

## Fosfor ve glikojen depolayan organizmaların metabolik ve matematik modelleri

Nevin YAĞCI\*, Nazik ARTAN

İTÜ İnşaat Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 34469, Ayazağa, İstanbul

### Özet

*Fosfor depolayan organizmalar (PAO) ve glikojen depolayan organizmalar (GAO) hücre içi enerji kaynakları dışında benzer metabolizmaya sahiptirler. Her iki organizmada anaerobik şartlarda asetati hücre içinde PHA olarak depolarlar. PAO'lar hem glikoliz hem de Poly-P kırılması ile içsel enerjilerini elde ederken GAO'lar sadece glikoliz ile enerji sağlarlar. Bu çalışmada, fosfor ve glikojen depolayan organizma karışık kültürünün anaerobik koşullarda asetat alımı için bir metabolik model önerilmektedir. Anaerobik şartlar için önerilen biyokimyasal modele ait temel reaksiyon ifadeleri tanımlanmıştır. Önerilen model stokiyometrisi, esas alınan metabolik yolların organik karbon, enerji ve indirgeme kuvvetlerinin dengelenmesi suretiyle elde edilmiştir. Bu model, fosfor depolayan organizmaların PHA sentezini gerçekleştirmek üzere gerekli indirgeme kuvvetlerini glioksilat metabolik yolunu kullanarak elde edebilecekleri esasına dayanmaktadır. Bu nedenle, model değişken bir stokiyometriye sahiptir. Ayrıca bu çalışmada, biyolojik aşırı fosfor gideriminin mevcut matematik model, asetat için rekabet eden glikojen ve fosfor depolayan organizmaların mekanistik ifadesi ve daha sonra glikojen metabolizmasının modele ilave edilmesi ile geliştirilmiştir. Heterotroflar, ototroflar ve fosfor depolayan organizmaların tanımlandığı ASM2d modeli esas alınmış, glikojen depolayan organizmaların prosesleri ve fosfor depolayan organizmaların glikojen mekanizmaları modele dâhil edilmiştir. Önceden geliştirilen metabolik kavram ve modellere dayanılarak karışık kültürler için yeni bir proses stokiyometrisi tanımlanmıştır. Geliştirilen matematik modelde yukarıda önerilen metabolik model ile uyumlu olmak üzere PAO'lar ve GAO'lar arasında asetatin paylaşılması da tanımlanmıştır.*

**Anahtar Kelimeler:** *Biyolojik aşırı fosfor giderimi, fosfor depolayan organizmalar, glikojen depolayan organizmalar, matematik model, metabolik model.*

\*Yazışmaların yapılacağı yazar: Nevin YAĞCI. yagcin@itu.edu.tr; Tel: (212) 285 65 40.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ İnşaat Fakültesi'nde tamamlanmış olan "Metabolic and mathematical modelling of phosphate and glycogen accumulating organisms behaviour in enhanced biological phosphate removal systems" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 31.03.2005 tarihinde dergiye ulaşmış, 01.06.2005 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.03.2007 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

## Metabolic and mathematical modeling of phosphate and glycogen accumulating organisms

### Extended Abstract

It is now widely accepted that EBPR occurs as a result of the predominance of a group of bacteria, commonly called phosphate accumulating organisms (PAOs), with the capability of storing polyphosphate within the cell. EBPR is only sustained when the activated sludge system is operated in an anaerobic/aerobic sequence and the biomass is fed with short chain fatty acids (SCFAs) like acetate, during the anaerobic phase. In this phase, PAOs activate the metabolic tools to take up acetate and to store it as polyhydroxyalkanoates (PHAs), mainly polyhydroxybutyrate (PHB). PHA storage proceeds using the internal polyphosphate (poly-P) pool as energy source resulting in a release of orthophosphate (Pi). In the subsequent aerobic stage, PAOs grow on the internally stored PHA and take up orthophosphate for the replenishment of poly-P reserves that increase the P content of sludge. Higher P removal is achieved by withdrawing excess sludge with high P-content.

Some observations given in the literature may be related to the presence of other types of bacteria, later called glycogen accumulating organisms (GAOs), that are capable of storing substrate under anaerobic conditions without using energy from P release. This implies the involvement of an energy source other than poly-P in EBPR systems, thus leading to a drastic decrease in the P released/substrate uptake ratio. It should be noted that during anaerobic acetate metabolism in GAOs, energy and reducing power are provided only by glycogen degradation without any poly-P involvement. This necessitates a metabolic pathway for the regeneration of the surplus NADH<sub>2</sub> produced during glycolysis to maintain the redox balance inside the cell.

This paper proposes a biochemical model for the acetate uptake by a mixed culture of PAOs and GAOs under anaerobic conditions. The proposed model is used to establish basic stoichiometric balances for organic carbon, ATP and reducing power, through appropriate metabolic pathways. PAOs and GAOs have similar metabolism except for their internal energy sources. Both of them uptake acetate anaerobically and store it as PHA. During PHA storage, the redox balance is regulated by the consumption of glycogen. Their metabolisms basically differ in the energy source utilized: While PAOs have the metabolic complement to use both poly-P

cleavage and glycolysis as their energy supply; GAOs solely depend on glycogen for this purpose.

