

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FARKLI ÇAMUR YAŞLARINDA ANTİENFLAMATUVAR ÖZELLİKTEKİ
MİKROKİRLETİCİLERİN GİDERİMİ VE RESPIROMETRİK YÖNTEMLER
İLE AKUT/KRONİK ETKİLERİN BELİRLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Dilşad SOYLU

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Bilimleri, Mühendisliği ve Yönetimi Programı

TEMMUZ 2020

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FARKLI ÇAMUR YAŞLARINDA ANTİENFLAMATUVAR ÖZELLİKTEKİ
MİKROKİRLETİCİLERİN GİDERİMİ VE RESPIROMETRİK YÖNTEMLER
İLE AKUT/KRONİK ETKİLERİN BELİRLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Dilşad SOYLU

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Bilimleri, Mühendisliği ve Yönetimi Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Emine UBAY ÇOKGÖR

TEMMUZ 2020

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 501171741 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Dilşad SOYLU, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “FARKLI ÇAMUR YAŞLARINDA ANTİENFLAMATUVAR ÖZELLİKTEKİ MİKROKİRLETİCİLERİN GİDERİMİ VE RESPIROMETRİK YÖNTEMLER İLE AKUT/KRONİK ETKİLERİN BELİRLENMESİ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Emine UBAY ÇOKGÖR**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Doç. Dr. Didem OKUTMAN TAŞ**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Emel TOPUZ
Gebze Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : 15 Haziran 2020
Savunma Tarihi : 13 Temmuz 2020





Anneme,



ÖNSÖZ

Öncelikle lisans ve yüksek lisans öğrenimim boyunca göstermiş olduğu ilgi, teşvik ve destekleri, tez çalışmamın yürütülmesi ve yönlendirilmesindeki değerli katkıları sebebiyle sevgili danışmanım saygıdeğer hocam Prof. Dr. Emine UBAY ÇOKGÖR'e, tez çalışmam boyunca desteklerini esirgemeyen saygıdeğer hocam Doç. Dr. Didem OKUTMAN TAŞ'a ve lisans ve yüksek lisans öğrenimim süresince güven ve desteğini benden hiç esirgememiş olan Doç. Dr. Gülsüm Emel ZENGİN BALCI'ya en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmam boyunca ilgi ve desteği nedeniyle hem hocam hem arkadaşım sevgili Araş. Gör. Gökşin ÖZYILDIZ'a, laboratuvar çalışmalarım boyunca birlikte çalıştığım canım arkadaşım Araş. Gör. Bengisu ÇİFTÇİOĞLU GÖZÜAÇIK'a ve destekleri için çalışma arkadaşlarım Şeyma YILMAZ'a ve Esraa SALEH'e teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak eğitim hayatım boyunca en büyük destekçilerim olan annem Nalan YOLDAŞ'a ve anneannem Günay ŞİMŞEK'e sonsuz teşekkürlerimi borç bilirim.

Bu çalışma TÜBİTAK 1001 Proje No: 117Y087 ve İTÜ BAP Proje No: MYL- 2020-42495 projeleri ile desteklenmiştir.

Temmuz 2020

Dilşad Soylu
(Çevre Mühendisi)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
SEMBOLLER	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xv
ŞEKİL LİSTESİ.....	xvii
ÖZET.....	xxi
SUMMARY	xxiii
1. GİRİŞ.....	1
2. ÇALIŞMANIN AMACI.....	3
3. LİTERATÜR ÖZETİ.....	5
3.1 Mikrokirleticiler	5
3.1.1 Mikrokirletici tanımı	5
3.1.2 Mikrokirletici kaynakları, taşınımı ve akıbeti.....	5
3.1.3 Mikrokirleticilerin etkileri.....	7
3.2 Farmasötikler.....	8
3.3 Steroid Yapıda Olmayan Antienflamatuar İlaçlar(NSAIDs)	11
3.3.1 NSAID'lerin çevresel akıbeti.....	19
3.3.2 Atıksu arıtma tesislerinde NSAID'ler.....	20
3.4 Mikrokirleticilerin Atıksu Arıtma Tesislerinde Giderim Yöntemleri	24
3.5 Mikrokirletici Giderimini Etkileyen Faktörler	25
3.5.1 Mikrokirletici giderimine nitrifikasyon ve denitrifikasyon etkisi.....	26
3.6 Aktif Çamur Modeli No:1	27
3.6.1 Tarihçe.....	27
3.6.2 Genel bilgi.....	28
3.6.3 Model bileşenleri.....	28
3.6.4 Model prosesleri.....	30
3.6.5 Parametreler	32
4. MATERYAL VE YÖNTEM	35
4.1 Reaktör Kurulumu.....	37
4.2 Deneysel Prosedür.....	41
4.3 Analitik Prosedür.....	43
4.4 Çalışmanın Modellenmesi.....	46
5. SONUÇ VE DEĞERLENDİRME	47
5.1 Reaktörlerin Sistem Performansları	47
5.1.1 Çamur yaşı 10 gün kontrol reaktörü.....	47
5.1.2 Çamur yaşı 20 gün kontrol reaktörü.....	50
5.1.3 Çamur yaşı 10 gün mikrokirletici reaktörü	54
5.1.4 Çamur yaşı 20 gün mikrokirletici reaktörü	62

5.2	Respirometrik Analizlerle Mikrokirleticilerin Akut ve Kronik Etkisinin Belirlenmesi.....	68
5.2.1	Respirometrik analizlerle mikrokirleticilerin akut etkisinin belirlenmesi	68
5.2.2	Respirometrik analizlerle mikrokirleticilerin kronik etkisinin belirlenmesi	75
5.4	Model Sonuçları	81
5.4.1	Mikrkirleticinin akut etkisinin modellenmesi	81
5.4.2	Mikrokirleticinin kronik etkisinin modellenmesi.....	87
6.	DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER	91
	KAYNAKLAR.....	95
	ÖZGEÇMİŞ.....	99



KISALTMALAR

AAT	: Atıksu Arıtma Tesisi
AB	: Avrupa Birliği
AKM	: Askıda Katı Madde
AKR	: Ardaşık Kesikli Reaktör
AMO	: Amonyum Monooksijenaz
AOB	: Amonyak Oksitleyici Bakteriker
AOP	: İleri Oksidasyon Prosesi
ARR	: Akifer Zenginleştirme ve Geri Kazanımı
ASM	: Aktif çamur modeli
ATZ	: Atrazin
CHMP	: Beşeri Tıbbi Ürünler Komitesi
CWs	: Yapay Sulak Alanlar
ÇKOİ	: Çözünmüş Kimyasal Oksijen İhtiyacı
ÇO	: Çözünmüş Oksijen
DCF	: Diklofenak
DI	: Distile Su
EDC	: Endokrin Bozucu Bileşikler
F/M	: Besin/Mikrokirletici
GAC	: Granül Aktif Karbon
IAWPRC	: Uluslararası Su Kirlenmesi Araştırma ve Kontrolü Komitesi
IBU	: İbuprofen
INDO	: İndometasin
KET	: Ketoprofen
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
MBBR	: Hareketli Yataklı Biyoreaktör
MeOH	: Metanol
MFA	: Mefenamik Asit
MK	: Mikrokirletici
NAP	: Naproksen
NAS	: Nitrifiye Edici Aktif Çamur

NSAIDs	: Steroid Yapıda Olmayan Antienflamatuar İlaçlar
OECD	: Ekonomik İş Birliği ve Kalkınma Örgütü
OTH	: Oksijen Tüketim Hızı
RBF	: Nehir Kenarı Filtrasyonu
SPE	: Katı Faz Ekstraksiyonu
SRT	: Çamur Bekletme Süresi
TKN	: Toplam Khejdahl Azotu
TKOİ	: Toplam Kimyasal Oksijen İhtiyacı
TP	: Toplam Fosfor
TÜBİTAK	: Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu
UAKM	: Uçucu Askıda Katı Madde
UV	: Ultraviyole
UV-vis	: Ultraviyole ve Görünür Işık

SEMBOLLER

b_H	: Heterotroflar için aerobik içsel solunum hızı
T_A	: Çökelme süresi
T_{AE}	: Havalandırma süresi
k_h	: Hidroliz hız sabiti
K_S	: S_s için yarı doygunluk sabiti
K_X	: Hidroliz yarı doygunluk sabiti
S_s	: Kolay ayrışabilen substrat
T_C	: Çevrim süresi
T_F	: Besleme süresi
T_I	: Dinlenme fazı/boş faz
T_S	: Boşaltma süresi
V_0	: Başlangıç hacimi
V_T	: Toplam hacim
Y_H	: Heterotrofik biyokütle dönüşüm katsayısı
μ_m	: Mikrometre
μ_H	: Heterotroflar için maksimum büyüme hızı
Θ_X	: Çamur Yaşı
μ_A	: Ototroflar için maksimum büyüme hızı
k_A	: Amonifikasyon hızı
K_{OH}	: Heterotroflar için oksijen yarı doygunluk sabiti
K_{OA}	: Ototroflar için oksijen yarı doygunluk sabiti
K_{NO}	: SNO için yarı doygunluk sabiti
b_A	: Ototroflar için aerobik içsel solunum hızı
η_g	: Heterotrofların anoksik büyümesi için düzeltme faktörü
η_h	: Anoksik hidroliz için düzeltme faktörü
Y_A	: Ototrofik biyokütle dönüşüm katsayısı
f_P	: XP oluşum oranı
i_{XB}	: Biyokütlerdeki N/KOİ oranı
i_{XP}	: XP'deki N/KOİ oranı
S_I	: Çözünür inert organik madde

X_I	: Partiküler inert organik madde
X_S	: Yavaş ayrışabilen substrat
X_H	: Heterotrofik biyokütle
X_A	: Ototrofik biyokütle
X_P	: Mikrobiyal partiküler inert madde
S_O	: Çözünmüş oksijen
S_{NO}	: Nitrit ve nitrat azotu
S_{NH}	: Serbest ve iyonize amonyak
S_{ND}	: Çözünür biyolojik olarak ayrışabilen organik azot
X_{ND}	:Partiküler biyolojik olarak ayrışabilen organik azot
S_{ALK}	: Alkalinite
K_{OC}	: Toprak organik karbon/su ayrışma katsayısı
K_{OW}	: Oktanol su ayrışma katsayısı
K_a	: Asitlik katsayısı

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 3.1 : Ülkelere göre ilaç tüketimi, 1000 kişi başına günlük doz (Ekonomik İşbirliği ve Kalkınma Örgütü, 2017).....	9
Çizelge 3.2 : Sık kullanılan antienflamatuar farmasotik kimyasalların ülkeler bazında yıllık tüketim miktarları	11
Çizelge 3.3 : NSAID Örnekleri	12
Çizelge 3.4: Ülkelere göre NSAID tüketimi, 1000 kişi başına günlük doz (Ekonomik İşbirliği ve Kalkınma Örgütü, 2017).....	18
Çizelge 3.5 : NSAID’lerin sabitleri	19
Çizelge 3.6 : Atıksu arıtma tesisi girişinde ölçülen steroid olmayan antienflamatuar yapıdaki mikrokirleticilerin konsantrasyonları (ng/L).....	22
Çizelge 3.7 : Diğer ülkelerin AAT’lerindeki NSAID giderim verimleri.....	24
Çizelge 3.8 : ASM1 model bileşenleri.....	29
Çizelge 3.9 : ASM1 model proseslerinin temel reaksiyonları.....	31
Çizelge 3.10 : Kinetik hız ifadeleri(Henze ve diğ., 2000).....	32
Çizelge 3.11 : Kinetik Parametreler(Henze ve diğ., 2000).....	33
Çizelge 3.12 : Stokiyometrik parametreler(Henze ve diğ., 2000)	33
Çizelge 3.13 : ASM1 Matris Gösterimi(Henze ve diğ., 2000)	34
Çizelge 4.1 : Kontrol Reaktörlerinin İşletme Koşulları.....	36
Çizelge 4.2 : Mikrokirletici İlaveli Reaktörlerin İşletme Koşulları.....	36
Çizelge 4.3 : Aşı çamuru karakterizasyonu	37
Çizelge 4.4 : Sentetik Evsel Atıksu Reçetesi.....	38
Çizelge 4.5 : Laboratuvar ölçekli ardışık kesikli reaktörlerin işletme parametreleri	39
Çizelge 4.6 : Farklı çamur yaşlarında laboratuvar ölçekli reaktörlerde izlenecek parametreler	41
Çizelge 5.1 : Farklı mikrokirletici konsantrasyonlarının akut etkilerinin belirlenmesi için gerçekleştirilen respirometrik analizlerin işletme koşulları	68
Çizelge 5.2 : Farklı mikrokirletici konsantrasyonlarının kronik etkilerinin belirlenmesi için gerçekleştirilen respirometrik analizlerin başlangıç koşulları	75
Çizelge 5.3 : Modelleme sonucunda elde edilen kinetik ve stokiyometrik katsayılar (Çamur Yaşı: 10 gün-AKUT)	82
Çizelge 5.4 : Modelleme sonucunda elde edilen kinetik ve stokiyometrik katsayılar (Çamur Yaşı: 20 gün).....	86
Çizelge 5.5 : Modelleme sonucunda elde edilen kinetik ve stokiyometrik katsayılar (Çamur Yaşı: 10 gün-AKUTve KRONİK).....	88
Çizelge 5.6 : Modelleme sonucunda elde edilen kinetik ve stokiyometrik katsayılar (Çamur Yaşı: 20 gün-AKUTve KRONİK).....	90
Çizelge 6.1 : Tam karışım AKM, UAKM ve UAKM/AKM.....	91
Çizelge 6.2 : Üst faz AKM, UAKM ve UAKM/AKM	91
Çizelge 6.3 : Çözünmüş KOİ, Azot konsantrasyonları ve pH.....	91
Çizelge 6.4 : Reaktörlerin mikrokirletici giderim verimleri.....	92



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 3.1 : Mikrokirletici kaynakları ve taşınımı (Barbosa ve dig., 2006)	6
Şekil 3.2 : Türkiye’deki yıllık ilaç (Türkiye İlaç Endüstrisi İşverenler Sendikası,2019).....	10
Şekil 3.3 : İbuprofenin molekül yapısı	13
Şekil 3.4 : Naproksenin molekül yapısı.....	14
Şekil 3.5 : Ketoprofenin molekül yapısı	14
Şekil 3.6 : Diklofenağın molekül yapısı	15
Şekil 3.7 : İndometasinin molekül yapısı	16
Şekil 3.8 : Mefenamik asidin molekül yapısı	17
Şekil 3.9 : Mikrokirletici gideriminde geleneksel ve ileri biyolojik sistemler(Kanaujiya&diğ., 2019).....	25
Şekil 3.10 : Co-metabolizma (Kumwimba& Meng, 2019)	27
Şekil 3.11 : ASM1’e göre model bileşenlerinin (a) aerobik ve (b) anoksik koşullar altında dönüşümü (Kırım, 2015).....	30
Şekil 4.1 : Laboratuvar ölçekli kontrol ve mikrokirletici reaktörleri.....	35
Şekil 4.2 : Teflon malzemeden yapılmış havalandırma boruları	37
Şekil 4.3 : Laboratuvar ölçekli ardışık kesikli reaktörlerin işletme koşulları.....	39
Şekil 4.4 : Mikrokirletici reaktörü besleme çözeltisinin şişesi.....	40
Şekil 4.5 : Katı faz ekstraksiyonu (SPE) genel adımları	45
Şekil 4.6 : Katı faz ekstraksiyonu için kullanılan manifold (VocMaster, Biotage, İsveç).....	45
Şekil 4.7 : TurboVap II, Caliper LifeSci Hopkinton	45
Şekil 4.8 : Applitek RA-Combo-1000 Respirometer	46
Şekil 5.1 : Çamur yaşı 10 günde işletilen kontrol reaktörü	47
Şekil 5.2 : Çamur yaşı 10 günde işletilen kontrol reaktöründe AKM ve UAKM profilleri	48
Şekil 5.3 : Çamur yaşı 10 günde işletilen kontrol reaktöründe pH profili.....	48
Şekil 5.4 : Çamur yaşı 10 günde işletilen kontrol reaktöründe ÇKOİ profili.....	49
Şekil 5.5 : Çamur yaşı 10 günde işletilen kontrol reaktörünün üst fazında AKM ve UAKM profili	50
Şekil 5.6 : Çamur yaşı 10 günde işletilen kontrol reaktöründe NH ₄ -N, NO ₂ -N ve NO ₃ -N konsantrasyonları	50
Şekil 5.7 : Çamur yaşı 20 günde işletilen kontrol reaktörü	51
Şekil 5.8 : Çamur yaşı 20 günde işletilen kontrol reaktöründe AKM ve UAKM profilleri	51
Şekil 5.9 : Çamur yaşı 20 günde işletilen kontrol reaktöründe pH profili.....	52
Şekil 5.10 : Çamur yaşı 20 günde işletilen kontrol reaktöründe ÇKOİ profili.....	53
Şekil 5.11 : Çamur yaşı 20 günde işletilen kontrol reaktörünün üst fazında AKM ve UAKM profili	53
Şekil 5.12 : Çamur yaşı 20 günde işletilen kontrol reaktöründe NH ₄ -N, NO ₂ -N ve NO ₃ -N konsantrasyonları	54
Şekil 5.13 : Çamur yaşı 10 günde işletilen mikrokirletici reaktörü	55

Şekil 5.14 : Çamur yaşı 10 günde işletilen mikrokirletici reaktöründe AKM ve UAKM profilleri	55
Şekil 5.15 : Çamur yaşı 10 günde işletilen mikrokirletici reaktöründe pH profili	56
Şekil 5.16 : Çamur yaşı 10 günde işletilen mikrokirletici reaktöründe ÇKOİ profili	57
Şekil 5.17 : Çamur yaşı 10 günde işletilen mikrokirletici reaktörünün üst fazında AKM ve UAKM profilleri	57
Şekil 5.18 : Çamur yaşı 10 günde işletilen mikrokirletici reaktöründe NH ₄ -N, NO ₂ -N ve NO ₃ -N konsantrasyonları.....	58
Şekil 5.19 : Çamur yaşı 10 günde işletilen mikrokirletici reaktöründe Diklofenak profili.....	58
Şekil 5.20 : Çamur yaşı 10 günde işletilen mikrokirletici reaktöründe İbuprofen profili.....	59
Şekil 5.21 : Çamur yaşı 10 günde işletilen mikrokirletici reaktöründe Naproksen profili.....	60
Şekil 5.22 : Çamur yaşı 10 günde işletilen mikrokirletici reaktöründe İndometasin profili.....	60
Şekil 5.23 : Çamur yaşı 10 günde işletilen mikrokirletici reaktöründe Mefenamik asit profili.....	61
Şekil 5.24 : Çamur yaşı 10 günde işletilen mikrokirletici reaktöründe Ketoprofen profili.....	61
Şekil 5.25 : Çamur yaşı 20 günde işletilen mikrokirletici reaktöründe AKM ve UAKM profilleri	62
Şekil 5.26 : Çamur yaşı 20 günde işletilen mikrokirletici reaktöründe pH profili	63
Şekil 5.27 : Çamur yaşı 20 günde işletilen mikrokirletici reaktöründe ÇKOİ profili	63
Şekil 5.28 : Çamur yaşı 20 günde işletilen mikrokirletici reaktörünün üst fazında AKM ve UAKM profili.....	64
Şekil 5.29 : Çamur yaşı 20 günde işletilen mikrokirletici reaktöründe NH ₄ -N, NO ₂ -N ve NO ₃ -N konsantrasyonları.....	65
Şekil 5.30 : Çamur yaşı 20 günde işletilen mikrokirletici reaktöründe Diklofenak profili.....	65
Şekil 5.31 : Çamur yaşı 20 günde işletilen mikrokirletici reaktöründe İbuprofen profili.....	66
Şekil 5.32 : Çamur yaşı 20 günde işletilen mikrokirletici reaktöründe Naproksen profili.....	66
Şekil 5.33 : Çamur yaşı 20 günde işletilen mikrokirletici reaktöründe Ketoprofen profili.....	67
Şekil 5.34 : Çamur yaşı 20 günde işletilen mikrokirletici reaktöründe İndometasin profili.....	67
Şekil 5.35 : Çamur yaşı 20 günde işletilen mikrokirletici reaktöründe Mefanamik Asit profili	68
Şekil 5.36 : Kontrol setinde elde edilen OTH ve ÇKOİ profili (Çamur yaşı 10 gün)	69
Şekil 5.37 : Kontrol setinde elde edilen NO _x -N ve pH profili (Çamur yaşı 10 gün)	70
Şekil 5.38 : 10 µg/L mikrokirletici ilave edilen deney setine ait OTH ve ÇKOİ profili (Çamur Yaşı 10 gün)	70
Şekil 5.39 : 10 µg/L mikrokirletici ilave edilen sette NO _x -N ve pH profili (Çamur yaşı 10 gün)	71
Şekil 5.40 : Çamur yaşı 10 gün olarak işletilen reaktörden alınan biyokütleyle 0 ve 10 µg/L mikrokirletici ilavesi ile elde edilen OTH profilleri.....	71
Şekil 5.41 : Kontrol setinde elde edilen OTH ve ÇKOİ profili (Çamur yaşı 20 gün)	72
Şekil 5.42 : Kontrol setinde elde edilen NO _x -N profili (Çamur yaşı 20 gün).....	73

Şekil 5.43 : 10 µg/L mikrokirlletici ilave edilen sette OTH ve ÇKOİ profili (Çamur yaşı 20 gün).....	73
Şekil 5.44 : 10 µg/L mikrokirlletici ilave edilen sette NOx-N profili (Çamur yaşı 20 gün)	74
Şekil 5.45 : Çamur yaşı 20 gün olarak işletilen reaktörden alınan biyokütleyle 0 ve 10 µg/L mikrokirlletici ilavesi ile elde edilen OTH profilleri.....	74
Şekil 5.46 : Kontrol setinde elde edilen OTH ve ÇKOİ profili (Çamur yaşı 10 gün).....	76
Şekil 5.47 : 10 µg/L mikrokirlletici eklenen deney setine ait OTH ve ÇKOİ profili (Çamur Yaşı 10 gün).....	77
Şekil 5.48 : Çamur yaşı 10 gün olarak işletilen mikrokirlletici beslenen reaktörden alınan biyokütleyle 0 ve 10 µg/L mikrokirlletici ilavesi ile elde edilen OTH profilleri	77
Şekil 5.49 : Kontrol setinde elde edilen OTH ve ÇKOİ profili (Çamur yaşı 20 gün-Kronik deneyler)	78
Şekil 5.50 : Kontrol setinde elde edilen NOx-N profili (Çamur yaşı 20 gün-Kronik deneyler).....	79
Şekil 5.51 : 10 µg/L mikrokirlletici ilave edilen sette OTH ve ÇKOİ profili (Çamur yaşı 20 gün-Kronik deneyler)	79
Şekil 5.52 : 10 µg/L mikrokirlletici ilave edilen sette NOx-N profili (Çamur yaşı 20 gün-Kronik deneyler).....	80
Şekil 5.53 : Çamur yaşı 20 gün olarak işletilen mikrokirlletici reaktöründen alınan biyokütleyle 0 ve 10 µg/L mikrokirlletici ilavesi ile elde edilen OTH profilleri (Kronik deneyler).....	80
Şekil 5.54 : Çamur yaşı 10 gün işletilen reaktörde mikrokirlleticilerin akut etkisinin modellenmesi, Kontrol.....	81
Şekil 5.55 : Çamur yaşı 10 gün işletilen reaktörde mikrokirlleticilerin akut etkisinin modellenmesi, 10 µg/L.....	81
Şekil 5.56 : Çamur yaşı 10 gün olarak işletilen reaktörde mikrokirlleticilerin akut etkisinin modellenmesi,0 ve 10 µg/L	82
Şekil 5.57 : Çamur yaşı 20 gün işletilen reaktörde mikrokirlleticilerin akut etkisinin modellenmesi(OTH), Kontrol	83
Şekil 5.58 : Çamur yaşı 20 gün işletilen reaktörde mikrokirlleticilerin akut etkisinin modellenmesi(Nitrit-N ve Nitrat-N), Kontrol	84
Şekil 5.59 : Çamur yaşı 20 gün işletilen reaktörde mikrokirlleticilerin akut etkisinin modellenmesi(OTH), 10 µg/L.....	84
Şekil 5.60 : Çamur yaşı 20 gün işletilen reaktörde mikrokirlleticilerin akut etkisinin modellenmesi(Nitrit-N ve Nitrat-N), 10 µg/L	85
Şekil 5.61 : Çamur yaşı 20 gün olarak işletilen reaktörde mikrokirlleticilerin akut etkisinin modellenmesi(OTH), kontrol ve 10 µg/L.....	85
Şekil 5.62: Çamur yaşı 10 gün işletilen reaktörde mikrokirlleticilerin kronik etkisinin modellenmesi	87
Şekil 5.63 : Çamur yaşı 20 gün işletilen reaktörde mikrokirlleticilerin kronik etkisinin modellenmesi	89
Şekil 5.64 : Kronik etkiyle meydana gelen nitrit ve nitrat konsantrasyonu değişiminin modellenmesi(Çamur yaşı: 20 gün)	89



FARKLI ÇAMUR YAŞLARINDA ANTİENFLAMATUVAR ÖZELLİKTEKİ MİKROKİRLETİCİLERİN GİDERİMİ VE RESPIROMETRİK YÖNTEMLER İLE AKUT/KRONİK ETKİLERİN BELİRLENMESİ

ÖZET

Günümüzde yüksek üretim ve tüketim miktarları nedeniyle önemli mikrokirleticiler olan steroid yapıya sahip olmayan antienflamatuar farmasötiklerin atıksu arıtma tesislerinde ne kadarının giderildiği, ne kadarının doğaya karıştığı merak konusudur, çünkü mikrokirleticilerin doğaya verdikleri bazı zararlar endişe vericidir. Bu nedenle tez kapsamında, Diklofenak, İbuprofen, Naproksen, Ketoprofen, İndometasin, ve Mefenamik asidin gerçek bir evsel atıksu arıtma tesisi giriş atık suyunda bulunan oranlarındaki karışımı eklenen, sentetik evsel atık su ile beslenen laboratuvar ölçekli ardışık kesikli reaktörler işletilmiştir. Seçilen mikrokirleticiler atıksu arıtma tesislerinin giriş akımlarında ng/L ya da µg/L mertebesinde bulunan organik yapıdaki kirleticilerdir bu nedenle işletilen biyolojik reaktörlerden alınan izleme numunelerinin yüksek hassasiyette ayırım ve sayısallaştırma yapan sıvı ve çamur fazında Sıvı Kromatograf -Tandem Kütle Spektroskop (LC/MS-MS) ile mikrokirletici ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Ancak, bu enstrümanın alt ölçüm limitleri µg/L seviyelerine kadar inebilmektedir. Bu nedenle, ölçüm öncesinde ölçülecek kirleticinin konsantre edilmesi amacıyla katı faz ekstraksiyonu (SPE) uygulanmıştır.

Tez kapsamında, steroid yapıya sahip olmayan antienflamatuar farmasötiklerin 10 ve 20 gün çamur yaşlarında biyolojik olarak arıtılabilirlikleri, reaktör performansına akut ve kronik etkileri araştırılmıştır. Bu deneysel çalışmada 10 gün ve 20 gün çamur yaşlarına sahip, doldur-boşalt özellikte laboratuvar ölçekli kesikli iki kontrol reaktörü ve bu kontrol reaktörlerine mikrokirletici ilavesi yapılarak oluşturulan iki mikrokirletici ilaveli reaktör olmak üzere toplam dört reaktörden elde edilen veriler karşılaştırılmıştır. Sistem performanslarını karşılaştırmak üzere pH, Çözünmüş KOİ, AKM, UAKM, Amonyak, Nitrit ve Nitrat parametreleri düzenli olarak ölçülmüştür. Ayrıca farklı çamur yaşlarında (10 ve 20 gün) işletilen ve sürekli mikrokirletici ilavesi yapılarak işletilen reaktörlerde mikrokirleticilerin akut ve kronik etkisinin belirlenmesi

amacıyla sistem kararlı hale ulaştıktan sonra bu reaktörlerden alınan biyokütle örnekleriyle respirometrik analizler gerçekleştirilmiştir.

Mikrokirletici reaktörlerine eklenen mikrokirletici konsantrasyonu çamurun alındığı atıksu arıtma tesisi giriş konsantrasyonları ile literatürdeki değerleri karşılaştırılarak seçilmiş olup Naproksen ve İbuprofen 10 µg/L, Diklofenak, Ketoprofen, Indometasin ve Mefenamik asit ise 1 µg/L olacak şekilde reaktöre ilave edilmiştir. Kontrol ve mikrokirleticilere aklime reaktörlerde çıkış KOİ konsantrasyonunun aynı seviyelerde gözlemlenmesi, mikrokirleticilerin belirlenen çamur yaşında biyokütlenin organik maddeyi biyolojik olarak parçalamasında kronik inhibisyon etkisinin olmadığını göstermektedir. Çamur yaşı 10 reaktöründe çıkış akımında ölçülen amonyak azotu parametresi tek başına değerlendirildiğinde mikrokirletici reaktöründe nitrifikasyon veriminin kontrol reaktörüne benzer şekilde düşük olduğu görülmüştür. Sonuçlar karşılaştırıldığında çamur yaşı 10 gün olarak işletilen reaktörde İbuprofen giderim veriminin daha düşük olduğu görülmüştür ve giderim veriminde gözlemlenen daha düşük verimin reaktörün işletimi esnasında karşılaşılan nitrifikasyon verimindeki düşüklük ile de bağlantılı olabileceği düşünülmektedir. Çamur yaşı 20 günde işletilen mikrokirletici ve kontrol reaktörleri karşılaştırıldığında, mikrokirleticilere aklimasyon sonrası ibuprofen, naproksen, ketoprofen, indometasin, mefenamik asit ve diklofenak mikrokirleticilerinin biyokütlenin nitrifikasyon prosesi üzerinde kronik inhibisyon etkisinin olmadığı sonucuna varılmıştır. Respirometrik analizlerin modellenmesinde, her iki çamur yaşında da 10 µg/L mikrokirletici ilaveli sette kontrole göre karbon giderimi kinetiği üzerine önemli bir etkisi olmadığı görülmüştür. Ancak çamur yaşı 20 reaktörünün modellenmesinde, 10 µg/L mikrokirletici ilavesi durumunda ototrof biyokütle üzerinde negatif etkisi gözlemlenmiştir. 10 µg/L mikrokirletici ilaveli çamur yaşı 10 gün olarak çalıştırılan kronik sette kontrole göre hidroliz hızı artışı dışında bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Çamur yaşı 20 gün, kronik setin modellenmesinde toplam biyokütle aktivitesi yaklaşık %80'den mikrokirletici aklimasyonu sonrası %68'e düşmüştür. UAKM/AKM oranının da 0,79'dan 0,70'e düşmüş olmasıyla da bu durum desteklenmektedir.

REMOVAL OF ANTI-INFLAMMATORY MICROPOLLUTANTS IN DIFFERENT SLUDGE AGES AND DETERMINATION OF THEIR ACUTE/CHRONIC EFFECTS WITH RESPIROMETRIC ANALYSES

SUMMARY

Recently, the presence of micropollutants in aquatic environments has become an important environmental problem with increasing concerns for both living things and the environment. Also called rapidly emerging/developing pollutants, micropollutants are composed of natural substances and an increasing number of anthropogenic events. Existing biological wastewater treatment plants are not designed to remove micropollutants, but discharges from them are the most important source of these chemicals in the environment. The continuous access of these organic micropollutants into water resources, including groundwater, has become an increasingly environmental problem. Since micropollutants are not biodegradable and bioaccumulative, many have been found to be extremely dangerous for animals, aquatic species and also humans. Medical drugs and personal care products, steroid hormones, industrial chemicals, pesticides and polyaromatic hydrocarbons are examples of micropollutants. Micropollutants are resistant to biodegradation and are discharged to receiving bodies after only some of them are treated in traditional wastewater treatment plants or without any treatment. In the scope of the thesis, the laboratory scale sequencing batch reactors that are fed with adding synthetic domestic wastewater and the mixture of diclofenac, ibuprofen, naproxen, ketoprofen, indomethacin, and mefenamic acid, which are important micropollutants due to their high production and consumption amounts in the influent of domestic wastewater treatment plant were operated. The selected micropollutants are organic pollutants in the order of ng/L or µg/L at the inlet streams of the wastewater treatment plants, therefore, micropollutant measurements were carried out with Liquid Chromatograph -Tandem Mass Spectroscopy (LC/MS-MS) in the liquid phase, which makes high-precision separation and digitization of the monitoring samples taken from the operated biological reactors.

However, the lower measurement limits of this instrument can go down to $\mu\text{g/L}$ levels. Therefore, solid phase extraction (SPE) was applied to concentrate the pollutant to be measured before LC/MS-MS measurement.

In the scope of the thesis, the biodegradability of the anti-inflammatory pharmaceuticals having non-steroidal structure at 10 and 20 days of sludge age and their acute and chronic effects on reactor performance were investigated. In this experimental study, the data obtained from a total of four lab scale sequencing batch reactors, which are 10-day and 20-day sludge ages, two control reactors and two micro-pollutant-added reactors set by adding micropollutants to these control reactors. pH, dissolved COD, TSS, VSS, Ammonia, Nitrite and Nitrate parameters were measured regularly to compare system performances.

In addition, after the system became stable in order to determine the acute and chronic effects of micropollutants in the reactors operated at different sludge ages (10 and 20 days), respirometric analyzes were performed with biomass samples taken from these reactors.

The micropollutant concentration added to the micropollutant reactors was selected by comparing the inlet concentrations of the wastewater treatment plant from which the sludge was taken and the values in the literature.

Observing the output COD concentration at the same levels in control reactors and micropollutants added reactors shows that there is no chronic inhibition effect on the biodegradation of the biomass in the specified sludge age of the micropollutants.

When the ammonium nitrogen parameter measured in the output of the sludge age 10 reactor was evaluated, it was observed that the nitrification efficiency in the micropollutant reactor was similar to that of the control reactor.

When the results were compared, it was seen that Ibuprofen removal efficiency was lower in the reactor, whose sludge age was operated for 10 days, and it is thought that the lower efficiency observed in the removal efficiency may also be related to the low nitrification efficiency.

Comparing the micropollutant and control reactors operating in the sludge age 20 days, it was concluded that ibuprofen, naproxen, ketoprofen, indomethacin, mefenamic acid and diclofenac micropollutants did not have a chronic inhibition effect on the nitrification process of the biomass after acclimation.

In the modeling of respirometric analysis, it was observed that there was no significant effect on the carbon removal kinetics in both sludge ages compared to the control in the set with 10 µg/L microcontaminant. However, in the modeling of the sludge age 20 days reactor, a negative effect was observed on the autotrophic biomass if 10 µg/L microcontaminant was added. It was observed that chronic set of 10 µg/L micropollutant added reactor which was operated for 10 days of sludge age had no effect other than the increase in hydrolysis rate compared to the control. In modelling of chronic set for sludge age 20 days, total biomass activity decreased from approximately 80% to 68% after micropollutant acclimation. This situation is supported by the ratio of VSS/TSS from 0.79 to 0.70.





1. GİRİŞ

Son zamanlarda mikrokirleticilerin sucul ortamlara ulaşması hem canlılar hem de çevre için kaygıların artmasıyla önemli bir çevre sorunu haline gelmiştir. Mikrokirleticiler doğal maddelerden ve giderek artan çeşitli antropojenik olaylardan meydana gelmektedir. Başta tıbbi ilaçlar ve kişisel bakım ürünleri olmak üzere steroid hormonlar, endüstriyel kimyasallar, böcek ilaçları ve poliaromatik hidrokarbonlar mikrokirleticilere örnektir. Mikrokirleticiler biyolojik ayrışmaya dirençlidirler ve geleneksel atıksu arıtma tesislerinde sadece bir kısmı ya da hiç arıtılmadan alıcı ortamlara verilmektedirler. Mikrokirleticilerden farmasotik kimyasalların çeşitliliğinin ve kullanımının her geçen gün artışı neticesinde bu kimyasalların ekosisteme girdisi, akıbetleri, hem insan hem de çevre üzerine etkileri ve arıtılabilirlikleri konularındaki araştırmalar giderek daha da önem kazanmaktadır. Farmasotik kimyasallar arasında steroid yapıya sahip olmayan antienflamatuar ilaçlar yüksek üretim ve tüketim miktarları ile önemli mikrokirleticilerdir. Bu kimyasalların en önemli kaynakları arasında yer alan atıksu arıtma tesislerinde hassas olarak ölçülememesi nedeniyle düzenli olarak takibi geçtiğimiz on yıla kadar mümkün olamamıştır. Yakın zamanda gelişen analitik ölçüm ve enstrümantal analiz yöntemleri sayesinde mikrokirleticilerin doğal su kaynaklarındaki konsantrasyonları ve akıbetleri hakkında veri toplamak nispeten kolaylaşmıştır. Mikrokirleticiler genelde atıksu arıtma tesislerinde sonlanır, bu yüzden tesise giriş ve tesisten çıkış konsantrasyonlarının ve giderim verimlerinin bilinmesi, gerekli arıtım teknolojisinin seçilmesi açısından önemlidir.



2. ÇALIŞMANIN AMACI

Gerçekleştirilen bu çalışmanın amacı evsel atıksu arıtma tesislerinin girişinde bulunan yoğun olarak kullanılan ağrı kesici ve ateş düşürücü ilaçlardan kaynaklanan steroid yapıya sahip olmayan antienflamatuar kimyasalların konsantrasyon aralıklarının, farklı çamur yaşlarında (10 ve 20 gün) biyolojik olarak arıtılabilirliklerinin belirlenmesidir. Bunun yanında, respirometrik analizlerle de genel performansa olan akut ve kronik etkilerinin belirlenmesi de amaçlanmıştır. Literatüre dayanarak atıksu arıtma tesisi giriş atıksuyunda çok sık bulunan NSAID'leri temsilen Marmara Bölgesi'ndeki bir atıksu arıtma tesisinin giriş atık suyuna yapılan mikrokirletici analizinin ölçümleri eşdeğerinde Diklofenak, İbuprofen, Naproksen, Ketoprofen, İndometasin ve Mefenamik asit karışımının incelenen atıksu arıtma tesislerindeki akıbetini ortaya koymak amaçlanmıştır. Atıksu arıtma tesislerinde takibi yapılan konvansiyonel parametrelere ilaveten mikrokirleticilerin ölçümünün de yapılması ile konvansiyonel parametreler (Kimyasal Oksijen İhtiyacı, Askıda Katı Madde, Uçucu Askıda Katı Madde, Toplam Kjeldahl Azotu, Amonyak, Nitrit, Nitrat, Toplam Fosfor) ile mikrokirleticilerin giderim verimleri arasındaki ilişki de ortaya konulmuştur. Bu çalışmada elde edilecek veriler neticesinde mevcut atıksu arıtma tesislerinde mikrokirletici giderimi açısından çamur yaşının etkisi değerlendirilmiş ve bu kapsamda yapılabilecek iyileştirmelerle ilgili öneriler getirilmiştir.



3. LİTERATÜR ÖZETİ

3.1 Mikroirleticiler

3.1.1 Mikroirletici tanımı

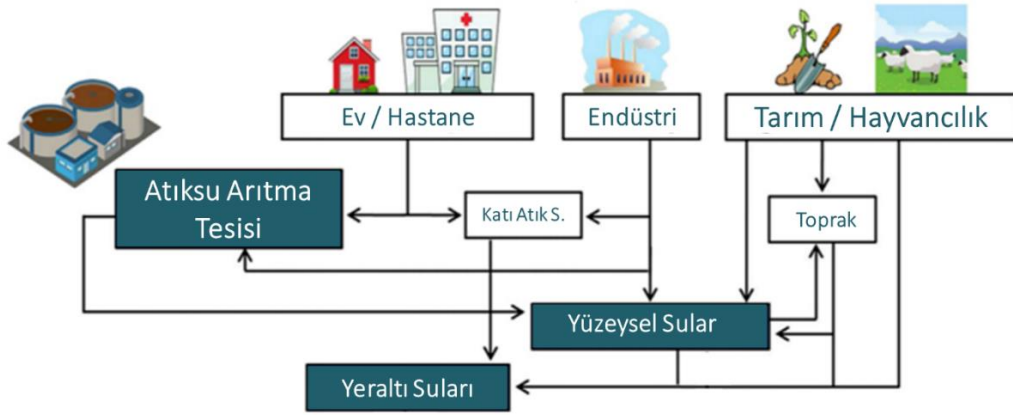
Mikroirleticiler bilim dünyası için yeni bir zorluk olarak ortaya çıkmıştır. Geleneksel atıksu arıtma tesisleri mikroirleticileri gidermek üzere tasarlanmamıştır. Mikroirleticiler, geleneksel atıksu arıtma yöntemleriyle kısmen giderilen veya hiç giderilemeyen, ortamda $\mu\text{g/L}$ ila ng/L arasında değişen eser konsantrasyonlarında tespit edilen biyolojik ayrışmaya dirençli kirletici maddelerdir. Hızla ortaya çıkan/gelişen kirleticiler olarak da adlandırılan mikroirleticiler doğal maddelerden ve giderek artan çeşitli antropojenik olaylardan meydana gelmektedir.(Schwarzenbach, R. P.&diğ., 2006). Mikroirleticiler biyolojik olarak parçalanmadıkları için çevrede kalıcı olan organik bileşiklerdir. Bunlar çevrede, gıda maddelerinde ve insan dokusunda birikerek sağlık riski oluşturmaktadırlar. Ayrıca, mikroirleticilerin sucul ortamlarda bulunması hem canlılar hem de çevre için endişe verici bir çevre sorunu haline gelmiştir (Margot, J. & diğ., 2013).

3.1.2 Mikroirletici kaynakları, taşınımı ve akıbeti

Mikroirleticiler, başta tıbbi ilaçlar ve kişisel bakım ürünleri olmak üzere steroid hormonlar, endüstriyel kimyasallar, böcek ilaçları ve poliaromatik hidrokarbonlardan kaynaklanırlar. Bu ürünlerin kalıntıları neredeyse tüm su kütlelerinde görülür (Ribeiro, A. R., 2015).

