

Su Ürünleri Dergisi	Cilt No.18/1	Özel Sayı	199 - 210	İzmir – Bornova 2001
J.Fish.Aquat.Sci.	Vol.18/1	Suppl.	199 - 210	İzmir – Bornova 2001

## Kağıt Sanayii Atıksularının Algler İle Arıtım Kinetiği<sup>1</sup>

Esra Tarlan Ülkü Yetiş Filiz B. Dilek

Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 06531, Ankara, Türkiye.

**Abstract :** *Kinetics of Algal Treatment of Pulp and Paper Effluents.* In this study, ability of algae to treat a wood-based pulp and paper industry wastewater was investigated. Tests were performed in batch reactors seeded with mixed culture of algae. Under different lighting and initial wastewater strength conditions; COD, AOX and color contents of reactors were traced with time. Algae were found to remove up to 58% of COD, 84% of color and 80% of AOX from pulp and paper industry wastewaters. No remarkable differences were observed in COD and color when light intensity and wastewater strength were changed, while AOX removals were strongly affected. Algal species identification studies revealed that mainly some *Chlorella* and *Diatom* species were dominant in the treatment. Study also showed that, algae grew mixotrophically. Main mechanism of color and organics removal from pulping effluents was partly metabolism and partly metabolic conversion of colored and chlorinated molecules to non-colored and non-chlorinated molecules respectively. Adsorption onto algal biomass was not so effective.

**Key Words :** Pulp and paper industry wastewater, algae, color removal, AOX removal.

**Özet :** Bu çalışmada kağıt fabrikası atıksularının algler yardımıyla arıtılabilirliği araştırılmıştır. Kesikli reaktörlerde farklı reaktör kompozisyonları ve farklı operasyon şartları ile testler yapılmış, bu testlerde reaktör çıkışı KOİ, AOX ve renk içerikleri zamana karşı takip edilmiştir. Deneysel şartlarına adapte edilmemiş, doğal ortamdan alındığı şekliyle kullanılan karma alg kültürü ile arıtılan reaktörlerde, sentetik inorganik besin çözeltisinin varlığında farklı başlangıç kirletici parametre değerlerinin ve değişik ışık şiddetlerinin KOİ, AOX ve renk giderimi üzerine etkileri araştırılmıştır. Sonuçta, %58'e ulaşan KOİ, %80'e ulaşan AOX ve %84'e ulaşan renk giderim verimleriyle, alglerin kağıt sanayii atıksularının arıtımında etkin oldukları belirlenmiştir. Atıksu başlangıç kirlilik düzeyinin ve/veya sistemin maruz kaldığı ışık şiddetinin değişiminin KOİ ve renk giderimi üzerinde çok önemli etkisinin olmadığı, fakat AOX giderim verimini önemli ölçüde etkilediği gözlemlenmiştir. Sistemde etkin olan alg türlerinin belirlenmesi için yapılan çalışmada *Chlorella* ve *Diatom* türlerinin diğerlerinden daha baskın olduğu ve arıtımın önemli kısmını bu türlerin gerçekleştirdiği ve alg kültürünün kağıt fabrikası atıksuyu içerisinde mixotrofik büyüme gösterdiği belirlenmiştir. Kağıt fabrikası atıksuyundaki temel kirlilik olan renk ve renge sebep olan bileşiklerin alglerle gideriminde temel mekanizma; kısmen metabolik, kısmen de renkli moleküllerin renksiz, klorlu moleküllerin de kloruz moleküllere metabolik olarak dönüştürülmesi şeklinde açıklanmıştır. Bu moleküllerin alg biyokütlesi üzerinde adsorplanma yoluyla giderimi diğerleri kadar etkin bir mekanizma olarak ortaya çıkmamıştır.

**Anahtar Sözcükler :** Kağıt sanayii atıksuları, alg, renk giderimi, AOX giderimi.

<sup>1</sup> Bu çalışma TÜBİTAK tarafından desteklenmiş olan YDABCAG 199Y024 no'lu proje kapsamında hazırlanmıştır.

## Giriş

Kağıt fabrikalarından, özellikle beyazlatma prosesi sonucu yüksek oranda kirliliğe sahip, koyu renkli ve yüksek debide atıksu açığa çıkmaktadır. Beyazlatma prosesinde uygulanan klorlama işleminde klor ile lignin reaksiyonu sonucu klorlu organik bileşikler oluşurlar. Bu bileşikler genelde yapılarında farklı şekillerde bağlanmış klor ve çeşitli asidik fonksiyonel gruplar içerirler ve bunların hepsi sonuçta beyazlatma işleminin çıkış suyuna geçerek tesis atıksularına karışırlar (Amy ve diğ., 1988). Tesisten çıkan atıksu da, bu klorlu organikler sayesinde oldukça renklidir ve bu yüzden uygulanacak arıtım sisteminin renk giderici özelliğe sahip olması gereklidir. Lignin ve türevlerinin renk veren yapıları; karbonil, quinoid, koniferaldehit ve etilenik gruplar içerirler (Lee ve diğ., 1978). Bu maddelerin ortak özelliği, hepsinin indirgenme sonucu renksiz moleküllere dönüşebilme yeteneğidir; ve miktarları, KOİ (kimyasal oksijen ihtiyacı), AOX (adsorplanabilen organik halojenler) gibi parametreler dahilinde de ölçülebilmektedir (Bryant ve diğ., 1994).

