

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TURŞU ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ BİYOPOLİMER ÜRETİM
POTANSİYELİNİN BELİRLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Dilara ÖZTÜRK

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Mühendisliği Bilimi ve Yönetimi Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Emine ÇOKGÖR

TEMMUZ, 2020

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TURŞU ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ BİYOPOLİMER ÜRETİM
POTANSİYELİNİN BELİRLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Dilara ÖZTÜRK
501171739**

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Bilimleri, Mühendisliği ve Yönetimi Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Emine ÇOKGÖR

TEMMUZ, 2020

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 501171739 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Dilara ÖZTÜRK, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “TURŞU ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ BİYOPOLİMER ÜRETİM POTANSİYELİNİN BELİRLENMESİ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Emine ÇOKGÖR**
~~İstanbul Teknik Üniversitesi~~

Jüri Üyeleri : **Doç. Dr. Gülsüm Emel ZENGİN BALCI**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Emel TOPUZ
Gebze Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : 15.06.2020
Savunma Tarihi : 13.07.2020





gençliğime,



ÖNSÖZ

Öncelikle çıktığım bu yolda kendisinden çok şey öğrendiğim saygıdeğer hocam Prof. Dr. Emine ÇOKGÖR’e,

Tüm çalışmalarımda bilgi birikimleriyle yanımda olan ve destek veren hocalarım; Doç.Dr. Gülsüm Emel Zengin Balcı, Doç.Dr. Didem OKUTMAN TAŞ, Doç.Dr. Didem GÜVEN ve Arş. Gör. Gökşin ÖZYILDIZ’a,

Laboratuvar çalışmaları sırasında her anlamda destek olan Ayşe GÜVENTÜRK, Ezgi AYIŞIĞI, Selin KARACA SADIKOĞLU ve beraber çalışma imkanı bulduğum tüm çalışma arkadaşlarıma,

Desteğini her daim hissettiğim annem Güler ÖZTÜRK, babam İsmet ÖZTÜRK ve tüm aileme, arkadaşlarıma,

Tüm süreci benimle yaşayan ve hep destek olan Ozan H. ÇOLAK’a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 1003-KMY-ANAK Proje No 117Z658 ve İstanbul Teknik Üniversitesi (İTÜ) Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinasyon Birimi tarafından Proje No 42505-Proje Kodu: MYL-2020-42505 ile desteklenmiştir

Temmuz 2020

Dilara ÖZTÜRK
(Çevre Mühendisi)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
KISALTMALAR	xi
SEMBOLLER	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xv
ŞEKİL LİSTESİ.....	xvii
ÖZET.....	xix
SUMMARY	xxi
1.GİRİŞ	1
1.1 Tezin Amacı	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	3
2.1 Konvansiyonel Plastikler Ve Plastik Atık Problemi	3
2.2 Biyoplastik ve Biyopolimerler	5
2.2.1 Polihidroksialkanoat (PHA) özellikleri ve gelişimi	7
2.3 PHA Metabolik Üretimi	9
2.3.1 Saf kültürden PHA üretimi	10
2.3.2 Karışık Kültürden PHA Üretimi	11
2.4 PHA Üretim Stratejileri- Kültür Zenginleştirme.....	12
2.4.1 Anaerobik-aerobik (AN/AE) sistem	13
2.4.2 Mikroaerofilik-aerobik sistem.....	15
2.4.3 Anoksik-aerobik sistem.....	16
2.4.4 Karışık fotosentetik kültür	16
2.4.5 Açlık/tokluk rejimi.....	17
2.4.6 Halofilik mikroorganizmalar için aerobik dinamik besleme (ADF).....	19
2.5 Atık/Atıksulardan PHA Üretimi.....	20
2.5.1 Kullanılan substratın etkisi.....	21
2.6 PHA Geri Kazanımı	21
3. MATERYAL METOD	23
3.1 İncelenen Endüstri.....	23
3.2 Karakterizasyon Çalışmaları	25
3.3 Reaktör Seçimi ve İşletme Koşulları.....	26
3.4 Çevrimiçi İzleme Çalışmalarının Planlanması	29
3.5 Analiz Yöntemleri	29
3.5.1 pH:.....	30
3.5.2 AKM ve UAKM:	30
3.5.3 Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ):.....	30
3.5.4 Toplam Fosfor (TP):	31
3.5.5 Amonyak (NH ₃ -N):.....	31
3.5.6 Toplam Kjeldahl Azotu (TKN):	31
3.5.7 Klorür Tayini (Cl ⁻):	32
3.6 Spesifik Ölçümler.....	32
3.6.1 Organik Asit Ölçümleri.....	32
3.6.2 Alkali Parçalama Metodu ile PHA Analizi:.....	32

4. BULGULAR	35
4.1 Farklı Çamur Yaşlarında İşletilen Reaktörlerin Performans Değerlendirmeleri	35
4.1.1 Çamur yaşı 6 gün reaktörü	35
4.1.2 Çamur yaşı 4 gün reaktörü	38
4.1.3 Çamur yaşı 2 gün reaktörü	41
4.2 Çevrimiçi İzleme Çalışmaları.....	43
4.2.1 Çamur yaşı 6 gün reaktörü	43
4.2.2 Çamur yaşı 4 gün reaktörü	47
4.2.3 Çamur yaşı 2 gün reaktörü	51
5. DENEYSEL SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ	57
6. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	61
7. KAYNAKLAR.....	63
8. ÖZGEÇMİŞ	69



KISALTMALAR

PHA	: Polihidroksialkanoat
PHB	: Polihidroksibütirat
PHV	: Polihidroksivalerat
PLA	: Polilaktik Asit
PBS	: Polibütilen Süksinat
PBAT	: Polietilen Adipat-Koterefitalat
PP	: Polipropilen
PE	: Polietilen
UYA	: Uçucu Yağ Asitleri
AKM	: Askıda Katı Madde
UAKM	: Uçucu Askıda Katı Madde
AA	: Asetik asit
LA	: Laktik asit
PA	: Propiyonik asit
SA	: Süksinik asit
AKR	: Ardışık Kesikli Reaktör
OLR	: Organik Yükleme Hızı
F/M	: Besin/ Mikroorganizma



SEMBOLLER

T_c	: Çevrim Süresi
T_{AE}	: Havalandırma Süresi
T_F	: Besleme Süresi
T_A	: Çökelme Süresi
T_s	: Boşaltma Süresi
T₁	: Boş Faz
V₀	: Besleme Öncesi Reaktör Hacmi
V_T	: Toplam Hacim



ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1 : Plastik türleri ve kullanım alanları (www.quora.com).....	4
Çizelge 2.2 : Polihidroksialkanoat yapıları ve bakteriyel kaynakları (Raza ve diğ, 2019).....	8
Çizelge 2.3 : PHA türleri ve polipropilen fiziksel özellikleri (Doi, 1990).....	
Çizelge 2.4 : Saf Kültürden PHA depolama verimleri (Raza ve diğ, 2019).....	11
Çizelge 2.5 : Anaerobik-aerobik sistem özet çizelgesi.....	15
Çizelge 2.6 : Mikroaerofilik-aerobik sistem özeti.....	16
Çizelge 2.7 : Anoksik-aerobik sistem özeti.....	16
Çizelge 2.8 : Karışık fotosentetik kültür için sistem özeti.....	17
Çizelge 2.9 : Klasik açlık-tokluk rejimi için sistem özeti.....	19
Çizelge 2.10 : Halofilik mikroorganizmalarda PHA depolama örnekleri.....	20
Çizelge 3.1 : Salamura atıksuyu genel karakterizasyonu.....	25
Çizelge 3.2 : AKR işletim koşulları.....	27
Çizelge 3.3 : Reaktörlerin işletme parametreleri.....	28
Çizelge 3.4 : Yapılan çevrimiçi çalışmalar.....	29
Çizelge 4.1 : Yapılan çalışmaların özet çizelgesi.....	56
Çizelge 5.1 : Yapılan izleme çalışmalarının ortalama değerleri.....	57



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Kümülatif plastik atık oluşum grafiği (Geyer ve diğ, 2017).....	3
Şekil 2.2 : Plastik ve biyoplastik farkının şematik gösterimi (www.european-bioplastics.org).	6
Şekil 2.3 : 2019 yılında üretilen biyoplastik ve PHA biyopolimerlerinin'nın payı (www.european-bioplastics.org).....	7
Şekil 2.4 : PHA Genel Yapısı (Raza ve diğ, 2019).	8
Şekil 2.5 : Substrat çeşidine göre PHA oluşum şeması (Rehm & Steinbüchel, 1999).	10
Şekil 2.6 : PAO/GAO sisteminin şematik gösterimi (Salehizadeh & Van Loosdrecht, 2004).....	14
Şekil 2.6 : Açlık-tokluk rejimi grafiği.	18
Şekil 2.7 : Açlık-tokluk rejiminde PHA depolama şeması (Salehizadeh & Van Loosdrecht, 2004).	19
Şekil 2.8 : Atık-atıksular için PHA üretim şeması (Villano ve diğ., 2014).....	21
Şekil 2.9 : PHA geri kazanımı için gerekli adımların örnek şematik gösterimi (Mannina ve diğ, 2019).....	22
Şekil 3.1 : İncelenen turşu endüstrisinin üretim prosesi akış şeması.....	24
Şekil 3.2 : Turşu üretim tesisinin atıksu arıtma tesisinden gelen çamur numuneleri.....	26
Şekil 3.3 : Çevrim süresi ve fazların sürelerini veren gösterim.....	27
Şekil 3.4 : Çamur yaşı 6, 4, 2 gün reaktörlerinin yarı hacim görseli.	29
Şekil 3.5 : Ölçümlerin yapıldığı HPLC cihazı.....	33
Şekil 4.1 : Çamur yaşı 6 gün olan reaktörü işletim görselleri.	35
Şekil 4.2 : Çamur yaşı 6 gün reaktörünün zamana bağlı AKM ve UAKM değişimi.....	36
Şekil 4.3 : Çamur yaşı 6 gün reaktörünün zamana bağlı çıkış atıksuyu AKM ve UAKM değişimi.	36
Şekil 4.4 : Çamur yaşı 6 gün reaktörünün zamana bağlı KOİ değişimi.	37
Şekil 4.5 : Çamur yaşı 6 gün reaktörünün zamana bağlı PHA konsantrasyonları grafiği.....	37
Şekil 4.6 : Çamur yaşı 4 gün olan reaktörün işletme görselleri.....	38
Şekil 4.7 : Çamur yaşı 4 gün reaktörünün zamana bağlı AKM, UAKM değişimi....	39
Şekil 4.8 : Çamur yaşı 4 gün reaktörünün zamana bağlı çıkış atıksuyu AKM, UAKM değişimi.....	39
Şekil 4.9 : Çamur yaşı 4 gün reaktörünün zamana bağlı KOİ değişimi.	40
Şekil 4.10 : Çamur yaşı 4 gün reaktörünün zamana bağlı PHA konsantrasyonları değişimi.....	40
Şekil 4.11 : Çamur yaşı 2 gün reaktörü işletme görselleri.....	41
Şekil 4.12 : Reaktör 3 zamana bağlı AKM, UAKM değişimi.....	42
Şekil 4.13 : Reaktör 3 zamana bağlı çıkış atıksuyu AKM, UAKM değişimi.....	42
Şekil 4.14 : Reaktör 3 zamana bağlı KOİ değişimi.	42
Şekil 4.15 : Reaktör 3 zamana bağlı PHA konsantrasyonları değişimi.....	43
Şekil 4.16 : Çevrimiçi 1 zamana bağlı organik asit grafiği (15. Gün).....	44
Şekil 4.17 : Çevrimiçi 1 zamana bağlı PHA monomerleri grafiği (15. gün).....	44
Şekil 4.18 : Çevrimiçi 2 zamana bağlı organik asit grafiği (34. gün).....	45

Şekil 4.19 : Çevrimiçi 2 zamana bağlı organik asit ve PHA ortak grafiği (34. gün).	45
Şekil 4.20 : Çevrimiçi 3 zamana bağlı organik asit grafiği (173. gün).....	46
Şekil 4.21 : Çevrimiçi 3 zamana bağlı organik asit ve PHA ortak grafiği (173. gün).	47
Şekil 4.22 : Çevrimiçi 1 zamana bağlı organik asit grafiği (55. gün).....	48
Şekil 4.23 : Çevrimiçi 1 zamana bağlı organik asit ve PHA ortak grafiği (55. gün).	48
Şekil 4.24 : Çevrimiçi 2 zamana bağlı organik asit grafiği (78. gün).....	49
Şekil 4.25 : Çevrimiçi 2 zamana bağlı organik asit ve PHA ortak grafiği (78. gün).	50
Şekil 4.26 : Çevrimiçi 3 zamana bağlı organik asit grafiği (133. gün).....	50
Şekil 4.27 : Çevrimiçi 3 zamana bağlı organik asit ve PHA ortak grafiği (133. gün).....	51
Şekil 4.28 : Çevrimiçi 1 zamana bağlı organik asit grafiği (42. gün).....	52
Şekil 4.29 : Çevrimiçi 1 zamana bağlı organik asit ve PHA ortak grafiği (42. gün).....	52
Şekil 4.30 : Çevrimiçi 2 zamana bağlı organik asit grafiği (121. gün).....	53
Şekil 4.31 : Çevrimiçi 2 zamana bağlı organik asit ve PHA ortak grafiği (121. gün).....	54
Şekil 4.32 : Çevrimiçi 3 zamana bağlı organik asit grafiği (135. gün).....	54
Şekil 4.33 : Çevrimiçi 3 çalışması zamana bağlı organik asit ve PHA grafiği (135. Gün).....	55

TURŞU ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ BİYOPOLİMER ÜRETİM POTANSİYELİNİN BELİRLENMESİ

ÖZET

Plastiklerin kullanımı dünya genelinde her geçen yıl artmaktadır. Bu artış hem atık problemini hem de ham madde problemini beraberinde getirmektedir. Atık problemi sebebiyle politik ve çevresel sorunlar tüm dünyada yaşanmaktadır. Depolama alanları olarak günümüzde adalar ve okyanuslar dahil çok büyük alanlar kullanılmaktadır. Bunun yanında petrol türevlerinin kullanıldığı konvansiyonel plastikler için ham madde problemi yakın gelecekte yaşanmaya başlanacaktır. Bu doğrultuda alternatif kaynaklar aranmaya başlanmıştır. Özellikle alternatif olarak sunulabilecek bu kaynakların doğada çözünebilen çevre dostu kaynaklar olması önem taşımaktadır. Biyoplastikler yeni arayışlara bir seçenek oluşturmuştur. Biyoplastikler yenilenebilir kaynaklardan üretilmesine karşın getirdiği maliyet dolayısıyla geliştirilmeye muhtaçtır.

Bu tez kapsamında hem biyo-bozunur hem de biyo-bazlı olarak katagorize edilen PHA biyopolimerlerinin üretim stratejileri incelenmiştir. PHA biyopolimerlerinin depolanabilmesi için farklı sistem konfigürasyonlarının deneme çalışması yapılmıştır. Çalışma çamur yaşı ve organik yükleme hızı gibi parametrelerin ardışık kesikli sistemlerde optimize edilmesini içermektedir. Kaynak probleminin getirdiği ekonomik zorluklara yönelik endüstriyel atıksularla çalışılması planlanmış ve karakterizasyonuna bakılarak turşu endüstrisi atıksularının kullanımı uygun görülmüştür. Turşu endüstrisi atıksuları uçucu yağ asitleri konsantrasyonu ve kompozisyonu bakımından PHA biyopolimer depolaması için uygundur. Ayrıca turşu endüstrisi atıksuları içerdiği yüksek tuzluluk dolayısıyla PHA biyopolimerlerinin depolandığı stres koşullarını sağlaması bakımından uygun görülmüştür.

Çalışma üç farklı çamur yaşının seçildiği ardışık kesikli sistem incelemesini içermektedir. Seçilen çamur yaşları literatür doğrultusunda 2 gün, 4 gün ve 6 gün olarak seçilmiştir. Ayrıca sistemler iki farklı organik yükleme hızıyla çalıştırılmış ve artan organik yükleme hızının etkileri incelenmiştir.

Reaktörler 2, 4 ve 6 günlük çamur yaşları için sırasıyla 137, 151 ve 191 gün çalıştırılmıştır. Herbir reaktör için haftalık olarak numuneler alınarak sistemin performans izlemeleri yapılmıştır. Performans izleme çalışmaları dahilinde KOİ, AKM, UAKM ve PHA biyopolimer ölçümleri yapılmıştır. Haftalık sistem performans izlemeleri organik yükleme hızının arttığı dönemde de uygulanmıştır. Ayrıca sistemin maksimum PHA depolama potansiyelinin görülmesi adına herbir sisteme 3'er defa çevrimiçi izleme çalışması yapılmıştır. Böylece sistem bir çevrim süresi (24 saat) boyunca izlenmiştir.

Yapılan çevrimiçi çalışmalarda çamur yaşı 2 gün reaktörü için 2880 mg KOİ/L.gün besleme yapıldığında %PHA olarak %62 g KOİ/g UAKM ve ΔPHA olarak 48 g KOİ/g UAKM depolama miktarları bulunmuştur. Aynı sistemde 5760 mg KOİ/L.gün besleme yapılırken %PHA olarak %83 g KOİ/g UAKM ve ΔPHA olarak 74,5 g KOİ/g UAKM depolama miktarları bulunmuştur. Çamur yaşı 4 gün olarak işletilen reaktörde ise ilk rejimde %PHA olarak %42 g KOİ/g UAKM ve ΔPHA olarak 32 g KOİ/g UAKM iken ikinci rejimde %PHA olarak %70 g KOİ/g UAKM ve ΔPHA olarak 56 g KOİ/g UAKM olmuştur. Çamur yaşı 6 gün reaktöründe ise sonuçlar %PHA olarak %40 g KOİ/g UAKM ve ΔPHA olarak 30 g KOİ/g UAKM iken ikinci rejimde %PHA olarak %66 g KOİ/g UAKM ve ΔPHA olarak 50 g KOİ/g UAKM olmuştur.

Böylece sistem performansının azalan çamur yaşıyla arttığı görülmektedir. Organik yüklemenin iki katına çıkarılması da sisteme olumlu etki yapmıştır. Bu çalışma göstermektedir ki turşu endüstrisi atıksuları kullanılarak PHA biyopolimerleri üretilmektedir. Düşük çamur yaşları ve sistem optimizasyonu doğrultusunda yüksek organik yükleme hızı PHA depolaması için bu sistemde uygun görülmüştür.

DETERMINATION OF BIOPOLYMER PRODUCTION POTENTIAL OF PICKLE INDUSTRY'S WASTEWATER

SUMMARY

Plastic usage increases every year. This increase is being followed by waste problem and resource problem. There are lots of politic and environmental issues due to the waste problem in worldwide scale. Huge areas-including oceans and islands- are being used for storing the waste. Therefore enviromental damage is being given, faunas are being harmed, water is being polluted. Also, conventional plastics are made from petroleum and petroleum resources are about to be depleted. So, alternative resources are wanted and under development.

The alternative resources should be environment friendly and bio-degreable. Bioplastics can be considered a good option. They are being produced by renewable resources but their cost need to be researched.

This thesis offers PHA biopolymer production strategies which is categorized as biodegreable and biobased. Different system configurations have been tried for storing PHA biopolymers. This work contains optimization of sludge age and organic loading rate for sequencing batch reactor.

To avoid financial diffuculties, industrial wastewaters have been used. Pickle wastewaters' volatile fatty acid concentration and composition is fit for storing maximum amount of PHA biopolymers, therefore pickle wastewaters have been used for this work. Also pickle wastewaters salt rate is high which is needed to obtain the stress conditions for storing PHA biopolymers.

In this study feast/famine strategies have used for PHA biopolymer accumulations. Reactors have worked with pickle wastewater at 6 pH. Reactor temperatures are 20 ± 2 °C.

This study contains three different sludge ages used in sequencing batch reactor. Sludge ages have been chosen by literature, and ages are 2 days, 4 days and 6 days, respectively. Systems also worked on different organic loading rates to detect the effect of the organic loading rates. For first cycle organic loading rate is 2880 mg/L.day and in second cycle organic loadding rate is 5760 mg/L.day. Chloride concentrations for cycle one 7330 mg Cl^- /L and in cycle two concentration of chloride is 16360 mg Cl^- /L.

First cycle has worked 153 days for sludge age 6 reactor, 113 days for sludge age 4 days reactor and 100 days for sludge age 2 days reactor. After that days reactors have turned to second cycle tipe. Reactors worked 137 days, 151 days and 191 days for the sludge ages of 2 days, 4 days and 6 days, respectively.

Reactor volumes chosen 3L for 6 days and 2L for 2 and 4 days. Samples taken weekly and systems performance monitored. While monitoring, analysis' for COD, TSS, VSS and PHA biopolymer have been done. Weekly monitoring continued while organic loading rate is increased. For detecting the potential of maximum PHA storage, each system have been watched in cycle 3 times. Therefore system have been watched for one cycle (24 hours). In sequencing batch reactor 10 minutes for idle phase, 1320 minutes for aeration and reaction phase, 90 minutes for settling phase and 20 minutes for draw phase are chosen.

System performances have been watched 3 times per week. Effluent qualities for sludge age 6 reactor pH 8,6, 170 ± 110 mg TSS /L, 110 ± 70 mg VSS/L and 195 ± 45 mg COD/L. In first cycle VSS/TSS ratio equal to 0,69 and in second cycle it is equal to 0.54. Effluent qualities for sludge age 4 reactor pH 8.1, 125 ± 80 mg TSS /L, 80 ± 40 mg VSS/L and 200 ± 50 mg COD/L. In first cycle VSS/TSS ratio equal to 0,71 and in second cycle it is equal to 0,61. Effluent qualities for sludge age 2 reactor pH 8,4, 150 ± 100 mg TSS /L, 100 ± 70 mg VSS/L and 160 ± 60 mg COD/L. In first cycle VSS/TSS ratio equal to 0,69 and in second cycle it is equal to 0.59.

Within the scope of the study, a new measurement method has been tried. In this method, measurements are made by HPLC and the method steps applied are as follows:

Step 1: 1 ml of activated sludge sample taken from the complete mixture was taken into 2 ml centrifuge tubes. The determined volume of PHA and PHB standard was treated with chloroform in 2 ml tubes. Then chloroform was evaporated. After evaporation, 1 ml of distilled water was added.

Step 2: 0.5 ml of 2 N NaOH was added to both centrifuge tubes (mud and standard) and mixed.

Step 3: Tubes were subjected to shredding by tightly closing the tops for 1 hour at 105 °C in the oven. In line with this process, 3-Hydroxybutrate and 3-Hydroxyvalerate turned into 2-Butenoate and 2-Pentanoate.

Step 4: After 1 hour disintegration, the tubes were removed from the oven and brought to room temperature. Afterwards, 0.5 ml of 2 N H₂SO₄ was added and vortexed, allowing complete mixing.

Step 5: Acidified samples were centrifuged at 12,000 rpm for 5 minutes and filtered through 0.22 µm filters.

Step 6: Samples in two separate tubes with activated sludge and standards were measured in an organic acid column in the HPLC device.

Conversion of PHA to COD was applied as 1.67 mg COD / mg 3HB monomer, 1.92 mg COD / mg 3HV monomer according to oxidation stoichiometry.

Cycle analysis results are following : For sludge age 2 days and substrate concentration is 2880 mg COD/L × day. After feeding, PHA% is found 62% gCOD / gVSS and ΔPHA is found 48 g COD / gVSS is stored. In the same system , 5760 mg COD / L × day feeding have been performed and PHA% is found 83% gCOD /gVSS and ΔPHA is found 74,5 gCOD / gVSS storage has been noted.

For sludge age 4 days, in the first regime ; PHA% is found 42% gCOD / gVSS and ΔPHA is found 32 gCOD/gVSS storage and second regime PHA% is found 70% gCOD/gVSS and ΔPHA is found 56 g COD/gVSS noted.

For sludge age 6 days, in first part PHA% is found 40% g COD / g VSS and Δ PHA is found 30 g COD/g VSS and after the feeding in second part PHA% is found 66%g COD/g VSS and Δ PHA is found 50 g COD/g VSS.

As a overall result, we can see that the low sludge age works better in the system. Also, doubled organic loading rate increased the performance as well. This study shows PHA biopolymers can be produced by using pickle wastewaters. Compositions of volatile fatty acids have great effect of PHA biopolymers' monomers.

Low sludge ages and high organic loading rates fits best for PHA storages according to this study. It should be noted that high organic loading rates optimisations important for the feast/famine ratio.



1.GİRİŞ

1.1 Tezin Amacı

Günümüz dünyasında gelişimin ve nüfustaki çoğalmanın da etkisiyle plastik kullanımı oldukça artmış durumdadır. Bu artış beraberinde hem plastik atık sorununu hem de üretilen plastik için kullanılacak ham madde arayışını getirmiştir. Gelişen teknolojinin etkisi ve ihtiyaçları da düşünülünce yeni ve zararsız plastik türlerinin aranması oldukça popüler hale gelmiştir.

Petrol bazlı plastikler hem ucuz hem de dayanıklı olmaları sebebiyle daha çok tercih ediliyor olsa da plastik atık problemi araştırmacıları yeni yollar aramaya itmiştir. Hem var olan atıkların değerlendirilmesi hem de bu yeni yollardan birini oluşturması adına mikroorganizmalar düşünülmüş ve hücre içi depoları incelenmeye başlanmıştır. Biyoplastik kavramı böylece ortaya çıkmış ve polihidroksialkanoatlar (PHA) araştırılmaya ve depolanmaya başlanmıştır. PHA'lar yeni nesil biyolojik kaynaklı ve mikroorganizmalar tarafından üretilen hücre içi depo maddeleridir (Atasoy ve diğ, 2014). Pek çok türü bulunan PHA'ların üretimi için gerekli olan uçucu yağ asitlerinin ortamda bulunmasıdır. Bu kapsamda üretim aşamasında oluşan organik asitlerin yoğunluğu ve çeşitliliği bakımından turşu endüstrisi dikkat çekmiştir. Turşu endüstrisi atıksuları incelendiğinde özellikle salamurlarında yüksek miktarda laktik asit, propiyonik asit ve asetik asit olduğu görülmüştür. PHA biyopolimerlerinin üretimi için organik asit kompozisyonu uygun olarak görülmüştür.

PHA biyopolimerleri konvansiyonel plastiklerle yakın fiziksel ve mekanik özelliklere sahip olmaktadır. Bu doğrultuda pek çok sektörde kullanılabilir bir hale gelmektedir. Ayrıca PHA biyopolimerleri yenilenebilir kaynaklardan üretilmektedir (Valentino ve diğ, 2017). Bu özellikleriyle de konvansiyonel plastiklere rakip olabilmektedir. Bu çalışma plastik atık problemine bir çözüm sunabilecek ve kaynak arayışına yardımcı olacak çıktılar edinmeyi amaçlamaktadır. Çalışma çıktıları neticesinde ortak çalışılan turşu endüstrisinin atıklarının kullanılması ile simbiyotik çalışma sonucu döngüsel ekonomiye katkı sağlanması amaçlanmaktadır. Çalışmada asıl amaç PHA

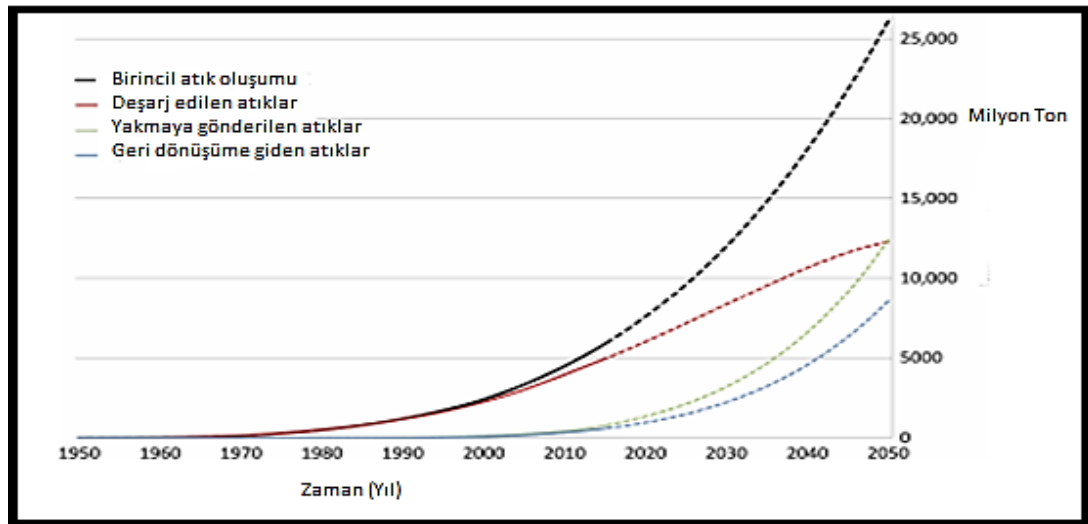
biyopolimerlerinin maksimum verimde elde edilmesinin sağlanabilmesi ve uygun koşulların geliştirilmesidir. Bu doğrultuda çamur yaşının etkilerine bakılmış ve organik yüklemenin değişmesinin maksimum PHA biyopolimeri eldesine katkısı incelenmiştir.



