

EK-1



T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM
ÜNİVERSİTESİ

KAFEİNİN AKTİF ÇAMUR ÜZERİNDEKİ ETKİSİNİN
MODELENMESİ

BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ
KOORDİNASYON BİRİMİ

NİSAN 2016
KAHRAMANMARAŞ

EK-2

**KAFEİNİN AKTİF ÇAMUR ÜZERİNDEKİ ETKİSİNİN
MODELLENMESİ**

PROJE NO:2014/3-32D

DOÇ. DR. KEVSER CIRIK

**NİSAN 2016
KAHRAMANMARAŞ**

ÖNSÖZ

Atıksularda bulunan zenobiyotikler, kalıcı organik kirleticiler ve farmasötikler gibi mikro kirleticiler biyolojik olarak hızlı bir şekilde çözülmedikleri veya parçalanmadıkları için çevrede kalıcı kalıcı hasarlar bırakabilir. Bu nedenle geleneksel karbon, azot ve fosfor gideriminin yanı sıra bu mikro kirleticilerinde alıcı ortama deşarj edilemeden önce giderilmesi önem arz etmektedir. Son yıllarda yapılan çalışmalarda, sularda ve katı ortamlarda farmasötiklerden, kişisel bakım ürünlerinden ve zenobiyotik maddelerden kaynaklanan mikro kirleticilerin oldukça fazla miktarda yer aldıkları görülmektedir. İnsan aktiviteleri sonucu atıksulara karışan kafein ve benzeri birçok maddenin, biyolojik bozunum, dönüşüm, ortamda ne kadar buldukları, ortamdaki taşınımları ve son olarak ne oldukları konusunda konusundaki bilgiler hala sınırlıdır. Geleneksel biyolojik arıtma prosesleri, halk sağlığı ve çevre için tehdit unsuru olan kirleticilerin giderimi için yıllardır kullanılmaktadır. Son zamanlarda kaliteli su kaynaklarının azlığı araştırmacılar için, su ve atıksu arıtımında daha uygun ve düşük işletim maliyetine sahip biyolojik proseslerini ve bu proseslerin bilgisayar yardımı ile simülasyonunu sağlayan atıksu modellemesini daha cazip hale getirmiştir. Atıksu arıtım modellemesi bir sistemin statik ve dinamik davranışlarının deneysel aşamalara başvurmadan ya da minimum deney ve gözlem ağı ışığında, daha pratik, daha masrafsız ve zamandan tasarruf ederek tespit edilmesini sağlayan bir mühendislik aracıdır. Bu projede ilk olarak diğer mikro kirleticiler için de örnek olabilecek ve evsel atıksuda sıklıkla bulunan kafein kullanılmıştır ve işletme koşullarına göre en uygun Aktif Çamur Modeli (Activated Sludge Models-ASM) seçilerek kafeinin etkilerinin ortaya konulması hedeflenmiştir.

Bu projenin başarılı olarak gerçekleşmesinde görev alan tüm lisansüstü öğrencilerine ve araştırmacılarına katkılarından dolayı teşekkür ederiz.

Bu proje KSÜ Araştırma Projeleri Yönetim Birimince 2014/3-32D no'lu "Kafeinin Aktif Çamur Üzerindeki Etkisinin Modellenmesi" isimli Bilimsel Araştırma Projesi kapsamında desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER	ii
ÇİZELGELER DİZİNİ	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	v
ÖZET	vi
ABSTRACT	vii
1.GİRİŞ	1
2. Literatür Araştırması	4
2.1 Kafeinin Aktif Çamur Üzerindeki Etkileri	4
2.2 Poli- β - hidroksialkanat (PHA) ve poli- β -hidroksibütirat (PHB)	9
2.3 LOD ve LOQ Değerlerinin Hesaplanması	10
3.Materyal ve Metot	11
3.1 Deneysel Plan	11
3.2 Ardişık Kesikli Reaktör Konfigürasyonu	12
3.3 Mikroorganizma ve SRT	14
3.4 Enstrümental Analizler	14
3.4.1. HPLC kullanarak kafein miktarının belirlenmesi	14
3.4.2 TOK ve KOİ ölçümü	16
3.5 Analitik Yöntemler	17
3.5.1 Hacimsel kütle transfer katsayısı-kLA ölçümü	17
3.5.2 AKM ve UAKM miktarının belirlenmesi	18
3.5.3 Diğer Analizler	20
3.5.3.1 pH Ölçümleri	20
3.5.3.2 ORP Ölçümleri	20
3.5.3.3 Çözünmüş Oksijen	20
3.6 Kullanılacak Aktif Çamur Modelinin Belirlenmesi	20
3.6.1 AQUASIM Programında Kullanılacak Temel Parametreler	21
4. ARAŞTIRMA ve BULGULAR	22
4.1 Farklı Kafein Konsantrasyonlarının DO ve OUR Üzerine etkileri	22
4.2 Farklı Kafein Konsantrasyonlarının Aktif Çamur Üzerinde Modifiye Edilmiş ASM3 kullanılarak Modellemesi	23

5. TARTIŞMA ve ÖNERİLER	25
6. KAYNAKLAR	26

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa No
Tablo 1: Çeşitli içecek ve yiyeceklerde bulunan kafein miktarı	7
Tablo 2: Analitik Metotların Kesinlik Tanımları	10
Tablo 3: Ardışık Kesikli Reaktör -AKR prosesi için deneysel plan	11
Tablo 4: Modifiye ASM ₃ ' e ait matris sunumu	23
Tablo 5: Modifiye edilecek ASM-3' de kullanılacak parametreler	25

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa No
Şekil 1: Atıksulardaki temel KOİ bileşenlerinin dağılımı	2
Şekil 2: Zenobiyotik maddenin hücre içerisinde enzim-substrat ilişkisi üzerindeki etkisi	5
Şekil 3. Kafeinin kimyasal yapısı	8
Şekil 4 Kafeinin biyosentezi	8
Şekil 5: D (-) – 3- Hidroksi Bütirik Asit Polimerlerinin Kimyasal Yapısı	9
Şekil 6: AKR Şematik Gösterimi	13
Şekil 7: 25L'lik kontrol reaktörü (a) 2,5L'lik çalışma reaktörü (b)	13
Şekil 8: Çoklu-Basamak Gradient Akış Diyagrafları	15
Şekil 9: Farklı Konsantrasyonlardaki Kafein Konsantrasyonlarının Korelasyonu	15
Şekil 10: TOC ve KOİ arasındaki korelasyon	16
Şekil 11: MLSS ve VSS korelasyonu	19
Şekil 12: MLSS ve SS korelasyonu	19
Şekil 13: Farklı Kafein Konsantrasyonlarının DO Üzerine etkileri	22
Şekil 14: Farklı Kafein Konsantrasyonlarının OUR Profili Üzerine Etkileri	23
Şekil 15: 250 µg/L Kafein Verildiğinde Modifiye ASM ₃ de OUR Profiline Bağlı Model Kalibrasyonu	24
Şekil 16: 500 µg/L Kafein Verildiğinde Modifiye ASM ₃ de OUR Profiline Bağlı Model Kalibrasyonu	24

ÖZET

Son yıllarda kafein gibi zenobiyotiklerin kullanımının artması ve insan aktiviteleri sonucu atıksulara karışması ile yeni çevresel problemler ortaya çıkmaktadır. Alıcı ortama zarar teşkil edebilecek mikro kirleticilerden birisi olan kafein, insan aktiviteleriyle kanalizasyon sistemlerinde bulunan idrar la doğrudan evsel atıksu arıtma tesislerine deşarj edilmektedir. İnsan vücudundan genellikle büyük değişikliklere uğramadan çıkan kafein, atıksu arıtma tesislerindeki aktif çamur popülasyonu üzerinde çeşitli etkiler göstermekte ve diğer mikro kirleticiler gibi tesisin performansının düşmesine neden olabilmektedir. Bu nedenle, karbon, azot, fosfor gibi temel kirleticilerin arıtımını içeren geleneksel biyolojik atıksu arıtma proseslerinin dizaynında bu tarz mikro kirleticiler de göz önünde bulundurulmalıdır. Gün geçtikçe daha yüksek kalitede çıkış suyu elde edilmesine ilişkin talepleri karşılayabilmek için atıksu arıtma tesislerinin daha verimli işletilmesi ve kontrolü gerekmektedir. Atıksu arıtma modellemesi, bu kontrollerin daha güvenilir, hızlı ve düşük maliyetli bir şekilde yapılması için geliştirilmiş bir kavramdır. Büyük yatırımlar öncesinde laboratuvar ölçekli çalışmalardan üretilecek datayla yapılacak modeller, gereksiz yatırımlardan koruyacağı gibi ülke ekonomisine de katkıda bulunacaktır. Biyolojik proseslerin modellemesi, arıtım esnasından meydana gelen mikrobiyal faaliyetleriyle reaksiyonların stokiyometrik denklemleri ile girdi-çıkış parametreleri arasındaki bağlantıları kullanarak sistemin bütünü hakkında bilgi verir. Bu projede ilk olarak diğer mikro kirleticiler için de örnek olabilecek ve evsel atıksuda sıklıkla bulunan kafein kullanılmıştır. Bu projenin ilk aşamasında farklı kafein konsantrasyonları laboratuvar ölçekli reaktöre verilmiş ve aktif çamurun etkisi çeşitli analizlerle incelenmiştir. Çalışmanın sonraki aşamasında elde edilen işletme koşullarına göre en uygun aktif çamur modeli (Activated Sludge Models-ASM) seçilmiş ve kafeinin etkileri ortaya konulmuştur.

Anahtar Kelimeler: ASM, Evsel Atıksu, Kafein, Modelleme, Zenobiyotik.

ABSTRACT

In recent years, the increasing use of xenobiotics such as caffeine and contract in to the wastewaters as a result of human activities that lead to new environmental problems. One of the Micro Pollutants-MPs, caffeine, because of they found in sewer systems with human activity directly are discharged into sewage treatment plants with urine and faces, constitutes harm to the receiving environment. Generally the results of caffeine showed there are no large changes of the human body, which shows various effects on activated sludge in wastewater treatment plants population, may lead to poor performance of facilities like the other micro pollutants. Therefore, containing the basic treatment of pollutants, such as, carbon, nitrogen, phosphorus, in the design of conventional biological wastewater treatment processes should be taken into consideration MPs. Day after day, to obtain a higher quality effluent wastewater treatment plant to meet the demands of the more efficient operation and control is required. Wastewater treatment modeling is a concept that is more reliable, fast and low cost-effective for these controls. It can be produced to be done models that with obtained data from prior laboratory-scale before large investments both protect from unnecessary investment and contribute to the national economy. The modeling of biological processes, microbial activities occurring during treatment with stoichiometric equations of reactions connections between the input-output parameters provides information about using the system as a whole.

In the first part of this project can be the case for other MPs, caffeine, often found in domestic wastewater was used. Determined concentrations of caffeine was feed into a laboratory scale reactor and then, effects of activated sludge are examined with several analyzes. Then the most suitable operating conditions of Activated Sludge Model -ASM was aimed to reveal the effects of caffeine selectively.

Keywords: Municipal wastewaters, Xenobiotic, Caffeine, Modelling, ASM

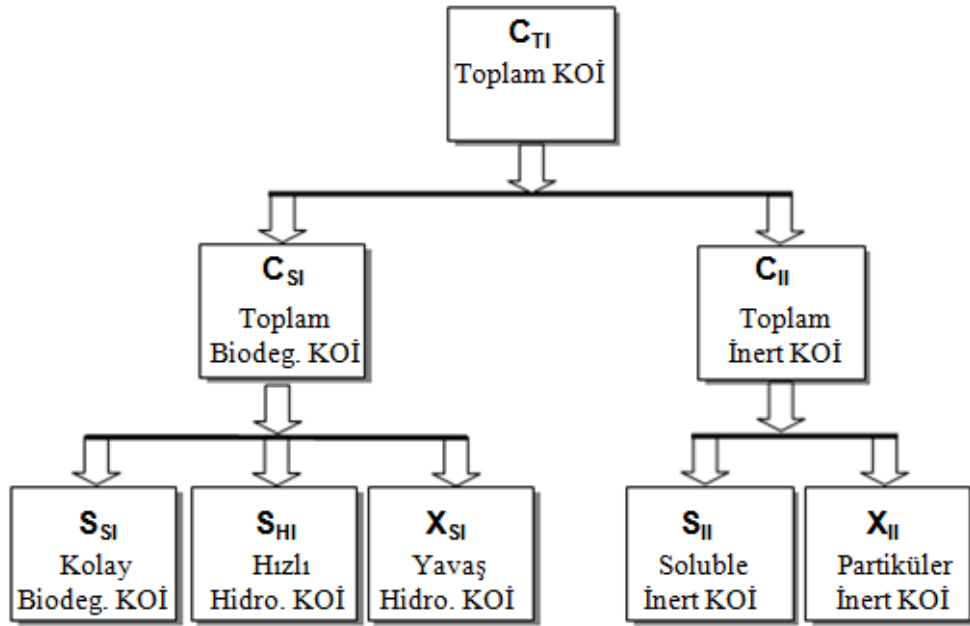
1. GİRİŞ

Atıksularda bulunan zenobiyotikler, kalıcı organik kirleticiler (Persistent Organic Pollutants - POPs) ve farmasötikler gibi mikro kirleticiler biyolojik olarak hızlı bir şekilde çözülmedikleri veya parçalanmadıkları için çevrede kalıcı kalıcı hasarlar bırakabilir. Bu nedenle geleneksel karbon, azot ve fosfor gideriminin yanı sıra bu mikro kirleticilerinde alıcı ortama deşarj edilemeden önce giderilmesi önem arz etmektedir. Son yıllarda yapılan çalışmalarda, sularda ve katı ortamlarda farmasötiklerden, kişisel bakım ürünlerinden (Pharmaceuticals and Personal CareProducts - PPCPs) ve zenobiyotik maddelerden kaynaklanan mikro kirleticilerin oldukça fazla miktarda yer aldıkları görülmektedir. İnsan aktiviteleri sonucu atıksulara karışan kafein ve benzeri birçok maddenin, biyolojik bozunum, dönüşüm, ortamda ne kadar buldukları, ortamdaki taşınımları ve son olarak ne oldukları konusunda konusundaki bilgiler hala sınırlıdır. Kafein gibi zenobiyotik birçok madde sadece insan sağlığını değil bitkilerden hayvanlara kadar bütün canlılar üzerinde olumsuz etkiler bırakmaktadırlar. Birçok Avrupa ülkelerinde yapılan çalışmalarda arıtma tesislerinin çıkış sularında, yüzeysel ve yeraltı sularında 100.000'ün üzerinde kafein benzeri zenobiyotik maddelere rastlandığı bildirilmiştir .