Bileşimi ve miktarı önemli ölçüde hammaddeye ve uygulanan prosese bağlı olan kağıt sanayii atıksularının arıtımı için çeşitli yöntemler mevcuttur. Ancak bunların bir çoğunda özellikle renk/renk veren maddelerin giderimi yapılamamakta veya çok az düzeyde başarılabilmektedir. Renk giderimi için çeşitli biyolojik arıtım yöntemleri önerilmektedir. Aralarında lagünlerin, aktif çamurun, anaerobik yöntemlerin (Livernoche ve diğ., 1983; Paice ve Jurasek, 1984; Martin ve Manzaranes, 1994; Archibald ve RoyArchand, 1995) de bulunduğu bu proseslerden en etkin olanı küflerin

(fungi) kullanıldığı biyolojik proseslerdir (Kirk ve Farrel, 1987; Duran ve diğ., 1994). Henüz laboratuvar ölçeğinde araştırma seviyesinde olan, küflerin kullanımına dayalı bu proseslerin yüksek miktarda glukoz gerektirmesi gibi önemli bir dezavantajı vardır. Genelde ortamdaki inorganik karbonu kullanan alglerin organik bileşikleri de parçalayabildikleri ve bu özellikleriyle atıksudaki renk/renk veren maddelerin gideriminde kullanılabilecekleri farklı araştırmacılar tarafından bildirilmiştir (Lee ve diğ., 1978; Abeliovich ve Weisman, 1978; Tesmer ve Joyce, 1980; Pearson ve diğ., 1987; Aziz ve Ng, 1993; Dilek ve diğ., 1999). Lee ve diğ. (1978) yaptıkları deneysel çalışmalarda oda sıcaklığında karma alg kültürlerinin yaklaşık 50 gün inkübasyon süresinde, doğal ve yapay aydınlatma şartlarında %50-80 verimle renk giderdiğini göstermişlerdir. Başka bir çalışmada Dilek ve diğ. (1999), algler ile renk ve AOX giderimini araştırmışlar ve karma alg kültürünün yaklaşık 30 günde %81 renk giderimine ulaştığını göstermişlerdir. Ancak bu çalışmalardan elde edilen sonuçların uygulamaya aktarılabilmesi açısından farklı işletme koşullarında ve farklı reaktör kompozisyonlarında deneysel çalışmaların yapılması ihtiyacı doğmuştur. Buradan hareketle, bu çalışmada, değişik operasyon şartlarında alg kültürlerinin kağıt sanayii atıksularını arıtabilme, özellikle renk ve AOX giderebilme düzeylerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

## Materyal ve Yöntem

### Atıksu

Bu çalışmada SEKA-Dalaman Selüloz-Kağıt fabrikasından temin edilen atıksu numunesi kullanılmıştır. Fabrikada iki üretim hattı mevcuttur. Bunlardan biri

### Kağıt Sanayii Atıksularının Algler ile Arıtım Kinetiği

sürekli çalışan ve hammaddesi kızıl çam olan odun hattı, diğeri ise sezonluk çalışan ve hammaddesi odun-dışı materyaller olan linter selüloz hattıdır. Bu çalışmada kullanılan atıksu numunesi sadece odun hattının çalışmakta olduğu dönemde alınmıştır. Fabrikada uygulanan beyazlatma prosesi CEHDED olarak bilinen klorlama (C), alkali ekstraksiyon (E), hipoklorit beyazlatma (H), klor

dioksit beyazlatma (D), ikinci alkali ekstraksiyon (E) ve ikinci klor dioksit beyazlatma (D) aşamalarından oluşmaktadır.

Atıksu başlangıç kirlilik düzeyinin arıtılabilirlik üzerine etkilerini incelemek için atıksu birkaç kez seyreltilerek Tablo 1'de gösterilen başlangıç atıksu kompozisyonları elde edilmiştir.

Tablo 1. Atıksu Numunelerinin Kompozisyonları

Parametre	Numune		
	Orijinal Atıksu	Seyreltilmiş Atıksu I	Seyreltilmiş Atıksu II
KOİ, mg/L	1248	230	430
AOX, mg/L	46.3	11.9	23.2
Renk, Pt-Co	4018	1200	2600

#### Alg Kültürü

Deneylerde ODTÜ Atıksu Arıtma Tesisi Stabilizasyon Havuzundan temin edilen karma alg kültürü kullanılmıştır. Bu karma kültürün yaklaşık kompozisyonu mikroskop altında yapılan incelemelerle belirlenmiştir. Karma kültür esas olarak yeşil alglerden oluşmaktadır (*Chlorella*, *Chlorococcum*, *Chlamydomonas*, *Pandorina*, *Eudorina*), bunların yanısıra diatomlar (*Nitzschia*, *Cyclotella*), flagellalar (*Euglena*) ve az miktarda da mavi-yeşil alg (*Microcystis*, *Anabaena*) gözlenmiştir.

#### Deneyler

Deneysel çalışmalar üç ana bölüme ayrılmıştır. Bunlardan ikisi kontrol testleri, üçüncüsü ise arıtım testleridir. Kontrol testlerinin birinci kısmında alg kültürünün inorganik besin çözeltisi içerisinde büyüme özellikleri incelenmiştir. İkinci kısım kontrol testlerinde algin yokluğunda, deney koşullarında atıksuda kendiliğinden ulaşılacak arıtım düzeyi belirlenmiştir. Üçüncü kısım testlerde ise karma mikroalg kültürü, inorganik besin çözeltisi de içeren atıksuya aşılanarak arıtım testleri yapılmıştır. Deneylerde kullanılan inorganik besin çözeltisinin kompozisyonu Tablo 2'de sunulmaktadır.

