

METAL ZEHİRLİLİĞİNİN BİYOKİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (BOİ) ve ÇÖZÜNMÜŞ OKSİJEN PROFİLİ (SAG EĞRİSİ) ÜZERİNDEKİ ETKİLERİ

S.Serkan NAS

KTÜ Gümüşhane Mühendislik Fakültesi, Gümüşhane, ssn_as@ktu.edu.tr

ÖZET

Atık suların meydana getirdiği çevresel zararların etkilerini azaltmak için tasfiye tesislerinin planlamasından önce, yüzeysel sulardan istifade şekilleri, yüzeysel suların kirlenebilme kapasiteleri, alıcı ortamın kalıcı artıkları özümleme yeteneği gibi özellikler bilinmelidir. Arıtma tesislerinin ekonomik hesapları ve nehir kirlenmesi gibi parametreler ise büyük ölçüde Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı tespitine ve bu tespitteki değişimlere dayanmaktadır. Bu çalışmada, değişik konsantrasyonlardaki $HgCl_2$, $HgSO_4$, $K_2Cr_2O_7$, $CuSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$, ve $ZnSO_4$ bileşikleri için moment ve en küçük kareler yöntemleri kullanılarak toplam BOİ değerlerinin (L) ve biyooksidasyon hız sabitlerinin (k_1) metal zehirliliği ile değişimleri incelenmekte, Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı parametrelerinin alıcı ortam olarak nehirlerdeki çözünmüş oksijen konsantrasyonu üzerindeki etkileri çözünmüş oksijen profili "sag" eğrisiyle verilmekte ve matematik yöntemler arasında karşılaştırmalar yapılmaktadır.

ANAHTAR SÖZCÜKLER: Metal Zehirliliği, Biyolojik Oksijen İhtiyacı, Çözünmüş Oksijen Profili "Sag Eğrisi", Moment Metodu, En Küçük Kareler Metodu

EFFECTS OF METAL TOXICITY on BIOCHEMICAL OXYGEN DEMAND (BOD) and DISSOLVED OXYGEN SAG CURVE

ABSTRACT

The several properties of water resources must be known before making any plans for treatment plant sizing and construction, and ultimate discharges to these resources. These properties include beneficial usages, waste acceptability and self-purification capacities, and assimilation ability. These considerations are essential to reduce the environmental damages which will be caused by discharged wastewaters. The decision factors such as treatment plant costs and the expected extends of pollution largely depend on Biochemical Oxygen Demand calculations that are highly variable in nature. In this study, the changes in total BOD Values (L) and bi'ooxidation rate constants (k_1) as a function of metal toxicities from $HgCl_2$, $HgSO_4$, $K_2Cr_2O_7$, $CuSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$, and $ZnSO_4$ compounds with different concentrations were examined by using the moment and the least squares methods. Effects of Biochemical Oxygen Demand parameters on dissolved oxygen concentrations in rivers were examined by dissolved profile "sag" curves for the receiving media, and a comparison of different mathematical methods for obtaining dissolved oxygen profile was presented.

KEY WORDS: Metal Toxicity, Biological Oxygen Demand, Sag Curve, Moment Method. The Least Squares Method

GİRİŞ:

Mikrobiyolojik aktivite üzerinde zehirli etki gösteren organik ve inorganik kimyasal maddelerin miktarı ve çeşitleri oldukça fazladır. Mikroorganizmaların aktivitelerini normal şekilde sürdürebilmeleri için ortamda çeşitli organik maddeler ile birlikte N, Cl, Na, K, Mg, P, S, Ca, Fe gibi inorganik maddelerin de bulunmaları gerekir. Bu maddelerin su kaynaklarına karışmaları sonucunda biyolojik arıtma ünitelerinden ve biyolojik aktiviteyi ölçmeye yönelik tekniklerden (BOİ ölçme teknikleri, bakteri sayma teknikleri gibi) elde edilen sonuçlar etkilenebilmektedir. Bu kimyasal maddelerin bazılarının çok küçük konsantrasyonlarda ortamda bulunmaları halinde bile biyolojik aktivite, önemli seviyelerde etkilenebilmektedir. Atık suların değişken karakteristikleri nedeniyle küçük numune hacimlerinden elde edilen sonuçlar güvenilir olamadığı gibi arıtma sistemlerindeki şartları da tam olarak yansıtamamaktadır.

YÖNTEM:

Toplam biyokimyasal oksijen ihtiyacı (L) ve reaksiyon hız sabiti (k_1) değerlerinin gerçeğe yakın olarak elde edilebilmesi için belirli zaman aralıklarıyla ve yeterli sayıda yapılan deneylerden elde edilen BOİ değerlerine ihtiyaç vardır. Bu verilerin, birinci ve ikinci sıra BOİ denklemlerinde kullanılması esasına dayanan bir takım istatistiksel metotlardan yararlanılmaktadır (Berkün, 1999). Çalışmanın bu bölümünde $HgCl_2$, $HgSO_4$, $K_2Cr_2O_7$, $CuSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$, ve $ZnSO_4$ bileşiklerinin elde edilen 5 günlük BOİ değerlerinin Moment ve En Küçük Kareler Yöntemine uygulanmasından hareketle toplam BOİ değerlerinin (L) ve biyooksidasyon hız sabitlerinin (k_1) metal zehirliliği ile değişimleri incelenmekte, bu değişimlerin sağ eğrisi üzerindeki etkileri karşılaştırmalı olarak gösterilmektedir (Berkün, 1982).

