilmesi yöntemi ile μ_m ve K_i kinetik sabitlerini belirlemişler, daha sonra deney verilerine eğri uyurma esası ile K_s 'i 40 mg/l olarak tahmin etmişlerdir. Şekilden, bizim modelimizin verilen substrat konsantrasyonlarına uygun gidişatı Haldane modeli kadar iyi temsil ettiği görülebilmektedir.

Gaudy ve arkadaşları(1988)'nin, yukarıda belirtilen çalışmasının bir diğer bölümü olan sürekli reaktörden alınan karışım kültür mikroorganizmalarla kesikli reaktörlerde 2,4-DNP için elde edilen deney verilerinin değerlendirmesi Şekil 5.12'de verilmiştir. Haldane eğrisinin çiziminde mikroorganizmaların alındığı sürekli sistem için verilen Haldane modeli ile elde edilmiş kinetik sabitler kullanılmıştır. Şekil'den modelimizin diğer çalışmalardaki sonuçlara benzer olarak deney verilerini hem düşük hem yüksek substrat konsantrasyonlarında çok iyi temsil edebildiği görülmektedir.

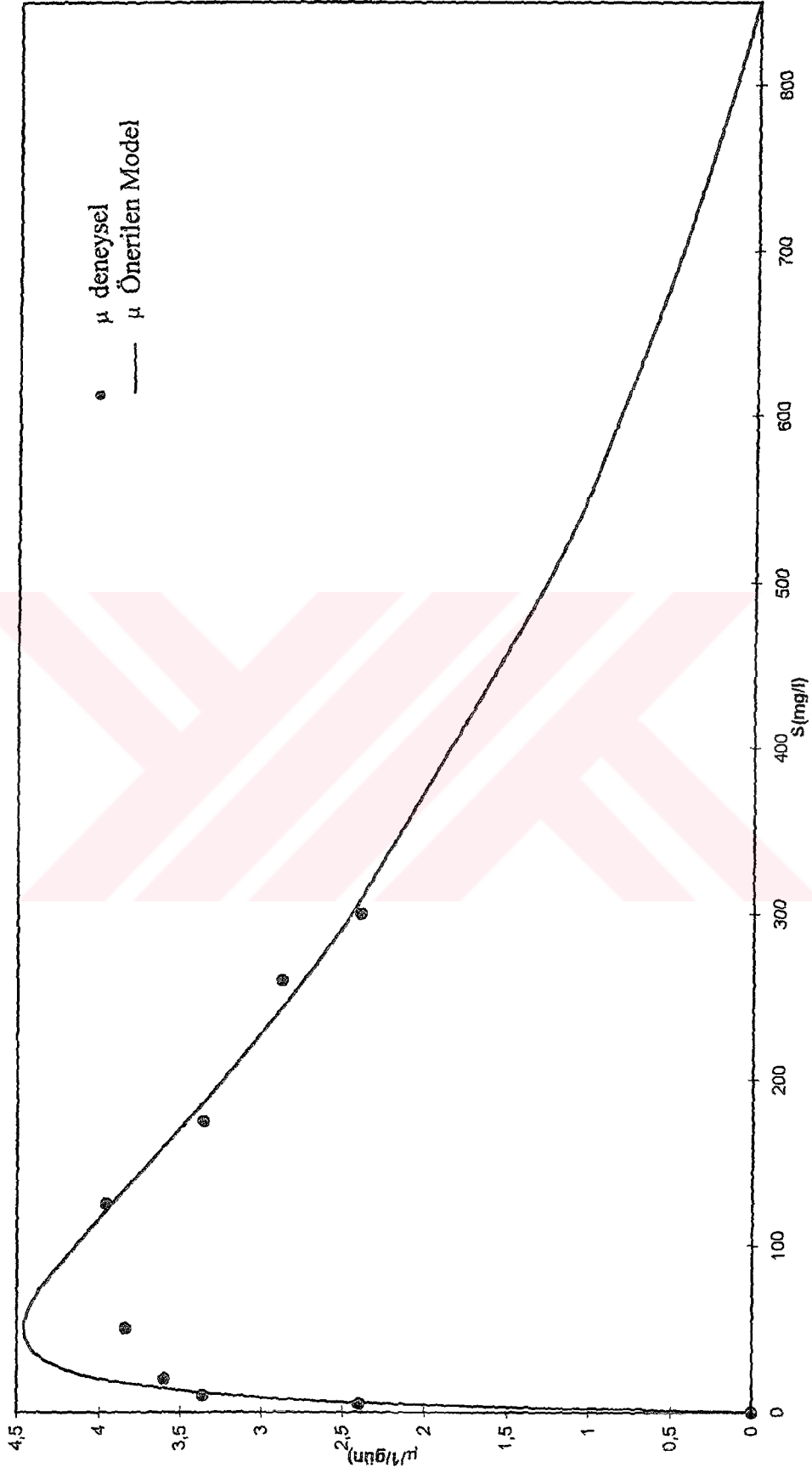
Edgehill ve Finn(1982), PCP'nin *Arthobacter* kültürü ile kesikli ve sürekli sistemlerde giderimi için deney sonuçları kullanılarak yapılan değerlendirme Şekil 5.13'te verilmiştir.



Şekil 5.1.1 Hobson ve Millis(1990)'in deney verileri ile önerilen modelin kontrolü



Şekil 5.12 Gaudy ve arkadaşları(1988)'nin deney verileri ile önerilen modelin kontrolü



Şekil 5.13 Edgehill ve Finn(1982)'in deney verileri ile önerilen modelin kontrolü

Araştırmacıların spesifik çoğalma hızının substrat konsantrasyonuna göre değişimini veren Şekil.3.32'deki deney sonuçları tipik substrat inhibisyonunu yansıttığı halde, araştırmacılar Monod kabulü yaparak maksimum çoğalma hızı ve K_s tahmin etmişler ancak, K_i ile ilgili bir açıklama yapmamışlardır. Bu nedenle, bizim modelimizle deney verilerinin değerlendirildiği Şekil 5.13'te Haldane eğrisi verilmemiştir. Şekilden, deney verilerinin gidişatını modelimizin iyi bir şekilde yansıtabildiği söylenebilmektedir.

5.5 MODEL KONTROLÜ ÇALIŞMASININ GENEL DEĞERLENDİRİLMESİ

Modelin kontrolü için esas alınmış her bir çalışma bazında yapılan değerlendirmelerden özetle aşağıdaki sonuçlara varmak mümkün olmaktadır;

- Deneysel olarak elde edilmiş veriler çoğunlukla modelimizi çok büyük bir yaklaşımla gerçeklemektedir. Düşük substrat konsantrasyonlarında deneysel verilerden Haldane modeli ve diğer substrat inhibisyonu modellerinin gösterdiği sapma, bizim modelimizde de benzer şekilde ve oranda oluşmaktadır. Dolayısıyla düşük substrat konsantrasyonlarında da modelimizin duyarlılık eksikliğinden söz edilemez.
- Deney verilerine göre modelimiz için hesaplanan kinetik sabitler, kendi aralarında olduğu gibi Haldane modeli ile elde edilmiş kinetik sabitler ile karşılaştırıldığında, özellikle ortak parametre olması bakımından μ_s ve K_s parametreleri için belirli uyumlar göstermektedir. Bu durumu, model kontrolü için kullanılmış olan çalışmaların da yer aldığı ve Haldane modeline göre elde edilmiş kinetik sabitlerin özetlendiği Tablo 4.1'den de görmek mümkündür.
- Bizim modelimiz açısından önem taşıyan μ_p , K_p , k_i , λ için parametreleri için teorik irdeleme ve deney verilerine göre elde edilen değerler karşılaştırıldığında bulunan değerlerin uyum gösterdiği ve anlamlı mertebelerde olduğu söylenebilmektedir. Fenol için deneysel verilere göre elde edilen Tablo.5.1'deki kinetik sabitlerin Tablo

4.9-4.11'de verilen teorik irdeleme sonuçları ile karşılaştırılması Tablo 5.3'de verilmiştir.

- Modelimize göre, yüksek substrat konsantrasyonlarında diğer modellerden çok daha iyi bir uyum belirgin şekilde göze çarpmaktadır. Ayrıca, deney verilerine göre önerilen modelle oluşturulan eğriler çoğalmanın sıfıra eşit olduğu substrat konsantrasyonunu fiziksel bakımdan anlamlı mertebede göstermektedir.

Tablo 5.3 Fenol için deneysel verilerle teorik irdeleme bazlı belirlenen kinetik sabitlerin karşılaştırılması

Parametre	Teorik irdeleme sonuçları*	Deneysel verilere göre aralık değerler
μ_p (gün ⁻¹)	8.5-24	12-63
K_p (mg/l)	1500-3500	330-2400
k_i	0.7-0.9	0.7-0.9
λ	0.7-0.9	0.7-0.9
μ_{ms} (gün ⁻¹)	>6-12	7.3-28
K_s (mg/l)	100	8-127

*Tablo 4.9-4.11'de verilen değerlerin $k_i > 0.7$ ve $h=1$ için hesaplanan sonuçlarına göre değerlendirme

Sonuç olarak, önerilen modelin yukarıda belirtilen çok sayıda literatür verisi ile her tür sistem ve substrat konsantrasyonları için yüksek uyum sağladığı, gerçekçi sonuçlar verdiği ve modelleme amacı ile kullanılabilir duyarlılıkların elde edildiği söylenebilmektedir.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, aktif çamur sistemlerinde karşılaşılan temel problemlerden biri olan substrat inhibisyonunun mekanizmasının açıklanmasına çalışılarak sistem dizaynında yaygın olarak kullanılan kinetik modellemeye yeni bir yaklaşım getirilmiştir.

Substrat inhibisyonu ile ilgili enzim simülasyonuna dayanılarak veya deneysel verilere göre en uygun eğri oluşturma bazlı çok fazla sayıda model ileri sürülmüş ve özellikle enzim simülasyonuna dayanılarak oluşturulmuş olanları büyük ölçüde başarılı olmuştur. Enzim simülasyonuna göre oluşturulmuş Haldane modelinin eksikliklerini gidermek amacıyla Monod modelinin çeşitli modifikasyonları şeklinde oluşturulmuş olan ampirik modeller, fiziksel bazının olmaması, üstel sayı v.b. gibi çok sayıda ilave parametre getirmesi nedeni ile çok ayrıntılı çalışma gerektirmekte ve genelleştirilmesinde güçlük olmaktadır. Ayrıca, bu modellerde inhibisyonun mekanizması değerlendirilmediği için farklı koşullarda farklı mekanizmaların ortaya çıkabilmesini tamamen en uygun eğri elde etme metoduna dayandırılmakta, dolayısıyla farklı mekanizmaları aynı grup içinde değerlendirmek gibi bir yol izlenmektedir.

Bu konudaki eksikliklerin giderilmesi amacıyla oluşturulan yeni modelin öncelikle teorik irdelemesi yapılmış, daha sonra literatürdeki deneysel çalışma sonuçları ile model kontrolü yapılmıştır. Bu çalışmada, gerekçesi ve çıkartılışı 4. bölümde açıklanmış olan yeni model denlemi aşağıda verilmiştir

$$\mu = \mu_{\max S} \frac{S}{K_S + S + k_i \cdot P} - \mu_{\max P} \frac{P}{K_P + P + \frac{S}{k_i}} = \mu_S - \mu_P$$

Bu denklemde;

μ : net spesifik çoğalma hızı(1/gün)

μ_{ms} : substrata göre maksimum spesifik çoğalma hızı (1/gün)

μ_s : substrata göre spesifik çoğalma hızı (1/gün)

μ_{mP} : ürün için maksimum spesifik çoğalma hızı (1/gün)

μ_p : ürün için spesifik çoğalma hızı (1/gün)

K_s : substrata göre yarı doygunluk konsantrasyonu (mg/l)

K_p : ürüne göre yarı doygunluk konsantrasyonu(mg/l)

k_i : ürünün geri dönüşüm sabiti

'ni tanımlamaktadır.

Esasları 4. bölümde açıklanan teorik irdeleme sonuçlarına göre aşağıdaki sonuçlara varılmıştır.

- Önerilen yeni model ile elde edilen gelişme hızı, substrat inhibisyonu mekanizmasına uygun olarak hem bir maksimum göstermekte hem de giderek yükselen substrat konsantrasyonlarında Haldane modelinde gözlenen substrat konsantrasyonuna asimtotik gıdaştan farklı bir şekilde sıfıra doğru inmektedir.
- Önerilen yeni model ile elde edilen gelişme hızları Monod ve Haldane denklemleri kullanılarak hesaplanan gelişme hızlarına göre daha düşük değerler almakla birlikte, fonksiyon μ^* civarında çok ani bir değişim göstermemektedir. Bu da gelişme hızı açısından daha stabil bir durumu sergilemektedir. Ayrıca, biyolojik sistemlerde substrat inhibisyonu olması halinde gelişme hızının kritik substrat konsantrasyonundan sonra gösterdiği azalma oranı ve eğrinin gidişatı çoğu zaman Haldane modeli ile benzerlik göstermemektedir. Bu çalışmada önerilen model, deneysel çalışma verilerine göre kritik substrat konsantrasyonundan (S^*) sonra daha uygun azalma oranı ile sıfıra doğru gözlenen eğilimi büyük bir uyumla yansıtabilmektedir.
- Fonksiyonun yapısal olarak kullanılabilirliği içerdiği parametreler çerçevesinde büyük bir esneklik göstermekte, bu suretle farklı yapılardaki substrat inhibisyonunu tanımlayabilmekte ve substrat inhibisyonu yapan maddeler için kullanım imkanı sağlamaktadır.