Tablo 2. İnorganik Besin Çözeltisinin Kompozisyonu (Dilek ve diğ., 1999)

Bileşik	Konsantrasyon, mg/L	Bileşik	Konsantrasyon, mg/L
MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	5	NH <sub>4</sub> Cl	458.6
FeCl <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O	7.1	(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> .Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub>	0.0011
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0.001	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .16H <sub>2</sub> O	0.550
ZnSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	0.001	CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	10
CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O	0.001	CoCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	2
MnCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	0.080	Thiamine-HCl	2
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	44		

Deneylerde öncelikle ODTÜ Atıksu Arıtma Tesisi Stabilizasyon Havuzundan alınan karma alg kültürü, yukarıdaki inorganik besin ortamına aşılansarak, kültürün farklı ışık şiddetlerinde, bu besin çözeltisi içerisinde nasıl davrandığı gözlenmiştir. Daha sonra aynı ışık şiddetlerinde karma alg kültürü farklı kirlilik düzeylerindeki kağıt fabrikası atıksuyuna aşılansarak kesikli reaktörde arıtım çalışmaları yapılmıştır.

Deneylerde reaktör olarak 1 litre hacimli cam şişeler kullanılmıştır. Tablo 3'de gösterildiği gibi deneyler farklı başlangıç atıksu kirlilik düzeylerinde (230 ve 430 mg/L KOİ) farklı aydınlanma koşullarında (3.4 klx ve 5.8 klx) gerçekleştirilmiştir. Reaktörler akvaryum pompaları ile havalandırılmış; böylelikle hem karışım, hem de alglerin fotosentez

ve solunum sırasında kullanacakları karbondioksit (CO<sub>2</sub>) ve oksijen (O<sub>2</sub>) sağlanmıştır. Reaktörler pencere kenarında ve 30 cm yüksekliğe yerleştirilen 18 W ışığın ilave aydınlatması altında, 20±2°C sıcaklıkta su banyosu içerisinde çalıştırılmışlardır. Aydınlatma günde 12 saat uygulanmıştır. Her gün, reaktörler iyice çalkalanarak reaktör duvarında büyüyen mikroorganizmaların sıvı ortama karışması sağlanmıştır. Reaktörler üçlü paraleller halinde çalıştırılmış; ölçümler ilk iki paralel reaktörde gerçekleştirilmiş ve aritmetik ortalamaları alınmıştır. Üçüncü paralel reaktör ise, diğer reaktörlerden numune alınması ile azalan hacmin tamamlanmasında kullanılmıştır. Reaktörlerde buharlaşma sebebiyle azalan hacim ise su ile tamamlanmıştır.

Tablo 3. Çalışılan Deneysel Koşullar

Deneyler	KOİ (mg/L)	Işık Şiddeti (klx)	Sentetik Besin Çözeltisi	Karma Alg Kültürü
Alg-Kontrol	-	3.4	+	+
	-	5.8	+	+
	230	3.4	-	-
Atıksu-Kontrol	430	3.4	-	-
	230	5.8	-	-
	230	3.4	+	+
Atıksuyun Alg ile Arıtımı	430	3.4	+	+
	230	5.8	+	+

#### Analiz Metodları

KOİ ve klorofil *a* (Chl *a*) ölçümlerinde Standard Metodlar (1998)'da önerilen yöntemler kullanılmıştır. AOX ölçümleri Euroglass AOX analizörü kullanılarak yapılmıştır. Renk değerleri ise Hach DR-2000 spektrofotometre ile doğrudan Pt-Co birimi olarak ölçülmüştür.

Alg hücrelerinin lignini yüzeylerinde adsorplayıp adsorplamadığını belirlemek için alkalın ekstraksiyonu işlemi uygulanmıştır. 50 ml numuneler önce süzülüş, filtre kekleri 20 ml %5'lik NaOH ile ekstrakt edildikten sonra iki defa 10 ml safsu ile yıkanmıştır. Elde edilen sıvının pH değeri 0.1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile 7.5 olacak şekilde ayarlanmış ve sıvı saf su ile 100 ml'ye tamamlanıp bu çözeltinin renk değeri ölçülmüştür.

Alglerin spesifik büyüme hızları ( $\mu$ ) logaritmik büyüme safhası verilerinden  $\ln(X/X_0) = \mu \cdot t$ , formülü ile hesaplanmıştır. Bu formülde  $X_0$  ve  $X$  sırasıyla log fazın başlangıcındaaki ve bitimindeki alg konsantrasyonunu ve  $t$  log fazın süresini göstermektedir. Verim sabiti ( $Y$ ) tüketilen birim KOİ kütlesi başına üretilen alg hücresi miktarı tanımından hareketle hesaplanmıştır. Fotosentez sabiti, PQ ise

üretilen oksijenin tüketilen karbondioksit oranı şeklinde bulunmuştur.

#### Bulgular ve Tartışma

Algin hem inorganik besin çözeltisi, hem de kağıt sanayii atıksuyu içindeki davranışını ve büyüme özelliklerini araştırmak amacıyla kesikli reaktör çalışmaları yapılmıştır. Farklı başlangıç atıksu kirlilik düzeyinde KOİ, AOX ve renk giderimi ile alg biyokütlesindeki artışın zamanla değişimi Şekil 1'de görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi bütün atıksu koşullarında alg aşılana reaktörlerde önemli ölçüde KOİ, AOX ve renk giderimine ulaşılmıştır. KOİ ve renk gideriminde algler hızlı bir başlangıç gideriminin ardından daha yavaş bir giderim profili göstermişlerdir. Diğer taraftan AOX giderimleri daha doğrusaldır.

