

***Lemna gibba* L.'NİN TETRASİKLİN VE PARÇALANMA
ÜRÜNLERİNİN GİDERİMİNDEKİ ETKİNLİĞİNİN
BELİRLENMESİ**

Yük. Müh. Murat TOPAL

Doktora Tezi

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Gülşad USLU ŞENEL

İkinci Danışman: Yrd. Doç. Dr. Erdal ÖBEK

AĞUSTOS-2014

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Lemna gibba L.'NİN TETRASİKLİN VE PARÇALANMA ÜRÜNLERİNİN
GİDERİMİNDEKİ ETKİNLİĞİNİN BELİRLENMESİ

DOKTORA TEZİ

Yük. Müh. Murat TOPAL

(101112201)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 14 Temmuz 2014

Tezin Savunulduğu Tarih : 11 Ağustos 2014

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Gülşad USLU ŞENEL (F.Ü)

İkinci Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Erdal ÖBEK (F.Ü)-İzleyici olarak katılmıştır.

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Fehiman ÇİNER (N.Ü)

Prof. Dr. Ömer MUNZUROĞLU (F.Ü)

Prof. Dr. Halil HASAR (F.Ü)

Prof. Dr. Habibe ÖZMEN (F.Ü)

AĞUSTOS-2014

ÖNSÖZ

İdealimin gerçekleşmesine katkıda bulunan ve tez konumun seçimi, yürütülmesi ve sonuçlandırılmasına kadar geçen süre içerisinde her zaman yakın ilgi ve desteğini veren, anlayış ve sabırla, değerli öneri ve eleştirileriyle beni yönlendiren, manevi katkılarını ve hoşgörüsünü esirgemeyen, Birinci Danışman Hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Gülşad USLU ŞENEL'e ve İkinci Danışman Hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Erdal ÖBEK'e teşekkürü bir borç bilirim.

Doktora çalışmamın yürütülmesinde maddi destekleri olan TUBİTAK'a ve Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne,

Tez çalışmam boyunca yardımlarını gördüğüm, Rektörlük Makamına, Rektör Yardımcısı Sayın Prof. Dr. Nuri ORHAN'a, Bölüm Hocalarına ve çalışanlarına teşekkür ederim.

Beni bugünlere getiren en değerli ve kıymetli insanlar olan saygıdeğer Babam Halis TOPAL'a ve Annem Beyhan TOPAL'a, manevi desteklerini esirgemeyen Ablalarım Semiha BATAR'a, Yasemin KARAARSLAN'a, Zülal VURAL'a ve Nihal TOPAL KARAİSLİ'ye teşekkür ederim.

Ayrıca, manevi desteklerini esirgemeyen ve her konuda yardımları olan Kayınpederim Prof. Dr. Nadi ARSLAN'a, Kayınvalidem Tülay ARSLAN'a, Baldızlarım, Anıl ARSLAN ÖZBAY'a ve Aslıhan ARSLAN'a, Bacanağım, Koray ÖZBAY'a teşekkür ederim.

Hayat arkadaşım ve çok iyi bir anne olan eşim Yrd. Doç. Dr. E.İşıl ARSLAN TOPAL'a, tez yazımı süresince yanımdan ayrılmayan canım oğlum Meriç TOPAL'a bana göstermiş oldukları ilgi ve sabır için sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

**Murat TOPAL
ELAZIĞ - 2014**

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET.....	VI
SUMMARY.....	VII
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	VIII
TABLOLAR LİSTESİ.....	XVI
SEMBOLLER LİSTESİ.....	XVIII
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ.....	4
2.1. Antibiyotikler.....	4
2.1.1. Antibiyotiklerin Kaynakları ve Çevresel Etkileri.....	4
2.2. Antibiyotiklerin Tespiti.....	6
2.3. Antibiyotiklerin Arıtılması.....	7
2.3.1. Eliminasyon (Giderme).....	13
2.3.2. Teknik Oksidasyon Prosesleri.....	14
2.3.3. Biyobozunma.....	14
2.3.4. İleri Arıtma Prosesleri.....	15
2.3.4.1. Membran Filtrasyonu.....	15
2.3.4.2. Adsorpsiyon.....	16
2.3.4.2.1. Aktif Karbon.....	18
2.3.5. Kimyasal ve Fotokimyasal Oksidasyon Prosesleri.....	19
2.3.5.1. Klorlama.....	19
2.3.5.2. Ozonlama.....	20
2.3.5.3. Ultraviyole Işınları.....	21
2.3.6. İleri Oksidasyon Prosesleri.....	22
2.3.7. Fitoremediasyon.....	23
2.3.7.1. Fitoekstraksiyon (Bitkisel Özümleme).....	25
2.3.7.2. Rizofiltrasyon (Köklerle Süzme).....	25
2.3.7.3. Fitostabilizasyon (Köklerle Sabitleme).....	25
2.3.7.4. Fitovolatilizasyon (Bitkisel Buharlaştırma).....	26
2.3.7.5. Fitotransformasyon-Fitodegradasyon (Bitkilerde Bozunum).....	26
2.3.7.6. Rizodegradasyon (Köklerle Bozunum).....	27
2.3.7.7. Organik Pompalar (Hidrolik Kontrol).....	28
2.3.7.8. Fitoremediasyon Bitkileri (Hiperakümülatör).....	28
2.3.7.9. Fitoramediasyon Amacıyla Kullanılan Bitkilerin Uzaklaştırılması.....	29
2.3.7.10. Fitoremediasyonun Avantaj ve Dezavantajları.....	30
2.4. Tetrasiklinler.....	31
2.4.1. Tetrasiklinlerin Fizikokimyasal Özellikleri.....	32
2.4.2. Tetrasiklinlerin Giderimi.....	33
2.5. Su Mercimekleri.....	35
2.5.1. <i>Lemna gibba</i> L.....	36
3. MATERYAL ve METOT.....	38
3.1. Genel.....	38
3.2. <i>Lemna gibba</i> L. Temini.....	38
3.3. Kimyasallar ve Reaktifler.....	39