Önerilen modelin deneysel verilerle kontrolünde literatürdeki mevcut çalışma sonuçları kullanılmıştır. Bunun gerekçesi ve uygulama yöntemi 5. bölümde detaylı olarak açıklanmıştır. Deney verilerine göre en uygun eğrinin geçirilmesi metodu ile önerilen model ile kinetik sabitler belirlenmiştir. Bu çerçevede aşağıdaki sonuçlara varılmıştır.

- Deneysel olarak elde edilmiş veriler çoğunlukla modelimizin çok büyük bir yaklaşımla kontrolünü sağlamaktadır. Özellikle yüksek substrat konsantrasyonlarında deney verilerine göre model denklemi ile elde edilen çok yüksek orandaki uyum, düşük substrat konsantrasyonlarında da Haldane modeli ve diğer substrat inhibisyonu modellerinin gösterdiği uyumdan az olmamak üzere modelin duyarlılığını ortaya koymuştur.
- Deney verilerine göre modelimiz için hesaplanan kinetik sabitler, kendi aralarında olduğu gibi Haldane modeli ile elde edilmiş kinetik sabitler ile karşılaştırıldığında, özellikle ortak parametre olması bakımından μ_s ve K_s parametreleri için belirli uyumlar göstermektedir.
- Bizim modelimiz açısından önem taşıyan μ_p , K_p , k_i , λ parametreleri için teorik irdeleme ve deney verilerine göre elde edilen değerler karşılaştırıldığında bulunan değerlerin uyum gösterdiği ve anlamlı mertebelerde olduğu söylenebilmektedir.
- Modelimize göre, yüksek substrat konsantrasyonlarında diğer modellerden çok daha iyi bir uyum belirgin şekilde göze çarpmaktadır. Ayrıca, deney verilerine göre önerilen modelle oluşturulan eğriler çoğalmanın sifıra eşit olduğu substrat konsantrasyonunu fiziksel bakımdan anlamlı mertebede göstermektedir.

Sonuç olarak, önerilen modelin çok sayıda literatür verisi ile her tür sistem ve substrat konsantrasyonları için yüksek uyum sağladığı, gerçekçi sonuçlar verdiği ve modelleme amacı ile kullanılabilir duyarlılıkların elde edildiği söylenebilmektedir. Substrat inhibisyonunun gözlemlendiği yüksek substrat konsantrasyonlarında Haldane denklemine göre çok daha uygun, gerçeğe yakın fiziksel olarak anlamlı sonuçlar vermektedir. Dolayısıyla, substrat inhibisyonu olması halinde dizayn için önerilen model ile elde edilecek sonuçların kullanılabileceği sonucuna varılmaktadır.

Yapılan değerlendirmelere göre bu çalışmada önerilen model ile substrat inhibisyonu mekanizması ve modellenmesinin daha iyi ortaya konabilmesi için aşağıda belirtilen hususların bundan sonra yapılacak çalışmalarda ele alınması önerilmektedir.

- rn oluşum mekanizması ile ilgili daha ayrıntılı çalışmalar yapılarak substrat inhibisyonu mekanizması daha fazla genişletilip, geliştirilebilecektir.
 - Kinetik sabitlerin belirlenmesi ve uygulanması konularında detaylı çalışmalar yapılarak sistem dizaynı için çok daha ayrıntılı ve uyumlu değerlendirme olanağı elde edilebilecektir.
- 5 Çeşitli substratlarda bu çalışma ile önerilen model fonksiyonunun davranışını belirlemek için özellikle gelişmenin durması ($\mu=0$) durumunu da yansıtabilen substrat konsantrasyonlarında değerlendirme yapılması gerekmektedir.

KAYNAKLAR

- BASKIR, C.I. and SPEARING, G., (1980),** Product Formation in the Continuous Culture of Microbial Populations Grown on Carbohydrates, *Biotechnology and Bioengineering*, Vol.XXIII, 1857-1875.
- BELTRAME, P., BELTRAME, P.L, CARNITI, P., PITEA, D.,(1979),** Kinetics of Phenol Degradation by Activated Sludge: Value of Measurements in a Batch Reactor, *Wat. Res.*, Vol.13, 1305-1309.
- BELTRAME, P., BELTRAME, P.L, CARNITI, P., PITEA, D.,(1980),** Kinetics of Phenol Degradation by Activated Sludge in a Continuous-Stirred Reactor, *JWPCF*, Vol.52, No.1.
- BELTRAME, P., BELTRAME, P.L., CARNITI, P.,(1984),** Influence of Feed Concentration on the Kinetics of Biodegradation of Phenol in a Continuous Stirred Reactor, *Wat.Res.*, Vol.18, No.4, pp.403-407.
- BENEFIELD, L.D. and RANDALL, C.W., (1977),** Evaluation of a Comprehensive Kinetic Model for the Activated Sludge Process, *JWPCF*, 1637-1641.
- CHI,C.T. and HOWELL,J.A., (1976),** Transient Behavior of A Continuous Stirred Tank Biological Reactor Utilizing Phenol As An Inhibitory Substrate, *Biotech. and Bioeng.*, Vol. XVIII, pp.63-80.
- COLVIN, R.J. and ROZICH, A.F., (1986),** Phenol Growth Kinetics of Heterogeneous Populations in a Two-stage Continuous Culture Systems, *JWPCF*, Vol.58, No.4, 326-332.
- D'ADAMO, P.D., ROZICH, A.F., GAUDY, A.F., (1984),** Analysis of Growth Data with Inhibitory Carbon Sources, *Biotechnology and Bioengineering*, Vol.XXVI, 397-402.
- DAIGGER, G.T., GRADY, L.C.P.Jr.,(1982),** The Dynamics of Microbial Growth on Soluble Substrates, *Water Research*, Vol.16, 365-382.
- EDGEHILL, R.U., FINN, R.K., (1982),** Isolation, Characterization and Growth Kinetics of Bacteria Metabolizing Pentachlorophenol, *Eur. J. Appl. Microbiol. Biotechnol.*, Vol.16, 179-184.
- EDWARDS, V.H.,(1970),** The Influence of High Substrate Concentrations on Microbial Kinetics, *Biotechnology and Bioengineering*, Vol.XII, 679-712.

- GAUDY, A.F., Jr. and GAUDY, E.T, (1980)**, Microbiology for Environmental Scientists and Engineers, Mc Grwa-Hill Book Company Inc., New York.
- GAUDY, A.F., Jr., LOWE, W., ROZICH, A., COLVIN, R., (1988)**, Practical Methodology for Predicting Critical Operating Range of Biological Systems Treating Inhibitory Substrates, JWPCF, Vol.60, No.1, 77-85.
- GAUDY, A.F.,Jr., EKAMBARAM, A., ROZICH, A.F., COLVIN, R.J., (1990)**, Comparison of Respirometric Methods for Determination of Biokinetic Constants for Toxic and Nontoxic Wastes, 44th Purdue Industrial Waste Conference Proceedings, Lewis Publishers, Inc.
- GODREJ, A.N., SHERRARD, J.H., (1988)**, Kinetics and Stoichiometry of Activated Sludge Treatment of A Toxic Organic Wastewater, Jour.WPCF, Vol.60, No.2, 221.
- GONÇALVES, L.M.D., XAVIER, A.M.R.B., ALMEDIA, J.S., CARRONDO, M.J.T., (1991)**, Concomitant Substrate and Product Inhibition Kinetics in Lactic Acid Production, Enzyme Microb.Technol.,Vol.13., 314-319.
- GRADY, C.P.L. and Jr. , LIM, H.C., (1980)**, Biological Wastewater Treatment-Theory and Applications, Marcel Dekker, Inc. Newyork and Basel.
- GRADY, C.P.L., Jr., (1990)**, Biodegradation of Toxic Organics: Status and Potential, Journal of Env. Eng., Vol.116, No.5., 805-828.
- GRAU, P., DOHANYOS, M., CHUDоба, J., (1975)**, Kinetics of Multicomponent Substrate Removal by Activated Sludge, Water Resarch, Vol.9, 637-642.
- FERDINAND, W., (1976)**, The Enzyme Molecule, John Wileys and Sons.
- HALDANE, J.B.S., (1965)**, Enzymes, The M.I.T. Pres.
- HAN, K. and LEVENSPIEL, O.,(1988)**, Extended Monod Kinetics for Substrate, Product and Cell Inhibition, Biotechnology and Bioengineering, Vol.32, 430-437.
- HEUVEL, J.C.V.D., BEEFTINK, H.H., (1988)**, Kinetic Effects of Simultaneous Inhibition by Substrate and Product, Biotech. and Bioeng., Vol.31,718-724.
- HICKMAN, G.T. and NOVAK, J.T.,(1984)**, Acclimation of Activated Sludge to Pentachlorophenol, J. WPCF, Vol.56., No.4, 364.
- HILL, G.A., ROBINSON, C.W.,(1975)**, Sustrate Inhibition Kinetics: Phenol Degradation by Pseudomonas Putida, Biotechnology and Bioengnieering, Vol.XVII, 599-615.

- HOBSON, M.J. and MILLIS, N.F., (1990),** Chemostat Studies of a Mixed Culture Growing on Phenolics, Journal WPCF, Vol.62, No.5, 684-691.
- HWANG, P.C.ve CHENG, S-S.,(1991),** The Influence of Glucose Supplement on the Degradation of Catechol, Wat.Sci.Tech.,Vol.23, Kyoto, 1201-1209.
- JONES, G.L., JANSEN, F. , McCKAY, A.J.,(1973),** Substrate Inhibition of the Growth of Bacterium NCIB 8250 by Phenol, J. General Microbiology, Vol. 74, 139-148.
- KIRSCH, E. and ETZEL, J.E., (1973),** Microbial Decomposition of Pentachlorophenol, Journal WPCF, Vol.45, No.2, 359-364.
- KLECKA, G.M. and MAIER, W.J., (1985),** Kinetics of Microbial Growth on Pentachlorophenol, Appl. and Environmental Microbiology, Vol. 49, No.1, 46-53 .
- KLECKA, G.M. and MAIER, W.J., (1988),** Kinetics of Microbial Growth on Mixtures of Pentachlorophenol and Chlorinated Aromatic Compounds, Biotechnology and Bioengineering, Vol.31, 328-335.
- LAWRANCE, A.W., and Mc CARTY, P.L. ,(1970),** Unified Basis for Biological Treatment Design and Operation , J. San. Eng. Div., ASCE SA3, 757-778.
- LEVENSPIEL, O, (1980),** The Monod Equation: A Revisit and A Generalization to Product Inhibition Situations, Biotechnology and Bioengineering, Vol.XXII, 1671-1687.
- LUONG, J.H.J., (1987),** Generalization of Monod Kinetics for Analysis of Growth Data with Substrate Inhibition, Biotechnology and Bioengineering, Vol.29, No.2, 242-248.
- MELCER, H. and BEDFORD, W.K., (1988),** Removal of Pentachlorophenol in Municipal Activated Sludge Systems, J WPCF, Vol.60, No.5, 622.
- MOOS, L.P., KIRSCH, E.J., WUKASCH, R.F. and GRADY, C.P.L.,(1983), .** Pentachlorophenol Biodegradation-I.Aeorobic, Water Res., Vol.17, No.11, 575-1584.
- MONOD, J., (1949),** The Growth of Bacterial Cultures, Ann. Rev. Microbiol., 3.
- MULCANDANI, A. and LUONGJ.H.T., (1989),**Microbial Inhibition Kinetics Revisited, Enzyme Microb. Tech., Vol.11., 66-73.

- MULCANDANI, A., LUONG, J.H.T. and GROOM, C., (1989),** Substrate Inhibition Kinetics for Microbial Growth and Synthesis of Poly-B-Hydroxybutyric Acid by *Alcaligenes Eutrophus* ATCC 17697, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 30, 11-17.
- ONG, S.K., BOWERS, A.R., (1990),** Steady-state Analysis for Biological Treatment of Inhibitory Substrates, *Journal of Env. Eng.*, Vol.116, No.6, 1013-1028.
- ORHON, D. and TUNAY, O., (1979),** Mathematical Models of Biological Waste Treatment Processes for the Design of Aeration Tanks-Discussion, *Water Research*, Vol.13, No.6, 553-556.
- PAPANASTASIOU, A.C. and MAIER, W.J., (1982),** Kinetics of Biodegradation of 2,4-Dichlorophenoxyacetate in the Presence of Glucose, *Biotechnology and Bioengineering*, Vol.24, 2001.
- PAWLOWSK, Y.U. and HOWEL, J.A., (1973a),** Mixed Culture Biooxidation of Phenol. I. Determination of Kinetic Parameters, *Biotechnology and Bioengineering*, Vol.XV, 889-896.
- PAWLOWSK, Y.U. and HOWEL, J.A., (1973b),** Mixed Culture Biooxidation of Phenol. II. Steady State Experiments in Continuous Culture, *Biotechnology and Bioengineering*, Vol.XV, 897-903.
- PAWLOWSK, Y.U. and HOWEL, J.A., (1973c),** Mixed Culture Biooxidation of Phenol. III. Existence of Multiple Steady States in Continuous Culture with Wall Growth, *Biotechnology and Bioengineering*, Vol.XV, 905-916.
- PEARSON, E.A., (1966),** Kinetics of Biological Treatment, Ed. Gloyna, E. and Eckenfelder, Jr. W.W., *Advances in Water Quality Development*, Univ. of Texas, Austin, Texas.
- ROZICH, A.F., GAUDY, A.F., Jr., D'ADAMO, P.C., (1983),** Predictive Model for Treatment of Phenolic Wastes by Activated Sludge, *Wat. Res.*, Vol.17, No.10, 1453-1466.
- ROZICH, A.F., GAUDY, A.F. and Jr., D'ADAMO, P.C., (1985),** Selection of Growth Rate Model for Activated Sludges Treating Phenol, *Wat. Res.*, Vol.19, No.4, 481-490.
- SHIMIZU, T., UNO, T., DAN, Y., NEI, N., ICHIKAWA, K., (1973),** Continuous Treatment of Waste Water Containing Phenol by *Candida Tropicalis*, *J. Ferment. Technol.*, Vol. 51, No.11, 809-812.
- STANLAKE, G.J. and FINN, R.K., (1982),** Isolation and Characterization of a Pentachlorophenol-Degrading Bacterium, *Appl. and Environ. Microbiol.*, Vol.44, No.6, 1421-1427.