Reaktör performanslarını daha iyi değerlendirebilmek için kontrol reaktörlerindeki giderimler de gözönüne alınarak giderim verimleri hesaplanmıştır. Böylelikle abiyotik faktörlerin etkileri gözardı edilerek, sadece alg biyokütlesi tarafından giderilen KOİ, AOX ve renk miktarları değerlendirilmiştir. Bu reaktörlerde giderimin sadece alg

tarafından yapıldığı, bakteri veya başka bir mikroorganizma türünün etkili olmadığı cycloheximide ile yapılan testlerle anlaşılmıştır. Cycloheximide bütün ökaryot metabolizmayı durdurduğu için, aynı kompozisyondaki reaktörlerin bu madde ilavesiyle çalışması sonucunda alınan verimler alg dışındaki faktörlerden kaynaklanan verimler olacaktır. Bu şekilde çalıştırılan reaktörler ile sadece atıksu ile çalıştırılan kontrol reaktörlerinde ulaşılan sonuç verimleri arasında dikkate değer bir fark gözlenmemiştir.

Tablo 4'de görüldüğü gibi atıksu kontrol reaktöründe KOİ ve renk gideriminde oldukça yüksek verime ulaşılmıştır. Bu yüksek verimde ışık ve havalandırma ile sağlanan oksijenin etkili olduğu söylenebilmektedir. Archibald ve Roy-Archand (1995) benzer bir çalışmada ışık ve oksijenin arıtımda fotobeyazlatma (photobleaching) ve AOX mineralizasyonu sayesinde oldukça etkili olabileceğini göstermişlerdir.

Tablo 4. Toplam Giderim Verimleri

Reaktör	KOİ (mg/L)	Işık Şiddeti (klx)	KOİ Giderimi (%)	Renk Giderimi (%)	AOX Giderimi (%)	Adsorplanan Renk (%)
Atıksu-Kontrol	230	3.4	28	31	26	-
	430	3.4	24	36	31	-
	230	5.8	26	36	33	-
Atıksuyun Alg ile Arıtımı	230	3.4	58	79	50	11
	430	3.4	55	84	80	19
	230	5.8	56	80	68	3

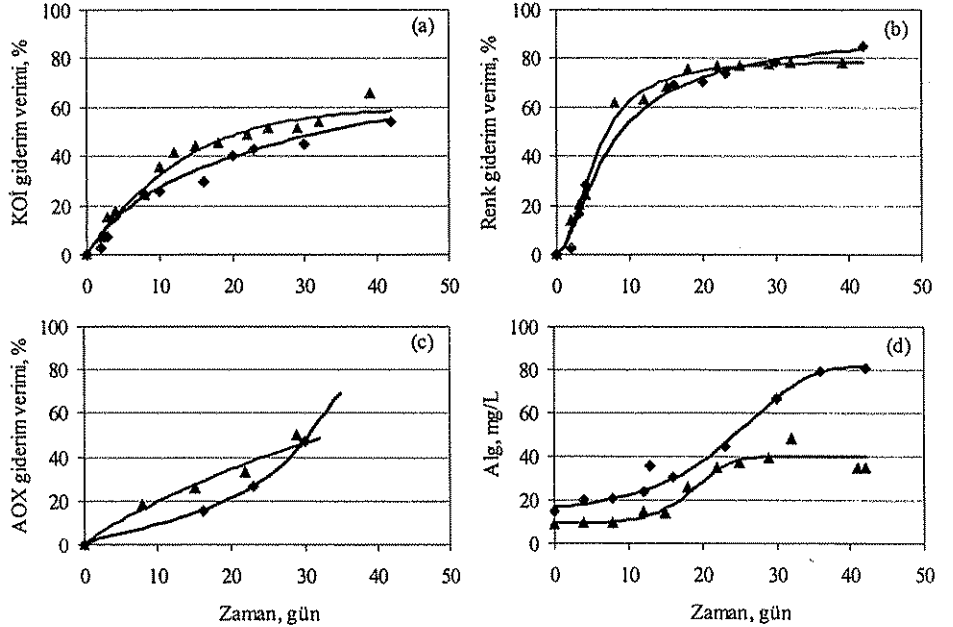
Aynı başlangıç atıksu kompozisyonunda ışık şiddetinin 3.4 klx'den 5.8 klx'e artmasının KOİ ve renk giderim verimleri üzerinde önemli bir etkisi olmamıştır, ancak AOX giderim verimi %50'den %68'e yükselmiştir (Tablo 4). Bu artış sırasında biyokütle üzerinde adsorplanan renk oranı da %11'den %3'e düşmüştür (Tablo 4). KOİ giderim veriminin renkten daha düşük olması renkli organiklerin tamamen giderilmeden önce renksiz organiklere dönüştürülmesi şeklinde açıklanabilmektedir. Bu koşullarda AOX giderim verimindeki artış, organik bağlı klorun alg tarafından önce metabolik olarak ayrıştırıldığını, kalan organik molekülün ise daha sonra parçalandığını göstermektedir. Diğer taraftan atıksu kirlilik düzeyindeki artışın da KOİ ve

renk giderim verimleri üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı ancak AOX giderim verimini %50'den %80 gibi yüksek bir düzeye çıkarttığı gözlenmiştir (Tablo 4).