2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1 Konvansiyonel Plastikler Ve Plastik Atık Problemi

Plastikler günümüzde kullanımına oldukça bağımlı olduğumuz ve 1950’lerden beri her alanda kullandığımız metaryallerdir (Geyer ve diğ, 2017). Plastikler çoğunlukla petrol bazlı olmakta ve bu da plastik atık sorununu oluşturmaktadır. Temelde konvansiyonel plastikler iki sorunu oluşturmaktadır: kaynak problemi ve atık problemi. Petrol rezervlerinin de azalması ve atık oluşturan plastiklerin doğada bozunamıyor olması bu konunun yönetimlerce stres oluşturmalarına sebep olmuştur (Andreeßen ve diğ, 2014). Gelişmiş ve gelişmekte olan ülkeler ürettikleri plastik atık miktarı açısından ele alındığında; 1960 yılında %1’lik bir artış var iken 2015 yılı ortalarında, bir önceki yıla göre, %15’lik bir artış görülmüştür (katı ağırlık olarak) (Geyer ve diğ, 2017). Bu durum günümüzde tek kullanımlık plastiklerin artışıyla örtüşmektedir. Şekil 2.1’de kümülatif plastik oluşumu görülmektedir.



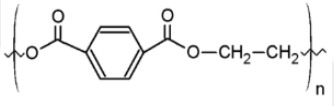
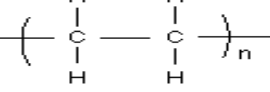
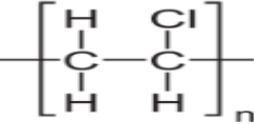
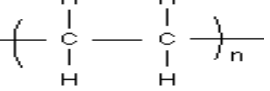
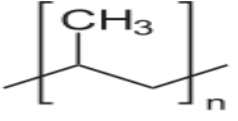
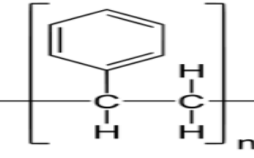
Şekil 2.1 : Kümülatif plastik atık oluşum grafiği (Geyer ve diğ, 2017)

Sadece Türkiye’de 2018 yılında 3 milyon 477 bin ton plastik üretilmiştir (PAGEV). Plastik atıklar evsel atıkların ağırlıkça %12’sini oluşturmakta ve yaklaşık olarak yıllık 25 milyon ton plastik depolama tesislerine gönderilmektedir. Plastik üreticileri geri

dönüşüm yapıldığını savunsa da dünya üzerinde üretilen plastiğin sadece %10-13 gibi küçük bir kısmı geri dönüşüme girmektedir (Krishnamurthy ve diğ, 2019). Ayrıca geri dönüşüm maliyetli bir işlemdir ve plastiklerin yapılarında bulunabilecek bileşenlerin bir kısmı geri dönüşümü engelleyebilmektedir.

Plastikler sabit karbon hidrojen bağları ve oldukça büyük polimer yapıları nedeniyle doğada tam olarak parçalanamazlar (Krishnamurthy ve diğ, 2019). Örneğin; polipropilen (PP)'nin doğada parçalanabilmesi için 500 ila 1000 yıl gerekmektedir ve polivinil klorür (PVC) ise doğada parçalanamamaktadır (www.european-bioplastics.org). Plastik türlerinin kullanım alanları ve kimyasal yapıları Çizelge 2.1'de görülmektedir.

Çizelge 2.1 : Plastik türleri ve kullanım alanları (www.quora.com)

KOD	POLİMER	YAPI	GENEL KULLANIMI
 PET	Polietilen teraftalat		Plastik su şişeleri yiyecek paketleri
 HDPE	Yüksek yoğunluklu polietilen		Deterjan şişeleri variller
 PVC	Polivinil klorür		Paketleme metaryelleri medikal gereçler pipetler
 LDPE	Düşük yoğunluklu polietilen		kurutemizleme çantaları gazete paketleri
 PP	Polipropilen		İlaç şişeleri otomotiv sektörü şişe kapakları
 PS	Polistiren		Tek kullanımlık bardaklar paketleme köpükleri
 OTHER	Diğerleri	Diğerleri	Paketleme, tekrar kullanılabilen su şişeleri

Plastiklerin yakılmaları karbondioksit emisyonuna sebep olduğu için hava kirliliğine sebep olmaktadır, ayrıca 1 ton plastik üretimi için 89 milyon varil petrol tüketilmekte

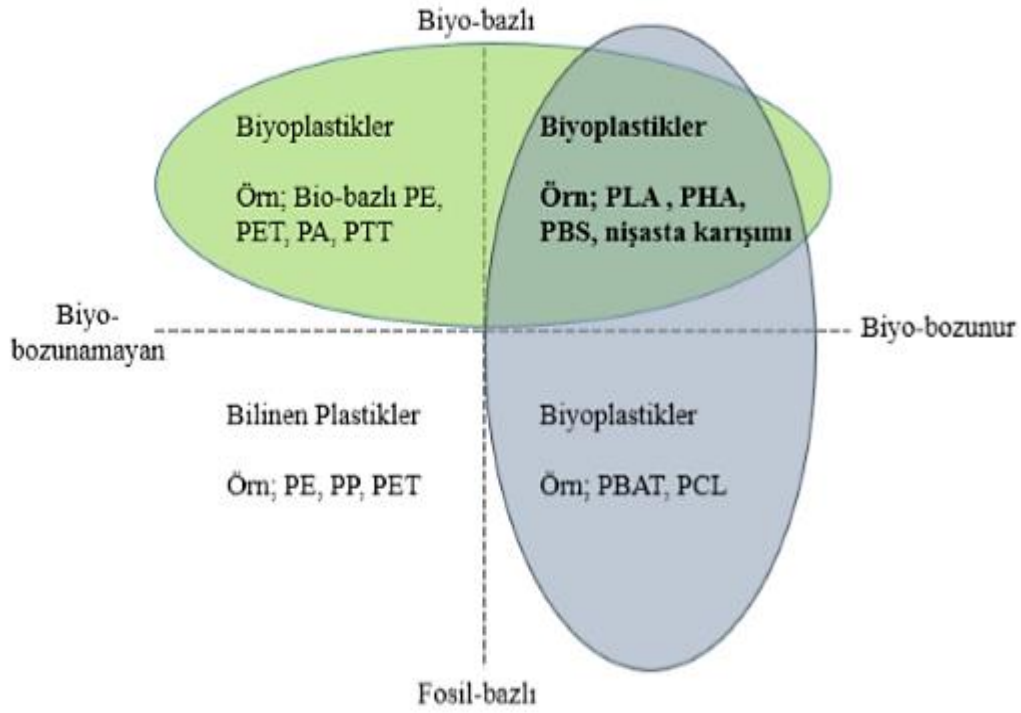
ve bunun sonucu olarak 1,9 ton karbondioksit salınımı gerçekleşmektedir (Bernard ve diğ, 2014). Plastik atıkların sucul ekosisteme karışması taşınımına ve sucul ekosisteme zarar vermelerine sebep olmaktadır. Özellikle tek kullanımlık plastikler sucul ekosistemde yaşayan canlılara zarar vermektedir (www.nationalgeographic.com). Her yıl okyanuslara giren plastik atık miktarı 4,8-12,7 milyon ton olarak düşünülmekte ve eğer herhangi bir atık kontrol çalışması yapılmaz ise her yıl bu şekilde artması beklenmektedir (Jambeck ve diğ, 2015). Ayrıca plastikler üretiminde kullanılmış olan çeşitli kimyasalları da alıcı ortama yaydıkları için zararlı görülmektedir (Verma ve diğ, 2016). İnsanlar için doğrudan kullanımda da zararlı olabildiği durumlar yapılan çalışmalarla saptanmıştır; örneğin bisfenol A endokrin bozucu olduğu saptanmış bir mikrokirleticidir ve içecek şişelerinde kullanımı yaygındır (Rubin, 2011).

2.2 Biyoplastik ve Biyopolimerler

Biyoplastikler, pek çok türü, biyolojik olarak parçalanabilen ve yenilenebilir doğal kaynaklardan üretilen polimerlerdir (Mannina ve diğ, 2019). Plastikler 4 başlıkta incelenir ise: konvansiyonel plastikler, biyolojik kaynaklı plastikler, biyolojik olarak parçalanabilen plastikler ve hem biyo-bozunur hem biyolojik kaynaklı plastikler olarak sınıflandırılmaktadır. Bu gruplandırmada konvansiyonel plastikler dışında kalan 3 grup da biyoplastik sınıfında gösterilmektedir (www.european-bioplastics.org).

Biyoplastikler Şekil 2.2’de de görüldüğü gibi biyolojik olarak parçalanamayan ve fosil türevleri içerebilen türlere de sahiptir. Biyoplastiklerin hem biyo-bozunur hem de biyo-bazlı alanda kalması ve parçalanamayan fosil türevleri içermemesi özellikle istenmektedir. Bu grupta ise PHA biyopolimerleri dikkat çekmektedir. Bu kapsamda

yapılan çalışmalar ile kaynak problemi ve işletme koşulları geliştirilmeye çalışılmaktadır.

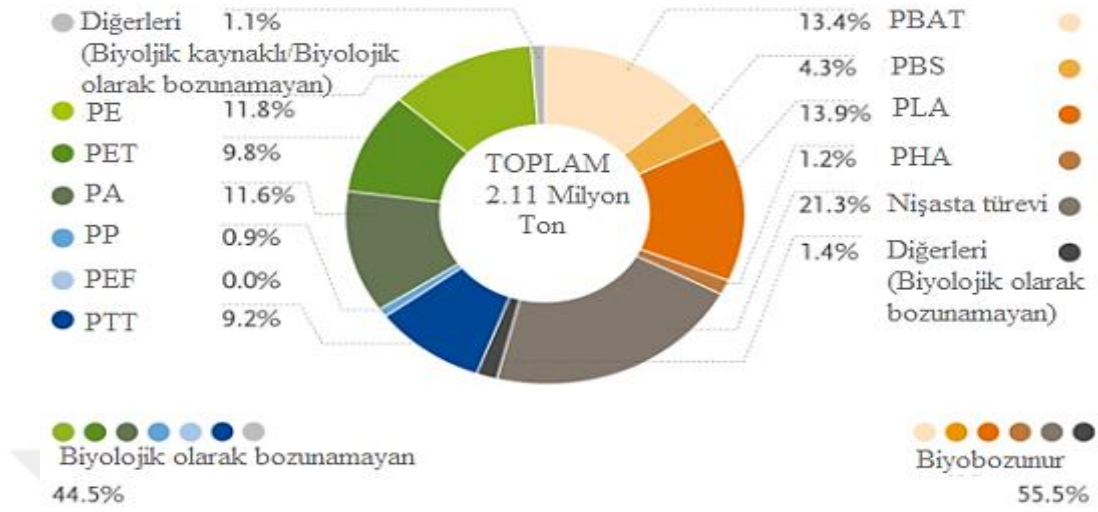


Şekil 2.2 : Plastik ve biyoplastik farkının şematik gösterimi (www.european-bioplastics.org)

2019 yılında 2,11 milyon ton biyoplastik üretilmiş ve 2024 yılı için 2,48 milyon ton biyoplastik üretiminin yapılması öngörülmüştür (www.european-bioplastics.org). Bu pazarda hem biyobozunur hem de biyolojik bazlı polimer üretmek çevre dostu olabilmek ve kaynak kontrolü sağlamak amacıyla oldukça önemli bir paya sahiptir.

Biyoplastiklerin üretilen toplam plastikler içerisindeki yeri Şekil 2.3'te verilmektedir. Bu polimerlerden polilaktik asit (PLA) nişasta, mısır, şeker pancarı gibi hammaddelerden kimyasal prosesler ile veya bakteriyel fermentasyon ile üretilmektedir (Castro-Aguirre ve diğ., 2016). PBS, polibütlen süksinat ise süksinik asidin polimerleşmesi ile oluşturulan bir biyoplastiktir. PBAT ise polietilen adipat-koterefitalat olarak adlandırılan ve biyolojik olarak parçalanabilen bir kopolimer,

biyopoliesterlerdir. PHA ise bakteriyel fermentasyon sonucu oluşan ve atıkların-atıksuların kullanılması ile mikroorganizmalar tarafından depolanan polimerlerdir.



Şekil 2.3 : 2019 yılında üretilen biyoplastik ve PHA biyopolimerlerinin'nin payı (www.european-bioplastics.org)

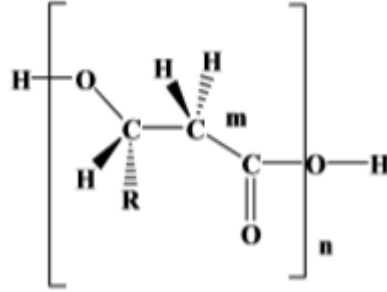
2.2.1 Polihidroksialkanoat (PHA) özellikleri ve gelişimi

PHA'lar mikroorganizmalar tarafından sentezlenen polimerlerdir ve biyo-bozunur biyoplastik grubu içerisinde değerlendirilir (Mozejko-Ciesielska & Kiewisz, 2016). 1888'de bakteriler veya diğer mikroorganizmalar tarafından hücre içine depolandığı ilk defa keşfedilmiştir (Khanna & Srivastava, 2005). 1926 yılında ilk defa PHA poli-3-hidroksi bütirik asit olarak sentezlenmiştir (Lemoigne, 1926). 1983 yılında PHA ko-polimeri fermentasyon yoluyla elde edilmiş, orta zincir uzunluklu PHA olarak rapor edilmiş ve PHA yapısı araştırılmaya başlanmıştır (De Smet ve diğ, 1983).

PHA'lar sentetik polimerlere seçenek olarak sunulabilecek lineer termoplastik polyesterlerdir; gram negatif ve gram pozitif iki grup tarafından farklı karbon kaynakları ile üretilmektedir (Raza ve diğ, 2018). Hem atık-atıksulardan üretilabiliyor oluşu hem de konvansiyonel plastiklere benzer özellikte plastik madde elde edilebiliyor oluşu sebebiyle PHA biyopolimerinin üretimi son on yılda oldukça ilgi görmüştür. Ayrıca atıksu arıtma tesisleri de PHA üretimi için potansiyel bir kaynak teşkil etmektedir (Pittmann & Steinmetz, 2016).

Bilinen 150'den fazla PHA türü bulunmaktadır. PHA türleri kullanılan karbon kaynağındaki karbon sayısına bağlı olarak değişmektedir. Genel olarak iki gruba ayrılan PHA'lar kısa ve orta zincirli olarak tanımlanmıştır. Bu gruplar: 3-5 karbonlu PHA'lar kısa zincirli yapıya sahiptir ve scl-PHA olarak adlandırılır, 6-13 karbonlu

PHA'lar orta zincirli PHA (mcl-PHA) ve ek olarak çok karışılmasa da 13'ten fazla karbon atomu bulunduran PHA'lar uzun zincirli PHA olarak sınıflandırılır (Gahlawat & Srivastava, 2017). PHA genel yapısı Şekil 2.4'te görülmektedir.



Şekil 2.4 : PHA Genel Yapısı (Raza ve diğ, 2019)

Biyoplastiğin yapısında bulunan PHA monomerlerinin çeşidi ve sayısı, biyoplastiğin dayanım ve şekil verilebilirlik gibi özelliklerini etkilemektedir. PHA monomerlerinin bir kısmı Çizelge 2.2'de gösterilmektedir.

Çizelge 2.2 : Polihidroksialkanoat yapıları ve bakteriyel kaynakları (Raza ve diğ, 2019)

Polimer Adı	Bakteri Adı	Kimyasal Yapısı	Referans
Poli-3-hidroksibüterat P(3-HB)	<i>P. pseudomallei</i> , <i>P. putida</i> , <i>Azotobacterchroococcum</i> , <i>A. sp.</i> , <i>R. eutropha</i> , and <i>Zoogloearamigera</i>		Akiyama ve diğ, 1992)
Poli-hidroksivalerat P(HV)	<i>P.oleovorans</i>		(Ahmed ve diğ, 2010)
Poli-hidroksihekszonat P(HHx)	<i>P.putida</i>		Albuquerque ve diğ, 2010)
Poli-hidroksiheptonat P(HHp)	<i>P.putida</i>		(Gadgil ve diğ, 2017)

PHB en yaygın kullanılan PHA türlerindendir; termoplastik ve elastomerik özellikleri dolayısıyla plastiklerin yerini alması düşünülmüş ve aksesuar, ilaç ve gıda paketlerinde

kullanılması sağlanmıştır (Madison & Huisman, 1999). PHV kısa zincirli bir PHA türüdür. PHB yapısı itibariyle sert ama kırılğan iken PHV ile oluşturacağı PHB/HV kopolimeri yapısı hem sert hem de esnek bir özellik kazanacaktır. PHA türleri tamamen beslenen substrata göre değişmekte ve oluşan biyoplastik farklı kompozisyonda olmaktadır. Çizelge 2.3'te farklı kompozisyonların konvansiyonel bir plastik olan polipropilen (PP)'nin yapısı ile karşılaştırılması verilmiştir. Kopolimerlerin yapısal olarak daha dayanıklı olduğu görülmektedir (Chen, 2009).

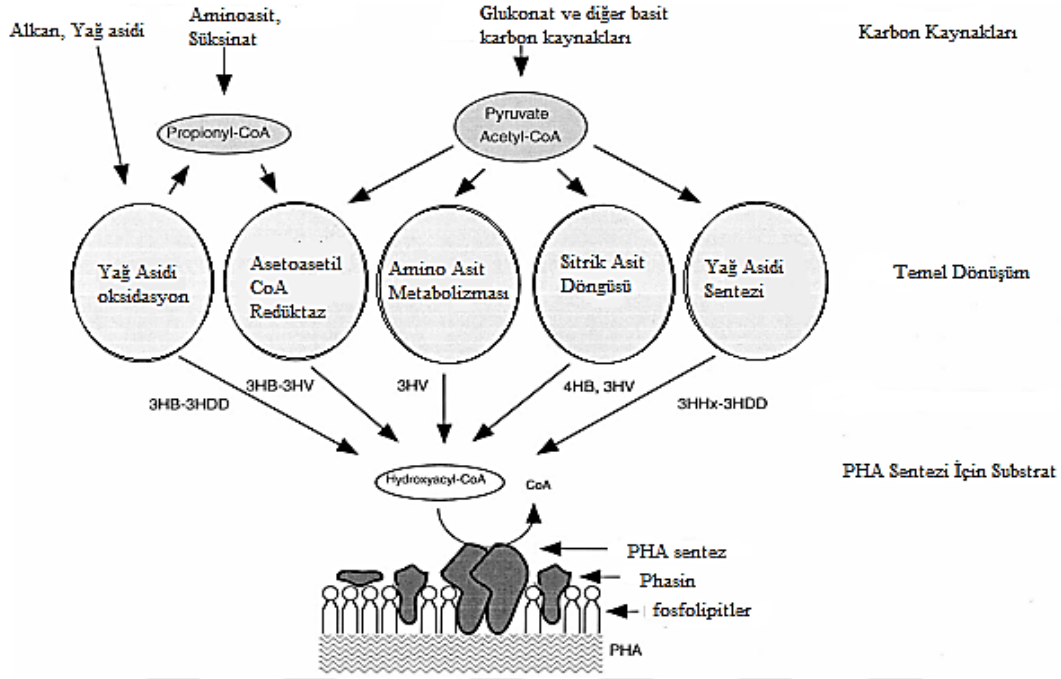
Çizelge 2.3 : PHA türleri ve polipropilen fiziksel özellikleri (Doi, 1990)

Parametreler	P(3HB)	P(3HB-3HV)	P(3HB-4HB)	PP
Erime Sıcaklığı	117	145	150	176
Kristallik (%)	70	56	45	60
Kırılma Dayanımı (%)	5	50	444	400

2.3 PHA Metabolik Üretimi

PHA metabolik olarak mikroorganizmaların depoladığı hücre içi polimerlerdir. Mikroorganizmalar farklı karbon kaynaklarından biyopolimer (PHA) depolayabilmektedir (Güventürk ve diğ, 2019; Tan ve diğ, 1997; Lageveen ve diğ, 1988). PHA sentezi için bilinen 14 farklı yol vardır, Şekil 2.5'te bu yolların bir kısmı gösterilmektedir. PHA depolanmasında Krebs döngüsü, yağ asitlerinin parçalanması ve yağ asidi sentezi gibi önemli sistemler rol oynamaktadır. Ayrıca Asetil-CoA gibi metabolitler ve NADPH gibi kofaktörler de rol oynamaktadır. Asetil-CoA kısa ve orta zincirli PHA sentezinde başlatıcı olarak yer almaktadır. Asetoasetil- CoA, hidroksil-CoA'ya dönüşmekte ve polimerizasyon tepkimesini başlatmaktadır. Böylece son ürün olarak PHA sentezlenir.

R. eutropha ile PHA biyosentezi en yaygın kullanılan biyosentez yöntemlerinden biridir (Doi, 1990). Bu yöntemde öncelikle bir substrata bir mol Asetil-CoA etkir. Sonrasında sentezlenecek her PHB için iki mol Asetil-CoA kullanılacaktır. PHB-PHV kopolimeri oluşumunda ise propiyonik asit substrat olarak ortamda var olduğunda gerçekleşir. Propiyonil-CoA ise ortamdan karbonil karbonun çıkarılmasıyla oluşur. Bu sistemde 2 mol Asetil-CoA bir mol HB monomeri oluştururken; Asetil-CoA ve Propiyonil-CoA bileşimi bir HV monomerini oluşturur.



Şekil 2.5 : Substrat çeşidine göre PHA oluşum şeması (Rehm & Steinbüchel, 1999)

PHA oluşumu öncelikle saf mikrobiyal kültürlerde denenmiş olup ardından karışık mikrobiyal kültürün de PHA depolayabildiği gözlemlenmiştir (Carvalho ve diğ, 2014)

2.3.1 Saf kültürden PHA üretimi

PHA depolaması için çeşitli mikroorganizma grupları denenmiş ve bu saf kültürler gıda paketlenmesinde, kozmetik malzemelerde, tıbbi materyallerde kullanılan biyoplastiğin depolanması için kullanılmıştır (Kourmentza ve diğ, 2017). Fakat saf kültür devamlı sterilizasyon gerektirmesi ve glikoz gibi saf substratlar ile beslenmesi sebebiyle maliyet açısından sürdürülebilir görülmemiştir. Saf kültürler atık-atıksu arıtımı için uygun görülme de stres koşullarında %90 verim ile de PHA depolayabilmektedir (Marchessault, 1996). En çok kullanılan saf kültürlerde *Ralstonia eutropha*, *Alcaligenes latus*, *Cupriavidus necator* ve *Pseudomonas putida* türlerine yer verilmektedir. Çizelge 2.4 çeşitli saf kültürlerin PHA depolamada elde ettikleri yüksek verimler hakkında fikir vermektedir.

Çizelge 2.4 : Saf Kültürden PHA depolama verimleri (Raza ve diğ, 2019)

Bakteri Türü	Karbon Kaynağı	Verim(Y)(g/g)	Referans
<i>Chelatococcus daeguensis TAD 1</i>	Gliserol	0,81	[38]
<i>Cupriavidus necator H16</i>	Bitkisel yağ	0,91	[39]
<i>Halomonas campisalis</i>	Maltoz	0,80	[40]
<i>Bacillus firmus NI 0830</i>	Prinç samanı	0,89	[41].

2.3.2 Karışık Kültürden PHA Üretimi

Karışık kültürlerden PHA üretimi ilk olarak atıksu arıtma tesislerinde biyolojik fosfor giderimi prosesinde fark edilmiştir (Wallen & Rohwedder, 1974). Fark edilen bu durumun önemi, tamamen mikroorganizmaların rekabet ve seçim gibi doğal yapılarıyla alakalı olmasıdır (Mannina ve diğ, 2019). Böylece saf kültürler için gerekli şartların oluşturulmasından gelen maliyete ve substratın getirdiği maliyete bir alternatif olabileceği düşünülmüştür.

PHA depolayan kültürlerde beklen özellikler: yüksek polimer sentezi ve hücre büyüme hızı, atık-atıksuları substrat olarak kullanabilme yeteneği, yüksek polimer depolama kapasitesi, düşük enerji gereksinimi, büyük hücre yapısı ve ekstraksiyona uygun kırılkan hücre duvarları. Bu özellikler doğrultusunda karışık kültürler uygun görülmüştür (Mannina ve diğ, 2019).

Substrat olarak saf kültürlerden farklı olarak, uçucu yağ asitlerinin (UYA) kullanılması karışık kültür kullanımında uygun olarak görülmüştür (Kourmentza ve diğ, 2017). Enerji depolama kapasiteleri ve yüksek uyum kabiliyetleri dolayısıyla atık-atıksular da uygulanabilir olmuşlardır. Böylece atık-atıksuların fermantasyonu ile PHA

depolayan sistemler için substrat daha düşük maliyetle karşılanmış olunur. Karışık kültürden PHA depolama çalışmaları şu adımlar çerçevesinde ilerler:

- 1) Uçucu yağ asitleri için fermentasyon adımı,
- 2) PHA depolayan biyokütlenin kültür zenginleştirme adımı,
- 3) Maksimum verim için PHA depolanması adımı,
- 4) Biyopolimer geri kazanımı.

Bu adımlar çerçevesinde hem atık-atıksular arıtılırken hem de değerli ürün kazanımı gerçekleştirilmiş olunur (Bengtsson ve diğ, 2017).

2.4 PHA Üretim Stratejileri- Kültür Zenginleştirme

Karışık kültürden PHA üretimi, PHA depolayabilen ve depolayamayan mikroorganizmaların aralarındaki rekabet ilişkisine dayanır (Kosseva & Rusbandi, 2018). Bu rekabet oluşturulan stres koşulları ile sağlanır. Bu stres koşulları PHA depolayan mikroorganizmalar için çeşitli şekillerde oluşturulabilir : Aerobik-anaerobik rejim, aerobik dinamik besleme rejimi (açlık-tokluk), mikroaerofilik-aerobik sistem ve halofilik mikroorganizmalar için açlık-tokluk uygulamaları en sık kullanılan stratejilerdir (Kourmentza ve diğ, 2017; Singh ve diğ, 2014). Bu stratejiler ortamda bulunan kültürü zenginleştirmek adına geliştirilen teknolojilerdir. Ayrıca oluşturulacak sistemde PHA üretim veriminine etki eden çeşitli işletme parametreleri mevcuttur. Bu parametreler: organik yükleme hızı, pH, çamur yaşı olarak ele alınabilir.

Organik yükleme hızı: Organik yükleme hızı yapılan çalışmalarda PHA depolama sürecini belirli bir seviyeye kadar arttıran bir etken olarak görülmüştür. Yapılan bir çalışmada beslenen 1165 mgKOİ/L için her bir günlük çevrimde % 20-27 g KOİ/g UAKM kadar KOİ eşdeğeri PHA üretim potansiyeli gözlenirken, aynı çalışmada konsantre beslenen akımda 18560 mgKOİ/L için günlük çevrimde % 8,6 g KOİ/g UAKM kadar KOİ eşdeğeri PHA üretim potansiyeli olduğu görülmüştür (Güventürk, 2019).

