

Benzo[a]anthracene'nin aktif çamur üzerine kronik etkisinin respirometrik incelenmesi

Serden BAŞAK*, Emine ÇOKGÖR, Derin ORHON

İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Environmental Biotechnology Programı, 34469, Ayazağa, İstanbul

Özet

Benzo[a]anthracene (B[a]A), toksik ve karsinojen bir polisiklik aromatik hidrokarbon (PAH) olup sigara dumanında, dizel araçların egzoz dumanında, yangın sonucu çıkan dumanlarda, ticari solventlerde vb. bulunmaktadır. B[a]A, Amerika'daki Çevresel Koruma Ajansı (Environmental Protection Agency - EPA) tarafından öncelikli kirleticiler listesinde yer alan 16 PAH'tan biridir. Bu çalışmada, benzo[a]anthracene (B[a]A), model zenobiyotik olarak seçilmiş ve B[a]A'nın sentetik pepton karışımına alışımlı aktif çamur üzerindeki kronik etkisi incelenmiştir. Aklimasyon çalışmaları İSKİ Paşaköy İleri Biyolojik Atıksu Arıtma Tesisi'nden alınan biyokütle ile başlatılmış, hidrolik bekletme süresi 1 gün olan doldur-boşalt reaktörler çamur yaşı 10 gün olarak işletilmiştir. Kronik deneylere başlamadan önce sistem 3 ay süre ile organik madde olarak evsel atıksuyu en iyi temsil ettiği düşünülen sentetik pepton karışımı (600 mg KOİ/L) ile beslenmiştir. Kronik etkinin belirlenmesi için günde iki çevrim ile çalıştırılan çamur yaşı 10 gün olan bir ardışık kesikli reaktör (AKR) sistemi kullanılmıştır. Sadece sentetik pepton karışımı ile beslenen AKR sistemi, kronik etkinin belirlenmesi için 21 gün boyunca sabit miktarda B[a]A (0.011 g/L) eklenerek izlenmiştir. B[a]A'nın aktif çamur üzerine olan kronik etkisi, respirometrik yöntemin yanı sıra konvansiyonel parametreler ile de incelenmiştir. 0.011 g/L B[a]A eklemesinin KOİ giderimi açısından AKR sistemi üzerine bir etkisi olmadığı anlaşılmıştır. Yürütülen modelleme çalışması, respirometrik testler aracılığıyla Modifiye Edilmiş Aktif Çamur Modeli No. 3'teki kinetikler hakkında deneysel veri desteği ve bilgi sağlamıştır. Pepton karışımının biyolojik parçalanmasında B[a]A ilavesi hidroliz hızında bir artışa neden olmuştur. Bunun yanısıra sistemin depolama mekanizması üzerinde de bir etkisi olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Zenobiyotik, PAH, aktif çamur, Benzo[a]anthracene, modelleme, respirometre.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Serden BAŞAK. serdenb@gmail.com; Tel: (212) 285 37 85.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programı'nda tamamlanmış olan "Respirometric analysis of benzo[a]anthracene induced inhibition on peptone biodegradation" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 06.12.2010 tarihinde dergiye ulaşmış, 21.02.2011 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 30.04.2012 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Bu makaleye "Başak, S., Çokgör, E., Orhon, D., (2011) 'Benzo[a]anthracene'nin aktif çamur üzerine kronik etkisinin respirometrik incelenmesi', İTÜ Dergisi/E Su Kirlenmesi Kontrolü, 21: 2, 69-77" şeklinde atıf yapabilirsiniz.

Respirometric analysis of the chronic effect of Benzo[a]anthracene on activated sludge

Extended abstract

In this study, activated sludge taken from İstanbul ISKI Paşaköy Biological Treatment Plant, acclimated to synthetic peptone mixture for 6 months. Benzo[a]anthracene (B[a]A) was selected as model xenobiotic and the effect of B[a]A to the acclimated activated sludge was investigated. B[a]A is a toxic and carcinogen polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) and generated via cigarette smoke, diesel exhaust, commercial solvents etc. B[a]A is also listed in Environmental Protection Agency (EPA) priority pollutant list.

In this study, 0.011 g/L B[a]A was added to the sequencing batch reactor (SBR). The chronic effect of B[a]A to activated sludge, were performed and monitored through respirometric studies as well as conventional parameters. The activated sludge operated 10 sludge ages for chronic effects. The chronic effect was estimated by using a multi-component model.

0.011 g/L B[a]A addition has no effect on COD removal. While biodegradation of peptone mixture, the B[a]A addition effects hydrolysis rate and PHA storage mechanism. The amount of B[a]A in activated sludge and supernatant monitored through high performance liquid chromatography (HPLC).

PAHs, which are a class of xenobiotic, are unique contaminants in the environment because they are generated continuously by the inadvertently incomplete combustion of organic matter. PAHs include 70 natural and anthropogenic organic compounds constituted by aromatic rings, ranging between two and seven, and mainly derived from petroleum activities.