Şekil 1 d'de görüldüğü gibi alg biyokütlesi atıksuda oldukça yüksek bir artış göstermiştir. Ancak, inorganik besin ortamındakine oranla logaritmik büyüme fazına daha geç ulaşılmıştır. Sentetik besin ortamı içerisinde algler yaklaşık 5 günde lag fazı tamamlarken, kağıt sanayii atıksuyunda lag fazın süresi 8-12 güne kadar çıkmıştır. Bunun ana sebebinin, algin atıksuya adaptasyon sürecinde organik madde içeriğinin biyolojik aktiviteyi yavaşlatması ve atıksuyun renginden dolayı reaktör içerisine daha az ışık geçişi olabileceği düşünülmektedir.

Şekil 1'de ayrıca toplam KOİ, AOX ve renk giderimleri gösterilmektedir. Bunlar, alg tarafından giderilen miktarla birlikte ışık ve oksijenin etkisiyle gerçekleşen giderimleri de kapsamaktadır. Bu toplam değerlerden, sadece atıksuyla çalıştırılan kontrol reaktörlerinin sonuçları çıkarıldığında sadece alg aktivitesi ile giderilmiş olan miktarlar bulunmuştur. Bu değerler kullanılarak Şekil 2'de zamana karşı değişimi gösterilen, birim alg kütlesi tarafından günlük giderilen KOİ miktarları hesaplanmıştır. Şekil 2'de açıkça görüldüğü gibi 3.4 klx ışık şiddeti ve 230 mg/L başlangıç KOİ konsantrasyonu koşullarında birim alg kütlesinin KOİ giderim düzeyi beşinci gün ile onuncu gün arasında daha hızlı artmış ve onuncu günde maksimum

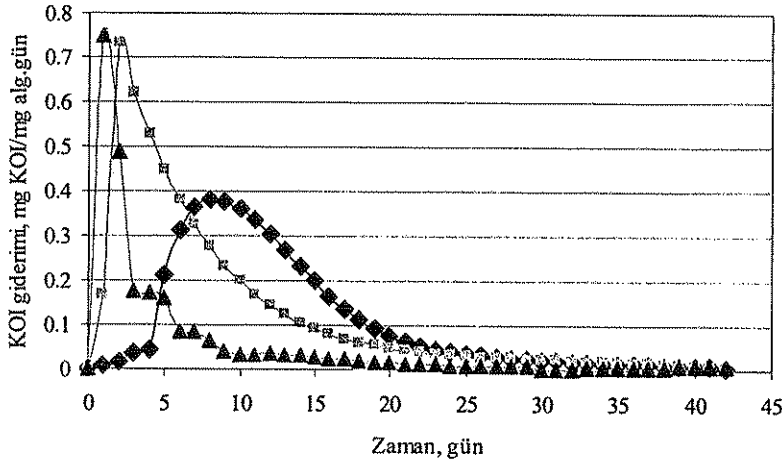
değerine ulaşmıştır. Bu süre sonrasında ise 20. güne kadar yavaşlama göstererek sifıra çok yakın bir değerde sabitlenmiştir. Aynı ışık şiddeti altında başlangıç atıksu kirlilik düzeyindeki artış bu durumu önemli ölçüde değiştirmiştir. Bu ikinci durumda giderim hızı iki gün gibi kısa bir sürede maximum değerine ulaşmış ve 20. güne kadar yavaşlama gösterirken bu süre sonrasında ilk durumdaki gibi sifıra çok yakın bir değerde sabitlenmiştir. Başlangıç KOİ konsantrasyonundaki yaklaşık iki kat artış maksimum giderim hızında da yaklaşık iki kat artış sağlamıştır. Aynı başlangıç KOİ konsantrasyonunda ışık şiddeti 3.4 klx'den 5.8 klx'e arttırıldığında KOİ giderim hızı 3 günde 0.74 mg COD/mg alg.gün değerine ulaşmıştır.



Şekil 1. Ulaşılan giderim verimlerinin (a) KOİ (b) Renk (c) AOX; ve (d) Alg biyokütlesinin zamana göre değişimi ▲ 230 mg/L ve ◆ 430 mg/L başlangıç KOİ konsantrasyonu.

Şekil 2'deki KOİ giderim hızları Şekil 1 d'deki alg biyokütlesi verileriyle birlikte değerlendirildiğinde ortaya ilginç bir sonuç çıkmaktadır; şöyle ki, en yüksek hızdaki giderimler alg biyokütlesi logaritmik büyüme fazına gelmeden gerçekleşmektedir. Bu durumu ortamda ışık ve organik maddenin birarada bulunması sonucu heterotrofik ve mixotrofik büyümenin desteklenmesi ile açıklamak mümkündür. Chen ve diğ. (1997) yaptıkları bir çalışmada benzer koşullarda alg kültürlerinin çok başarılı heterotrofik ve mixotrofik büyüme sağladığını ve bu iki büyüme arasında da mixotrofik büyümenin daha verimli ve

etkili olduğunu göstermişlerdir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar, Chen ve diğ. (1997) ile tutarlılık göstermektedir. Diğer taraftan Kobayashi ve diğ. (1992) bazı yeşil alg türleriyle yaptıkları çalışmalarında heterotrofik ve mixotrofik koşullarda büyümenin ortamdaki organik karbonun bir kısmı kullanıldıktan sonra başlayabildiğini göstermişlerdir. Bu çalışmadaki bütün ışık ve başlangıç KOİ konsantrasyonu koşullarında log büyüme fazının başlamasından önce ulaşılan önemli miktardaki KOİ gideriminin bir diğer sebebinin de Kobayashi ve diğ. (1992)'nin bu bulguları olduğu düşünülmektedir.