Basic reactions of the metabolic model are given involving the same sequence for the two types of microorganisms, except for the formation of propionyl-CoA: Acetate uptake and activation to Acetyl-CoA, glycogen degradation to pyruvate, oxidative decarboxylation of pyruvate, formation of propionyl-CoA from pyruvate, formation of propionyl-CoA from acetyl-CoA, PHB synthesis, PHV synthesis and Poly-P cleavage. With this model, behavior of enhanced biological phosphorus systems is better evaluated in terms of the resulting overall stoichiometry of a mixed culture of PAOs and GAOs competing for the same substrate under anaerobic conditions. Besides, the modeling of enhanced biological phosphate removal is improved by introducing the mechanistic description of a mixed culture of glycogen and phosphate accumulating organisms competing for acetate, and glycogen metabolism of the latter. A new process stoichiometry is defined for the mixed culture based upon previously developed metabolic concepts and models. Thus, ASM2d is considered as a base-model since it basically embodies three different types of microorganisms: heterotrophs, autotrophs and phosphorus accumulating organisms describing the nutrient removal processes in activated sludge systems.

In ASM2d, the phosphorus accumulating organisms, XPAOs takes up acetate in the availability of acetate and store only in the form of polyhydroxyalkanoate, XPHA with the stoichiometric ratio of HAc/PHA:1. In subsequent aerobic or anoxic conditions, the processes of XPAOs growth and the phosphate uptake utilize XPHA. The stoichiometry and processes for the autotrophs and heterotrophs are taken as the same in ASM2d, accordingly. Glycogen metabolism of PAOs and GAO metabolism included into the model, individually. It is assumed that under anaerobic condition, the PHA pool is replenished by the consumption of both external acetate and glycogen with the stoichiometry of YSA and I-YSA, respectively by assuming PHA is equal to unit COD. Model development mainly relied on evaluation of critical coefficients based on proposed metabolic relationships related to the interactive growth of GAOs and PAOs in the mixed cultures. The model is able to describe the split of acetate utilization between PAOs and GAOs, accurately as predicted by related metabolic relationship.

**Keywords:** Enhanced biological phosphate removal, phosphate accumulating organisms, glycogen accumulating organisms, mathematical model, metabolic model.

## **Giriş**

Biyolojik arıtma tesislerinde biyolojik aşırı fosfor gideriminin gözlenmesi, bu konudaki araştırmaların proses mekanistiği ve modellenmesi üzerinde yoğunlaşmasına sebep olmuştur. Yürütülen deneysel çalışma sonuçları, anaerobik - aerobik ardıl fazların sağlandığı aktif çamur sistemlerinde bünyelerinde fosfor depolama kabiliyetine sahip organizmaların baskın olduğunu ortaya koymuştur. Fosfor depolayan organizmalar (PAO), anaerobik şartlarda kısa zincirli yağ asitlerini (genellikle asetat) hücre içine alarak polihidroksialkanoatlar (PHA) olarak depolarlar. Asetatın hücre içine alınması için gerekli enerji, PAO'ların hücre içi polifosfat depolarının bozunması ile elde edilir. Bu sırada hücreden fosfor salımı gerçekleşir ve asetat tamamen tükenene kadar çözeltide fosfor konsantrasyonu artmaya devam eder. Aerobik fazda, hücre içinde depolanan PHA'lar çoğalma ve fosforun depolanması için kullanılır. Elde edilen fosfor içeriği yüksek fazla çamurun atılması ile biyolojik aşırı fosfor giderimi gerçekleşir.

Fosfor depolayan organizmaların mekanizmasını açıklamak üzere geliştirilen metabolik modeller, PHA'nın depolanması için gerekli indirgeme kuvvetinin sağlanması konusunda temel farklılıklara sahiptirler. Bu modellerin ilki, indirgeme kuvvetinin TCA çevriminden elde edildiğini öne sürmektedir (Comeau vd., 1986). Mino vd. (1987) biyolojik aşırı fosfor gideren sistemlerde glikojenin anaerobik şartlarda tükendiği ve aerobik şartlarda depolandığını deneysel olarak göstermiştir. Buna göre, PAO'lar glikojenin EMP yoluyla Asetil-CoA'ya dönüşmesi sırasında elde edilen indirgeme kuvvetlerini PHA depolamak için kullanırlar. Bu nedenle, Mino modeline göre, depolanan PHA'nın asetat oranı Comeau modeline göre daha yüksektir.

Literatürde verilen farklı fosfor salım/asetat alım oranları, belirli işletme koşullarında, örneğin düşük fosfor/asetat oranına sahip atıksu ile beslenen sistemlerde, anaerobik şartlarda polifosfattan enerji elde etmeden organik maddeyi depolama özelliğine sahip başka bakterilerin de varlığını göstermiştir. Bu organizmalar, anaerobik koşullarda ortamdaki uçucu yağ asit-

lerini depolamak için gerekli enerjiyi PAO'lar gibi polifosfatın bozunmasından değil glikojenden elde ederler (Satoh vd.,1992; Cech ve Hartman, 1993; Satoh vd., 1994; Liu vd., 1997; Yağcı vd., 2003 ve Yağcı vd.,2003) fosfor depolayan organizmaların baskın olduğu sistemlerde glikojenin depolanıp tüketildiğini deneysel çalışmalar ile gözlemlemişlerdir. Bu çalışmalar glikojen depolayan organizmalar (GAO) olarak adlandırılan bu bakterilerin anaerobik şartlarda önemli miktarda glikojeni tüketerek enerji ve indirgeme kuvveti sağladıklarını bildirmektedir.