- SZETELA, R.W. and WINNICKI, T.Z., (1981),** A Novel Method for Determining the Parameters of Microbial Kinetics, *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. XXIII, 1485-1490.
- TALINLI, İ., (1986),** Fenol ve 2,4-D Asid'in Aktif Çamur Sistemine Etkileri, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.
- TOPP, E., CRAWFORD, R.L. and HANSON, R.S., (1988),** Influence of Readily Metabolizable Carbon on Pentachlorophenol Metabolism by a Pentachlorophenol-Degrading *Flavobacterium* sp., *Appl. Environ. Microbiol.*, Vol.54, No.10, 2452-2459.
- TÜNAY, O., (1978),** İnhibisyonun Aktif Çamur Prosesine Etkisi, Doktora Tezi, İTÜ. MMF.
- TYLER, J. E. and FINN, R. K., (1974),** Growth Rates of a *Pseudomonas* on 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid and 2,4-Dichlorophenol, *Applied Microbiology*, Vol. 28, No.2, 181-184.
- VALO, R., APAJALAHTI, J., SALKINOJA-SALONEN, M., (1985),** Studies on the Physiology of Microbial Degradation of Pentachlorophenol, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 21, 313-319.
- WEN, T.C., CHENG, S.S., LAY, J.J.,(1994),** A Kinetic Model of a Recirculated Upflow Anaerobic Sludge Blanket Treating Phenolic Wastewater, *Water Environ. Res.*, Vol.66, 794-799.
- WILDE, D.J., (1964),** Optimum Seeking Methods, Prentice Hall, Rahway, N.J.
- YANG, P.Y. and HUMPREY, A.E.,(1975),** Dynamic and Steady State Studies of Phenol Biodegradation in Pure and Mixed Cultures, *Biotechnology and Bioengineering*, Vol.XVII, 1211-1235.
- YANG, X. and TSAO,G(1994),** Mathematical Modeling of Inhibition Kinetics in Acetone-Butanol Fermentation by *Clostridium acetobutylicum*, *Biotechnol. Prog.*, 10, 532-538.
- YANO,T. ve KOGA, S.,(1969),** Dynamic Behavior of The Chemostat Subject to Substrate Inhibition, *Biotechnology and Bioengineering*, Vol.XI, 139-153.
- YOON, H., KLINZING, G, and BLANCH, H.W.(1977),** Competition for Mixed Substrates by Microbial Populations, *Biotechnology and Bioengineering*, Vol.XIX, 1193-1210.

EKLER



**EK A KRİTİK S'LERİN FARKLI OLMASI HALİ
İÇİN MATCAD ÇÖZÜMÜ**

EK A Kritik (S)lerin farklı olması hali için irdeleme

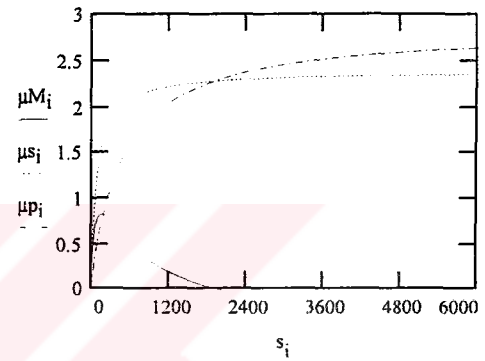
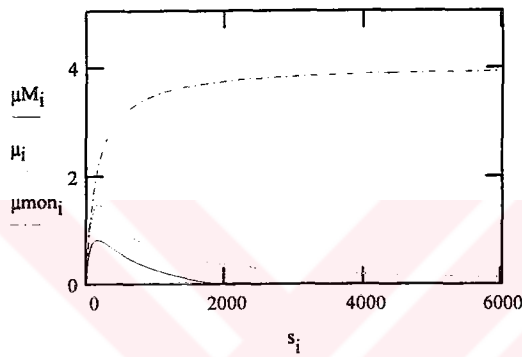
$$\begin{aligned} \mu_{ms} &:= 4 & \mu_{mp} &:= 7 & K_s &:= 150 & K_p &:= 900 & K_i &:= 200 & k_i &:= 0.9 & \lambda &:= 0.76 & S_c &:= \sqrt{K_s \cdot K_i} \\ S &:= 5000 & i &:= 1..10000 & s_i &:= 0 + 0.6 \cdot (i - 1) & a &:= \frac{\mu_{ms}}{K_s} & b &:= \frac{1 + \lambda \cdot k_i}{K_s} & al &:= \lambda \cdot \frac{\mu_{mp}}{K_p} & S_c &:= 173.205081 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mu_i &:= \mu_{ms} \cdot \frac{s_i}{K_s + s_i + \frac{(s_i)^2}{K_i}} & \mu M_i &:= \mu_{ms} \cdot \frac{s_i}{K_s + s_i + k_i \cdot \lambda \cdot s_i} - \mu_{mp} \cdot \lambda \cdot \frac{s_i}{K_p + \lambda \cdot s_i + \frac{s_i}{k_i}} & \beta &:= \frac{1 + \lambda \cdot k_i}{k_i \cdot K_p} \end{aligned}$$

$$C := \sqrt{a \cdot al \cdot (b - \beta)} \quad B := a \cdot \beta - al \cdot b$$

$$A := a \cdot \beta \cdot \beta - al \cdot b \cdot b \quad SC := \frac{B - C}{A} \quad SO := \frac{al - a}{B} \quad j := 1..10 \quad S_j := 500 \cdot j$$

$$\begin{aligned} \mu_{s_i} &:= \mu_{ms} \cdot \frac{s_i}{K_s + s_i + k_i \cdot \lambda \cdot s_i} & \mu p_i &:= \mu_{mp} \cdot \lambda \cdot \frac{s_i}{K_p + \lambda \cdot s_i + \frac{s_i}{k_i}} & \mu_{mon_i} &:= \mu_{ms} \cdot \frac{s_i}{K_s + s_i} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} \mu_{s_j} &:= \mu_{ms} \cdot \frac{S_j}{K_s + S_j + k_i \cdot \lambda \cdot S_j} & \mu p_j &:= \mu_{mp} \cdot \lambda \cdot \frac{S_j}{K_p + \lambda \cdot S_j + \frac{S_j}{k_i}} & \mu_j &:= \mu_{ms} \cdot \frac{S_j}{K_s + S_j + \frac{(S_j)^2}{K_i}} & \mu M_j &:= \mu_{s_j} - \mu p_j \\ & & & & & & M_j &:= \mu_j - \mu M_j \end{aligned}$$

S_j	μ_j	μ_{s_j}	μp_j	μM_j	M_j
500	1.05263158	2.01612903	1.44915254	0.56697649	0.48565509
$1 \cdot 10^3$	0.6504065	2.18102508	1.91980754	0.26121754	0.38918896
$1.5 \cdot 10^3$	0.46511628	2.24215247	2.1528777	0.08927477	0.37584151
$2 \cdot 10^3$	0.36117381	2.27401933	2.29200574	-0.01798642	0.37916023
$2.5 \cdot 10^3$	0.29498525	2.29357798	2.38446215	-0.09088417	0.38586942
$3 \cdot 10^3$	0.24922118	2.30680507	2.45035824	-0.14355316	0.39277435
$3.5 \cdot 10^3$	0.21571649	2.31634679	2.49970167	-0.18335488	0.39907137
$4 \cdot 10^3$	0.19013666	2.32355504	2.5380334	-0.21447836	0.40461502
$4.5 \cdot 10^3$	0.16997167	2.32919255	2.56866953	-0.23947698	0.40944865
$5 \cdot 10^3$	0.15366884	2.33372229	2.59371614	-0.25999386	0.4136627

$$\mu M := \mu_{ms} \cdot \frac{SC}{K_s + SC + k_i \cdot \lambda \cdot SC} - \mu_{mp} \cdot \lambda \cdot \frac{SC}{K_p + \lambda \cdot SC + \frac{SC}{k_i}}$$

$$\mu := \mu_{ms} \cdot \frac{SC}{K_s + SC + \frac{SC^2}{K_i}}$$

$$K_i = 200$$

$$k_i = 0.9 \quad \lambda = 0.76$$

$$\mu_{ms} = 4 \quad \mu_{mp} = 7$$

$$S_c = 173.205081$$

$$SC = 165.026391$$

$$SO = 1.900388 \cdot 10^3$$

$$\mu = 1.464102$$

$$\mu M = 0.816346$$

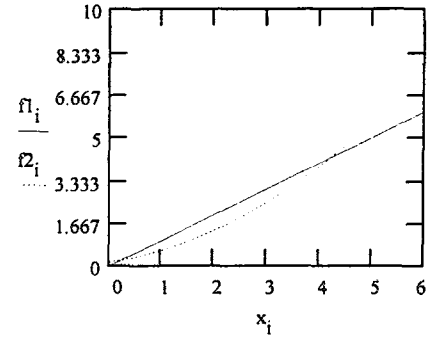
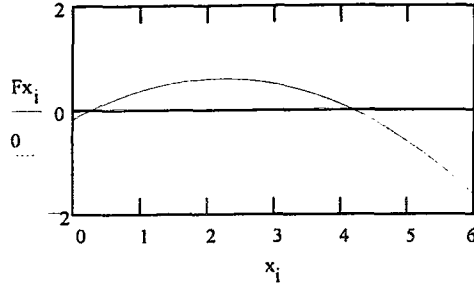
$$MM := \mu - \mu M$$

$$MM = 0.647756$$

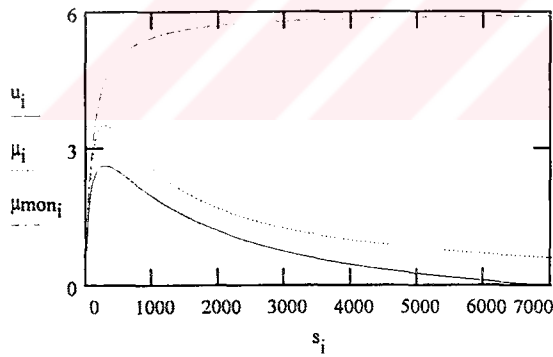
**EK B HALDANE MODELİ İLE KRİTİK S AYNI ALINARAK
MATCAD İLE YAPILAN ÇÖZÜM**

EK B Haldane modeli ile kritik S aynı alınarak irdeleme

$$\begin{aligned} \mu_{ms} &:= 6 & K_s &:= 100 & K_i &:= 800 & S &:= 10000 & i &:= 1..1000 & s_i &:= 0 + 10 \cdot (i - 1) \\ Sc &:= \sqrt{K_s \cdot K_i} & \mu_c &:= a \cdot Sc \cdot \frac{K_s}{Sc + 2 \cdot K_s} & a &:= \frac{\mu_{ms}}{K_s} & P &:= \frac{\mu_c}{a \cdot Sc} & x_i &:= 0 + i \cdot 0.006 \\ k &:= 0.75 & f1_i &:= x_i & f2_i &:= k \cdot P \cdot (1 + x_i) \cdot (x_i + 1) & Fx_i &:= f1_i - f2_i & X &:= 3.85 & \lambda &:= 0.9 \end{aligned}$$