In the 20th century there was a great increase of anthropogenic production of PAHs by combustion of fossil fuel. Beside of predominating anthropogenic sources e.g. road traffic and combustion of fossil fuels, there are also natural sources, e.g. volcanic eruptions and forest fires. PAHs consist of fused benzene rings in linear, angular or clustered arrangements and contain by definition only carbon

and hydrogen atoms. However, nitrogen, sulfur and oxygen atoms may readily substitute in the benzene rings to form heterocyclic aromatic compounds, which are commonly grouped with the PAHs. Due to their toxicity, 16 PAHs were listed by U.S. Environmental Protection Agency (USEPA) as priority pollutants, which should be monitored in aquatic and terrestrial ecosystems.

The increase in the hydrophobicity and electrochemical stability is associated with an increase in the number of benzene rings and angularity of a PAH molecule.

The high molecular weight (HMW) PAHs are more persistent and recalcitrant than the low molecular weight (LMW) PAHs. The stability and distribution of the PAHs in the natural environment is influenced by the configuration of the aromatic rings, physico-chemical properties.

PAHs are considered as important environmental pollutants since many of the compounds in this group are of major concern to environmental agencies and researchers worldwide due to their mutagenic, toxic, genotoxic and carcinogenic properties depending upon the number and configuration of the benzene rings and the presence and position of their substituents.

Microorganisms, such as bacteria and fungi, may transform the PAHs to other organic compounds or to inorganic end products such as carbon dioxide and water. The latter process has been referred to as mineralization.

Some PAH-degrading microorganisms, primarily bacteria, are capable to use the PAHs as a carbon and energy source, and may thus transform the contaminants into molecules that can enter the organisms' central metabolic pathways. Other microorganisms have the capacity to degrade PAHs, while living on a widely available substrate. Such co-metabolism does not always result in growth of the microorganism, and sometime the cosubstrate, i.e. the PAH, is only transformed into another compound without any apparent benefit for the organism.

Keywords: *Xenobiotic, PAH, activated sludge, Benzo[a]anthracene, modeling, respirometer.*

Giriş

Zenobiyotik terimi, Yunanca'da 'yabancı' anlamına gelen 'ξένος (xenos)' ve 'yaşam' anlamına gelen 'βίος (bios, vios)' sözcükleriyle Yunanca'daki '-τικός, -ή, -ό (tic)' sıfat ekinden türetilmiştir. Zenobiyotikler, genel olarak, özellikle sentetik olarak üretilen ve canlılara yabancı olan organik bileşikler olarak tanımlanmaktadır. Bu kapsamda zenobiyotikler, kimyasal, petrokimyasal maddeler, pestisitler, plastikler, yüzey aktif maddeler, koruyucular, solventler, kokular, tatlandırıcılar, endokrin sistemi bozucu maddeler ve ilaçlar gibi organikler olarak gruplanmaktadır. Günümüzde, bu gruplara giren 100000'den fazla kimyasal bileşik bulunmaktadır. Bunların yaklaşık 40000'i günlük hayatta kullanılan ve yıllık tüketimi 1 tonu aşan kimyasallardır. Zenobiyotiklerin 70000 kadarı insan ve hayvan sağlığını olumsuz yönde etkileyen toksik ve kanserojen etkileri ve çevre ile biyolojik sistemlerdeki yüksek dayanıklılıkları nedeniyle çevreyi giderek daha fazla tehdit etmektedirler. Zenobiyotikler, hammadde ve katkı maddesi gibi pek çok endüstriyel üretim sürecinde kullanılıp, sonrasında çevreye deşarj edilirler. Bu nedenle, toksisitelerinin değerlendirilmesi ve arıtma sistemleri üzerindeki etkilerinin araştırılması büyük önem taşır. Sentetik ve toksik kökenleri, yüksek miktarlarda üretilmeleri, kanserojen etkileri ve çevrede varlıklarını uzun süre korumalarından dolayı oldukça ilgi görmektedirler. Ayrıca, çevrede zorlukla belirlenebilen düşük konsantrasyonları, canlılar ve biyolojik arıtma sistemleri üzerindeki tam olarak bilinmeyen toksik etkileri, biyolojik ayrışma çalışmalarının bu bileşikler üzerine odaklanmasına neden olmaktadır (Rieger vd. 2002; Andrea vd., 2005).

Zenobiyotikler; işlenmemiş materyal olarak veya katkı maddesi olarak ve atık su deşarjları gibi birçok endüstriyel üretim prosesinde bulunmakta ve sonunda ise çevreye bırakılmaktadırlar. Zenobiyotiklerin varlığının saptanmasındaki zorluk, çevrede çok düşük seviyelerde bulunmalarından dolayıdır (Katipoglu, 2007; Schmidt-Bleek ve Haberland, 1980).