3.4.	SPE (Katı Faz Ekstraksiyonu).....	41
3.5.	TC ve Parçalanma Ürünlerinin Analizlenmesi.....	45
3.5.1.	UFLC-MS/MS.....	45
3.5.2.	TC ve Parçalanma Ürünlerinin Tespit Süreleri.....	47
3.5.3.	Kalibrasyon Eğrilerinin Hazırlanması.....	49
3.6.	Laboratuvar Ölçekli Çalışmalar.....	50
3.6.1.	Su ve Bitki Örneklerinin Hazırlanması ve Analizlenmesi.....	51
3.7.	Pilot Tesis Çalışmaları.....	54
3.7.1.	Elazığ Belediyesi Atıksu Arıtma Tesisi.....	54
3.7.2.	Pilot Ölçekli Reaktörler.....	57
3.7.3.	Atıksu ve Bitki Örneklerinin Hazırlanması ve Analizlenmesi.....	60
3.8.	Fizikokimyasal Parametrelerin Analizlenmesi.....	63
3.9.	İstatistiksel Analizler.....	64
4.	BULGULAR VE TARTIŞMA	65
4.1.	Genel.....	65
4.2.	Laboratuvar Ölçekli Çalışmalar.....	66
4.2.1.	Çözeltilerde TC, ETC, EATC ve ATC Giderim Verimleri.....	66
4.2.1.1.	Başlangıç TC Konsantrasyonunun Etkisi.....	67
4.2.1.2.	Başlangıç ETC Konsantrasyonunun Etkisi.....	72
4.2.1.3.	Başlangıç EATC Konsantrasyonunun Etkisi.....	76
4.2.1.4.	Başlangıç ATC Konsantrasyonunun Etkisi.....	80
4.2.1.5.	TC, ETC, EATC ve ATC Giderim Verimlerinin Karşılaştırılması.....	84
4.2.2.	<i>Lemna gibba</i> L.'da TC, ETC, EATC ve ATC Konsantrasyonları.....	88
4.2.2.1.	Başlangıç TC Konsantrasyonunun Etkisi.....	88
4.2.2.2.	Başlangıç ETC Konsantrasyonunun Etkisi.....	90
4.2.2.3.	Başlangıç EATC Konsantrasyonunun Etkisi.....	92
4.2.2.4.	Başlangıç ATC Konsantrasyonunun Etkisi.....	94
4.2.2.5.	<i>Lemna gibba</i> L.'da TC, ETC, EATC ve ATC Konsantrasyonlarının Karşılaştırılması.....	97
4.3.	Pilot Tesiste Çalışmalar.....	101
4.3.1.	EBAAT'de TC ve Parçalanma Ürünlerinin Giderimi.....	101
4.3.2.	Pilot Ölçekli Reaktörde TC ve Parçalanma Ürünlerinin Giderimi.....	106
4.3.3.	Pilot Ölçekli Reaktöre Yerleştirilen <i>Lemna gibba</i> L.'da TC ve Parçalanma Ürünlerinin Tespiti.....	114
4.4.	Fizikokimyasal Parametrelerin Giderimi.....	117
4.4.1.	Pilot Ölçekli Reaktörlerde Fizikokimyasal Parametrelerin Giderimi.....	117
4.4.2.	EBAAT'nde Fizikokimyasal Parametrelerin Giderimi.....	127
4.4.3.	EBAAT ve Pilot Ölçekli Reaktörün Birlikte Kullanımı İle Elde Edilen Giderim Verimleri.....	135
5.	KİNETİK ve İZOTERM ÇALIŞMALARI	138
5.1.	Kinetik Çalışmaları.....	138
5.1.1.	Birinci Derece Kinetik.....	138
5.1.2.	İkinci Derece Kinetik.....	139
5.1.3.	Pseudo Birinci Derece Kinetik.....	140
5.2.	Adsorpsiyon İzotermi.....	149
5.2.1.	Langmuir İzotermi.....	149
5.2.2.	Freundlich İzotermi.....	149
6.	İSTATİSTİKSEL ANALİZLER	164

