

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**HAREKETLİ YATAKLI REAKTÖRLERDE ANTİENFLAMATUVAR
YAPIDAKİ MİKRO KİRLETİCİLERİN GİDERİMİNİN ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Berkay UÇAN

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Bilimleri, Mühendisliği ve Yönetimi Programı

HAZİRAN 2024

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**HAREKETLİ YATAKLI REAKTÖRLERDE ANTİENFLAMATUVAR
YAPIDAKİ MİKRO KİRLETİCİLERİN GİDERİMİNİN ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Berkay UÇAN
(501211738)**

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Bilimleri, Mühendisliği ve Yönetimi Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. H. Güçlü İNSEL

HAZİRAN 2024

ISTANBUL TECHNICAL UNIVERSITY ★ GRADUATE SCHOOL

**INVESTIGATION OF THE REMOVAL OF ANTI-INFLAMMATORY
MICROPOLLUTANTS IN MOVING BED REACTORS**

M. Sc. THESIS

**Berkay UÇAN
(501211738)**

Department of Environmental Engineering

Environmental Sciences, Engineering and Management Programme

Thesis Advisor: Prof. Dr. H. Güçlü İNSEL

JUNE 2024

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 501211738 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Berkay UÇAN, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “HAREKETLİ YATAKLI REAKTÖRLERDE ANTIENFLAMATUVAR YAPIDAKİ MİKRO KİRLETİCİLERİN GİDERİMİNİN ARAŞTIRILMASI” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. H. Güçlü İNSEL**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Emine ÇOKGÖR**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Emel TOPUZ
Gebze Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : 24 Mayıs 2024
Savunma Tarihi : 28 Haziran 2024





Aileme,



ÖNSÖZ

Yüksek Lisans öğrenimim boyunca göstermiş olduğu ilgi ve destekleri ile tez çalışmamın yönlendirilmesinde ve yürütülmesinde değerli katkılarından dolayı danışmanım saygıdeğer hocam Prof. Dr. H. Güçlü İNSEL'e, tez çalışmam sırasında desteklerini esirgemeyen saygıdeğer rahmetli hocam Doç. Dr. Didem OKUTMAN TAŞ'a, güven ve desteğini benden hiç esirgememiş olan saygıdeğer hocam Prof. Dr. Emine ÇOKGÖR'e teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Çalışmalarım boyunca ilgi ve desteği için hem hocam hem de arkadaşım saygıdeğer Araş. Gör. Dilşad SOYLU'ya, teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın her döneminde bana güvenen ve desteklerini esirgemeyen sevgili aileme teşekkürlerimi borç bilirim.

Bu tez çalışmamı, TÜBİTAK 1001-117Y087 proje numarası ile Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu, TÜBİTAK'nın katkıları ile gerçekleştirmiştir.

Haziran 2024

Berkay Uçan
(Çevre Mühendisi)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	ix
İÇİNDEKİLER	xi
KISALTMALAR	xiii
SEMBOLLER	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ	xvii
ŞEKİL LİSTESİ	xix
ÖZET	xxi
SUMMARY	xxiii
1. GİRİŞ	1
1.1 Tezin Amacı	1
1.2 Literatür Özeti	1
1.3 Hipotez	4
2. MİKROKİRLETİCİLER VE HAREKETLİ YATAKLI REAKTÖRLER.....	5
2.1 Mikrokirleticiler ve Sınıflandırılması.....	5
2.1.1 Steroid Yapıda Olmayan Antienflamatuvar İlaçlar (NSAIDs) ve etkileri ..	5
2.1.1.1 İbuprofen	7
2.1.1.2 Diklofenak	8
2.1.1.3 Naproksen	9
2.1.1.4 Ketoprofen.....	9
2.1.1.5 İndometasin	10
2.1.1.6 Mefenamik asit.....	11
2.1.2 Mikrokirleticilerin atıksu arıtma tesislerinde giderim yöntemleri	11
2.1.3 Mikrokirletici giderimini etkileyen faktörler	14
2.1.3.1 Hidrofobik ve hidrofiliklik.....	14
2.1.3.2 Kimyasal yapı.....	15
2.1.3.3 Çamur tutma süresi (SRT)	15
2.1.3.4 pH değeri.....	15
2.1.3.5 Sıcaklık.....	15
2.2 Hareketli Yataklı Reaktörler (MBBR)	16
2.2.1 MBBR'nin avantaj ve dezavantajları	17
3. MATERYAL VE METOT	19
3.1 Analitik Metot	19
3.1.1 Konvansiyonel Parametrelerin Ölçümü	19
3.1.2 Mikrokirletici Ölçümü	19
3.2 Reaktör Kurulumu	20
3.2.1 Kontrol hibrit reaktör kurulumu.....	20
3.2.2 Mikrokirletici ilaveli hibrit reaktörlerinin kurulumu	24
3.3 DeneySEL metot	26
4. DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME	29
4.1 Kontrol ve MK ilaveli hibrit reaktörlerin performansı (400 mg KOİ).....	29

4.2 Kontrol ve MK ilaveli hibrit reaktörlerinin performansı (150 mg KOİ).....	35
5. SONUÇ	41
6. KAYNAKLAR.....	43
ÖZGEÇMİŞ.....	49



KISALTMALAR

AAT	: Atıksu Arıtma Tesisi
AB	: Avrupa Birliği
AKR	: Ardışık Kesikli Reaktör
AKM	: Askıda Katı Madde
AOP	: İleri Oksidasyon Prosesi
AOX	: Adsorblanabilir Organik Bağlı Halojenler
BOİ	: Biyolojik Oksijen İhtiyacı
ÇKOİ	: Çözünmüş Kimyasal Oksijen İhtiyacı
DCF	: Diklofenak
IBU	: İbuprofen
IFAS	: Entegre Sabit Film Aktif Çamur
INDO	: İndometasin
KET	: Ketoprofen
KM	: Katı Madde
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
MBBR	: Hareketli Yataklı Biyofilm Reaktör
MBR	: Biyofilm Reaktör
MFA	: Mefenamik Asit
MK	: Mikrokirletici
NAP	: Naproksen
NSAIDs	: Steroid Yapıya Sahip Olmayan Antienflamatuvar Yapıda İlaçlar
SPE	: Katı Faz Ekstraksiyonu
SRT	: Çamur Tutma Süresi
UAKM	: Uçucu Askıda Katı Madde



SEMBOLLER

gr	: Gram
K_a	: Asitlik sabiti
K_{ow}	: Oktanol su ayrışma katsayısı
L	: Litre
mg	: Miligram
NH₄-N	: Amonyak azotu
NO₂-N	: Nitrat
NO₃-N	: Nitrit
ng	: Nano gram
T_A	: Çökelme süresi
T_{AE}	: Havalandırma süresi
T_C	: Çevrim süresi
T_F	: Besleme süresi
T_I	: Dinlenme fazı/boş faz
TKN	: Toplam kjeldahl azotu
TKOİ	: Toplam kimyasal oksijen ihtiyacı
TP	: Toplam fosfor
T_S	: Boşaltma süresi
V₀	: Başlangıç hacmi
V_T	: Toplam hacim
µg	: Mikro gram
µm	: Mikro metre
Ø_x	: Çamur yaşı
°C	: Santigrat derece



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Kimyasal yapılarına göre NSAID sınıflandırması (Kowalski vd., 2013)	6
Çizelge 2.2 : İbuprofenin kimyasal ve fizikokimyasal yapısı	7
Çizelge 2.3 : Diklofenanın kimyasal ve fizikokimyasal yapısı	8
Çizelge 2.4 : Naproksenin kimyasal ve fizikokimyasal yapısı	9
Çizelge 2.5 : Ketoprofenin kimyasal ve fizikokimyasal yapısı	10
Çizelge 2.6 : İndometasinin kimyasal ve fizikokimyasal yapısı	10
Çizelge 2.7 : Mefenamik asidin kimyasal ve fizikokimyasal yapısı.	11
Çizelge 2.8 : AAT girişinde ölçülen NSAID'lerin konsantrasyonları	12
Çizelge 2.9 : Bazı ülkelerin AAT'lerinde ölçülen NSAID'lerin giderim verimi. 12	
Çizelge 2.10 : AAT giriş ve çıkışında ölçülen NSAID'lerin ortalama konsantrasyonları	13
Çizelge 3.1 : Aşı çamuru karakterizasyonu	21
Çizelge 3.2 : Sentetik evsel atıksu reçetesi	22
Çizelge 3.3 : Laboratuvar ölçekli AKR'lerin işletme parametreleri	24
Çizelge 3.4 : Kimyasalların Saflık derecesi.....	25
Çizelge 3.5 : Stok çözelti ve evsel atıksulardaki konsantrasyonlar	26
Çizelge 3.6 : Laboratuvar ölçekli hibrit reaktörlerde izlenen parametreler	26
Çizelge 4.1 : 400 mg/L KOİ beslenen sistemin mikrokirletici giderimleri.....	35
Çizelge 4.2 : 150 mg/L KOİ beslenen sistemin mikrokirletici giderimleri.....	40



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Mikrokirleticilerin Sınıflandırılması	5
Şekil 2.2 : Mikrokirletici gideriminde geleneksel ve ileri biyolojik sistemler.....	14
Şekil 3.1 : Mikrokirletici gideriminde geleneksel ve ileri biyolojik sistemler.....	20
Şekil 3.2 : Teflon malzemedan yapılmış havalandırma boruları.....	21
Şekil 3.3 : Reaktörlere ilave edilen dolgu malzemesi	22
Şekil 3.4 : Reaktörlere ilave edilen dolgu malzemesinin boşaltma anındaki pozisyonu	23
Şekil 3.5 : Laboratuvar ölçekli ardışık kesikli hibrit reaktörlerde reaktörlerin işletme koşulları	23
Şekil 3.6 : Mikrokirletici ilaveli hibrit reaktör ve besleme çözeltisi şişesi	25
Şekil 4.1 : Mikrokirletici ilavesiz reaktör	29
Şekil 4.2 : Mikrokirletici ilaveli reaktör.....	30
Şekil 4.3 : Kontrol reaktöründe AKM ve UAKM sonuçları	31
Şekil 4.4 : MK ilaveli reaktörde AKM ve UAKM sonuçları.....	31
Şekil 4.5 : Kontrol ve MK ilaveli hibrit reaktöründe taşıyıcı üzerinde biriken biyokütle miktarının zamanla değişimi (400 mg/L KOİ).....	32
Şekil 4.6 : Kontrol reaktöründe ÇKOİ sonuçları.....	32
Şekil 4.7 : MK ilaveli reaktörde ÇKOİ sonuçları	33
Şekil 4.8 : Kontrol reaktöründe NO ₂ -N, NO ₃ -N ve NH ₄ -N konsantrasyon sonuçları.....	34
Şekil 4.9 : MK ilaveli reaktörde NO ₂ -N, NO ₃ -N ve NH ₄ -N konsantrasyon sonuçları.....	34
Şekil 4.10 : Kontrol reaktöründe AKM ve UAKM sonuçları	36
Şekil 4.11 : MK ilaveli reaktörde AKM ve UAKM sonuçları.....	36
Şekil 4.12 : Kontrol ve MK ilaveli hibrit reaktöründe taşıyıcı üzerinde biriken biyokütle miktarının zamanla değişimi (150 mg/L KOİ).....	37
Şekil 4.13 : Kontrol reaktöründe ÇKOİ sonuçları.....	37
Şekil 4.14 : MK ilaveli reaktörde ÇKOİ sonuçları	38
Şekil 4.15 : Kontrol reaktöründe NO ₂ -N, NO ₃ -N ve NH ₄ -N konsantrasyon sonuçları.....	39
Şekil 4.16 : MK ilaveli reaktörde NO ₂ -N, NO ₃ -N ve NH ₄ -N konsantrasyon sonuçları.....	39



HAREKETLİ YATAKLI REAKTÖRLERDE ANTİENFLAMATUVAR YAPIDAKİ MİKRO KİRLETİCİLERİN GİDERİMİNİN ARAŞTIRILMASI

ÖZET

Dünyadaki nüfus artışı, sanayinin gelişimi ve kimyasalların üretimi ve tüketimi, çevre kirliliğine sebep olmaktadır. Bu sebeplerin meydana getirdiği sorunlardan biri temiz su kaynaklarının azalmasıdır. Eğer su tüketiminde dikkatli olunmazsa temiz su ihtiyacının artacağı ve dünya nüfusunun %60'ının su kıtlığı ile karşı karşıya geleceği öngörülmektedir. Bu sebeple gelecek yıllarda suyun ıslahı ve yeniden kullanımı kaçınılmazdır. Dolayısıyla atık suların iyileştirilmesi için atık sulara karışan kirleticilere göre arıtma yöntemlerinin geliştirilmesi gerekmektedir. Atık sulardaki bu kirleticilerden biri de mikrokirleticilerdir. Mikrokirleticiler, doğa ve insan yaşamına toksik ve istenmeyen etkileriyle yaşam kalitesini düşüren mikro boyutlu kirletici maddelerdir. Bu mikrokirleticilerden, steroid yapıya sahip olmayan antienflamatuvar farmasötiklerin atıksu arıtma tesislerinde giderilmesi için çalışılmaktadır. Bu kirleticilerin atıksu arıtma tesisinde ne kadarının arıtıldığı bilinmediğinden dolayı doğaya karıştığı konsantrasyon ilgi konusudur.

Bahsedilen mikrokirleticilerin çevreye verdiği zararı en aza indirebilmek için literatürde çeşitli arıtma yöntemleri bulunmaktadır. Atık su arıtımında biyolojik arıtma prosesleri oldukça önemlidir. Genellikle kullanılan prosesler, askıda büyüyen sistemler (Aktif çamur prosesleri v.b.) ve biyofilm sistemler (Damlatmalı filtreler v.b.) şeklinde ikiye ayrılır. Günümüzde arıtma etkinliğini ve verimliliği artırmak için iki sistemin iyi özellikleri bir araya getirilerek hibrit sistemler üzerine yapılan çalışmalarda önemli artış gözlemlenmektedir.

Hibrit sistemlerden biri, Hareketli Yataklı Biyofilm Reaktörlerde (MBBR) mikrokirleticilerin giderimi sürecidir. Bu MBBR süreci Norveç'te 1980'lerin sonlarında, Norveçli Kaldnes şirketi tarafından geliştirilmiştir.

MBBR; performansı, etkin oluşu, maliyeti, kompakt ve kullanım kolaylığı ile halen geliştirilen bir süreçtir. Tez çalışması kapsamında, ilk bölümde atık sulardaki mikrokirleticiler ve onların zararları ile birlikte, bu kirleticilerin giderimini sağlayan arıtma prosesleri üzerine literatür incelemesi verilmiştir. Ayrıca tezin amacı ve hipotez bu bölümde verilmiştir. İkinci bölümde, mikrokirleticiler ve Hareketli Yataklı Reaktörler hakkında bilgi verilmiştir. Üçüncü bölümde MBBR de mikrokirleticilerin giderimi için materyal ve metot ile birlikte deneysel çalışma verildikten sonra sırasıyla sonuçlar ve değerlendirme bölümleri ile sonlandırılmıştır.

Deneysel çalışmada, antienflamatuvar yapıdaki mikrokirleticilerden; Naproksen, ketoprofen, diklofenak, indometasin, ibuprofen ve mefenamik asit ilaç gruplarını ele alınmıştır. Sentetik evsel atıksu ile beslenen, evsel atıksu arıtma tesisi giriş atık suyu konsantrasyon oranları baz alınıp, deney laboratuvar ölçekli ardışık kesikli reaktörde (AKR) yürütülmüştür. MBBR sürecinde, mikrokirleticilerin gideriminin incelenmesi

amacıyla kontrol ve mikrokirletici ilaveli hibrit reaktörlerin kurulumunda 6 L çalışma hacmindeki laboratuvar ölçekli silindirik cam reaktörler kullanılmış; sistemler 10 gün çamur yaşında ve $20\pm 2^{\circ}\text{C}$ sabit sıcaklıkta işletilmiştir. Hibrit reaktörler kurulurken dolgu malzemesi olarak aquaflex marka dolgu malzemesi kullanılmış ve %30 dolgu malzemesi oranında işletilmiştir. Reaktörler evsel atıksu eşdeğeri pepton karışımı sentetik atıksu ile beslenmiştir. Sistemler 2 çevrim olarak işletilmiş ve her çevrimde 150 mg/L KOİ eşdeğerinde substrat ve azot içeriği 60 mg/L olarak beslenmiştir. Kontrol reaktörü 217 gün mikrokirletici ilaveli hibrit reaktörü 150 gün süresince işletilmiştir. Kontrol ve mikrokirletici ilaveli hibrit reaktörlerin AKM, UAKM konsantrasyonları sırasıyla yaklaşık 1050 mg AKM/L ve 935 mg AKM/L; 798 mg UAKM/L ve 837 mg UAKM/L olarak ölçülmüştür. UAKM/AKM oranı ise sırasıyla 0,79 ve 0,88 olarak hesaplanmıştır. Her iki reaktörde de çözünmüş çıkış KOİ değeri 30 mg/L'nin altındadır. Amonyak azotu konsantrasyonu aklımasyon dönemi sonrası çıkış suyunda 8 mg N/L'nin altında ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar antienflamatuvar yapıdaki mikrokirleticilerin (İbuprofen, naproksen, ketoprofen, indometasin, mefenamik asit ve diklofenak) organik maddenin biyolojik olarak parçalamasında ve nitrifikasyon prosesi üzerinde kronik inhibisyon etkisinin olmadığını göstermiştir. Ayrıca, 400 mg/L KOİ eşdeğerinde konsantrasyonu ile beslenen hibrit sistemler için deneysel çalışma yapılmış ve sonuçlar çizelge ve şekillerle sunulmuştur.

INVESTIGATION OF THE REMOVAL OF ANTI-INFLAMMATORY MICROPOLLUTANTS IN MOVING BED REACTORS

SUMMARY

The acceleration of population growth, the advancement of industrialization, and the increase in the production and consumption of chemicals contribute to environmental pollution. These developments have significant impacts on the environment, with one of the most pressing issues being the decreased access to clean water sources. The rising demand for water and the inadequacy of existing resources could lead to significant water scarcity in the future. This situation indicates that approximately 60% of the world's population could face water scarcity. Therefore, water reclamation and reuse will become a critical necessity in the coming years. To improve water quality, it is essential to develop wastewater treatment methods. In wastewater treatment processes, it is important to thoroughly examine and effectively remove the pollutants mixed into the water. One of these pollutants in wastewater is micropollutants. Micropollutants are micro-sized contaminants that reduce the quality of life with their toxic and undesirable effects on nature and human health. Micropollutants generally originate from various industrial processes, pharmaceuticals, and personal care products. They can persist in nature for a long time and contaminate water sources. Since these pollutants cannot be completely removed by treatment systems, they accumulate in the environment and can have adverse effects on ecosystems. Efforts are being made to remove these micropollutants, specifically non-steroidal anti-inflammatory pharmaceuticals, in wastewater treatment plants. The concentration of these micropollutants in nature is a matter of interest, since it is currently not known how much of these pollutants are treated in the wastewater treatment plants.