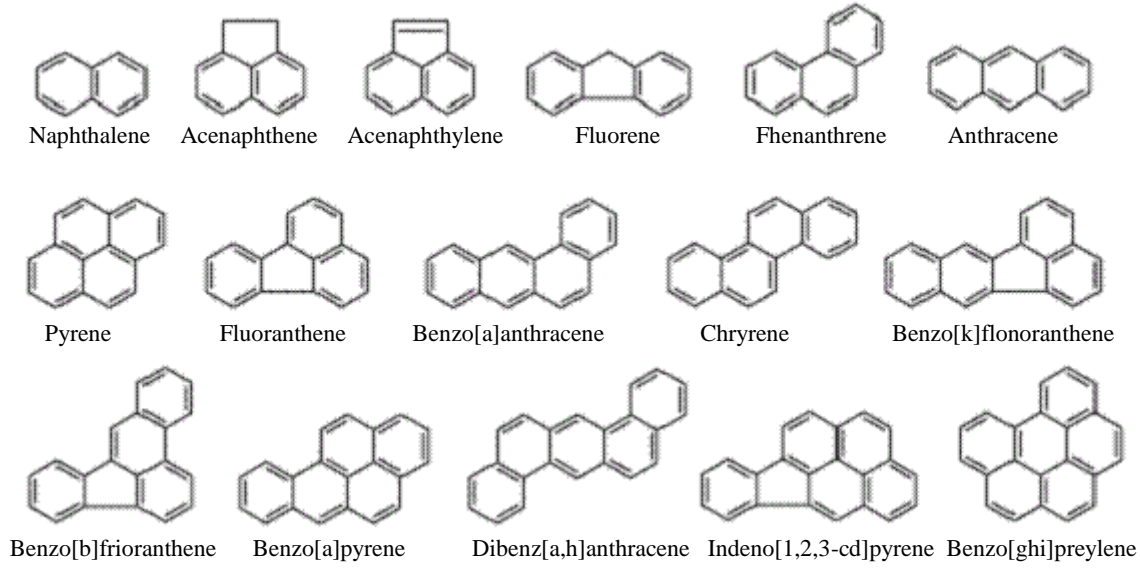
Zenobiyotikler; endüstriyel atıklar, pestisit uygulamaları, düşük sıcaklıkta yanma yoluyla olu-

şan istenmeyen ürün oluşumları ve herbisit üretimi, farmasötikler ve kişisel bakım ürünleri, evsel kimyasal kullanımı, yağmur suları, atmosfer kaynaklı su, trafik emisyonu ve bina materyallerinin erezyonu gibi birçok farklı kaynaktan meydana gelmektedirler (Katipoglu, 2007; Schmidt-Bleek ve Haberland, 1980; Ross ve Birnbaum, 2003). Polisiklik aromatik hidrokarbonlu (PAH) atık su, çevresel zenobiyotiklerin en önemli kaynaklarından birisidir (U.S. Department of Health ve Human Services, 1995).

Zenobiyotiklerin bir sınıfı olan PAH'lar, organik materyallerin tamamlanmamış yanmaları sonucunda sürekli oluşturulduklarından, çevre için önemli kirleticilerdir. PAH'lar 2 ile 7 arasında değişen aromatik halka içeren ve başlıca petrol aktivitelerinden oluşan 70 kadar doğal ve insan kaynaklı organik bileşiklerdir. 20. yüzyılda, fosil yakıtlarının kullanılmasıyla insan kaynaklı PAH oluşumunda çok büyük artış olmuştur. Yollardaki trafiğin artması ve fosil yakıtlarının yakılması gibi baskın insan kaynaklarının yanı sıra, volkanik patlamalar ve orman yangınları gibi doğal kaynaklarda bulunmaktadır. PAH'lar doğrusal, açılı veya kümelenme düzenlenmelerini içeren birleşmiş benzen halkalarından meydana gelmişlerdir ve yalnızca karbon ve hidrojen içermeleriyle tanımlanmaktadırlar. Bununla birlikte azot, kükürt ve oksijen atomları genellikle PAH'larla birlikte gruplandırılan heterosiklik aromatik bileşikler oluşturmak için benzen halkasına kolayca bağlanabilmektedirler (Andrea vd., 2005).

Toksisitelerinden dolayı 16 PAH, Çevresel Koruma Ajansı (Environmental Protection Agency - USEPA) tarafından öncelikli kirleticiler olarak listelenmişlerdir. Bunların sudaki ve karasal ekosistemde izlenmeleri zorunludur. USEPA tarafından listelenen 16 PAH'ın şekilleri Şekil 1'de verilmiştir (Howsam ve Jones, 1998).

Ayrıca PAH'lar, doğada normal olarak PAH'larla birlikte bulunan alkil gruplarıyla yer değiştirmektedirler. Tüm PAH grupları ve ilgili bileşikler bazen polisiklik aromatik bileşikler (PAC) olarak adlandırılmaktadırlar. PAH'lar, toksisiteleri, dayanıklılıkları ve çevresel yaygınlıkları



Şekil 1. USEPA öncelikli kirleticiler listesinde yer alan 16 PAH

nedeniyle geniş şekilde araştırılmaktadırlar (Kanaly ve Harayama, 2000; Lundstedt, 2003).