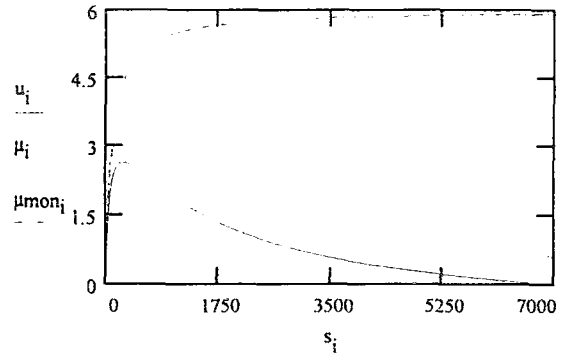
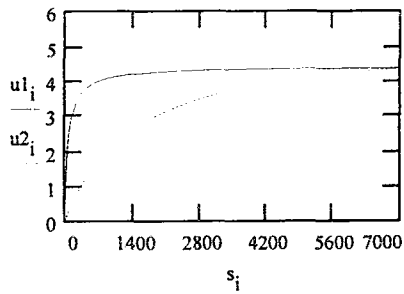


$$\begin{aligned} b &:= \frac{X}{Sc} & Y &:= X - k \cdot P \cdot (X + 1)^2 & ki &:= \frac{b \cdot K_s - 1}{\lambda} & al &:= a \cdot \frac{1 + Y}{1 + X} & \beta &:= \frac{Y}{Sc} & So &:= \frac{al - a}{a \cdot \beta - al \cdot b} \\ Kp &:= \frac{1 + \lambda \cdot ki}{\beta \cdot ki} & \mu_p &:= al \cdot \frac{Kp}{\lambda} & \mu_{mon_i} &:= \mu_{ms} \cdot \frac{s_i}{K_s + s_i} & M &:= \mu_{ms} \cdot \frac{Sc}{K_s + Sc + ki \cdot \lambda \cdot Sc} - \lambda \cdot \mu_p \cdot \frac{Sc}{Kp + \lambda \cdot Sc + \frac{Sc}{ki}} \\ u_i &:= a \cdot \frac{s_i}{1 + b \cdot s_i} - al \cdot \frac{s_i}{1 + \beta \cdot s_i} & \mu_i &:= \mu_{ms} \cdot \frac{s_i}{K_s + s_i} & MM &:= \frac{M}{k} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} K_s &:= 100 & ki &:= 0.401 \\ \mu_{ms} &:= 6 & k &:= 0.75 \\ \lambda &:= 0.9 & X &:= 3.85 \\ \mu_p &:= 19.826 & Sc &:= 282.843 \\ Kp &:= 4.88848 \cdot 10^3 & M &:= 2.636 \\ So &:= 6.996 \cdot 10^3 & MM &:= 3.515 \\ MM - M &:= 0.87868 \end{aligned}$$

$$u1_i := a \cdot \frac{s_i}{1 + b \cdot s_i} \quad u2_i := al \cdot \frac{s_i}{1 + \beta \cdot s_i}$$



**EK C ÖNERİLEN MODELİN KONTROLÜ İÇİN
MATCAD İLE YAPILAN ÇÖZÜMLER**

C.1 Rozich ve diğerleri(1985)'nin deney verilerine göre hesaplanan kinetik sabitler

$$i = 1..7 \quad A = 1750 \quad N = 7 \quad al = .64 \quad Ks = 13$$

$$s_i = \mu_i = \frac{m_i}{24 \cdot \mu_i} \quad KS = \frac{Ks}{1 + al} \quad y_i = \frac{s_i}{m_i} \quad SMU = \sum_i m_i \quad mav = \frac{SMU}{N}$$

50	0.15
100	0.146
200	0.13
500	0.075
700	0.07
900	0.048
1000	0.039

$$z_i = \frac{s_i + KS}{A - s_i} \quad x_i = z_i \cdot s_i \quad ZZ = \sum_i (z_i)^2 \quad ZY = \sum_i (z_i \cdot y_i)$$

$$XY = \sum_i (x_i \cdot y_i) \quad XX = \sum_i [(x_i)^2] \quad XZ = \sum_i (x_i \cdot z_i)$$

$$CC = \left(\frac{XZ}{XX} - \frac{ZZ}{XZ} \right) \quad BB = \left(\frac{XY}{XX} - \frac{ZY}{XZ} \right) \quad B = \frac{BB}{CC} \quad a = \frac{XY}{XX} - B \cdot \frac{XZ}{XX}$$

$$a = 0.391523$$

$$B = 392.008877 \quad u_i = \frac{s_i}{a \cdot x_i - B \cdot z_i} \quad D_i = m_i \quad u_i \quad Do_i = m_i \quad mav$$

$$SO = \sum_i (Do_i \cdot Do_i) \quad SS = \sum_i (D_i \cdot D_i) \quad cor = \sqrt{1 - \frac{SS}{SO}} \quad SS = 0.106894$$

$$cor = 0.992953$$

$$Ki = 0.9$$

$$K = 1.642037 \cdot 10^3$$

$$\mu_p = 18.127954$$

$$\mu_s = 7.413115$$

$$\lambda = 0.711111$$

$$Kp = 1.824486 \cdot 10^3$$

$$Ks = 13$$

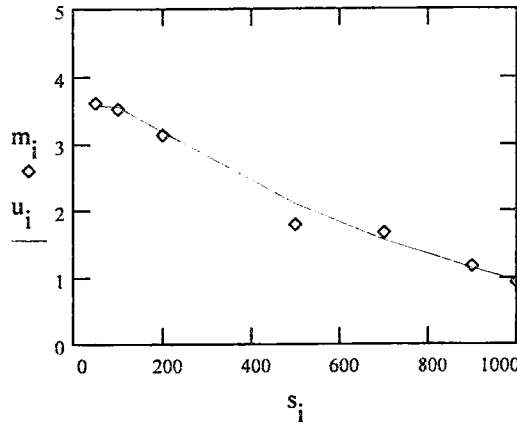
$$\mu_p = (1 + al) \cdot \frac{(1 + al) \cdot A - K}{a \cdot al \cdot (K - Ks)}$$

$$\mu_s = al \cdot \mu_p - \frac{1 + al}{a}$$

$$\lambda = \frac{al}{Ki}$$

$$K = B \cdot \frac{1 + al}{a} \quad Kp = \frac{K}{Ki}$$

$$m_i \quad u_i$$



3.6	3.565165
3.504	3.545806
3.12	3.170033
1.8	2.093492
1.68	1.558749
1.152	1.131922
0.936	0.949677

s_i : substrat konsantrasyonu, mg/l

μ_i : spesifik çoğalma hızı, 1/saat

m_i : spesifik çoğalma hızı, 1/gün

u_i : önerilen model ile bulunan spesifik çoğalma hızı, 1/gün

C.2 Colvin ve Rozich(1986)'in deney verilerine göre hesaplanan kinetik sabitler

$$i := 1..6 \quad A := 3000 \quad N := 6 \quad al := .64 \quad Ks := 10$$

$$s_i := \begin{array}{|c|} \hline 50 \\ \hline 100 \\ \hline 200 \\ \hline 300 \\ \hline 400 \\ \hline 500 \\ \hline \end{array} \quad \mu_i := \begin{array}{|c|} \hline 0.124 \\ \hline 0.106 \\ \hline 0.075 \\ \hline 0.055 \\ \hline 0.055 \\ \hline 0.039 \\ \hline \end{array} \quad m_i := (24 \cdot \mu)_i Ks = \frac{Ks}{1 + al} \quad y_i := \frac{s_i}{m_i} \quad SMU = \sum_i m_i \quad mav = \frac{SMU}{N}$$

$$z_i := \frac{s_i + Ks}{A - s_i} \quad x_i := z_i \cdot s_i \quad ZZ = \sum_i (z_i)^2 \quad ZY = \sum_i (z_i \cdot y_i)$$

$$XY = \sum_i (x_i \cdot y_i) \quad XX = \sum_i [(x_i)^2] \quad XZ = \sum_i (x_i \cdot z_i)$$

$$CC = \left(\frac{XZ}{XX} - \frac{ZZ}{XZ} \right) \quad BB = \left(\frac{XY}{XX} - \frac{ZY}{XZ} \right) \quad B = \frac{BB}{CC} \quad a = \frac{XY}{XX} - B \cdot \frac{XZ}{XX}$$

$$a = 3.730054$$

$$B = 695.4073 \quad u_i = \frac{s_i}{a \cdot x_i + B \cdot z_i} \quad D_i = m_i - u_i \quad Do_i = m_i - mav$$

$$SO = \sum_i (Do_i \cdot Do_i) \quad SS = \sum_i (D_i \cdot D_i) \quad cor = \sqrt{1 - \frac{SS}{SO}} \quad \text{Hesaplanan}$$

$$SS = 0.049725$$

$$cor = 0.992056$$

$$\mu_p = (1 + al) \cdot \frac{(1 + al) \cdot A + K}{a \cdot al \cdot (K - Ks)}$$

$$K = B \cdot \frac{1 + al}{a}$$

$$Ki = 0.9$$

$$K = 305.751043$$

$$\mu_s = al \cdot \mu_p - \frac{1 + al}{a}$$

$$\lambda = \frac{al}{Ki}$$

$$Kp = \frac{K}{Ki}$$

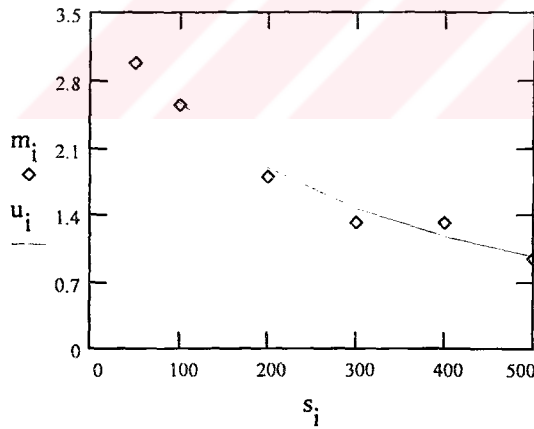
$$\mu_p = 12.138672$$

$$\mu_s = 7.329078$$

$$\lambda = 0.711111$$

$$Kp = 339.723381$$

$$Ks = 10$$



m_i	u_i
2.976	2.981424
2.544	2.558312
1.8	1.88506
1.32	1.458433
1.32	1.170763
0.936	0.964633

s_i : substrat konsantrasyonu, mg/l

μ_i : spesifik çoğalma hızı, 1/saat

m_i : spesifik çoğalma hızı, 1/gün

u_i : önerilen model ile bulunan spesifik çoğalma hızı, 1/gün

C.3 Yang ve Humprey(1975)'in deney verilerine göre hesaplanan kinetik sabitler

$$i = 1..14$$

$$A = 1250$$

$$N = 14$$

$$al = .64$$

$$Ks = 8$$

$$s_i = \mu_i :=$$

3	0.2
5	0.25
10	0.3
50	0.42
100	0.365
130	0.35
200	0.315
250	0.305
300	0.3
400	0.25
450	0.24
500	0.2
700	0.14
900	0.08

$$m_i = 24 \cdot \mu_i \quad KS = \frac{Ks}{1 + al} \quad y_i = \frac{s_i}{m_i} \quad SMU = \sum_i m_i \quad mav = \frac{SMU}{N}$$

$$z_i = \frac{s_i + KS}{A - s_i} \quad x_i = z_i \cdot s_i \quad ZZ = \sum_i (z_i)^2 \quad ZY = \sum_i (z_i \cdot y_i)$$

$$XY = \sum_i (x_i \cdot y_i) \quad XX = \sum_i [(x_i)^2] \quad XZ = \sum_i (x_i \cdot z_i)$$

$$CC = \left(\frac{XZ}{XX} - \frac{ZZ}{XZ} \right) \quad BB = \left(\frac{XY}{XX} - \frac{ZY}{XZ} \right) \quad B = \frac{BB}{CC} \quad a = \frac{XY}{XX} - B \cdot \frac{XZ}{XX}$$

$$a = 0.08148 \quad u_i = \frac{s_i}{a \cdot x_i + B \cdot z_i} \quad Do_i = m_i - mav \quad D_i = m_i - u_i$$

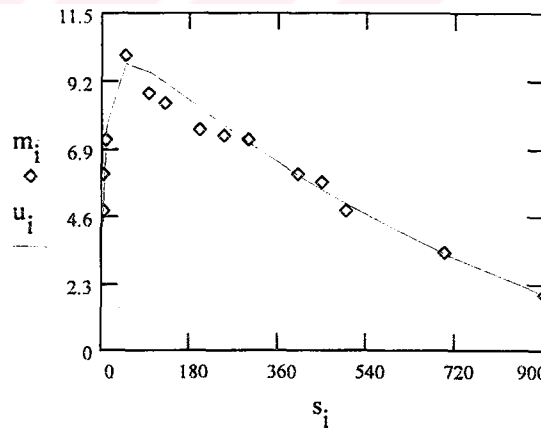
$$SS = \sum_i (D_i \cdot D_i) \quad SO = \sum_i (Do_i \cdot Do_i) \quad cor = \sqrt{1 - \frac{SS}{SO}}$$

$$\mu_p = (1 + al) \cdot \frac{(1 + al) \cdot A + K}{a \cdot al \cdot (K - Ks)} \quad K = B \cdot \frac{1 + al}{a} \quad SS = 2.296543$$

$$\mu_s = al \cdot \mu_p = \frac{1 + al}{a} \quad \lambda = \frac{al}{Ki} \quad Kp = \frac{K}{Ki} \quad cor = 0.981223$$

$$K = 2.166902 \cdot 10^3 \quad \mu_s = 19.18681 \quad m_i \quad u_i \quad Ki = 0.9$$

$$\mu_p = 61.428645 \quad Kp = 2.407669 \cdot 10^3 \quad \lambda = 0.711111$$



4.8	4.400836
6	5.831482
7.2	7.683379
10.08	9.785261
8.76	9.468465
8.4	9.128825
7.56	8.269147
7.32	7.661257
7.2	7.076308
6	5.987551
5.76	5.483608
4.8	5.005116
3.36	3.316396
1.92	1.923372

s_i : substrat konsantrasyonu, mg/l

μ_i : spesifik çoğalma hızı, 1/saat

m_i : spesifik çoğalma hızı, 1/gün

u_i : önerilen model ile bulunan spesifik çoğalma hızı, 1/gün

C.4 Szelelea ve Winnicki(1981)'nin deney verilerine göre hesaplanan kinetik sabitler

$$i = 1..18 \quad A = 6000 \quad N = 18 \quad al = .64 \quad Ks = 19$$

$$s_i = \mu_i \quad m_i = 24 \cdot \mu_i \quad KS = \frac{Ks}{1 + al} \quad y_i = \frac{s_i}{m_i} \quad SMU = \sum_i m_i \quad mav = \frac{SMU}{N}$$