There are various treatment methods in the literature to minimize the damage caused by the mentioned micropollutants to the environment. Biological treatment processes are highly important in wastewater treatment. Commonly used processes are divided as suspended growth systems (Activated sludge processes, etc.) and biofilm systems (trickling filters, etc.). Nowadays, a significant increase is observed in the studies on hybrid systems which is aimed to combine useful features of both systems in order to increase treatment efficiency and productivity. These systems often integrate features of both suspended growth and biofilm systems, leading to enhanced removal rates of micropollutants and better overall water quality. Hybrid reactors, such as Moving Bed Biofilm Reactors (MBBRs), are particularly notable for their ability to achieve high treatment efficiency while maintaining relatively compact reactor sizes. This has significant implications for both existing wastewater treatment facilities and future designs, especially in areas facing severe water scarcity. Continued research into optimizing these hybrid systems, understanding their operational parameters, and evaluating their long-term effectiveness is crucial for addressing the challenges of micropollutant removal and ensuring sustainable water management practices. MBBR process was developed in Norway by the Norwegian company Kaldnes in the late 1980s and early 1990s. In this system, carrier particles specifically designed to form

biofilm move freely within the wastewater. These carriers accelerate the biological treatment process by providing a large surface area for the growth of microorganisms. MBBR is a process that is still being improved with its performance, effectiveness, cost, compactness and ease of use.

The aim of this study is to investigate the treatability of anti-inflammatory micropollutants in wastewater in hybrid treatment systems operating for carbon removal and nitrification, and to determine the appropriate operating conditions to improve the hybrid system performance for micro-pollutant removal. The main objectives are; (I) to investigate the fate of micropollutants in hybrid reactors operated under different COD loadings, (II) to evaluate the removal of micropollutants in hybrid systems in comparison with conventional systems. The drug groups naproxen, ketoprofen, diclofenac, indomethacin, ibuprofen and mefenamic acids among anti-inflammatory micropollutants were examined in this study. The experiment was carried out in a laboratory-scale sequence batch reactor (SBR) fed with synthetic domestic wastewater.

Two laboratory-scale cylindrical glass reactors with a working volume of 6 L were used in the setup of control and micropollutant-added control and hybrid reactors, in order to examine the removal of micropollutants with 150 and 400 mg COD/L feeding conditions). The systems were operated at a sludge age of 10 days and a constant temperature of $20 \pm 2^\circ\text{C}$. While establishing the hybrid reactors (MBBR), aquaflex brand was selected and was operated at a rate of 30%. The control reactors were operated for 217 days, and the hybrid reactor with micropollutants was operated for 150 days. $10\text{ }\mu\text{g/L}$ for naproxen and ibuprofen and $1\text{ }\mu\text{g/L}$ for mefenamic acid, ketoprofen, diclofenac and indomethacin were used for acclimation in the micropollutant-added reactors.

The reactors were operated in two cycles, and in each cycle, a substrate equivalent to 150 mg COD/L and a nitrogen content of 30 mg N/L. The suspended solid and volatile suspended solid concentrations of the control and micropollutant-added hybrid reactors were approximately 1050 mg SS/L and 935 mg SS/L, respectively; It was measured as 798 mg VSS/L and 837 mg VSS/L. VSS/SS ratio was calculated as 0.79 and 0.88, respectively. The dissolved effluent COD value in both reactors is below 30 mg/L. Ammonia nitrogen concentration was measured below 8 mg/L $\text{NH}_4\text{-N}$ in the effluent.

Other reactor was operated in two cycles, and in each cycle, a substrate equivalent to 400 mg COD/L, only. For 400 mg COD/L systems, the suspended solid and volatile suspended solid concentrations of the control and micropollutant-added hybrid reactors were approximately 3550 mg SS/L and 4555 mg SS/L, respectively; It was measured as 2670 mg VSS/L and 3545 mg VSS/L. VSS/SS ratio was calculated as 0.75 and 0.78, respectively. The dissolved effluent COD value in both reactors is below 50 mg/L.

Carbon removal was successfully achieved in laboratory scale moving bed biofilm reactors (MBBR) fed with two different COD concentrations. In terms of nitrification process, both the system with low COD (150 mg COD/L) and the system with high COD (400 mg COD/L) were successful. In the 400 mg/L COD control reactor, the average effluent nitrite and nitrate nitrogen concentrations were 5.8 mg N/L and 45.8 mg N/L, respectively. In the reactor with MK addition, effluent nitrite nitrogen and nitrate nitrogen concentrations were measured as 5.4 mg N/L and 45.3 mg N/L, respectively. In the control reactor containing 150 mg COD/L, effluent nitrite and

nitrate concentrations were 3.3 mg N/L and 44.7 mg N/L, respectively. In the reactor with MK addition, effluent nitrite and nitrate concentrations were <0.1 mg/L and 45.7 mg/L, respectively. It can be said that the addition of micropollutants has no negative effect on the nitrification process at the micropollutant mixture concentrations used in the study. It was observed that micro-pollutants except diclofenac had high removal efficiencies in moving bed biofilm reactors operated at laboratory scale. Diclofenac removal was achieved in the range of 54-69%.

In the control and MK-added hybrid reactors, the biomass accumulated on the carrier since the installation of the reactor was regularly monitored in the samples taken at regular intervals. For 400 mg COD/L reactor, while the biomass retention on the carrier was not visible in the first month, it was observed that there was a visible biomass retention afterwards. After the 62nd day, the solids measured as 49 mg increased over time and reached an average of 358 mg after the 209th day. From day 209, MK was started to be added to the control reactor and continued to be operated until 365 days. Since there were 190 carriers in total in the reactor, it can be said that approximately 68 g of biomass was retained on the carriers. In addition to the suspended solids value in the hybrid reactor, it was understood that there was 11350 mg/L of biomass retained on the carriers. For 150 mg COD/L reactor, after day 62, the solids measured as 3.03 mg increased over time and reached an average of 43.8 mg after day 209. From day 209, MK was started to be added to the control reactor and continued to be operated until 365 days. Since there were 190 carriers in total in the reactor, it can be said that approximately 7.77 g of biomass was retained on the carriers. It was understood that in addition to the suspended solids value in the hybrid reactor, there was 1295 mg/L of biomass retained on the carriers. These values are very low compared to the system with 400 mg/L COD feed.

The obtained results showed that anti-inflammatory micropollutants (Ibuprofen, naproxen, ketoprofen, indomethacin, mefenamic acid and diclofenac) for selected concentrations did not have a chronic inhibitory effect on the biodegradation of organic matter and the nitrification process.



1. GİRİŞ

1.1 Tezin Amacı

Bu çalışmanın amacı, evsel atıksu arıtma tesislerinde sıkça rastlanılan ateş düşürücü ve ağrı kesici ilaçlardan olan steroid yapıya sahip olmayan antienflamatuar kimyasalların hibrit aktif çamur sistemlerinde karbon giderimi ve nitrifikasyon prosesi üzerine etkilerinin ve bu kimyasalların gideriminin araştırılmasıdır. Bu kapsamda literatürle desteklenerek indometasin, ibuprofen, naproksen, ketoprofen, diklofenak ve mefenamik asit kimyasalları seçilmiştir. Laboratuvar ölçeğinde iki farklı KOİ konsantrasyonu ile beslenen ve iki çevrime sahip ardışık kesikli reaktörler işletilmiştir. İşletilen sistemlerde konvansiyonel parametrelere ek olarak seçilen kimyasalların analizleri de izlenmiştir. Konvansiyonel parametreler (Kimyasal Oksijen İhtiyacı, Askıda Katı Madde, Uçucu Askıda Katı Madde, Toplam Kjeldahl Azotu, Amonyak, Nitrit, Nitrat) ile sistem performansı değerlendirilip deneydeki veriler sonucunda mevcut atıksu arıtma tesislerinde seçilen kimyasalların giderimi için sistem performansları, olası iyileştirmeler ve öneriler sunulmuştur.

1.2 Literatür Özeti

Çağımızın sorunu olan çevre kirliliği; dünyadaki nüfus artışı, sanayileşme, kentsel gelişme, kitlesel tüketim eğilimlerinin artması ve yerel çevre üzerindeki etkiyi dikkate almayan yabancı şirketler tarafından daha da artmaktadır. Kirlilik; atmosferik kirlilik, su kirliliği, toprak kirliliği, gürültü, zararlı kokular gibi kategorilere ayrılmaktadır. Bunlardan su kirliliğinin major sebeplerine: atıksu kirliliği, petrol, evsel atıklar, tarım ilaç ve gübreleri örnek verilebilir. Sularda ve atıksularda, atıksu arıtma tesislerindeki atıksu arıtımı sırasında çok az miktarda giderilebilen veya hiç giderilemeyen maddelerin olduğu bilinmektedir. Bu maddeler çok küçük büyüklükteki mikrokirleticilerdir. Mikrokirleticiler antropojenik ve doğal maddelerden oluşan litre başına milyarda bir (nano) ile milyonda bir (mikro) gram arasındaki konsantrasyonlarda ($\mu\text{g/l}$ - ng/l) bulunan maddelerdir (Üstün Odabaşı vd., 2020).

Mikrokirleticilerin en önemli kaynaklarını, hastane atıksuları, hayvan çiftlikleri, tarım ve veterinerlikte kullanılan gübre ve ilaçlar oluşturmaktadır (Kümmerer, 2001). Kısaca mikrokirleticilere örnek olarak, tıbbi ilaçlar, kişisel bakım ürünleri, böcek öldürücüler, steroid hormonlar, endüstriyel kimyasallar ve poliaromatik hidrokarbonlar verilebilir(Akkurt & Oğuz, 2019) . Kentsel atık sularda en yüksek konsantrasyonlar parasetamol, ibuprofen, antibiyotiklerden oflaksasin ve eritromisin ile AOX'ler oluşturmaktadır (Verlicchi vd., 2012).

Hem noktasal hem de yayılı kaynaklardan yayılan mikrokirleticiler, düşük konsantrasyonlarda olmalarına rağmen etkileri oldukça yüksektir. Bu nedenle de çevre ve canlılar için kaygıyı arttırıp dünyaca izlenen önemli bir çevresel sorun haline gelmiştir. Ayrıca, mikrokirleticilerin yerüstü ve yeraltı sularına karışması, insan ve çevre sağlığı açısından potansiyel bir tehlike oluşturabilmektedir (Doğruel vd., 2022). Bu tehlikeler arasında, cinsiyet tersinimleri, cinsiyet oranlarının değişimi, popülasyonlardaki gerileme, yumurtlama ve canlı kalma oranlarının düşüşü ve temiz su kaynaklarının azalması gibi unsurlar bulunmaktadır(Kabak & Başbüyük, 2009). Antienflamatuvar yapıya sahip kimyasallar içerisinde en yüksek akut etkiye sahip kimyasal olan diklofenak, çevresel risk açısından büyük önem taşımaktadır. Yapılan araştırmalara göre böbrek ve sindirim sistemi dokularında diklofenak olumsuz etkilere yol açmıştır (Özdemir, 2015; Sarı, 2013). Asya'da akbabaların diklofenağa maruz kalmaları böbrek yetmezliğinden öldükleri rapor edilmiştir (European Environment Agency, 2010; Naidoo & Swan, 2009). Su ortamında diklofenağın etkisinde kalan canlılarda kas, böbrek ve akciğer dokularında değişiklikler olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca bu çalışmalarda balıkların yumurtlama dönemindeki gecikmeler ve başarısızlıkların yanı sıra alglerdeki çoğalmanın engellendiği de tespit edilmiştir (DeLorenzo & Fleming, 2008; Lee vd., 2011; Sarı, 2013).

Yukarıda bahsedilen kirleticilerin çevre ve insan sağlığına verdiği zararları en aza indirgeyebilmek için literatürde çeşitli arıtma yöntemleri mevcuttur. Bunlar biyolojik, mekanik ve kimyasal arıtma yöntemleridir. Biyolojik arıtma sistemlerinin birçok örneği vardır ve genel olarak mikropların yetiştirilmesi için kullanılan ortamın türüne göre kategorize edilirler. Mekanik arıtma, katı maddelerin sudan fiziksel ve mekanik yollarla ayrılması işlemidir. Genel olarak parçacıkların boyutu küçüldükçe arıtma maliyet artar. Bir atık su arıtma sisteminde verimliliği en üst düzeye çıkarmak ve maliyetleri optimize etmek için katıların ayrılması birden fazla adımda gerçekleştirilir.

Kimyasal arıtma ise kirletici maddeleri dönüştürmek veya uzaklaştırmak için su kimyasını değiştirme işlemidir. Genellikle doğal bir olayı geliştirmek veya katı ayırma adımlarının verimliliğini arttırmak için kullanılır. Biyolojik ayrışmaya dirençli olan mikrokirleticileri geleneksel atık su arıtma tesislerinde tamamen ortadan kaldırmak mümkün olmamakta ve alıcı ortama arıtılmadan veya az miktarda arıtılıp deşarj olmaktadır (Üstün Odabaşı vd., 2020).

Son zamanlarda, analitik ve enstrümental analiz yöntemleri yardımı ile mikrokirleticilerin sudaki konsantrasyonları ve akıbetleri üzerine veri analizlerini elde etmek kolaylaşmıştır. Mikrokirleticilerin akıbeti genellikle atıksu arıtma tesisinde sonlanır. Bu sebeple en etkili arıtım teknolojisi seçimi için tesise giren ve tesisten çıkan konsantrasyonların ve giderim verimliliğinin belirlenmesi son derece önemlidir. Atıksu arıtımında biyolojik arıtma prosesleri oldukça önemlidir. Genellikle kullanılan prosesler, askıda büyüyen sistemler (Aktif çamur prosesleri gibi) ve biyofilm sistemler (damlatmalı filtreler gibi) şeklinde ikiye ayrılır. Günümüzde arıtma etkinliğini ve verimliliği arttırmak için iki sistemin iyi özellikleri bir araya getirilerek hibrit sistemler oluşturulmuştur (İnsel vd., 2023). Bu hibrit sistemlerinden biri olan hareketli yataklı biyofilm reaktörü (MBBR); askıda büyüyen sistemler ile biyofilm sistemlerin hibrit sistemi olarak yaygın bir kullanıma sahip olmuştur. Atık suların iyileştirilmesi için kullanımı basit, esnek ve kompakt oluşu yanında düşük maliyetli bir teknolojik sistem olarak ilk kez 1980'lerin sonlarında, Norveç'li Kaldnes şirketi tarafından geliştirilmiştir (Barwal & Chaudhary, 2014). Bu reaktörlerin geliştirilmesindeki ana fikir aktif çamur ve biyofilm sistemlerin iyi özelliklerinin tek reaktörde bir araya getirilmesidir (Delnavaz vd., 2010). MBBR'ler sürekli akışlı olarak işletilirler ve taşıyıcı denen elemanlardan oluşur. Bu taşıyıcıların görevi filmin gelişimi için alan sağlamaktır. MBBR sistemlerinde hem reaktör hacmi hemde alan gereksinimi düşüktür (Chen vd., 2007; Dupla vd., 2006). Wen ve ekibi, MBBR'da havalandırma hızının arıtma verimini doğrudan etkilediğini göstermişlerdir (Cheng vd., 2014). Han ve arkadaşları, kömür gazlaştırma atık suyundan labaratuvar ölçekli MBBR ile %81 KOİ, %89 fenol, %94 tiyosiyanat ve %93 amanyum azotu giderimini sağlamışlardır (Zhuang vd., 2014). Brinkley ve ekibi (2013), bir ilaç sanayisine ait atıksu tesisinde MBRR ile %98 BOİ giderimini göstermişlerdir. Kermani ve ekibi laboratuvar ölçekli seri bağlı anaerobic anoksik ve aerobik birimlerden bir araya getirilen dört reaktör ile optimum koşullarda %99,72 amonyum, %96,9 KOİ, %86,4 toplam azot ve %95,8

toplam fosfor giderimi elde etmişlerdir (Kermani vd., 2008). Son zamanlarda, MBBR ile membran reaktörler birlikte kullanılmaktadır (Yang vd., 2010).

Özetleyecek olursak, mikrokirleticiler ve MBBR süreci ile çok sayıda çalışma mevcut olup halen bu sürece iyileştirmeler yapılarak çalışmalar devam etmektedir.

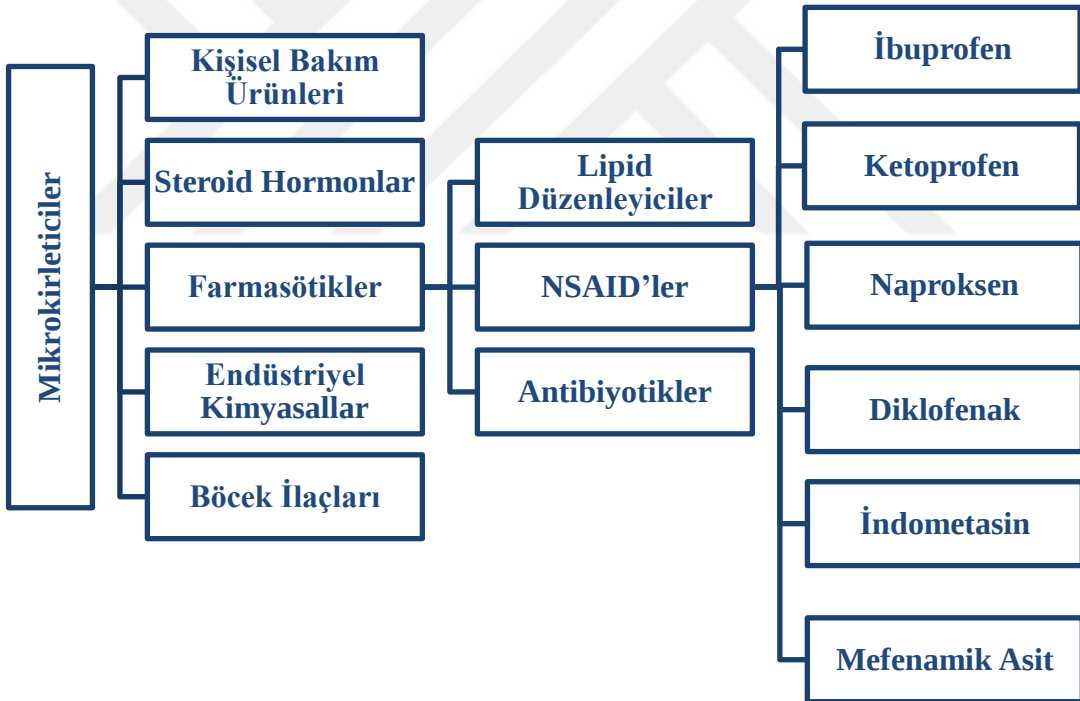
1.3 Hipotez

Atıksularda bulunan antienflamatuvar özellikteki mikrokirleticilerin karbon giderimi ve nitrifikasyona çalışan hibrit arıtma sistemlerinde arıtılabilirliğinin incelenmesi, hibrit sistem performansının mikrokirletici giderimine yönelik iyileştirilmesi amacıyla uygun işletme koşullarının belirlenmesidir. Bu amaca yönelik ana hedefler ise; (I) mikrokirleticilerin farklı KOİ yükü altında işletilen hibrit reaktörlerde akıbetlerinin araştırılması, (II) mikrokirleticilerin hibrit sistemlerde gideriminin konvansiyonel sistemlerle karşılaştırmalı olarak değerlendirilmesidir.