Hidrofilikliklerindeki artış ve elektrokimyasal kararlılıkları, PAH moleküllerindeki benzen halkalarının sayısı ve aralarındaki açılarla ilgilidir. Yüksek mol kütleli PAH'lar, düşük mol kütleri PAH'lardan daha dayanıklı ve zor ayrışabilirlerdir. PAH'ların doğal çevredeki kararlılık ve dağılımları aromatik halkalarının konfigürasyonları ve fizikokimyasal özelliklerine bağlıdır (Cerniglia, 1992; Lundstedt, 2003).

Doğadaki PAH'ların çoğunluğu, volkanlardan, orman yangınlarından, odun ve kömürlerin yakılmalarından, asfalt üretimi asfalttan, otomobil ve kamyon egzozlarından havaya salınmaktadır. Bunlar ayrıca endüstriyel tesisler ve atık su arıtma tesislerinden boşaltılan sulara da bulunmaktadır. Ayrıca tehlikeli atık bölgelerinde depolardaki konteynırlardan toprağa da sızabilmektedirler. Bunlara ilave olarak PAH'lar insan kaynaklı besin maddelerinden de oluşabilmektedirler. PAH'lar, piroliz adı verilen tamamlanmamış yanmanın ürünleri olduklarından çevreye salınımları yaygındır. PAH'lar; hava, toprak, sediment, su, yağlar, katran ve yiyecek malzemeleri gibi birçok çevresel örnekte saptanmıştır (Albert ve Juhasz; 2000; Jones vd., 1989a; Jones vd., 1989b).

PAH'lar önemli çevresel kirleticiler olarak bilinmektedirler. Çünkü bu gruptaki birçok bileşik, benzen halkalarının sayısı ve konfigürasyonları ile bunların süstituentlerinin varlığı ve pozisyonlarına bağlı olarak mutajenik, toksik, genotoksik ve karsinojenik özelliklerinden dolayı tüm dünyada birçok çevresel kuruluş ve araştırmacının dikkatini çekmektedirler (Bau-mard, vd., 1999; USEPA, 1993; Anuradha, 2005).

PAH'ların yağda çözünmeleri, çevresel dayanıklılıkları ve genotoksisiteleri 4 veya 5 benzen halkasının birleşerek moleküler büyüklüğün artmasıyla artmaktadır (Cerniglia, 1992).

PAH'lar; (1) kronik sağlık etkileri (karsinojen); (2) mikrobiyal dayanıklılık; (3) yüksek biyolojik birikim potansiyeli ve (4) geleneksel arıtım proseslerinde düşük giderim verimine sahiptirler. 4-7 halkalı yüksek mol kütleli PAH'lar oldukça mutajenik ve karsinojenik olmalarına rağmen, 2-3 halkalı düşük mol kütleli PAH'lar daha az mutajeniktirler. Ancak daha yüksek toksisiteye sahip olabilmektedirler. Karsinojenik PAH'lar; fluoranthene, pyrene, B[A]A, chrysene, benzo[b]luoranthene, benzo-[k]fluoranthene, B[a]P, dibenzo[a,h]anthracene, benzo[g,h,i]-perylene ve indeno[1,2,3-cd]pyrene'dir. Karsinojenik olmayan PAH'lar; naphthalene, acenaphthylene,

acenaphthene, fluorene, anthra-cene ve phenanthrene'dir (Hurst, 1995). Birçok durumda; ana bileşenler nispeten inerttirler ancak metabolitleri yüksek derecede toksiktirler. Düşük mol kütleli PAH'lar fosil yakıt birikintilerinde baskındırlar. Bunlar daha kararsızdırlar ve su/hava arayüzeyinden buhar-laşarak atmosfere kolayca karışabilmektedirler (Humphries, 2006).

PAH'ların fiziksel ve kimyasal karakteristikleri çok stabil olduğundan dayanıklı organik kirleticilerin (POP)'ların en zor arıtılabilenlerindedir (Chang vd., 2002). Düşük mol kütleli PAH'lar su kolonundan, buharlaşma, mikrobiyal oksidasyon ve sedimentasyon ile uzaklaştırılmaktadır. Benzo[a]pyrene içeren yüksek mol kütleli PAH'lar ortamdan öncelikle fotooksidasyon ve sedimentasyon ile uzaklaştırılmaktadır (Brooks, 1997). Kontamine olmuş toprak veya katı atıklardan PAH'ların uzaklaştırılması için son yıllarda biyodegradasyon, kimyasal ve fotodegradasyon gibi farklı yaklaşımlar üzerinde durulmuştur. Bunlardan başka; PAH'lardan kontamine olmuş toprak veya sedimentlerin temizlenmesi için sürfaktanların kullanıldığı bazı ekstraksiyon metodları başarıyla uygulanmıştır (Chang vd., 2002; N'Guessan vd., 2004). PAH'ları degrades eden doğal mikrobiyal popülasyonun kapasitesini etkileyen birçok çevresel faktör vardır. Sıcaklık, pH, toprak, oksijen derişimi, oksidasyon-redüksiyon potansiyeli ve diğer substratların varlığı gibi çevresel faktörler arasındaki etkileşim sıklıkla biyodegradasyonun üzerinde etkili olduğu saptanmıştır (Fairey, 2003). Ancak degradasyon farklı transformasyon ürünleriyle sonuçlanabilmektedir. Bunların bazıları potansiyel akümüle olan maddelerdir (Lundstedt, 2003).