En Küçük Kareler Yöntemi

n : Deney noktalarının sayısını

$$y' : \text{BOİ eğrisinin eğimini} = dy/dt = (y_{n+1} - y_{n-1}) / (2 \cdot \Delta t) \quad (1)$$

göstermek üzere;

$$n \cdot a + b \cdot \sum y - \sum y' = 0 \quad (2)$$

$$a \cdot \sum y + b \cdot \sum y^2 - \sum y \cdot y' = 0 \quad (3)$$

denklem sistemi çözümlerse, bulunan a ve b değerleri $k = -b$ ve $L = -a / b$ eşitliklerinde yerine konularak k ve L değerleri hesaplanır.

Moment Yöntemi

Bu yöntemle deneysel datanın ilk iki momentinin ($\sum Y$, $\sum Y \cdot t$) 1. sıra reaksiyon denkleminde uydurulmasından yararlanılır. Zamana bağlı olarak bulunan n adet (bu çalışmada n = 5) BOİ değeri için 1. sıra reaksiyon denkleminin 0. Momenti :

$$\sum Y_i = \sum L \cdot (1 - e^{-k \cdot t_i}) = (n+1) \cdot L - L \cdot \sum e^{-k \cdot t_i} \quad (4)$$

şeklinde yazılır. 1. Moment ise ;

$$\sum (t_i \cdot Y_i) = \sum L \cdot t_i \cdot (1 - e^{-k \cdot t_i}) = L \cdot \sum t_i - L \cdot \sum (t_i \cdot e^{-k \cdot t_i}) \quad (5)$$

olur. 1. Moment ifadesinin 0. Moment ifadesine bölümü ;

$$\frac{\sum Y_i}{\sum (t_i \cdot Y_i)} = \frac{n - \sum e^{-k \cdot t_i}}{\sum t_i - \sum t_i \cdot e^{-k \cdot t_i}} \quad (6)$$

Bu denklemin sol tarafı deneysel data sonuçlarıdır. Değerler yerine yazılır ve (6) denklemini çözülürken k değeri hesaplanır.

0.Moment için denkleminde $t = 0$ ve $Y = 0$ için bulunan terim elimine edilerek;

$$\Sigma Y = L * (n - \Sigma e^{-k * t_i}) \quad (7)$$

yazılabilir ve buradan L ifadesi;

$$L = \Sigma Y / (n - \Sigma e^{-k * t_i}) \quad (8)$$

olarak bulunur. (8) denkleminde değerler yerine yazılarak L değeri hesaplanır.

BULGULAR:

Değişik konsantrasyonlardaki $Al_2(SO_4)_3$, $HgCl_2$, $HgSO_4$, $K_2Cr_2O_7$, $CuSO_4$ ve $ZnSO_4$ bileşiklerinin Moment yöntemine uygulanması ile ilgili değerler $Al_2(SO_4)_3$ için Tablo 1' de , diğerleri için Ek Tablo 1-5'de verilmektedir.

Tablo 1. Değişik Konsantrasyonlardaki (mg/L) $Al_2(SO_4)_3$ için BOI Değerlerinin Moment Yöntemine Uygulanması

Konstr.	Y_1	Y_2	Y_3	Y_4	Y_5	ΣY	$\Sigma Y * t$	$\Sigma Y / \Sigma Y * t$
0	35	100	190	225	265	815	3030	0,268977
50	35	110	195	220	250	810	2970	0,272727
100	30	95	190	220	265	800	2995	0,267112
200	30	115	195	240	290	870	3255	0,267281

(3), (4) ve (5) denklemlerinden elde edilen ve tablolar halinde yukarıda ve ekte verilen değerler, (7) ve (8) denklemlerinde yerine yazılmış ve elde edilebilen (hesaplanabilen) k ve L değerleri Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. Değişik Konsantrasyonlardaki (mg/L) Metal Zehirliliği İçin Ölçülen BOI Değerlerinin Moment Yöntemine göre k ve L Değerleri

Kirletici Cinsi	Konstr.	Y_1	Y_2	Y_3	Y_4	Y_5	k	L
$Al_2(SO_4)_3.18H_2O$	50	35	110	195	220	250	0,001	54099
$K_2Cr_2O_7$	0	70	150	205	265	315	0,086	1005
$ZnSO_4.7H_2O$	30	40	100	120	135	145	0,314	189,3
$ZnSO_4.7H_2O$	50	40	100	120	135	145	0,314	189,3
$ZnSO_4.7H_2O$	0	65	120	145	240	280	0,025	2371,8
$ZnSO_4.7H_2O$	0	35	100	135	170	210	0,027	1685,4
$ZnSO_4.7H_2O$	0	50	105	175	200	235	0,078	750,7
$HgSO_4$	0	35	110	150	175	195	0,118	461,3
$HgSO_4$	0	35	80	125	165	190	0,004	9989,5
$HgSO_4$	0	45	95	130	165	190	0,122	422
$HgCl_2$	0	50	115	175	220	255	0,045	1309,1
$HgCl_2$	1	20	40	55	55	55	0,457	65,2
$HgCl_2$	0	70	156	245	300	330	0,084	1012,5
$CuSO_4.5H_2O$	0	60	95	125	140	200	0,199	290,1
$CuSO_4.5H_2O$	30	5	10	20	20	20	0,185	36,9

Değişik konsantrasyonlardaki $Al_2(SO_4)_3$, $HgCl_2$, $HgSO_4$, $K_2Cr_2O_7$, $CuSO_4$ ve $ZnSO_4$ bileşiklerinin En Küçük Kareler Yöntemine uygulanması ile ilgili değerler $Al_2(SO_4)_3$ için Tablo 3' de, diğerleri için Ekte Tablo 6-10'da verilmektedir.

