T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

P-NİTROFENOL'ÜN HAREKETLİ YATAKLI BİYOREAKTÖRLERDE GİDERİMİ

Baraa AHMED HATİB

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Biyomühendislik Anabilim Dalı

Biyomühendislik Programı

Danışman

Doç. Dr. Azade ATTAR

Eş Danışman

Prof. Dr. Erkan ŞAHİNKAYA

Haziran, 2025

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

P-Nitrofenol ’ün Hareketli Yataklı Biyoreaktörlerde Giderimi

Baraa AHMED HATİB tarafından hazırlanan tez çalışması 04.07.2025 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyomühendislik Anabilim Dalı, Biyomühendislik Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Azade ATTAR Yıldız Teknik Üniversitesi Danışman	Prof. Dr. Erkan ŞAHİNKAYA İstanbul Medeniyet Üniversitesi Eş-Danışman

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Azade ATTAR, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Melda ALTIKATOĞLU YAPAÖZ, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Dr. Öğr. Üyesi Işık ÇOBAN, Üye
İstanbul Medeniyet Üniversitesi _____

Danışmanım Doç. Dr. Azade ATTAR sorumluluğunda tarafımca hazırlanan “P-Nitrofenol ’ün Hareketli Yataklı Biyoreaktörlerde Giderimi” başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Baraa AHMED HATİB

İmza



Aileme

TEŞEKKÜR

Akademik hayatımın bu aşamasında bana yardımcı olan birçok kişiye teşekkür etmek istiyorum ama öncelikle Yüce Allah'a şükranlarımı sunarak başlamak istiyorum.

Yüksek lisans tezim süresince destek ve sabırlarıyla bana bu fırsatı sağlayan değerli danışman hocam Doç. Dr. Azade ATTAR ’a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmayı yapma fırsatını bana veren, beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan; bilgi, deneyim ve tecrübelerinden yararlanmamı sağlayan, yoluma ışık tutan değerli hocam Prof. Dr. Erkan ŞAHİNKAYA ’ya yürekten teşekkür ederim

İyi günden önce, zor günümde yanımda olan; bana destek olan ve her zaman yardımcı olmaya çalışan kıymetli arkadaşım Muhammed HAMED’e özel şükranlarımı sunarım.

Son olarak, bu süreçte beni daima destekleyen ve tüm bunları başarabilmem için her zaman yanımda olan babam Halil AHMED HATİB, annem Fatma ABD RABBO ve kardeşlerime sonsuz teşekkür ederim.

Baraa AHMED HATİB

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ vii
KISALTMA LİSTESİ viii
ŞEKİL LİSTESİ ix
TABLO LİSTESİ xi
ÖZET xiii
ABSTRACT xv
1 GİRİŞ 1
1.1 Suyun Önemi ve Atıksuların Oluşumu 1
1.2 Nitrofenol Bileşikleri Çevreye ve İnsana Etkileri 3
1.3 Problemin Tanımı ve Tezin Amacı 4
2 LİTERATÜR TARAMASI 7
2.1 Nitrofenollerin Kullanım Alanları ve Çevresel Etkileri 7
2.2 p-Nitrofenol'un Biyolojik Proseslerle Arıtımı 14
2.2.1 Fenolik Atıksuların Arıtımına Yönelik Uygulama Örnekleri 20
2.2.2 PNP Biyolojik Bozunması ile Nitrifikasyon Arasındaki İlişki 25
2.3 PNP Arıtımı Neticesinde Yan Ürün Oluşumu 26
2.4 Hareketli Yatak Biyofilm Reaktörleri (MBBR'ler) 26
2.5 PNP'nin Ölçüm Yöntemleri 30
3 MATERYALLER VE METODLAR 33
3.1 MBBR Sistemin kurulumu 33
3.2 Çalışmada kullanılan Sentetik Atıksu 34
3.3 Sistemin işletmeye alınması ve işletme koşulları 35
3.4 Analitik Yöntemler 36
3.4.1 Rutin Analizler 36
3.4.2 Çamur tarafından adsorplanan PNP miktarın belirlenmesi 37
3.4.3 Kesikli PNP Oksidasyon Hız Testleri 38

4 BULGULAR VE TARTIŞMA **40**
4.1 MBBR Sisteminde Organik Madde Giderim Performansı 40
4.2 NH_4-N, NO_2-N ve NO_3-N Konsantrasyonlarının değişimleri 42
4.3 Çalışma Boyunca Alkalinite Değişimleri 44
4.4 pH, Sıcaklık, çözünmüş Oksijen ve İletkenlik 46
4.5 Çalışma Boyunca Fosfat Değişimi 47
4.6 MBBR'lerde Biyokütle Analizleri 48
4.7 MBBR sisteminde PNP'nin Giderim Performansı 50
4.7.1 Çamur tarafından Adsorplanan PNP'nin Belirlenmesi 53
4.7.2 PNP'nin Biyolojik Bozunması ve Nitrifikasyon Arasındaki İlişki 54
4.8 Kesikli Reaktörlerde Gerçekleştirilen Kinetik Çalışmalar 55
4.8.1 Periyot 4'te yapılan kesikli deneylerin sonuçları 55
4.8.2 Periyot 5'te yapılan kesikli deneylerin sonuçları 59
4.8.3 Periyot 6'de yapılan kesikli deneylerin sonuçları 63
4.8.4 Kesikli çalışmalardan elde edilen PNP giderim hızlarının özeti 67
4.9 MBBR Sisteminde PNP Oksidasyonu Neticesinde Üretilen Yan Ürünlerin Tespiti 68
5 SONUÇ **71**
KAYNAKÇA **74**
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR **87**

SİMGE LİSTESİ

k_0	0. derece için hız sabiti (mg/L.saat)
k_1	1. derece için hız sabiti ($saat^{-1}$)
C_0	Başlangıç konsantrasyon (mg/L)
LD_{50}	Bir maddenin test edilen canlı grubunun %50'sini öldüren dozdur
q_e	Denge Durumunda Adsorpsiyon Miktarı (mg/g)
C	Herhangi bir t anında konsantrasyon (mg/L)
R	Hız (mg/L.saat)
$t_{1/2}$	Yarı ömür, bir maddenin başlangıç miktarının yarıya düşmesi için geçen süredir

KISALTMA LİSTESİ

4NP	4-Nitrofenol
AKM	Askıda katı madde
DO	Çözünmüş oksijen
HPLC	Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
IC	İyon kromatografisi
KOİ	Kimyasal oksijen ihtiyacı
MBBR	Hareketli yatak biyofilm reaktör
NP	Nitrofenol
PNP	p-Nitrofenol
T	Sıcaklık
UAKM	Uçucu askıda katı madde
YBK	Taşıyıcıların yüzeyinde biyofilm konsantrasyonu

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1 Bölgelere göre 2050 yılına kadar atıksu üretimi tahminleri (Qadir vd., 2020) 2

Şekil 2.1 Nitrofenollerin sınıflandırılması ((Alam & Saha, 2022)'den uyarlanmıştır). 8

Şekil 2.2 Nitrofenollerin temsili tiplerin yapısı (Alam & Saha, 2022). 9

Şekil 2.3 PNP'nin fiziksel görünüşü (sol) ve Kimyasal yapısı (Szafran vd., 2023) (sağ). 11

Şekil 2.4 Bakteriler tarafından PNP bozunumu için temel yol iki yol 19

Şekil 3.1 Çalışmada kullanılan MBBR sistemin şematik gösterimi. 33

Şekil 4.1 Çalışma Boyunca KOİ Değişimleri. 41

Şekil 4.2 Çalıma boyunca azot konsantrasyonların değişimleri 43

Şekil 4.3 Çalışma Boyunca Alkalinite Değişimleri 45

Şekil 4.4 Çalışma Boyunca Alkalinite Değişimleri (A) ile deneysel ve teorik alkalinite tüketimleri (B) 45

Şekil 4.5 Çalışma boyunca ortalama pH (A) ve İletkenlik (B) değerleri 46

Şekil 4.6 Periyot bazında MBBR1 ve MBBR2'de AKM ve UAKM konsantrasyonları. 49

Şekil 4.7 Periyot bazında MBBR1 ve MBBR2'de YBK konsantrasyonları 50

Şekil 4.8 Periyot 3 (Sol - 1 mg PNP/L) ve Periyot 4'e (Sağ - 5 mg PNP/L) ait besin, MBBR1 ve MBBR2'den alınan numunelerin (sırasıyla soldan sağa) görünüşü 50

Şekil 4.9 Periyot 5 (Sol - 5 mg PNP/L) ve Periyot 6'ye (Sağ - 10 mg PNP/L) ait besin, MBBR1 ve MBBR2'den alınan numunelerin (sırasıyla soldan sağa) görünüşü 51

Şekil 4.10 Çalışma Boyunca PNP'nin Giderim Değişimleri 52

Şekil 4.11 Periyot Bazında PNP'nin Giderim oranları 52

Şekil 4.12 Periyot bazında çamur tarafından adsorplanan PNP'nin miktarları 53

Şekil 4.13 PNP'nin Biyolojik Bozunması ve Nitrifikasyon Arasındaki İlişki 54

Şekil 4.14 Periyot 4'e ait kesikli deneylerde PNP giderimi 57

Şekil 4.15 Periyot 4'e ait kesikli deneylerde KOİ giderim 58

Şekil 4.16 Periyot 4'e ait kesikli deneylerde NH_4-N oksidasyonu 58
Şekil 4.17 Periyot 4'e ait kesikli deneylerde NH_3-N oluşumu..... 58
Şekil 4.18 Periyot 5'e ait kesikli deneylerde PNP giderimi..... 61
Şekil 4.19 Periyot 5'e ait kesikli deneylerde KOİ giderimi 62
Şekil 4.20 Periyot 5'e ait kesikli deneylerde NH_4-N oksidasyonu. 62
Şekil 4.21 Periyot 5'e ait kesikli deneylerde NH_3-N oluşumu..... 62
Şekil 4.22 Periyot 6 için PNP'nin kesikli giderimleri 65
Şekil 4.23 Periyot 6'ye ait kesikli deneylerde KOİ giderimi 66
Şekil 4.24 Periyot 6'ye ait kesikli deneylerde NH_4-N oksidasyonu 66
Şekil 4.25 Periyot 6'ye ait kesikli deneylerde NO_3^- -N oluşumu..... 66
Şekil 4.26 periyoduna ait, 14.05.2025 tarihli dalga boyu taraması 68
Şekil 4.27 P-6 periyoduna ait, 23.05.2025 tarihli dalga boyu taraması..... 69
Şekil 4.28 P-6 periyoduna ait, 29.05.2025 tarihli dalga boyu taraması..... 69
Şekil 4.29 14.05.2025 tarihli P-6 periyoduna ait giriş, MBBR-1 ve MBBR-2 çıkışlarına ait HPLC kromatogramları (PNP: 10 mg/L) 70
Şekil 4.30 26.05.2025 tarihli P-6 periyoduna ait giriş, MBBR-1 ve MBBR-2 çıkışlarına ait HPLC kromatogramları (PNP: 10 mg/L) 70

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1 Bazı nitrofenollerin LD_{50} ve yarı ömrü (Alam & Saha, 2022) 10

Tablo 2.2 p-Nitrofenol'ün Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri (Szafran vd., 2023) 12

Tablo 2.3 P-Nitrofenol biyolojik olarak parçalanmasında rol oynayan bakterilerin listesi ((Alam & Saha, 2022)'den uyarılmıştır) 16

Tablo 2.4 PNP'nin aerobik biyolojik bozunması ((Tchieno & Tonle, 2018)'den uyarlanmıştır) 17

Tablo 2.5 HPLC tabanlı tayin yöntemleri ile p-NP için çeşitli tespit limitleri (Tchieno & Tonle, 2018) 31

Tablo 2.6 PNP'yi ölçmek için HPLC kullanıldığı çalışmalara ilişkin bilgiler 31

Tablo 3.1 Çalışmada kullanılan sentetik atıksuyun içeriği. 34

Tablo 3.2 İz elementler çözeltisi hazırlamak için gerekli miktarlar 35

Tablo 3.3 MBBR Sistemin İşletme Koşulları 36

Tablo 3.4 Numune noktaları ve yapılan analizler 37

Tablo 3.5 Kesikli reaktörlere ait tasarım parametreleri 39

Tablo 4.1 Periyot bazında Besin, MBBR1 ve MBBR2 ortalama KOİ değerleri ve giderim verimleri 41

Tablo 4.2 Periyot bazında NH_4-N, NO_2-N ve NO_3-N Konsantrasyonların ortalama değerleri (girişte TN ortalama konsantrasyonu 60 mg/L civarındadır) 43

Tablo 4.3 Periyot bazında ortalama T ve DO değerleri. 47

Tablo 4.4 Periyot bazında Besin, MBBR1 ve MBBR2 için ortalama PO_4-P değerleri 47

Tablo 4.5 PNP'nin adsorpsiyon ve biyolojik giderim oranları 53

Tablo 4.6 Periyot 4'e ait kesikli çalışmalardan elde edilen KOİ ve PNP sonuçlarının özeti 57

Tablo 4.7 Periyot 4'e ait kesikli çalışmalardan elde edilen NO_2-N ve NO_3-N sonuçlarının özeti 57

Tablo 4.8 Periyot 5'e ait kesikli çalışmalardan elde edilen KOİ ve PNP sonuçlarının özeti 61

Tablo 4.9 Periyot 5'e ait kesikli çalışmalardan elde edilen NO_2-N ve NO_3-N sonuçlarının özeti 61

Tablo 4.10 Periyot 6'ye ait kesikli çalışmalardan elde edilen KOİ ve PNP sonuçlarının özeti 65

Tablo 4.11 Periyot 6'ye ait kesikli çalışmalardan elde edilen NO_2-N ve NO_3-N sonuçlarının özeti 65

Tablo 4.12 Kesikli çalışmalardan elde edilen PNP giderim hızları 67

Tablo 4.13 Periyot 6'ye ait absorbans değerleri (320 nm) 68

ÖZET

P-Nitrofenol ’ün Hareketli Yataklı Biyoreaktörlerde Giderimi

Baraa AHMED HATİB

Biyomühendislik Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Azade ATTAR

Eş-Danışman: Prof. Dr. Erkan ŞAHİNKAYA

P-Nitrofenol (PNP) ilaçlar, boyalar ve patlayıcılar için temel bir malzeme olarak çok önemli bir bileşiktir. PNP'nin toksikolojisi incelenmiş olup gözleri, cildi ve solunum yollarını tahriş ederek bu bölgelerde iltihaplanmaya yol açtığı bildirilmiştir. PNP giderimi için mikroorganizmaların kullanımı avantajlıdır çünkü zararlı ara ürünlerin oluşmasının muhtemelen az olduğu ekonomik ve çevreci bir alternatiftir.

Hareketli yatak biyofilm reaktörleri (MBBR), hava veya su akışı ile hareketlendirilen, plastik biyotaşıyıcılar üzerinde bakterilerin birikerek biyofilm oluşturmasına ve atıksuyun bu taşıyıcılar arasından geçirilerek arıtılması prensibine dayanan reaktörlerdir. MBBR'lerde bazı fenolik bileşiklerin giderimi araştırılmış olsa da PNP'nin MBBR’lerde arıtımı üzerine, bildiğimiz kadarıyla, spesifik çalışmalar yapılmamıştır.

Bu yüzden PNP'nin de bu sistemlerle gideriminin çalışılması özgün olup, farklı işletme parametrelerinin performans üzerine etkilerinin araştırılması da literatüre önemli bir katkı sağlayacaktır. Bununla birlikte PNP’nin arıtımında sadece tek bir

reaktörün yeterli performansı sağlayamayabileceği göz önüne alındığında seri bağlı MBBR sistemlerinin daha etkili olabileceği düşünülmektedir. Çünkü seri-bağlı reaktörlerin temel avantajlarından biri her bir biyoreaktörde farklı türlerde bakterilerin gelişebilmesidir.

Bu çalışmada, PNP'nin biyolojik arıtımı için aerobik koşullarda iki adet seri bağlı MBBR reaktörlerde farklı hidrolik bekletme sürelerinde (HRT) ve farklı PNP konsantrasyonlarda giderim performansı incelenmiştir. Çalışmada, bakterilerin adaptasyonu sağlamak amacıyla ilk olarak sistem PNP'siz olarak işletilmiş, toplam HRT süresi başlangıçta 48 saat olarak belirlenmiş ve daha sonra 24 saate düşürülmüştür. Bu süreçte, amonyumun bakteriler tarafından tamamen oksitlenmiş ve nitrifikasyon performansının %100 oranında gerçekleşmiştir. HRT'nin 24 saat olduğu koşullarda, 1 mg/L giriş PNP konsantrasyonunda kararlı koşullar altında PNP giderim verimi %99,46, 5 mg/L konsantrasyonunda ise %99,96 giderim verimi elde edilmiştir. HRT'nin 12 saate düşürüldüğü periyotlarda 5 ve 10 mg/L için giderim oranları %99,96 ve %99,95 olarak ölçülmüştür. Giderimin biyolojik olup olmadığı çamur adsorpsiyonu ile değerlendirilmiş, yan ürün oluşumu ve giriş PNP konsantrasyonunun giderim verimine etkisi kinetik çalışmalarla incelenmiştir. Elde edilen bulgular, önerilen prosesinin PNP giderimi için etkili, sürdürülebilir ve ekonomik bir seçenek olduğunu ortaya koymuştur.

Anahtar Kelimeler: P-Nitrofenol (PNP), hareketli yatak biyofilm reaktör (MBBR), biyofilm reaktörler, biyolojik arıtım

ABSTRACT

Removal of P-Nitrophenol in Moving Bed Bioreactors

Baraa AHMED HATİB

Department of Bioengineering
Master of Science Thesis

Supervisor: Doç. Dr. Azade ATTAR
Co-supervisor: Prof. Dr. Erkan ŞAHİNKAYA

P-Nitrophenol (PNP) is a very important compound as a basic material for medicines, dyes and explosives. The toxicology of PNP has been studied and it has been reported that it irritates the eyes, skin and respiratory tract, causing inflammation in these areas. The use of microorganisms for PNP removal is advantageous because it is an economical and environmentally friendly alternative that likely results in fewer harmful by-products.

Moving bed biofilm reactors (MBBRs) are reactors based on the principle of treating wastewater by passing it through plastic biocarriers on which bacteria accumulate and form biofilms, which are agitated by air or water flow. Although the removal of some phenolic compounds has been studied in MBBRs, to our knowledge, no specific studies have been conducted on the treatment of PNP in MBBRs.

Therefore, studying the removal of PNP using these systems would be original, and investigating the effects of different operating parameters on performance would also contribute significantly to the literature. However, considering that a single reactor may not provide sufficient performance for the treatment of PNP, it is thought that series-connected MBBR systems may be more effective. This is

because one of the main advantages of series-connected reactors is that different types of bacteria can develop in each bioreactor.

In this study, the removal performance of PNP under aerobic conditions was investigated in two series-connected MBBR reactors at different hydraulic retention times (HRT) and PNP concentrations. In the study, the system was first operated without PNP to allow the bacteria to adapt, with the total HRT initially set at 48 hours and later reduced to 24 hours. During this process, ammonium was completely oxidised by the bacteria, and nitrification performance reached 100%. Under conditions where the HRT was 24 hours, the PNP removal efficiency was 99.46% at an inlet PNP concentration of 1 mg/L under steady-state conditions, and 99.96% at a concentration of 5 mg/L. During periods when the HRT was reduced to 12 hours, removal rates of 99.96% and 99.95% were measured for 5 and 10 mg/L, respectively. The biological nature of the removal was evaluated using sludge adsorption, and the effects of by-product formation and inlet PNP concentration on removal efficiency were investigated through kinetic studies. The findings revealed that the proposed process is an effective, sustainable, and economical option for PNP removal.

Keywords: P-Nitrophenol (PNP), moving bed biofilm reactor (MBBR), biofilm reactors, biological treatment

1
GİRİŞ

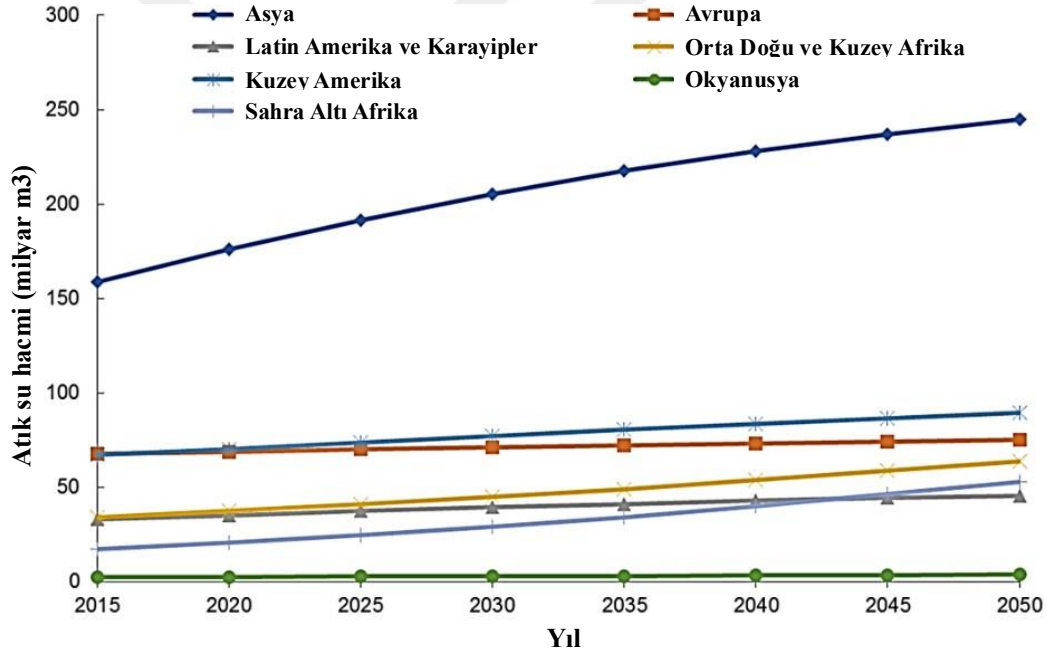
1.1 Suyun Önemi ve Atıksuların Oluşumu

Su, insanların günlük yaşamlarında ve yaşam aktivitelerinde olmazsa olmaz bir unsurdur. Dünyanın üçte ikisini kaplamasına rağmen, nüfus artışı ve iklim değişikliğiyle birlikte tatlı su kaynakları her geçen gün azalmaktadır. Suya olan ihtiyacın artmasıyla birlikte tatlı suya erişim zorlaşmış, bu da insanların çevreye baskı yapmasına neden olmuştur. Tüm bunlara ek olarak, yeraltı ve yüzey sularının aralıksız kullanımı, atık su miktarında da artışa neden olmuştur. Çevreye zarar veren bu faaliyetler, devletleri, araştırmacıları ve bireyleri dünya çapında su kullanım sorunlarına çözüm bulmaya yöneltmiştir.

İnsanlığın en muhteşem eseri olan şehirler, sürekli bir gelişme ve uyum sürecindedir. Şehirler, güvenli içme suyu ve yeterli sanitasyon olmadan sürdürülebilir olamazlar. Toplulukların (özellikle kentsel toplulukların) ekonomik gelişimi ve sakinlerinin daha iyi yaşam standartlarına kavuşması, su kaynaklarına aşırı yük bindirmekte ve bu da su kaynaklarının hem nicelik hem de nitelik açısından tükenmesine yol açabilmektedir (Iacob, 2013).

Bireyin yaşamsal faaliyetleri neticesinde atıksular oluşmaktadır. Bu sadece evsel nitelikte olmayıp, sürekli artan ihtiyaçlar nedeniyle endüstriyel faaliyetlerin de artmasına paralel olarak endüstriyel atıksu miktarı da artmıştır. Bununla birlikte her geçen gün sentetik kimyasallar hayatımıza girmekte ve bu sentetik yeni kimyasallar kirliliğe neden olarak doğada uzun süre bozunmadan kalmakta ve hem insanlar hem de çevre için ciddi tehlikeler yaratabilmektedir. Dolayısıyla, artan sentetik kimyasalların sayısı ve miktarı, artan atıksu oluşumu, gelişen ölçüm teknikleri ve sıkılaşan deşarj standartları nedeniyle sürekli olarak arıtma teknolojilerinin de yenilenmesi ve yenilikçi biyoteknolojik proseslerin inovasyonu da bir zaruret olmuştur.

Qadir vd., (2020) tarafından yapılan literatür taramasında, önümüzdeki yıllarda kentsel nüfusun artacağı öngörülmekte ve bu artışa bağlı olarak atık su miktarında da ciddi bir yükseliş olacağı belirtilmektedir. Artan atık su miktarına paralel şekilde, kentsel alanlarda su teminine yönelik talebin de artacağı tahmin edilmektedir. Yapılan tahminlere göre, küresel atıksu üretiminin 2030 yılına kadar 470 milyar m³'e ulaşması beklenmekte olup bu rakam atık su üretimine göre %24'lük bir artışı ifade etmektedir. 2050 yılına kadar ise bu miktarın 574 milyar m^3'e ulaşarak mevcut seviyenin %51 üzerinde bir artış göstereceği öngörülmektedir (Şekil 1.1). Bu senaryolar, önümüzdeki yıllarda giderek daha fazla atıksu olacağını ve bu durumun, atık suyun toplanması, arıtılması ve tarım, su ürünleri yetiştiriciliği, tarım ormancılığı, akiferlerin yeniden doldurulması ve doğrudan veya dolaylı içme suyu olarak kullanılması yoluyla kurak bölgelerde sürdürülebilir çözümler sunma potansiyelini de ortaya koymaktadır.



Şekil 1.1 Bölgelere göre 2050 yılına kadar atıksu üretimi tahminleri (Qadir vd., 2020)

Kirleticilerin biyolojik, fiziksel ve kimyasal yöntemler ile arıtılması neticesinde üretilen atıksu özellikle yarı kurak ve kurak bölgelerde kolayca elde edilebilen az sayıdaki su kaynaklarından biri olarak değerlendirilmelidir (Iacob, 2013). Ayrıca atıksu arıtma tesislerinden çıkan arıtılmış atıksu ve çamur, kentsel planlama, rekreasyon ve çevre, endüstriyel işleme ve soğutma ve içme suyu olarak yeniden kullanılabileceği belirtilmiştir. Buna ek olarak, Iacob (2013) su-yaşam kalitesi arasındaki ilişkinin, yani bir toplumda suyun varlığı ya da yokluğunun insanların hayatını nasıl etkilediğinin, bazı ölçütlerle değerlendirileceğini vurgulamış ve bu ölçütler arasında, toplulukların ve nüfusun su kaynaklarına erişimi, suyun nüfusun sağlığı üzerindeki etkisi, su kullanımı, su kalitesi ve halkın su temini hakkındaki algısı gibi parametrelere yer vermiştir.

Netice olarak, arıtılmış atıksuların artık bir atık değil, kaynak olarak değerlendirilmesi gerektiği açık olup, bunun gerçekleşebilmesi için atıksulardaki sentetik kimyasalların etkin ve güvenli bir şekilde giderilmesi gerektiği de açıktır. Bu amaçla, yenilikçi proseslerin ve özellikle, biyoteknolojik proseslerin geliştirilmesi ekonomik ve çevreci olması nedeniyle son derece önemlidir.

1.2 Nitrofenol Bileşikleri Çevreye ve İnsana Etkileri

Fenol halkasından bir veya daha fazla hidrojen atomu bir veya daha fazla nitro grubu ile değiştirildiğinde, bu yapı nitrofenol (NP) olarak adlandırılır. Bu bileşikler genellikle suda çözünür ve orta derecede asidiktir (Alam & Saha, 2022). NP'ler; oldukça aktif NO_2 (nitro) grubunun oluşumu nedeniyle, sentetik kimyada oldukça arzu edilen kimyasallardır (Ju & Parales, 2010). NP'ler; ilaç, pestisit, herbisit, fungisit, boya, patlayıcı ve kozmetik gibi birçok endüstriyel ürünün üretiminde yaygın olarak kullanılmakta olup, sentetik kimyadaki rolleri ve çeşitli endüstriyel uygulamaları nedeniyle yüksek talep görmektedirler (Alam & Saha, 2022; Ju & Parales, 2010; Kimura vd., 2014; M. Kulkarni & Chaudhari, 2007; Spain, 1995; Xu vd., 2021). Bu geniş kullanım alanları, çevrede bol miktarda bulunmalarına neden olmaktadır. Fenolde bulunan nitro grubu onları kararlı hale getirerek bu kimyasalların çevrede kalıcı olmasına neden olur. Bunun sonucunda da toprak, yeraltı suyu, nehir suyu vb. için kirlilik tehdidine neden olmaktadır (Alam & Saha, 2022; M. Kulkarni & Chaudhari, 2007).

Bu ksenobiyotik kimyasallar; tehlikeli, toksik, kanserojen ve mutajenik olup, ciddi sağlık sorunlarına yol açmaktadır (Alam & Saha, 2022). Bunların birçoğu, canlılar için toksik olmaları, yüksek hareket kabiliyetleri ve çoğu doğal ekosistemde uzun süre kalıcı olmaları nedeniyle önemli kirleticiler olarak kabul edilmektedir (M. Kulkarni & Chaudhari, 2007). Bu nedenlerden dolayı, ABD Çevre Koruma Ajansı (USEPA), çeşitli NP'leri (PNP, 2-NP, 2, 4-dinitrofenol ve 2,4,6-trinitrofenolü (pikrik asit) gibi) Acil Durum Planlaması ve Toplumun Bilme Hakkı Yasası (EPCRA) tehlikeli ve yüksek öncelikli toksik kirleticiler olarak kara listeye alınmıştır (EPA, 1980; Kimura vd., 2014). Bu potansiyel toksisiteleri ve çevrede kalıcılıkları nedeniyle, bu bileşiklerin hızlı bir şekilde bertaraf edilmesi ve çevresel iyileştirme için yeni ve etkili çözümler geliştirmek gereklidir. Bu amaçla, biyolojik proseslerin kullanımı, doğanın taklit edilmesi nedeniyle, son derece çevreci ve ekonomik bir yaklaşımdır.

1.3 Problemin Tanımı ve Tezin Amacı

İnsan faaliyetleri ve sanayileşmenin artması, ksenobiyotikler gibi çok sayıda toksik kimyasal bileşiğin ortaya çıkmasına yol açmıştır. Bu bileşikler; ilaçlar, kişisel bakım ürünleri, boyalar, pestisitler, plastikler, polimerler, gıda katkı maddeleri ve renklendiriciler gibi çeşitli endüstriyel kaynaklardan çevreye yayılmıştır ve günümüzde doğada yaygın olarak bulunmaktadır (Tempestti vd., 2023).

Bu toksik kimyasal bileşikler arasında p-Nitrofenol (PNP), diğer adıyla 4-nitrofenol veya 4NP, öne çıkan kimyasallardan biridir. PNP'nin endüstriyel ve tarımsal alanlarda kullanımıyla ilgili olarak literatürde birçok çalışma mevcuttur ve bu durum sıklıkla vurgulanmıştır. Bu yaygın kullanımın bir sonucu olarak, PNP günümüzde hem tarımsal hem de endüstriyel kaynaklı atıksularda sıkça tespit edilen kirleticilerden biri haline gelmiştir.

Son yıllarda, su kaynaklarının potansiyelini artırmak, su kirliliğiyle ilgili zorlukları ve endişeleri azaltmak için yenilikçi fiziksel, kimyasal ve biyolojik prosesler sudaki kirleticileri gidermek amacıyla geliştirilmiştir (Kordbacheh & Heidari, 2023). Bunula birlikte bioremediasyon veya biyolojik arıtma, yüksek performansı ve çevreci olması nedeniyle, kirleticilerin arıtılması için bir yöntem olarak giderek daha popüler hale gelmektedir (M. Wang vd., 2021).

Buna ek olarak; kimyasal ve fiziksel seçenekler ile karşılaştırıldığında, biyolojik arıtmalar daha ucuz, nispeten basit teknolojilerle uygulanması daha kolay ve daha sürdürülebilirdir (Tomei vd., 2021).