6.1.	EBAAT’nde TC ve Parçalanma Ürünleri ile Fizikokimyasal Parametrelerin Giderimleri Arasındaki İlişkinin İstatistiksel Olarak Değerlendirilmesi.....	164
6.1.1.	TC, EATC ve ATC Giderim Verimleri ile AKM Giderim Verimleri Arasındaki İlişki.....	164
6.1.2.	TC, EATC ve ATC Giderim Verimleri ile BOİ ₅ Giderim Verimleri Arasındaki İlişki.....	165
6.1.3.	TC, EATC ve ATC Giderim Verimleri ile KOİ Giderim Verimleri Arasındaki İlişki.....	166
6.1.4.	TC, EATC ve ATC Giderim Verimleri ile TOK Giderim Verimleri Arasındaki İlişki.....	166
6.1.5.	TC, EATC ve ATC Giderim Verimleri ile O-PO ₄ ⁻³ Giderim Verimleri Arasındaki İlişki.....	167
6.1.6.	TC, EATC ve ATC Giderim Verimleri ile NH ₄ ⁺ -N Giderim Verimleri Arasındaki İlişki.....	168
6.1.7.	TC, EATC ve ATC Giderim Verimleri ile NO ₃ ⁻ -N Giderim Verimleri Arasındaki İlişki.....	169
6.2.	Pilot Tesiste TC ve Parçalanma Ürünlerinin Giderim Verimleri ile Fizikokimyasal Parametrelerin Giderim Verimleri Arasındaki İlişkinin İstatistiksel Olarak Değerlendirilmesi.....	170
6.2.1.	TC ve Parçalanma Ürünlerinin Giderim Verimleri ile AKM Giderim Verimleri Arasındaki İlişki.....	170
6.2.2.	TC ve Parçalanma Ürünlerinin Giderim Verimleri ile BOİ ₅ Giderim Verimleri Arasındaki İlişki.....	172
6.2.3.	TC ve Parçalanma Ürünlerinin Giderim Verimleri ile KOİ Giderim Verimleri Arasındaki İlişki.....	173
6.2.4.	TC ve Parçalanma Ürünlerinin Giderim Verimleri ile TOK Giderim Verimleri Arasındaki İlişki.....	174
6.2.5.	TC ve Parçalanma Ürünlerinin Giderim Verimleri ile O-PO ₄ ⁻³ Giderim Verimleri Arasındaki İlişki.....	175
6.2.6.	TC ve Parçalanma Ürünlerinin Giderim Verimleri ile NH ₄ ⁺ -N Giderim Verimleri Arasındaki İlişki.....	176
6.2.7.	TC ve Parçalanma Ürünlerinin Giderim Verimleri ile NO ₂ ⁻ -N Giderim Verimleri Arasındaki İlişki.....	177
7.	SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	179
	KAYNAKLAR.....	185
	EKLER.....	203
	ÖZGEÇMİŞ.....	206

ÖZET

Bu çalışmada, yaygın bir kullanım alanına ve geniş bir yarı ömre sahip olan, idrar ve dışkıda görülen tetrasiklin ve parçalanma ürünleri'nin *Lemna gibba* L. tarafından giderim etkinliği belirlenmiştir.

Bu çalışma, laboratuvar çalışması ve arazi çalışması olmak üzere iki aşamada gerçekleştirilmiştir.

Laboratuvar şartları altında yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre, 50, 100 ve 300 µg/L konsantrasyonunda hazırlanan TC, ETC, EATC ve ATC çözeltilerinde 10 gün hidrolik bekleme süresi sonunda en iyi giderimin 50 ve 100 µg/L konsantrasyonunda TC'de, 300 µg/L konsantrasyonunda ise ETC'de gerçekleştiği belirlenmiştir. *Lemna gibba* L. bitkisi bünyesinde ise 50 µg/L konsantrasyonunda en iyi birikimin EATC'de, 100 ve 300 µg/L konsantrasyonunda ise en iyi birikimin TC'de olduğu gözlenmiştir.

Pilot ölçekli çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre, EBAAT'nin en yüksek TC, EATC ve ATC giderim verimleri, sırasıyla %79,65±4,0; %64,42±2,7 ve %80,19±2,1 olarak belirlenmiştir. EBAAT çıkış atıksuları bitkili reaktöre verildiğinde bitkili reaktörün en yüksek TC, ETC, EATC ve ATC giderim verimleri sırasıyla %55,42±3,1; %89,85±1,9; %39,31±4,4 ve %63,42±2,7 olarak tespit edilmiştir. Kontrol reaktörlerinde herhangi bir giderim tespit edilmemiştir.

50, 100 ve 300 µg/L konsantrasyonunda hazırlanan TC, ETC, EATC ve ATC çözeltilerinde kinetik ve izoterm çalışmaları yapılmış ve en iyi izotermin Langmuir izotermine uyduğu belirlenmiştir. Çalışma sonucuna göre, TC50, TC100, TC300, ETC50, ETC100, ETC300 ve EATC100 konsantrasyonlarında ikinci derece kinetik, EATC50, EATC300, ATC50, ATC100 ve ATC300 konsantrasyonlarında ise pseudo birinci derece kinetik elde edilmiştir.

Deneyisel sonuçlardan elde edilen verilere göre, TC ve parçalanma ürünleri ile AKM, BOİ₅, KOİ ve TOK arasında en yüksek korelasyon ETC'de, TC ve parçalanma ürünleri ile O-PO₄⁻³ ve NH₄⁺-N arasında en yüksek korelasyon EATC'de, TC ve parçalanma ürünleri ile NO₂⁻-N arasında en yüksek korelasyon ATC'de rastlanmıştır. TC ve parçalanma ürünlerinin giderim verimleri ile fizikokimyasal parametrelerin giderim verimleri arasındaki en iyi ilişki NO₂⁻-N ile ATC arasında olduğu belirlenmiştir.

Sonuç olarak, EBAAT çıkış sularının verildiği pilot ölçekli reaktörde *Lemna gibba* L.'nin tetrasiklin ve parçalanma ürünlerinin gideriminde etkili olduğu görülmüştür. EBAAT çıkış atıksularında bulunan tetrasiklin ve parçalanma ürünlerinin *Lemna gibba* L. tarafından akümüle edildiği belirlenmiştir. *Lemna gibba* L. bitkisinin EBAAT çıkış sularının arıtılmasında ileri arıtma yöntemi olarak kullanılabileceği bu çalışmayla belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: *Lemna gibba* L., Tetrasiklin, Parçalanma ürünleri, Giderim, Arıtma, Atıksu, Adsorpsiyon, Biyoakümülayon

SUMMARY

Determination of The Efficiency of *Lemna gibba* L. on Removal of Tetracycline and Degradation Products

In this study, the removal efficiency by *Lemna gibba* L. of tetracycline and degradation products which have common usage area and a wide half life, seen in urea and extrecta was determined.