Elektroniklerin, hijyen ve kozmetik ürünlerinin, tekstil ürünlerinin ve ilaçların evsel kullanımıyla oluşan mikroirleticiler, genelde atıksu arıtma tesislerinde sonlanır. Bu mikroirleticilerin diğer kaynakları tarım alanlarından yüzey akıntısı, endüstriyel deşarjlar ve şehirlerden gelen yağmur suyu akışıdır. Bu mikroirleticiler, kaynağı ne olursa olsun, biyolojik olarak kolay ayrışamayan özellikte ve dirençli yapıda oldukları için sonuçta su kaynaklarına ulaşırlar. Bunun anlamı, bu kirleticiler doğaya salındıkları zaman toprağa nüfuz ederler ve nihayetinde yeraltı suyuna ulaşırlar. Atıksu arıtma

tesislerine ulaşmasalar bile, bu mikrokirleticilerin büyük bir kısmı atıksu arıtma tesisi çıkış suyuyla birleşir ve yüzey suyuyla karışır (Odabasi, S. U., 2020).



Şekil 3.1 : Mikrokirletici kaynakları ve taşınımı (Barbosa ve dig., 2006)

Mikrokirleticilerin yüzey sularındaki en büyük kaynağı evsel atıksulardır. Hastanelerden, eczanelerden ve marketlerden kaynaklanan farmasötikler, su ortamlarında sıklıkla tespit edilir; bu ilaçların bazıları reçetesiz temin edilebilir (örneğin, asetaminofen, ibuprofen, naproksen ve aspirin). Bu ilaçlar insan ve hayvan sağlığı için üretilmesine rağmen, vücutta tamamen metabolize edilmezler. Vücutta kalan farmasötikler ve onların metabolitleri insanlar ve hayvanlar tarafından vücuttan atılıp atıksulara karışırlar. Üretim sürecinden ve son kullanma tarihi geçmiş ilaçlardan kaynaklanan atıklar da ilaç kaynakları olabilir (Kim & Zoh, 2009).

Fizikokimyasal özellikler ve biyoyararlanım, mikrokirleticilerin doğal sulardaki varlığını etkileyebilir. Mikrokirleticilerin oluşum ve eliminasyonları, beş faktöre bağlı olarak kategorize edilebilir; fizikokimyasal özellikler, çevresel faktörler, taşınım ve tutulum, dönüşüm ve birikim. Uçuculuk, suda çözünürlük, kimyasal yapının kararlılığı ve partikül dağılım özellikleri, mikrokirleticilerin suda çözünüp çözülmeceğini belirleyen ek faktörlerdir (Caliman & Gavrilescu ,2009).

Mikrokirleticinin fiziksel özellikleri, kirletici maddelerin bir fazdan diğerine hareketini etkileyebilir (örneğin, toprak-su hareketi). Bileşiklerin hareketliliği, asitlik/iyonizasyon sabiti (pKa) ve oktanol-su faz dağılım katsayısı (Kow) gibi kimyasal ile ilgili özelliklere bağlı olan taşıma/tutma faktörleriyle belirlenir. Adsorpsiyon, çöktürme, kompleks oluşumu ve kolloid oluşumu gibi prosesler de mikrokirleticilerin suda tutulmasına katkıda bulunur. Mikrokirleticilerin başlıca

taşıyım mekanizmaları arasında adveksiyon, dispersiyon, difüzyon ve aktif taşıma yer almaktadır (Caliman & Gavrilescu , 2009).

Transformasyon prosesleri, yani ana bileşiğin bir başka ürüne dönüşmesi veya ayrışması, mikrokirleticilerin doğal ortama ulaşmasını tamamen önleyemez. Atıksu arıtma işleminde uygun dönüşüm işlemleri uygulanmadığı sürece, salınacak mikrokirletici miktarını kontrol etmek zordur ve su ortamında birikme meydana gelebilir.

3.1.3 Mikrokirleticilerin etkileri

Günümüzde kullanılan birçok biyolojik atıksu arıtma tesisi, mikrokirleticilerin giderilmesi için tasarlanmamıştır. Bu nedenle buradan gelen deşarjlar bu kimyasalların çevredeki en önemli kaynağını oluşturmaktadır.

Bu organik mikrokirleticilerin yeraltı suyu dahil olmak üzere su kaynaklarına sürekli girişi, giderek genişleyen bir çevre sorunu haline gelmiştir. Mikrokirleticiler biyolojik olarak parçalanamadıkları ve biyobirikimli oldukları için, birçoğunun hayvanlar, suda yaşayan türler ve aynı zamanda insanlar için son derece tehlikeli olduğu tespit edilmiştir (Van der Oost, 1991).

Ekosistemde mikrokirleticilerin oluşması, mutajenite, östrojenite ve genotoksisite gibi toksik biyolojik etkilere neden olabilir. Balık popülasyonunun endokrin bozucu bileşiklere (EDC'ler) maruz kalmasından kaynaklanan erkek balığın dişileşmesi kanıtlanmış bir örnektir. Düşük seviyelerde serbest bırakılsa bile, EDC'lerin çevreye sürekli salınması, yüksek duyarlılığa sahip türlerde üreme ve gelişimsel anormalliklere neden olabilir (Margot, 2013).

Diğer bir endişe verici konu, mikrobiyal ekosistemler için ek bir risk olduğunu kanıtlayan, ortamdaki antibiyotiğe dirençli organizmaların artmasıdır. Hayvanların ve insanların sağlığını iyileştirmek için antibiyotiklerin kuvvetli kullanımı, çeşitli çevresel matrislerde antibiyotiğe dirençli genlerle sonuçlandı. Nüfus patlaması ve modern toplumların ilaçlara olan güveninin artması nedeniyle, mikrokirleticilerin ekosisteme salınmasının gelecekte artacağı tahmin edilmektedir. Ek olarak, karmaşık karışımlara maruz kalma, olası sinerjik etkileri nedeniyle tek bileşikten daha ciddi bir (Burkhardt-Holm, 2011).

Kalp krizi ve felç riskini arttırabildiği için diklofenak türevi ilaçlar kalp sorunları olan hastalara uzun süreli ve yüksek dozda verilmez. Diklofenak antienflamatuar yapıya sahip kimyasallar içerisinde en yüksek akut etkiye sahip kimyasal olması nedeniyle çevresel risk açısından büyük önem taşımaktadır. Yapılan çalışmalar incelendiğinde diklofenagin böbrek ve sindirim sistemi dokuları üzerinde zararlı etkilere neden olduğu tespit edilmiştir. Asya’da kazara diklofenaga maruz kalan akbabaların böbrek yetmezliği sonucunda ölümlerinin gerçekleştiği bildirilmiştir (Acuña, 2015).

3.2 Farmasötikler

İlaç olarak da adlandırılan farmasötikler, hastalıkları tedavi etmek, iyileştirmek veya önlemek için kullanılır. Farmasötikler tüketilen kimyasallardır ve biyolojik sistemler için toksiktir. Farmasötiklerin su kütlelerinde oluşumu seyrelme hızlarının bir sonucu olarak düşük konsantrasyonda olmasına rağmen, tatlı su kaynaklarında bile tespit edilmiştir. Ayrıca, bazı su kaynaklarında tespit edilen konsantrasyonlar güvenlik eşik seviyesini 0,01 µg/L olarak geçebilir (CHMP, 2006). Farmasötikler, etki şekillerine, farmasötik etkinliklerine, kimyasal özelliklerine, uygulama yollarına ve terapötik etkinlik özelliklerine göre sınıflandırılabilir. Terapötik etki, antipiretiklerin, antibiyotiklerin, analjeziklerin, antienflamatuarların ve hormonların sınıflandırılmasında değerlendirilebilir. En sık kullanılan ilaçlar arasında anti-enflamatuar yapıda olan ilaçlar yer almaktadır (Conaghan, 2012).

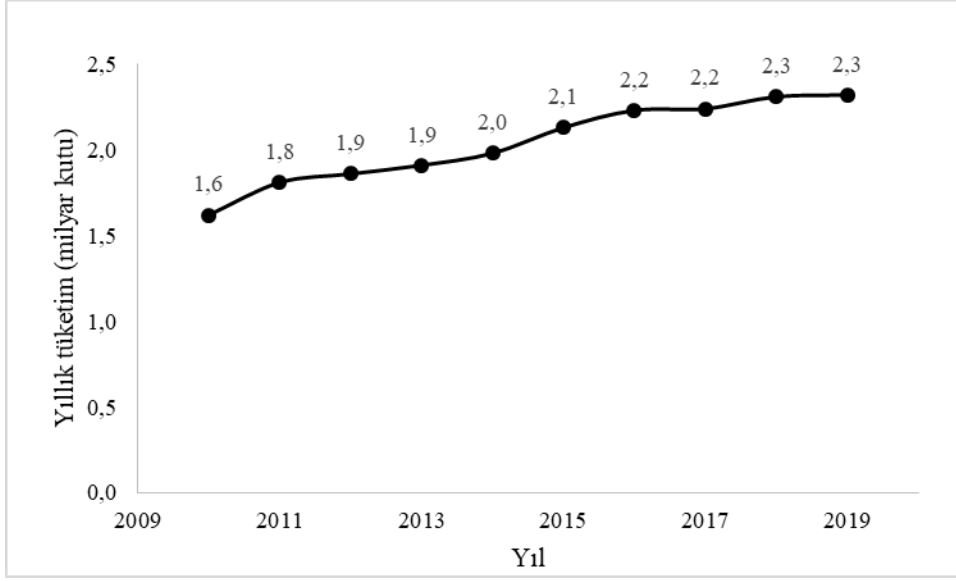
Anti-enflamatuarlar hem yüksek tüketim oranlarına sahiptir hem de biyobozunmaya dayanıklıdır. Sindirim sistemi ve metabolizma, gastro-özofageal hastalıklar, diyabet, kan ve kan yapıcı organlar, kardiyovasküler sistem, kalp glikozitleri, antiaritmik, antihipertansif, idrar söktürücü ilaçlar, beta blokaj, kalsiyum kanal blokerleri, lipid modifiye edici, üriner sistem ve cinsiyet hormonları, antibakteriyel, iskelet sistemi, antienflamatuar, sinir sistemi, analjezikler, anksiyolitikler, antidepresanlar, solunum sistemi, hava yolu obstrüksiyonu hastalıkları için 2015’te tüketilen ilaçlar, Çizelge 3.1’de Ekonomik İşbirliği ve Kalkınma Örgütü (OECD, 2017) tarafından rapor edilmiştir. Günlük dozaj ilaç içeriğine göre değişebilir. Çizelge 3.1’deki değerler 1000 kişi başına günlük film tableti olarak düşünülmelidir. OECD, yukarıda belirtilen ilaç gruplarının kullanımı hakkında eksik veriler bulunduğunu ve tüm ilaçların tüketim miktarlarının açıkça hesaplanmadığını kaydetti. Bu durumda, gerçek ilaç kullanım miktarlarının Çizelge 3.1’de verilenlerden daha yüksek

olabileceği sonucuna varılabilir. Tüketim oranlarına göre, ülkelerin çoğunda günlük dozaj 2014'ten 2015'e yükseldi.

Çizelge 3.1 : Ülkelere göre ilaç tüketimi, 1000 kişi başına günlük doz (Ekonomik İşbirliği ve Kalkınma Örgütü, 2017)

Ülke	2014	2015
Avustralya	1719,3	1724,8
Avusturya	1335,6	1293,5
Belçika	2126,6	2161,4
Kanada	1619,6	1624,8
Şili	422,9	420,5
Çek Cumhuriyeti	2636,7	2694,8
Danimarka	2495,2	2530,9
Estonya	1720,8	1774,5
Finlandiya	2865,8	2860,5
Fransa	29	29,9
Almanya	2498,4	2516,5
Yunanistan	1766,6	1843
Macaristan	2309,5	2337,2
İzlanda	2437	2555,3
İsrail	1513,5	1546,9
İtalya	2544,3	2764,6
İrlanda	23,1	25,6
Kore	1559,2	1515,3
Letonya	1262,5	1311,3
Litvanya	16	16,7
Lüksemburg	2155,2	2177
Hollanda	1990,3	2027,3
Yeni Zelanda	235,5	-
Norveç	2332,6	2356,1
Portekiz	2171,5	2202,7
Polonya	22,8	26,2
Slovak Cumhuriyeti	2840,6	2901
Slovenya	2142,6	2147,3
İspanya	2209,9	2266,6
İsveç	2719,4	2761,2
Türkiye	1293,8	-
Birleşik Krallık	2474,9	2502,1

Kimyasal ilaç pazarı küresel olarak artan bir büyüme potansiyeline sahiptir ve antienflamatuar ilaçlar en çok tüketilen ilaç türlerinden biridir. Türkiye İlaç Endüstrisi İşverenler Sendikası 2019 verisine göre, Türkiye'de yıllık ilaç tüketimi Şekil 3.2'de verilmektedir. 2010 yılından 2019 yılına tüketim oranı yüzde 30 artmıştır.



Şekil 3.2 : Türkiye’deki yıllık ilaç (Türkiye İlaç Endüstrisi İşverenler Sendikası,2019)

Farmasotik atıkların en önemli noktasal kaynakları arasında atıksu arıtma tesislerinden deşarj edilen atıksular yer almaktadır. Bu atıksular, insanlar tarafından kullanım sonrasında idrar veya dışkı yoluyla atılan, ayrıca ilaçların evsel olarak deşarjından kaynaklanan kimyasalları içerebilmektedir (Fent ve diğ., 2006). Farmasotik kimyasalların dünyada kişi başına ortalama yıllık kullanımı 15 g olarak rapor edilmiş ve bu kullanımın özellikle endüstrileşmiş ülkelerde 50 ila 150 g/kişi seviyelerine çıkabileceği belirtilmiştir. Farklı ülkelerde sık kullanılan antienflamatuar özellikteki farmasotik kimyasalların farklı ülkelerdeki yıllık tüketim miktarları Çizelge 3.2’de verilmektedir. Kişisel kullanım sonrası arıtma tesisine ulaşan farmasotiklerin yanında kullanılmadan klozetlere dökülen farmasotik kimyasallar da atıksu arıtma tesislerine gelen önemli girdilerden olabilmektedir. Günümüzde mikrokirleticilerin çoğunluğu konvansiyonel arıtma yöntemleriyle çok zor ayrışabilmekte ve önemli bir kısmı da arıtılmadan doğaya salınmaktadır. İnsanlar tarafından ve hayvanlarda tedavi amaçlı kullanılan farmasotik kimyasallar, kimyasalın yapısına da önemli ölçüde bağlı olarak çoğunlukla değişime uğramadan veya başka bir moleküle bağlı halde inaktif olarak idrar veya dışkı yoluyla doğaya salınmaktadır (Tauxe-Wuersch ve diğ., 2005). Zor ayrışan farmasotikler arıtma sonrası giderilemeyip, doğal su kaynaklarına karışabilmekte, sulama suları ile tarlalara ulaşmakta, toprakta birikerek hem toprağın mikrobiyal özelliğini etkilemekte hem de tarımsal alanlarda yetiştirilen bitkilerde birikerek insan sağlığı açısından önemli bir risk oluşturabilmektedir. Farmasotik kimyasallar doğada kalma dirençleri ve insanlara etkisi bakımından potansiyel

çevresel olumsuz etkileri barındırırlar ve bu nedenle potansiyel çevresel kirleticiler olarak kabul edilirler (Kasprzyk-Hordern ve diğ., 2009).

Çizelge 3.2 : Sık kullanılan antienflamatuar farmasotik kimyasalların ülkeler bazında yıllık tüketim miktarları

İbuprofen (ton/yıl)	Naproksen (ton/yıl)	Diklofenak (ton/yıl)	Ülke	Kaynak
344,9	-	85,8	Almanya	Huscheck ve diğ., 2004
58	-	22	Fransa	Laak ve diğ., 2010
7	8,8	1	Finlandiya	Lindqvist ve diğ., 2005
17,9	-	3,9	İsviçre	Tauxe-Weursch ve diğ., 2005
22,5	-	6,8	İsveç	Thomas ve Joss, 2006
31,18	-	1,43	Norveç	Grung ve diğ., 2008
162,2	35,1	26,1	İngiltere	Jones ve diğ., 2002
14,2	22,8	4,4	Avustralya	Tambosi ve diğ., 2010
276,1	42,6	32,3	İspanya	Carballa ve diğ., 2008
25,5	2,2	79,7	Sırbistan	Calasan ve diğ., 2011

Farmasötikler insan ve veterinerlik uygulamaları tarafından kullanıldığı için, bu bileşiklerin ana kaynaklarından biri atıksu arıtma tesisi ve düzenli depolama alanlarıdır. Alıcı ortamlara deşarj edilen farmasötikler toprakta, yeraltı suyunda ve yüzey suyunda kalabilir. Bu nedenle, sudaki organizmaları etkileme potansiyelleri çok yüksektir.

Bu kimyasalların biyobozunurluğu sınırlı olduğu için, atık su arıtma tesislerinin hem giriş hem de çıkış konsantrasyonlarının yanı sıra yüzey suyunun da “ng/L” hatta “µg/L” konsantrasyonda bulunma olasılıkları yüksektir. Oluşum sıklığı, çevrede kalıcılık, sucul yaşam ve insan üzerindeki potansiyel risk gibi olası çevresel etkilerinden dolayı, bu kimyasal farmasötik maddeler, ortaya çıkan çevresel kirleticiler olarak kabul edilmiştir. Çevresel verilerin yeni bakış açıları geliştirmek için çok disiplinli amaçlara hizmet edebileceği açıktır.

3.3 Steroid Yapıda Olmayan Antienflamatuar İlaçlar(NSAIDs)

Steroid yapıda olmayan anti-enflamatuar ilaçlar, ağrıyı hafifleten veya azaltan ilaçlardır. Bu ilaç grubunun önde gelen örnekleri aspirin, ibuprofen ve naproksendir(Warden, 2010). Enflamasyon, bağışıklık sisteminin enfeksiyon ve yaralanmaya verdiği tepkidir ve ısı, kızarıklık, şişme, ağrı ve bazen gözle görülür derecede iltihaplanma ile ortaya çıkar. İltihaplanma meydana geldiğinde beden, sinir reseptörlerinden ağrı sinyalleri alır. Bu sinyaller, vücuttaki hücreler ve kimyasallar

arasındaki karmaşık tepkilerden ve etkileşimlerden kaynaklanır. Anti-enflamatuar ilaçlar, iltihabı azaltarak ağrıyı kısmen azaltır. İnsanlar bu ilaçları ağrı, sertlik, şişme ve ateş semptomlarını hafifletmek için kullanabilirler. NSAID'lerin ağrı kesici etkisi, iltihabın ağrı-sinir stimülasyonu ve hassasiyeti üzerindeki doğrudan etkisini, aynı zamanda ısının ve şişmenin dolaylı etkisini de azaltır.

Çizelge 3.3'te NSAID örnekleri yer almaktadır.

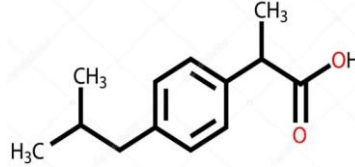
Çizelge 3.3 : NSAID Örnekleri

Grup	Farmasötik
Salisilik asit türevleri	Asetilsalisilik asit(Aspirin)
	Sodyum salisilat
	Diflunisal
	Salisilsalisilik asit
	Sülfasalazin
	Olsalazin
Para-aminofenol türevleri İndol ve inden asetik asit	Asetaminofen
	İndometasin
	Sulindac
	Etodolak
	Diklofenak
Heteroaril asetik asit	İbuprofen
	Naproksen
	Flurbiprofen
	Ketoprofen
	Fenoprofen
	Oksaprozin
Antranilik asit(fenamatlar)	Mefenamik asit
	Meklofenamic asit
Enolik asit ve türevleri(oksikamlar)	Piroksikam
	Tenoksikam

Literatüre göre ibuprofen, naproksen, diklofenak, indometasin, ketoprofen ve mefenamik asit su kütlelerinde en sık tespit edilen NSAID'ler arasında yer almaktadır (Wang, L.&diğ., 2010). Ayrıca mikrokirletici giderimi için geleneksel aktif çamur sistemlerinin geliştirilmesi çalışmalarında çoğunlukla yine bahsedilen NSAID'ler incelenmektedir (Radjenovic, J.&diğ., 2007).

İbuprofen

İbuprofenin moleküler formülü $C_{13}H_{17}NaO_2$ ve moleküler ağırlığı 228,267 g/mol'dür. İbuprofenin suda çözünürlüğü 25°C'de 21 mg/L'dir (Li, 2013) (Şekil 3.3). Fotodegradasyon yarı ömrü 32 saatten daha uzundur. Quintana ve diğ. (2005) atıksu arıtımı sırasında 2-OH-ibuprofen ve OH-ibuprofen metabolitlerini araştırdılar, ancak arıtma işleminin sonunda herhangi bir dönüşüm ürünü gözlenmedi.

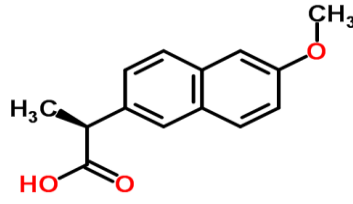


Şekil 3.3 : İbuprofenin molekül yapısı

Matamoros ve diğ. (2009) ibuprofeni fotodegradasyonunu sağladı ve yarı ömrünü 1-5 saat arasında hesapladılar. Marchlewicz ve diğ. (2017)'ne göre ibuprofen ve bir karbon kaynağı birlikte mevcutsa, gram pozitif bakteri olarak *Bacillus thuringiensis* etkinliği azalmıştır. Ayrıca, prostaglandin sentezinin inhibisyonu nedeniyle ibuprofen, midyenin fizyolojik sistemlerinde bozulma meydana getirir. İbuprofenin diyatom (tek hücreli yosun türü) üzerindeki toksisitesi ve akıbeti önemli bir konu olmuştur. Ding ve diğ. (2017) ibuprofenin diyatom üzerindeki toksisitesini bildirmiş ve algal büyüme oranı, klorofil-a ve karotenoidlerin içeriği ile değerlendirmiştir. *Navicula sp.*'nin 12 gün içinde 1 mg/L ibuprofeni indirgeyebildiğini bulmuşlardır. Bununla birlikte, başlangıç ibuprofen konsantrasyonu 50 mg/L'den yüksek olduğunda, diyatom türünün büyüme hızı düşmüştür.

Naproksen

Naproksenin moleküler formülü, $C_{14}H_{14}O_3$ 'tür ve moleküler ağırlığı 230,263 g/mol'dür (Şekil 3.4). Naproksen, antienflamatuar, antipiretik ve analjezik aktiviteleri olan steroid yapıda olmayan bir anti-enflamatuar ilaçtır (NSAID). Bir katıdır ve beyaz kristal toz, kokusuz fiziksel özelliklere sahiptir. Erime sıcaklığı 153°C'dir ve sudaki çözünürlüğü 15,9 mg/L'dir (25°C). Işıl bozunma yarı ömrü 48-336 saat arasındadır (Li, 2013).

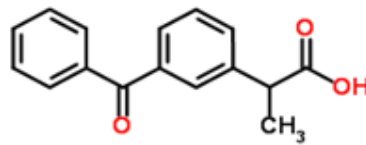


Şekil 3.4 : Naproksenin molekül yapısı

Literatüre göre, atıksu arıtımında naproksenin bir metaboliti tespit edilmiştir (Desmetilnaproksen). Arıtma prosesi sonrasında, metabolit bozunmuş ancak naproksen çok yavaş bozunmuştur (Quintana & diğ., 2015). Su canlılarında naproksen konsantrasyonu 10 µg/L olarak bildirilmiştir (Sehonova & diğ., 2017). Isidori ve diğ. (2005), naproksen ve naproksen Sodyum tuzunun alg türleri üzerindeki akut ve kronik etkileri üzerine çalışmışlardır. Tamamen dört alt ürüne indirgenmiş iki alt naproksen ürününün yosunlar için daha toksik olduğunu bildirdiler. Örneğin, sırasıyla naproksen ve naproksen sodyum için 0,026 mg/L ve 0,062 mg/L EC₅₀ değerleri belirlenmiştir. Naproksenin, naproksen Sodyum'dan daha toksik etkileri olduğu sonucuna varılmıştır.

Ketoprofen

Ketoprofenin moleküler formülü C₁₆H₁₄O₃'tür ve molekül ağırlığı 245,285 g/mol'dür (Şekil 3.5). İbuprofen tipi anti-enflamatuar analjezik ve antipiretik olarak romatoid artrit ve osteoartrit tedavisinde kullanılır. Bir katıdır ve erime sıcaklığı 94°C'dir. Ketoprofenin 22°C' de sudaki çözünürlüğü, 51 mg/L'dir (Pubchem, 2019).



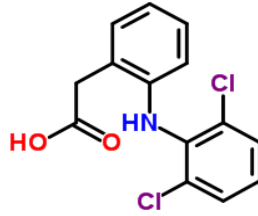
Şekil 3.5 : Ketoprofenin molekül yapısı

Literatürde bildirilen biyobozunma analizine göre, onuncu günde ketoprofen yıkımının gözlemlendiği ve bozunumun 28 günde tamamlandığı bilinmektedir (Quintana & diğ. 2005). Ketoprofenin bozunması sırasında, iki metabolit 3- (hidroksi-karboksimetil) hidratopik asit ve 3- (keto-karboksimetil) - hidratopik asit) olarak tespit edilmiştir (Quintana & diğ, 2005). Illés ve diğ. (2014), O₃ ve O₃/UV işlemleriyle ketoprofenin giderildiğini bildirmiştir. UV ile ozonlama işleminin, sadece ozonlama

işleminden daha hızlı ketoprofen degradasyonunu sağladığını gözlemlediler. Ketoprofen güneş ışığı ile fotodegradasyonda, yarı ömrü 2,4 dakika olarak hesaplandı. Bununla birlikte, bazı ketoprofenin fotodegradasyon sonrası oluşmuş ürünlerinin ketoprofenin ana bileşiğinden daha kalıcı olduğunu bildirilmiştir (Matamoros & diğ. 2009).

Diklofenak

Diklofenak sodyum, antipiretik ve analjezik etkilere karşı steroid yapıda olmayan bir iltihap önleyici maddedir (Şekil 3.6). Diklofenanın moleküler formülü, $C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$ 'dir ve molekül ağırlığı 294,147 g/mol'dür. Diklofenanın erime noktası 283-285°C' dir (Drugbank, 2018). Diklofenanın suda çözünürlüğü 25°C'de 2,37 mg/L'dir. Fotodegradasyon yarı ömrü 48 saatten azdır (Li, 2013).



Şekil 3.6 : Diklofenanın molekül yapısı

Quintana ve diğ. (2005) diklofenanın 28 gün sonra bile bozunmadığını bildirmiştir. Bununla birlikte, Salgado ve diğ. (2013) ardından UV fotolizinden diklofenak ürünlerini izlenmiştir. Gözlenen yan ürünler kalıcı olmayıp irradiasyondan sonra tespit edilmemiştir.

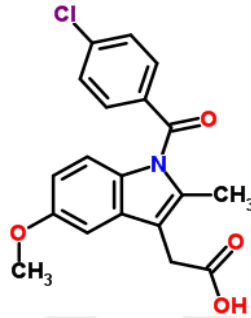
Kermiche ve diğ. (2016), diklofenak ve ibuprofenin toksikolojik etkileri üzerine çalışmıştır. Diklofenak ve ibuprofen toksisitesinin değerlendirilmesi *Paramecium sp.* hücresel büyüme ve solunum metabolizmasına dayandırıldı. Sonuçlar, diklofenanın düşük konsantrasyonlarda hücreye uygulanmasıyla (1 ve 10 µg/L), hücre büyümesi ve solunum metabolizmasının düzensizleştiğini ve hücre sayısının azaldığını gösterdi. Afrika yayın balığının hem enzimatik hem de hematolojik profili diklofenaga maruz bırakılmıştır, 25,12 mg/L diklofenak yayın balığı *Clarias gariepinus* için fetal olarak tespit edilmiştir (Ajima & diğ., 2015).

Literatüre göre diklofenaga maruz kalan organizmalarda deniz türlerinin genlerinde değişiklik olmuştur. 1 µg/L diklofenak, denizel çift kabuklu *Mytilus*

galloprovincialis'deki erken embriyo gelişiminin gen transkripsiyonunu, maruz kalma süresinden bağımsız olarak etkileyebilir (Balbi & diğ. 2018).

İndometasin

İndometasinin moleküler formülü, $C_{19}H_{16}ClNO_4$ ve moleküler ağırlığı 357,79 g/mol'dür. İndometasin, steroid yapıda olmayan bir anti-enflamatuar ajandır(NSAID) ve prostaglandinlerin ve diğer autakoidlerin oluşması için gerekli olan enzim siklooksijenaz inhibitörüdür. Aynı zamanda polimorfonükleer lökosit hareketliliğini de inhibe eder (Şekil 3.7).



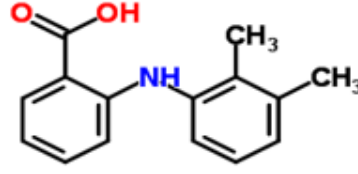
Şekil 3.7 : İndometasinin molekül yapısı

Erime sıcaklığı $158^{\circ}C$ ' dir ve sudaki çözünürlüğü $25^{\circ}C$ ' de 0,937 mg/L' dir. Zhao ve diğerlerine(2017) göre, 7 dakika içinde en düşük ozon dozu olsa bile, indometasin tamamen giderildi.

Lüminesans bakterideki indometasinin toksisitesini belirlemek için farklı ozon dozları kullandıkları, yüksek ozon dozunun toksisiteyi azaltabileceği bildirildi. Alt ürünlerin çoğunun UV-vis uygulamasından sonra indometasin ana bileşiğinden daha toksik olduğu rapor edilmiştir.

Mefenamik asit

Mefenamik asidin moleküler formülü $C_{15}H_{15}NO_2$ 'dir ve moleküler ağırlığı 241,29 g/mol'dür (Şekil 3.8). Steroid olmayan bir anti-enflamatuar madde ve terapötik kullanım olarak siklooksijenaz inhibitörüdür. Katı, beyaz ve kristal fiziksel özelliklerine sahiptir. Erime sıcaklığı $230-231^{\circ}C$ 'dir (Pubchem, 2019). Mefenamik asidin suda çözünürlüğü, $30^{\circ}C$ 'de 20 mg/L olarak elde edildi ve 48-336 saat arasında fotodegradasyon yarı ömrünün olduğu bildirildi (Li, 2013).



Şekil 3.8 : Mefenamik asidin molekül yapısı

Chen ve diğ. (2015), fotodegradasyon ürünlerinin, nitrosasyon aromatik bileşiklerin üretilmesi nedeniyle ana bileşik olan mefenamik asitten daha toksik olduğunu ortaya çıkaran fototransformasyon ürünlerinin toksisitesinin olduğunu bildirmiştir.

Anti-enflamatuar ilaçların çoğu, global olarak reçetesiz satılmaktadır. Ekonomik İşbirliği ve Kalkınma Teşkilatı'na (2017) göre, NSAID tüketimleri toplam ilaçların yüzde beşi gibi ciddi bir oran göstermektedir (Çizelge 3.3). Ancak, NSAID'lerin Türkiye de dahil olmak üzere birkaç ülkede tüketimi hakkında veri eksikliği bulunmaktadır. Bazı ülkelerde (örn: Kanada, Finlandiya, Almanya, İspanya) NSAID'lerin tüketiminde 2014-2015 yılları arasında bir azalma görülmesine rağmen, genel olarak ülkelerin çoğunda (örn: Macaristan, Kore, İtalya) yıllık bir artış söz konusudur.

Çevre Ajansı' nın verilerine göre Avrupa'da Fransa, Almanya ve Birleşik Krallık ülkelerinde, ilaç pazarı ton başına toplam pazar hacminin % 46'sını oluşturmaktadır (Avrupa Çevre Ajansı, 2010). Romanya İlaçlar ve Tıbbi Cihazlar Ulusal Ajansı'na göre en yaygın farmasotik aktif bileşiklerin steroid yapıya sahip olmayan antienflamatuar İlaçlar (NSAID) olduğu belirtilmiş ve toplam tüketimi yılda 100 ton olduğu rapor edilmiştir. Ayrıca, Diklofenak, Asetaminofen ve İbuprofen gibi analjezik bileşikler için tüketimin 2012 yılında 19 milyon daimi nüfusta yılda 2-3 tonu aştığı tahmin edilmektedir (Gheorghe ve diğ., 2016). 2000 yılında NSAID'lerin en sık kullanılanları arasında yer alan İbuprofen'in yıllık tüketimi, İngiltere'de 162 ton, Almanya'da 300 ton, Polonya'da 58 ton, İsviçre'de 25 ton olarak kayıtlara geçmiştir (Wieczerzak ve diğ., 2016). En hızlı gelişen endüstrilerden biri olan ilaç üretim sektörü dünya genelinde ilaç kullanımının ciddi oranlarda artışıyla ilişkili olarak, kirlilik olarak atıksu tesislerine ulaşan konsantrasyon artışını da beraberinde getirmektedir.

Çizelge 3.4: Ülkelere göre NSAID tüketimi, 1000 kişi başına günlük doz (Ekonomik İşbirliği ve Kalkınma Örgütü, 2017)

Ülke	2014	2015
Avustralya	33,8	32,6
Belçika	37,6	37,5
Kanada	18,7	15,3
Çek Cumhuriyeti	58,4	57,9
Danimarka	40,6	40,7
Estonya	67	68,8
Finlandiya	79	78,5
Almanya	40,1	39,7
Yunanistan	10,3	10,1
Macaristan	26,2	26,7
İzlanda	74,6	77,2
İsrail	12,5	12
İtalya	47,5	51,6
Kore	46,1	49
Letonya	61,5	62,4
Lüksemburg	49,6	48,1
Hollanda	20,5	20,2
Norveç	45,9	47
Portekiz	73	73,9
Slovenya	41	44,5
İspanya	49,7	45,8
İsveç	52,3	54,3
Türkiye	51,6	-
Birleşik Krallık	-	27,3

En çok tüketilen farmasotiklerden olan İbuprofen, İspanya'daki dört farklı atıksu arıtma tesisinin atıksuyunda en sık tespit edilen mikrokirleticidir. Literatürde bu kimyasal için verilmiş olan alıcı ortamlardaki konsantrasyon seviyeleri 3.73 ile 603 µg/L arasında değişmektedir (Luo ve diğ., 2014). Öllers ve diğ. (2001) tarafından İsviçre'de yapılan bir çalışmada nehirten alınan numunelerde Naproksen ve Diklofenak sırasıyla 10-400 ng/L ve 20-150 ng/L aralığında belirlenmiştir. İçme sularında mikrokirleticilerin varlığı ilk olarak Almanya'da rapor edilmiştir. Almanya'da içme suyu temin edilen 17 adet kuyudan alınan numunelerde 380 ng/L seviyesine kadar ulaşan Diklofenak konsantrasyonu tespit edilmiştir. Dünya genelinde denizlerden alınan numunelerde insanlar tarafından kullanılan farmasotik kimyasallar

incelendiğinde steroid yapıya sahip olmayan antienflamatuarların (NSAID) çok büyük bir yüzdeyi kapsadığı görülmüştür (Fabbri ve Franzellitti, 2016).

3.3.1 NSAID'lerin çevresel akıbeti

Bir kimyasalın veya bir kirleticinin çevresel akıbetini ortamda kalma süresi(yarı ömrü), biyolojik olarak ayrışabilirliği, gerçekleştirdiği reaksiyonlar, diğer maddelerle olan etkileşimleri, taşınımı gibi durumlar belirlemektedir. Bu durumların da açıklanmasını sağlayan başlıca sabitler Çizelge 3.5'te gösterilmektedir.

Çizelge 3.5 : NSAID'lerin sabitleri

NSAID	Buhar Basıncı(mm Hg)(25C'de)	K _{OC}	Henry Sabiti(atm-cu m/mole) (25C'de)	pKa	logK _{OW}	Suda Çözünürlük (mg/L) (25C'de)
İbuprofen	4.7x10 ⁻⁵	3400	1.5x10 ⁻⁷	4,91	3,97	21
Naproksen	1.9x10 ⁻⁶	330	3.39x10 ⁻¹⁰	4,15	3,18	15,9
Ketoprofen	-	-	2,2x10 ⁻¹¹	4,45	3,2	51
Diklofenak	6.14x10 ⁻⁸	245	4.73x10 ⁻¹²	4,15	4,51	2,37
İndometasin	9.89x10 ⁻¹¹	1400	3.13x10 ⁻¹⁴	4,5	0,91(pH=7.4); 4,27(pH=2.0)	0,937
Mefenamik asit	-	880	-	4,2	4,2	41

İbuprofen havaya salındığında, 25°C'de 4,7X10⁻⁵ mm Hg'lik bir buhar basıncı ile atmosferde hem buhar hem de partikül fazlarında bulunur. Buhar fazlı ibuprofen, fotokimyasal olarak üretilen hidroksil radikalleri ile reaksiyona sokulması suretiyle atmosferde bozunur; havada bu reaksiyon için yarı ömrünün 32 saat olduğu tahmin edilmektedir. Partikül fazlı ibuprofen, ıslak ve kuru biriktirme ile atmosferden uzaklaştırılacaktır. Toprağa salındığında, K_{OC} değerinin 3400 olması ve logK_{OW} değerinin 3,97 olması düşük hareketliliğe sahip olduğunu gösterir. Tahmini Henry sabiti 1,5X10⁻⁷ atm-cu m/mol olan ibuprofenin nemli toprak yüzeylerinden buharlaşmasının önemli bir akıbet prosesine sahip olması beklenmemektedir. İbuprofen çoğunlukla anyonik formda 5 ila 9 pH değerlerinde bulunacağı için su yüzeylerinden uçucu hale gelmesinin önemli bir akıbet prosesi olması beklenmemektedir. Karboksilik asitler genellikle hidrolize dirençli oldukları için, hidroliz prosesinin ibuprofenin akıbetini etkilemesi beklenmez. K_{OC} değeri 330 olan naproksen toprakta orta mobiliteye sahiptir. Nemli topraktan buharlaşma beklenmez, çünkü asit bir anyon olarak bulunur ve anyonlar buharlaşmaz. Buhar basıncı 1.9x10⁻⁶ olarak belirlenen naproksenin kuru toprak yüzeyinden uçuşması beklenmemektedir. Naproksenin biyolojik olarak çözünürlüğü çok düşüktür. Diklofenanın K_{OC} değeri 245, toprakta orta mobiliteye sahip olduğunu gösterir. Anyon formunda bulunan ve

buhar basıncı 6.14×10^{-8} olan dikfenağın da nemli topraktan buharlaşması beklenmez. Bir tatlı su inokulumu kullanılarak biyobozunmanın az veya hiç olmadığı belirlenmiştir, bu nedenle de biyobozunum prosesinin diklofenağın çevresel akıbetinde önemli bir etkisi yoktur. İndometasinin K_{OC} değeri 1400, mobilitesinin düşük olduğunu gösterir.

Çizelge 3.4'teki NSAID'lerin pKa değerleri 4,5 civarındır, bu değer bu bileşiklerin öncelikle ortamda ayrılmış formda var olacağını ve anyonların genellikle organik karbon ve toprağı nötr benzerlerinden daha kuvvetli adsorblamadığını gösterir. Ayrıca log K_{OW} değerleri de ibuprofen dışında sucul organizmalardaki biyokonsantrasyon potansiyellerinin düşük olduğunu gösterir. Log K_{OW} değerinin 4,5' ten büyük olması kimyasalların organizmalarda biyokonsantrasyon potansiyelinin yüksek olduğu anlamına gelmektedir. Çizelge 3.4'teki NSAID'lerin suda çözünürlükleri düşüktür ancak alkolde çözünürlükleri yüksektir.

3.3.2 Atıksu arıtma tesislerinde NSAID'ler

Çalışmaların çoğu, su kütlelerine giren kirleticilerin ana kaynağının AAT'ler olduğunu göstermektedir. Bu nedenle, atıksu arıtma tesislerinde mikrokirleticilerin araştırılması, NSAID'ler hakkında bilgi edinmek için ana başlangıç noktasıdır.

Steroid olmayan anti-enflamatuar ilaçlar (NSAID'ler) dünya çapında en yaygın kullanılan ilaçlardır. Bunlar arasında diklofenak, ibuprofen ve naproksen, çevrede sıkça bulunan eser miktardaki kirletici maddeler olarak saptanır (Brozinski & diğ., 2012). Diklofenak, AB'deki bileşiklerin gözetim listesinde yer almaktadır ve zaten $1 \mu\text{g/L}$ 'den daha küçük konsantrasyonda, birçok çevresel türe zararlı etkileri olmuştur. (Vieno & Sillanpää, 2014). İbuprofen genellikle ilaçlar arasında en yüksek giriş konsantrasyonuna sahiptir (Verlicchi & diğ., 2012). Naproksen, diklofenak ve ibuprofen gibi bir asit farmasötiktir. Genellikle diklofenak ve ibuprofenli ortamlarda tespit edilir (Kermia & diğ., 2016). Bu üç NSAID'in artan üretimi ve uygulaması, onları atıksu arıtma tesislerine(AAT) deşarj riskini arttırmaktadır. AAT'ler sadece bu NSAID'lerin toplama noktaları değil, aynı zamanda NSAID'lerin su kaynaklarının alınmasının ana kaynağıdır. Son birkaç on yılda, NSAID'lerin çevrede ve atık su arıtma tesislerinde belirlenmesi ve ortaya çıkması konusunda endişe artmıştır. Gözlemlere göre, NSAID'ler AAT'lerde genellikle ng/L 'den $\mu\text{g/L}$ 'ye kadar seviyelerde tespit edilir.

Ayrıca, bu üç NSAID'nin su kütlelerinde birikme eğiliminde olduğu ve insanların maruz kalma ihtimalinde bir artışa yol açtığı bulunmuştur(Jiang ve diğ., 2017).