Tablo 3. Değişik Konsantrasyonlardaki (mg/L) $Al_2(SO_4)_3$ için BOİ Değerlerinin EKK Yöntemine Uygulanması

Kons.	Y ₁	Y ₂	Y ₃	Y ₄	Y ₅	ΣY	ΣY ²	ΣY ¹	ΣY.Y ¹
0	10	50	150	195	230	405	63125	207,5	22425
50	10	65	180	210	220	465	80825	210	23100
100	10	65	170	195	230	440	71250	207,5	22425
200	10	100	175	215	235	500	86950	220	25262,5
0	35	100	190	225	265	550	97950	227,5	29812,5
50	35	110	195	220	250	560	99750	217,5	27500
100	30	95	190	220	265	535	94425	227,5	29150
200	30	115	195	240	290	580	109750	250	34800
100	25	55	95	125	155	300	28300	127,5	9687,5
200	25	45	90	115	135	275	23975	112,5	7762,5
300	25	60	115	130	165	330	34350	135	10725
400	25	45	100	130	160	300	29550	132,5	10400

(1), (2), (3) denklemleriyle hesaplanan değerler tablolar halinde yukarıda ve ekte verilmiş, bu değerlerin (4) ve (5) denklemlerinde yerine konulması ile elde edilen k ve L değerleri de Tablo 4'de gösterilmiştir.

Tablo 4. Değişik Konsantrasyonlardaki (mg/L) Metal Zehirliliği için Ölçülen BOİ Değerlerinin EKK Yöntemine Göre k ve L Değerleri

Kirletici Cinsi	Konstr.	Denklem	k (gün ¹)	L (mg/L)
$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	50	$4^*a + 465^*b - 210 = 0$ $465^*a + 80825^*b - 23100 = 0$	0.049	1187.8
$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	100	$4^*a + 440^*b - 207.5 = 0$ $440^*a + 71250^*b - 22425 = 0$	0.018	2988.9
$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	200	$4^*a + 500^*b - 220 = 0$ $500^*a + 86950^*b - 25262.5 = 0$	0.092	722.2
$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	0	$4^*a + 550^*b - 227.5 = 0$ $550^*a + 97950^*b - 29812.5 = 0$	0.066	998.8
$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	50	$4^*a + 560^*b - 217.5 = 0$ $560^*a + 99750^*b - 27500 = 0$	0.138	534.2
$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	100	$4^*a + 535^*b - 227.5 = 0$ $535^*a + 94425^*b - 29150 = 0$	0.056	1149.1
$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	200	$4^*a + 580^*b - 250 = 0$ $580^*a + 109750^*b - 34800 = 0$	0.057	1240.4
$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	300	$4^*a + 330^*b - 135 = 0$ $330^*a + 34350^*b - 10725 = 0$	0.058	727.0
$CuSO_4$	0	$4^*a + 420^*b - 140 = 0$ $420^*a + 47850^*b - 10400 = 0$	0.187	292.0
$CuSO_4$	30	$4^*a + 55^*b - 17.5 = 0$ $55^*a + 925^*b - 29150 = 0$	0.241	31.9

Tablo 4 (Devamı). Değişik Konsantrasyonlardaki (mg/L) Metal Zehirliliği İçin Ölçülen BOİ Değerlerinin EKK Yöntemine Göre k ve L Değerleri