Besleme rejimi: Kesikli beslemeli sistemler depolama kabiliyetlerinden ziyade gerçek ölçekte sürdürülebilirlikleri açısından oldukça verimli olmuş sistemlerdir (Chen ve diğ, 2013; Albuquerque ve diğ, 2011). Kademeli besleme yapılan sistemler ise PHA depolama verimini arttıran sistemler olarak görülmektedir. Konsantre akım yerine

kademeli besleme yapılarak günde 3 defa 1165 mg/L KOİ kadar besleme yapıldığında maksimum verimin arttığı görülmüştür (Güventürk, 2019). Beslenen substrat doğrultusunda PHA depolama verimi artmaktadır fakat bu sistemler sürdürülebilirlik açısından tartışmalıdır çünkü bir süre sonra sisteme alışan mikroorganizmaların PHA depolama eğilimlerinde azalma görülmüştür (Chen ve diğ, 2013).

pH: pH yapılan biyolojik çalışmalarda devamlı kontrol edilmesi gereken bir parametre olmuştur. Gelen atıksuyun içeriği bakımından asidik şartların oluşması sistem performansı için istenmeyen bir durumdur. Bu sebeple pH yapılan tüm deneylerde nötral seviyelerde tutulmuştur.

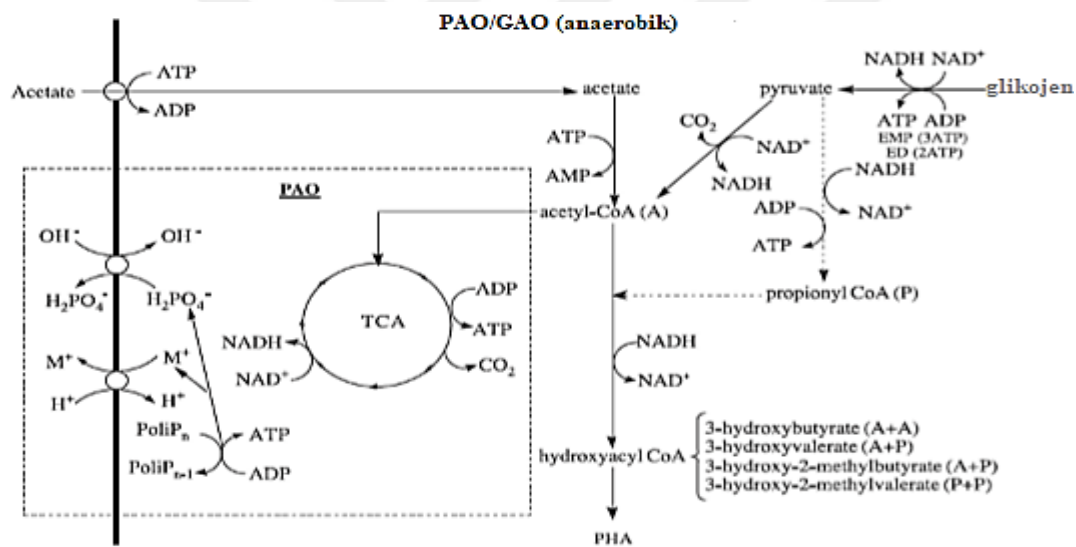
Çamur yaşı: PHA üretiminde önemli olan mikroorganizmaların depolama ve büyüme hızlarını kontrol edebilmektir. Çamur yaşı doğrultusunda PHA depolama miktarları değişmektedir. Pek çok çalışmada çamur yaşı 10 gün olarak ayarlanmıştır (Serafim ve diğ, 2008; Albuquerque ve diğ, 2007). Fakat çamur yaşının yüksek olması yeni biyokütle üretiminin azalmasına sebep olmuştur. Yüksek çamur yaşlarında çalışan sistemlerin, düşük çamur yaşlarında çalışan sistemlere göre daha düşük depolama verimine sahip olduğu rapor edilmiştir (Chua ve diğ., 2003). Yapılan bir çalışmada evsel atıksuların PHA biyopolimerlerini depolama verimlerinin çamur yaşı 3 günde çamur yaşı 10 günden daha iyi olduğu görülmüştür (Chua ve diğ, 2003). Çalışmalar kapsamında farklı çamur yaşlarının kullanılacak sisteme ve atıksuya uygunluğu araştırılmıştır. Çamur yaşının optimizasyonu PHA biyopolimerlerinin maksimum üretimi için ve sistem enerji optimizasyonu için önemlidir.

2.4.1 Anaerobik-aerobik (AN/AE) sistem

Atıksu arıtma tesislerinde PHA depolamasının farkedilmesi biyolojik aşırı fosfor giderimi proseslerine dayanmaktadır. Biyolojik aşırı fosfor giderimi, anaerobik/aerobik kültür zenginleştirmesinin bir örneğidir. Biyolojik aşırı fosfor giderimi proseslerinde PAO ve GAO olarak isimlendirilen iki grup mikroorganizma görev almaktadır. Bu proseste PAO olarak ifade edilen grup polifosfat depolayan mikroorganizma ve GAO olarak belirtilen grup ise glikojen depolayan mikroorganizmalardır.

Biyolojik aşırı fosfor giderimi prosesi PHA biyopolimerleri depolamada karışık kültürün etkisini göstermiştir. Polifosfat depolayan mikroorganizmalar (PAO) PHA'yı sitoplazmalarında depolayarak fosfor giderim prosesine katılırlar. Anaerobik-aerobik

PAO ve GAO'lar elektron vericisinin kısıtlı olduğu fakat substratın ortamda bulunduğu durumda kolayca çoğalabilmektedir (Kourmentza ve diğ, 2017). Bu durum diğer mikroorganizma gruplarıyla rekabet edebilmelerini sağlamaktadır. İki grup da asetatı substrat olarak kullanabilir ve asetil-CoA'ya aktive edebilmektedir. Asetil-CoA, asetoasetil-CoA'ya kondenzasyon yolu ile, hidroksibütül-CoA'ya indirgenme yolu ile ve son olarak polimerizasyon ile PHB'ye dönüşür.



GAO'ların farkı ise bu sistemi yoğunluk olarak ATP sentezi için kullanıyor oluşlarıdır (Filipe ve diğ., 2001). Şekil 2.6'da PHA üretim metabolizması şeması verilmiştir.

Çizelge 2.5 : Anaerobik-aerobik sistem özet çizelgesi

Anaerobik-Aerobik(AN/AE)		
	Tokluk Fazı	Açlık Fazı
Havalandırma	Yok	Var
Elektron alıcısı	- (PHA)	Oksijen
Enerji kaynağı	Glikojen/polifosfat	PHA oksidasyonu
Karbon kaynağı	Harici substrat	PHA

Çizelge 2.5’te anaerobik-aerobik sistem özeti görülmektedir. Yapılan çalışmalarda bu sistemlerde %20 civarında bir PHA depolama verimi gösterirken daha sonrasında geliştirilen açlık-tokluk rejiminde ise %60'lara varan verimler rapor edilmiştir (Obruca ve diğ, 2015).

2.4.2 Mikroaerofilik-aerobik sistem

Mikroaerofilik koşullar aerobik-anaerobik sistemin %20 dolaylarında kalması ve aerobik aşamada PHA depolandığının görülmesi ile düzenlenmiş bir sistemdir. Bu sistemde anaerobik aşama yerine mikroaerofilik olarak tanımlanan ve çözünmüş oksijenin oldukça az miktarda (sınırlı) olduğu sistemlerdir. Oluşturulan bu yapıda mikroorganizmalar çözünmüş oksijen varlığında hücre içi reaksiyonlar için gerekli enerjiyi bulurken, sınırlı oksijen koşullarında PHA depolayacaktır. Ayrıca bu sistemde görülmüştür ki sınırlı oksijen koşullarında mikroorganizma glikojen yerine PHA depolamayı tercih etmektedir (Satoh ve diğ, 1998) . Bu sistemde mikroorganizmaların PHA depo miktarlarını %62 kuru hücre ağırlığı dolaylarına arttırabildikleri görülmüştür (Satoh ve diğ, 1998). Çizelge 2.6’da mikroaerofilik- aerobik sistem özeti verilmiştir.

Çizelge 2.6 : Mikroaerofilik-aerobik sistem özeti

Mikroaerofilik-Aerobik		
	Tokluk Fazı	Açlık Fazı
Havalandırma	Var	Var
Elektron alıcısı	Oksijen	Oksijen
Enerji kaynağı	Substrat oksidasyonu	PHA oksidasyonu
Karbon kaynağı	Harici substrat	PHA

2.4.3 Anoksik-aerobik sistem

2000’li yılların başından beri nitrifikasyon-denitrifikasyon proseslerinin birlikte yer aldığı anoksik-aerobik ortamlarda PHA’in depolanması ile ilgili çalışmalar gerçekleştirilmektedir (Salehizadeh & Van Loosdrecht, 2004). PHA depolaması için anoksik-aerobik koşullarda elektron alıcısı olarak nitratın kullanılmakta ve havalandırmanın getirdiği maliyet azaltılmış olmaktadır.

Yapılan bir çalışmada nitrifikasyon-denitrifikasyon yapan ve aerobik-anoksik koşullarda inorganik azotu gideren bir kültür geliştirildi. Anoksik tokluk (denitrifikasyon) ve aerobik açlık (nitrifikasyon) koşullarında karbon, azot ve fosfor gidermesi planlanan bir kültür elde edilmiş ve hareketli yatak biyofilm reaktörü ile düşük çamur yaşlarında PHA depolanması öngörülmüştür. Yapılan deneylerin sonuçlarına göre anoksik-aerobik sistem ile nitrifikasyon denitrifikasyon yapan sistemlerde %60 kuru hücre PHA depolaması görülmüştür. Ayrıca %80’in üstünde azot giderimi de elde edilmiştir (Anterrieu ve diğ, 2014). Çizelge 2.7’de anoksik-aerobik sistem özeti verilmiştir.

Çizelge 2.7 : Anoksik-aerobik sistem özeti

Anoksik-Aerobik		
	Tokluk Fazı	Açlık Fazı
Havalandırma	Yok	Var
Elektron alıcısı	NO ₃ /NO ₂	Oksijen
Enerji kaynağı	Substrat oksidasyonu	PHA oksidasyonu
Karbon kaynağı	Harici substrat	PHA

2.4.4 Karışık fotosentetik kültür

Yapılan çalışmalar sonucu fotosentez yapabilen mikroorganizma türlerinin PHA depolama kapasitesi araştırılmış ve fotosentez kabiliyetlerinin havalandırma maliyetini düşürmesi araştırılmıştır (Fradinho ve diğ., 2013). Enerji kaynağı olarak ışığın olduğu ve asetat gibi bir substrat kaynağı olduğu zaman, ışık yardımıyla substratı

kullanmıştır. Elektron alıcısının olmadığı bir ortamda PHB sentezi için NADH kullanılmıştır. Açlık fazı için ise ortamda havalandırma olmasa da fotosentez sonucu oluşan oksijen elektron alıcısı olarak kullanılarak PHB tüketilmiştir. Sağlanan bu koşullar altında %20'ye kadar bir PHA birikimi gözlemlenmiştir (Fradinho ve diğ, 2013).

Bu çalışmanın yanında, en iyi PHA depolama kapasitesi oksijen kaynağı olmadan sürekli aydınlatılmış bir sistemde devamlı besleme koşulları altında elde edilmiştir. Böylece açlık fazı ortadan kaldırılmış ve ayrı bir akümülayon reaktörüne gerek duyulmamıştır. Yüksek PHA içeriğine sahip kültürler için (%60 hücre kuru ağırlığı) yüksek miktarda ışık sağlanması gerektiğinden maliyet araştırılması, çalışılmaya devam etmektedir (Fradinho ve diğ, 2016). Çizelge 2.8'de karışık fotosentetik kültür için sistem özeti verilmiştir.

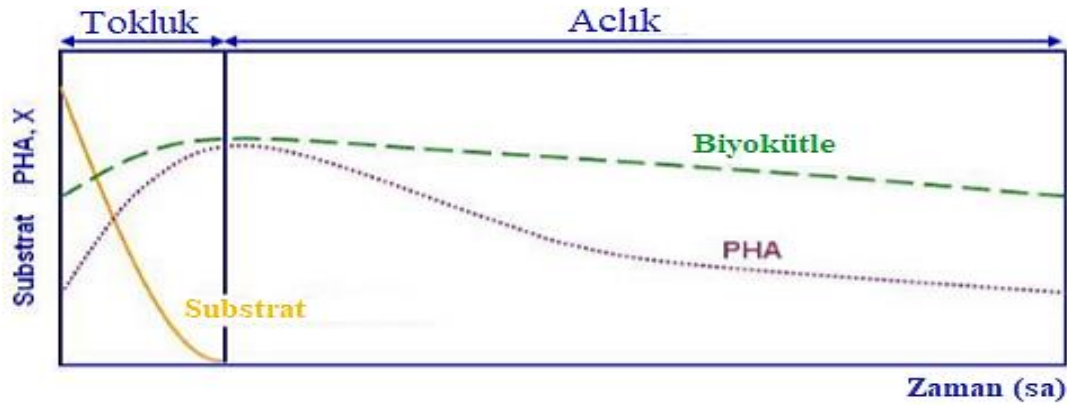
Çizelge 2.8 : Karışık fotosentetik kültür için sistem özeti

Fotosentetik Kültür		
	Tokluk Fazı	Açlık Fazı
Havalandırma	Yok	Yok
Elektron alıcısı	PHA	Üretilen oksijen
Enerji kaynağı	Işık	PHA oksidasyonu+
Karbon kaynağı	Harici substrat	PHA

2.4.1 Açlık/tokluk rejimi

Açlık tokluk rejimi veya bir diğer adıyla aerobik dinamik besleme rejimi (ADF) 1996 yılında farkedilmiş bir PHA üretim stratejisidir (Majone ve diğ, 1996). Ardışık kesikli sistemler pek çok çalışmada ADF için kullanılmıştır. ADF sisteminde diğer kültür zenginleştirme yöntemleri gibi elektron alıcısı kısıtlı değildir fakat organik karbon kısıtlıdır (Reis ve diğ, 2003). Açlık tokluk rejiminde asıl olarak yaratılan bir dengesiz büyümedir. Belirlenen substrat varlığı tokluk rejiminin başlangıcıdır, bu süreçte mikroorganizmalar besin yönünden oldukça zengin bir ortamda bulunmaktadır. Açlık periyodunda ise mikroorganizmalar var olan kolay ayrışan tüm substratı bitirmiş ve açlık periyodu başlamıştır. Açlık tokluk rejiminde beklenen açlık rejiminde strese giren mikroorganizmaların tokluk periyodunda hücre içi depo maddesini depolamasıdır. Böylece beklenen biyopolimerlerin depolanmasıdır. Substrat,

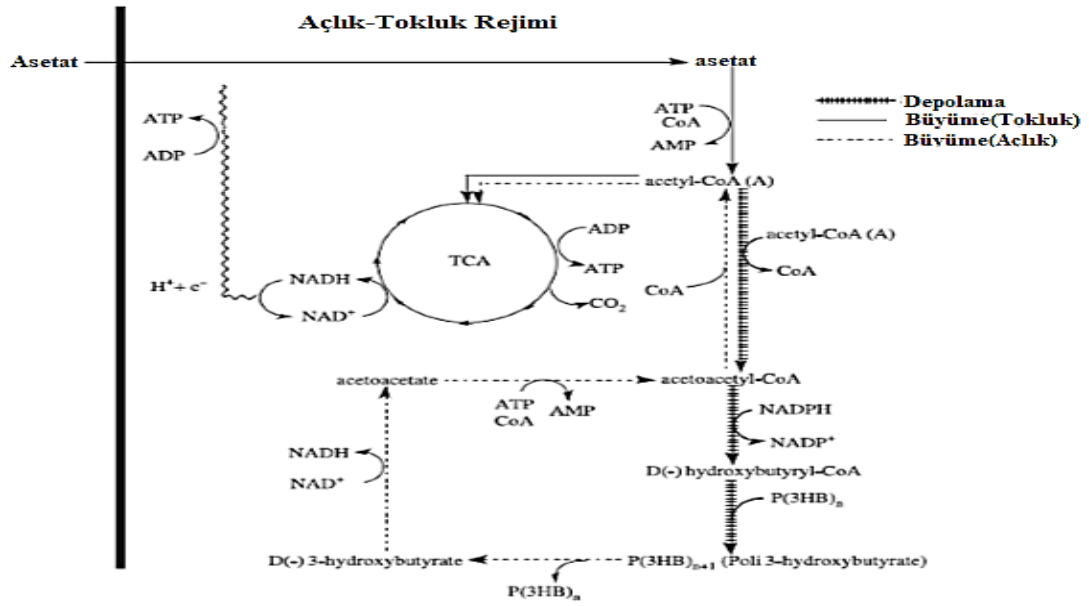
biyokütle ve PHA arasında bulunan ilişki Şekil 2.6’da gösterilmiştir. Üretim metabolizması ise Şekil 2.7’de verilmiştir.



Şekil 2.6 : Açlık-tokluk rejimi grafiği

Aerobik dinamik besleme rejimi açlık periyodunda hücre içi RNA, enzim gibi materyallerin azalması büyümeyi sınırlamaktadır. Substrat kısıtı ortadan kalktığı durumda ise gereken enzimler minimum düzeyde sağlanabildiği için büyüme prosesine geçmektense depolama prosesi baskın olmaktadır (Daigger & Grady, 1982). Besi maddesi varlığında enerji üretimi (ATP) ve büyüme baskın olmaktadır. Bu sistem için saf kültürler ile yapılan çalışmalarda %90’lık verimlere kadar sonuçlar rapor edilmiş ve böylece diğer sistemlerden çok daha verimli olduğu görülmüştür (Johnson ve diğ, 2009; Jiang ve diğ, 2011).

Bu sistemlerde en büyük zorluk PHA depolamayan mikroorganizmaların hala daha sistemde bulunuyor olmasıdır. Bu durumu gidermek adına pek çok yöntem önerilmiştir. Bunlardan bazıları: Tokluk fazında UYA’ların tükendiği anda üst fazın alınması, karbon yerine azot sınırlamasına gidilmesi, açlık periyodunun süresinin değiştirilmesi ve biyokütlenin tokluk periyodunun bir kısmından sonra sistemden alınması da bu yöntemlerden biridir (Kourmentza ve diğ, 2017). Aerobik dinamik besleme rejimi sistem özeti ise Çizelge 2.9’da verilmiştir.



Şekil 2.7 : Açlık-tokluk rejiminde PHA depolama şeması (Salehizadeh & Van Loosdrecht, 2004)

Çizelge 2.9 : Klasik açlık-tokluk rejimi için sistem özeti

Açlık-Tokluk Rejimi (ADF)		
	Tokluk Fazı	Açlık Fazı
Havalandırma	Var	Var
Elektron alıcısı	Oksijen	Oksijen
Enerji kaynağı	Substrat oksidasyonu	PHA oksidasyonu
Karbon kaynağı	Harici substrat	PHA

2.4.1.1 Halofilik mikroorganizmalar için aerobik dinamik besleme (ADF)

Halofilik mikroorganizmalar açlık-tokluk sistemleri için incelenmiş ve rekabetçi olacağı görülmüştür (Kourmentza ve diğ., 2017). Yüksek tuzluluk endüstriyel atıksularda oldukça yaygındır. Özellikle gıda endüstrisine bakıldığında turşu endüstrisi, et ve balık üretimi yapan endüstriler, süt ürünleri üretimi yapan tesisler tuzluluk içeren atıksu oluşumuna sebebiyet vermektedir (Lefebvre & Moletta, 2006). Halofilik olmayan mikroorganizmalar, halofilik koşullarda hayatta kalamadıkları için sistemde kontaminasyon yaratmazlar. Aşırı tuzlu ortamda halofillerin doğal seçilimi artar. Yüksek tuzluluk içeren sistemlerde sterilizasyon gerektirmeyen karışık kültürlerin kullanılmasıyla maliyet düşürülebilir. Halofilik mikroorganizmalar, çapraz kontaminasyonu önler, diğer mikroorganizmalar yüksek düzeyde tuzlu ortamda gelişemezler. Ayrıca PHA üretiminde halofillerin kullanılması, prosesin maliyet düşüşünde de büyük öneme sahiptir çünkü hücreleri tatlı suya (tuzlu olmayan) maruz bırakarak, hücre parçalanmasına neden olan hipo-ozmotik şok sağlanacaktır, bu

nedenle mikroorganizmanın hücresinden PHA'nın geri kazanımı kolaylaşacaktır. *Haloferax mediterranei*, hücre kuru ağırlığının % 65'ine kadarını PHA olarak depolayabilen en iyi bilinen PHA biriktirici arkedir (Rodriguez-Valera ve diğ, 1992). Halofilik mikroorganizmalarda PHA depolama örnekleri Çizelge 2.10'da verilmiştir.

Çizelge 2.10 : Halofilik mikroorganizmalarda PHA depolama örnekleri

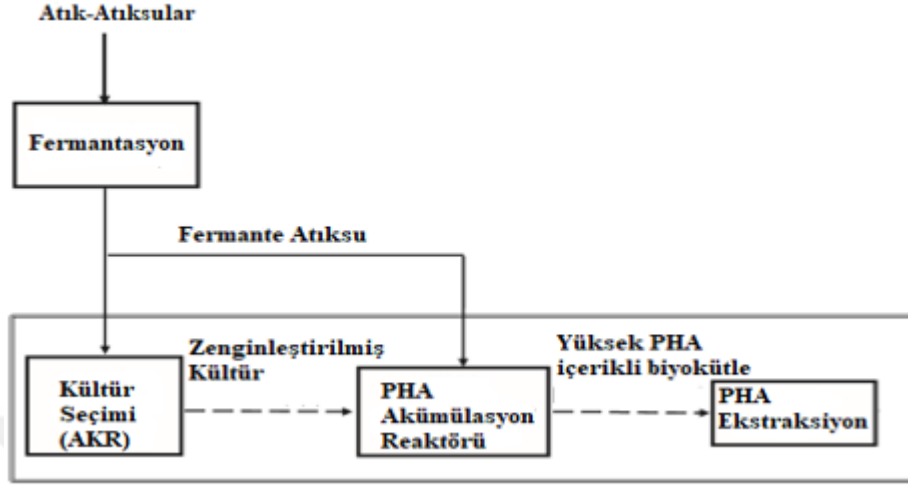
Mikroorganizma	Karbon Kaynağı	PHA	PHA içeriği %	Referans
<i>Haloferax mediterranei</i>	Glukoz	P(3HB-co-10,7% 3HV)	48,6	(Muhammadi ve diğ, 2015)
<i>H. mediterranei</i>	Ekstrüde nişasta kepeği ve mısır nişastası	P(3HB-co-11,0% 3HV)	55,6	(Van-Thuoc ve diğ, 2008)
<i>H. mediterranei</i>	Hidrolize peynir altı suyu	P(3HB-co-6,0% 3HV)	72,8	(Karaca, 2018)
<i>H. mediterranei</i>	Hidrolize edilmiş peynir altı suyu sodyum valerat ve γ -bütirolakton	P(3HB-co-21,8% 3HV-co-5,1% 4HB)	87,5	
<i>Halomonas boliviensis</i>	Glukoz	PHB	81	(Chen ve diğ, 2013)

2.5 Atık/Atıksulardan PHA Üretimi

PHA asetik asit, propiyonik asit, bütirik asit gibi ticari hammaddelerden üretilmektedir ve kullanılan bu substratlar genel olarak maliyeti arttırmaktadır. Özellikle konvansiyonel plastiklerin maliyetinin 1,20-1,91 \$/kg olduğu düşünülürse biyoplastikler oldukça maliyetli olmaktadır. Bu maliyet göz önüne alındığında biyoplastikleri konvansiyonel plastiklerle rekabet edebilmesini sağlamak amacıyla çeşitli yollar aranmıştır. Öncelikle saf kültürlerin getirdiği sterilizasyon gibi koşulların sebep olduğu maliyetten kurtulmak için karışık kültürlerle geçilmiş ardından da maliyetin %40-50 gibi büyük bir kısmını oluşturan karbon kaynağı probleminden kurtulunması çalışmaları yapılmıştır (Muhammadi ve diğ, 2015). Bu doğrultuda atık-atıksular ile denemeler yapılmaya başlanmıştır (Dias ve diğ, 2006). Atık-atıksular hem maliyetin azaltılması hem de atıkların ham maddeye dönüştürülmesi noktasında önem taşımaktadır. Böylece arıtma yapılırken biyoplastik de elde edilmiş olacaktır.

Atık-atıksuların kullanılması PHA depolayan sistemlerde bir fermentasyon adımı gerektirmektedir. Fermentasyon adımı PHA depolayan sistemlerin kullandığı UYA'nın oluşumu için gereklidir. Atık-atıksuyun fermentasyon adımı gerektirmemesi ise sistem tasarımı ve verim hesabının yapılmasına pozitif etki sağlayacaktır.

Kullanılacak atık-atıksuların bu doğrultuda seçilmesi uygun olacaktır; örneğin: turşu atıksuları, maya endüstrisi gibi gıda endüstrisi atıksuları uygun olmaktadır. Atık-atıksulardan PHA üretim şeması Şekil 2.8’de verilmiştir.



Şekil 2.8 : Atık-atıksular için PHA üretim şeması (Villano ve diğ., 2014)

2.5.1 Kullanılan substratın etkisi

Biyoplastiklerin konvansiyonel plastiklerle rekabet edebilmesi için esneklik, dayanıklılık, kristallik gibi çeşitli parametreleri sağlaması gerekmektedir. Bu doğrultuda yapılan çalışmalarda substrat çeşidinin biyoplastik yapısını doğrudan etkilediği görülmektedir. Asetat ile beslenen aerobik dinamik sistemlerde son ürün genel olarak PHB olmaktadır. PHB'nin yapısal özellikleri ise kristal ve oldukça kırılkan olmasıdır. HB monomerine farklı monomerlerin katılması ile yapısal olarak daha kuvvetli ve daha gelişmiş özelliklerde polimer elde edilebilir. Farklı polimerlerin sentezi için diğer monomerlerin de sentezini sağlayacak uçucu yağ asitleri tercih edilmelidir. Propiyonik asitten polihidroksivalerat eldesi sağlanmış ve asetik asit ile propiyonik asit karışımından ise bir kopolimer elde edilmiştir (%34 HB, %66 HV) (Salehizadeh & Van Loosdrecht, 2004). Yapılan bu çalışmalar göstermiştir ki substrat türü PHA üretimi için kilit faktördür. Atıksuyun seçimi ise içerisinde bulunan çeşitli uçucu yağ asitlerinin miktarı ile doğrudan bağlantılı olmaktadır.

2.6 PHA Geri Kazanımı

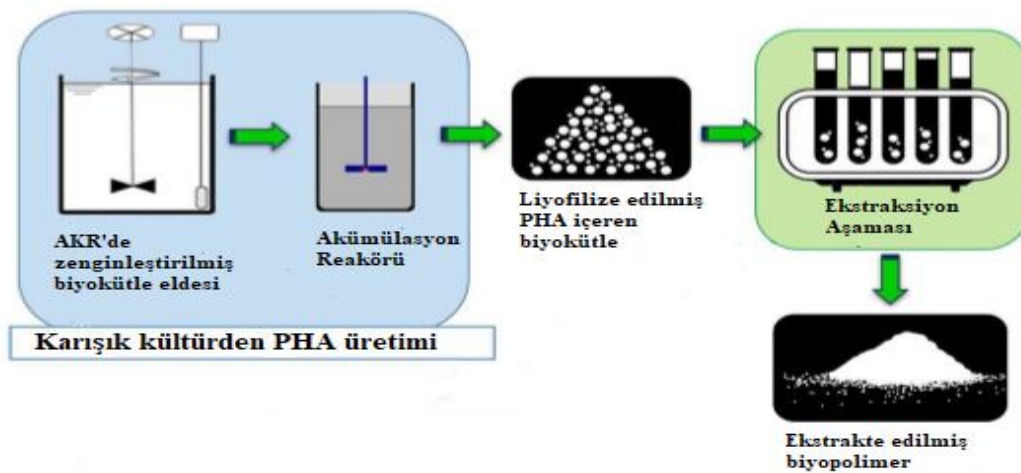
Depolanan biyokütleden PHA geri kazanımının ana amacı, pazar için hem uyumlu hem de uygulanabilir bir süreç sağlayan bir strateji ve yöntem geliştirmektir. Genel PHA geri kazanımı adımları:

1. Biyokütle eldesi
2. Ön arıtma
3. PHA geri kazanımı
4. PHA birikimi
5. Cilalama ve kurutma

PHA geri kazanımında öncelikle santrifüjleme ve filtreleme gibi yöntemler kullanılarak, biyokütle yoğunlaştırılmış hale getirilir ve biyokütle eldesi aşaması gerçekleştirilir. PHA'lar hücre içi bileşen olduğundan, PHA'nın geri kazanılmasından önce biyokütlenin yoğunlaştırılmış hale getirilmesi zorunludur. Ön arıtma aşaması, PHA'yı aşağıdaki gibi birleşik biyokütleden almayı amaçlayan bir adımdır; kurutma tekniği (liyofilizasyon ve termal kurutma), öğütme, kimyasal ve biyokimyasal ön işlemler uygulanmaktadır.