Menz ve diğ. (2017), atıksu arıtma tesislerinde diklofenak, ibuprofen ve naproksen içeren 18 ilacın karışımının mikrobiyal kültür üzerindeki etkisi üzerine çalışmıştır. Bu ilaçların çeşitli karışım konsantrasyonlarını test ettiler. Test sonuçları, başlangıçtaki oksijen alımının 30 µg/L üzerinde gittikçe azaldığını göstermekte ki bu durum büyüme sınırlaması olduğunu göstermektedir. Ancak platoya ulaştıktan sonra gözlenen etki ortadan kalkmıştır. Sonuçlar ayrıca, maruz kalan mikrobiyal topluluğun bazı bölümlerinin, yüksek toksik basınç altında bile metabolik aktiviteyi sürdürmüş olduğunu yansıtmaktadır. Vasquez ve diğ. (2016), tekli farmasötik solüsyonların (diklofenak, ofloksasin ve sülfametoksazol) mutajenitesinin, maruz kalma konsantrasyonunun 250 mg/L'den 50 mg/L'ye düşmesiyle önemli ölçüde azaldığını bildirmiştir.

NSAID'ler gibi asidik farmasötikler, atıksudan mikrobiyal bozunma ile giderilen polar bileşiklerdir. Farmasötiklerin mikrobiyal metabolitleri, metabolik yolunu ve ürünlerini belirlemek açısından ana husustur. (Quintana, 2005). Bu mikrokirleticilerin ana bileşiklerinin yanı sıra yan ürünlerinin de ortamdaki konsantrasyonu ve davranışı, enstrümental analizlerle takip edilerek gösterilebilir.

Atıksu; organik substratlar, inorganik substratlar, çözünmüş oksijen, ototrofik ve hetetrofik bakteriler gibi oldukça fazla parametrenin etkili olduğu karmaşık eşitlikler içerir. Bu nedenle, Atıksulardaki NSAID miktarının belirlenmesi, atıksulardaki karmaşık matrisler nedeniyle çok hassas ölçümler gerektirmektedir. Ölçümler sırasında kullanılan analitik teknikler, ölçülen maddelerin birçok safsızlıktan ayrılmasını ve tanımlanmasını sağlamak için spesifik, düşük ölçüm limitlerine ulaşabilecek kadar hassas olmalıdır. Birçok NSAID polar bir yapıya sahip olduğundan ve nispeten düşük moleküler ağırlıklara sahip olduklarından ölçümleri oldukça zor olabilir. Bu nedenle, atıksudaki ilaç miktarlarının belirlenmesi, GC-MS/MS, LC-MS/MS gibi gelişmiş ölçüm tekniklerinin kullanılmasını gerektirir.

Steroid olmayan ilaçların polar yapısından dolayı, atıksudaki organik maddeyle bağlanabilirler ve bunların giderimi zor olur. Bu nedenle, AAT'nin mikrokirleticilerin giderilmesini hedefleyen tasarımının, potansiyel kirliliğin önlenmesi üzerinde büyük etkisi vardır.

Çizelge 3.6 : Atıksu arıtma tesisi girişinde ölçülen steroid olmayan antienflamatuvar yapıdaki mikrokirleticilerin konsantrasyonları (ng/L)

Referans	Diklofenak (ng/L)	İbuprofen (ng/L)	Naproksen (ng/L)	Ketoprofen (ng/L)	İndometasin (ng/L)	Mefenamik Asit (ng/L)
Gheorghe vd., 2016	7000	22000	7000	<2	<2	-
Tran vd., 2013	950	2445	2691	7221	183	-
Zhou vd., 2009	107-981	12800	1500	400	46-124	-
Papageorgiou vd., 2016	4869		648	793	297	-
Demirkaya, 2018	968	2722	11981	1183	82	35

Son araştırmalar, geleneksel tesis tasarımının tam giderim verimliliğine ulaşamayacağını göstermiştir (örn: diklofenak için, % 68.7 (Mohapatra & diğ., 2016); % 60 (Gheorghe & diğ., 2016)). Bununla birlikte, aynı araştırmacılar tarafından yapılan bir araştırma, ileri su arıtma tesislerinin çıkışında indometasin konsantrasyonunun 0.53 ng / L iken, geleneksel su arıtma tesislerinin girişinde indometasin konsantrasyonunun tespit edilemediğini göstermiştir (Qiao ve diğerleri, 2011).

Atıksu Arıtma Tesisi tasarımının yanı sıra, çalışma koşulları da arıtma amaçları için önemlidir. Paíga ve diğ. (2016), farklı debilere sahip iki AAT'de araştırma yapmıştır (AAT2, AAT1'den 6 kat daha büyüktür). Aynı çamur bekletme süresiyle çalıştırılmışlardır, ancak AAT2'nin hidrolik bekletme süresi AAT1'den 2 kat daha büyük tasarlanmıştır. AAT1 evsel atıksu arıtma tesisidir. Oysa, AAT2'ye evlerden, hastanelerden, domuz ahırlarından gelen atıksular ve düzenli depolamadan gelen sızıntı suları deşarj edilmektedir. Her iki tesis de, geleneksel aktif çamur ile birincil ve ikincil arıtmaya sahiptir. AAT2'ye etki eden mikrokirletici konsantrasyonunun AAT1'den daha yüksek olduğu tespit edilmiş, ancak kirleticilerin uzaklaştırılma verimleri benzer bulunmuştur. Lai ve diğ. (2016), hidrolik bekletme süresinin Çin'de iki AAT'deki mikrokirletici konsantrasyonu üzerine etkisine odaklanmıştır. Her iki tesiste ibuprofen, naproksen ve ketoprofenin giderilmesi benzer olarak belirlenmiştir. Malesef, çalışmaların çoğu giriş ilaç konsantrasyonuna odaklanmıştır. Bununla birlikte, atıksudaki mikrokirletici çıkış konsantrasyonunun araştırılması, teknolojilerin geliştirilmesinin yanı sıra, giderim verimliliğini değerlendirmek için de önemlidir.

AAT'lerin Singapur'daki giriş konsantrasyonlarının araştırma sonuçları, diklofenak (950 ng/L), ibuprofen (2445 ng/L), naproksen (2691 ng/L), ketoprofen (7221 ng/L), indometasin (183 ng/L) şeklindedir (Tran & diğ., 2013). İngiltere'de üç farklı AAT'de yapılan bir başka çalışmada, Tran ve diğerleriyle (2016) aynı aralıkta giriş konsantrasyonu rapor edildi ancak indometasinin giriş konsantrasyonu düşüktü ve 9-35 ng/L arasında değişmekteydi (Zhou ve diğ., 2009). Cezayir'deki geleneksel bir evsel atıksu arıtma tesisi (mekanik ve biyolojik arıtma) NSAID konsantrasyonlarını (diklofenak, ibuprofen, naproksen ve ketoprofen) için araştırdı. İbuprofen ve naproksen için giriş konsantrasyonu yüksek gözlemlendi (1 µg/L). Oysa ibuprofen ve naproksen giderim etkinlikleri sırasıyla %95 ve %72.6 olarak kaydedildi. Ancak, incelenen AAT'de diklofenak ve ketoprofen giderimi gözlemlenmedi. Tersine, bu NSAID'lerin çıkış konsantrasyonu, giriş konsantrasyondan daha yüksekti (Kermia ve diğerleri, 2016; Paíga ve diğerleri, 2016). Atıksu arıtma tesisinde NSAID konsantrasyonu, farmasötik ilaçların kullanımı hakkında bilgi verir. Giriş ve çıkış atıksuyundaki ketoprofen konsantrasyonu 3,15 µg/L ve 0,38 µg/L olarak ölçülürken, aynı AAT'deki ibuprofen giriş ve çıkış konsantrasyonları, Güney Afrika'da 1,2 µg/L ve 1,06 µg/L idi (Agunbiade ve Moodley, 2016). Havalandırma, çökeltme ve klorlama proseslerine sahip AAT'de, ketoprofen, ibuprofen ve diklofenanın giderim verimleri %88, %13, %44 olarak hesaplandı. Lai ve diğ. (2016), birincil çökeltim ünitesinden sonra ibuprofenin etkin bir şekilde giderildiğini bildirmiştir. Literatür verilerine göre, AAT'lerdeki ibuprofen ve naproksen giriş konsantrasyonları genellikle diğer NSAID'lerden daha yüksek düzeyde ölçülmüştür. Ayrıca, bunların giderim verimleri diğerlerinden daha yüksektir. Ketoprofen ve diklofenak konsantrasyonları oldukça düşüktür ve farklı AAT'lerde farklı giderim potansiyeline sahiptirler. Hanamoto ve diğ. (2016), Japonya'daki üç farklı geleneksel AAT' de ketoprofen konsantrasyonu üzerinde çalışmışlar, aktif çamur prosesinden sonra nehirlerle yaklaşık 50 ng/L ketoprofen deşarj edilmesine rağmen daha yüksek giderim verimine sahip olduğunu bildirmişlerdir. Loos ve diğ., (2013), Avrupa ülkelerindeki 90 tane AAT'deki farmasötiklerin çıkış konsantrasyonunu belirledi. Diklofenak, ibuprofen, naproksen ve ketoprofenin maksimum konsantrasyonları bu tesislerde sırasıyla 174, 2129, 958 and 1653 ng/L ölçülmüştür.

Diklofenak, naproksen ve ketoprofen giderim verimleri %20-80 aralığında değişirken, biyolojik olarak kolay parçalanabilir olan ibuprofenin giderim verimi %90'a ulaşır.

İlaveten, dört farklı AAT’de ibuprofen, naproksen ve ketoprofenin giderim verimleri sırasıyla %94, %73 ve %12 olarak hesaplanırken, diklofenak çıkış konsantrasyonu giriş konsantrasyonundan daha fazla ölçülmüştür (Lindholm-Lehto & diğ., 2016).

Çizelge 3.7 : Diğer ülkelerin AAT’lerindeki NSAID giderim verimleri

Bölge	Giderim Verimi(%)						Referans
	DCF	IBU	NAP	KET	MFA	INDO	
ABD	68,7	99,7	99,6				(Mohapatra & diğ., 2016)
Romanya	66	65	57	60		72	(Gheorghe & diğ., 2016)
Kanada		92	70				(Yu & diğ., 2007)
Çin		94	76	63			(Lai & diğ., 2016)
Cezayir		95	72,6				(Kermia & diğ., 2016)
Güney Afrika	44	13	27	88			(Agunbiade&Moodley, 2016)
Portekiz	83	94	92				(Paiga&diğ., 2016)
Portekiz		86	80				(Paiga&diğ., 2016)
Japonya			90				(Hanamoto&diğ., 2016)
AB	20-80	90	20-80	20-80			(Loos&diğ., 2013)
Finlandiya		94	73	12			(Lindhon&diğ., 2016)

3.4 Mikrokirleticilerin Atıksu Arıtma Tesislerinde Giderim Yöntemleri

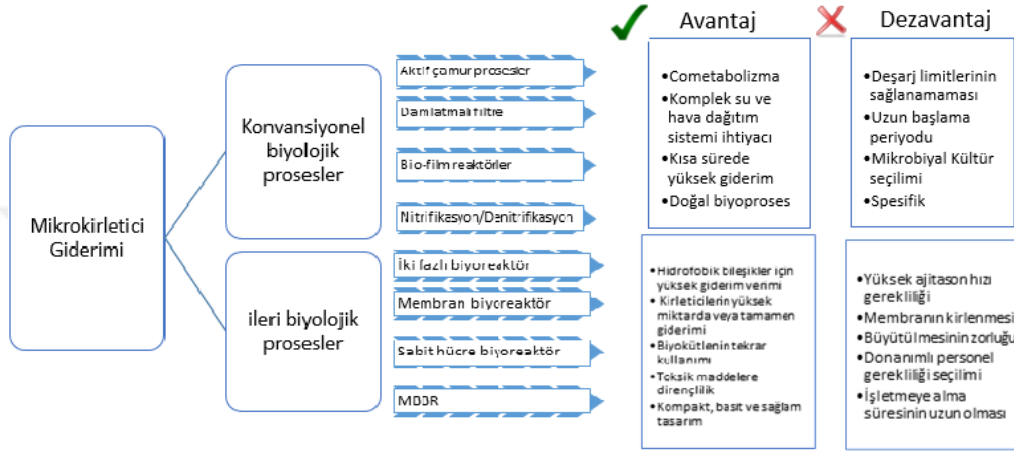
Geleneksel atıksu arıtma tesislerinin çoğu, düşük konsantrasyonlarda organik mikrokirleticilerin tamamen giderilmesi için iyi donanımlı değildir, bu tip kirleticiyi gidermek için ona özel arıtma prosesi belirlenmelidir (Tijani ve diğ., 2013). Bu perspektifte, arıtma teknolojilerinin ve geleneksel atıksu arıtma tesislerinin çıkış suları için proseslerin geliştirilmesi, mikrokirleticilerin alıcı su kütlelerine salınmasını azaltabilir ve olası yeniden kullanım için toplam atıksu kalitesini arttırabilir.

AAT’lerin tasarımındaki gelişme, mikrokirleticileri daha az zararlı bileşiklere ve hatta zararsız bileşiklere dönüştürmeyi amaçlayan gelişmiş ve yenilikçi arıtma teknolojilerini içerir. Yenilikçi su arıtma prosesleri, granül aktif karbon (GAC), membran ayırma teknolojileri ve ileri kimyasal/oksidasyon teknolojilerini kullanarak adsorpsiyonu içerir (Sudhakaran, 2013).

Mikrokirleticileri arıtmak için nehir kenarı filtrasyonu (RBF), akifer zenginleştirme ve geri kazanımı (ARR) ve yapay sulak alanlar (CWs) gibi mikrokirleticileri arıtmak için doğal pasif arıtma sistemleri kullanılabilir (Sudhakaran, 2013). Mikrokirleticilerin uzaklaştırılmasında yaygın olarak kullanılan fiziksel yöntemler adsorpsiyon ve membranla faz ayırmasıdır. Kimyasal arıtma teknolojilerinde hidrojen peroksit, klor ve ozon gibi oksitleyici kimyasal maddelerin, ileri oksidasyon proseslerinde (AOP), geçiş metalleri ve metal oksit bazlı katalizörlerin kombinasyonu ile mikrokirleticileri

verimli bir şekilde giderilebildikleri bildirilmiştir. Ayrıca, iki veya daha fazla sistem kombinasyonuna sahip bazı hibrit sistemler son zamanlarda geniş yelpazedeki mikrokirleticilerin uzaklaştırılmasını arttırmak için uygulanmıştır (Kanauiya&diğ., 2019).

Şekil 3.9’da mikrokirletici giderimi için uygulanan biyolojik prosesler ve bu proseslerin avantaj ve dezavantajları özetlenmiştir.



Şekil 3.9 : Mikrokirletici gideriminde geleneksel ve ileri biyolojik sistemler(Kanauiya&diğ., 2019)

3.5 Mikrokirletici Giderimini Etkileyen Faktörler

Literatürde, mikrokirleticileri parçalayabilen çok sayıda bakteri ve mantar türü rapor edilmiştir (Barbosa, 2016, Ahmed, 2017). Mikrokirleticilerin mikrobiyal bozunması, mikroorganizmaların katabolik aktivitesi ile ilişkilidir ve işlem sırasında, mikrokirleticiler büyüme substratları olarak özümlenir (Tran, 2013). Mikrokirleticilerdeki mikrobiyal büyüme, optimum sıcaklık, pH, iki katına çıkma süresi, ışık gereksinimi ve ajitasyon gibi çeşitli çalışma koşullarına bağlıdır. Kirletici bozulmayı dolaylı olarak etkiler. Kirleticinin yüzey özellikleri, sudaki çözünürlüğü ve yükü gibi özellikleri, arıtma verimliliğini belirleyen bazı önemli faktörlerdir. Bakterilerin, farklı türdeki mikrokirleticileri biyolojik olarak parçalamak için yaygın olarak kullanıldığı birçok çalışmada bildirilmiştir. Örneğin, *Pseudomonas sp.*'in çeşitli mikrokirleticileri oksitlediği bildirilmiştir. Diklofenağın, *Pseudomonas putida* tarafından aktif manganez oksidasyonu sırasında co-metabolik olarak okside olduğu rapor edilmiştir (Kanauiya,2019). *Pseudomonas*'ın bir başka türünün, ATZ'yi (%50

giderim verimi) kesikli koşullar altında mineralize ettiği rapor edilmiştir (Yanze-Kontchou, 1994). *Streptomyces*, mikrokirleticilerin biyobozunması için yaygın olarak araştırılan bir başka bakteridir. Bu biyobozunma çalışmalarının çoğu, aerobik koşullar altında gerçekleştirilmiştir ve mikrokirleticilerin anaerobik biyobozunması hakkında sınırlı bir literatür mevcuttur. Ayrıca araştırmaların çoğu, çıkış suyunda düşük mikrokirletici konsantrasyonlarının çamur yaşının 10 günden daha fazla çalıştırıldığı AAT'lerde elde edildiğini göstermektedir (Kreuzinger & diğ., 2005). Bunun yanında, literatürde çamur yaşı arttığında giderim veriminin arttığını gösteren çalışmaların yer almasıyla birlikte, bazı mikrokirleticilerin gideriminde hiç etkisi olmadığı da görülmektedir (Dionisi & diğ., 2008).

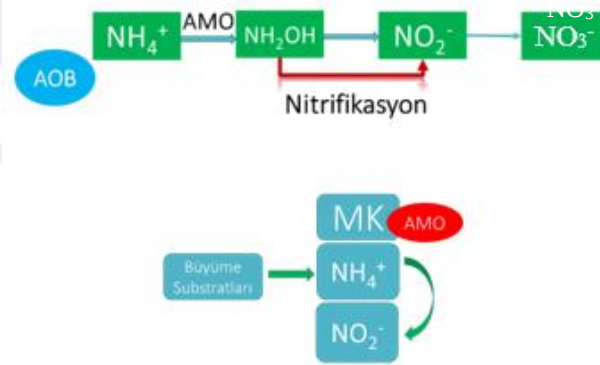
3.5.1 Mikrokirletici giderimine nitrifikasyon ve denitrifikasyon etkisi

Biyolojik nitrifikasyon/denitrifikasyon, mikrokirletici maddelerin atıksudan uzaklaştırılması için literatürde bildirilen bir başka biyoprosesittir (Phan, 2014). Nitrifikasyon, amonyumun nitrit ve nitrata biyolojik olarak oksidasyonunun gerçekleştiği, denitrifikasyon ise nitrat/nitritin nitrojen gazına indirgendiği bir prosestir.

Ahmed ve diğerleri (2017) denitrifikasyon prosesi ile litre başına mikrogramlarda 17 β -estradiol, bisfenol A, galaksolid ve salisilik asit gibi birçok EDC'nin çok yüksek giderim verimini (% 100'e kadar) bildirmişlerdir. Suarez ve diğerleri denitrifikasyon prosesi sırasında bazı EDC'lerin ve farmasötik bileşiklerin akıbetini inceledi. Bu özel çalışma, nitrifikasyon prosesinin, galaksolid, ibuprofen, eritromisin, vb. gideriminde daha etkili olduğu göstermiştir.

Potansiyel olarak ayrışmayan bileşiklerin mikroorganizmalar tarafından modifiye edildiği veya karışık organizma toplulukları tarafından tamamen mineralize edildiği pestisit biyolojik olarak bozunması gibi pek çok örnek verilebilmektedir. Her iki durum da, mikroorganizmaların sadece karbon ve enerji kaynağı olarak kullanamadıkları bileşikler dönüştürme yeteneğine dayanmaktadır. Bu duruma co-oksidasyon veya co-metabolizma denmektedir. Co-metabolizma, bir büyüme substratı veya başka bir dönüştürülebilir bileşiğin zorunlu varlığında büyümeyen bir substratın dönüşümüdür. "Büyümeyen substrat" terimi, biyokütledeki bir artışın aksine hücre çoğalmasını destekleyemeyen bileşikler tanımlar. (Dalton & Stirling, 1982). Co-metabolizmanın mikrokirletici giderimine etkisi de literatürde belirtilmektedir. Farklı

mikrokirleticilerin yüksek biyobozunurluk verimleri, yüksek azot yükleme hızıyla çalışılan nitrifiye edici aktif çamur (NAS) ile elde edilmiştir ki yüksek nitrifikasyon aktiviteleri ($> 1 \text{ g N-NH}_4 / \text{g UAKM. gün}$) ile biyokütle gelişimi artar. Co-metabolik biyobozunmanın, amonyum monooksijenaz (AMO) enziminin etkisinden dolayı çoğu bileşiğin gideriminden sorumlu olduğu görülmüştür. NAS, muhtemelen yapısal engellemeden dolayı, aktivasyon enerji sınırlamaları veya spesifik fonksiyonel grupların varlığı nedeniyle, her bir bileşik için farklı bir afinite göstermiştir. Daha kısa hidrolik bekletme sürelerinde fluoksetin, eritromisin, roksitromisin ve trimethoprim gibi yavaş/orta kinetikli bileşiklerin biyobozunma verimleri kinetik ve/veya stokiyometrik sınırlamalardan dolayı azalmasına rağmen, mikrokirleticilerin artan yüklenmesi giderilmiştir. Çamur bekletme süresi, nitrifikasyon bakterilerinin sistemden yıkanmasını önlemek için her zaman minimumun üzerindedir, diklofenak dışında herhangi belirli başka bir bileşiğin biyobozunumunu arttırmamıştır (Fernandez-Fontaina, 2012).



Şekil 3.10 : Co-metabolizma (Kumwimba& Meng, 2019)

3.6 Aktif Çamur Modeli No:1

3.6.1 Tarihçe

1982 yılında Uluslararası Su Kirlenmesi Araştırma ve Kontrolü Komitesi (IAWPRC), aktif çamur proseslerinin tasarımı ve işletilmesi için matematiksel modelleme üzerine bir çalışma grubu oluşturdu. Bu zamanlarda geliştirilen çeşitli modeller, gerek modellere olan güven eksikliğinden, gerek bilgisayar gücündeki sınırlamalardan, gerekse de modellerin yazılı olarak sunulmasının karmaşıklığından dolayı çok az kullanılıyorlardı. Çalışma grubunun amacı, azot giderimi yapan aktif çamur prosesleri için modellerin gelecekteki gelişimi için kullanılabilecek ortak bir platform

oluşturmaktı. Bu bağlamda, minimum düzeyde karmaşıklığa sahip bir model geliştirilmesi amaçlandı ve bunun sonucunda Aktif Çamur Model No:1 geliştirildi. Günümüzde, IAWPRC model, ASM1, IAWQ model gibi isimlerle de bilinmektedir. İstnilen sağlam bir platforma sahip model birçok araştırmacı ve uygulayıcı tarafından 5 yılda geliştirildi. 5 yılın sonunda sunulan sadece bir model değil, aynı zamanda atıksu karakterizasyonu ve bilgisayar kodlarının geliştirilmesi için bir rehberdir. Ayrıca o zamandan beri parametrelerde sadece küçük değişikliklerle gerçekçi model sonuçları verdiğini kanıtladı. ASM1 iyi karşılandı ve daha fazla model geliştirmenin temeli olarak yaygın olarak kullanıldı. ASM1'in modelleme için doğrudan kullanımı neredeyse sıfırdı, ancak ASM1 hemen hemen her durumda bir dizi tamamlayıcı detay eklenmiş sayısız modelin temeli olmuştur. Karmaşık modellerin iletişimini kolaylaştıran ve biyokinetik modellemenin temel yönleri üzerine tartışmaların yoğunlaşmasını sağlayan özellikle ASM1 ile birlikte sunulan matris notasyonudur (Henze ve diğ., 2000).

3.6.2 Genel bilgi

ASM1, Aktif Çamur Proses Modeli No.1, biyolojik proses modellemesinin genel kabulüne zemin hazırladığı için referans model olarak kabul edilebilir. ASM1 öncelikle, elektron alıcısı olarak oksijen ve nitratın eş zamanlı tüketimi ile organik bileşiklerin ve azotun giderimini tanımlamak amacıyla geliştirilmiştir. Ayrıca model, çamur üretiminin iyi bir tanımını sunmayı amaçlamaktadır. KOİ (Kimyasal Oksijen İhtiyacı), organik madde konsantrasyonunun ölçüsü olarak kabul edilmektedir. (Mulas, 2006)

3.6.3 Model bileşenleri

ASM1'de organik madde, biyolojik olarak bozunabilen KOİ(S_s ve X_s), biyolojik olarak bozunamayan KOİ(S_i ve X_i) ve aktif biyokütle(X_H ve X_A) olarak 3 gruba ayrılmaktadır. Kolay ayrışabilen substratın, mikroorganizmalar tarafından kolayca hücre içine alınabilen ve enerji ve sentez için metabolize edilebilen basit çözünür moleküllerden oluştuğu varsayılmaktadır. Buna karşılık, yavaş ayrışabilen substratın, hücre içine alınıp kullanılmadan önce enzim aracılığıyla parçalanması gereken nispeten karmaşık moleküllerden oluştuğu varsayılmaktadır. Biyolojik olarak bozunmayan organik madde biyolojik olarak inerttir ve yapısında herhangi bir değişiklik olmadan sistemden geçer. Bu organik madde çözünür de olabilir(S_i),

partiküler de olabilir(X_I). Biyokütle heterotrofik (X_H) ve ototrofik biyokütle (X_A) ayrılır. Ayrıca X_P , mikrobiyal partiküler inert madde, hücre içsel solunumuna bağlı olarak aktif çamur sistemi içerisinde oluşup çamur içerisinde sistemde bulunduğu için ek bir bileşen olarak hesaba katılır. Azotlu madde de organik madde gibi biyolojik olarak bozunabilen ve bozunamayan olmak üzere ikiye ayrılır. Biyolojik olarak bozunabilen partiküler kısmı, biyolojik olarak bozunamayan partiküler $KOİ$ ile ilişkilendirilmektedir. Çözünür kısmı ise genellikle ihmal edilmektedir ve modele dahil edilmemektedir. Azotlu maddelerin biyolojik olarak ayrışabilen kısmı; serbest ve iyonize amonyak(S_{NH}), çözünür organik azot(S_{ND}) ve partiküler organik azot(X_{ND}) olarak ayrılır. Sonuncusu, çözünür organik azot amonyağa dönüştürülürken, yavaş ayrışan organik maddenin hidrolizine paralel olarak çözünür azota hidrolize olmaktadır. Basitleştirmek amacıyla, ototroflar aracılığıyla amonyağın nitrata dönüşümü oksijen gerektiren tek aşamalı proses olarak düşünülmektedir. Bu durumda, S_{NO} aktif çamur sistemindeki nitrat ve azotlu bileşikler temsil etmektedir. ASM1’de tanımlanan diğer model bileşenleri çözünmüş oksijen (S_O) ve alkalinitedir (S_{ALK}) (Mulas, 2006).

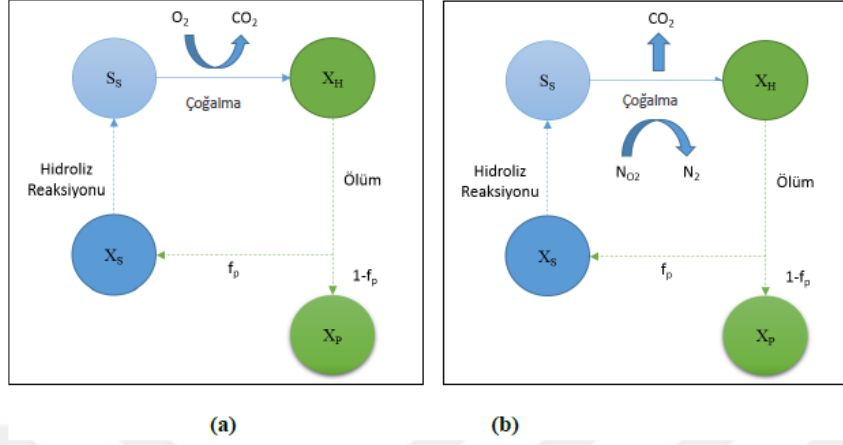
Aktif çamur modeli no:1’de yer alan notasyonlar Çizelge 3.8’de gösterilmektedir.

Çizelge 3.8 : ASM1 model bileşenleri

Model Bileşeni	Notasyon	Birim
Çözünür inert organik madde	S_I	$g\ KOİ/m^3$
Kolay ayrışabilen substrat	S_S	$g\ KOİ/m^3$
Partiküler inert organik madde	X_I	$g\ KOİ/m^3$
Yavaş ayrışabilen substrat	X_S	$g\ KOİ/m^3$
Heterotrofik biyokütle	X_H	$g\ KOİ/m^3$
Ototrofik biyokütle	X_A	$g\ KOİ/m^3$
Mikrobiyal partiküler inert madde	X_P	$g\ KOİ/m^3$
Çözünmüş oksijen	S_O	$g\ O_2/m^3$
Nitrit ve nitrat azotu	S_{NO}	$g\ N/m^3$
Serbest ve iyonize amonyak	S_{NH}	$g\ N/m^3$
Çözünür biyolojik olarak ayrışabilen organik azot	S_{ND}	$g\ N/m^3$
Partiküler biyolojik olarak ayrışabilen organik azot	X_{ND}	$g\ N/m^3$
Alkalinite	S_{ALK}	Molar birimler

Hücre ölümüne bağlı olarak aktif çamur sisteminde f_P oranında mikrobiyal partiküler inert madde (X_P) oluşmaktadır ve hücre ölümü sonrasında geri kalan oranda ($1-f_P$) oluşan organik madde ise yavaş ayrışabilen substrat(X_S) olarak sistemde aerobik

hidroliz prosesine uğramaktadır. Anoksik koşullarda ise elektron alıcısı olarak oksijen yerine nitrat kullanılır. ASM1'e göre KOİ model bileşenlerinin aerobik ve anoksik koşullar altındaki dönüşümleri Şekil 3.11'de gösterilmektedir (Kırım, 2015).



Şekil 3.11 : ASM1'e göre model bileşenlerinin (a) aerobik ve (b) anoksik koşullar altında dönüşümü (Kırım, 2015)

3.6.4 Model prosesleri

İki tür mikroorganizma reaksiyonları gerçekleştirir: Heterotroflar ve ototroflar.

Heterotrofların aerobik büyümesi, oksijen kullanılarak çözünür substratın giderimi ve heterotrofik biyokütle oluşumu ile sonuçlanır. Büyüme, oranı S_S ve S_0 konsantrasyonuna bağlı olan çift nütrient sınırlamasına tabi olduğu varsayılan Monod kinetiği kullanılarak modellenmiştir. Bu proste amonyak, sentez için azot kaynağı olarak kullanılır ve hücre kütlesine dahil edilir. **Heterotrofların anoksik büyümesi,** çözünmüş oksijenin yokluğunda, son elektron alıcısı olarak nitratın ve karbon kaynağı olarak S_S substratın kullanılmasıyla heterotrofik biyokütle oluşumu gerçekleşir. Aerobik büyümede kullanılan aynı Monod kinetikleri uygulanır, ancak maksimum substrat oranı anoksik koşullar altında daha düşüktür. Bu nedenle, kinetik oran ifadesi $\eta_g < 1$ faktörü ile çarpılır. Amonyak hücre sentezi için azot kaynağı görevi görür.

Ototrofların aerobik büyümesinde, S_{NH} nitrifikasyonun büyümesi için enerji kaynağı olarak kullanılır, ürün olarak ototrofik hücre kütlesi ve nitrat azotu oluşur. Bu proses oksijen ihtiyacı ile ilişkilidir ve yine büyüme hızı Monod kinetiği kullanılarak modellenir.

Heterotrofların bozunması, Dold ve diğ. tarafından önerilen ölüm-rejenerasyon yaklaşımı üzerine modellenmiştir. Organizmalar belli bir oranda ölür ve maddenin bir

kısımının biyolojik olarak bozunmayan olup X_p fraksiyonuna, kalanının da X_s fraksiyonuna eklendiği düşünülebilir. X_s ile ilişkili organik azot, partiküler organik azot olarak bulunur.

Ototrofların bozunması, heterotrofların bozunması ile tamamen aynı modelleme yaklaşımıyla ele alınır.

Çözünür organik azotun amonifikasyonu, aktif heterotrofların birinci derece reaksiyonları ile S_{ND} 'nin S_{NH} 'a dönüşümüdür.

Tutulan organiklerin hidrolizinde, çamur kütlesine tutunmuş yavaş ayrışabilir substrat parçalanır, organizmaların büyümesi için S_s üretilir. Bu proses, reaksiyon kinetiği temelinde modellenir ve aerobik ve anoksik koşullarda gerçekleşir. Hidroliz oranı, anoksik koşullarda altında aerobik koşullara kıyasla $\eta_h < 1$ faktörüyle düşürülür.

Tutulan organik azotun hidrolizinde, X_{ND} tutulan organiklerin hidrolizi için tanımlanan oranda çözünür organik azota parçalanır.

Çizelge 3.9 : ASM1 model proseslerinin temel reaksiyonları

Proses	Temel reaksiyonlar
Heterotrofların aerobik büyümesi	$S_s + S_o + S_{NH} \rightarrow X_H$
Heterotrofların anoksik büyümesi	$S_s + S_{NO} + S_{NH} \rightarrow X_H$
Ototrofların aerobik büyümesi	$S_o + S_{NH} \rightarrow X_A + S_o$
Heterotrofların bozunması	$X_H \rightarrow X_p + X_s + X_{ND}$
Ototrofların bozunması	$X_A \rightarrow X_p + X_s + X_{ND}$
Çözünür organik azotun amonifikasyonu	$S_{ND} \rightarrow S_{NH}$
Tutulan organiklerin hidrolizi	$X_s \rightarrow S_s$
Tutulan organik azotun hidrolizi	$X_{ND} \rightarrow S_{ND}$

S_I ve X_I herhangi bir dönüşüm prosesine dahil edilmemiştir. Yine de dikkate alınmaları gerekir çünkü KOI hesaplamasında yer aldığından prosesin performansı için önemlidir.

Çevre koşulları değiştiğinde proses hız denklemlerinin kontrolünü sağlayan switching functions kavramı ASM1 modeli için yararlıdır, bu nedenle modelde tanımlanmalıdır. Bu özellikle mevcut elektron alıcısı çeşidine bağlı prosesler için gereklidir. Örneğin, nitrifikasyondan sorumlu bakteriler sadece aerobik koşullar altında çoğalabilir ve çözünmüş oksijen konsantrasyonu sıfıra yaklaştıkça bu oran da sıfıra düşer. Bu durum ASM1'de oksijen switch fonksiyonunun proses hız denklemlerine eklenmesiyle modellenir.

Oksijen switch fonksiyonu:

$$\frac{S_O}{K_{OH} + S_O}$$

K_{OH} : Oksijen yarı doygunluk sabiti

Sadece çözünmüş oksijen yokluğunda meydana gelen prosesler şu formdaki bir switch fonksiyona bağlı olabilir:

$$\frac{K_{OH}}{K_{OH} + S_O}$$

K_{OH} sabiti, aerobik büyüme ifadesindeki ile aynı değere sahiptir, böylece aerobik büyüme azaldıkça anoksik büyüme artar.

3.6.5 Parametreler

Aktif Çamur Modeli No:1’de tanımlanan kinetik hız ifadeleri Çizelge 3.10’da, kinetik parametreler Çizelge 3.11’de, stokiyometrik parametreler Çizelge 3.12’de ve model matrisi Çizelge 3.13’te verilmiştir.

Çizelge 3.10 : Kinetik hız ifadeleri(Henze ve diğ., 2000)

j	Proses	Proses Hız Denklemleri, p_j
1	Heterotrofların aerobik büyümesi	$\mu_H \left(\frac{S_S}{K_S + S_S} \right) \frac{S_O}{K_{OH} + S_O} X_H$
2	Heterotrofların anoksik büyümesi	$\mu_H \left(\frac{S_S}{K_S + S_S} \right) \left(\frac{K_{OH}}{K_{OH} + S_O} \right) \left(\frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \right) \eta_g X_H$
3	Ototrofların aerobik büyümesi	$\mu_A \left(\frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} \right) \frac{S_O}{K_{OA} + S_O} X_A$
4	Heterotrofların bozunması	$b_H \cdot X_H$
5	Ototrofların bozunması	$b_A \cdot X_A$
6	Çözünür organik azotun amonifikasyonu	$k_A \cdot S_{ND} X_H$
7	Tutulan organiklerin hidrolizi	$k_h \frac{X_S/X_H}{K_X + (X_S/X_H)} \left[\left(\frac{S_O}{K_{OH} + S_O} \right) + \eta_h \left(\frac{K_{OH}}{K_{OH} + S_O} \right) \left(\frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \right) \right] X_H$
8	Tutulan organik azotun hidrolizi	$p_7 (X_{ND}/X_S)$

Çizelge 3.11: Kinetik Parametreler(Henze ve diğ., 2000)

Sembol	Tanım	Birim
k_h	Hidroliz hız sabiti	$gX_Sg^{-1}X_Hd^{-1}$
K_X	Hidroliz yarı doygunluk sabiti	$gX_Sg^{-1}X_H$
k_A	Amonifikasyon hızı	$gün^{-1}$
K_{OH}	Heterotroflar için oksijen yarı doygunluk sabiti	gO_2m^{-3}
K_{OA}	Ototroflar için oksijen yarı doygunluk sabiti	gO_2m^{-3}
K_{NO}	S_{NO} için yarı doygunluk sabiti	gNm^{-3}
K_S	S_S için yarı doygunluk sabiti	$gKOİm^{-3}$
μ_A	Ototroflar için maksimum büyüme hızı	$gün^{-1}$
μ_H	Heterotrofikler için maksimum büyüme hızı	$gün^{-1}$
b_H	Heterotroflar için içsel solunum hızı	$gün^{-1}$
b_A	Ototroflar için içsel solunum hızı	$gün^{-1}$
η_g	Heterotrofların anoksik büyümesi için düzeltme faktörü	-
η_h	Anoksik hidroliz için düzeltme faktörü	-

Çizelge 3.12: Stokiyometrik parametreler(Henze ve diğ., 2000)

Sembol	Tanımı	Birim
Y_H	Heterotrofik biyokütle dönüşüm oranı	$gKOİ/gKOİ$
Y_A	Ototrofik biyokütle dönüşüm oranı	$gKOİ/gKOİ$
f_P	X_P oluşum oranı	$gKOİ/gKOİ$
i_{XB}	Biyokütlerdeki N/KOİ	$gN/gKOİ$
$\dot{I}_{XP}$	X_P 'deki N/KOİ	$gN/gKOİ$

Çizelge 3.13: ASM1 Matris Gösterimi(Henze ve diğ., 2000)

Bileşen $j \rightarrow$ Proses $i \downarrow$	S_I	S_S	X_I	X_S	X_H	X_A	X_P	S_O	S_{NO}	S_{NH}	S_{ND}	X_{ND}	S_{ALK}	Proses Hızı, p
Aerobik heterotrofik büyüme		$-\frac{1}{Y_H}$			1			$-\frac{1-Y_H}{Y_H}$		$-i_{XB}$			$\frac{i_{XB}}{14}$	$\mu_H \left(\frac{S_S}{K_S + S_S} \right) \frac{S_O}{K_{OH} + S_O} X_H$
Anoksik heterotrofik büyüme		$-\frac{1}{Y_H}$			1			$-\frac{1-Y_H}{2,86Y_H}$		$-i_{XB}$			$\frac{1-Y_H}{14(2,86Y_H) - i_{XB}/14}$	$\mu_H \left(\frac{S_S}{K_S + S_S} \right) \left(\frac{K_{OH}}{K_{OH} + S_O} \right) \left(\frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \right) \eta_g X_H$
Aerobik ototrofik büyüme						1		$-\frac{4,57 - Y_A}{Y_A}$	$\frac{1}{Y_A}$	$-i_{XB} - \frac{1}{Y_A}$			$-\frac{i_{XB}}{14} - \frac{1}{7Y_A}$	$\mu_A \left(\frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} \right) \frac{S_O}{K_{OA} + S_O} X_A$
Heterotrofik bozunma				$1-f_p$	-1		f_p					$i_{XB}-f_p i_{XB}$		$b_H X_H$
Ototrofik bozunma				$1-f_p$		-1	f_p					$i_{XB}-f_p i_{XB}$		$b_A X_A$
Çözünür organik azotun amonifikasyonu										1	-1		$\frac{1}{14}$	$k_A S_{ND} X_H$
Tutulan organiklerin hidrolizi		1		-1										$k_h \frac{X_S/X_H}{K_X + (X_S/X_H)} \left[\left(\frac{S_O}{K_{OH} + S_O} \right) + \eta_h \left(\frac{K_{OH}}{K_{OH} + S_O} \right) \left(\frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \right) \right] X_H$
Tutulan organik azotun hidrolizi											1	-1		$p_7 (X_{ND}/X_S)$

4. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu tez çalışması 117Y087 No'lu TÜBİTAK Araştırma Projesinin bir bölümünü oluşturmaktadır.

Evsel atıksulardaki antienflamatuvar özellikteki mikrokirleticilerin hem aerobik biyolojik arıtılabilirliğine hem de mikrokirleticilerin aerobik arıtma sistemleri üzerindeki olası akut ve kronik etkisine yönelik deneysel çalışmada 8 L hacimde 10 gün ve 20 gün çamur yaşlarına sahip, doldur-boşaltı özelliğinde laboratuvar ölçekli kesikli sistemler karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Bu kapsamda, iki kontrol reaktörü ve bu kontrol reaktörlerine mikrokirletici ilavesi yapılarak oluşturulan iki mikrokirletici ilaveli reaktör olmak üzere toplamda dört reaktörden elde edilen veriler karşılaştırılmıştır. Bu reaktörler, klima kontrollü $20\pm 2^{\circ}\text{C}$ sabit sıcaklıkta ve pH 6 ila 8 aralığında işletilmiştir. Reaktörlerdeki biyokütle, her çevrimde 400 mg KOİ/L eşdeğerinde sentetik evsel atıksu ile 2 çevrim (12 saatte bir) olarak beslenmiştir. Yaklaşık üç çamur yaşı olarak kabul edilen aklimasyon süreci tamamlanıp kararlı hal koşullarına ulaşıldıktan sonraki veriler değerlendirmeye alınmıştır.