Şekil 2. Farklı ışık ve başlangıç atıksu kirliliği koşullarında KOİ giderim hızları

—●— 3.4 klx-230 mg/L KOİ —□— 3.4 klx-430 mg/L KOİ —▲— 5.8 klx-230 mg/L KOİ.

Algin kağıt sanayii atıksularında farklı koşullardaki davranışını daha iyi anlayabilmek için giderim verimleri ve adsorpsiyon oranlarının yansira bazı biyokinetik sabitler hesaplanmıştır. Hesaplanan  $\mu$ , Y ve PQ değerleri Tablo 5'de sunulmaktadır. Tabloda görüldüğü gibi sentetik besin ortamındaki büyüme

kıyasla atıksuda her iki ışık şiddetinde de atıksuyun organik içeriği fotosentetik alg büyümesini yavaşlatmış ve  $\mu$  önemli ölçüde düşmüştür. Işık şiddetinin artması, Tablo 5'de de görüldüğü gibi, hem kontrol reaktörlerinde hem de atıksu ve alg birarada içeren arıtım reaktörlerinde  $\mu$  değerini çok fazla değiştirmezken,



### Kağıt Sanayii Atıksularının Algler ile Arıtım Kinetiği

arıtım reaktöründe Y değerinde önemli ölçüde artış sağlamıştır. Bu artış Ogawa ve Aiba (1981)'nin bulgularıyla açıklanabilmektedir. Şöyle ki, organik içeriği yüksek olan atıksularda alg büyümesi daha çok mixotroftir ve organik karbon bulunan ortamlardaki mixotrofik kültürlerde, özellikle yeşil alg türlerinde fotosentetik mekanizma ve karbonun oksidatif asimilasyonu birbirinden bağımsız olarak gerçekleşmekte ve hem CO<sub>2</sub> fotoasimilasyonu hem de oksidatif asimilasyona birlikte ulaşılmaktadır. İşte bu asimilasyonlar artan ışık şiddetinde ulaşılan daha yüksek Y değerlerinin bir açıklaması olarak düşünülmektedir. Çalışılan bütün koşullarda PQ değerlerindeki değişiklikler  $\mu$  ve Y ile tezat oluşturmaktadır. Aslında ışık şiddeti arttıkça artacak olan fotosentetik aktivite dolayısıyla PQ değerinin de artması beklenmektedir. Sentetik besin ortamı içerisinde alg içeren kontrol reaktörlerinde elde edilen bulgular bu yöndedir. Ancak, ortamda kağıt sanayii atıksuyunun varlığında ışık şiddeti arttıkça PQ 0.57'den 0.47'ye düşmüştür. Literatürde organik karbonun bulunduğu ortamda büyüyen algler için bulunan  $\mu$ ,

PQ ve Y değerlerinde tutarsızlıklar olabileceği bildirilmiştir. Yüksek ışık koşullarında PQ düşüşlerinin temel sebeplerinin fotokimyasal oksijen tüketimi, fotorespirasyon ve fotoinhibisyon olduğu rapor edilmiştir (Fogg, 1975; Geider and Osborne, 1992; Kobayashi et al., 1992). Alg metabolizmasının yüksek ışık altında fotokimyasal oksijen tüketimi ve ilaveten fotorespirasyonda başarılı olduğu ve bu foto-oksidasyon ile fotorespirasyon sonucu düşük PQ değerlerine ulaştığı belirtilmektedir (Fogg, 1975). Ayrıca Fogg (1975) tarafından belirtildiği gibi, yüksek ışık koşullarında PQ azalması hücre içinde metabolik atıkların birikimi sebebiyle de gözlenebilmektedir.

Aynı ışık şiddetinde, başlangıç atıksu kirlilik düzeyi arttıkça biyokütle üzerinde adsorplanan renk oranı %11'den %19'a (Tablo 4) ve Y, 0.61'den 0.99 mg/mg değerine yükselirken;  $\mu$ , 0.11'den 0.06 d<sup>-1</sup> değerine düşmüştür (Tablo 5). Y'deki hafif artış, daha önce belirtildiği gibi mixotrofik büyümeden dolayı beklenen bir durumdur. Bu bulgulara paralel olarak beklediği gibi PQ azalarak 0.57'den 0.31'e düşmüştür.

Tablo 5. Biyokinetik Sabitler

Reaktör	KOİ (mg/L)	Işık Şiddeti (klx)	$\mu$ (1/d)	Y (mg/mg KOİ)	PQ
Alg-Kontrol	-	3.4	0.41	-	0.69
	-	5.8	0.44	-	0.86
Atıksuyun Alg ile Arıtımı	230	3.4	0.11	0.61	0.57
	430	3.4	0.06	0.99	0.31
	230	5.8	0.10	2.74	0.47