PHA geri kazanımı esas olarak iki adımdan oluşur; PHA çözünürlüğü ve PHA olmayan hücre kütesinin (NPCM) bozulması.

Alkol içerisinde çöktürme yapılarak, PHA çözündürme bölümü için yoğunlaştırılmış hale getirilir. Bir diğerinde ise PHA granülleri, NPCM bozulması amacıyla toplanır. Son olarak, PHA içeriği toparlandıktan sonra hücre parlatma kalıntıları giderilerek elde edilebilir. Geri kazanım teknikleri büyük ölçekli sistemlere uygulanabilirliği açısından geliştirilmektedir. PHA geri kazanımına ilişkin şema Şekil 2.9'da verilmiştir.



Şekil 2.9 : PHA geri kazanımı için gerekli adımların örnek şematik gösterimi (Mannina ve diğ, 2019)

3. MATERYAL METOD

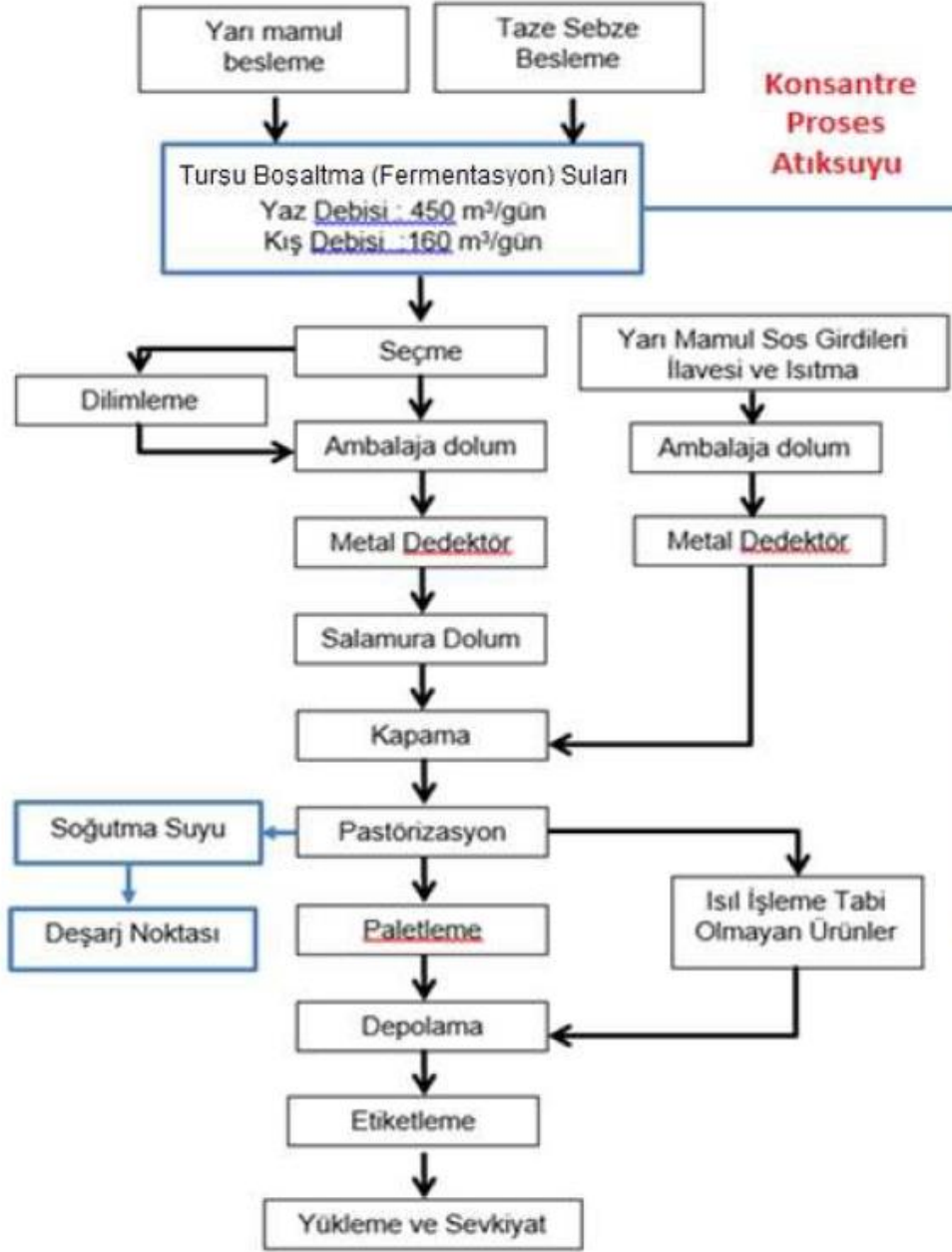
3.1 İncelenen Endüstri

Çalışma kapsamında karışık kültür ile PHA biyopolimerinin üretimi için turşu endüstrisi atıksuları kullanılmıştır. Düzenli olarak temin edilen atıksular ve çalışmanın başlangıcını oluşturan aşı çamuru Bursa İli'nde bulunan bir turşu üretim tesisinden alınmıştır. Tesiste çeşitli sebze turşuları, konserve, siyah ve yeşil zeytin üretimi yapmaktadır. Tesisin genel olarak yıllık üretim miktarının %1'ini zeytin, %60'ını çeşitli sebze turşuları, %34'ünü çeşitli sebze konserveleri ve %5'ini ise çeşitli sebze sosları oluşturmaktadır.

Turşu üretimi laktik asit fermantasyonunun bir ürünüdür. Laktik asit fermantasyonu, sebze ve meyvelerin yüzeyindeki doğal mikro florada bulunan laktik asit bakterileri tarafından meydana gelmektedir. Süreç içerisindeki mikrobiyal prosesi farklı laktik asit bakterileri gerçekleştirmektedir. Bir kısım bakteri son ürün olarak laktik asit üretirken diğerleri laktik asidin yanında yan ürün olarak asetik asit, etil alkol ve CO₂ oluşturmaktadırlar.

Tesise ait akış şeması Şekil 3.1'de sunulmuştur. Tesis genel olarak salatalık turşusu üretimi yapmakta ve tesisten çıkan atıksular genel atıksu ve konsantre salamura suyu olarak iki farklı tipte olmaktadır. Bu çalışma kapsamında konsantre salamura suyu organik asit muhtevası sebebiyle daha uygun bulunmuş ve işletme koşullarına uygun olacak şekilde seyreltilmiştir.

Turşu endüstrisi salamura prosesini gerçekleştirmek adına yüksek miktarda tuz kullanmaktadır. Bu tuz miktarı çalışma içerisindeki stres koşullarını da sağlamaktadır. Atıksuyun içeriğindeki organik asit türlerinin yüksek olması da PHA üretimini sağlaması sebebiyle turşu endüstrisi biyopolimer üretimi çalışması için uygun substrat olarak görülmüştür.



Şekil 3.1 : İncelenen turşu endüstrisinin üretim prosesi akış şeması

3.2 Karakterizasyon Çalışmaları

Karakterizasyon çalışması için turşu üretim tesisinden farklı zamanlarda salamura numuneleri alınmış ve İTÜ Çevre Mühendisliği, Çevre Biyoteknolojisi Laboratuvarı'nda analizleri yapılmıştır. Tesisten gelen salamura atıksuları +4 derecede muhafaza edilmiş ve karakterizasyon çalışmaları yürütülmüştür. Salamura atıksuyu karakterizasyon sonuçları Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1 : Salamura atıksuyu genel karakterizasyonu

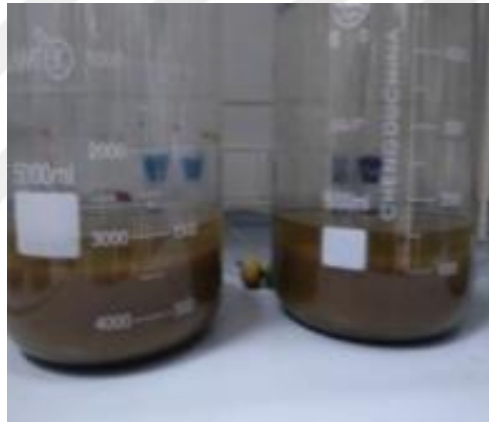
Parametre	Birim	Ortalama Değer	Standart Sapma
pH	-	3,2	0,15
Toplam KOİ	mg/L	20470	6300
Çözünmüş KOİ	mg/L	18880	5790
TOK	mg/L	6530	580
AKM	mg/L	385	320
UAKM	mg/L	220	210
TP	mg/L	180	80
PO ₄ -P	mg/L	95	20
TKN	mg/L	435	195
NH ₄ -N	mg/L	80	55
Klorür	mg/L	57860	16985
Tuzluluk	mg/L	104280	30535
İletkenlik	mS/cm	100	8
Asetik Asit	mg/L	1080	305
Propiyonik Asit	mg/L	6720	455
Laktik Asit	mg/L	9885	1130
Süksinik Asit	mg/L	590	100

Çizelge 3.1 incelendiğinde, salamura atıksuyunun zamana ve üretime bağlı olarak önemli ölçüde değişkenlik gösterdiği görülmektedir. Salamura atıksuyunun pH değeri 3,2 civarındadır. Toplam KOİ ve çözünmüş KOİ değerleri farklı zamanlarda alınan numunelerde değişkenlik göstermiştir. Toplam 15 adet numunenin ortalama toplam KOİ ve çözünmüş KOİ konsantrasyonları sırası ile 20470 mg/L ve 18880 mg/L'dir. Toplam KOİ'nin yaklaşık %90 oranının çözünmüş yapıda olduğu görülmektedir. Bu atıksuların klorür konsantrasyonları da beklendiği üzere oldukça yüksek olarak ölçülmüştür. Ortalama klorür konsantrasyonu 57860 mg/L gibi oldukça yüksek bir

değerdir. Yüksek klorür konsantrasyonuna paralel olarak numune tuzluluğu ve iletkenliği de oldukça yüksektir.

3.3 Reaktör Seçimi ve İşletme Koşulları

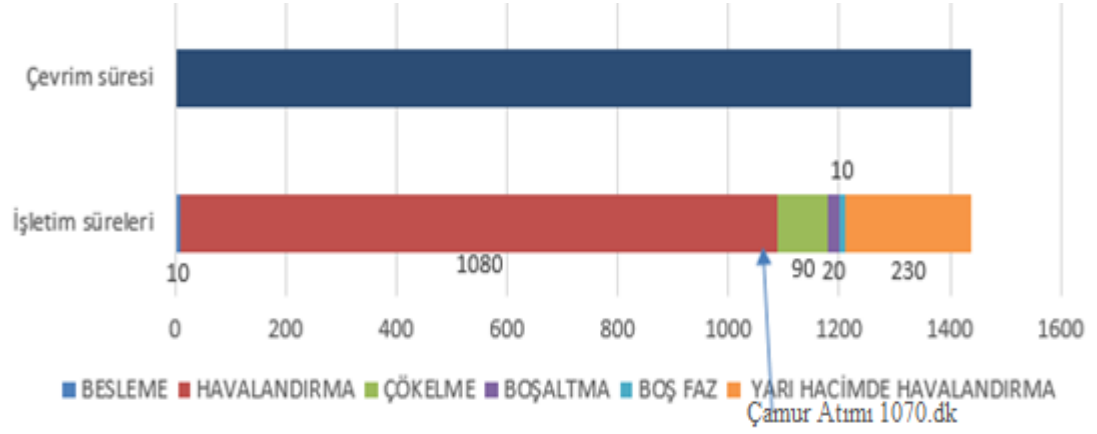
İncelenen tesisin atıksuları konvansiyonel aktif çamur prosesi ile arıtılmaktadır. Aklimasyon çalışmalarına tesisin atıksularının arıtıldığı atıksu arıtma tesisinin geri devir hattından alınan aktif çamur ile başlanmıştır (Şekil 3.2) . Gelen aktif çamurun AKM ve UAKM değerleri 14680 mg/L ve 11910 mg/L'dir. UAKM/AKM oranı ise 0,81 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.2 : Turşu üretim tesisinin atıksu arıtma tesisinden gelen çamur numuneleri.

Çalışma kapsamında öncelikle çamur yaşı 6 gün olarak seçilen 3 L çalışma hacminde bir reaktör kurulmuş ve çamurun istenen koşullara, açlık tokluk rejimine, adaptasyonu sağlanmış böylece kültür zenginleştirme işlemi yapılmıştır. Kurulan reaktörler ardışık kesikli reaktör (AKR) olarak dizayn edilmiştir. Çamur aklimasyon sürecinden sonra çamur yaşı 6 gün olan reaktörden çamur yaşı 4 ve 2 gün olan reaktörler için de çamur birikirme işlemi yapılmıştır. Çamur yaşı 4 ve 2 gün olan reaktörler 2 L çalışma

hacimde işletilmiştir. Reaktörlerin işletim şekli tüm reaktörler için Şekil 3.3'te verilmiştir. İşletim koşulları ise Çizelge 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.3 : Çevrim süresi ve fazların sürelerini veren gösterim

Çizelge 3.2 : AKR işletim koşulları

Reaktör Adı	Çamur Yaşı	Substrat	Reaktör Hacmi	İşletim Süresi
Reaktör 1	6 gün	Seyreltik Salamura	3 L	191 gün
Reaktör 2	4 gün	Seyreltik Salamura	2 L	151 gün
Reaktör 3	2 gün	Seyreltik Salamura	2 L	137 gün

Gelen her atıksuda yapılacak çevrim içi çalışmalardan önce organik asit ve KOİ parametreleri ölçülmüştür. Besleme işlemi KOİ parametresi üzerinden yapılmıştır. 2700 mgKOİ/L.gün ile besleme yapılmış ve belirli bir süre sonra organik yükleme hızı artırılarak 5400 mgKOİ/L.gün beslenmiştir.

Tam karışım koşullarını sağlamak adına reaktörlerin her biri manyetik karıştırıcıyla karıştırılmıştır (IKA C-MAG MS4, Almanya). Havalandırma sistemi sabit güçte havalandırma yapabilen hava pompalarıyla sağlanmıştır (RS Electrical 15000, Çin). Ayrıca tüm sistem otomatik çalıştırılmış, günlük periyotları ayarlanmış ve her biri zamanlayıcıya bağlanmıştır. Reaktörlerin besleme ve boşaltma işlemleri için her biri

hız ayarlanabilen peristaltik pompalara bağlanmıştır (SEKO, PR7, Türkiye, Antech, PRA, Türkiye).

Reaktörler kurulurken çevrim süresinin 24 saat olmasına karar verilmiştir. Tek çevrim uygulanacak reaktörlerde aerobik ortam 22 saat boyunca sağlanacaktır. Herbir çevrim için besleme (30 dakika), reaksiyon (1320 dakika), çökelme (90 dakika), boşaltma (20 dakika) ve boş faz (10 dakika) olacak şekilde fazlar ayarlanmıştır. İstenilen çamur yaşı, besleme öncesi tam karışımdan, istenilen çamur yaşı doğrultusunda, çekilen fazla çamur ile sağlanmıştır. Tam karışım ile yürütülen deneyler bu fazda alınan numune ile sağlanmıştır. Reaksiyon fazı sonunda havalandırma-karıştırma üniteleri kapatılmış ve çökelme fazı (90 dk) başlamıştır. Bu fazın sonunda üst faz (arıtılmış atıksu) ile yürütülen deneyler için çıkış akımından numune alınmıştır. Çökelme fazından bir sonraki çevrime kadar 20 dakika boyunca üst faz sistemden atılmaktadır. Bu işlem neticesinde reaktörler yarı hacime gelmiş ve bir sonraki çevrim başlangıcında tam hacime tamamlayacak şekilde beslenmiştir. Reaktör işletme parametreleri ise Çizelge 3.3'te verilmiştir.

Çizelge 3.3 : Reaktörlerin işletme parametreleri

Parametre	Sembol	Değer	Birim
Çevrim süresi	T_C	24	Saat
Besleme süresi	T_F	10	Dakika
Havalandırma süresi	T_{AE}	1320	Dakika
Çökelme süresi	T_A	90	Dakika
Boşaltma süresi	T_S	20	Dakika
Dinlenme fazı/boş faz	T_I	10	Dakika
Başlangıç hacimi	V_0	1,5-1	L
Toplam hacim	V_T	3-2	L
V_0/V_F	-	0,50	-

Çamur yaşı 4 ve 2 gün olarak işletilen diğer iki reaktör de aynı koşullar altında işletilmiş sadece tam karışımdan atılan çamurlar, çamur yaşları doğrultusunda değiştirilmiştir. Şekil 3.4'te reaktör görselleri verilmiştir.



Şekil 3.4 : Çamur yaşı 6, 4, 2 gün reaktörlerinin yarı hacim görseli

3.4 Çevrimiçi İzleme Çalışmalarının Planlanması

Kurulan 3 reaktör için belirli aralıklarla çevrimiçi izleme çalışmaları yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda 24 saatlik çevrim içerisinde beslemeyi takip eden saatlerde numuneler alınmıştır. Alınan numunelerde organik asit, PHA, AKM, UAKM ve pH ölçümleri yapılmıştır. Yapılan deneyler Çizelge 3.4'te görülmektedir.

Çizelge 3.4 : Yapılan çevrimiçi çalışmalar

Reaktör Adı	Çamur Yaşı	Yapılan Çevrimiçi	Yapıldığı Gün
Reaktör 1	6 gün	1	15
		2	34
		3	173
Reaktör 2	4 gün	1	55
		2	133
		3	148
Reaktör 3	2 gün	1	41
		2	121
		3	135

3.5 Analiz Yöntemleri

3.5.1 pH:

pH ölçümlerinde Thermo Scientific Orion Star A211 cihazı kullanılmıştır. pH değeri yaklaşık 3 olan salamura atıksuları biyolojik reaktörlere beslenmeden önce 0,1 N NaOH kullanılarak pH'sı 6'ya ayarlanmıştır.

3.5.2 AKM ve UAKM:

Askıda katı madde (AKM) ve uçucu askıda katı madde (UAKM) tayinleri Standart Metod doğrultusunda yapılmaktadır (APHA, 2005). AKM ve UAKM deneyleri haftada 2 gün olarak düzenlenmiş ve o doğrultuda yapılmıştır. Reaktörden atılan çamur, atılan üst faz ve gelen atıksulara karakterizasyon çalışmaları için AKM ve UAKM deneyleri yapılmıştır. Deneysel çalışma için öncelikle cam elyafı filtreler (Millipore AP40) 15 mL su ile yıkanmış ve 550 derecede kül fırınında 30 dakika yakılmıştır, ardından desikatörde 15 dakika bekletilmiş ve darası alınmıştır. Süzme setinde askıda katı madde tayini için belirlenen miktarda numune süzölmüş ve filtreler 2 saat 103-105 derecede etüvde kurutulmuştur. Ardından alınan filtreler desikatörde 30 dakika bekletilip tartılmıştır. Uçucu askıda katı madde tayini için ise 550 decerede kül fırınında tekrar 30 dakika yakılan filtreler desikatörde 30 dakika bekletilip tartılmıştır.

3.5.3 Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ):

Haftalık olarak alınan numuneler ve karakterizasyon çalışmaları kapsamında kapalı yöntemle KOİ deneyleri yapılmıştır. Kapalı yöntem KOİ Standart Metodlara göre yapılmıştır (APHA, 2005). Alınan numuneler 0,45 µm'lik filtrelerden geçirilmiş ardından 2000 mg/L'nin üstünde Cl⁻ içeren atıksuların girişim yapması sebebiyle uygun seyreltmeye Cl⁻ deneyleri sonrasında karar verilmiştir. KOİ ölçümü için kullanılan cam tüplere 2,5 mL numune alınmış ve üzerine 1,5 mL potasyum dikromat (K₂Cr₂O₇) eklenmiştir. Ardından çeker ocak altına alınan numuneye 3,5 mL gümüşlü sülfirik asit eklenmiştir. 150 °C'ye ayarlanmış termoreaktörde 2 saat kaynatılan numuneler oda sıcaklığına geldiğinde demir amonyum sülfat (DAS) ile titre edilmiştir.

Numuneler için aynı işlemlerin uygulandığı 2,5 mL distile su şahit olarak kullanılmıştır. DAS her deneyde standardize edilmiştir.

3.5.4 Toplam Fosfor (TP):

Toplam fosfor deneyleri karakterizasyon çalışmaları kapsamında yapılmıştır. Yapılan deneyler SM 4500-P B metodu Standart Metodlara göre yapılmıştır (APHA, 2005). Alınan numuneler tahmin edilen P miktarları doğrultusunda seyreltilmiş ardından alınan miktar 1 mL derişik sülfirik asit ve 5 mL derişik nitrik asit ile parçalama ünitesinde parçalama işlemi yapılmıştır. Parçalama işleminin ardından kalan miktar 100 mL'ye tamamlanmış ve fenolftalein eklenmiş ve 6 N NaOH eklenerek rengin pembe olması sağlanmıştır. 100 mL'lik balon jojelere 0,5 kalay klorür ve 3,5 mL amonyum molibdad eklenerek renklendirme renk mavi olacak şekilde yapılmıştır. 10-12 dakika beklenip 690 nm'de spektrofotometrede ölçümleri yapılmıştır. Hesaplamalar daha önceden hazırlanmış olan kalibrasyon eğrisi üzerinden yapılmıştır.

3.5.5 Amonyak (NH₃-N):

Amonyak deneyleri Bursa'dan gelen atıksulara geldiği gibi yapılmıştır. Karakterizasyon kapsamında not edilmiştir. Yapılan deneyler SM 4500-NH₃-N C titrimetrik metoduna göre yapılmıştır (APHA, 2005). Amonyak deneyleri için tahmin edilen amonyak miktarına göre seçilen numune miktarı borosilikat cam balonlarına alınıp 500 mL'ye distile su ile tamamlanmıştır. Balonların içerisine 3-4 adet cam boncuk eklenmiştir. Ardından 25 mL borat tampon eklenen balonlar 3 damla 6 N NaOH eklenerek hızlıca distilasyon ünitesine takılmıştır. 50 mL borik asit içeren erlenler de üniteye yerleştirilerek distilasyon işleminin tamamlanıp erlenlerde 250 mL numune toplanması ile deney sonlandırılmıştır. Erlenlerdeki numune 0,02 N H₂SO₄ ile titre edilmiştir. Aynı işlemler distile su ile yapılarak şahit ölçülmüştür.

3.5.6 Toplam Kjeldhl Azotu (TKN):

Yapılan deneylerde SM 4500- Norg Azot makro-Kjeldhl Metodu kullanılmıştır (APHA, 2005). Karakterizasyon çalışmaları kapsamında besleme yapılan atıksuya uygulanmıştır. Belirlenen miktarda numune TKN balonlarına alınmış ve 300 mL'ye tamamlanmıştır. 3-4 adet kaynama taşı atılan balonlara 50 mL hazım ayırıcı eklenmiş ve parçalama ünitesine takılmıştır. Beyaz duman çıkışına kadar kaynatılan numuneler oda sıcaklığına geldikten sonra alınmış ve 300 mL'ye tamamlanmış ve 50 mL nötralizasyon ayırıcı eklenmiştir. 50 mL borik asit bulunan erlenlerle tekrar distilasyon

ünitesine takılan balonlar, erlenlerdeki numune hacmi 250 mL olunca deney sonlandırılmıştır. Erlenlerdeki numune daha sonra 0,02 N sülfirik asit ile titre edilmiştir. Aynı işlemler distile su şahit tutularak tekrarlanmıştır.

3.5.7 Klorür Tayini (Cl⁻):

SM4500 Cl⁻ C civa nitrat metodu bu ölçümler kapsamında her gelen atıksuya uygulanmıştır (APHA, 2005). Deneyler yapılan seyreltmeler sonucu alınan atıksudan 50 mL alınarak yapılmıştır. Erlen içerisine 0,5 mL karışık indikatör eklendikten sonra renk sarı olacak şekilde nitrik asit ilave edilmiştir. Ardından civa nitrat ile titre edilen numunenin sarfiyatı not edilip hesaplanmıştır. Ayrıca klorür tayini çıkış akımlarında da kontrol edilmiştir.

3.6 Spesifik Ölçümler

3.6.1 Organik Asit Ölçümleri

Organik asit ölçümleri Yüksek Performanslı Sıvı Kromatograf (HPLC) cihazında yapılmıştır (HPLC Shimadzu Prominence LC-20A). Yapılan ölçümlerde organik asit kolonu olarak SCR 101H (Shimadzu, Japan) ve UV dedektör (210 nm dalga boyu) kullanılmıştır. Kolon 60°C ve %0,025 (v/v) H₂SO₄ mobil faz varlığında 0,7 mL/dakika akış hızında çalıştırılmıştır. 0,22 µm'lik filtrelerden geçirilen numuneler 1,5 mL'lik cam viallere alınarak cihazda ölçülmüştür.

3.6.2 Alkali Parçalama Metodu ile PHA Analizi:

Alkali parçalama yöntemi kapsamında saf polimer (3HB-co-HV) ve polimer (3HB) standartları PHA ve PHB ölçümleri için standart olarak kullanılmıştır (Satoh ve diğ., 2016). Shimadzu Prominence LC-20A model HPLC ve SHIM-PACK SCR 101H kolon (300x7,9 mm) kullanılmıştır. Kolon PHA monomerleri tayininde de 60°C ve %0,025 (v/v) H₂SO₄ mobil faz varlığında 0,7 ml/dakika akış hızında çalıştırılmıştır. Yapılan ölçümler Şekil 3.5'te görülen HPLC cihazıyla yapıldı. Deneysel adımlar:

Adım 1: Tam karışımdan alınmış 1 mL aktif çamur örneği 2 ml'lik santrifüj tüplerine alındı. Belirlenen hacimde PHA ve PHB standardı 2 ml'lik tüplerde kloroform ile

muamele edildi. Ardından kloroform buharlaştırıldı. Buharlaştırma işleminden sonra 1 ml distile su ilave edildi.

Adım 2: Her iki santrifüj tüpüne de (çamur ve standardın olduğu) 0,5 ml 2 N NaOH ilave edildi ve karıştırıldı.

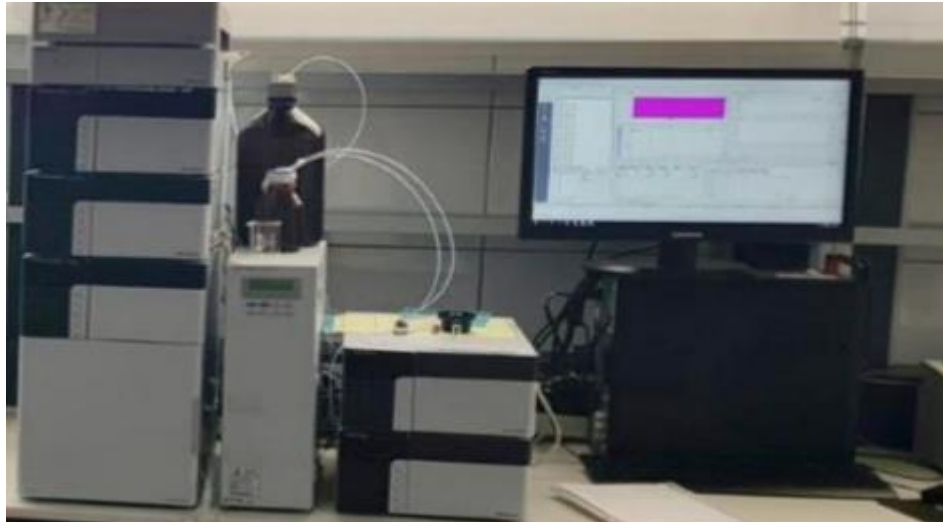
Adım 3: Tüpler etüvde 105 °C'de 1 saat üstleri sıkıca kapatılarak parçalama işlemine tabii tutuldu. Bu işlem doğrultusunda 3-Hidroksibütrat ve 3-Hidroksivalerat dönüşerek 2-Bütenoat ve 2-Pentanoat'ı oluşturdu.

