

Petrokimya endüstrisinde aerobik koşullarda PAH ve toksisite giderimi

Oğuzhan GÖK, Delya SPONZA *

Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 35160, Buca, İzmir

Özet

Çevre Koruma Ajansı (EPA) tarafından öncelikli kirleticiler listesinde belirtilen 15 adet poliaromatik hidrokarbonun (PAH) petrokimya endüstrisi atıksularının aerobik sürekli karıştırmalı bir tank reaktörde (SKTR) arıtma verimliliğinin ve toksisitenin giderilmesi amaçlanmıştır. Ramnolipit biyosüpfaktanının aerobik biyolojik arıtma verimi ile bazı kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) bileşenlerinin giderim verimine etkileri incelenmiştir. Aerobik SKTR sistemler 25 günlük çamur yaşında ve 5 günlük hidrolik bekleme sürelerinde işletilmiştir. Petrokimya endüstrisinden alınan atıksuyun ramnolipit (15mg/L) ilaveli SKTR reaktörde toplam PAH konsantrasyonu 65.36 ng/mL olup arıtılmış çıkış suyunda ise toplam PAH konsantrasyonu 8.76 ng/mL ve toplam PAH giderim verimi %87 olarak bulunmuştur. 3 benzen halkalı PAH'larda %74 ile %99 arasında, 4 benzen halkalı PAH'larda (BaA hariç) %71 ile %79 arasında, 5 benzen halkalı PAH'larda %54 ile %74 ve 6 benzen halkalı PAH'larda ise %84 ile %87 arasında değişen giderim verimleri elde edilmiştir. Ramnolipit ilavesi inert KOİ giderim verimini %0'dan %60'a yükseltirken, yavaş ayrışabilen KOİ ve kolay ayrışabilen KOİ giderme verimlerini de sırası ile %2'den %74 ve %78'den %91'e çıkarmıştır. *Vibrio fischeri* akut toksisite testinde organizmanın %50'sinin etkilendiği konsantrasyon (EC_{50}) değerleri tespit edilmiştir. Giriş atıksuyunda sırası ile PAH ve KOİ baz alınarak hesaplanan EC_{50} değerleri 50.65 ng/mL ve 820 mg/L iken çıkış atıksuyunda 5.25 ng/mL ve 68.5 mg/L'ye azalmış olup PAH ve KOİ bazlı akut toksisite giderim verimleri sırasıyla %90 ve %92 olarak tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Aerobik, aktif çamur sistemi, poliaromatik hidrokarbon (PAH), petrokimya, ramnolipit, toksisite.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Delya SPONZA. Delya.sponza@deu.edu.tr; Tel: (232) 412 71 19.

Makale metni 30.11.2009 tarihinde dergiye ulaştırılmış, 01.09.2010 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 28.02.2011 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

PAHs and toxicity removals under aerobic conditions in petrochemical industry

Extended abstract

Petrochemical industry wastewaters are the most important source of the persistent organic compounds PAHs which are toxic, mutagenic and carcinogenic substances. Due to their high toxicity and wide distribution in the environment, including air, water, soils, and sediments, some PAHs have been listed as priority pollutants by the United States Environmental Protection Agency (U.S. EPA). The determination and monitoring of PAHs in environmental samples is necessary and important to human health. Wastewater treatment plants, especially those serving both urban and industrial areas, consistently receive complex mixtures and a wide variety of organic pollutants. Activated sludge system is the most widely used biological wastewater treatment process to treat petrochemical industry wastewaters in Turkey. However, the removal efficiencies of PAHs are low, in the conventional aerobic activated sludge reactor system treating this wastewater in Izmir. In the laboratory studies, an aerobic completely stirred tank reactor (CSTR) was used for the biodegradation of PAHs in the wastewater taken from the influent of aerobic activated sludge tank of the petrochemical industry wastewater treatment plant in Izmir. The removal efficiencies of acenaphthene (ACT), fluorene (FLN), phenanthrene (PHE), anthracene (ANT), carbazole (CRB), fluoranthene (FL), pyrene (PY), benz [a] anthracene (BaA), chrysene (CHR), benz [b] fluoranthene (BbF), benzo [k] fluoranthene (BkF), benzo [a] pyrene (BaP), indeno [1,2,3-cd] pyrene (IcdP), dibenz [a,h] anthracene (DahA), benzo [g,h,i] perylene (BghiP) were determined in wastewater. The present study was primarily motivated to investigate the potential application of a biosurfactant (rhamnolipid) in order to increase the biodegradability of a raw wastewater taken from a petrochemical industry treatment plant. 15 mg/L rhamnolipid was useful to enhance the biodegradation performances of 15 PAHs. The yield of 3 ring PAHs removal was almost 92% and 99% for ANT and ACT PAHs, respectively. The administration of 15 mg/L rhamnolipid increased the PAHs removals from 72%, 78% and 80% up to 80%, 92% and 99%, respectively, for CRB, ANT and ACT PAHs. Removals of 4 ring PAHs (FL, PY, and CHR) were significantly higher in the presence of 15 mg/L rhamnolipid (71%, 60% and 79%, respectively) in comparison to rham-

nolipid free conditions (69%, 60% and 65%). Treatment with rhamnolipid (15 mg/L) caused a significant increase of 5 and 6 ring PAHs degradation. The PAHs removal efficiencies increased from 45%, 67% and 57% up to 54%, 73% and 86% for BkF, BaP and DahA. PAHs treatment with rhamnolipid slightly increases the PHE BaA and BbF, PAHs removals. PAH treatment with rhamnolipid was beneficial for the degradation of all ring PAHs with a total PAHs removal yield of 87% in comparison to 74% in the rhamnolipid free case. Aerobic degradation in the CSTR process was very efficient for all ring PAHs removal. The total COD removals were around 88% in the CSTR reactor containing 15 mg/L rhamnolipid. The soluble COD removal efficiencies were 93% and 80% in rhamnolipid added and non-added CSTR reactors, respectively. The readily and slowly degradable COD concentrations were determined as 1025 and 500 mg/L in the influent of petrochemical industry wastewater, respectively, in the CSTR reactor containing 15 mg/L rhamnolipid. The readily and slowly degradable COD were removed with treatment efficiencies of 91% and 74%, respectively. These indices were removed with removal efficiencies of 78% and 2% in the CSTR reactor without rhamnolipid. The non-degraded inert COD concentrations were measured as 170 mg/L in the influent of the raw petrochemical industry wastewater, while the inert COD concentrations decreased to 68 mg/L in the effluent of CSTR reactor resulting in an inert COD removal efficiency of 60% in the CSTR reactor containing 15 mg/L rhamnolipid. The inert COD concentrations increased from 50 and 170 mg/L to 65 and 232 mg/L in the effluent of the control and without rhamnolipid reactors, respectively. However, the inert COD concentrations decreased in the aerobic reactor containing rhamnolipid as aforementioned. The removal in metabolic product COD was also, 99% in the reactor with rhamnolipid while this parameter increased in the control and in the rhamnolipid free reactors. The effective PAHs concentration affecting the half of *Vibrio fischeri* organism (EC_{50} value) reduced from 50.65 ng/mL to 5.25 ng/mL at the end of the aerobic treatment at a SRT of 25 days. The EC_{50} value for COD reduced from 820 mg/L to 68.5 mg/L after aerobic treatment. Toxicity removals originated from PAHs and COD were 90% and 92%, respectively.

Keywords: Aerobic, activated sludge system, polycyclic aromatic hydrocarbon (PAHs), petrochemical, rhamnolipid, toxicity.