Kirletici Cinsi	Konstr.	Denklem	k (gün-1)	L(mg/L)
HgCl ₂	3	$4^*a + 50^*b - 20 = 0$ $50^*a + 900^*b - 200 = 0$	0.182	40.0
HgCl ₂	2	$4^*a + 100^*b - 40 = 0$ $100^*a + 3600^*b - 3600 = 0$	0.182	79.9
HgCl ₂	0	$4^*a + 560^*b - 212.5 = 0$ $560^*a + 94750^*b - 28050 = 0$	0.104	650.8
HgCl ₂	1	$4^*a + 170^*b - 45 = 0$ $170^*a + 8050^*b - 8050 = 0$	0.485	65.7
HgCl ₂	0	$4^*a + 771^*b - 280 = 0$ $771^*a + 179261^*b - 49500 = 0$	0.146	672.0
HgSO ₄	0	$4^*a + 470^*b - 167.5 = 0$ $470^*a + 66450^*b - 17062.5 = 0$	0.233	297.4
HgSO ₄	5	$4^*a + 240^*b - 102.5 = 0$ $240^*a + 19350^*b - 5750 = 0$	0.081	376.2
HgSO ₄	0	$4^*a + 405^*b - 160 = 0$ $405^*a + 50475^*b - 15675 = 0$	0.055	829.3
HgSO ₄	0	$4^*a + 435^*b - 155 = 0$ $435^*a + 55175^*b - 55175 = 0$	0.150	367.2
K ₂ Cr ₂ O ₇	0	$4^*a + 530^*b - 240 = 0$ $530^*a + 93150^*b - 30937.5 = 0$	0.038	1710.1
K ₂ Cr ₂ O ₇	3	$4^*a + 485^*b - 205 = 0$ $485^*a + 74925^*b - 24000 = 0$	0.053	1088.5
K ₂ Cr ₂ O ₇	5	$4^*a + 335^*b - 135 = 0$ $335^*a + 35625^*b - 35625 = 0$	0.163	290.6
K ₂ Cr ₂ O ₇	0	$4^*a + 690^*b - 255 = 0$ $690^*a + 139650^*b - 41737.5 = 0$	0.109	757.5
K ₂ Cr ₂ O ₇	5	$4^*a + 405^*b - 167.5 = 0$ $405^*a + 51225^*b - 16000 = 0$	0.094	546.6
K ₂ Cr ₂ O ₇	0	$4^*a + 580^*b - 240 = 0$ $580^*a + 108150^*b - 33000 = 0$	0.075	944.7
K ₂ Cr ₂ O ₇	20	$4^*a + 625^*b - 262.5 = 0$ $625^*a + 123325^*b - 38750 = 0$	0.088	902.5
ZnSO ₄ .7H ₂ O	30	$4^*a + 395^*b - 120 = 0$ $395^*a + 44225^*b - 9787.5 = 0$	0.395	174.8
ZnSO ₄ .7H ₂ O	50	$4^*a + 395^*b - 120 = 0$ $395^*a + 44225^*b - 9787.5 = 0$	0.395	174.8
ZnSO ₄ .7H ₂ O	70	$4^*a + 295^*b - 137.5 = 0$ $295^*a + 33625^*b - 10125 = 0$	0.001	34470
ZnSO ₄ .7H ₂ O	0	$4^*a + 335^*b - 147.5 = 0$ $335^*a + 38325^*b - 12325 = 0$	0.003	12366.7
ZnSO ₄ .7H ₂ O	0	$4^*a + 440^*b - 172.5 = 0$ $440^*a + 58350^*b - 17850 = 0$	0.113	471.7
ZnSO ₄ .7H ₂ O	0	$4^*a + 530^*b - 192.5 = 0$ $530^*a + 84150^*b - 84150 = 0$	0.144	466.7
ZnSO ₄ .7H ₂ O	10	$4^*a + 410^*b - 192.5 = 0$ $410^*a + 59150^*b - 19350 = 0$	0.022	2291.4

EKK ve Moment Yöntemleriyle Bulunan Metal Zehirliliği BOİ Değerlerinin ki ve L Değerlerinin Çözünmüş Oksijen Profili "SAG" Eğrisine Uygulanması:

Bünyesine atık maddeler eklenen bir nehirdeki çözünmüş oksijen konsantrasyonu, oksijenin tüketilme hızının, oksijenin kazanma hızından daha fazla olması nedeniyle azalır. Oksijen konsantrasyonunun bir minimum seviyeye ulaştığı noktada çözünmüş oksijen açığı değeri maksimumdur ve buna kritik çözünmüş oksijen açığı denir. Suyun başlangıç noktasından, kritik oksijen açığının olduğu noktaya ulaşması için geçen zaman da kritik zaman adını verilir. Li (1962), Velz (1970), Warren (1971), Jacoby, Thomas, Dorfman (1972), Louck, Stedinger (1981), Tchobanoglous (1996) ve Berkün (1999)'a göre, çözünmüş oksijen açığının nehir boyunca profilini veren SAG eğrisi olarak adlandırılan denklem şöyle gösterilebilir:

$$Dt = \frac{k_1 * L_o}{k_2 - k_1} * (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) + D_o * e^{-k_2 t} \quad (9)$$

Burada;

Dt:İncelenen t anındaki oksijen eksikliğini (mg/lt),

Ki:Biyojik oksidasyon (reaksiyon) hız sabitini (gün⁻¹),

k2:Reaerasyon (yeniden havalanma) sabitini (gün⁻¹),

Do:Başlangıçtaki oksijen eksikliğini (mg/lt)

Lo:Başlangıçtaki toplam oksijen ihtiyacını (mg/lt) göstermektedir.

Lnehir=8 mg/L (Harşit Deresi, Temmuz 2003)

Atıksu= 0,242 m³/sn (Gümüşhane Merkez Atıksu Miktarı)

Qnehir = 4 m³/sn (Harşit Deresi Temmuz Ortalaması)

Yapılan Kabuller:

1-) Hem atık suyun, hem nehrin sıcaklığı 20°C ' dir. ((ÇO)_N = 9,17 mg/L)

2-) Atık suyun çözünmüş oksijen konsantrasyonu 0 ' dir. ((ÇO)_A = 0)

3-) Nehir suyu deşarj noktasının yukarısında % 90 oranında oksijene doygundur.