Geleneksel biyolojik arıtma prosesleri, halk sağlığı ve çevre için tehdit unsuru olan kirleticilerin giderimi için yıllardır kullanılmaktadır. Son zamanlarda geleneksel biyolojik arıtım proseslerinin etkinliği; (i) su kirliliği sonuçları hakkında bilgilerin artması ve halkın daha kaliteli su arzusu, (ii) azalan su kaynakları, hızlı nüfus artışı, endüstriyel gelişmeler, evsel ve endüstriyel atıksuların yeniden kullanılması ve endüstriyel proseslerde kullanılan potansiyel kirleticilerin, iyileştirilmesinin daha önemli hale gelmesi gibi etmenler nedeniyle oldukça sınırlı hale gelmiştir ve ihtiyaçları karşılamada yetersiz olmaya başlamıştır. Kaliteli su kaynaklarının azlığı araştırmacılar için, su ve atıksu arıtımında daha uygun ve düşük işletim maliyetine sahip biyolojik proseslerini ve bu proseslerin bilgisayar yardımı ile simülasyonunu sağlayan atıksu modellemesi daha cazip hale getirmiştir. Atıksu arıtım modellemesi bir sistemin statik ve dinamik davranışlarının deneysel aşamalara başvurmadan ya da minimum deney ve gözlem ağı ışığında, daha pratik, daha masrafsız ve zamandan tasarruf ederek tespit edilmesini sağlayan bir mühendislik aracıdır. Matematiksel modeller tasarım, araştırma, proses kontrolü, tahmin, performans analizi ve eğitim gibi bir çok amaç için kullanılabilir. Uluslararası Su Kirliliği ve Kontrolü Birliği (IWAPRC), bugünkü adıyla IWA, 1983 yılında biyolojik atıksu arıtma sistemlerinin tasarımı ve işletilmesi için pratik ve uygulanabilir modeller oluşturulması amacıyla bir araştırma grubu oluşturmuştur. Araştırma grubunun gerçekleştirdiği çalışmalar

sonucu ilk olarak, aktif çamur sistemlerinde oksidasyon, nitrifikasyon ve denitrifikasyon performanslarını gerçekçi olarak tahmin edilmesine imkan tanıyan ASM1 (activated sludge model no.1) modeli geliştirilmiştir. Daha sonra değişik prosesler için bu temel model modifiye edilerek kullanılmış ve günümüzde de geçerliliklerini korumaktadırlar.

Bu çalışma kapsamında model zenobiyotik olarak seçilecek kafeinin, aktif çamur sistemi için en önemli parametreleri nasıl etkilediği, mevcut ASM' ler modifiye edilerek deneyler dataları ve simülasyon yardımı ile gözlemlenecektir. ASM belirlenmesinde kullanılacak AQUASIM programı temel olarak proses, bileşen ve stokiyometrik ya da kinetik parametrelerden oluşmaktadır. Programdaki değişkenlerin tanımlanması ve proseslerin tanımlanmasında kullanılan bileşenler temel olarak atıksulardaki KOİ fraksiyonlarının belirlenmesiyle oluşur. Atıksulardaki temel KOİ bileşenleri Şekil 1' de gösterilmektedir.



Şekil 1: Atıksulardaki temel KOİ bileşenlerinin dağılımı

Tüm bu parametreler gerek deneysel olarak gerekse literatürde daha önce kabul görmüş çalışmalardan elde edilerek modellemede kullanılacak AQUASIM programına taşınmıştır.

Biyolojik arıtma prosesleri, mikroorganizmalar kullanıldığı için diğer proseslerle kıyaslandığında daha işlevsel ve çevre dostu olmanın yanı sıra daha az maliyet gerektirmektedir. Fakat biyolojik proseslerde meydana gelen reaksiyonlar ve mikrobiyal aktiviteler kompleks yapıdadır ve oldukça zaman alan arıtma işlemleri gerektirebilir. Bu dezavantajları ortadan kaldırmak için, gerek laboratuvar ölçekli gerekse gerçek ölçekli

arıtımların modellenmesi, biyolojik arıtımın daha kısa sürede, daha işlevsel ve daha düşük maliyetlerde gerçekleşmesine olanak sağlar. Aktif çamur prosesi, mikroorganizmalar kullanılarak yapılan en yaygın biyolojik arıtma prosesidir. Aktif çamur prosesi için matris formatında gösterilen bileşikler bakterilerin biyolojik arıtımdaki aktivelerinin sınıflandırılmasıdır. Aktif çamur prosesleri, sıklıkla değişen su debisi ve atıksudaki bileşikler çeşitliliği yüzünden tam olarak stabil bir şekilde işletilemezler. Bu dezavantajlar ortadan kaldırılrsa bile, aktif çamur prosesleri bölgeden bölgeye ve substrat konsantrasyonuna göre sıklıkla değişiklik göstermektedir (Bing ve Han-Qing., 2012). Atıksu arıtımında, biyolojik proseslerin modellenmesi için sunulan matris yaklaşımda ayrışabilen bileşikler S sembolüyle, ayrışamayanlar ise X ile gösterilmiştir. Biyomas, substrat ve oksijeni göstermek için sırasıyla B, S, ve O alt indisleri kullanılmaktadır. (Henze, 1992; Orhon ve Çokgör, 1997). Matris yaklaşımında, organik madde biyolojik olarak parçalanabilen, S ve biyolojik olarak parçalanamayan, I şeklinde sembolleri ile verilir. Biyolojik olarak parçalanamayan maddeler, biyolojik olarak kolay parçalanamayan, SS ve yavaş parçalanamayan, XS sembolleri ile verilmektedir. Biyolojik olarak parçalanamayan maddeler de, inert çözünebilir, SI ve inert partiküller, XI olarak iki alt fraksiyona ayrılmaktadır (Güçlü, 2007). Bu alt kategorilere ayırma, arıtma tesislerinin tasarımında oldukça güvenilir ve belirleyici veriler elde edilmesini sağlamakta, ayrıca simülasyon çalışmalarının sonuçlarını da önemli ölçüde etkilemektedir (Vestner ve Günthert 2001). Biyokütleyi ve atıksu karışımı belirli oranlarda ayarlanarak yürütülen kesikli deneyler yardımı ile atıksulardaki biyolojik olarak ayrışabilen organik karbonun miktarı ve ayrışma kinetiğine ait bilgiler elde edilebilmektedir. Literatürde, birçok kesikli ve yarı kesikli respirometrik deneyler, organik maddenin ayrışma kinetiğinin tanımlanmasında ve bunların farklı kinetik ifadelerle değerlendirilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Dold vd., 1986; Ekamave Marais,1979).Ancak, ayrışma non-lineer yapıya sahip kinetiğinin respirometrik yöntemlerle değerlendirilmesi beraberinde de çeşitli zorlukları getirmektedir. Bu çalışmada kafeinin, pepton içerikli sentetik evsel atıksu ile beslenen aktif çamur sistemi üzerindeki etkisi araştırılması ve bu doğrultuda sistemin genel performansını etkileyen stokiyometrik ve kinetiklerinin, AQUASIM programı kullanarak literatürde kabul görmüş Aktif Çamur Modeli (Activated Sludge Model 3 – ASM 3) modeli modifiye edilerek, belirlenmiştir.

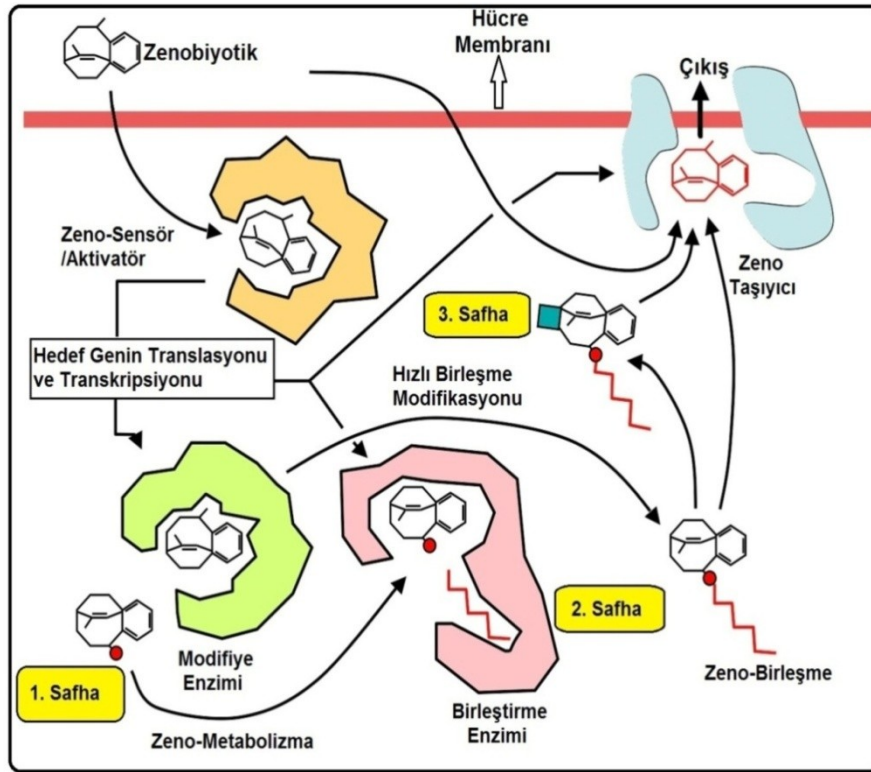
2. Literatür Araştırması

2.1. Kafeinin Aktif Çamur Üzerindeki Etkileri

Azalan su kaynakları, hızlı nüfus artışı, endüstriyel gelişmeler, evsel ve endüstriyel atıksuların yeniden kullanılması ve endüstriyel proseslerde kullanılan potansiyel kirleticilerin, iyileştirilmesinin daha önemli hale gelmesi gibi etmenler nedeniyle oldukça sınırlı hale gelmiştir ve ihtiyaçları karşılamada yetersiz olmaya başlamıştır. Geleneksel atıksu arıtım prosesleri temelde karbon, azot fosfor giderimini içermektedir. Atıksularda bütün bunlara ek olarak, özellikle son yıllarda farmasötiklerin ve kişisel bakım ürünlerinin kullanımının artması ile bu maddelerin arıtılması gerekmektedir. Konvansiyonel atıksu arıtma prosesleri ile etkin olarak giderilmeyen farmasötikler ve kişisel bakım ürünleri olumsuz etkiler yapacak konsantrasyonlarda sucul ortamlara deşarj edilmektedirler. Yapılan araştırmalar sonucunda, bu kimyasalların büyük bir kısmının atıksu arıtma tesislerinde tamamıyla giderilmediği belirtilmektedir (Gagn  t vd., 2006; Roberts ve Thomas, 2006). Atıksu arıtma tesislerindeki bu kirleticilerin alıcı ortama deşarjıyla birlikte yüzey sularına, içme sularına ve yeraltı sularına bulaştığı belirlenmiştir.

Zenobiyotiklerin ve farmasötiklerin arıtılması amacıyla ileri arıtma teknolojileri kullanılmaktadır. Bunlar ozonlama, ultrafiltrasyon, ters osmoz gibi fiziksel kimyasal prosesler ve adsorpsiyonu içermektedir. Adsorpsiyonda bir madde biyolojik olarak parçalanabilirliğini canlı hücre tarafından gerçekleştirmektedir. Hücre tarafından adsorplanabilen maddeler hücreye transfer olduktan sonra, hücre içinde gerçekleşecek olan metabolik ve/veya ko-metabolik faaliyetlerde yer alabilmektedirler (Basibuyuk ve Forster, 2003). Sağlık ve çevresel açıdan öneminden dolayı, zor parçalanan ve toksik özelliği olan bileşiklerin biyolojik arıtma proseslerindeki oran ve dönüşümleri önem teşkil etmektedir. Son yıllardaki çalışmalarda da belediye atıksu arıtım tesisleri (Sewage Treatment Plant-STP) içindeki farmasötik ve kişisel bakım  r nleri (Pharmaceuticals and Personal Care Products-PPCP)'nin gideriminin polar bileşiğin çeşidine göre farklı oranlarda değiştii gösterilmiştir. Ancak bu konuda hala net bir sonuca ulaşılamamıştır (Karnjanapiboonwong ve ark., 2011). PPCP'ler doğal sulara genellikle endüstriyel kaynaklardan ya da atıksu arıtma tesislerinin deşarjlarından gelmektedir. Evsel kullanımdan sonra kanalizasyona giren PPCP'ler biyolojik olarak parçalanmaları zor olduğu için konvansiyonel atıksu arıtma tesislerinde giderilememekte ve alıcı ortamlara deşarj edilip doğal sularda birikmektedir. Bu kimyasallar çevrede biyolojik, fizikokimyasal veya fotokimyasal bozunmalarla da orijinal bileşikten belki daha tehlikeli yan ürünlerin veya metabolitlerin oluştuğu sonucuna varılmıştır (Daughton ve Jones-Lepp, 2002).