Giriş

Poliaromatik hidrokarbonlar (PAH), iki ve daha fazla benzen halka ile oluşmuş düz, küme veya açışal olarak birbirine eklenmiş polar olmayan kimyasal yapılardır. Toksik, mutajenik ve kanserojen özelliğe sahiptirler. Çevre Koruma Ajansı (EPA) tarafından 16 adet PAH için öncelikli kirleticiler listesi yayınlanmıştır (EPA, 2002; Buseti vd., 2006). PAH'ların çevresel kaynakları; tam yanmamış fosil yakıtlar, kentsel yüzeysel sular, tanker kazaları, evsel ve endüstriyel atıksu deşarjları, taşıtlardan ve sanayiden kaynaklanan emisyonlar sayılmaktadır (Kanaly vd., 2000). Petrokimya sanayi; nafta, LPG, gazyağ gibi petrol ürünleri veya doğal gaza dayalı temel girdileri kullanarak plastikler, lastik ve elyaf hammaddeleri ve diğler organik ara maddeleri üreten bir sanayi koludur (Petkim, 2009). Petrokimya endüstrisi bünyesinde birçok farklı kimyasal madde üretimi yapan fabrikalar bulundurmakta ve bu fabrikalarda yüksek miktarda su kullanılmaktadır. Bu sebeple, petrokimya endüstrisi atıksuyunda farklı türde ve konsantrasyonda kirleticiler içermektedir. Petrokimya endüstrisi atıksularının arıtımında aktif çamur sistemleri yaygın olarak kullanılmaktadır (Zhao vd., 2006). PAH'ların suda çözünürlük katsayısı çok düşük olduğundan klasik arıtma yöntemleriyle giderilmeleri oldukça güç olmaktadır (Santos vd., 2008). Aerobik koşullar altında, PAH'ların düşük konsantrasyonda arıtma çalışmasında, düşük moleköl ağırlığında PAH'ların yüksek moleköl ağırlığındaki PAH'lara göre daha kolay ayrışabildiği belirtilmiştir (Trably vd., 2006). PAH'ların çözünürlüklerini arttırarak arıtılmasını gerçekleştirmek için arıtma sistemi ilave yardımcı bir takım maddeler kullanılmaktadır. Arıtma sistemi içerisinde yardımcı malzeme olarak biyolojik sürfaktan kullanımı önemli bir yere sahip olduğu vurgulanmıştır (Mulligan, 2001). Biyosürfaktanlar karbonhidrat, hidrokarbon, yağları karbon kaynağı olarak kullanan aerobik mikroorganizmalar tarafından üretilmektedir (Bognolo, 1999). Kullanımı birçok avantajı beraberinde getirmektedir. Bu avantajlar arasında; sıcaklık, pH ve tuzluluk değişimlerinden etkilenmemekte ve kendileri de biyolojik olarak ayrışabilir olmaları, kolay temini ve ucuz olmaları sayılmaktadır (Kosaric, 2001).

Endüstriyel tesislerin atıksularının arıtımında aktif çamur sisteminin kullanılması beraberinde bazı problemleri de getirmektedir. Çıkış atıksuyunda yüksek KOİ, toksik maddeler, biyolojik parçalanmanın inhibisyona uğraması, şok organik yüklemeler ve zayıf çamur çökmesi sayılabilir. Endüstriyel atıksu arıtma tesisi çıkış atıksuyunda KOİ parametresi deşarj standartlarının sağlanmasında önemli bir yere sahiptir. Sadece toplam KOİ veya çözünmüş KOİ'nin tespit edilmesi yeterli olmayabilir. Aktif çamur sisteminin çıkış atıksuyunda organik maddelerin biyolojik olarak parçalanabilirliğinin tespitinde kolay ayrışabilen KOİ, yavaş ayrışabilen KOİ, inert KOİ bileşenlerinin tespit edilmesi gerekmektedir. İntert KOİ parametresi arıtma sisteminde bulunan PAH ve KOİ'yi gideren aerobik bakterilerin metabolizmalarında mikrobiyal üründen oluşan KOİ'nin de değerlendirilmeye alınması önemlidir. Özellikle endüstriyel atıksu arıtma tesisi giriş atıksuyunda bazı inert maddeler biyolojik arıtma boyunca giderilemeyebilir ve arıtma tesisinden girdiği gibi çıkar (Germirli vd., 1998). Ayrıca aktif çamurda bakterilerin hidroliz reaksiyonları sırasında da oluşan metabolik mikrobiyal ürünler de inert olabilir. Bu KOİ bileşenlerinin tanımlanması özellikle refraktori bileşikler içeren petrokimya endüstrisi atıksularının arıtılması sırasında organik madde tiplerinin ayrıştırıldığıının bilinmesi açısından önemli bir yere sahiptir.

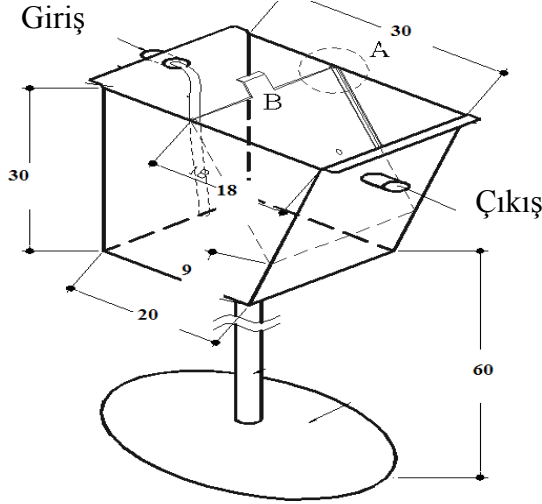
Bu çalışmada, bir petrokimya endüstrisi atıksu arıtma tesisi havalandırma havuzu girişinden alınan atıksu ile beslenmiş SKTR reaktör sisteminde 15 adet PAH'ın giderim verimlerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Aerobik arıtma tesislerinin planlanmasında ve deşarj standartlarının sağlanmasında önemli bir yere sahip olan KOİ parametresinin alt bileşenlerinin tespiti yapılmış ve arıtma verimleri incelenmiştir. *Vibrio fischeri* özel bakteri türü kullanılarak PAH ve KOİ bazlı akut toksisite testleri ile giderimleri araştırılmıştır.

Materyal ve yöntem

Deneyset

Sürekli karışimli tank reaktör (SKTR) 9.0 L havalandırma ünitesi ile 1.3 L çökeltim tankından oluşmakta olup paslanmaz çelikten yapılmıştır.

İki ünite 45 derecelik bir açı yapacak şekilde bir plaka ile ayrılmıştır. Bu plaka üzerinde çamurun geri dönüşümü için delikler mevcuttur. Atıksu beslemesi ve havalandırma tabandan yapılmıştır. Bekleme süresi boyunca reaktörden çıkış suları ise üstten alınmıştır. Sistem yapılandırması Şekil 1’de verilmiştir.



Şekil 1. Sürekli tam karışım tank reaktör (SKTR) sistemi

Atıksu ve aşı mikroorganizma

Çalışma boyunca atıksu İzmir’deki bir petrokimya endüstrisi atıksu arıtma tesisi havalandırma ünitesi girişinden alınmıştır. Aşı mikroorganizma ise aynı arıtma tesisinin son çökeltim ünitesinin geri devir hattı üzerinden alınmıştır.

İşletme parametreleri

Aerobik reaktörde debi 2 L/gün, hidrolik bekleme süresi (HBS) 5 gün ve çamur yaşı (ÇY) 25 gün olarak ayarlanmıştır. Uzun havalandırma aktif çamur sisteminde organik yükleme 0.35 kg KOİ/m³.gün, F/M oranı 0.12 kg KOİ /kg UAKM. gün ve çamur yaşı 20 gün olarak belirlenmiştir. Reaktörün işletme süresince pH’ı 7±0.5’e, sıcaklık 25±2°C’ye çözünmüş oksijen de 4±1 mg/L olarak ayarlanmıştır.