2. MİKROKİRLETİCİLER VE HAREKETLİ YATAKLI REAKTÖRLER

2.1 Mikrokirleticiler ve Sınıflandırılması

Mikrokirleticiler, su ortamında düşük konsantrasyon seviyelerinde ($\mu\text{g/L}$ ile ng/L) bulunan klasik atıksu arıtma yöntemleriyle kısmen veya hiç giderilemeyen, bulunduğu ortamda eser miktarda tespit edilen biyolojik ayrışmaya dirençli bir kirletici grubudur. Bu kirleticiler Şekil 2.1’de gösterildiği gibi sınıflandırılmaktadır;



Şekil 2.1 : Mikrokirleticilerin Sınıflandırılması

2.1.1 Steroid Yapıda Olmayan Antienflamatuvar İlaçlar (NSAIDs) ve etkileri

Sucul ortamlarda en sık bulunan NSAID’ler arasında ibuprofen, ketoprofen, diklofenak, indometasin, naproksen ve mefenamik asittir (Wang vd., 2010). Bu kimyasallar ağrıyı hafifletmeyi, iltihapları iyileştirmeyi ve ateş belirtilerini azaltmayı amaçlayan ilaçlardır. Bunlara örnek olarak aspirin, ibuprofen ve naproksen verilebilir

(Warden, 2010). Ayrıca dünya çapında hem çocuklarda hem de yetişkinlerde yaygın olarak kullanılmaktadır ve reçetesiz satılmaktadır (Roberts, L. J., 2001). NSAID'lerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1 : Kimyasal yapılarına göre NSAID sınıflandırması (Kowalski vd., 2013)

Kimyasal Grup	İlaç
Salisilik Asit Türevleri	Aspirin Sodyum salisilat Salisilat Diflunisal Sulfasalazin
Propionik Asit Türevleri	İbuprofen Naproksen Ketoprofen Fenoprofen Flurbiprofen Oksaprozin
Asetik Asit Türevleri	Diklofenak İndometasin Etodolak Ketorolak Sulindak Tolmetin Nabumeton
Fenamik asit türevleri	Mefenamik asit Meklofenamik asit Flufenamik asit Tolfenamik asit
Para-aminofenol	Asetaminofen
Pirazonlar	Fenilbutazon Dipiron Aminopirin Metamizol sodyum
Oksikamlar	Piroksikam Meloksikam Tenoksikam
Selektif CO _x -2 inhibitörleri	Celecoxib Rofecoxib Valdecoxib

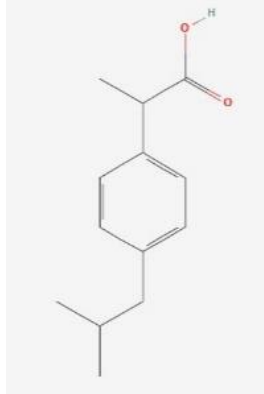
Tez çalışmasında mikrokirleticilerden ibuprofen, diklofenak, mefenamik asit, indometasin, naproksen ve ketoprofeni göz önüne aldık. Bu NASID'ler hakkında temel bilgiler aşağıda verilmiştir.

2.1.1.1 İbuprofen

İbuprofen (IBU), NSAID'ler grubundan bir ilaç ve [3-2 (metilpropil)fenil] propanoik asit olarak tanımlanmaktadır. Bu ilaç analjezik, antipiretik ve antienflamatuar özelliklere sahip olmasından dolayı grip ve ağrı kesici ilaçlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Reçetesiz kullanılabilirliğinin de olması yaygınlığını arttırmaktadır. Diğer ilaçlarla olası etkileşimlerinden dolayı dikkatli bir şekilde değerlendirilmesi gerekmektedir.

Sucul ortamda IBU'ya maruz kalan balıkların böbreklerinde ve solungaçlarında olağandışı değişiklikler gözlemlenmiştir (Mathias vd., 2018). IBU'nun Japon Medaka balığı türünün üreme sistemini etkilediği Moynan ve Welsh, (2012) çalışmasında belirlenmiştir. Uzun süre boyunca IBU'ya maruz kalan bireylerin böbrek, beyin, kardiyovasküler ve gastrointestinal sistemlerinin olumsuz yönde etkilendiği belirtilmiştir (Kristensen vd., 2018). Çizelge 2.2'de ibuprofenin kimyasal ve fizikokimyasal yapısı gösterilmektedir.

Çizelge 2.2 : İbuprofenin kimyasal ve fizikokimyasal yapısı

İlaç Adı	İbuprofen
Molekül formülü	C ₁₃ H ₁₈ O ₂
Kimyasal yapısı	
Molekül ağırlığı (g/mol)	206,3
pK _a	4,9
Log K _{ow}	3,97

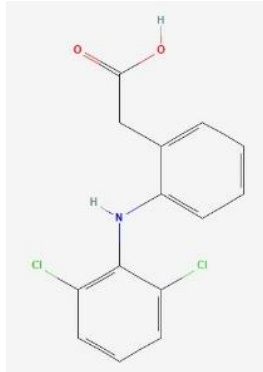
2.1.1.2 Diklofenak

Diklofenak, NSAIDs sınıfında bulunan, en yaygın kullanılan sentetik bir ilaçtır (Zhang vd., 2008). İnsanlar tarafından ve veterinerlik alanında, artrit ve akut sakatlanmalarda enflamasyonu azaltmak, ağrıyı hafifletmek ve iltihabı önlemek amacıyla kullanılmaktadır.

Diklofenak, farmasötik maddelerin en potansiyel toksik üyesi olarak kabul edilmiş olup, böbrek dokusu üzerinde zararlı etkilere neden olabilmektedir (Haap vd., 2008). Diklofenak konsantrasyonlarının sürekli etkisinde kalan balıkların, genel sağlığının bozulmasına, böbrek lezyonlarında ve solungaçlarında değişikliklere neden olmaktadır. Üç ay boyunca 0,001-10 mg/L diklofenağa maruz kalan balıklarda kuluçka başarısında azalma eğilimi ve kuluçkada gecikme gözlenmektedir (Lee vd., 2011). Bu sebeplerle, diklofenak çevresel bir tehdit olarak değerlendirilmekte ve birçok araştırmacı tarafından araştırma konusu olmaktadır (Naidoo & Swan, 2009; Oaks vd., 2004).

Diklofenak, 2-[(2,6-diklorofenil) amino] fenilasetik asit, sentetik, steroidal olmayan bir anti-inflamatuar ilaç olup, suda nispeten kalıcı olan polar bir molekül olarak bilinmektedir. Diklofenağın kimyasal ve fizikokimyasal yapısı Çizelge 2.3’de belirtilmiştir.

Çizelge 2.3 : Diklofenağın kimyasal ve fizikokimyasal yapısı

İlaç Adı	Diklofenak
Molekül formülü	$C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$
Kimyasal yapısı	
Molekül ağırlığı (g/mol)	296,16
pK _a	4,15
Log K _{ow}	0,7-4,5 (pH’a bağlı)

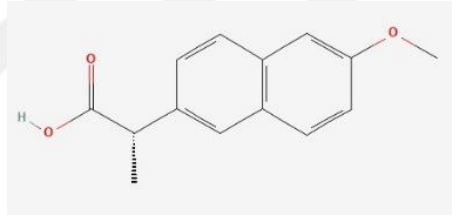
2.1.1.3 Naproksen

Naproksen, NSAID'ler grubuna aittir. Uygulamaları arasında hafif ile orta dereceli ağrının giderilmesi, ateşin azaltılması, inflamasyonun hafifletilmesi ve osteoartrit, romatoid artrit, psoriatik artrit, gut, yaralanmalar, adet krampları ve tendinit gibi durumlarla ilişkili sertliğin hafifletilmesi yer almaktadır.

Literatürde bildirilen bulgulara göre naproksen'e maruz kalma, oksidatif stres, biyobirikim, büyüme inhibisyonu ve genetik bozulma gibi toksik etkilerden dolayı suda yaşayan organizmalar için risk teşkil etmektedir (Moreno Ríos vd., 2022).

Naproksene ait olan bir metabolit, atıksu arıtımı sırasında tespit edilmiştir (Desmetilnaproksen). Arıtım gerçekleştikten sonra metabolit bozunup naproksen çok yavaş bozunmuştur (Quintana vd., 2005). Kokusuz beyaz kristalize toz halinde olan naproksenin kimyasal ve fizikokimyasal yapısı Çizelge 2.4'de verilmiştir.

Çizelge 2.4 : Naproksenin kimyasal ve fizikokimyasal yapısı

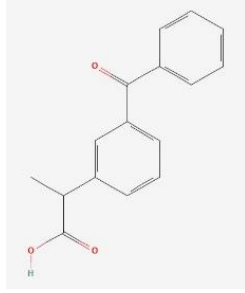
İlaç Adı	Naproksen
Molekül formülü	C ₁₄ H ₁₄ O ₃
Kimyasal yapısı	
Molekül ağırlığı (g/mol)	230,27
pK _a	4,2
Log K _{ow}	2,8-3,2

2.1.1.4 Ketoprofen

Ketoprofen, NSAID grubuna ait propiyonik asit alt grubuna dahil olan arilkarboksilik asit türevidir. Bu kimyasal gastrointestinal sistemde olası bozuklukların yanı sıra santral sinir sistemine etki edebilen bir yan etkisi bulunmaktadır. Aynı zamanda, laterji ve unutkanlık gibi etkileri de gözlemlenmiştir (Beutler, 1971).

İn vivo tavşanlar üzerine yaptığı çalışmada ketoprofenin enzim aktivitesini belirgin bir şekilde inhibe ettiğini göstermiştir. Ketoprofenin kimyasal ve fizikokimyasal yapısı Çizelge 2.5'te gösterilmiştir.

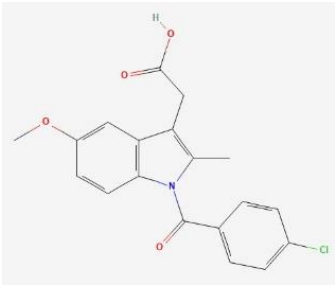
Çizelge 2.5 : Ketoprofenin kimyasal ve fizikokimyasal yapısı

İlaç Adı	Ketoprofen
Molekül formülü	$C_{16}H_{14}O_3$
Kimyasal yapısı	
Molekül ağırlığı (g/mol)	254,28
pK _a	3,98
Log K _{ow}	3,12

2.1.1.5 İndometasin

İndol asetik asitten türetilen indometasin, güçlü antienflamatuar özellikleriyle bilinen NSAID grubuna ait bir ilaçtır. İndometasin antienflamatuar etkilerinin yanı sıra analjezik ve antipiretik etkiler göstermektedir (Burke, 2006). İndometasin beyindeki kan akışını azaltarak merkezi sinir sisteminde bilişsel işlev bozukluğu, depresyon, halüsinasyonlar ve psikoz gibi önemli olumsuz etkilere yol açmaktadır (Süleyman vd., 2002). İndometasinin kimyasal ve fizikokimyasal yapısı Çizelge 2.6'da belirtilmektedir.

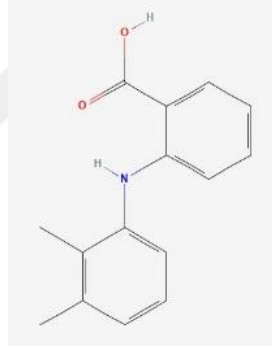
Çizelge 2.6 : İndometasinin kimyasal ve fizikokimyasal yapısı

İlaç Adı	İndometasin
Molekül formülü	$C_{19}H_{16}ClNO_4$
Kimyasal yapısı	
Molekül ağırlığı (g/mol)	357,8
pK _a	4,42
Log K _{ow}	0,91-4,27

2.1.1.6 Mefenamik asit

Mefenamik asit steroid olmayan antienflamatuar ilaçların fenamik asit kategorisine aittir ve analjezik, antipiretik ve antienflamatuar ilaç olarak işlev görür. Adet döngüsü ağrısını hafifletmek için yaygın kullanımının ötesinde, aynı zamanda osteoartrit, romatoid artrit ve spor yaralanmalarıyla ilişkili ağrının tedavisinde de etkilidir. Mefenamik asit, doğal sistemlerde dengesizliklere neden olabilmektedir. Özellikle sucul ekosistemlerdeki planktonlar, sucul bitkiler ve balıklar gibi organizmalar üzerindeki toksik etkileri besin zincirinin bozulmasına ve ekosistemde genel bir dengesizliğe sebep olmaktadır. Mefenamik asidin kimyasal ve fizikokimyasal yapısı Çizelge 2.7’de gösterilmiştir (Coşkun vd., 2019).

Çizelge 2.7 : Mefenamik asidin kimyasal ve fizikokimyasal yapısı.

İlaç Adı	Mefenamik Asit
Molekül formülü	C ₁₅ H ₁₅ NO ₂
Kimyasal yapısı	
Molekül ağırlığı (g/mol)	341,28
pK _a	4,2
Log K _{ow}	5,4

2.1.2 Mikrokirleticilerin atıksu arıtma tesislerinde giderim yöntemleri

Geleneksel atıksu arıtma tesislerinin çoğu, düşük konsantrasyonlarda organik mikrokirleticilerin tamamen giderilmesi için yeterince donanımlı değildir. Bu tür kirleticileri ortadan kaldırmak için özel arıtma prosesleri belirlenmelidir (Tijani vd., 2013). Bu bağlamda, arıtma teknolojilerinin ve geleneksel atıksu arıtma tesislerinin çıkış suları için proseslerin geliştirilmesi, mikrokirleticilerin alıcı su kütlelerine salınımını azaltabilir ve toplam atıksu kalitesini potansiyel olarak artırabilir. Atıksudaki NSAID miktarlarını belirlemek oldukça hassas ölçümleri gerektirir. NSAID’ler polar yapıya ve kısmen düşük moleküler ağırlıklara sahip olduğundan

dolayı ölçümleri zor olabilmektedir. Bu yüzden atıksudaki ilaç miktarlarını belirlemek için GC-MS / MS ve LC-MS / MS şeklinde adlandırılan bir takım gelişmiş ölçüm teknikleri kullanılmasını gerekli kılar. AAT’de steroid olmayan anti enflamatuvar yapıdaki mikrokirleticilerin giderim verimliliğinin belirlenmesi için AAT girişinde ve çıkışında bu mikrokirletici konsantrasyonları önemli bulgulardır. Bu kapsamda aşağıda literatürde mevcut olan NSAID’lerin; giriş konsantrasyonlarını ve giderim verimliliklerini içeren çalışmalar sırasıyla Çizelge 2.8 ve Çizelge 2.9 ile özetlenmiştir.

Çizelge 2.8 : AAT girişinde ölçülen NSAID’lerin konsantrasyonları

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

Çizelge 2.9 : Bazı ülkelerin AAT’lerinde ölçülen NSAID’lerin giderim verimi

Bölge	DCF	IBU	NAP	KET	MFA	INDO	Referans
ABD	%68,7	%99,7	%99,6	-	-	-	(Mohapatra ve diğ., 2016)
Çin	-	%94	%76	%63	-	-	(Lai ve diğ., 2016)
Güney Afrika	%44	%13	%27	%88	-	-	(Agunbiade ve Moodley, 2016)
Finlandiya	-	%94	%73	%12	-	-	(Lindhom ve diğ., 2016)

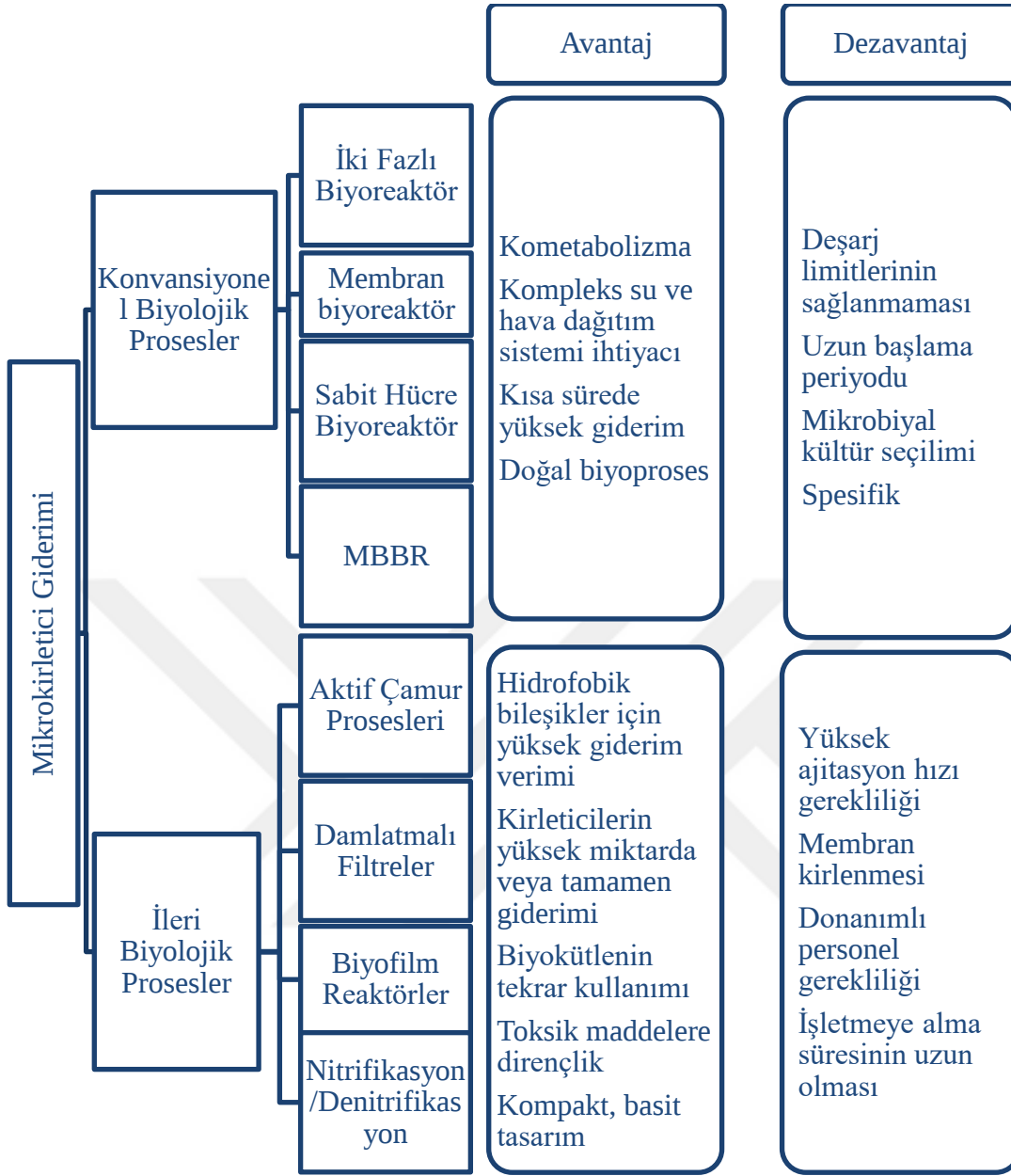
Ayrıca Hindistanda yapılan bir araştırmada üç farklı AAT’nde NSAID’lerin giderimine ait çalışmada; birinci evsel kaynaklı atıksu olup aktif çamur prosesini kullanmıştır. İkinci hem evsel hem de hastane kaynaklı atıksu olup aktif çamur prosesini kullanmıştır. Üçüncü ise evsel kaynaklı atıksu olup Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor (USABR) ve aktif çamur prosesini kullanmıştır. Bu çalışmaya

ait NSAID'lerin giriş ve çıkış konsantrasyonlarına göre ortalama değerleri Çizelge 2.10'da verilmiştir (Praveenkumarreddy vd., 2021).