Fosfor ve glikojen depolayan organizmalar arasındaki rekabet biyolojik aşırı fosfor giderim verimini önemli ölçüde etkileyen bir faktördür. Bu nedenle biyolojik atıksu arıtma tesislerinde biyolojik fosfor gideriminin karmaşık mekanizmasının anlaşılması amacıyla metabolik kavramlara dayanan matematik modelin tanımlanması önem taşımaktadır. Bu amaçla geliştirilen Aktif Çamur Modeli No.2 (ASM2) (Henze vd., 1995), PAO'ların denitrifikasyon kapasitesini de içerecek şekilde genişletilmiş ve Aktif Çamur Modeli No.2d (ASM2d) (Henze vd., 1999) olarak sunulmuştur. Bu modellerde, polihidroksialkanoatlar ( $X_{PHA}$ ) tek içsel depolama ürünü olarak tanımlanmıştır. Bu modele göre PAO'lar tarafından bünyeye alınan uçucu yağ asitleri (UYA) ile depolanan  $X_{PHA}$  arasındaki stokiyometrik oran 1'e eşittir. Bu modeller genellikle düşük UYA konsantrasyonlarına ve yüksek fosfor/asetat oranlarına sahip evsel atıksulara uygulanmak üzere geliştirildiklerinden farklı UYA ve fosfor/asetat oranlarındaki sistemlere uygulandıklarında beklenen sonuçları vermemektedirler. Bu uyumsuzluğun sebebi olarak glikojen depolayan organizmalar (GAO) gösterilmektedir. Ayrıca, biyolojik aşırı fosfor gideriminin gerçekleştiği sistemlerde glikojen metabolizmasının önemini ortaya koyan çalışmalar doğrultusunda, biyolojik fosfor gideren sistemlerin davranışını daha doğru karakterize etmek üzere yukarıda bahsedilen modellerde yer almayan PAO'ların glikojen metabolizmasının modellenmesinin önemi de ortaya çıkmıştır.

Bu çalışmada, PAO ve GAO karışık kültürünün anaerobik şartlarda asetat alımı için bir biyo-

kimyasal modeli geliştirilmiştir. Metabolik modelden elde edilen bilgiler, belirtilen sistemler için, mevcut matematik modelin (ASM2d) GAO'lar ile PAO'ların glikojen metabolizmasını içeren yeni bir yaklaşımın dahil edilmesi ve böylelikle modelin geliştirilmesi amacıyla kullanılmıştır.

### Metabolik model geliştirilmesi

PAO ve GAO karışık kültürünün anaerobik şartlarda asetat alımı için önerilen biyokimyasal model aşağıda verilen temel reaksiyon ifadelerinden oluşmaktadır (Yağcı vd., 2003).

#### 1. Reaksiyon:

Asetat Alımı ve Asetil.CoA'ya Aktivasyonu

1 mol asetatın Asetil.CoA'ya aktivasyonu için 1 mol ATP gerekmektedir (Satoh vd., 1994; Filipe, 1999). Smolders vd. (1994) asetatın hücre içine transferi için  $2\alpha_{PAO}$  mol ATP gerektiğini ve  $\alpha_{PAO}$ 'ın pH'tan önemli ölçüde etkilendiğini bildirmişlerdir. Buna göre asetatın Asetil.CoA'ya aktivasyonu reaksiyonu;

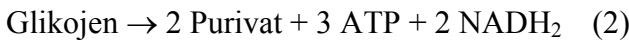


şeklindedir.

#### 2. Reaksiyon:

Glikojenin Purivat'a Bozunması

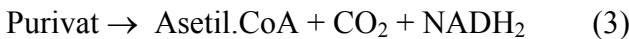
Glikojen bozunması glukoz-6-fosfat oluşumu ile başlar. Oluşan glukoz-6-fosfat glikolize girerek purivat oluşur. Mino modeline göre EMP yoluyla 3 ATP, 2 Purivat ve 2 NADH<sub>2</sub> oluşur. Buna göre glikojenin purivata kadar toplam reaksiyonu;



#### 3. Reaksiyon:

Purivat'ın Oksidatif Dekarboksilasyonu

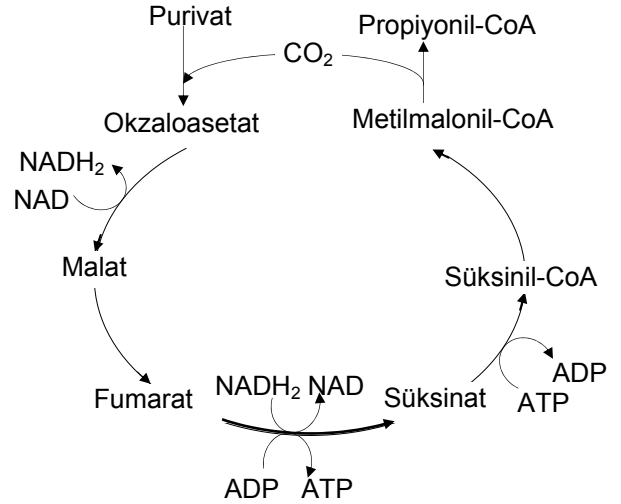
Glikoliz ürünü Purivattan 1 mol CO<sub>2</sub> çıkışı ile Asetil.CoA üretilir. Bu reaksiyonda 1 mol NADH<sub>2</sub> açığa çıkar. Reaksiyon aşağıda (3) eşitliği ile verilmektedir.



#### 4a. Reaksiyon:

Purivat'tan Propiyonil.CoA Oluşumu (Propiyonat-Süksinat Yolu)

Purivat-tan propiyonat-süksinat yolu (Şekil 1) ile Propiyonil.CoA üretilir. Bu sırada 2 mol NADH<sub>2</sub> oluşur.