Analitik yöntemler

Giriş atıksuyunda askıda katı madde (AKM), uçucu askıda katı madde (UAKM), Standart Metot’larda belirtilen prosedüre göre yapılmıştır (APHA, 2005). Giriş ve çıkış atıksuyunda refluks kolorimetrik metot kullanılarak 600 nm

dalga boyunda AquaMED model spektrofotometrede KOİ ölçümleri yapılmıştır.

İnert KOİ, kolay ayrışan KOİ ve yavaş ayrışan KOİ ölçümleri Ekama ve diğerleri (1986) tarafından saptanan metoda göre yapılmıştır. İner KOİ deneyi için 3 adet kesikli reaktör kullanılmıştır. İlk reaktörde toplam KOİ, ikinci reaktörde toplam çözünmüş KOİ, üçüncü reaktörde ise kullanılan KOİ değerine eşdeğer sentetik glikoz çözeltisi kullanılmıştır. KOİ değeri bir minimum veya sabit bir değere ulaştığında deneysel çalışma sonlandırılmıştır. Her üç sistem aynı başlangıç KOİ’sine sahip olduğundan, atıksuyun minimum KOİ değeri ile glikozun KOİ değeri arasındaki fark atıksuyun inert KOİ’sini vermektedir (Germirli vd., 1991). Kolay ayrışabilen KOİ ölçümü ise atıksuda organik maddenin elektron transferi ile oksitlenmesi için gerekli olan oksijen miktarının belirlenmesi ile saptanmıştır. Bir litre atıksu ve sentetik glikoz çözeltisi ayrı ayrı 50 mg/L AKM içerecek şekilde aşılanmış ve bir hafta kesikli beslemeli çalıştırılarak akline edilmiştir. Bu sürenin sonunda kesikli sistem bir saat sürekli havalandırılmış ve yarım saat ara ile çözünmüş oksijen (Ç.O.) ölçümleri yapılmıştır. Kolay ayrışabilen KOİ konsantrasyonu, çözünmüş oksijenin başlangıç seviyesi ile yavaş azalmaya başladığı seviye arasındaki fark (mg/L.saat) cinsinden hesaplanarak $[(\text{Ç.O}_2 \text{ değişimi})/(1-Y)]$ denkliğinden bulunmuştur. Y, dönüşüm oranı olup (toplam çözünmüş KOİ)/(çözünmüş KOİ) den hesaplanmıştır. Yavaş ayrışan KOİ konsantrasyonu ise, $[(\text{Çözünmüş KOİ}-(\text{kolay ayrışan KOİ}+\text{inert çözünmüş KOİ}))]$ denkliği ile saptanmıştır (Ekama vd., 1986). Biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ₅) ölçümlerinde WTW Oxi Top 6 cihazı kullanılmış olup 5 günlük inkübasyon sonuçları göz önüne alınmıştır. pH, çözünmüş oksijen ve sıcaklık ölçümleri WTW MultiLine P3 pH / Oxi-SET cihazı kullanılarak günlük olarak yapılmıştır. Diğer taraftan TN, TP, NH₄, NO₂, NO₃ ölçümleri sırası ile 14537, 14729, 14752, 14776, 14773 kodlu Merck tarafından üretilmiş kitlerle Nova Pec. II fotometrede yapılmıştır. Yağ-gres analizi Standart Metot 5520-B’de belirtilen gravimetrik yöntemle yapılmıştır (APHA, 2005). PAH tayininde, GC-MS (Agilent 7890-5975) cihazı

ve taşıyıcı kolan olarak HP5-MS kullanılmıştır. PAH ölçümleri için numunelerin hazırlık aşamalarında, önce atıksu örneği 0.45 µm por çaplı filtreden geçirildi. Daha sonra, 47 mm çapında ve içerisinde XAD-2 amberlit reçine bulunan kolondan geçirilerek reçine kısmı aseton/hekzan (v/v) karışımı ile çıkartılmıştır. Üzerine 30 ml aseton/hekzan ilave edilerek 60 dakika sonikatör cihazında bekletilmiştir. Vial içerisinde faz ayırımı yapılarak ultra saf azot gazı ile numune miktarı 2 mL'ye kadar azaltılmıştır. Azaltılmış numunede bulunan PAH'lar clean-up aşamasından sonra hacimleri 1 mL'ye kadar düşürülmüştür. Örneklerde asenaftalen (ACT), floren (FLN), penantren (PHE), antrazen (ANT), karbazol (CRB), floranten (FL), piren (PY), benzo[a]antrazen (BaA), şirisen (CHR), benzo[b]fluranten (BbF), benz[k]fluranten (BkF), benzo[a]piren (BaP), indeno[1,2,3-cd]piren (IcdP), dibenz [a,h]antrasen (DahA) ve benzo[g,h,i]piren (BghiP) adlı PAH'ların analizleri yapılmıştır.

Kimyasallar

PAH analizlerinde kullanılan aseton, hekzan, petrol eteri, diklorometan solventleri >%99 saflıkta olup Na₂SO₄, alumina ve silika Sigma Aldrich-Merck kimyasal şirketlerinden temin edilmiştir. R1 (C₂₆H₄₈O₉) ve R2 (C₃₂H₅₈O₁₃) karışımı olan ramnolipit biyosüfaktanı JBR biyosüfaktan şirketinden sağlanmıştır.

LUMIStox toksisite testi

PAH'ların toksisitelerinin tespiti için *Vibrio fischeri* NRRL-B-11177 dondurulmuş özel bakteri türü kullanılmıştır. Işık geçirgenliğinin zamanla azalmasına bağlı olarak (5-10-30 dakika) Lange firmasının belirlediği standart prosedüre göre akut toksisite ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Standart kültürler *Vibrio fischeri* NRRL-B-11177 (LCK 491) DR LANGE firmasından temin edilmiştir. Örnek numune içerisinde söz konusu bakterinin biyolojik olarak yaydığı lüminesans seviyesinin tespiti LUMISmini cihazı ile yapılmıştır. Test öncesinde numuneler 9000 devirde 15 dakika süre ile santrifüjlenmiş ve üst sıvıları kullanılmıştır. Örnek pH'ı 7±0.2 arasında 0.1 N HCl veya NaOH ile ayarlanmıştır. Ölçümler 15-20 °C sıcaklıkta yapılmıştır. Örnek seyrelmeleri %2'lik NaCl ile yapılmıştır. Aynı zamanda NaCl kontrol ölçümü için de kullanılmıştır. Örneklerde bakteri

ilavesi ile lüminans değerlerinin en yüksek olduğu 30 dakikalık inkübasyon süresinde baz alınmış ve sonuçlar yüzde (%) olarak kayıt edilmiştir. Yüzde inhibisyon değerinin zamanla artması toksisitenin de arttığını göstermektedir. Toksikite değerlendirmesi; % inhibisyon değerinin %0-5 arasında "toksik değil", %5-20 arasında "toksik olabilir", %20-90 arasında ise "toksik" olarak sınıflandırılmıştır.

Bulgular ve tartışma

Petrokimya endüstrisine ait arıtma tesisi havalandırma havuzu girişinden alınan atıksuyun karakterizasyonu Tablo 1'de verilmiştir. Petrokimya endüstrisi bünyesinde naftalen, toluen ve benzen gibi organik maddeleri üreten birçok tesisi bulundurmakta olup buna bağlı olarak çok farklı kirletici özelliğine sahip değişik bileşenleri içermektedir. Bu atıksu özelliği, petrokimya endüstrisi ile çalışmalarda bulunan diğer araştırmacıların sonuçları ile paralellik göstermektedir (Ma vd., 2009).