Bu çalışmada, Benzo[a]anthracene (B[a]A), model zenobiyotik olarak seçilmiş ve B[a]A'nın sentetik pepton karışımına alışmış ardışık kesikli sistem üzerinde kronik etkisi konvansiyonel ve respirometrik yöntemler ile incelenmiştir.

Materyal ve metod

Aklımasyon çalışmaları İSKİ Paşaköy İleri Biyolojik Atıksu Arıtma Tesisi'nden alınan biyokütle ile başlatılmış, hidrolik bekletme süresi 1

gün olan doldur-boşalt reaktörler çamur yaşı 10 gün olarak işletilmiştir. Kronik deneylere başlamadan önce sistem 3 ay süre ile organik madde olarak evsel atıksuyu en iyi temsil ettiği düşünülen sentetik pepton karışımı (600 mg KOİ/L) ile beslenmiştir (Tablo 1). Kronik etkinin belirlenmesi için günde iki çevrim ile çalıştırılan çamur yaşı 10 gün olan bir ardışık kesikli reaktör (AKR) sistemi kullanılmıştır

Tablo 1. Sentetik pepton çözeltisi içeriği (ISO 8192, 1995)

Madde	Konstantrasyon (g/L)
Pepton	16
Et ekstraktı	11
Üre	3
NaCl	0.7
CaCl ₂ .2H ₂ O	0.4
MgSO ₄ .7H ₂ O	0.2
K ₂ HPO ₄	2.8

B[a]A'nın aktif çamur üzerine olan kronik etkisi, respirometrik yöntemin yanı sıra konvansiyonel parametreler ile de incelenmiştir. Sisteme B[a]A (Fluka, 1g) 21 gün boyunca sabit olarak 0.011 g/L miktarında eklenmiştir. B[a]A'sız AKR 21. gün, B[a]A'lı AKR 21. gün ve B[a]A'sız AKR -5. günlerde farklı set deneyler yapılmıştır. Setlerin detayları Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. Set detayları

Setler	Detay	Pepton karışımı ilavesi
Set 1	1. gün B[a]A ilavesiz	500 mg KOİ/L
Set 2	21.gün B[a]A ilaveli	250 mg KOİ/L
Set 3	-5.gün, B[a]A ilavesiz	250 mg KOİ/L

Respirometrik analizler AppliTek Ra-Combo Respirometre cihazı ile yapılmıştır. Analiz sırasında oluşabilecek olası nitrifikasyonu önlemek üzere Hach marka nitrifikasyon inhibitörü (2533TM) kullanılmıştır.

pH, askıda katı madde (AKM) ve uçucu askıda katı madde (UAKM) analizleri Standart Metotlara (2005) göre yapılmıştır. Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) numuneleri ise 0.45 µm membran filtreden geçirilmiş ve analizleri ISO 6060 metoduna (1989) göre yapılmıştır.

Polihidroksialkanoatlar (PHA) aktif çamurdaki en çok ölçülen polimerlerden bir tanesidir. PHA'nın en bilinen bileşenleri ise polihidroksibütirat (PHB), polihidroksivalerat (PHV) ve 3-hidroksi-2-metilvalerat (3H2MV)'dir. PHA analizleri Agilent 6890N marka gaz kromatografi (GC) cihazı ile Beun ve diğerleri (2000)'nin belirttiği metoda göre yapılmıştır.

Tüm PAH analizleri PDA (DAD) dedektörlü, Macherey-Nagel Nucleosil C₁₈ kolonlu Thermo Surveyor marka HPLC ile yapılmıştır. Mobil faz olarak asetonitril-su (70:30) karışımı kullanılmıştır. Ana reaktörden atılan 1.5 L hacmindeki çamur çöktürülmüş ve iki defa yıkanmıştır. Daha sonra bu hacim ile respirometrik deney yapılmasını takiben, aktif çamur yeniden çöktürülmüş, çöken aktif çamurdaki analizler Miega ve diğerlerine (2003), süpernatanttaki analizler ise Santos (2007)'a göre yapılmıştır.

Deneysel sonuçlar

Konvansiyonel parametreler

B[a]A ilavesiz ve ilave edildiği tüm koşullarda çalışma boyunca KOİ giderimi etkilenmemiş ve %87 değerinde bulunmuştur. pH tüm deney setlerinde 6.9 olarak ölçülmüştür.