Şekil 4.1: Laboratuvar ölçekli kontrol ve mikrokirletici reaktörleri

Çizelge 4.1 : Kontrol Reaktörlerinin İşletme Koşulları

Kontrol Reaktörleri	Karbon Kaynağı	Çamur Yaşı (gün)	Çevrim Sayısı	mg KOİ/L
Reaktör 1	Pepton Karışımı	10	2	400
Reaktör 2	Pepton Karışımı	20	2	400

Çizelge 4.2 : Mikrokirletici İlaveli Reaktörlerin İşletme Koşulları

Mikrokirletici İlaveli Reaktörler	Karbon Kaynağı	Çamur Yaşı (gün)	Çevrim Sayısı	mg KOİ/L	IBU,NAP $\mu\text{g/L}$	KETO, INDO, MFA ve DCF $\mu\text{g/L}$
Reaktör 3	Pepton Karışımı	10	2	400	10	1
Reaktör 4	Pepton Karışımı	20	2	400	10	1

Bu çalışma kapsamında ölçümü hedeflenen mikrokirleticilerin (Diklofenak, İbuprofen, Naproksen, Ketoprofen, İndometasin ve Mefenamik Asit) biyolojik sistemlerle giderimi incelenmiştir ve bu amaçla işletilen biyolojik reaktörlerden alınan izleme numunelerinin sıvı ve çamur fazında Sıvı Kromatograf -Tandem Kütle Spektroskop (LC/MS-MS) ile mikrokirletici ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Seçilen mikrokirleticiler atıksu arıtma tesislerinin giriş akımlarında ng/L ya da $\mu\text{g/L}$ mertebesinde bulunan organik yapıdaki kirleticilerdir ve ölçümleri için LC-MS/MS gibi yüksek hassasiyette ayırım ve sayısallaştırma yapan enstrümanlar gerekmektedir. Ancak, bu enstrümanların alt ölçüm limitleri de $\mu\text{g/L}$ seviyelerine kadar inebilmektedir. Bu nedenle, ölçüm öncesinde ölçülecek kirleticinin konsantr edilmesi amacıyla katı faz ekstraksiyonu (SPE) uygulanmaktadır.

Reaktörün üst fazından alınan numunelerin ÇKOİ, $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$ ve $\text{NO}_2\text{-N}$ parametreleri ve tam karışımından alınan numunelerin pH ve AKM/UAKM parametreleri haftalık olarak izlenmiştir.

Farklı çamur yaşlarında (10 ve 20 gün) işletilen ve sürekli mikrokirletici ilavesi yapılarak işletilen reaktörlerde mikrokirleticilerin akut ve kronik etkisinin belirlenmesi amacıyla sistem kararlı hale ulaştıktan sonra bu reaktörlerden alınan biyokütle örnekleriyle respirometrik analizler gerçekleştirilmiştir.

4.1 Reaktör Kurulumu

Kontrol Reaktörleri

Çalışma hacmi 8 L olan kontrol reaktörleri için, toplam 10 L hacme sahip silindirik cam reaktörler kullanılmıştır. Reaktörlerden elde edilecek verilerin doğru değerlendirilebilmesi için ortam sıcaklığının sabit olması önemlidir. bu amaçla reaktörler klima kontrollü $20 \pm 2^\circ\text{C}$ sabit sıcaklıkta işletilmiştir. Laboratuvar ölçekli reaktörlerde tam karışım mekanik ve manyetik karıştırıcılar kullanılarak sağlanmıştır. Reaktörlerdeki havalandırma mikrokirleticilerin tutunmasını önlemek amacıyla özel olarak tasarlanmış delikli teflon hortumlar kullanılarak sağlanmıştır (Şekil 4.2). Reaktörlere verilen hava zaman ayarlayıcılara (timer) bağlı düzenekte yüksek güçte hava pompaları kullanılarak sabit hızda verilmiştir. Reaktörlerde besleme ve boşaltma zaman ayarlayıcılara bağlanmış peristaltik pompalar yardımıyla gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.2 : Teflon malzemeden yapılmış havalandırma boruları

Laboratuvar ölçekli reaktörlerin kurulumunda aşı çamuru olarak Marmara Bölgesi'nde yer alan bir ileri biyolojik atıksu arıtma tesisinin havalandırma havuzundan alınan çamur elekten geçirildikten sonra kullanılmıştır. Laboratuvar ölçekli reaktörlere beslenen aşı çamuru karakterizasyonu Çizelge 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4.3 : Aşı çamuru karakterizasyonu

Parametre	Birim	Aşı çamuru
pH	-	7,8
AKM	mg/L	5470 ± 12
UAKM	mg/L	3350 ± 31
TKOİ	mg/L	4710 ± 20
TKN	mg/L	260 ± 10
NH ₄ -N	mg/L	56 ± 5
TP	mg/L	26 ± 6

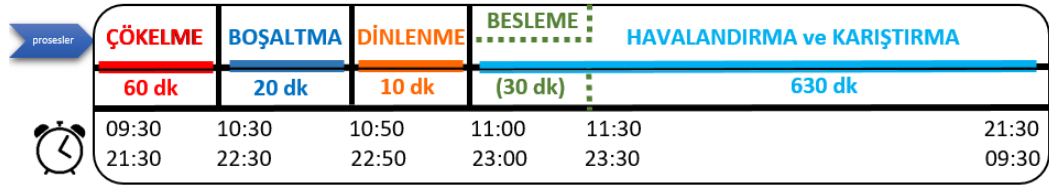
Reaktörler evsel atıksu eşdeğeri pepton karışımı sentetik atıksu ile beslenmiştir (Çizelge 4.4). İnorganik nütrient stok çözeltileri (Çözelti A ve Çözelti B) fosfatın çökmesini önlemek amacıyla ayrı ayrı hazırlanmıştır. 30.000 mg/L teorik KOİ eşdeğerinde konsantre stok çözelti her hafta taze olarak hazırlanmış ve 4°C sıcaklıkta buzdolabında saklanmıştır. Konsantre olarak hazırlanan karbon stok çözeltisinin KOİ analizi yapıldıktan sonra reaktörlere her çevrimde 400 mg/L KOİ eşdeğerinde substrat beslenmiştir. Mikroorganizmaların inorganik nütrient ihtiyacını karşılamak üzere de reaktörlere 1000 mg KOİ eşdeğeri Çözelti A ve Çözelti B'den ilave edilmiştir. Reaktörlerin beslemesinde kullanılan çözeltiler, 20 L bidonlarda, stok çözeltiler uygun oranlarda bekletilmiş musluk suyu ile seyreltilerek hazırlanmıştır. Besleme çözeltileri 10 L olarak her gün hazırlanmıştır.

Çizelge 4.4 : Sentetik Evsel Atıksu Reçetesi

Pepton Karışımı	Stok (g/L)	Çözelti A	Stok (g/L)	Çözelti B	Stok (g/L)
Peptone	16	K ₂ HPO ₄	320	MgSO ₄ ,7H ₂ O	15
Beef Extract	11	KH ₂ PO ₄	160	FeSO ₄ ,7H ₂ O	0,5
Urea	3			ZnSO ₄ ,7H ₂ O	0,5
NaCl	0,7			MnSO ₄ ,7H ₂ O	0,41
CaCl ₂ ,2H ₂ O	0,4			CaCl ₂ ,2H ₂ O	2,65

Reaktörlerde istenilen çamur yaşları sistemden besleme öncesinde tam karışımdan atılan fazla çamur ile sağlanmıştır. 10 ve 20 gün olarak seçilen çamur yaşlarını sağlamak için 8 L'lik reaktörlerden reaksiyon fazının sonunda tam karışımdan sırasıyla 800 mL ve 400 mL fazla çamur atılmıştır. İki çevrim olarak beslenen reaktörlerin her bir çevrim sürecinde reaksiyon fazı aerobik şartlarda, sürekli karıştırılarak 630 dakika olarak belirlenmiştir. Reaksiyon fazının ilk 30 dakikası içinde besleme yapılmaktadır. Reaksiyon fazının sonunda tam karışımdan fazla çamur atılmıştır ve tam karışım numunelerinde yürütülen analizler (pH, AKM ve UAKM, mikrokirleticiler) bu zaman diliminde alınmıştır. Reaksiyon fazı bittiğinde havalandırma ve karıştırma durmakta ve 60 dakika olarak programlanan çökme fazı başlamaktadır. Çökme fazının sonunda çıkış akımını karakterize edecek şekilde üst fazda yürütülen deneyler için numune alınmıştır (ÇKOİ, üst faz AKM ve UAKM, mikrokirleticiler, NH₄-N, NO₂-N ve NO₃-N parametreleri). Reaktörlerdeki çevrimin son 20 dakikasında üst faz boşaltılmaktadır. Reaktörlerden çökme sonrasında üst faz boşaltılırken 4 L seviyesine kadar boşaltılmaktadır. Reaktörlere her bir çevrimde besi maddesi dozajı yapılırken 4 L besi maddesi ilavesi son hacimde (8 L) 400 mgKOİ/L

olacak şekilde beslenmektedir. Reaktörlerin işletme koşulları ve parametreleri Şekil 4.3 ve Çizelge 4.5'te verilmiştir.



Şekil 4.3 : Laboratuvar ölçekli ardışık kesikli reaktörlerin işletme koşulları

Çizelge 4.5 : Laboratuvar ölçekli ardışık kesikli reaktörlerin işletme parametreleri

Parametre	Sembol	Değer	Birim
Çevrim süresi	T_C	12	saat
Besleme süresi	T_F	30	dakika
Havalandırma süresi	T_{AE}	630	dakika
Çökeltme süresi	T_A	60	dakika
Boşaltma süresi	T_S	20	dakika
Dinlenme fazı/boş faz	T_I	10	dakika
Başlangıç hacimi	V_0	4	L
Toplam hacim	V_T	8	L
V_0/V_F	-	0,50	-

Mikrokirletici Reaktörleri

Mikrokirletici reaktörleri kontrol reaktörlerinin gerekli tüm analizler tamamlandıktan sonra bu reaktöre mikrokirletici ilavesiyle oluşturulmuşlardır. Dolayısıyla, mikrokirleticinin giderimini belirlemek üzere işletilen mikrokirletici reaktörlerindeki kurulum koşulları kontrol reaktöründeki kurulum koşulları ile aynı özelliklere sahiptir. Buna ilaveten Şekil 4.4'te görüldüğü üzere mikrokirletici ile beslenen reaktörler mikrokirleticilerin fotolizini önlemek amacıyla folyo ile kaplanmıştır. Aynı zamanda reaktörün stok besleme çözeltisi de mikrokirleticinin fotolizinin önüne geçilmesi için kaplanmıştır (Şekil 4.4). Mikrokirletici besleme çözeltisinin şişesi mikrokirletici tutunumunu engellemek için cam şişe olarak tasarlanmıştır. Besleme çözeltisinin içinde olası bir çökelmeyi engellemek üzere tam karışım teflon bir balık ve manyetik bir karıştırıcı ile sağlanmıştır.



Şekil 4.4 : Mikroirletici reaktörü besleme çözeltisinin şişesi

Biyolojik arıtılabilirliği incelenecek mikroirleticilerin sudaki çözünürlükleri düşük olduğundan stok mikroirletici çözeltisi metanol içerisinde çözülerek hazırlanmıştır. Antienflamatuar özellikteki farmasotiklerin standartları yüksek saflıkta olacak şekilde temin edilmiştir. Bu kimyasallar, Ketoprofen (saflık 99,0%), İndometasin (saflık >99%), İbuprofen (saflık >98%), Naproksen (saflık >98%), Diklofenak (saflık 99,0%), Mefenamik Asit (saflık >98%) şeklindedir. Stok çözelti (İbuprofen ve Naproksen için 250 g/L; Ketoprofen, İndometasin, Mefenamik asit ve Diklofenak için ise 25 g/L) cam amber şişede muhafaza edilmektedir. Mikroirleticilerin konsantrasyonu evsel atıksulardaki konsantrasyonu yansıtmaması açısından İbuprofen ve Naproksen için 10 µg/L, Ketoprofen, İndometasin, Mefenamik asit ve Diklofenak için ise 1 µg/L olarak seçilmiştir. Reaktörler hazırlanan besleme çözeltisi ile günde iki kez beslenmiştir. Kontrol reaktörlerine benzer şekilde besleme çözeltileri her gün taze olarak hazırlanmıştır.

Farklı çamur yaşlarında kurulan reaktörlerin performans değerlendirme düzeni Çizelge 4.6'da gösterilmiştir.

Çizelge 4.6 : Farklı çamur yaşlarında laboratuvar ölçekli reaktörlerde izlenecek parametreler

Reaktörler	Pepton Sol A + Sol B	Mikrokirletici	İzlenen konvansiyonel parametreler	Diğer parametreler
Mikrokirletici reaktörü – $\theta_x = 10$ gün	✓	✓		
Kontrol – $\theta_x = 10$ gün	✓	-	AKM/UAKM, pH, TKOİ, Mikrokirleticiler ÇKOİ, NO_2^- , NO_3^- , $\text{NH}_4\text{-N}$	
Mikrokirletici reaktörü – $\theta_x = 20$ gün	✓	✓		
Kontrol – $\theta_x = 20$ gün	✓	-		

4.2 DeneySEL Prosedür

Laboratuvar ölçekli reaktörlerde mikrokirleticilerin biyolojik arıtılabilirliğini incelemek için 10 ve 20 gün çamur yaşlarında aerobik koşullarda doldur-boşalt özellikte kesikli reaktörler işletilmiş ve aklımasyon süreci tamamlandığında tam karışım ve üst fazdan alınan numunelerin haftalık olarak deneyleri yapılmıştır. Tam karışım numunesi, sabah 9.00 da günlük atılması gereken çamurdan alınmıştır. Bu numunelerin pH, AKM ve UAKM parametreleri izlenmiş, ayrıca biyokütlede absorplanan mikrokirletici konsantrasyonu ölçülmüştür. Üst faz numunesi ise, 1 saatlik çökeltme süresi sonunda üst fazdan alınmıştır ve ÇKOİ, üst faz AKM ve UAKM, mikrokirleticiler, $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$ ve $\text{NO}_3\text{-N}$ parametreleri analiz edilmiştir.

Tez kapsamında seçilen mikrokirleticiler, gerçek bir atıksu arıtma tesisinden alınan numunelerde ölçülen konsantrasyon seviyeleri esas alınarak bu reaktörlere Diklofenak, Ketoprofen, İndometasin ve Mefenamik Asit için 1 $\mu\text{g/L}$, İbuprofen ve Naproksen için 10 $\mu\text{g/L}$ olacak şekilde mikrokirleticiler enjekte edilmiştir. Atıksu arıtma tesisinin çıkış akımını temsil eden reaktörün çevrim sonrasında üst fazından haftalık izleme numuneleri alınmıştır. Reaktörlerdeki çamur yoğunluğu da dikkate alınarak mikrokirletici ölçümü için 10 gün olan reaktörden 200 mL, çamur yaşı 20 gün olan reaktörden 100 mL numune alınmıştır. Numuneler, 0,22 μm membran filtrelerden süzildikten sonra ölçüm yapılana kadar +4 °C sıcaklıkta amber cam şişelerde saklanmıştır. Daha sonra mikrokirletici ölçümü gerçekleştirilmiştir. Mikrokirletici ölçümü için uygulanan teknik analitik prosedür bölümünde anlatılmıştır.

Antienflamatuvar yapıdaki mikrokirleticilerin ölçümü için Thermo marka ultra performanslı sıvı kromatografa bağlı, üç adet sıralı dört kutuplu yapıya sahip bir kütle spektrometresi (LC-MS/MS) kullanılmıştır. Her ne kadar mikrokirleticiler bu cihaz ile

$\mu\text{g/L}$ gibi düşük konsantrasyon seviyelerinde ölçülebiliyor olsa da, tez kapsamında arıtılabilirlikleri incelenmek üzere seçilen steroid yapıda olmayan antienflamatuvarlardan Diklofenak ve özellikle de Mefenamik asit ve İndometasin atıksu arıtma tesislerinde ng/L konsantrasyon seviyelerinde bulunabilmektedir. Seçilen diğer mikrokirleticilerden İbuprofen, Naproksen ve Ketoprofen ölçülecek olan atıksu arıtma tesisi girişi numunelerinde $\mu\text{g/L}$ seviyelerinde bulunsu da yapılan arıtılabilirlik çalışmalarından gelen arıtma sonrası numunelerde ng/L olarak bulunmaları beklenmektedir. Tez kapsamında ölçümü yapılan çoğu numunede seçilen mikrokirleticilerin ng/L seviyelerinde olması beklendiğinden LC-MS/MS öncesinde bir ön işlem uygulayarak numuneler konsantre hale getirilmiştir. Sonuç olarak, bu deneysel çalışmada geliştirilen ölçüm yöntemi temelde numune hazırlama ön işlemi olarak SPE işlemini ve LC-MS/MS ölçümlerini içermektedir.

10 ve 20 gün çamur yaşlarında işletilen ve mikrokirletici ilavesi yapılmadan işletilen reaktörler, kararlı hale ulaştıktan sonra ilk defa mikrokirleticiye maruz kaldığında vereceği cevabı, yani akut etkiyi değerlendirmek üzere, kontrol reaktörlerden alınan biyokütle örnekleriyle respirometrik analizler gerçekleştirilmiştir. Her iki çamur yaşı için gerçekleştirilen respirometrik analizlerde, reaktör içinde nihai konsantrasyon $10 \mu\text{g/L}$ olacak şekilde mikrokirletici ilave edilmiştir. Mikrokirletici ilaveleri metanol içerisinde çözülmek suretiyle yapılmış olduğundan, respirometrik deneylerde mikrokirletici ilavesi yapılmayan kontrol setlerine de aynı miktarda metanol ilavesi yapılmıştır. Tüm deney setlerinde ilave edilen metanol 120 mg/L KOİ eşdeğerindedir. Substrat ile birlikte besi maddeleri (Çözelti A ve Çözelti B) de gerekli miktarda ilave edilmiştir. Oksijen Tüketim Hızı (OTH) ölçümleri bilgisayar bağlantılı Applitek RA-Combo-1000 sürekli respirometre ile gerçekleştirilmiştir. Respirometrik deneyler esnasında reaktör sabit hava konsantrasyonu verecek şekilde yine reaktörlerdeki gibi hava pompasına bağlı delikli teflon boru yardımıyla havalandırılmıştır. Biyokütlenin içsel solunum hızını belirlemek amacıyla ilk olarak karbon kaynağı ilavesi yapılmadan içsel solunum seviyesine (b_H) ulaşılması beklenmiş ve sonrasında hem karbon kaynağı hem de mikrokirletici ilavesi yapılmıştır. Reaktörlerden alınan biyokütle örnekleri ile farklı mikrokirletici konsantrasyonlarının akut etkisi iki farklı respirometrik deney setinde gerçekleştirilmiştir. Karbon giderimi ve nitrifikasyon prosesleri birlikte değerlendirilmiştir.

10 ve 20 gün çamur yaşlarında sürekli mikrokirletici ilavesi yapılarak işletilen reaktörlerde mikrokirleticilerin kronik etkisinin belirlenmesi amacıyla sistem kararlı hale ulaştıktan sonra bu reaktörlerden alınan biyokütle örnekleriyle yine respirometrik analizler gerçekleştirilmiştir. Mikrokirletici reaktöründen çevrim sonunda alınan çamur numunesi respirometrik analizlere başlamadan önce çevrim sonunda arıtılmadan kalan mikrokirletici girdisini engellemek amacıyla 2 kez bekletilmiş musluk suyuyla yıkanmıştır. Çamurun yıkanması esnasında biyokütle çöktürülmüş ve belirli bir hacme kadar bekletilmiş musluk suyu eklenmiş, çökmesi beklenip üst faz dökülmüş ve tekrar musluk suyuyla tamamlanmıştır. Daha sonra kontrol reaktörlerinin respirometrik analizleri için, reaktör içindeki mikrokirletici konsantrasyonu 10 µg/L olacak şekilde mikrokirletici eklenmesi durumu uygulanmıştır.

4.3 Analitik Prosedür

Konvansiyonel Parametrelerin Ölçümü

Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ), ISO6060 prosedürüne uygun olarak ölçülmüştür. Çözünmüş KOİ ölçümü için numuneler 0,45 µm gözenek çaplı kartuş filtrelerden süzölmüştür. AKM ve UAKM ölçümleri için ise Millipore AP40 cam fiber filtreler kullanılarak ve ölçümler Standart Metotlar'a (2005) uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Amonyum Azotu deneyi yine Standart Metotlar'a (2005) uygun olarak yürütölmüştür. Nitrit Azotu ve Nitrat Azotu ölçümleri ise bir iletkenlik dedektörü ve bir analitik kolon(AS14A) ile donatılmış İyon Kromatografisi ile gerçekleştirilmiştir. İyon Kromatografisinden önce, numuneler 0,22 µm gözenek çaplı kartuş filtrelerden süzölüp, eppendorf tüplere alınıp ölçüme kadar +4°C'de saklanmıştır. Deneyler esnasında OrionA211 model pH metre kullanılmıştır ve ISO 10523 Standart Metotlar (2008)'a göre ölçölmüştür.

Mikrokirletici Ölçümü

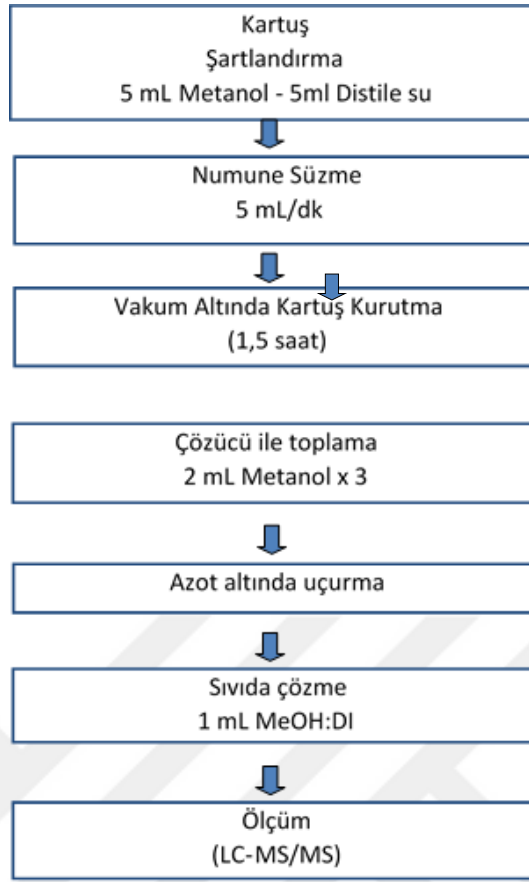
Sıvı fazda NSAID'lerin ölçümü üç adımda yapıldı: Katı Faz Ekstraksiyonu (SPE), Uçurma ile Numuneyi Konsantre Hale Getirme, LC-MS/MS Ölçümü). İlk adımda, mikrokirleticiler (diklofenak, ibuprofen, naproksen, ketoprofen, mefenamik asit, indometasin), hem konsantre hale getirildiler hem de saflaştırılmıştır. İkinci adımda, çözücü uçurularak uzaklaştırıldı. Üçüncü adımda, mikrokirleticilerin analizi Kütle

Spektrofotometrisi ile birleştirilmiş sıvı kromatografi (LC) kullanılarak gerçekleştirildi (LC-MS / MS).

Katı faz ekstraksiyonu için 20 kartuş bölmeli bir vakum sistemi (VocMaster, Biotage) kullanıldı. Oasis HLB marka kartuşlar (6 cc, 200 mg; Waters, Millford) Şekil 4.6'da gösterildiği gibi vakum dağıtıcısına yerleştirildi.

Kartuştan filtre edilen numune hacmi, numunedeki beklenen mikrokirletici konsantrasyonuna göre belirlendi. Kartuştan geçirilecek olan numuneler 0,22µm PVDF ile filtrelenmiş olmalı. d4-Diklofenak, d3-ibuprofen, d3-naproksen (izotopik olarak etiketlenmiş kirletici maddeler) LC-MS/MS ölçümü için numunelere eklendi.

İlk olarak, kartuşlara numune çekilmeden önce, kartuşlar 5 mL metanol(Merck) ve 5 mL ultra saf su(Merck) ile şartlandırıldı. Numune kartuşa 2-3 mL/dk hızında, akış hiç kesilmeden(sürekli akışta) filtrelendi. Numunelerin hepsi kartuşlara tamamen filtrelendikten sonra, kartuşlar 1-1,5 sa boyunca vakum altında tutuldu. Daha sonra, toplanan mikrokirletici kartuşlardan 3 kere 2 mL metanol ile süzülerek tüplere toplandı. Turbovap tüplerine alınan numuneler Turbovap ekipmanına yerleştirildi. Ekstratlar 35°C'de, 1,4 bar N₂ basıncı altında Turbovap II (Caliper Life Sciences, USA) cihazında uçuruldu. Çözücü tamamen buharlaştıktan sonra NSAID'ler Turbovap tüplerinde toplanmış oldu. Turbovap tüpün içine 1 mL çizgisine kadar MeOH-DI (10:90, v/v) çözeltisi eklenir ve tüpte kalan NSAID'ler çözündürülür. Daha sonra 0,20 µm filtreden süzdürülerek 2 mL hacmindeki amber viallere alındı ve LC-MS/MS ile okunabilecek duruma getirilmiş oldu. Numunelerin analizi Thermo marka ultra performanslı sıvı kromatografa bağlı, üç adet sıralı dört kutuplu yapıya sahip bir kütle spektrometresi (LC-MS/MS) ile yapılmıştır.



Şekil 4.5 : Katı faz ekstraksiyonu (SPE) genel adımları



Şekil 4.6 : Katı faz ekstraksiyonu için kullanılan manifold (VocMaster, Biotage, İsveç)



Şekil 4.7 : TurboVap II, Caliper LifeSci Hopkinton

Respirometrik Analiz

Respirometrik ölçümler, Applitek RA-Combo-1000 Respirometre (Şekil 4.8) ile yürütüldü. Çalışma prensibi aktif çamurdaki Oksijen Tüketim Hızı (OTH) hesaplamak için sürekli akımda sıvı fazdaki çözünmüş oksijen(ÇO) konsantrasyonunun ölçümü şeklindedir. Reaktördeki aktif çamur devamlı olarak aerobik respirasyon kabından respirometre reaktörüne peristaltik pompa aracılığıyla transfer edilir. Her 30 saniyede bir respirometre reaktörünün giriş ve çıkışındaki ÇO seviyesi oksijen probu aracılığıyla ölçülür.



Şekil 4.8 : Applitek RA-Combo-1000 Respirometer

4.4 Çalışmanın Modellenmesi

Mikrokirlleticilerin biyolojik çamura akut ve kronik etkisi, respirometrik analiz sonuçlarının modellenmesiyle belirlenmiştir. Çamur yaşı 10 ve 20 gün olarak işletilen reaktörlerden alınan örneklerle 0 ve 10 µg/L mikrokirlletici ilavesi ile akut ve kronik etkinin belirlenmesi için respirometrik deneyler sonucunda elde edilen oksijen tüketim hızı (OTH) profilleri kullanılarak ASM 1 modelleme yaklaşımıyla, AQUASIM yazılımı kullanılarak atıksudaki kolay, hızlı ve yavaş ayrışan organik madde (S_s , S_{H1} ve S_{H2}) konsantrasyonları, maksimum heterotrofik çoğalma hızı (μ_H), yarı doygunluk sabiti (K_s), maksimum ototrofik çoğalma hızları (μ_{NH} ve μ_{NO}), hızlı ve yavaş ayrışan organik maddeye ait hidroliz hızları (k_{h1} ve k_{h2}) bulunmuştur.

5. SONUÇ VE DEĞERLENDİRME

5.1 Reaktörlerin Sistem Performansları

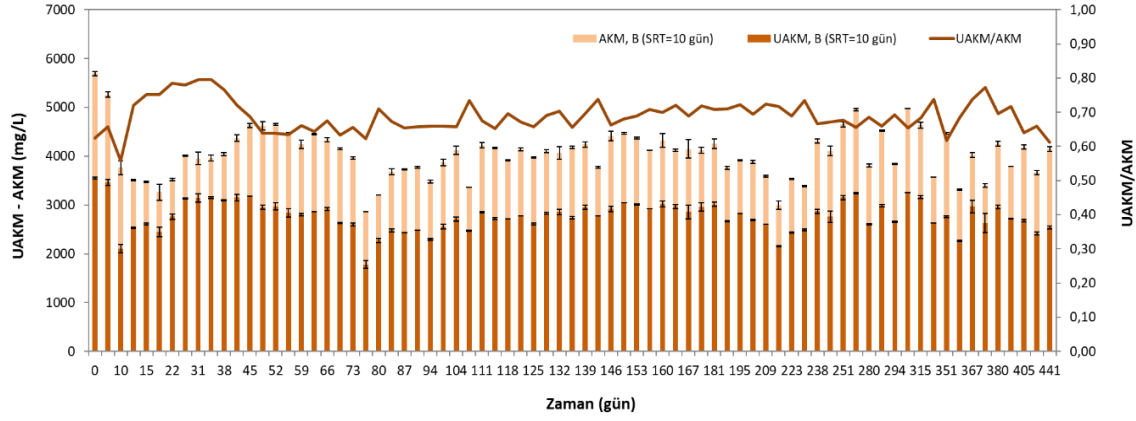
5.1.1 Çamur yaşı 10 gün kontrol reaktörü

Laboratuvar ölçekli çamur yaşı 10 gün kontrol reaktörü 447 gün süre ile işletilmiştir ve performans değerlendirmesi aşağıda verilmiştir.



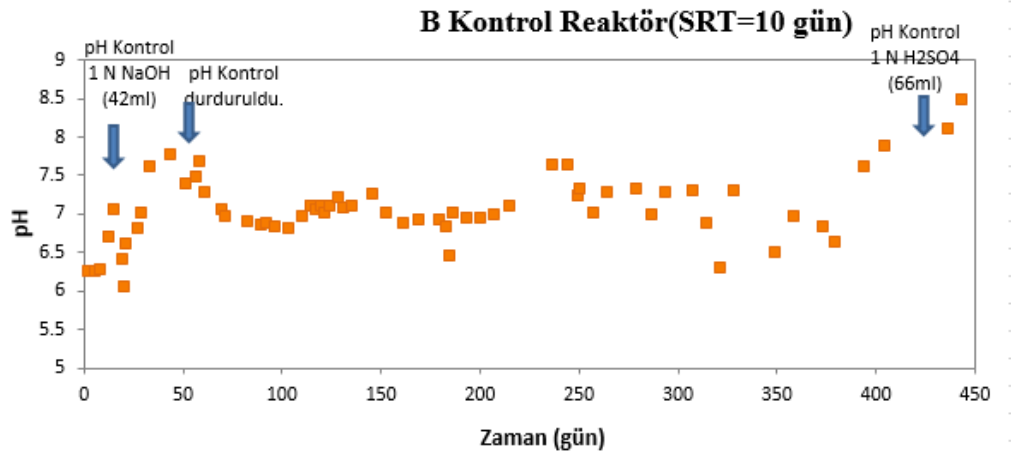
Şekil 5.1 : Çamur yaşı 10 günde işletilen kontrol reaktörü

Çamur yaşı 10 gün kontrol reaktörünün AKM ve UAKM profili Şekil 5.4'te verilmiştir. Kontrol reaktöründe aklımasyon döneminde AKM ve UAKM konsantrasyonları ortalama 4060 ± 60 mg AKM/L ve 2825 ± 45 mg UAKM/L değerlerinde gözlemlenmiştir. UAKM/AKM oranı 0,70 olarak hesaplanmıştır. Aklımasyon dönemi sonrası kontrol reaktöründe AKM ve UAKM konsantrasyonları ise yaklaşık 4040 ± 40 mg AKM/L ve 2765 ± 35 mg UAKM/L olarak ölçülmüştür. UAKM/AKM oranı ise 0,69 olarak hesaplanmıştır.



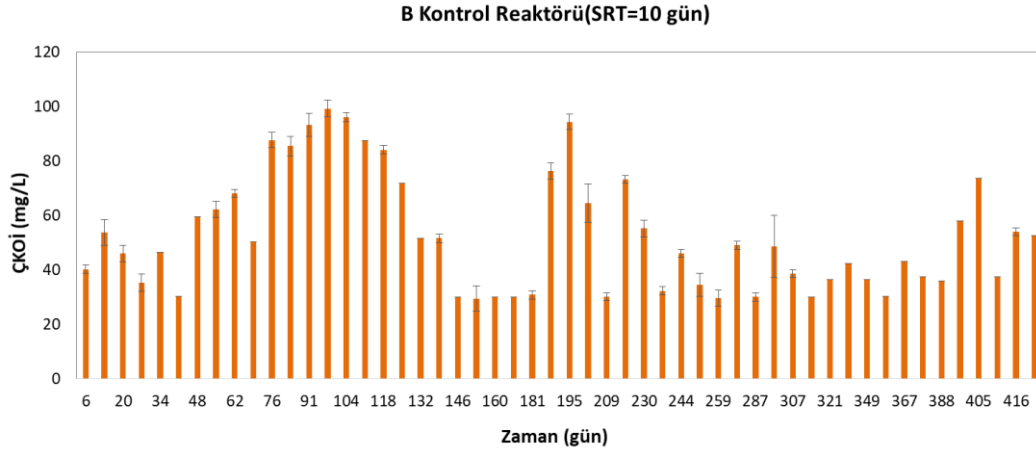
Şekil 5.2: Çamur yaşı 10 günde işletilen kontrol reaktöründe AKM ve UAKM profilleri

Kontrol reaktöründeki pH değişimi Şekil 5.5'te gösterilmiştir. Reaktöre beslenen aşı çamuru tam nitrifikasyon yapan bir atıksu arıtma tesisinden alındığı için aklımasyon döneminde kontrol reaktöründe tam nitrifikasyon gözlemlenmiş ve buna bağlı olarak reaktördeki pH değerinde düşüş gözlemlenmiştir. Bu dönemde reaktöre alkalinite ihtiyacını karşılamak için 1N NaOH ilavesi yapılmıştır. Ancak sonrasında pH kontrolü için herhangi bir kimyasal ilave edilmemiştir. Reaktörün 39. gününden itibaren pH değeri 7,12 değerinde gözlemlenmiştir.



Şekil 5.3 : Çamur yaşı 10 günde işletilen kontrol reaktöründe pH profili

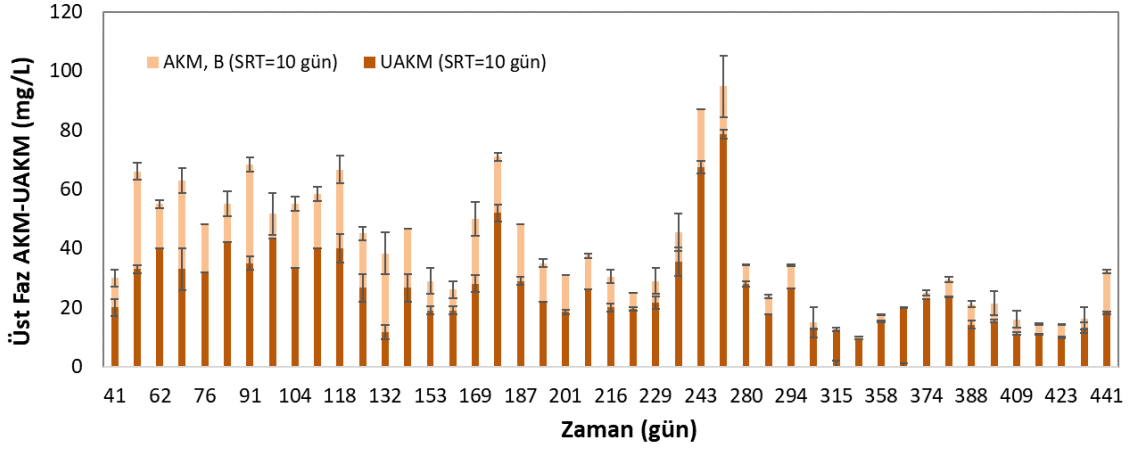
Çamur yaşı 10 gün kontrol reaktöründe ölçülen çıkış çözünmüş KOİ değerleri Şekil 5.6'da verilmektedir. Çözünmüş KOİ konsantrasyonu ortalama 50 mg/L değerlerinde gözlemlenmiştir. Kontrol reaktörünün işletildiği süreçte havalandırma pompalarında problemler yaşandığı dönemlerde çıkış ÇKOİ değerlerinde salınım görülmüştür.



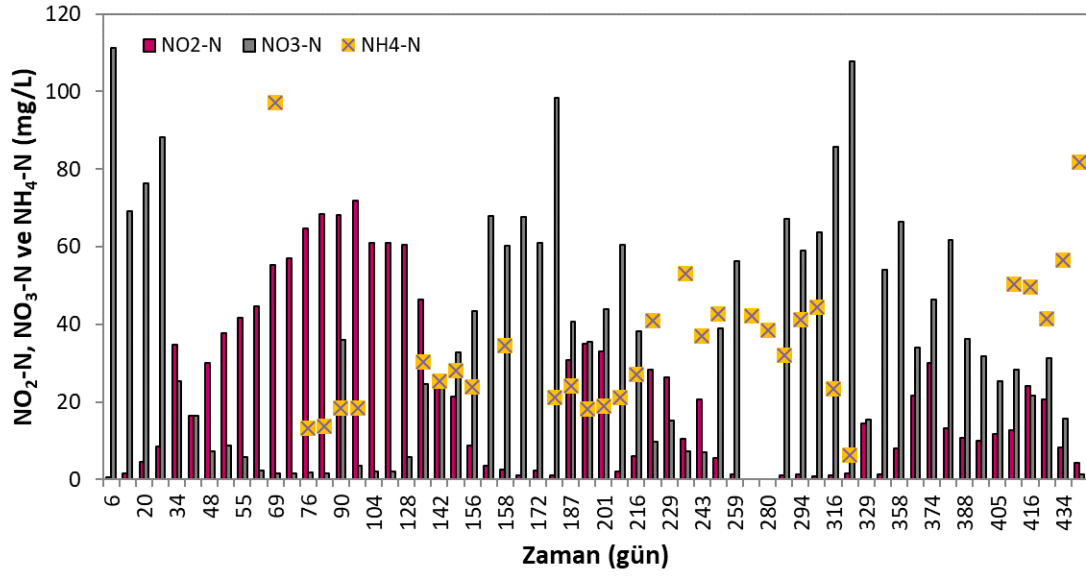
Şekil 5.4 : Çamur yaşı 10 günde işletilen kontrol reaktöründe ÇKOİ profili

Çamur yaşı 10 günde işletilen kontrol reaktöründe çevrim sonunda üst fazda yapılan AKM ve UAKM analizlerinin sonuçları Şekil 5.7’de verilmiştir. Üst fazdaki AKM ve UAKM konsantrasyonları sırasıyla yaklaşık 40 mg AKM/L ve 30 mg UAKM/L olarak ölçülmüştür. Çıkış çözünmüş KOİ profiline benzer şekilde havalandırma problemlerinin yaşandığı dönemlerde çıkışta üst fazda AKM-UAKM konsantrasyonlarında salınım görülmüştür.

Kontrol reaktöründeki amonyak azotu, nitrit ve nitrat azotları konsantrasyonları Şekil 5.8’de gösterilmiştir. Reaktöre beslenen aşı çamuru tam nitrifikasyon yapan bir atıksu arıtma tesisinden alındığı için reaktörün başlangıç döneminde tam nitrifikasyon gözlemlenebilmiştir ve çevrim sonunda yüksek konsantrasyonda nitrat azotu ölçülmüştür. Ancak aklimasyon dönemi sonrası reaktörün nitrifikasyon performansında sürekli salınımlar gözlemlenmiştir. Aklimasyon dönemi sonrası çıkışta nitrit ve nitrat konsantrasyonları sırasıyla ortalama 22,5 mg/L $\text{NO}_2\text{-N}$ ve 34 mg/L $\text{NO}_3\text{-N}$ olarak ölçülmüştür. Çamur yaşı 10 gün kontrol reaktöründe nitrifikasyon prosesinin düzelebilmesi ve kararlı hale ulaşabilmesi için kontrol reaktörü 447 gün süre ile işletilmiştir. Ancak reaktör performansında düzelme görülemediği için reaktörle ilgili yapılması planlanan tüm analizler tamamlandıktan sonra reaktörün işletilmesi sonlandırılmıştır ve çamur yaşı 10 gün mikrokirletici reaktörünün işletilmesine başlanmıştır.



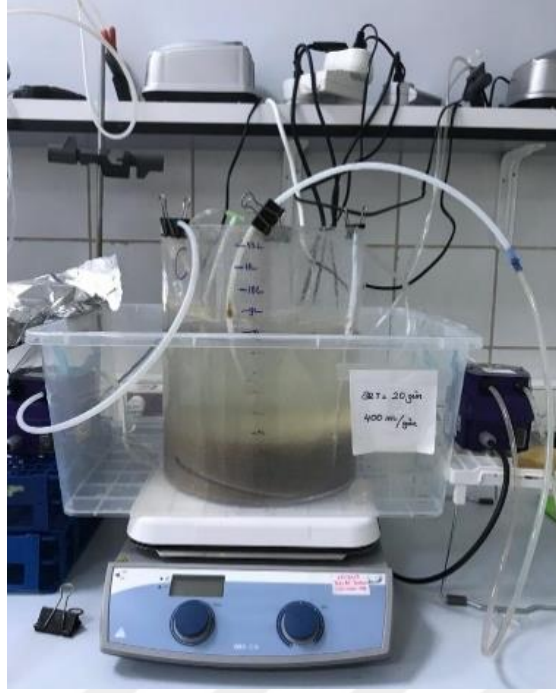
Şekil 5.5 : Çamur yaşı 10 günde işletilen kontrol reaktörünün üst fazında AKM ve UAKM profili



Şekil 5.6 : Çamur yaşı 10 günde işletilen kontrol reaktöründe $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$ ve $\text{NO}_3\text{-N}$ konsantrasyonları

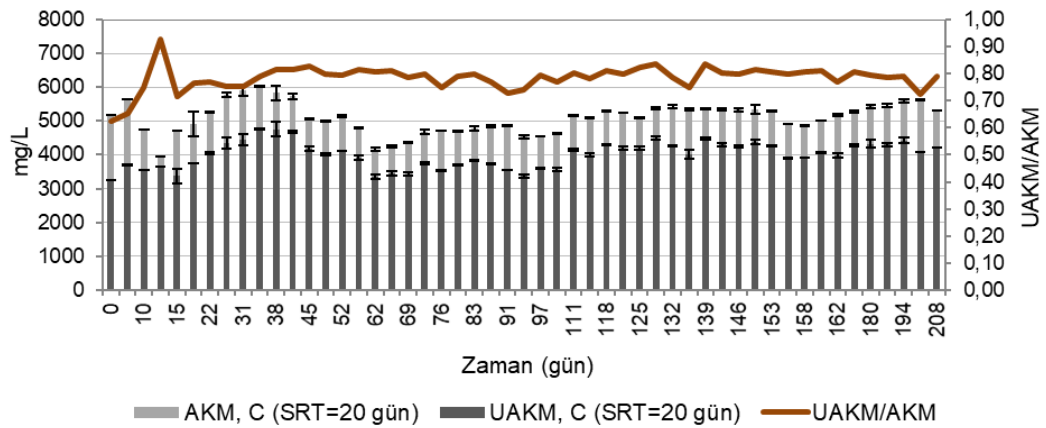
5.1.2 Çamur yaşı 20 gün kontrol reaktörü

Laboratuvar ölçekli çamur yaşı 20 gün kontrol reaktörü 208 gün süre ile işletilmiştir ve reaktörün sistem performansı aşağıda verilmiştir.