Çeşitli etmenler zenobiyotikleri metabolize eden enzimlerin etkinliklerini etkiler. Enzimlerin etkinlikleri türler, hatta bireyler arasında önemli farklılıklar gösterirler. Örneğin çocuklar, yetişkinlere göre çok daha duyarlıdır (Strolin ve ark., 2005). Canlı organizmalar zararlı zenobiyotiklerin hücrede birikimini önlemek için çeşitli eliminasyon yolları geliştirmişler, evrim sürecinde bu zararlı kimyasalları metabolize etme kapasitelerini arttırmışlardır. Bazı enzimlerin etkinliği yaş ve cinsiyete bağlı olarak da değişir. Bazı zenobiyotiklerin metabolitleri zenobiyotik metabolize eden enzimlerin etkinliğini uyarabilir veya inhibe edebilir (Lang ve Pelkonen, 1999). Bir kısım zenobiyotikler çok düşük dozlarda bile zehirliken bazılarının daha yüksek dozları bile toksik etki yapmayabilir (Niesink, 1996). Zenobiyotikler canlı hücreye girdiklerinde substratları taklit ederek enzim substrat ilişkisini bozmakta ve canlıda gerek kronik gerekse akut olumsuz etkiler bırakmaktadır. Şekil 2’ de zenobiyotik maddenin hücre içerisine alınması ve enzim substrat ilişkisine olan etkisi ve tekrar hücre dışına taşınması gösterilmektedir.



Şekil 2: Zenobiyotik maddenin hücre içerisinde enzim-substrat ilişkisi üzerindeki etkisi

[URL.2]

1. Safha: Zenobiyotik maddeler metabolizma içerisinde redoks ya da hidrolik reaksiyonlarla enzimler tarafından etkinirler ve kimyasal fonksiyonel grupları kapsar ya da olumsuz etkiye maruz bırakırlar.

2. Safha: Çeşitli bileşimlerin oluşumu için doğal biyolojik grupların zenobiyotikler üzerine transferi gerçekleşir. İleri birleşim oluşumunun gerçekleştiği safhadır.

3. Safha: 1. Safhadaki enzimler tekrar görev alarak çeşitli akış sistemleri yardımıyla modifiye edilmiş zenobiyotiklerin hücre membranı dışına taşınması gerçekleştirilir (Nakata vd., 2006).

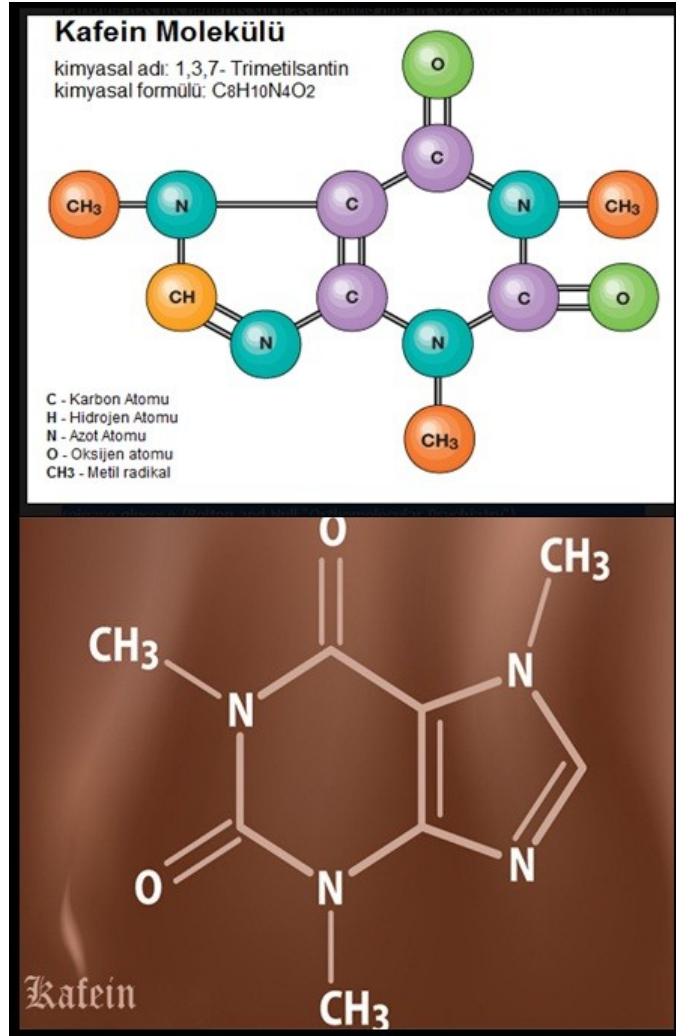
Zenobiyotiklerin ve farmasötiklerin bir alt sınıfı olan kafeinin son yıllarda tüketimi oldukça artmaktadır. Tüketimindeki bu artış insan aktiviteleri sonucu atıksulara karışarak alıcı ortamı ve insan sağlığını tehdit etmektedir. Bu nedenle diğer makro kirleticilerin yanı sıra kafeinin ve benzeri zenobiyotik maddelerin de atıksulardan arıtımı önem arz etmektedir.

Kafein beyaz kristalize toz şeklinde bulunan, hafif acı ve kokusuz bir maddedir. Kafein gıdalarda, içeceklerde, tütün ürünlerinde, ilaçlarda, lezzetlendiricilerde yaygın olarak kullanılmakla beraber kimyasal sentezle de elde edilmektedir. Kafein oral yolla 200-400 mg dozda alındığında psikostimulan etki göstermektedir. Uyanıklığı ve dikkati artırmakta, yorgunluğu azaltmaktadır. Günde 15-20 fincan kahve içilmesi ile bağımlılık görülmeye başlanmaktadır. Kafeinin santral sinir sistemi, kalp ve kardiyovasküler sistemi stimüle eden hafif bir uyarıcı olduğu bilinmektedir. Ayrıca bronş düz kasında gevşeme meydana getirmekte, çizgili kaslarda ve gastrik asit salgılanmasında uyarıcı olarak görev yapmakta, böbrek kan akımını artırmakta ve hafif diüretik etki göstermektedir. Gastrointestinal kanaldan tam olarak absorbe olmaktadır. Oral olarak alınmasını ardından plazma doruk konsantrasyon düzeylerine 50-75 dakika içinde ulaşmaktadır. Yaklaşık %17'si plazma proteinlerine bağlanmakta, kısmen karaciğerde metabolize olmakta, değişmemiş ya da metabolitler halinde idrarla atılmakta ve atıksulara karışmaktadır. Kafeinin plazma yarı ömrü yetişkinlerde 3-4 saat iken, kafeini annelerinden alan yeni doğanlarda ise plazma yarı ömrü çok daha uzun olup 80 saat kadar olduğu bilinmektedir. Kahve, çay, çeşitli içecek ve yiyecek çeşitlerinde bulunan kafein miktarları aşağıda bulunan Tablo 1'de gösterilmektedir.

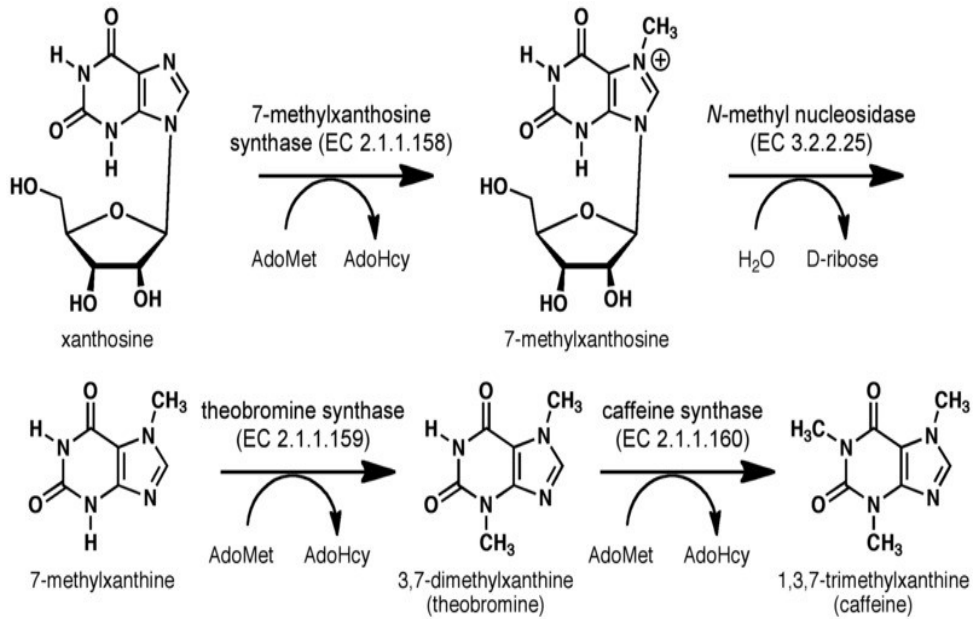
Tablo 1: Çeşitli içecek ve yiyeceklerde bulunan kafein miktarı

İçecek ve yiyecek isimleri	Kafein miktarları
Filtre kahve	135 mg
Espresso	50 mg
Kola	46 mg
Gazoz	54 mg
Yeşil çay	25 mg
Sütlü kakao	8 mg
Bitter çikolata	31 mg
Hazır kahve	95 mg
Kafeinsiz kahve	3 mg
Portakallı gazoz	40 mg
Demlenmiş çay	35 mg
Poşet çay	25 mg
Kahveli dondurma	85 mg

Kafein 1991 yılında en yaygın kullanılan ülkelerde yaklaşık olarak günlük kişi başına 70 mg/L tüketilirken, 1995 yılında Avustralya’da bu değer 190-410 mg/L’e çıktığı sonucuna ulaşmışlardır. Çalışmalar kafeinin insan vücudunda değişmeden veya metabolitleri şeklinde kaldığını ve sonuçta üre olarak deşarj edildiğini göstermişlerdir. Ayrıca evlerde, çay ve kahvelerde, atıksu arıtma tesislerinde kafein önemli bir miktarda yer aldığı gösterilmiştir. Atıksu çıkış sularındaki kafeinin konsantrasyonunun, Amerika’da >100 µg/L, Kanada’da 20-300 µg/L, İsveç’te 34 µg/L olarak ölçülmüşlerdir (Chen ve ark., 2002). Şekil 3 ve Şekil 4 de sırayla kafeinin kimyasal yapısı ve biyosentezi gösterilmektedir.



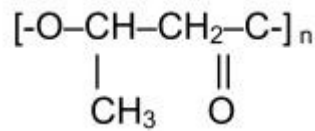
Şekil 3. Kafeinin kimyasal yapısı [URL.3]



Şekil 4 Kafeinin biyosentezi [URL.4]

2.2. Poli- β- hidroksialkanat (PHA) ve poli- β-hidroksibütirat (PHB)

Plastikler, ekonomiklikleri, uygulama kolaylıkları ve özelliklerinin her geçen gün geliştirilmeleri nedeniyle kullanım alanlarını ve miktarlarını giderek arttırmaktadırlar. Elektrikli ev aletlerinde, otomobil sektöründe, mutfak eşyası, park-bahçe alanlarında, plastiğe dayalı inşaat malzemesi, gıda malzemesi ambalajı, kozmetik, temizlik malzemesi, narenciye, tarım ürünleri, tekstil, konfeksiyon ambalajı ve sağlık alanında plastiğe dayalı araç gereç kullanımı ile günlük yaşantımızın her alanında plastik ile karşılaşmaktadır. Plastiklere olan talebin artması atık plastik miktarında da artışa yol açmakta ve uzun süre (35-40 yıl) çeşitli kirlilikler oluşturmaktadır. Plastiklerin doğada parçalanmaları için geçen ömürlerinin yüksek olması ve yeniden kullanım oranlarının düşüklüğü atık plastik miktarını hızla artırmaktadır (1). Petrokimyasal kaynaklı plastiklerin doğada uzun sürede parçalanmadan kalmalarıyla meydana gelen çevre kirliliğinin önlenmesi amacıyla yapılan araştırmalarda mikroorganizmaların karbon ve enerji kaynağı olarak kullanmak üzere stres koşullarında depoladıkları lipid granüllerinin plastik özellikte olması ve bu plastik materyalin doğada mikroorganizmalar tarafından parçalanması mikroorganizmalar kullanılarak plastik madde üretimini kapsayan bir sektörün gelişmesine neden olmuştur. PHA (polihidroksialakanat) biyolojik olarak parçalanabilmesi açısından dikkat çeken bir polimer olmuştur. Bunlar arasında en yaygın olanı ve en iyi bilineni PHB (poli-β-hidroksibütirattır) (2). Ancak üretimde kullanılan besiyerinin maliyeti yapılan çalışmaları sınırlayan bir faktör olarak karşımıza çıkmaktadır. Son yıllarda mikroorganizmalardan plastik üretimi üzerine yapılan çalışmalar ucuz hammadde kullanımı üzerine yoğunlaşmıştır. Hücre içi depo granülü şeklinde sentezlenen ve biriktirilen PHB, yapısında kısa zincirli β-hidroksi yağ asitleri içeren, prokaryotların membranla çevrili hücre içi depo maddesi olup, tekrarlanan hidrofobik birimlerden oluşan uzun bir polimerdir (2, 8, 18, 19, 20)



Şekil 5: D (-) – 3- Hidroksi Bütirik Asit Polimerlerinin Kimyasal Yapısı

Yukardaki zincirinde bir metil grubu bulunan, optikçe aktif D(-)-3-hidroksi bütirik asidin makromoloküler bir polimeri olan PHB'nin genel formülü (C₄H₆O₂)_n şeklindedir (Şekil 1). (n) sayısı 35 000 gibi yüksek bir sayıya ulaşabilir (4, 12, 15, 18, 21, 22)

2.3. LOD ve LOQ Değerlerinin Hesaplanması

Enstrümental bir cihaza ait dedektörün ölçüm hassasiyetini veren (Limit Of Detection-LOD) ve cihazda yapılan en düşük değerde ölçülebilen değer (Limit Of Quantification-LOQ) sonuçlarını tablo 2’de verilen formüllere göre hesaplanmıştır.