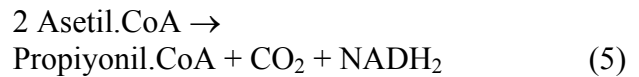


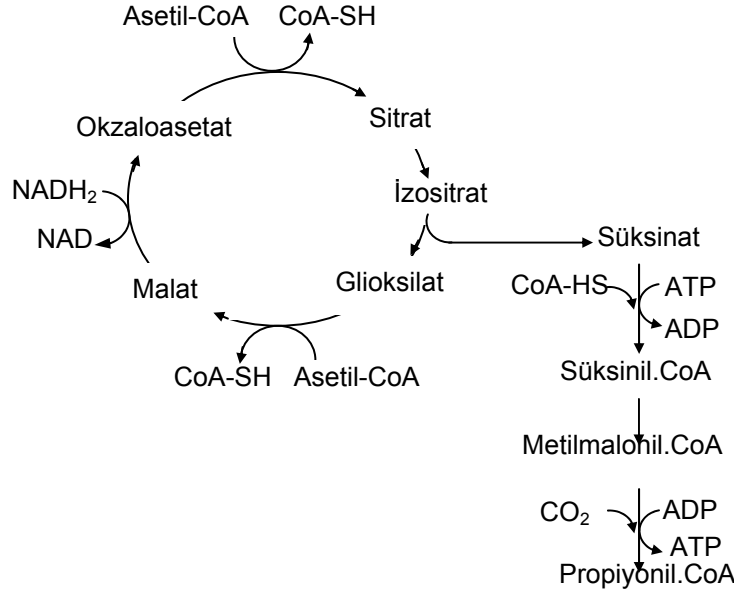
Şekil 1. Propiyonat-süksinat yolu

#### 4b. Reaksiyon:

Asetil.CoA'dan Propiyonil.CoA Oluşumu (Gliksilat Yolu)

Fosfor depolayan organizmaların PHV üretimi, PHV üretimi için gerekli olan Propiyonil.CoA'nın Asetil.CoA'dan eldesi ile açıklanmaya çalışılmıştır. Bunun için oksidatif adımların gerçekleşmediği ve Asetil.CoA'nın kısmi TCA çevrimine (gliksilat yolu) girdiği kabul edilir. Buna göre, Asetil.CoA'nın bir kısmı PHB depolanması için indirgenirken kalan kısmı gliksilat çevrimine girer ve metilmalonil yolu ile Propiyonil.CoA oluşumu gerçekleşir. 2 mol Asetil.CoA'nın gliksilat çevrimine girmesi ile 1 mol süksinat oluşur (Şekil 2). Propiyonil.CoA üretmek üzere gerekli Süksinil.CoA, gliksilat çevrimi ürünü olan süksinattan elde edilir. Asetil.CoA'dan propiyonil.CoA eldesi sırasında 1 mol NADH<sub>2</sub> açığa çıkar;



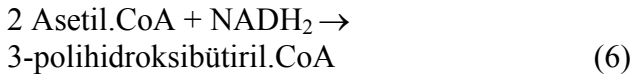


Şekil 2. Glikoat ve metilmalonil yolu

### 5. Reaksiyon:

#### PHB Sentezi

PHB, 3-polihidroksibütiril.CoA'nin bir polimeridir. 3-polihidroksibütiril.CoA, 2 mol Asetil.CoA'nin indirgenmesi ile üretilir (Satoh vd., 1992). Bu sırada 1 mol NADH<sub>2</sub> tüketilir;



### 6. Reaksiyon:

#### PHV Sentezi

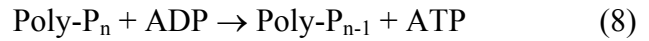
PHB, 3-polihidroksivaleril.CoA'nin bir polimeridir. PHV sentezi 1 mol Propiyonil.CoA ve 1 mol Asetil.CoA'nın indirgenmesi ile gerçekleşir (Satoh vd., 1992). Bu sırada 1 mol NADH<sub>2</sub> tüketilir:



### 7. Reaksiyon:

#### Polifosfat Bozunması

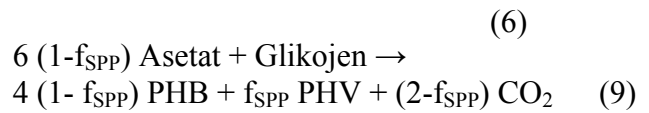
PAO'lar asetatin hücre bünyesine alınması için gerekli enerjinin tamamını veya bir kısmını anaerobik şartlarda depoladıkları polifosfattan elde ederler. Polifosfatın (Poly-P) bozunması ile 1 mol ATP açığa çıkar;



### Glikojen depolayan organizmaların stokiyometrisi

Glikojen depolayan organizmalar, organik maddenin hücre içine alınması ve aktivasyonu için gerekli enerjiyi ve PHA sentezi için gerekli indirgeme kuvvetlerini elde etmek üzere glikojeni kullanırlar.

Anaerobik şartlarda, 1. reaksiyon ile asetatin hücre bünyesine alındığı, glikojenin EMP yolu ile purivat'a (reaksiyon 2) dönüşmesiyle Asetil.CoA üretiminin gerçekleştiği (reaksiyon 2) ve purivatın bir kısmının ( $f_{SPP}$ ) propiyonat-süksinat yolu (reaksiyon 4b) ile Propiyonil.CoA üretiminde kullanıldığı kabulü ile glikojen depolayan organizmaların elektron dengesi sağlanmış stokiyometrik ifadeleri;

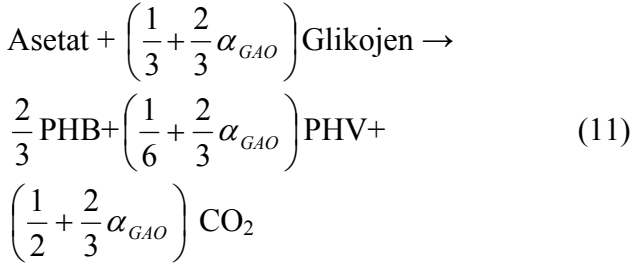


olarak elde edilmiştir.