Şekil 5.7 : Çamur yaşı 20 günde işletilen kontrol reaktörü

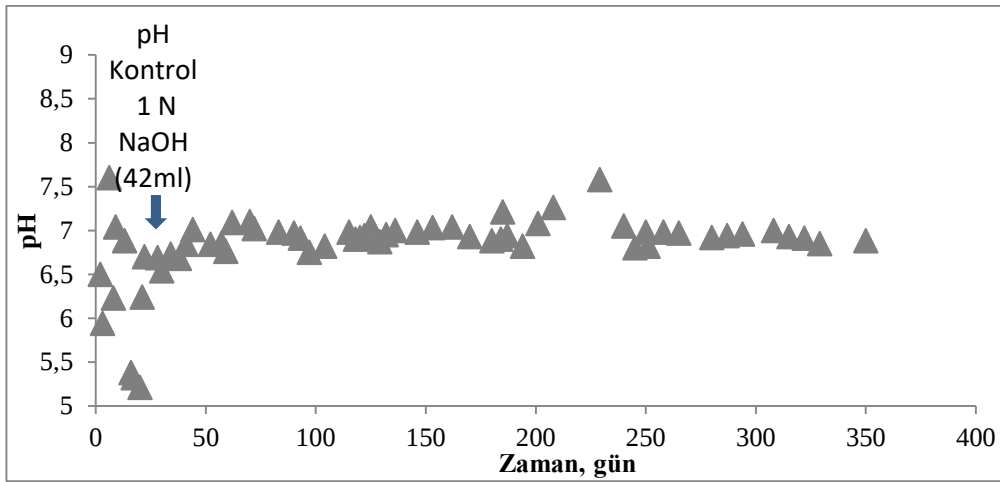
Kontrol reaktörünün AKM ve UAKM profilleri Şekil 5.10’da verilmiştir. Kontrol reaktöründe aklımasyon döneminde AKM ve UAKM konsantrasyonları ortalama 5170 ± 60 mg AKM/L ve 3995 ± 65 mg UAKM/L değerlerinde gözlemlenmiştir. UAKM/AKM oranı 0,78 olarak hesaplanmıştır. Aklımasyon dönemi sonrası kontrol reaktöründe AKM ve UAKM konsantrasyonları ise yaklaşık 5070 ± 30 mg AKM/L ve 4000 ± 35 mg UAKM/L olarak ölçülmüştür. UAKM/AKM oranı ise 0,79 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 5.8 : Çamur yaşı 20 günde işletilen kontrol reaktöründe AKM ve UAKM profilleri

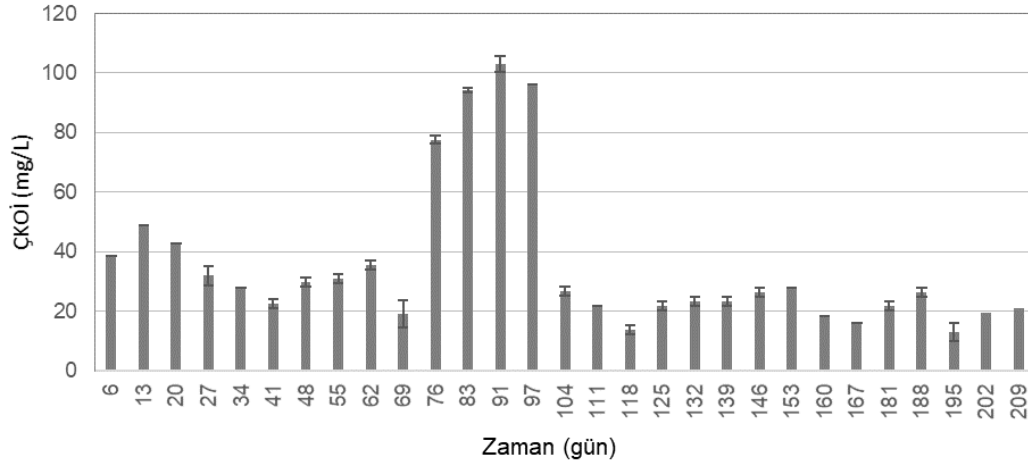
Kontrol reaktöründeki pH değişimi Şekil 5.11’de gösterilmiştir. Kontrol reaktörüne beslenen aşı çamuru tam nitrifikasyon yapan bir atıksu arıtma tesisinden alındığı ve atıksu arıtma tesisi de benzer şekilde uzun çamur yaşında işletildiği için reaktörün işletildiği süreçte tam nitrifikasyon gözlemlenmiştir.

Laboratuvar ölçekli kontrol reaktöründe nitrifikasyon reaksiyonuna bağlı olarak pH değerinde düşüş gözlemlenmiştir ve bu sebeple alkalinite ihtiyacını karşılamak için reaktörün 21. gününden itibaren 1N NaOH ilavesi yapılmıştır. Reaktörün 21. gününden itibaren pH değeri 6,97 değerinde kontrol edilmiştir.



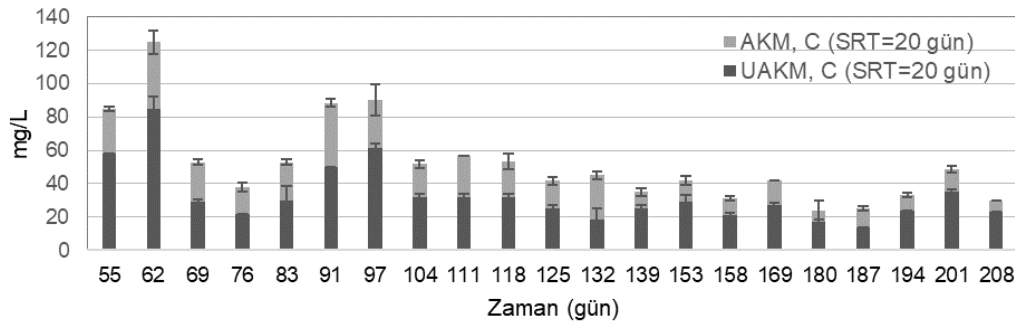
Şekil 5.9 : Çamur yaşı 20 günde işletilen kontrol reaktöründe pH profili

Kontrol reaktöründe ölçülen çıkış ÇKOİ değerleri Şekil 5.12’de verilmektedir. 20 gün çamur yaşında işletilen kontrol reaktöründe 69. gün havalandırma problemi yaşanmıştır; akabinde problem çözülmüştür ancak sistem performansı üzerindeki olumsuz etkisi yaklaşık iki çamur yaşından sonra giderilebilmiştir. Reaktörün aklımasyon döneminde çevrim sonunda üst fazdaki ÇKOİ değeri ortalama 35 mg/L değerlerinde ölçülmüştür. Havalandırma problemi yaşandığı dönemde ise çıkışta ÇKOİ değeri ortalama 95 mg/L değerine yükselmiştir. Reaktörün 104. gününden itibaren ise reaktörün işletme performansı düzelmiş ve çıkış ÇKOİ değerleri ortalama 20 mg/L değerinde gözlemlenmiştir.



Şekil 5.10 : Çamur yaşı 20 günde işletilen kontrol reaktöründe ÇKOİ profili

20 gün çamur yaşında işletilen kontrol reaktöründe çevrim sonunda üst fazda yapılan AKM ve UAKM analizlerinin sonuçları Şekil 5.13'te verilmiştir. Üst fazdaki AKM ve UAKM konsantrasyonları aklımasyon döneminde 90 ve 75 mg/L olarak ölçülmüştür. Reaktörün aklımasyon döneminin hemen sonrasında yaşanan havalandırma problemlerine bağlı olarak gözlenen çökeltme sorunundan dolayı çevrim sonunda çökeltme sonrası üst fazda AKM ve UAKM konsantrasyonları sırasıyla 65 mg/L ve 40 mg/L olarak ölçülmüştür. Reaktörün işletme koşulları düzeldikten sonraki dönemde ise üst fazda ortalama 40 mg/L AKM ve 25 mg/L UAKM değerleri gözlemlenmiştir.

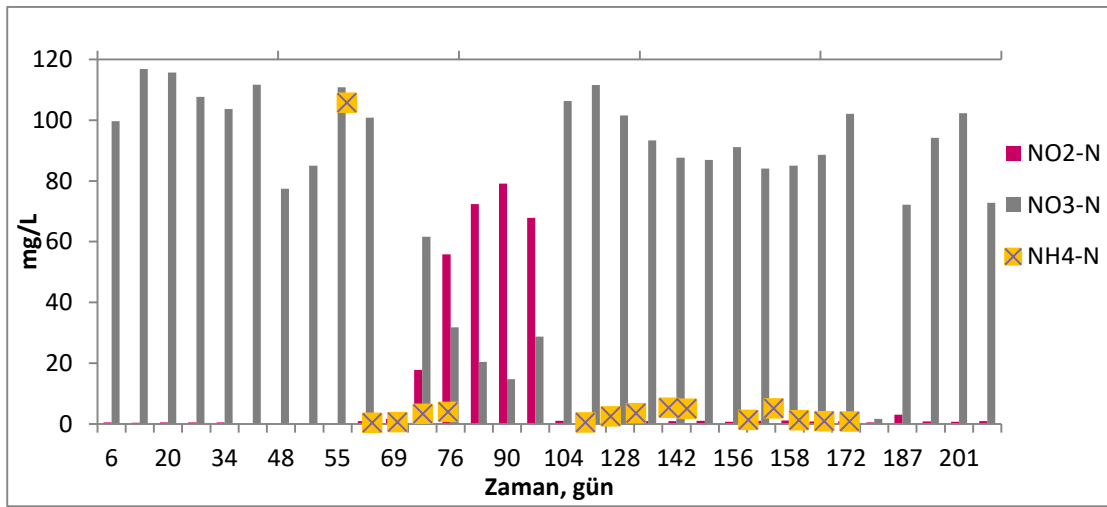


Şekil 5.11 : Çamur yaşı 20 günde işletilen kontrol reaktörünün üst fazında AKM ve UAKM profili

Laboratuvar ölçekli 20 gün çamur yaşında işletilen kontrol reaktöründeki amonyak azotu, nitrit ve nitrat azotları konsantrasyonları Şekil 5.14'te gösterilmiştir.

Çamur yaşı 20 günde işletilen kontrol reaktöründe yaşanan havalandırma probleminin etkisi 69. günde belirgin olarak görülmektedir (Şekil 5.14). Aklımasyon döneminde aşırı çamurunun özelliğine de bağlı olarak 20 çamur yaşında tam nitrifikasyon

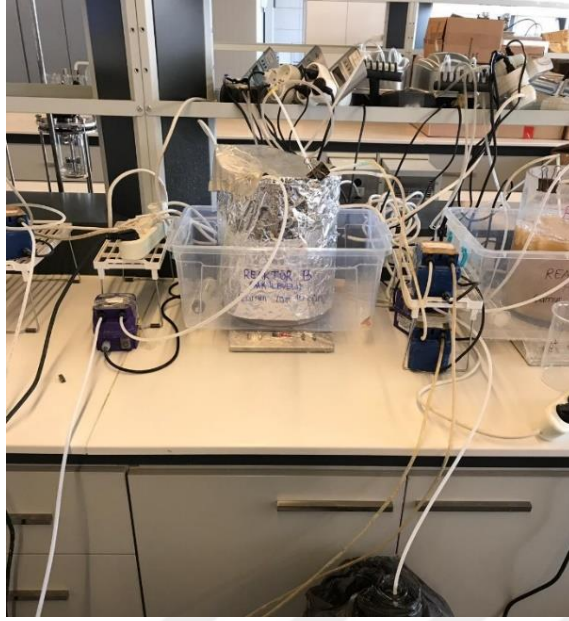
gözlemlenmiş ve çevrim sonunda çökeltme sonrası üst fazda ortalama 102 mg/L $\text{NO}_3\text{-N}$ ölçülmüştür. Havalandırma probleminin yaşandığı dönemde ise nitrifikasyon prosesi doğrudan etkilendiği için çıkışta yüksek konsantrasyonda 106 mg/L $\text{NH}_4\text{-N}$ gözlemlenmiş; nitrat konsantrasyonu ise 1,7 mg/L olarak ölçülmüştür. Çamur yaşı 20 gün olarak işletilen reaktörde yaşanan havalandırma problemi neticesinde nitrifikasyon prosesinde görülen bozulma çamur yaşı 10 gün olan sisteme oranla çok daha hızlı bir şekilde toparlanmıştır. Kontrol reaktöründeki işletme koşulları düzeldikten sonraki süreçte ise gerçekleşen nitrifikasyon reaksiyonuna bağlı olarak çıkışta ortalama 92 mg/L $\text{NO}_3\text{-N}$ ve 3 mg/L $\text{NH}_4\text{-N}$ değerleri ölçülmüştür.



Şekil 5.12 : Çamur yaşı 20 günde işletilen kontrol reaktöründe $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$ ve $\text{NO}_3\text{-N}$ konsantrasyonları

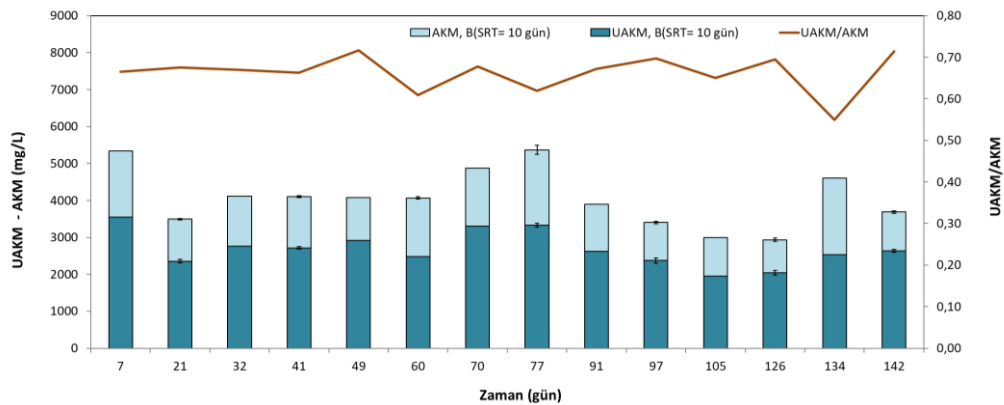
5.1.3 Çamur yaşı 10 gün mikrokirletici reaktörü

Mikrokirleticilerin aerobik koşullar altında arıtılabilirliğini ve olası kronik etkisini incelemek için 10 çamur yaşında mikrokirleticilere aklime olmak üzere 150 gün süreyle işletilmiştir (Şekil 5.15).



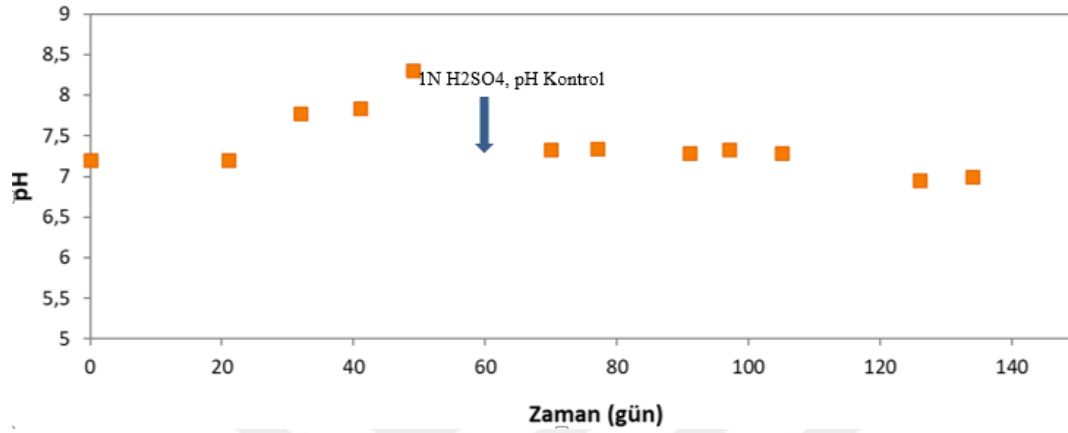
Şekil 5.13 : Çamur yaşı 10 günde işletilen mikrokirletici reaktörü

Mikrokirleticilerin laboratuvar ölçekli reaktörlerde aerobik arıtılabilirliğini araştırmak için 10 gün çamur yaşında işletilen reaktörde aşı çamuru öncelikle İbuprofen ($10\mu\text{g/L}$), Naproksen ($10\mu\text{g/L}$), Ketoprofen ($1\mu\text{g/L}$), Indomethasin ($1\mu\text{g/L}$), Mefenamik asit ($1\mu\text{g/L}$) ve Diklofenak ($1\mu\text{g/L}$) mikrokirleticilerine aklime edilmiştir. Çamur yaşı 10 gün mikrokirletici reaktörünün aklimasyon dönemi ile birlikte kararlı haldeki AKM ve UAKM profilleri Şekil 5.16’da gösterilmektedir. Aklimasyon döneminde AKM ve UAKM konsantrasyonları sırasıyla $4875\pm1360\text{ mg/L}$ ve $3130\pm695\text{ mg/L}$ değerlerinde ölçülmüştür. UAKM/AKM oranı ise 0,65 olarak hesaplanmıştır. Aklimasyon sonrası mikrokirletici reaktöründe AKM ve UAKM konsantrasyonları ise yaklaşık $4000\pm750\text{ mg AKM/L}$ ve $2630\pm440\text{ mg UAKM/L}$ olarak ölçülmüştür. UAKM/AKM oranı ise 0,66 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 5.14 : Çamur yaşı 10 günde işletilen mikrokirletici reaktöründe AKM ve UAKM profilleri

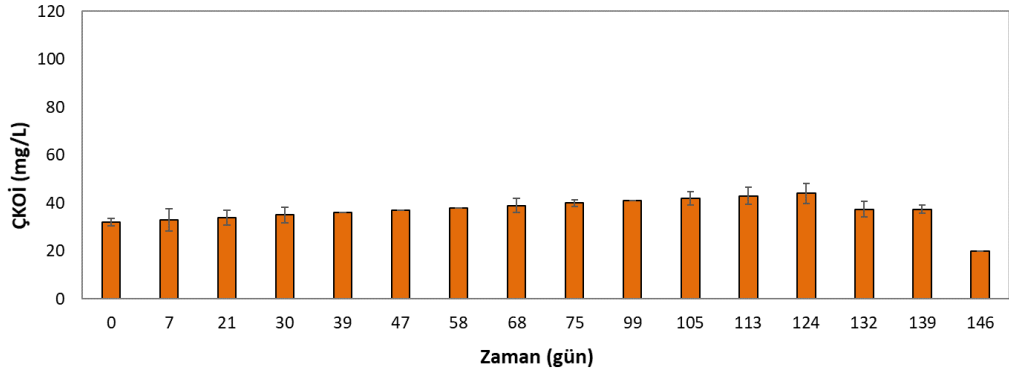
Mikrokirletici reaktöründe AKM ve UAKM konsantrasyonlarının kontrol reaktörü ile benzer değerlerde olduğu gözlemlenmiştir. Mikrokirletici reaktöründeki pH değişimi numunelerde düzenli olarak izlenmiştir (Şekil 5.17). Mikrokirletici reaktöründe pH kontrolü, 1 N sülfürik asit (H_2SO_4) çözeltisi ile yapılmıştır. Mikrokirletici reaktörünün pH'ı ortalama 7,49 değerinde kontrol edilmiştir.



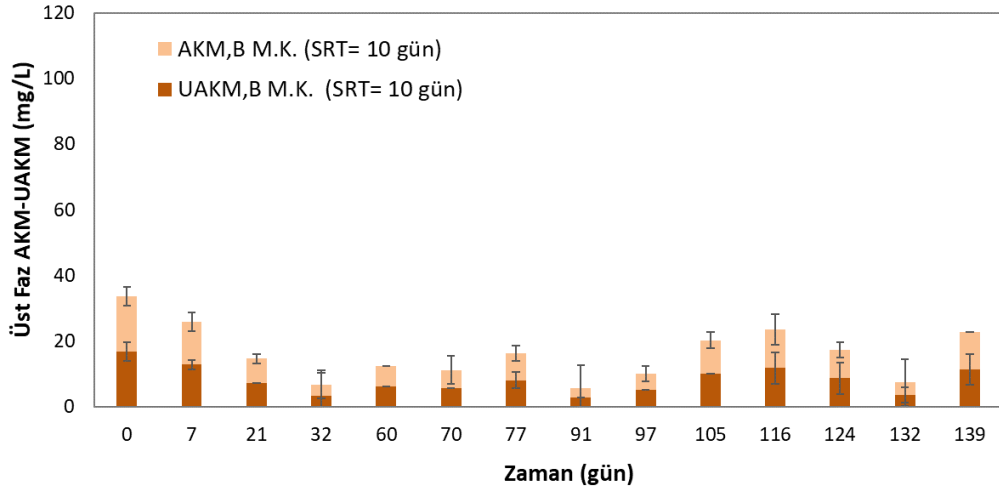
Şekil 5.15 : Çamur yaşı 10 günde işletilen mikrokirletici reaktöründe pH profili

Çamur yaşı 10 günde işletilen mikrokirletici reaktöründe besleme öncesi ölçülen çıkış çözünmüş KOİ değerleri aklimasyon döneminde ortalama 35 ± 5 mg/L değerinde iken, aklimasyon sonraki dönemde ortalama 40 ± 10 mg/L değerlerinde gözlemlenmiştir (Şekil 5.18). Kontrol ve mikrokirleticilere aklime reaktörlerde çıkış KOİ konsantrasyonunun aynı seviyelerde gözlemlenmesi, mikrokirleticilerin belirlenen çamur yaşında biyokütlenin organik maddeyi biyolojik olarak parçalamasında kronik inhibisyon etkisinin olmadığını göstermektedir.

Çamur yaşı 10 gün mikrokirletici reaktörünün çevrim sonunda üst fazda yapılan AKM ve UAKM analizlerinin sonuçları Şekil 5.19'da verilmiştir. Reaktörün aklimasyon döneminde ortalama 30 ± 10 mg/L AKM ve 20 ± 10 mg/L UAKM konsantrasyonu ölçülmüştür. Aklimasyon dönemi sonrası ise AKM ve UAKM konsantrasyonları sırasıyla yaklaşık 25 ± 10 mg AKM/L ve 20 ± 10 mg UAKM/L olarak ölçülmüştür.



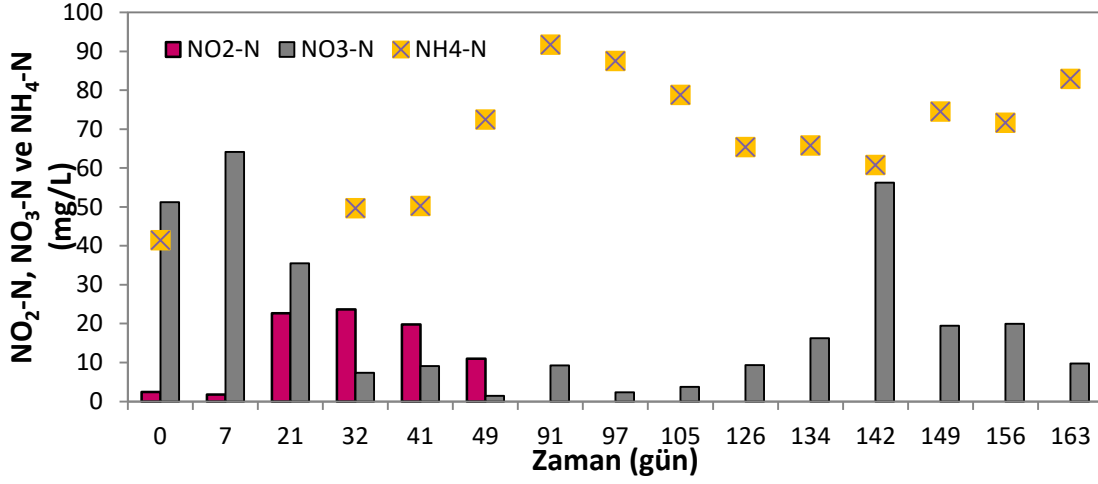
Şekil 5.16 : Çamur yaşı 10 günde işletilen mikrokirletici reaktöründe ÇKOİ profili



Şekil 5.17 : Çamur yaşı 10 günde işletilen mikrokirletici reaktörünün üst fazında AKM ve UAKM profilleri

Mikrokirletici reaktöründeki amonyak azotu, nitrit ve nitrat azotları profilleri Şekil 5.20’de gösterilmiştir. Aklımasyon dönemi öncesi çıkış akımında amonyak azotu konsantrasyonu 87 mg/L $\text{NH}_4\text{-N}$ değerlerinde iken aklımasyon sonrası çıkış akımında amonyak azotu konsantrasyonu ortalama olarak 76 mg/L $\text{NH}_4\text{-N}$ olarak ölçülmüştür.

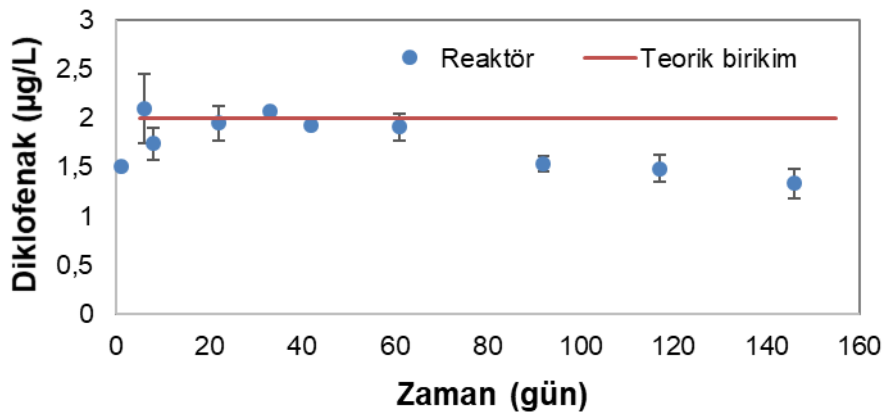
Çıkış akımında ölçülen amonyak azotu parametresi tek başına değerlendirildiğinde mikrokirletici reaktöründe nitrifikasyon veriminin kontrol reaktörüne benzer şekilde düşük olduğu görülmüştür.



Şekil 5.18 : Çamur yaşı 10 günde işletilen mikrokirletici reaktöründe NH4-N, NO2-N ve NO3-N konsantrasyonları

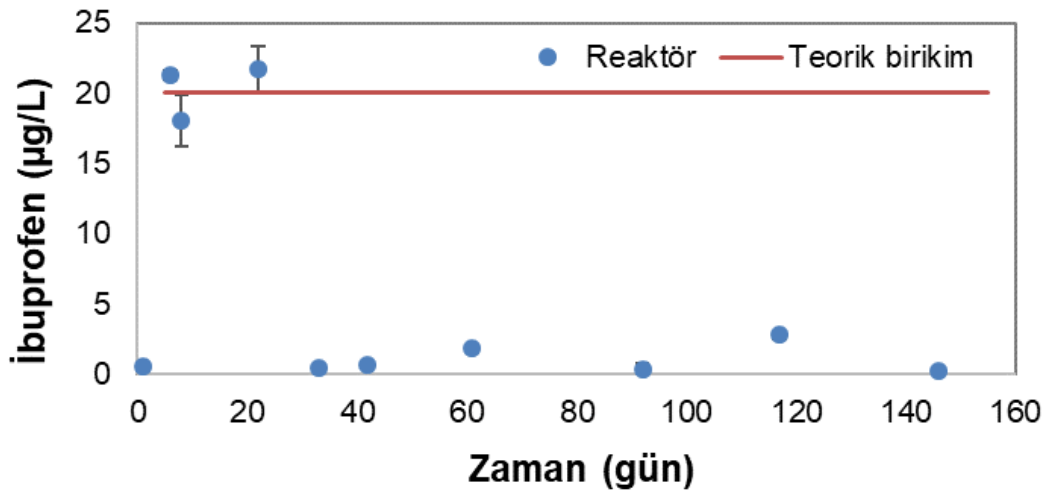
Çamur yaşı 10 günde işletilen mikrokirletici reaktörüne besleme çözeltisi ile birlikte 10 µg/L İbuprofen, 10 µg/L Naproksen, 1 µg/L Ketoprofen, 1 µg/L İndometasin, 1 µg/L Mefenamik asit ve 1 µg/L Diklofenak mikrokirleticileri beslenmektedir. Mikrokirletici reaktörleri içinde beklenen teorik mikrokirletici konsantrasyonları Şekil 5.21-5.26'ta kırmızı çizgi ile gösterilmiştir.

Çamur yaşı 10 gün mikrokirletici reaktöründe gerçekleştirilen Diklofenak ölçüm sonuçları Şekil 5.25'te verilmiştir. Reaktörün çıkış suyunda diklofenak ortalama 1,3 µg/L seviyesine kadar düşmüştür.



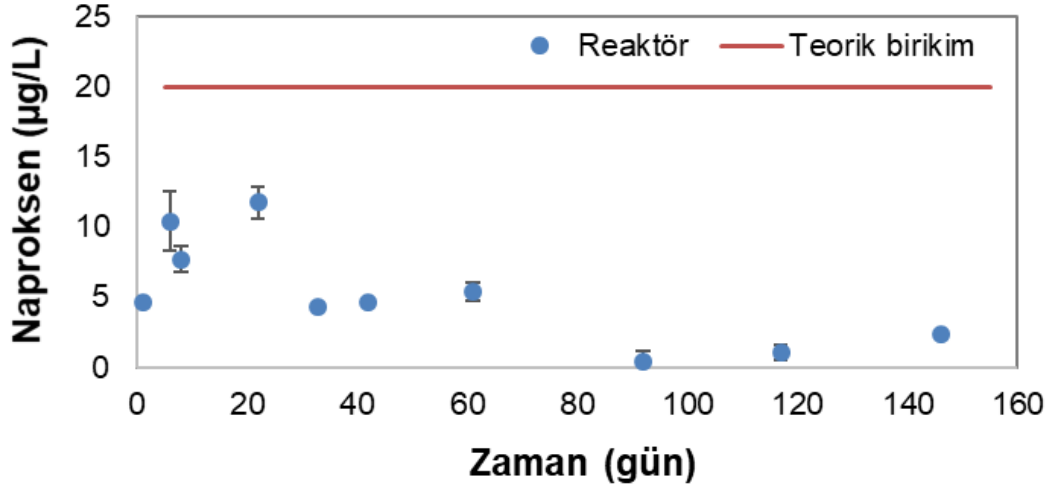
Şekil 5.19 : Çamur yaşı 10 günde işletilen mikrokirletici reaktöründe Diklofenak profili

Aklımasyon sonrası dönemde İbuprofen'in, çamur yaşı 20 gün mikrokirletici reaktörlerinden elde edilen sonuçlara benzer şekilde yüksek verimde giderildiği gözlemlenmiştir (Şekil 5.22). Çıkış akımında İbuprofen mikrokirleticisi ortalama 0,26 µg/L olarak ölçülmüştür. Çamur yaşı 20 gün mikrokirletici reaktörlerinin çıkış akımında ise 0,02 µg/L İbuprofen ölçülmüştür. Sonuçlar karşılaştırıldığında çamur yaşı 10 gün olarak işletilen reaktörde İbuprofen giderim veriminin daha düşük olduğu görülmüştür. Giderme veriminde gözlemlenen daha düşük verimin reaktörün işletimi esnasında karşılaşılan nitrifikasyon verimindeki düşüklük ile de bağlantılı olabileceği düşünülmektedir.



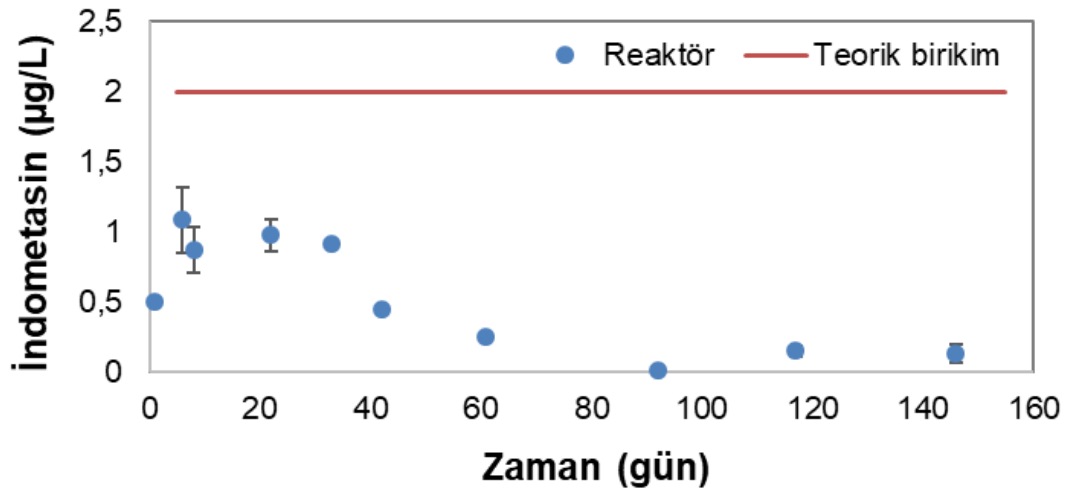
Şekil 5.20 : Çamur yaşı 10 günde işletilen mikrokirletici reaktöründe İbuprofen profili

Naproxen mikrokirleticisinin çamur yaşı 10 gün reaktörünün ilk 80 günlük döneminde çıkış akımında ölçülen konsantrasyonlarında değişim gözlemlenmiştir (Şekil 5.23). Söz konusu dönemde naproxen mikrokirleticisi ortalama 6,95 µg/L değerlerinde ölçülmüştür. Reaktörün 92. işletim gününde naproxen minimum 0,35 µg/L değerine düşmüş ve 80. ile 146. günleri arasında ortalama 1,24 µg/L değerlerinde ölçülmüştür. Naproxen'in çamur yaşı 20 gün reaktöründe giderim verimi %99,9 mertebelerinde iken çamur yaşı 10 gün reaktöründe ortalama %93,4 giderim verimi hesaplanmıştır.

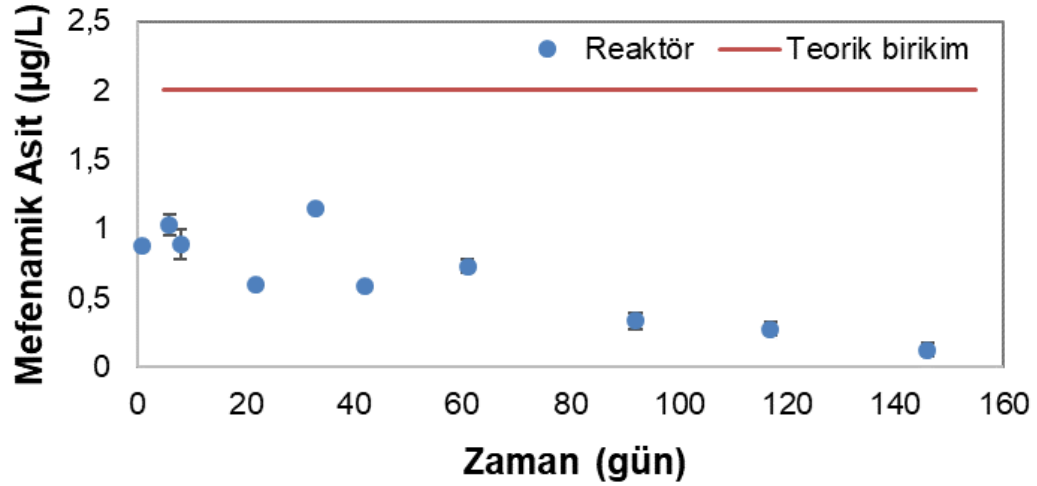


Şekil 5.21 : Çamur yaşı 10 günde işletilen mikrokirletici reaktöründe Naproksen profili

İndometasin aklımasyon sonrası dönemde reaktör içinde 146 günlük işletme süresince ortalama 0,53 µg/L olarak ölçülmüştür; reaktörün son 60 günlük döneminde ise 0,01 ile 0,13 µg/L mertebelerine düştüğü gözlemlenmiştir (Şekil 5.24). İndometasin mikrokirleticisinin çamur yaşı 10 ve 20 gün mikrokirletici reaktörlerinde önemli ölçüde giderilebildiği görülmüştür. Giderim verimleri reaktörlerde %90'ın üzerinde bulunmuştur. Mefenamik asit mikrokirleticisinin ölçülen giderim verimi işletme süresince artarak %94 mertebesine ulaşmıştır ve çıkış akımında minimum 0,13 µg/L olarak ölçülmüştür (Şekil 5.25).

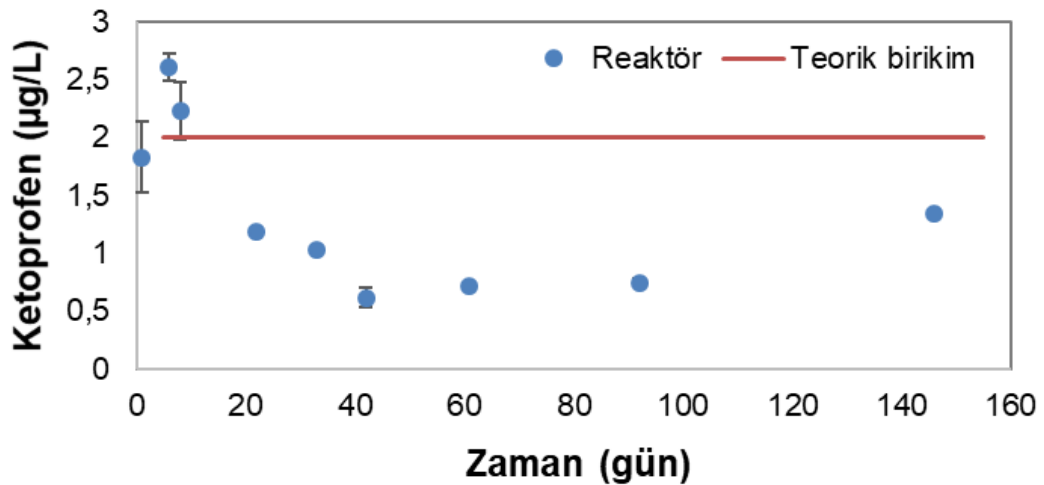


Şekil 5.22 : Çamur yaşı 10 günde işletilen mikrokirletici reaktöründe İndometasin profili



Şekil 5.23 : Çamur yaşı 10 günde işletilen mikrokirletici reaktöründe Mefenamik asit profili

Çamur yaşı 10 gün mikrokirletici reaktöründe işletme süresince çıkış akımında ölçülen Ketoprofen değerlerinde salınımlar görülmüştür (Şekil 5.26). 146 günlük işletim süresince ortalama 1,47 µg/L değerlerinde gözlemlenmiştir. Reaktörün uzun işletme koşullarında 0,61 ile 2,61 µg/L değerleri arasında salınım gösterdiği ve çamur yaşı 10 günde işletilen reaktörde ketoprofen mikrokirleticisinin önemli ölçüde giderilemediği tespit edilmiştir. Çamur yaşı 20 gün reaktöründe ise ortalama %75 mertebelerinde ketoprofen mikrokirleticisinin giderilebildiği görülmüştür.