Tablo 2: Analitik Metotların Kesinlik Tanımları

Terim”	Tanım
Mutlak Standart Sapma (s)	$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - x)^2}{N - 1}}$
Relatif Standart Sapma (RSD)	$RDS = \frac{s}{x}$
Ortalamanın Standart Hatası (s _m)	$s_m = \frac{s}{\sqrt{N}}$
Değişken Katsayısı (CV)	$CV = \frac{s}{x} 100(\%)$
Değişme	s^2

x(veya, x_{ort.}): N tane ölçmenin ortalaması $x = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N}$

x_i: i’ nci ölçmenin sayısal değeri

3. MATERYAL METOT

3.1. Deneysel Plan

Çalışma boyunca kullanılan Ardışık Kesikli Reaktör (AKR) için aerobik işletme koşullarında sıcaklık optimum koşulları için 25-30 °C olacak şekilde ayarlanmıştır. Tablo 3’ de çalışmada uygulanan deneysel plan gösterilmektedir;

Tablo 3: Ardışık Kesikli Reaktör -AKR prosesi için deneysel plan

İŞ PAKETLERİ	Karbon Kaynağı (t KOİ/L)	F/M Oranı	Askıda Ka Madde (AK (mg/L)	Oksijen Tüketim H (OTH) (m O₂/L.sa)	Kafein (µg/L)
1. İş paketi	600±50		3000±200	100±20	—
Gerekli sarf malzemelerin temini, real dizaynı ve bakterilerin adaptasyonu Optimum F/M Oranının Belirlenme					
2. İş paketi	600±50	Optimu	3000±200	100±20	250
Farklı Döngü Sürelerinde Kafeinin A Çamur Üzerindeki Etkisinin Araştırılır					
2.1. İş paketi					
24 Saat Döngü Süresinde Başlangı Kafein konsantrasyonunun Aktif Çamur Üzerine Etkisinin belirlenmesi					
2.2. İş paketi	600±50	Optimu	3000±200	100±20	500
24 Saat Döngü Süresinde Artan Kafe konsantrasyonunun Aktif Çamur Üzer Etkisinin belirlenmesi					
3. İş paketi	600±50	Optimu	3000±200	100±20	250
Artan Kafein Konsantrasyonunun ASM'de kullanılan kinetik parametre üzerine etkisinin belirlenmesi (Modelleme)					500

İş Paketi 1: Bu iş paketinde, çalışma için gerekli olan AKR tasarımı, gerekli sarf malzemelerin temin edilmesi, gerekli duyulan tüm analizler için kullanılacak cihazlar ve analiz yöntemleri

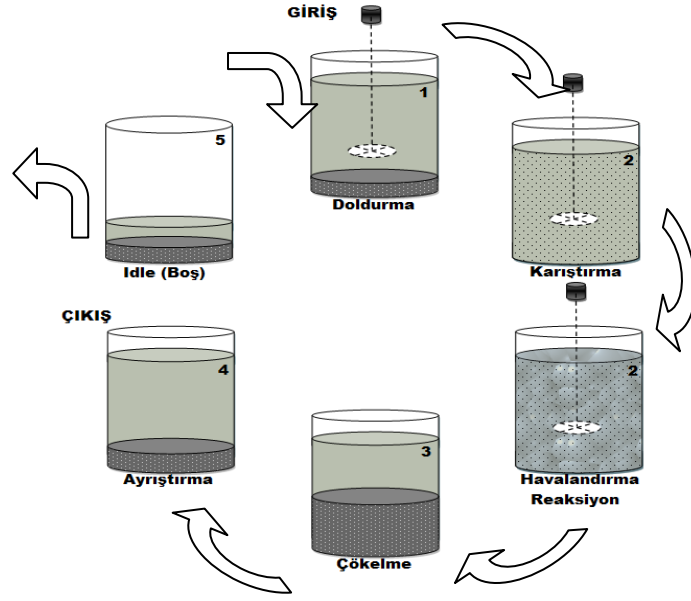
hakkında bilgi edinilmesi hedeflenmiştir. Tedarik aşamasından sonra bakterilerin sistem performansları literatürde geçerliliğini koruyan çalışmalar göz önünde tutularak incelenmiştir. Bakterilerin optimum koşullar altında optimum giderim performansına ulaştıkları gözlemlendiğinde bir sonraki iş paketine geçilmiştir.

İş Paketi 2: Gerekli malzemeler temin edildikten ve adaptasyon sağlandıktan sonra yapılacak kapsamlı literatür taramalarıyla sistemin genel performansını yansıtacak analizler ve bulgular bu iş paketinde yer almıştır. Model zenobiyotik olarak seçilen kafeinin aktif çamur sistemi üzerinde etkisinin detaylı olarak araştırıldığı bu iş paketi ağırlıklı olarak laboratuvar ölçekli analizleri ve deneyleri içermiştir. Çamur yaşının 10 gün, döngü süresinin 24 saat, giriş KOİ değerinin 600 mg /L ve Askıda Katı Madde –AKM (Suspended Solids-SS) 3000 mg/L olacak şekilde (F/M=0,2) stabil koşullar altında kafein miktarının sırasıyla 250 µg/L, 500 µg/L olacak şekilde farklı konsantrasyonlarda aktif çamur sistemi üzerindeki etkileri gözlemlenmiştir.

İş Paketi 3: Bir önceki iş paketinde elde edilen deneysel veriler ve bulgular bu iş paketinde sistemin modellenmesinde kullanılmıştır. Ölçüm gerçekliği, model tahminin doğruluğu, model kalibrasyonu, model doğrulama ve güven aralığı sağlandıktan sonra elde edilen parametreler modifiye edilerek kullanılacak ASM' e aktarılmıştır. AQUASIM programı yardımı ile kullanılan deneysel sonuçlar ve yapılan model tahmini arasındaki parametre tahmini sonucu tahmin ve ölçümler arasında uyum gözlemlenmiş ve çalışmanın sonuç ve tartışmalar kısmında belirtilmiştir.

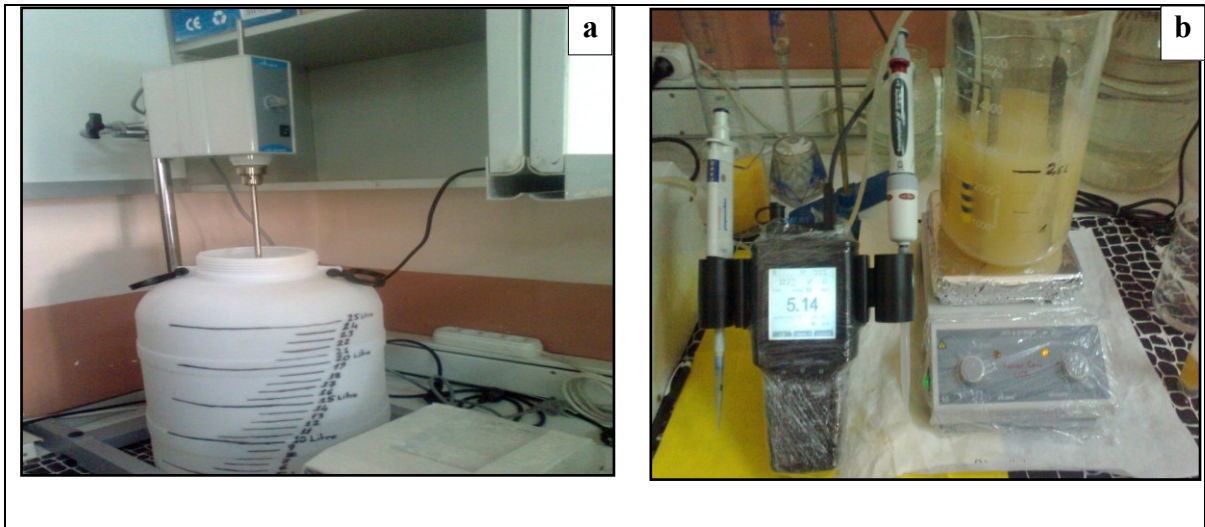
3.2. Ardışık Kesikli Reaktör Konfigürasyonu

Çalışmada aerobik koşullar altında Ardışık Kesikli Reaktör (Sequencing Batch Reactor - SBR) kullanılmıştır. Çalışma boyunca 25 L' lik kontrol reaktörü ve bu reaktörden tam karışım halinde alınacak çamur ile 2.5 L'lik çalışma reaktörü tasarımı gerçekleştirilmiştir. Aerobik ortam için gerekli olan oksijen konsantrasyonu hava pompası yardımıyla ile sağlanmış olup ayrıca bakterilerin askıda tam karışımı üstten karıştırıcı ile sağlanmıştır. Giriş ve çıkış sularının pH'ları, sıcaklık ve 24 saat aerobik koşulların takibi için kayıt özellikli O₂ metre ile ölçümler gerçekleştirilmiştir. Reaktörde kullanılan makro elementlerin yanı sıra ihtiyaç duydukları iz elementler musluk suyu kullanılarak sağlanmıştır. Kullanılan musluk suyu 24 saat bekletilerek içerisindeki klorun uçması sağlanmıştır. Şekil 6' da kullanılan AKR' yi ve işlem safhaları şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 6: AKR Şematik Gösterimi (1: Doldurma, 2: Karıştırma ve Reaksiyon, 3: Çökeltme, 4: Ayrılmış Suyun Ayrıştırılması, 5: Sonraki Doldurma İçin Geçen Süre)

Şekil 6’ da şematik gösterimi verilen Ardışık Kesikli Reaktör (AKR); (i) Doldurma: Reaktör içerisine atıksuyun alınması, (ii) Karıştırma ve Reaksiyon: Reaktör içerisine alınan atıksu ile biyokütlenin havalandırılması ve karıştırılması ile biyokimyasal reaksiyon sağlanması, (iii) Çökeltme: Reaksiyon işlemi tamamlandıktan sonra biyokütlenin çökeltilerek üst fazından ayrılması, (iv) Ayrıştırma (Boşaltma): Arıtılmış atıksuyun reaktörden uzaklaştırılması, (v) Idle (Boş): Bir sonraki yükleme için geçen süre safhalarını içermektedir. Gerekli görüldüğü koşullarda aşırı çamur reaktörden uzaklaştırılarak reaktör içerisindeki biyokütle konsantrasyonu istenilen değerde tutulmuştur. Şekil 7a ve 7b’ de çalışma boyunca kullanılan kontrol reaktörü ve çalışma boyunca kullanılan çalışma reaktörü gösterilmiştir.



Şekil 7. 25L’lik kontrol reaktörü (a) 2,5L’lik çalışma reaktörü (b)

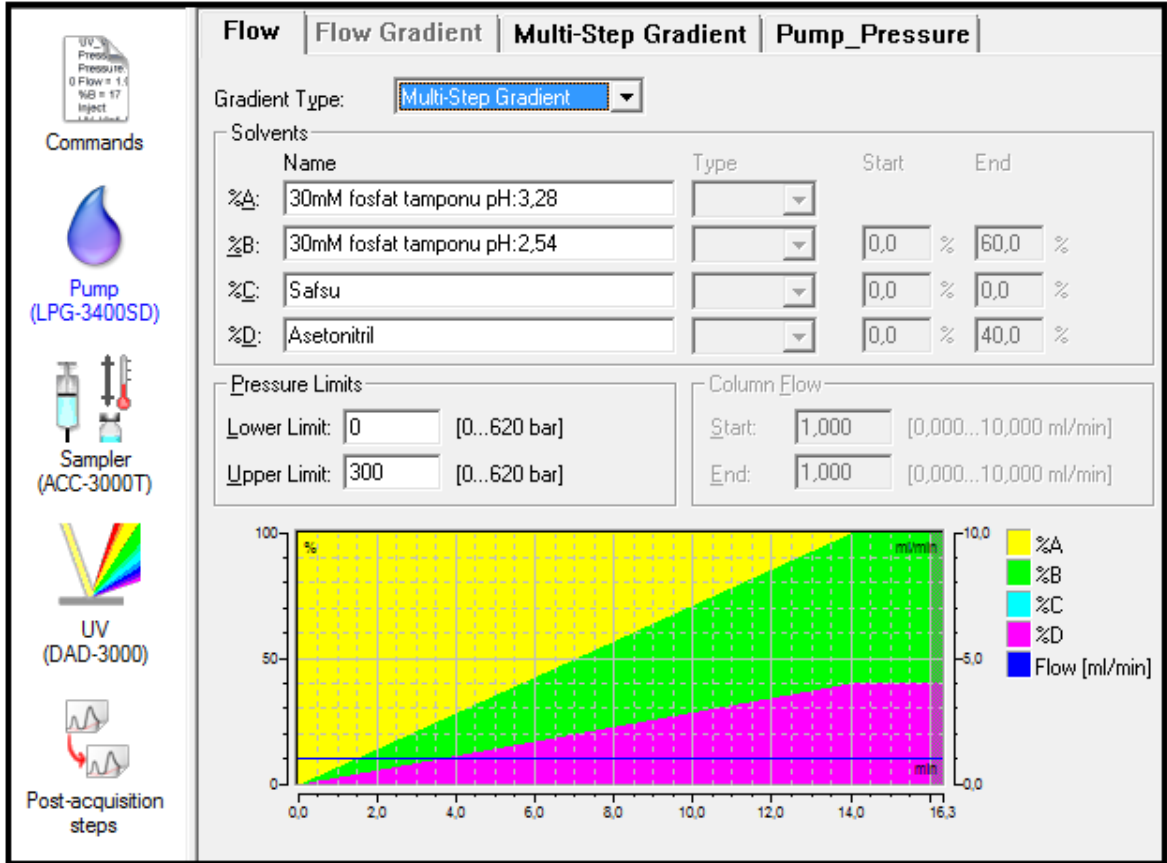
3.3. Mikroorganizma ve SRT

Çalışmada kullanılan çamur, Kayseri İleri Atıksu Arıtma Tesisi'nin aerobik kısmından temin edilen aktif çamur kullanılmıştır. Sistem 10 gün çamur yaşı (SRT) ile yaklaşık altı ay kararlı koşullar sağlanana kadar işletilmiştir. Kararlık koşullar sağlandıktan sonra F/M (Food/Microorganism):0,2 oranında sabit tutulmuş ve üç farklı aktif çamur konsantrasyonunda (1/1, 1/2, 1/4 oranlarında) çalışılmıştır.