Adım 4: 1 saatlik parçalama işlemi sonrasında tüpler etüvden alındı ve oda sıcaklığına getirildi. Sonrasında 0,5 ml 2 N H₂SO₄ ilave edilip vortekslenerek tam olarak karışması sağlandı.

Adım 5: Asitlenmiş numuneler 12,000 rpm'de 5 dakika santrifüjlendi ve 0,22 µm'lik filtrelerden süzüldü.

Adım 6: Aktif çamur ve standartların olduğu iki ayrı tüpteki numuneler HPLC cihazında organik asit kolonunda ölçüldü. Ardından prosedüre göre verilen dönüşüm verimleriyle hesaplandı (Satoh et al., 2016).

PHA'nın KOİ'ye dönüşümü oksidasyon stokiyometrisine göre 1,67 mg KOİ/mg 3HB monomeri , 1,92 mg KOİ/ mg 3HV monomeri şeklinde uygulanmıştır (Villano ve diğ, 2014).



Şekil 3.5 : Ölçümlerin yapıldığı HPLC cihazı

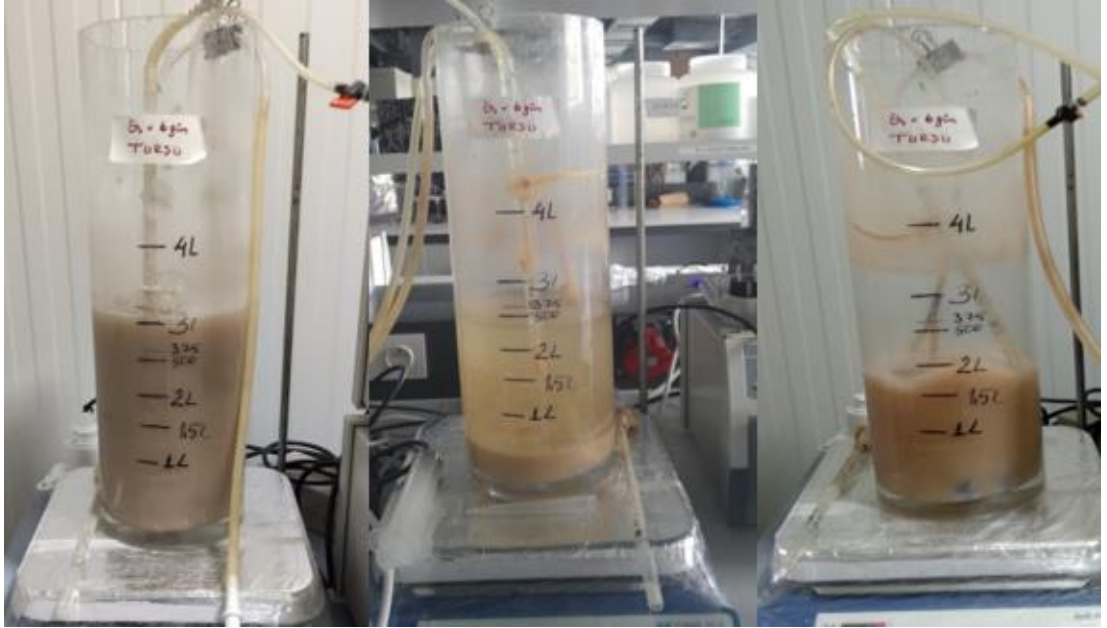


4. BULGULAR

4.1 Farklı Çamur Yaşlarında İşletilen Reaktörlerin Performans Değerlendirmeleri

4.1.1 Çamur yaşı 6 gün reaktörü

Seyreltik salamura ile beslenen ve çamur yaşı 6 gün olan reaktör 191 gün süre ile işletilmiştir. Çamur yaşı 6 gün olarak çalıştırılan reaktör iki farklı organik yükleme hızının uygulandığı iki farklı çevrimde incelenmiştir. İkinci çevrime 153. ünde başlanmıştır. İlk çevrimde KOİ ve klorür konsantrasyonları sırasıyla 2800 mg KOİ/L ve 7330 mg Cl/L olarak seyreltilmiştir. Reaktör işletim görselleri Şekil 4.1’de verilmiştir.



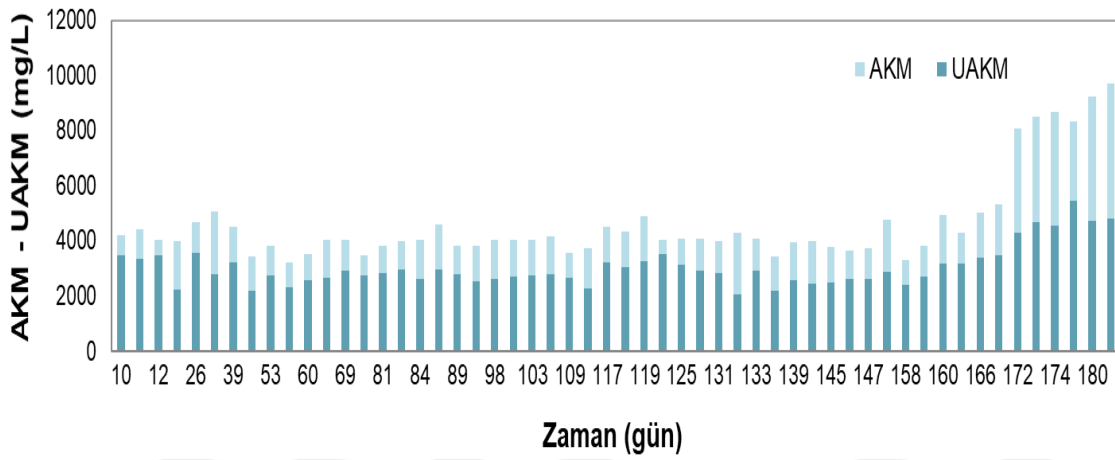
Şekil 4.1 : Çamur yaşı 6 gün olan reaktörü işletim görselleri

İkinci çevrim ise zenginleştirilmiş kültürden maksimum verim elde edebilmek adına organik yüklemesi arttırılarak yapılmıştır. 153. günden itibaren beslenen KOİ ve klorür konsantrasyonları sırasıyla 5690 mgKOİ/L ve 16360 mgCl/L olarak uygulanmıştır.

Çamur yaşı 6 gün olarak belirlenen reaktörün aklimasyon dönemi ve sonrasındaki kararlı hal AKM ve UAKM değerleri Şekil 4.2’de gösterilmiştir. Aklimasyon

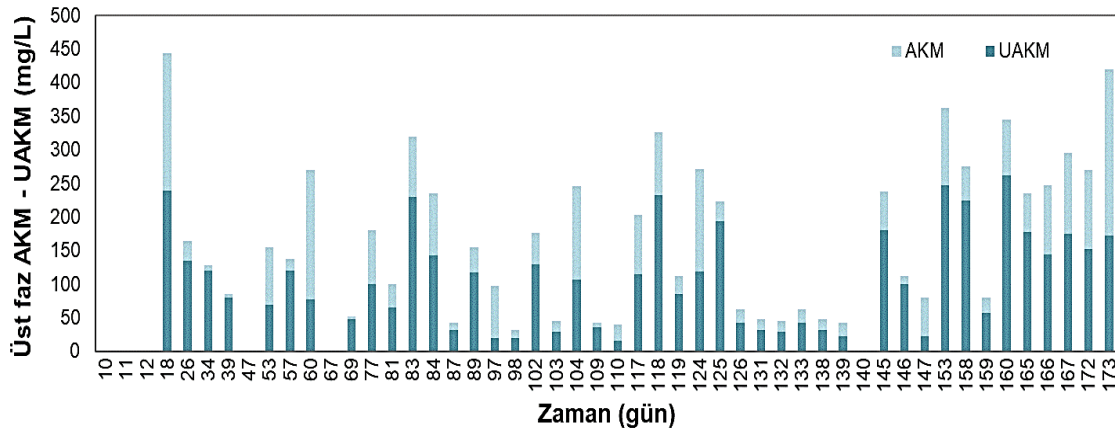
döneminde AKM ve UAKM değerleri 4275 ± 280 mg/L ve 3140 ± 595 mg/L olarak ölçülmüştür. UAKM/AKM oranı ise 0,73 olarak hesaplanmıştır. Aklimasyon sonrası reaktörlerde ölçülen değerler ise sırasıyla 4030 ± 420 mg/L ve 2765 ± 345 mg/L olarak ölçülmüştür. UAKM/AKM değeri ise 0,69 olarak hesaplanmıştır.

İkinci çevrimde organik yükleme hızının artırılmasının etkisi ise sırasıyla şu şekilde ölçülmüştür; 8760 ± 605 mg/L AKM ve 4755 ± 380 mg/L UAKM. Ayrıca UAKM/AKM değeri ise 0,54 değerine düşmüştür. Şekil 4.2’de organik yüklemenin AKM ve UAKM’ye zamana bağlı oldukça etki ettiği görülmektedir.



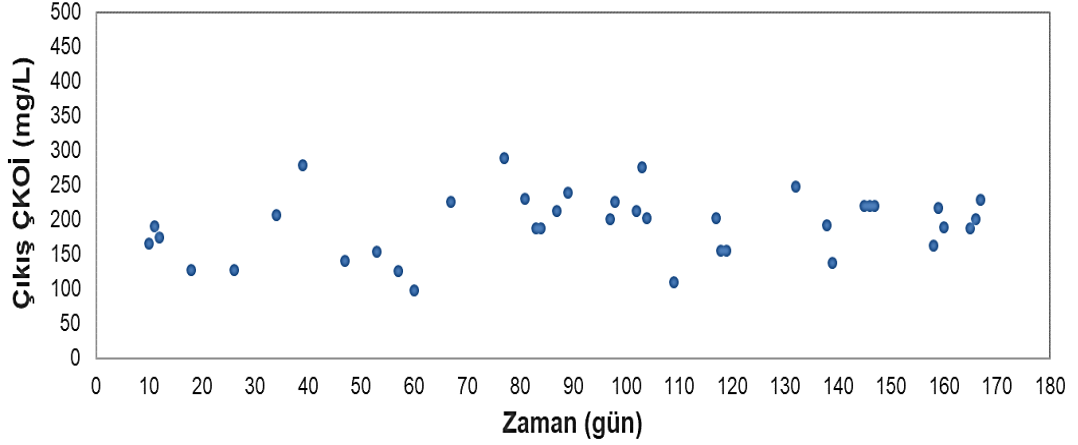
Şekil 4.2 : Çamur yaşı 6 gün reaktörünün zamana bağlı AKM ve UAKM değişimi

Ayrıca yapılan çalışmalarda reaktör çıkış atıksuyunda AKM, UAKM ve KOİ izlenmiştir. Her gelen atıksuyun birbirinden farklı özelliklerde olabilmesi durumu çıkış atıksuyunda da görülmüştür. Çıkış AKM UAKM değerleri sırasıyla 170 ± 110 mg/L ve 110 ± 70 mg/L olarak ölçülmüştür. Çıkış atıksuyu AKM ve UAKM değerleri Şekil 4.3’te verilmiştir. Reaktör pH değeri ise ortalama 8,6 olarak ölçülmüştür.



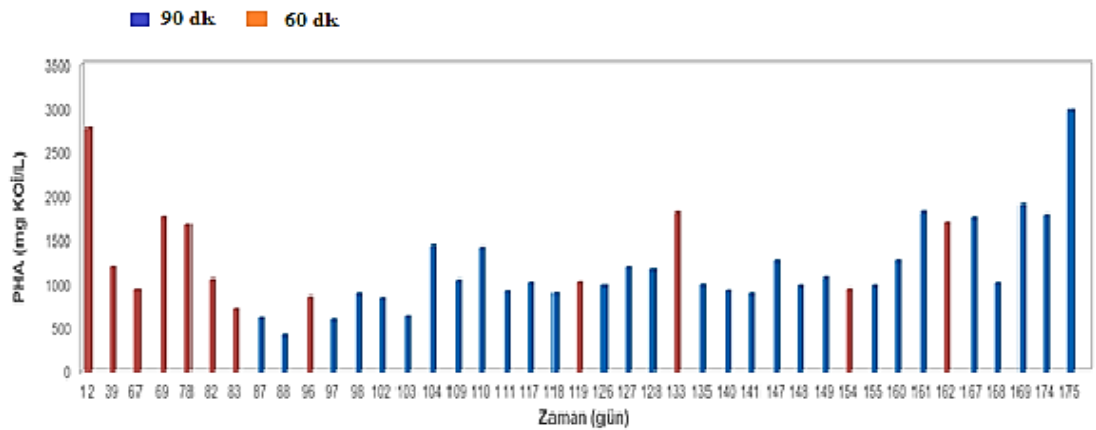
Şekil 4.3 : Çamur yaşı 6 gün reaktörünün zamana bağlı çıkış atıksuyu AKM ve UAKM değişimi

Çıkış atıksuyu KOİ değerleri de düzenli olarak ölçülüp takip edilmiştir. Ortalama KOİ değeri ise 190 ± 45 mg/L olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.4). Organik yükleme değişimi sonrasında reaktörün bu değişimden negatif etkilenmediği KOİ grafiğinde (Şekil 4.4) görülmektedir.



Şekil 4.4 : Çamur yaşı 6 gün reaktörünün zamana bağlı KOİ değişimi

Reaktör içerisinde besleme sonrası 60 ve 90. dakikalarda alınan numunelere PHA deneyleri yapılmış ve alınan sonuçlar Şekil 4.5’de sunulmuştur. Reaktörün ilk 153 günlük işletim sürecinde çevrimin 60. ve 90. dakikalarında alınan numunelerde ölçülen ortalama PHA değerleri sırasıyla 958 mg KOİ/L ve 1452 mg KOİ/L mertebelerindedir. İkinci çevrimde yapılan deneylerde de 60. ve 90. dakikalarda numune alınmış ve deneylerde ortalama PHA değeri 1695 mg/L KOİ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.5 : Çamur yaşı 6 gün reaktörünün zamana bağlı PHA konsantrasyonları grafiği

Şekil 4.5’te mavi ve kırmızı sütunlar sırasıyla 90. ve 60. dakikalarda alınan numuneleri göstermektedir.

4.4.2 Çamur yaşı 4 gün reaktörü

Kurulan 2. reaktör, çamur yaşı 4 gün olarak işletilen reaktör olarak seçilmiştir. Reaktör aklime olmuş ve zenginleştirilmiş aktif çamura sahip çamur yaşı 6 gün olan reaktörden çamur alınarak kurulmuştur. Çevrim süresi ve işletme koşulları çamur yaşı ve toplam hacim hariç çamur yaşı 6 gün olan sistem ile aynı tutulmuştur. Toplamda 151 gün süre ile işletilmiştir. Reaktör işletim görselleri Şekil 4.6'da verilmiştir.



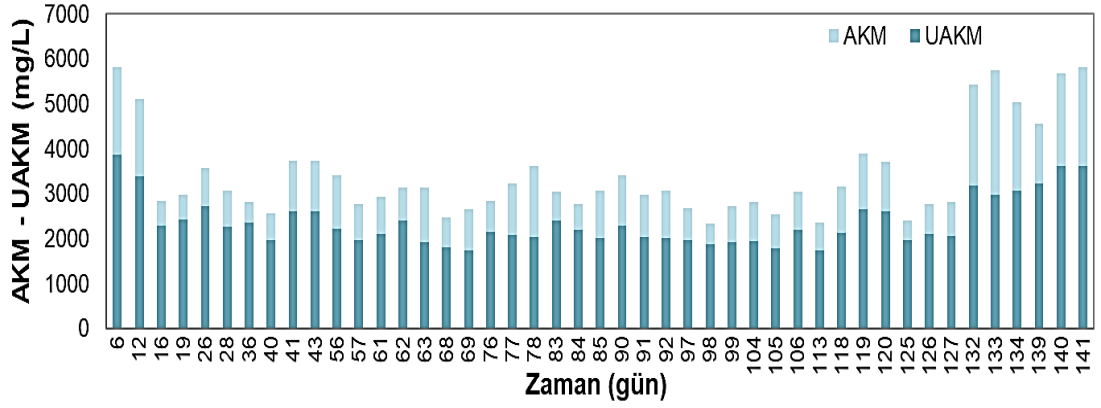
Şekil 4.6 : Çamur yaşı 4 gün olan reaktörün işletme görselleri

Reaktör beslemesi 2800 mgKOİ/L ve 7330 mgCl/L olarak ayarlanmıştır. Çamur yaşı 4 gün reaktörü, çamur yaşı 6 gün reaktörü ile aynı zamanda organik yükleme hızı artırılarak 113. günden itibaren ikinci çevrime geçilerek işletilmiştir.

İkinci çevrimde organik yükleme artırılarak beslenen KOİ ve klorür konsantrasyonları sırasıyla 5690 mgKOİ/L ve 16380 mgCl/L olarak uygulanmıştır. Reaktörün çıkış pH değeri yaklaşık 8,1 civarında ölçülmüştür.

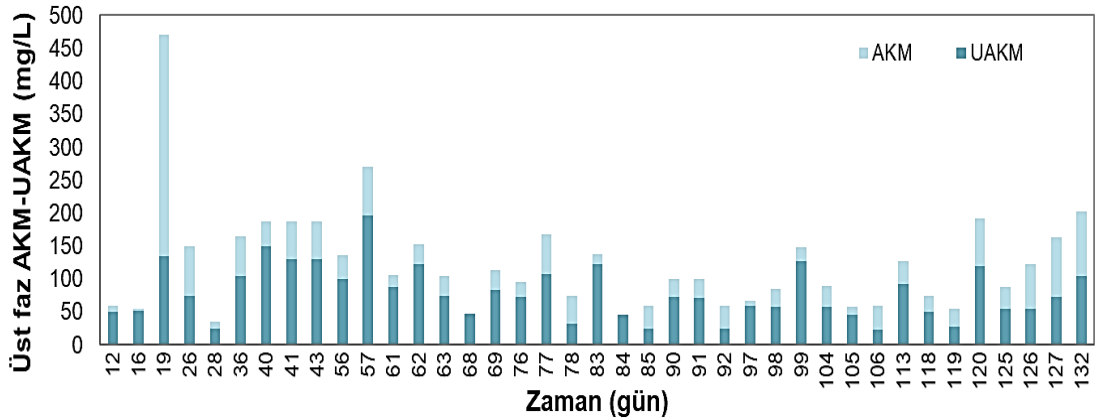
İşletilen reaktörün aklimasyon döneminde içerisinde bulunduğu AKM UAKM değerleri Şekil 4.7'de görülmektedir. Aklimasyon döneminde AKM ve UAKM konsantrasyonları sırasıyla 4190 ± 1500 mg/L, 2990 ± 765 mg/L olarak ölçülmüştür. UAKM/AKM oranı ise 0,71 olarak hesaplanmıştır. Aklimasyon sonrası genel durumda ise AKM ve UAKM değerleri sırasıyla 2990 ± 390 mg AKM /L, 2115 ± 250 mg UAKM/L olarak ölçülmüştür. UAKM/AKM değeri ise 0,71 olarak hesaplanmıştır.

İkinci çevrime geçildiğinde ise aklimasyon sonrasında yapılan ölçümlerde AKM ve UAKM konsantrasyonları 5380 ± 495 mg AKM/L, 3275 ± 270 mg UAKM/L olarak bulunmuştur (Şekil 4.7). UAKM/AKM oranı ise 0,61 mertebesine düşmüştür.



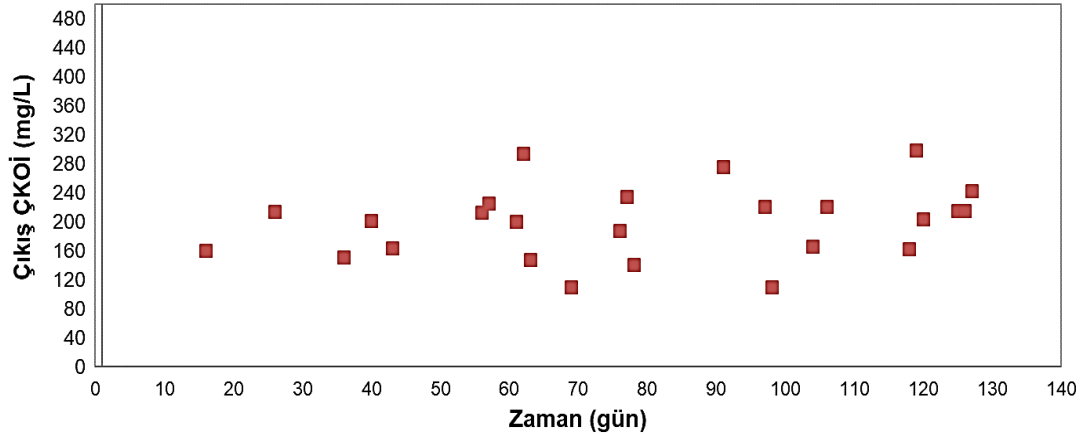
Şekil 4.7 : Çamur yaşı 4 gün reaktörünün zamana bağlı AKM, UAKM değişimi

Her çevrim sonunda çıkış atıksuyunda AKM, UAKM ve KOİ deneyleri yapılmıştır. Çıkış AKM UAKM değerleri Şekil 4.8’de gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre çıkış atıksuyu AKM değeri 125 ± 80 mg/L ve UAKM değeri de 80 ± 40 mg/L’dir.



Şekil 4.8 : Çamur yaşı 4 gün reaktörünün zamana bağlı çıkış atıksuyu AKM, UAKM değişimi

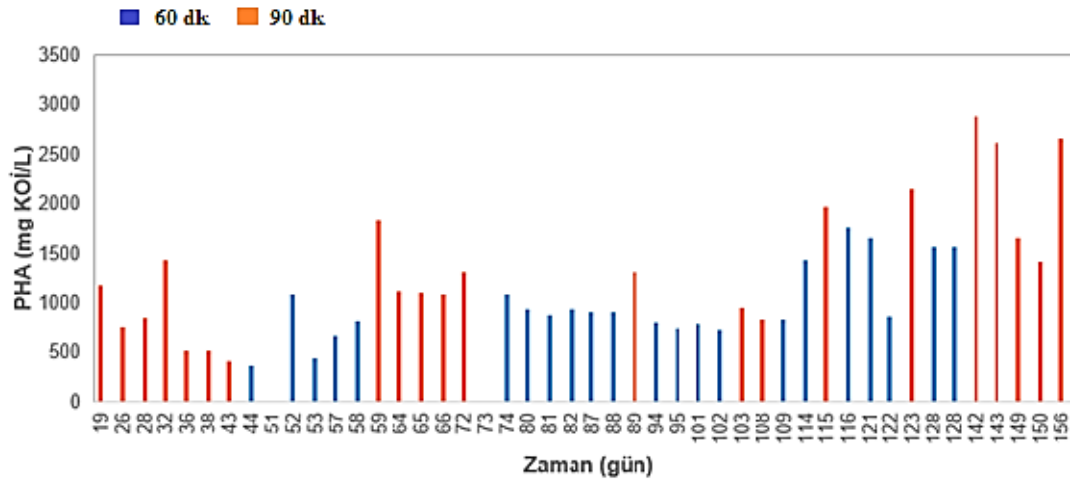
Yapılan KOİ deneyleri de Şekil 4.9’da sunulmuştur. Ortalama KOİ değeri ise 200 ± 50 mgKOİ/L olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.9 : Çamur yaşı 4 gün reaktörünün zamana bağlı KOİ değişimi

Çamur yaşı 4 gün olan reaktör için yapılan PHA deneylerinde 60 ve 90. dakikalarda numune alınmıştır. Yapılan deneylerin sonuçları Şekil 4.10’da gösterilmiştir. Grafikteki kırmızı ve mavi sütunlar sırasıyla 90 ve 60. dakika numunelerini göstermektedir. Sonuçlar mgKOİ/L cinsinden sunulmuştur. Reaktör için 60. dakika ortalama PHA değeri 803 mgKOİ/L ve 90. dakika ortalama PHA değeri ise 1009 mgKOİ/L olarak hesaplanmıştır.

İkinci çevrimin uygulanmaya başlandığı 113. günden sonraki aklımasyon sürecinin tamamlanmasıyla alınan numunelerde ise ortalama PHA değeri 1615 mg/L KOİ’dir.



Şekil 4.10 : Çamur yaşı 4 gün reaktörünün zamana bağlı PHA konsantrasyonları değişimi

4.1.3 Çamur yaşı 2 gün reaktörü

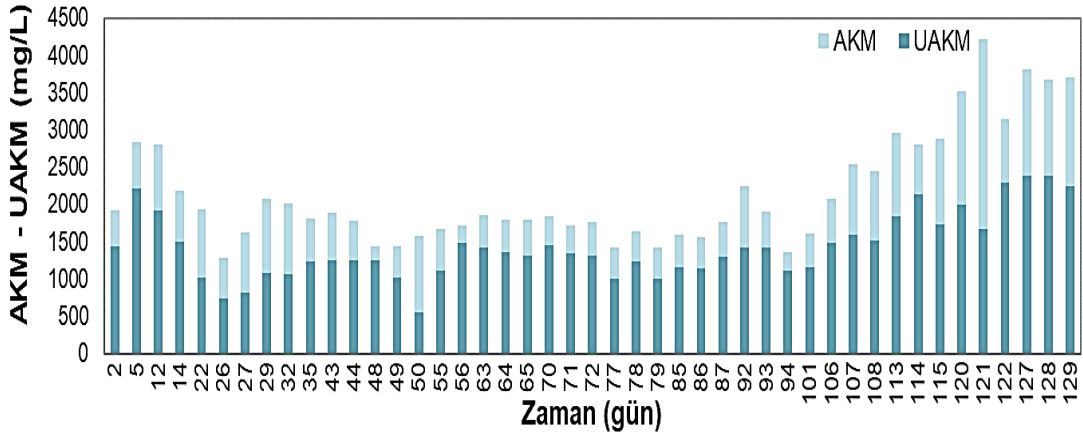
Kurulan 3. reaktör çamur yaşı 2 olarak planlanan ve aklime olmuş çamur yaşı 6 gün reaktörü çamuru ile kurulan reaktör olarak işletilmiştir. Toplamda 137 gün işletilmiştir ve 100. günden itibaren ikinci çevrime geçilmiştir. Reaktör koşulları çamur yaşı 4 gün reaktörü ile aynı uygulanmıştır. Dolayısıyla kullanılan besleme atıksuyunda KOİ değeri ilk 100 gün 2800 mgKOİ/L ve klorür değeri de 7330 mgCl⁻/L olarak ayarlanmıştır. İkinci çevrimde ise organik yükleme değiştirilerek beslenen konsantrasyonlar 5690 mgKOİ/L ve 8190 mgCl⁻/L değerlerine ayarlanmıştır. Reaktör işletim görselleri Şekil 4.11’de verilmiştir.



Şekil 4.11 : Çamur yaşı 2 gün reaktörü işletme görselleri

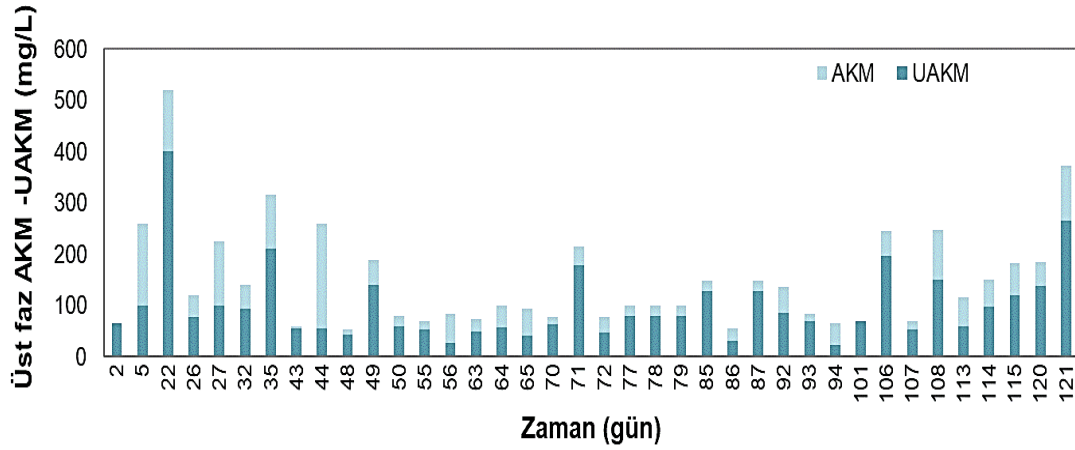
Çamur yaşı 2 gün olarak seçilen reaktör için aklimasyon dönemini de içeren AKM ve UAKM değerleri Şekil 4.12’de görülmektedir. Aklimasyon döneminde AKM ve UAKM değerleri sırasıyla 2335±455 mg/L ve 1620±460 mg/L olarak ölçülmüştür. UAKM/AKM oranı ise 0,69 olarak hesaplanmıştır. Aklimasyon sonrası ise AKM ve UAKM konsantrasyonları 1705±225 mg/L AKM, 1180±225 mg/L UAKM olarak ölçülmüştür. UAKM/AKM oranı ise 0,69 olarak ölçülmüştür.