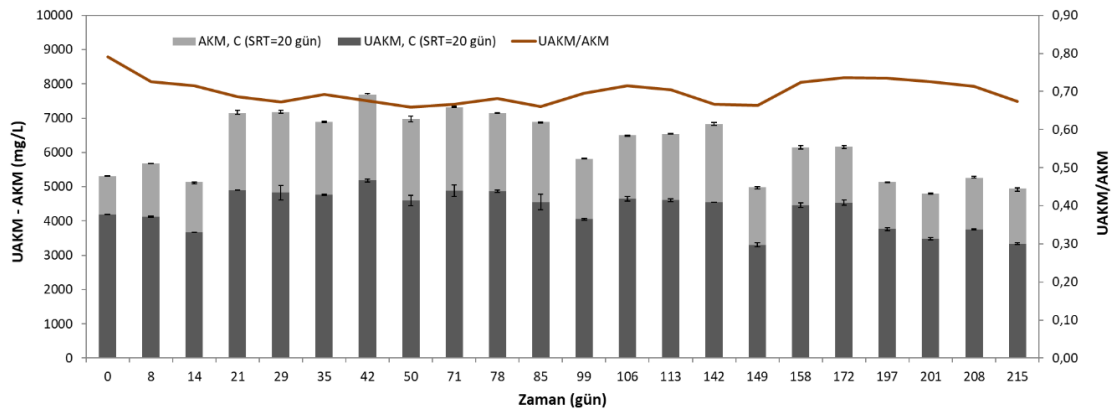


Şekil 5.24 : Çamur yaşı 10 günde işletilen mikrokirletici reaktöründe Ketoprofen profili

5.1.4 Çamur yaşı 20 gün mikrokirletici reaktörü

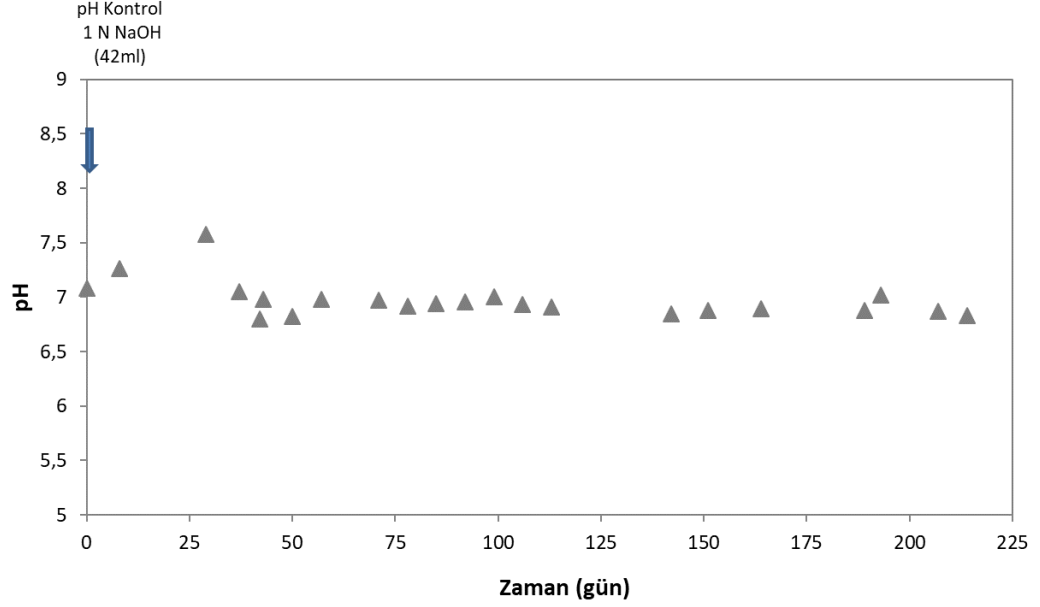
Çamur yaşı 20 gün reaktörü, mikrokirleticilerin aerobik arıtılabilirliğini ve aerobik arıtma üzerindeki olası kronik etkisini araştırmak için 229 gün süre ile işletilmiştir; mikrokirletici reaktörü ile ilgili tüm deneysel çalışma tamamlandıktan sonra reaktörün işletimi sonlandırılmıştır. Mikrokirletici reaktörünün sistem performansı aşağıda değerlendirilmiştir.

Çamur yaşı 20 günde işletilen mikrokirletici reaktörünün AKM ve UAKM profilleri Şekil 5.27’de gösterilmektedir. Aklımasyon döneminde AKM ve UAKM konsantrasyonları ortalama 6330 ± 40 mg AKM/L ve 4460 ± 30 mg UAKM/L değerlerinde gözlemlenmiştir. UAKM/AKM oranı ise 0,71 olarak hesaplanmıştır. Aklımasyon dönemi sonrası mikrokirletici reaktöründe AKM ve UAKM konsantrasyonları ise yaklaşık 6035 ± 20 mg AKM/L ve 4200 ± 30 mg UAKM/L olarak ölçülmüştür. UAKM/AKM oranı ise 0,70 olarak hesaplanmıştır.



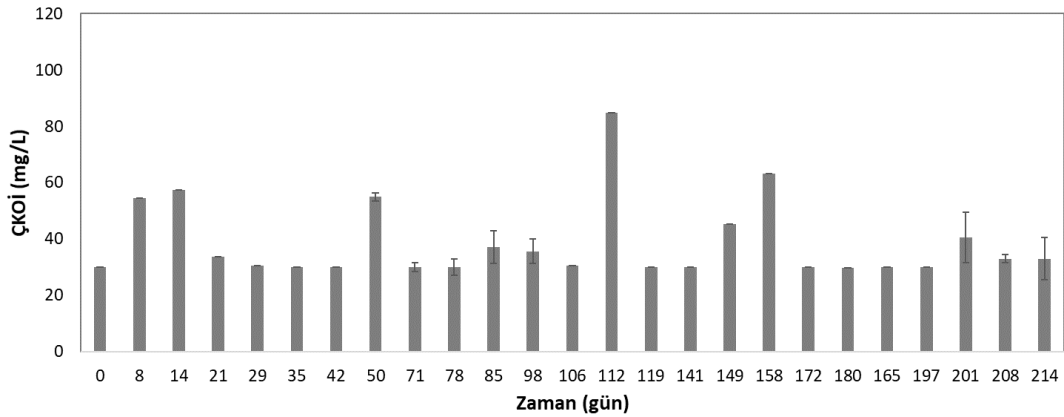
Şekil 5.25 : Çamur yaşı 20 günde işletilen mikrokirletici reaktöründe AKM ve UAKM profilleri

Mikrokirletici reaktöründeki pH değişimi düzenli olarak izlenmiştir (Şekil 5.28). Kontrol reaktöründe olduğu gibi tam nitrifikasyonun gerçekleşmesinden dolayı gerekli alkaliniteyi sağlamak için 1 N NaOH ilavesi yapılarak mikrokirletici reaktörünün pH değeri ortalama 6,97 değerinde kontrol edilmiştir.



Şekil 5.26 : Çamur yaşı 20 günde işletilen mikrokirletici reaktöründe pH profili

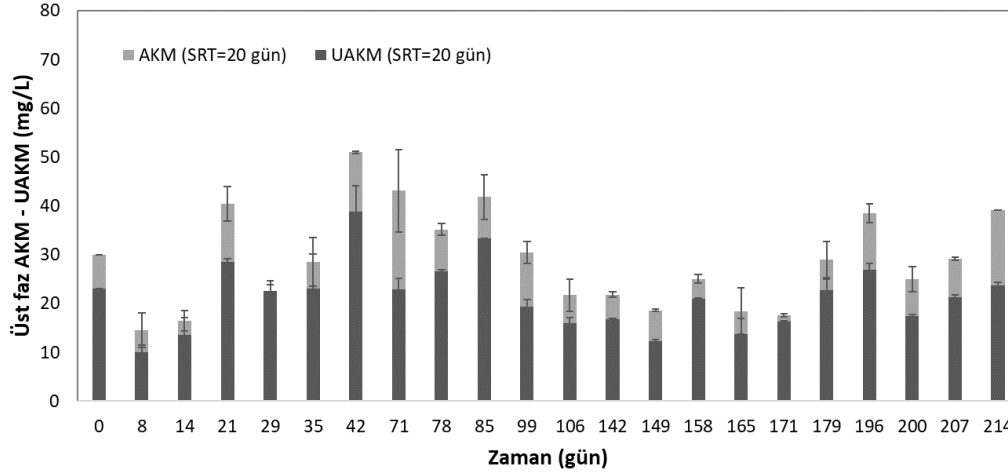
Mikrokirletici reaktöründe çevrim sonunda çökelme sonrası üst fazda ölçülen çıkış çözülmüş KOİ değerleri Şekil 5.29’da verilmektedir. Çözülmüş KOİ konsantrasyonu, aklımasyon döneminde ortalama 40 mg/L değerinde ölçülmüştür. Aklımasyon sonrası dönemde ise Çözülmüş KOİ konsantrasyonu ortalama 35 mg/L değerlerinde gözlemlenmiştir. Kontrol ve mikrokirletici reaktörlerinde çıkış KOİ konsantrasyonu aynı seviyelerde ölçülmesi, mikrokirleticilerin çamur yaşı 20 günde aerobik artılabilirliğe kronik inhibisyon etkisinin olmadığını göstermektedir.



Şekil 5.27 : Çamur yaşı 20 günde işletilen mikrokirletici reaktöründe ÇKOİ profili

Çamur yaşı 20 günde işletilen mikrokirletici reaktöründe çevrim sonunda üst fazda yapılan AKM ve UAKM analizlerinin sonuçları Şekil 5.30’da verilmiştir.

Reaktörün üst fazında AKM ve UAKM konsantrasyonları sırasıyla 30 mg/L ve 20 mg/L olarak ölçülmüştür. Çamur yaşı 20 günde işletilen kontrol reaktöründe ise benzer şekilde üst fazda ortalama 40 mg/L AKM ve 25 mg/L UAKM değerleri gözlemlenmiştir.

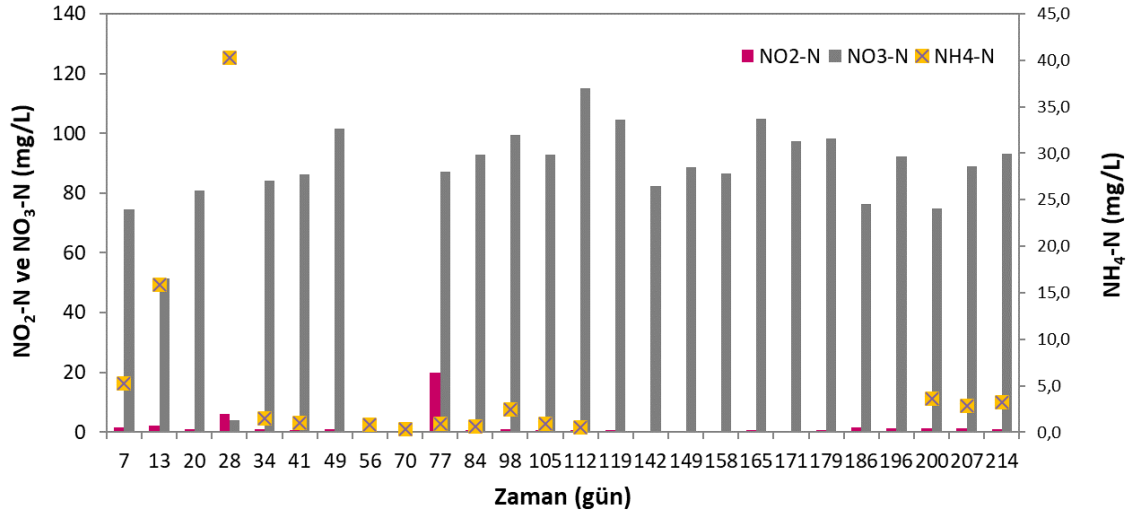


Şekil 5.28 : Çamur yaşı 20 günde işletilen mikrokirletici reaktörünün üst fazında AKM ve UAKM profili

Laboratuvar ölçekli 20 gün çamur yaşında işletilen mikrokirletici reaktöründeki amonyak azotu, nitrit ve nitrat azotları konsantrasyonları Şekil 5.31’te gösterilmiştir.

Çamur yaşı 20 günde işletilen mikrokirletici reaktöründe aşı çamurunun özelliğine de bağlı olarak 20 çamur yaşında tam nitrifikasyon gözlemlenmiş ve çevrim sonunda çökeltme sonrası çıkışta üst fazda ortalama 93 mg/L $\text{NO}_3\text{-N}$, 1 mg/L $\text{NO}_2\text{-N}$ ve 1,9 mg/L $\text{NH}_4\text{-N}$ ölçülmüştür.

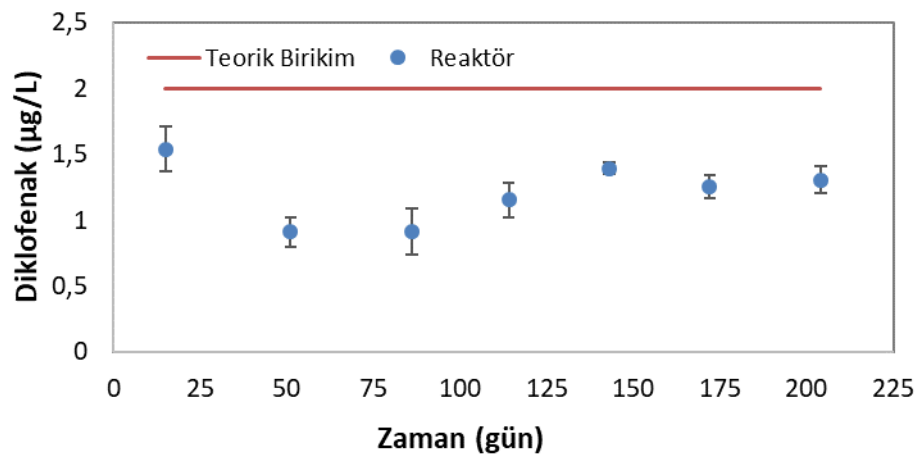
Çamur yaşı 20 günde işletilen mikrokirletici ve kontrol reaktörleri karşılaştırıldığında, mikrokirleticilere aklımasyon sonrası ibuprofen, naproksen, ketoprofen, indometasin, mefenamik asit ve diklofenak mikrokirleticilerinin biyokütlenin nitrifikasyon prosesi üzerinde kronik inhibisyon etkisinin olmadığı sonucuna varılmıştır.



Şekil 5.29 : Çamur yaşı 20 günde işletilen mikrokirletici reaktöründe NH4-N, NO2-N ve NO3-N konsantrasyonları

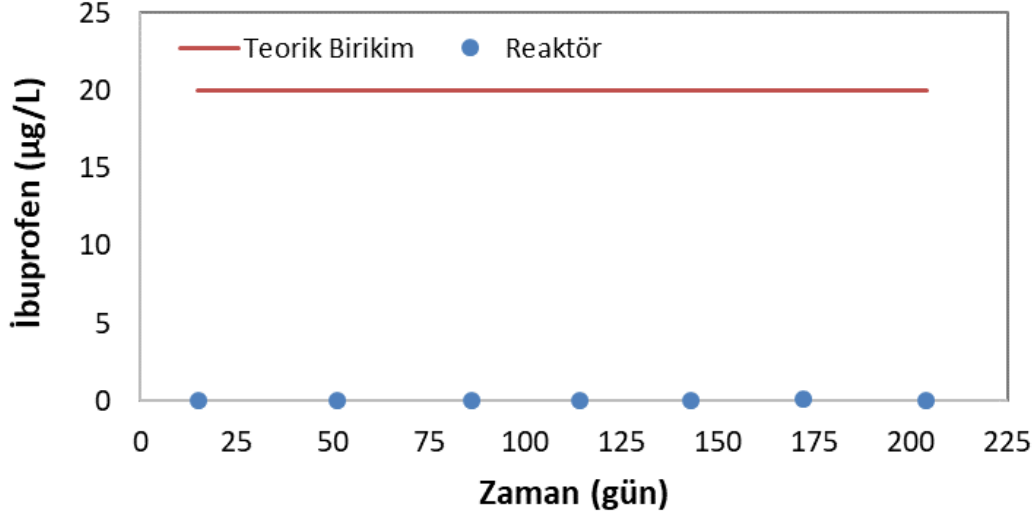
Çamur yaşı 20 günde işletilen mikrokirletici reaktörüne besleme çözeltisi ile birlikte 10 µg/L İbuprofen, 10 µg/L Naproksen, 1 µg/L Ketoprofen, 1 µg/L İndometasin, 1 µg/L Mefenamik asit ve 1 µg/L Diklofenak mikrokirleticileri beslenmektedir. Mikrokirletici reaktörleri içinde beklenen teorik mikrokirletici konsantrasyonları Şekil 5.32-37’de kırmızı çizgi ile gösterilmiştir.

Çamur yaşı 20 gün mikrokirletici reaktöründe gerçekleştirilen Diklofenak ölçüm sonuçları Şekil 5.32’de verilmiştir. Reaktörün çıkış suyunda Diklofenak ortalama 1,16 µg/L seviyesinde gözlemlenmiştir.

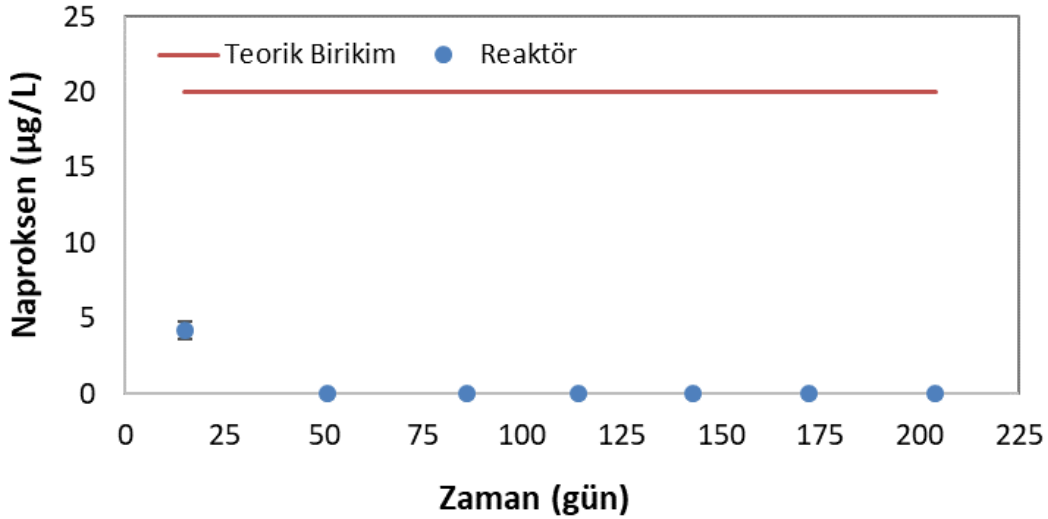


Şekil 5.30 : Çamur yaşı 20 günde işletilen mikrokirletici reaktöründe Diklofenak profili

İbuprofen ve Naproksen mikrokirleticilerinin çamur yaşı 20 günde aklımasyon sonrası tamamen giderildiği görülmüştür (Şekil 5.33 ve Şekil 5.34). İbuprofen ve Naproksen aklımasyon sonrasında reaktörlerde sırasıyla ortalama 0,02 ve 0,01 µg/L değerlerinde ölçülmüştür.



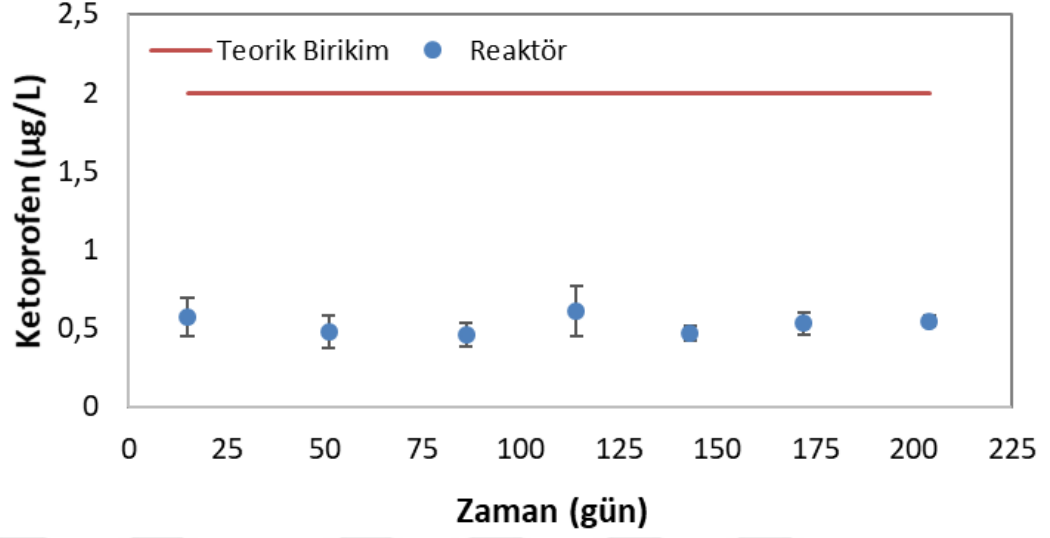
Şekil 5.31 : Çamur yaşı 20 günde işletilen mikrokirletici reaktöründe İbuprofen profili



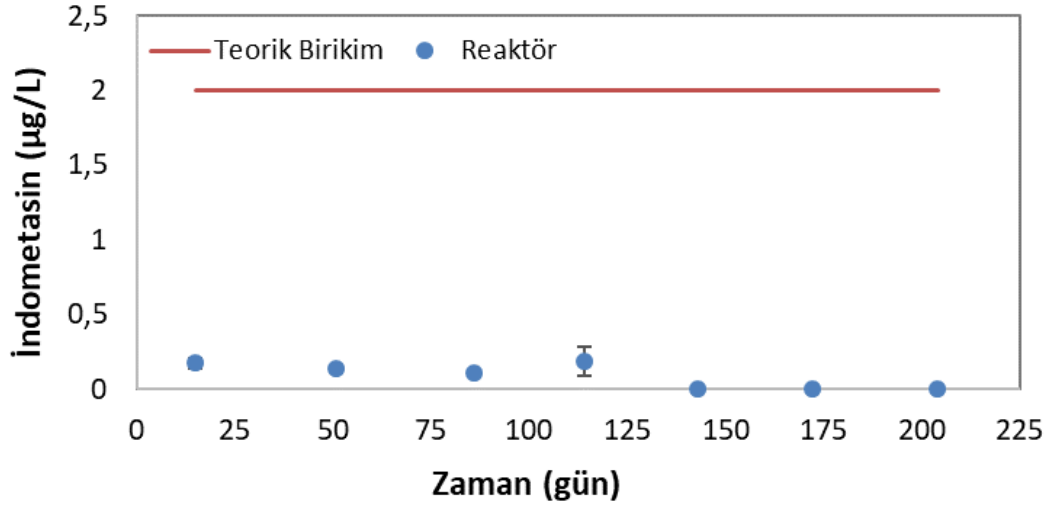
Şekil 5.32 : Çamur yaşı 20 günde işletilen mikrokirletici reaktöründe Naproksen profili

Reaktöre beslenen Ketoprofen reaktör içinde 0,51 µg/L değerinde ölçülmüştür (Şekil 5.35). Reaktördeki teorik birikime göre ketoprofen giderim verimi %75 olarak hesaplanmıştır.

İndometasin aklımasyon sonrası dönemde reaktör içinde 204 günlük işletme süresince ortalama 0,09 $\mu\text{g/L}$ olarak ölçülmüştür(Şekil 5.36).

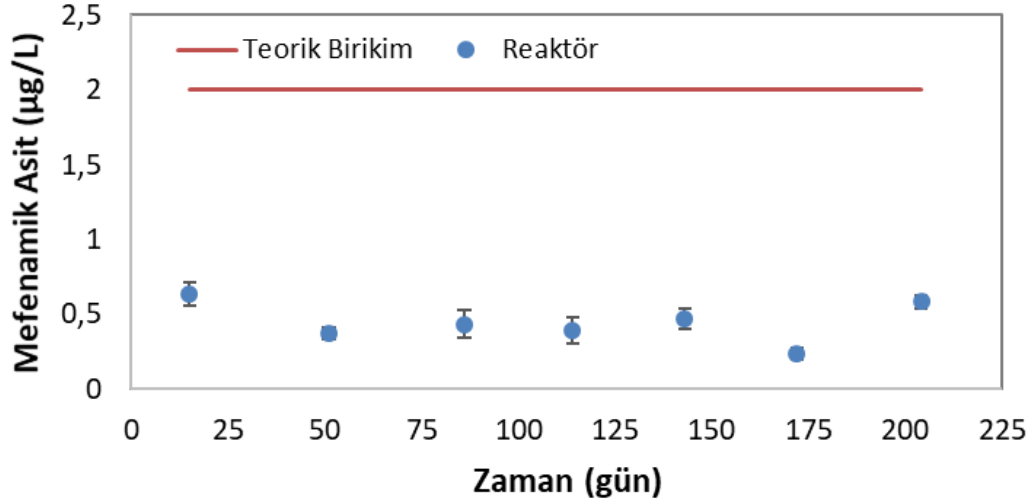


Şekil 5.33 : Çamur yaşı 20 günde işletilen mikrokirletici reaktöründe Ketoprofen profili



Şekil 5.34 : Çamur yaşı 20 günde işletilen mikrokirletici reaktöründe İndometasin profili

Laboratuvar ölçekli mikrokirletici reaktörü içinde ölçülen Mefenamik asit konsantrasyonu da işletme süresince ufak salınımlar göstermiştir. 204 günlük işletim süresince ortalama 0,45 $\mu\text{g/L}$ değerlerinde gözlemlenmiştir; reaktördeki teorik birikime göre giderim verimi %77,5 olarak hesaplanmıştır (Şekil 5.37).



Şekil 5.35 : Çamur yaşı 20 günde işletilen mikrokirletici reaktöründe Mefenamik Asit profili

5.2 Respirometrik Analizlerle Mikrokirleticilerin Akut ve Kronik Etkisinin Belirlenmesi

5.2.1 Respirometrik analizlerle mikrokirleticilerin akut etkisinin belirlenmesi

10 ve 20 gün çamur yaşlarında işletilen ve mikrokirletici ilavesi yapılmadan işletilen reaktörler, kararlı hale ulaştıktan sonra ilk defa mikrokirleticiye maruz kaldığında vereceği cevabı, yani akut etkiyi değerlendirmek üzere, bu reaktörlerden alınan biyokütle örnekleriyle respirometrik analizler gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 5.1 : Farklı mikrokirletici konsantrasyonlarının akut etkilerinin belirlenmesi için gerçekleştirilen respirometrik analizlerin işletme koşulları

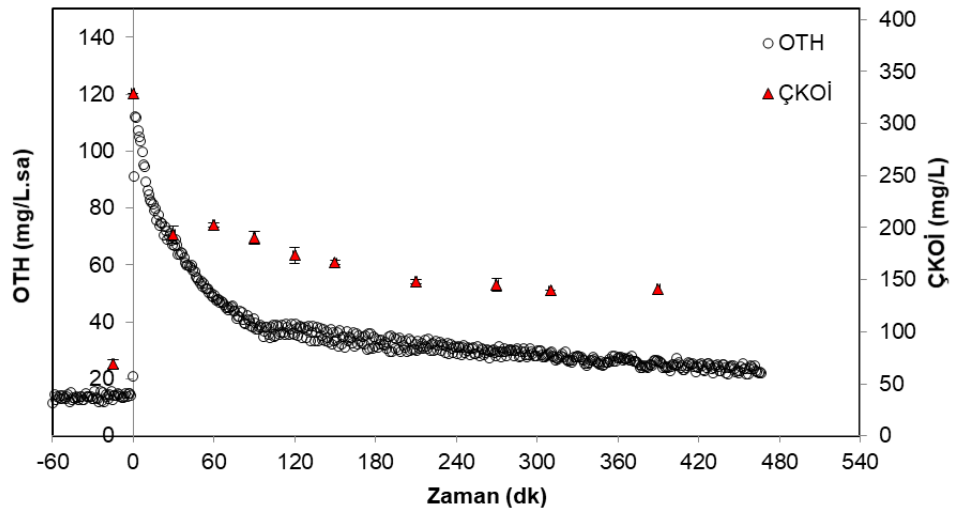
Çamur Yaşı (gün)	MK* ilavesi (µg/L)	Beslenen ÇKOİ (mg/L)	Başlangıç AKM (mg/L)	Başlangıç UAKM (mg/L)	Ibuprofen, Naproxen (µg/L)	Diklofenak, Ketoprofen, Mefenamik Asit, İndometasin (µg/L)	Nitrifikasyon İnhibitörü (g)	F/M
10	0	200	2030	1360	-	-	-	0,15
	10		1740	1100	10	1	-	0,17
20	0	100	1100	870	-	-	-	0,11
	10		1310	990	10	1	-	0,10

*MK: Mikrokirletici

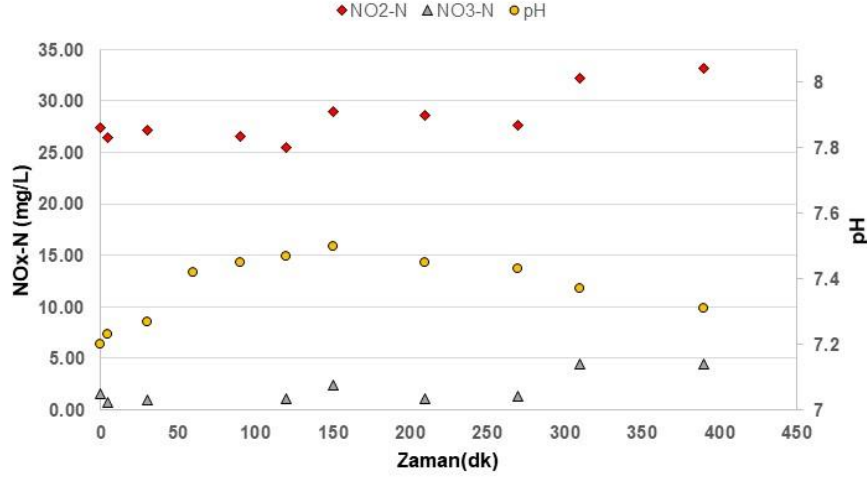
Tüm setlere OTH profili içsel solunum fazı seviyelerine indiği zaman deneyler sonlandırılmıştır. Respirometrik deneyler boyunca tüm setlerden belirli aralıklarla Çözünmüş Kimyasal Oksijen İhtiyacı (ÇKOİ), nitrit ve nitrat analizleri için numuneler alınmış ve reaktör içindeki pH izlenmiştir. Gerçekleştirilen deney setlerinin işletme koşulları Çizelge 5.1’te verilmektedir.

5.2.1.1 Çamur yaşı 10 gün reaktörü ile gerçekleştirilen respirometrik analizlerle mikrokirleticilerin akut etkisinin belirlenmesi

Çamur yaşı 10 gün olarak işletilen sistemde nitrifikasyon tam olarak gerçekleşmemektedir. Çamur yaşı 10 gün olarak işletilen reaktörden alınan biyokütle ile mikrokirletici ilavesinin yapılmadığı kontrol setinden elde edilen OTH ve ÇKOİ profili Şekil 5.38’de verilmiştir. Elde edilen respirograma göre, besleme yapılmadan önce ölçülen b_H değeri 13,5 mg/L/sa olup beslemenin hemen sonrasında en yüksek OTH 112 mg/L/sa olarak ölçülmüştür. Başlangıç ÇKOİ konsantrasyonu 329 mg/L’den 390. dakika içinde 141 mg/L’ye düştüğü görülmektedir. Kontrol setinde, beslenen substratın tamamının kullanılmadığı, çıkışta 141 mg/L ÇKOİ kaldığı görülmektedir (Şekil 5.38). Reaktör içindeki AKM ve UAKM konsantrasyonları başlangıçta sırasıyla 2030 mg/L ve 1360 mg/L olarak ölçülmüştür. Respirometrik deneylerde nitrit ve nitrat analizleri yapılmış ve deney süresince pH izlenmiştir (Şekil 5.39).

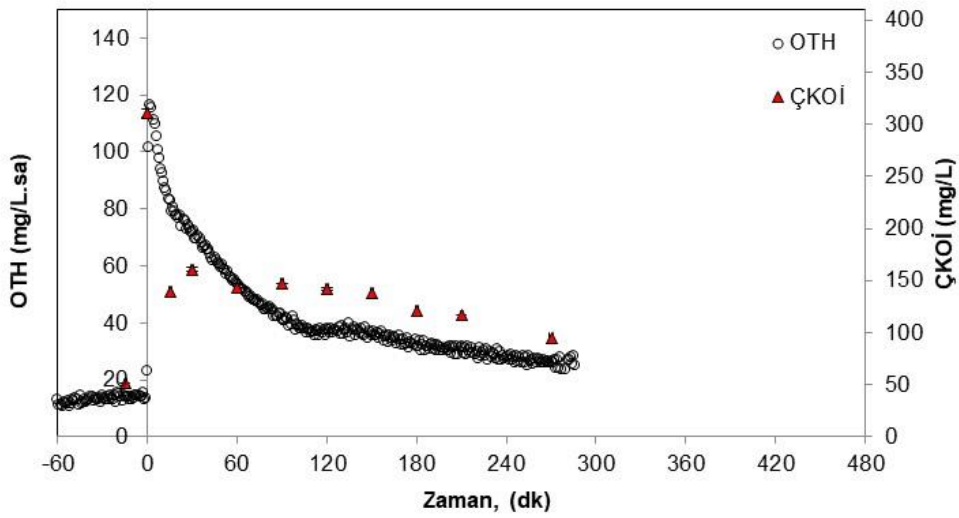


Şekil 5.36 : Kontrol setinde elde edilen OTH ve ÇKOİ profili (Çamur yaşı 10 gün)

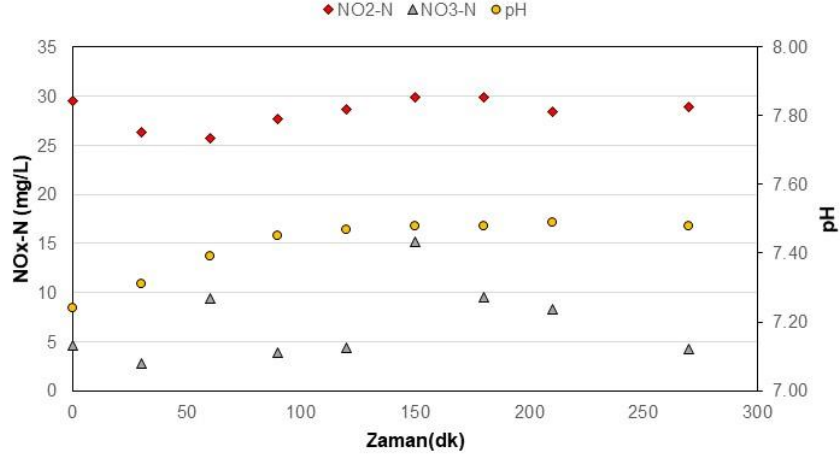


Şekil 5.37 : Kontrol setinde elde edilen NOx-N ve pH profili (Çamur yaşı 10 gün)

Şekil 5.40'ta 10 µg/L mikrokirleticinin ilave edildiği durumda elde edilen OTH ve ÇKOİ profilleri verilmiştir. Besleme yapılmadan önce ölçülen b_H değeri 13,3 mg/L/sa olup beslemenin sonrasında en yüksek OTH 116 mg/L/sa değerine ulaştığı görülmüştür. ÇKOİ profili incelendiğinde, beslenen substratın tamamının giderilmediği, deney sonunda 95 mg/L ÇKOİ kaldığı görülmektedir. Respirometrik deneylerde ölçülen nitrit ve nitrat parametreleri deney süresince izlenen pH değerleri ile birlikte Şekil 5.41'de sunulmuştur. Reaktör içindeki AKM ve UAKM konsantrasyonları başlangıçta sırasıyla 1740 mg/L ve 1100 mg/L olarak ölçülmüştür.

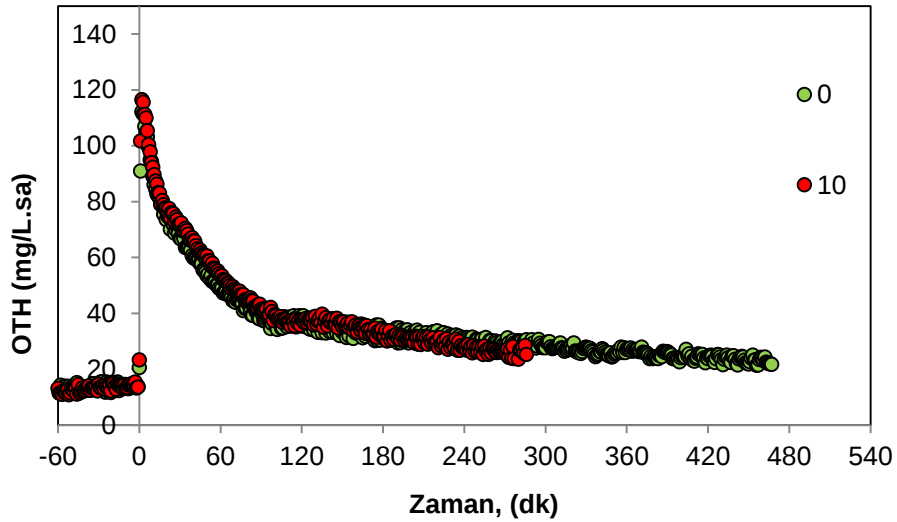


Şekil 5.38 : 10 µg/L mikrokirletici ilave edilen deney setine ait OTH ve ÇKOİ profili (Çamur Yaşı 10 gün)



Şekil 5.39 : 10 µg/L mikrokirletici ilave edilen sette NOx-N ve pH profili (Çamur yaşı 10 gün)

Şekil 5.42’de çamur yaşı 10 gün olarak işletilen reaktörden alınan biyokütle örnekleri ile gerçekleştirilen respirometrik analizlerden elde edilen bulgular karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. Tüm setlerde genel olarak substrat konsantrasyonunun azalmasıyla biyokütlenin oksijen tüketim hızlarının da b_H seviyesine düşmeye başladığı görülmüştür. Yürütülen respirometre deneylerinde b_H seviyelerinin tüm deney setlerinde 10,4 ila 13,8 mg/L/sa değerleri arasında görülmüştür. 10 µg/L mikrokirletici ilavesi ile elde edilen OTH profilinin kontrol örneğinden çok farklı olmadığı görülmektedir.

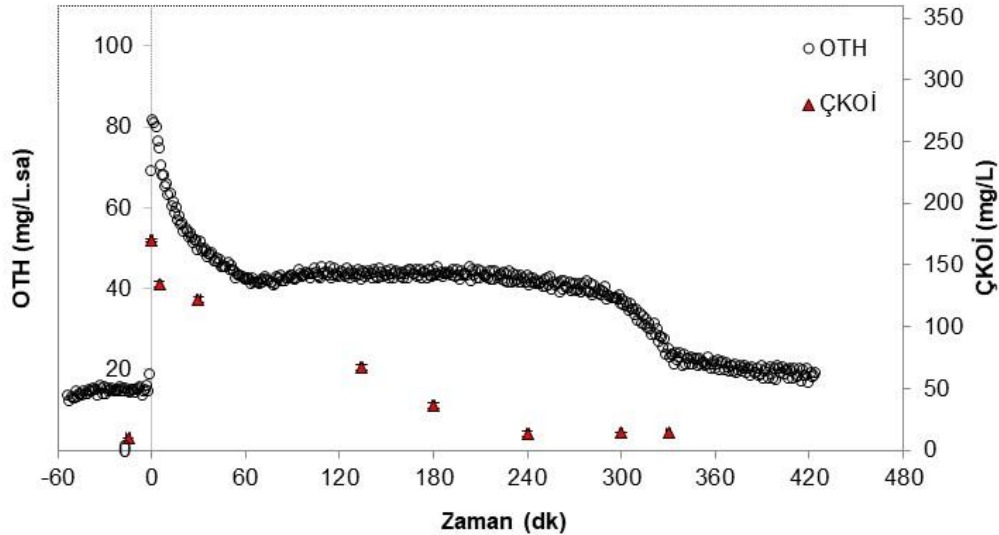


Şekil 5.40 : Çamur yaşı 10 gün olarak işletilen reaktörden alınan biyokütleyle 0 ve 10 µg/L mikrokirletici ilavesi ile elde edilen OTH profilleri

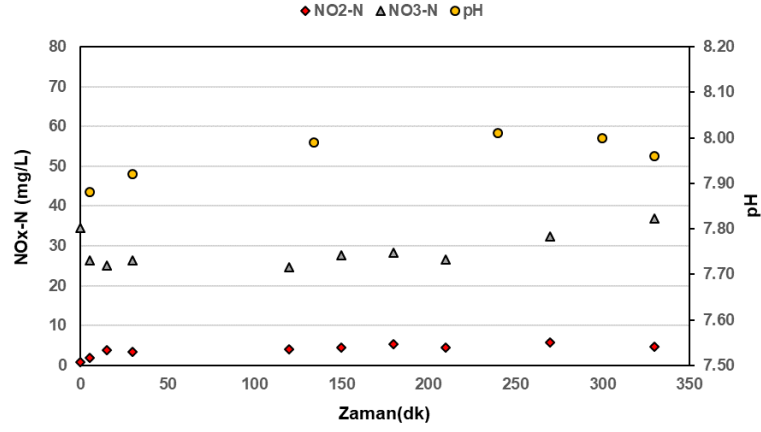
5.2.1.2 Çamur yaşı 20 gün reaktörü ile gerçekleştirilen respirometrik analizlerle mikrokirleticilerin akut etkisinin belirlenmesi

Çamur yaşı 20 gün olarak işletilen reaktörden alınan biyokütle örnekleri ile farklı mikrokirleticiler konsantrasyonlarının akut etkisi iki farklı respirometrik deney setinde gerçekleştirilmiştir. Karbon giderimi ve nitrifikasyon prosesleri birlikte değerlendirilmiştir.

Şekil 5.43, mikrokirleticiler ilavesinin yapılmadığı kontrol setinden elde edilen OTH ve KOİ profilini göstermektedir. Elde edilen respirograma göre, besleme yapılmadan önce ölçülen b_H değeri 14,5 mg/L/sa olup beslemenin hemen sonrasında en yüksek OTH 82 mg/L/sa olarak ölçülmüştür. Deneyin 240. dakikasında KOİ'nin yaklaşık tamamının tükendiği, ortamda 14 mg/L ÇKOİ kaldığı görülmektedir. Çamur yaşı 20 gün olarak işletilen reaktörlerde gerçekleştirilen performans izleme analizlerinde tam nitrifikasyon gerçekleştiği ve ortalama 110 mg/L nitrat azotu oluştuğu bilinmektedir. Benzer şekilde, respirometrik analizlerde de, pepton karışımı içinde bulunan yaklaşık 15 mg/L amonyağın çok düşük miktarda nitrit azotunun ara birikimi ile tamamen nitrate dönüştüğü görülmektedir (Şekil 5.44). Reaktör içindeki AKM ve UAKM konsantrasyonları başlangıçta sırasıyla 1470 mg/L ve 1090 mg/L olarak ölçülmüştür.