Çizelge 2.10 : AAT giriş ve çıkışında ölçülen NSAID'lerin ortalama konsantrasyonları

AAT	Konum	Aspirin	İbuprofen	Naproksen	Ketoprofen	Diklofenak
A	Giriş	184,00	22,00	217,00	41,00	69,00
B	Giriş	125,00	6,08	29,00	7,21	29,00
C	Giriş	157,00	5,10	11,00	2,80	12,00
A	Çıkış	0,44	0,14	12,01	0,56	2,44
B	Çıkış	0,49	2,31	14,00	0,80	26,00
C	Çıkış	0,69	1,41	3,59	0,57	13,00

AAT'lerin tasarımındaki yenilikler, mikrokirleticilerin zararlarını minimuma veya zararsız bileşiklere dönüştürmeyi amaçlayan teknolojileri içerir. Yenilikçi prosesler, granül aktif karbon, membran ayırma teknolojileri ve ileri kimyasal/oksidasyon teknolojilerini kullanarak adsorpsiyonu içerir (Sudhakaran vd., 2013). Mikrokirleticilerin gideriminde kullanılan fiziksel yöntemler adsorpsiyon ve membranla faz ayırma işlemidir. Kimyasal arıtmada ise hidrojen peroksit, klor ve ozon gibi oksitleyici kimyasal maddelerin yanı sıra ileri oksidasyon proseslerinde (AOP) mikrokirleticilerin verimli bir şekilde uzaklaştırılabildiği bildirilmiştir. Ayrıca, son zamanlarda mikrokirleticilerin giderimi için hibrit sistemler yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Örnek olarak Entegre Sabit-Film Aktif Çamur (IFAS) ve MBBR bunlardan bazılarıdır. Şekil 2.2'de Mikrokirletici giderimi için uygulanan biyolojik proseslerin avantaj ve dezavantajları gösterilmiştir (Kanauiya vd., 2019).



Şekil 2.2 : Mikrokirletici gideriminde geleneksel ve ileri biyolojik sistemler

2.1.3 Mikrokirletici giderimini etkileyen faktörler

2.1.3.1 Hidrofobik ve hidrofiliklik

Hidrofobiklik, bir su kütesinden itilen bir molekülün fiziksel özelliğini ifade eder. Atık sularda bulunan organik mikrokirleticilerin çoğu hidrofobik bileşiklerdir. Hidrofobiklik, atık su arıtımı sırasında çamur, yağ ve partikül maddelerin emilimine yol açan ana özelliktir (García vd., 2002). Mikrokirleticiler askıdaki katı maddelere emilebilir ve daha sonra atık su arıtımı sırasında fazla çamurun çekilmesi yoluyla uzaklaştırılabilir. Mikrokirleticilerin katı faza soğurulması, organik çözünenin organik

faz, yani oktanol ve su fazı arasında bölünmesinin dengesini yansıtan Kow değerleri kullanılarak tahmin edilebilir (Lion vd., 1990; Stangroom vd., 2000; Yoon vd., 2004).

2.1.3.2 Kimyasal yapı

Organik mikrokirleticilerin giderilme potansiyelinin değerlendirilmesinde önemli olan bir diğer faktör de kimyasal yapıdır. Bir bileşiğin kimyasal yapısı ve temel bileşimi, CTP veya MBR arıtımı sırasında atık sudan uzaklaştırma oranlarını etkileyebilir (Cirja vd., 2008).

2.1.3.3 Çamur tutma süresi (SRT)

Çamur tutma süresi (SRT), mikroorganizmaların CTP ve MBR sistemlerinde ortalama kalma süresidir. Birçok çalışma, mikrokirleticilerin atık sudan uzaklaştırılması ve bozunması için yeterli yüksek SRT'nin gerekli olduğunu ve yavaş büyüyen bakterilerin zenginleşmesine ve aynı zamanda çok sayıda mikrokirleticiyi parçalayabilen daha çeşitli bir biyosönoz kurulmasına izin verdiğini belirtmektedir. Kısa SRT'lerde (<8 gün) bu bakterilerin sistemden uzaklaştırıldığı ve bu durumda biyolojik bozunmanın daha az olduğu ve çamura adsorpsiyonun daha önemli olacağı gösterilmiştir (Jacobsen vd., 1993). SRT'nin sekizden yüksek olduğu durumlarda nitrifikasyon bakterileri de dahil olmak üzere çeşitlendirilmiş bir mikrobiyosönoz gelişebilir. Düşük SRT'lerde bileşiklerin çoğunun çamur deşarjı yoluyla giderildiğini göstermektedir. SRT arttıkça, sistemden atılan çamurun oranı azalır ve daha fazla miktarda daha az polar mikrokirleticiler daha fazla bozunma için sistemde kalır (Cirja vd., 2008).

2.1.3.4 pH değeri

Sulu bir ortamın asitliği veya alkaliliği, hem mikroorganizmaların fizyolojisini (mikrobiyal enzim aktivitelerinin optimum pH'ı) hem de atık sudaki mikrokirleticilerin çözünürlüğünü etkileyerek organik mikrokirleticilerin atık sudan uzaklaştırılmasını etkileyebilir (Cirja vd., 2008).

2.1.3.5 Sıcaklık

Sıcaklık, mikrobiyal aktiviteyi etkilemektedir çünkü mikrobiyal büyüme hızı, uygulanan sıcaklık koşullarına göre büyük ölçüde değişmektedir (Price & Sowers, 2004). Artan sıcaklıklarla adsorpsiyon dengelerine daha erken ulaşılır dolayısıyla bozunma hızı ve bakteri üremesi daha hızlı olur (Ten Hulscher & Cornelissen, 1996).

Son zamanlarda yapılan bir çalışmada, ibuprofen, diklofenak, naproksen ve ketoprofen gibi farmasötiklerin uzaklaştırılmasının, su sıcaklığının 7°C civarında olduğu kış mevsimine kıyasla sıcaklığın 17°C'ye ulaştığı yaz döneminde arttığı bildirildi (Vieno vd., 2005). Ortamın sıcaklığı 20°C'de iken farmasötiklerin uzaklaştırılmasında daha faydalı olduğu rapor edilip, kış mevsiminde düşük sıcaklıklarda bozunma oranının azaldığı gösterilmiştir. Diklofenak, naproksen ve ibuprofen durumunda, sistemler 12°C'ye göre 25°C'de çalıştırıldığında daha iyi uzaklaştırma performanslarına ulaşılmıştır (Carballa vd., 2005).

2.2 Hareketli Yataklı Reaktörler (MBBR)

Biyolojik arıtma atıksuda çözünmüş halde bulunan fiziksel veya kimyasal yöntemlerle istenilen düzeyde giderilemeyen organik esaslı katı maddelerin mikroorganizmalar yardımıyla atıksudan uzaklaştırılması işlemidir. Endüstriyel ve evsel atıksuların arıtımında kullanılan bir tekniktir. Bu teknikte damlatmalı filtreler, havalandırmalı lagünler, biyofilm sistemleri, stabilizasyon havuzları kullanılmaktadır. Biyolojik arıtma sistemleri değişik şekillerde sınıflandırılabilir. Ortamda oksijen varlığına göre havalı (aerobik) ve havasız (anaerobic) olarak sınıflandırılan bu sistemler kullanılan mikroorganizmaların sistemdeki durumuna göre askıda büyüyen (aktif çamur prosesleri) ve biyofilm (damlatmalı filtreler) prosesleri olarak da sınıflandırılmaktadır. Bu iki prosesin avantajlarını bir araya getiren hibrit sistemler günümüzde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu hibrit sistemlerinden biri hareketli yataklı biyofilm reaktörlerdir (MBBR). Biyolojik arıtmada MBBR sistemi, ilk olarak 1980'lerin sonlarında Norveç Bilim ve Teknoloji Üniversitesi'nden Profesör Hallvard Ødegaard tarafından icat edilen bir tür atıksu arıtma prosesidir (Ødegaard vd., 1994). Bu proses organik ve inorganik kirleticilerin sulardan uzaklaştırılmasını sağlamaktadır. Bir MBBR sisteminde, genellikle yüksek yoğunluklu polietilenden yapılmış küçük plastik taşıyıcılar reaktör tankına yerleştirilir. Bu taşıyıcılar bakteri, mantar ve protozoa gibi mikro organizmalardan oluşan biyofilmin büyümesi için bir yüzey alanı sağlar. MBBR teknolojisinin temel prensibi, atık su ile taşıyıcılara bağlı biyofilm arasında sürekli teması sağlayan bu taşıyıcıların reaktör içindeki hareketidir. Bu hareket, kirleticilerin biyofilme yayılmasını teşvik ederek ve aerobik mikrobiyal aktivite için oksijen sağlayarak arıtma prosesinin verimliliğini arttırmaktadır. MBBR sistemleri, belediye

kanalizasyonu, endüstriyel atık sular ve yağmur suyu akışı da dahil olmak üzere çeşitli atık su türlerinin arıtılmasındaki esneklikleri ve etkinlikleriyle bilinir.

2.2.1 MBBR'nin avantaj ve dezavantajları

MBBR teknolojisi, hem merkezi atık su arıtma tesislerinde hem de küçük topluluklar veya endüstriyel tesisler için merkezi olmayan sistemlerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Kompakt tasarım, sağlam performans, kullanım ve bakım kolaylığı gibi avantajlar sunmaktadır. MBBR'nin yüksek biyokütle konsantrasyonu, yüksek KOİ, yüksek çamur yaşı, düşük hidrolik bekletme süreleri, yüksek hacimsel uzaklaştırma oranları, nispeten küçük alan gereksinimleri ve çamur kabarma probleminin olmaması gibi birçok avantajı bulunmaktadır (Chen vd., 2007). MBBR'nin yüksek aktif biyokütle konsantrasyonlarına ulaşabilmesi onun yüksek hızda işletilebilmesini sağlamaktadır. Hibrit sistemlerde biyokütle konsantrasyonları 30 ile 40 gr UAKM/L aralığında belirtilmiştir. Yüksek hızda ve düşük çamur yapısında işletilen hibrit sistemlerde ise düşük sıcaklıklarda bile yüksek nitrifikasyon verimi elde edilebilmektedir. MBBR'da filamendi bakteriler ve biyolojik köpükler aktif çamur sistemlerine göre önemli ölçüde baskılanır. Yüksek organik ve hidrolik yükler altında çalıştırılabilirler, toksik kirleticilere karşı direnç gösterirler ve yüksek giderim hızına sahiptirler. MBBR sistemlerinde temizleme ve geri yıkama ihtiyaçları daha azdır, tıkanma sorunları ve yük kayıpları azdır. Ayrıca mevcut aşırı yükte dahi çalışan ve yeni tank inşasına ihtiyaç duymadan bu teknoloji uygulanabilmektedir. MBBR'lerin kullanıldığı nitrifikasyon, organik madde ve azot giderimini başarı ile kullanılmıştır. Ancak başlangıç aşamasında biyofilm oluşum hızının yavaş olması ve biyofilmin plastik ortamdan kolay ayrılması MBBR'lerin uygulamalarının önündeki engellerden bazılarıdır. Biyofilm yoğunluğunun, kalınlığının ve yüzeyinin MBBR proseslerinin performansını etkilediği uzun zamandan beri bilinmektedir (Li ve diğ., 2016; Mahendron ve diğ., 2012). Son yıllarda MBBR taşıyıcıları, bakteri tutunmasını ve biyofilm büyümesini kontrol etmeyi ve MBBR performansını optimize etmeyi amaçlayan çalışmaların odak noktası olmuştur (Morgan-Sagastume, 2018). MBBR'lerde biyofilm oluşum hızını oksijen, pH, besin seviyeleri, taşıyıcıların şekli ve malzemesi ile mikrobiyal aktivite gibi faktörler etkiler (Ansari ve diğ., 2012). Ayrıca biyofilm büyümesinin ve dağılımının taşıyıcı malzemenin yapısı ve özelliklerinden etkilendiği belirtilmiştir (Chu ve ark., 2014). MBBR sisteminin dezavantajı,

denitrifikasyon sürecinde karbon kaynağına ihtiyaç duyması gibi çeşitli kısıtlamalara sahiptir.



3. MATERYAL VE METOT

3.1 Analitik Metot

3.1.1 Konvansiyonel Parametrelerin Ölçümü

ISO 6060 standardına uygun bir şekilde Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) ölçülmüştür. Numuneler, çözünmüş KOİ analizi için 0,45 µm çaplı gözeneklere sahip kartuş filtrelerden süzölmüştür. Millipore AP40 cam fiber filtreler de AKM ve UAKM ölçömleri için kullanılmıştır. Bu ölçömler 2005 Standart Metotları'na uygun bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Aynı şekilde Amonyum Azotu analizi de bu yöntemle gerçekleştirilmiştir. Örnekler, kartuş filtrelerden gözenek çapı 0,22 µm'den geçirilip eppendorf tüplere alınmıştır. Numuneler +4°C'de ölçöme kadar muhafaza edilmiştir. Nitrit ve Nitrat Azotu analizleri, İyon Kromatografisi ile bir iletkenlik dedektörü ve analitik bir kolon (AS14A) kullanılarak hazırlanmıştır. ISO 10523 Standardına (2008) göre pH ölçümü için OrionA211 model pH metre ile analiz yapılmıştır.

3.1.2 Mikrokirletici Ölçümü

NSAID'lerin sıvı fazdaki ölçümü üç aşamada gerçekleştirildi, bunlar sırasıyla; Katı Faz Ekstraksiyonu, Uçurmayla Numunenin Konsantre Edilmesi ve LC-MS/MS teknolojisi ile yapılan ölçömlerdir.

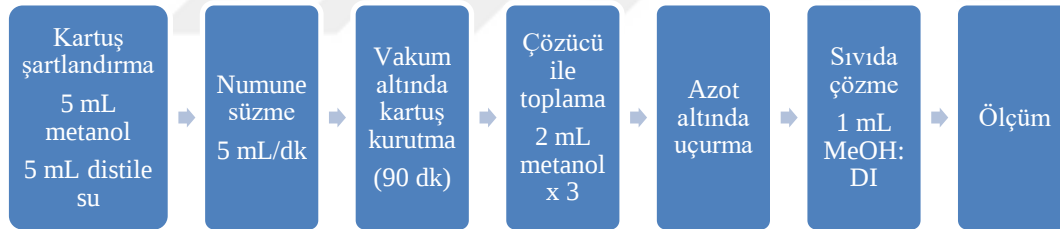
İlk aşamada, mikrokirletici maddeler (Mefenamik asit, diklofenak, naproksen, ketoprofen, indometasin, ibuprofen) konsantre edilip saflaştırılmıştır. İkinci aşamada, çözücü uçurularak uzaklaştırıldı. Üçüncü aşamada, Kütle Spektrofotometrisi ile entegre edilmiş sıvı kromatografisi (LC) kullanılarak, mikrokirleticilerin analizi (LC-MS / MS) teknolojisi ile gerçekleştirilmiştir.

20 kartuş bölme içeren vakum sistemi (VocMaster, Biotage) katı faz ekstraksiyonu için kullanılmıştır. Vakum dağıtıcısına Oasis HLB marka kartuşlar (6 cc, 200 mg; Waters, Millford) konumlandırılmıştır.

Numunedeki öngörölen mikrokirletici konsantrasyona göre kartuştan filtrelenmiş numune hacmi belirlenmiştir. Kartuştan geçecek olan örnekler 0,22µm PVDF ile

filtrelenmiştir. LC-MS/MS ölçümü için numunelere d4-diklofenak, d3-ibuprofen, d3-naproxen (izotopik olarak etiketlenmiş kirletici maddeler) ilave edilmiştir.

Kartuşlar her biri 5 mL olan ultra saf su (Merck) ve metanol (Merck) ile numune alınmadan önce şartlandırılmıştır. Örnekler, sürekli akışta, kartuşa 2-3 mL/dk hızında filtrelenmiştir. Ardından kartuşlar 1-1,5 saat süresince vakum altında tutulmuştur. Sonrasında biriken mikrokirletici kartuşlardan üç kez 2 mL metanol ile süzülerek tüplere konmuştur. Örnekler Turbovap tüplerine alındıktan sonra Turbovap'a koyulmuştur. Turbovap II (Caliper Life Sciences, USA) cihazında ekstratlar, 1,4 bar N₂ basıncında ve 35 derecede uçurulmuştur. NSAID'ler Turbovap tüplerinde çözücünün hepsi buharlaştıktan sonra toplanmıştır. 1 mL çizgisi hizasında MeOH-DI (10:90, v/v) çözeltisi Turbovap tüpüne katılır ve tüpte kalan NSAID'ler çözdürülmüştür. Tüpte kalan NSAID'ler 0,20 µm filtreden geçirilmiştir. Sonrasında 2 mL'lik amber viallere alınmıştır. Böylece LC-MS/MS ile okunabilecek hale getirilmiştir. Örneklerin analizi, Thermo marka ultra performanslı sıvı kromatografi sistemi ile entegre edilmiş, üç adet ardışık dört kutuplu yapıya sahip bir kütle spektrometresi (LC-MS/MS) kullanılarak gerçekleştirildi.