4-) k₂ = 0,4 gün⁻¹ (0,35 - 0,46) (Normal Hızlı Geniş Nehirlerde)

$$(ÇO)_{mix} = \frac{Q_A * (ÇO)_A + Q_N * (ÇO)_N}{Q_A + Q_N} \quad (10)$$

$$(BOİ)_{mix} = \frac{Q_A * (BOİ)_A + Q_N * (BOİ)_N}{Q_A + Q_N} \quad (11)$$

Deneyisel, matematiksel ve istatistiksel değerler (10) denkleminde yerine konulacak olursa ;

$$(ÇO)_{mix} = \frac{0,242m^3 / sn * 0 + 4m^3 / sn * 9,17mg / lt * 0,90}{0,242m^3 / sn + 4m^3 / sn} = 7,78 \text{ mg/L}$$

$$D_o = (C_s)_{20^{\circ}C} - (ÇO)_{mix} = 9,17 - 7,78 = 1,39 \text{ mg/L}$$

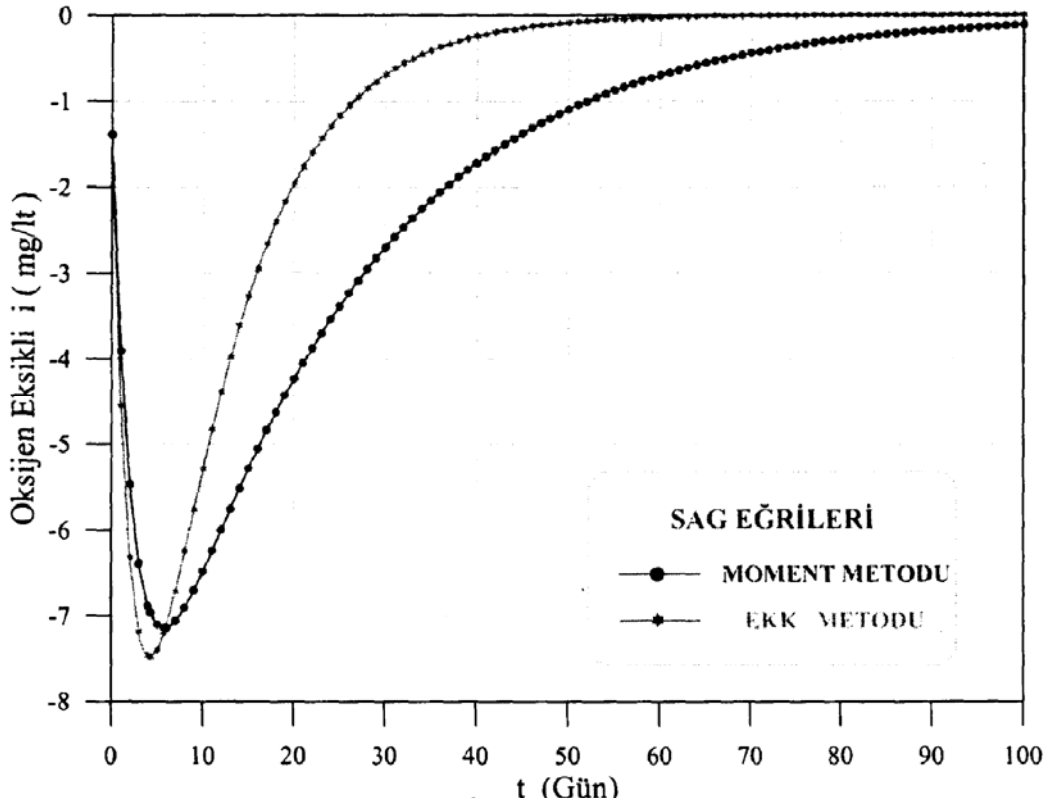
(BOİ)_{Hgci2} değerleri Moment yöntemi için 1309,1 mg/L, EKK için 650,8 mg/L alınır ve (11) denkleminde yerine yazılacak olursa;

$$(BOİ)_{mix} = \frac{0,242m^3 / sn * 1309,1mg / lt + 4m^3 / sn * 8mg / lt}{0,242m^3 / sn + 4m^3 / sn} = 82,23 \text{ mg/L (MOM)}$$

$$(BOİ)_{mix} = \frac{0,242m^3 / sn * 650,8mg / lt + 4m^3 / sn * 8mg / lt}{0,242m^3 / sn + 4m^3 / sn} = 44,67 \text{ mg/L (EKK)}$$