20	0.17
30	0.171
40	0.172
60	0.195
70	0.208
80	0.19
90	0.205
100	0.206
120	0.205
140	0.192
160	0.19
240	0.17
300	0.14
400	0.12
500	0.1
600	0.09
700	0.085
800	0.075

$$z_i = \frac{s_i + KS}{A - s_i} \quad x_i = z_i \cdot s_i \quad ZZ = \sum_i (z_i)^2 \quad ZY = \sum_i (z_i \cdot y_i)$$

$$XY = \sum_i (x_i \cdot y_i) \quad XX = \sum_i [(x_i)^2] \quad XZ = \sum_i (x_i \cdot z_i)$$

$$CC = \left(\frac{XZ}{XX} - \frac{ZZ}{XZ} \right) \quad BB = \left(\frac{XY}{XX} - \frac{ZY}{XZ} \right) \quad B = \frac{BB}{CC} \quad a = \frac{XY}{XX} - B \cdot \frac{XZ}{XX}$$

$$a = 2.418817 \quad u_i = \frac{s_i}{a \cdot x_i + B \cdot z_i} \quad D_i = m_i - u_i \quad Do_i = m_i - mav \quad K = B \cdot \frac{1 + al}{a}$$

$$B = 922.533871 \quad SO = \sum_i (Do_i \cdot Do_i) \quad SS = \sum_i (D_i \cdot D_i) \quad cor = \sqrt{1 - \frac{SS}{SO}}$$

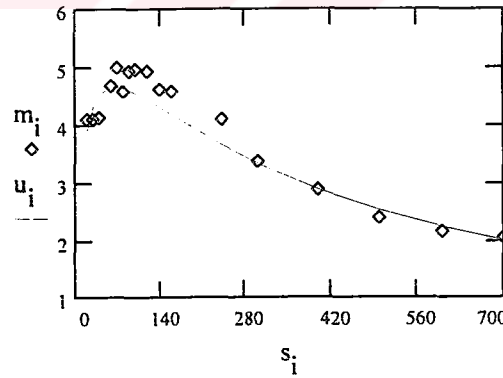
$$Ki = 0.9 \quad \mu_p = (1 + al) \cdot \frac{(1 + al) \cdot A + K}{a \cdot al \cdot (K - Ks)} \quad Kp = \frac{K}{Ki}$$

$$\mu_s = al \cdot \mu_p \cdot \frac{1 + al}{a} \quad \lambda = \frac{al}{Ki} \quad SS = 1.346542$$

$$\mu_p = 18.280753 \quad \lambda = 0.711111 \quad cor = 0.967294$$

$$\mu_s = 11.021664 \quad Kp = 694.993436 \quad Ks = 19$$

$$K = 625.494093$$



m_i	u_i
4.08	3.900014
4.104	4.328018
4.128	4.53402
4.68	4.663149
4.992	4.659905
4.56	4.633468
4.92	4.592058
4.944	4.540846
4.92	4.42145
4.608	4.291364
4.56	4.158458
4.08	3.655737
3.36	3.329774
2.88	2.879469
2.4	2.521385
2.16	2.231719
2.04	1.993233
1.8	1.793741

s_i : substrat konsantrasyonu, mg/l

μ_i : spesifik çoğalma hızı, 1/saat

m_i : spesifik çoğalma hızı, 1/gün

u_i : önerilen model ile bulunan spesifik çoğalma hızı, 1/gün

C.5 Yang ve Humprey(1975)'in deney verilerine göre hesaplanan kinetik sabitler

$$i = 1..9$$

$$A = 1100$$

$$N = 9$$

$$al = .64$$

$$Ks = 8$$

$$s_i = \mu_i =$$

5	0.26
10	0.35
20	0.41
50	0.36
100	0.295
200	0.235
300	0.2
400	0.08
500	0.079

$$m_i = 24 \cdot \mu_i$$

$$KS = \frac{Ks}{1 + al}$$

$$y_i = \frac{s_i}{m_i}$$

$$SMU = \sum_i m_i \cdot mav = \frac{SMU}{N}$$

$$z_i = \frac{s_i + KS}{A - s_i}$$

$$x_i = z_i \cdot s_i$$

$$ZZ = \sum_i (z_i)^2$$

$$ZY = \sum_i (z_i \cdot y_i)$$

$$XY = \sum_i (x_i \cdot y_i)$$

$$XX = \sum_i [(x_i)^2]$$

$$XZ = \sum_i (x_i \cdot z_i)$$

$$CC = \left(\frac{XZ}{XX} \quad \frac{ZZ}{XZ} \right) \quad BB = \left(\frac{XY}{XX} \quad \frac{ZY}{XZ} \right) \quad B = \frac{BB}{CC} \quad a = \frac{XY}{XX} - B \cdot \frac{XZ}{XX}$$

$$a = 0.487971$$

$$B = 88.635495 \quad u_i = \frac{s_i}{a \cdot x_i + B \cdot z_i}$$

$$D_i = m_i - u_i$$

$$Do_i = m_i - mav$$

$$SO = \sum_i (Do_i \cdot Do_i)$$

$$SS = \sum_i (D_i \cdot D_i)$$

$$cor = \sqrt{1 - \frac{SS}{SO}} \quad SS = 4.661275$$

$$cor = 0.962738$$

$$Ki = 0.9$$

$$K = 297.891203$$

$$\mu_p = 38.075466$$

$$\mu_s = 21.007442$$

$$\lambda = 0.711111$$

$$Kp = 330.990225$$

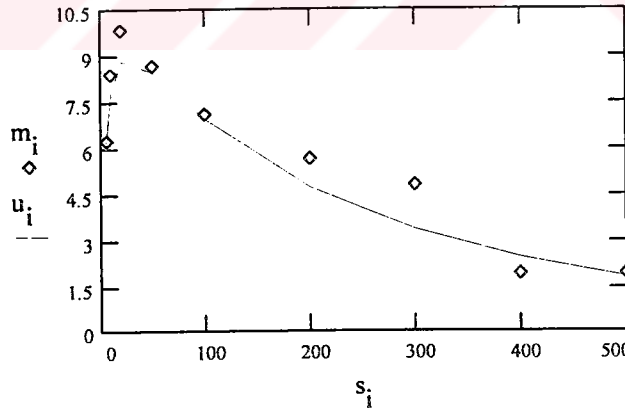
$$Ks = 8$$

$$\mu_p = (1 + al) \cdot \frac{(1 + al) \cdot A + K}{a \cdot al \cdot (K - Ks)}$$

$$K = B \cdot \frac{1 + al}{a}$$

$$\mu_s = al \cdot \mu_p \cdot \frac{1 + al}{a}$$

$$\lambda = \frac{al}{Ki} \quad Kp = \frac{K}{Ki}$$



m_i	u_i
6.24	6.085722
8.4	7.834266
9.84	8.823986
8.64	8.463528
7.08	6.937863
5.64	4.717677
4.8	3.349406
1.92	2.436604
1.896	1.786427

s_i : substrat konsantrasyonu, mg/l

μ_i : spesifik çoğalma hızı, 1/saat

m_i : spesifik çoğalma hızı, 1/gün

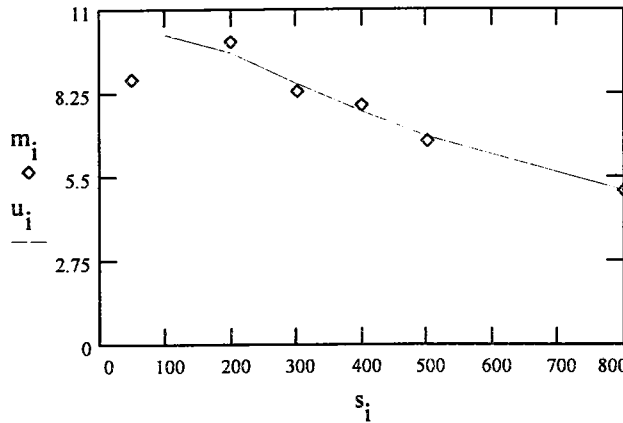
u_i : önerilen model ile bulunan spesifik çoğalma hızı, 1/gün

C.6 Colvin ve Rozich(1986)'in deney verilerine göre hesaplanan kinetik sabitler

$i = 1..7$ $A = 6000$ $N = 7$ $al = .64$ $Ks = 46$
 $s_i = \mu_i =$ $m_i = (24 \cdot \mu)_i$ $KS = \frac{Ks}{1 + al}$ $y_i = \frac{s_i}{m_i}$ $SMU = \sum_i m_i$ $mav = \frac{SMU}{N}$

50	0.364
100	0.467
200	0.415
300	0.347
400	0.328
500	0.279
800	0.211

 $z_i = \frac{s_i + KS}{A - s_i}$ $x_i = z_i \cdot s_i$ $ZZ = \sum_i (z_i)^2$ $ZY = \sum_i (z_i \cdot y_i)$
 $XY = \sum_i (x_i \cdot y_i)$ $XX = \sum_i [(x_i)^2]$ $XZ = \sum_i (x_i \cdot z_i)$
 $CC = \left(\frac{XZ}{XX} - \frac{ZZ}{XZ} \right)$ $BB = \left(\frac{XY}{XX} - \frac{ZY}{XZ} \right)$ $B = \frac{BB}{CC}$ $a = \frac{XY}{XX} - B \cdot \frac{XZ}{XX}$
 $a = 0.773426$ $B = 375.190838$ $u_i = \frac{s_i}{a \cdot x_i + B \cdot z_i}$ $D_i = m_i - u_i$ $Do_i = m_i - mav$
 $SO = \sum_i (Do_i \cdot Do_i)$ $SS = \sum_i (D_i \cdot D_i)$ $cor = \sqrt{1 - \frac{SS}{SO}}$ $SS = 1.544727$
 $cor = 0.968124$
 $\mu_p = (1 + al) \cdot \frac{(1 + al) \cdot A + K}{a \cdot al \cdot (K - Ks)}$ $K = B \cdot \frac{1 + al}{a}$ $Ki = 0.9$
 $\mu_s = al \cdot \mu_p \cdot \frac{1 + al}{a}$ $\lambda = \frac{al}{Ki}$ $Kp = \frac{K}{Ki}$ $\mu_p = 47.010488$
 $\mu_s = 27.966276$ $\lambda = 0.711111$
 $Kp = 883.9648$
 $Ks = 46$



m_i	u_i
8.736	9.210117
11.208	10.181832
9.96	9.599663
8.328	8.584454
7.872	7.644385
6.696	6.835316
5.064	5.054533

s_i : substrat konsantrasyonu, mg/l

μ_i : spesifik çoğalma hızı, 1/saat

m_i : spesifik çoğalma hızı, 1/gün

u_i : önerilen model ile bulunan spesifik çoğalma hızı, 1/gün

C.7 Gaudy ve arkadaşları(1990)'nın deney verilerine göre hesaplanan kinetik sabitler

$$i = 1..29 \quad A = 850 \quad N = 29 \quad al = .81 \quad Ks = 127$$

$$s_i = \mu_i = m_i = (24 \cdot \mu)_i \quad KS = \frac{Ks}{1 + al} \quad y_i = \frac{s_i}{m_i} \quad SMU = \sum_i m_i \quad mav = \frac{SMU}{N} \quad z_i = \frac{s_i + KS}{A - s_i}$$

$$x_i = z_i \cdot s_i \quad ZZ = \sum_i (z_i)^2 \quad ZY = \sum_i (z_i \cdot y_i) \quad XY = \sum_i (x_i \cdot y_i) \quad XX = \sum_i (x_i)^2$$

$$XZ = \sum_i (x_i \cdot z_i) \quad CC = \left(\frac{XZ}{XX} - \frac{ZZ}{XZ} \right) \quad BB = \left(\frac{XY}{XX} - \frac{ZY}{XZ} \right) \quad B = \frac{BB}{CC} \quad a = \frac{XY}{XX} - B \cdot \frac{XZ}{XX}$$

$$a = 0.06372 \quad u_i = \frac{s_i}{a \cdot x_i + B \cdot z_i} \quad D_i = m_i - u_i \quad Do_i = m_i - mav$$

$$B = 77.124521 \quad SO = \sum_i (Do_i \cdot Do_i) \quad SS = \sum_i (D_i \cdot D_i) \quad cor = \sqrt{1 - \frac{SS}{SO}} \quad K = B \cdot \frac{1 + al}{a}$$

$$\mu_p = (1 + al) \cdot \frac{(1 + al) \cdot A + K}{a \cdot al \cdot (K - Ks)} \quad Ki = 0.9$$