İkinci çevrimde ise aklimasyon süreci beklenmiş ve sonuçlar ölçülmüştür; AKM değeri 3680±350 mg/L ve UAKM değeri 2160±275 mg/L ‘dir (Şekil 4.12). UAKM/AKM oranı ise 0,59 mertebesinde.

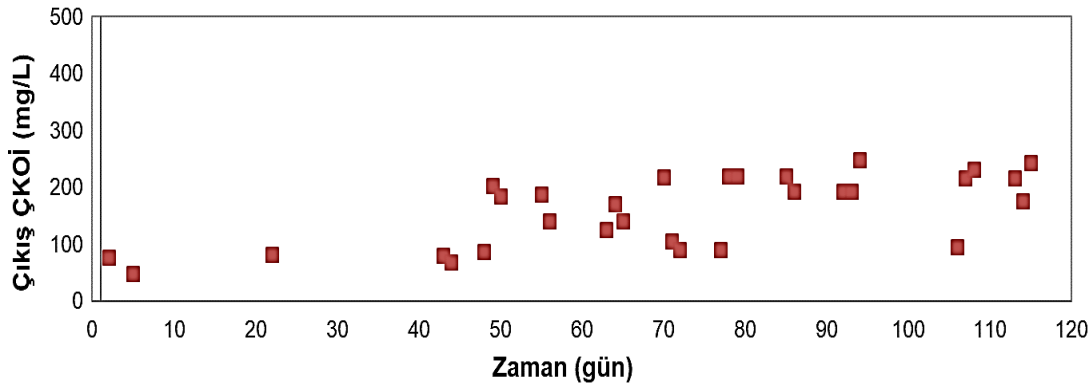


Şekil 4.12 : Reaktör 3 zamana bağlı AKM, UAKM değişimi

Reaktör içi ortalama pH değeri 8,4 olarak hesaplanmıştır. Çıkış atıksuyunda yapılan AKM, UAKM ve KOİ deneylerinde alınan sonuçlar sırasıyla Şekil 4.13 ve Şekil 4.14'te verilmiştir. Çıkış atıksuyu AKM ve UAKM değerleri sırasıyla 150 ± 100 mg/L AKM, 100 ± 70 mg/L UAKM'dir.



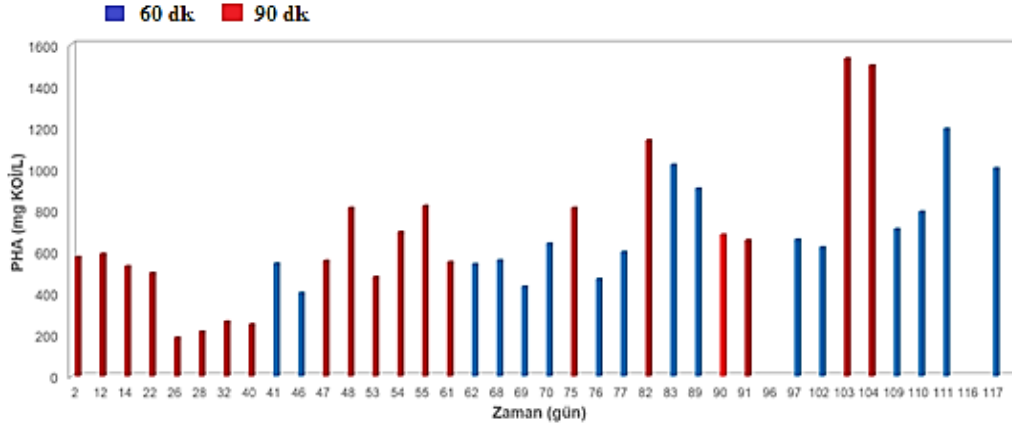
Şekil 4.13 : Reaktör 3 zamana bağlı çıkış atıksuyu AKM, UAKM değişimi



Şekil 4.14 : Reaktör 3 zamana bağlı KOİ değişimi

KOİ deneyleri sonucu ortalama KOİ değeri 160 ± 60 mg/L olarak bulunmuştur.

Çamur yaşı 2 gün reaktörü için de 60 ve 90. dakikalardan numune alınıp tam karışımdan alınan numuneler ile PHA deneyleri yürütülmüştür. Yapılan deneylerin sonuçları Şekil 15'te verilmiştir. Çamur yaşı 2 gün için elde edilen PHA sonuçları KOİ cinsinden 60 ve 90. dakikalar için sırasıyla 573 mgKOİ/L ve 616 mgKOİ/L'dir. 100 günün ardından değiştirilen organik yükleme ile ortalama olarak PHA değeri 1120 mgKOİ/L olmuştur.



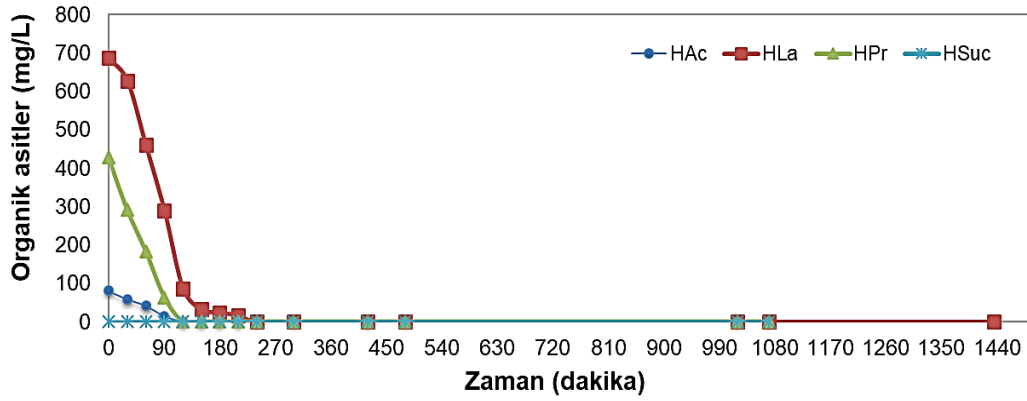
Şekil 4.15 : Reaktör 3 zamana bağlı PHA konsantrasyonları değişimi

Şekil 4.15'teki kırmızı ve mavi sütunlar sırasıyla 90 ve 60. dakikaları göstermektedir.

4.2 Çevrimiçi İzleme Çalışmaları

4.2.1 Çamur yaşı 6 gün reaktörü

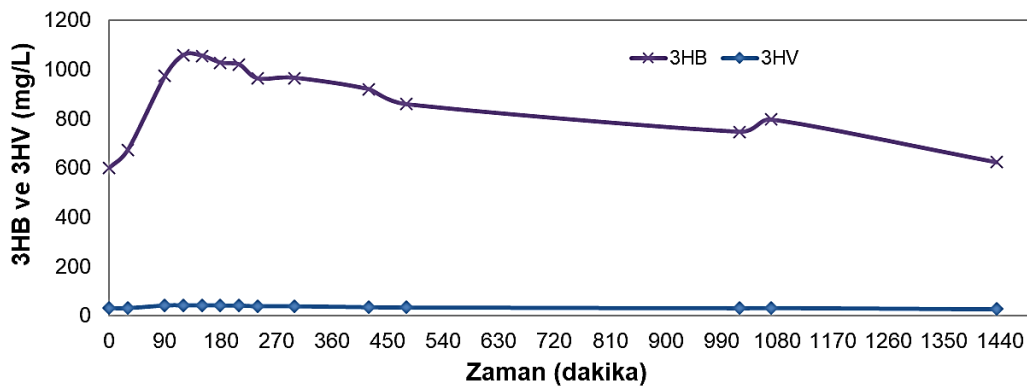
Çamur yaşı 6 gün olarak seçilen reaktör işletildiği 191 gün boyunca haftalık olarak alınan numunelerinin dışında planlanan takvim doğrultusunda 24 saatlik çevrimiçi çalışmalarıyla da incelenmiştir. Yapılan bu çevrimiçi çalışmalarında esas olarak organik asit ve PHA numunesi takibi yapılmıştır. Yapılan çalışmaların ilki aklimasyon dönemi içerisinde gerçekleştirilmiştir. 15. günde gerçekleştirilen çalışmada beslenen seyreltik salamuranın KOİ ve klorür konsantrasyonları sırasıyla 2700 mgKOİ/L ve 6870 mgCl/L olarak ölçülmüştür. Dolayısıyla reaktör içerisindeki asıl konsantrasyonlar 1350 mg/L ve 3435 mg/L'dir. Reaktör içerisinde tam karışımdan alınan AKM ve UAKM konsantrasyonları ise 4200 mg/L ve 3460 mg/L olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.16 : Çevrimiçi 1 zamana bağlı organik asit grafiği (15. Gün)

Başlangıçta reaktörde 89 mg/L asetik asit (AA), 687 mg/L laktik asit (LA), 487,5 mg/L propiyonik asit (PA) ve 10 mg/L süksinik asit (SA) bulunmaktadır. Reaktörde gerçekleşen metabolik faaliyetler sonrasında 120.-150. dakikalar arasında biyokütle beslenen atıksudaki organik asitlerin tamamını tüketmiştir (Şekil 4.16).

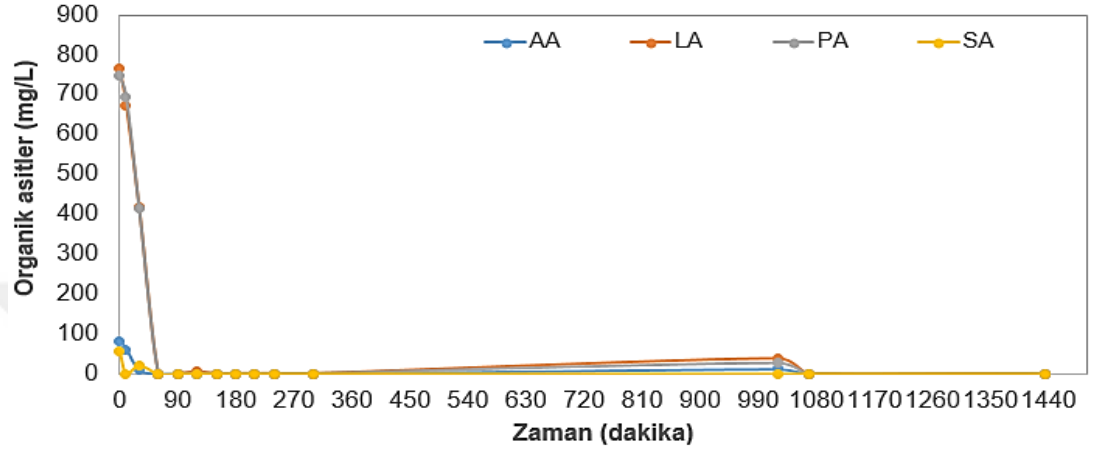
Çevrim süresinin tamamı incelendiğinde 120. dakikada maksimum PHA depolandığı görülmüştür. Yapılan ölçümlerde depolanan PHA'nın monomerleri incelendiğinde 3HB ve 3HV monomerleri sırasıyla 1058 mg/L ve 43 mg/L olarak görülmüştür. Reaktördeki maksimum PHA konsantrasyonu ise 1549 mg/L KOİ eşdeğeri olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.17). Çamur yaşı 6 gün için yapılan ilk çalışmada zenginleştirilmiş kültürden PHA depolama kapasitesi %37 g KOİ/g AKM veya % 44,7 g KOİ/g UAKM olarak hesaplanmıştır. Çevrim içerisindeki depolama kapasitesi ise Δ PHA olarak % 41 g KOİ/ g UAKM olarak bulunmuştur.



Şekil 4.17 : Çevrimiçi 1 zamana bağlı PHA monomerleri grafiği (15. gün)

Çevrimiçi 2 çalışması çamur yaşı 6 gün için aklımasyon sürecinin bitiminden sonrası için planlanan takvimde 34. günde yapıldı. Beslenen seyreltik salamura suyunun KOİ

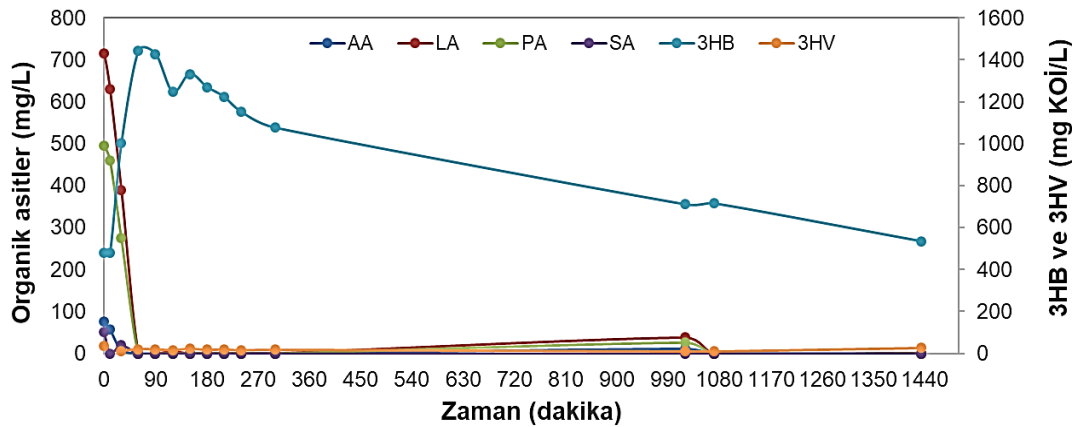
ve klorür konsantrasyonları sırasıyla 2800 mg/L ve 7330 mg/L olarak ölçülmüştür. Reaktör içerisinde ise bu değerler yarıya düşmekte ve dolayısıyla 1400 mg/L ve 3665 mg/L olmaktadır. İzleme çalışmasının yapıldığı güne ait tam karışımdan alınan numunelerde yapılan AKM ve UAKM deneylerinde sırasıyla 6340 mg/L ve 4580 mg/L sonuçlarına ulaşılmıştır. Çıkışta pH değeri 8,7 olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.18 : Çevrimiçi 2 zamana bağlı organik asit grafiği (34. gün)

Reaktörde yapılan zamana karşı organik asit incelemelerinde başlangıçta 76 mg/L asetik asit, 716 mg/L laktik asit, 495 mg/L propiyonik asit ve 51 mg/L süksinik asit olarak ölçülmüştür. Çevrim süresi olan 24 saatin ilk 60 dakikasında tüm organik asitler tükenmiştir (Şekil 4.18). Ayrıca yapılan PHA ölçümlerinde de maksimum PHA'nın 60. dakikada ölçüldüğü görülmüştür.

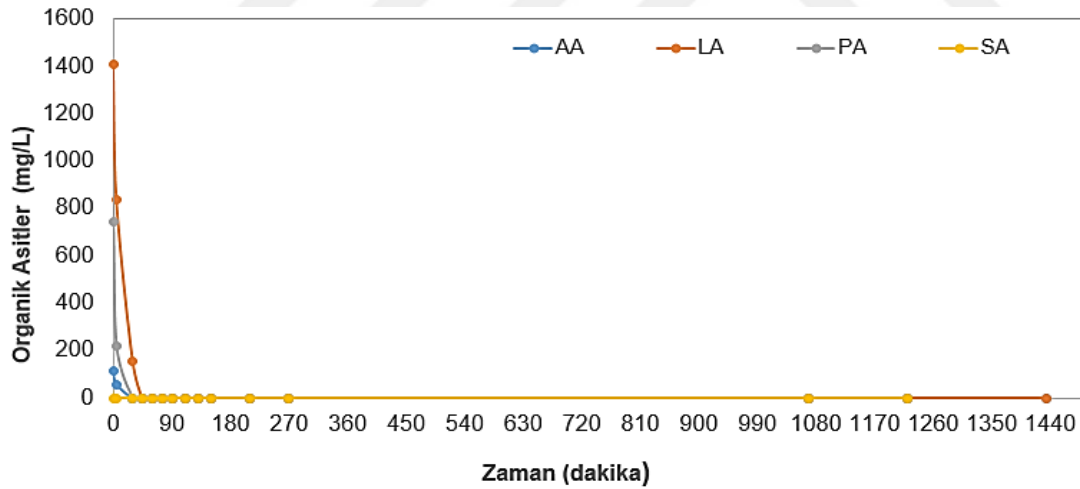
Yapılan PHA deneylerinde PHA monomerleri 3HB ve 3HV konsantrasyonlarına bakıldığında sırasıyla 1442 mg/L ve 21 mg/L KOİ eşdeğeri olduğu hesaplanmıştır (Şekil 4.19). Reaktörlerdeki maksimum PHA ise 1463 mg/L KOİ eşdeğeridir.



Şekil 4.19 : Çevrimiçi 2 zamana bağlı organik asit ve PHA ortak grafiği (34. gün)

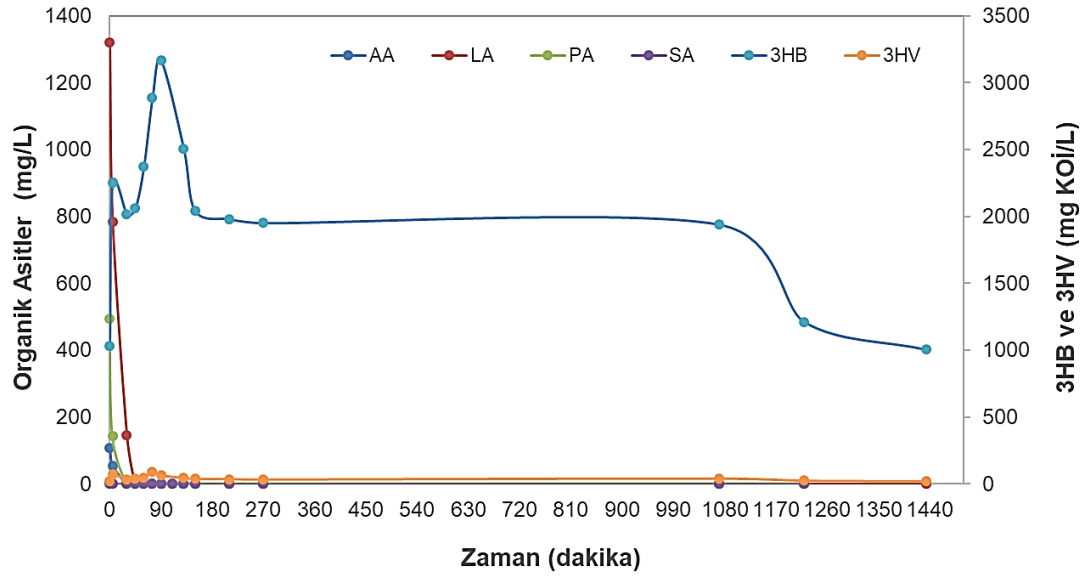
Çamur yaşı 6 gün reaktöründe yapılan PHA depolama kapasitesi hesaplarında, PHA depolama kapasitesi %22 g KOİ/g AKM veya %31 g KOİ/g UAKM olduğu görülmüştür. Çevrim süresince depolanan PHA hesabı ise maksimum PHA konsantrasyonunun bir önceki çevrimin açlık fazının sonundaki PHA değeriyle farkının alınmasıyla hesaplanmalıdır. Bu PHA değeri Δ PHA olarak verilir ve %21 g KOİ/g UAKM olarak hesaplanmıştır.

Yapılması planlanan 3. çevrimiçi çalışması ise 173. günde yapılmıştır. Bu dönemin beklenmesi aynı zamanda organik yükleme hızının değiştirilmesi ile alakalıdır. Yapılan çevrimiçi 3 çalışması organik yüklemenin etkisini görmek amaçlıdır. Çevrimiçi 3 çalışmasında KOİ ve klorür konsantrasyonları sırasıyla 5690 mg/L ve 16362 mg/L'dir. Reaktörde 2845 mg/L ve 8180 mg/L değerlerine düşmektedir. Reaktördeki AKM ve UAKM değerleri ise 7640 mg/L ve 4340 mg/L olarak ölçülmüştür. Yapılan pH ölçümünde ise pH 8,23 olarak ölçülmüştür. Reaktörde yapılan ölçümlerde 109 mg/L AA, 1321 mg/L LA, 823 mg/L PA, 72 mg/L SA başlangıç koşullarında bulunmuştur. 24 saatlik çevrimin ilk 45 dakikasında tüm organik asitlerin tükendiği görülmüştür (Şekil 4.20).



Şekil 4.20 : Çevrimiçi 3 zamana bağlı organik asit grafiği (173. gün)

Fakat çevrim süresinin 90. dakikasında maksimum PHA gözlemlenmiştir. Yapılan PHA monomer ölçümünde ise 3HB ve 3HV monomerlerinin konsantrasyonları sırasıyla 3167 mg/L, 65 mg/L KOİ eşdeğeri olduğu görülmüştür. Reaktördeki maksimum PHA konsantrasyonu ise 3232 mg/L KOİ olarak hesaplanmıştır.



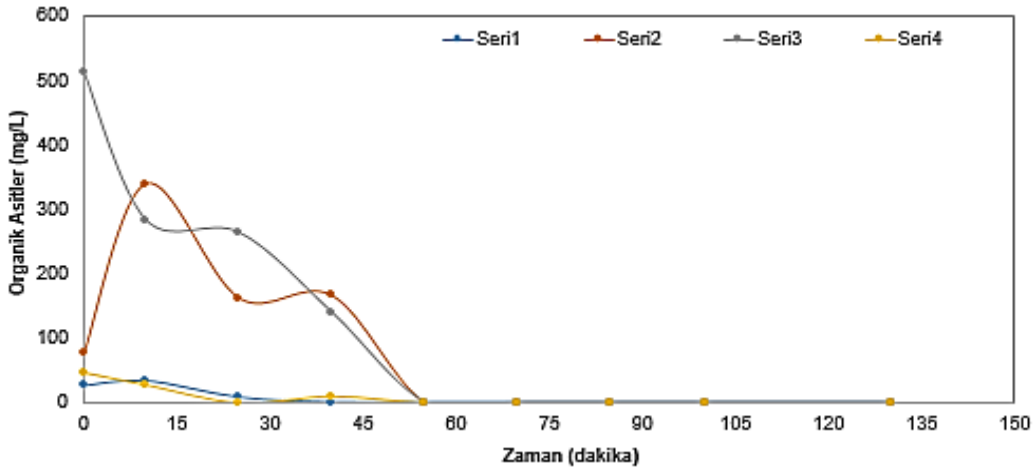
Şekil 4.21 : Çevrimiçi 3 zamana bağlı organik asit ve PHA ortak grafiği (173. gün)

İkinci besleme rejimine geçilen bu dönem için PHA depolama kapasitesi çamur yaşı 6 gün için % 35 g KOİ/g AKM veya %66 g KOİ/UAKM olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.21). Çevrim süresi olan 24 saatte depolanan PHA ise Δ PHA olarak %50 g KOİ/g UAKM olarak hesaplanmıştır.

4.2.2 Çamur yaşı 4 gün reaktörü

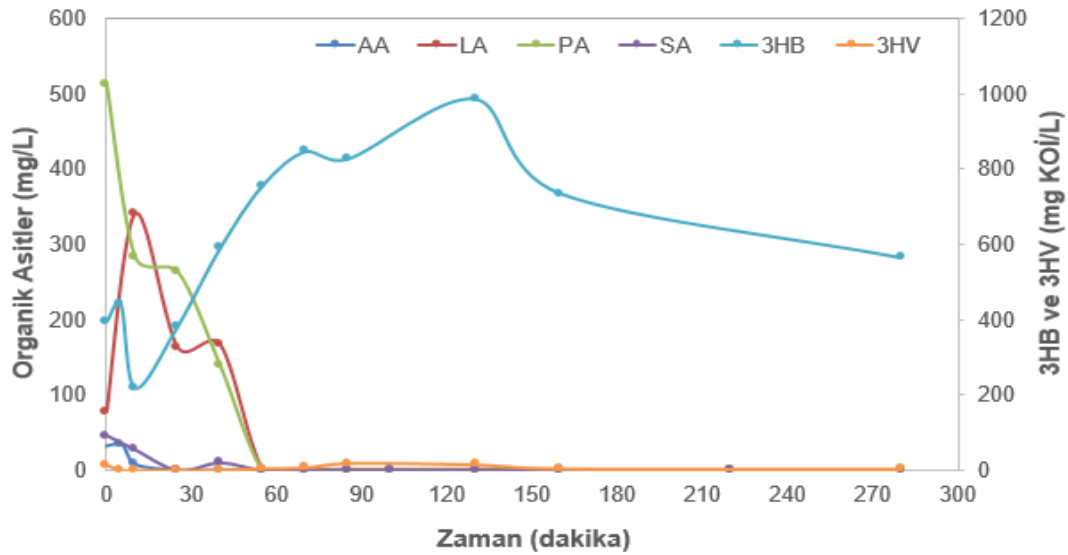
Çamur yaşı 4 olarak işletilen reaktör toplamda 151 gün işletilmiştir. İşletme süresi boyunca haftalık olarak tam karışımdan alınan numunelerle izlemeleri yapılmış ve planlanan takvim doğrultusunda üç adet izleme yapılmıştır.

İlk çevrimiçi izleme çalışması reaktörün aklımasyon dönemi sonrası 55. günde yapılmıştır. Çalışmada kullanılan seyreltik salamura suyunun KOİ ve klorür konsantrasyonları sırasıyla 2800 mg/L, 7330 mg/L'dir. Dolayısıyla reaktör içerisindeki konsantrasyonlar 1400 mg/L ve 3665 mg/L olarak hesaplanmıştır. Yapılan çevrimiçi 1 çalışmasında reaktörde tam karışımdan alınan numunelerde AKM ve UAKM değerleri ise 2820 mg/L ve 1840 mg/L olarak ölçülmüştür. Yapılan pH kontrollerinde ise pH 8,6 olarak ölçüm yapılmıştır. Reaktör içerisinde zamana karşı alınan numunelerde 61 mg/L AA, 794 mg/L LA, 513 mg/L PA, 46 mg/L SA olarak organik asit ölçümleri alınmıştır. Çevrim süresinin ilk 50 dakikasında organik asitlerin tamamı tükenmiştir (Şekil 4.22).