PAH sonuçları

Set 2 ve Set 3'ün aktif çamur ve süpernatantında yapılmış olan PAH sonuçları Tablo 3'te verilmiştir. Aktif çamur sistemine PAH olarak sadece B[a]A ilave edildiği için, sadece B[a]A'ya ait değerler mevcuttur. Set 1'de ise B[a]A eklenmesi yapılmadığı için ölçüm yapılmamıştır.

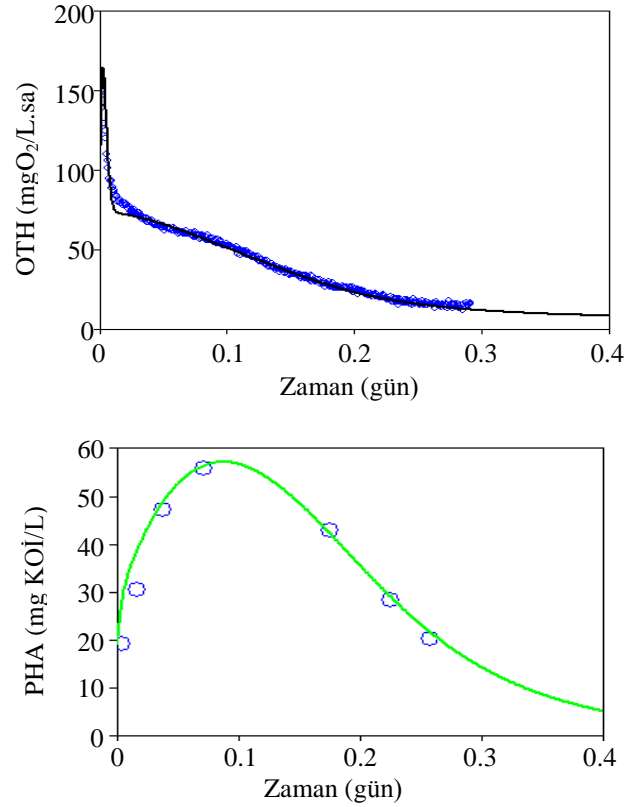
Tablo 3. PAH sonuçları

Set	Süpernatant (B[A]A mg/L)	Aktif çamur (B[A]A mg/kg)
Set 1	0	0
Set 2	62	209
Set 3	4.2	168

Respirometrik ve model sonuçları

Set 1 – Set 3'e ait respirometrik ve PHA sonuçlarına ait grafikler Şekil 2 ile 4 arasında verilmiştir. Grafiklerdeki düz çizgiler model sonuç-

larını, dairesel çizgiler ise deneysel ölçümleri göstermektedir. Aquasim programı ve bu programda modifiye edilmiş ASM3 çoklu bileşen modeli kullanılmıştır. B[a]A'sız AKR'deki 21. güne (Set 1) ait respirometrik ve PHA model sonuçları Şekil 2'de verilmiştir.



Şekil 2. Set 1 Respirometre ve PHA model sonuçları

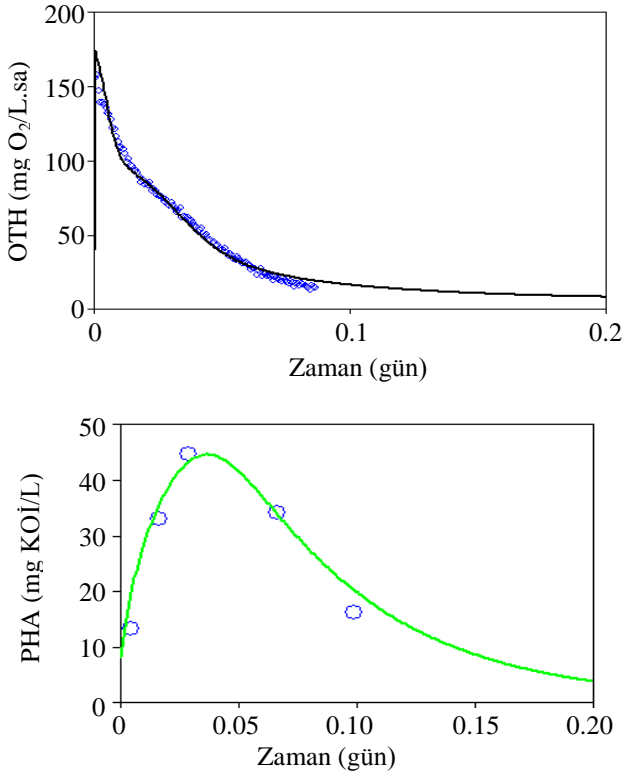
Şekil 3'te AKR'deki B[a]A'lı 21. güne (Set 2) ait respirometrik ve PHA model sonuçları gösterilmiştir.

AKR'deki B[a]A'sız -5. güne (Set 3) ait respirometrik ve PHA model sonuçları ise Şekil 4'te gösterilmiştir.