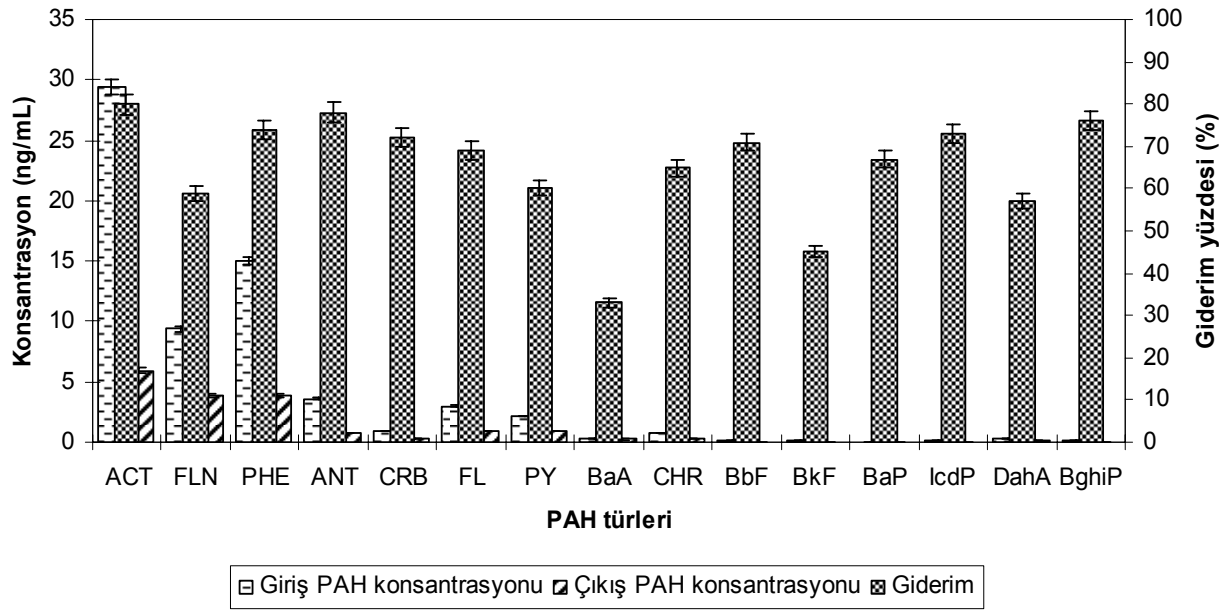
Ramnolipit içermeyen SKTR reaktörde PAH giderimi

Laboratuvar koşullarında aerobik SKTR reaktör sistemleri petrokimya endüstrisi arıtma tesisi havalandırma havuzu girişinden alınan atıksu ile beslenmiştir. Sistem besleme atıksuyuna ramnolipit ilave edilmemiştir. Şekil 2'de aerobik SKTR sistem giriş atıksuyunda PAH konsantrasyonu 65.36 ng/mL iken, çıkış atıksuyunda 17.25 ng/mL'ye azalmış olup %74'lük giderim sağlanmıştır. 15 adet PAH türü içerisinde giriş atıksuyunda ACT ve FLN PAH'larının konsantrasyonları 29.43 ve 9.38 ng/mL'den çıkış atıksuyunda konsantrasyonları 5.91 ve 3.87 ng/mL'ye azalmıştır. ACT ve FLN PAH'larının arıtma verimleri sırası ile %80 ve %59 olmuştur. PHE ve ANT PAH'larının giriş atıksuyunda konsantrasyonu 15.01 ve 3.61 ng/mL'dir. Çıkış atıksuyunda bu PAH'ların konsantrasyonları 3.85 ve 0.77 ng/mL'ye azalmış olup arıtma verimleri %74 ve %78 olmuştur. CRB ve FL'nin giriş atıksuyundaki konsantrasyonları 0.90 ve 2.98 ng/mL'den, çıkış atıksuyunda CRB ve FL konsantrasyonları 0.25 ng/mL ve 0.91 ng/mL'ye düşerek %72 ve %69 arıtma verimleri sağlanmıştır. Giriş atıksuyunda PY ve BaA konsantrasyonları 2.19 ve 0.36 ng/mL iken çıkış atıksuyunda 0.89 ve

Tablo 1. Petrokimya endüstrisi arıtma tesisi havalandırma ünitesi giriş atıksuyu özeliği

Parametreler	Konsantrasyon ^a	Parametreler	Konsantrasyon ^a
pH	6.9-7.8	Toplam N	10.41-14.50
Sıcaklık	18.3-20.1	Toplam P	8.63-10.25
Çözünmüş kksijen	1.02-1.42	Amonyum	2.45-3.41
Toplam KOİ	1450-1905	Nitrat	1.74-1.98
Çöz. KOİ	950-1200	Nitrit	0.046-0.11
BOİ ₅	240-384	Yağ-gres	145-206
AKM	150-225	Toplam PAH	49.70-81.02 ^b

^akonsantrasyon (pH and sıcaklık hariç) (mg/L), ^bPAH konsantrasyon (ng/mL)



Şekil 2. Ramnolipit ilavesiz aerobik SKTR sistemde PAH konsantrasyonları ve giderim oranları (Toplam PAH_{giriş} = 65.36 ng/mL, Toplam PAH_{çıkış} = 17.25 ng/mL)

0.24 ng/mL'ye azalmış olup giderim verimleri ise %60 ve %33 olarak elde edilmiştir. CHR ve BbF PAH türleri konsantrasyonları giriş atıksuyunda da 0.72 ve 0.08 ng/mL iken çıkış atıksuyunda 0.25 ve 0.02 ng/mL'ye azalmış olup arıtma verimleri %65 ve %71 olarak tespit edilmiştir. Sistem giriş atıksuyunda BkF ve BaP konsantrasyonları 0.09 ve 0.07 ng/mL olup çıkış atıksuyunda bu PAH'ların konsantrasyonları 0.05 ve 0.02 ng/mL'ye azalmış ve BkF ve BaP PAH'larının giderim verimleri %45 ve %67 olarak tespit edilmiştir. Giriş atıksuyunda IcdP, DahA ve BghiP PAH'larının konsantrasyonları sırası ile 0.12, 0.27 ve 0.09 ng/mL iken çıkış atıksuyunda 0.03, 0.11 ve 0.02 ng/mL olarak

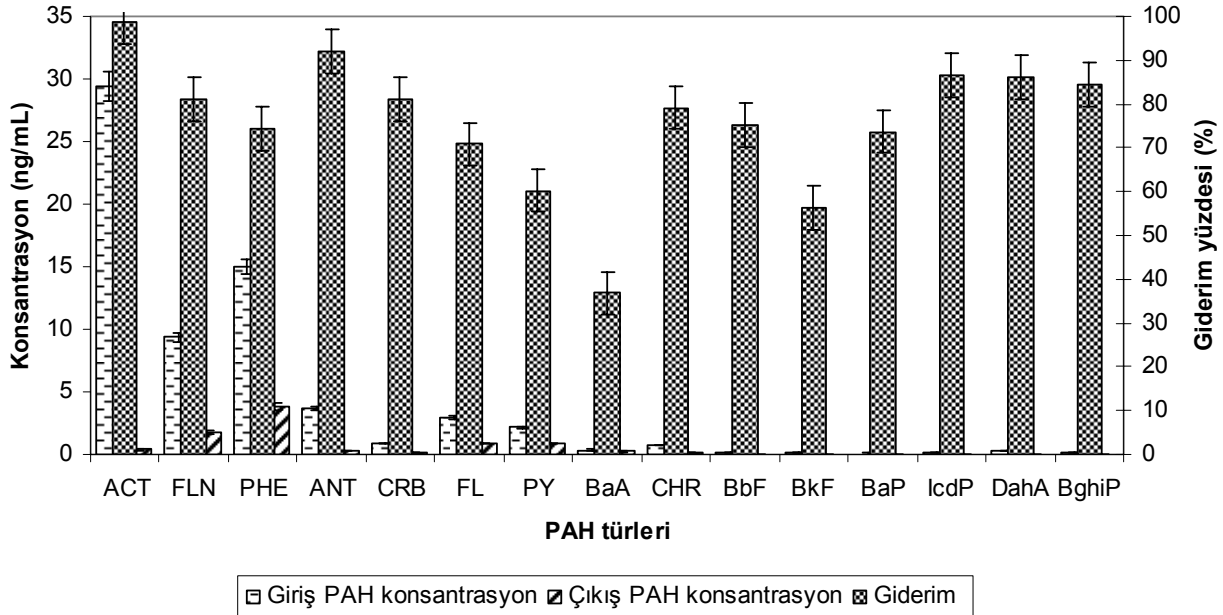
ölçülmüştür. Bu PAH'ların arıtma verimleri sırası ile %73, %57 ve %76 olmuştur.