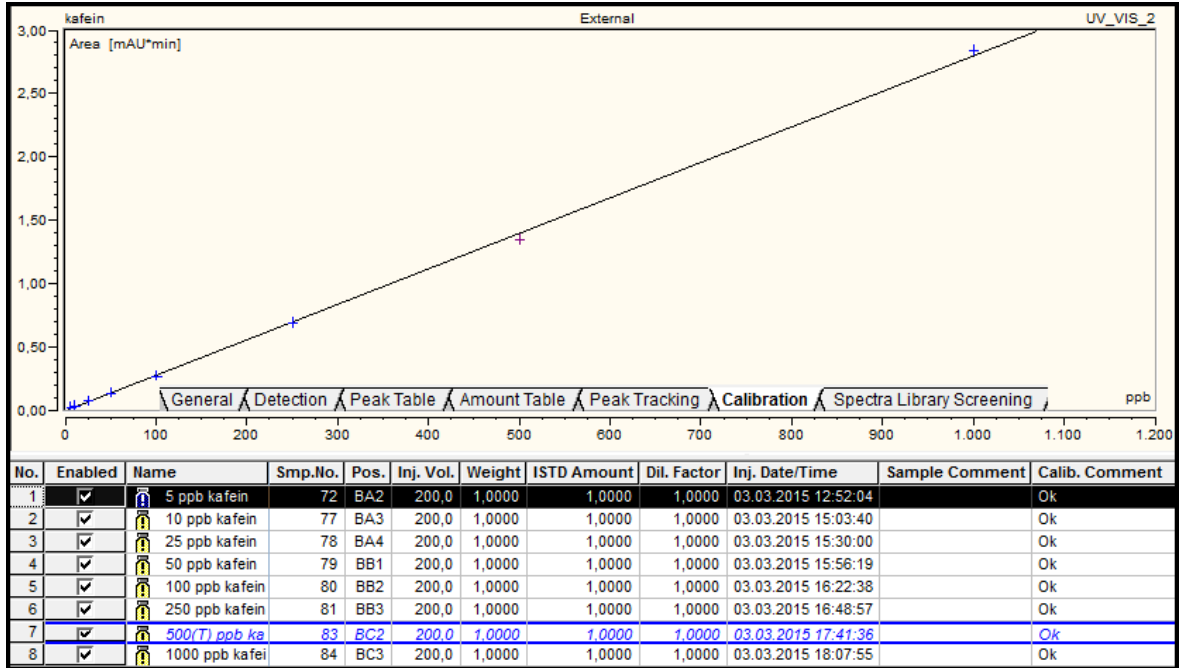
3.4. Enstrümental Analizler

3.4.1. Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografi (HPLC) kullanarak kafein miktarının belirlenmesi

Kafein miktarının ölçülmesi için değişen konsantrasyonlara ve zamanlara göre HPLC cihazında (Dionex, Sunnyvale, CA, ABD), Alltima™ (C8, 5µm, 4,6 x 150mm) kolonu ve DAD detektörü kullanılarak 254 nm'de ölçüm yapılmıştır. Analizlerde kullanılan mobil faz (20:80 Methanol: 50mM KH₂PO₄, pH:3) cihazdan 1ml/dk akış hızında geçirilmiştir. Oluşturulan kalibrasyon çözeltileri ile hazırlanan kalibrasyon eğrisi kullanılarak numunedeki farmasötik konsantrasyonları ppb veya µg/L olarak ölçülmüştür. HPLC cihazında ayarlanan gradient akışlar Şekil 8' de ve farklı kafein konsantrasyonlarının korelasyonları Şekil 9' da gösterilmektedir.



Şekil 8: Çoklu-Basamak Gradient Akış Diyagrafraları

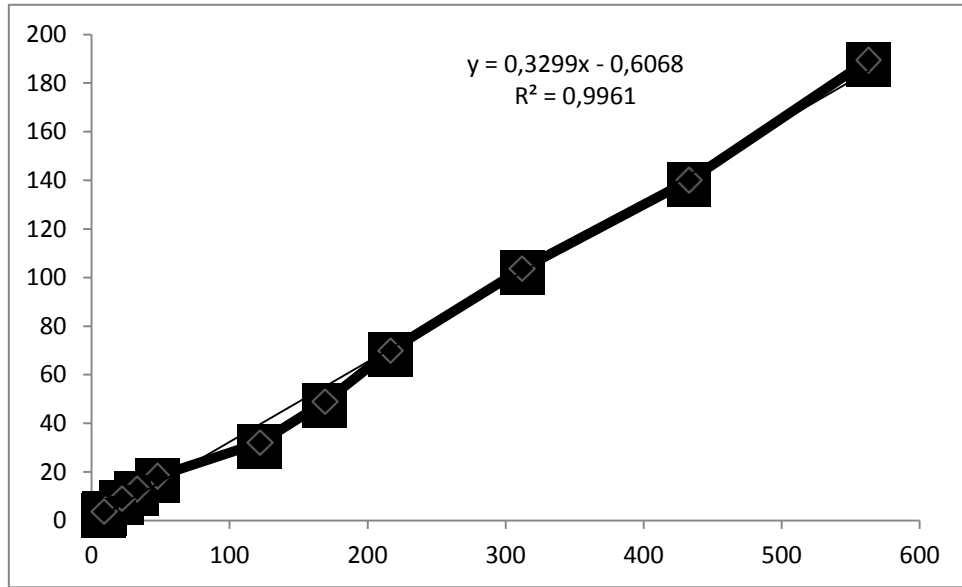


Şekil 9: Farklı Konsantrasyonlardaki Kafein Konsantrasyonlarının Korelasyonu

Kafein miktarının ölçülmesi için değişen konsantrasyonlara ve zamanlara göre HPLC cihazında (Dionex, Sunnyvale, CA, ABD), Alltima™ (C8, 5µm, 4,6 x 150mm) kolonu ve DAD detektörü kullanılarak 254 nm’de ölçüm yapılmıştır. Analizlerde kullanılan mobil faz (20:80 Methanol: 50mM KH₂PO₄, pH:3) cihazdan 1ml/dk akış hızında geçirilmiştir. Oluşturulan farklı konsantrasyonlardaki kafein çözeltileri ile kalibrasyon eğrisi çizilmiştir ve numunedeki kafein konsantrasyonları ppb veya µg/L olarak ölçülmüştür.

3.4.2. Toplam organik karbon (TOK) ve Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) ölçümü

TOK analizi 0,45 µm selüloz şırınga filtrelerden (Sartorius, Almanya) geçirilerek yapılmıştır. Organik karbon giderimi reaktörün performansını gösterdiğinden çok sık ölçülmesi gerekmiştir. Bu sebeple Şekil 10’ da yer alan KOİ ve TOC korelasyon eğrisi çıkarılarak TOC cihazında (Shimadzu, Japonya) ölçülmeye başlanmıştır. Numunelerdeki organik madde yükünü tespit için KOİ ölçümleri EPA (Environmental Protection Agency) tarafından onaylanmış “HACH Su Analiz El Kitabında” yer alan reaktör sindirim metodunun 0-1500 mg KOİ/L aralığı kullanılarak sentetik atıksu kompozisyon içeriği, 0-150 mg KOİ /L aralığı kullanılarak ise çıkış suyu içeriğindeki KOİ miktarı belirlenmiştir (Metot 8000). KOİ analizi için, HACH/DR 5000 spektrofotometre (HACH Company, Loveland, CO., ABD) ve test kitleri kullanılmıştır.



Şekil 10: TOC ve KOİ arasındaki korelasyon

3.5. Analitik Yöntemler

3.5.1. Hacimsel kütle transfer katsayısı-k_{La} ölçümü

Kütle transfer katsayısı (k_{La}) ve reaktör hacmi başına ara yüzey gaz sıvı yüzey alanı (a)'nın ayrı ayrı hesapla oldukça zor olduğu için, bu iki terim genellikle hacimsel kütle transfer katsayısı olarak bilinen k_{La} (h-1) terimi olarak beraber ifade edilir. Hacimsel kütle transfer katsayısı, bir fermantörün havalandırma kapasitesi olarak gösterilebilir. Sistemin k_{La} değeri ne kadar büyükse havalandırma kapasitesi de o kadar fazladır. k_{La} değeri sistemin dizayn ve işletme koşullarına bağlı olarak değişmekte ve bazı değişkenler tarafından etkilenmektedir. Bu değişkenler;

- I. Havalandırma hızı
- II. Karıştırma hızı
- III. Karıştırıcı çarkların dizaynı

$$\frac{dC_{AL}}{dt} = k_L a (C_{AL}^* - C_{AL}) \quad (1)$$

$$\int_{C_{AL1}}^{C_{AL2}} \frac{1}{(C_{AL}^* - C_{AL})} dC_{AL} = k_L a \int_0^t dt \quad (2)$$

$$\ln \left(\frac{C_{AL}^* - C_{AL1}}{C_{AL}^* - C_{AL2}} \right) = k_L a t \quad (3)$$

Oksijenin çözünebilirliği bir çok etmen tarafından değişebilir. Bu nedenle saf bir suyun ve bir reaktör ortamındaki oksijen çözümlülüğü değişmektedir. k_{La} değerinin belirlenmesinde kullanılan bazı metotlar aşağıdaki gibidir;

- I. Sulfat oksidasyon tekniği
- II. Gaz-çıkış metodu
 - a. Statik gaz-çıkış metodu
 - b. Dinamik gaz-çıkış metodu
- III. Oksijen-denge tekniği

Bu çalışmada dinamik gaz-çıkış metodu kullanılmıştır. Bu metot, sistemin k_{La} değerini belirlemek için çözülmüş oksijen miktarının azalış ve artışının belirli zaman aralıklarında gözlenmesi esasına dayanmaktadır.

Çalışmada kullanılan k_{La} belirleme deneyi

Deney materyalleri

2.5 L hacminde çalışma reaktörü, homojen karışımın sağlanması için manyetik karıştırıcı, gerekli oksijenin sağlanması için havalandırıcı, çözülmüş oksijen miktarının belirlenmesi için optik kapalı metal uçlu oksijen ölçer (Rugged Dissolved Oxygen Meter – RDO Meter) kullanılmıştır.

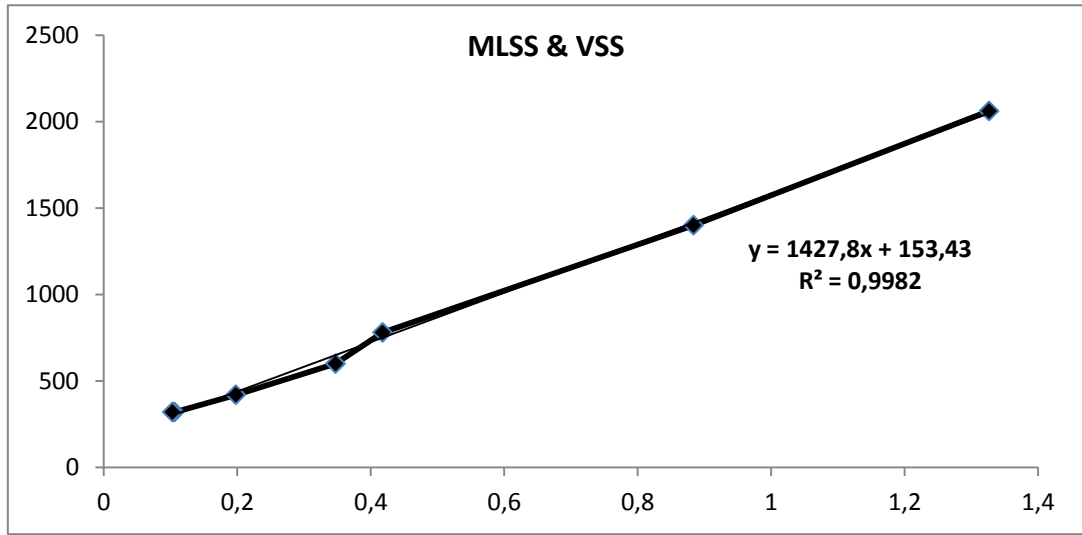
Deneyin yapılışı

10 günlük çamur yaşında ve $F/M=0.2$ 'de işletilen 25 L hacmindeki besin reaktöründen alınan 2.5 L' lik biyokütle çalışma reaktörüne konulmuştur. Çalışma reaktörü oda sıcaklığında (≈ 24 °C) ve 1000 rpm dönüş hızında sabitlenmiştir. Reaktör içerisine yerleştirilen RDO göstergesi maksimum çözülmüş oksijen değerini gösterene kadar havalandırma işlemi gerçekleşmiştir. Yaklaşık 8,3 mg O₂/ L reaktörün ulaştığı maksimum çözülmüş oksijen değeridir. Bu değer Denklem 1' de gösterilen oksijenin maksimum doygunluk miktarını (C^*) göstermektedir. Maksimum noktaya ulaştıktan sonra reaktöre olası nitrifikasyonu engellemek için nitrifikasyon inhibitörü verildi, 5 dakika daha havalandırma işlemi gerçekleşmiştir ve RDO göstergesindeki değer kaydedilmiştir. Devamında 600 KOİ eşdeğerinde pepton içerikli evsel atıksu karakterisasyonuna sahip besi verildi. Besi verildikten sonra her 30 sn' de bir çözülmüş oksijen miktarındaki düşüş kaydedilmiştir, bu düşüş 5 mg O₂ / L civarında iken havalandırma kapatılmıştır. DO değeri 0,5 mg O₂ / L altına düşene kadar kaydetme işlemi devam etmiştir. Devamında tekrar havalandırma açılarak maksimum DO değerine gelmesi beklenmiş ve yine 30 sn aralıklarla DO artışı mg O₂ / L olarak kaydedilmiştir. Besin verildikten sonraki DO düşüş grafiği havalandırma tekrar açıldıktan sonraki DO artış grafikleri yer almaktadır. Bu iki grafiğin eğimlerinin mutlak değer farkları bize k_{La} değerini dakika olarak vermektedir.