This study was maintained at two stages which include laboratory and field study.

According to the results obtained from study done at laboratory conditions, it was determined that the best removal in TC, ETC, EATC and ATC solutions which prepared at concentrations of 50, 100 and 300 µg/L was maintained for TC at concentration of 50 and 100 µg/L, and for ETC at concentration of 300 µg/L at the end of 10 days hydraulic retention time. It was observed that the best accumulation in 50 µg/L concentration was for EATC and the best accumulation in the body of *Lemna gibba* L. plant in 100 and 300 µg/L concentration was for TC.

According to the results obtained from pilot scale studies, it was determined that the highest TC, ETC, EATC and ATC removal efficiencies of EMWWTP were 79.65±4.0%; 64.42±2.7% and 80.19±2.1%, respectively. The highest TC, ETC, EATC and ATC removal efficiencies of the planted reactor were obtained as 55.42±3.1%; 89.85±1.9%; 39.31±4.4% and 63.42±2.7%, respectively when the effluents of EMWWTP were given to the planted reactor. Any removal was not obtained in the control reactor.

Kinetics and isotherm studies were done in TC, ETC, EATC and ATC solutions which prepared at concentrations of 50, 100 and 300 µg/L and it was determined that the best isotherm was fitted to Langmuir isotherm. According to the result of the study, second order kinetics was obtained for TC50, TC100, TC300, ETC50, ETC100, ETC300 and EATC100 concentrations, pseudo first order kinetics was obtained for EATC50, EATC300, ATC50, ATC100 and ATC300 concentrations.

According to the results obtained from experimental studies, the highest correlation between TC and degradation products and SS, BOD₅, COD and TOC was for ETC, the highest correlation between TC and degradation products and O-PO₄⁻³ and NH₄⁺-N was for EATC, the highest correlation between TC and degradation products and NO₂⁻-N was for ATC. It was determined that the best relationship between removal efficiencies of TC and degradation products and removal efficiencies of physicochemical parameters was between NO₂⁻-N and ATC.

As a result, it was seen that *Lemna gibba* L. in the pilot scale reactor which the effluents of EMWWTP were given was efficient in the removal of tetracycline and degradation products. It was determined that tetracycline and degradation products which exist in effluents of EMWWTP were accumulated by *Lemna gibba* L. It was determined by this study that *Lemna gibba* L. plant could be used as advanced treatment method in treatment of EMWWTP effluents.

Keywords: *Lemna gibba* L., Tetracycline, Degradation products, Removal, Treatment, Wastewater, Adsorption, bioaccumulation

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1. Antibiyotiklerin kaynakları ve çevresel etkileri.....	5
Şekil 2.2. Kirlletici maddenin fitodegradasyonu.....	27
Şekil 2.3. TC ve parçalanma ürünlerinin kimyasal yapıları.....	32
Şekil 2.4. <i>Lemna gibba</i> L.....	37
Şekil 3.1. Katı faz ekstraksiyonunda kullanılan cihaz (SPE).....	41
Şekil 3.2. Katı faz ekstraksiyonunda kullanılan ekstraksiyon manifoldunun genel görünümü.....	42
Şekil 3.3. Çalışmamızda kullanılan Oasis HLB kartuşun genel görünümü.....	42
Şekil 3.4. Çalışmamızda kullanılan Oasis MAX kartuşun genel görünümü.....	43
Şekil 3.5. Çalışmamızda kullanılan Oasis HLB için ekstraksiyon işlemi.....	44
Şekil 3.6. Çalışmamızda kullanılan Oasis MAX için ekstraksiyon işlemi.....	45
Şekil 3.7. Bu çalışmada kullanılan UFLC-MS/MS cihazının görünümü.....	46
Şekil 3.8. TC için belirlenen tespit süresi.....	47
Şekil 3.9. ETC için belirlenen tespit süresi.....	48
Şekil 3.10. EATC için belirlenen tespit süresi.....	48
Şekil 3.11. ATC için belirlenen tespit süresi.....	49
Şekil 3.12. Laboratuvar ölçekli reaktörlerin görünümü.....	51
Şekil 3.13. Çalışmada kullanılan vialler.....	52
Şekil 3.14. Çalışmada kurutulan <i>Lemna gibba</i> L. bitkisinin görünümü.....	52
Şekil 3.15. Bu çalışmada kullanılan VLM marka azot evaporatorün genel görünümü.....	53
Şekil 3.16. Bitki örneklerinin ekstraksiyonunda izlenen yöntem.....	54
Şekil 3.17. EBAAT'nin yeri.....	55