Kirleticilerin mikroorganizmalar tarafından parçalanması oksijen yokluğunda gerçekleşiyorsa, buna anaerobik arıtma denir. Aerobik bakteriler, hızlı büyümeleri ve organik molekülleri inert maddelere dönüştürme yetenekleri nedeniyle toksik bileşikleri daha etkili bir şekilde bozarlar. Aerobik prosesler genellikle daha düşük ilk yatırım maliyetleri ve basit kurulumları nedeniyle tercih edilmektedir (Aslam vd., 2025).

Literatürde PNP ile kirlenmiş atıksuların arıtımı için birçok çalışma ve alternatif prosesler sunulmuştur. Ancak çoğu; kompleks, sürekli bakım gerektiren, kurulum maliyetleri yüksek sistemlerdir. Bu seçenekler arasında Aslam vd., (2025) tarif ettiği üzere; aktif çamur prosesi (ASP), ardışık kesikli reaktörlerle (SBR), Yüksek-Hızlı damlatmalı filtre (TF) ve özellikle Hareketli yatak biyofilm reaktörleri (MBBR) bulunmaktadır.

MBBR'de; sürekli hareket eden küçük askıda taşıyıcı plastik malzemelerin kullanımını içermektedir. Mikroorganizmalar bu plastik taşıyıcılar üzerinde biyofilm oluşturarak, yüksek konsantrasyonlara ulaşabilmekte ve oluşan biyofilm nedeniyle sistem içerisinde tutulabilmektedir. MBBR prosesleri atıksu arıtımında nispeten yeni bir teknoloji olup, yüksek giderim hızları, yüksek bakteri konsantrasyonları nedeniyle daha düşük hacim gereksinimi ve mevcut tesislerin hızlıca bu sisteme dönüştürülebilmesi gibi nedenlerden dolayı, atıksu arıtımında tüm dünyada giderek yaygı bir şekilde kullanılan bir teknolojidir (Ali Kawan vd., 2016). Bunula birlikte; MBBR prosesleri aerobik, anoksik veya anaerobik koşullar altında da işletilebilmektedir (di Biase vd., 2019). Aerobik süreçlerde biyofilm taşıyıcıların hareketi, havanın oluşturduğu çalkalanma ile sağlanırken, anoksik ve anaerobik süreçlerde bir karıştırıcı ile taşıyıcıların hareketi sağlanır (Ødegaard, 2006). Literatürde, seri bağlı biyoreaktörlerin tekli biyoreaktörlere göre daha yüksek performansa sahip olduğu gösteren birçok çalışma vardır. Sıralı reaktörlerde daha yüksek performans gözlenmesinin ana nedeni ise; biyoreaktörlerde farklı türlerde bakterilerin gelişebilmesi ve sistemin işletim koşullarına daha iyi cevap verebilmesidir.

Literatürde MBBR'lerde bazı fenolik bileşiklerin giderimi araştırılmıştır. Ancak PNP'nin MBBR'de arıtımı üzerine spesifik çalışmalara rastlanmamıştır. Bu yüzden PNP'nin de bu sistemlerle gideriminin çalışılması özgün olup, farklı işletme parametrelerinin performans üzerine etkilerinin araştırılması da literatüre önemli bir katkı olacaktır.

Dolaysıyla bu tezin amacı; p-Nitrofenol (PNP) ile kirlenmiş atıksuların yüksek performanslı ve düşük hacim gereksinimine sahip yenilikçi MBBR prosesi ile arıtımının detaylı olarak araştırılmasıdır. PNP giderimi, bildiğimiz kadarıyla, literatürde ilk defa aerobik koşullarda iki adet seri bağlı hareketli yatak biyofilm reaktörlerde (MBBR'lerde) farklı işletme koşulları altında detaylı olarak bu tez kapsamında çalışılmıştır.

Bu kapsamda çalışmanın hedefleri aşağıda sırlanmıştır.

1. p-Nitrofenol (PNP)'ün iki adet seri bağlı MBBR sisteminde giderim performansı farklı giriş konsantrasyonlarında araştırılmıştır.
2. Farklı hidrolik bekletme sürelerinde (HRT) PNP'nin giderim performansı araştırılmıştır.
3. PNP'nin biyolojik arıtımı sırasında yan ürünleri oluşup oluşmadığını tespit edilmiştir.
4. MBBR prosesinde giriş PNP konsantrasyonunun, giderim hızına etkisi araştırılmıştır.
5. PNP'ün biyoreaktörde giderim mekanizması araştırılmıştır (biyolojik veya çamura adsorpsiyon).
6. Yüksek PNP konsantrasyonlarının karbon oksidasyonu ve nitrifikasyon proses performansı üzerine etkileri araştırılmıştır.

2
LİTERATÜR TARAMASI

2.1 Nitrofenollerin Kullanım Alanları ve Çevresel Etkileri

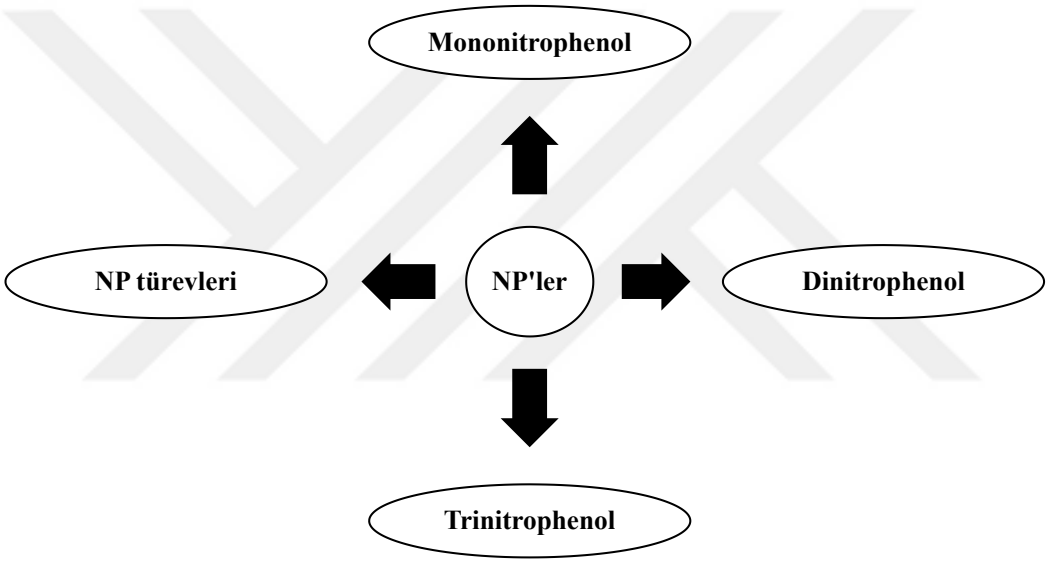
Fenol halkasından bir veya daha fazla hidrojen atomu bir veya daha fazla nitro grubu ile değiştirildiğinde, bu yapı Nitrofenol (NP) olarak adlandırılır. Bu bileşikler genellikle suda çözünür ve orta derecede asidiktir (Alam & Saha, 2022). NP'ler, fenol halkalarına bağlı nitro grubu içeren aromatik bileşiklerdir (Ju & Parales, 2010; Xu vd., 2021).

NP'ler; oldukça aktif NO_2 (nitro) grubunun bulunması nedeniyle, sentetik kimyada oldukça tercih edilen kimyasallardır (Ju & Parales, 2010). NP'ler; ilaç, pestisit, herbisit, fungisit, boya, patlayıcı ve kozmetik gibi birçok endüstriyel ürünün üretiminde yaygın olarak kullanılmakta olup, sentetik kimyadaki rolleri ve çeşitli endüstriyel uygulamaları nedeniyle yüksek talep görmektedirler (Alam & Saha, 2022; Ju & Parales, 2010; Kimura vd., 2014; M. Kulkarni & Chaudhari, 2007; Spain, 1995; Xu vd., 2021). Ayrıca, bazı pestisitlerin (örneğin parathion, nitrofen) bozunması sırasında da yan ürün olarak ortaya çıkabilmektedirler (Di Paola vd., 2003). Bu geniş kullanım alanları, çevrede bol miktarda bulunmalarına neden olmaktadır.

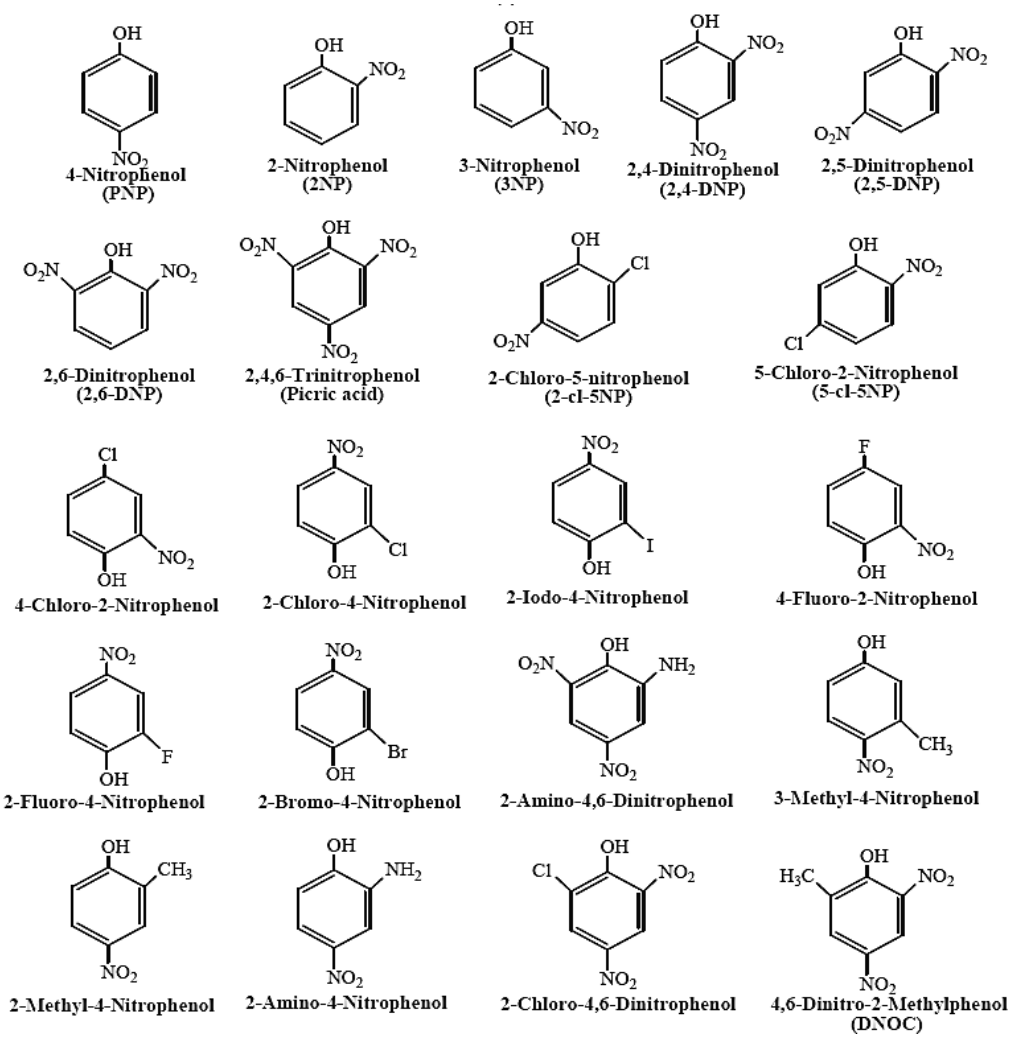
Nitrofenol bileşiklerinin yaygın kullanımı çevre kirliliğine yol açmaktadır (Kimura vd., 2014). Fenolde bulunan nitro grubu onları kararlı hale getirerek bu kimyasalların çevrede kalıcı olmasına neden olur. Bunun sonucunda da toprak, yeraltı suyu, nehir suyu vb. için kirlilik tehdidine neden olmaktadır (Alam & Saha, 2022; M. Kulkarni & Chaudhari, 2007). Bu ksenobiyotik kimyasallar; tehlikeli, toksik, kanserojen ve mutajenik olup, ciddi sağlık sorunlarına yol açmaktadır (Alam & Saha, 2022). Bunların birçoğu, canlılar için toksik olmaları, yüksek hareket kabiliyetleri ve çoğu doğal ekosistemde uzun süre kalıcı olmaları nedeniyle önemli kirleticiler olarak kabul edilmektedir (M. Kulkarni & Chaudhari, 2007).

NP'ler; Şekil 2.1 ve Şekil 2.2'de gösterildiği gibi, nitro gruplarının sayısına bağlı olarak genel olarak dört alt tipte sınıflandırılır (Alam, 2022). Bu türler:

I. Mono-nitrophenol: (Örnek; PNP, 2NP, 3NP),
II. Di-nitrophenol: (Örnek; 2,4-DNP; 2,6-DNP; 2,5-DNP)
III. Tri-nitrophenol: (Örnek; 2,4,6-trinitrophenol)
IV. NP türevleri: (Örnek; 2-cl5NP;5-cl-2NP; 4-cl-2NP; 2-cl-4NP, 4,6-dinitro-2-metil fenol; 2- cl-4,6-dinitrophenol; 2-amino-4-nitrophenol; 2-amino-4,6- dinitrophenol; 3-methyl-4-nitrophenol; 2-methyl-4-nitrophenol).



Şekil 2.1 Nitrofenollerin sınıflandırılması ((Alam & Saha, 2022)'den uyarlanmıştır).



Şekil 2.2 Nitrofenollerin temsili tiplerin yapısı (Alam & Saha, 2022).

2,4-DNP ve PNP gibi NP'ler; mitokondriyal oksidatif fosforilasyonun (hücrelerin enerji üretim süreci; burada besinler yakılarak ATP üretilir) ayrıştırıcısı olarak hareket eder ve ATP üretimini azaltır. Başka bir deyişiyle; NP'ler, hücrelerin enerji üretmesini engelleyerek hücre metabolizmasını bozarlar ve bu yüzden toksik etki gösterebilirler. Ayrıca, bazıları suda yüksek çözünürlükleri nedeniyle taşınımları fazla olup, içme suyu kaynaklarını kirletmektedir (Kuang vd., 2020; Samuel vd., 2014).

Literatürdeki çalışmalar, bazı NF bileşiklerinin (örneğin PNP) yüksek düzeyde toksik özellikler taşıdığını ve hayvan modeli çalışmalarında belgelenmiş olduğu üzere karaciğer, böbrek gibi hayati organlarda ve çeşitli fizyolojik süreçlerde işlev bozukluklarına yol açarak insan sağlığı açısından ciddi riskler oluşturabileceğini ortaya koymaktadır (Kuang vd., 2020; X. Wang vd., 2018).

USEPA, bu bileşiklerin doğal sudaki konsantrasyonlarının <10 ng/L altında sınırlandırılmasını tavsiye etmiştir (Donlon vd., 1996; Eckenfelder, 1989; Gemini vd., 2005; Karim & Gupta, 2001; Podeh vd., 1995; She vd., 2005; Uberoi & Bhattacharya, 1997).

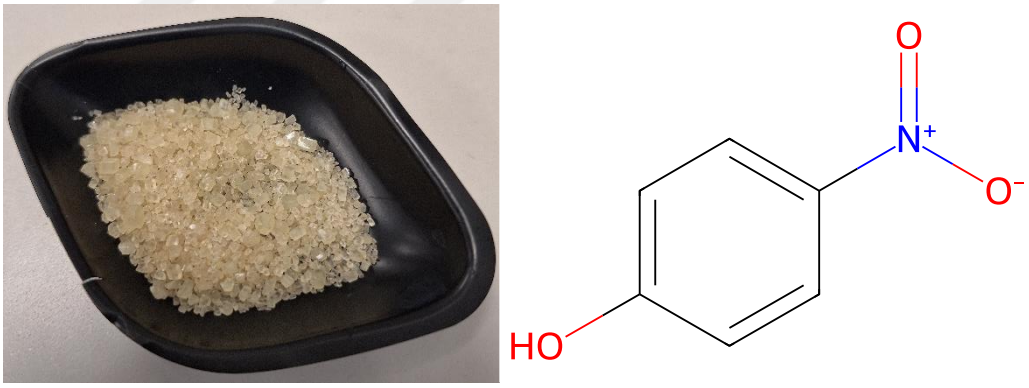
Bazı nitrofenollerin LD_{50} (Bir maddenin test edilen canlı grubunun %50'sini öldüren dozdur) değeri ve yarılanma ömrü ($t_{1/2}$:bir maddenin başlangıç miktarının yarıya düşmesi için geçen süredir) Tablo 2.1'de verilmiştir. Bu bilgiler, NP'lerin sadece ekosistemler için değil, insan sağlığı için de tehdit oluşturabileceğini göstermektedir

Tablo 2.1 Bazı nitrofenollerin LD_{50} ve yarı ömrü (Alam & Saha, 2022)

Bileşik	**LD_{50}**	**Yarı Ömür**
PNP (p-Nitrofenol)	21,90 mg/L (daphnia); 8,28 mg/L (bluegill); 7,17 mg/L (mysid shrimp); 27,10 mg/L (minnow)	Üst toprakta 1-3 gün (aerobik); 14 gün (anaerobik); Alt toprakta 40 gün (aerobik)
2,4-Dinitrofenol	4,09 mg/L (daphnia); 0,62 mg/L (bluegill); 4,85–5,50 mg/L (mysid shrimp); 5,50 mg/L (herring)	28 gün
2,4,6-Trinitrofenol	84,70 mg/L (daphnia); 0,17 mg/L (bluegill); 19,7 mg/L (mysid shrimp)	13,4 saat
DNOC (4,6-Dinitro-o-krezol)	25–40 mg/kg (fare)	153,6 saat

İnsan faaliyetleri ve sanayileşmenin artması, ksenobiyotikler gibi çok sayıda toksik kimyasal bileşiğin ortaya çıkmasına yol açmıştır. Bu bileşikler; ilaçlar, kişisel bakım ürünleri, boyalar, pestisitler, plastikler, polimerler, gıda katkı maddeleri ve renklendiriciler gibi çeşitli endüstriyel kaynaklardan çevreye yayılmıştır ve günümüzde doğada yaygın olarak bulunmaktadır. Uzun yıllar boyunca bu maddeler, ekosistemin hem biyotik hem de abiyotik bileşenlerine sızarak besin zincirine ciddi tehditler oluşturmuştur. Ayrıca, metabolize edilmedikleri takdirde, birçok ksenobiyotik besin zincirinde birikerek toksik seviyelere ulaşabilir ve canlılar üzerinde artan zararlı etkilere neden olabilir (Tempestti vd., 2023). Bu toksik kimyasal bileşikler arasında p-nitrofenol (PNP), diğer adıyla 4-nitrofenol veya 4-NP, öne çıkan maddelerden biridir. PNP'nin kimyasal yapısı Şekil 2.3'te, fiziksel ve kimyasal özellikleri ise Tablo 2.2'de verilmiştir.

PNP, PubChem sitesinde tarif edildiği üzere; beyaz ila açık sarı renkli kristal bir katı madde olarak görülür. Temas halinde cilt ve gözleri ciddi şekilde tahriş edebilir. Yutulması halinde zehirli, ciltle teması halinde orta derecede toksiktir. (PubChem, erişim tarihi; 07.06.2025).



Şekil 2.3 PNP'nin fiziksel görünüşü (sol) ve Kimyasal yapısı (Szafran vd., 2023) (sağ).

Tablo 2.2 p-Nitrofenol'ün Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri (Szafran vd., 2023)

Özellik	Bilgi
Kimyasal formül	C_6H_5NO
Molekül ağırlığı (g/mol)	139,11
Renk	Renksiz ila hafif sarı
Fiziksel durum	Katı
Erime noktası	113–114°C
Kaynama noktası	279°C
Yoğunluk: 20°C'de	1,479 g/cm^3
Koku	Kokusuz
Çözünürlük (Su)	15°C'de 10000 mg/L
	25°C'de 15600 mg/L
Çözünürlük (Organik çözücüler)	Etanol, eter ve aseton içinde çok çözünür; alkol ve kloroform içinde serbestçe çözünür, sabit alkali hidroksitler ve karbonatlar çözeltisi içinde çözünür.
Çözünürlük (Metanol)*	1 g/10 mL (100.000 mg/L)
Log K_{ow}	1,91
Log K_{oc}	2,37
pKa	7,1

*kaynak: PubChem

PNP'nin endüstriyel ve tarımsal alanlarda kullanımıyla ilgili olarak literatürde birçok çalışma mevcuttur ve bu durum sıklıkla vurgulanmıştır.

PNP, birçok endüstriyel alanda yaygın şekilde kullanılan, çevresel açıdan dikkat çeken bir bileşiktir. İlaç, boya ve patlayıcı üretiminde temel bir ara madde olan PNP, özellikle ağrı kesici olarak bilinen asetaminofen (parasetamol) sentezinde ve paratyon ile metilparatyon gibi yaygın pestisitlerin büyük ölçekli üretiminde önemli bir rol oynamaktadır (Kimura vd., 2014). Bunun yanı sıra, petrokimya, patlayıcı üretimi ve deri işleme gibi ağır sanayi kollarında da aktif olarak kullanılmaktadır (Tempestti vd., 2023). PNP ayrıca, ahşap koruyucular, pestisitler ve boyaların üretim süreçlerinde yan ürün olarak ortaya çıkmakta olup, bu üretimlerden kaynaklanan atıksularla çevreye yayılmaktadır (Y. Wang, Ma, vd., 2024). Donlon vd., (1996) yılında yapmış olduğu çalışmada; PNP tek başına yıllık üretimi 20 milyon kg olduğunu bildirilmiştir.

Bu yaygın kullanımın bir sonucu olarak, PNP günümüzde hem tarımsal hem de endüstriyel kaynaklı atıksularda sıkça tespit edilen kirleticilerden biri haline gelmiştir.

Yaygın kullanımı ve çevredeki yüksek bulunurluğu, PNP'nin besin zincirinde birikmiş olabileceği yönünde endişelere yol açmaktadır (Herrera-Melián vd., 2012). Toksik Maddeler ve Hastalık Kayıt Ajansı tarafından toksikolojisi detaylı biçimde incelenmiş olan bu bileşik, göz, cilt ve solunum yollarında tahrişe ve iltihaplanmaya neden olmakta; kanla etkileşime girerek methemoglobin oluşturarak siyanoz, konfüzyon ve bilinç kaybı gibi ciddi sağlık sorunlarına yol açabilmektedir (Kimura vd., 2014).

Kimyasal olarak oldukça stabil olan PNP, yüksek çözünürlüğe sahip olmasına rağmen biyolojik olarak kolayca parçalanmaz ve doğal fotoliz süreçlerine karşı dirençlidir. Bu nedenle atmosfer, litosfer ve hidrosferde birikerek çevrede uzun vadeli zararlara yol açar. Bu özellikleriyle, PNP çevrede en sık tespit edilen kalıcı organik kirleticilerden biri olarak kabul edilmektedir (Xia vd., 2021). Aynı zamanda, endokrin ve üreme sistemleri üzerinde bozucu etkiler yaratarak biyotik topluluklara zarar verebilmektedir (Ahmed vd., 2015).

2.2 p-Nitrofenol'un Biyolojik Proseslerle Arıtımı

Günümüzde kirlilik kontrolü, gelecek yıllar için genel bir endişe ve zorluktur. Bu nedenle, kaynak geri kazanımını sağlayan verimli ve maliyet etkin bir yöntemlerin kullanılması ve geliştirilmesi büyük önem taşımaktadır. Son yıllarda, su kaynaklarının potansiyelini artırmak, su kirliliğiyle ilgili endişeleri azaltmak için fiziksel, kimyasal ve biyolojik proseslerin geliştirilmesi üzerine yoğun bir ilgi vardır (Kordbacheh & Heidari, 2023).

Ekonomik olması, yüksek performanslı ve çevreci olması nedeniyle bioremediasyon veya biyolojik arıtma, kirleticilerin giderimi için her geçen gün daha yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (M. Wang vd., 2021). Toksik bileşiklerin mikroorganizmalar tarafından parçalanması, ksenobiyotik, tehlikeli ve toksik bileşiklerin dekontaminasyonuna yönelik mümkün olan en iyi yaklaşımlardan biri olarak belirlenmiştir (Alam & Saha, 2022).

Alam & Saha, (2022) tarafından yapılan literatür taramasında, biyoremediasyon detaylı bir şekilde ele alınmakta olup, organik kirleticilerin kontrollü koşullarda kirlenmiş sahalardan biyolojik olarak ayrıştırıldığı bir süreç olarak tanımlanmaktadır. Günümüzde bu yöntem; düşük maliyetli, çevre dostu, ikincil kirlilik oluşturmayan ve kirletici ortamların etkin şekilde arıtılmasını sağlayan bir teknik olması nedeniyle geniş kabul görmektedir. Biyoremediasyon sürecinde mikroorganizmalar, kirleticileri enzimatik yollarla kullanarak onları zararsız son ürünlere dönüştürür. Bu yöntemin temel amacı yalnızca kirleticileri ortadan kaldırmak değil, aynı zamanda çevresel kalitenin yeniden kazanılmasını sağlamaktır. Tchieno & Tonle, (2018) tarafından yapılan çalışmada ise, kirletici gideriminde mikroorganizmaların kullanımının avantajlı olduğu vurgulanmıştır; çünkü bu süreçte zararlı ara ürünler oluşmaz, kirleticiler tamamen yok edilir ve yöntem hem çevre dostu hem de ekonomiktir. Srivastava vd. (2014) tarafından yapılan araştırmada ise, mikrobiyal biyolojik arıtma çevre kirliliğini azaltmanın doğal bir yöntemi olarak tanımlanmakta olup, bu sürecin hem aerobik hem de anaerobik mikroorganizmaların faaliyetlerini içerdiği belirtilmiştir. Yazar ayrıca, aerobik ve anaerobik mikroorganizmaların farklı besin gereksinimlerine sahip olmalarına rağmen, her iki mikroorganizma grubu da organik karbon ve enerji kaynaklarına temel düzeyde ihtiyaç duyduğunu belirtmiştir.

Fenolik kirleticilerin giderimi amacıyla fotodegradasyon, oksidasyon ve fotoelektrokatalitik oksidasyon gibi çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Ancak bu geleneksel yöntemler; zararlı yan ürünlerin oluşumu, çevre dostu olmamaları, yüksek bakım maliyetleri ve zorlu çevresel koşullarda sınırlı etkinlik gibi önemli dezavantajlara sahiptir (Tempestti vd., 2023). Ayrıca, bu proseslerin büyük bir kısmı; karmaşık reaksiyon mekanizmaları, yüksek kimyasal ve ekipman giderleri ile ikincil kirlilik oluşumu gibi ek sorunlara da neden olabilmektedir (Zheng vd., 2025).

Kimura vd., (2014) tarafından yapılan literatür taramasında, bakterilerin nitroaromatik bileşiklerin ana metabolitlerine dönüştürülmesi sürecinde nitro gruplarını uzaklaştırmak için çeşitli aerobik mekanizmalar geliştirildiği belirtilmiştir. Ayrıca, nitrofenol bileşiklerinin mikrobiyal enzimler aracılığıyla parçalanmasının birçok araştırmacı tarafından rapor edildiği de vurgulanmıştır.

Çeşitli nitrofenol bileşiklerinin biyolojik olarak parçalanmasında rol oynayan farklı enzimler aşağıda listelenmiştir (Kimura vd., 2014):

1. Monooksijenaz: 2-Nitrofenol, 4-Nitrofenol, 4-Nitroanisol
2. Dioksijenaz: Nitrobenzen, 2-Nitrotoluen, 3-Nitrobenzoat, 2,6-Dinitrofenol
3. Redüktaz: 2,4-Dinitrofenol, 2,4,6-Trinitrofenol
4. Mutaz: Nitrobenzen, 3-Nitrofenol, 2-Kloro-5-nitrofenol,
5. Hidroksilaminoliyaz: 4-Nitrotoluen, 4-Nitrobenzoat, 3-Nitrofenol

Badamasi vd., (2025) tarafından yapılan çalışmada; PNP atıksularının arıtılması için adsorpsiyon, membran filtrasyon, damıtma, oksidasyon, hidrojenasyon indirgemesi ve iyon değişimi gibi geleneksel fiziksel, kimyasal ve biyolojik prosesler önerilmiştir. Alam & Saha, (2022) tarafından yapılan araştırmada ise, PNP'nin giderimi için çeşitli kimyasal, elektrokimyasal, fiziksel ve fizikokimyasal yöntemler önerilmiş olsa da bakterileri temel alan biyoremediasyon yaklaşımlarının en etkili ve tercih edilen yöntemler arasında yer aldığı vurgulanmıştır. Tchieno & Tonle, (2018) tarafından yapılan çalışmada, biyoremediasyon; PNP'nin kirlenmiş sahalardan uzaklaştırılması için hem uygun maliyetli hem çevre dostu bir yaklaşım olduğunu belirtilmiştir.

Alam & Saha, (2022) ayrıca, PNP'nin mikrobiyal bozunması çeşitli bakteriler tarafından rapor edildiğini belirlenmiş olup PNP'nin bakteriler aracılığıyla biyolojik olarak parçalanması Tablo 2.3'te özetlenmiştir.

Tablo 2.3 P-Nitrofenol biyolojik olarak parçalanmasında rol oynayan bakterilerin listesi ((Alam & Saha, 2022)'den uyarılmıştır)

Bakterinin Adı	**Parçalanma Konsantrasyonu, mg/L**	**Metabolizma Türü**
Achromobacter xylosoxidans Ns türü	250	Katabolik
Arthrobacter protophormiae RKJ100	42-70	Katabolik (C, N kaynağı)
Arthrobacter sp. JS443	100	Kometabolik
Bacillus sphaericus JS905	21	Kometabolik
Brevibacterium linens	100	Kometabolik
Citrococcus nitrophenolicus sp. PNP1	97	Katabolik (C, N kaynağı)
Moraxella sp.	150	Katabolik (C kaynağı)
Ochrobactrum sp. B2	100	Kometabolik
Pseudomonas cepacia türü RKJ200	70	Kometabolik
Pseudomonas pseudomallei ENB-10	50	Kometabolik
Pseudomonas putida DLL-E4	70	Katabolik (C, N kaynağı)
Pseudomonas sp. PNP1	100	Katabolik

Tchieno & Tonle, (2018) tarafından yapılan literatür taramasında ise PNP'nin aerobik koşullarda çeşitli mikroorganizmalar tarafından giderimi Tablo 2.4'te özetlenmiştir.

Tablo 2.4 PNP'nin aerobik biyolojik bozunması ((Tchieno & Tonle, 2018)'den uyarlanmıştır)

Mikroorganizma	**Bozulma yolu**
P. putida	Nitrit oluşumu
Arthrobacter protophormiae, Burkholderia cepacia	Nitrit salınımı, HQ, γ-hidroksimukonik semialdehit, maleylasetat ve β-ketoadipat oluşumu, TCA döngüsü
protophormiae	
Burkholderia sp.	4NC, 1,2,4-benzenetriol, maleylacetate ve β-ketoadipate, TCA döngüsü
Moraxella G21	Tam mineralizasyon
Pseudomonas fluorescens	Nitrit salınımı, CO_2'ye mineralizasyon
Arthrobacter sp.	Nitrit salınımı, 4-nitrocatechol, 1,2,4-benzenetriol, maleylacetate ve β-ketoadipate oluşumu
P. putida	Nitrit salınımı ile tam bozunma
Sphingomonas sp.	Nitrit salınımı, CO2'ye mineralizasyon
Pseudomonas WBC-3	p-NP'nin tamamen bozunması

PNP’nin bakteriyel bozunumu (biyodegradasyonu), birçok araştırmacı tarafından rapor edilmiştir. Bunula birlikte, literatürde PNP'nin bakteriler tarafından parçalanmasında iki temel yolun bulunduğuna dair birçok çalışmalar yer almaktadır (Alam & Saha, 2022; Bhushan vd., 2000; Chauhan vd., 2010; Jain vd., 1994; Kimura vd., 2014; Spain, 1995; Vikram vd., 2012, 2013; Wei vd., 2010; Xu vd., 2021; Yamamoto vd., 2011; Zhang vd., 2012).