GAO'ların fosfor salımı gerçekleştirmedikleri kabulü ile enerji dengesinden  $f_{SPP}$ 'nin  $\alpha_{GAO}$ 'ya bağlı eşitliği;

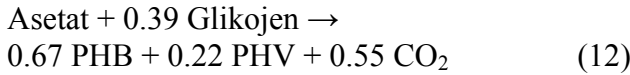
$$f_{SPP} = \frac{1/2 + 2\alpha_{GAO}}{1 + 2\alpha_{GAO}} \quad (10)$$

olarak elde edilmiştir. 10. eşitliğin 9. eşitlikte yerine konulması ile 1 mol asetat için glikojen depolayan organizmaların stokiyometrik ifadesi;



şeklindedir.

Filipe (1999) tarafından önerilen eşitlik kullanılarak pH=7.4 için  $\alpha_{GAO}=1/12$  olarak elde edilmiştir. Bu değer 10 eşitliğinde yerine konularak aşağıdaki şekilde elde edilmiştir;

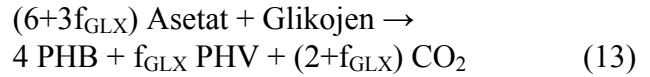


Glikojen depolayan organizmaların anaerobik şartlardaki metabolizmasını açıklamak üzere

önerilen metabolik model şematik olarak Şekil 3'te görülmektedir.

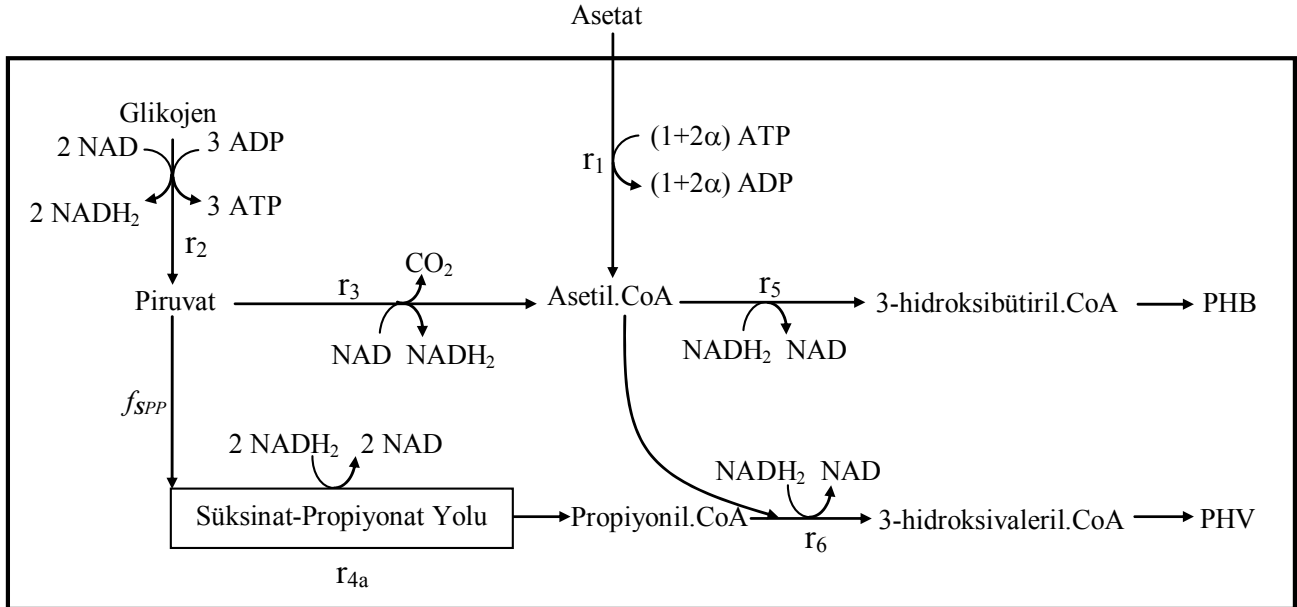
### Fosfor depolayan organizmaların stokiyometrisi

PAO'lar esas olarak asetat alımı için gerekli enerjiyi polifosfat bozunmasından elde ederler. Hücre içi redoks dengesinin sağlanması için gerekli indirgeme kuvvetleri glikoliz yolu (reaksiyon 2) ile elde edilir. Glikoliz yolu ile oluşan piruvat (reaksiyon 3) ve asetat (reaksiyon 1) ile Asetil.CoA oluşumu gerçekleşir. Elektron dengesinin sağlanması için Asetil.CoA'nın bir kısmı ( $f_{GLX}$ ) glioksilat yolunu (reaksiyon 4b) izleyerek Propiyonil.CoA'ya çevrilir. Buna göre, PAO'ların  $f_{GLX}$ 'e bağlı stokiyometrik ifadesi;