Şekil 3.18. EBAAT'nin akış diyagramı.....	56
Şekil 3.19. EBAAT çıkış sularının deşarj edildiği alıcı ortam.....	57
Şekil 3.20 Pilot ölçekli reaktör.....	58
Şekil 3.21. Pilot ölçekli reaktörlerin kurulumu ve işletmeye alınması.....	58
Şekil 3.22. Pilot ölçekli reaktörlerin şematik görünümü.....	59
Şekil 3.23. Pilot ölçekli reaktörlerin genel görünümü.....	59
Şekil 3.24. Çalışmamızda kullanılan su pompasının genel görünümü.....	60
Şekil 3.25. EBAAT numune alma noktaları.....	61
Şekil 3.26. Çalışmamızda kullanılan Magellan marka GPS'in genel görünümü.....	61
Şekil 3.27. Atıksu örneklerinin ekstraksiyonunda izlenen yöntem.....	62
Şekil 3.28. Bitki örneklerine ait fotoğraflar.....	63
Şekil 3.29. Çalışmamızda kullanılan Hach Lange DR3800 spektrofotometrenin görünümü.....	64
Şekil 3.30. Çalışmamızda kullanılan Nova60 spektroquant aletinin görünümü.....	64
Şekil 4.1. HBS'ne göre çözelti hacimlerinin değişimi.....	66
Şekil 4.2. Başlangıç TC konsantrasyonlarına ait kromotogramlar (a) 50 µg/L TC; (b) 100 µg/L TC; (c) 300 µg/L TC.....	67
Şekil 4.3. TC giderim veriminin değişimi ($C_0 = 50 \mu\text{g/L TC}$).....	68
Şekil 4.4. TC giderim veriminin değişimi ($C_0 = 100 \mu\text{g/L TC}$).....	69
Şekil 4.5. TC giderim veriminin değişimi ($C_0 = 300 \mu\text{g/L TC}$).....	71
Şekil 4.6. Başlangıç ETC konsantrasyonlarına ait kromotogramlar (a) 50 µg/L ETC; (b) 100 µg/L ETC; (c) 300 µg/L ETC.....	72
Şekil 4.7. ETC giderim veriminin değişimi ($C_0 = 50 \mu\text{g/L ETC}$).....	73
Şekil 4.8. ETC giderim veriminin değişimi ($C_0 = 100 \mu\text{g/L ETC}$).....	74
Şekil 4.9. ETC giderim veriminin değişimi ($C_0 = 300 \mu\text{g/L ETC}$).....	75
Şekil 4.10. Başlangıç EATC konsantrasyonlarına ait kromotogramlar (a) 50 µg/L EATC; (b) 100 µg/L EATC; (c) 300 µg/L EATC.....	76

Şekil 4.11. EATC giderim veriminin değişimi ($C_0 = 50 \mu\text{g/L}$ EATC).....	77
Şekil 4.12. EATC giderim veriminin değişimi ($C_0 = 100 \mu\text{g/L}$ EATC).....	78
Şekil 4.13. EATC giderim veriminin değişimi ($C_0 = 300 \mu\text{g/L}$ EATC).....	79
Şekil 4.14. Başlangıç ATC konsantrasyonlarına ait kromotogramlar (a) $50 \mu\text{g/L}$ ATC; (b) $100 \mu\text{g/L}$ ATC; (c) $300 \mu\text{g/L}$ ATC.....	80
Şekil 4.15. ATC giderim veriminin değişimi ($C_0 = 50 \mu\text{g/L}$ ATC).....	81
Şekil 4.16. ATC giderim veriminin değişimi ($C_0 = 100 \mu\text{g/L}$ ATC).....	82
Şekil 4.17. ATC giderim veriminin değişimi ($C_0 = 300 \mu\text{g/L}$ ATC).....	83
Şekil 4.18. TC50, ETC50, EATC50 ve ATC50 giderim verimlerinin karşılaştırılması.....	84
Şekil 4.19. TC100, ETC100, EATC100 ve ATC100 giderim verimlerinin karşılaştırılması.....	85
Şekil 4.20. TC300, ETC300, EATC300 ve ATC300 giderim verimlerinin karşılaştırılması.....	86
Şekil 4.21. TC ve parçalanma ürünlerinin giderim verimlerinin karşılaştırılması.....	87
Şekil 4.22. Başlangıç TC50 için <i>Lemna gibba</i> L. 'da tespit edilen TC konsantrasyonları.....	88
Şekil 4.23. Başlangıç TC100 için <i>Lemna gibba</i> L. 'da tespit edilen TC konsantrasyonları.....	89
Şekil 4.24. Başlangıç TC300 için <i>Lemna gibba</i> L. 'da tespit edilen TC konsantrasyonları.....	90
Şekil 4.25. Başlangıç ETC50 için <i>Lemna gibba</i> L. 'da tespit edilen ETC konsantrasyonları.....	91
Şekil 4.26. Başlangıç ETC100 için <i>Lemna gibba</i> L. 'da tespit edilen ETC konsantrasyonları.....	91
Şekil 4.27. Başlangıç ETC300 için <i>Lemna gibba</i> L. 'da tespit edilen ETC konsantrasyonları.....	92
Şekil 4.28. Başlangıç EATC50 için <i>Lemna gibba</i> L. 'da tespit edilen EATC konsantrasyonları.....	93
Şekil 4.29. Başlangıç EATC100 için <i>Lemna gibba</i> L. 'da tespit edilen EATC konsantrasyonları.....	93