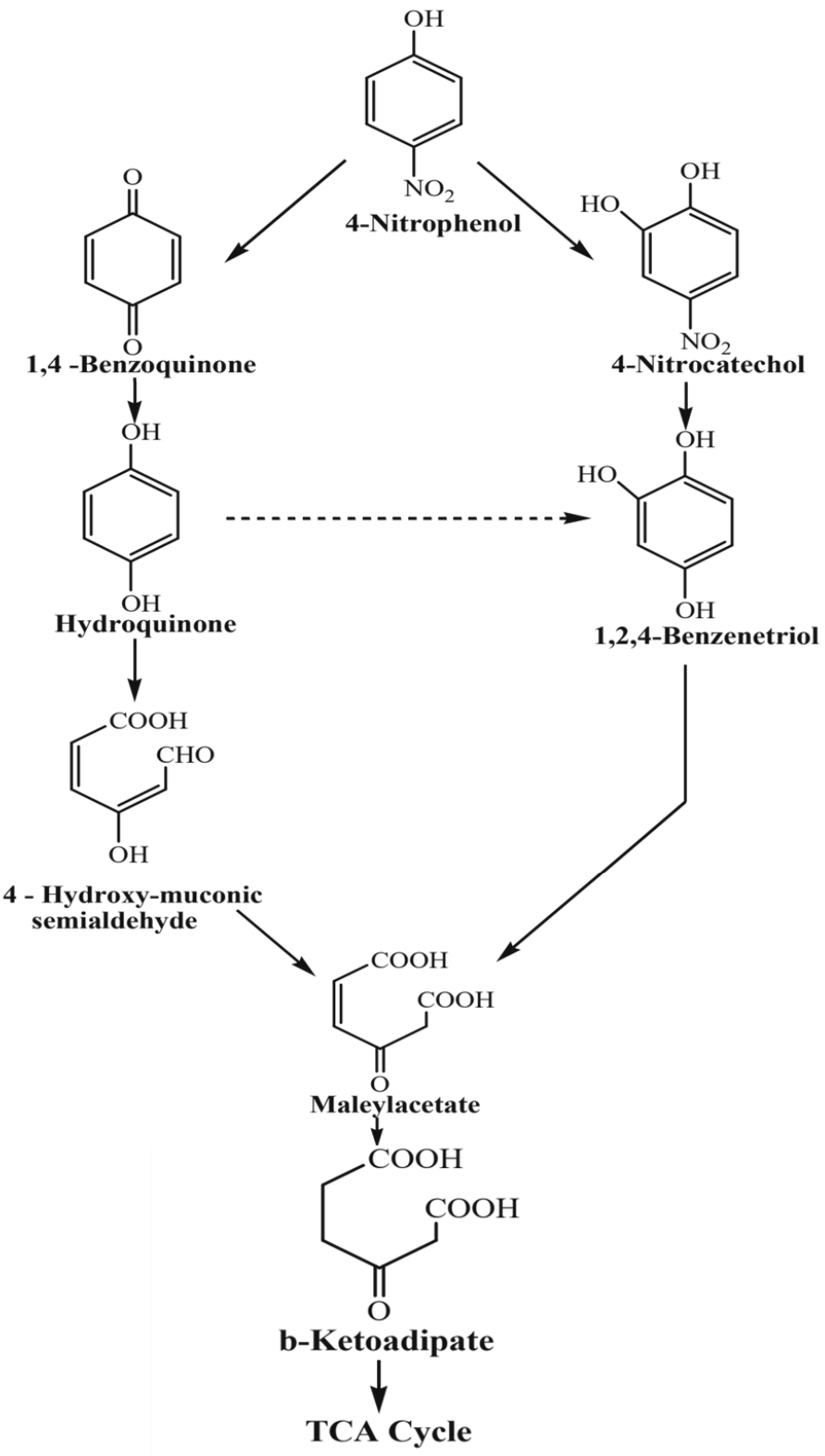
İncelenen çalışmalarda tanımlanan bu yolların birincisi, başlangıçta Gram-negatif bakterilerde rapor edilen hidrokinon yoludur; ancak daha sonra birçok Gram-pozitif bakterinin de bu yolu izleyebildiği rapor edilmiştir. İkinci yol ise, başlangıçta Gram-pozitif bakteriler için tanımlanan nitrokatekol yoludur ve bazı Gram-negatif bakterilerin de bu yolu takip ettiği bildirilmiştir. Ayrıca her yolun adımlarında görev alan enzimler vurgulanmıştır. (Şekil 2.4).

Hidrokinon yolu ile PNP'yi bozunması:

1. Bu yolda, PNP ilk olarak bir mol NADPH (Nikotinamid Adenin Dinükleotid Fosfat (H)) gereksinimi ile monooksijenaz enzimi aracılığıyla 1,4 benzokinona (para-benzokinon) dönüştürülür.
2. Bir sonraki adımda, para benzokinon redüktaz enzimi ile hidrokinona dönüştürülür.
3. Sonraki adımda, dioksijenaz enzimi hidrokinonun 4-hidroksimukonik semialdehide’e (HMS) dönüştürülür.
4. Daha sonra Dehidrojenaz enzimi tarafından HMS'den malilasetat üretilir ve bu da yine β-ketoadipik asit ve TCA döngüsü (Krebs döngüsü) ara ürünleri yoluyla parçalanır.

Nitrokatekol yolu ile PNP'yi bozunması:

1. Nitrokatekol yolda PNP ilk adım olarak monooksijenaz enzimi tarafından 4-nitrokatekol’e (4NC) dönüştürülür.
2. Bir sonraki adımda 4NC, monooksijenaz enzimi tarafından 1,2,4 benzenetriole dönüştürülür. Burada oksijen kullanılıp nitrit açığa çıkartılır.
3. Bir sonraki adımda dioksijenaz enzimi tarafından maleylasetat (MA) üretilir.
4. MA, β-ketoadipik asit ve TCA döngüsü ara ürünleri yoluyla parçalanır.



Şekil 2.4 Bakteriler tarafından PNP bozunumu için temel yol iki yol

(Alam & Saha, 2022; Bhushan vd., 2000; Chauhan vd., 2010; Jain vd., 1994; Kimura vd., 2014; Spain, 1995; Vikram vd., 2012, 2013; Wei vd., 2010; Xu vd., 2021; Yamamoto vd., 2011; Zhang vd., 2012).

2.2.1 Fenolik Atıksuların Arıtımına Yönelik Uygulama Örnekleri

Son yıllarda, PNP ve diğer fenolik atıksuların arıtılmasına yönelik birçok çalışma yapılmıştır. PNP veya diğer dirençli organik kirleticileri (biyobozunmaz) içeren atıksuları arıtmak için fiziksel, kimyasal ve biyolojik prosesler ayrı ayrı veya bir arada kullanılmaktadır (Tong vd., 2022).

Biyolojik seçenekler; Kimyasal ve fiziksel seçenekler ile karşılaştırıldığında, biyolojik arıtmalar daha ucuzdur, nispeten basit teknolojilerle uygulanması daha kolaydır ve daha sürdürülebilirdir (Tomei vd., 2021). Buna ilaveten ve daha önemlisi ise, M. Wang vd., (2021) belirtiği üzere; bu tür kirleticiler biyolojik olarak arıtıldığında, mikroorganizmalar onları toksik olmayan bileşiklere dönüştürür. Bunula birlikte, aerobik arıtmada, mikroorganizmalar atıksudaki herhangi bir organik kirleticiyi parçalamak için oksijeni kullanır. Kirleticilerin mikroorganizmalar tarafından parçalanması oksijen yokluğunda yani anoksik ve anaerobik koşullarda da gerçekleşebilir. Aerobik bakteriler, hızlı büyümeleri ve organik molekülleri inert maddelere dönüştürme kabiliyetleri nedeniyle toksik bileşiklerin arıtımında daha fazla kullanılsa da, Mei vd., (2019) tarafından yapılan literatür taramasında; PNP'nin hem aerobik hem de anaerobik koşullar altında bozunabileceğini belirtmiştir.

Aslam vd., (2025) tarafından yapılan araştırmada, fenolik atıksuların arıtımı için literatürdeki seçenekleri incelenmiştir. İnceleme; Aktif Çamur prosesi (ASP), sıralı kesikli reaktörlerle (SBR), Yüksek-Hızlı damlatmalı filtre (TF) ve özellikle Hareketli yatak biyofilm reaktörleri (MBBR) detaylanmıştır. Özellikle MBBR sistemleri; fenolik atıksularının arıtımı için ne kadar iyi bir seçenek olduğunu vurgulanmıştır.

Aktif Çamur Prosesi (ASP), organik maddenin oksijen varlığında oksitlendiği aktif biyokütle içeren proseslerdir. ASP'nin temelini, mikroorganizmaların büyüme sürecinde çözünmüş organik maddeleri oksijen varlığında biyolojik olarak parçalaması oluşturur. ASP, biyolojik yollarla karbon, azot ve fosfor gideriminde dünya genelinde en yaygın kullanılan prosestir (Aslam vd., 2025). Aktif çamur prosesi, mikroorganizmaların yüksek spesifik büyüme hızları nedeniyle fenollere (PNP gibi) karşı yüksek direnç gösterir (Sam vd., 2021).

Cozma vd., (2012) tarafından yapılan çalışmada; Romanya'nın Iaşi şehrindeki bir atıksu arıtma tesisinden alınan aktif çamurun, aerobik koşullarda fenol giderme potansiyelini incelenmiş olup 100 mg/L'ye kadar fenol etkin bir şekilde giderilmiştir.

Yüksek-Hızlı damlatmalı filtre (TF); arıtma alanı sınırlı olan bölgeler için uygundur ve büyük miktarda organik atık arıtabilir, şok yüklerine dayanabilir ve daha az çamur oluşturur. Damlatmalı filtreler, çeşitli kaynaklardan gelen fenol ve siyanür gibi zararlı bileşikler içeren atıksuları temizlemek için kullanılmaktadır ve birincil işlevleri nitrifikasyon ve BOİ giderimidir (Aslam vd., 2025).

Atıksu arıtımının etkinliğini artırmak için damlatmalı filtreler diğer biyoreaktörlerle entegre edilebilir. Fallahizadeh vd. (2022) tarafından yapılan çalışmada iki aşamalı entegre aktif çamur-damlatmalı filtre (ASP/TF) KOİ giderim performansı tekli aktif çamur ile karşılaştırmıştır. Çalışma sonuçları, iki aşamalı sistemin; tekli sisteme göre iki kat daha fazla KOİ giderim verimliliğine sahip olduğunu göstermiştir.

Ardışık kesikli reaktör (SBR), son yıllarda basit konfigürasyonu ile KOİ ve askıda katı madde gideriminde yüksek verimliliği nedeniyle, özellikle evsel atıksuların arıtılmasında etkili bir teknoloji olarak kullanılmaktadır (Mahvi, 2008). SBR, düşük veya değişken debili sistemlerde uygun maliyetli ve yüksek verimli bir alternatif olarak, geleneksel aktif çamur sistemlerinin yerini almaktadır (Aslam vd., 2025). SBR, PNP ile kirlenmiş atıksuların arıtılmasında yaygın olarak kullanılmıştır (Ahmad & Mondal, 2014; Goh vd., 2009; Martín-Hernández vd., 2012; Yi vd., 2006).

Yukarıda geçen çalışmalarda; biyoreaktörler, organik kirleticilerin nispeten düşük bir maliyetle giderilmesinde çok etkili olduğunu vurgulamaktadır. Bunula birlikte literatürde, seri bağlı biyoreaktörlerin tekli reaktörlere göre daha yüksek performansa sahip olduğu gösteren birçok çalışma vardır.

Tong vd., (2022), yüksek konsantrasyonlu PNP (>100 mg/L) içeren atıksuların arıtımı için çok kademeli veya hibrit reaktörlerin daha uygun olduğunu; düşük PNP konsantrasyonlarının ise yüksek azot giderme verimliliğine sahip tek aşamalı biyoreaktörlerle etkili bir şekilde arıtılabildiğini belirtmiştir.

Ahmad & Mondal, (2014) tarafından yapılan çalışmada toksik ve renkli bir kirletici olan PNP'nin biyolojik olarak giderilmesi amacıyla SBR'de aerobik granülasyon tekniği kullanılarak aerobik granüllerin etkinliği araştırılmıştır. Çalışmada sentetik atıksu içine eklenen PNP'nin başlangıç konsantrasyonu 25 mg/L olup, zamanla 300 mg/L'ye çıkarılmıştır. Reaktördeki hidrolik bekletme süresi 8 saat olarak sabit tutulmuştur. SBR işletimi sırasında substrat konsantrasyonunu minimuma indirmek için gereken toplam reaksiyon süresi belirlenmiş olup, PNP'nin 300'den 12 mg/L'ye düşmesi için yaklaşık olarak 4,5 saat süre gerektiği görülmüştür. Yapılan deneylerde ayrıca, pH ve sıcaklığın PNP'nin biyolojik olarak parçalanma verimliliği üzerinde önemli bir etkisi olduğu belirlenmiştir. pH'nın 2 ile 10 aralığında değişmesi durumunda, pH arttıkça bozunma verimliliği de artmış ve pH 9'da maksimum %92 giderim elde edilmiştir. Bununla birlikte; deneyler 20 °C ve 30 °C'de yapılmış olup, 30 °C'de biyodegradasyonun çok daha hızlı gerçekleştiği görülmüştür.

Mei vd., (2019) tarafından yapılan çalışmada ise, yüksek düzeyde PNP içeren atıksu anoksik ve aerobik iki seri bağlı O2-MBfR (Oksijenle çalışan membran biyofilm reaktörü) sisteminde arıtılmış olup, giriş PNP konsantrasyonu 100-500 mg/L arasında değiştirilmiş ve HRT'de de 19 saatte sabit tutulmuştur. PNP giriş konsantrasyonu 500 mg/L olduğunda, PNP ve TN'nin ortalama giderim verimleri sırasıyla %95,86 ve %78,21 olmuştur. Sonuçlar, iki entegre O2-MBfR sisteminin PNP biyodegradasyonunda oldukça etkili olduğunu göstermiştir.

Li vd., (2020) tarafından yapılan çalışmada; PNP ve yüksek amonyak içeren atıksuların eşzamanlı arıtılması için nitrifikasyon yapan bir biyoreaktöründe sistem performansı incelemiştir. Çalışmada kullanılan sentetik atıksu; 600 mg/L KOİ ($C_6H_{12}O_6$ olarak); 200 mg/L NH_4-N (NH_4Cl olarak); P 15 mg/L (K_2HPO_4 olarak); 20 mg/L $MgSO_4 \cdot 2H_2O$; 40 mg/L $CaCl_2$; 20 mg/L $FeSO_4 \cdot 2H_2O$ ve diğer mikro elementleri içermektedir. Çalışma boyunca giriş PNP konsantrasyonu 10 mg/L'de sabit tutulmuştur. PNP ve NH_4-N'nin giderim verimliliği sırasıyla %99,9 ve %99,5'e ulaşmıştır.

Tong vd., (2022) tarafından yapılan çalışmada; PNP ve azot içeren atıksuyun arıtımı için oksijen ve metanla çalışan iki seri bağlı membran biyofilm reaktörü (MBfR) tasarlanarak, sistemin performansı ve optimum işletme koşulları değerlendirilmiştir. O_2-MBfR (Oksijenle çalışan reaktör)'nin ana görevi PNP'nin biyolojik olarak parçalanması, CH_4-MBfR (Metanla çalışan reaktör)'nin ana görevi ise; O_2-MBfR çıkış suyundaki nitratın indirgenerek toplam azotun (TN) giderimi gerçekleştirmektir. Çalışmada PNP konsantrasyonu 400 mg/L'ye kadar çıkarılmıştır. 100 mg/L PNP ile yapılan deneylerde %89,70 giderim verimi elde edilmiş olup, 250 mg/L PNP'de ise %95 giderim verimi elde edilmiştir. Ancak PNP konsantrasyonları 350-400 mg/L arasında iken sistemin performansı kademeli olarak kötüleşmiş olup, PNP'nin giderim verimi %70-88 aralığında sabitlenmiştir. Çalışmada ayrıca farklı HRT ve pH değerlerinde sistemin performansı izlenmiştir. O_2-MBfR'de HRT 36 saatte %86,78 en yüksek verim elde edilmiştir. Aynı reaktörde pH 7,5 iken en yüksek verim %89 olarak bulunmuştur.

Yenilmez vd., (2023) tarafından yapılan çalışmada; laboratuvar ölçekli iki kolon biyoreaktör ototrofik ve heterotrofik denitrifikasyon koşulları altında PNP ve NO_3-N'nin eşzamanlı olarak giderilmesi incelenmiştir. Ototrofik reaktöründe, giriş PNP konsantrasyonu 50 mg/L olduğunda PNP ve NO_3-N giderim oranları sırayla %85 ve %99 olarak bulunmuştur. Ancak, heterotrofik reaktörde, denitrifikasyon verimliliği %95'ten daha fazla olmasına rağmen, PNP gideriminde önemli ölçüde daha düşük bir verim (%53) gözlenmiştir.

Y. Wang, Bai, vd., (2024) tarafından yapılan çalışmada; denitrifikasyon ve PNP giderimi yapabilen *Nocardioides sp.* ZS2 suşu izole edilmiş ve kinetik analizlerle kültür koşulları optimize edilmiştir. HRT 6 saat, C/N oranı 2 ve pH 6,5 koşullarında PNP ve NO_3-N'nin giderim verimleri, sırasıyla, yaklaşık %98 ve %92 olmuştur. Ayrıca biyoreaktör, gelen PNP konsantrasyonundaki dalgalanmalara rağmen stabil denitrifikasyon performansı sergilemiştir. Başlangıçta en yüksek PNP konsantrasyonu 5 mg/L'de tutulmuştur.

Suja vd. (2012) tarafından yapılan çalışmada; PNP'yi parçalayabilen aerobik mikrobiyal granüller (AMG) adı verilen özel mikroorganizma topluluklarının nasıl geliştirileceği araştırılmıştır. Çalışma üç farklı reaktörde işletilmiş, RA reaktörü hem asetat hem de PNP birlikte beslenmiş; RB reaktörü sadece PNP beslenmiş ve RC reaktörü sadece asetat ile beslenmiştir. Sonuçlar, PNP'nin parçalanmasının (biyolojik bozunma) hem RA hem de RB reaktörlerinde hızlıca başlamış olduğunu, göstermiştir. Ancak, PNP konsantrasyonu 50 mg/L'nin üzerine çıktığında hem RA hem de RB reaktörlerinde granüllerin parçalandığı gözlemlenmiş. Sonuçlar ayrıca PNP'nin tek karbon kaynağı olması durumunda, granüllerin yapısal ve işlevsel bütünlüğünün bozulduğunu ve nitrifikasyonun önemli ölçüde etkilendiğini göstermiştir. PNP'nin asetat gibi kolayca parçalanabilen bir ortak substrat ile birlikte beslenmesi durumunda, granül çamurun yapısal ve işlevsel bütünlüğünün korunduğu göstermiştir.

Zheng vd., (2025) tarafından yapılan çalışmada; 90 gün boyunca PNP'nin biyolojik bozunma performansı değerlendirmek için bir anoksik akışkan yataklı biyoreaktör (AFBBR) ve bir anaerobik-aerobik akışkan yataklı biyoreaktör (AAFBBR) geliştirilmiştir. Glikoz/PNP ko-substrat oranı ile C/N oranının sistem performansına etkisi araştırılmıştır. 100 mg/L'lik bir PNP giriş konsantrasyonunda, 6:1'lik bir glikoz/PNP ko-substrat oranı ve 10:1'lik bir C/N oranında, PNP'nin giderimi, 8,5 saatlik HRT'de AFBBR'de yaklaşık %89 ve 12,7 saatlik bir HRT'de AAFBBR'de %95'e ulaşmıştır.

Biyoreaktörlerde bazı durumlarda kirleticiler biyolojik bozunmaya ilave olarak çamura adsorbe olarak da giderilebilmektedir. Adsorpsiyon, bir maddenin, başka bir maddenin yüzeyine tutunması olarak tanımlanabilir. Gaz, sıvı veya katı haldeki bir maddenin (substrat), bir yüzey üzerinde (adsorban) birikmesiyle gerçekleşen bir süreçtir. Bu olay, yüzey etkileşimlerine dayalıdır ve genellikle katı-sıvı veya katı-gaz sistemlerinde gözlemlenir (Alaqarbeh, 2021). Dolayısıyla, biyoreaktör çıkışında PNP konsantrasyonun düşmüş olması, her zaman bu düşüşün biyolojik bir parçalanma nedeniyle olduğu anlamına gelmeyebilir. Haliyle, biyoreaktörlerde kirleticilerin giderimi araştırılırken adsorpsiyon mekanizmasının toplam giderimdeki payının da detaylı olarak araştırılması gerekmektedir. Bununla birlikte, PNP iyi çözünen bir kirletici olup, genel olarak biyolojik sistemlerle adsorpsiyon ile giderimi sınırlıdır.

2.2.2 PNP Biyolojik Bozunması ile Nitrifikasyon Arasındaki İlişki

Nitrifikasyon, amonyumun sıralı olarak oksitlenmesi sonucu biyolojik olarak nitrata oksidasyonudur. Bu oksidatif reaksiyonlar, iki ayrı mikroorganizma grubu, yani amonyum oksitleyiciler ve nitrit oksitleyiciler tarafından katalize edilir. Amonyum oksitleyiciler tarafından amonyumun nitrite oksidasyonu denklem 2.1'e göre gerçekleşmekte, nitritin oksidasyonu ise denklem 2.2'ye göre gerçekleşmektedir (Lin vd., 2009).

$$NH_4^+ + 1{,}5\ O_2 \rightarrow NO_2^- + 2H^+ + H_2O \quad (2.1)$$

$$NO_2^- + 1{,}5\ O_2 \rightarrow NO_3^- \quad (2.2)$$

PNP gibi toksik kirleticiler, nitrifikasyon yapan bakterilere zarar vererek yavaşlamasına veya tamamen durmasına neden olabilir. Bunula birlikte eğer sistemdeki mikroorganizmalar PNP'yi biyolojik olarak parçalayabiliyorsa bu toksik etki ortadan kalkar veya azalır. Daha basit bir deyişle; PNP'nin biyolojik bozunması verimli bir şekilde gerçekleşiyorsa, nitrifikasyon süreci de zarar görmeden ilerleyebilmektedir.

C. Zhang vd., (2021) tarafından yapılan çalışmada; PNP'ye maruz kalan nitrifikasyon kültürünün tepkisi incelemiş araştırılmıştır. Çalışmada, nitrifikasyon yapan biyokütle PNP'ye alıştırılarak bir deney grubu oluşturulmuş, ayrıca PNP'ye alıştırılmamış bir kontrol grubu da karşılaştırma amacıyla kullanılmıştır. Her iki grup da PNP konsantrasyonu 100 mg/L'ye kadar çıkartılmış olup amonyum giderimi, nitrat oluşumu ve PNP biyolojik bozunması izlenmiştir. Sonuçlar; alıştırılmış (aklime edilmiş) biyokütlenin nitrifikasyon yeteneğini büyük ölçüde korumuş olduğunu ve PNP'yi etkili bir şekilde biyolojik olarak parçaladığını göstermiştir. Alıştırılmamış biyokütlenin ise nitrifikasyon yeteneği neredeyse tamamen inhibe olmuş, amonyum oksidasyonu durmuş ve PNP'yi biyolojik olarak parçalanamamıştır.

Aktan vd., (2025) tarafından yapılan çalışmada, nitrit oksitleyen bakterilerin doğası gereği daha yavaş bir büyüme hızına sahip oldukları ve amonyak oksitleyen bakterilere kıyasla pH, sıcaklık, çözünmüş oksijen düzeyleri ile çeşitli inhibitörlere karşı daha hassas oldukları belirtilerek, nitrifikasyon sürecinde bir darboğaz oluşturduğu belirtilmiştir.

Dolayısıyla, toksik etkiye maruz kalan nitrifikasyon prosesinde nitrit birikimin gözlenebileceği düşünülebilir. Bu nedenle nitrifikasyon ve PNP gideriminin eş zamanlı gerçekleşmesi isteniyorsa, heterotrofik bakteriler kıyasla daha hassas olan bu prosesin dikkatlice izlenmesi gerekmektedir.

2.3 PNP Arıtımı Neticesinde Yan Ürün Oluşumu

Önceki bölümlerde bahsedilen çalışmalarda biyolojik proseslerin PNP gibi kirleticilerin gideriminde etkili olabileceğini vurgulanmıştır. Bunula birlikte, PNP'nin biyolojik parçalanması sırasında bazı yan ürünler oluşabilmektedir. Bu tez kapsamında, literatürde yer alan çalışmalar incelenmiş; PNP'nin biyolojik olarak bozunumu sırasında oluşabilecek yan ürünler ve bu ürünlerin spektrumları değerlendirilmiştir. Literatürde, PNP'nin aerobik biyolojik parçalanması sırasında özellikle 4-nitrokatekol bileşiğinin ara ürün olarak tespit edildiği belirtilmiştir (Sahoo vd., 2011; Wan vd., 2007). Buna ek olarak, 4-nitrokatekol'ün 345 nm (Duescher & Elfarra, 1993) ve 343 nm (Yang vd., 2024) dalga boylarında tespit edildiği de çeşitli kaynaklarda raporlanmıştır.

2.4 Hareketli Yatak Biyofilm Reaktörleri (MBBR'ler)

Aslam vd., (2025) tarafından yapılan literatür taramasında; fenolik atıksuların biyolojik arıtımı için geliştirilen biyoprosesler arasında, biyofilm sistemlerini içeren biyoreaktörlerin fenolün detoksifikasyonunda önemli bir rol oynadığını belirmiştir.

Biyofilm reaktörler, son dönemde atıksu arıtma teknolojileri arasında daha yaygın şekilde tercih edilmeye başlanmıştır. Biyofilm reaktörlerinin aktif çamur sistemlerine göre giderek daha fazla tercih edilmesinin birkaç önemli nedenine dikkat çekmiştir. Öncelikle, arıtma tesisi çok daha kompakt tasarlanabilir ve daha az alan kaplayabilir. Ayrıca, bu sistemlerde arıtma performansı çamurun çökelebilirliğine bağlı olmadığından, daha kararlı ve etkili bir arıtma süreci sağlanabilir. Bununla birlikte, Bağlı biyokütle, çamur geri devri olmamasından dolayı daha spesifik olup, biyokütlenin özgül hızı daha yüksek olabilir (Ødegaard vd., 1994).

MBBR sistemlerinde biyofilmler, reaktör içinde hareket eden taşıyıcılara tutunarak mikrobiyal büyüme için geniş bir yüzey alanı sağlar ve atıksuyun verimli şekilde arıtılmasına olanak tanır. Kendi ürettiği matriks içinde yer alan biyofilmler, çok çeşitli mikroorganizma topluluklarından oluşur ve aynı anda aerobik, anoksik ve anaerobik koşullarda işlev gösterebilir. Koruyucu matriks yapısı sayesinde biyofilmler, toksik kimyasallar ve hidrodinamik kesme kuvvetleri gibi çevresel stres etmenlerine karşı mikroorganizmaları koruyarak sistemin dayanıklılığını artırır (Aslam vd., 2025).

MBBR'de; sürekli hareket eden küçük askıda taşıyıcı plastik malzemelerin kullanımı, suyun arıtımı için geliştirilmiş yenilikçi bir arıtma prosesi olup, dünya çapında hızla yaygınlaşmaktadır. MBBR prosesinde kullanılan taşıyıcı malzemeler genel olarak sudan kısmen hafif olmakla birlikte, mikroorganizmaların biyofilm oluşturmaları neticesinde sudan biraz daha ağır hale gelmekte ve havalandırma ile askıda tutulmaktadır (Ali Kawan vd., 2016).

Bunula birlikte; aerobik, anoksik veya anaerobik işletim koşulları için MBBR prosesi kullanılabilir (di Biase vd., 2019). Aerobik süreçlerde biyofilm taşıyıcıların hareketi, havanın oluşturduğu çalkalanma ile sağlanırken, anoksik ve anaerobik süreçlerde bir karıştırıcı ile taşıyıcıların hareketi sağlanır (Ødegaard, 2006).

Yaklaşık 30 yıl önce geliştirilen MBBR, günümüzde dünya genelinde yaygın olarak kullanılan etkili bir biyolojik arıtma teknolojisidir. Bu sistem, biyofilm ve aktif çamur proseslerinin avantajlarını birleştirerek atıksuyu yüksek verimle arıtma imkânı sunmaktadır (Barwal & Chaudhary, 2014).

Hem askıda (süspansiyon halinde) hem de taşıyıcı yüzeylere bağlı biyokütlenin birlikte faaliyet gösterdiği hibrit MBBR sistemleri, biyolojik arıtım süreçlerini daha verimli hale getirerek biyoreaktörlerde daha yoğun biyokütle konsantrasyonu oluşmasını sağlamaktadır (Aslam vd., 2025).

MBBR'lerin konfigürasyonları yüksek arıtma verimliliği, kompakt tasarım ve operasyonel esneklik gibi avantajlar sunmaktadır. İki aşamalı MBBR, atıksudan organik ve inorganik kirleticileri gidermek için biyofilm taşıyıcıları kullanan bir tür atıksu arıtma sistemidir. Sistem, her biri kendi biyofilm taşıyıcı setini içeren iki aşamadan oluşur. İki aşamanın kullanılması ek bir arıtma seviyesi sağlayarak daha yüksek kalitede arıtılmış atıksu elde edilmesine neden olur (Aslam vd., 2025).

Ayrıca, iki aşamalı MBBR sistemi, hidrolik ve organik yükleme hızlarındaki değişikliklere karşı daha dirençli olabilmektedir. Bu özellikleri nedeniyle MBBR prosesleri her geçen gün daha yaygın kullanılmaktadır (Aslam vd., 2025).

Torresi vd., (2018) tarafından yapılan literatür taramasında; atıksuda farklı organik karbon türlerinin varlığı nedeniyle, farklı MBBR aşamalarında oluşan biyofilmin farklı türler içerebileceği belirtilmiştir.

Chen vd., (2008) tarafından yapılan bir çalışmada; katı atık depolama sahası sızıntı suyunun arıtımı için anaerobik–aerobik iki adet seri bağlı MBBR sistemi test edilmiştir. Anaerobik MBBR'nin temel işlevi KOİ giderimi iken aerobik MBBR hem kalan KOİ'nin giderimi hem de amonyum giderimi için kullanılmıştır. Giriş KOİ konsantrasyonu 15000–16000 mg/L aralığındayken, KOİ giderim verimi %92–94 arasında gerçekleşmiştir. Giriş KOİ konsantrasyonu 7000–8000 mg/L seviyesine düştüğünde ise giderim verimi kısmen artış göstererek %94–95 aralığına ulaşmıştır. Polesel (2017) tarafından yapılan çalışmada; ön-denitrifikasyon yapan üç adet seri MBBR'de farmasötik atıkların giderimini incelenmiştir. Sonuçlar; en yüksek denitrifikasyon hızının ilk kademede, en düşük denitrifikasyon hızının ise son kademede gerçekleştiğini göstermiştir.

M. Zhang vd., (2019) tarafından yapılan çalışma; A2/O (Anaerobik Anoksik Oksik) reaktörü ile üç kademeli bir Nitrifikasyon-MBBR (NMBBR) sistemi kullanılmıştır. Sonuçlar, sıralı sistemde yüksek performans elde edilebileceğini göstermiştir.

Bal vd., (2025) tarafından yapılan çalışmada, iki adet seri bağlı MBBR prosesine bir membran eklenip sistemin performansı test edilmiştir. Sonuçlar, seri olarak bağlanan MBBR'lerde tekli MBBR'lerden daha iyi performans elde edildiğini göstermiştir.

Aktan vd., (2025) tarafından yapılan çalışmada, amonyakça zengin atıksuların arıtımı için nitrifikasyon-MBBR ile kükürt bazlı ototrofik denitrifikasyon sistemlerinin seri bağlı olarak birleştirilmesi önerilmiş olup sistemin performansını test edilmiştir. Sonuçlar, bu hibrit sistemin arıtım performansı yüksek olduğunu göstermiştir.

Ødegaard, (2006); MBBR prosesinin nitrifikasyon amaçlı kullanımı araştırmış olup, aktif çamur sistemlerinden farkları vurgulamıştır. Sıralı MBBR'ler de, tek havalandırmalı aktif çamur sistemlerinden farklı olarak; ilk reaktörde heterotroflar (organik maddeyi parçalayan bakteriler) baskın olurken, son reaktörde ise nitrifikasyon yapan bakteriler (nitrifierler) baskın hale gelmiştir. Bu sayede her bir proses birbirinden bağımsız olarak optimize edilebilmektedir.