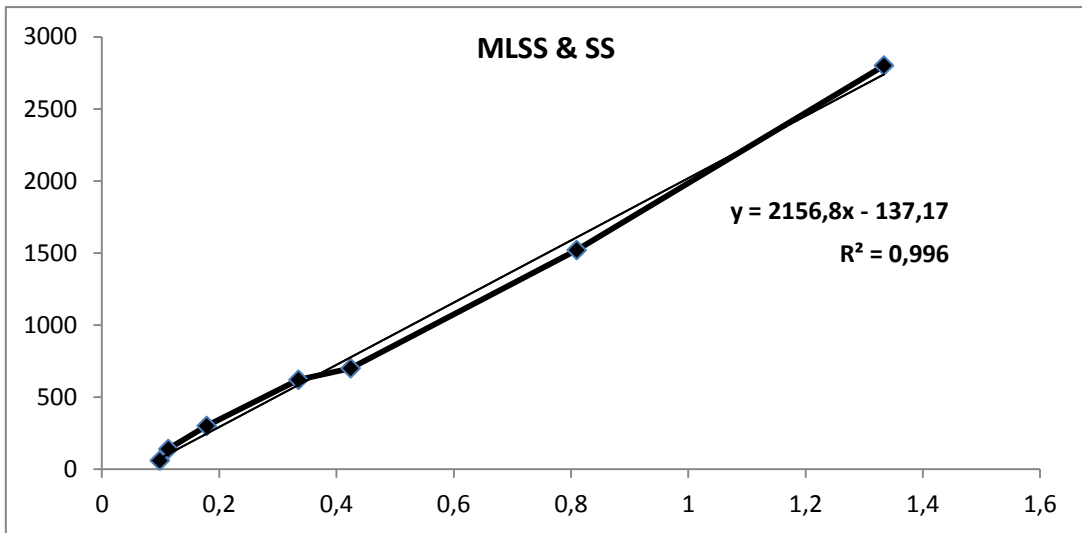
3.5.2 AKM ve UAKM miktarının belirlenmesi

Askıda katı madde (AKM) ve uçucu askıda katı madde (UAKM) standart metotlara göre yapılmıştır (APHA, 2005). Askıda katı madde için Whatmann 0,45 µm filtre kağıdı bir gün öncesinde 105 °C'de bir saat etüvde bekletildikten sonra yarım saat desikatörde bırakılmıştır. Desikatör sonunda filtre kağıdının ağırlığı hassas terazi ile tartılmış ve filtre kağıdının darası alınmıştır. Geçebilecek kadar numune Whatmann 0,45 µm filtre kağıdı filtreden AKM-SS analiz seti kullanılarak süzülmüştür. Süzüntünün bulunduğu bu filtre kağıdı etüvde ve desikatörde aynı koşullarda bekletilip bir sonraki gün hassas terazide tekrar tartılmıştır.

Filtrenin darası çıkartılıp sonuç bulunmuştur. SS değeri 1000 ml'e göre hesaplanmıştır. UAKM-VSS'nin hesaplanmasında da süzütünün bulunduğu Whatmann 0,45 µm filtre kağıdı 550 °C'de kül fırınında yarım saat yanmaya bırakılmıştır. Burada organik maddeler karbondioksit ve suya dönüşerek ortamdaki ayrılmışlardır. Sonuçta yanan filtre kağıdı tekrar hassas terazi ile tartılmış ve ilk süzütünün geçtiği filtre kağıdının ağırlığından çıkarılmıştır. Sonuçta VSS değeri, aynen SS değerinde olduğu gibi 1000 ml'e göre hesaplanmıştır. Askıda Katı Madde AKM (Suspended Solids-SS), Karışık Sıvı Askıda Katı Madde (Mixed Liquid Suspended Solids-MLSS) ve Uçucu Askıda Katı Madde-UAKM (Volatile Suspended Solids-VSS) arasında, standart metota göre elde edilen sonuçlar ve UV-spektrofotometrede elde edilen veriler arasındaki korelasyon grafikleri Şekil 11 ve Şekil 12' de gösterilmiştir.



Şekil 11: MLSS ve VSS korelasyonu



Şekil 12: MLSS ve SS korelasyonu

3.5.3 Diğer Analizler

3.5.3.1 pH

pH metre (WTW Multi 340i, Almanya) ile hem giriş hem de çıkış suyunda pH ölçülmüştür. pH'nın 6'nın altına düşmesi ya da 9'un yukarısına çıkması bakteri aktivitesini etkilediği için, 9'un üstünde olduğunda HCl, 6'nın altında olduğunda ise NaOH ile dengeleme yapılmıştır.

3.5.3.2 ORP

Reaktördeki yükseltgenme indirgenme potansiyeli ORP cihazı (M300, Mettler Toledo, Greisensee, İsviçre) kullanılarak online olarak ölçülmüştür.

3.5.3.3 Çözünmüş oksijen

Reaktörde meydana gelebilecek değişikliklerde oksijen tüketimi önemli bir parametre olmuştur. Bu nedenle reaktör içerisinde çözünmüş oksijen miktarı ve olası değişiklikler 24 saat izlenerek kayıt altına alınmıştır. Bunun için Excel çalışma tablosu niteliğinde kayıt yapabilen çözünmüş oksijen metre (DOM551SD kodlu çözünmüş oksijen metre) kullanılmıştır.

3.6 Kullanılacak Aktif Çamur Modelinin Belirlenmesi

IWA çalışma grubu tarafından 1987 yılında yayınlanan ASM1 modeli, öncelikle evsel atıksuların modellenmesinde daha sonra da modifiye edilerek endüstriyel atıksu arıtma tesislerinin modellenmesi ve simülasyonunda oldukça başarılı bir şekilde uygulanmıştır. Geleneksel birçok ASM nitrifikasyon ve denitrifikasyon proseslerini tek aşamada değerlendirmiştir. Bu çalışma da üzerinde durduğumuz biyolojik arıtma proseslerinden biri olan aktif çamur modeli (Activated Sludge Model-ASM) en çok tercih edilen modelleme türüdür. Literatürde ASM1, ASM2, ASM2d, ASM3 gibi modeller, diğer modellerle kıyaslandığı en çok tercih edilen ve biyolojik arıtım proseslerini en iyi açıklayan modeller arasındadır. ASM2 ve ASM2d daha çok fosfor giderimiyle birlikte nitrifikasyon ve denitrifikasyon prosesleri içerir. Ayrıca bu model ve türevleri fosfat biriktiren organizmalar (PBO)'ları içermektedir. Bu çalışmada evsel atıklarda daha çok tercih edilen ASM1 modeli modifiye edilerek kullanılmıştır. Bu modifiye işlemleri sırasında ASM3 modelinde yer alan özellikle depolama ürünleri ilgili bir çok parametre kullanılmıştır. ASM1: 1987 yılında ilk geliştirilen model olan Aktif Çamur Modeli 1 (ASM1) diğer modellerin temelini oluşturmaktadır. Monod– Herbert modeline dayanan, ASM1'deki kullanılan kinetiklerin hız ifadeleri matris şeklinde verilmiştir. Ayrıca ASM1 modelinde aktif çamur sistemindeki proseslerin tanımları yapılarak, bu proseslerin hızları ve bileşenleri mevcut matriste gösterilmiştir. Modelde biyomas için oksijen kullanımı ve substrat giderimi göz önünde bulundurulmuştur fakat, biyomas artışı ve depolanması ele

alınmamıştır. ASM3: Bu model ASM1 modeli gibi temelde biyolojik azot giderimi esasına dayanmaktadır. ASM1' de bulunmayan depolama ürünleri göz önünde tutularak ASM3 ile arasındaki fark gösterilmiştir. Ayrıca ASM1'de yer almayan içsel solunum da yine ASM3' de kullanılmaktadır. Programda kullanılan değişkenlerin tanımlanması, proseslerin belirlenmesi ve stokiyometrik ya da kinetik denklemlerin oluşturulmasında AQUASIM programı kullanılmıştır.

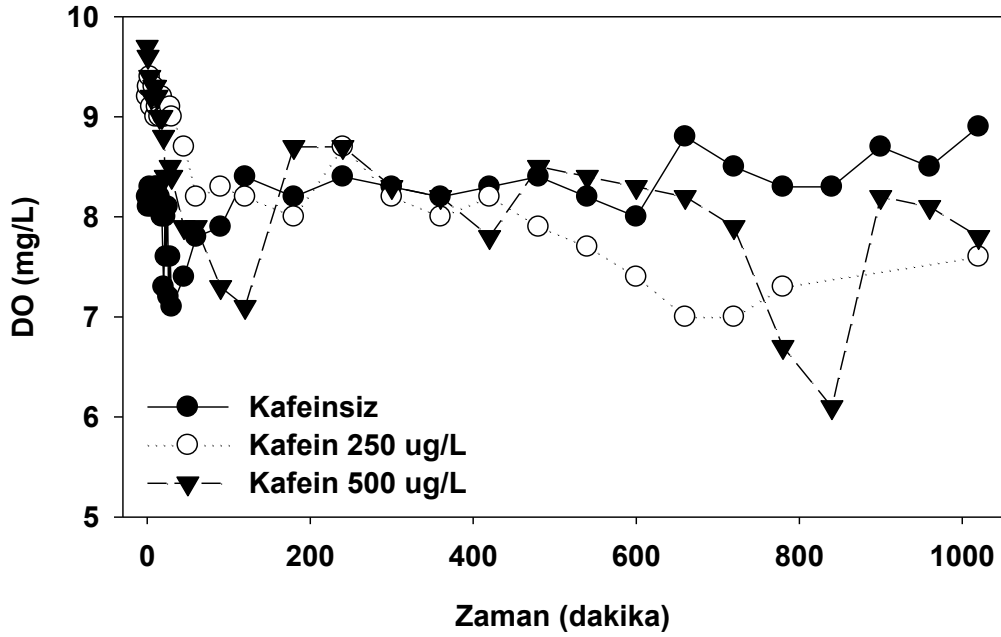
3.6.1 Aquasim Programında Kullanılacak Temel Parametreler

Aerobik koşullar altında hetetrofik mikroorganizmalar için en önemli parametreler ve bileşenler; SI = çözünmüş inert organik madde [M (KOİ) L-3], SS = kolay (hızlı) parçalanabilen organik madde [M (KOİ) L-3], XI = partiküler inert organik madde [M (KOİ) L-3], XS = yavaş parçalanabilen organik madde [M (KOİ) L-3], XBH = aktif heterotrofik biyokütle [M (KOİ) L-3], SO = oksijen (negatif KOİ) [M (-KOİ) L-3] gibi önemli bileşenler ve yine hetetrofik mikroorganizmalar için Y_H = hetotrofik biyokütle ürünü [M (KOİ) / M (KOİ)], f_P = partiküler ürün oluşturan biyokütle fraksiyonu (-) gibi stokiyometrik katsayılar ayrıca $\hat{\mu}_H$ = hetotrofik biyokütlenin maksimum spesifik çoğalma katsayısı (T-1), K_S = hetotrofik biyokütlenin yarı doygunluk sabiti [M (KOİ) L-3], b_H = hetotrofik biyokütlenin bozunma sabiti (T-1) gibi kinetikler olarak tanımlanabilir. Yazılım (Software) bazında yapılacak olan çalışmalarda ise aşağıdaki dört önemli parametre laboratuvar çalışmalarıyla eş zamanlı olarak tayin edilmiştir.

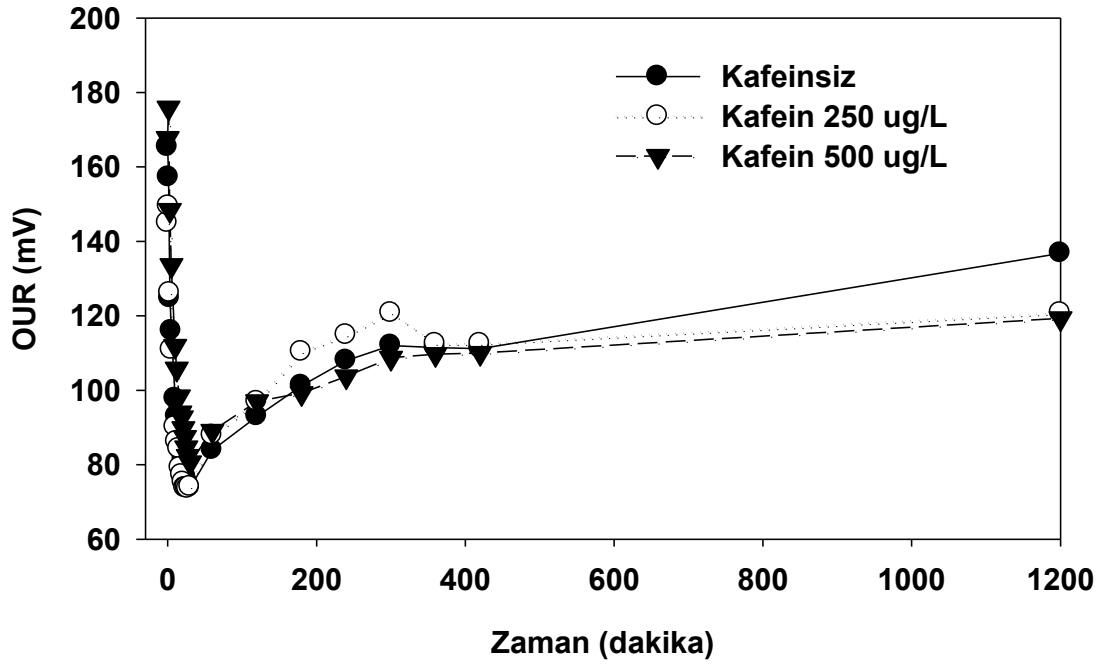
4. ARAŞTIRMA ve BULGULAR

4.1.Farklı Kafein Konsantrasyonlarının DO ve OUR Üzerine etkileri

Hillebrand ve ark., (2012) kafein ve onun metabolitlerini (paraxanthine, theobromine, theophylline, 1-methylxanthine and 3-methylxanthine) HPLC/MS-MS ile belirlemişlerdir. İç standart olarak 100 ng'lık karbamazepin-D10 ve 200 ng'lık paraxanthine-D6 kullanmışlardır. Ön arıtımı SPE ile yapmışlardır. Sonuçta kafeinin atıksuda spesifik bir madde olduğunu, baharda atıksudaki miktarının toplam atıksu miktarının %4'ünü oluşturduğunu belirtmişlerdir. Şekil 13' de F/M= 0.2' de farklı kafein konsantrasyonlarında DO değişimleri gösterilmiştir. Artan kafein konsantrasyonu DO değerlerinde özellikle 600. Dakikadan sonra gözle görülür bir düşüşe sebep olmuştur.