Şekil 4.30. Başlangıç EATC300 için <i>Lemna gibba</i> L.'da tespit edilen EATC konsantrasyonları.....	94
Şekil 4.31. Başlangıç ATC50 için <i>Lemna gibba</i> L.'da tespit edilen ATC konsantrasyonları.....	95
Şekil 4.32. Başlangıç ATC100 için <i>Lemna gibba</i> L.'da tespit edilen ATC konsantrasyonları.....	96
Şekil 4.33. Başlangıç ATC300 için <i>Lemna gibba</i> L.'da tespit edilen ATC konsantrasyonları.....	96
Şekil 4.34. TC50, ETC50, EATC50 ve ATC50 konsantrasyonlarının karşılaştırılması.....	97
Şekil 4.35. TC100, ETC100, EATC100 ve ATC100 konsantrasyonlarının karşılaştırılması.....	98
Şekil 4.36. TC300, ETC300, EATC300 ve ATC300 konsantrasyonlarının karşılaştırılması.....	99
Şekil 4.37. <i>Lemna gibba</i> L.'da tespit edilen TC ve parçalanma ürünlerinin karşılaştırılması.....	100
Şekil 4.38. EBAAT'nin TC giderim verimleri.....	103
Şekil 4.39. EBAAT'nin EATC giderim verimleri.....	105
Şekil 4.40. EBAAT'nin ATC giderim verimleri.....	105
Şekil 4.41. Bitkili reaktörde TC giderim verimleri.....	106
Şekil 4.42. Bitkili reaktörde ETC giderim verimleri.....	109
Şekil 4.43. Bitkili ve kontrol reaktörlerinde EATC giderim verimleri.....	110
Şekil 4.44. Bitkili ve kontrol reaktörlerini ATC giderim verimleri.....	112
Şekil 4.45. <i>Lemna gibba</i> L.'da tespit edilen TC konsantrasyonları.....	114
Şekil 4.46. <i>Lemna gibba</i> L.'da tespit edilen ETC konsantrasyonları.....	115
Şekil 4.47. <i>Lemna gibba</i> L.'da tespit edilen EATC konsantrasyonları.....	116
Şekil 4.48. <i>Lemna gibba</i> L.'da tespit edilen ATC konsantrasyonları.....	116
Şekil 4.49. Pilot ölçekli reaktörlere giren ve çıkan atıksuların pH değerleri.....	118
Şekil 4.50. pH değerlerinin SKKY deşarj standartları ile karşılaştırılması.....	118

Şekil 4.51. Pilot ölçekli reaktörlerin giriş ve çıkış atıksularındaki sıcaklık değerleri.....	119
Şekil 4.52. Pilot ölçekli reaktörlere giren ve çıkan atıksuların Eİ değerleri.....	120
Şekil 4.53. Bitkili reaktörün AKM giderim verimleri.....	120
Şekil 4.54. AKM konsantrasyonlarının SKKY deşarj standardı ile karşılaştırılması.....	121
Şekil 4.55. Bitkili reaktörün BOİ ₅ giderim verimleri.....	122
Şekil 4.56. BOİ ₅ konsantrasyonlarının SKKY deşarj standardı ile karşılaştırılması.....	122
Şekil 4.57. Bitkili reaktörün KOİ giderim verimleri.....	123
Şekil 4.58. KOİ konsantrasyonlarının SKKY deşarj standardı ile karşılaştırılması.....	124
Şekil 4.59. Bitkili reaktörün O-PO ₄ ⁻³ giderim verimleri.....	124
Şekil 4.60. Bitkili reaktörün NH ₄ ⁺ -N giderim verimleri.....	125
Şekil 4.61. Bitkili reaktörün NO ₂ ⁻ -N giderim verimleri.....	126
Şekil 4.62. Pilot ölçekli reaktörlerin NO ₃ ⁻ -N konsantrasyonları.....	126
Şekil 4.63. EBAAT giriş ve çıkış atıksularında pH ve sıcaklık değişimleri.....	127
Şekil 4.64. EBAAT çıkış atıksuyu pH değerlerinin SKKY deşarj standardı ile karşılaştırması.....	128
Şekil 4.65. EBAAT giriş ve çıkış atıksularında Eİ değişimleri.....	129
Şekil 4.66. EBAAT’nde AKM giderim verimleri.....	129
Şekil 4.67. EBAAT çıkış atıksuları AKM konsantrasyonlarının SKKY deşarj standardı ile karşılaştırılması.....	130
Şekil 4.68. EBAAT’nin BOİ ₅ , KOİ ve TOK giderim verimleri.....	131
Şekil 4.69. EBAAT çıkış atıksuları BOİ ₅ konsantrasyonlarının SKKY deşarj standardı ile karşılaştırılması.....	132
Şekil 4.70. EBAAT çıkış atıksuları KOİ konsantrasyonlarının SKKY deşarj standardı ile karşılaştırılması.....	132
Şekil 4.71. EBAAT’nin O-PO ₄ ⁻³ giderim verimleri.....	133
Şekil 4.72. EBAAT’nin NH ₄ ⁺ -N giderim verimleri.....	134