Şekil 3.1 : Mikrokirletici gideriminde geleneksel ve ileri biyolojik sistemler

3.2 Reaktör Kurulumu

3.2.1 Kontrol hibrit reaktör kurulumu

Hibrit sistemler (MBBR) ile askıda işletilen sistemleri karşılaştırmak amacıyla laboratuvar ölçekli reaktör on günlük çamur yaşında işletilmiştir. Toplam reaktör hacmi 10 litre olan laboratuvar ölçekli silindirik cam kontrol hibrit reaktör 6 litre çalışma hacminde kurulmuştur. Sıcaklığın sabit kalması amacıyla reaktörler sıcaklığı sabit olan odada klima kontrolü 20±2°C'de işletilmiştir. Manyetik (VWR, VMS-C10, Amerika) ve mekanik (IKA, Eurostar 40, Almanya) karıştırıcılar kullanılarak tam karışım laboratuvar ölçekli reaktörlerde gerçekleştirilmiştir. Havalandırmada kullanılan

pompalar ve karıştırıcılar sayesinde hibrit reaktör içerisine eklenen taşıyıcıların düzgün karışımı sağlanmaktadır. Mikrokirleticilerin tutunmasını engellemek için özel tasarlanan delikli teflon hortumlar kullanılmıştır. Reaktöre sabit hızda verilen hava zaman ayarlayıcılara (timer) bağlı düzenekte yüksek güçte hava pompaları (RS Electrical-15000, Çin) ile sağlanmıştır. Peristaltik pompalar (Seko, PR7, Türkiye; Antech, PER-A, Türkiye) zaman ayarlayıcılar ile reaktörde besleme ve boşaltma yapmaktadır.



Şekil 3.2 : Teflon malzemeden yapılmış havalandırma boruları

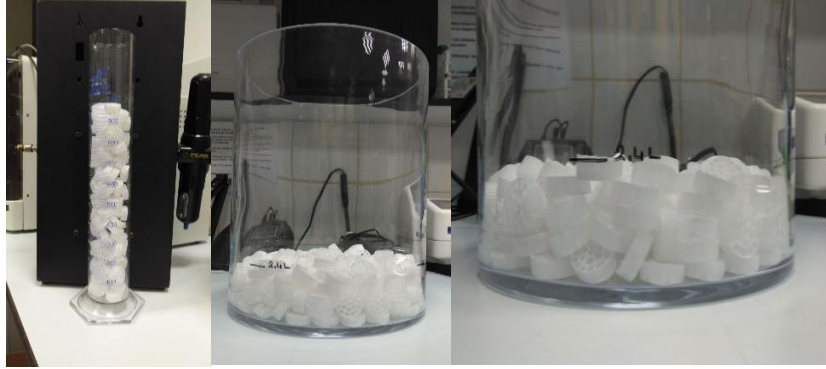
Marmara Bölgesi'nde yer alan ileri biyolojik atıksu arıtma tesisinin havalandırma havuzundan alınan çamur elekten geçirilip laboratuvar ölçekli reaktörlere aşı çamuru olarak beslenmiştir. Laboratuvar ölçekli reaktörlere beslenen aşı çamuru nitelikleri Çizelge 3.1'de belirtilmiştir.

Çizelge 3.1 : 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

Kontrol reaktöründen numune alınan aynı çamur yaşına sahip aşı çamuru, laboratuvar ölçekli reaktörün kurulumunda kullanılmıştır. Taşıyıcı malzemeler seçilirken dayanım ve spesifik yüzey alanının fazla olması reaktörün kurulumunda önemlidir. Çalışmamızda %30 dolgu malzemesi ile hibrit reaktör kurulumunda Aquaflex marka dolgu malzemesi kullanılmıştır. 1 litrelik mezür ile dolgu malzemeleri kurulacak olan

6 litrelik reaktöre 2,4 litre olacak şekilde eklenmiştir. Reaktöre yaklaşık olarak 190 adet dolgu malzemesi eklenmiştir.



Şekil 3.3 : Reaktörlere ilave edilen dolgu malzemesi

Reaktör, aynı besleme özelliğine sahip olacak şekilde pepton karışımı sentetik atık su evsel atık suya eşdeğer olacak şekilde beslenmiştir. Bu metot ile askıda sistemler karşılaştırılmıştır. Fosfat çökmesini engellemek amacıyla Çözelti A ve Çözelti B olarak adlandırılan inorganik nütrient stok çözeltileri hazırlanmıştır. Her hafta hazırlanan konsantre stok çözelti 30.000 mg/L teorik KOİ eşdeğerinde olup 4°C sıcaklıkta muhafaza edilmiştir. Karbon stok çözeltisi konsantre olarak hazırlanmıştır. Her çevrimde 400 mg/L KOİ eşdeğerinde substrat KOİ analizinden sonra hibrit reaktörlere beslenmiştir. 1000 mg KOİ eşdeğeri olan Çözelti A ve Çözelti B mikroorganizmaların inorganik nütrient ihtiyacını gidermek için reaktöre eklenmiştir. Stok çözeltiler, dinlendirilmiş musluk suyu ile uygun oranlarda seyreltilerek 20 litrelik bidonlara doldurulmuştur. Bu uygulama reaktör beslemesinde kullanılır. Besleme çözeltileri her gün on litre olarak hazırlanmıştır.

Çizelge 3.2 : Sentetik evsel atıksu reçetesi

Pepton Karışımı	Stok (g/L)	Çözelti A	Stok (g/L)	Çözelti B	Stok (g/L)
Pepton	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
Üre	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

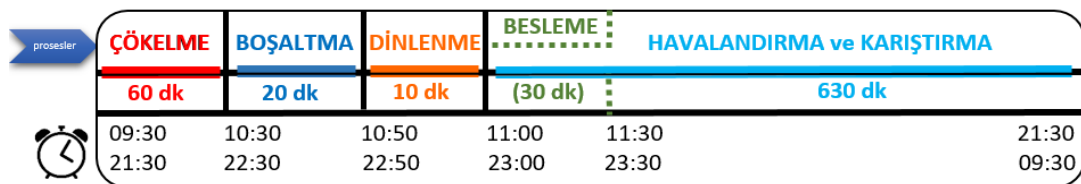
Besleme öncesi tam karışımdan atılan fazla çamur ile reaktörde istenilen çamur yaşı elde edilmiştir. Çamur yaşı 10 gün seçilip çamur yaşını sağlamak amacıyla 6 litrelik reaktörlerden reaksiyon fazının sonunda tam karışımdan 800 mL fazla çamur atılmaktadır. Reaktörler günde iki kez beslenmiştir. Aerobik şartlarda gerçekleşen reaksiyon fazı her bir çevrimde devamlı karıştırılarak 630 dakika olarak belirlenmiştir. Besleme, reaksiyon fazının ilk otuz dakikası içerisinde gerçekleştirilmektedir. Tam karışım numuneleri ile yapılan analizler (pH, AKM, UAKM ve mikrokirletici) bu zaman diliminden alınmıştır. Reaksiyon fazı tamamlandığında havalandırma ve karıştırma durur sonrasında 60 dakikalık çökeltme fazı başlar. Üst fazda gerçekleşen deneyler için numuneler, çökeltme fazı bitişinde çıkış akımını nitelendirecek şekilde alınmıştır (Üst faz AKM ve UAKM, $\text{NO}_2\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NH}_4\text{-N}$, mikrokirleticiler, ÇKOİ). Reaktörlerdeki çevrimin son 20 dakikasında üst faz boşaltılmaktadır. Reaktörlerden çökeltme sonrasında üst faz boşaltılırken 4 L seviyesine kadar boşaltılmaktadır. Reaktörlere her bir çevrimde besi maddesi dozajı yapılırken 2 L besi maddesi ilavesi son hacimde (6 L) 400 mg KOİ/L olacak şekilde beslenmektedir.



Şekil 3.4 : Reaktörlere ilave edilen dolgu malzemesinin boşaltma anındaki pozisyonu

Reaktörlerin beslenmesinde çevrim başına besi maddesi eklenirken son hacim 6 litre ve 400 mg KOİ/L olması hedeflenmiştir.

Reaktörlerin işletme koşulları ve parametreleri Şekil 3.5 ve Çizelge 3.3'te verilmiştir.



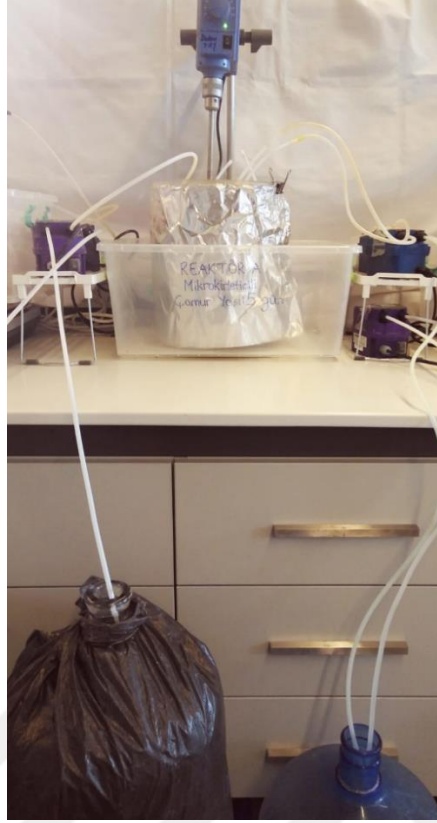
Şekil 3.5 : Laboratuvar ölçekli ardışık kesikli hibrit reaktörlerde reaktörlerin işletme koşulları

Çizelge 3.3 : Laboratuvar ölçekli AKR'lerin işletme parametreleri

Parametre	Sembol	Değer	Birim
Çevrim süresi	TC	12	Saat
Besleme süresi	TF	30	Dakika
Havalandırma süresi	TAE	630	Dakika
Çökelme süresi	TA	60	Dakika
Boşaltma süresi	TS	20	Dakika
Dinlenme fazı/boş faz	TI	10	Dakika
Başlangıç hacmi	V0	4	Litre
Toplam hacim	VT	8	Litre
VO/VF	-	0,50	-

3.2.2 Mikrokirletici ilaveli hibrit reaktörlerinin kurulumu

Kontrol hibrit reaktörü ile mikrokirletici ilaveli hibrit reaktörünün kurulum koşulları ve özellikleri aynıdır. MK ilaveli reaktörün kontrol reaktöründen farkı litrede 150 mg KOİ ve 30 mg azot içermesidir. Stok besleme çözeltisi ve reaktörler alüminyum folyo ile güneş ışığı geçirmeyecek şekilde sarılarak mikrokirletici fotolizi engellenmeye çalışılmıştır. Mikrokirletici tutunumunu önlemek için mikrokirletici besleme çözeltisi cam şişe olarak seçilmiştir. Çökelmeyi önlemek amacıyla besleme çözeltisi tam karışım teflon balık ve manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır.



Şekil 3.6 : Mikrokirletici ilaveli hibrit reaktör ve besleme çözeltisi şişesi

Sudaki çözünürlükleri düşük olan mikrokirletici maddelerin biyolojik arıtılabilirliği incelenirken, stok mikrokirletici çözeltisi metanol ile çözülerek hazırlanmıştır. Antienflamatuvar yapıdaki farmasötiklerin temin edilen yüksek saflıktaki dereceleri Çizelge 3.4’te verilmiştir.

Çizelge 3.4 : Kimyasalların Saflık derecesi.

Kimyasallar	Saflık
Ketoprofen	%99
İndometasin	>%99
İbuprofen	>%98
Mefenamik Asit	>%98
Naproksen	>%98
Diklofenak	%99

Cam amber şişesinde saklanan stok çözeltilerin ve evsel atıksudaki mikrokirleticilerin konsantrasyonları Çizelge 3.5’de gösterilmiştir.

Çizelge 3.5 : Stok çözelti ve evsel atıksulardaki konsantrasyonlar

Kimyasallar	Konsantrasyon (mg/L)	Evsel Atıksu Konsantrasyonu (µg/L)
Ketoprofen	25	1
İndometasin	25	1
İbuprofen	250	10
Mefenamik Asit	25	1
Naproksen	250	10
Diklofenak	25	1

Göz önüne aldığımız on günlük çamur yaşında kurulan reaktörlerin performans değerlendirmesi Çizelge 3.6’da verilmiştir.

Çizelge 3.6 : Laboratuvar ölçekli hibrit reaktörlerde izlenen parametreler

Hibrit Reaktörler	Pepton Sol A ve Sol B	Mikrokirletici*	İzlenen parametreler	Diğer parametreler
Mikrokirletici hibrit reaktörü – $\theta_x = 10$ gün	✓	✓	AKM/UAKM, pH, TKOİ, ÇKOİ, NO ₂ ⁻	Mikrokirleticiler
Kontrol hibrit reaktörü – $\theta_x = 10$ gün	✓	-	NO ₃ ⁻ , NH ₄ -N	

* İbuprofen ve Naproksen 10 µg/L, Ketoprofen, İndometasin, Mefenamik asit ve Diklofenak 1 µg/L

3.3 Deneysel metot

Mikrokirleticilerin biyolojik arıtılabilirliği laboratuvar ölçekli reaktörlerde incelemiştir. Bu amaç doğrultusunda aerobik koşullara sahip çamur yaşı 10 gün olan doldur-boşaltı özellikte kesikli reaktörler işletilmiştir. Üst faz ve tam karışım örnekleri aklımasyon süreci tamamlandıktan sonra alınmıştır. Bu örnekler haftalık olarak takip edilmiştir. Günlük atılması gereken çamurdan tam karışım numunesi sabah 9.00’da alınmıştır. Numunelerde AKM, UAKM ve pH parametreleri takip edilmiştir. Ek olarak, biyokütlede emilen mikrokirletici konsantrasyonu belirlenmiştir. Üst faz numunesi, 1 saat çökelme sonrasında alınmış olup, analiz için üst faz AKM ve UAKM, ÇKOİ, mikrokirleticiler, NO₂-N, NO₃-N ve NH₄-N parametrelerinin analizi gerçekleştirilmiştir.

Çalışma kapsamında kullanılan mikrokirleticiler ve konsantrasyonları atıksu arıtma tesisinden alınan örneklerin konsantrasyonuna göre reaktörlere ketoprofen, indometasin, diklofenak ve mefenamik asit için 1 µg/L; Naproksen ve ibuprofen için

10 µg/L sisteme eklenmiştir. Atıksu arıtma tesisinin deşarj akışını temsil eden reaktörden haftalık takip örnekleri alınmıştır. Bu örnekler çevrim sonrasında üst fazdan alınmıştır. Mikrokirletici ölçümü için reaktör içerisindeki çamur yoğunluğuna dikkat edilmiş ve reaktörden 200 mL örnek alınmıştır. Alınan numuneler 0,22 µm membran filtrelerden süzdürölüp, ardından ölçüm yapılacak zamana kadar amber şişelerde +4 derecede muhafaza edilmiştir.

Antienflamatuvar yapıdaki mikrokirleticilerin ölçümü için Thermo marka ultra performanslı sıvı kromatografa bağılı, üç adet sıralı dört kutuplu yapıya sahip bir kütle spektrometresi (LC-MS/MS) kullanılmıştır.

Mikrokirleticiler düşük konsantrasyonda (µg/L seviyelerinde) bulunduğundan bu cihaz ile analizi yapabilmektedir. Fakat tez çalışmasında arıtılabilirlik incelemesi için seçilen steroid yapıda olmayan antienflamatuvarlardan indometasin, diklofenak ve mefenamik asit atıksu arıtma tesislerinde ng/L konsantrasyonunda bulunabilmektedir. Bu tez çalışmasında da belirtilen mikrokirleticiler atıksu tesisindeki konsantrasyonları ng/L seviyesinde yer alabilmektedir.

Mikrokirleticilere ön işlem uygulanarak LC-MS/MS için numuneler konsantre hale getirilmiştir. Ölçüm metodu temel olarak numune hazırlama ön işlemi için SPE ve LC-MS/MS teknikleri kullanılmıştır.



4. DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

4.1 Kontrol ve MK ilaveli hibrit reaktörlerin performansı (400 mg KOİ)

Çalışmada laboratuvar ölçekli kontrol ve MK ilaveli reaktörü 367 gün süre ile her çevrimde 400 mg KOİ/L konsantrasyonlarda işletilip, kontrol reaktörü 217 gün, MK ilaveli hibrit reaktörü 150 gün süresince işletilmiştir. Reaktörlerin performans değerlendirilmesi sırasıyla kontrol ve MK ilaveli hibrit reaktörler için aşağıda verilmiştir.



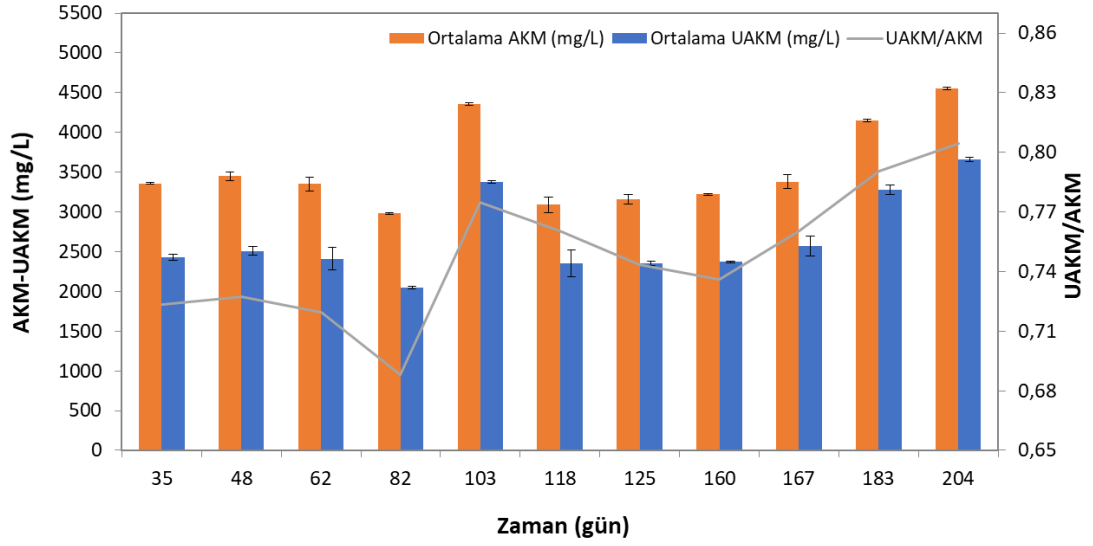
Şekil 4.1 : Mikrokirletici ilavesiz reaktör



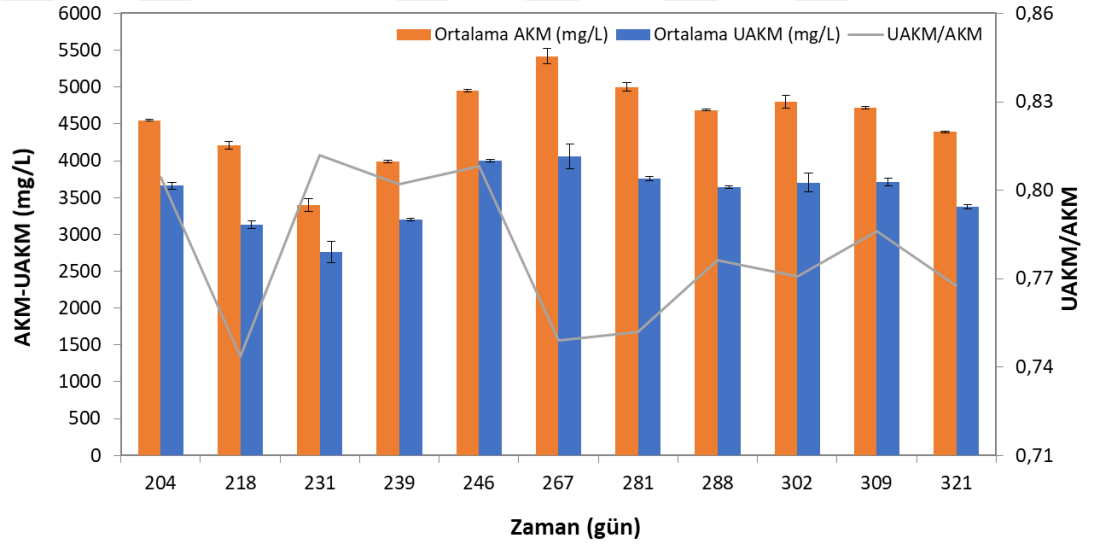
Şekil 4.2 : Mikrokirlletici ilaveli reaktör

400 mg/L KOİ içeren kontrol reaktöründe AKM ve UAKM profili Şekil 4.3’de verilmiştir. Kontrol reaktörü işletiminde 19. gün sonrası aklımasyon dönemi olup ortalama AKM ve UAKM konsantrasyonları sırasıyla 3550 mg AKM/L, 2670 mg UAKM/L değerleri olarak gözlemlenmiş ve UAKM/AKM oranı 0,75 olarak hesaplanmıştır.