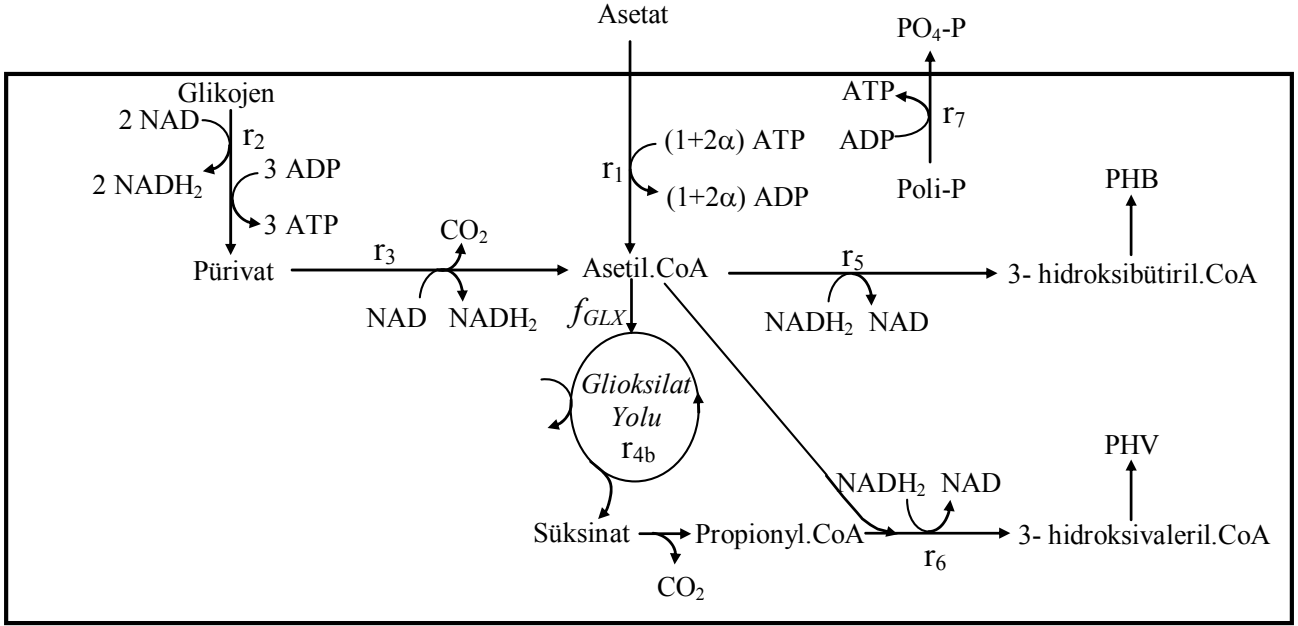


şeklindedir.

Fosfor depolayan organizmaların anaerobik şartlardaki metabolizmasını açıklamak üzere önerilen metabolik model şematik olarak Şekil 4'te verilmektedir.



Şekil 3. Glikojen depolayan organizmaların anaerobik şartlardaki metabolizması



Şekil 4. Fosfor depolayan organizmaların anaerobik şartlardaki metabolizması

### Matematik modelin geliştirilmesi

Önerilen model kapsamında, Henze vd. (1999) tarafından geliştirilen ve üç tip organizmanın (heterotroflar, ototroflar ve fosfor depolayan organizmalar) tanımlandığı ASM2d modeli esas alınmış, heterotroflar ve ototrofların stokiyometri ve prosesleri bu modelde tanımlandığı gibi kabul edilmiştir (Yağcı vd., 2004).

### Fosfor depolayan organizmaların glikojen metabolizması

Smolders vd. (1994) ve Mino vd. (1995) tarafından gerçekleştirilen çalışmalar doğrultusunda, fosfor depolayan organizmalar tarafından glikojen kullanımını ifade etmek üzere  $(1-Y_{SA})$  stokiyometrik ifadesi kullanılmıştır. Anaerobik şartlarda glikojenin PHA depolama prosesini kısıtlaması monod-tipi anahtar fonksiyonu ile ifade edilmiştir.

PAO'ların aerobik şartlarda glikojen depolama prosesi tanımlanmış ve maksimum glikojen depolama hız ifadesi modele dahil edilmiştir. PAO'ların glikojen ile ilgili proseslerinin stokiyometrisi Tablo 1'de, proseslere ait hız ifadeleri ise Tablo 2'de verilmiştir.

### Glikojen depolayan organizmaların modellenmesi

Glikojen depolayan organizmaların stokiyometrisi fosfor salımı ve alımı dışında PAO'larda olduğu gibi ele alınmıştır (Mino vd., 1995; Manga vd., 2001). Buna göre, GAO'lar anaerobik şartlarda asetatı bünyelerine alırken aynı zamanda glikojeni kullanırlar ve  $X_{PHAG}$  depolarlar (Tablo 3).  $X_{PHAG}$ 'nin depolanma prosesi asetat konsantrasyonu ( $S_A$ ) ve glikojen konsantrasyonu ( $X_{GLYG}$ ) ile kontrol edilir (Tablo 4). Aerobik şartlarda depolanan  $X_{PHAG}$ , çoğalma ve glikojenin depolanması prosesleri için kullanılır.  $X_{GLYG}$ 'nin depolanması için oksijen tüketimi olmaz (Manga vd., 2001). Glikojen depolayan organizmaların alt modeline ait stokiyometrik ve kinetik katsayılar Tablo 5'te verilmiştir.

### Sonuçlar

Bu çalışmada, biyolojik aşırı fosfor gideren sistemlerin davranışı, anaerobik koşullarda asetat için rekabet eden PAO ve GAO karışık kültürünün stokiyometrisi açısından değerlendirilmiştir.

Önerilen metabolik modele ait temel reaksiyonlar ve elde edilen stokiyometrik ifadeler sunulmuştur.

Tablo 1. PAO'ların glikojen ile ilgili proseslerinin stokiyometrisi

Proses	S <sub>PO4</sub>	S <sub>A</sub>	S <sub>F</sub>	S <sub>O2</sub>	X <sub>GLY</sub>	X <sub>PP</sub>	X <sub>PHA</sub>
X <sub>PHA</sub> 'nin depolanması	Y <sub>PO4</sub>	-Y <sub>SA</sub>			-(1-Y <sub>SA</sub> )	-Y <sub>PO4</sub>	1
X <sub>GLY</sub> 'nin depolanması				$\frac{1-Y_{GLY}}{Y_{GLY}}$	1		$\frac{1}{Y_{GLY}}$
X <sub>GLY</sub> 'nin lizi			1		-1		