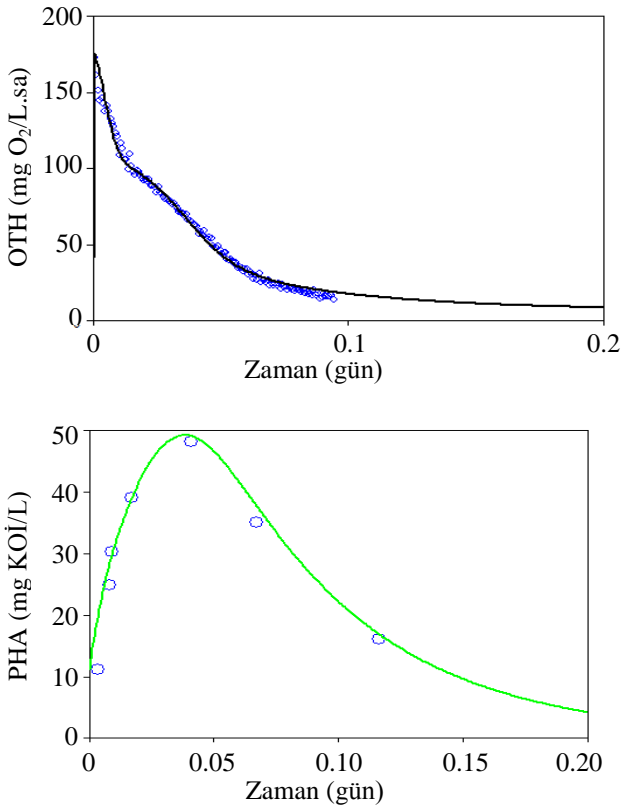
Yapılan modelleme çalışmalarına göre elde edilen kinetik parametreler Tablo 4'te verilmiştir.

Tartışmalar

0.011 g/L B[a]A eklemesinin KOİ giderimi açısından AKR sistemi üzerine bir etkisi olmadığı görülmüştür.



Şekil 3. Set 2 Respirometre ve PHA model sonuçları



Şekil 4. Set 3 Respirometre ve PHA model sonuçları

Tablo 4. Model sonuçlarına ait kinetik parametreler ($Y_H=0.65$ mg KOİ/mg KOİ, $Y_{STO}=0.80$ mg KOİ/mg KOİ, $b_H=0.10$ gün⁻¹)

Parametre	Birim	Set 1	Set 2	Set 3
μ_{Hmaks}	gün ⁻¹	5.5	5.5	5.5
K_S	mg KOİ/L	23	23	23
k_h	gün ⁻¹	6	6	5.7
K_X	g KOİ/g KOİ	0.34	0.063	0.055
k_{STO}	gün ⁻¹	2.0	2.5	2.5
K_{STS}	mg KOİ/L	9.5	9.5	9.5
r_G	gün ⁻¹	7	11	11
Aktivite	%	58	72	72

PAH sonuçlarına göre, aktif çamurda B[a]A birikimi tespit edilmiştir. Süpernatantta ise B[a]A miktarı, B[a]A eklenmesi kesildikten sonraki 5. günde belirgin oradan azalmış olmasına rağmen, aktif çamurdaki miktar aynı oranda azalmamıştır.

Tablo 4'teki sonuçlara göre PHA'nın depolama hızı (k_{STO}) ve PHA üzerinde büyüme hızı artmıştır. Sonuçlar, PHA deneysel sonuçlarının modellenmesi ile de örtüşmektedir.

Sonuçlar

Bu çalışmada, ABD Çevre Koruma Ajansı (USEPA) tarafından öncelikli kirleticiler listesinde yer alan 16 PAH'tan biri olan Benzo[a]anthracene (B[a]A) adlı zenobiyotiğin aktif çamur üzerine etkileri araştırılmıştır. 0.011 g/L B[a]A ilavesinin pepton karışımının biyolojik arıtılabilirliği üzerine herhangi bir olumsuz etkisinin olmadığı anlaşılmıştır. B[a]A'nın kronik etkilerinden en önemlisi, hidroliz kinetiği parametrelerindeki ve PHA depolama mekanizmasındaki değişimdir.

Çıkış suyunda ölçülen B[a]A konsantrasyonları literatürle uyumlu olarak B[a]A'nın arıtılmadan ya da kısmi arıtılarak sistemi terk ettiğini göstermiştir. Bunun yanında aktif çamurda gerçekleştirilen B[a]A ölçümleri ise çamurda ciddi bir B[a]A birikimin olduğunu göstermiştir.

Teşekkür

Bu çalışma İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezlerini Destekleme Projesi ve İstanbul Bü-

yükşehir Belediyesi Projem İstanbul tarafından desteklenmiştir.