Dolayısıyla, MBBR sistemlerin kademelenmesi veya diğer sistemler ile hibritleşmesi; her bir reaktörde ayrı ve spesifik türde bakterilerin gelişerek daha yüksek bir arıtma verimi elde edilebilmesi en önemli avantajıdır.

MBBR sistemlerinde önemli parametrelerden biri de doluluk oranıdır (FR). Literatürde, MBBR sistemlerinde arıtma verimliliği ile taşıyıcı dolum oranları arasındaki ilişki incelenmiş ve dolum oranlarının KOİ, fenol ve amonyak giderimi üzerinde önemli bir etkisinin olacağı aşikardır. Gu vd., (2014) tarafından yapılan çalışmada kok kömürü atıksuyunun arıtımında hareketli yataklı MBBR'nin performansını incelenmiştir. Çalışma özellikle taşıyıcı dolum oranının etkisi araştırılmış olup oranlar %20 ile %60 arasında değiştirilerek deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Çalışma boyunca HRT 20 saatte sabit tutulmuştur. Sonuçlar en yüksek KOİ giderim verimi (%89) ve en yüksek fenol giderim verimi (%99) %50 dolum oranında elde edilmiştir. Bu çalışmada giriş KOİ konsantrasyonu 2000 mg/L, giriş fenol konsantrasyonu ise 500 mg/L olarak rapor edilmiştir.

Zhao vd., (2019) tarafından yapılan çalışmada; bir atıksu arıtma tesisi çıkış suyunda ileri azot giderimi için denitrifikasyon yapan bir MBBR sisteminde taşıyıcı dolum oranının (FR) etkisini incelenmiştir. Çalışmada kullanılan taşıyıcı malzeme polietilen (PE) olup, doluluk oranları %20, %30, %40 ve %50 olarak test edilmiştir. Çalışmada HRT 12 saatte sabit tutulmuştur. NO_3-N giderimi tüm FR'larda yüksek olup, denitrifikasyon hızı (mg NO_3-N/L.gün) %30 ve %40 FR'da en yüksek değerlere ulaşılmıştır. Ayrıca en yüksek KOİ giderim verimi %40 FR'de elde edilmiştir. Aktan vd., (2025), %50 FR oranına sahip laboratuvar ölçekli MBBR sisteminde, sabit giriş amonyum konsantrasyonu (100 mg/L) ile farklı HRT'lerde giderim performansını incelemiş; 12 saatlik HRT'de tam nitrifikasyon sağlamıştır. Bal vd., (2025) tarafından yapılan çalışmada; MBBR sistemlerinin farklı konfigürasyonları karşılaştırılmış olup tüm konfigürasyonlarda FR oranı %50'de tutulmuştur.

2.5 PNP’nin Ölçüm Yöntemleri

Xia vd., (2021) tarafından yapılan literatür taramasına göre, PNP’nin ölçülmesi için kullanılan yöntemler arasında UV-vis spektrofotometri, yüksek performanslı sıvı kromatografi (HPLC) ve gaz kromatografi-kütle spektrometresi (GC-MS) bulunmaktadır.

Tchieno & Tonle, (2018) tarafından yapılan literatür taramasında, PNP veya izomerlerinin belirlenmesi için; floresan tespiti, yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC), spektrofotometri, kapiler elektroforez ve elektrokimyasal yöntemler gibi çeşitli analitik teknikler kullanıldığını belirlemiştir.

Tomei vd., (2004) tarafından yapılan çalışma PNP spektrofotometresi kullanılarak 320 nm'de UV absorbansı ölçülerek analiz edilmiştir. Kuşçu & Sponza, (2006) tarafından yapılan çalışmada PNP belirlenmesi için; UV–VIS spektrofotometrede 400 nm dalga boyunda tris HCl asit kullanılarak ölçülmüştür. Khourshidi vd., (2024) tarafından yapılan çalışma ise PNP konsantrasyonu, 317 nm'de bir UV–Vis spektrofotometre kullanılarak belirlenmiştir.

Yenilmez vd., (2023) tarafından yapılan çalışmada; PNP, yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) ile ölçülmüştür. Aynı çalışmada, PNP'nin giderilmesini izlemek için UV–VIS spektrofotometrede 320 nm’de ölçülmüştür. Buna ek olarak PNP’nin olası yan ürünlerin oluşumunu izlemek için de UV-Vis Spektrofotometre kullanılmıştır.

Ahmad & Mondal, (2014); Jemaat vd., (2013); Y. Wang, Bai, vd., (2024)) tarafından yapılan çalışmalarda; PNP konsantrasyonu, HPLC ile ölçülmüştür.

UV-vis spektrofotometri, basit kullanım, hızlılık, düşük iş gücü yoğunluğu ve yüksek analiz verimliliği gibi avantajlara sahiptir. Ancak geleneksel spektrofotometrik yöntemler, benzer spektral özelliklere sahip bileşiklerin varlığında özgüllüklerini kaybedebilir ve bu durum analitik sonuçların doğruluğunu olumsuz etkileyebilir (Niazi & Yazdanipour, 2007). GC yöntemleri bazen nispeten pahalı reaktifler gerektirebilir ve analizden önce zenginleştirme ve türevlendirme gerektirir ve sulu numunelere doğrudan uygulanamaz (Niazi & Yazdanipour, 2007).

Tchieno & Tonle, (2018) tarafından yapılan literatür taramasında HPLC tabanlı tayin yöntemleri ile PNP için çeşitli tespit limitleri bildirilmiştir (Tablo 2.5).

Tablo 2.5 HPLC tabanlı tayin yöntemleri ile p-NP için çeşitli tespit limitleri (Tchieno & Tonle, 2018)

Tespit limit değeri	kaynak
0,25 µg/l	Nick,1992; Neng, 2014
1,0 µg/l	Han, 2008
0,062 ng/µl	Belloli, 1999
1 mg/l	Brega, 1990
3,54 mg/l	Bigley, 1985

Ayrıca bazı çalışmalarda HPLC ile PNP'nin tespit limitinin 0,5 mg/L olduğu bildirilmiştir (Karim & Gupta, 2002, 2006; P. Kulkarni, 2013).

Literatürde, birçok çalışmada PNP'yi ölçmek için HPLC cihazı kullanılmıştır. HPLC kullanılarak yapılan ölçümlerde kullanılan yöntemler aşağıdaki tabloda özetlenmiştir.

Tablo 2.6 PNP'yi ölçmek için HPLC kullanıldığı çalışmalara ilişkin bilgiler

Dedektör	Kolon	Kolon Sıcaklığı, °C	Algılama Dalga Boyu (nm)	Kullanılan Mobil Faz	Akış Hızı (mL/dakika)	Kaynak
UV–VIS dedektör (SPD 6AV)	C18 ters faz kolonu (250 mm×4,6 mm, 5µ ODS)	-	280	1:1 oranında deiyonize su ve HPLC sınıfı metanol	1	(Karim & Gupta, 2001, 2002, 2003, 2006; P. Kulkarni, 2013)

Tablo 2.6 PNP'yi ölçmek için HPLC kullanıldığı çalışmalara ilişkin bilgiler (devam).

Dedektör	Kolon	Kolon Sıcaklığı, °C	Algılama Dalga Boyu (nm)	Kullanılan Mobil Faz	Akış Hızı (mL/dakika)	Kaynak
-	C18 kolonu	35	220	65:35 oranında metanol ve su	1	(Li vd., 2020)
UV–Vis dedektör	Eclipse SB-C18 kolonu	-	320	metilalkol-su karışımı (70:30, V/V)	1	(X. Zhang vd., 2018)
UV dedektörü	C18 kolonu (5 µm, 250 × 4,6 mm)		254	Metanol-su karışımı (40:60)	1	(Zheng vd., 2025)
ultraviyole dedektör	ZORBAX SB-C18 (4,6 × 150 mm, 5 µm)	30	254	(%40) metanol ve (%60) asetik asit-amonyum asetat	0,8	(Tong vd., 2022)
-	C-18 ters faz kolonu	40	316	60:40 oranında metanol ve fosfat tamponunun	1	(Buitrón vd., 2003)
-	RP18 kolonu (5 µm, 4,6 × 250 mm)		254	metanol:su 40:60	1	(Luo vd., 2021; L. Zhang vd., 2016)

3
MATERYALLER VE METODLAR

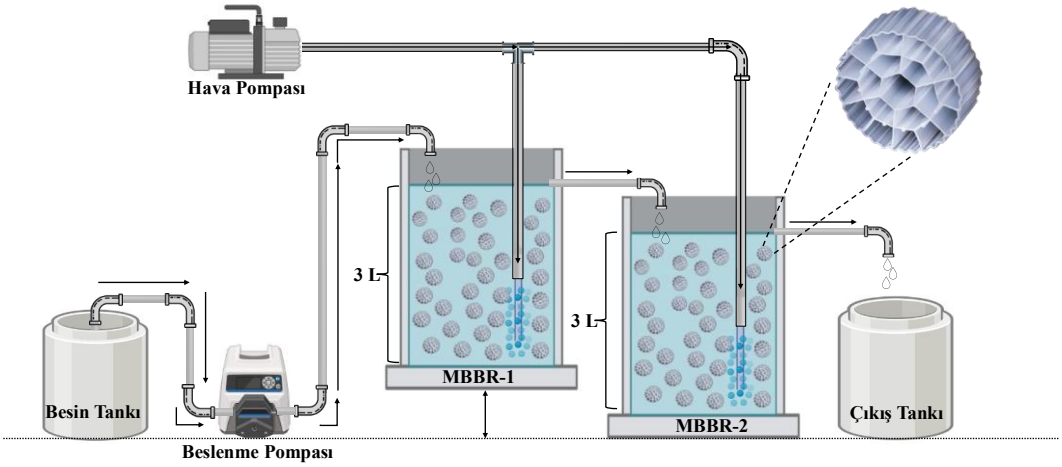
3.1 MBBR Sistemin kurulumu

Bu tez kapsamında, Şekil 3.1'de görüldüğü üzere, her biri hacmi 4,5 L ve aktif hacmi 3 L olan seri bağlanmış iki adet MBBR reaktörü kurulmuştur.

Her bir reaktörün aktif hacminin %50'si olacak şekilde 180 adet yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) plastik taşıyıcı malzeme doldurulmuştur. Çalışmada kullanılan taşıyıcı malzemelere ait özellikler aşağıda verilmiştir:

Firma: Airox (Türkiye), Model adı: WABE-2, Çap × yükseklik (mm): 25×10, özgül yüzey alanı (m^2/m^3)~600.

Sistem beslemesinde, hedeflenen HRT değerlerini sağlamak amacıyla İSOLAB marka bir peristaltik pompa kullanılmış olup, sistemin havalandırılması sağlamak amacıyla HAİLEA marka bir hava pompası kullanılmıştır.



Şekil 3.1 Çalışmada kullanılan MBBR sistemin şematik gösterimi.

3.2 Çalışmada kullanılan Sentetik Atıksu

Çalışmada laboratuvar ortamında hazırlanan sentetik evsel atıksu kullanılmıştır. Atıksuyun içeriği; Di Capua vd., (2020); Morello vd., (2024) ve Bal vd., (2025)'e göre hazırlanmış olup Tablo 3.1'de sunulmuştur. Çalışmada kullanılan p-Nitrofenol markası "sigma aldrich" olup saflık oranı ≥%99'dur.

Tablo 3.1 Çalışmada kullanılan sentetik atıksuyun içeriği.

Atıksuyun içeriği		**Miktar, mg/L**
KOİ (≈500 mg/L)	Sodyum asetat trihidrat	766,84
	Pepton	75
	Maya Ekstresi	150
NH_4Cl (NH_4-N≈35 mg/L)		120,6
KH_2PO_4 (PO_4-P≈5 mg/L)		17,407
$NaHCO_3$ (Alkalinite ≈500 mg $CACO_3$/L)		500
TN* (≈ 60 mg/L)		-

* Sentetik atıksuda toplam azot (TN) miktarı yaklaşık 60 mg/L olarak hesaplanmıştır; bu değer, 35 mg/L'lik amonyum azotuna (NH_4-N), peptonun %12 azot içeriği dikkate alınarak 75 mg/L peptondan gelen yaklaşık 9 mg/L azota ve maya ekstresinin %10 azot içerdiği varsayımıyla 150 mg/L maya ekstresinden gelen yaklaşık 15 mg/L organik azota dayanmaktadır.

Tablo 3.1'de sunulan sentetik atıksuya ek olarak litre başına 2 mL iz elementler çözeltisi eklenmiştir. İz elementler; mikrobiyal kültürün büyümesi ve metabolik aktiviteleri için hayati öneme sahip olan ama çok az miktarlarda gereken inorganik besin maddelerdir. Tablo 3.2'de Di Capua vd., (2020)'de tarif edildiği gibi, 1 L iz elementler çözeltisi hazırlamak için gerekli miktarları sunulmuştur.

Tablo 3.2 İz elementler çözeltisi hazırlamak için gerekli miktarlar

Kimyasal	Miktar, mg/L
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	10
H_3BO_3	300
$MnSO_4 \cdot H_2O$	33,6
$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	34
$COSO_4 \cdot 7H_2O$	236,2
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	100
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	200

3.3 Sistemin işletmeye alınması ve işletme koşulları

Sistemin işletmeye alınması sürecinde, her bir reaktöre 1 L sentetik atıksu ve 180 adet plastik taşıyıcı malzeme eklenmiştir. Reaktörlerin aşılanması amacıyla, bir organize sanayi bölgesinden temin edilen aerobik aktif çamurdan her bir reaktöre 1 L ilave edilmiştir. Son olarak, her reaktörün hacmi musluk suyu ile 3 L'ye tamamlanmıştır. Daha sonra, bakterilerin yeni ortama aklimasyonunu sağlamak amacıyla sistem, 17 gün boyunca kesikli besleme modunda işletilmiştir. Kesikli besleme; 3-4 günde bir her reaktörden bir litre sıvı atılıp yeni bir litre atıksu eklenerek yapılmıştır. Bu sürede, nitrifikasyon performansı takip edilmiş olup, nitrifikasyon bakterilerinin yeni ortama adaptasyonunun sağlandığı gözlemlendiğinde sürekli beslemeye başlanmıştır.

Sistem, oda sıcaklığında 144 gün boyunca altı farklı işletme koşulu altında işletilmiş olup, bu koşulların ayrıntıları Tablo 3.3'te sunulmuştur. İlk iki periyotta, nitrifikasyon bakterilerinin çoğalması ve taşıyıcılara tutunması için HRT sırasıyla 48 ve 24 saat olarak ayarlanmıştır. Üçüncü periyotta, bakterilerin PNP'ye alışması amacıyla 1 mg/L PNP ile beslemeye başlanmıştır.

Dördüncü periyotta PNP konsantrasyonu 5 mg/L'ye çıkarılmış, beşinci periyotta bu düzey korunarak HRT 12 saate düşürülmüştür. Altıncı periyotta ise HRT sabit kalmış ve PNP konsantrasyonu 10 mg/L'ye yükseltilmiştir.

Tablo 3.3 MBBR Sistemin İşletme Koşulları

Periyot	**kesikli**	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**
HRT (saat)	-	48		24		12	
PNP giriş konsantrasyonu (mg/L)	0	0	0	1	5	5	10
Süre (gün)	17	23	14	18	20	22	30

3.4 Analitik Yöntemler

3.4.1 Rutin Analizler

Sistemden düzenli olarak giriş, MBBR1 ve MBBR2'den numuneleri alınarak analizler yapılmıştır. Her bir numune için yapılan analizler Tablo 3.4'te sunulmuştur. KOİ, alkalinite, AKM ve UAKM konsantrasyonları APHA (2005)'da tarif edilen metotlara göre ölçülmüştür. NH_4-N konsantrasyonu ise Nessler metoduna göre ölçülmüştür. pH, iletkenlik ve sıcaklık ölçümleri için bir Hach Lange HQ 40d multimetre kullanılmıştır. KOİ, NH_4-N, alkalinite, NO_2-N, NO_3-N, PO_4-P ve PNP analizleri öncesinde numune 4100 RPM'de, 10 dakika santrifüjlenmiştir. NO_2-N, NO_3-N, PO_4-P ve PNP analizleri için santrifüjlenen numuneler ölçüm cihazlarına verilmeden önce 0,45 µm gözenek çapına sahip PVDF enjektör filtreden süzülmüştür.

Plastik taşıyıcı malzeme üzerine yapışan biyofilm konsantrasyonu (YBK), Bal vd., (2025) tarafından belirtilen yönteme göre ölçülmüş olup, reaktör içinden belirli bir sayıda taşıyıcı malzeme alınarak 60°C'de 48 saat boyunca kurutulmuştur.

Yan ürünleri tespit etmek için spektrofotometre (HACH DR 5000) kullanılarak 200-800 nm arasında dalga boyu taraması yapılmıştır. Dalga boyu taraması yapılırken sıfırlama (blank) için sentetik atıksu kullanılmıştır

NO_2-N, NO_3-N, PO_4-P konsantrasyonları iyon kromatografisi (Dionex ICS-5000+ sistemi (Thermo Fisher Scientific, ABD)) kullanılarak belirlenmiştir. PNP konsantrasyonu Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (Dionex, Thermo UltiMate 3000 HPLC System) kullanılarak ölçülmüştür. HPLC'de PNP analizinde C18 kolonu kullanılmış olup, kolon sıcaklığı 30 °C'de tutulmuştur. Analizlerde UV dedektörü kullanılmış ve dalga boyu 280 nm de analizler gerçekleştirilmiştir. Mobil faz olarak %30 su, %68 metanol ve %2 asetik asit kullanılmıştır. Akış hızı 0,75 mL/dk olarak belirlenmiştir.

Tablo 3.4 Numune noktaları ve yapılan analizler

Numune noktası	Yapılan analizler
Giriş	KOİ, NH_4-N, Alkalinite, pH, iletkenlik, NO_2-N, NO_3-N, PO_4-P ve PNP
MBBR1 içi ve MBBR2 içi	KOİ, NH_4-N, Alkalinite, pH, iletkenlik, NO_2-N, NO_3-N, PO_4-P, PNP, AKM, UAKM, YBK

3.4.2 Çamur tarafından adsorplanan PNP miktarın belirlenmesi

Sistem çıkışından 1 L karışık sıvı (mixed liquor) toplanmış ve 4100 rpm'de 5 dakika santrifüjlenerek çamur hacmi 50 mL'ye düşürülmüştür. Bu 50 mL numuneden 10 mL alınarak AKM-UAKM analizleri yapılmıştır. Kalan 40 mL'lik kısımdan 10 mL alınarak tekrar 4100 rpm'de 10 dakika santrifüjlenmiş ve üst faz (süpernatant) atılmıştır. Elde edilen pellet üzerine 1 mL metanol eklenmiş, 1 dakika vortexlenmiş ve ardından 4100 rpm'de 10 dakika santrifüjlenmiştir. Süpernatant, yeni bir falcon tüpüne aktarılmıştır. Aynı işlem bir kez daha tekrarlanarak ikinci kez elde edilen metanol süpernatanı da aynı tüpe aktarılmıştır. Daha sonra aynı işlem bu kez ultra saf su kullanılarak üç kez tekrarlanmıştır. Böylece toplamda 2 defa metanol, 3 defa ultra saf su ekstraksiyonu yapılmıştır. Ekstraksiyonda; çamura adsorbe olmuş PNP'ü çözmek için metanol kullanılmıştır. Su ise; daha zayıf bağlanmış PNP kısmını çamurdan almak için kullanılmıştır. Son olarak falcon tüpünde biriken süpernatant, ultra saf su ile 10 mL'ye tamamlanmış ve 0,45 µm gözenek çapına sahip PVDF enjektör filtreden süzülerek HPLC analizine alınmıştır.

HPLC ve ilk adımlarda yapılan AKM-UAKM analizlerinden elde edilen veriler kullanılarak PNP'nin çamur tarafından adsorplanan miktarı (q_e) aşağıdaki denklem 3.1'e göre hesaplanmıştır. Denklenmede qe; PNP'nin çamur tarafından adsorplanan miktarı temsil etmektedir.

$$q_e(\text{mg PNP/g çamur }) = \frac{\text{HPLC sonucu } \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}}\right)}{\text{UAKM } \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}}\right)/1000} \quad (3.1)$$

3.4.3 Kesikli PNP Oksidasyon Hız Testleri

Biyolojik bozunma süreçlerinde kesikli çalışmalar, mikrobiyal sistemin oksidasyon hızlarını belirlemede kullanılmaktadır. Çalışmalardan elde edilecek veriler ile özellikle PNP gideriminde kullanılacak gerçek ölçekli sistemlerin tasarımında kullanılabilir. İlave olarak farklı işletme koşulları altında yürütülen kesikli hız testleri, farklı işletme koşullarının PNP oksidasyon hızına etkisini belirlemek için de oldukça faydalıdır. Bu çalışma kapsamında, PNP'nin dördüncü periyottan itibaren her periyot sonunda kesikli deneyler gerçekleştirilmiş (P3'te kesikli deney yapılmamasının nedeni, bu periyodun amacının sistemdeki mikroorganizmaların PNP'ye adaptasyonunu sağlamaktır). Farklı periyotlarda yapılan kesikli deneylerle özellikle ana reaktöre beslenen PNP konsantrasyonun, PNP oksidasyon hızına etkisi belirlenmiştir. PNP oksidasyon hızının belirlenmesine ilave olarak, kesikli testlerle nitrifikasyon, amonyum ve KOİ oksidasyon hızları da belirlenmiştir. Bu doğrultuda, her bir periyodun sonunda; dört adet kesikli reaktör kurulmuştur. Birinci ve ikinci reaktörler MBBR1'den, üçüncü ve dördüncü reaktörler ise MBBR2'den alınan çamur ile aşılanmış ve her iki reaktördeki hızlar ayrı ayrı belirlenmiştir. Her bir kesikli teste, ilgili MBBR sistemlerinden alınan plastik taşıyıcı malzemelerden beşer adet yerleştirilmiştir. Reaktörlere ayrıca, 500 mL sentetik atıksu (besin) ilave edilmiştir. Bunun yanı sıra, Tablo 3.5'te verilen PNP başlangıç konsantrasyonları her bir reaktöre uygun şekilde dozlanmıştır. R1 ve R3'e deneyin yürütüldüğü periyotta MBBR sistem girişindeki PNP konsantrasyonuna eşit düzeyde PNP verilmiştir. R2 ve R4'e 50 mg PNP/L eklenmesinin sebebi ise; MBBR'a verilen PNP den daha yüksek bir konsantrasyon seviyesinde her bir reaktördeki oksidasyon hızlarının belirlenmesi ve yüksek PNP konsantrasyonun bakteriler üzerindeki etkisinin araştırılmasıdır.

Deneyler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Reaktörler, Tablo 3.5'e uygun şekilde kurularak, her bir reaktör hava pompası kullanılarak havalandırılmıştır. Belirli aralıklarla reaktörlerin sıcaklığı kontrol edilip alınan numuneler üzerinde; KOİ, NH_4-N, NO_3-N ve PNP analizleri gerçekleştirilmiştir. Bunula birlikte; hızları belirlerken aşağıdaki sıfırıncı ve birinci derece reaksiyon hız yaklaşımları kullanılmıştır.

$$\frac{dC}{dt}=R_0=-k \tag{3.2}$$

$$C=C_0-kt \tag{3.3}$$

$$\frac{dC}{dt}=R_1=-k\times C \tag{3.4}$$

$$C=C_0-e^{-kt} \tag{3.5}$$

Burada; k: hız sabiti ve birimi; 0. derece için (mg/L.saat), 1. derece için ise saat^{-1}, C: herhangi bir t anında konsantrasyon (mg/L) ve C_0: başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

Tablo 3.5 Kesikli reaktörlere ait tasarım parametreleri

Temsil edilen MBBR sistemi	Kesikli reaktör numarası	Eklenen plastik taşıyıcı, adet	Eklenen besin, mL	PNP, mg/L
MBBR1	R1	5	500	P*
	R2			50
MBBR2	R3			P*
	R4			50

*P; Deneyin yürütüldüğü periyottaki mevcut olan PNP konsantrasyonu temsil etmektedir.

4
BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 MBBR Sisteminde Organik Madde Giderim Performansı

Literatür taramasında genel olarak MBBR sistemlerinde organik madde giderimi birçok çalışma tarafından yüksek olduğunu bildirilmiştir (Aslam vd., 2025; Bal vd., 2025).

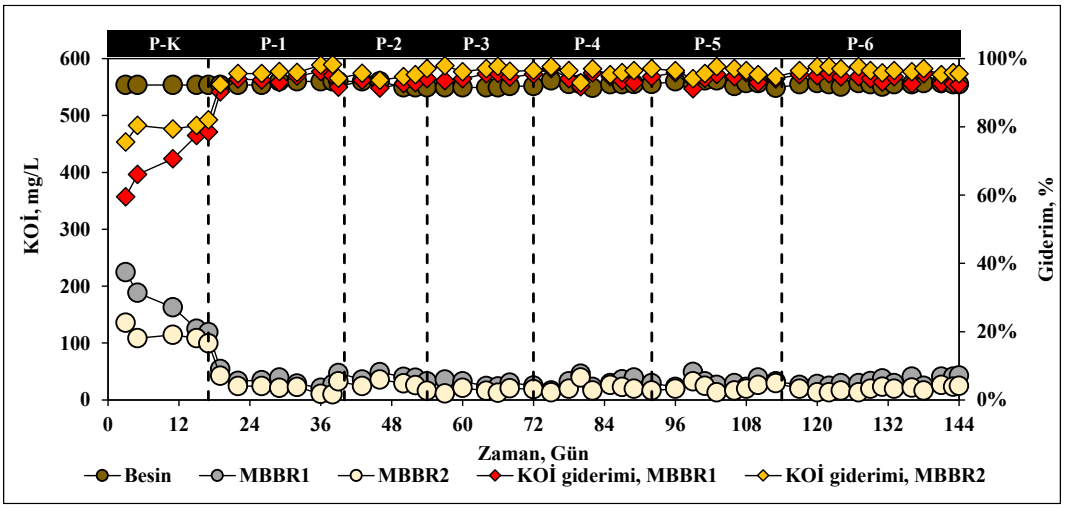
Şekil 4.1'de çalışma boyunca KOİ değişimleri verilmiştir. Tablo 4.1'de ise periyot bazında Besin, MBBR1 ve MBBR2 ortalama KOİ değerleri ve giderim verimi hesaplanmıştır. Girişteki KOİ konsantrasyonu 550 mg/L civarlarında sabit tutulmuştur. Bunula birlikte sistemde sürekli besleme işlemi başlandığında ve farklı işletim koşulla altında Şekil 4.1'de ve Tablo 4.1'de görüldüğü üzere sistem, stabil bir performans göstermiş olup MBBR1 ortalama giderim verimi %94 olarak hesaplanmıştır. Bu oran ikinci MBBR reaktörü sayesinde %96'ya yükselmiştir. Bu sonuçlar; MBBR sistemlerinin kademelenmesinin sistem performansını iyileştirdiğini göstermektedir.

Bunula birlikte, Bölüm 3.2'de bahsedildiği gibi, giriş KOİ konsantrasyonu 500 mg/L civarlarında ayarlanmıştır. Ancak deneysel çalışmalarda bu değer 550 mg/L civarında ölçülmüştür. Bunun nedeni ise çalışma sırasında ölçüm hatalarına ilave olarak; 1 mg PNP'nin yaklaşık olarak 1,67 mg/L KOİ'ye tekabül etmesidir. Bu durum Denklem 4.1'de açıklanmıştır. Periyot-4 (P-4) ve P-5'te giriş PNP konsantrasyonu 5 mg/L olduğunda PNP'den 1,67×5 = 8,35 mg KOİ/L gelmiştir, aynı şekilde P-6'de giriş PNP konsantrasyonu 10 mg/L en yüksek olduğu dönemde 16,7 mg KOİ/L gelmiştir.

$$4C_6H_5NO_3+29O_2 \rightarrow 24\ CO_2+10H_2O+4NO_3^- \quad (4.1)$$

Tablo 4.1 Periyot bazında Besin, MBBR1 ve MBBR2 ortalama KOİ değerleri ve giderim verimleri

Periyot	Besin	MBBR1	MBBR2	Giderim, %	
				MBBR1	MBBR2
1	555±4	36 ± 11	23 ± 11	93,61%	95,82%
2		39 ± 6	26 ± 7	92,94%	95,27%
3		28 ± 5	17 ± 4	94,82%	96,96%
4		31 ± 9	22 ± 8	94,34%	96,10%
5		32 ± 9	23 ± 7	94,28%	95,93%
6		33 ± 7	19 ± 4	94,07%	96,55%



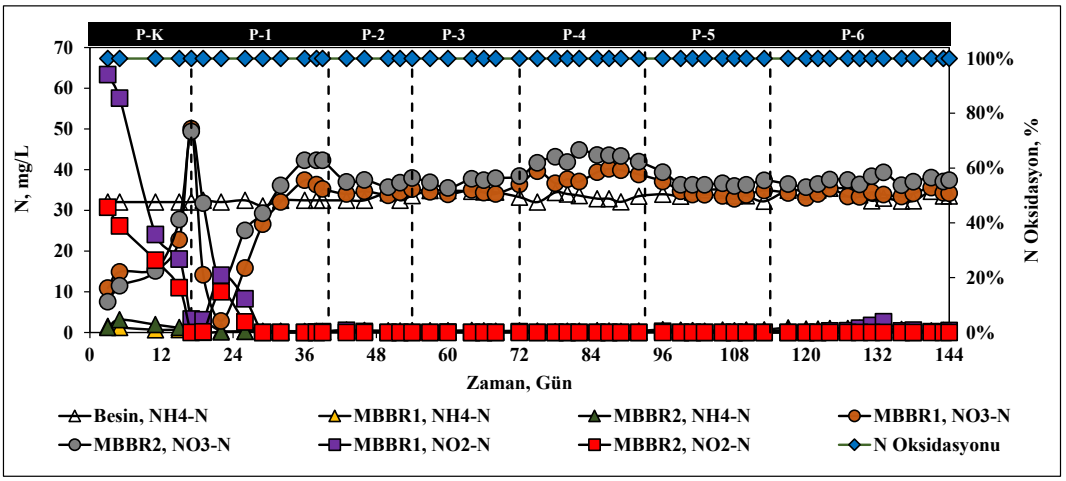
Şekil 4.1 Çalışma Boyunca KOİ Değişimleri.

4.2 NH_4-N, NO_2-N ve NO_3-N Konsantrasyonlarının değişimleri

Çalışma boyunca azot konsantrasyonları (NH_4-N, NO_2-N ve NO_3-N) Şekil 4.2 ve Tablo 4.2'de verilmiştir. Giriş TN ve NH_4-N konsantrasyonu çalışma boyunca yaklaşık 61±1 mg/L ve 31-35 mg/L arasında değişmiş olup, sistem çıkışında amonyum konsantrasyonu oldukça düşük seviyede kalmıştır. MBBR2'deki NH_4-N konsantrasyonları, MBBR1'den düşük bulunmuş ve beklendiği üzere nitrat konsantrasyonu da ikinci reaktörde artış göstermiştir. MBBR1'de P-1'de HRT 48 saat olduğu dönemde NO_3-N ortalama konsantrasyonu 25,04 ± 12,72 olarak bulunmuştur. Bunula birlikte sonraki periyotlarda (P-2 - P-6) MBBR-2 çıkışında NO_3-N konsantrasyonu 34-38 mg/L arasında değişmiştir. Buna paralel olarak MBBR2'de P-1'de HRT 48 saat olduğu dönemde NO_3-N ortalama konsantrasyonu 32,69 ± 10,64 olarak bulunmuştur. Sonraki periyotlarda ise (P-2 - P-6) nitrifikasyonun performansında bir artış gözlemlemekle birlikte stabil olarak çalışmanın sonuna kadar devam etmiş olup tüm işletim koşulları altında 36-42 mg/L arasında değişmiştir. İlk periyotta az da olsa çıkışta düşük konsantrasyonda nitrat gözlenmesinin iki sebebi olabilir. İlki plastik malzemelerin boş olması nedeniyle daha fazla bakteri üretimi amacıyla amonyumun kullanılması, ikincisi ve daha muhtemel neden ise, kısmen yüksek pH ve uzun havalandırma sebebiyle azotun bir kısmının amonyak halinde uçurulmasıdır. Bunula birlikte, KOİ ve PO_4-P'de olduğu gibi ve NH_4-N'nin oksidasyonuna paralel olarak MBBR2'deki NO_3-N konsantrasyonları, MBBR1'den yüksek bulunmuştur.