Şekil 4.73. EBAAT giriş ve çıkış atıksularının NO_2^- -N konsantrasyonları.....	134
Şekil 4.74. EBAAT'nin NO_3^- -N giderim verimleri.....	135
Şekil 5.1. Bitkili reaktörde TC50 giderimi için elde edilen kinetik modeli.....	140
Şekil 5.2. Bitkili reaktörde TC100 giderimi için elde edilen kinetik modeli.....	141
Şekil 5.3. Bitkili reaktörde TC300 giderimi için elde edilen kinetik modeli.....	142
Şekil 5.4. Bitkili reaktörde ETC50 giderimi için elde edilen kinetik modeli.....	142
Şekil 5.5. Bitkili reaktörde ETC100 giderimi için elde edilen kinetik modeli.....	143
Şekil 5.6. Bitkili reaktörde ETC300 giderimi için elde edilen kinetik modeli.....	144
Şekil 5.7. Bitkili reaktörde EATC50 giderimi için elde edilen kinetik modeli.....	144
Şekil 5.8. Bitkili reaktörde EATC100 giderimi için elde edilen kinetik modeli.....	145
Şekil 5.9. Bitkili reaktörde EATC300 giderimi için elde edilen kinetik modeli.....	146
Şekil 5.10. Bitkili reaktörde ATC50 giderimi için elde edilen kinetik modeli.....	146
Şekil 5.11. Bitkili reaktörde ATC100 giderimi için elde edilen kinetik modeli.....	147
Şekil 5.12. Bitkili reaktörde ATC300 giderimi için elde edilen kinetik modeli.....	148
Şekil 5.13. TC50 için elde edilen Langmuir izotermi.....	150
Şekil 5.14. TC50 için elde edilen Freundlich izotermi.....	150
Şekil 5.15. TC100 için elde edilen Langmuir izotermi.....	151
Şekil 5.16. TC100 için elde edilen Freundlich izotermi.....	151
Şekil 5.17 TC300 için elde edilen Langmuir izotermi.....	152
Şekil 5.18. TC300 için elde edilen Freundlich izotermi.....	152
Şekil 5.19. ETC50 için elde edilen Langmuir izotermi.....	153
Şekil 5.20. ETC50 için elde edilen Freundlich izotermi.....	154
Şekil 5.21. ETC100 için elde edilen Langmuir izotermi.....	154
Şekil 5.22. ETC100 için elde edilen Freundlich izotermi.....	155
Şekil 5.23. ETC300 için elde edilen Langmuir izotermi.....	155

Şekil 5.24. ETC300 için elde edilen Freundlich izotermini.....	156
Şekil 5.25. EATC50 için elde edilen Langmuir izotermini.....	157
Şekil 5.26. EATC50 için elde edilen Freundlich izotermini.....	157
Şekil 5.27. EATC100 için elde edilen Langmuir izotermini.....	158
Şekil 5.28. EATC100 için elde edilen Freundlich izotermini.....	158
Şekil 5.29. EATC300 için elde edilen Langmuir izotermini.....	159
Şekil 5.30. EATC300 için elde edilen Freundlich izotermini.....	159
Şekil 5.31. ATC50 için elde edilen Langmuir izotermini.....	160
Şekil 5.32. ATC50 için elde edilen Freundlich izotermini.....	161
Şekil 5.33. ATC100 için elde edilen Langmuir izotermini.....	161
Şekil 5.34. ATC100 için elde edilen Freundlich izotermini.....	162
Şekil 5.35. ATC300 için elde edilen Langmuir izotermini.....	162
Şekil 5.36. ATC300 için elde edilen Freundlich izotermini.....	163
Şekil 6.1. AKM giderim verimleri ile TC, EATC ve ATC giderim verimleri arasındaki ilişki.....	164
Şekil 6.2. BOİ ₅ giderim verimleri ile TC, EATC ve ATC giderim verimleri arasındaki ilişki.....	165
Şekil 6.3. KOİ giderim verimleri ile TC, EATC ve ATC giderim verimleri arasındaki ilişki.....	166
Şekil 6.4. TOK giderim verimleri ile TC, EATC ve ATC giderim verimleri arasındaki ilişki.....	167
Şekil 6.5. O-PO ₄ ⁻³ giderim verimleri ile TC, EATC ve ATC giderim verimleri arasındaki ilişki.....	167
Şekil 6.6. NH ₄ ⁺ -N giderim verimleri ile TC, EATC ve ATC giderim verimleri arasındaki ilişki.....	168
Şekil 6.7. NO ₃ ⁻ -N giderim verimleri ile TC, EATC ve ATC giderim verimleri arasındaki ilişki.....	169
Şekil 6.8. AKM giderim verimleri ile TC ve parçalanma ürünlerinin giderim verimi arasındaki ilişki.....	171

Şekil 6.9. BOI_5 giderim verimleri ile TC, EATC ve ATC giderim verimleri arasındaki ilişki.....	172
Şekil 6.10. KOİ giderim verimleri ile TC, EATC ve ATC giderim verimleri arasındaki ilişki.....	173
Şekil 6.11. TOK giderim verimleri ile TC, EATC ve ATC giderim verimleri arasındaki ilişki.....	174
Şekil 6.12. O-PO_4^{-3} giderim verimleri ile TC, EATC ve ATC giderim verimleri arasındaki ilişki.....	175
Şekil 6.13. $\text{NH}_4^+\text{-N}$ giderim verimleri ile TC, EATC ve ATC giderim verimleri arasındaki ilişki.....	175
Şekil 6.14. $\text{NO}_2^-\text{-N}$ giderim verimleri ile TC, EATC ve ATC giderim verimleri arasındaki ilişki.....	177