Arıtım sırasında alg türlerinde bir değişim olup olmadığını görmek için reaktörlerde başlangıç ve operasyon sonundaki alg türleri belirlenmiştir. Reaktör operasyonları sonunda karma alg

kültürlerinin genel kompozisyonlarında bazı ortak değişimler gözlenmiştir. Bütün reaktörlerde mavi-yeşil alg kalmamıştır. Bazı yeni diatom türleri (*Navicula*) gözlenmiş ve diatomlar baskın türlerden

biri olmuştur. Diğer önemli bir baskın tür ise yeşil algler, özellikle *Chlorella* türleridir. Flagella türü alg miktarları hemen hemen aynı kalmıştır. 230 mg/L KOİ ve 3.4 klx ışık koşullarında yaklaşık eşit baskınlıkta yeşil alg ve diatom türleri ve bir miktar da flagella türleri gözlenmiştir. Aynı başlangıç atıksu kirlilik düzeyinde ve yüksek ışık koşullarında yeşil alglerin daha dominant olduğu gözlenmiş, diatomların ve flagellaların miktarında ise önemli bir değişiklik olmamıştır. Böyle bir alg kompozisyonunda ışık şiddetinin fotosentez için sınırlandırıcı olmadığı durumlarda ve ortamda yeterince yüksek miktarda çözünmüş organik karbon bulunduğu fotosentezin ışıktan bağımsız reaksiyonları (karanlık reaksiyonları) ve karbon fiksasyonu durmaktadır. Bu durumda, fotosentetik hücreler enerji-bağımlı organik karbon tüketimi ve diğer hücresel faaliyetler için ışık reaksiyonlarının ürünlerini (ATP and NADPH) kullanırlar (Graham ve Wilcox, 2000). Çözünmüş organik karbonun ışık altında tüketimi, fotoheterotrofi (ya da mixotrofi) olarak bilinir ve genelde yeşil alg, diatomlar ve diğer bazı alg türlerinde görülür (Graham ve Wilcox, 2000).

Başlangıç atıksu kirlilik düzeyinin değişimi alg kompozisyonunda önemli bir değişikliğe sebep olmamış, sadece türlerin bağlı miktarlarında ufak değişiklikler gözlenmiştir. Diatomlar daha dominant haldeyken, flagella (*Euglena*) sayısında bir miktar artışa karşılık yeşil alg miktarı yaklaşık aynı kalmıştır. Diatomların genelde fazla aydınlanmayan, nisbeten yüksek çözünmüş organik madde içerikli ortamlarda daha kolay çoğaldıkları belirtilmiştir (Graham ve Wilcox, 2000). Ayrıca Graham ve Wilcox (2000)'un belirttiğine göre artan başlangıç atıksu kirlilik düzeyi (çözünmüş organikler) sebebiyle azalan ışık koşullarında

karanlıkta da büyüeyebilen diatomların ozmotrofik büyümeleri hızlanmaktadır. Bütün alg türlerinden, karanlıkta en etkili heterotrof (ya da ozmotrof) büyüeyebilen grup diatomlardır (Graham ve Wilcox, 2000). Diatomların çoğu ototrof büyüeyebildiği kadar hızla heterotrof büyüeyebilirler hatta bazı türleri daha da hızlı büyür ve bu heterotrof büyüme sırasında 94 farklı organik bileşiği metabolik olarak parçalayabilecek farklı özellikte hücre zarı taşıyıcı sistemleri mevcuttur (Tuchman, 1996). Diatomlarla yeşil alg ve flagella türleri arasında bazı metabolik ve biyokimyasal farklılıklar mevcuttur ancak organik içeriği fazla olan ortamlarda bunların en önemlisi; flagellaların, en dış tabakası besin kofulu olarak çalışan üç tabakalı kloroplastları sayesinde daha verimli mixotrof büyüeyebilmesidir (Bell ve Hemsley, 2000).

### Sonuç

Kağıt sanayii atıksularının algler yardımıyla arıtılabilirliğinin laboratuvar ölçeğinde kesikli reaktörlerde araştırıldığı bu çalışmadan aşağıdaki sonuçlar çıkarılmıştır:

- Karma alg kültürü kağıt sanayii atıksularını etkin bir şekilde arıtılabilmektedir.
- İki farklı deney koşulunda çalışılmıştır. Birincisi aynı atıksu kirlilik düzeyinde ışık şiddetinin artırıldığı koşullar, ikincisi ise aynı ışık şiddetinde atıksu kirlilik düzeyinin atırıldığı koşullardır. Her iki koşulda da en dikkat çekici değişim AOX gideriminde gerçekleşmiştir. Artan ışık şiddetinde AOX giderim verimi %50'den %68'e, artan atıksu kirlilik düzeyinde ise %50'den %80'e yükselmiştir.
- AOX giderim verimindeki belirgin artış, klorlu moleküllerin kloruz moleküllere

### Kağıt Sanayii Atıksularının Algler ile Arıtım Kinetiği

dönüştürülmesi şeklinde açıklanabilmektedir.

- Bütün koşullarda, renk giderim performansı, KOİ giderim performansından daha yüksektir. Organik bileşiklerin metabolik degradasyonu sonucu KOİ giderimi sağlanmaktadır. Renkli moleküller önce renksiz moleküllere dönüştürülüp sonra daha ileri degradasyon gerçekleşmektedir.
- Aynı başlangıç KOİ konsantrasyonunda, ışık şiddeti arttıkça biyokütle üzerinde adsorplanan renk oranı düşmektedir. Fakat başlangıç KOİ konsantrasyonu arttıkça adsorplanan renk oranı da artmaktadır. Maksimum adsorplanma oranı %19 olarak bulunmuştur.
- Alg türlerinin metabolik özellikleri hem türlere, hem de türlerin karma kültür içerisindeki davranışlarına bağlı olarak değişmektedir. Elde edilen sonuçlar gözönüne alındığında arıtımın temel olarak metabolik degradasyon ile

gerçekleştirildiği, hücre yüzeyinde adsorpsiyon yolu ile giderimin ise çok düşük oranda etkili olduğu söylenebilmektedir