400 mg/L KOİ içeren MK ilaveli reaktörünün AKM ve UAKM profili Şekil 4.4’de verilmiştir. Laboratuvar ölçekli MK reaktörünün aerobik arıtılabilirliğini incelemek için sistemde aşı çamuru, naproksen ve ibuprofen için 10 µg/L, mefenamik asit, ketoprofen, diklofenak ve indometasin, için ise 1 µg/L eklime edilmiştir. MK reaktörünün işletiminde 19. gün sonrası aklımasyon dönemi olup ortalama AKM ve UAKM konsantrasyon değerleri sırasıyla 4555 mg AKM/L, 3545 mg UAKM/L şeklinde gözlemlenmiş ve UAKM/AKM oranı 0,78 olarak hesaplanmıştır.



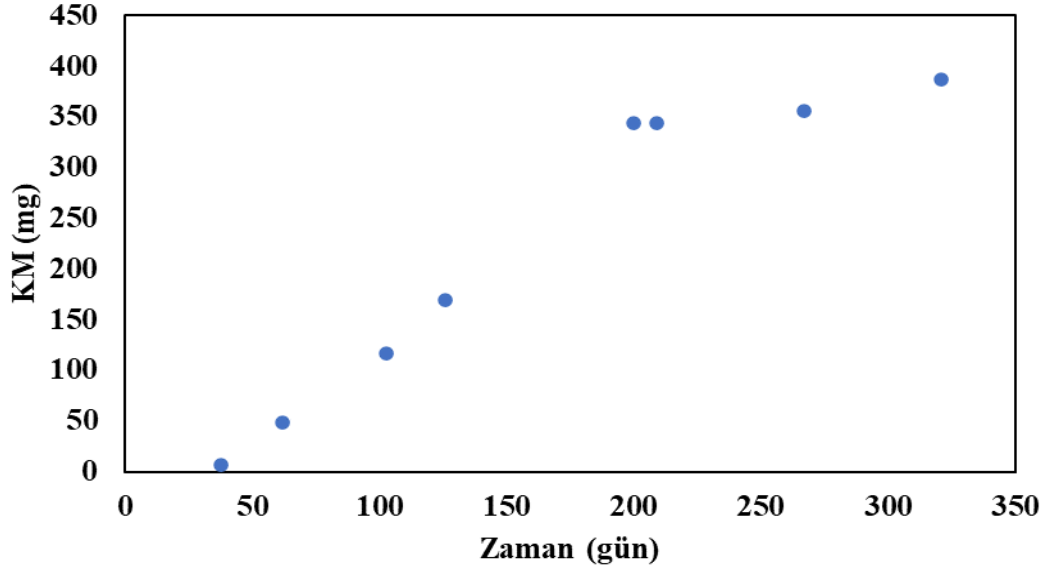
Şekil 4.3 : Kontrol reaktöründe AKM ve UAKM sonuçları



Şekil 4.4 : MK ilaveli reaktörde AKM ve UAKM sonuçları

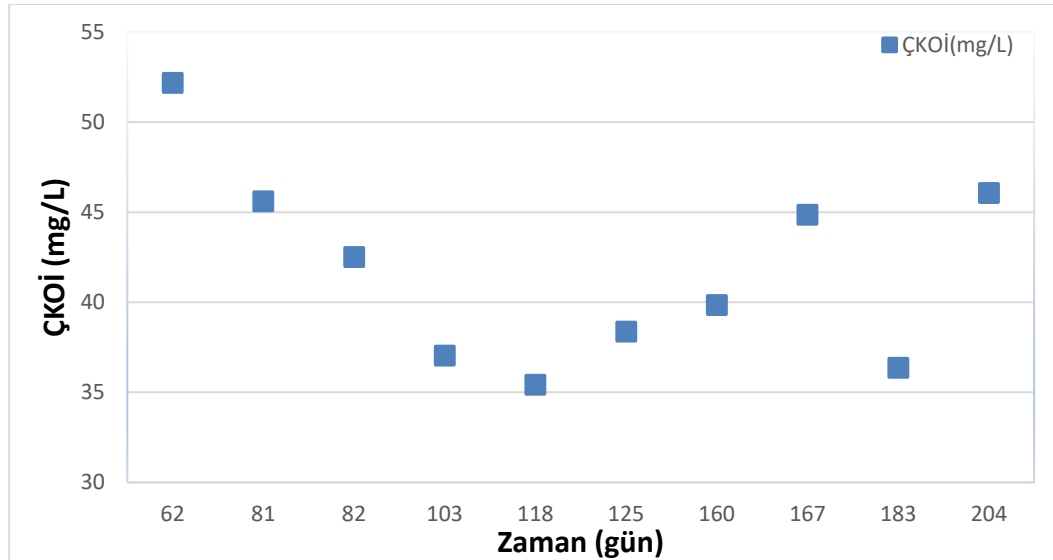
Kontrol ve MK ilaveli hibrit reaktörlerinde reaktörün kurulumundan itibaren taşıyıcı üzerinde biriken biyokütle belirli aralıklarla alınan numunelerde düzenli olarak izlenmiştir (Şekil 4.5). Taşıyıcı üzerinde biyokütle tutunumu ilk ay gözle görünür seviyede değilken sonrasında gözle görünür düzeyde biyokütle tutunumunun gerçekleştiği görülmüştür. Reaktörden alınan taşıyıcılarda katı madde (KM) analizi yapılmış ve taşıyıcı üzerinde biriken katı madde miktarı zaman içerisinde izlenebilmiştir. 62. gün sonrasında 49 mg olarak ölçülen katı madde miktarının zamanla artış gösterdiği 209. günden sonra ortalama 358 mg seviyesine ulaştığı görülmüştür. 209. günden itibaren kontrol reaktörüne MK ilave edilmeye başlanmış ve 365 gün'e kadar işletilmeye devam edilmiştir. Reaktörde toplamda 190 adet taşıyıcı

bulunduğundan taşıyıcılar üzerinde yaklaşık 68 g biyokütle tutunduğu söylenebilir. Hibrit reaktör içerisinde askıda olan AKM değerine ilaveten 11350 mg/L taşıyıcı üzerinde tutulan biyokütle miktarı olduğu anlaşılmıştır.

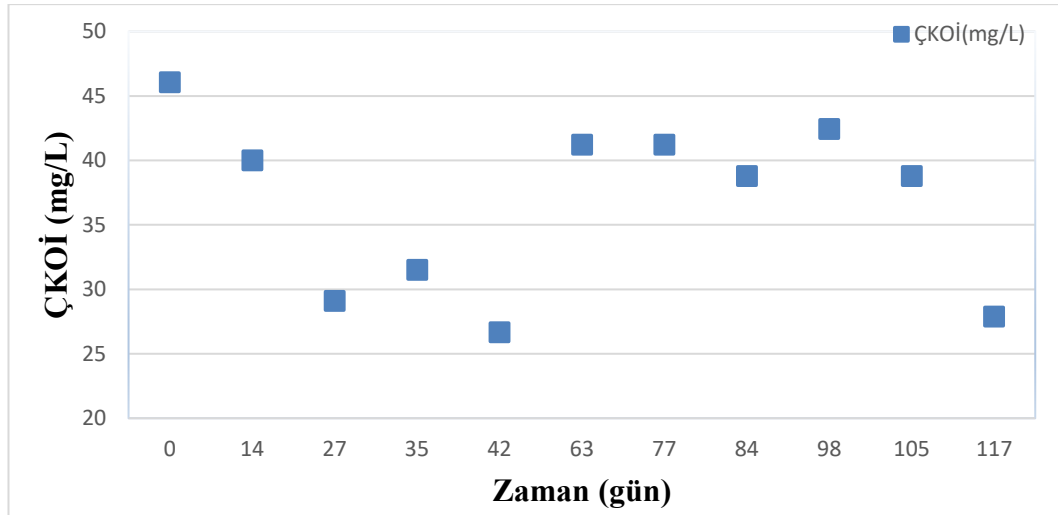


Şekil 4.5 : Kontrol ve MK ilaveli hibrit reaktöründe taşıyıcı üzerinde biriken biyokütle miktarının zamanla değişimi (400 mg/L KOİ)

Kontrol reaktörü ve MK ilaveli reaktörlerde ölçülen ÇKOİ değerleri sırasıyla Şekil 4.6 ve Şekil 4.7’de gösterilmiştir.



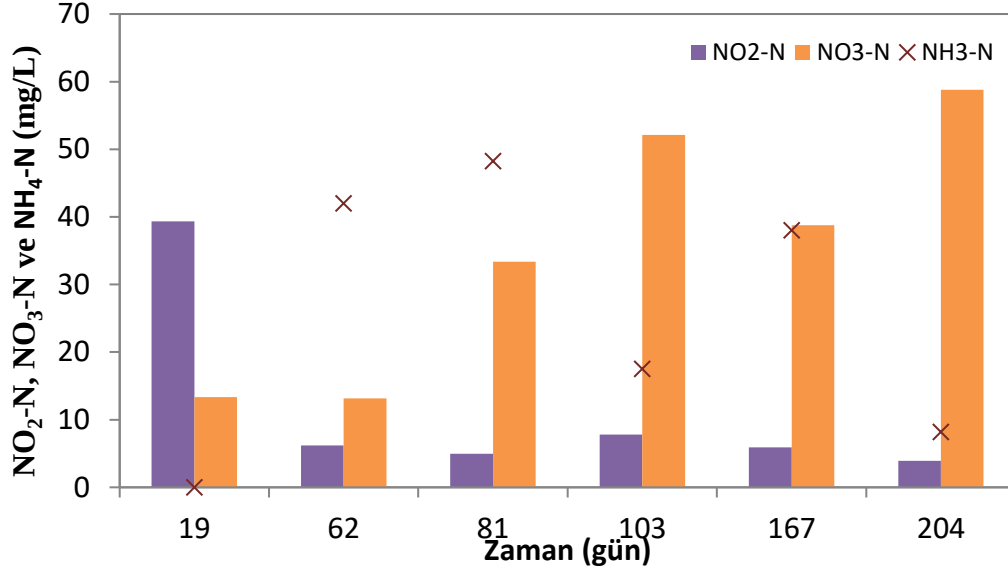
Şekil 4.6 : Kontrol reaktöründe ÇKOİ sonuçları



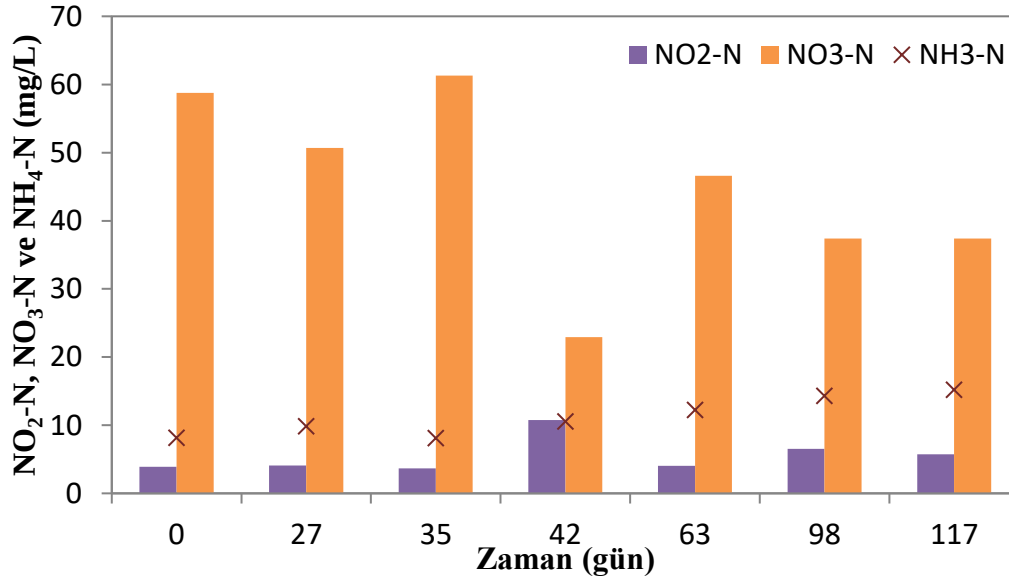
Şekil 4.7 : MK ilaveli reaktörde ÇKOİ sonuçları

Her iki reaktör sisteminde ÇKOİ konsantrasyonu 50 mg/L değerlerinin altında gözlemlenmiştir. Her iki reaktörün işletildiği süreçte havalandırma pompalarında problemlerin olduğu dönemlerde ÇKOİ değerlerinde salınım gözlemlenmiştir.

Kontrol reaktörü ve MK ilaveli reaktörlerde ölçülen $\text{NO}_2\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$ ve $\text{NH}_3\text{-N}$ değerleri sırasıyla Şekil 4.8 ve Şekil 4.9’da gösterilmiştir. Kontrol reaktöründeki nitrit, nitrat ve amonyak azotu konsantrasyonları Şekil 4.8 ve MK ilaveli nitrit, nitrat ve amonyak azotu Şekil 4.9’da verilmiştir. AAT’dan alınan ve kontrol reaktörünü besleyen aşı çamuru için başlangıç sürecinde tam nitrifikasyon gözlemlenmiş ve çevrim sonunda nitrat azotu konsantrasyonunun yüksek olduğu ölçülmüştür. Ancak, aklımasyon sürecinin tamamlanmasının ardından kontrol reaktörün nitrifikasyon performansında sürekli dalgalanmalar meydana gelmiştir. Aklımasyon süreci sonrası çıkış nitrit ve nitrat konsantrasyonları ortalama olarak sırasıyla 5,8 mg/L ve 45,8 mg/L ölçülmüştür. MK ilaveli reaktörde çıkış nitrit ve nitrat konsantrasyonları ortalama olarak sırasıyla 5,4 mg/L ve 45,3 mg/L ölçülmüştür.



Şekil 4.8 : Kontrol reaktöründe NO₂-N, NO₃-N ve NH₄-N konsantrasyon sonuçları



Şekil 4.9 : MK ilaveli reaktörde NO₂-N, NO₃-N ve NH₄-N konsantrasyon sonuçları

Şekil 4.8 ve Şekil 4.9’den görüldüğü üzere amonyak azotu konsantrasyonu aklımasyon dönemi sonrası her iki sistem için de çıkış suyunda sırasıyla 11 mg N/L’nin altında ölçülmüştür.

Kullanılan her iki reaktör sisteminde pH kontrolü sırasıyla, 1 N NaOH, 1 N H₂SO₄ çözeltisi ile yapılmıştır. Kontrol reaktöründe ortalama pH değeri 7,26±0,56 iken MK ilaveli reaktörde ortalama pH değeri 7,06±0,27 olarak ölçülmüştür.

MK reaktörü, besleme çözeltisi ile birlikte mikrokirleticilerle beslendikten sonra reaktör için beklenen (teorik) ve elde edilen (laboratuvar) mikrokirletici konsantrasyonları aşağıdaki Çizelge 4.1’de gösterilmiştir.

Reaktörde diklofenak gideriminin %54 seviyesinde sağlanabildiği görülmüştür. Diklofenak dışındaki diğer kimyasalların %84-100 arasında yüksek giderim verimlerine sahip olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.1 : 400 mg/L KOİ beslenen sistemin mikrokirletici giderimleri

Mikrokirletici	Teorik Birikim (µg/L)	Çıkış Konsantrasyonu (µg/L)	Giderim Yüzdesi (µg/L)
İbuprofen	20	0,09	100
Diklofenak	2	0,91	54
İndometasin	2	0,04	100
Naproksen	20	1,38	93
Mefenamik Asit	2	0,33	84
Ketoprofen	2	0,29	86

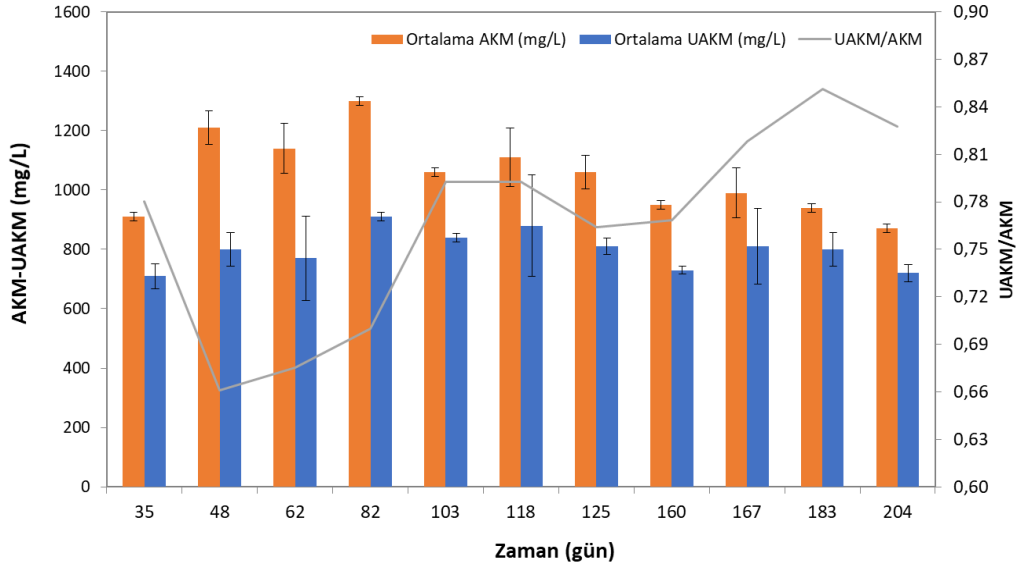
4.2 Kontrol ve MK ilaveli hibrit reaktörlerinin performansı (150 mg KOİ)

Çalışmada laboratuvar ölçekli kontrol ve MK ilaveli reaktörü 367 gün süre ile her çevrimde 150 mg/L KOİ konsantrasyonlarında işletilip, kontrol reaktörü 217 gün MK ilaveli hibrit reaktörü 150 gün süresince işletilmiştir. Reaktörlerin performans değerlendirilmesi sırasıyla kontrol ve MK ilaveli hibrit reaktörler için aşağıda verilmiştir.