Kaynaklar

- Albert, L., Juhasz, R.N., (2000). Bioremediation of high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons: A review of the microbial degradation of Benzo[a]pyrene, *International Biodeterioration & Biodegradation*, **45**, 57-88.
- Andrea. G., Loredana, S., Francesco, P., Raffaele, C., Giuseppe, B., (2005). Sequencing batch reactor performance treating PAH contaminated lagoon sediments, *Journal of Hazardous Materials*, **B119**, 159-166.
- Anuradha, M.D., (2005). Biodegradability of select polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) mixtures, *Master Thesis*, Texas A&M University, USA.
- Baumard, P., Budzinski, H., Garrigues, P., Dizer, H., Hansen, P.D., (1999). Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments and mussels (*Mytilus edulis*) from the western Baltic Sea: occurrence, bioavailability and seasonal variations, *Marine Environmental Research*, **47**, 17-47.
- Beun, J.J., Paletta, F., van Loosdrecht, M.C.M., Heijnen, J.J., (2000). Stoichiometry and kinetics of poly- β -hydroxybutyrate metabolism in aerobic, slow growing activated sludge cultures, *Biotechnology and Bioengineering*, **67**, 4, 379-389.
- Chang, B.V., Shiung, L.C., Yuan, S.Y., (2002). Anaerobic biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbon in soil, *Chemosphere*, **48**, 717-724.
- Cerniglia, C. E., (1992). Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons, *Biodegradation*, **3**, 351-368.
- Fairey J.L., Loehr, R.C., (2003). Total and volatile polyaromatic hydrocarbon losses during aerobic slurry phase biotreatment, *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management*, 182-189.
- Greenberg, A., Darack, F., Harkov, R., Lioy, P., Daisey, J., (1985). Polycyclic aromatic hydrocarbons in New Jersey: A comparison of winter and summer concentrations over a 2-year period, *Atmospheric Environment*, **19**, 1325-1339.
- Humphries, L.F., (2006). Effects of polycyclic aromatic hydrocarbon exposure on three life stages of freshwater mussels (Bivalvia: Unionidae), *Master Thesis*, Raleigh, NC, USA.
- Howsam, M., Jones, K.C., (1998). Sources of PAHs in the environment in Neilson, A.H., eds, *Anthropogenic compounds. PAHs and related compounds*, Springer, Berlin, Germany.
- International Standard, ISO 6060, (1989). Water quality. Determination of the chemical oxygen demand.
- International Standard, ISO 8192, (1995). Water quality. Test for the inhibition of oxygen consumption by activated sludge.
- Jones, K.C., Stratford, J.A., Tidridge, P., Waterhouse, K.S., Johnston, A.E., (1989a). Polynuclear aromatic hydrocarbons in an agricultural soil: Long-term changes in profile distribution, *Environmental Pollution*, **56**, 337-351.
- Jones, K.C., Stratford, J.A., Waterhouse, K.S., Furlong, E.T., Giger, W., Hites, R.A., Schaffner, C., Johnston, A.E., (1989b). Increases in the polynuclear aromatic hydrocarbon content of an agricultural soil over the last century, *Environmental Science and Technology*, **23**, 95-101.
- Kanaly, R.A., Harayama, S., (2000). Biodegradation of high-molecular-weight polycyclic aromatic hydrocarbons by bacteria, *Journal of Bacteriology*, **182**, 2059-2067.
- Katipoglu, T., (2007). Evaluation of acclimation and inhibitory impact of 2,6-Dibenzoic acid on the biodegradation of peptone under aerobic conditions, *Master Thesis*, İTÜ, İstanbul.
- Lv, Z., Yao, Y., Lv, Z., Min, H., (2008). Effect of tetrahydrofuran on enzyme activities in activated sludge, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **70**, 259-265.
- Lundstedt, S., (2003). Analysis of PAHs and their transformation products in contaminated soil and remedial processes, Sweden, 64, ISBN 91-7305-452-6.
- Manoli, E., Samara, C., (1996). Waste waters and sewage sludge: Extraction and clean-up for HPLC analysis with fluorescence detection, *Chromatographia*, **43**, 3/4, 135-142.
- Miege, C., Dugay, J., Hennion, M.C., (2003). Optimization, validation and comparison of various extraction techniques for the trace determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludges by liquid chromatography coupled to diode-array and fluorescence detection, *Journal of Chromatography A*, **995**, 87-97.
- N'Guessan, A.L., Levitt, J.S., Nyman, M.C., (2004). Remediation of Benzo(a)pyrene in contaminated sediments using peroxy-acid, *Chemosphere*, **55**, 1413-1420.
- Santos, J.L., Aparicio, I., Alonso, E., (2007). A new method for the routine analysis of LAS and PAH in sewage sludge by simultaneous sonication-assisted extraction prior to liquid chromatographic determination, *Analytica Chimica Acta*, **605**, 102-109.

- Schmidt-Bleek, F., Haberland, W., (1980). The yardstick concept for the hazard evaluation of substances, *Ecotoxicology Environmental Safety*, **4**, 455.
- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, (1998).
- U.S. Department of Health and Human Services, (1995). Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, *Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, p. 1-487. US Government Printing Office, USA.
- USEPA, (1993). Provisional Guidance for Quantitative Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. EPA/600/R-93/089, July 1993.
-
- <http://msds.chem.ox.ac.uk/glossary/xenobiotic.html>, 2010.
- <http://en.wikipedia.org/wiki/Xenobiotic>, 2010