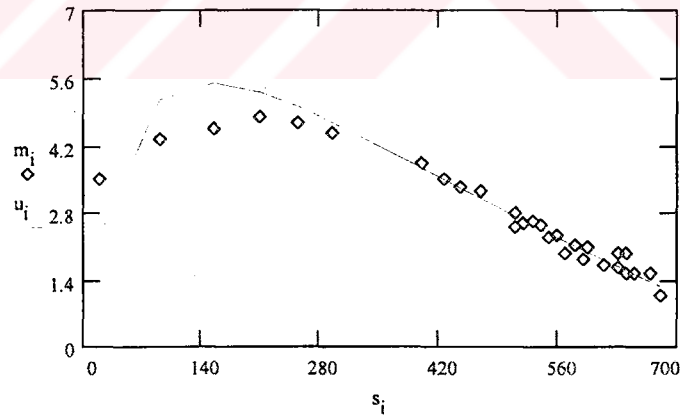
$$\mu_s = al \cdot \mu_p - \frac{1 + al}{a} \quad \lambda = \frac{al}{Ki} \quad Kp = \frac{K}{Ki}$$

$$\mu_s = 0.095 \quad SS = 3.777733 \quad \lambda = 0.9 \quad Kp = 2.434167 \cdot 10^3$$

$$\mu_p = 63.369429 \quad Ks = 127 \quad K = 2.190751 \cdot 10^3$$

$$\mu_s = 22.923867$$

m_i	u_i
3.48	2.348315
4.32	5.154006
4.56	5.499068
4.8	5.30039
4.68	4.997238
4.44	4.674193
3.84	3.73096
3.48	3.500547
3.336	3.316635
3.24	3.087977
2.496	2.726464
2.784	2.726464
2.592	2.637114
2.64	2.548224
2.544	2.459814
2.28	2.371902
2.328	2.284503
1.944	2.19763
2.136	2.111297
1.824	2.025513
2.064	1.98283
1.728	1.813514
1.944	1.688036
1.536	1.605112
1.68	1.688036
1.968	1.605112
1.56	1.522776
1.536	1.359876
1.08	1.279317



s_i : substrat konsantrasyonu, mg/l

μ_i : spesifik çoğalma hızı, 1/saat

m_i : spesifik çoğalma hızı, 1/gün

u_i : önerilen model ile bulunan spesifik çoğalma hızı, 1/gün

C.8 Rozich ve arkadaşları(1985)'nın deney verilerine göre hesaplanan kinetik sabitler

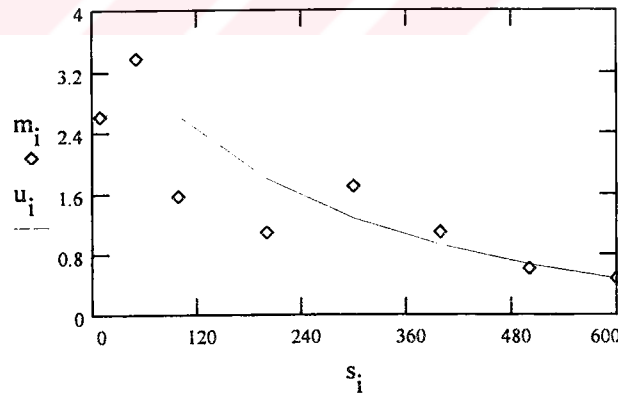
$i = 1..8$ $A := 1050$ $N := 8$ $al := .64$ $Ks := 13$
 $s_i := \mu_i$ $m_i = 24 \cdot \mu_i$ $KS = \frac{Ks}{1 + al}$ $y_i = \frac{s_i}{m_i}$ $SMU := \sum_i m_i$ $mav := \frac{SMU}{N}$

10	0.10815
50	0.14
100	0.065
200	0.045
300	0.07
400	0.045
500	0.025
600	0.02

 $z_i = \frac{s_i + KS}{A - s_i}$ $x_i = z_i \cdot s_i$ $ZZ := \sum_i (z_i)^2$ $ZY := \sum_i (z_i \cdot y_i)$
 $XY := \sum_i (x_i \cdot y_i)$ $XX := \sum_i [(x_i)^2]$ $XZ := \sum_i (x_i \cdot z_i)$
 $CC = \left(\frac{XZ}{XX} \right) \left(\frac{ZZ}{XZ} \right)$ $BB = \left(\frac{XY}{XX} \right) \left(\frac{ZY}{XZ} \right)$ $B = \frac{BB}{CC}$ $a = \frac{XY}{XX} - B \cdot \frac{XZ}{XX}$

$a = 1.204908$ $u_i = \frac{s_i}{a \cdot x_i + B \cdot z_i}$ $D_i := m_i - u_i$ $Do_i := m_i - mav$
 $B = 216.287728$

$SO := \sum_i (Do_i \cdot Do_i)$ $SS := \sum_i (D_i \cdot D_i)$ $cor = \sqrt{1 - \frac{SS}{SO}}$
 $\mu_p = (1 + al) \cdot \frac{(1 + al) \cdot A + K}{a \cdot al \cdot (K - Ks)}$ $K = B \cdot \frac{1 + al}{a}$ $SS = 1.875664$
 $\mu_s = al \cdot \mu_p - \frac{1 + al}{a}$ $\lambda = \frac{al}{Ki}$ $Kp = \frac{K}{Ki}$ $cor = 0.852756$
 $Ki = 0.9 Ks = 13$ $K = 294.389102$
 $\mu_p = 15.239718$
 $\mu_s = 8.39232$
 $\lambda = 0.711111$
 $Kp = 327.099002$



m_i	u_i
2.5956	2.540703
3.36	3.121354
1.56	2.613664
1.08	1.787995
1.68	1.2647
1.08	0.912808
0.6	0.661279
0.48	0.472867

s_i : substrat konsantrasyonu, mg/l

μ_i : spesifik çoğalma hızı, 1/saat

m_i : spesifik çoğalma hızı, 1/gün

u_i : önerilen model ile bulunan spesifik çoğalma hızı, 1/gün

C.9 Tyler ve Finn(1974)'in deney verilerine göre hesaplanan kinetik sabitler

$$i = 1..19 \quad A := 115 \quad N := 19 \quad al := .64 \quad Ks := 26$$

$$s_i = \mu_i := m_i := 24 \cdot \mu_i \quad KS := \frac{Ks}{1 + al} \quad y_i = \frac{s_i}{m_i} \quad SMU := \sum_i m_i \quad mav := \frac{SMU}{N}$$

2	0.044
3	0.046
4	0.062
5	0.07
10	0.075
12	0.084
14	0.104
18	0.106
20	0.114
24	0.118
26	0.116
35	0.108
42	0.095
47	0.083
50	0.088
59	0.065
62.5	0.062
73	0.05
84	0.035

$$z_i = \frac{s_i + KS}{A - s_i} \quad x_i = z_i \cdot s_i \quad ZZ := \sum_i (z_i)^2 \quad ZY := \sum_i (z_i \cdot y_i)$$

$$XY := \sum_i (x_i \cdot y_i) \quad XX := \sum_i [(x_i)^2] \quad XZ := \sum_i (x_i \cdot z_i)$$

$$CC = \begin{pmatrix} XZ & ZZ \\ XX & XZ \end{pmatrix} \quad BB = \begin{pmatrix} XY & ZY \\ XX & XZ \end{pmatrix} \quad B = \frac{BB}{CC} \quad a = \frac{XY}{XX} - B \cdot \frac{XZ}{XX}$$

$$a = 0.174287$$

$$B = 16.452543 \quad u_i = \frac{s_i}{a \cdot x_i + B \cdot z_i} \quad D_i = m_i - u_i \quad Do_i = m_i - mav$$

$$SS = \sum_i (D_i \cdot D_i) \quad SO = \sum_i (Do_i \cdot Do_i) \quad cor = \sqrt{1 - \frac{SS}{SO}}$$

$$K = B \cdot \frac{1 + al}{a}$$

$$\mu_p = (1 + al) \cdot \frac{(1 + al) \cdot A + K}{a \cdot al \cdot (K - Ks)}$$

$$\mu_s = al \cdot \mu_p \quad \frac{1 + al}{a} \quad Kp = \frac{K}{Ki}$$

$$\lambda = \frac{al}{Ki}$$

m_i	u_i
1.056	0.75343
1.104	1.049841
1.488	1.304026
1.68	1.522414
1.8	2.232058
2.016	2.392948
2.496	2.507039
2.544	2.632757
2.736	2.657863
2.832	2.655652
2.784	2.634764
2.592	2.441405
2.28	2.229282
1.992	2.063312
2.112	1.960985
1.56	1.650971
1.488	1.531422
1.2	1.182712
0.84	0.838725

$$Ki := 0.9$$

$$SS = 0.613004$$

$$cor = 0.956905$$

$$K = 154.815013$$

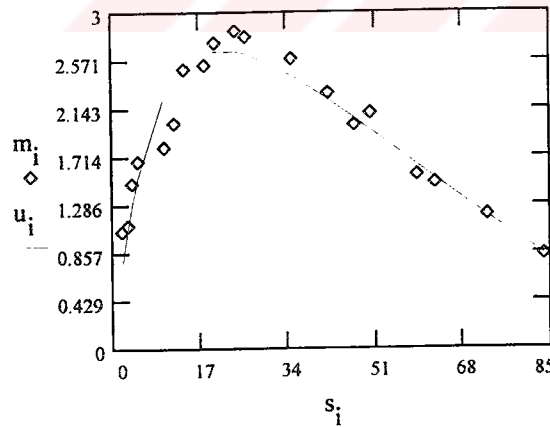
$$\mu_p = 39.197003$$

$$\mu_s = 15.676289$$

$$Kp = 172.016681$$

$$Ks = 26$$

$$\lambda = 0.711111$$



s_i : substrat konsantrasyonu, mg/l

μ_i : spesifik çoğalma hızı, 1/saat

m_i : spesifik çoğalma hızı, 1/gün

u_i : önerilen model ile bulunan spesifik çoğalma hızı, 1/gün

C.10 Gaudy ve diğerleri(1988)'nin deney verilerine göre hesaplanan kinetik sabitler

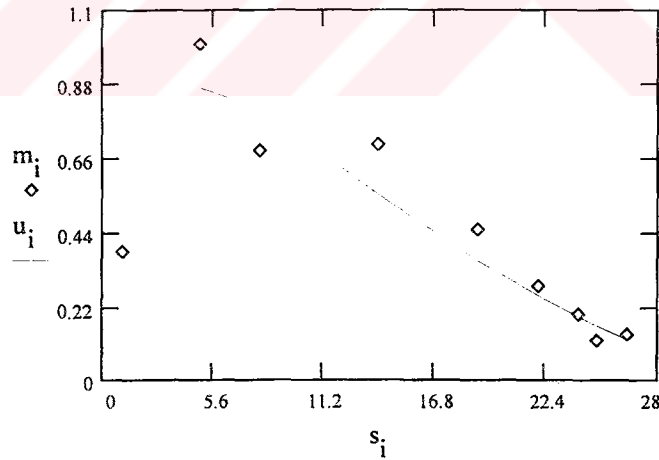
$i := 1..9$ $A := 31.5$ $N := 9$ $al := .64$ $Ks := 8$
 $s_i :=$ $\mu_i :=$ $m_i := \mu_i$ $KS := \frac{Ks}{1 + al}$ $y_i := \frac{s_i}{m_i}$ $SMU := \sum_i m_i$ $mav := \frac{SMU}{N}$

1	0.38
5	1
8	0.68
14	0.7
19	0.45
22	0.28
24	0.2
25	0.12
26.5	0.14

 $z_i := \frac{s_i + KS}{A - s_i}$ $x_i := z_i \cdot s_i$ $ZZ := \sum_i (z_i)^2$ $ZY := \sum_i (z_i \cdot y_i)$
 $XY := \sum_i (x_i \cdot y_i)$ $XX := \sum_i [(x_i)^2]$ $XZ := \sum_i (x_i \cdot z_i)$
 $CC := \begin{pmatrix} XZ & ZZ \\ XX & XZ \end{pmatrix}$ $BB := \begin{pmatrix} XY & ZY \\ XX & XZ \end{pmatrix}$ $B = \frac{BB}{CC} \cdot a = \frac{XY}{XX} - B \cdot \frac{XZ}{XX}$

$a = 0.897958$ $u_i = \frac{s_i}{a \cdot x_i + B \cdot z_i}$ $D_i = m_i - u_i$ $Do_i = m_i - mav$
 $B = 10.967682$