Tablo 2. PAO'ların glikojen ile ilgili proseslere ait hız ifadeleri

Proses	Proses hızı
X <sub>PHA</sub> 'nin depolanması	$q_{PHA} \frac{S_A}{K_A + S_A} \frac{X_{PP}/X_{PAO}}{K_{PP} + X_{PP}/X_{PAO}} \frac{X_{GLY}/X_{PAO}}{K_{GLY} + X_{GLY}/X_{PAO}} X_{PAO}$
X <sub>GLY</sub> 'nin depolanması	$q_{GLY} \frac{X_{PHA}/X_{PAO}}{K_{PHAGLY} + X_{PHA}/X_{PAO}} \frac{K_{MaxGLY} - X_{GLY}/X_{PAO}}{K_{IGLY} + (K_{MaxGLY} - X_{GLY}/X_{PAO})} \frac{S_{O2}}{K_{O2} + S_{O2}} X_{PAO}$
X <sub>GLY</sub> 'nin lizi	b <sub>GLY</sub> X <sub>GLY</sub>

Tablo 3. GAO'ların model stokiyometrisi

Proses	Parametre								
	S <sub>PO4</sub>	S <sub>A</sub>	S <sub>F</sub>	S <sub>O2</sub>	X <sub>GAO</sub>	X <sub>GLYG</sub>	X <sub>PHAG</sub>	X <sub>S</sub>	X <sub>I</sub>
X <sub>PHAG</sub> 'nin depolanması		-				-(1-Y <sub>SAG</sub> )	1		
X <sub>GLYG</sub> 'nin depolanması		Y <sub>SAG</sub>		$\frac{1-Y_{GLYG}}{Y_{GLYG}}$		1	$\frac{1}{Y_{GLYG}}$		
X <sub>GAOs</sub> 'nin çoğalması	-i <sub>PBM</sub>			$\frac{1-Y_{GAO}}{Y_{GAO}}$	1		$\frac{1}{Y_{GAO}}$		
X <sub>GAO</sub> 'nin lizi	v <sub>i,PO4</sub>				-1			1-f <sub>XI</sub>	1-f <sub>XI</sub>
X <sub>GLYG</sub> 'nin lizi			1			-1			
X <sub>PHAG</sub> 'nin lizi		1					-1		

Tablo 4. GAO'ların model proses kinetikleri

Proses	Proses Hızı
X <sub>PHAG</sub> 'nin depolanması	$q_{PHAG} \frac{S_A}{K_A + S_A} \frac{X_{GLYG}/X_{GAO}}{K_{GLY} + X_{GLYG}/X_{GAO}} X_{GAO}$
X <sub>GLYG</sub> 'nin depolanması	$q_{GLYG} \frac{X_{PHAG}/X_{GAO}}{K_{PHAGLYG} + X_{PHAG}/X_{GAO}} \frac{K_{MaxGLYG} - X_{GLYG}/X_{GAO}}{K_{IGLYG} + (K_{MaxGLYG} - X_{GLYG}/X_{GAO})} \frac{S_{O2}}{K_{O2} + S_{O2}} X_{GAO}$
X <sub>GAOs</sub> 'nin çoğalması	$\mu_{GAO} \frac{X_{PHAG}/X_{GAO}}{K_{PHAGgrowth} + X_{PHAG}/X_{GAO}} \frac{S_{PO4}}{K_P + S_{PO4}} \frac{S_{O2}}{K_{O2} + S_{O2}} X_{GAO}$
X <sub>GAO</sub> 'nin lizi	b <sub>GAO</sub> X <sub>GAO</sub>
X <sub>GLYG</sub> 'nin lizi	b <sub>GLYG</sub> X <sub>GLYG</sub>
X <sub>PHAG</sub> 'nin lizi	b <sub>PHAG</sub> X <sub>PHAG</sub>



Tablo 5. Stokiyometrik ve kinetik katsayılar

Parametre		Birim
<b>Stokiyometrik parametreler</b>		
$Y_{SA}, Y_{SAG}$	PHA depolanması için gerekli SA	$g\ KOİ\ g^{-1}KOİ$
$Y_{PO4}$	PHA depolanması için gerekli polifosfat	$g\ P\ g^{-1}KOİ$
$Y_{PAO}, Y_{GAO}$	Dönüşüm oranı	$g\ KOİ\ g^{-1}KOİ$
$Y_{PHA}$	Polifosfat depolanması için gerekli PHA	$g\ KOİ\ g^{-1}P$
$Y_{GLY}, Y_{GLYG}$	Glikojen dönüşüm oranı	$g\ KOİ\ g^{-1}KOİ$
<b>Kinetic parameters (20°C)</b>		
$Q_{PHA}, Q_{PHAG}$	$X_{PHA}$ depolama hız katsayısı	$g\ KOİ\ g^{-1}\ KOİ\ gün^{-1}$
$Q_{GLY}, Q_{GLYG}$	$X_{GLY}$ depolama hız katsayısı	$g\ KOİ\ g^{-1}\ KOİ\ gün^{-1}$
$Q_{PP}$	$X_{PP}$ depolama hız katsayısı	$g\ P\ g^{-1}\ KOİ\ gün^{-1}$
$\mu_{PAO}, \mu_{GAO}$	Maksimum çoğalma hızı	$gün^{-1}$
$b_{PAO}, b_{GAO}$	PAO ve GAO lizi hız katsayısı	$gün^{-1}$
$b_{PP}$	Polifosfat lizi hız katsayısı	$gün^{-1}$
$b_{GLY}, b_{GLYG}$	Glikojen lizi hız katsayısı	$gün^{-1}$
$b_{PHA}, b_{PHAG}$	PHA lizi hız katsayısı	$gün^{-1}$
$K_A$	Asetat yarı doyumluk sabiti	$g\ KOİ\ m^{-3}$
$K_{PS}$	Fosfor depolanması yarı doyumluk sabiti	$g\ P\ m^{-3}$
$K_P$	Fosfor (besi maddesi) yarı doyumluk sabiti	$g\ P\ m^{-3}$
$K_{PP}$	Polifosfat yarı doyumluk sabiti	$g\ P\ g^{-1}\ KOİ$
$K_{MAX}$	$X_{PP}/X_{PAO}$ oranının maksimum değeri	$g\ P\ g^{-1}\ KOİ$
$K_{MAXGLY}, K_{MAXGLYG}$	$X_{GLY}/X_{PAO}$ ve $X_{GLY}/X_{GAO}$ oranlarının maksimum değerleri	$g\ KOİ\ g^{-1}\ KOİ$
$K_{IPP}$	Polifosfat depolanması inhibisyon katsayısı	$g\ P\ g^{-1}\ KOİ$
$K_{IGLY}, K_{IGLYG}$	Glikojen depolanması inhibisyon katsayısı	$g\ KOİ\ g^{-1}\ KOİ$
$K_{PHA}$	Polifosfat depolanmasında PHA doyumluk katsayısı	$g\ KOİ\ g^{-1}\ KOİ$
$K_{PHAgrowth}, K_{PHAGgrowth}$	Çoğalmada PHA doyumluk katsayısı	$g\ KOİ\ g^{-1}\ KOİ$
$K_{PHAGLY}, K_{PHAGLYG}$	Glikojen depolanmasında PHA doyumluk katsayısı	$g\ KOİ\ g^{-1}\ KOİ$
$K_{GLY}, K_{GLYG}$	Glikojen doyumluk katsayısı	$g\ KOİ\ g^{-1}\ KOİ$