Ramnolipit biyosüpfaktanın PAH giderim verimine etkisi

Daha önce yapılmış olan bir çalışmada ramnolipit biyosüpfaktanın aerobik SKTR sistemde PAH'ların giderim verimi üzerine etkisi araştırılmıştır (Sponza ve Gök, 2009). Değişik ramnolipit konsantrasyonlarında (15-30-50-150 mg/L) en yüksek PAH giderim verimlerinin sağlandığı optimum ramnolipit konsantrasyonunun 15 mg/L olduğu tespit edilmiştir. SKTR reaktör sistem giriş atıksuyuna 15 mg/L ramnolipit ilave edildiğinde ACT ve FL PAH'larının

giderim verimleri %80 ve %59'dan %99 ve %81'e, ANT ve IcdP'nin giderim verimleri %78 ve %73'den %92 ve %87'ye, DahA ve BghiP'nin giderim verimleri ise %57 ve %76'dan %86 ve %84'e çıkmıştır. FL, BaA ve BkF ramnolipit biosürfaktanının giderim verimine etkisinin en az olduğu PAH türleridir. FL, BaA ve BkF PAH'larının giderim verimleri sırası ile %69'dan %71'e, %33'den %37'ye ve %45'den %54'e çıkmıştır (Sponza ve Gök, 2009). Şekil 3'te görüleceği üzere, 15 mg/L ramnolipit içeren besleme atıksuyu ile işletilmiş aerobik SKTR sisteminde 15 adet PAH türünün giriş ve çıkış atıksuyunda konsantrasyon değerleri ile arıtma verimleri bulunmaktadır. Sistem giriş atıksuyunda toplam PAH konsantrasyonu 65.36 ng/mL olarak ölçülmüş olup çıkış atıksuyunda ise 8.76 ng/mL'ye düşmüştür. Aerobik SKTR sistemde toplam PAH'ın giderim verimi %87 olmuştur. Giriş atıksuyunda ACT ve FLN PAH'larının konsantrasyonu 29.43 ve 9.38 ng/mL'dir. Adı geçen PAH'lar için SKTR çıkış atıksuyunda konsantrasyonları 0.38 ve 1.76 ng/mL'dir. Buna göre ACT ve FLN PAH'larının arıtma verimleri sırası ile %99 ve %81 olmuştur. Giriş atıksuyunda PHE ve ANT PAH'larının konsantrasyonu 15.01 ve 3.61 ng/mL'dir. Sis-

tem çıkış atıksuyunda PHE ve ANT konsantrasyonları 0.17 ve 0.87 ng/mL'dir. PHE ve ANT PAH'larının arıtma verimleri sırasıyla %74 ve %92 olmuştur. Giriş atıksuyunda CRB ve FL PAH'larının konsantrasyonları 0.90 ve 2.98 ng/mL iken çıkış atıksuyunda 0.17 ve 0.87 ng/mL'ye azalmış olup arıtma verimleri %80 ve %71 olarak tespit edilmiştir. Giriş atıksuyunda PY ve BaA PAH'larının konsantrasyonu 2.19 ve 0.36 ng/mL olup çıkış atıksuyunda konsantrasyonları 0.87 ve 0.22 ng/mL'ye düşmüştür. Buna göre PY ve BaA'nın arıtma verimleri %60 ve %37 olmuştur. Giriş atıksuyu CHR ve BbF PAH'larının konsantrasyonu 0.72 ve 0.08 ng/mL'den, çıkış atıksuyunda CHR ve BbF konsantrasyonları 0.15 ve 0.02 ng/mL'ye azalmıştır. CHR ve BbF'nin arıtma verimleri sırası ile %79 ve %74 olmuştur. Giriş atıksuyunda BkF ve BaP PAH'larının konsantrasyonu 0.09 ve 0.07 ng/mL'dir. Çıkış atıksuyunda bu PAH'ların konsantrasyonları 0.04 ve 0.01 ng/mL olarak ölçülmüştür. Buna göre BkF ve BaP PAH'larının arıtma verimleri sırası ile %54 ve %73 olmuştur. Giriş atıksuyunda IcdP, DahA ve BghiP PAH'larının konsantrasyonları sırası ile 0.12, 0.27 ve 0.09 ng/mL tespit edilmiştir. Çıkış atıksuyunda IcdP, DahA ve BghiP PAH'ların



Şekil 3. Ramnolipit ilaveli (15 mg/L) besleme atıksuyu ile işletilmiş aerobik SKTR sistemde PAH konsantrasyonları ve giderim oranları
(Toplam PAH_{giriş} = 65.36 ng/mL, Toplam PAH_{çıkış} = 8.76 ng/mL)

konsantrasyonları sırası ile 0.01, 0.03 ve 0.01 ng/mL'ye düşmüştür. IcdP, DahA ve BghiP PAH'larının arıtma verimleri sırası ile %87, %86 ve %84 olmuştur (Şekil 3). 3 benzen halkalı PAH'ların giderim verimleri %74 ile %99 arasında, 4 benzen halkalı PAH'ların giderim verimleri (BaA hariç) %71 ile %79, 5 benzen halkalı yapılarda PAH'ların giderim verimleri %54 ile %74 ve 6 benzen halkalı PAH'ların giderim verimleri ise %84 ile %87 arasında gerçekleşmiştir. Şekil 3'te görüleceği üzere ramnolipit özellikle yüksek halka yapısına sahip PAH'ların arıtılmasında büyük katkı sağlamıştır. Ramnolipit, aerobik SKTR sistemde aktif çamur bakterilerinin karbon ve enerji kaynağı olan organik madde ile birlikte PAH'ların bün-yeye alınmasını yardımcı olmuştur.