Şekil 13: Farklı Kafein Konsantrasyonlarının DO Üzerine etkileri



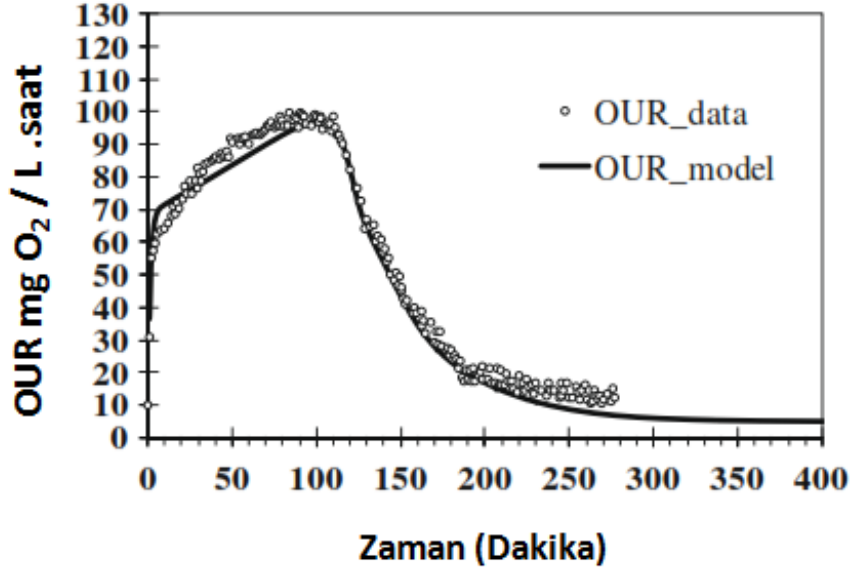
Şekil 14: Farklı Kafein Konsantrasyonlarının OUR Profili Üzerine Etkileri

4.2.Farklı Kafein Konsantrasyonlarının Aktif Çamur Üzerinde Modifiye Edilmiş ASM₃ kullanılarak Modellemesi

AQUASIM programı kullanılarak yapılan model kalibrasyonu için öncelikle modifiye edilmiş ASM₃ modeline belirlenmiştir. Oluşturulan matris tablosunda 6 adet proses ve bu proseslere ait 7 adet bileşen belirlenmiştir. Oluşturulan matris sunumu Tablo 4’ de gösterilmiştir.

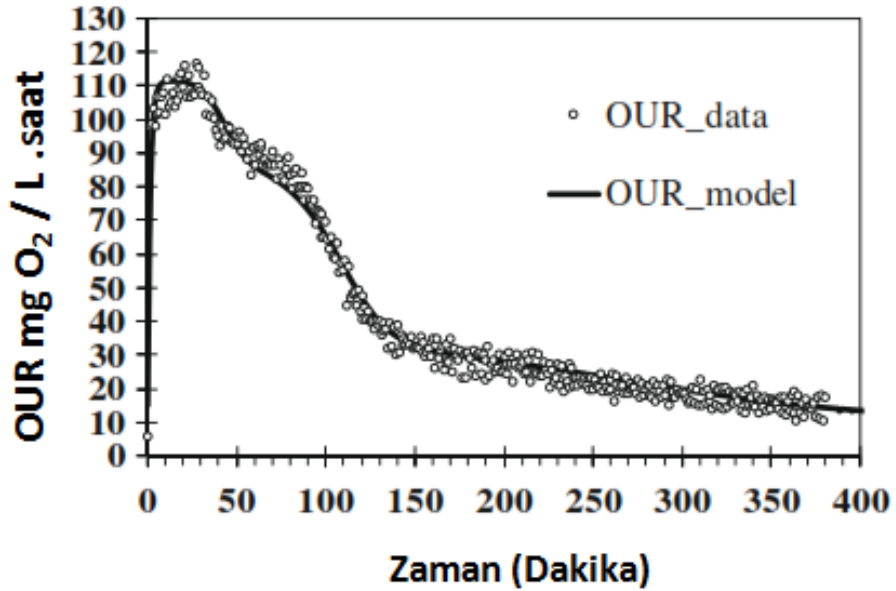
Tablo 4: Modifiye ASM₃’ e ait matris sunumu

Prosesler	S _{O2}	S _s	S _{H1}	S _{H2}	X _H	X _{STO}	X _P	Hız Denklemi
X _H ’ m Büyümesi	$-\frac{1-Y_H}{Y_H}$	$-\frac{1}{Y_H}$			1			$\hat{\mu}_H \frac{S_s}{K_s + S_s} X_H$
X _H ’ m Ölümü	$-(1-f_P)$				-1		f _P	$b_H X_H$
S _{H1} ’ in Hidrolizi		1	-1					$k_h \frac{S_{H1}/X_H}{K_x + S_{H1}/X_H} X_H$
S _{H2} ’ in Hidrolizi		1		-1				$k_h \frac{S_{H2}/X_H}{K_{XX} + S_{H2}/X_H} X_H$
PHA’ nın Depolanması	$-(1-Y_{STO})$	-1				Y _{STO}		$k_h \frac{S_{H1}/X_H}{K_x + S_{H1}/X_H} X_H$
PHA Üzerindeki Büyüme	$-\frac{1-Y_H}{Y_H}$				1			$r_G X_{STO}$



Şekil 15: 250 µg/L Kafein Verildiğinde Modifiye ASM₃ de OUR Profiline Bağlı Model Kalibrasyonu

Hassasiyet analizleri sonucunda sırasıyla 250 µg/L ve 500 µg/L kafein için yapılan parametre tahminleri Şekil 15 ve Şekil 16' da gösterilmiştir.



Şekil 16: 500 µg/L Kafein Verildiğinde Modifiye ASM₃ de OUR Profiline Bağlı Model Kalibrasyonu

AQUASIM programı ile elde edilen model kalibrasyonu ve hassasiyet analizleri değişkenlik gösteren parametreler Tablo 5' te gösterilen ortalama değer aralıkları göz önünde bulundurularak yapılmıştır.

Tablo 5: Modifiye edilecek ASM-3’ de kullanılacak parametreler

Model Parametreleri	Sembol	Ortalama Değerler	
<i>Kafein Zenobiyotik İlavesi Olmadan</i>	-	-	-
<i>Büyüme (X_H) için Maksimum Büyüme Hızı</i>	μ_{Hmax}	6,3	7,7
<i>Büyüme (X_H) için Yarı Doygunluk Sabiti</i>	K_S	23	28
<i>S_H için Maksimum Hidroliz Hızı</i>	k_h	8,3	11
<i>S_H için Hidroliz Yarı doygunluk Sabiti</i>	K_X	0,26	0,063
<i>PHA 'nın Maksimum Depolama Hızı</i>	k_{STO}	1,6	2,5
<i>PHA' daki Büyüme için Maksimum Büyüme Hızı</i>	r_G	1,7	11
<i>X_H için Endojen Ölüm Hızı</i>	b_H	0,2	0,5
<i>Hetetrofik Büyüme Hızı</i>	Y_H	0,65	0,75
<i>X_H tarafından PHA 'nın Depolaması için Yarı Doygunluk Sabiti</i>	K_{STS}	9,5	12
<i>PHA' nın Depolama Ürünü</i>	Y_{STO}	0,8	1,4

5. TARTIŞMA ve ÖNERİLER

Bu çalışmada, pepton içerikli sentetik evsel atıksu karakterizasyonu oluşturularak adaptasyon sağlanan ve sabit F/M oranında, farklı konsantrasyonların giderim verimine etkisi araştırılmıştır. Klorü uçurulmuş musluk suyu ile seyreltilen bakterilerin giderim oranları birbirleri ile çok fazla değişiklik göstermemiştir. Daha sonra F/M=0.2’ de sabit tutularak farklı kafein konsantrasyonlarının mikroorganizma üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Elde edilen bulgular AQUASIM programı yardımı ile ASM₃, aktif çamur modeli modifiye edilerek modellesi yapılmıştır. Program yardımıyla elde edilen verilerin hassasiyet analizleri ve parametre tahminleri yapılmıştır. Aktif çamur prosesine sırasıyla 250 µg/L ve 500 µg/L kafein eklendiğinde elde edilen bulgular göstermiştir ki artan kafein konsantrasyonları bakteriler üzerinde olumsuz etki yapmıştır. F/M = 0,2 ‘ de yapılan bu çalışmada modifiye edilmiş ASM3 kullanılarak AQUASIM programı yardımıyla elde edilen sonuçlar hassasiyet analizleri ve parametre tahminleri yapıldıktan sonra elde edilen grafiklerde artan kafein miktarının olumsuz etkileri gözlemlenmiştir.

EK-3

6. YARARLANILAN KAYNAKLAR LİSTESİ

APHA AWWA WEF, 2005. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environmental Federation, 21st Edition, Washington DC, USA.

Balku, Ş., 2004. Azot Giderimli Aktif Çamur Sisteminde Enerji Optimizasyonu. AÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Doktora Tezi.

Barker, P. S. ve Dold, P. L., 1997. General model for biological nutrient removal activated sludge systems: model presentation. *Water Environ. Res.* 69, 969-984.

Beasley, C.A. and Adams, C. J., 1996. Field-based, degree-day model for Pink bollworm (Lepidoptera: Gelechiidae) development. *Econ. Entomol.*, (S9(4): 881-890.

Basıbuyuk, M., Forster, C.F., 2003. An Examination Of Adsorption Characteristics Of A Basic Dye (Maxilon Red BL-N) On To Live Activated Sludge System. *Process Biochem.* 38: 1311-1316.

Başak, S., Çokgör, E., Orhon, D., 2011. Benzo[a]anthracene'nin aktif çamur üzerine kronik etkisinin respirometrik incelenmesi, itüdergisi/e (su kirlenmesi kontrolü), 21, 2, 69-77.

Belia, E., Amerlinck, Y., Benedetti, L., Johnson, B., Sin, G., Vanrolleghem, P. A., Gernaey, K. V., Gillot, S., Neumann, M.B., Rieger, L., Shaw, A., Villez K., 2009. Wastewater treatment modelling: dealing with Uncertainties, *Water Sci. Technol.* 60(8): 1929-1941.

Bing-Jie, N., Han-Qing, Y., 2012. Microbial Products of Activated Sludge in Biological Wastewater Treatment Systems. A Critical Review, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 42(2):187-223.

Carstensen, J., Vanrolleghem, P. A., Rauch, W., Reichert, P., 1997. Terminology and methodology in modelling for water quality management-a review. *Water Sci. Technol.*, 36(5):157-168.

- Chen, C., Rubao, J., David, J. S., Dmitry, B., Gary, L. F., Mingshun, J., Thomas, H. J., Henry, V., Brian, E., Judith, W. B., Marie, H. B., Wayne, G., James, C., Peter, J. L., 2002. A model study of the coupled biological and physical. *Ecological Modelling*, 152, 145-168.
- Civelekoğlu, G., 2006. Aritma Proseslerinde Yapay Zeka ve Çoklu İstatistiksel Yöntemler İle Modellenmesi. SDÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, Doktora Tezi.
- Coen, F., Vanderhaegen, B., Bonen, I., Vanrolleghem, P.A., Van Meenen, P., 1997. Improved design and control of industrial and municipal nutrient removal plants using dynamic models. *Water Science and Technology*, 35, 10, 53-61.
- Daughton, C.G., Jones-Lepp, T (Eds.), 2001. Pharmaceuticals and Personal Care Products in The Environment: Scientific and Regulatory Issues. 791: American Chemical Society: Washington, D.C.
- Dochain, D. ve Vanrolleghem, P. A., 2001. Dynamical Modelling and Estimation in Wastewater Treatment Processes. IWA Yayıncılık, Londra, İngiltere.
- Dold, P.L. ve Marais, G.V.R., 1986. Evaluation of the general activated sludge model proposed by the IAWPRC Task Group, *Water Science and Technology*, 18, 63-89.
- Ekama, G. A., Dold, P. L., Marais, G. R., 1986. Procedures for determining influent COD fractions and the maximum specific growth rate of heterotrophs in activated sludge systems. *Water Science and Technology*, 18,6, 91-114.
- Gagné, F., Blaise, C., André, C., 2006. Ecotox. Environ. Safe., 64, 329–336,
- Germirli, F., Orhon, D., Artan, D., 1991. Assessment of the initial inert soluble COD in industrial wastewater. *Water Sci. Technol*, 23, 4-6, 1077-1086.
- Grady, C. P. L., Glent, T. D., Henry, C. L., 1980. Biological Wastewater Treatment, New york.
- Gujer, W., Haller, B., Hartwig, P., Londong, J., Mang, J., Meinema, K., Nowak, O., Otterpohl, R., Rolfs, T., Schuhen, M., 1997. Arbeitsbericht der ATV-Arbeitsgruppe 2.11.4. Simulation von Kläranlagen. *Korrespondenz Abwasser*, 11, 2064-2074.