Ayrıca çalışma boyunca P-1 hariç NO_2-N gözlemlenmemiştir. P-1'de NO_2-N'nin oluşumu, sürekli beslemeye geçildiğinde sistemdeki bakterilerin yeni şartlara adaptasyonunun sağlamasından kaynaklanmaktadır. Sonraki dönemlerde ise (P-2 - P-6) MBBR1'de NO_2-N konsantrasyonsun 0,0 - 0,8 mg/L arasında değişmiş iken MBBR2'de hiç görülmemiştir.

Buradaki önemli noktalardan biri; HRT'nin kademli olarak düşürülmesinin nitrifikasyonun performansına etkisidir. Çünkü Aktan vd., (2025)'te bildirildiği üzere nitrifikasyon bakterileri doğası nedeniyle pH, sıcaklık ve HRT gibi işletim parametrelerine çok hassastırlar.



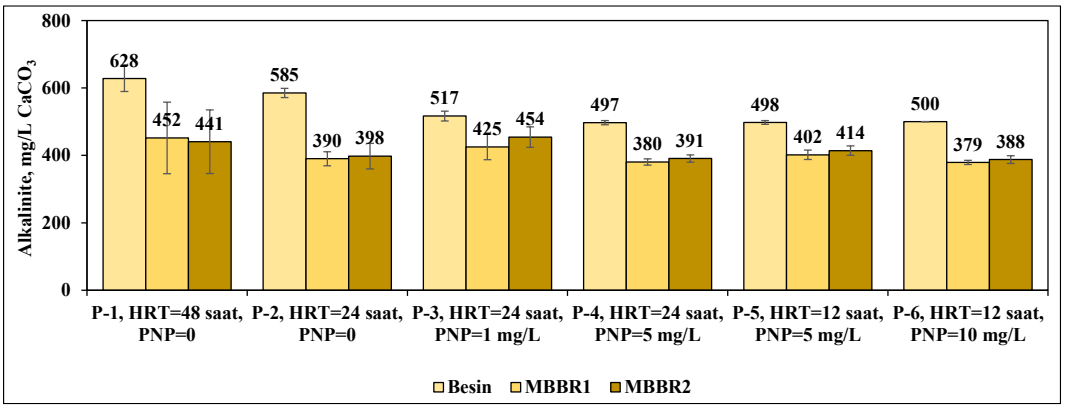
Şekil 4.2 Çalıma boyunca azot konsantrasyonların değişimleri

Tablo 4.2 Periyot bazında NH_4-N, NO_2-N ve NO_3-N Konsantrasyonların ortalama değerleri (girişte TN ortalama konsantrasyonu 60 mg/L civarındadır)

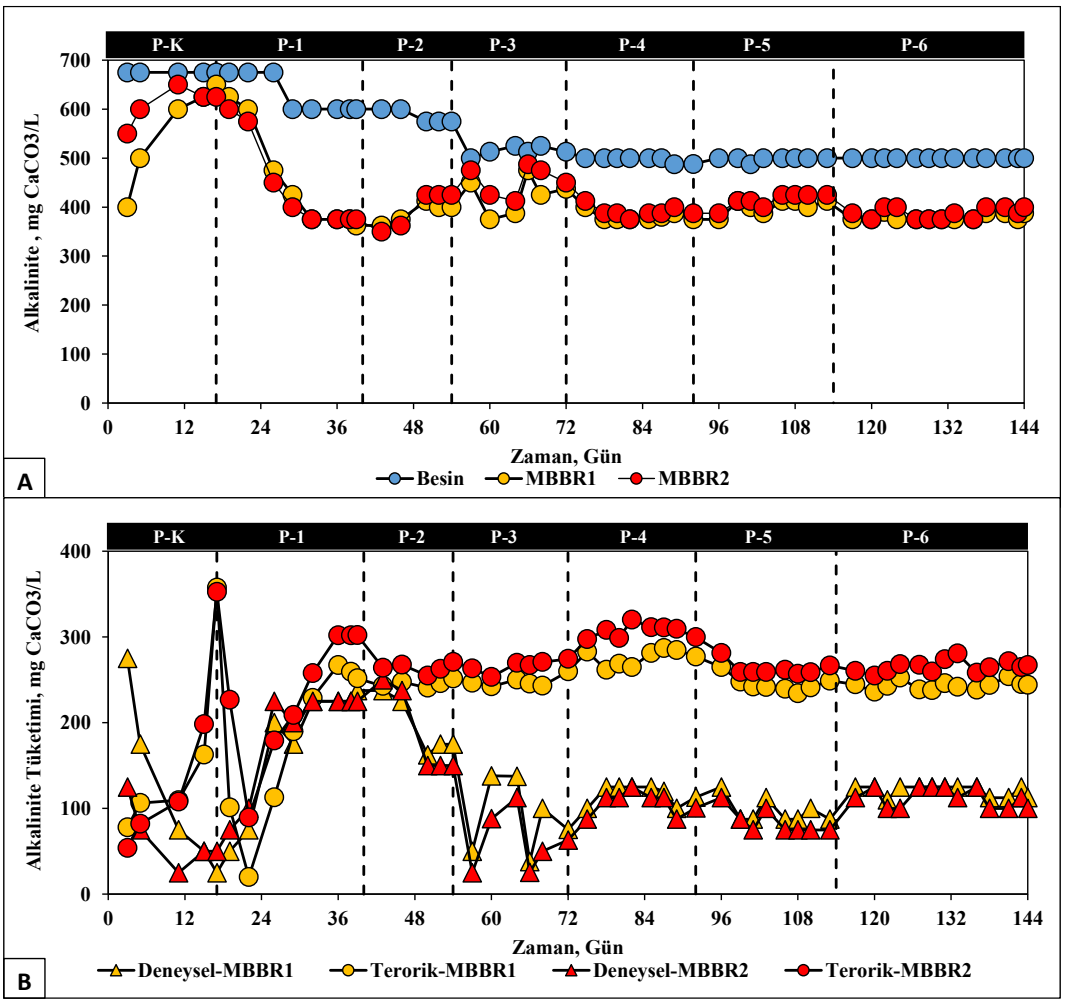
	NH_4-N, mg/L			**NO_3-N, mg/L**			**NO_2-N, mg/L**		
P	**Besin**	**MBBR1**	**MBBR2**	**Besin**	**MBBR1**	**MBBR2**	**Besin**	**MBBR1**	**MBBR2**
1	31,6 ± 0,68	0,58 ± 0,81	0,17 ± 0,09	1,68 ± 0,00	25,04 ± 12,72	32,69 ± 10,64	0,00 ± 0,00	3,21 ± 5,25	1,59 ± 3,52
2	34,0 ± 0,45	0,47 ± 0,09	0,28 ± 0,06	1,53 ± 0,14	34,41 ± 0,59	36,97 ± 0,85	0,00 ± 0,00	0,15 ± 0,22	0,00 ± 0,00
3	34,7 ± 0,19	0,41 ± 0,06	0,20 ± 0,10	0,82 ± 0,64	34,70 ± 0,90	37,30 ± 1,04	0,00 ± 0,00	0,05 ± 0,08	0,00 ± 0,00
4	33,0 ± 1,17	0,34 ± 0,07	0,16 ± 0,04	0,71 ± 0,40	38,64 ± 1,36	42,98 ± 1,09	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00
5	34,0 ± 1,22	0,55 ± 0,13	0,30 ± 0,12	1,04 ± 0,05	34,31 ± 1,30	36,80 ± 1,12	0,00 ± 0,00	0,03 ± 0,09	0,00 ± 0,00
6	34,2 ± 1,32	0,73 ± 0,30	0,21 ± 0,16	0,96 ± 0,53	34,31 ± 0,75	37,18 ± 1,00	0,00 ± 0,00	0,60 ± 0,77	0,00 ± 0,00

4.3 Çalışma Boyunca Alkalinite Değişimleri

Şekil 4.3 her bir periyot için giriş, MBBR1 ve MBBR2'deki alkalinite ortalama değerlerini göstermektedir. Çalışmada giriş alkalinite ortalama değerleri P1–P6 sırasıyla 628, 585, 517, 497, 498 ve 500 mg/L iken, çıkış alkalinite ortalama değerleri MBBR1 için sırasıyla 452, 390, 425, 380, 402 ve 379 mg/L, MBBR2 için ise 441, 398, 454, 391, 414 ve 388 mg/L olarak ölçülmüştür. Çalışmada nitrifikasyon sırasında MBBR1'de tüketilen alkalinite P-1,P-2, P-3, P-4, P-5 ve P-6'de sırayla; 177, 195, 92, 117, 96 ve 121 mg $CaCO_3$/L olarak hesaplanmıştır. MBBR2'de tüketilen alkalinite ise, P-1, P-2, P-3, P-4, P-5 ve P-6'de sırayla 188, 188, 63, 106, 83 ve 113 mg $CaCO_3$/L olarak hesaplanmıştır. Aktan vd., (2025); Bal vd., (2025)'e göre nitrifikasyon, 1 mol NH_4-N oksidasyonu başına 7,143 mg $CaCO_3$ alkalinite tüketen bir prosestir. Bu bilgiyi göz önünde bulundurarak, giriş TN 60 mg/L için teorik alkalinite tüketimi yaklaşık olarak 428 mg/L $CaCO_3$ olarak hesaplanmıştır. Bunula birlikte sistemde tam nitrifikasyon gerçekleşmesine rağmen elde edilen deneysel alkalinite değerleri teorik olandan düşük bulunmuştur (Şekil 4.4). P-2'nin sonundan itibaren bu fark belirgin bir şekilde gözlemlenmiştir. Bunun nedenleri arasında; bakterilerin bazı organik bileşikleri parçalayarak ortamda alkalinite artışına yol açması ve havalandırma sırasında CO_2 gazının uçurulması ve en önemlisi, amonyumun bir kısmının bakteriyel oksidasyon amacıyla tüketilmesidir. Teorik olarak bakteriyel döşüm katsayısının (Y) 0,5, giriş KOİ konsantrasyonun 500 mg/L alınması ve KOİ'nin tamamen tüketilmesi durumunda 250 mg/L bakteri tüketilecektir. Oluşan bakterinin teorik olarak $C_5H_7NO_2$ kompozisyonuna sahip olduğu bakterinin %12,3'i azot içerdiği kabul edilirse, yaklaşık 30 mg-N/L sadece bakteri büyümesi için tüketilmiş olacaktır. Bu durumda nitrifikasyona giden TN konsantrasyonu yaklaşık 30 mg/L olacaktır. İleride de tartışılacağı üzere bu değer genel olarak elde edilen nitrat konsantrasyonlarıyla da uyumludur. Netice itibariyle 30 mg/L TN'nin nitrifikasyonu neticesinde 214 mg/L $CaCO_3$ tüketimi beklenebilir.



Şekil 4.3 Çalışma Boyunca Alkalinite Değişimleri



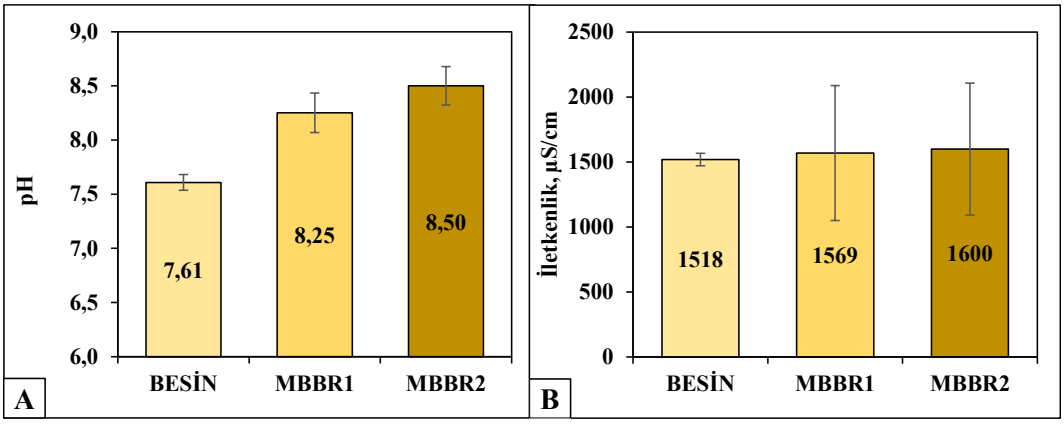
Şekil 4.4 Çalışma Boyunca Alkalinite Değişimleri (A) ile deneysel ve teorik alkalinite tüketimleri (B)

4.4 pH, Sıcaklık, çözünmüş Oksijen ve İletkenlik

Çalışma boyunca; pH, Sıcaklık (T), çözünmüş Oksijen (DO) ve İletkenlik parametreleri düzenli olarak takip edilmiştir. Reaktörler sıcaklık kontrollü bir odada 20ºC işletilmiştir (Tablo 4.3). Çalışma süresince çözünmüş oksijen (DO) konsantrasyonları ise Tablo 4.3'te görüldüğü üzere her iki reaktör için 7-9 mg/L aralığında değişmiştir. Stenstrom & Poduska, (1980) çalışmasına göre, nitrifikasyonun gerçekleşebilmesi için DO konsantrasyonunun 4–7 mg/L aralığında olması gerekmektedir. Ancak bu çalışmada, oksijenin bakterilerin verimliliğini azaltacak bir sınırlayıcı faktör olmasına izin verilmemiş olup, çalışma süresince DO konsantrasyonu yüksek tutulmuştur.

Bu çalışma boyunca ortalama iletkenlik ve pH değerleri Şekil 4.5'te gösterilmiştir. Çalışma boyunca besinin (sentetik atıksuyun) ortalama iletkenlik değeri 1518 ± 62 µS/cm olarak ölçülmüştür. Bu değerde, MBBR1 ve MBBR2'de hafif artışlar gözlemlenmiş olup, iletkenlik sırasıyla 1569±417 µS/cm ve 1600±414 µS/cm olarak ölçülmüştür.

pH değerleri ise, çalışma boyunca besinin ortalama pH değeri 7,61±0,17 iken MBBR1 ve MBBR2'de 8,25±0,23 sırasıyla 8,50±0,23 olarak ölçülmüştür. Literatürde, PNP bozunmasının pH 7–9 aralığında daha etkin gerçekleştiği bildirilmiştir (Ahmad & Mondal, 2014; Tong vd., 2022; Y. Wang, Bai, vd., 2024). Dolaysıyla MBBR1 ve MBBR2 reaktörlerinde gözlemlenen pH artışı, PNP'nin mikrobiyal yolla bozunmasını olumlu yönde etkilemiş olabilir.



Şekil 4.5 Çalışma boyunca ortalama pH (A) ve İletkenlik (B) değerleri

Tablo 4.3 Periyot bazında ortalama T ve DO değerleri.

Periyot	HRT (saat)	T (ºC)		DO (mg/L)	
		MBBR1	MBBR2	MBBR1	MBBR2
1	48	20,2 ± 2,8	18,7 ± 2,6	8,6 ± 0,4	9,1 ± 0,5
2	24	18,7 ± 0,8	17,1 ± 1,1	8,3 ± 0,0	9,4 ± 0,2
3	24	20,8 ± 1,3	19,2 ± 1,4	8,0 ± 0,3	9,0 ± 0,3
4	12	23,2 ± 0,8	21,3 ± 1,0	7,4 ± 0,1	8,5 ± 0,2
5	12	21,6 ± 1,9	19,2 ± 3,8	7,4 ± 0,2	8,8 ± 0,3
6	12	21,5 ± 0,9	20,4 ± 0,9	7,0 ± 0,3	8,5 ± 0,2

4.5 Çalışma Boyunca Fosfat Değişimi

Çalışma boyunca Besin, MBBR1 ve MBBR2'deki fosfat konsantrasyonları düzeli olarak takip edilmiş olup Tablo 4.4'te her periyot için ortalama değerler sunulmuştur. Besinin PO_4-P konsantrasyonu, çalışma boyunca ortalama 4,65 ± 0,25 mg/L olarak hesaplanmış; bakteriyel tüketim sonucu MBBR2'deki ortalama değerler, MBBR1'e kıyasla genel olarak daha düşük bulunmuştur.Bu durum; MBBR sistemlerinin kademelenmesinin giderim üzerindeki olumlu etkisini bir kez daha vurgulamaktadır.

Tablo 4.4 Periyot bazında Besin, MBBR1 ve MBBR2 için ortalama PO_4-P değerleri

Periyot	Besin	MBBR1	MBBR2
1	4,65 ± 0,25	1,83 ± 0,71	1,78 ± 0,65
2		2,25 ± 0,27	2,42 ± 0,20
3		3,07 ± 0,15	2,50 ± 0,47
4		3,18 ± 0,45	2,89 ± 0,28
5		2,79 ± 0,40	2,82 ± 0,25
6		2,54 ± 0,34	2,93 ± 0,27

4.6 MBBR'lerde Biyokütle Analizleri

Çalışmada yapılan biyokütle analizleri üç kategoriye ayırılmaktadır; askıda katı madde (AKM), uçucu askıda katı madde (UAKM) ve taşıyıcıların üzerinde yapışan biyofilm konsantrasyonu (YBK).

Şekil 4.6'da görüldüğü gibi, MBBR1 için; P-1'de ortalama AKM konsantrasyonu yaklaşık 400 mg/L iken, P-2'de yaklaşık yarıya düşmüş olup 200 mg/L olarak bulunmuştur. UAKM'de de durum hemen hemen benzer olup; P-1'de ortalama UAKM konsantrasyonu 342 mg/L iken P-2'de 195 mg/L olarak bulunmuştur. MBBR2'e gelince, ilk ve ikinci periyotlar arasında önemli bir fark görülmemiş olup, ilk periyotta ortalama AKM konsantrasyonu 192 mg/L iken, ikinci periyotta 184 mg/L olarak bulunmuştur. Bu durum UAKM için de geçerli olup, P-1'de ortalama UAKM konsantrasyonu 173 mg/L iken P-2'de 176 mg/L olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar, sistemdeki bakterilerin adaptasyon sürecini başarıyla tamamladığını ve HRT değerinin 24 saat olduğu ikinci periyodun sonunda kararlı ve hazır bir duruma ulaştığını göstermektedir.

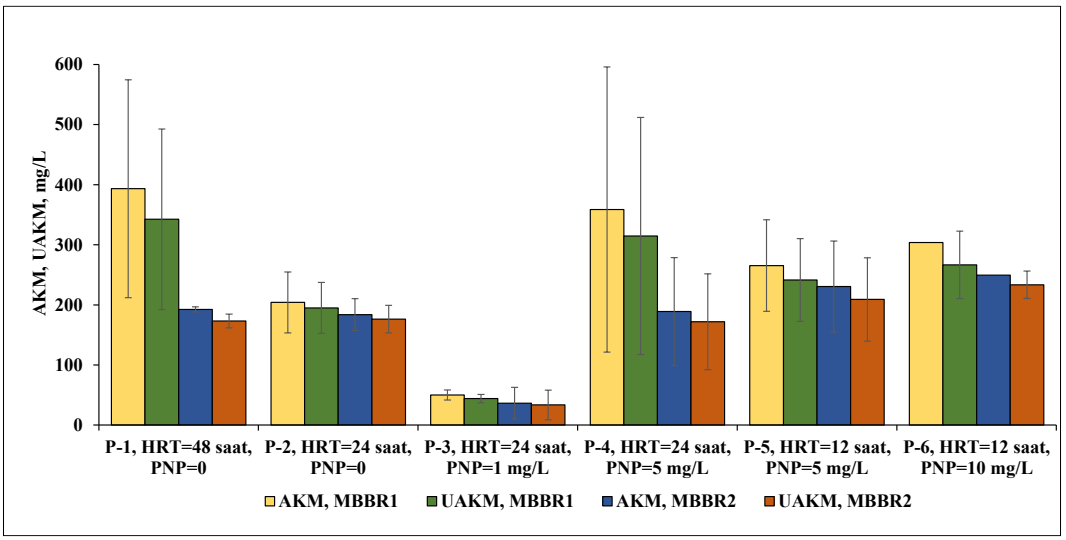
Daha sonra P-3'te sisteme 1 mg PNP/L verilmeye başladığında; sistem, çok dramatik bir şekilde bakteri konsantrasyonun yaklaşık %75'ni kaybetmiştir (Şekil 4.6). Bu durumun nedeni; sistemde mevcut olan bakteri kültürü, PNP'yi metabolize etme yeteneği zayıf olmasıdır. Buna ek olarak PNP, bakteri kültürüne bir toksisite etkisi yaratmıştır. Ancak, bu geçici bir süreçti çünkü sonraki periyotlarda bakteriler PNP'ye uyum sağlayarak yeniden artmıştır.

Sonraki periyotlarda ise (P-4 – P-6); PNP konsantrasyonun 5 ve 10 mg/L olduğu dönemlerde, AKM ve AKM konsantrasyonları MBBR1 ve MBBR2'de stabil olarak devam etmiştir. MBBR1'de AKM ve UAKM konsantrasyonları sırsıyla 300 ve 270 mg/L civarlarında iken, MBBR2'de AKM ve UAKM konsantrasyonları sırasıyla 220 ve 200 mg/L civarlarında değişmiştir.

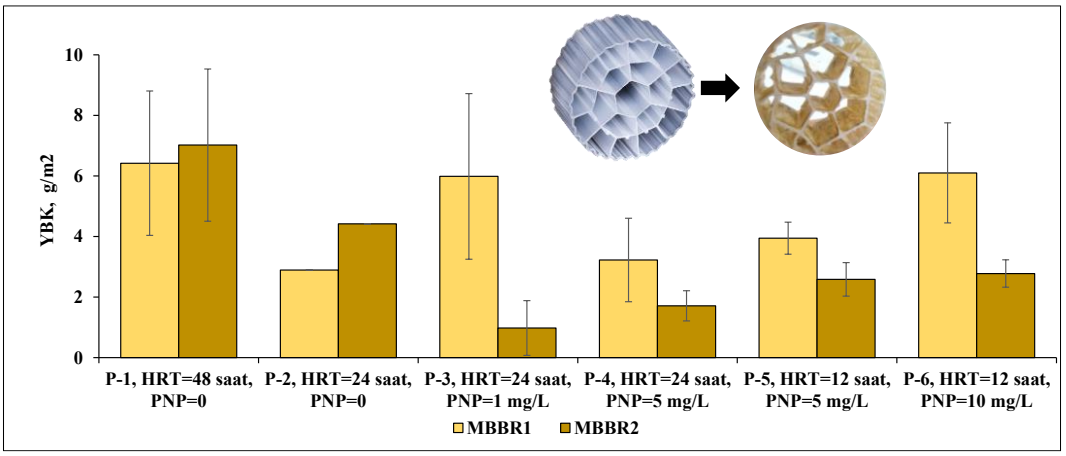
Bu sonuçlar, sistemdeki bakterilerin PNP'ye tamamen alıştığını ve çok yüksek bir giderim kapasitesine ulaştığını göstermektedir. Buna ek olarak, biyoreaktörlerde ve biyolojik arıtımda PNP gibi kirleticilerin kademli olarak yüklenmesi çok önemlidir. Aksi taktirde sistemdeki mikrobiyal kültürün inhibisyonuna veya şok yüklemesine yol açabilmektedir. Bu sonuç sadece PNP için değil, herhangi bir kirletici için de geçerlidir.

Şekil 4.7'de periyot bazında MBBR'lerde taşıyıcıların üzerinde yapışan biyofilm konsantrasyonları (YBK) verilmiştir.

P-1'de ortalama YBK değerleri MBBR1 6,42 g/m² iken MBBR2 için 7,02 g/m² olarak hesaplanmıştır. Bu değerler, sisteme optimum biyofilm gelişimine ulaştığını göstermektedir. P-2'de ise AKM/UAKM grafiğindeki düşüşle uyumlu olup ortalama YBK değerleri MBBR1 için 2,90 g/m² ve MBBR2 için 4,42 g/m² olarak bulunmuştur. Bu düşüş, HRT'nin 48 saatten 24 saate düşürülmesiyle bağlantılıdır. P-3'e geçildiğinde ve PNP'nin giriş konsantrasyonu 1 mg/L olduğunda; MBBR1'de ortalama YBK değeri 5,99 g/m² iken, MBBR2'de ortalama YBK değeri 0,98 g/m²'ye dramatik bir şekilde düşmüştür. P-4'te ise ortalama YBK değerleri MBBR1'de 3,23 g/m² iken, MBBR2'de 1,71 g/m² olarak hesaplanmıştır. Üçüncü periyottan sonra sistem PNP'ye tam adaptasyonu sağlamış ve plastik taşıyıcılar üzerinde büyüyen biyofilm miktarı sabit bir duruma gelmiştir. Bu stabillik, sonraki periyotlarda kolayca fark edilmektedir. Bunula birlikte P-4'ten itibaren biyofilm oluşumu; değişen işletim koşulları ile birlikte, iki MBBR için lineer olarak artmıştır. MBBR1 için P-5 ve P-6'de ortalama YBK değerleri sırayla 3,95 ve 6,10 g/m²; MBBR2 için P-5 ve P-6'de ortalama YBK değerleri sırayla 2,59 ve 2,78 g/m² olarak hesaplanmıştır. YBK'nin 10 mg/L PNP konsantrasyonunda bile artmaya devam etmesi, sistemdeki biyokütlenin PNP'ye karşı mükemmel bir adaptasyon geliştirdiğini göstermektedir.



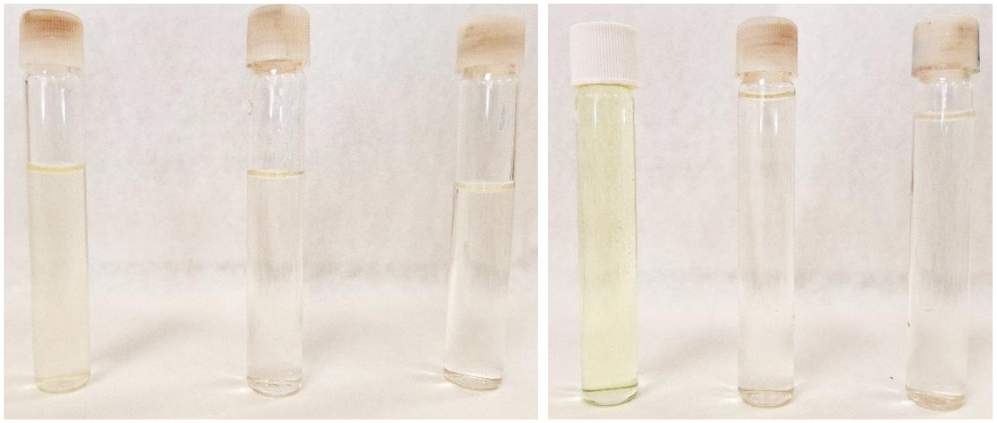
Şekil 4.6 Periyot bazında MBBR1 ve MBBR2'de AKM ve UAKM konsantrasyonları.



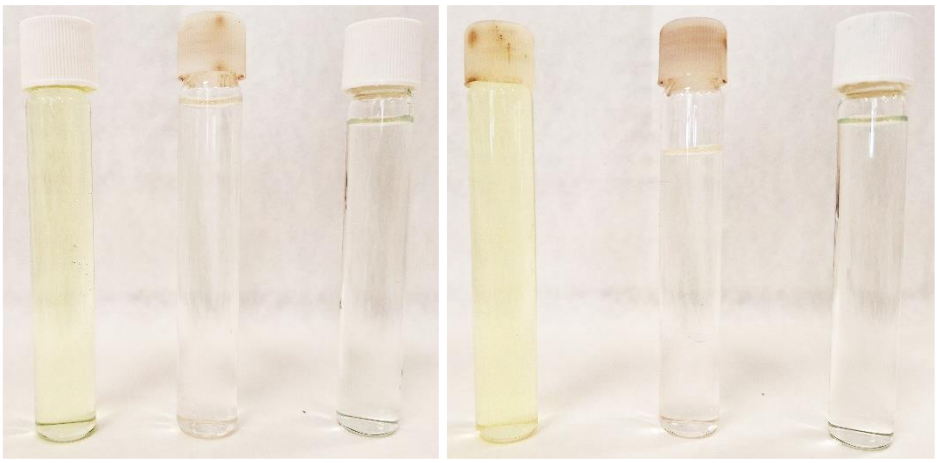
Şekil 4.7 Periyot bazında MBBR1 ve MBBR2'de YBK konsantrasyonları

4.7 MBBR sisteminde PNP'nin Giderim Performansı

PNP doğal olarak sarı bir renge sahip olup, PNP nin giderimine bağlı olarak bu renk de gözle görülür seviyede düşmektedir. Şekil 4.8 ve Şekil 4.9'da sistemden alınan numenlerin renk değişimi göstermektedir. Görüldüğü gibi, MBBR2'ye ait numunelerin rengi tüm periyotlarda tamamen kaybolmuş görünmektedir. Bu, çalışmadaki kullanılan MBBR sistemin ve biyolojik arıtımın verimliliğini göstermektedir.



Şekil 4.8 Periyot 3 (Sol - 1 mg PNP/L) ve Periyot 4'e (Sağ - 5 mg PNP/L) ait besin, MBBR1 ve MBBR2'den alınan numunelerin (sırasıyla soldan sağa) görünüşü



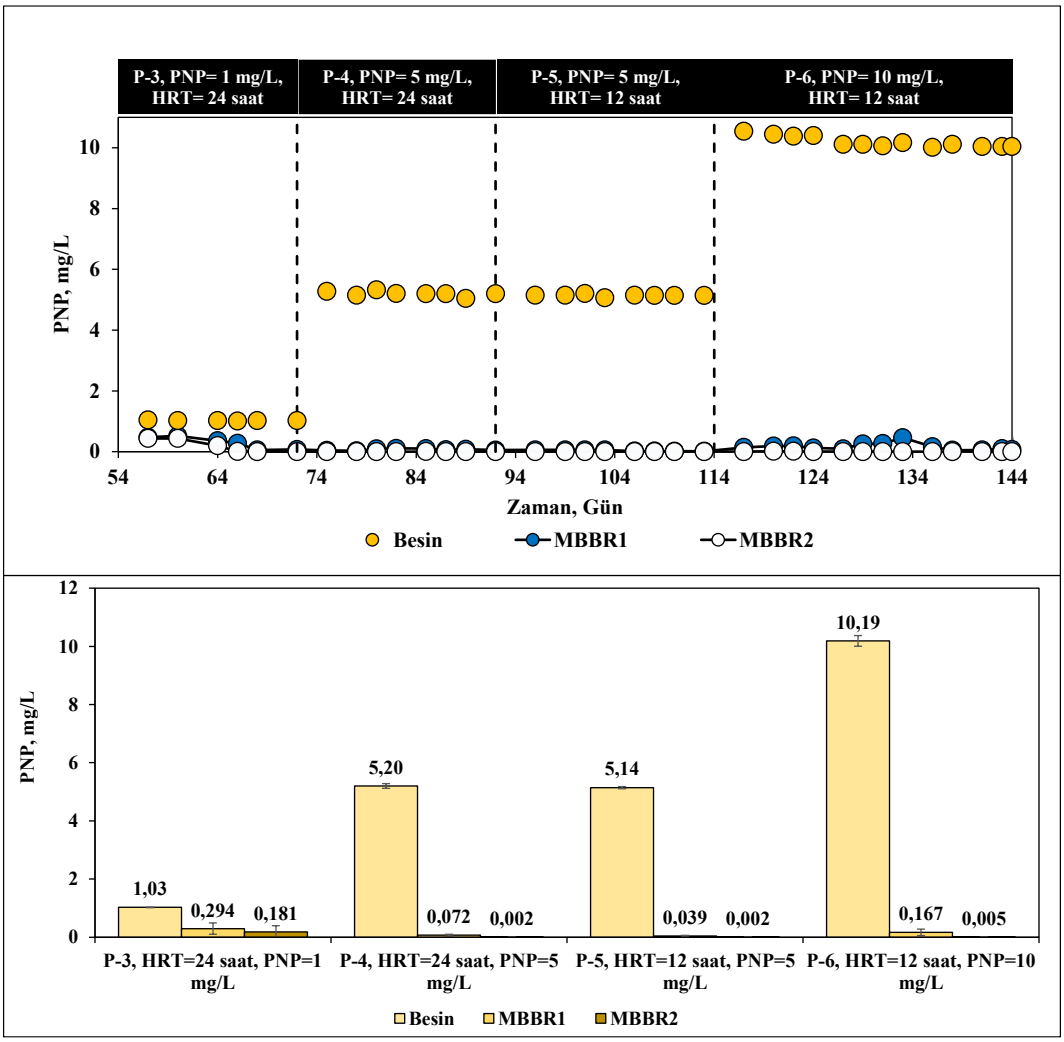
Şekil 4.9 Periyot 5 (Sol - 5 mg PNP/L) ve Periyot 6'ye (Sağ - 10 mg PNP/L) ait besin, MBBR1 ve MBBR2'den alınan numunelerin (sırasıyla soldan sağa) görünüşü

Şekil 4.10 ve Şekil 4.11'de çalışma boyunca PNP'nin konsantrasyonlarının HLPC'de ölçülen değişimleri ve giderim performansı gösterilmektedir. P-3'te HRT 24 saat olduğu dönemde sistemdeki bakterileri PNP'ye adaptasyonu için PNP giriş konsantrasyonu sadece 1 mg/L'de tutulmuştur. Ancak ortamda yeni bir kirletici olmasına rağmen sistemin giderim performansı ikinci haftadan itibaren %99,46'ye ulaşmıştır. P-4'te HRT yine 24 saat olduğu dönemde PNP giriş konsantrasyonu kademeli olarak yükselmeye başlanılmış olup 5 mg/L'ye çıkartılmıştır. Bu dönemde giderim performansı; MBBR1'de %98,62 ve MBBR2'de 99,96 olarak bulunmuştur.