Biyosümfaktanlar, yüzeysel ve yüzeyler arasındaki gerilimi düşürerek, hidrofilik ve hidrofobik faaliyetler göstermektedir (Bognolo, 1999). Bu özellikleri nedeni ile bir takım mekanizmalar sayesinde PAH'ların giderilmesi gerçekleştirilmektedir (Randhır vd., 2003). Bu mekanizmalar; (I) biyosümfaktan misellerinin PAH'ları doğrudan almaları ve bakteri hücrelerine sunması, (II) misellerin PAH'ı su fazında bırakarak bakteri hücrelerine sunması (III) bakteri hücrelerinin alımı kolaylaştırmak için biyosümfaktan misellerin yardımı ile PAH'ın alımı (IV) biyosümfaktanın PAH'ı parçalaması ile biyosümfaktanın da besin maddesi olarak bakteri hücrelerine alımı şeklindedir. PAH giderim veriminin artışı sağlamada biyosümfaktanın uygulanabilir miktarı ve mikroorganizmalar tarafından kullanımı için tür seçimi etkili olmuştur. PAH'ların aerobik ortamda biyolojik parçalanması çalışmasında benzen halka sayısının artışı ile ayrışmanın güç olduğu belirtilmiştir ve 3 ve 4 halkalı PAH türlerinin giderim verimlerinin aerobik ortamda sadece %56-67 arasında olduğu rapor edilmiştir (Pathak vd., 2009). Çalışmamızda ramnolipit ilaveli sistemde (BaA hariç) 3 ve 4 halkalı yapılarda %60 ile %99 arasında arıtma verimleri elde edilmiştir. Bir başka aerobik ortamda PAH giderim çalışmasında ise >3 halkalı PAH'ların giderim verimlerinin çok düşük olduğu belirtilmiştir (Whang vd., 2008). Bu çalışmamızda, bu görüşün aksine 15 mg/L ramnolipid ilave edilerek halka sayısının artması ile özellikle 5 ve 6

halkalı yapılarda %54 ile %87 arasında bir arıtma verimi sağlanmıştır. Sartaros ve diğerleri (2005) tarafından yapılan bir çalışmada sümfaktan ilavesi ile birlikte 25°C'de ANT ve PY'nin giderim verimleri sırası ile %33'den %50'ye ve %27,6'dan %44'e çıktığı belirtilmiştir. Çalışmamızda ramnolipit ilavesiz sistem ile ramnolipit ilaveli sistemin ANT ve PY PAH'larının giderim verimleri karşılaştırıldığında ANT'de %78'den %92'ye, PY'de ise %60 olarak gerçekleşmiştir. ANT PAH'ının *Bacillus circulans* marina mikroorganizmasında üretilen biyosümfaktan ile giderim çalışmasında, ANT'nin üretilen biyosümfaktan ile giderim verimini %45'den %69'a arttırdığını rapor edilmiştir (Das vd., 2008). Aerobik ortamda FLN PAH türünün *Rhodococcus rhodochrou* mikroorganizması tarafından üretilen biyosümfaktan ile %67 oranında arıtımı sağlanmıştır (Kolomytseva vd., 2009). Diğer bir çalışmada, aktif çamur sisteminde Tween 80 ilavesi ile FLN PAH'nın giderme veriminin %34'den %54 çıktığı tespit edilmiştir (Whang vd., 2008). Bizim çalışmamızda FLN PAH'ın ramnolipit ilavesi ile birlikte arıtma verimi %59'dan %81'e yükselmiştir.

KOİ ve KOİ bileşenlerinin giderimleri

Petrokimya endüstrisi atıksuyunda mevcut organik maddeler giderimi aktif çamur sistemlerinin tasarımında ve modellemesinde önemli bir yere sahiptir. Sadece organik karbonun temsili ile arıtmanın mekanizmasının gerçekleştirilmesi yetersiz kalabilir. Bu yüzden aktif çamur sistemi ile arıtma yapan bir petrokimya endüstrisi atıksuyunda KOİ'nin tüm bileşenlerinin tesis tasarımında değerlendirilmesi daha doğru bir yaklaşımdır. KOİ bileşenleri olarak da kolay ve yavaş ayrışabilen olarak değerlendirilmelidir. Kolay ayrışabilen KOİ parametresi mikroorganizmalar tarafında kolayca absorbe edilebilen basit çözünmüş moleküllerden oluşmaktadır. Yavaş ayrışabilen KOİ'den oluşan maddeler partikül, koloidal ve kompleks bazı organik molekülleri içermektedir. Bu maddelerin absorpsiyonu ve tüketimi için enzimatik parçalanması gerekmektedir. Alıcı ortam deşarj limitlerinin sağlanmasında inert KOİ bileşenleri önemli bir yere sahiptir. Çünkü bu bileşenler biyolojik arıtma sisteminde biyokimyasal reaksiyona girmezler ve çıkış atıksuyunda önemli bir konsant-

rasyona sahiptirler. İnert bileşenler; çözülmüş inert KOİ (hiçbir biyokimyasal reaksiyondan etkilenmeden reaktörden çıkar) ve partiküler inert KOİ (bu bileşen başlangıçta atıksuda mevcut olup fazla çamur ile birlikte sistemden ayrılır) olarak sınıflandırılabilir (Germirli vd., 1991). Aerobik hidrolizde yavaş ayrışabilen KOİ, kolay ayrılabilir KOİ'ye ve inert KOİ'nin alt bileşenine dönüştürülür. Çözünür mikrobiyal ürünler, yavaş parçalanabilir organik maddelerin hidrolizi ile kolay parçalanabilir organik maddeleri oluşturur. Endojen faz aşamasında biyokütlenin çürümesinden sonra bakteri hücrelerinde depo malzemelere dönüştürülür. Bakteri hücresine alınan bu organik maddelerin hidrolize etmesi sonucunda hücre büyümesinde enerji ve karbon kaynağı olarak kullanılırlar. Bu çalışmada, kullanılan ramnolipit, PAH'ların ve KOİ bileşenlerin kütle transferini arttırmakta ve bu bileşenlerin bakteri hücresinin tutunmasına bünyesine alımında katkı sağlamıştır.

Çalışmanın bu aşamasında, farklı KOİ bileşenlerin giderimlerini belirlemek için üç adet aerobik reaktör sistemi işletilmiştir. Bu reaktör sistemler evsel atıksu arıtan, 15 mg/L ramnolipit içeren ve ramnolipitsiz reaktörlerdir. Toplam, çözülmüş, kolay ayrışabilen, yavaş ayrışabilen, inert, metabolik ürünler KOİ'lerin reaktör giriş ve çıkış konsantrasyonları ile giderim verimlerine ait veriler Tablo 2'de gösterilmiştir. 15 mg/L ramnolipit ilaveli reaktör sisteminde toplam

KOİ ve çözülmüş KOİ giderim verimleri sırası ile %88 ve %93 iken ramnolipit ilavesiz sistemde toplam KOİ ve çözülmüş KOİ giderim verimleri %60 ve %80 olmuştur. Ramnolipit ilavesi ile kolay ve yavaş ayrışabilen KOİ giderim verimleri sırası ile %78'den %91'e ve %2'den %74'e ulaşmıştır. Ramnolipit ilaveli SKTR sistem giriş ve çıkış atıksularında inert KOİ konsantrasyonu sırasıyla 170 mg/L ve 68 mg/L olup giderim verimi %60 olarak belirlenmiştir. Ramnolipit ilaveli reaktörde elde edilen inert KOİ'nin %60'ın giderilmesi, ramnolipit katkısı ile PAH'm ayrışarak yavaş ayrışabilen organik madde formunda hidroliz edilmesi ile açıklanabilir. Ramnolipit ilavesiz SKTR ve kontrol reaktör çıkış atıksularında inert KOİ konsantrasyonunun sırası ile 50 mg/L'den 65 mg/L'ye ve 170 mg/L'den 232 mg/L'ye arttığı görülmektedir. Ramnolipit içermeyen reaktörde çıkış atıksuyunda inert KOİ konsantrasyonunun artışı sistem içerisinde metabolik ürünlerden kaynaklandığı söylenebilir. Ramnolipit ilavesiz SKTR ve kontrol reaktör çıkış atıksularında metabolik ürünlerden oluşan KOİ konsantrasyonu sırası ile 23 mg/L'den 49 mg/L'ye ve 70 mg/L'den 120 mg/L'ye çıkmıştır. Ekama vd., (1986)'nin yapmış oldukları çalışmadaki sonuçlarla paralellik göstermektedir. Ramnolipit ilaveli sistemde metabolik ürün KOİ'si giriş atıksuyunda 70 mg/L iken çıkış atıksuyunda 2 mg/L'ye azalarak %99'lük giderim verimi elde edilmiştir.