- Gujer, W., Henze, M., Mino, T., Matsuo, T., Wentzel, M.C., Marais, G.R., 1995. Activated sludge model no.2. *Wat. Sci. Tech.*, 31, 2, 1-11.
- Gujer, W., Henze, M., Mino, T., Van Loosdrechi, M., 1999. Activated sludge model no. 3. *Water Science Technology*, 39, 1, 183-193.
- Güçlü, D., 2007. Tam Ölçekli Kentsel Atıksu Arıtma Tesislerinin Bilgisayar Proqramı Kullanılarak Modellenmesi ve Arıtma Performanslarının İncelenmesi. SÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, Doktora Tezi.
- Güven, D., Sözen, S., 2003. Effect of Carbon Source and Microbial Community Composition on Nitrite Accumulation. *İTÜ Dergisi/d*, 2, 27-34.
- Hauduc, H., Heduit, A., Vanrolleghem, P.A., Rieger, L., Oehmen, A., Gillot, S., Van Loosdrecht, M.C.M., Comeau, Y., 2012. Critical Review of Activated Sludge Modeling: State of Process Knowledge, Modeling Concepts, and Limitations. *Biotechnology and Bioengineering*, 110, 1.
- Henze, M. 1992. Characterization of wastewater for modelling of activated sludge processes. *Water Science and Technology*, 25,6, 1-15.
- Henze, M., Grady, C. P. L., Gujer, W., Marais, G. v .R., Matsuo T., 1987. Activated sludge model no 1 by IAWQ task group on mathematical modeling for design and operation of biological wastewater treatment. Scientific and Technical Reports No 1, *IAWQ*, Londra.
- Henze, M., Gujer, W., Mino, T., Matsuo, T., Wentzel, M. C., Marais, G. v. R., 1995. ActivatedSludge Model No.2. IAWPRC Scientific and Technical Report No.2, *IAWQ*, Londra.
- Henze, M., Gujer, W., Mino, T., Matsuo, T., Wentzel, M.C., Marais, G.v.R. ve van Loosdrecht, M.C.M., 1999. Activated sludge model No. 2D, ASM2D. *Water Sci. Technol.*, 39,1, 165–182.
- Henze, M., Gujer, W., Mino, T., van Loosdrecht, M. C. M., 2000. Activated Sludge Models ASM1, ASM2, ASM2d and ASM3. IWA Scientific and Technical Report 9, *IWA Yayıncılık*, Londra.

- Isaacs, S. ve Thornberg, D., 1998. A comparison between model and rule based control of a periodic activated sludge process. *Wat. Sci. Tech.*, 37, 12, 343-351.
- ISO 15839 2003. Water Quality—On-Line Sensors/Analysing Equipment for Water—Specifications and Performance Tests, Cenevre, İsviçre.
- İnsel, G., Orhon, D., Vanrolleghem, P. A., 2005. Aktif çamur sistemlerinde aerobik hidroliz kinetiğinin tanımlanması, modellenmesi ve optimal deney tasarımı uygulaması. *. itüdergisi/e*, 15, 1-3, 107-120.
- Kappeler, J. ve Gujer, W., 1992. Estimation of kinetic parameters of heterotrophic biomass under Aerobic conditions and characterization of wastewater for activated sludge modelling. *Water Science and Technology*, 25,6,125-139.
- Karnjanapiboonwong, A., Suski, J.G., Shah, A.A., Cai, Q., Morse, A.N., Anderson, T.A. 2011. Occurrence of PPCPs at a Wastewater Treatment Plant and in Soil and Groundwater at a Land Application Site. *Water Air Soil Pollut.* 216:257–273.
- Khataee, A. R. ve Masoud, B. K., 2010. Clean – Soil, Air, Water, 39, 8, 742–749.
- Koch, G., Kuhni, M., Gujer, W., Siegrist, H., 2000. Calibration and validation of activated sludge model no.3 for Swiss municipal wastewater. *Water Research*, 34, 3580–3590.
- Lang, M, Pelkonen, O., 1999. Metabolism of xenobiotics and chemical carcinogenesis. *IARC Sci Publ*, 148, 13-22.
- Maier, H. R., Dandy, G. C., 2000. Neural Networks for the Prediction and Forecasting of Water Resources Variables: A Review of Modelling Issues and Applications. *Environ. Model. Softw*, 15, 101.
- Mallevalle, J., Odendall, P. E., Wiesner, M. R., 1996. Water Treatment Membrane Processes, McGraw-Hill, NewYork.
- Nakata, K., Tanaka, Y., Nakano, T., Adachi, T., Tanaka, H., Kaminuma, T., Ishikawa, T., 2006. Nuclear receptor-mediated transcriptional regulation in Phase I, II, and III xenobiotic metabolizing systems, 21, 6, 437-57.

- Niesink, RJM (1996). Absorption, distribution and elimination of xenobiotics. In: Toxicology: Principles and Applications, Niesink RJM, Vries J, Hollinger MA (Eds), CRC Press, Florida.
- Nuhoglu, A., Keskinler, B., Yildiz, E., 2005. Mathematical modelling of the activated sludge process-the Erzincan case. *Process Biochemistry*, 40, 2467-2473.
- Orhon, D., ve Artan, N., 1994. Modelling of Activated Sludge Systems, Amerika.
- Orhon, D., ve Ubay Çokgör E., 1997. COD fractionation in wastewater characterization-*the state of the art. J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 68, 294-302.
- Orhon, D., Babuna, F.G., Karahan, O., 2008. Industrial Wastewater Treatment by Activated Sludge, Londra.
- Orhon, D., Karahan-Gül, Ö., Artan, N., 2002. Aktif çamur sistemlerinde oksijen gereksiniminin biyokimyasal esasları ve modellenmesi. *itüdergisi/d*, 1,1.
- Orhon D., Yildiz G., Ubay Cokgor E., Sozen S., 1995. Respirometric evaluation of the biodegradability of confectionary wastewater. *Water Sci. Technol*, 32, 12, 11-19.
- Otterpohl, R., 1995. Dynamische Simulation zur Unterschätzung der Planung und des Betriebes kommunaler Kläranlagen. RWTH Aachen, Institut für Siedlungswasserwirtschaft Gewaesserschutz, Wasser, Abwasser, GWA, Bd. 151, Aachen.
- Potter, T. G., Koopman, B., Svoronos, S. P., 1996. Optimization of a periodic biological process for nitrogen removal from wastewater. *Water Research*, 30, 1, 142-152.
- Roberts, P.H., Thomas, K.V., 2006. The Occurrence of Selected Pharmaceuticals in Wastewater Effluent and Surface Waters of Lower Tyne Catchment. *Sci. Total Environ.* 356: 143-153.
- Rosen, C., 2001. A Chemometric Approach to Process Monitoring and Control with Applications to Wastewater Treatment Operation, Lund University, Doktora Tezi.

- Sadecka, Z., Jędrzak, A., Pluciennik-Koropczuk, E., Myszograj, S., Suchowska-Kisielewicz, M., 2013. COD Fractions in Sewage Flowing into Polish Sewage Treatment Plants. *Chem. Biochem. Eng. Q.*, 27, 2, 185-195.
- Selişteanu, D., Roman, M., Şendrescu, D., 2010. Pseudo Bond Graph Modelling and On-line Estimation of Unknown Kinetics for a Wastewater Biodegradation Process. Simulation. *Modelling Practice and Theory*, 18, 9, 1297–1313.
- Strolin Benedetti, M., Whomsley, R., Baltes, EL 2005. Differences in absorption, distribution, metabolism and excretion of xenobiotics between the paediatric and adult populations. *Expert Opin Drug Metab Toxicol*, 1, 3, 447-471.
- Takacs, I., 2005. The Petersen/Petersen a.k.a. Gujer matrix—Revisiting the activated sludge model. *Water* 21, IWA Yayın, Şubat 2005, 51.
- Taş, D. O., Topuz, E., Gencel, B., Orhon, D., 2010. Geleneksel ve çok bileşenli modelleme yöntemlerindeki içsel solunum katsayısının çamur üretimine etkisinin karşılaştırılması. *20*, 2, 79-88
- Taylor, B. N. ve Kuyatt, C. E., 1994. NIST Technical Note 1297. Guidelines for Evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measurement Results. Physics Laboratory, National Institute of Standards and Technology.
- Vanrolleghem, P. A., Van Daele, M., Dochain, D., 1995. Practical identifiability of a biokinetic model of activated sludge respiration. *Water Research.*, 29, 11, 256-2570.
- Vestner, R. J. ve Günthert, F. W., 2001. CSB-Fraktionierung als Grundlage zur Bemessung von kommunalen Kläranlagen. *GWF Wasser Abwasser*, 142, 9, 635-644.
- Xu, S. ve Hultman, B., 1996. Experiences in wastewater characterization and model calibration for the activated sludge process. *Water Sci. Technol*, 33, 12, 89–98.
- Zhao, H., Isaacs, H., Soeberg, H., Kümmel, M., 1995. An analysis of nitrogen removal and control strategies in an alternating activated sludge process. *Water Research*, 29, 2, 535-544.

Zhou, H., Smith, D. W., 2002. Advanced Technologies in Water and Wastewater Treatment. J. Environ. Eng. Sci., 1, 2-47.

[URL.1]: (<http://www.sgs.com.tr/>)

[URL.2]: (<http://www.shapefit.com/>)

[URL.3]: (<http://www.pharmacopeia.cn/>)

[URL.4]: (<http://en.wikipedia.org/wiki/Caffeine>)

KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ KOORDİNASYON BİRİMİ
DANIŞMAN RAPORU

PROJE ADI	PROJE NO

1. Çalışmanın konusu anlaşılır biçimde yazılmış mı?	Evet 1
2. Yararlanılan kaynaklar özet halinde verilmiş mi?	Evet 1
3. Çalışmanın amacı net olarak belirtilmiş mi?	Evet 1
4. Çalışma yöntemi anlaşılır bir şekilde verilmiş mi?	Evet 1
5. Çalışmanın bilime ve ulusal ekonomiye katkısı açıklanmış mı?	Evet 1
6. Bütçe ve gerekçesi inandırıcı mı?	Evet 1
7. Yararlanılan kaynaklar yeterli mi?	Evet 1
8. Önerilen araştırma konusu özgün mü?	Evet 1
9. Araştırma konusu, kaynaklar ile ilişkilendirilmiş mi?	Evet 1
10. Araştırmanın amacı gerçekçi mi?	Evet 1
11. Araştırmanın amacı, bilimsel bakımdan anlamlı mı?	Evet 1
12. Kullanılacak yöntem, amacın gerçekleşmesi için uygun mu?	Evet 1
13. Araştırmanın yöntemi amacı ile uyumlu mu?	Evet 1
14. Araştırmadan beklenen bilimsel katkılar gerçekçi mi?	Evet 1
15. Proje yürütücüsünün araştırma deneyimi yeterli mi?	Evet 1
16. Bütçenin ne kadarlık bir bölümü uygun?	1/2 3/4
17. Proje süresinin ne kadarlık bir bölümü uygun?	1/2 3/4

Desteklenmesi Uygun	
Öneriler Doğrultusunda Düzenlendikten Sonra Desteklenebilir	
Desteklenmesi Uygun Değil	

KSÜ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ
KESİN RAPOR DEĞERLENDİRME FORMU

Proje No:

Projenin Adı :	
Türkçe BAŞLIK Çalışmayı Yansıtıyor mu ?	Evet <input type="checkbox"/> Hayır <input type="checkbox"/>
Yabancı dildeki BAŞLIK çalışmayı yansıtıyor mu ?	Evet <input type="checkbox"/> Hayır <input type="checkbox"/>
Türkçe ÖZET çalışmayı yeterli oranda kapsamakta mı ?	Evet <input type="checkbox"/> Hayır <input type="checkbox"/>
Yabancı dildeki ÖZET çalışmayı yeterli oranda kapsamakta mı ?	Evet <input type="checkbox"/> Hayır <input type="checkbox"/>
METERYAL ve METOD uygun olarak hazırlanmış mı ?	Evet <input type="checkbox"/> Hayır <input type="checkbox"/>
ŞEKİL ve TABLOLAR ile ALT YAZILAR yeterli mi ?	Evet <input type="checkbox"/> Hayır <input type="checkbox"/>
Elde edilen BULGULAR mevcut kaynaklar uygun şekilde tartışılmış mı ?	Evet <input type="checkbox"/> Hayır <input type="checkbox"/>
KAYNAKLAR yerli ve Konu ile ilgili mi ?	Evet <input type="checkbox"/> Hayır <input type="checkbox"/>
GÖRÜŞÜNÜZ : Lütfen proje kesin raporu ile ilgili görüşünüzü yan tarafa işaretleyiniz. Ayrıntılar ve Hayır cevaplarının gerekçelerini de ek sayfada belirtiniz.	<input type="checkbox"/> Bu şekliyle kabul edilebilir. <input type="checkbox"/> Öneriler doğrultusunda düzeltildikten sonra kabul edilebilir. <input type="checkbox"/> Düzeltildikten sonra tekrar incelemek isterim. <input type="checkbox"/> Proje kabul edilmeye değer bulunmamıştır. <input type="checkbox"/> Konu ilgi alanıma girmiyor. Başka danışman öneririm.

Not: Danışman isimleri yazara bildirilmediğinden isim ve soyadınızı arkaya yazarak imzalayınız.