$SO = \sum_i (Do_i \cdot Do_i)$ $SS = \sum_i (D_i \cdot D_i)$ $cor = \sqrt{1 - \frac{SS}{SO}}$ $SS = 0.070324$
 $cor = 0.949772$
 $\mu_p = (1 + al) \cdot \frac{(1 + al) \cdot A + K}{a \cdot al \cdot (K - Ks)}$ $K = B \cdot \frac{1 + al}{a}$ $Ki = 0.9$
 $K = 20.031005$
 $\mu_s = al \cdot \mu_p \cdot \frac{1 + al}{a}$ $\lambda = \frac{al}{Ki}$ $Kp = \frac{K}{Ki}$ $\mu_p = 17.004767$
 $\mu_s = 9.056684$
 $\lambda = 0.711111$
 $Kp = 22.256672$
 $Ks = 8$



m_i	u_i
0.38	0.437296
1	0.867773
0.68	0.804265
0.7	0.55134
0.45	0.354862
0.28	0.253098
0.2	0.191678
0.12	0.162757
0.14	0.121469

s_i : substrat konsantrasyonu, mg/l

μ_i : spesifik çoğalma hızı, 1/gün

m_i : spesifik çoğalma hızı, 1/gün

u_i : önerilen model ile bulunan spesifik çoğalma hızı, 1/gün

C.11 Hobson ve Millis(1990)'in deney verilerine göre hesaplanan kinetik sabitler

$$i = 1..8 \quad A = 6000 \quad N = 8 \quad al = .64 \quad Ks = 46$$

$$s_i := \mu_i := m_i := (24 \cdot \mu)_i \quad KS := \frac{Ks}{1 + al} \quad y_i := \frac{s_i}{m_i} \quad SMU := \sum_i m_i \quad mav := \frac{SMU}{N}$$

$$z_i := \frac{s_i + KS}{A - s_i} \quad x_i := z_i \cdot s_i \quad ZZ := \sum_i (z_i)^2 \quad ZY := \sum_i (z_i \cdot y_i)$$

$$XY := \sum_i (x_i \cdot y_i) \quad XX := \sum_i [(x_i)^2] \quad XZ := \sum_i (x_i \cdot z_i)$$

$$CC := \left(\frac{XZ}{XX} - \frac{ZZ}{XZ} \right) \quad BB := \left(\frac{XY}{XX} - \frac{ZY}{XZ} \right) \quad B := \frac{BB}{CC} \quad a := \frac{XY}{XX} - B \cdot \frac{XZ}{XX}$$

$$a = 1.805912$$

$$B = 950.431474 \quad u_i := \frac{s_i}{a \cdot x_i + B \cdot z_i} \quad D_i = m_i - u_i \quad Do_i = m_i - mav$$

$$SO := \sum_i (Do_i \cdot Do_i) \quad SS := \sum_i (D_i \cdot D_i) \quad cor = \sqrt{1 - \frac{SS}{SO}} \quad K := B \cdot \frac{1 + al}{a}$$

$$\mu_p := (1 + al) \cdot \frac{(1 + al) \cdot A + K}{a \cdot al \cdot (K - Ks)}$$

$$K_p = \frac{K}{K_i}$$

$$K_i = 0.9$$

$$SS = 0.78503$$

$$cor = 0.946434$$

$$K = 863.11395$$

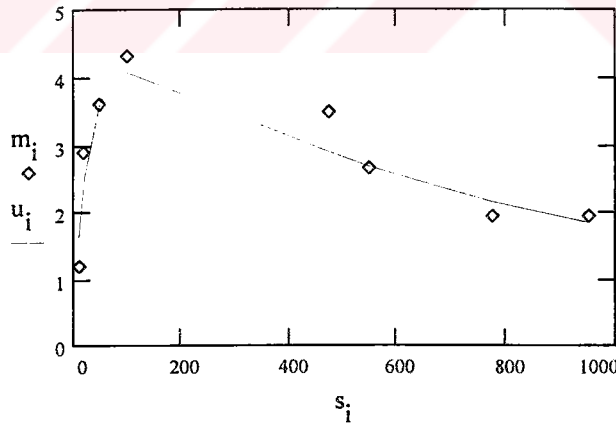
$$\mu_p = 18.586383$$

$$\mu_s = 10.987156$$

$$\lambda = 0.711111$$

$$K_p = 959.0155$$

$$Ks = 46$$



m_i	u_i
1.2	1.625514
2.88	2.523073
3.6	3.662554
4.32	4.073852
3.48	2.885093
2.64	2.667898
1.92	2.145734
1.92	1.839868

s_i : substrat konsantrasyonu, mg/l

μ_i : spesifik çoğalma hızı, 1/saat

m_i : spesifik çoğalma hızı, 1/gün

u_i : önerilen model ile bulunan spesifik çoğalma hızı, 1/gün

C.12 Gaudy ve diğerleri(1988)'nin deney verilerine göre hesaplanan kinetik sabitler

$$i = 1..8 \quad A = 51.5 \quad N = 8 \quad al = .64 \quad Ks = 11$$

$$s_i = \mu_i = \frac{m_i - \mu_i}{s_i + KS} \quad KS = \frac{Ks}{1 + al} \quad y_i = \frac{s_i}{m_i} \quad SMU = \sum_i m_i \quad mav = \frac{SMU}{N}$$

$$z_i = \frac{s_i + KS}{A - s_i} \quad x_i = z_i \cdot s_i \quad ZZ = \sum_i (z_i)^2 \quad ZY = \sum_i (z_i \cdot y_i)$$

$$XY = \sum_i (x_i \cdot y_i) \quad XX = \sum_i (x_i)^2 \quad XZ = \sum_i (x_i \cdot z_i)$$

$$CC = \left(\frac{XZ}{XX} - \frac{ZZ}{XZ} \right) \quad BB = \left(\frac{XY}{XX} - \frac{ZY}{XZ} \right) \quad B = \frac{BB}{CC} \quad a = \frac{XY}{XX} - B \cdot \frac{XZ}{XX}$$

5	1.65
10	2
15	1.9
26	1.6
31	1.3
34	0.9
34	0.65
37.5	0.8

$$a = 0.139243$$

$$B = 11.548247 \quad u_i = \frac{s_i}{a \cdot x_i + B \cdot z_i}$$

$$D_i = m_i - u_i \quad Do_i = m_i - mav$$

$$SO = \sum_i (Do_i \cdot Do_i) \quad SS = \sum_i (D_i \cdot D_i) \quad cor = \sqrt{1 - \frac{SS}{SO}}$$

$$\mu_p = (1 + al) \cdot \frac{(1 + al) \cdot A + K}{a \cdot al \cdot (K - Ks)}$$

$$K = B \cdot \frac{1 + al}{a}$$

$$SS = 0.2056$$

$$cor = 0.943582$$

$$Ki = 0.9$$

$$K = 136.015404$$

$$\mu_p = 32.455527$$

$$\mu_s = 8.993525$$

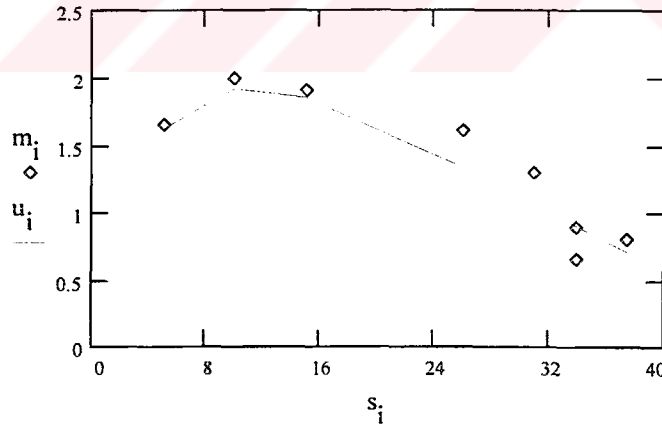
$$\lambda = 0.711111$$

$$Kp = 151.128227$$

$$Ks = 11$$

$$\mu_s = al \cdot \mu_p - \frac{1 + al}{a}$$

$$\lambda = \frac{al}{Ki} \quad Kp = \frac{K}{Ki}$$



m_i	u_i
1.65	1.621907
2	1.919484
1.9	1.849536
1.6	1.336363
1.3	1.062322
0.9	0.897684
0.65	0.897684
0.8	0.708168

s_i : substrat konsantrasyonu, mg/l

μ_i : spesifik çoğalma hızı, 1/gün

m_i : spesifik çoğalma hızı, 1/gün

u_i : önerilen model ile bulunan spesifik çoğalma hızı, 1/gün

C.13 Edgehill ve Finn(1982)'in deney verilerine göre hesaplanan kinetik sabitler

$$i = 1..8 \quad A = 850 \quad N = 8 \quad al = .81 \quad Ks = 15$$

$$s_i = \mu_i = \frac{m_i}{(24 \cdot \mu)_i} \quad KS = \frac{Ks}{1 + al} \quad y_i = \frac{s_i}{m_i} \quad SMU = \sum_i m_i \quad mav = \frac{SMU}{N}$$

5	0.1
10	0.14
20	0.15
50	0.16
125	0.165
175	0.140
260	0.12
300	0.10

$$z_i = \frac{s_i + KS}{A - s_i} \quad x_i = z_i \cdot s_i \quad ZZ = \sum_i (z_i)^2 \quad ZY = \sum_i (z_i \cdot y_i)$$

$$XY = \sum_i (x_i \cdot y_i) \quad XX = \sum_i [(x_i)^2] \quad XZ = \sum_i (x_i \cdot z_i)$$

$$CC = \left(\frac{XZ}{XX} - \frac{ZZ}{XZ} \right) \quad BB = \left(\frac{XY}{XX} - \frac{ZY}{XZ} \right) \quad B = \frac{BB}{CC} \quad a = \frac{XY}{XX} - B \cdot \frac{XZ}{XX}$$

$$a = 0.25729$$

$$B = 141.158878 \quad u_i = \frac{s_i}{a \cdot x_i + B \cdot z_i} \quad D_i = m_i - u_i \quad Do_i = m_i - mav$$

$$SO = \sum_i (Do_i \cdot Do_i) \quad SS = \sum_i (D_i \cdot D_i) \quad cor = \sqrt{1 - \frac{SS}{SO}}$$

$$\mu_p = (1 + al) \cdot \frac{(1 + al) \cdot A + K}{a \cdot al \cdot (K - Ks)}$$

$$K = B \cdot \frac{1 + al}{a}$$

$$SS = 0.634626$$

$$cor = 0.868113$$

$$Ki = 0.9$$

$$K = 993.032302$$

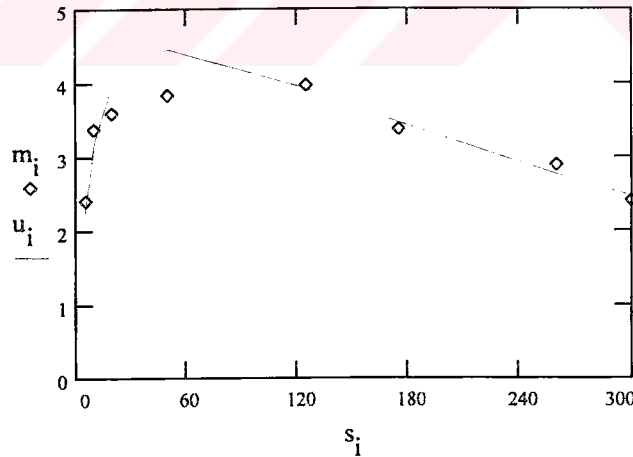
$$\mu_p = 22.480214$$

$$\mu_s = 11.174118$$

$$\lambda = 0.9$$

$$Kp = 1.103369 \cdot 10^3$$

$$Ks = 15$$



m_i	u_i
2.4	2.232246
3.36	3.195781
3.6	4.011054
3.84	4.455531
3.96	3.922927
3.36	3.461509
2.88	2.748201
2.4	2.451225

s_i : substrat konsantrasyonu, mg/l

μ_i : spesifik çoğalma hızı, 1/saat

m_i : spesifik çoğalma hızı, 1/gün

u_i : önerilen model ile bulunan spesifik çoğalma hızı, 1/gün

EK D FIBONACCI YÖNTEMİ UYGULAMASI

Tablo D.1 Szetelea ve Winnicki(1981)'in deney sonuçları için hesaplanan standart sapma değerleri
($\alpha=0.64$, $k_i=0.9$, $\lambda=.0711$)

A/Ks	2800	3000	4000	5000	6000	8000	10000	12000	14000	16000	20000
5	2.888	2.751	2.767	3.156	3.579	4.296	4.829	5.229	5.536	5.779	6.136
8	2.794*	2.550	2.174	2.311	2.558	3.047	3.439	3.741	3.978	4.168	4.449
9	2.820	2.545*	2.051	2.113	2.308	2.729	3.078	3.352	3.568	3.741	4.000
10	2.867	2.564	1.959	1.950	2.095	2.451	2.760	3.006	3.203	3.361	3.599
13	3.133	2.745	1.837*	1.634	1.643	1.824	2.024	2.193	2.339	2.456	2.636
15	3.380	2.946	1.858	1.540	1.469	1.546	1.682	1.810	1.921	2.014	2.160
17	3.677	3.196	1.943	1.519*	1.376	1.357	1.434	1.522	1.604	1.675	1.790
19	4.006	3.483	2.078	1.557	1.347*	1.241	1.264	1.315	1.370	1.421	1.507
20	4.180	3.638	2.161	1.595	1.353	1.206	1.204	1.238	1.280	1.322	1.394
22	4.545	3.966	2.354	1.701	1.399	1.176*	1.125	1.127	1.146	1.169	1.217
24	4.926	4.213	2.575	1.842	1.485	1.190	1.095*	1.067	1.064	1.071	1.095
25	5.121	4.492	2.695	1.924	1.540	1.211	1.095	1.053	1.039	1.037	1.052
26	5.319	4.677	2.819	2.011	1.603	1.241	1.105	1.049*	1.025	1.017	1.020
27	5.519	4.858	2.947	2.210	1.672	1.278	1.278	1.123	1.020*	1.005*	0.997
28	5.720	5.044	3.080	2.223	1.746	1.322	1.322	1.477	1.023	1.008	0.983
29	5.922	5.232	3.215	2.305	1.826	1.372	1.372	1.180	1.034	1.005	0.977*
30	6.125	5.421	3.354	2.412	1.910	1.428	1.218	1.111	1.051	1.016	0.979
35	7.143	6.375	4.076	2.987	2.385	1.773	1.482	1.321	1.221	1.157	0.979
40	8.144	7.321	4.820	3.605	2.915	2.191	1.831	1.623	1.211	1.399	1.285
45	9.114	8.241	5.562	4.235	3.469	2.647	2.267	1.978	1.490	1.703	1.557
50	10.039	9.122	6.285	4.859	4.025	3.117	2.644	2.359	1.816	2.038	1.865

**EK E DENEYSEL SONUÇLARA GÖRE ÖNERİLEN MODEL İLE
HESAPLANAN KİNETİK SABİTLER**

Tablo E.1 Rozich ve arkadaşları(1985)'nın deney verilerine göre elde edilen kinetik sabitler