Tablo 2. Petrokimya endüstrisi atıksu KOİ bileşenleri

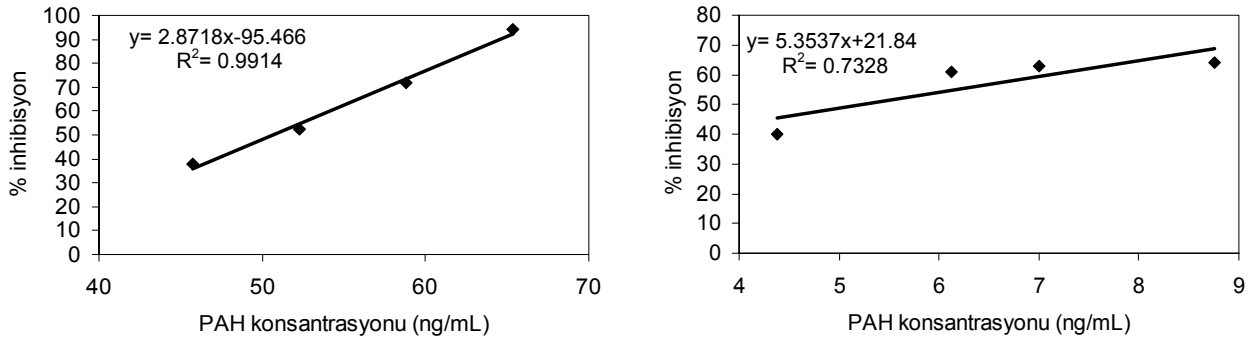
Reaktör	Parametreler	KOİ _t (mg/L)	KOİ _s (mg/L)	KOİ _{ka} (mg/L)	KOİ _{ya} (mg/L)	KOİ _i (mg/L)	KOİ _{mü} (mg/L)
Kontrol reaktör	Giriş	1882±23.05	1195±45.90	1389±45.78	180±8.56	50±0.98	23±0.70
	Çıkış	245±9.04	212±12.89	210±12.67	85±9.78	65±1.01	49±1.09
	Reaktör giderim (%)	87±1.34	92±1.23	90±4.89	56±3.67	--	--
15 mg/L ramnolipit	Giriş	1781±23.57	1025±34.06	1025±34.06	500±25.89	170±3.08	70±1.78
	Çıkış	289±2.78	172±10.67	101±3.09	140±12.56	68±1.98	2±0.05
	Reaktör giderim (%)	88±1.33	93±0.90	91±2.67	74±22.98	60±2.03	99±2.89
Ramnolipid ilavesiz	Giriş	1781±45.78	1025±45.81	1025±33.07	500±34.89	170±4.78	70±3.90
	Çıkış	655±12.78	238±9.67	298±20.67	480±34.07	232±13.56	120±3.63
	Reaktör giderim (%)	60±1.45	80±0.88	78±2.67	2±0.01	--	--

KOİ_t toplam KOİ; KOİ_s, çözülmüş KOİ; KOİ_{ka}, kolay ayrışabilen KOİ; KOİ_{ya}, yavaş ayrışabilen KOİ; KOİ_i, inert KOİ; KOİ_{mü}, metabolik ürünler KOİ'si

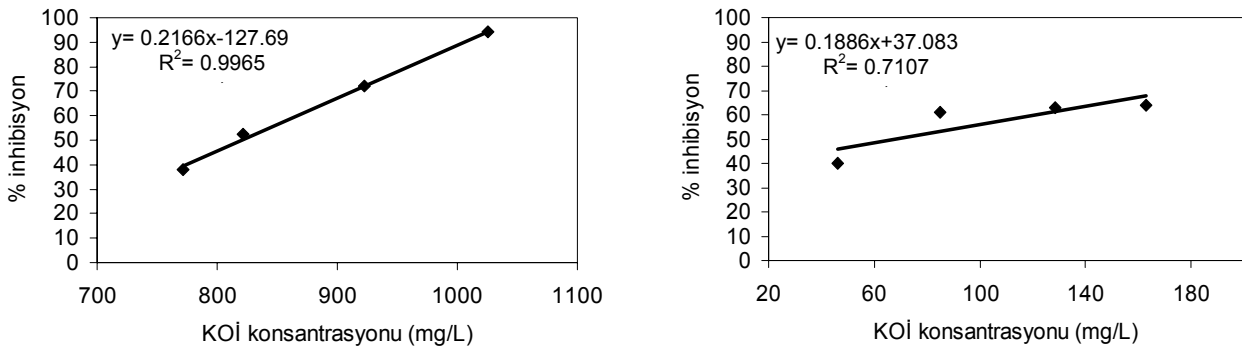
Aerobik SKTR sistemde akut toksisite giderimi

Çalışmada aerobik SKTR reaktör giriş ve çıkış atıksularında *Vibrio fischeri* NRRL-B-11177 (LCK 491) bakterisi kullanılarak akut toksisitenin etkisi incelenmiştir. *Vibrio fischeri* toksisite testi EPA tarafından belirlenen öncelikli 16 PAH türü ve kalıcı kirleticilerin takibi için yaygın kullanımı olan bir test olarak belirtilmiştir (Girotti vd., 2008). Şekil 4 ve 5 PAH ve KOİ temel alınarak akut toksisitenin % inhibisyon değerine karşılık konsantrasyon değerleri görülmektedir. Organizmanın %50'sinin etkilendiği (EC_{50}) konsantrasyon değerleri tespit edilmiştir. *Vibrio fischeri* toksisite testinin temeli bakterinin toksik maddeye karşı ışık yoğunluğunun azalmasına dayanmaktadır. Şekil 4a-b 15 mg/L ramnolipit ilaveli SKTR reaktör sistem giriş ve çıkış atıksularında % 0 ile % 50 seyrelme oranlarında elde edilen toplam PAH ve KOİ EC_{50} konsantrasyonları karşılık gelen % inhibisyon değişimleri görülmektedir. SKTR sistemin

giriş atıksuyunda PAH ve KOİ'ye ait EC_{50} konsantrasyonları sırası ile 65.36 ng/mL ve 1025 mg/L iken çıkış atıksuyunda 8.76 ng/mL ve 163 mg/L'dir. 15 mg/L ramnolipit içeren atıksu ile beslenen SKTR reaktör sistemde giriş ve çıkış atıksularında PAH EC_{50} konsantrasyonlarına karşılık gelen % inhibisyon değerleri sırası ile %38–94 ile %40–64 arasında değişmektedir. Giriş atıksuyu %50 inhibisyon değerine eşdeğer PAH'a ait EC_{50} konsantrasyonu 50.65 ng/mL iken çıkış atıksuyunda toplam PAH konsantrasyonu 5.25 ng/mL olarak tespit edilmiştir (Şekil 4a-b). PAH EC_{50} konsantrasyonu baz alınarak yapılan toksisite testinde, toksisite giderim verimi %90 olarak tespit edilmiştir. Giriş atıksuyunda %50 inhibisyon değerine eşdeğer KOİ EC_{50} konsantrasyonu 820 mg/L iken çıkış atıksuyunda KOİ EC_{50} konsantrasyonu 68.5 mg/L olarak tespit edilmiştir (Şekil 5a, b). KOİ EC_{50} konsantrasyonu baz alınarak yapılan toksisite testinde, toksisite giderim verimi %92 olarak tespit edilmiştir. Evsel ve endüstriyel atıksuların



Şekil 4. Aerobik SKTR sistemde (a) giriş atıksu PAH EC_{50} konsantrasyonu: 50.65 ng/mL, (b) çıkış atıksu PAH EC_{50} konsantrasyonu: 5.25 ng/mL



Şekil 5. Aerobik SKTR sistemde (a) giriş atıksu KOİ EC_{50} konsantrasyonu: 820 mg/L, (b) çıkış atıksu KOİ EC_{50} konsantrasyonu: 68.5 mg/L

birlikte arıtıldığı aerobik bir artıma tesisi çıkış atıksuyunda bakteri lüminesans değerini %48.3 ile %78.6 arasında tespit edilmiştir (Katsoyiannis ve Samara, 2007). Bu çalışmada, lüminesans değeri %40 ile %64 arasında bulunmuş olup toksisite gideriminin daha fazla olduğunu göstermektedir. *Vibrio fischeri* akut toksisite testinde PAH ve KOİ giderim verimlerin artması ile birlikte bakteri lüminesans yüzdesi ve toksisitesi azalmıştır.