Tablo 5. Metal Zehirliliğine Ait BOİ Değerlerinin SAG Eğrisine Uygulanması

t (Gün)	MOM	EKK	t (Gün)	MOM	EKK	t (Gün)	MOM	EKK	t (Gün)	MOM	EKK
0	1.39	1.39	24	3.539	1.293	50	1.099	0.087	76	0.341	0.006
1	3.910	4.556	25	3.384	1.165	51	1.050	0.078	77	0.326	0.005
2	5.467	6.320	26	3.235	1.050	52	1.004	0.070	78	0.312	0.005
3	6.386	7.180	27	3.093	0.947	53	0.960	0.063	79	0.298	0.004
4	6.883	7.465	28	2.957	0.853	54	0.918	0.057	80	0.285	0.004
4.25	6.959	7.475	29	2.826	0.769	55	0.877	0.051	81	0.272	0.003
5	7.101	7.395	30	2.702	0.693	56	0.839	0.046	82	0.260	0.003
5.75	7.141	7.197	31	2.583	0.625	57	0.802	0.042	83	0.249	0.003
6	7.138	7.112	32	2.470	0.563	58	0.766	0.038	84	0.238	0.003
7	7.058	6.709	33	2.361	0.507	59	0.733	0.034	85	0.227	0.002
8	6.904	6.247	34	2.257	0.457	60	0.701	0.031	86	0.217	0.002
9	6.705	5.765	35	2.158	0.412	61	0.670	0.028	87	0.208	0.002
10	6.481	5.285	36	2.063	0.371	62	0.640	0.025	88	0.199	0.002
11	6.243	4.824	37	1.972	0.335	63	0.612	0.022	89	0.190	0.001
12	6.000	4.388	38	1.885	0.302	64	0.585	0.020	90	0.182	0.001 =
13	5.757	3.982	39	1.802	0.272	65	0.559	0.018	91	0.174	0.001
14	5.518	3.607	40	1.723	0.245	66	0.535	0.016	92	0.166	0.001
15	5.285	3.263	41	1.647	0.221	67	0.511	0.015	93	0.159	0.001
16	5.059	2.949	42	1.575	0.199	68	0.489	0.013	94	0.152	0.001
17	4.840	2.663	43	1.505	0.179	69	0.467	0.012	95	0.145	0.001
18	4.630	2.403	44	1.439	0.162	70	0.447	0.011	96	0.139	0.001
19	4.428	2.169	45	1.376	0.146	71	0.427	0.010	97	0.133	0.001
20	4.235	1.956	46	1.315	0.131	72	0.408	0.009	98	0.127	0.001
21	4.049	1.764	47	1.257	0.118	73	0.390	0.008	99	0.121	0.001
22	3.872	1.590	48	1.202	0.107	74	0.373	0.007	100	0.116	0.000
23	3.702	1.434	49	1.149	0.096	75	0.357	0.006			

**Şekil 1.** Metal Zehirliliğine Ait BOİ Değerlerinin SAG Eğrisine Uygulanması

$$t_c = \frac{1}{k_2 - k_1} * \ln \left\{ \frac{k_2}{k_1} * \left[1 - \frac{D_0 * (k_2 - k_1)}{L_0 * k_1} \right] \right\} = \text{Kritik zaman} \quad (12)$$

$$t_c = \frac{1}{0,4 - 0,045} * \ln \left\{ \frac{0,4}{0,045} * \left[1 - \frac{1,39 * (0,4 - 0,045)}{82,23 * 0,045} \right] \right\} = 5,75 \text{ gün (MOM)}$$

$$t_c = \frac{1}{0,4 - 0,104} * \ln \left\{ \frac{0,4}{0,104} * \left[1 - \frac{1,39 * (0,4 - 0,104)}{44,67 * 0,104} \right] \right\} = 4,25 \text{ gün (EKK)}$$

$$Dt_{5,75} = \frac{0,045 * 82,23}{0,4 - 0,045} * (e^{-0,045 * 5,75} - e^{-0,4 * 5,75}) + 1,39 * e^{-0,4 * 5,75} = 7,141 \text{ mg / L (MOM)}$$

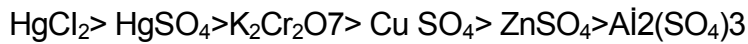
$$Dt_{4,25} = \frac{0,104 * 44,67}{0,4 - 0,104} * (e^{-0,104 * 4,25} - e^{-0,4 * 4,25}) + 1,39 * e^{-0,4 * 4,25} = 7,475 \text{ mg / L (EKK)}$$

$$D_c = (C_s)_{20^\circ C} - (Dt)_{5,75} = 9,17 - 7,14 = 2,03 \text{ mg/L (MOM)}$$

$$D_c = (C_s)_{20^\circ C} - (Dt)_{4,25} = 9,17 - 7,48 = 1,69 \text{ mg/L (EKK)}$$

SONUÇLAR:

$K_2Cr_2O_7 > 0,03$ gr/L, $HgCl_2 > 0,005$ gr/L, $HgSO_4 > 0,007$ gr/L, $CuSO_4 > 0,05$ gr/L değerleri için beş günlük sürede BOİ değerleri görülmemiş, belirtilen konsantrasyonların daha küçük değerlerinde mikroorganizmalar zamanla ortama alışarak oksidasyonu başlatmış ancak 5 günlük sürede aradaki fark kapanmamıştır. $HgCl_2$ ve $HgSO_4$ en yüksek zehirlilik etkilerini gösterirken bunları $K_2Cr_2O_7$ ve $CuSO_4$ takip etmiştir. $Al_2(SO_4)_3$ ile yapılan deneylerde 0,4 gr/L konsantrasyonundan sonra başlayan gecikmenin 1,5 gr/L değerine ulaşınca kadar oksidasyonu geciktirdiği ancak tamamen durdurmadığı, $ZnSO_4$ için 0-0,5 gr/L konsantrasyon aralığında artan $ZnSO_4$ ile azalan BOİ değerleri görülmüştür. Metal zehirliliğinin dereceleri aşağıdaki gibi olmaktadır:



Bu çalışma ve bu konuda yapılan çalışmaların birbirinden farklı sonuçlar verebilmesinin birçok nedeni olmakla beraber toplam BOİ tayin tekniğinin farklılığı (EKK, Moment, Log Farklılıklar, Thomas, Abak Metodu vb.(Nas 2002)), kullanılan ortam karakteristikleri, gıda maddelerinin (nütrient) farklılığı, ortamda bulunan veya çekerdekleme yoluyla verilen mikroorganizmaların çeşidi, miktarları ve adaptasyonu, sıcaklık ve ışık etkisi en önemli parametrelerdir. Mittal ,Ratra (2000) ise bu parametrelerin dışında, farklı konsantrasyonlarda (0,1 mg/L-50 mg/L) Al, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Hg iyonları üzerinde benzer çalışmalar yapmış ve BOİ ile metal iyonlarının etkileşim mekanizmasının metal iyonlarının elektrokimyasal potansiyelleri ile ilişkili olduğu yaklaşımında bulunmaktadır.

Kritik oksijen açığı değerleri sırasıyla 1,69 mg/L ve 2,03 mg/L olarak bulunmuştur. Bu değerler < 4 mg/L (Dresnack (1968), O'connor, Ditoro (1970), Itaza wa (1971), (Lung (1998), Lung (1999), Cord, Stephensen (2000) ve Lundh, Johnson (2000), çözünmüş oksijen konsantrasyonunun doygunluk değeri ve BOİ ile ilişkilerinin araştırılması sonucunda canlı hayatının devam edebilmesi için kritik çözünmüş oksijen açığı konsantrasyonunun 4 mg/L ' den az olmaması gerektiğini deneysel çalışmalarıyla ispat etmişlerdir.) olduğundan arıtım gerekli olmaktadır.

BOİ parametrelerinin hesaplamalarında kullanılan matematiksel yöntemlerden kaynaklanan değer farklılıkları, **SAG** eğrisinin matematik modelini önemli ölçüde etkilemektedir. Sonuç olarak metal zehirliliği dahil atıksu arıtma tesislerinin boyutlandırılması ve nehir kirlenmesinin incelenmesinde kullanılan bu parametrelerin, yöntemle bağlı güvenilirliğinin sağlanması yanında, parametrik değer değişimleri etkilerinin de göz önünde bulundurulması büyük önem taşımaktadır.

KAYNAKLAR:

- 1) Berkün, M., 1982, Effectsof Inorganic Metal Toxicityon BOD Methods for Estimation of BOD Parameters, Water Research, 16, 559-564.
- 2) Berkün, M., Nas, S.S., 1999, "Akarsu Kirlenmesinde Parametrik Etkiler", 2.Ulusal Kentsel Altyapı Sempozyumu, Adana, pp 321-326.
- 3) Dresnack, R., Dobbins, W.E., 1968, "Numerical Analysis of BOD and DO Profiles", ASCE Journal of Sanitary Eng., 94, No. SA5.
- 4) Itaza wa.Y., 1971, "An Estimation of the Minimum Level of Dissolved Oxygen in Water Required for Normal Life of Fish", Bulletin of Japan Soc.,37, No.40.
- 5) Jacoby, H.D., Thomas, H. A., Dorfinan, R., 1972, "Models for Managing, Regional Water Ouality", Har ward University Press, Massachusetts.
- 6) Li, W.H., 1962, "Unsteady Dissolved Oxygen Sag in a Stream", Journal of Sanitary Eng. Div.ASCE, 88, No.SA3.
- 7) Loucks, D.P., Stedinger, J.R., 1981, " Water Resource Systems Planning and Analysis", Hall-Prentice Inc., New Jersey.
- 8) Lundh, M., Jönsson. L., Dahlquist, J., 2000, "Experimental Studies of The Fluid Dynamics in the Separation Zone in Dissolved Air Flotation", Water Reseach, 34, 21-30.
- 9) Lung. W.S., 1998, "Trends in BOD/DO Modelling for Wasteload Allocation", Journal Of Enviromental Engineering, 24, 1004
- 10) Lung.S. W., 1999, "Rene wed Use of BOD/DO Models in Water OualityManageme.", Journal of Water Resources Planning and Management, 125,222-227.
- 11) Mittal, K.S., Ratra, K., 2000, Toxic Effect of Metal Ions on Biochemical Oxygen Demand, Water Research, 34, 147-152.
- 12) Nas, S.S., 2002, "Atıksu ve Alıcı Ortam-Sag Eğrisi İlişkisi",1. Ulusal Çevre Sorunları Sempozyumu, Erzurum, pp 738-748.
- 13) Nas, S.S., 2002, "Atıksuların Kirlilik Karakterlerinin Güven Aralıklarının Belirlenmesi",1. Ulusal Çevre Sorunları Sempozyumu, Erzurum, pp 723-737.
- 14) O'Connor, D.J., Ditoro, D.M., 1970, "Analysis of DO Variation in a Flo wing Stream Advances in Water Ouality Improvement", Water Resources Symposium, No.I.
- 15) Tchobanaglou, G., Schroeder, E.D., 1996, " Water Ouality",California University.
- 16) Velz, J.C., 1970, "Applied Stream Sanitation", John Wİley Interscience Press, USA.
- 17) Warren, C.E., 1971, "Biology and Water Pollution Control",Saunders Company, Oregon