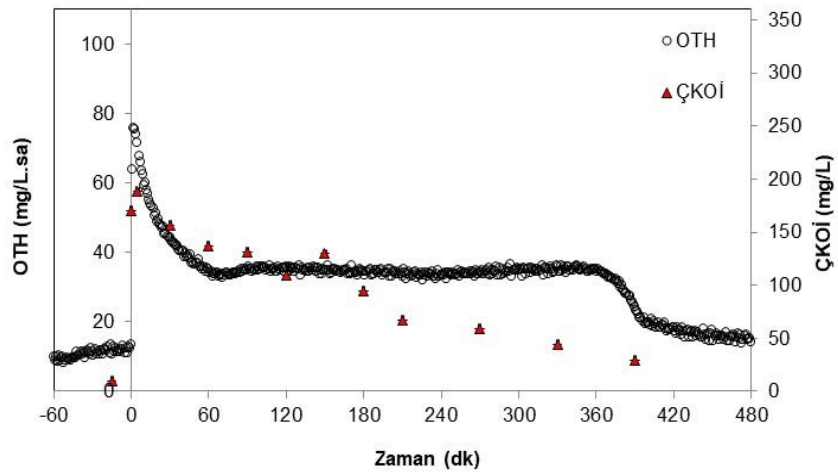


Şekil 5.41 : Kontrol setinde elde edilen OTH ve ÇKOİ profili (Çamur yaşı 20 gün)

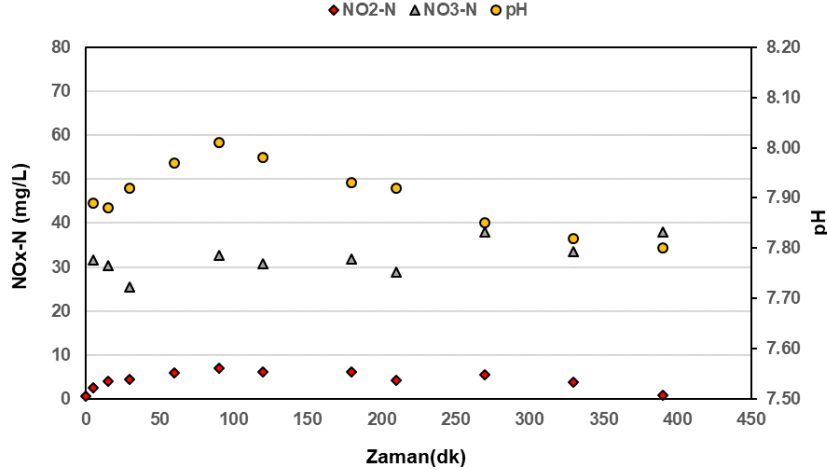


Şekil 5.42 : Kontrol setinde elde edilen NOx-N profili (Çamur yaşı 20 gün)

10 µg/L mikrokirlletici ilave edildiği durumdaki respirogram ve ÇKOİ profili Şekil 5.45'te verilmiştir. Besleme yapılmadan önce ölçülen b_H değeri 10,5 mg/L/sa olup beslemenin sonrasında en yüksek OTH 76 mg/L/sa değerine ulaştığı görülmüştür. OTH profilinin 3 farklı fazdan oluştuğu görülmektedir. KOİ profili incelendiğinde, deney sonunda ortamda 29 mg/L ÇKOİ kaldığı görülmektedir (Şekil 5.45). Kontrol reaktörüne benzer olarak bu respirometrik deney setinde de tam nitrifikasyon gerçekleşmiş, deney setine besleme çözeltisi (pepton) kaynaklı eklenen 15 mg/L amonyağın tamamının nitrat azotuna dönüştüğü görülmüştür (Şekil 5.46). Bu deney setinde de çok düşük miktarda nitrit azotu ara ürün olarak oluşmuş ancak deney sonuna kadar nitrata dönüşmüştür. Reaktör içindeki AKM ve UAKM konsantrasyonları başlangıçta sırasıyla 1310 mg/L ve 990 mg/L olarak ölçülmüştür. Deney süresince pH'nın 7,80-8,15 aralığında kaldığı görülmektedir.

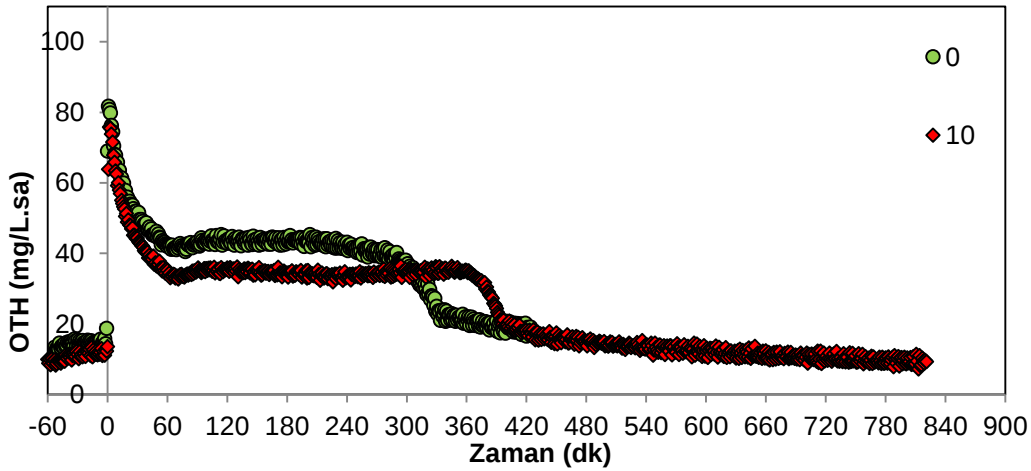


Şekil 5.43 : 10 µg/L mikrokirlletici ilave edilen sette OTH ve ÇKOİ profili (Çamur yaşı 20 gün)



Şekil 5.44 : 10 µg/L mikrokirlletici ilave edilen sette NOx-N profili (Çamur yaşı 20 gün)

Şekil 5.47’de çamur yaşı 20 gün olarak işletilen reaktörden alınan biyokütle örnekleri ile gerçekleştirilen respirometrik analizlerden elde edilen bulgular karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. Tüm setlerde genel olarak substrat konsantrasyonunun azalmasıyla biyokütlenin oksijen tüketim hızlarının da b_H seviyesine düşmeye başladığı görülmüştür. Yürütülen respirometre deneylerinde b_H seviyelerinin tüm deney setlerinde 10 ila 14,5 mg/L/sa değerleri arasında görülmüştür. Çamur yaşı 10 gün olarak işletilen setten farklı olarak çamur yaşı 20 gün olarak işletilen reaktörde elde edilen respirogramlar kontrol setine göre farklılık göstermiştir. Bu farklılığın genel itibari ile mikrokirlleticilerin hidroliz prosesi ve aynı zamanda nitrifikasyon prosesi üzerinde olan etkisinden kaynaklandığı söylenebilir.



Şekil 5.45 : Çamur yaşı 20 gün olarak işletilen reaktörden alınan biyokütleyle 0 ve 10 µg/L mikrokirlletici ilavesi ile elde edilen OTH profilleri

5.2.2 Respirometrik analizlerle mikrokirleticilerin kronik etkisinin belirlenmesi

10 ve 20 gün çamur yaşlarında işletilen ve sürekli mikrokirletici ilavesi yapılarak işletilen reaktörlerde mikrokirleticilerin kronik etkisinin belirlenmesi amacıyla sistem kararlı hale ulaştıktan sonra bu reaktörlerden alınan biyokütle örnekleriyle respirometrik analizler gerçekleştirilmiştir.

Tüm setlere OTH profili içsel solunum fazı seviyelerine indiği zaman deneyler sonlandırılmıştır. Respirometrik deneyler boyunca tüm setlerden belirli aralıklarla Çözünmüş Kimyasal Oksijen İhtiyacı (ÇKOİ), nitrit ve nitrat analizleri için numuneler alınmış ve reaktör içindeki pH izlenmiştir. Gerçekleştirilen deney setlerinin işletme koşulları Çizelge 5.2’de verilmektedir.

Çizelge 5.2 : Farklı mikrokirletici konsantrasyonlarının kronik etkilerinin belirlenmesi için gerçekleştirilen respirometrik analizlerin başlangıç koşulları

Çamur Yaşı (gün)	MK* ilavesi (µg/L)	Beslenen ÇKOİ (mg/L)	Başlangıç AKM (mg/L)	Başlangıç UAKM (mg/L)	Ibuprofen, Naproxen (µg/L)	Diklofenak, Ketoprofen, Mefemanik Asit, İndometasin (µg/L)	Nitrifikasyon İnhibitörü	F/M
10	0	200	1964	1353	-	-	-	0,14
	10		1300	974	10	1	-	0,21
20	0	100	1875	1455	-	-	-	0,07
	10		1880	1355	10	1	-	0,07

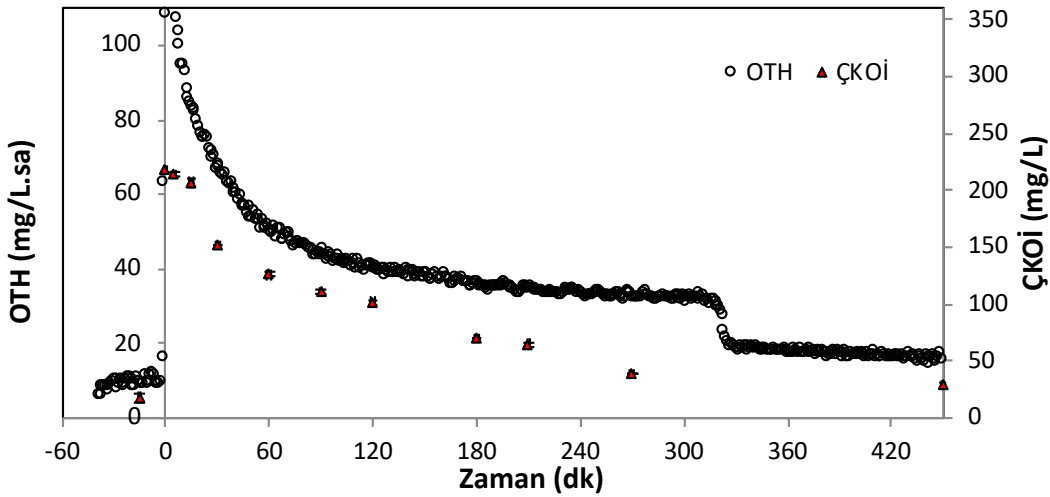
*MK: Mikrokirletici

Çamur Yaşı 10 Gün Reaktörü ile Gerçekleştirilen Respirometrik Analizlerle Mikrokirleticilerin Kronik Etkisinin Belirlenmesi

Çamur yaşı 10 gün olarak işletilen mikrokirletici ilaveli beslenen reaktörden alınan biyokütle örnekleri ile farklı mikrokirletici konsantrasyonlarının kronik etkisi iki farklı respirometrik deney setinde (nitrifikasyon inhibitörü ilavesiz) gerçekleştirilmiştir.

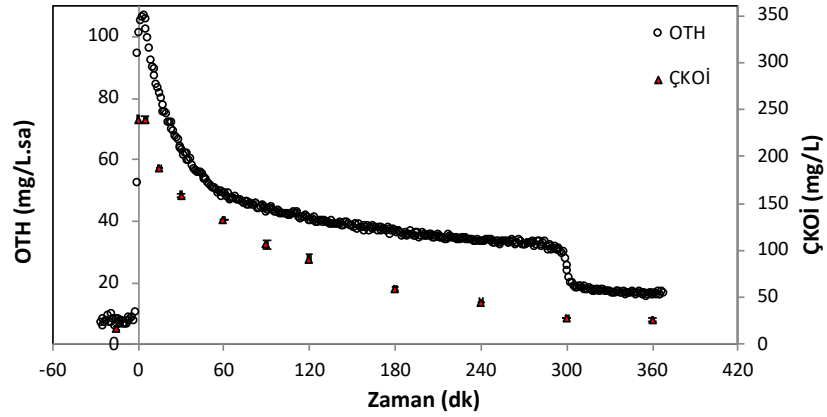
Mikrokirletici ilavesinin yapılmadığı kontrol setinden elde edilen Oksijen Tüketim Hızı (OTH) ve ÇKOİ profili Şekil 5.48’de verilmektedir. Elde edilen respirograma göre, besleme yapılmadan önce ölçülen b_H değeri 9,2 mg/L/sa olup beslemenin hemen sonrasında en yüksek OTH 116,8 mg/L/sa olarak ölçülmüştür. Deneyin sonunda (450. dakika) ÇKOİ, başlangıç değeri olan 218 mg/L’den ölçüm limiti olan 30 mg/L’nin

altına (29 mg/L) düştüğü görülmektedir. Çamur yaşı 10 gün olarak işletilen mikrokirletici ilaveli beslenen ana reaktörün işletme performansına bakıldığında; beslenen substratın büyük kısmının giderildiği, çıkışta reaktörde maksimum 44 mg/L ÇKOİ ölçüldüğü görülmüştür. Substrat olarak kullanılan pepton karışımının tamamının biyolojik olarak parçalanabilir olduğu bilindiğinden, reaktörde ortamda kalan bu KOİ'nin çözünmüş mikrobiyal ürün olduğu anlaşılmaktadır. Respirometrik deney sonunda kalan 29 mg/L ÇKOİ'nin ana reaktöre benzer şekilde çözünmüş mikrobiyal üründen kaynaklandığı söylenebilir (Şekil 5.48). Respirometrik deney başlangıcında reaktör içerisindeki AKM ve UAKM konsantrasyonları sırasıyla 1965 mg/L ve 1355 mg/L olarak ölçülmüştür.



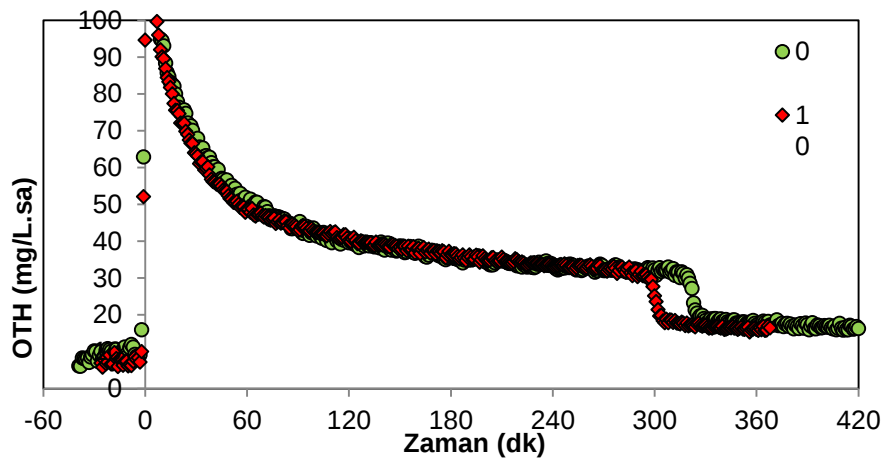
Şekil 5.46 : Kontrol setinde elde edilen OTH ve ÇKOİ profili (Çamur yaşı 10 gün)

10 µg/L mikrokirleticinin ilave edildiği durumda elde edilen OTH ve ÇKOİ profili Şekil 5.49'da sunulmuştur. Besleme yapılmadan önce ölçülen b_H değeri 7,3 mg/L/sa olup beslemenin hemen sonrasında en yüksek OTH 106,6 mg/L/sa olarak ölçülmüştür. Başlangıç ÇKOİ konsantrasyonu 240 mg/L'den 360 dakika içinde 30 mg/L olan ölçüm limitinin altına (26 mg/L) düştüğü görülmektedir. Ortamda kalan ÇKOİ'nin kontrol deney setine benzediği görülmektedir. Reaktör içindeki AKM ve UAKM konsantrasyonları başlangıçta sırasıyla 1300 mg/L ve 974 mg/L olarak ölçülmüştür.



Şekil 5.47 : 10 µg/L mikrokirletici eklenen deney setine ait OTH ve ÇKOİ profili (Çamur Yaşı 10 gün)

Şekil 5.50’de çamur yaşı 10 gün olarak işletilen mikrokirletici beslenen reaktörden alınan biyokütle örnekleri ile gerçekleştirilen respirometrik analizlerden elde edilen bulguların tümü karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. Tüm setlerde genel olarak substrat konsantrasyonunun azalmasıyla biyokütlenin oksijen tüketim hızlarının da b_H seviyesine düşmeye başladığı görülmüştür. Yürütülen respirometre deneylerinde b_H seviyelerinin tüm deney setlerinde 5,5 mg/L/sa ile 9,2 mg/L/sa değerleri arasında görülmesi biyokütlenin aktif olduğunu göstermektedir. 10 µg/L mikrokirletici ilavesi ile elde edilen respirogramın, mikrokirletici ilavesi yapılmayan kontrol örneğine ait respirograma ilk saatlerde benzerlik gösterdiği ancak deney sonuna yaklaşıldığında bir miktar farklılık ortaya çıktığı görülmektedir. Tüm deney setlerinde KOİ profillerinin benzer olduğu, yani KOİ tüketim hızlarında farklılık olmadığı görülmektedir.

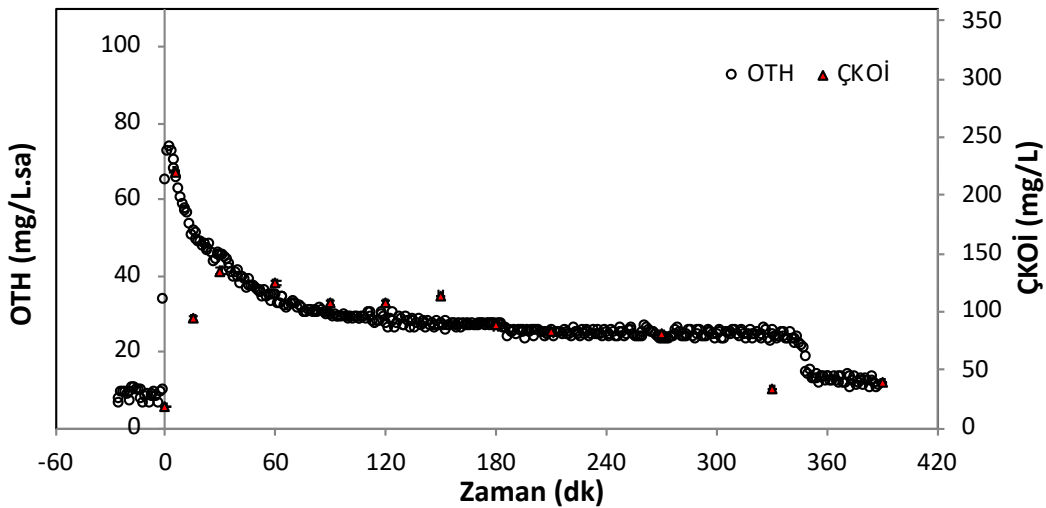


Şekil 5.48 : Çamur yaşı 10 gün olarak işletilen mikrokirletici beslenen reaktörden alınan biyokütleyle 0 ve 10 µg/L mikrokirletici ilavesi ile elde edilen OTH profilleri

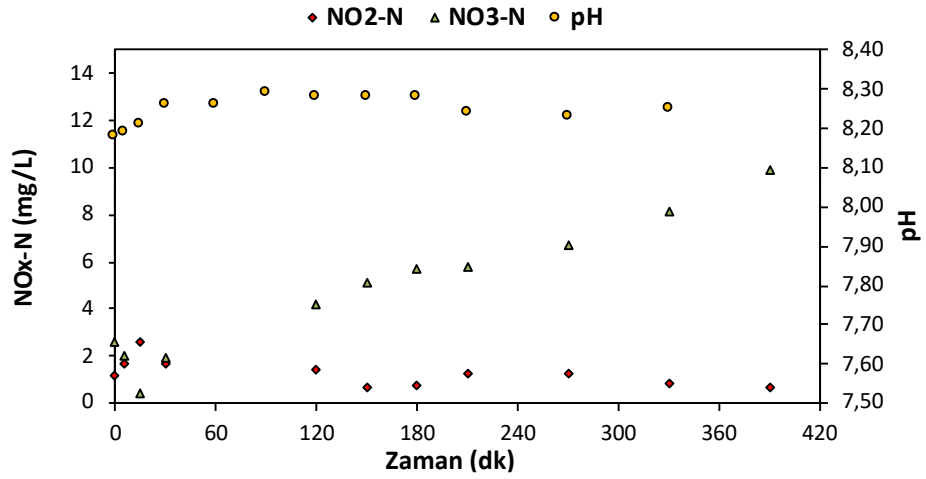
Çamur yaşı 20 gün reaktörü ile gerçekleştirilen respirometrik analizlerle mikrokirleticilerin kronik etkisinin belirlenmesi

Çamur yaşı 20 gün olarak işletilen ve sürekli olarak mikrokirletici ilavesi yapılan reaktöre ait biyokütle örnekleri ile farklı mikrokirletici konsantrasyonlarının kronik etkisi respirometrik deneylerle incelenmiştir.

Mikrokirleticilerin karbon giderimi ve nitrifikasyon proseslerinin birlikte gerçekleştiği durumda etkisini değerlendirmek üzere nitrifikasyon inhibitörü ilave edilmeden gerçekleştirilen respirometrik analizlere ait sonuçlar Şekil 5.51-5.55'te sunulmaktadır. Mikrokirletici ilavesinin yapılmadığı kontrol setinden elde edilen OTH ve KOİ profili Şekil 5.51'de sunulmuştur. Elde edilen respirograma göre, besleme yapılmadan önce ölçülen b_H değeri 8 mg/L/sa olup beslemenin hemen sonrasında en yüksek OTH 73,5 mg/L/sa olarak ölçülmüştür. Deney sonunda ortamda yaklaşık 39 mg/L ÇKOİ kaldığı belirlenmiştir. Deney sonunda reaktörde ölçülen 40 mg/L seviyesinde KOİ'nin peptonun biyolojik ayrışması sonunda sistemde kalan çözünmüş mikrobiyal üründen kaynaklandığı söylenebilmektedir. Şekil 5.52'de görüldüğü üzere, pepton karışımı içinde bulunan yaklaşık 15 mg/L amonyak azotu 10 mg/L nitrat azotuna dönüşmüştür. Sistemde nitrit azotunun birikimine rastlanmamıştır. Deney süresi 330 dakikada sınırlı kaldığından bütün amonyağın nitrat azotuna dönüşümü gerçekleşmemiştir. Reaktör içindeki AKM ve UAKM konsantrasyonları başlangıçta sırasıyla 1876 mg/L ve 1456 mg/L olarak ölçülmüştür.

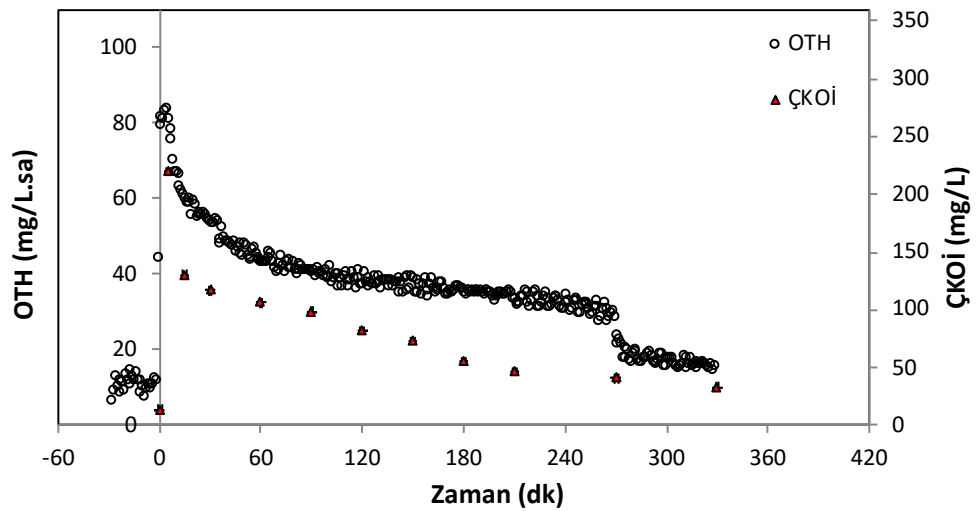


Şekil 5.49 : Kontrol setinde elde edilen OTH ve ÇKOİ profili (Çamur yaşı 20 gün-Kronik deneyler)

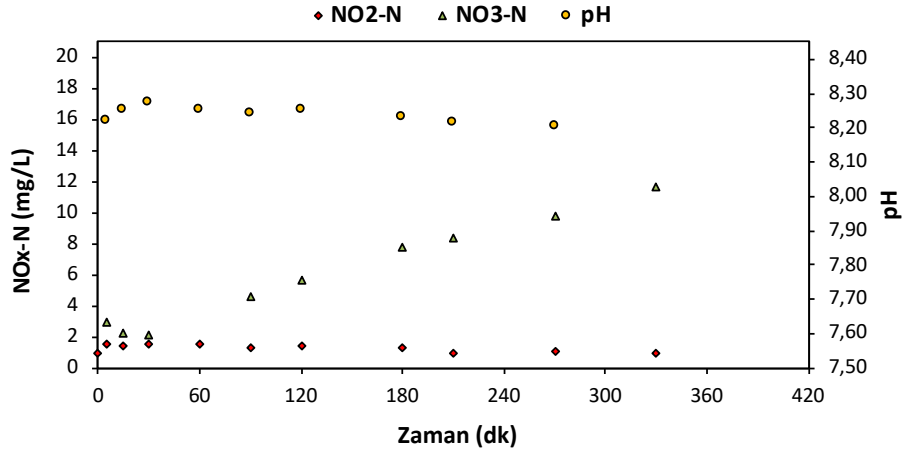


Şekil 5.50 : Kontrol setinde elde edilen NOx-N profili (Çamur yaşı 20 gün-Kronik deneyler)

10 $\mu\text{g/L}$ mikrokirletici ilave edildiği durumdaki respirogram ve ÇKOİ profili Şekil 5.53'te verilmiştir. Besleme yapılmadan önce ölçülen b_H değeri 10,6 mg/L/sa olup beslemenin sonrasında en yüksek OTH 84,7 mg/L/sa değerine ulaştığı görülmüştür. KOİ profili incelendiğinde, deney sonunda ortamda 33 mg/L ÇKOİ kaldığı görülmektedir (Şekil 5.53). Kontrol reaktörüne benzer olarak bu respirometrik deney setinde de tam nitrifikasyon gerçekleşmiş, nitrit birikimi gözlenmemiştir. Deney setine besleme çözeltisi (pepton) kaynaklı eklenen 15 mg/L amonyağın deneyin sonunda 11,6 mg/L nitrat azotuna dönüştüğü görülmüştür (Şekil 5.54). Reaktör içindeki AKM ve UAKM konsantrasyonları başlangıçta sırasıyla 1879 mg/L ve 1355 mg/L olarak ölçülmüştür.

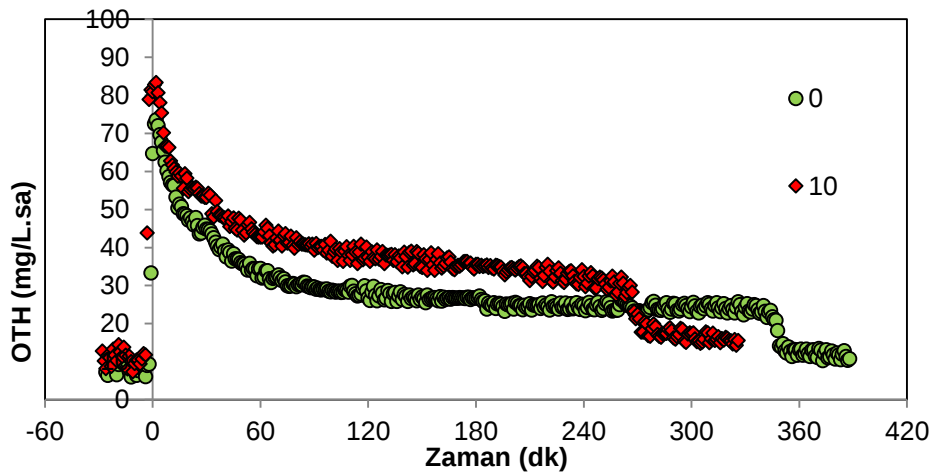


Şekil 5.51 : 10 $\mu\text{g/L}$ mikrokirletici ilave edilen sette OTH ve ÇKOİ profili (Çamur yaşı 20 gün-Kronik deneyler)



Şekil 5.52 : 10 µg/L mikrokirlletici ilave edilen sette NOx-N profili (Çamur yaşı 20 gün-Kronik deneyler)

Şekil 5.55’da çamur yaşı 20 gün olarak işletilen reaktörden alınan biyokütle örnekleri ile gerçekleştirilen respirometrik analizlerden elde edilen bulguların tümü karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. Tüm setlerde genel olarak substrat konsantrasyonunun azalmasıyla biyokütlenin oksijen tüketim hızlarının da b_H seviyesine düşmeye başladığı görülmüştür. Yürütülen respirometre deneylerinde b_H seviyelerinin tüm deney setlerinde 8 ila 10,6 mg/L/sa değerleri arasında değiştiği görülmüştür. Çamur yaşı 20 gün olarak işletilen mikrokirlletici ilaveli reaktörde elde edilen respirogramlar kontrol setine göre farklılık göstermiştir. Bu farklılığın genel itibarı ile mikrokirlleticilerin hidroliz prosesi üzerinde olan etkisinden kaynaklandığı söylenebilmektedir.



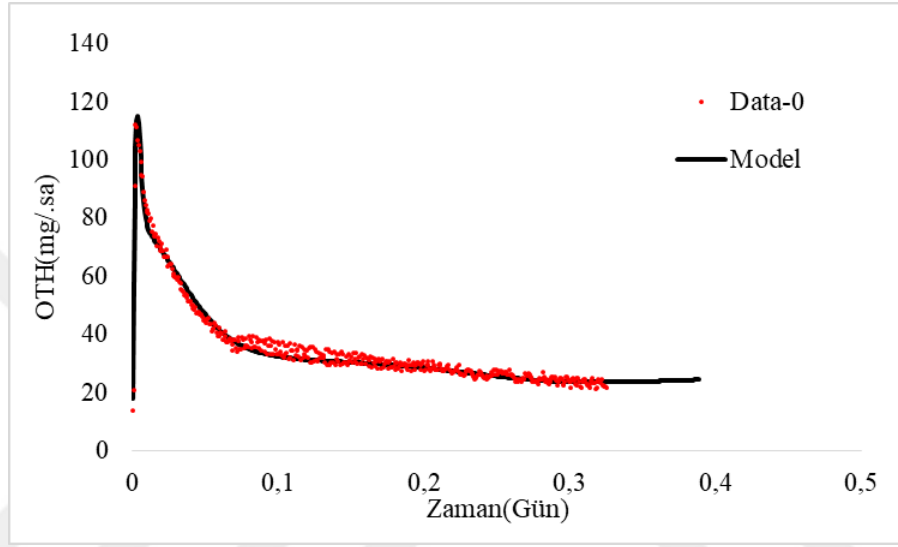
Şekil 5.53 : Çamur yaşı 20 gün olarak işletilen mikrokirlletici reaktöründen alınan biyokütleyle 0 ve 10 µg/L mikrokirlletici ilavesi ile elde edilen OTH profilleri (Kronik deneyler)

5.4 Model Sonuçları

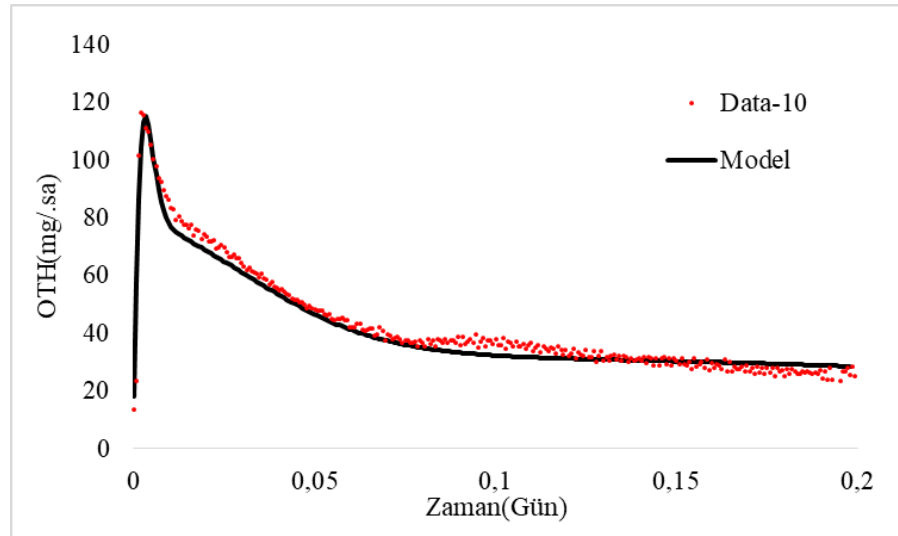
5.4.1 Mikrokirleticinin akut etkisinin modellenmesi

Çamur Yaşı 10 Gün

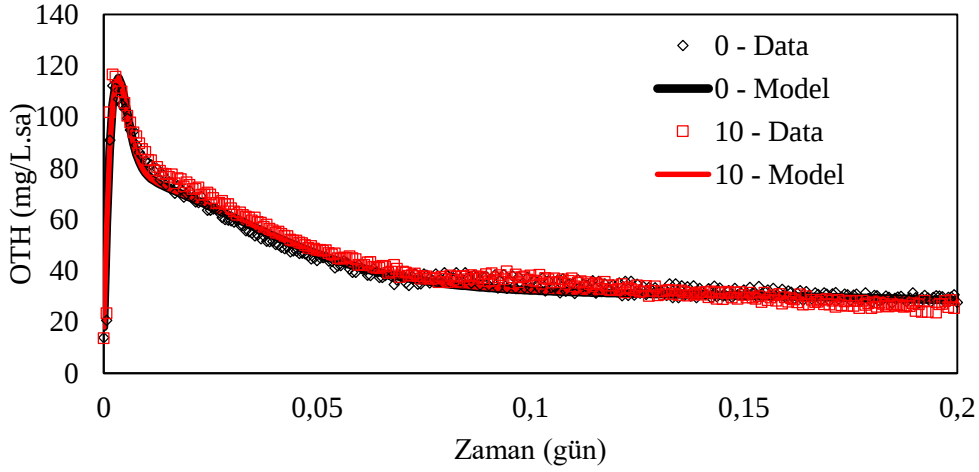
Çamur Yaşı 10 gün için elde edilen OTH profilleri ile gerçekleştirilen modelleme çalışmaları sonucunda elde edilen model katsayıları Çizelge 5.3'te özetlenmiştir. Her bir set için uygulanan model çözümünün data ile yüksek derecede uyumlu olduğu görülmektedir (Şekil 5.54-5.56).



Şekil 5.54 : Çamur yaşı 10 gün işletilen reaktörde mikrokirleticilerin akut etkisinin modellenmesi, Kontrol



Şekil 5.55 : Çamur yaşı 10 gün işletilen reaktörde mikrokirleticilerin akut etkisinin modellenmesi, 10 µg/L



Şekil 5.56 : Çamur yaşı 10 gün olarak işletilen reaktörde mikrokirleticilerin akut etkisinin modellenmesi, 0 ve 10 µg/L

Çizelge 5.3 : Modelleme sonucunda elde edilen kinetik ve stokiyometrik katsayılar (Çamur Yaşı: 10 gün-AKUT)

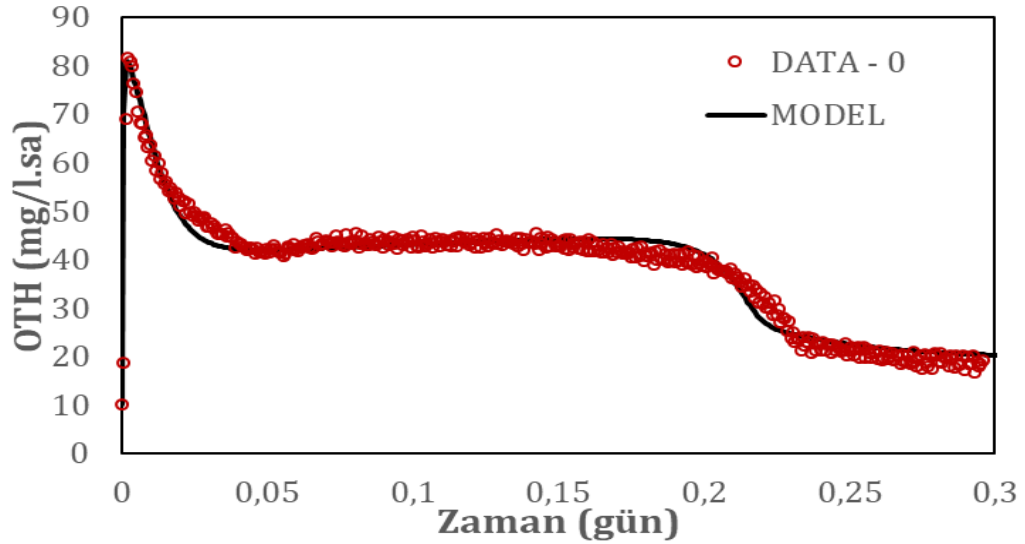
Model Parametreleri	Sembol	Birim	Mikrokirletici Konsantrasyonu	
			0	10 µg/L
Maksimum spesifik çoğalma hızı	μ_H	1/gün	7	7
S_S için Yarı doygunluk katsayısı	K_S	mg KOİ/L	15	15
S_{H1} için hidroliz katsayısı	k_{h1}	1/gün	3,8	3,8
S_{H1} için hidroliz yarı doygunluk katsayısı	K_X	g KOİ/g KOİ	0,066	0,066
S_{H2} için hidroliz katsayısı	k_{h2}	1/gün	0,54	0,54
S_{H2} için hidroliz yarı doygunluk katsayısı	K_{XX}	g KOİ/g KOİ	0,014	0,014
Ölüm hızı	b_H	1/gün	0,4	0,4
Toplam biyokütle	X_T	mg UAKM/L	1360	1100
Toplam biyokütle	X_T	mg KOİ/L	1931	1562
Başlangıç heterotrofik biyokütle konsantrasyonu	X_{H1}	mg KOİ/L	1350	1250
Başlangıç Konsantrasyonları				
Biyolojik Ayrışabilen KOİ	C_S	mg KOİ/L	263	263
Kolay Ayrışabilir KOİ	S_S	mg KOİ/L	12	12
Hızlı hidroliz olabilen KOİ	S_{H1}	mg KOİ/L	117	117
Yavaş hidroliz olabilen KOİ	S_{H2}	mg KOİ/L	134	134

Y_H : 0.58 g KOİ/g KOİ

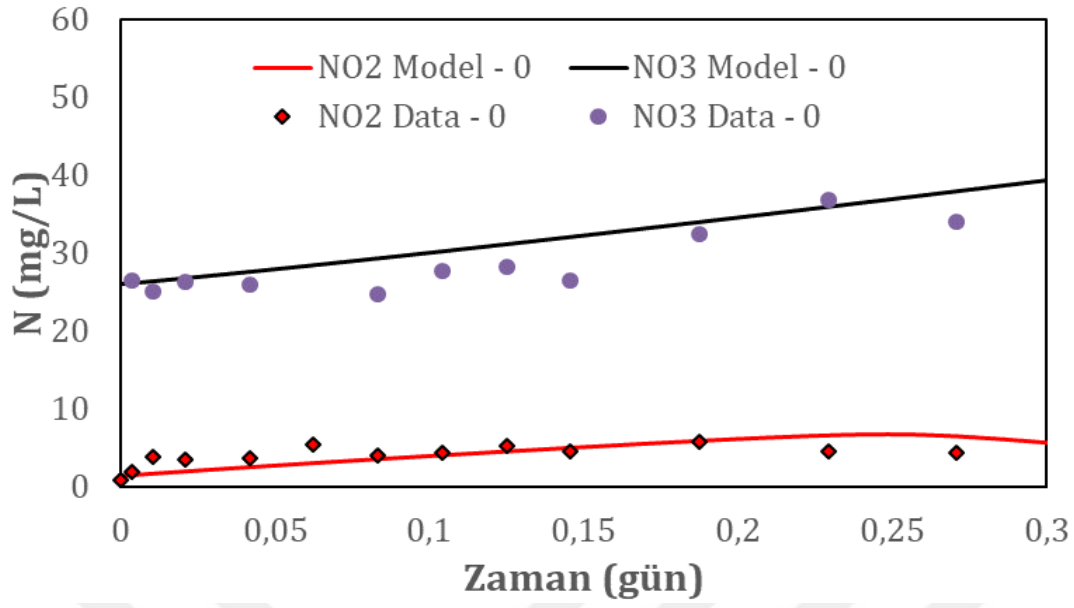
Çamur yaşı 10 gün olarak işletilen reaktörde 10 µg/L mikrokirletici konsantrasyonu ilaveli setlerde kontrole göre karbon giderimi kinetiği üzerine önemli bir etkisi olmadığı görülmüştür.

Çamur Yaşı 20 Gün

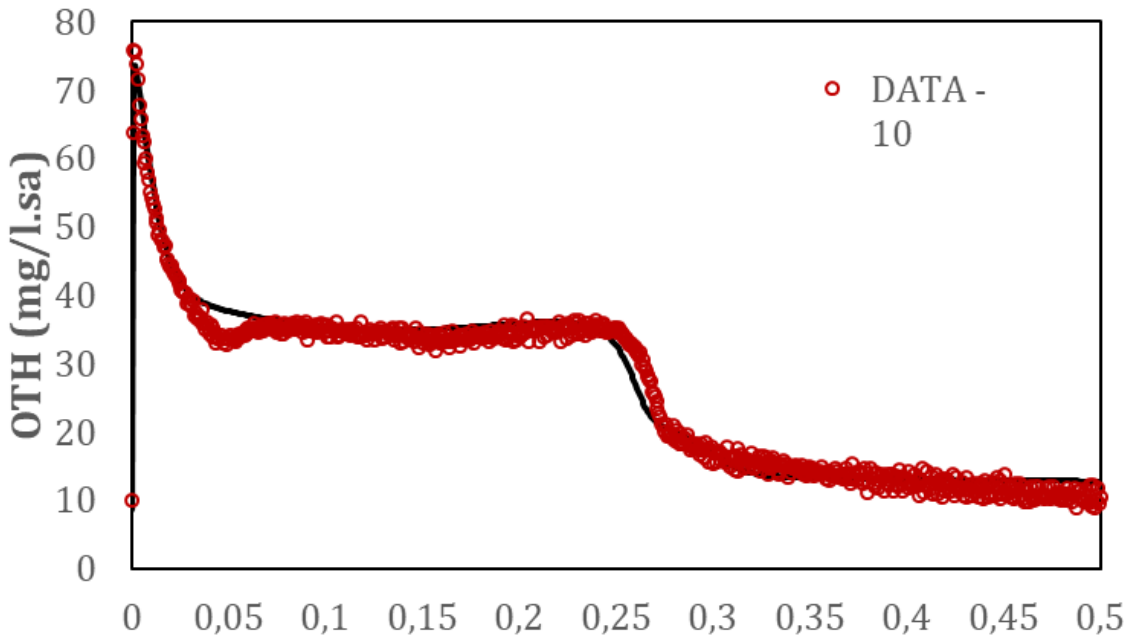
Çamur Yaşı 20 gün için elde edilen OTH ve nitrit ve nitrat profilleri ile gerçekleştirilen modelleme çalışmaları sonucunda elde edilen hetetrofik ve ototrofik model katsayıları Çizelge 5.4'te özetlenmiştir. Her bir set için uygulanan model çözümünün data ile yüksek derecede uyumlu olduğu görülmektedir (Şekil 5.57-5.61). Çizelge 5.4'e göre 10 µg/L mikrokirletici ilaveli sette kontrole göre karbon giderimi kinetiği üzerine önemli bir etkisi olmadığı görülmüştür. Ancak, 10 µg/L mikrokirletici ilavesi durumunda ototrof biyokütle üzerinde negatif etkisi gözlemlenmiştir.