Sonuçlar

Bu çalışmada, 15 adet PAH türü içeren bir petrokimya endüstrisi atıksuyunda, 15 mg/L ramnolipit kullanarak toplam PAH ve KOİ için %86 oranında arıtma verimi sağlanmıştır. 3 benzen halkalı yapılardan ACT, FLN, PHE, ANT ve CRB PAH'ların giderim verimleri sırası ile %99, %81, %74, %92 ve %80 olarak gerçekleşmiştir. 5-6 benzen halkalı BbF, BaP, IcdP, DahA ve BghiP PAH'larında ise sırası ile %74, %73, %87, %86 ve %84 gibi yüksek giderme verimleri elde edilmiştir. Ramnolipit ilaveli sistemde inert KOİ ve yavaş ayrışabilen KOİ giderim verimleri sırası ile %0'dan %60'a ve %2'den %74'e artmıştır. Kolay ayrışabilen ve çözülmüş KOİ giderim verimlerini ise sırası ile %78'den %91'e ve %80'dan %93'e yükseltmiştir. Aerobik SKTR reaktör sisteminin PAH ve KOİ bazlı toksisite giderim verimleri ise sırası ile %90 ve %92 olmuştur.

Teşekkür

Dokuz Eylül Üniversitesi 2007.KB.FEN.057 no'lu BAP projesine ayrıca, PAH analizleri için yöntem oluşturmada ve ekstraksiyon işlemlerinde yardımcı olan sayın Prof. Dr. Mustafa Oda-başı ve Araş. Gör. Yetkin Dumanoğlu'na teşekkürlerimizi sunarız.

Kaynaklar

- APHA-AWWA, (2005). *Standard methods for the examination of water wastewater*, 21st edition. American Public Health Association, Washington, DC.
- Bognolo, G., (1999). Biosurfactants as emulsifying agents for hydrocarbons, *Physicochemical and Engineering Aspects*, **152**, 41-42.

- Busetti, F., Heitz, A., Cuomo, M., Badoer, S. ve Traverso, P., (2006). Determination of sixteen polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous and solid samples from an Italian wastewater treatment plant, *Journal of ChromatographyA*, **1102**, 104-115.
- Das, P., Mukherjee, S. ve Sen, R., (2008). Improved bioavailability and biodegradation of a model polycyclic aromatic hydrocarbon by a biosurfactant producing bacterium of marine origin, *Chemosphere*, **72**, 1229-1234.
- DR LANGE, LUMISmini, (2009). Operating Manual, Dr. Bruno, Lange, Düsseldorf, Germany.
- Ekama, G.A., Dold, P.L. ve Marais, G.R., (1986). Procedures for determining influent COD fractions and the maximum specific growth rate of heterotrophs in activated sludge systems, *Water Science Technology*, **18**, 91-114.
- Germirli, F., İnce, O., Orhon, D. ve Şimşek, A., (1998). Assessment of inert COD in pulp and paper mill wastewater under anaerobic conditions, *Water Research*, **32**, 3490-3494.
- Germirli, F., Orhon D. ve Artan, N., (1991). Assessment of the initial inert soluble COD in industrial wastewater, *Water Science Technology*, **23**, 1077-1086.
- Girotti, S., Ferri, E.N., Fumo, M.G. ve Maiolini, E., (2008). Monitoring of environmental pollutants by bioluminescent bacteria, *Analytica Chimica Acta*, **608**, 2-29.
- Kanally, R.A. ve Harayama, S., (2000). Biodegradation of high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons by bacteria, *Journal of Bacteriology*, **182**, 2059-2067.
- Katsoyiannis, A. ve Samara, C., (2007). Ecotoxicological evaluation of the wastewater treatment process of the sewage treatment plant of Thessaloniki, Greece. *Journal of Hazardous Materials*, **141**, 614-621.
- Kolomytseva, M.P., Randazzo, D., Baskunov, B.P., Scozzafava, A., Briganti, F. ve Golovleva, L.A., (2009). Role of surfactants in optimizing fluorene assimilation and intermediate formation by *Rhodococcus rhodochrous* VKM B-2469, *Bioresource Technology*, **100**, 839-844.
- Kosaric, N., (2001). Biosurfactants and their application for soil bioremediation, *Food Technology and Biotechnology*, **39**, 295-304.
- Ma, F., Guo, J., Zhao, L.J., Chang, C.C. ve Cui, D., (2009). Application of bioaugmentation to improve the activated sludge system into the contact oxidation system treating petrochemical wastewater, *Bioresource Technology*, **100**, 597-602.

- Mulligan, C.N., Yong, R.N. ve Gibbs, B.F., (2001). Surfactant-enhanced remediation of contaminated soil: a review, *Engineering Geology*, **60**, 371-380.
- Pathak, H., Kantharia, D., Malpani, A. ve Madamwar, D., (2009). Naphthalene degradation by *Pseudomonas* sp. HOB1: in vitro studies and assessment of naphthalene degradation efficiency in simulated microcosms, *Journal of Hazardous Materials*, **166**, 1466-1473.
- Randhır, S.M. ve Rockne K.J., (2003). Comparison of synthetic surfactants and biosurfactants in enhancing biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons, *Environmental Toxicology and Chemistry*, **22**, 10, 2280-2292.
- Santos, E.C., Jacques, R.J.S., Bento, F.M., Peralba, C.M.C.R., Selbach, P.A., Sa', E.L.S. ve Camargo, F.A.O., (2008). Anthracene biodegradation and surface activity by an iron-stimulated *Pseudomonas* sp., *Bioresource Technology*, **99**, 2644-2649.
- Sponza, D.T. ve Gök, O., (2009). Petrokimya endüstrisi atıksularında PAH ve toksisite giderimine çamur yaşının etkisi, Türkiye'de Çevre Kirlenmesi Öncelikleri Sempozyumu VI, GYTE Kocaeli Türkiye, 27-32.
- Sartoros, C., Yerushalmi, L., Beron, P. ve Guiot, S.R., (2005). Effects of surfactant and temperature on biotransformation kinetics of anthracene and pyrene, *Chemosphere*, **61**, 1042-1050.
- Trably, E. ve Patureau, D., (2007). Successful treatment of low PAH-contaminated sewage sludge in aerobic bioreactors, *Environmental Science Pollution Research*, **13**, 170-176.
- U.S. Environmental Protection Agency, (2002). *Integrated risk information system (IRIS)*, Office of Research and Development, National Center for Environmental Assessment, Washington, DC.
- Whang, L.M., Liu, P.G., Ma, C. ve Cheng, S., (2008). Application of biosurfactants, rhamnolipid, and surfactin, or enhanced biodegradation of diesel contaminated water and soil, *Journal of Hazardous Materials*, **151**, 155-163.
- Zhao, X., Wang, Y., Ye, Z., Borthwick, A.G.L. ve Ni, J., (2006). Oil field wastewater in biological aerated filter by immobilized microorganisms, *Process Biochemistry*, **41**, 1475-1483.
-
- <http://www.petkim.com.tr/Petkim/index.jsp?git=petrokimya&go=23>, (15.10.2009).