EKLER:**Ek Tablo 1.** Değişik Konsantrasyonlardaki (mg/L) CuSO₄ için BOİ Değerlerinin Moment Yöntemine Uygulanması

Konsntr.	Y ₁	Y ₂	Y ₃	Y ₄	Y ₅	ΣY	ΣY *t	ΣY / ΣY *t
0	60	95	125	140	200	620	2185	0.283753
30	5	10	20	20	20	75	265	0,283019

Ek Tablo 2. Değişik Konsantrasyonlardaki (mg/L) HgCl₂ için BOİ Değerlerinin Moment Yöntemine Uygulanması

Konstr.	Y ₁	Y ₂	Y ₃	Y ₄	Y ₅	ΣY	ΣY *t	ΣY / ΣY *t
1	20	30	30	30	30	140	440	0,318182
0	50	115	175	220	255	815	2960	0.275338
1	20	40	55	55	55	225	760	0.296053
1	30	30	30	30	30	150	450	0.333333

Ek Tablo 3. Değişik Konsantrasyonlardaki (mg/L) HgSCU için BOİ değerlerinin Moment Yöntemine Uygulanması

Konstr.	Y ₁	Y ₂	Y ₃	Y ₄	Y ₅	ΣY	ΣY *t	ΣY / ΣY *t
0	35	110	150	175	195	665	2380	0,279412
0	35	80	125	165	190	595	2180	0,272936
0	45	95	130	165	190	625	2235	0,279642

Ek Tablo 4. Değişik Konsantrasyonlardaki (mg/L) Değerlerinin Moment Yöntemine Uygulanması için BOİ.

Konstr.	Y ₁	Y ₂	Y ₃	Y ₄	Y ₅	ΣY	ΣY *t	ΣY / ΣY *t
0	70	150	205	265	315	1005	3620	0.277624

Ek Tablo 5. Değişik Konsantrasyonlardaki (mg/L) ZnSO₄ için BOİ Değerlerinin Moment Yöntemine Uygulanması

Konstr.	Y ₁	Y ₂	Y ₃	Y ₄	Y ₅	ΣY	ΣY *t	ΣY / ΣY *t
30	40	100	120	135	145	540	1865	0,289544
50	40	100	120	135	145	540	1865	0.289544
0	65	120	145	240	280	850	3100	0.274194
0	35	100	135	170	210	650	2370	0.274262
0	50	105	175	200	235	765	2760	0.277174

Ek Tablo 6. Değişik Konsantrasyonlardaki (mg/L) CuSO₄ için BOİ Değerlerinin EKK Yöntemine Uygulanması

Konstr	Y ₁	Y ₂	Y ₃	Y ₄	Y ₅	ΣY	ΣY ²	ΣY'	ΣY.Y'
0	60	95	125	140	-200	420	47850	140	14000
30	5	10	20	20	20	55	925	17,5	200

Ek Tablo 7. Değişik Konsantrasyonlardaki (mg/L) ZnSO₄ için BOİ Değerlerinin EKK Yöntemine Uygulanması

Konstr.	Y ₁	Y ₂	Y ₃	Y ₄	Y ₅	ΣY	ΣY ²	ΣY'	ΣY.Y'
30	40	100	120	135	145	395	44225	120	9787,5
50	40	100	120	135	145	395	44225	120	9787,5
70	10	30	120	135	150	295	33625	137,5	10125
0	20	50	120	145	170	335	38325	147,5	12325

Ek Tablo 8. Değişik Konsantrasyonlardaki (mg/L) HgCb için BOİ Değerlerinin EKK Yöntemine Uygulanması

Konstr	Y ₁	Y ₂	Y ₃	Y ₄	Y ₅	ΣY	ΣY ²	ΣY'	ΣY.Y'
3	0	10	20	20	20	50	900	20	200
2	0	20	40	40	40	100	3600	40	800
0	50	115	175	220	255	560	94750	212,5	28050
1	20	40	55	55	55	170	8050	45	1512,5
0	70	156	245	300	330	771	179261	280	49500

Ek Tablo 9. Değişik Konsantrasyonlardaki (mg/L) KjGrjOj için BOİ Değerlerinin EKK Yöntemine Uygulanması

Konstr	Y ₁	Y ₂	Y ₃	Y ₄	Y ₅	ΣY	ΣY ²	ΣY'	ΣY.Y'
0	20	115	170	225	275	530	93150	240	30937,5
3	30	100	155	200	240	485	74925	205	24000
5	15	80	110	130	155	335	35625	135	10075
0	70	150	205	265	315	690	139650	255	41737,5
5	25	90	130	160	200	405	51225	167,5	16000
0	35	115	190	240	275	580	108150	240	33000
0	35	140	200	250	310	625	123325	262,5	38750

Ek Tablo 10. Değişik Konsantrasyonlardaki (mg/L) H₂SO₄ için BOİ Değerlerinin EKK Yöntemine Uygulanması

Konstr	Y ₁	Y ₂	Y ₃	Y ₄	Y ₅	ΣY	ΣY ²	ΣY'	ΣY.Y'
0	35	110	150	175	195	470	66450	167,5	17062,5
5	10	45	85	100	115	240	19350	102,5	5750
0	35	80	125	165	190	405	50475	160	15675
0	45	95	130	165	190	435	55175	155	15675