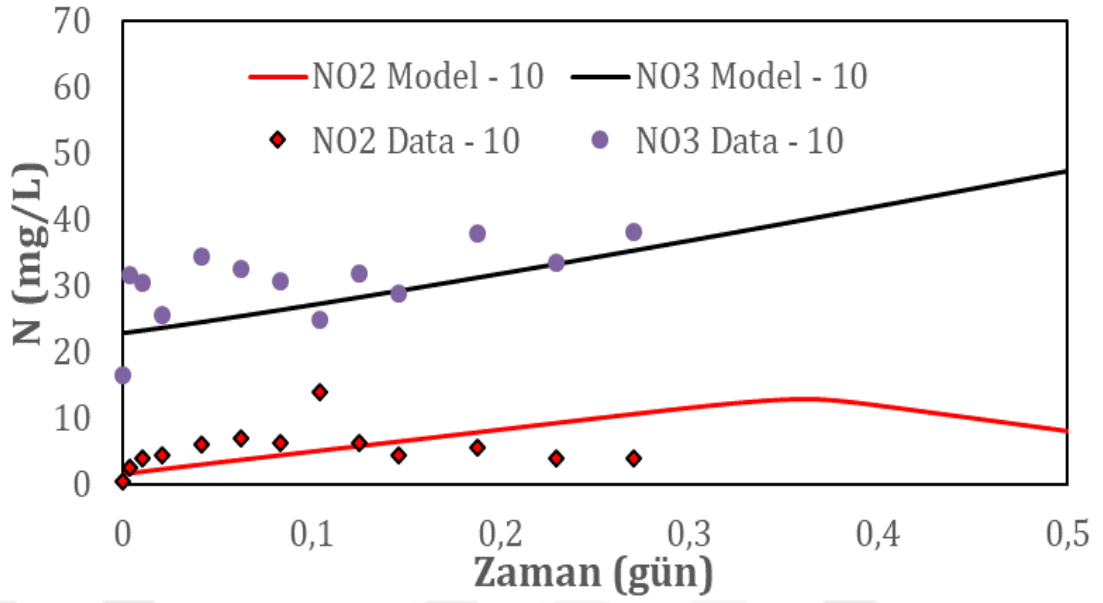
Şekil 5.57 : Çamur yaşı 20 gün işletilen reaktörde mikrokirleticilerin akut etkisinin modellenmesi(OTH), Kontrol



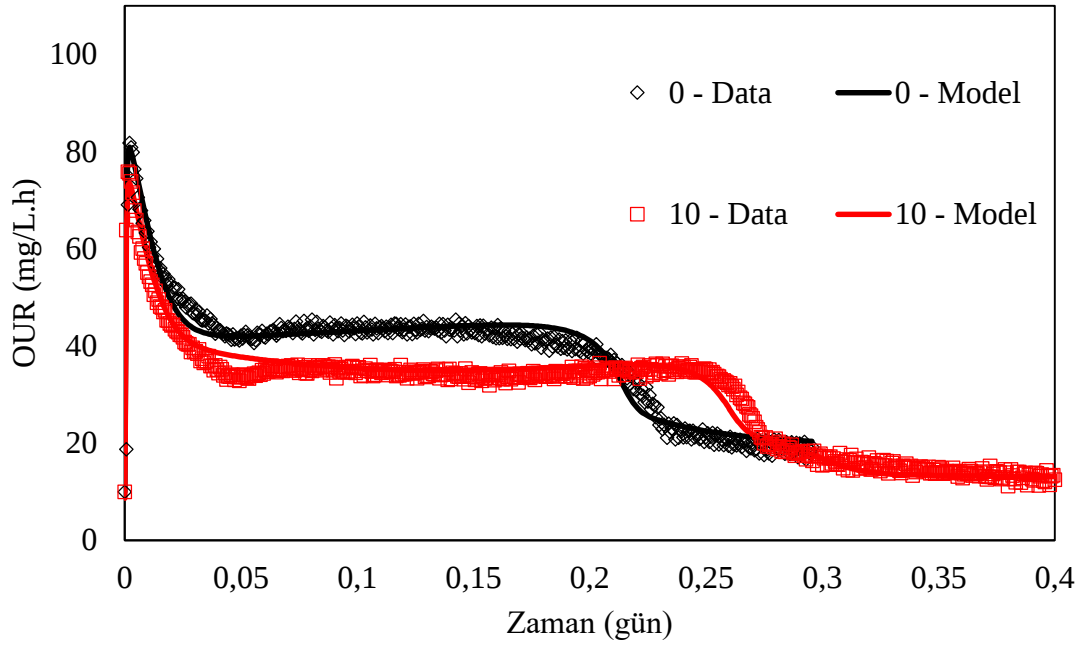
Şekil 5.58 : Çamur yaşı 20 gün işletilen reaktörde mikrokirleticilerin akut etkisinin modellenmesi(Nitrit-N ve Nitrat-N), Kontrol



Şekil 5.59 : Çamur yaşı 20 gün işletilen reaktörde mikrokirleticilerin akut etkisinin modellenmesi(OTH), 10 µg/L



Şekil 5.60 : Çamur yaşı 20 gün işletilen reaktörde mikrokirleticilerin akut etkisinin modellenmesi(Nitrit-N ve Nitrat-N), 10 µg/L



Şekil 5.61 : Çamur yaşı 20 gün olarak işletilen reaktörde mikrokirleticilerin akut etkisinin modellenmesi(OTH), kontrol ve 10 µg/L

Çizelge 5.4 : Modelleme sonucunda elde edilen kinetik ve stokiyometrik katsayılar
(Çamur Yaşı: 20 gün)

Model Parametreleri	Sembol	Birim	Mikrokirletici Konsantrasyonu	
Hetotrofik Prosesler			0	10 µg/L
X _H için maksimum spesifik çoğalma hızı	µ _H	1/gün	4,1	4,1
S _s için Yarı doygunluk katsayısı	K _s	mg KOİ/L	35	50
S _{H1} için hidroliz katsayısı	k _{h1}	1/gün	1,81	1,81
S _{H1} için hidroliz yarı doygunluk katsayısı	K _X	g KOİ/g KOİ	0,1	0,1
Ölüm hızı	b _H	1/gün	0,21	0,21
Ototrofik Prosesler				
X _{NH} için maksimum spesifik çoğalma hızı	µ _{NH}	1/gün	0,9	0,75
X _{NH} için yarı doygunluk katsayısı	K _{NH}	mg N/L	0,5	0,5
X _{NO} için maksimum spesifik çoğalma hızı	µ _{NO}	1/gün	0,6	0,42
X _{NO} için yarı doygunluk katsayısı	K _{NO}	mg N/L	0,5	0,5
X _{NH} için ölüm hızı	b _{NH}	1/gün	0,08	0,08
X _{NO} için ölüm hızı	b _{NO}	1/gün	0,08	0,08
Toplam biyokütle	X _T	mg UAKM/L	1050	1040
Toplam biyokütle	X _T	mg KOİ/L	1490	1475
Başlangıç heterotrofik biyokütle konsantrasyonu	X _{H1}	mg KOİ/L	1200	1200
Başlangıç aktif AOB	X _{NH1}	mg KOİ/L	21	17
Başlangıç aktif NOB	X _{NO1}	mg KOİ/L	12	10
Başlangıç Konsantrasyonları				
Biyolojik Ayrışabilen KOİ	C _s	mg KOİ/L	100	100
Kolay Ayrışabilir KOİ	S _s	mg KOİ/L	30	30
Hızlı hidroliz olabilen KOİ	S _{H1}	mg KOİ/L	70	70

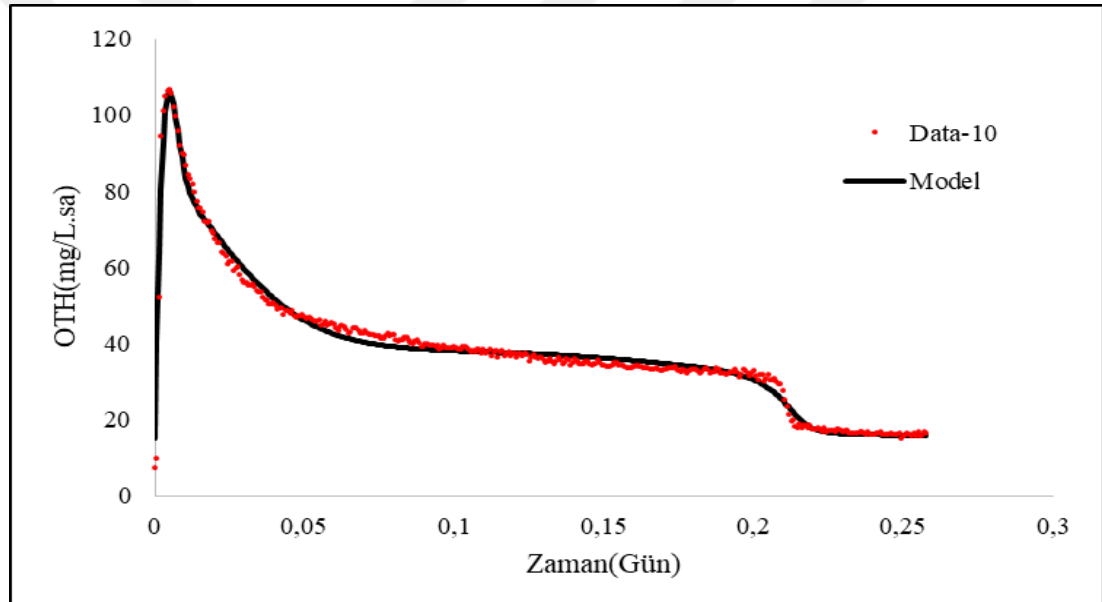
Y_H: 0.58 g KOİ/g KOİ; Y_{AOB}:0.18 g KOİ/g N; Y_{NOB}:0.06 g KOİ/g N

5.4.2 Mikrokirleticinin kronik etkisinin modellenmesi

Mikrokirleticinin kronik etkisi değerlendirmek için reaktöre, aklımasyon süreci tamamlanana kadar reaktör içerisindeki mikrokirletici konsantrasyonu 10 µg/L olacak şekilde mikrokirletici karışımı ilave edilmiştir. Dolayısıyla, reaktörün kronik etkisi değerlendirilirken respirometrik analizde yapılan 10 µg/L seti aslında buranın kontrol seti olarak düşünülmüştür. Bu nedenle bu bölümde sadece 10 µg/L setinin sonuçları değerlendirilmiştir.

Çamur Yaşı 10 Gün

Çamur yaşı 10 gün için, model ve deney sonuçlarının uyumlu olduğu Şekil 5.64'te gösterilmektedir.



Şekil 5.62: Çamur yaşı 10 gün işletilen reaktörde mikrokirleticilerin kronik etkisinin modellenmesi

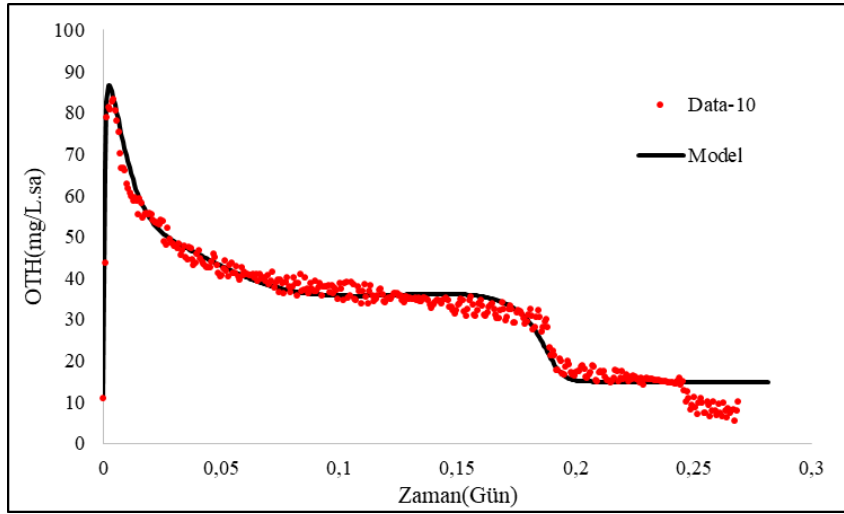
Model sonuçlarının ışığında 10 µg/L mikrokirletici ilaveli çamur yaşı 10 gün olarak çalıştırılan kronik sette kontrole göre hidroliz hızı artışı dışında bir etkisinin olmadığı görülmüştür. 10 µg/L mikrokirletici ilaveli setin sonuçları Çizelge 5.5'te özetlenmiştir.

Çizelge 5.5 : Modelleme sonucunda elde edilen kinetik ve stokiyometrik katsayılar
(Çamur Yaşı: 10 gün-AKUTve KRONİK)

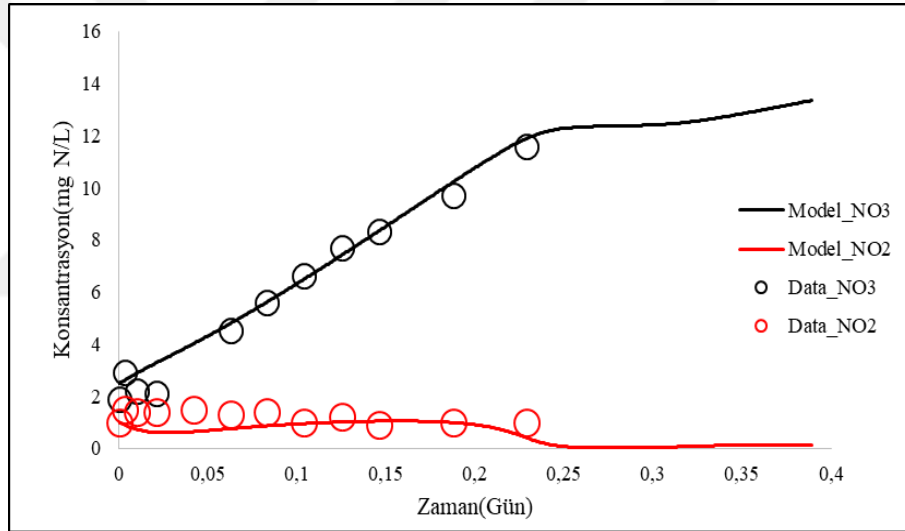
Model Parametreleri	Sembol	Birim	Akut		Kronik
			Kontrol	10 $\mu\text{g/L}$	10 $\mu\text{g/L}$
Maksimum spesifik çoğalma hızı	μ_H	1/gün	7	7	7
S_S için Yarı doygunluk katsayısı	K_S	mg KOİ/L	15	15	15
S_{H1} için hidroliz katsayısı	k_{h1}	1/gün	3,8	3,8	6
S_{H1} için hidroliz yarı doygunluk katsayısı	K_X	g KOİ/g KOİ	0,066	0,066	0,1
S_{H2} için hidroliz katsayısı	k_{h2}	1/gün	0,54	0,54	0,74
S_{H2} için hidroliz yarı doygunluk katsayısı	K_{XX}	g KOİ/g KOİ	0,014	0,014	0,014
Ölüm hızı	b_H	1/gün	0,4	0,4	0,4
Toplam biyokütle	X_T	mg UAKM/L	1360	1100	1080
Toplam biyokütle	X_T	mg KOİ/L	1930	1560	1530
Başlangıç heterotrofik biyokütle konsantrasyonu	X_{H1}	mg KOİ/L	1350	1250	1200
Başlangıç Konsantrasyonları					
Biyolojik Ayrışabilen KOİ	C_S	mg KOİ/L	263	263	191
Kolay Ayrışabilir KOİ	S_S	mg KOİ/L	12	12	9
Hızlı hidroliz olabilen KOİ	S_{H1}	mg KOİ/L	117	117	85
Yavaş hidroliz olabilen KOİ	S_{H2}	mg KOİ/L	134	134	97

Y_H : 0.58 g KOİ/g KOİ

Çamur Yaşı 20 Gün



Şekil 5.63 : Çamur yaşı 20 gün işletilen reaktörde mikrokirleticilerin kronik etkisinin modellenmesi



Şekil 5.64 : Kronik etkiyle meydana gelen nitrit ve nitrat konsantrasyonu değişiminin modellenmesi(Çamur yaşı: 20 gün)

Model sonuçlarının ışığında 10 µg/L mikrokirletici ilaveli kronik sette kontrole göre hidroliz hızı ve toplam biyokütle aktivitesi dışında bir etkisinin olmadığı söylenebilir. Mikrokirletici aklımasyonu karbon kaynağı olan pepton karışımının hidroliz hızını artırmıştır. Hem heterotrofik hem de ototrof biyokütle üzerinde negatif etkisi gözlemlenmiştir. Toplam biyokütle aktivitesi yaklaşık %80'den mikrokirletici aklımasyonu sonrası %68'e düşmüştür. UAKM/AKM oranının da 0,79'dan 0,70'e düşmüş olması bu sonucu destekler niteliktedir. Çizelge 5.6'da bu durum daha net bir şekilde görülmektedir.

Çizelge 5.6 : Modelleme sonucunda elde edilen kinetik ve stokiyometrik katsayılar
(Çamur Yaşı: 20 gün-AKUTve KRONİK)

Model Parametreleri	Sembol	Birim	Akut		Kronik
<i>Hetotrofik Prosesler</i>			0	10 µg/L	10 µg/L
X _H için maksimum spesifik çoğalma hızı	µ _H	1/gün	4,1	4,1	4,1
S _s için Yarı doygunluk katsayısı	K _S	mg KOİ/L	35	50	35
S _{H1} için hidroliz katsayısı	k _{h1}	1/gün	1,81	1,81	2,5
S _{H1} için hidroliz yarı doygunluk katsayısı	K _X	g KOİ/g KOİ	0,1	0,1	0,05
Ölüm hızı	b _H	1/gün	0,21	0,21	0,21
<i>Ototrofik Prosesler</i>					
X _{NH} için maksimum spesifik çoğalma hızı	µ _{NH}	1/gün	0,9	0,75	0,9
X _{NH} için yarı doygunluk katsayısı	K _{NH}	mg N/L	0,5	0,5	0,5
X _{NO} için maksimum spesifik çoğalma hızı	µ _{NO}	1/gün	0,6	0,42	0,6
X _{NO} için yarı doygunluk katsayısı	K _{NO}	mg N/L	0,5	0,5	0,5
X _{NH} için ölüm hızı	b _{NH}	1/gün	0,08	0,08	0,08
X _{NO} için ölüm hızı	b _{NO}	1/gün	0,08	0,08	0,08
Toplam biyokütle	X _T	mg UAKM/L	1050	1040	1355
Toplam biyokütle	X _T	mg KOİ/L	1490	1475	1925
Başlangıç heterotrofik biyokütle konsantrasyonu	X _{H1}	mg KOİ/L	1200	1200	1300
Başlangıç aktif AOB	X _{NH1}	mg KOİ/L	21	17	9
Başlangıç aktif NOB	X _{NO1}	mg KOİ/L	12	10	9
Başlangıç Konsantrasyonları					
Biyolojik Ayrışabilen KOİ	C _S	mg KOİ/L	100	100	110
Kolay Ayrışabilir KOİ	S _S	mg KOİ/L	30	30	33
Hızlı hidroliz olabilen KOİ	S _{H1}	mg KOİ/L	70	70	77

6. DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER

Tezin ilk aşamasında atıksulardaki steroid yapıda olmayan antienflamatuarlardan Diklofenak, İbuprofen, Naproksen, Ketoprofen, Mefenamik asit ve İndometasinin biyolojik olarak arıtılabilirliğini belirlemek amacıyla İstanbul ili sınırları içindeki bir atıksu arıtma tesisinden alınan biyokütle ile laboratuvar ölçekli 10 ve 20 gün çamur yaşına sahip reaktörler kurulmuş ve tesisin giriş atıksuyunun mikrokirletici ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Tesis giriş atıksuyu mikrokirletici ölçümleri literatür ile de karşılaştırılarak kontrol reaktörleri aklime olup deneyleri tamamlandıktan sonra elde edilen konsantrasyonlar eşdeğerinde reaktörlere mikrokirletici karışımı ilave edilmiştir. Mikrokirletici karışımındaki NSAID'lerin konsantrasyonları şu şekildedir; 10 µg/L İbuprofen ve Naproksen, 1 µg/L Diklofenak, İndometasin, Ketoprofen, Mefenamik asittir. Reaktörlerin sistem performansları Çizelge 6.1-6.4'te özetlenmiştir.

Çizelge 6.1 : Tam karışım AKM, UAKM ve UAKM/AKM

	Ort. AKM(mg/L)	Ort. UAKM(mg/L)	UAKM/AKM
SRT= 10 gün, Kontrol	4040±40	2765±35	0,69
SRT= 10 gün, M.K.	4000±750	2630±440	0,66
SRT= 20 gün, Kontrol	5070±30	4000±35	0,79
SRT= 20 gün, M.K.	6035±20	4200±30	0,7

Çizelge 6.2 : Üst faz AKM, UAKM ve UAKM/AKM

	Ort. AKM(mg/L)	Ort. UAKM(mg/L)	UAKM/AKM
SRT= 10 gün, Kontrol	40	30	0,75
SRT= 10 gün, M.K.	25±10	20±10	0,80
SRT= 20 gün, Kontrol	40	25	0,63
SRT= 20 gün, M.K.	30	20	0,67

Çizelge 6.3 : Çözünmüş KOİ, Azot konsantrasyonları ve pH

	Ort. ÇKOİ (mg/L)	Ort. NH ₄ -N (mg/L)	Ort. NO ₂ -N (mg/L)	Ort. NO ₃ -N (mg/L)	pH
SRT= 10 gün, Kontrol	50	35	22,5	34	7,12
SRT= 10 gün, M.K.	40±10	76	7,94	21	7,49
SRT= 20 gün, Kontrol	35	3	1,5	92	6,97
SRT= 20 gün, M.K.	35	1,9	1	93	6,97

Reaktörlerin sistem performansları incelendiğinde kontrol ve mikrokirleticilere aklime reaktörlerde çıkış KOİ konsantrasyonunun aynı seviyelerde gözlemlenmesi, mikrokirleticilerin belirlenen çamur yaşımda biyokütlenin organik maddeyi biyolojik olarak parçalamasında kronik inhibisyon etkisinin olmadığını göstermektedir. Ayrıca özellikle çamur yaşı 20 gün reaktöründe, mikrokirletici ilaveli reaktörde kontrol reaktörüne göre askıda katı maddenin arttığı görülmektedir.

Çizelge 6.4 : Reaktörlerin mikrokirletici giderim verimleri

	Giderim Verimi (%)					
	Diklofenak	İbuprofen	Naproksen	İndometasin	Mefenamik asit	Ketoprofen
SRT= 10 gün, M.K.	35	98,7	93,4	73,5	94	26,5
SRT= 20 gün, M.K.	42	99,9	99,90	95,5	77,5	75

Reaktörlerin giderim verimleri karşılaştırılacak olursa, ketoprofen dışında çamur yaşının belirgin bir etkisi görülmemektedir. Literatürde de giderim verimleri farklılık gösterse de ortalamalarına bakıldığında, elde edilen giderim verimlerine yakın olduğu görülmektedir. Bu çalışma sonucu seçilen mikrokirleticilerin çoğu yüksek oranda giderilse de, diklofenak ve ketoprofenin giderim oranının düşük olduğu görülmektedir. Bu bağlamda, ileriki çalışmalarda bu mikrokirleticilerin giderim yöntemleri üzerine gidilmelidir. Ayrıca, yapılan ölçümlerin mikrokirleticinin sadece ana bileşeni üzerine gerçekleştirildiği unutulmamalıdır, yan ürünleri ölçülmediği için %99,9 verim elde edilmiş olsa bile, mikrokirleticinin tamamen giderildiğini söylemek doğru değildir.

Akut ve kronik etkiyi belirlemek amacıyla respirometrik analizler yapılmış ve buradan elde edilen sonuçlar modellenmiştir. Model ile deney sonuçları uyumlu çıkmıştır. Akut sette, çamur yaşı 10 gün olarak işletilen reaktörde 10 µg/L mikrokirletici konsantrasyonu ilaveli setlerde kontrole göre karbon giderimi kinetiği üzerine önemli bir etkisi olmadığı görülmüştür. Çamur yaşı 20 günde de 10 µg/L mikrokirletici ilaveli sette kontrole göre karbon giderimi kinetiği üzerine önemli bir etkisi olmadığı görülmüştür ancak 10 µg/L mikrokirletici ilavesi durumunda ototrof biyokütle üzerinde negatif etkisi gözlemlenmiştir. Kronik sette, model sonuçlarının ışığında 10 µg/L mikrokirletici ilaveli her iki çamur yaşımdaki reaktörde de kontrole göre hidroliz hızı artışı dışında bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Çamur yaşı 20 gün olarak işletilen reaktörde toplam biyokütle aktivitesi yaklaşık %80'den mikrokirletici aklimesyonu sonrası %68'e düşmüştür.

Mikrokirletici konsantrasyonu çok düşük olduğu için hassas ölçüm yapan enstrümanlar gerektirmektedir, geçmişte ölçülemediği için de bu konuyla ilgili çok veri bulunmamaktadır. Bu tez çalışması ile, insanlar tarafından çok fazla tüketildiği için önemli bir noktasal kirlilik kaynağı olan steroid yapıya sahip olmayan antienflamatuvar yapıdaki mikrokirleticilerin arıtma tesislerindeki akıbeti ve biyolojik arıtılabilirliği konusunda çok kapsamlı ölçüde veri elde edilmiştir. Mikrokirleticilerin arıtma tesislerindeki gideriminin irdelendiği bu çalışmanın konusu pek çok ülkede halen araştırmaların yoğun olarak sürdürüldüğü ve özellikle gelecekte yaşanabilecek olan sorunların önceden tedbirinin alınması için desteklenen konular arasında yer almaktadır. Ayrıca bu çalışma, konvansiyonel atıksu arıtma tesisleri çıkışındaki mikrokirletici konsantrasyonlarının belirlenmesi ile tamamen arıtılıp çevreye ve canlılara olan zararlarının engellenmesi için kullanılacak arıtma teknolojilerinin belirlenmesine de yardımcı olmayı amaçlamaktadır. Bu çalışma sayesinde, mikrokirleticilerin farklı çamur yaşlarında işletilen biyolojik sistemlerdeki akıbeti ve biyolojik proseslere etkileri giriş ve çıkış atıksuyunun verileri diğer ülkelerle karşılaştırılabilme imkanı bulunmuştur.

Literatürde mikrokirleticilerin giderim verimleri, giriş-çıkış konsantrasyonlarıyla ilgili veriler bulunmaktadır ancak söz konusu giderimin sağlandığı proses, işletme koşulları vs. ile ilgili detaylı bilgi verilmemektedir. Çalışmaların daha sistematik olması, korelasyon yapılabilmesi açısından önemlidir. Çamur yaşı, hidrolik bekletme süresi gibi parametrelere göre doğru karşılaştırmanın yapılabilmesi gerekmektedir.

Avrupa Birliği Su Çerçeve Direktifi (E.U. Water Framework Directive, 2012) kapsamında önerilen 15 adet öncelikli kimyasalın arasında farmasotik bir kimyasal olan Diklofenak da yer almaktadır. Diklofenak ve benzeri birçok mikrokirletici için yeni ve daha sıkı mevzuatlar oluşturulmalı ve atıksu arıtma tesisleri başta olmak üzere, kirletici kaynakları daha sıkı kontrol altında tutulmalıdır. Kentsel su yönetim stratejileri arasında yer alan atıksuyun arıtımı ve yeniden kullanımı sürecinde, özellikle ölçümü yapılmayan veya yapılamayan bazı spesifik mikrokirleticilerin ölçümünün yapılabilmesi ve takibi daha da önem kazanmalıdır.



KAYNAKLAR

- Acuña, V., Ginebreda, A., Mor, J. R., Petrovic, M., Sabater, S., Sumpter, J., & Barceló, D.** (2015). Balancing the health benefits and environmental risks of pharmaceuticals: Diclofenac as an example. *Environment international*, 85, 327-333.
- Ahmed, M. B., Zhou, J. L., Ngo, H. H., Guo, W., Thomaidis, N. S., & Xu, J.** (2017). Progress in the biological and chemical treatment technologies for emerging contaminant removal from wastewater: a critical review. *Journal of hazardous materials*, 323, 274-298.
- Avrupa Çevre Ajansı.** (2010). Pharmaceuticals in the Environment. Kopenhag: EEA
- Barbosa, M. O., Moreira, N. F., Ribeiro, A. R., Pereira, M. F., & Silva, A. M.** (2016). Occurrence and removal of organic micropollutants: an overview of the watch list of EU Decision 2015/495. *Water research*, 94, 257-279.
- Brozinski, J. M., Lahti, M., Meierjohann, A., Oikari, A., & Kronberg, L.** (2012). The anti-inflammatory drugs diclofenac, naproxen and ibuprofen are found in the bile of wild fish caught downstream of a wastewater treatment plant. *Environmental science & technology*, 47(1), 342-348.
- Burkhardt-Holm, P.** (2011). Linking water quality to human health and environment: the fate of micropollutants. *Institute of Water Policy Working Paper*, 3, 2011.
- Caliman, F. A., & Gavrilescu, M.** (2009). Pharmaceuticals, personal care products and endocrine disrupting agents in the environment—a review. *CLEAN—Soil, Air, Water*, 37(4-5), 277-303.
- Clara, M., Kreuzinger, N., Strenn, B., Gans, O., & Kroiss, H.** (2005). The solids retention time—a suitable design parameter to evaluate the capacity of wastewater treatment plants to remove micropollutants. *Water research*, 39(1), 97-106.
- Conaghan, P. G.** (2012). A turbulent decade for NSAIDs: update on current concepts of classification, epidemiology, comparative efficacy, and toxicity. *Rheumatology international*, 32(6), 1491-1502.
- Dalton, H., & Stirling, D. I.** (1982). Co-metabolism. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. B, Biological Sciences*, 297(1088), 481-496.
- Demirkaya, E.** (2018). Removal of antinflammatory micropollutants in wastewater treatment plants. ITU Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi
- Dionisi, D., Bornoroni, L., Mainelli, S., Majone, M., Pagnanelli, F., & Papini, M. P.** (2008). Theoretical and experimental analysis of the role of sludge age on the removal of adsorbed micropollutants in activated sludge processes. *Industrial & engineering chemistry research*, 47(17), 6775-6782.

- Fabbri, E., & Franzellitti, S.** (2016). Human pharmaceuticals in the marine environment: focus on exposure and biological effects in animal species. *Environmental toxicology and chemistry*, 35(4), 799-812.
- Fent, K., Weston, A. A., & Caminada, D.** (2006). Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquatic toxicology*, 76(2), 122-159.
- Fernandez-Fontaina, E., Omil, F., Lema, J. M., & Carballa, M.** (2012). Influence of nitrifying conditions on the biodegradation and sorption of emerging micropollutants. *Water research*, 46(16), 5434-5444.
- Gheorghe, S., Petre, J., Lucaciu, I., Stoica, C., & Nita-Lazar, M.** (2016). Risk screening of pharmaceutical compounds in Romanian aquatic environment. *Environmental monitoring and assessment*, 188(6), 379.
- Henze, M., Gujer, W., Mino, T., & van Loosdrecht, M. C.** (2000). *Activated sludge models ASM1, ASM2, ASM2d and ASM3*. IWA publishing.
- Jiang, C., Geng, J., Hu, H., Ma, H., Gao, X., & Ren, H.** (2017). Impact of selected non-steroidal anti-inflammatory pharmaceuticals on microbial community assembly and activity in sequencing batch reactors. *PloS one*, 12(6), e0179236.
- Kanaujiya, D. K., Paul, T., Sinharoy, A., & Pakshirajan, K.** (2019). Biological Treatment Processes for the Removal of Organic Micropollutants from Wastewater: a Review. *Current Pollution Reports*, 1-17.
- Kanaujiya, D. K., Paul, T., Sinharoy, A., & Pakshirajan, K.** (2019). Biological treatment processes for the removal of organic micropollutants from wastewater: a review. *Current Pollution Reports*, 5(3), 112-128.
- Kasprzyk-Hordern, B., Dinsdale, R. M., & Guwy, A. J.** (2009). The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters. *Water research*, 43(2), 363-380.
- Kermia, A. E. B., Fouial-Djebbar, D., & Trari, M.** (2016). Occurrence, fate and removal efficiencies of pharmaceuticals in wastewater treatment plants (WWTPs) discharging in the coastal environment of Algiers. *Comptes Rendus Chimie*, 19(8), 963-970.
- Kırım, G.** (2015). *Atıksu Arıtma Tesislerinin Model Desteği İle İyileştirilmesi Ve Optimizasyonu* (Doctoral dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Kim, M. K., & Zoh, K. D.** (2016). Occurrence and removals of micropollutants in water environment. *Environmental Engineering Research*, 21(4), 319-332.
- Luo, Y., Guo, W., Ngo, H. H., Nghiem, L. D., Hai, F. I., Zhang, J., ... & Wang, X. C.** (2014). A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of the total environment*, 473, 619-641.
- Margot, J., Kienle, C., Magnet, A., Weil, M., Rossi, L., De Alencastro, L. F., ... & Barry, D. A.** (2013). Treatment of micropollutants in municipal wastewater: ozone or powdered activated carbon?. *Science of the total environment*, 461, 480-498.

- Menz, J., Baginska, E., Arrhenius, Å., Haiß, A., Backhaus, T., & Kümmerer, K.** (2017). Antimicrobial activity of pharmaceutical cocktails in sewage treatment plant effluent—An experimental and predictive approach to mixture risk assessment. *Environmental pollution*, 231, 1507-1517.
- Mulas, M.** (2006). Modelling and control of activated sludge processes. *Università degli Studi di Cagliari*.
- Odabasi, S. U., Altın, S. H., & Büyükgüngör, H.** Sucul Ortamdaki Bazı Mikrokirlleticilerin Oluşumu, Durumu Ve İleri Oksidasyon Prosesleri İle Giderilmesi. *Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 9(1), 57-71.
- Öllers, S., Singer, H. P., Fässler, P., & Müller, S. R.** (2001). Simultaneous quantification of neutral and acidic pharmaceuticals and pesticides at the low-ng/l level in surface and waste water. *Journal of chromatography A*, 911(2), 225-234.
- Papageorgiou, M., Kosma, C., & Lambropoulou, D.** (2016). Seasonal occurrence, removal, mass loading and environmental risk assessment of 55 pharmaceuticals and personal care products in a municipal wastewater treatment plant in Central Greece. *Science of the total Environment*, 543, 547-569.
- Phan, H. V., Hai, F. I., Kang, J., Dam, H. K., Zhang, R., Price, W. E., ... & Nghiem, L. D.** (2014). Simultaneous nitrification/denitrification and trace organic contaminant (TrOC) removal by an anoxic–aerobic membrane bioreactor (MBR). *Bioresource technology*, 165, 96-104.
- Quintana, J. B., Weiss, S., & Reemtsma, T.** (2005). Pathways and metabolites of microbial degradation of selected acidic pharmaceutical and their occurrence in municipal wastewater treated by a membrane bioreactor. *Water research*, 39(12), 2654-2664.
- Radjenovic, J., Petrovic, M., & Barceló, D.** (2007). Analysis of pharmaceuticals in wastewater and removal using a membrane bioreactor. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 387(4), 1365-1377.
- Ribeiro, A. R., Pedrosa, M., Moreira, N. F., Pereira, M. F., & Silva, A. M.** (2015). Environmental friendly method for urban wastewater monitoring of micropollutants defined in the Directive 2013/39/EU and Decision 2015/495/EU. *Journal of Chromatography A*, 1418, 140-149.
- Schwarzenbach, R. P., Escher, B. I., Fenner, K., Hofstetter, T. B., Johnson, C. A., Von Gunten, U., & Wehrli, B.** (2006). The challenge of micropollutants in aquatic systems. *Science*, 313(5790), 1072-1077.
- Sudhakaran, S., Maeng, S. K., & Amy, G.** (2013). Hybridization of natural systems with advanced treatment processes for organic micropollutant removals: New concepts in multi-barrier treatment. *Chemosphere*, 92(6), 731-737.
- Tauxe-Wuersch, A., De Alencastro, L. F., Grandjean, D., & Tarradellas, J.** (2005). Occurrence of several acidic drugs in sewage treatment plants in Switzerland and risk assessment. *Water research*, 39(9), 1761-1772.

- Tijani, J. O., Fatoba, O. O., & Petrik, L. F.** (2013). A review of pharmaceuticals and endocrine-disrupting compounds: sources, effects, removal, and detections. *Water, Air, & Soil Pollution*, 224(11), 1770.
- Tran, N. H., Hu, J., & Ong, S. L.** (2013). Simultaneous determination of PPCPs, EDCs, and artificial sweeteners in environmental water samples using a single-step SPE coupled with HPLC–MS/MS and isotope dilution. *Talanta*, 113, 82-92.
- Tran, N. H., Urase, T., Ngo, H. H., Hu, J., & Ong, S. L.** (2013). Insight into metabolic and cometabolic activities of autotrophic and heterotrophic microorganisms in the biodegradation of emerging trace organic contaminants. *Bioresource technology*, 146, 721-731.
- Van der Oost, R., Heida, H., Opperhuizen, A., & Vermeulen, N. P.** (1991). Bioaccumulation of organic micropollutants in different aquatic organisms: sublethal toxic effects on fish. In *Aquatic Toxicology and Risk Assessment: Fourteenth Volume*. ASTM International.
- Verlicchi, P., Al Aukidy, M., & Zambello, E.** (2012). Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment—a review. *Science of the total environment*, 429, 123-155.
- Vieno, N., & Sillanpää, M.** (2014). Fate of diclofenac in municipal wastewater treatment plant—a review. *Environment international*, 69, 28-39.
- Wang, L., Ying, G. G., Zhao, J. L., Yang, X. B., Chen, F., Tao, R., ... & Zhou, L. J.** (2010). Occurrence and risk assessment of acidic pharmaceuticals in the Yellow River, Hai River and Liao River of north China. *Science of the Total Environment*, 408(16), 3139-3147.
- Warden, S. J.** (2010). Prophylactic use of NSAIDs by athletes: a risk/benefit assessment. *The Physician and sportsmedicine*, 38(1), 132-138.
- Warden, S.J.** (2010). Prophylactic use of NSAIDs by athletes: A risk/benefit assessment, *Phys. Sportsmed.*, 38, 132-138. <https://doi.org/10.3810/psm.2010.04.1770>
- Wieczerezak, M., Kudlak, B., Yotova, G., Nedyalkova, M., Tsakovski, S., Simeonov, V., & Namieśnik, J.** (2016). Modeling of pharmaceuticals mixtures toxicity with deviation ratio and best-fit functions models. *Science of the Total Environment*, 571, 259-268.
- Yanze-Kontchou, C., & Gschwind, N.** (1994). Mineralization of the herbicide atrazine as a carbon source by a *Pseudomonas* strain. *Appl. Environ. Microbiol.*, 60(12), 4297-4302.
- Zhou, P., Su, C., Li, B., Qian, Y.** (2006). “Treatment of High-Strength Pharmaceutical Wastewater and Removal of Antibiotics in Anaerobic and Aerobic Biological Treatment Processes”, *Journal of Environmental Engineering*, 132 (1), 129-136.

ÖZGEÇMİŞ



İsim Soyisim : Dilşad SOYLU
Cep Telefonu : 5452868908
E-Posta : soylud@itu.edu.tr
Doğum Tarihi : 08.10.1994
Doğum Yeri : İstanbul
Medeni Durum : Bekar
Çalışma Durumu : Araştırma Görevlisi
Uyruk : T.C.
Yüksek Lisans : İstanbul Teknik Üniversitesi, 2018-Devam ediyor
Üniversite : İstanbul Teknik Üniversitesi, 2012-2017
Yabancı Dil : İngilizce

İş Deneyimleri

12.2019-devam ediyor

Pozisyon: Araştırma Görevlisi
Kurum: İstanbul Teknik Üniversitesi (İTÜ)
Şehir: İstanbul (Avr.)
İş Tanımı: 2547 sayılı kanunun 50/d maddesi

10.2018-12.2019

Pozisyon: Yüksek Lisans Bursiyeri
Kurum: TÜBİTAK (İTÜ)
Şehir: İstanbul (Avr.)
İş Tanımı: Antienflamatuvar Özellikteki Mikrokirleticilerin Yenilikçi Hibrid Sistemlerde Arıtılabilirliği konulu projede yüksek lisans bursiyeri olarak çalışılmaktadır.

Yayınlar

Ciftcioglu, B., Demirkaya, E., Saleh E., Soylu D., Ozyildiz, G., Emel Zengin, G., Guven, D., Pala-Ozkok İ., Cokgor, E., Okutman Tas, O., (2019). Acute effect of micropollutants on an activated sludge system with high sludge retention time operated as a sequencing batch reactor. *10th symposium, AGRO'2019, Rhodes, Greece, 19-21 June 2019*

Ciftcioglu, B., Demirkaya, E., Salih, E., Soylu, D., Ozyildiz, G., Zengin, G. E., ... & Cokgor, E. (2020). Insights into the acute effect of anti-inflammatory drugs on activated sludge systems with high solids retention time. *Environmental Technology*, 1-12.