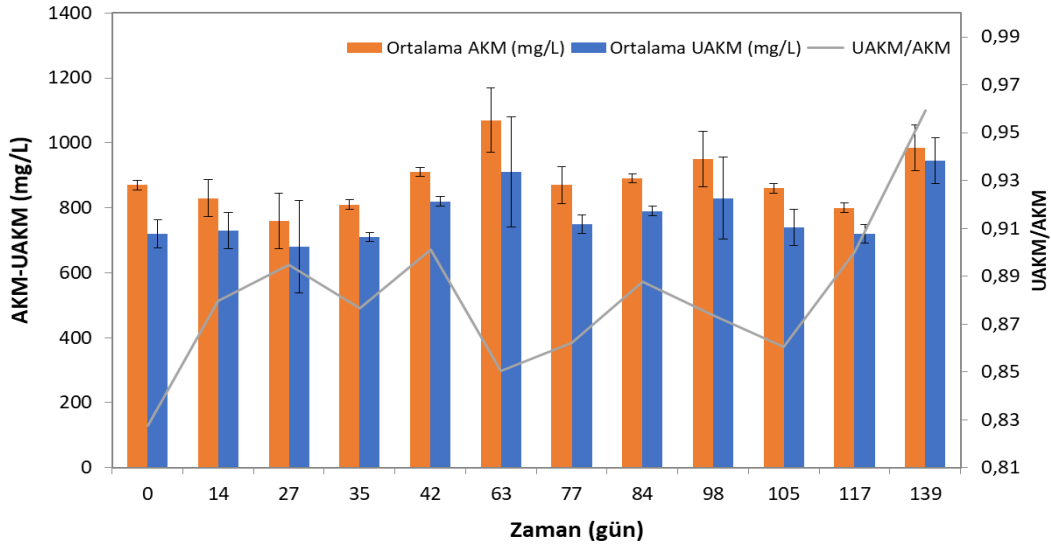
150 mg/L KOİ içeren kontrol reaktöründe AKM ve UAKM profili Şekil 4.10’da verilmiştir. Kontrol reaktörü işletiminde 19. gün sonrası aklimasyon dönemi olup ortalama AKM ve UAKM konsantrasyonları sırasıyla 1050 mg AKM/L, 798 mg UAKM/L değerleri olarak gözlemlenmiş ve UAKM/AKM oranı 0,77 olarak hesaplanmıştır.

150 mg/L KOİ içeren MK ilaveli reaktörünün AKM ve UAKM profili Şekil 4.11’de verilmiştir. Laboratuvar ölçekli MK reaktörünün aerobik arıtılabilirliğini incelemek için sistemde aşı çamuru, naproksen ve ibuprofen için 10 µg/L, mefenamik asit, ketoprofen, diklofenak ve indometasin, için ise 1 µg/L aklime edilmiştir. MK

reaktörünün işletiminde 19. gün sonrası aklimasyon dönemi olup ortalama AKM ve UAKM konsantrasyon değerleri sırasıyla 884 mg AKM/L, 779 mg UAKM/L şeklinde gözlemlenmiş ve UAKM/AKM oranı 0,88 olarak hesaplanmıştır.



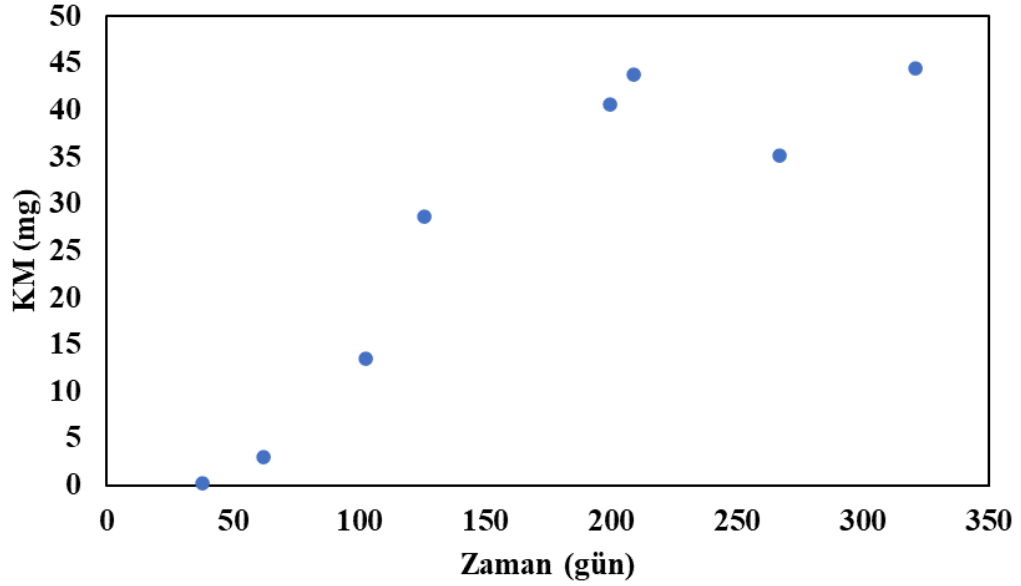
Şekil 4.10 : Kontrol reaktöründe AKM ve UAKM sonuçları



Şekil 4.11 : MK ilaveli reaktörde AKM ve UAKM sonuçları

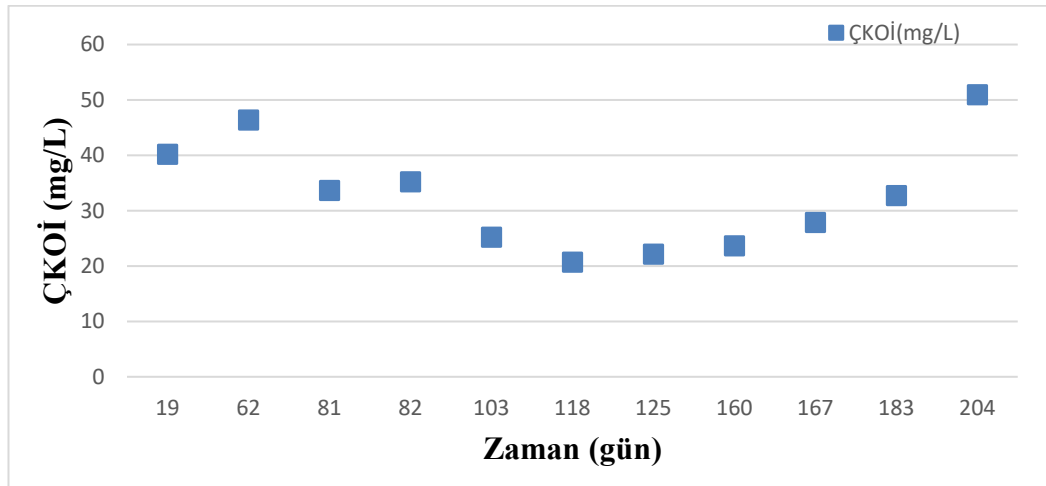
Kontrol ve MK ilaveli hibrit reaktörlerinde reaktörün kurulumundan itibaren taşıyıcı üzerinde biriken biyokütle belirli aralıklarla alınan numunelerde düzenli olarak izlenmiştir (Şekil 4.12). 62. gün sonrasında 3,03 mg olarak ölçülen katı madde miktarının zamanla artış gösterdiği 209. günden sonra ortalama 43,8 mg seviyesine ulaştığı görülmüştür. 209. günden itibaren kontrol reaktörüne MK ilave edilmeye başlanmış ve 365 gün'e kadar işletilmeye devam edilmiştir. Reaktörde toplamda 190

adet taşıyıcı bulunduğundan taşıyıcılar üzerinde yaklaşık 7,77 g biyokütle tutunduğu söylenebilir. Hibrit reaktör içerisinde askıda olan AKM değerine ilaveten 1295 mg/L taşıyıcı üzerinde tutulan biyokütle miktarı olduğu anlaşılmıştır. Bu değerler 400 mg/L KOİ beslemeli sisteme göre çok düşüktür.

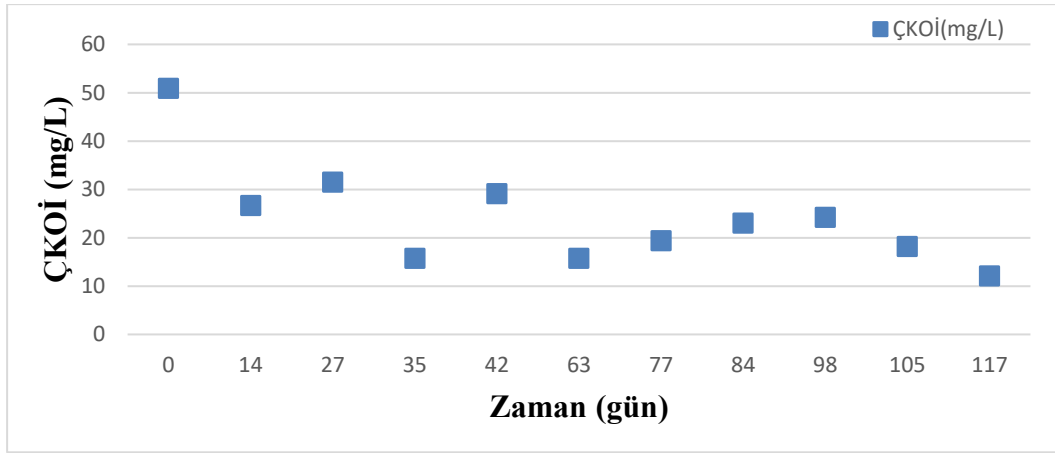


Şekil 4.12 : Kontrol ve MK ilaveli hibrit reaktöründe taşıyıcı üzerinde biriken biyokütle miktarının zamanla değişimi (150 mg/L KOİ)

Kontrol reaktörü ve MK ilaveli reaktörde ölçülen ÇKOİ değerleri sırasıyla Şekil 4.13 ve Şekil 4.14'te gösterilmiştir.



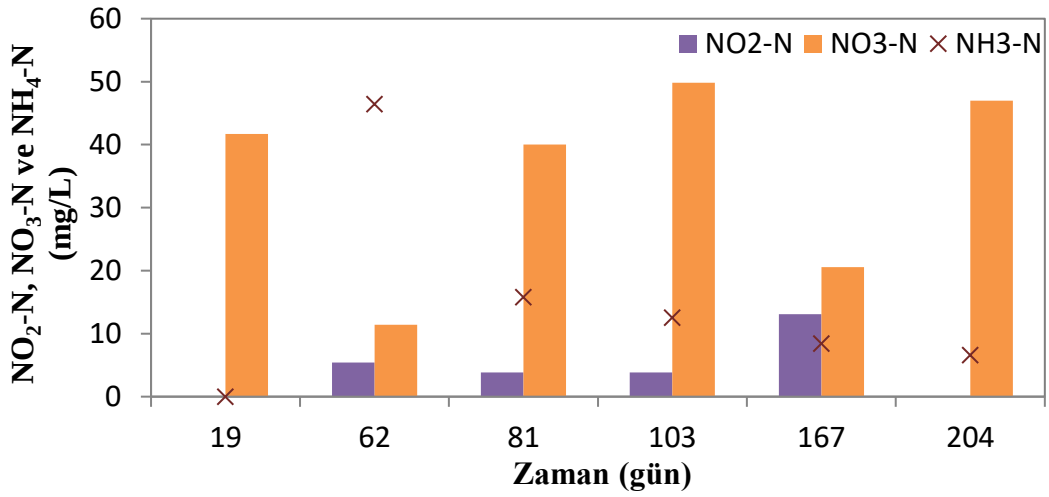
Şekil 4.13 : Kontrol reaktöründe ÇKOİ sonuçları



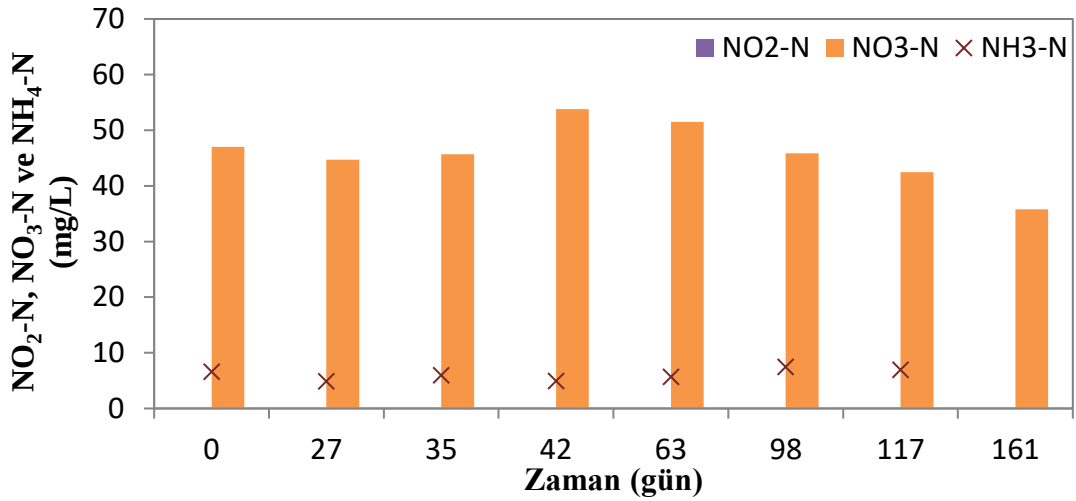
Şekil 4.14 : MK ilaveli reaktörde ÇKOİ sonuçları

Her iki reaktör sisteminde ÇKOİ konsantrasyonu genellikle 30 mg/L değerlerinin altında gözlemlenmiştir. Her iki reaktörün işletildiği süreçte havalandırma pompalarında problemlerin olduğu dönemlerde ÇKOİ değerlerinde salınım gözlemlenmiştir.

Kontrol reaktörü ve MK ilaveli reaktörlerde ölçülen $\text{NO}_2\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$ ve $\text{NH}_3\text{-N}$ değerleri sırasıyla Şekil 4.15 ve Şekil 4.16’da gösterilmiştir. Kontrol reaktöründeki nitrit, nitrat ve amonyak azotu konsantrasyonları Şekil 4.15 ve MK ilaveli nitrit, nitrat ve amonyak azotu Şekil 4.16’da verilmiştir. AAT’den alınan ve kontrol reaktörünü besleyen aşı çamuru için başlangıç sürecinde tam nitrifikasyon gözlemlenmiş ve çevrim sonunda nitrat azotu konsantrasyonun yüksek olduğu ölçülmüştür. Ancak, aklimasyon sürecinin tamamlanmasının ardından kontrol reaktörün nitrifikasyon performansında sürekli dalgalanmalar meydana gelmiştir. Aklimasyon süreci sonrası çıkış nitrit ve nitrat konsantrasyonları sırasıyla 3,3 mg/L ve 44,7 mg/L ölçülmüştür. MK ilaveli reaktörde çıkış nitrit ve nitrat konsantrasyonları sırasıyla <0,1 mg/L ve 45,7 mg/L ölçülmüştür.



Şekil 4.15 : Kontrol reaktöründe NO₂-N, NO₃-N ve NH₄-N konsantrasyon sonuçları



Şekil 4.16 : MK ilaveli reaktörde NO₂-N, NO₃-N ve NH₄-N konsantrasyon sonuçları

Şekil 4.15 ve Şekil 4.16'dan görüldüğü üzere amonyak azotu konsantrasyonu aklımasyon dönemi sonrası çıkış suyunda sırasıyla 8 mg N/L'nin altında ölçülmüştür.

Kullanılan her iki reaktör sisteminde pH kontrolü sırasıyla, 1 N NaOH, 1 N H₂SO₄ çözeltisi ile yapılmıştır. Reaktörlerin her ikisi için de ortalama pH değeri 6,61±0,95 şeklinde ölçülmüştür.

MK reaktörü, besleme çözeltisi ile birlikte mikrokirlleticilerle beslendikten sonra reaktör için beklenen (teorik) ve elde edilen (laboratuvar) mikrokirlletici konsantrasyonları aşağıdaki Çizelge 4.2'de gösterilmiştir.

Reaktörde diklofenak gideriminin %69 seviyesinde sağlanabildiği görülmüştür. Diklofenak dışındaki diğer kimyasalların %96-100 arasında yüksek giderim verimlerine sahip olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.2 : 150 mg/L KOİ beslenen sistemin mikrokirletici giderimleri

Mikrokirletici	Teorik Birikim (µg/L)	Çıkış Konsantrasyonu (µg/L)	Giderim Yüzdesi (µg/L)
İbuprofen	20	0,03	100
Diklofenak	2	0,61	69
İndometasin	2	0,01	100
Naproksen	20	0,24	99
Mefenamik Asit	2	0,03	98
Ketoprofen	2	0,09	96

5. SONUÇ

Mikrokirleticiler, doğa ve insan yaşamına toksik ve istenmeyen etkileriyle yaşam kalitesini düşüren mikro boyutlu kirletici maddelerdir. Bu mikrokirleticilerin atıksu arıtma tesislerinde giderilmesi oldukça önemlidir. Bu kirleticilerin atıksu arıtma tesisinde ne kadarının arıtıldığı bilinmediğinden dolayı doğaya karıştığı konsantrasyonları ilgi konusudur. Mikrokirleticilerin sebep olduğu potansiyel kirliliğe ve ekotoksikolojik riske karşı çevrenin ve insan sağlığının korunması için konu ile ilgili yönetmeliklerin en kısa sürede tamamlanarak; mevcut evsel/kentsel atıksu arıtma tesislerinin geliştirilmesi öncelikli hedefler arasındadır. Bu çalışma ile elde edilen sonuçlar ile çevre konusunda toplum bilincinin ve baskısının arttığı, mevzuatların gün geçtikçe sıkılaştırıldığı, sürdürülebilir ekonomik ve çevreci teknolojilerin araştırıldığı günümüzde, mevcut arıtma sistemlerinin mikrokirleticiler gibi çevreyi ve insan sağlığını son derece olumsuz yönde tehdit eden maddelerin biyolojik olarak giderimine yönelik iyileştirilmesine önemli katkılar sağlayacağı düşünülmektedir. Bu çalışma ile elde edilen sonuçlar ana hatları ile aşağıda özetlenmiştir.