- Ortamda organik karbon varlığında yani kağıt sanayii atıksularında algler mixotrofik büyüme göstermişlerdir. Karma alg kültüründe temel olarak yeşil algler, diatomlar ve flagellalar baskın türler olarak kalabilmiş ve çoğalabilmişlerdir. Başlangıç KOİ konsantrasyonunun yani başlangıç atıksu kirlilik düzeyinin yüksek olduğu durumlarda diatomlar daha baskın bir tür olarak büyürken ışık şiddetinin yüksek olduğu durumlarda yeşil algler daha baskın olmuşlardır. Farklı koşullara bağlı olarak farklı türlerin baskınlık gösterebilmesi ve bu türlerin hepsinin de atıksudaki organik maddeyi parçalayabilme yeteneğinin olması sebebiyle bütün koşullarda birbirine yakın arıtım verimlerine ulaşılabilmiştir.

#### Kaynakça

- Abeliovich, A., ve Weisman, D. (1978). Role of heterotrophic nutrition in growth of the alga *Scenedesmus obliquus* in high-rate oxidation ponds. *Appl. Environ. Microbiol.*, **35**(1), 32-37.
- Amy, G.L., Bryant, C.W., Allerman, B.C., ve Barkley, W.A. (1988). Biosorption of organic halide in a kraft mill generated lagoon. *J. Wat. Pollut. Control Fed.*, **60**(8), 1445-1453.
- Archibald, F., ve Roy-Arcand, L. (1995). Photodegradation of high molecular weight kraft bleachery effluent organochlorine and color. *Wat. Res.*, **29**(2), 661-669.
- Aziz, M.A., Ng, W.J. (1993). Industrial wastewater treatment using an activated algae-reactor. *Wat. Sci. Tech.*, **28**(7), 71-76.
- Bryant, C.W., Amy, G.L., Neill, R., ve Ahmad, S. (1988). Partitioning of organic chlorine between bulk water and benthic interstitial water through a kraft mill aerated lagoon. *Wat. Sci. Tech.*, **20**(1), 73-79.
- Bell, P.R., Hemsley, A.R. (2000). *Green Plants: Their origin and diversity*. Cambridge Univ. Press, Cambridge, UK.

E. Tarlan, Ü. Yetiş, F. B. Dilek

- Chen, F., Chen, H., ve Gong, X. (1997). Mixotrophic and heterotrophic growth of *Haematococcus Lacustris* and rheological behavior of the cell suspensions. *Bioresource Technol.* **62**, 19-24.
- Dilek, F.B., Taplamacıoğlu, H. ve Tarlan, E. (1999). Colour and AOX removal from pulping effluents by alg. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **52**, 585-591.
- Duran, N., Esposito, E., Innocentini-Mei, L.H., ve Canhos, V.P. (1994). A new alternative process for kraft E1 effluent treatment-A combination of photochemical and biological methods. *Biodegradation* **5**, 13-19.
- Fogg, G.E. (1975). *Algal Cultures and Phytoplankton Ecology*, The Univ. of Wisconsin Press, Wisconsin.
- Geider, R.J. ve Osborne, B.A. (1992). *Algal Photosynthesis-The Measurement of Algal Gas Exchange*, Chapman and Hall Inc., NY.
- Graham, L.F. ve Wilcox, L.W. (2000). *Algae*, Prentice-Hall Inc., NJ, USA
- Kirk, T.K., ve Farrell, R.L. (1987). Enzymatic 'combustion': The microbial degradation of lignin. *Ann. Rev. Microbiol* **41**, 465-505.
- Kobayashi, M., Kakizono, T., Yamaguchi, K, Nishio, N., Nagai, S. (1992). Growth and astaxanthin formation of *Haematococcus pluvialis* in heterotrophic and mixotrophic conditions. *J Fermentation and Bioeng*, **74** (1), 17-20.
- Lee, E.G-H., Mueller, J.C. ve Walden, C.C. (1978). Decolorization of bleached kraft mill effluents by algae. *TAPPI*, **61**(7), 59-62.
- Livernoche, D., Jurasek, L., Desrochers, M., ve Dorica, J. (1983). Removal of color from kraft mill wastewaters with cultures of white-rot fungi and with immobilized mycellium of *Coriolus versicolor*. *Biotechnol. Bioeng*, **25**, 2055-2065.
- Martin, C. ve Manzanares, P. (1994). A study of the decolorization of straw soda-pulping effluents by *Trametes versicolor*. *Bioresource Technol.* **47**, 209-214.
- Ogawa, T. ve Aiba, S. (1981). Bioenergetic analysis of mixotrophic growth in *Chlorella vulgaris* and *Scenedesmus acutus*. *Biotechnol. Bioeng*, **23**, 1121-1132.
- Paice, M.G. ve Jurasek, L. (1984). Peroxidase-catalyzed color removal from bleach plant effluent. *Biotechnol. Bioeng*, **26**, 477-480.
- Pearson, H.W., Mara, D.D., Mills, S.W., ve Smallman, D.J. (1987). Factors determining algal populations in waste stabilization ponds and the influence of algae on pond performance. *Wat. Sci. Tech*, **19**(12), 131-140.
- Tuchman, N.C. (1996). The role of heterotrophy in alg. In *Algal Ecology: Freshwater benthic ecosystems*, edited by R.J. Stevenson, M.L. Bothwell ve R.L. Lowe. Academic Press, SanDiego, CA, pp.299-319.