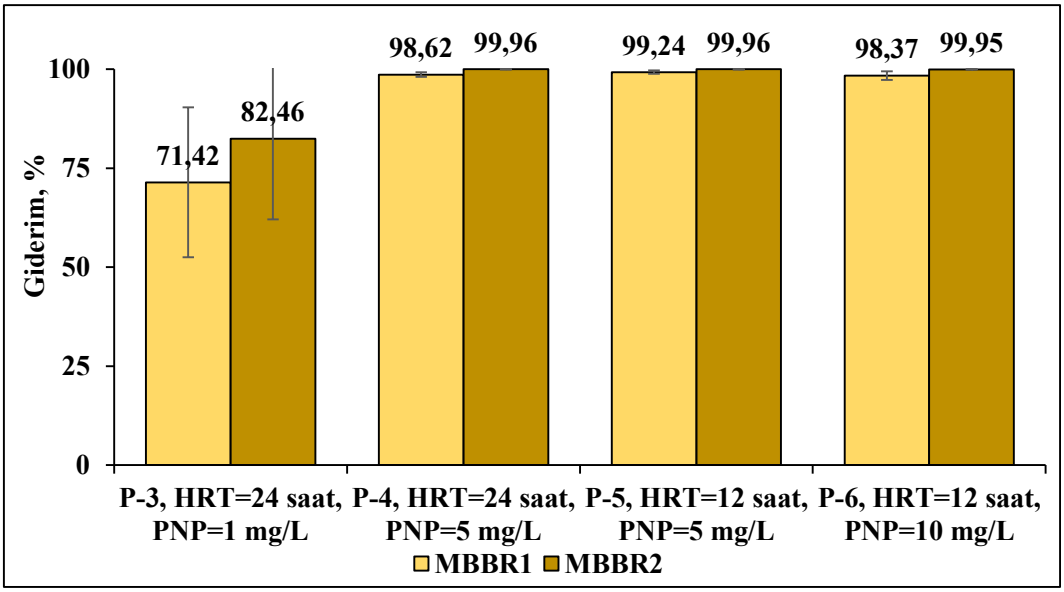
Bu yüksek giderim oranları sayesinde; P-5'te PNP giriş konsantrasyonu 5 mg/L'de sabit tutummuş olup HRT yarı yarıya düşürülerek 12 saate ayarlanmıştır. Buna rağmen sistem stabil performansını sürdürmeye devam etmiş olup, MBBR1'de %99,42 ve MBBR2'de %99,96 giderim oranları elde edilmiştir.

Son olarak P-6'de HRT 12 saatte sabit tutulmuş olup PNP giriş konsantrasyonu iki kat çıkartarak 10 mg/L'ye yükselmiştir. P-6'de giderim oranları; MBBR1'de %98,37 ve MBBR2'de %99,95 olarak hesaplanmıştır.

Bu sonuçlar; seri bağlı MBBR sistemin PNP giderilmesinde etkin bir seçenek olduğunu göstermiştir.



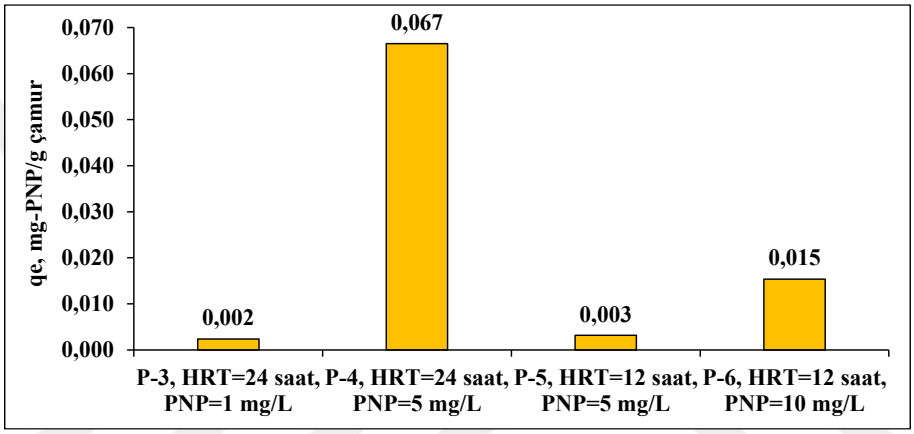
Şekil 4.10 Çalışma Boyunca PNP'nin Giderim Değişimleri



Şekil 4.11 Periyot Bazında PNP'nin Giderim oranları

4.7.1 Çamur tarafından Adsorplanan PNP'nin Belirlenmesi

Şekil 4.12'de her bir periyot için çamur tarafından adsorplanan PNP'nin miktarı gösterilmektedir. P-3'te (1 mg/L PNP, HRT: 24 saat) çamur tarafından adsorplanan miktar girişin %0,013'ü iken, P-4'te (5 mg/L, HRT: 24 saat) bu oran %0,145'e yükselmiştir. P-5'te (5 mg/L, HRT: 12 saat) %0,010'a düşerken, P-6'da (10 mg/L, HRT: 12 saat) %0,041 olarak hesaplanmıştır. Tablo 4.5'te ayrıca çamur tarafından adsorplanan ve biyolojik olarak giderilen PNP oranları özetlenmektedir. Görüldüğü üzere değerler ihmal edilebilir seviyededir. Dolaysıyla, seri bağlı MBBR prosesinde PNP giderimi tamamen biyolojik yollarla gerçekleşmiştir.



Şekil 4.12 Periyot bazında çamur tarafından adsorplanan PNP'nin miktarları

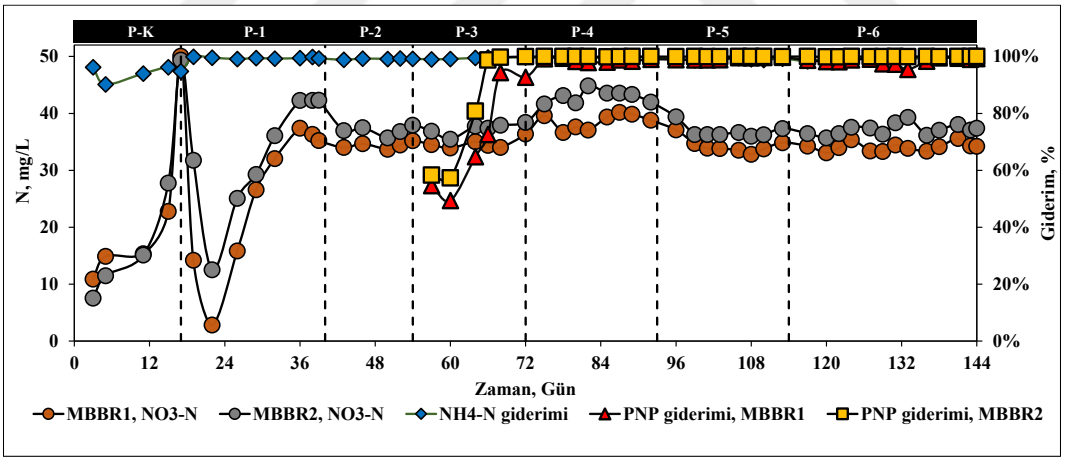
Tablo 4.5 PNP'nin adsorpsiyon ve biyolojik giderim oranları

Periyot	Giriş PNP, mg/L	Çamur Tarafından Adsorplanan PNP, %	Biyolojik Olarak Giderilen PNP, %
3	1	0,013	82,46 ±20,42
4	5	0,145	99,96 ±0,05
5	5	0,010	99,96 ±0,02
6	10	0,041	99,95 ±0,04

4.7.2 PNP'nin Biyolojik Bozunması ve Nitrifikasyon Arasındaki İlişki

Önceki bölümlerinde bahsedildiği üzere; nitrifikasyonun performansı ve PNP'nin giderim verimi yüksek olduğunu belirtmiştir. Bunula birlikte önceki bölümlerde anlatıldığı gibi; PNP gibi toksik kirleticiler, nitrifikasyon yapan bakterilere zarar verebilir, onların büyümesini yavaşlatır veya tamamen durdurabilir. Ayrıca, denklem 4.1.'de de görüldüğü gibi PNP'nin aerobik oksidasyonu sırasında her 1 mol PNP'den 1 mol nitrat oluşur. Şekil 4.13'te bu durumu göstermektedir. Çalışma boyunca PNP'nin giderimi %100'e yakın olup, aynı zamanda nitrifikasyonda herhangi bir dalgalanma veya düşme görülmemiştir.

Sonuçların da gösterdiği üzere, sistemdeki bakterilerin yeni kirleticilere kademeli olarak adapte edilmesi oldukça önemlidir. Bu bulgu, C. Zhang vd. (2021) tarafından yapılan çalışmayla da desteklenmektedir. Söz konusu çalışmada, önceden alıştırılmış biyokütlenin, nitrifikasyon kapasitesini büyük ölçüde koruduğu ve PNP'yi etkili biçimde biyolojik olarak parçalayabildiği rapor edilmiştir.



Şekil 4.13 PNP'nin Biyolojik Bozunması ve Nitrifikasyon Arasındaki İlişki

4.8 Kesikli Reaktörlerde Gerçekleştirilen Kinetik Çalışmalar

4.8.1 Periyot 4'te yapılan kesikli deneylerin sonuçları

Periyot 4 için elde edilen veriler Şekil 4.14, Şekil 4.15, Şekil 4.16, Şekil 4.17, Tablo 4.6 ve Tablo 4.7'de sunulmuştur. Deney boyunca tüm reaktörlerin sıcaklığı 20-21 °C arasında değişmiştir. Tüm reaktörlerde PNP konsantrasyonu zamanla üstel bir düşüş sergilemiş olup, giderim 1. derece kinetiğine uyum göstermiştir (Şekil 4.14). R1 (MBBR1, 5 mg PNP/L) için giderim hız sabiti (k_1) 0,051 $Saat^{-1}$, P-4 kesikli reaktörleri arasında en yüksek PNP giderim hızı sabiti olarak bulunmuştur. Bu durum, sistemdeki biyokütlenin bu konsantrasyona karşı yüksek bir adaptasyon ve metabolik aktiviteye sahip olduğunu göstermektedir. R2'de (MBBR1, 50 mg PNP/L) k_1 değeri 0,017 $Saat^{-1}$ olarak bulunmuştur. Bu, R1'den düşük olsa da (üçe biri), yüksek başlangıç konsantrasyonu (50 mg/L) göz önüne alındığında dikkate değerdir. Bu sonuç, MBBR1 biyokütlesinin PNP'ye karşı çok daha yüksek konsantrasyonlara karşı da önemli bir adaptasyon geliştirdiğini düşündürmektedir. R3'te (MBBR2, 5 mg PNP/L) k_1 değeri 0,002 $Saat^{-1}$, P-4 kesikli reaktörleri arasında kaydedilen en düşük giderim hızı sabiti olarak bulunmuştur. Bu sonuç, MBBR2 biyokütlesinin PNP giderimi konusunda MBBR1'e göre daha düşük bir adaptasyon kapasitesine sahip olduğunu göstermektedir. Bu senaryo R4'te (MBBR2, 50 mg PNP/L) tekrarlanmış olup, k_1 değeri 0,003 $Saat^{-1}$, R2'den belirgin şekilde düşük olarak bulunmuştur. Özetle, P-4'te yapılan kesikli çalışmadan elde edilen PNP giderim hız sabitleri sıralaması şu şekildedir: R1 > R2 > R4 > R3. Bunula birlikte, bu sonuçlar; özellikle R1 reaktörünün gösterdiği yüksek PNP giderim performansı göz önüne alındığında, 5 mg PNP/L'lik bir başlangıç konsantrasyonu için tek bir MBBR reaktörünün yeterli arıtmayı sağlayabileceğini göstermiştir. MBBR-1'de çok daha yüksek giderim hızlarının gözlenmesinin nedeni ise; bu reaktördeki biyokütlenin işletme süresince direkt olarak yüksek PNP ye maruz kalarak adapte olması, MBBR-2'deki biyokütlenin ise hiç veya çok düşük PNP'ye maruz kalması nedeniyle PNP giderimi yapabilecek biyokütlenin MBBR-2'de zenginleşmemiş olmasıdır.

KOİ giderim performansı incelendiğinde, tüm reaktörlerde KOİ konsantrasyonun zamanla üstel bir düşüş göstermiş olup ve giderim yine 1. derece kinetiğe uyum göstermiştir. Giderim hız sabitleri karşılaştırıldığında, R1'de en yüksek hız sabitine (0,034 $Saat^{-1}$) ulaşılmış olup, en hızlı ve en verimli KOİ giderimi sağlamıştır. Onu sırasıyla R2 (0,019 Saat-1), R3 (0,016 $Saat^{-1}$) ve R4 (0,014 $Saat^{-1}$) takip etmiştir. Bu değerler, PNP giderim verileriyle tutarlı bir şekilde, MBBR1 sisteminden alınan biyokütlenin hem düşük hem de yüksek organik yükler altında MBBR2 sisteminden alınan biyokütleye kıyasla daha yüksek bir genel organik madde giderim kapasitesine sahip olduğunu göstermektedir.

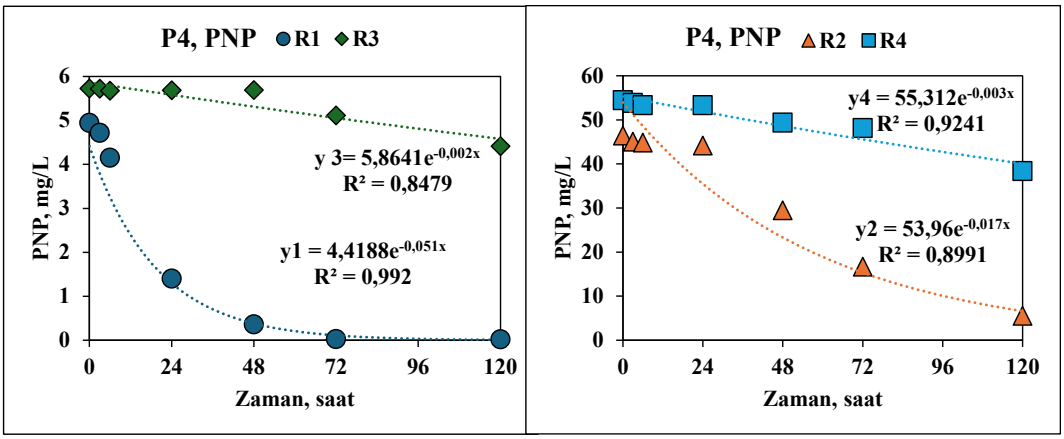
NH_4-N konsantrasyonlarının tüm reaktörlerde 1. dereceden kinetiği takip ederek zamanla azaldığı, NO_3−N konsantrasyonlarının ise 0. dereceden kinetiği takip ederek zamanla arttığı gözlemlenmiştir. R1'de en yüksek NH_4−N oksidasyon hızına (0,091 Saat-1) ve en yüksek NO_3−N oluşum hızına (0,1748 mg/(L·saat)) ulaşılmıştır. Bu durum, MBBR1 biyokütlesinin P-4'te 5 mg PNP/L varlığında yüksek bir nitrifikasyon kapasitesine sahip olduğunu göstermektedir. R2; R1'e göre daha düşük bir NH_4−N oksidasyon hızına (0,034 Saat-1) sahip olmasına rağmen, 120 saat sonunda amonyumu neredeyse tamamen giderebilmiştir. Bunula birlikte NO_3-N oluşum hızı (0,0709 mg/(L·saat)) da R1'den düşüktür. Bu sonuçlar, 50 mg/L PNP'nin MBBR1 biyokütlesinin nitrifikasyon aktivitesini bir miktar inhibe ettiğini, ancak adaptasyon sayesinde yine de önemli bir giderim sağladığını göstermiştir. R3; R1'den daha yavaş olsa da, NH_4−N oksidasyonunda (0,07 Saat-1) ve NO_3−N oluşumunda (0,0283 mg/(L·saat)) etkin performans göstermiştir. R4 ise en düşük NH_4−N oksidasyon hızına (0,02 Saat-1) ve en düşük NO_3−N oluşum hızına (0,0159 mg/(L·saat)) sahip olmuştur. Bu durum, 50 mg/L PNP konsantrasyonunun MBBR2 biyokütlesinin nitrifikasyon kapasitesi üzerinde belirgin bir toksik etki yarattığını göstermiştir. Genel olarak, Periyot 4'te MBBR1 sisteminden alınan biyokütlenin, MBBR2 sisteminden alınan biyokütleye kıyasla daha yüksek nitrifikasyon performansı sergilediği görülmüştür.

Tablo 4.6 Periyot 4'e ait kesikli çalışmalardan elde edilen KOİ ve PNP sonuçlarının özeti

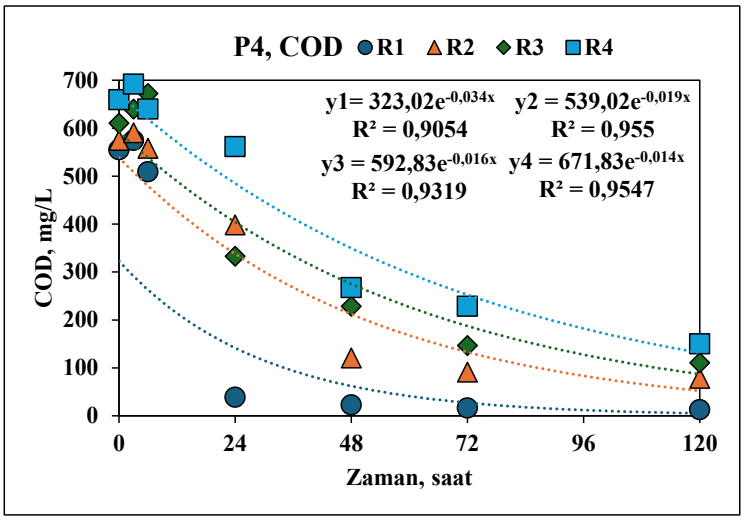
Reaktör	KOİ		PNP	
	k (1/saat)	R^2	k (1/saat)	R^2
R1	0,034	0,9054	0,051	0,9920
R2	0,019	0,9550	0,017	0,8991
R3	0,016	0,9319	0,002	0,8479
R4	0,014	0,9547	0,003	0,9241

Tablo 4.7 Periyot 4'e ait kesikli çalışmalardan elde edilen NO_2-N ve NO_3-N sonuçlarının özeti

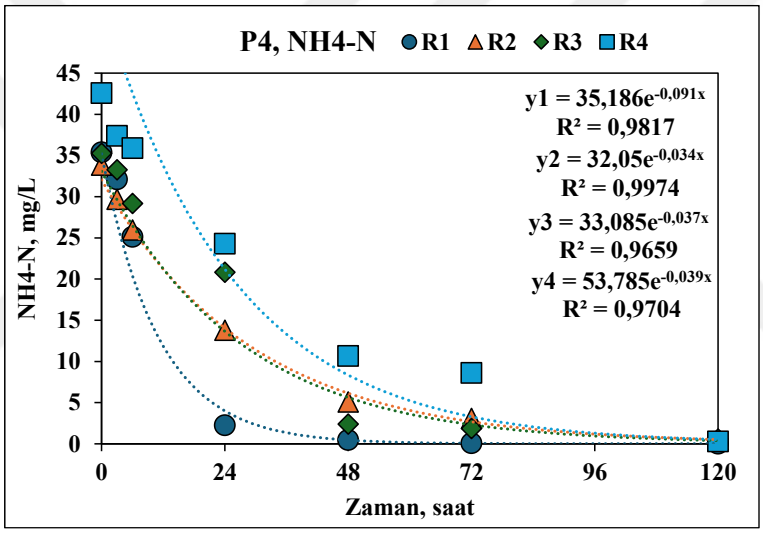
Reaktör	NH_4-N		NO_3-N	
	k (1/saat)	R^2	k (mg/L.saat)	R^2
R1	0,091	0,9817	0,1748	0,9542
R2	0,034	0,9974	0,0709	0,9066
R3	0,037	0,9659	0,0283	0,9656
R4	0,039	0,9704	0,0159	0,9700



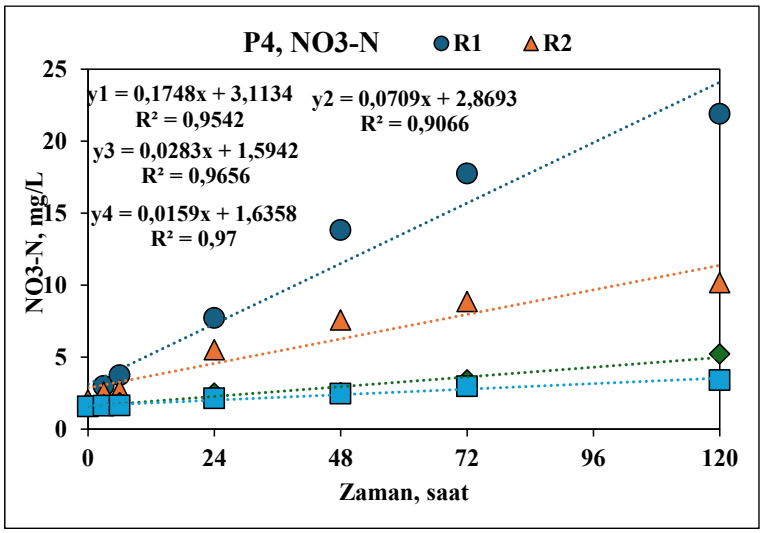
Şekil 4.14 Periyot 4'e ait kesikli deneylerde PNP giderimi



Şekil 4.15 Periyot 4'e ait kesikli deneylerde KOİ giderim



Şekil 4.16 Periyot 4'e ait kesikli deneylerde NH_4-N oksidasyonu



Şekil 4.17 Periyot 4'e ait kesikli deneylerde NH_3-N oluşumu

4.8.2 Periyot 5'te yapılan kesikli deneylerin sonuçları

Periyot 5 için elde edilen veriler Şekil 4.18, Şekil 4.19, Şekil 4.20, Şekil 4.21, Tablo 4.8 ve Tablo 4.9'de sunulmuştur. Deney boyunca tüm reaktörlerin sıcaklığı 19-20 °C arasında değişmiştir. Periyot 5'in sonunda yapılan kesikli çalışmalarda PNP giderimi P4'ün aksine, zamanla doğrusal bir düşüş göstermiş olup, sıfırıncı dereceden reaksiyon kinetiğine uymuştur. R1'de (MBBR1, 5 mg PNP/L) PNP giderim hız sabiti (k_0) 0,0513 mg/(L·saat) olarak bulunmuştur. R2 ve R4'ten daha düşük bir hıza sahip olsa da 96 saat içinde PNP'yi tamamen gidermiştir. R2'de ise (MBBR1, 50 mg PNP/L) k_0 değeri 0,1011 mg/(L·saat) olarak bulunmuş olup, reaktörler arasında en yüksek giderim hızı olarak bulunmuştur. Ancak R1'in aksine 96 saat sonunda PNP'nin sadece yaklaşık %25'i giderilmiştir. R3 (MBBR2, 5 mg PNP/L)'de k_0 değeri 0,0116 mg/(L·saat) ile tüm reaktörler arasında en yavaş giderim hızına sahiptir. R4 (MBBR2, 50 mg PNP/L)'de ise k_0 değeri 0,0765 mg/(L·saat) olarak bulunmuş olup, 96 saat sonunda PNP'nin sadece %13'ü giderilmiştir.

Bununla birlikte; R1'de 5 mg/L PNP 96 saat sonunda tamamen ve verimli bir şekilde giderilmiştir. R2 ise 50 mg/L PNP daha yüksek bir hızla giderilse de, ancak kısmi bir giderim elde edilmiştir. Bu nedenle, P5'te R2'nin k_0 değerinin R1'den daha yüksek çıkması, MBBR1 biyokütlesinin yüksek PNP konsantrasyonlarında daha yüksek bir maksimum reaksiyon hızına ulaşabildiğini, ancak düşük konsantrasyonlarda daha yavaş kaldığını göstermektedir. Bunun muhtemel sebebi ise Monod denklemi dikakte alındığında, mikroorganizmaların PNP gideriminde kısmen yüksek yarı doygunluk hız katsayısına sahip olabileceğini göstermektedir.

Buna ek olarak, yüksek PNP konsantrasyonunda R2'de giderimin, R4'ten daha hızlı olması, MBBR1 biyokütlesinin PNP'ye karşı daha yüksek bir adaptasyon kapasitesine sahip olduğunu göstermektedir. Son olarak R3'ün P5'te en zayıf performansı sergilemesi, MBBR2 biyokütlesinin 5 mg/L PNP'ye karşı adaptasyonunun hala sınırlı olduğunu göstermektedir

Bu değerler, P5'te de MBBR1'den alınan biyokütlenin, PNP'yi MBBR2'den alınan biyokütleye kıyasla hem düşük hem de yüksek konsantrasyonlarda daha yüksek hızlarda parçalayabildiğini bir kez daha teyit etmektedir.

Şekil 4.19'de tüm reaktörlerde KOİ konsantrasyonunun zamanla üstel bir düşüş göstermiş olup giderim 1. derece kinetiğine uyumlu olduğunu gösterilmiştir. Giderim hız sabitleri karşılaştırıldığında, R1 en yüksek hız sabiti olan 0,032 $saat^{-1}$ ile en verimli KOİ giderimini sağlamıştır. Onu sırasıyla R3 (0,028 $saat^{-1}$), R2 (0,022 $saat^{-1}$) ve R4 (0,021 $saat^{-1}$) takip etmiştir. Bu bulgular, MBBR1'den alınan biyokütlenin P-5'te KOİ gideriminde yüksek bir performans sergilediğini göstermektedir. Dikkat çekici bir şekilde, MBBR2'den alınan biyokütlenin temsilcisi olan R3, P-4'e kıyasla (P-4'te 0,016 $saat^{-1}$ idi) KOİ giderim hızında belirgin bir iyileşme göstermiştir. Dolayısıyla, MBBR2'nin biyokütlesi Periyot 5'te organik madde giderimi konusunda adaptasyonunu artırmıştır.

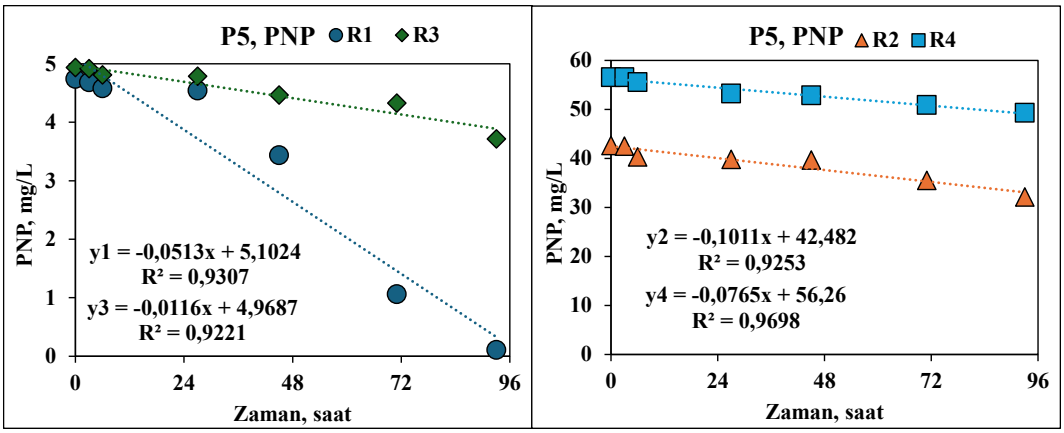
Şekil 4.20'de NH_4-N konsantrasyonlarının tüm reaktörlerde 1. dereceden kinetiği takip ederek zamanla azaldığı, Şekil 4.21'de ise NO_3−N konsantrasyonlarının ise 0. dereceden (Şekil 4.21) kinetiği takip ederek zamanla arttığı görülmüştür. R1'de en yüksek NH_4−N oksidasyon hızına (0,092 $saat^{-1}$) ve en yüksek NO_3−N oluşum hızına (0,1878 mg/(L·saat)) ulaşmıştır. R2'de ise NH_4−N oksidasyon hızı (0,02 $saat^{-1}$) R1 ve R3'ten düşük kalmış olup 96 saat sonra bile tam amonyum oksidasyonu sağlanamamıştır. Ancak NO_3−N oluşum hızında (0,1509 mg/(L·saat)) P4'e göre önemli bir artış (yaklaşık iki kat) gözlemlenmiştir. R3'te NH_4−N oksidasyonunda (0,07 $saat^{-1}$) ve NO_3−N oluşumunda (0,0745 mg/(L·saat)) P-4'e göre belirgin bir iyileşme göstermiştir. Son olarak R4; en düşük NH_4−N giderim hızına (0,003 $saat^{-1}$) ve en düşük NO_3−N oluşum hızına (0,0246 mg/(L·saat)) sahip olmuştur. HRT'nin yarı yarıya düşürüldüğü göz önünde bulundurarak, Periyot 5'te MBBR1'den alınan biyokütlenin, özellikle R1'de, nitrifikasyon performansı açısından üstünlüğünü sürdürdüğü görülmüştür. Bunula birlikte; yüksek PNP konsantrasyonlarının MBBR2'den alınan biyokütlenin nitrifikasyon performansını olumsuz etkilerken, MBBR1'den alınan biyokütle üzerinde toksik etki oluşturmadığı gözlenmiştir.