Bu sistemler için, önerilen metabolik model doğrultusunda PAO'ların glikojen depolama prosesini ve GAO'ların proseslerini içerecek şekilde bir matematik model geliştirilmiştir.

Matematik modele ait model stokiyometrisi ve proses kinetikleri ile model katsayıları belirlenmiştir.

## Kaynaklar

- Cech, J. S. ve Hartman, P., (1993). Competition between polyphosphate and polysaccharide accumulating bacteria in enhanced biological phosphate removal systems, *Water Research*, **27**, 7, 1219-1225.
- Comeau, Y., Hall, K. J., Hancock, R. E. W., Oldham, W. K., (1986). Biochemical model for enhanced biological phosphorus removal, *Water Research*, **20**, 12, 1511-1521.

- Filipe, C., (1999) Competition between phosphate and glycogen accumulating bacteria: stoichiometry, kinetics and the effect of pH, *Doktora tezi*, Clemson Üniversitesi, Clemson, ABD.
- Henze, M., Gujer, W., Mino, T., Matsuo, T., Wentzel, M. C. Marais, G.v.R. ve Van Loosdrecht, M. C. M., (1999). Activated Sludge Model No 2d, ASM2d, *Water Science and Technology*, **39**, 1, 165-183.
- Henze, M., Gujer, W., Mino, T., Matsuo, T., Wentzel, M. C. ve Marais, G. v. R., (1995). Activated Sludge Model. No. 2, IAWQ Scientific and Technical Report No.3, IAWQ, Londra, İngiltere.
- Liu, W. T., Nakamura, K., Matsuo, T., Mino, T., (1997). Internal energy-based competition between polyphosphate and glycogen-accumulating bacteria in biological phosphorus removal reactors-effect of P/C Feeding Ratio, *Water Research*, **31**, 1430-1438.
- Manga, J., Ferrer, J., Garcia-Usach, F. ve Seco, A., (2001). A Modification to the Activated Sludge Model No. 2 based on the competition between phosphorus-accumulating organisms and glycogen-accumulating organisms, *Water Science and Technology*, **43**, 11, 161-171.
- Metabolism in the Biological Phosphorus Removal Process, *Advances in Water Pollution Control 4: Biological Phosphate Removal Wastewater içinde*, 27-38, Pergamon Press, Oxford, İngiltere.
- Mino, T., Arun, V., Tsuzuki, Y. ve Matsuo, T. (1987). Effect Of Phosphorus Accumulation On Acetate Metabolism In the biological phosphorus removal process, *Biological Phosphorus Removal From Wastewaters. Advances In Water Pollution Control 4*, R. Ramadori: ed., 27-38, Pergamon Press, Oxford.
- Mino, T., Liu, W. T., Kurisu, F. ve Matsuo, T., (1995). Modelling glycogen storage and denitrification capability of microorganisms in enhanced biological phosphate removal processes, *Water Science and Technology*, **31**, 2, 25-34.
- Satoh, H., Mino, T. ve Matsuo, T., (1992). Uptake of organic substrates and accumulation of polyhydroxyalkanoates linked with glycolysis of intracellular carbohydrates under anaerobic conditions in the biological excess phosphate removal processes, *Water Science and Technology*, **26**, 5-6, 933-942.
- Satoh, H., Mino, T. ve Matsuo, T., (1994). Deterioration of enhanced biological phosphorus by the domination of microorganisms without polyphosphate accumulation, *Water Science and Technology*, **30**, 6, 203-211.
- Smolders, G. J. F, Vandermeij, J., Van Loosdrecht, M. C. M. ve Heijnen, J. J., (1994). Stoichiometric model of the aerobic metabolism of the biological phosphorus removal process, *Biotechnology and Bioengineering*, **44**, 7, 837-848.
- Yağcı, N.O., Artan, N., Ubay Çokgör, E., Randall, C. W. ve Orhon, D., (2003). A metabolic model for acetate uptake by a mixed culture of phosphate and glycogen accumulating organisms under anaerobic conditions. *Biotechnology and Bioengineering*, **84**, 3, 359-373.
- Yağcı, N.O., Insel, G., Artan, N. ve Orhon, D., (2004). Modelling and calibration of phosphate and glycogen accumulating organism competition for acetate uptake in sequencing batch reactor, *Water Science and Technology*, **31**, 2, 25-34.