Koşul	Ks	Standart sapma	Korelasyon katsayısı	ki	λ	μ_p	μ_s	Kp
A=1650								
$\alpha=0.64$	2	0.992	0.993	0.9	0.711	19.7	6.5	2846.9
A=1700								
$\alpha=0.64$	7	0.997	0.994	0.9	0.711	18.6	6.9	2241
A=1750								
$\alpha=0.64$	13	0.107	0.993	0.9	0.711	18.1	7.4	1824.4*
A=1800								
$\alpha=0.64$	19	0.128	0.992	0.9	0.711	18.1	7.9	1524.8
A=1850								
$\alpha=0.64$	25	0.157	0.989	0.9	0.711	18.3	8.5	1298.9
A=1900								
$\alpha=0.64$	32	0.193	0.987	0.9	0.711	18.9	9.2	1118.3
A=1950								
$\alpha=0.64$	38	0.235	0.984	0.9	0.711	19.6	10	977.3
A=2000								
$\alpha=0.64$	47	0.280	0.981	0.9	0.711	20.772	10.92	858
						2	9	

A, Ks ve Kp'nin birimi mg/l, μ_s ve μ_p 'nin birimi l/gün ; λ ve ki ise birimsizdir

* Model gerçekleştirilmesine esas alınan kinetik sabitler

Tablo E.2 Colvin ve Rozich(1986)'in deney verilerine göre elde edilen kinetik sabitler

Koşul	Ks	Standart sapma	Korelasyon katsayısı	ki	λ	μ_p	μ_s	Kp
A=1250								
$\alpha=0.64$	8	0.387	0.936	0.9	0.711	11.4	5	1006
$\alpha=0.81$	10	0.406	0.933	0.9	0.9	10	5.7	1100
A=2000								
$\alpha=0.64$	8	0.085	0.986	0.9	0.711	11.1	6.3	479.5
$\alpha=0.81$	8	0.080	0.987	0.9	0.9	9.6	6.9	532.5
A=3000								
$\alpha=0.64$	10	0.050	0.992	0.9	0.711	12.1	7.3	339.7*

A, Ks ve Kp'nin birimi mg/l, μ_s ve μ_p 'nin birimi 1/gün ; λ ve ki ise birimsizdir

** Model gerçekleştirilmesine esas alınan kinetik sabitler*

Tablo E.3 Yang ve Humprey(1975)'in deney verilerine göre elde edilen kinetik sabitler

Koşul	Ks	Standart sapma	Korelasyon katsayısı	ki	λ	μ_p	μ_s	Kp
A=1200								
$\alpha=0.64$	6	1.583	0.987	0.9	0.711	85.4	16.9	4891.4
$\alpha=0.81$	6	1.593	0.987	0.9	0.9	74.6	18.7	5422.5
A=1250								
$\alpha=0.64$	8	2.296	0.981	0.9	0.711	61.4	19.2	2407*
$\alpha=0.81$	9	2.310	0.981	0.9	0.9	53.6	21.2	2650
A=1300								
$\alpha=0.64$	11	6.692	0.944	0.9	0.711	55.7	21.8	1516.4
$\alpha=0.81$	12	6.680	0.944	0.9	0.9	48.6	24.1	1674.5

A, Ks ve Kp'nin birimi mg/l, μ_s ve μ_p 'nin birimi 1/gün ; λ ve ki ise birimsizdir

** Model gerçekleştirilmesine esas alınan kinetik sabitler*

Tablo E.4 Szetelea ve Winnicki(1981)'in deney verilerine göre
elde edilen kinetik sabitler

Koşul	Ks	Standart sapma	Korelasyon katsayısı	ki	λ	μ_p	μ_s	Kp
A=2800								
$\alpha=0.64$	8	2.794	0.931	0.9	0.711	17.2	8.8	1305.3
A=3000								
$\alpha=0.64$	9	2.545	0.937	0.9	0.711	17.1	9.0	1195
A=4000								
$\alpha=0.64$	13	1.837	0.955	0.9	0.711	17.2	9.9	903.2
A=5000								
$\alpha=0.64$	17	1.519	0.963	0.9	0.711	17.8	10.6	767.1
A=6000								
$\alpha=0.64$	19	1.347	0.967	0.9	0.711	18.3	12.0	695.0*
A=8000								
$\alpha=0.64$	22	1.176	0.971	0.9	0.711	19.0	11.7	615.0
A=10000								
$\alpha=0.64$	24	1.095	0.973	0.9	0.711	19.6	12.2	571.9
A=12000								
$\alpha=0.64$	26	1.048	0.975	0.9	0.711	20.1	12.6	542.7

A, Ks ve Kp'nin birimi mg/l, μ_s ve μ_p 'nin birimi 1/gün ; λ ve ki ise birimsizdir

* Model gerçeğe uymasına esas alınan kinetik sabitler

Tablo E.5 Yang ve Humprey(1975)'in deney verilerine göre elde edilen kinetik sabitler

Koşul	Ks	Standart sapma	Korelas yon katsayısı	ki	λ	μ_p	μ_s	Kp
A=850								
$\alpha=0.64$	3	30.050	0.727	0.9	0.711	30.5	13.3	1483.5
$\alpha=0.81$	3	30.988	0.717	0.9	0.9	35	12.1	1339.6
A=900								
$\alpha=0.64$	3	20.431	0.824	0.9	0.711	32.3	13.4	899.8
$\alpha=0.81$	3	19.750	0.830	0.9	0.9	28.1	14.7	996
A=1000								
$\alpha=0.64$	3	8.050	0.935	0.9	0.711	32.7	16.3	519.2
$\alpha=0.81$	3	8.104	0.934	0.9	0.9	28.5	18	574.6
A=1100								
$\alpha=0.64$	8	4.660	0.962	0.9	0.711	38.1	21	331*
$\alpha=0.81$	8	4.057	0.967	0.9	0.9	32.6	22.7	372

A, Ks ve Kp'nin birimi mg/l, μ_s ve μ_p 'nin birimi l/gün ; λ ve ki ise birimsizdir

** Model gerçeğemesine eses alınan kinetik sabitler*

Tablo E.6 Colvin ve Rozich(1986)'in deney verilerine göre elde edilen kinetik sabitler

Koşul	Ks	Standart sapma	Korelasyon Katsayısı	ki	λ	μ_p	μ_s	Kp
A=2000								
$\alpha=0.64$	14	3.607	0.924	0.9	0.711	62.9	19.1	4084
A=3000								
$\alpha=0.64$	27	2.409	0.950	0.9	0.711	45.1	22.4	1630.4
A=4000								
$\alpha=0.64$	36	1.939	0.960	0.9	0.711	44.7	24.8	1177.6
A=5000								
$\alpha=0.64$	42	1.694	0.696	0.9	0.711	45.8	26.6	987.5
A=6000								
$\alpha=0.64$	46	1.545	0.961	0.9	0.711	47.0	28	884*
A=8000								
$\alpha=0.64$	52	1.374	0.972	0.9	0.711	49.3	30.1	770.2

A, Ks ve Kp'nin birimi mg/l, μ_s ve μ_p 'nin birimi 1/gün ; λ ve ki ise birimsizdir

** Model gerçekleştirilmesine esas alınan kinetik sabitler*

Tablo E.7 Rozich ve arkadaşları(1985)'nin deney verilerine göre elde edilen kinetik sabitler

Koşul	Ks	Standart sapma	Korelasyon Katsayısı	ki	λ	μp	μs	Kp
A=950								
$\alpha=0.64$	1	1.659	0.870	0.9	0.711	11.6	5.2	740.9
A=1000								
$\alpha=0.64$	7	1.649	0.872	0.9	0.711	12.8	6.5	480.5
$\alpha=0.81$	7	1.648	0.872	0.9	0.9	11.1	7.1	532.5
A=1050								
$\alpha=0.64$	13	1.876	0.853	0.9	0.711	15.2	8.4	327.1*
$\alpha=0.81$	13	1.877	0.853	0.9	0.9	13.5	9.1	363.9
A=1100								
$\alpha=0.64$	23	2.284	0.818	0.9	0.711	20.5	12	219.7

A, Ks ve Kp'nin birimi mg/l, μs ve μp 'nin birimi l/gün ; λ ve ki ise birimsizdir

* Model gerçeğe uymasına esas alınan kinetik sabitler

Tablo E.8 Tyler ve Finn(1974)'nin deney verilerine göre elde edilen kinetik sabitler

Koşul	Ks	Standart sapma	Korelasyon katsayısı	ki	λ	μp	μs	Kp
A=113								
$\alpha=0.64$	21	0.599	0.958	0.9	0.711	38.1	11.9	263
$\alpha=0.81$	24	0.599	0.957	0.9	0.9	33.4	13.5	281
A=115								
$\alpha=0.64$	26	0.613	0.957	0.9	0.711	39.2	15.7	172*
$\alpha=0.81$	29	0.613	0.957	0.9	0.9	34.4	17.5	188.1
A=117								
$\alpha=0.64$	29	0.676	0.952	0.9	0.711	34.7	19.2	155.7

A, Ks ve Kp'nin birimi mg/l, μs ve μp 'nin birimi l/gün ; λ ve ki ise birimsizdir

* Model gerçeğe uymasına esas alınan kinetik sabitler

Tablo E.9 Gaudy ve arkadaşları(1988)'nın deney verilerine göre elde edilen kinetik sabitler

Koşul	Ks	Standart sapma	Korelasyon katsayısı	ki	λ	μ_p	μ_s	Kp
A=31								
$\alpha=0.64$	6	0.124	0.910	0.9	0.711	10.2	3.5	59.5
A=31.25								
$\alpha=0.64$	5	0.085	0.939	0.9	0.711	9.7	3.8	44.9
A=31.5								
$\alpha=0.64$	8	0.070	0.950	0.9	0.711	17.0	9	22.3*

A, Ks ve Kp'nin birimi mg/l, μ_s ve μ_p 'nin birimi l/gün ; λ ve ki ise birimsizdir

** Model gerçeğe uymasına esas alınan kinetik sabitler*

Tablo E.10 Hobson ve Millis(1990)'in deney verilerine göre elde edilen kinetik sabitler

Koşul	Ks	Standart sapma	Korelasyon katsayısı	ki	λ	μ_p	μ_s	Kp
A=4000								
$\alpha=0.64$	35	0.986	0.932	0.9	0.711	17.2	9.3	1421.5
$\alpha=0.81$	39	0.985	0.932	0.9	0.9	15.0	10.2	156.6
A=6000								
$\alpha=0.64$	46	0.785	0.946	0.9	0.711	18.6	11	959.0*
$\alpha=0.81$	51	0.785	0.946	0.9	0.9	16.2	12.1	1057.4
A=12000								
$\alpha=0.64$	62	0.701	0.952	0.9	0.711	22.3	13.9	656.4
$\alpha=0.81$	68	0.701	0.952	0.9	0.9	19.4	15.4	725.8

A, Ks ve Kp'nin birimi mg/l, μ_s ve μ_p 'nin birimi l/gün ; λ ve ki ise birimsizdir

** Model gerçeğe uymasına esas alınan kinetik sabitler*

Tablo E.11 Gaudy ve arkadaşları(1988)'nin deney verilerine göre elde edilen kinetik sabitler

Koşul	Ks	Standart sapma	Korelasyon katsayısı	ki	λ	μ_p	μ_s	Kp
A=51								
$\alpha=0.64$	8	0.213	0.941	0.9	0.711	39.6	7.0	275.7
A=51.5								
$\alpha=0.64$	11	0.206	0.944	0.9	0.711	32.5	9.0	151.1*
A=52								
$\alpha=0.64$	8	0.213	0.942	0.9	0.711	30.5	7.6	170.4
A=52.5								
$\alpha=0.64$	18	0.195	0.947	0.9	0.711	39.2	18.1	68.0

A, Ks ve Kp'nin birimi mg/l, μ_s ve μ_p 'nin birimi l/gün ; λ ve ki ise birimsizdir

** Model gerçekleştirilmesine esas alınan kinetik sabitler*

Tablo E.12 Edgehill ve Finn(1982)'in deney verilerine göre elde edilen kinetik sabitler

Koşul	Ks	Standart sapma	Korelasyon katsayısı	ki	λ	μ_p	μ_s	Kp
A=850								
$\alpha=0.64$	14	0.633	0.868	0.9	0.711	25.8	10.2	991.9
$\alpha=0.81$	15	0.635	0.868	0.9	0.711	22.5	11.2	1103.4*
A=1000								
$\alpha=0.81$	17	0.766	0.838	0.9	0.711	20.3	11.9	797.2
A=1500								
$\alpha=0.81$	20	1.043	0.771	0.9	0.711	19.2	13.4	503.1

A, Ks ve Kp'nin birimi mg/l, μ_s ve μ_p 'nin birimi l/gün ; λ ve ki ise birimsizdir

** Model gerçekleştirilmesine esas alınan kinetik sabitler*

ÖZGEÇMİŞ

Süreyya MERİÇ 1965 yılında Silivri’de doğdu. 1983 yılında Silivri Lisesini bitirdi. 1983 yılında başladığı İstanbul Teknik Üniversitesi İnşaat Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü’ndeki öğrenimini 1987 yılında tamamladı. 1987 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı programında Yüksek Lisans eğitime başladı ve 1990 yılında Yüksek Mühendis oldu. 1988 yılından bu yana İstanbul Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Çevre Teknolojisi Anabilimi Dalı’nda Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.