Tablo 4.8 Periyot 5'e ait kesikli çalışmalardan elde edilen KOİ ve PNP sonuçlarının özeti

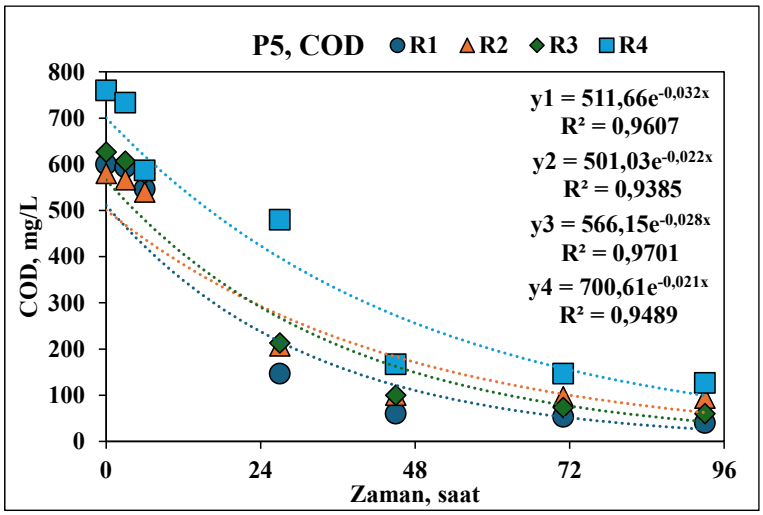
Reaktör	KOİ		PNP	
	k (1/saat)	R^2	k (mg/L.saat)	R^2
R1	0,032	0,9607	0,0513	0,9307
R2	0,022	0,9385	0,1011	0,9253
R3	0,028	0,9701	0,0116	0,9221
R4	0,021	0,9489	0,0765	0,9698

Tablo 4.9 Periyot 5'e ait kesikli çalışmalardan elde edilen NO_2-N ve NO_3-N sonuçlarının özeti

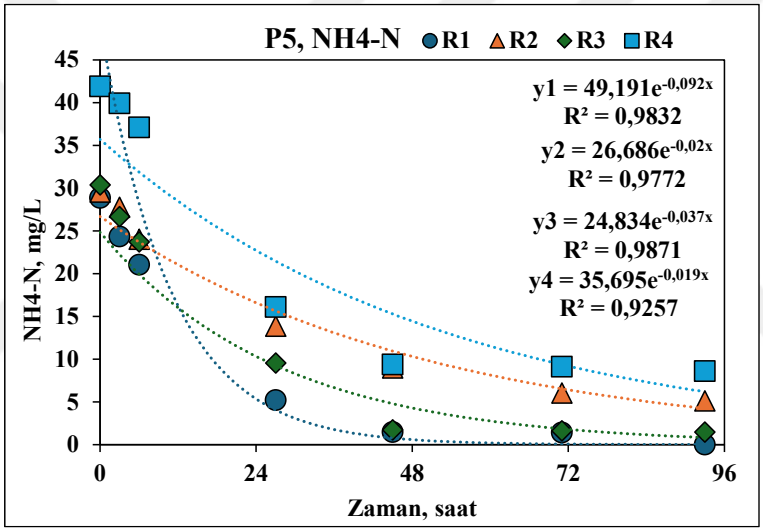
Reaktör	NH_4-N		NO_3-N	
	k (1/saat)	R^2	k (mg/L.saat)	R^2
R1	0,092	0,9832	0,1878	0,9735
R2	0,020	0,9772	0,1509	0,9615
R3	0,037	0,9871	0,0745	0,9969
R4	0,019	0,9257	0,0246	0,9732



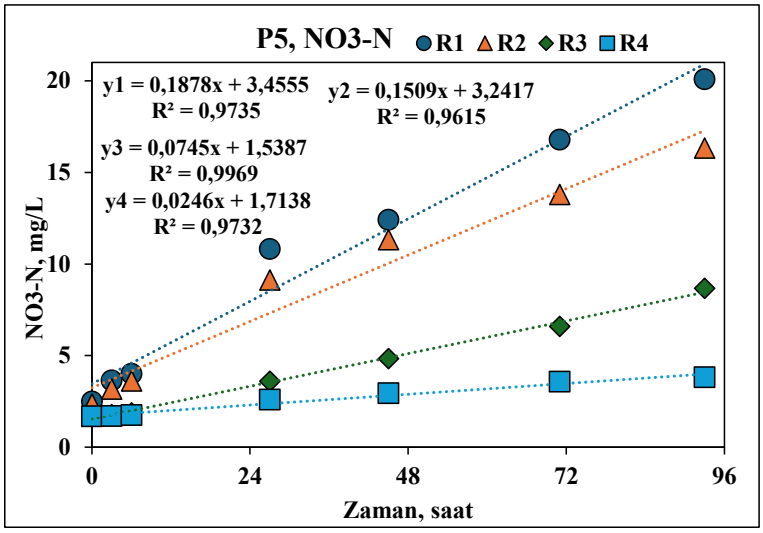
Şekil 4.18 Periyot 5'e ait kesikli deneylerde PNP giderimi



Şekil 4.19 Periyot 5'e ait kesikli deneylerde KOİ giderimi



Şekil 4.20 Periyot 5'e ait kesikli deneylerde NH_4-N oksidasyonu.



Şekil 4.21 Periyot 5'e ait kesikli deneylerde NH_3-N oluşumu

4.8.3 Periyot 6'de yapılan kesikli deneylerin sonuçları

Periyot 6 için elde edilen veriler Şekil 4.22, Şekil 4.23, Şekil 4.24, Şekil 4.25, Tablo 4.10 ve Tablo 11'de sunulmuştur. Deney boyunca tüm reaktörlerin sıcaklığı 20,5-22,5 °C arasında değişmiştir. Periyot 6'da P5'te olduğu gibi, tüm reaktörlerde PNP konsantrasyonunun zamanla doğrusal bir düşüş gösterdiği ve sıfırıncı dereceden reaksiyon kinetiğine (yüksek R^2 değerleri ile) uyduğu görülmüştür.

R2 (MBBR1, 50 mg PNP/L) için k_0 değeri 0,256 mg/(L·saat) ile tüm reaktörler arasında en yüksek giderim hızına ulaşmıştır. Bu, P5'teki hızın (0,1011 mg/(L·saat)) yaklaşık iki katıdır. Bu değer, MBBR1'de bulunan biyokütlenin yüksek PNP konsantrasyonlarına karşı yüksek bir adaptasyon geliştirdiğini göstermektedir.

R1'de (MBBR1, 10 mg PNP/L) ise k_0 değeri 0,2181 mg/(L·saat) olarak bulunmuş olup R2'den sonra en hızlı giderimi sağlamış ve PNP'yi 75 saat içinde tamamen gidermiştir. Buna ek olarak bu hız, P-5'teki R1 hızının (0,0513 mg/(L·saat)) yaklaşık olarak üç katıdır.

R4 (MBBR2, 50 mg PNP/L) için k_0 değeri 0,1032 mg/(L·saat) hızına ulaşarak P-5'teki R4 hızından (0,0765 mg/(L·saat)) yaklaşık olarak %35 daha iyi bir performans sergilemiştir.

Son olarak, R3'te (MBBR2, 10 mg PNP/L) k_0 değeri 0,0416 mg/(L·saat) olarak bulunmuştur. Bu, P5'teki R3 hızının (0,0116 mg/(L·saat)) yaklaşık olarak 4 katıdır. Bunula birlikte R3, diğer reaktörlere göre en yavaş giderimi sağlamış ve PNP'nin tamamını gidememiştir.

Bu sonuçlar, MBBR1'den alınan biyokütlenin, P-6'da hem düşük hem de yüksek PNP konsantrasyonlarına karşı çok yüksek bir adaptasyon kapasitesi geliştirdiğini açıkça göstermektedir. MBBR2'den alınan alınan biyokütle ise adaptasyon belirtileri gösterse de, özellikle yüksek PNP konsantrasyonlarında, MBBR1 biyokütlesinin performansına kıyasla oldukça düşük kalmıştır.

Buna ek olarak ve P-5'te gözlemlenen senaryo, birebir P-6'da da gözlemlenmiştir. R1'de 10 mg/L PNP 75 saat sonunda tamamen giderilmiştir. R2 ise 50 mg/L PNP daha yüksek bir hızla giderilmeye çalışmış, ancak konsantrasyon yüksek olduğu için, bu yüksek hıza rağmen 75 saat sonunda PNP'nin tamamı giderilememiştir.

Bu durumun asıl nedeni ise, biyoreaktör işletimi sırasında MBBR1 oldukça yüksek PNP konsantrasyonlarına maruz kalmış ve bu nedenle yüksek konsantrasyonlara adapte olmasından kaynaklanmaktadır. MBBR2 ise ancak MBBR-1 çıkışında kalan düşük PNP konsantrasyonlarına maruz kalmış ve bu nedenle de, biyokütle yüksek konsantrasyonlarda PNP ye adapte olamamıştır.

Şekil 4.23'te reaktörlerde KOİ giderim değişimleri sunulmuştur. R2'nin k_0 değeri 0,041 $saat^{-1}$ ile tüm reaktörler arasında en yüksek giderim hızına ulaşmıştır. Bu hız, P-5'teki R2 hızının (0,022 $saat^{-1}$) iki katıdır. R1 ve R3 reaktörlerinin her ikisinde hız sabiti 0,037 $saat^{-1}$ gibi yüksek bir değer göstererek ve benzer KOİ giderim performansları sergilemişlerdir. Bu değerler, P-5'te elde edilen hızlılardan (R1: 0,032 $saat^{-1}$; R3: 0,028 $saat^{-1}$) önemli ölçüde daha yüksektir. Buna ek olarak, ilk kez MBBR1 ve MBBR2 KOİ gideriminde aynı performansı göstermişlerdir. Son olarak R4'te 0,025 $saat^{-1}$ hız sabiti gözlenmiş olup, diğer reaktörlere kıyasla en düşük giderim hızı elde edilmiştir. Ancak, P-5'te gözlenen hızına (0,021 $saat^{-1}$) kıyasla bir miktar iyileşme göstermiştir. Genel olarak, Periyot 6'da yapılan kesikli testler de MBBR1'den alınan biyokütlenin yüksek PNP yükü altında bile yüksek hızda KOİ giderimlerine ulaşabildiğini, MBBR2'de ise KOİ gideriminde önemli bir iyileşme olduğu görülmüştür.

P-6 için NH_4−N ve NO_3−N konsantrasyonların değişimleri incelendiğinde, R1; en yüksek NH_4−N oksidasyon hızına (0,146 $saat^{-1}$) ve en yüksek NO_3−N oluşum hızına (0,3493 mg/(L·saat)) ulaşmıştır. R3'te ise NH_4−N oksidasyon hızında (0,108 $saat^{-1}$) ve NO_3−N oluşumunda (0.0546 mg/(L·saat)) P-5'e göre önemli bir iyileşme göstermiştir. R2'de NH_4−N oksidasyon hızı (0,027 $saat^{-1}$) R1 ve R3'ten düşük kalmış olup, tam amonyum oksidasyonu sağlanamamıştır. Ancak NO_3−N oluşum hızında (0,2678 mg/(L·saat)) P-5'e göre önemli bir artış gözlemlenmiştir. Son olarak R4; en düşük NH_4−N oksidasyon hızına (0,02 $saat^{-1}$) ve en düşük NO_3 −N oluşum hızına (0,0275 mg/(L·saat)) sahip olmuştur.

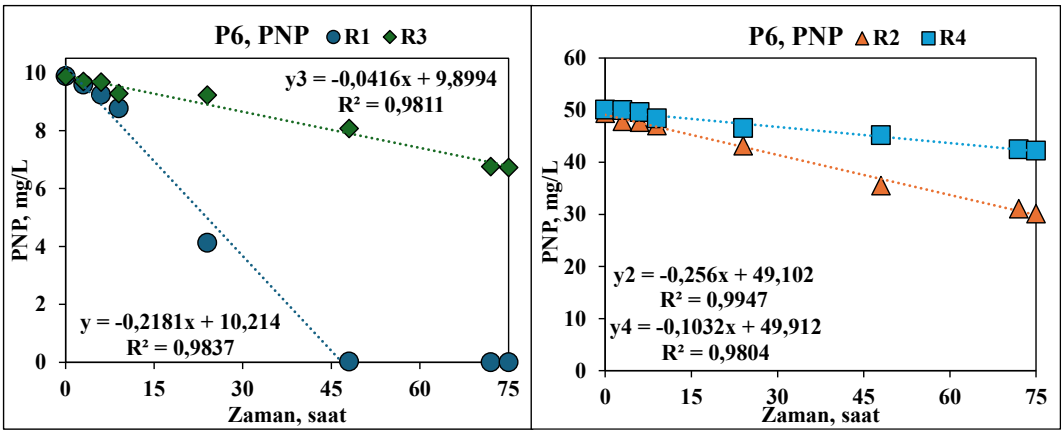
Genel olarak, P-5'te de olduğu gibi, P-6'da MBBR1'den alınan biyokütle nitrifikasyon performansı açısından üstünlüğünü sürdürmüş ve PNP konsantrasyonu artsa bile daha yüksek hızlara ulaşabilmiştir. MBBR2'de ise düşük PNP konsantrasyonunda nitrifikasyon aktivitesi önemli ölçüde yüksek olsa da yüksek PNP konsantrasyonları nitrifikasyon süreçleri üzerinde toksik bir etki yaratmıştır.

Tablo 4.10 Periyot 6'ye ait kesikli çalışmalardan elde edilen KOİ ve PNP sonuçlarının özeti

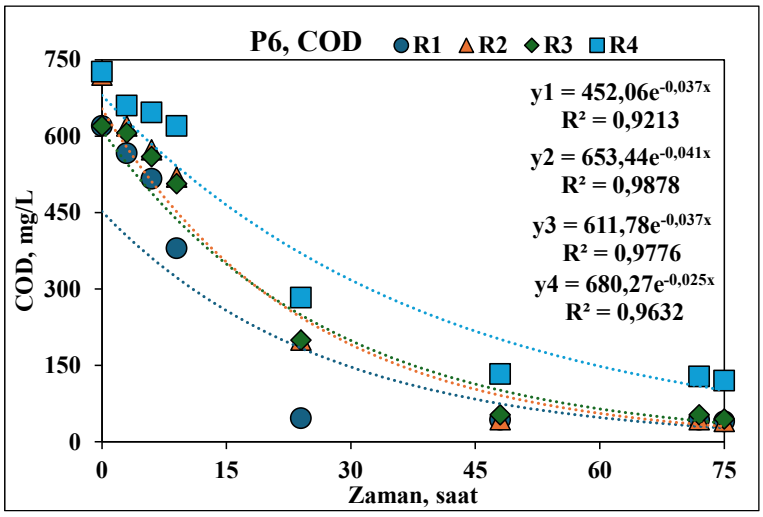
Reaktör	KOİ		PNP	
	k (1/saat)	R^2	k (mg/L.saat)	R^2
R1	0,037	0,9213	0,2181	0,9837
R2	0,041	0,9878	0,2560	0,9947
R3	0,037	0,9776	0,0416	0,9811
R4	0,025	0,9632	0,1032	0,9804

Tablo 4.11 Periyot 6'ye ait kesikli çalışmalardan elde edilen NO_2-N ve NO_3-N sonuçlarının özeti

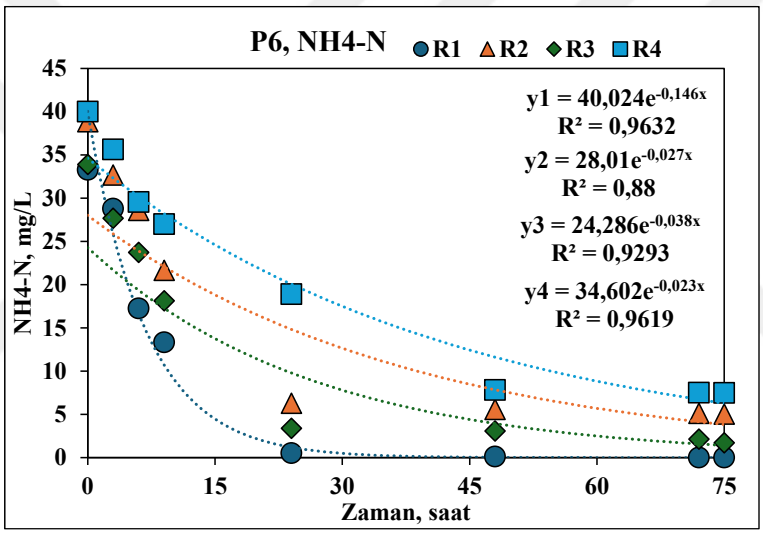
Reaktör	NH_4-N		NO_3-N	
	k (1/saat)	R^2	k (mg/L.saat)	R^2
R1	0,146	0,9632	0,3493	0,9821
R2	0,027	0,8800	0,2678	0,9745
R3	0,038	0,9293	0,0546	0,9663
R4	0,023	0,9619	0,0275	0,9693



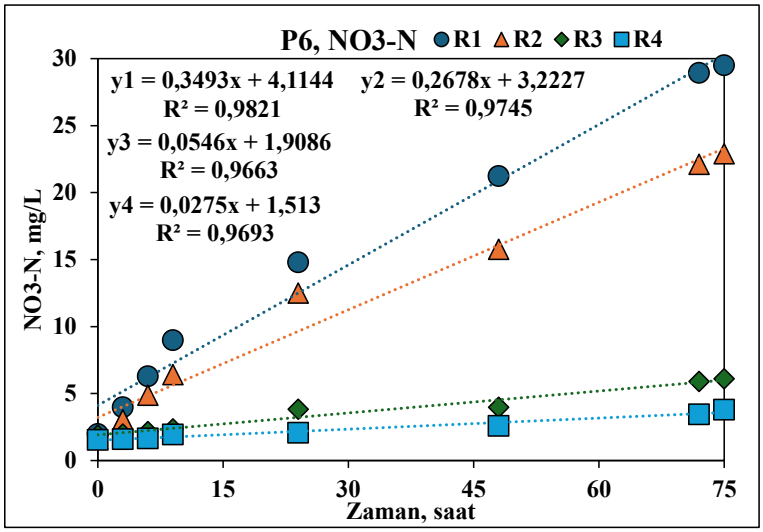
Şekil 4.22 Periyot 6 için PNP'nin kesikli giderimleri



Şekil 4.23 Periyot 6'ye ait kesikli deneylerde KOİ giderimi



Şekil 4.24 Periyot 6'ye ait kesikli deneylerde NH_4-N oksidasyonu



Şekil 4.25 Periyot 6'ye ait kesikli deneylerde NO_3^- -N oluşumu

4.8.4 Kesikli çalışmalardan elde edilen PNP giderim hızlarının özeti

Üç periyot boyunca yapılan kesikli denemeler, MBBR1 sisteminin PNP'ye karşı adaptasyon yeteneğinin MBBR2 sistemine göre belirgin şekilde daha üstün olduğunu göstermektedir. MBBR1 biyokütlesi hem düşük hem de yüksek PNP konsantrasyonlarında PNP giderim hızlarını kademeli olarak artırarak maksimum kapasiteye ulaşmış ve etkin bir şekilde bozunma sağlamıştır. Özellikle Periyot 6'da R1 ve R2'deki hız artışları bu adaptasyonun zirve noktasını temsil etmektedir.

MBBR2 biyokütlesi ise, PNP'ye karşı adaptasyon belirtileri göstermiş, ancak MBBR1 biyokütlesinin performansına ulaşamamıştır. Bu durumun asıl nedeni yukarıda da bahsedildiği üzere MBBR-1'in çok daha yüksek PNP konsantrasyonlarına maruz kalması nedeniyle daha iyi bir adaptasyon geliştirmesidir. Sonuç olarak MBBR1'deki mikrobiyal topluluğun PNP'yi parçalayabilen organizmalar açısından daha zengin ve daha iyi uyum sağladığı görülmüştür. Buna ek olarak, P-4, P-5 ve P-6'de yapılan tüm kesikli reaktörlerin ortak noktası; sistemdeki bakterilerin PNP'ye alışıp gidermeleri durumunda nitrifikasyon veriminin de çok yüksek olmasıdır.

Tablo 4.12 Kesikli çalışmalardan elde edilen PNP giderim hızları

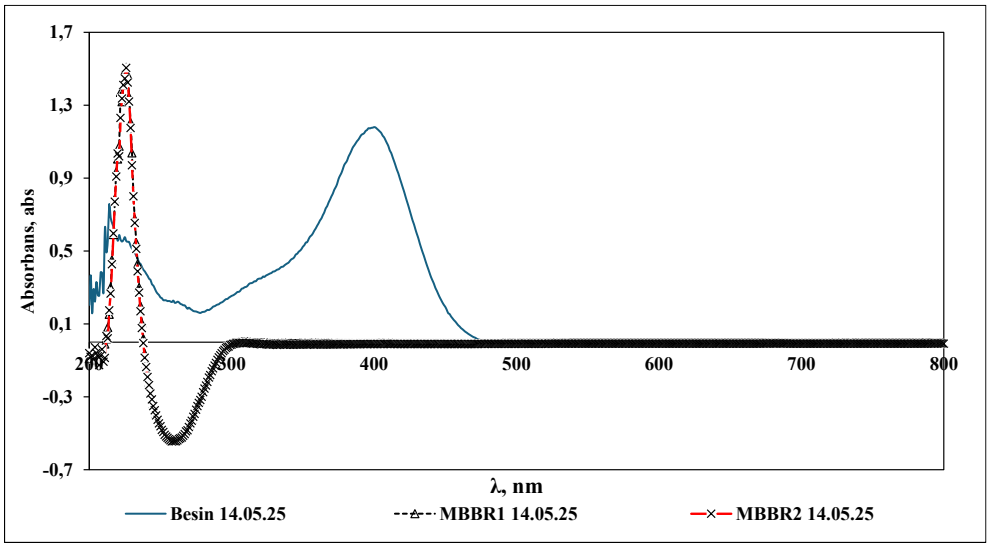
Reaktör	P-4		P-5		P-6	
	k (1/saat)	R^2	k (mg/L.saat)	R^2	k (mg/L.saat)	R^2
R1(MBBR1)	0,051	0,9920	0,0513	0,9307	0,2181	0,9837
R2(MBBR1)	0,017	0,8991	0,1011	0,9253	0,2560	0,9947
R3(MBBR2)	0,002	0,8479	0,0116	0,9221	0,0416	0,9811
R4(MBBR2)	0,003	0,9241	0,0765	0,9698	0,1032	0,9804

4.9 MBBR Sisteminde PNP Oksidasyonu Neticesinde Üretilen Yan Ürünlerin Tespiti

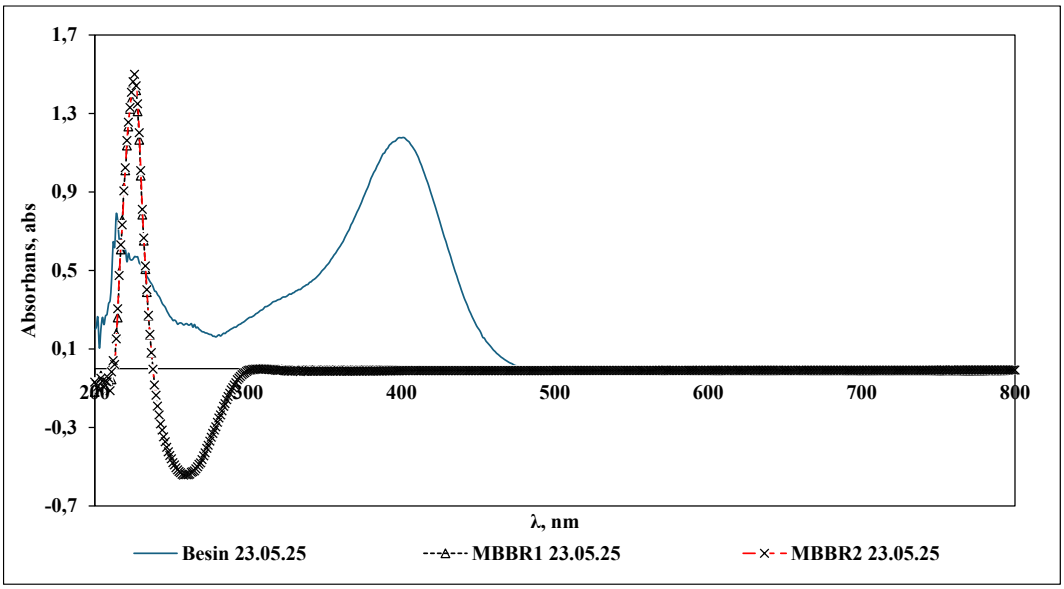
Bölüm 2.4'te belirtildiği üzere, PNP'nin biyolojik arıtımı sırasında yan ürün oluşup oluşmadığını belirlemek amacıyla dalga boyu taraması yapılmıştır. Tarama, PNP'nin en yüksek konsantrasyon olan 10 mg/L değerine sahip olduğu P-6 periyotunda gerçekleştirilmiştir. Üç farklı günden alınan numuneler üzerinde yapılan sonuçlar aşağıdaki şekillerde gösterildiği gibidir. Sonuçlar; MBBR1 ve MBBR2'de PNP'nin biyolojik bozunma sırasında herhangi bir yan ürün oluşmadığını göstermiştir. Buna ek olarak, Tomei vd., (2004) ve Yenilmez vd., (2023) çalışmalarında PNP'nin giderilmesini izlemek için UV–VIS spektrofotometrede 320 nm'de ölçülmüştür. Bu çalışmalara dayanarak; Tablo 4.13'te bu numenlerin 320 nm'de absorbans değerleri sunulmuştur. 320 nm'de elde edilen absorbans değerleri, HPLC sonuçları ile uyumlu olup çalışmanın sonuçlarını doğrulamaktadır. Aşağıda verilen UV taramaları neticesinde herhangi bir pik gözlenmemiş olup, yan ürün tespit edilmemiştir.

Tablo 4.13 Periyot 6'ye ait absorbans değerleri (320 nm)

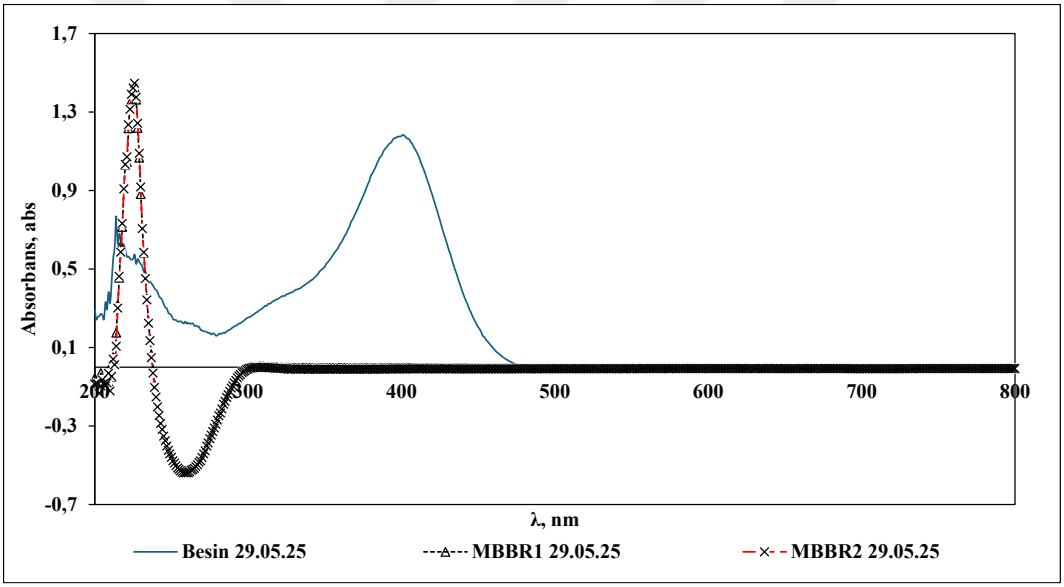
Tarih	Besin	MBBR1	MBBR2
14.05.2025	0,348	-0,005	-0,011
23.05.2025	0,352	-0,006	-0,010
29.05.2025	0,350	-0,005	-0,007



Şekil 4.26 periyoduna ait, 14.05.2025 tarihli dalga boyu taraması



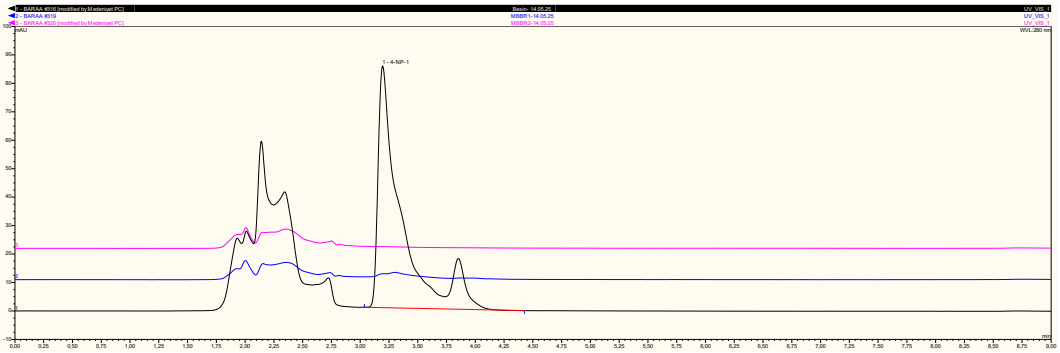
Şekil 4.27 P-6 periyoduna ait, 23.05.2025 tarihli dalga boyu taraması



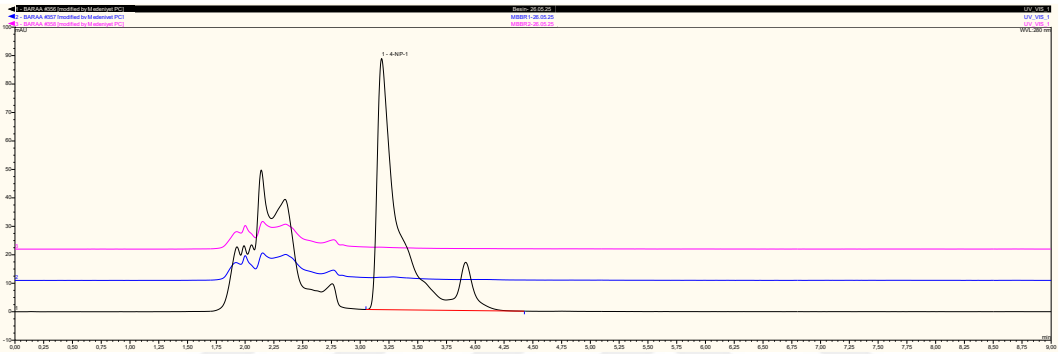
Şekil 4.28 P-6 periyoduna ait, 29.05.2025 tarihli dalga boyu taraması

Aşağıda ayrıca 10 mg/L PNP konsantrasyonunda giriş ve MBBR-1 ile MBBR-2 çıkış HPLC grafikleri verilmiştir. Çıkışta girişten farklı bir pik gözlenmemiş olup, tespit edilen herhangi bir ara ürüne rastlanmamıştır.

Kromatogramlarda PNP'nin tutulma süresi (retention time) 3. ile 4,5. dakikalar arasında yer almakta olup, PNP pikine ek olarak bazı düşük yoğunluklu sinyaller de gözlenmiştir. Ancak bu sinyaller saf su ve boş numunelerde de tespit edildiğinden, gürültü olarak değerlendirilmiştir.



Şekil 4.29 14.05.2025 tarihli P-6 periyoduna ait giriş, MBBR-1 ve MBBR-2 çıkışlarına ait HPLC kromatogramları (PNP: 10 mg/L)



Şekil 4.30 26.05.2025 tarihli P-6 periyoduna ait giriş, MBBR-1 ve MBBR-2 çıkışlarına ait HPLC kromatogramları (PNP: 10 mg/L)

5
SONUÇ

Bu tez kapsamında, çevreye ve insan sağlığına toksik etkileri bilinen p-Nitrofenol'ün (PNP) çevreden uzaklaştırılması ve etkisizleştirilmesi amacıyla çevre dostu, sürdürülebilir, ekonomik ve etkili bir arıtım yöntemi sunulmuştur. PNP'nin biyolojik arıtımı için önerilen ve bu çalışmayla aerobik koşullarda çalışan, seri bağlı iki adet hareketli yatak biyofilm reaktörü (MBBR) kullanılmıştır.

Çalışma boyunca, PNP gibi toksik maddelerin hem çevreden hem de içme suyu kaynaklarından uzaklaştırılmasının önemi vurgulanmış; bu tür kirleticilere karşı sürdürülebilir çözümler geliştirmenin gerekliliği ele alınmıştır. Elde edilen sonuçlar, önerilen sistemin yüksek verimle çalıştığını ortaya koymakta ve büyük ölçekli uygulamalarda da etkili bir alternatif olabileceğini göstermektedir.