Şekil 4.22 : Çevrimiçi 1 zamana bağlı organik asit grafiği (55. gün)

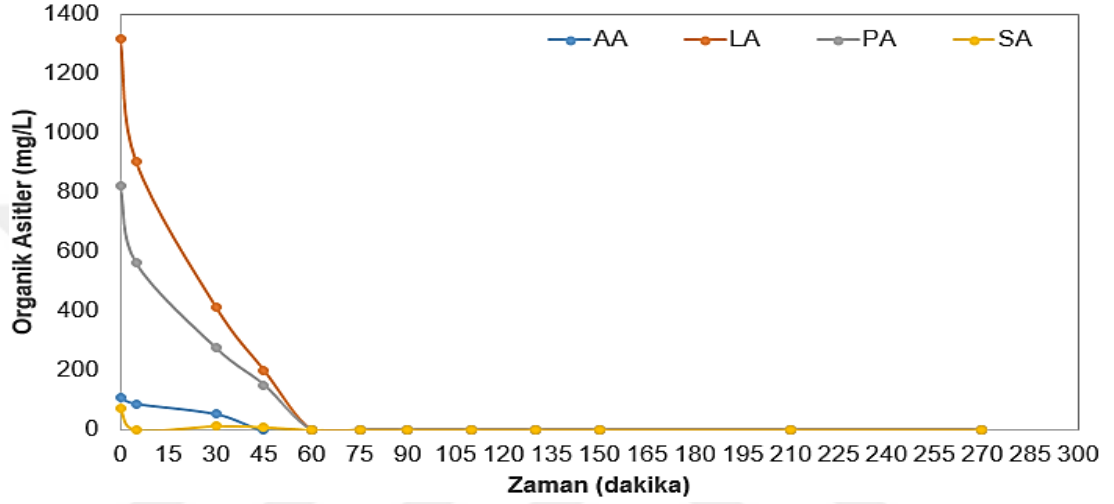
Maksimum PHA değeri ise zamana bağlı tam karışımdan alınan numunelerde 130.dakikada maksimum depolama görülmüştür. PHA monomer ölçümlerinden çıkan sonuçlara göre 3HB ve 3HV sırasıyla 987 mg/L ve 14 mg/L KOİ eşdeğeri olmaktadır. Reaktördeki maksimum PHA konsantrasyonu 1001 mg/L KOİ eşdeğeri olmaktadır (Şekil 4.23). Reaktör için çamur yaşı 4 gün koşullarında hesaplanan maksimum PHA depolama kapasitesi %31 g KOİ/g AKM veya %42 g KOİ/g UAKM olmaktadır. Çevrim süresince yani 24 saat içerisinde depolanan PHA değeri Δ PHA olarak %32 g KOİ/g UAKM olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.23 : Çevrimiçi 1 zamana bağlı organik asit ve PHA ortak grafiği (55. gün)

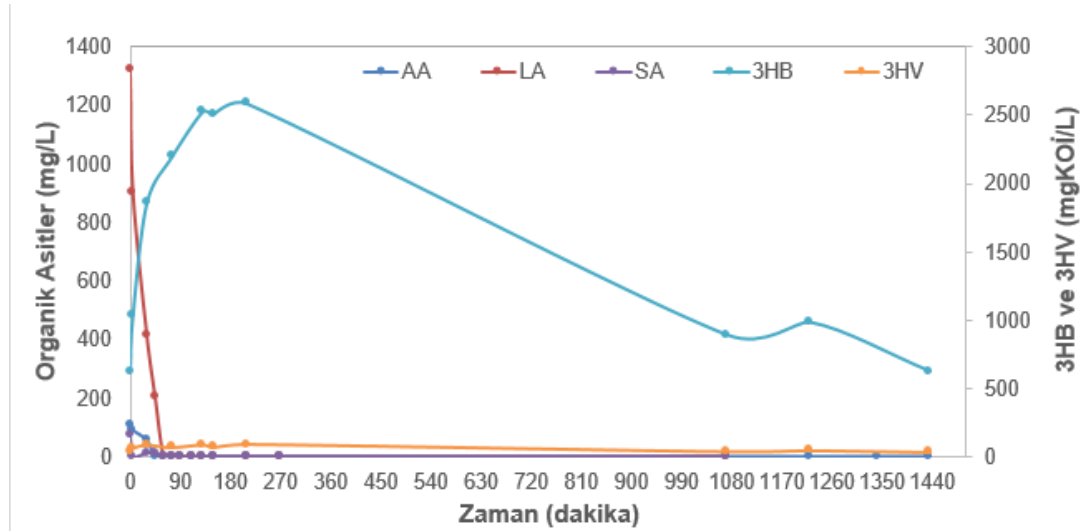
Çevrimiçi 2 çalışması planlanan takvime göre 133. günde yapılmıştır. Yapılan çalışmada organik yükleme hızı değiştirilmiş ve temel parametreler, KOİ ve klorür sırasıyla 5690 mg/L ve 16360 mg/L olarak ölçülmüştür. Reaktör içerisindeki teorik

konsantrasyonlar ise 2845 mg/L KOİ ve 8180 mg/L klorür olmaktadır. Tam karışım koşullarının sağlandığı reaktörde AKM ve UAKM değerleri sırasıyla 4640 mg/L ve 2900 mg/L olarak ölçülmüştür. Yapılan pH ölçümlerinde ise pH 8,35 olarak görülmüştür. Zamana karşı alınan organik asit numunlerinin ölçümleri göstermiştir ki 218 mg/L AA, 2642 mg/L LA, 1645 mg/L PA, 144 mg/L SA başlangıç koşullarında reaktöre eklenen organik asit olarak ölçülmüştür. Organik asidin tamamı çevrim süresinin 60. dakikasında tükenmiştir (Şekil 4.24).



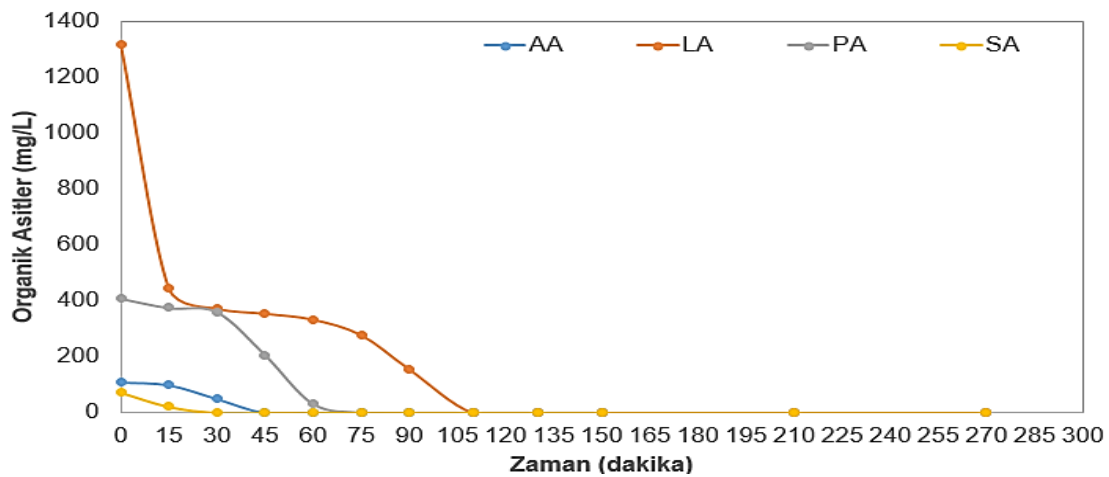
Şekil 4.24 : Çevrimiçi 2 zamana bağlı organik asit grafiği (78. gün)

Zamana karşı tam karışımdan alınan PHA numunlerinin sonuçlarına göre maksimum PHA depolaması da 110. dakikada gerçekleşmiştir. PHA monomer hesabı yapılarak görülmüştür ki 3HB ve 3HV sırasıyla 2525 mg/L, 87 mg/L KOİ eşdeğeri olarak ölçülmüştür. Maksimum PHA ise 2612 mg/L KOİ eşdeğeri olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.25). Yapılan çevrimiçi 2 çalışması çamur yaşı 4 gün için PHA depolama kapasitesi olarak %54 g KOİ/g AKM ve %78 g KOİ/g UAKM olarak hesaplanmıştır. Ayrıca PHA depolama kapasitesi Δ PHA olarak %67 g KOİ/g UAKM olarak elde edilmiştir.



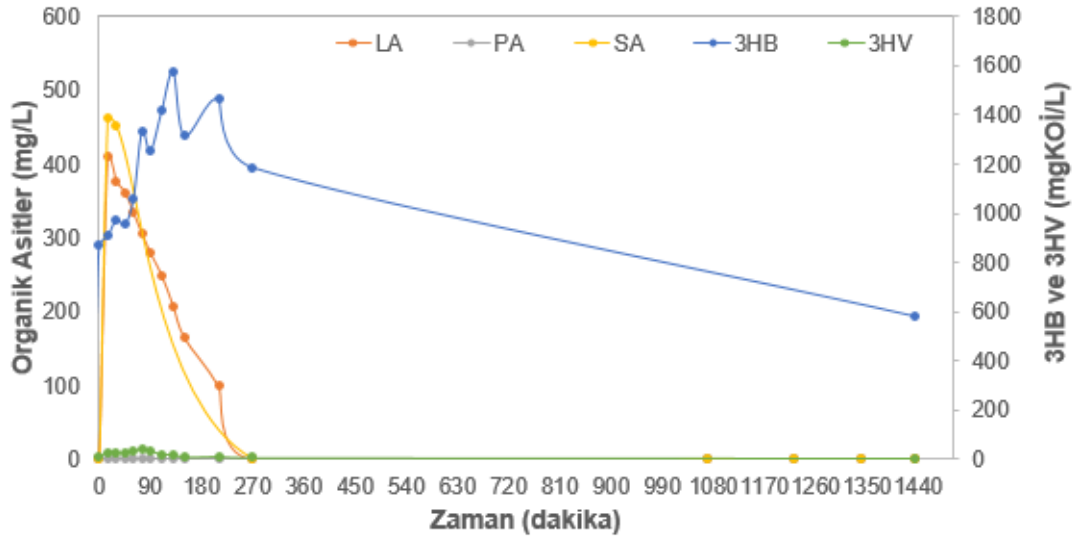
Şekil 4.25 : Çevrimiçi 2 zamana bağlı organik asit ve PHA ortak grafiği (78. gün)

Çevrimiçi 3 çalışması organik yükleme hızı değiştikten sonra yapılan takvime göre 148. günde yapıldı. Beslenen atıksuda KOİ ve klorür değerleri sırasıyla 5690 mg/L ve 16360 mg/L olarak ölçülmüştür. Reaktör içerisindeki teorik konsantrasyonlar ise 2845 mg/L KOİ ve 8180 mg/L klorür olmaktadır. Reaktör içerisindeki AKM ve UAKM konsantrasyonları ise 5400 mg/L, 3300 mg/L olarak ölçülmüştür. Yapılan deneyde takip edilen pH ortalama olarak 8,1 değerinde olduğu görülmüştür. Zamana karşı alınan numunlerle organik asit kontrolü yapılmış ve başlangıçta 218 mg/L AA, 2642 mg/L LA, 1645 mg/L PA, 144 mg/L SA olduğu ölçülmüştür. Çevrimin ilk 110 dakikası boyunca organik asitler dönüştürülerek tüketilmeye devam edilmiş ve 110. dakikada tamamen tükenmiştir (Şekil 4.26).



Şekil 4.26 : Çevrimiçi 3 zamana bağlı organik asit grafiği (133. gün)

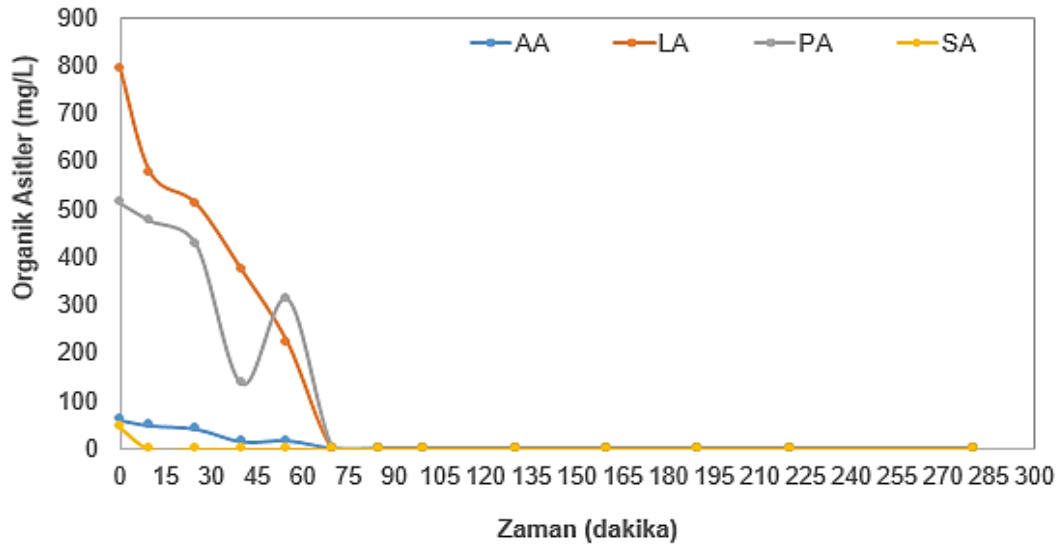
Yapılan izleme çalışmasında görülmüştür ki maksimum PHA 150. dakikada depolanmıştır. Ayrıca PHA monomerleri incelendiğinde görülmektedir ki 3HB ve 3HV sırasıyla 1575 mg/L, 21 mg/L KOİ eşdeğeri olmaktadır. Toplam maksimum PHA ise 1595 mg/L KOİ eşdeğeri olmaktadır (Şekil 4.27). PHA depolama kapasiteleri incelendiğinde ise %35 g KOİ/g AKM veya %61 g KOİ/g UAKM olduğu hesaplanmıştır. Ayrıca çevrimiçi depolama kapasitesi hesaplandığında Δ PHA % 40 g KOİ/g UAKM olduğu görülmüştür.



Şekil 4.27 : Çevrimiçi 3 zamana bağlı organik asit ve PHA ortak grafiği (133. gün)

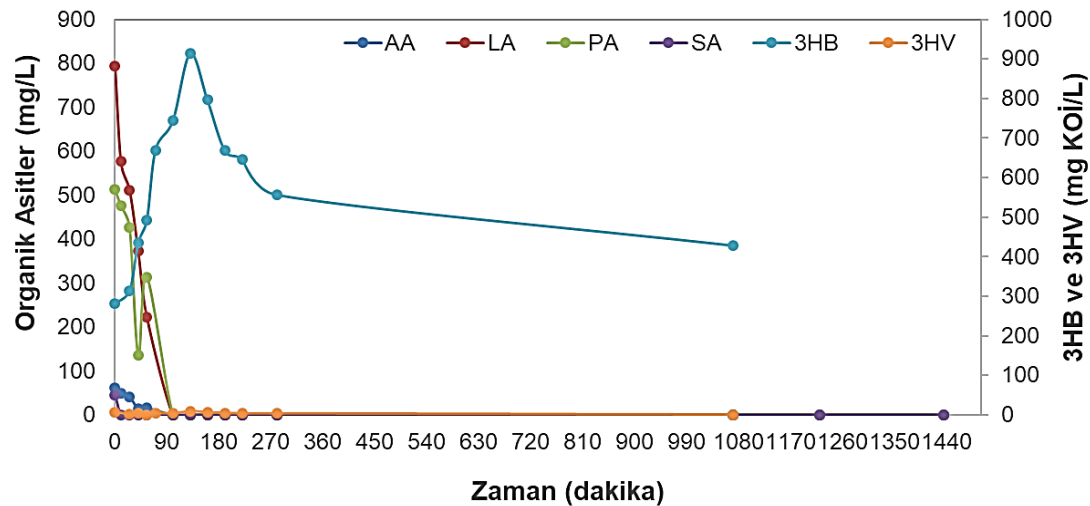
4.2.3 Çamur yaşı 2 gün reaktörü

Çamur yaşı 2 gün olarak seçilen ve toplamda 137 gün işletilen çalışmadır. Çamur yaşı 2 gün olarak seçilen reaktör için de belirlenen takvimde üç izleme çalışması yapılmıştır. Bu izleme çalışmalarının ilki çevrimiçi 1 olarak aklimasyon döneminin ardından bir süre beklenerek 42. günde yapılmıştır. Beslenen atıksuyun KOİ ve klorür değerleri ise 2800 mg/L ve 7330 mg/L olarak ölçülmüştür. Dolayısıyla reaktördeki konsantrasyonlar 1400 mg/L KOİ ve 3665 mg/L klorür olmaktadır. Çevrimiçi 3 için yapılan tam karışım numunelerinden AKM ve UAKM deneylerinde 1160 mg/L ve 900 mg/L ölçülmüştür. Deney sonunda pH değeri ortalama 8,75 olarak ölçülmüştür. Reaktör içerisinde zamana karşı alınan numunelerde yapılan organik asit ölçümlerine göre ilk besleme anındaki organik asit miktarı 61 mg/L AA, 794 mg/L LA, 513 mg/L PA, 46 mg/L SA olduğu görülmüştür. Çevrim süresinin ilk 70 dakikasında organik asitler tükenmiştir (Şekil 4.28).



Şekil 4.28 : Çevrimiçi 1 zamana bağlı organik asit grafiği (42. gün)

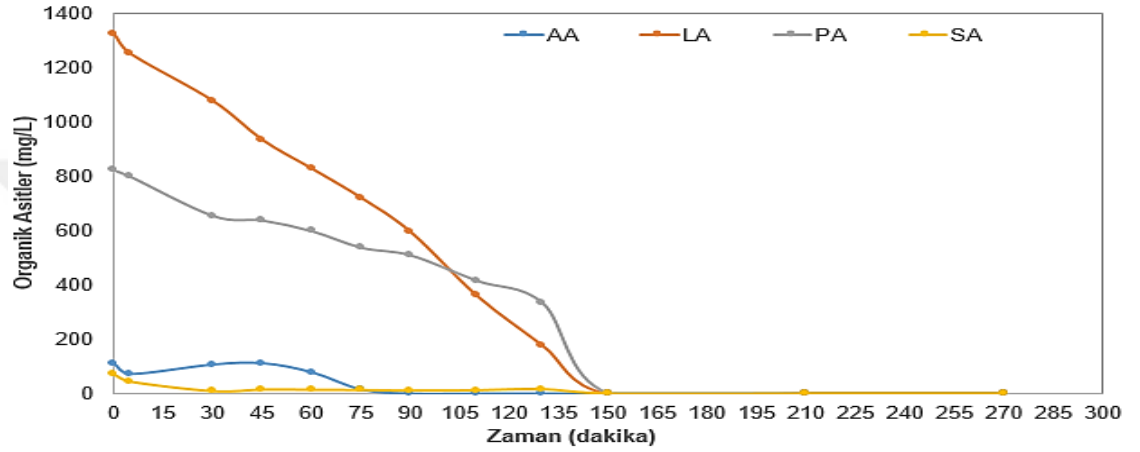
Tam karışımdan alınan numunelerde PHA ölçümleri yapılmış ve maksimum PHA değerine 130. dakikada ulaşıldığı görülmüştür. Ölçülen monomerlerin konsantrasyonları ise sırasıyla 914 mg/L 3HB ve 10 mg/L 3HV olarak görülmüştür. Maksimum değer ise 924 mg/L KOİ eşdeğeri olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.29). Çamur yaşı 2 olarak işletilen reaktör 3'ün PHA depolama kapasitesi ise %49 g KOİ/g AKM veya %62 g KOİ/g UAKM olarak bulunmuştur. Çevrim içerisinde depolama kapasitesi de Δ PHA olarak %48 g KOİ/g UAKM olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.29 : Çevrimiçi 1 zamana bağlı organik asit ve PHA ortak grafiği (42. gün)

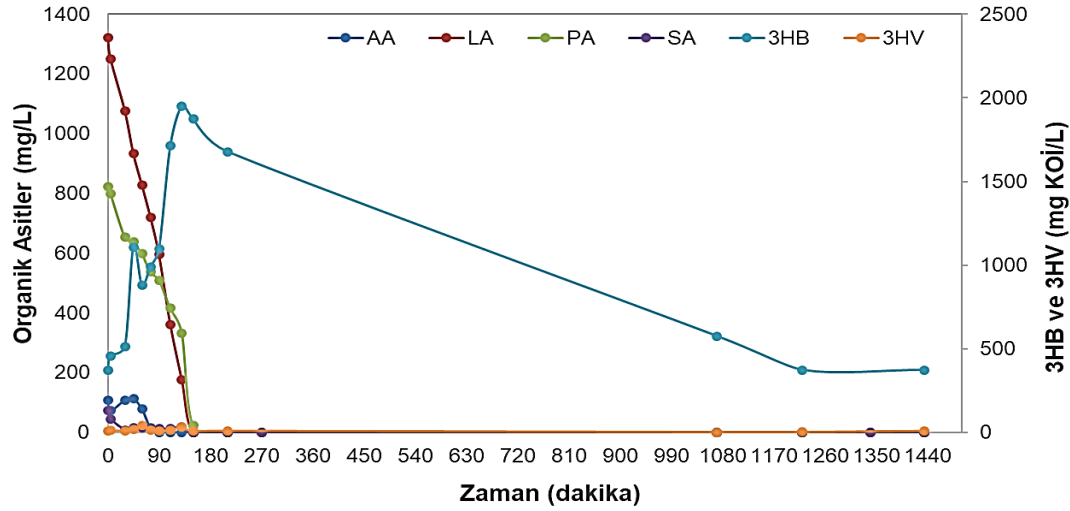
Çamur yaşı 2 gün için yapılan çevrimiçi 2 çalışması planlanan takvim çerçevesinde organik yükleme hızının arttırılmasının ardından 121. günde yapılmıştır. Beslenen atıksuyun KOİ ve klorür değerleri sırasıyla 5690 mg/L ve 16360 mg/L olarak

ölçülmüştür. Dolayısıyla reaktör içerisindeki konsantrasyonlar ise 2845 mgKOİ/L ve 8180 mgCl/L olmaktadır. Yapılan çevrimiçi 2 çalışmasında tam karışımdan alınan numunelerde AKM ve UAKM konsantrasyonları sırasıyla 3280 mg/L ve 2420 mg/L olarak ölçülmüştür. Deney sonunda ortalama pH değeri 8,46 olarak ölçülmüştür. Reaktörde alınan numunelerle kontrol edilen organik asit sonuçlarına göre ilk besleme anındaki organik asit konsantrasyonları 109 mg/L AA, 1321 mg/L LA, 823 mg/L PA, 72 mg/L SA olarak ölçülmüştür. Çevrim süresi olan 24 saatin 150. dakikasında organik asidin tamamı tükenmiştir (Şekil 4.30).



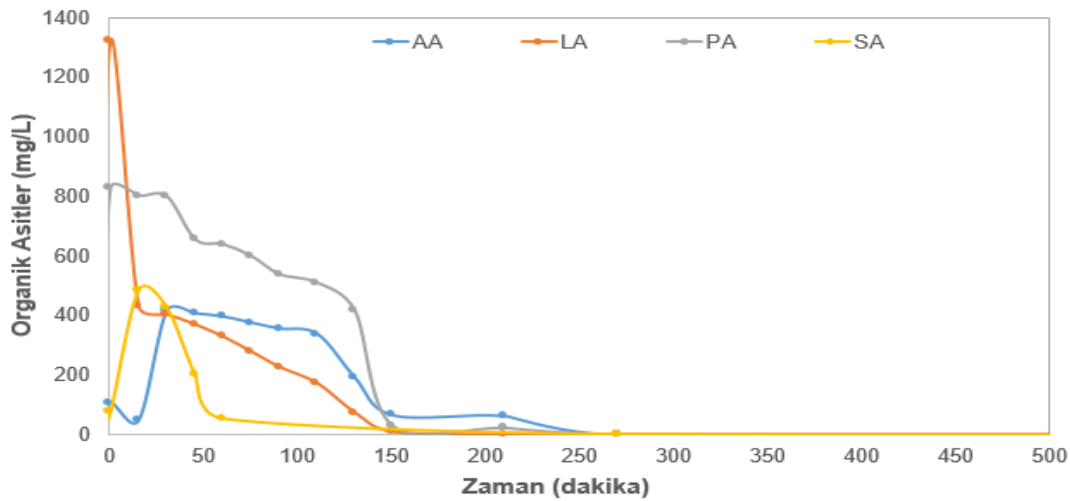
Şekil 4.30 : Çevrimiçi 2 zamana bağlı organik asit grafiği (121. gün)

Maksimum PHA depolamasının gözlemlendiği tam karışım numunelerinde görülmüştür ki maksimum PHA 270. dakikada depolanmıştır. Monomer ölçümlerinde ise 3HB ve 3HV'nin sırasıyla 1950 mg/L ve 30 mg/L KOİ eşdeğeri olarak görülmüştür. Maksimum PHA ise 1980 mg/L KOİ eşdeğeridir (Şekil 4.31). Çamur yaşı 2 gün olarak işletilen reaktörün çevrimiçi 2 çalışmasında organik yükleme hızının etkisi gözlemlenmeye çalışılmış ve PHA depolama kapasitesi %60 g KOİ/g AKM veya %82 g KOİ/g UAKM olarak hesaplanmıştır. 24 saatlik çevrim içerisindeki depolama olan Δ PHA ise %76 g KOİ/g UAKM olarak hesaplanmıştır.



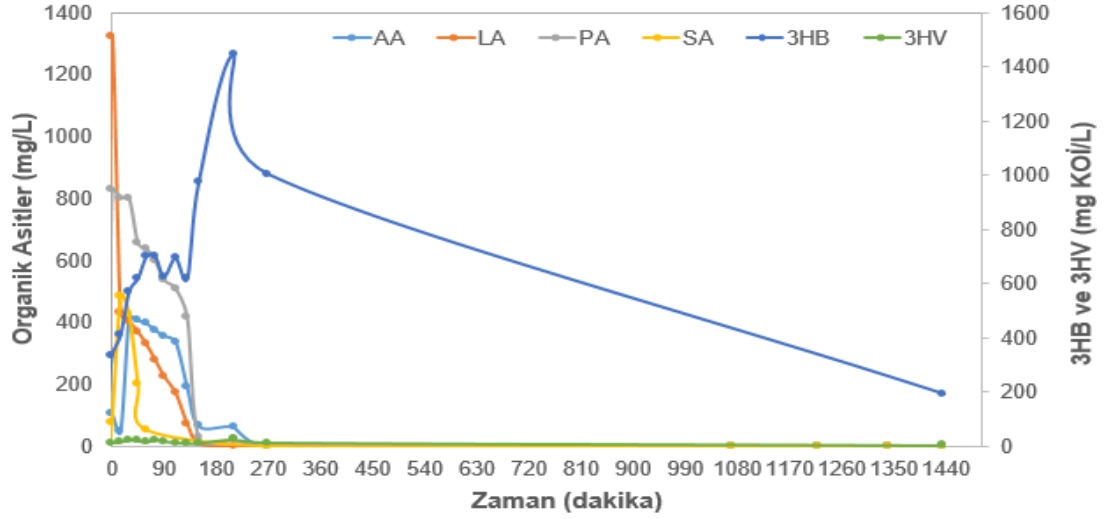
Şekil 4.31 : Çevrimiçi 2 zamana bağlı organik asit ve PHA ortak grafiği (121. gün)

Çevrimiçi 3 çalışması çamur yaşı 2 gün için belirlenen takvim doğrultusunda 135. günde yapılmıştır. Bu çalışmada organik yüklemenin yüksek olmasının uzun vadede etkileri incelenmek istenmiştir. Yapılan çalışmada beslenen atıksudaki KOİ ve klorür değerleri sırasıyla 5690 mg/L ve 16360 mg/L olarak ölçülmüştür. Dolayısıyla reaktör içi konsantrasyonlar 2845 mg/L KOİ ve 8180 mg/L klorür olarak seyrelmiştir. Yapılan çevrimiçi 3 gününe ait tam karışımdan alınan numunelere göre AKM ve UAKM konsantrasyonları sırasıyla 3100 mg/L ve 1740 mg/L olarak ölçülmüştür. Deney sonunda pH değeri 8,34 olarak ölçülmüştür. Reaktörde alınan numunelerle kontrol edilen organik asit sonuçlarına göre ilk besleme anındaki organik asit konsantrasyonları 109 mg/L AA, 1321 mg/L LA, 823 mg/L PA, 72 mg/L SA olarak ölçülmüştür. Reaktörde metabolik faaliyetler sonucunda organik asidin tamamı 130. dakikada tükenmiştir (Şekil 4.32).



Şekil 4.32 : Çevrimiçi 3 zamana bağlı organik asit grafiği (135. gün)

Zamana karşı alınan numunelerde kontrol edilen PHA değerlerine göre maksimum PHA 270. dakikada depolanmıştır. Yapılan monomer ölçümlerinde görülmüştür ki 3HB ve 3HV konsantrasyonları sırasıyla 1445 mg/L, 25 mg/L KOİ eşdeğeridir. Toplam maksimum PHA ise 1470 mg/L KOİ eşdeğeridir (Şekil 4.33). Yapılan PHA depolama kapasitesi hesaplarında %47 g KOİ/g AKM veya %84 g KOİ/g UAKM olarak hesaplanmıştır. Çevrim süresi olan 24 saat içerisinde ise depolanan PHA ise Δ PHA olarak hesaplanarak %73 g KOİ/g UAKM bulunmuştur.



Şekil 4.33 : Çevrimiçi 3 çalışması zamana bağlı organik asit ve PHA grafiği (135. Gün)

Yapılan çalışmaların özet çizelgesi Çizelge 4.1 'de verilmiştir.