İki farklı KOİ konsantrasyonu ile beslenen laboratuvar ölçekli hareketli yataklı biyofilm reaktörlerde (MBBR) karbon giderimi başarıyla sağlanmıştır. Nitrifikasyon prosesi açısından hem düşük KOİ (150 mg KOİ/L) beslemeli sistemin ve hem de yüksek KOİ (400 mg KOİ/L) beslemeli sistemin başarılı olduğu söylenebilir. 400 mg/L KOİ içeren kontrol reaktöründe çıkış nitrit ve nitrat konsantrasyonları ortalama olarak sırasıyla 5,8 mg/L ve 45,8 mg/L ölçülmüştür. MK ilaveli reaktörde çıkış nitrit ve nitrat konsantrasyonları sırasıyla 5,4 mg/L ve 45,3 mg/L ölçülmüştür. 150 mg/L KOİ içeren kontrol reaktöründe çıkış nitrit ve nitrat konsantrasyonları sırasıyla 3,3 mg/L ve 44,7 mg/L ölçülmüştür. MK ilaveli reaktörde çıkış nitrit ve nitrat konsantrasyonları sırasıyla <0,1 mg/L ve 45,7 mg/L ölçülmüştür. Çalışmada kullanılan mikrokirletici karışım konsantrasyonlarında mikrokirletici ilavesinin nitrifikasyon prosesi üzerinde olumsuz etkisinin olmadığı söylenebilir. Laboratuvar ölçekli işletilen hareketli yataklı biyofilm reaktörlerde diklofenak dışındaki mikrokirleticilerin yüksek giderim verimine sahip olduğu görülmüştür. Diklofenak giderimi %54-69 aralığında sağlanmıştır.

Literatürde hibrit aktif çamur sistemlerinde mikrokirleticilerin giderimi konusunda çok kısıtlı bilimsel çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmanın literatüre katkısının olacağı düşünülmektedir. Bu çalışma mikrokirletici giderimlerini artırmak için kullanılacak arıtma teknolojilerinin gelişimine ışık tutabilecek niteliktedir.



6. KAYNAKLAR

- Akkurt, Ş., & Oğuz, M. (2019). Atıksu Arıtma Tesislerinde Mikrokirleticilerin Arıtılabilirliği. *KSU J Eng Sci*, 22(2).
- Ansari, M. I., Schiwon, K., Malik, A., & Grohmann, E. (2012). Biofilm formation by environmental bacteria. In *Environmental Protection Strategies for Sustainable Development*, pp. 341-377.
- Barwal, A., & Chaudhary, R. (2014). To study the performance of biocarriers in moving bed biofilm reactor (MBBR) technology and kinetics of biofilm for retrofitting the existing aerobic treatment systems: a review. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 13(3). <https://doi.org/10.1007/s11157-014-9333-7>
- Beutler, E. (1971). Redcell metabolism. *Manual of biochemical methods*. 12, 68-70, Academic press, London.
- Brinkley, J., Johnson, C.H., Souza, R. (2013). "Moving bed biofilm reactor technology- A full-scale installation for treatment of pharmaceutical wastewater" *Chemical Business*, March 2013, 50-57.
- Burke A, Smyth E, FitzGerald GA. Analgesic-antipyretic agents; pharmacotherapy of gout. In Brunton LL, ed. *Goodman&Gilman's The Pharmacological Basis of Therapeutics*. USA, The McGraw-Hill Companies; 2006: 695-96
- Carballa, M., Omil, F., & Lema, J. M. (2005). Removal of cosmetic ingredients and pharmaceuticals in sewage primary treatment. *Water Research*, 39(19), 4790-4796. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2005.09.018>
- Chen, S., Sun, D., & Chung, J. S. (2007). Treatment of pesticide wastewater by moving-bed biofilm reactor combined with Fenton-coagulation pretreatment. *Journal of Hazardous Materials*, 144(1-2), 577-584. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2006.10.075>
- Cheng, W., Liu, H., Wang, M., & Wang, M. (2014). The effect of bubble plume on oxygen transfer for moving bed biofilm reactor. *Journal of Hydrodynamics, Ser. B*, 26(4), 664-667. [https://doi.org/10.1016/S1001-6058\(14\)60073-1](https://doi.org/10.1016/S1001-6058(14)60073-1)
- Chu, L., Wang, J., Quan, F., Xing, X. H., Tang, L., & Zhang, C. (2014). Modification of polyurethane foam carriers and application in a moving bed biofilm reactor. *Process Biochemistry*, 49(11), 1979-1982.
- Cirja, M., Ivashechkin, P., Schäffer, A., & Corvini, P. F. X. (2008). Factors affecting the removal of organic micropollutants from wastewater in conventional treatment plants (CTP) and membrane bioreactors (MBR). *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 7(1), 61-78. <https://doi.org/10.1007/s11157-007-9121-8>

- Coşkun, E., Kırkinci Yılmaz, S., & Selçuki, N. A.** (2019). Mefenamik Asitin Elektrokimyasal Davranışının İncelenmesi. İçinde *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fen Bilimleri Dergisi* (C. 35, Sayı 2, ss. 62-72). Erciyes Üniversitesi.
<https://dergipark.org.tr/tr/pub/erciyesfen/issue/48482/441933>
- Delnavaz, M., Ayati, B., & Ganjidoust, H.** (2010). Prediction of moving bed biofilm reactor (MBBR) performance for the treatment of aniline using artificial neural networks (ANN). *Journal of Hazardous Materials*, 179(1-3), 769-775. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2010.03.069>
- DeLorenzo, M. E., & Fleming, J.** (2008). Individual and mixture effects of selected pharmaceuticals and personal care products on the marine phytoplankton species *Dunaliella tertiolecta*. *Archives of environmental contamination and toxicology*, 54(2), 203-210. <https://doi.org/10.1007/S00244-007-9032-2>
- Doğruel, S., Gürel, M., & Pehlivanoğlu-Mantaş, E.** (2022). Mikrokirleticiler: Tanım, Mevzuat ve Ülkemizde Atıksularda ve Yerüstü Sularında Mevcudiyetleri. 23(2), 133-144.
- Dupla, M., Comeau, Y., Parent, S., Villemur, R., & Jolicoeur, M.** (2006). Design optimization of a self-cleaning moving-bed bioreactor for seawater denitrification. *Water Research*, 40(2), 249-258. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2005.10.029>
- European Environment Agency.** (2010). *Pharmaceuticals in the environment Results of an EEA workshop*. <https://doi.org/10.2800/31181>
- García, M. T., Campos, E., Dalmau, M., Ribosa, I., & Sánchez-Leal, J.** (2002). Structure–activity relationships for association of linear alkylbenzene sulfonates with activated sludge. *Chemosphere*, 49(3), 279-286. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00182-0](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00182-0)
- İnsel, H. G., Güven, D., Soylu, D., Özyildiz, G., Zengin Balci, G. E., & Çokgör, E.** (2023). Hibrit Biyofilm Aktif Çamur Sistemleri ile Kentsel Atıksulardan Organik Karbon, Azot ve Fosfor Giderimi: Yenilikçi Hibrit Biyofilm Reaktör Sistemi. *Çevre, İklim ve Sürdürülebilirlik*, 24(1), 47-54.
- Haap, T., Triebkorn, R., & Köhler, H. R.** (2008). Acute effects of diclofenac and DMSO to *Daphnia magna*: Immobilisation and hsp70-induction. *Chemosphere*, 73(3), 353-359. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2008.05.062>
- Jacobsen, B. N., Nyholm, N., Pedersen, B. M., Poulsen, O., & Østfeldt, P.** (1993). Removal of organic micropollutants in laboratory activated sludge reactors under various operating conditions: sorption. *Water Research*, 27(10), 1505-1510. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(93\)90094-X](https://doi.org/10.1016/0043-1354(93)90094-X)
- Kabak, H., & Başbüyük, M.** (2009). *Kullanılan Bazı Tıbbi İlaçların Canlı Aktif Çamur Biyokütlesi Tarafından Adsorplanma Özelliğinin İncelenmesi* (C. 29, Sayı 2).

- 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. <https://doi.org/10.1007/S40726-019-00110-X>
- Kermani, M., Bina, B., Movahedian, H., Amin, M. M., & Nikaein, M.** (2008). Application of moving bed biofilm process for biological organics and nutrients removal from municipal wastewater. *American Journal of Environmental Sciences*, 4(6), 675-682. <https://doi.org/10.3844/AJESSP.2008.675.682>
- Kowalski, M. L., Asero, R., Bavbek, S., Blanca, M., Blanca-Lopez, N., Bochenek, G., Brockow, K., Campo, P., Celik, G., Cernadas, J., Cortellini, G., Gomes, E., Nizankowska-Mogilnicka, E., Romano, A., Szczeklik, A., Testi, S., Torres, M. J., Wöhrle, S., & Makowska, J.** (2013). Classification and practical approach to the diagnosis and management of hypersensitivity to nonsteroidal anti-inflammatory drugs. *Allergy*, 68(10), 1219-1232. <https://doi.org/10.1111/ALL.12260>
- Kristensen, D. M., Desdoits-Lethimonier, C., Mackey, A. L., Dalgaard, M. D., De Masi, F., Munkbøl, C. H., Styris, B., Antignac, J. P., Le Bizec, B., Platel, C., Hay-Schmidt, A., Jensen, T. K., Lesné, L., Mazaud-Guittot, S., Kristiansen, K., Brunak, S., Kjaer, M., Juul, A., & Jégou, B.** (2018). Ibuprofen alters human testicular physiology to produce a state of compensated hypogonadism. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 115(4), E715-E724. <https://doi.org/10.1073/PNAS.1715035115>
- Kümmerer, K.** (2001). Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources – a review. *Chemosphere*, 45(6-7), 957-969. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(01\)00144-8](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(01)00144-8)
- Lee, J., Ji, K., Lim Kho, Y., Kim, P., & Choi, K.** (2011). Chronic exposure to diclofenac on two freshwater cladocerans and Japanese medaka. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 74(5), 1216-1225. <https://doi.org/10.1016/J.ECOENV.2011.03.014>
- Li, C., Felz, S., Wagner, M., Lackner, S., and Horn, H.** (2016). Investigating biofilm structure developing on carriers from lab-scale moving bed biofilm reactors based on light microscopy and optical coherence tomography. *Bioresour. Technol.*, 200, 128–136.
- Lion, L. W., Stauffef, T. B., & MacIntyre, W. G.** (1990). Sorption of hydrophobic compounds on aquifer materials: analysis methods and the effect of organic carbon. *Journal of Contaminant Hydrology*, 5(3), 215-234. [https://doi.org/10.1016/0169-7722\(90\)90038-I](https://doi.org/10.1016/0169-7722(90)90038-I)
- Mahendran, B., Lishman, L., Liss, S.N.** (2012). Structural, physicochemical and microbial properties of flocs and biofilms in integrated fixed-film activated sludge (IFFAS) systems. *Water Research*, 46(16), 5085-5101.

- Mathias, F. T., Fockink, D. H., Disner, G. R., Prodocimo, V., Ribas, J. L. C., Ramos, L. P., Cestari, M. M., & Silva de Assis, H. C.** (2018). Effects of low concentrations of ibuprofen on freshwater fish *Rhamdia quelen*. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 59, 105-113. <https://doi.org/10.1016/J.ETAP.2018.03.008>
- Moreno Ríos, A. L., Gutierrez-Suarez, K., Carmona, Z., Ramos, C. G., & Silva Oliveira, L. F.** (2022). Pharmaceuticals as emerging pollutants: Case naproxen an overview. *Chemosphere*, 291, 132822. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2021.132822>
- Morgan-Sagastume, F.** (2018). Biofilm development, activity and the modification of carrier material surface properties in moving-bed biofilm reactors (MBBRs) for wastewater treatment. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 48(5), 439-470. <https://doi.org/10.1080/10643389.2018.1465759>
- Moynan, A. B., & Welsh, C. A.** (2012). The photodegradation of ibuprofen and dissolved organic matter in Lake Superior and St. Louis River water. *Zebrafish*, 9(4), 179-184. <https://doi.org/10.1089/ZEB.2012.0754>
- Naidoo, V., & Swan, G. E.** (2009). Diclofenac toxicity in Gyps vulture is associated with decreased uric acid excretion and not renal portal vasoconstriction. *Comparative biochemistry and physiology. Toxicology & pharmacology: CBP*, 149(3), 269-274. <https://doi.org/10.1016/J.CBPC.2008.07.014>
- Oaks, J. L., Gilbert, M., Virani, M. Z., Watson, R. T., Meteyer, C. U., Rideout, B. A., Shivaprasad, H. L., Ahmed, S., Chaudhry, M. J. I., Arshad, M., Mahmood, S., Ali, A., & Khan, A. A.** (2004). Diclofenac residues as the cause of vulture population decline in Pakistan. *Nature*, 427(6975), 630-633. <https://doi.org/10.1038/NATURE02317>
- Odegaard, H., Rusten, B., & Westrum, T.** (1994). A new moving bed biofilm reactor- applications and results. *Water Science and Technology*, 29(10-11), 157-165. <https://doi.org/10.2166/WST.1994.0757>
- Özdemir, G.** (2015). *Biyolojik Atıksu Arıtma Tesisinde Diklofenak'ın Mevsimsel Giderim Veriminin ve Laboratuvar Ölçekli Anoksik Arıtılabilirliğinin İncelenmesi*.
- Praveenkumarreddy, Y., Vimalkumar, K., Ramaswamy, B. R., Kumar, V., Singhal, R. K., Basu, H., Gopal, C. M., Vandana, K. E., Bhat, K., Udayashankar, H. N., & Balakrishna, K.** (2021). Assessment of non-steroidal anti-inflammatory drugs from selected wastewater treatment plants of Southwestern India. *Emerging Contaminants*, 7, 43-51. <https://doi.org/10.1016/J.EMCON.2021.01.001>
- Price, P. B., & Sowers, T.** (2004). Temperature dependence of metabolic rates for microbial growth, maintenance, and survival. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 101(13), 4631-4636. <https://doi.org/10.1073/PNAS.0400522101>

- 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. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2005.04.068>
- Roberts, L. J. Morrow, J. D.** (2001). Analgesic-antipyretic and anti-inflammatory agents and drugs employed in the treatment of gout. In: Hardman J G, Limbird L L, Goodman Gilman A, editors. *The pharmacological basis of therapeutics*. 10th edition. New York: McGraw-Hill; p. 687–731.
- Sarı, S.** (2013). *Investigation of Seasonal Removal Efficiency of Diclofenac in a Biological Wastewater Treatment Plant and Biodegradability Potential in Lab Scale Anaerobic Reactors*.
- Stangroom, S. J., Collins, C. D., & Lester, J. N.** (2000). Abiotic behaviour of organic micropollutants in soils and the aquatic environment. a review: II. transformations. *Environmental Technology (United Kingdom)*, 21(8), 865-882. <https://doi.org/10.1080/09593332108618059>
- 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. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2013.04.021>
- Süleyman, H., Yildirim, D., Aslan, A., Göçer, F., Gepdiremen, A., & Güvenalp, Z.** (2002). An investigation of the anti-inflammatory effects of an extract from *Cladonia rangiformis* HOFFM. *Biological & pharmaceutical bulletin*, 25(1), 10-13. <https://doi.org/10.1248/BPB.25.10>
- Ten Hulscher, T. E. M., & Cornelissen, G.** (1996). Effect of temperature on sorption equilibrium and sorption kinetics of organic micropollutants- a review. *Chemosphere*, 32(4), 609-626. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(95\)00345-2](https://doi.org/10.1016/0045-6535(95)00345-2)
- 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, and Soil Pollution*, 224(11), 1-29. <https://doi.org/10.1007/S11270-013-1770-3/METRICS>
- Üstün Odabaşı, S., Altın, S. H., & Büyükgüngör, H.** (2020). Sucul Ortamdaki Bazı Mikrokirleticilerin Oluşumu, Durumu ve İleri Oksidasyon Prosesleri ile Giderilmesi. *Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 9(1), 57-71. <https://doi.org/10.28948/ngumuh.526064>
- 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. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2012.04.028>

- Vieno, N. M., Tuhkanen, T., & Kronberg, L.** (2005). Seasonal variation in the occurrence of pharmaceuticals in effluents from a sewage treatment plant and in the recipient water. *Environmental science & technology*, 39(21), 8220-8226. <https://doi.org/10.1021/ES051124K>
- Wang, L., Ying, G. G., Zhao, J. L., Yang, X. B., Chen, F., Tao, R., Liu, S., & 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. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2010.04.047>
- Warden, S. J.** (2010). Prophylactic use of NSAIDs by athletes: a risk/benefit assessment. *The Physician and sportsmedicine*, 38(1), 132-138. <https://doi.org/10.3810/PSM.2010.04.1770>
- Yang, S., Yang, F., Fu, Z., Wang, T., & Lei, R.** (2010). Simultaneous nitrogen and phosphorus removal by a novel sequencing batch moving bed membrane bioreactor for wastewater treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 175(1-3), 551-557. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2009.10.040>
- Yoon, Y., Westerhoff, P., Yoon, J., & Snyder, S. A.** (2004). Removal of 17 β estradiol and fluoranthene by nanofiltration and ultrafiltration. *Journal of Environmental Engineering*, 130(12), 1460-1467. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(2004\)130:12\(1460\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(2004)130:12(1460))
- Zhang, Y., Geißen, S. U., & Gal, C.** (2008). Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies. *Chemosphere*, 73(8), 1151-1161. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2008.07.086>
- Zhuang, H., Han, H., Jia, S., Zhao, Q., & Hou, B.** (2014). Advanced treatment of biologically pretreated coal gasification wastewater using a novel anoxic moving bed biofilm reactor (ANMBBR)–biological aerated filter (BAF) system. *Bioresource Technology*, 157, 223-230. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2014.01.105>

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Berkay Uçan

ÖĞRENİM DURUMU :

- **Lisans** : 2021, İstanbul Teknik Üniversitesi, İnşaat Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- TÜBİTAK Antienflamatuvar Özellikteki Mikrokirleticilerin Yenilikçi Hibrit Sistemlerde Arıtılabilirliği konulu projede yüksek lisans bursiyeri olarak çalışıldı, (Kasım 2021-2022)
- Sarten Ambalaj San. Ve Tic. A.Ş. Sürdürülebilirlik Çalışmaları, Haziran 2022 halen devam etmektedir.

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR:

- Uçan, B., Insel, H. G., Çokgör, E., Soylu, D. (2023, Aralık). Hareketli yataklı reaktörlerde antienflamatuvar yapıdaki mikrokirleticilerin gideriminin araştırılması. Yazılı bildiri. 8. Ulusal Çevre Kongresi Kongre Bildiri Kitabı Cilt 1, İstanbul, 40.