Elde edilen deneysel sonuçların en önemli çıktıları ve bu çalışmanın ana katkıları aşağıda özetlenmiştir:

1) Çalışmada MBBR'lerin amonyum oksidasyonu ve nitrifikasyon prosesi açısından değerlendirildiğinde, sürekli beslemeye geçilmesinden itibaren çalışmanın sonuna kadar amonyum oksidasyon oranı yaklaşık %99,36 olarak tespit edilmiştir. Buna paralel olarak, nitrit birikimi gözlenmemiş ve nitrifikasyon prosesi çalışma süresince %100'e yakın bir performansla gerçekleşmiştir. Bu noktada önemli bir hususa dikkat çekilmelidir: Nitrifikasyon bakterileri, doğaları gereği pH, sıcaklık ve hidrolik bekleme süresi (HRT) gibi çevresel parametrelere karşı oldukça duyarlıdır. Bu nedenle, söz konusu bakterilerin kullanıldığı sistemlerin yüksek hassasiyet ve teknik titizlikle yönetilmesi gerekmektedir. Ayrıca, biyolojik proseslerde yüksek verimlilik elde edilebilmesi için, ani değişimlerden kaçınılmalı ve sistem kademeli olarak, bakterilerin adaptasyon kapasitesine uygun şekilde ilerletilmelidir.

2) MBBR prosesinde çalışmanın sonuna kadar yaklaşık %95'lik bir organik madde giderim verimi elde edilmiştir.
3) MBBR sistemlerinde biyokütle konsantrasyonları incelendiğinde, literatürde de belirtildiği üzere, biyokütlenin bir kısmı reaktör içerisindeki süspanse halde bulunurken, önemli bir kısmı da plastik taşıyıcıların yüzeyine tutunarak sistemde aktif rol oynamaktadır. Bu iki fazlı biyokütle dağılımı, reaktörün genel performansını artırmaktadır.
4) MBBR sistemlerinde herhangi bir çamur geri devri kullanılmadan yüksek performansta KOİ, nitrifikasyon ve PNP giderimlerinin elde edilmesi, biyofilm halinde gelişen biyokütlenin askıdaki proseslere kıyasla çok daha etkin olduğunu göstermektedir.
5) Deneysel periyotlar boyunca incelenen en yüksek giriş konsantrasyonu olan 10 mg PNP/L'de dahi, giderim verimi %99,96'ya ulaşarak sistemin üstün performansını ortaya koymuştur.
6) PNP gideriminin büyük ölçüde biyolojik bozunma mekanizmasıyla gerçekleştiğini ve biyokütle tarafından adsorplanan miktarının ihmal edilebilir seviyede olduğu belirlenmiştir. Bu bulgular, seri bağlı MBBR biyoreaktör sistemlerinin, PNP gibi toksik organik kirleticilerin atıksulardan arıtılması için uygun, yüksek verimli, ekonomik ve çevresel açıdan sürdürülebilir bir çözüm sunduğunu kanıtlamaktadır.
7) Kesikli reaktörlerde, 50 mg/L PNP başlangıç konsantrasyonlarında dahi, özellikle MBBR1 biyokütlesi ile kayda değer giderim hızları elde edilmiştir. Bu durum, önerilen bu biyolojik arıtma çözümünün daha yüksek kirletici konsantrasyonlarında bile etkili bir performans sergileme potansiyeline sahip olduğunu düşündürmektedir
8) PNP giderimi ile nitrifikasyon prosesi arasındaki ilişkiyi değerlendirirken, genel bir prensip olarak, biyolojik arıtma sistemlerinde yeni veya toksik kirleticilerle karşılaşıldığında mikroorganizmaların kademeli olarak adapte edilmesinin kritik önemi vurgulanmalıdır. Bu adaptasyon süreci, sadece PNP için değil, diğer toksik organikler için de yüksek arıtma verimi elde edilmesinde temel bir gerekliliktir.
9) Çalışma kapsamında da başlangıç periyotlarından itibaren nitrifikasyon aktivitesi kademeli olarak artmıştır.

10) Kesikli çalışmalarda, her iki MBBR sisteminden alınan biyokütlelerin organik madde (KOİ), amonyum ve PNP giderim performansları ile nitrifikasyon süreçleri detaylı olarak izlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, sistemlerin adaptasyon kapasiteleri açısından dikkate değer bulgular sunmuştur. Beklenildiği gibi, MBBR1 sisteminden alınan biyokütle, daha yüksek verimlilikle giderme kapasitesi göstermiştir. İlginç bir şekilde, MBBR2 sistemine ait biyokütle ise, deneylerin başlangıç periyotlarında PNP gideriminde nispeten zayıf bir performans sergilemesine rağmen, ilerleyen periyotlarda bu kirleticiye adapte olup, kabul edilebilir giderim hızlarına ulaşmıştır. Ayrıca, MBBR1 biyokütlesi, yüksek PNP konsantrasyonu (50 mg/L) altında dahi PNP giderimi sağlamaya çalışmış ve elde edilen sonuçlar, MBBR1 biyokütlesinin PNP'ye karşı yüksek adaptasyon kapasitesine sahip olduğunu açıkça ortaya koymuştur. Genel bir değerlendirme olarak, biyolojik arıtma proseslerinin doğru ve optimize edilmiş bir şekilde başlatılması, sistem performansını doğrudan etkileyerek yüksek arıtma verimlilikleri sunmaktadır.
11) Son olarak, PNP'nin biyolojik yöntemlerle uzaklaştırılması sırasında herhangi bir yan ürün oluşumu belirlenmemiştir. Elde edilen sonuçlar, PNP'nin tamamen biyolojik bozunmaya uğradığını ve proses sırasında herhangi bir yan ürün oluşmadığını göstermiştir. Bu bulgu, PNP gibi toksik kirleticileri ortadan kaldırmak için biyolojik arıtma yönteminin çevresel açıdan güvenilir ve uygun bir seçenek olduğunu bir kez daha teyit etmektedir.

KAYNAKÇA

Ahmad, R., & Mondal, P. K. (2014). Bioremediation containing wastewater by of p-nitrophenol aerobic granules. *Environmental Engineering and Management Journal*, *13*(3), 493. https://doi.org/10.30638/EEMJ.2014.052

Ahmed, E., Nagaoka, K., Fayez, M., Abdel-Daim, M. M., Samir, H., & Watanabe, G. (2015). Suppressive effects of long-term exposure to P-nitrophenol on gonadal development, hormonal profile with disruption of tissue integrity, and activation of caspase-3 in male Japanese quail (Coturnix japonica). *Environmental Science and Pollution Research*, *22*(14), 10930-10942. https://doi.org/10.1007/S11356-015-4245-9/FIGURES/7

Aktan, C. K., Dinler, V., Mesum, B. N., Caliskan, S. N., Ahmad, J. A., & Sahinkaya, E. (2025). A new approach for treating ammonia-rich wastewater deficient in organic matter: A tandem process for nitrification/nitritation in MBBR followed by sulfur-based denitrifying column reactor. *Chemical Engineering Journal*, *513*, 163061. https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2025.163061

Alam, S. A., & Saha, P. (2022). Microbial biodegradation of nitrophenols and their derivatives: A Review. *Journal of Experimental Biology and Agricultural Sciences*, *10*(4), 743-766. https://doi.org/10.18006/2022.10(4).743.766

Alaqarbeh, M. (2021). Adsorption Phenomena: Definition, Mechanisms, and Adsorption Types: Short Review. *RHAZES: Green and Applied Chemistry*, *13*, 43-51. https://doi.org/10.48419/IMIST.PRSM/RHAZES-V13.28283

Ali Kawan, J., Abu Hasan, H., Suja, F., Bin Jaafar, O., & Abd-rahman, R. (2016). A Review on Sewage Treatment and Polishing using Moving. Içinde *Journal of Engineering Science and Technology* (C. 11, Sayı 8).

APHA. (2005). *APHA, Standard Methods for the Examination of Water... - Google Akademik*.

Aslam, Z., Alam, P., Islam, R., Khan, A. H., Samaraweera, H., Hussain, A., & Zargar, T. I. (2025). Recent developments in moving bed biofilm reactor (MBBR) for the treatment of phenolic wastewater -A review. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, *166*, 105517. https://doi.org/10.1016/J.JTICE.2024.105517

Badamasi, H., Naeem, Z., Antoniolli, G., Praveen Kumar, A., Olaleye, A. A., Sadiq, I. S., Durimin-iya, N. I., & Khan, M. S. (2025). A review of recent advances in green and sustainable technologies for removing 4-nitrophenol from the water and wastewater. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, *43*, 101867. https://doi.org/10.1016/J.SCP.2024.101867

Bal, Y., Pak, B. A., Bayrakdar, A., & Sahinkaya, E. (2025). Optimization of moving bed membrane bioreactor process for improved water and nutrient recovery from domestic wastewater. *Journal of Water Process Engineering*, *70*, 106934. https://doi.org/10.1016/J.JWPE.2025.106934

Barwal, A., & Chaudhary, R. (2014). To study the performance of biocarriers in moving bed biofilm reactor (MBBR) technology and kinetics of biofilm for retrofitting the existing aerobic treatment systems: A review. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, *13*(3), 285-299. https://doi.org/10.1007/S11157-014-9333-7/FIGURES/4

Bhushan, B., Chauhan, A., Samanta, S. K., & Jain, R. K. (2000). Kinetics of Biodegradation of p-Nitrophenol by Different Bacteria. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, *274*(3), 626-630. https://doi.org/10.1006/BBRC.2000.3193

Buitrón, G., Betancur, M. J., Moreno, G., & Moreno, J. A. (2003). Oxidation-Reduction Potential as a Control Variable for the Anaerobic Stage during Anaerobic-Aerobic p-Nitrophenol Degradation. *Biotechnology Progress*, *19*(6), 1822-1827. https://doi.org/10.1021/BP0340842

Chauhan, A., Pandey, G., Sharma, N. K., Paul, D., Pandey, J., & Jain, R. K. (2010). P- nitrophenol degradation via 4-nitrocatechol in burkholderia sp. SJ98 and cloning of some of the lower pathway genes. *Environmental Science and Technology*, *44*(9), 3435-3441.

Chen, S., Sun, D., & Chung, J. S. (2008). Simultaneous removal of COD and ammonium from landfill leachate using an anaerobic–aerobic moving-bed biofilm reactor system. *Waste Management*, *28*(2), 339-346. https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2007.01.004

Cozma, P., Hlihor, R. M., Apostol, L. C., Diaconu, M., Pogăcean, M. O., & Gavrilescu, M. (2012). Aerobic biodegradation of phenol by activated sludge in a batch reactor. *Environmental Engineering and Management Journal*, *11*(11), 2053-2058. https://doi.org/10.30638/eemj.2012.255

di Biase, A., Kowalski, M. S., Devlin, T. R., & Oleszkiewicz, J. A. (2019). Moving bed biofilm reactor technology in municipal wastewater treatment: A review. *Journal of Environmental Management*, *247*, 849-866. https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2019.06.053

Di Capua, F., Mascolo, M. C., Pirozzi, F., & Esposito, G. (2020). Simultaneous denitrification, phosphorus recovery and low sulfate production in a recirculated pyrite-packed biofilter (RPPB). *Chemosphere*, *255*, 126977. https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2020.126977

Di Paola, A., Augugliaro, V., Palmisano, L., Pantaleo, G., & Savinov, E. (2003). Heterogeneous photocatalytic degradation of nitrophenols. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, *155*(1-3), 207-214. https://doi.org/10.1016/S1010-6030(02)00390-8

Donlon, B. A., Razo-Flores, E., Lettinga, G., & Field, J. A. (1996). Continuous detoxification, transformation, and degradation of nitrophenols in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors. *Biotechnology and Bioengineering*, *51*(4), 439-449.

Duescher, R. J., & Elfarra, A. A. (1993). Determination of p-Nitrophenol Hydroxylase Activity of Rat Liver Microsomes by High-Pressure Liquid Chromatography. *Analytical Biochemistry*, *212*(2), 311-314. https://doi.org/10.1006/ABIO.1993.1335

Eckenfelder, W. W. (1989). *Industrial water pollution control*. https://cir.nii.ac.jp/crid/1130000796721120384

EPA. (1980). *EPA, U. (1980). Ambient Water Quality Criteria for... - Google Akademik*.

Fallahizadeh, S., Parseh, I., Norzaee, S., & Oskoei, V. (2022). Influence of integrated of activated sludge-trickling filter two-step and upflow suspended growth denitrification processes on the COD fractions in the municipal wastewaters. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, *102*(8), 1735-1746. https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1742894

Gemini, V. L., Gallego, A., De Oliveira, V. M., Gomez, C. E., Manfio, G. P., & Korol, S. E. (2005). Biodegradation and detoxification of p-nitrophenol by Rhodococcus wratislaviensis. *International Biodeterioration & Biodegradation*, *55*(2), 103-108. https://doi.org/10.1016/J.IBIOD.2004.08.003

Goh, C. P., Seng, C. E., Sujari, A. N. A., & Lim, P. E. (2009). Performance of sequencing batch biofilm and sequencing batch reactors in simultaneous p-nitrophenol and nitrogen removal. *Environmental Technology*, *30*(7), 725-736. https://doi.org/10.1080/09593330902911689

Gu, Q., Sun, T., Wu, G., Li, M., & Qiu, W. (2014). Influence of carrier filling ratio on the performance of moving bed biofilm reactor in treating coking wastewater. *Bioresource Technology*, *166*, 72-78. https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2014.05.026

Herrera-Melián, J. A., Martín-Rodríguez, A. J., Ortega-Méndez, A., Araña, J., Doña-Rodríguez, J. M., & Pérez-Peña, J. (2012). Degradation and detoxification of 4-nitrophenol by advanced oxidation technologies and bench-scale constructed wetlands. *Journal of Environmental Management*, *105*, 53-60. https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2012.03.044

Iacob, V.-S. (2013). The Wastewater – A Problem of Integrated Urban Water Management. *Procedia Economics and Finance*, *6*, 436-443. https://doi.org/10.1016/S2212-5671(13)00160-3

Jain, R. K., Dreisbach, J. H., & Spain, J. C. (1994). Biodegradation of p-nitrophenol via 1,2,4-benzenetriol by an Arthrobacter sp. *Applied and Environmental Microbiology*, *60*(8), 3030-3032.

Jemaat, Z., Suárez-Ojeda, M. E., Pérez, J., & Carrera, J. (2013). Simultaneous nitritation and p-nitrophenol removal using aerobic granular biomass in a continuous airlift reactor. *Bioresource Technology*, *150*, 307-313. https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2013.10.005

Ju, K.-S., & Parales, R. E. (2010). Nitroaromatic Compounds, from Synthesis to Biodegradation. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, *74*(2), 250-272.

Karim, K., & Gupta, S. K. (2001). Biotransformation of nitrophenols in upflow anaerobic sludge blanket reactors. *Bioresource Technology*, *80*(3), 179-186. https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00092-X

Karim, K., & Gupta, S. K. (2002). Effects of alternative carbon sources on biological transformation of nitrophenols. *Biodegradation*, *13*(5), 353-360. https://doi.org/10.1023/A:1022364616575/METRICS

Karim, K., & Gupta, S. K. (2003). Continuous biotransformation and removal of nitrophenols under denitrifying conditions. *Water Research*, *37*(12), 2953-2959. https://doi.org/10.1016/S0043-1354(03)00073-3

Karim, K., & Gupta, S. K. (2006). Effect of shock and mixed nitrophenolic loadings on the performance of UASB reactors. *Water Research*, *40*(5), 935-942. https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2005.12.030

Khourshidi, A., Ajam, F., Rabieian, M., & Taghavijeloudar, M. (2024). Efficient degradation of p-nitrophenol from water by enhancing dielectric barrier discharge (DBD) plasma through ozone circulation: Optimization, kinetics and mechanism. *Chemosphere*, *362*, 142749. https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2024.142749

Kimura, N., Kitagawa, W., & Kamagata, Y. (2014). Biodegradation of Nitrophenol Compounds. *Environmental Science and Engineering (Subseries: Environmental Science)*, *112*, 1-13. https://doi.org/10.1007/978-3-319-01083-0_1

Kordbacheh, F., & Heidari, G. (2023). Water pollutants and approaches for their removal. *mch.du.ac.irF Kordbacheh, G HeidariMaterials Chemistry Horizons, 2023•mch.du.ac.ir*, 139-153.

Kuang, S., Le, Q., Hu, J., Wang, Y., Yu, N., Cao, X., Zhang, M., Sun, Y., Gu, W., Yang, Y., Zhang, Y., Li, Y., Liu, H., & Yan, X. (2020). Effects of p-nitrophenol on enzyme activity, histology, and gene expression in Larimichthys crocea. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology*, *228*, 108638. https://doi.org/10.1016/J.CBPC.2019.108638

Kulkarni, M., & Chaudhari, A. (2007). Microbial remediation of nitro-aromatic compounds: An overview. *Journal of Environmental Management*, *85*(2), 496-512. https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2007.06.009

Kulkarni, P. (2013). Nitrophenol removal by simultaneous nitrification denitrification (SND) using T. pantotropha in sequencing batch reactors (SBR). *Bioresource Technology*, *128*, 273-280. https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2012.10.054

Kuşçu, Ö. S., & Sponza, D. T. (2006). Treatment efficiencies of a sequential anaerobic baffled reactor (ABR)/completely stirred tank reactor (CSTR) system at increasing p-nitrophenol and COD loading rates. *Process Biochemistry*, *41*(7), 1484-1492. https://doi.org/10.1016/J.PROCBIO.2006.02.004

Li, M., Wei, D., Yan, L., Yang, Q., Liu, L., Xu, W., Du, B., Wang, Q., & Hou, H. (2020). Aerobic biodegradation of p-nitrophenol in a nitrifying sludge bioreactor: System performance, sludge property and microbial community shift. *Journal of Environmental Management*, *265*, 110542. https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2020.110542

Lin, Y.-M., Tay, J.-H., Liu, Y., & Hung, Y.-T. (2009). Biological Nitrification and Denitrification Processes. *Biological Treatment Processes*, 539-588. https://doi.org/10.1007/978-1-60327-156-1_13

Luo, J., Xu, Y., Wang, J., Zhang, L., Jiang, X., & Shen, J. (2021). Coupled biodegradation of p-nitrophenol and p-aminophenol in bioelectrochemical system: Mechanism and microbial functional diversity. *Journal of Environmental Sciences*, *108*, 134-144. https://doi.org/10.1016/J.JES.2021.02.017

Mahvi, A. (2008). *Sequencing batch reactor: a promising technology in wastewater treatment*.

Martín-Hernández, M., Suárez-Ojeda, M. E., & Carrera, J. (2012). Bioaugmentation for treating transient or continuous p-nitrophenol shock loads in an aerobic sequencing batch reactor. *Bioresource Technology*, *123*, 150-156. https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2012.07.014

Mei, X., Liu, J., Guo, Z., Li, P., Bi, S., Wang, Y., Yang, Y., Shen, W., Wang, Y., Xiao, Y., Yang, X., Zhou, B., Liu, H., & Wu, S. (2019). Simultaneous p-nitrophenol and nitrogen removal in PNP wastewater treatment: Comparison of two integrated membrane-aerated bioreactor systems. *Journal of Hazardous Materials*, *363*, 99-108. https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2018.09.072

Morello, R., Di Capua, F., Kalkan Aktan, Ç., Yilmaz, T., Esposito, G., Pirozzi, F., Fratino, U., Spasiano, D., & Sahinkaya, E. (2024). Unravelling the impact of oxic-settling-anaerobic cycle implementation and solid retention time on sludge generation, membrane operation, and contaminant removal in membrane bioreactors. *Chemical Engineering Journal*, *496*, 153800. https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2024.153800

Niazi, A., & Yazdanipour, A. (2007). Spectrophotometric simultaneous determination of nitrophenol isomers by orthogonal signal correction and partial least squares. *Journal of Hazardous Materials*, *146*(1-2), 421-427. https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2007.03.063

Ødegaard, H. (2006). Innovations in wastewater treatment: –the moving bed biofilm process. *Water Science and Technology*, *53*(9), 17-33. https://doi.org/10.2166/WST.2006.284

Ødegaard, H., Rusten, B., & Westrum, T. (1994). *A new moving bed biofilm reactor - applications and results*. 157-165.

Podeh, M. R. H., Bhattacharya, S. K., & Qu, M. (1995). Effects of nitrophenols on acetate utilizing methanogenic systems. *Water Research*, *29*(2), 391-399. https://doi.org/10.1016/0043-1354(94)00193-B

Qadir, M., Drechsel, P., Jiménez Cisneros, B., Kim, Y., Pramanik, A., Mehta, P., & Olaniyan, O. (2020). Global and regional potential of wastewater as a water, nutrient and energy source. *Natural Resources Forum*, *44*(1), 40-51. https://doi.org/10.1111/1477-8947.12187

Sahoo, N. K., Pakshirajan, K., & Ghosh, P. K. (2011). Biodegradation of p-nitrophenol using Arthrobacter chlorophenolicus A6 in a novel upflow packed bed reactor. *Journal of Hazardous Materials*, *190*(1-3), 729-737. https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2011.03.106

Sam, S. P., Tan, H. T., Sudesh, K., Adnan, R., Ting, A. S. Y., & Ng, S. L. (2021). Phenol and p-nitrophenol biodegradations by acclimated activated sludge: Influence of operational conditions on biodegradation kinetics and responding microbial communities. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *9*(4), 105420. https://doi.org/10.1016/J.JECE.2021.105420

Samuel, M. S., Sivaramakrishna, A., & Mehta, A. (2014). Bioremediation of p-Nitrophenol by Pseudomonas putida 1274 strain. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, *12*(1), 1-8. https://doi.org/10.1186/2052-336X-12-53/FIGURES/7

She, Z., Gao, M., Jin, C., Chen, Y., & Yu, J. (2005). Toxicity and biodegradation of 2,4-dinitrophenol and 3-nitrophenol in anaerobic systems. *Process Biochemistry*, *40*(9), 3017-3024. https://doi.org/10.1016/J.PROCBIO.2005.02.007

Spain, J. C. (1995). Bacterial Degradation of Nitroaromatic Compounds under Aerobic Conditions. *Biodegradation of Nitroaromatic Compounds*, 19-35. https://doi.org/10.1007/978-1-4757-9447-2_2

Srivastava, J., Naraian, R., Kalra, S. J. S., & Chandra, H. (2014). Advances in microbial bioremediation and the factors influencing the process. *International Journal of Environmental Science and Technology*, *11*(6), 1787-1800. https://doi.org/10.1007/S13762-013-0412-Z/FIGURES/3

Stenstrom, M. K., & Poduska, R. A. (1980). The effect of dissolved oxygen concentration on nitrification. *Water Research*, *14*(6), 643-649. https://doi.org/10.1016/0043-1354(80)90122-0

Suja, E., Nancharaiah, Y. V., & Venugopalan, V. P. (2012). P-nitrophenol biodegradation by aerobic microbial granules. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, *167*(6), 1569-1577. https://doi.org/10.1007/S12010-012-9594-Y/FIGURES/7

Szafran, B., Klein, R., Buser, M., Balachandran, R., & Haire, K. (2023). *Toxicological profile for nitrophenols*. https://stacks.cdc.gov/view/cdc/128698/cdc_128698_DS1.pdf

Tchieno, F. M. M., & Tonle, I. K. (2018). P-Nitrophenol determination and remediation: An overview. *Reviews in Analytical Chemistry*, *37*(2).

Tempestti, J. C. M., Mohan, H., Muthukumar Sathya, P., Lee, S. W., Venkatachalam, J., Oh, B. T., & Seralathan, K. K. (2023). Detoxification of p-nitrophenol (PNP) using Enterococcus gallinarum JT-02 isolated from animal farm waste sludge. *Environmental Research*, *231*, 116289. https://doi.org/10.1016/J.ENVRES.2023.116289

Tomei, M. C., Annesini, M. C., & Bussoletti, S. (2004). 4-nitrophenol biodegradation in a sequencing batch reactor: kinetic study and effect of filling time. *Water Research*, *38*(2), 375-384. https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2003.09.023

Tomei, M. C., Mosca Angelucci, D., Clagnan, E., & Brusetti, L. (2021). Anaerobic biodegradation of phenol in wastewater treatment: achievements and limits. *Applied Microbiology and Biotechnology 2021 105:6*, *105*(6), 2195-2224. https://doi.org/10.1007/S00253-021-11182-5

Tong, J., Cui, L., Wang, D., Wang, X., & Liu, Z. (2022). Simultaneous high p-nitrophenol concentration and nitrogen removal by two-stage membrane biofilm reactor. *Water Science and Technology*, *86*(5), 1153-1167. https://doi.org/10.2166/WST.2022.246

Torresi, E., Gülay, A., Polesel, F., Jensen, M. M., Christensson, M., Smets, B. F., & Plósz, B. G. (2018). Reactor staging influences microbial community composition and diversity of denitrifying MBBRs- Implications on pharmaceutical removal. *Water Research*, *138*, 333-345. https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2018.03.014

Uberoi, V., & Bhattacharya, S. K. (1997). Toxicity and degradability of nitrophenols in anaerobic systems. *Water Environment Research*, *69*(2), 146-156.

Vikram, S., Pandey, J., Bhalla, N., Pandey, G., Ghosh, A., Khan, F., Jain, R. K., & Raghava, G. P. S. (2012). Branching of the p-nitrophenol (PNP) degradation pathway in burkholderia sp. Strain SJ98: Evidences from genetic characterization of PNP gene cluster. *AMB Express*, *2*(1), 1-10. https://doi.org/10.1186/2191-0855-2-30/FIGURES/3

Vikram, S., Pandey, J., Kumar, S., & Raghava, G. P. S. (2013). Genes Involved in Degradation of para-Nitrophenol Are Differentially Arranged in Form of Non-Contiguous Gene Clusters in Burkholderia sp. strain SJ98. *PLOS ONE*, *8*(12), e84766. https://doi.org/10.1371/JOURNAL.PONE.0084766

Wan, N., Gu, J. D., & Yan, Y. (2007). Degradation of p-nitrophenol by Achromobacter xylosoxidans Ns isolated from wetland sediment. *International Biodeterioration & Biodegradation*, *59*(2), 90-96. https://doi.org/10.1016/J.IBIOD.2006.07.012

Wang, M., Chen, S., Jia, X., & Chen, L. (2021). Concept and types of bioremediation. *Handbook of Bioremediation: Physiological, Molecular and Biotechnological Interventions*, 3-8. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819382-2.00001-6

Wang, X., Xing, D., Mei, X., Liu, B., & Ren, N. (2018). Glucose and applied voltage accelerated p-Nitrophenol reduction in biocathode of bioelectrochemical systems. *Frontiers in Microbiology*, *9*(MAR), 340753. https://doi.org/10.3389/FMICB.2018.00580/BIBTEX

Wang, Y., Bai, Y., Su, J., Xu, L., Ren, Y., Ren, M., Hou, C., & Cao, M. (2024). Enhanced denitrification and p-nitrophenol removal performance via hydrophilic sponge carriers fixed with dual-bacterial: Optimization, performance, and enhancement mechanism. *Journal of Hazardous Materials*, *475*, 134922. https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2024.134922

Wang, Y., Ma, Y., Zhang, C., Shen, Y., Zhang, D., Huang, S., & Li, P. (2024). Exclusion of the main role of oxygen vacancy in Cu-Mn-O/N-doped carbon catalysts for activating peroxymonosulfate to degrade p-nitrophenol (PNP) and reducing PNP in water by NaBH4. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *12*(4), 113100. https://doi.org/10.1016/J.JECE.2024.113100

Wei, M., Zhang, J. J., Liu, H., & Zhou, N. Y. (2010). para-Nitrophenol 4-monooxygenase and hydroxyquinol 1,2-dioxygenase catalyze sequential transformation of 4-nitrocatechol in Pseudomonas sp. strain WBC-3. *Biodegradation*, *21*(6), 915-921. https://doi.org/10.1007/S10532-010-9351-2/FIGURES/6

Xia, H., Zhang, W., Yang, Z., Dai, Z., & Yang, Y. (2021). Spectrophotometric Determination of p-Nitrophenol under ENP Interference. *Journal of Analytical Methods in Chemistry*, *2021*(1), 6682722. https://doi.org/10.1155/2021/6682722

Xu, J., Wang, B., Zhang, W. hui, Zhang, F. J., Deng, Y. dong, Wang, Y., Gao, J. J., Tian, Y. S., Peng, R. H., & Yao, Q. H. (2021). Biodegradation of p-nitrophenol by engineered strain. *AMB Express*, *11*(1), 1-8. https://doi.org/10.1186/S13568-021-01284-8/FIGURES/5

Yamamoto, K., Nishimura, M., Kato, D. ichiro, Takeo, M., & Negoro, S. (2011). Identification and characterization of another 4-nitrophenol degradation gene cluster, nps, in Rhodococcus sp. strain PN1. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, *111*(6), 687-694. https://doi.org/10.1016/J.JBIOSC.2011.01.016

Yang, W., Ji, H., Li, F., He, X., Zhang, S., Nan, X., Du, T., Li, K., & Han, C. (2024). Important yet Overlooked HONO Source from Aqueous-phase Photochemical Oxidation of Nitrophenols. *Environmental Science and Technology*, *58*(35), 15722-15731.

Yenilmez, A. E., Ertul, S., Yilmaz, T., Ucar, D., Di Capua, F., & Sahinkaya, E. (2023). Co-removal of P-nitrophenol and nitrate in sulfur-based autotrophic and methanol-fed heterotrophic denitrification bioreactors. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *11*(6), 111325. https://doi.org/10.1016/J.JECE.2023.111325

Yi, S., Zhuang, W. Q., Wu, B., Tay, S. T. L., & Tay, J. H. (2006). Biodegradation of p-nitrophenol by aerobic granules in a sequencing batch reactor. *Environmental Science and Technology*, *40*(7), 2396-2401.

Zhang, C., Yan, N., Zhu, G., Chen, F., Yu, X., Huang, Z., Zhang, Y., & Rittmann, B. E. (2021). Recovery of the nitrifying ability of acclimated biomass exposed to para-nitrophenol. *Science of The Total Environment*, *781*, 146697. https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2021.146697

Zhang, L., Jiang, X., Shen, J., Xu, K., Li, J., Sun, X., Han, W., & Wang, L. (2016). Enhanced bioelectrochemical reduction of p-nitrophenols in the cathode of self-driven microbial fuel cells. *RSC Advances*, *6*(35), 29072-29079. https://doi.org/10.1039/C6RA04293G

Zhang, M., Yu, M., Wang, Y., He, C., Pang, J., & Wu, J. (2019). Operational optimization of a three-stage nitrification moving bed biofilm reactor (NMBBR) by obtaining enriched nitrifying bacteria: Nitrifying performance, microbial community, and kinetic parameters. *Science of The Total Environment*, *697*, 134101. https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2019.134101

Zhang, S., Sun, W., Xu, L., Zheng, X., Chu, X., Tian, J., Wu, N., & Fan, Y. (2012). Identification of the para-nitrophenol catabolic pathway, and characterization of three enzymes involved in the hydroquinone pathway, in pseudomonas sp. 1-7. *BMC Microbiology*, *12*(1), 1-11. https://doi.org/10.1186/1471-2180-12-27/FIGURES/8

Zhang, X., Yang, Y. S., Lu, Y., Wen, Y. J., Li, P. P., & Zhang, G. (2018). Bioaugmented soil aquifer treatment for P-nitrophenol removal in wastewater unique for cold regions. *Water Research*, *144*, 616-627. https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2018.08.004

Zhao, Y., Yuan, Q., He, Z., Wang, H., Yan, G., Chang, Y., Chu, Z., Ling, Y., & Wang, H. (2019). Influence of Carrier Filling Ratio on the Advanced Nitrogen Removal from Wastewater Treatment Plant Effluent by Denitrifying MBBR. *International Journal of Environmental Research and Public Health 2019, Vol. 16, Page 3244*, *16*(18), 3244. https://doi.org/10.3390/IJERPH16183244

Zheng, X., Zhang, Y., Ye, Z., & Pan, Z. (2025). Biodegradation mechanisms of p-nitrophenol and microflora dynamics in fluidized bed bioreactors. *Frontiers in Microbiology*, *16*, 1602768. https://doi.org/10.3389/FMICB.2025.1602768/BIBTEX

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

Hatib, B. A., Attar, A., & Şahinkaya, E. (2025, Nisan). 4-Nitrofenolün hareketli yataklı biyofilm reaktörlerinde giderimi: Farklı işletme koşullarının performansa etkisi [Poster sunumu]. *10. Bilim Günleri Kongresi*, İstanbul Yeni Yüzyıl Üniversitesi, İstanbul, Türkiye.