Çizelge 4.1 : Yapılan çalışmaların özet çizelgesi

Reaktör	Çamur Yaşı	Çalışma Koşulları				Sonuçlar	
		Beslenen KOİ (mg/L)	Beslenen Klorür (mg/L)	Başlangıç AKM (mg/L)	Başlangıç UAKM (mg/L)	PHAmaks (g KOİ/g UAKM)	ΔPHA (g KOİ/g UAKM)
1	6 gün	2700	6870	4200	3460	45*	41*
		2800	7330	6340	4500	31	21
		5690	16360	7640	4340	66	50
2	4 gün	2800	7330	2820	1840	42	32
		5690	16360	4640	2900	78	67
		5690	16360	5400	3300	61	40
3	2 gün	2800	7330	1160	900	62	48
		5690	16360	3280	2420	82	76
		5690	16360	3100	1740	84	73

*Aklımasyon dönemi

5. DENEYSEL SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Yapılan çalışmalar doğrultusunda gelen atıksuyun karakterizasyonu ve sisteme uygunluğu araştırılmıştır. Ardından sistemin performansı incelenmiş ve en doğru çamur yaşı ve organik yükleme hızı belirlenmeye çalışılmıştır. Yüksek tuzlulukta ortamın sisteme etkileri gözlemlenmiş ve literatüre farklı bir atıksuyun PHA biyopolimerleri üretim performansı sunulmuştur. Yapılan çalışmada yüksek klorür konsantrasyonunun PHA depolama kapasitesi bakımından kültür zenginleştirme adımında olumlu sonuçları görülmüştür. Ayrıca çamur yaşının optimizasyonu literatürü destekler niteliktedir. Ayrıca organik yüklemenin etkisi araştırması da yapılmıştır. Ortalama olarak elde edilen sonuçlar Çizelge 5.1’de verilmiştir.

Çizelge 5.1 : Yapılan izleme çalışmalarının ortalama değerleri.

Çamur Yaşı (gün)	Organik Yükleme Hızı (mg KOİ/L.gün)	% PHA (g KOİ/g UAKM)	ΔPHA (g KOİ/g UAKM)
2	2800	62	48
	5690	83	74,5
4	2800	42	32
	5690	70	56
6	2800	40	30
	5690	66	50

Literatürde farklı karbon kaynağı ile yürütülen çalışmalarda elde edilen dönüşüm oranları saf kültür için (0,009-0,90) ve karışık kültür için (0,17-0,67) aralığında verilmektedir (Dias ve diğ., 2006). Süt ve dondurma üretimi yapan fabrikanın atıksuları ile yapılan karışık kültür çalışmalarında 3178 mgKOİ/L besleme yapılan sürekli besleme sisteminde, çamur yaşı 3,16 günde, %43 verim elde edilmiştir (Chakravarty ve diğ, 2010). Ahşap atıklarının fermentasyonunun denendiği bir başka çalışmada ise asetik asit yüzdesi yüksek olan, 1400 mgKOİ/L içeren bir atıksu kullanılmış ve %50 g PHA/g UAKM gibi bir oran elde edilmiştir (Li ve diğ, 2020). Peynir alt suyu ve şeker kamışının kullanıldığı bir çalışmada öncelikle atıksular fermante edilmiştir; ardından AKR ile PHA depolama prosesi yürütülmüş, 2000 mg

KOİ/L.gün organik yükleme hızında yapılan deneylerde sırasıyla %65 ve %56 verimler elde edilmiştir. Çalışmada çamur yaşı 3 gün olarak ayarlanmıştır (Duque ve diğ, 2014). Organik yükleme hızının belirli bir üst sınırı aşması durumunda çözünmüş oksijen miktarı değişmediyse PHA üretiminde yüksek farklar görülmediği gözlemlenmiştir (Li ve diğ, 2020). Turşu atıksuları ile yapılan farklı bir çalışmada seyreltme uygulanmadan sisteme verilen ham salamura atıksuyunda elde edilen verimler çamur yaşı 8 gün için; %41-27 g KOİ/g UAKM sonuçları bulunmuştur. Fakat bu sonuçlar Δ PHA olarak ifade edildiğinde %8,6-4,6 g KOİ/g UAKM aralığında kalmıştır (Güventürk, 2019). Fermente edilmiş şeker kamışı kullanılan bir başka çalışmada 30, 45, 60 Cmmol UYA/L olarak üç farklı konsantrasyon denenmiştir ve PHA verimi olarak (Y_{PHA}) sırasıyla 0,57, 0,81, 0,63 Cmol PHA/Cmol UYA bulunmuştur (Albuquerque ve diğ, 2010). Yapılan çalışmaların sonuçları doğrultusunda organik yükleme hızının doğru seçilmesinin sistem performansı üzerine etkisi net olarak görülmektedir. Sistemin gereksinimlerinin üzerinde yapılan organik yüklemelerde, istenen stres koşulları sağlanamamış ve substratın tamamen tükenememesi mikroorganizmaların depolama yapmaya gerek duymamalarına sebep olmuştur. Substratın gerekenden az olduğu durumlarda ise sistem uzun açlık periyotlarıyla çalışmaktadır. Bu çalışmada organik yüklemenin düşük olduğu zaman dilimiyle, organik yükelemenin 2 katına çıkartıldığı zaman dilimi kıyaslanmış ve sistem performansına olumlu etkileri değerlendirilmiştir. Sistemin tokluk/açlık oranı çevrimiçi çalışmalarıyla gözlemlenmiş ve bu değeri belirli bir aralıkta tutabilen konsantrasyonlarda maksimum PHA biyopolimerleri üretimi yapılabilmektedir.

Fermantasyon işleminin uygulanmadığı salamura atıksularının organik asit içeriği asetik asit, laktik asit, propiyonik asit ve süksinik asit olarak 6/54/37/3 olarak bulunmuştur. Uçucu yağ asitlerinin konsantrasyon ve yüzdeleri PHA depolayan mikrobiyal topluluğun davranışını belirlemektedir (Li ve diğ, 2020). Asetik asit yüzdesi düşük olan salamura atıksularında, uygun şartlar yaratılıp uygun organik yükleme hızı seçildiğinde literatürde fermantasyon gerektiren ve aynı zamanda asetik asit yüzdesi yüksek atıklardan daha iyi sonuçlar getirmiştir. Bu durum turşu atıksularının PHA biyopolimerleri üretiminde diğer substrat kaynaklarıyla rekabet edebileceğini göstermektedir.

Turşu endüstrisi atıksuları seçilen koşullarda PHA biyopolimerleri üretiminde başarılı olmuştur. Çamur yaşının azalması maksimum PHA konsantrasyonunda artış etkisi

yaratmıştır. Proses optimizasyonu noktasında büyük ölçekli sistemlere uygulanması uygun görülebilecek küçük çamur yaşlarıyla çalışılabileceği görülmüştür. Çamur yaşı 2-4 gün seçilerek yapılabilecek sistemler gerçek ölçekli sistemlere daha uygun olabilecektir. Organik yükleme hızı sistemin tokluk/açlık oranını istenen aralıkta tutacak şekilde değiştirilebilmektedir. Artan organik yükleme hızları sistemin performansına olumlu etki yapmaktadır. Turşu endüstrisi atıksularının tuzluluğunun yüksek olması sistemde stres koşullarını sağlamaktadır. Bu durum da literatür verilerinin aksine PHA biyopolimerlerinin üretiminin yüksek tuzluluk içeren atıksularda da yapılabildiğini göstermektedir.





6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Çalışma kapsamında zenginleştirilmiş kültür ile turşu endüstrisi salamura atıksularından maksimum PHA depolama potansiyelinin belirlenmesi için optimum şartları belirlemek üzere farklı çamur yaşları ve organik yükleme hızları ile deneyler yürütülmüştür. Deneysel bulgular ışığında turşu endüstrisi salamura atıksularının PHA depolama kapasitesi açısından sentetik substratlara göre önemli bir alternatif olduğu anlaşılmıştır. Polimer bileşiminin substrat bileşimine bağlı olduğu bilinmektedir. Turşu endüstrisi salamura atıksuları çoğunlukla laktik asit, asetat ve propiyonattan oluşmaktadır. Deneysel sonuçlar PHA biyopolimerinin kompozisyonu ağırlıklı olarak %97 (a/a) HB ve %3 (a/a) HV monomerlerinden oluştuğunu göstermiştir.

Karışık mikrobiyal kültürden PHA depolama özelliği ile zenginleştirilmiş kültür elde edilmesinde çamur yaşının etkisi önemlidir. Düşük çamur yaşlarında zenginleştirilmiş kültürün PHA depolama özelliğinin arttığı görülmüştür. Zenginleştirilmiş kültürde en yüksek PHA depolama değerleri çamur yaşı 2 günde işletilen reaktörde elde edilmiştir. Çamur yaşı 2 gün seyreltik salamura reaktöründen elde edilen maksimum PHA depolama kapasitesi %62 g KOİ/g UAKM değerindedir. Aynı reaktörde organik yükleme hızı artırıldığında maksimum PHA depolama kapasitesinin %82 g KOİ/g UAKM değerine ulaştığı görülmüştür.

Çalışmada salamura atıksuyu ile beslenen ve farklı koşullarda işletilen sistemlerden elde edilen birim substrat KOİ'si başına depolanan maksimum PHA KOİ'si olarak dönüşüm oranı aralığı 0,30 - 0,75 mg PHA(KOİ)/mg Substrat(KOİ) olarak elde edilmiş ve literatürde verilen aralığın içerisinde kalmıştır.

Çalışmada turşu endüstrisi salamura atıksuyundan biyoteknolojik yöntemler ile yüksek dönüşüm oranına sahip yenilikçi biyobozunur polimer eldesinin sağlanabileceği görülmüştür. Elde edilen sonuçlar hem gıda, kimya ve benzeri endüstrilerde kullanılabilirliği açısından hem de bir sonraki aşamada pilot ve tam ölçekli çalışmalara yol gösterici olması açısından çok önemlidir.



7. KAYNAKLAR

- Ahmed, T., Marçal, H., Lawless, M., Wanandy, N. S., Chiu, A., & Foster, L. J. R.** (2010). Polyhydroxybutyrate and its copolymer with polyhydroxyvalerate as biomaterials: influence on progression of stem cell cycle. *Biomacromolecules*, 11(10), 2707-2715.
- Akiyama, M., Taima, Y., & Doi, Y.** (1992). Production of poly (3-hydroxyalkanoates) by a bacterium of the genus *Alcaligenes* utilizing long-chain fatty acids. *Applied microbiology and biotechnology*, 37(6), 698-701.
- Albuquerque, M. G. E., Eiroa, M., Torres, C., Nunes, B. R., & Reis, M. A. M.** (2007). Strategies for the development of a side stream process for polyhydroxyalkanoate (PHA) production from sugar cane molasses. *Journal of biotechnology*, 130(4), 411-421.
- Albuquerque, M. G. E., Torres, C. A. V., & Reis, M. A. M.** (2010). Polyhydroxyalkanoate (PHA) production by a mixed microbial culture using sugar molasses: effect of the influent substrate concentration on culture selection. *Water research*, 44(11), 3419-3433.
- Albuquerque, M. G. E., Martino, V., Pollet, E., Avérous, L., & Reis, M. A. M.** (2011). Mixed culture polyhydroxyalkanoate (PHA) production from volatile fatty acid (VFA)-rich streams: effect of substrate composition and feeding regime on PHA productivity, composition and properties. *Journal of Biotechnology*, 151(1), 66-76.
- Andreeßen, B., Taylor, N., & Steinbüchel, A.** (2014). Poly (3-hydroxypropionate): a promising alternative to fossil fuel-based materials. *Appl. Environ. Microbiol.*, 80(21), 6574-6582.
- Anterrieu, S., Quadri, L., Geurkink, B., Dinkla, I., Bengtsson, S., Arcos-Hernandez, M., ... & Karabegovic, L.** (2014). Integration of biopolymer production with process water treatment at a sugar factory. *New biotechnology*, 31(4), 308-323.
- Atasoy, M., Owusu-Agyeman, I., Plaza, E., & Cetecioglu, Z.** (2018). Bio-based volatile fatty acid production and recovery from waste streams: Current status and future challenges. *Bioresource technology*, 268, 773-786.
- Bengtsson, S., Karlsson, A., Alexandersson, T., Quadri, L., Hjort, M., Johansson, P., ... & Magnusson, P.** (2017). A process for polyhydroxyalkanoate (PHA) production from municipal wastewater treatment with biological carbon and nitrogen removal demonstrated at pilot-scale. *New biotechnology*, 35, 42-53.
- Bernard, M.** (2014). Industrial potential of polyhydroxyalkanoate bioplastic: a brief review. *USURJ: University of Saskatchewan Undergraduate Research Journal*, 1(1).

- Carvalho, G., Oehmen, A., Albuquerque, M. G., & Reis, M. A.** (2014). The relationship between mixed microbial culture composition and PHA production performance from fermented molasses. *New biotechnology*, 31(4), 257-263
- Castro-Aguirre, E., Iniguez-Franco, F., Samsudin, H., Fang, X., & Auras, R.** (2016). Poly (lactic acid)—Mass production, processing, industrial applications, and end of life. *Advanced drug delivery reviews*, 107, 333-366.
- Chakravarty, P., Mhaisalkar, V., & Chakrabarti, T.** (2010). Study on polyhydroxyalkanoate (PHA) production in pilot scale continuous mode wastewater treatment system. *Bioresource technology*, 101(8), 2896-2899.
- Chen, G. Q.** (2009). A microbial polyhydroxyalkanoates (PHA) based bio-and materials industry. *Chemical Society Reviews*, 38(8), 2434-2446.
- Chen, H., Meng, H., Nie, Z., & Zhang, M.** (2013). Polyhydroxyalkanoate production from fermented volatile fatty acids: effect of pH and feeding regimes. *Bioresource technology*, 128, 533-538.
- Chua, A. S., Takabatake, H., Satoh, H., & Mino, T.** (2003). Production of polyhydroxyalkanoates (PHA) by activated sludge treating municipal wastewater: effect of pH, sludge retention time (SRT), and acetate concentration in influent. *Water research*, 37(15), 3602-3611.
- Cui, B., Huang, S., Xu, F., Zhang, R., & Zhang, Y.** (2015). Improved productivity of poly (3-hydroxybutyrate)(PHB) in thermophilic *Chelatococcus daeguensis* TAD1 using glycerol as the growth substrate in a fed-batch culture. *Applied microbiology and biotechnology*, 99(14), 6009-6019.
- Daigger, G. T., & Grady Jr, C. L.** (1982). The dynamics of microbial growth on soluble substrates: A unifying theory. *Water Research*, 16(4), 365-382.
- De Smet, M. J., Eggink, G., Witholt, B., Kingma, J., & Wynberg, H.** (1983). Characterization of intracellular inclusions formed by *Pseudomonas oleovorans* during growth on octane. *Journal of Bacteriology*, 154(2), 870-878.
- Dias, J. M., Lemos, P. C., Serafim, L. S., Oliveira, C., Eiroa, M., Albuquerque, M. G., ... & Reis, M. A.** (2006). Recent advances in polyhydroxyalkanoate production by mixed aerobic cultures: from the substrate to the final product. *Macromolecular bioscience*, 6(11), 885-906.
- Doi, Y.** (1990). Microbial polyesters. Vch.
- Don, T. M., Chen, C. W., & Chan, T. H.** (2006). Preparation and characterization of poly (hydroxyalkanoate) from the fermentation of *Haloferax mediterranei*. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, 17(12), 1425-1438.
- Duque, A. F., Oliveira, C. S., Carmo, I. T., Gouveia, A. R., Pardelha, F., Ramos, A. M., & Reis, M. A.** (2014). Response of a three-stage process for PHA production by mixed microbial cultures to feedstock shift: impact on polymer composition. *New biotechnology*, 31(4), 276-288.

- Filipe, C. D., Daigger, G. T., & Grady Jr, C. L.** (2001). Stoichiometry and kinetics of acetate uptake under anaerobic conditions by an enriched culture of phosphorus-accumulating organisms at different pHs. *Biotechnology and bioengineering*, 76(1), 32-43.
- Fradinho, J. C., Domingos, J. M. B., Carvalho, G., Oehmen, A., & Reis, M. A. M.** (2013). Polyhydroxyalkanoates production by a mixed photosynthetic consortium of bacteria and algae. *Bioresource technology*, 132, 146-153.
- Fradinho, J. C., Reis, M. A. M., & Oehmen, A.** (2016). Beyond feast and famine: Selecting a PHA accumulating photosynthetic mixed culture in a permanent feast regime. *Water research*, 105, 421-428.
- Gadgil, B. S. T., Killi, N., & Rathna, G. V.** (2017). Polyhydroxyalkanoates as biomaterials. *MedChemComm*, 8(9), 1774-1787.
- Gahlawat, G., & Srivastava, A. K.** (2017). Model-based nutrient feeding strategies for the increased production of polyhydroxybutyrate (PHB) by *Alcaligenes latus*. *Applied biochemistry and biotechnology*, 183(2), 530-542.
- Geyer, R., Jambeck, J. R., & Law, K. L.** (2017). Production, use, and fate of all plastics ever made. *Science advances*, 3(7), e1700782.
- Guventurk, A., Ozturk, D., Ozyildiz, G., Ayisigi, E., Guven, D., Zengin, G. E., ... & Insel, G.** (2020). Determination of the potential of pickle wastewater as feedstock for biopolymer production. *Water Science and Technology*.
- Güventürk, Ayşe.** (2019) Evaluation of pha biopolymer production potential of high salinity industrial wastewater. (Yüksek lisans tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Huang, T. Y., Duan, K. J., Huang, S. Y., & Chen, C. W.** (2006). Production of polyhydroxyalkanoates from inexpensive extruded rice bran and starch by *Haloferax mediterranei*. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 33(8), 701-706.
- Jambeck, J. R., Geyer, R., Wilcox, C., Siegler, T. R., Perryman, M., Andrady, A., ... & Law, K. L.** (2015). Plastic waste inputs from land into the ocean. *Science*, 347(6223), 768-771.
- Jiang, Y., Marang, L., Kleerebezem, R., Muyzer, G., & van Loosdrecht, M. C.** (2011). Polyhydroxybutyrate production from lactate using a mixed microbial culture. *Biotechnology and bioengineering*, 108(9), 2022-2035.
- Johnson, K., Jiang, Y., Kleerebezem, R., Muyzer, G., & van Loosdrecht, M. C.** (2009). Enrichment of a mixed bacterial culture with a high polyhydroxyalkanoate storage capacity. *Biomacromolecules*, 10(4), 670-676.
- Karaca, Selin.** (2018). Süt endüstrisi atıksuyu ve organik evsel katı atığın hammadde olarak kullanılmasıyla karışık kültürden polihidroksialkanoat (pha) eldesi. (Yüksek lisans tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

- Khanna, S., & Srivastava, A. K.** (2005). Recent advances in microbial polyhydroxyalkanoates. *Process biochemistry*, 40(2), 607-619.
- Koller, M., Hesse, P., Bona, R., Kutschera, C., Atlić, A., & Braunegg, G.** (2007, August). Biosynthesis of high quality polyhydroxyalkanoate co-and terpolyesters for potential medical application by the archaeon *Haloferax mediterranei*. In *Macromolecular symposia* (Vol. 253, No. 1, pp. 33-39). Weinheim: WILEY-VCH Verlag.
- Kosseva, M. R., & Rusbandi, E.** (2018). Trends in the biomanufacture of polyhydroxyalkanoates with focus on downstream processing. *International journal of biological macromolecules*, 107, 762-778.
- Kourmentza, C., Plácido, J., Venetsaneas, N., Burniol-Figols, A., Varrone, C., Gavala, H. N., & Reis, M. A.** (2017). Recent advances and challenges towards sustainable polyhydroxyalkanoate (PHA) production. *Bioengineering*, 4(2), 55.
- Krishnamurthy, A., & Amritkumar, P.** (2019). Synthesis and characterization of eco-friendly bioplastic from low-cost plant resources. *SN Applied Sciences*, 1(11), 1432.
- Lageveen, R. G., Huisman, G. W., Preusting, H., Ketelaar, P., Eggink, G., & Witholt, B.** (1988). Formation of polyesters by *Pseudomonas oleovorans*: effect of substrates on formation and composition of poly-(R)-3-hydroxyalkanoates and poly-(R)-3-hydroxyalkenoates. *Appl. Environ. Microbiol.*, 54(12), 2924-2932.
- Lefebvre, O., & Moletta, R.** (2006). Treatment of organic pollution in industrial saline wastewater: a literature review. *Water research*, 40(20), 3671-3682.
- Lemoigne, M.** (1926). Products of dehydration and of polymerization of β -hydroxybutyric acid. *Bull Soc Chem Biol*, 8, 770-782.
- Li, D., Yin, F., & Ma, X.** (2020). Towards biodegradable polyhydroxyalkanoate production from wood waste: Using volatile fatty acids as conversion medium. *Bioresource Technology*, 299, 122629.
- Madison, L. L., & Huisman, G. W.** (1999). Metabolic engineering of poly (3-hydroxyalkanoates): from DNA to plastic. *Microbiol. Mol. Biol. Rev.*, 63(1), 21-53.
- Mannina, G., Presti, D., Montiel-Jarillo, G., & Suárez-Ojeda, M. E.** (2019). Bioplastic recovery from wastewater: a new protocol for polyhydroxyalkanoates (PHA) extraction from mixed microbial cultures. *Bioresource technology*, 282, 361-369.
- Marchessault, R. H.** (1996). Tender Morsels for Bacteria-Recent developments in microbial polyesters. *Trends in Polymer Science*, 5(4), 163-168.
- Majone, M., Massanisso, P., Carucci, A., Lindrea, K., & Tandoi, V.** (1996). Influence of storage on kinetic selection to control aerobic filamentous bulking. *Water Science and Technology*, 34(5-6), 223.

- Martinez, G. A., Rebecchi, S., Decorti, D., Domingos, J. M., Natolino, A., Del Rio, D., ... & Fava, F. (2016).** Towards multi-purpose biorefinery platforms for the valorisation of red grape pomace: production of polyphenols, volatile fatty acids, polyhydroxyalkanoates and biogas. *Green Chemistry*, 18(1), 261-270.
- Możejko-Ciesielska, J., & Kiewisz, R. (2016).** Bacterial polyhydroxyalkanoates: Still fabulous?. *Microbiological research*, 192, 271-282.
- Muhammadi, Shabina, Afzal, M., & Hameed, S. (2015).** Bacterial polyhydroxyalkanoates-eco-friendly next generation plastic: production, biocompatibility, biodegradation, physical properties and applications. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 8(3-4), 56-77.
- Ng, K. S., Wong, Y. M., Tsuge, T., & Sudesh, K. (2011).** Biosynthesis and characterization of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) copolymers using jatropha oil as the main carbon source. *Process Biochemistry*, 46(8), 1572-1578.
- Obruca, S., Benesova, P., Marsalek, L., & Marova, I. (2015).** Use of lignocellulosic materials for PHA production. *Chemical and biochemical engineering quarterly*, 29(2), 135-144.
- Pittmann, T., & Steinmetz, H. (2016).** Potential for polyhydroxyalkanoate production on German or European municipal waste water treatment plants. *Bioresource technology*, 214, 9-15.
- Raza, Z. A., Abid, S., & Banat, I. M. (2018).** Polyhydroxyalkanoates: Characteristics, production, recent developments and applications. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 126, 45-56.
- Raza, Z. A., Tariq, M. R., Majeed, M. I., & Banat, I. M. (2019).** Recent developments in bioreactor scale production of bacterial polyhydroxyalkanoates. *Bioprocess and biosystems engineering*, 42(6), 901-919.
- Rehm, B. H., & Steinbüchel, A. (1999).** Biochemical and genetic analysis of PHA synthases and other proteins required for PHA synthesis. *International journal of biological macromolecules*, 25(1-3), 3-19.
- Reis, M. A. M., Serafim, L. S., Lemos, P. C., Ramos, A. M., Aguiar, F. R., & Van Loosdrecht, M. C. M. (2003).** Production of polyhydroxyalkanoates by mixed microbial cultures. *Bioprocess and biosystems engineering*, 25(6), 377-385.
- Rodriguez-Valera, F., & Lillo, J. A. (1992).** Halobacteria as producers of polyhydroxyalkanoates. *FEMS microbiology reviews*, 9(2-4), 181-186.
- Rubin, B. S. (2011).** Bisphenol A: an endocrine disruptor with widespread exposure and multiple effects. *The Journal of steroid biochemistry and molecular biology*, 127(1-2), 27-34.
- Salehizadeh, H., & Van Loosdrecht, M. C. M. (2004).** Production of polyhydroxyalkanoates by mixed culture: recent trends and biotechnological importance. *Biotechnology advances*, 22(3), 261-279.

- Satoh, H., Iwamoto, Y., Mino, T., & Matsuo, T.** (1998). Activated sludge as a possible source of biodegradable plastic. *Water Science and Technology*, 38(2), 103-109.
- Satoh, H., Sakamoto, T., Kuroki, Y., Kudo, Y., & Mino, T.** (2016). Application of the Alkaline-Digestion-HPLC Method to the Rapid Determination of Polyhydroxyalkanoate in Activated Sludge. *Journal of Water and Environment Technology*, 14(5), 411-421.
- Serafim, L. S., Lemos, P. C., Albuquerque, M. G., & Reis, M. A.** (2008). Strategies for PHA production by mixed cultures and renewable waste materials. *Applied microbiology and biotechnology*, 81(4), 615-628.
- Sindhu, R., Silviya, N., Binod, P., & Pandey, A.** (2013). Pentose-rich hydrolysate from acid pretreated rice straw as a carbon source for the production of poly-3-hydroxybutyrate. *Biochemical engineering journal*, 78, 67-72.
- Singh Saharan, B., Grewal, A., & Kumar, P.** (2014). Biotechnological production of polyhydroxyalkanoates: a review on trends and latest developments. *Chinese Journal of Biology*, 2014.
- Tan, I. K. P., Kumar, K. S., Theanmalar, M., Gan, S. N., & Gordon Iii, B.** (1997). Saponified palm kernel oil and its major free fatty acids as carbon substrates for the production of polyhydroxyalkanoates in *Pseudomonas putida* PGA1. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 47(3), 207-211.
- Valentino, F., Morgan-Sagastume, F., Campanari, S., Villano, M., Werker, A., & Majone, M.** (2017). Carbon recovery from wastewater through bioconversion into biodegradable polymers. *New biotechnology*, 37, 9-23.
- Van-Thuoc, D., Quillaguaman, J., Mamo, G., & Mattiasson, B.** (2008). Utilization of agricultural residues for poly (3-hydroxybutyrate) production by *Halomonas boliviensis* LC1. *Journal of applied microbiology*, 104(2), 420-428.
- Verma R, Vinoda KS, Papireddy M, Gowda ANS** (2016) Toxic pollutants from plastic waste -a review. *Int Conf Solid Waste Manag Proc Environ Sci* 2016:701–708
- Villano, M., Valentino, F., Barbetta, A., Martino, L., Scandola, M., & Majone, M.** (2014). Polyhydroxyalkanoates production with mixed microbial cultures: from culture selection to polymer recovery in a high-rate continuous process. *New biotechnology*, 31(4), 289-296.
- Wallen, L. L., & Rohwedder, W. K.** (1974). Poly-. beta.-hydroxyalkanoate from activated sludge. *Environmental science & technology*, 8(6), 576-579.

Url-1 <<https://www.european-bioplastics.org/bioplastics/>>

Url-2 <<https://www.quora.com/What-is-the-chemical-structure-of-plastic>>

Url-3 <<https://www.nationalgeographic.com/environment/2018/07/ocean-plastic-pollution-solutions/>>

8. ÖZGEÇMİŞ



Ad-Soyad : Dilara ÖZTÜRK
Doğum Tarihi ve Yeri : 16.07.1995/Bayrampaşa
E-posta : dilaoztrk@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2017, İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği
- **Yüksek Lisans** : 2020, İstanbul Teknik Üniversitesi, Çevre Mühendisliği, Çevre Bilimi, Mühendisliği ve Yönetimi

MESLEKİ DENEYİM:

2018 - 2020 Tübitak Proje Asistanı

2020 - Halen Gebze Teknik Üniversitesi Araştırma Görevlisi

YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- Guventurk, A., Ozturk, D., Ozyildiz, G., Ayisigi, E., Guven, D., Zengin, G. E., ... & Insel, G. (2020). Determination of the potential of pickle wastewater as feedstock for biopolymer production. *Water Science and Technology*.