TABLÖLAR LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1. Atıksuda ve çamurda antibiyotiklerin iz konsantrasyonlarını tespit etmek için geliştirilen analitik metotlar.....	8
Tablo 2.2. Antibiyotiklerin arıtılmasında kullanılan bazı metotlar.....	11
Tablo 2.3. Farklı ortamlar ve kirleticiler için kullanılan fitoremediasyon teknikleri.....	24
Tablo 2.4. Farklı fitoremediasyon tekniklerinde artık bitkisel malzemenin nihai giderim yolları.....	30
Tablo 2.5. TC ve parçalanma ürünlerinin fizikokimyasal özellikleri.....	32
Tablo 3.1. <i>Lemna gibba</i> L. bitkisinin toplandığı doğal suyun fizikokimyasal özellikleri.....	39
Tablo 3.2. TC ve parçalanma ürünlerinin standartları.....	40
Tablo 3.3. TC ve parçalanma ürünlerinin ekstraksiyonunda kullanılan kimyasal malzemeler.....	40
Tablo 3.4. TC ve parçalanma ürünlerinin ekstraksiyonunda kullanılan diğer sarf malzemeler ve cihazlar.....	41
Tablo 3.5. Oasis HLB kartuşunun teknik özellikleri.....	43
Tablo 3.6. Oasis MAX kartuşunun teknik özellikleri.....	43
Tablo 3.7. TC ve parçalanma ürünlerinin LOD, LOQ ve R ² değerleri.....	50
Tablo 3.8. Su pompasının teknik özellikleri.....	60
Tablo 3.9. EBAAT numune alma noktalarına ait koordinatlar.....	61
Tablo 4.1. TC giderimi açısından bitkili reaktörün EBAAT çıkış atıksuyu kalitesine katkısı.....	109
Tablo 4.2. EATC giderimi açısından bitkili reaktörün EBAAT çıkış atıksuyu kalitesine katkısı.....	111
Tablo 4.3. EATC giderimi açısından kontrol reaktörünün EBAAT çıkış atıksuyu kalitesine katkısı.....	111

Tablo 4.4. ATC giderimi açısından bitkili reaktörün EBAAT çıkış atıksuyu kalitesine katkısı.....	113
Tablo 4.5. ATC giderimi açısından kontrol reaktörünün EBAAT çıkış atıksuyu kalitesine katkısı.....	113
Tablo 4.6. EBAAT, Pilot ölçekli reaktör ve ikisinin birlikte kullanımı ile elde edilen giderim verimleri.....	136
Tablo 5.1. Elde edilen kinetik modelleri.....	148
Tablo 5.2. TC için elde edilen Langmuir ve Freundlich izotermlerine ait adsorpsiyon sabitleri.....	153
Tablo 5.3. ETC için elde edilen Langmuir ve Freundlich izotermlerine ait adsorpsiyon sabitleri.....	156
Tablo 5.4. EATC için elde edilen Langmuir ve Freundlich izotermlerine ait adsorpsiyon sabitleri.....	160
Tablo 5.5. ATC için elde edilen Langmuir ve Freundlich izotermlerine ait adsorpsiyon sabitleri.....	163
Tablo 6.1. TC ve parçalanma ürünlerinin giderim verimi ile fizikokimyasal parametrelerin giderim verimleri arasındaki ilişki.....	170
Tablo 6.2. TC ve parçalanma ürünlerinin giderim verimi ile fizikokimyasal parametrelerin giderim verimleri arasındaki ilişki.....	178

SEMBOLLER LİSTESİ

TC	: Tetrasiklin
ETC	: 4-epitetrasiklin
EATC	: 4-epianhidrotetrasiklin
ATC	: Anhidrotetrasiklin
LC	: Liquid Chromatography
LC-MS	: Liquid Chromatography-Mass Spectrometry
SPE	: Solid Phase Extraction
BOİ₅	: Biyolojik Oksijen İhtiyacı
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
TOK	: Toplam Organik Karbon
AKM	: Askıda Katı Madde
Eİ	: Elektriksel İletkenlik

KISALTMALAR

b	: Langmuir sabiti
B	: Yüzeyle iç etkileşme enerjisini belirten bir sabit
C_e	: Dengede, adsorplanmadan çözeltide kalan bileşen konsantrasyonu
C_s	: Çözünen doygunluk derişimi
C	: t=0 anındaki derişim
C_o	: t=t anındaki derişim
Q₀	: Adsorplayıcının birim ağırlığında adsorplanan bileşen miktarı
q_e	: Dengede, birim adsorplayıcı başına adsorplanan bileşen miktarı
K	: İzoterm sabiti
k_f	: Freundlich sabiti
n	: İzoterm sabiti
SD	: Standart hata
S	: Kalibrasyon eğrisinin eğimini

1. GİRİŞ

Antibiyotikler, günümüz ilaç sektöründe önemli bir grup olarak yer almaktadırlar ve insanların tedavi edilmesinin yanı sıra hayvan sağlığının korunması ve üretim veriminin artırılması amacıyla da yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Ancak, antibiyotiklerin %90'a varan oranları organizma bünyesinde metabolize olmadan vücuttan atılır. Bu nedenle, insan ve hayvan dışkısında ve idrarında yüksek miktarda antibiyotik kalıntısı bulunabilir. Kanalizasyon sistemleriyle arıtma tesislerine ulaşan antibiyotikler yeterince arıtılmadan alıcı ortamlara bırakılmaktadır. Bu durum; alıcı ortamlarda toksik etkilere ve bazı mikroorganizmaların direnç kazanmasına neden olmakta ve birçok canlıyı da olumsuz yönde etkilemektedir. Bu nedenle, farmasötik bileşiklerin giderilmesi ve zararsız hale getirilmesi için arıtılması gerekmektedir.

Tetrasiklinler, insan ve hayvan hastalıklarından koruyucu ve hastalıkları tedavi edici olarak yaygın kullanılan ve tarımsal verimlilik sağlayan önemli bir antibiyotik sınıfıdır. Tetrasiklinlerin vücuttan giderimi sindirim ve idrar yoluyla olur. Sindirim yolu tetrasiklinlerin aktif olarak elimine oldukları yerdir. Böbrekten elimine olan tetrasiklinlerin bir kısmı idrarda aktif şekilde bulunur. İdrardaki aktif kısım tetrasiklin (TC) için %20-55 kadardır. Tetrasiklinler, idrar ve dışkı yoluyla kanalizasyona ve oradan da atıksu arıtma tesisine ulaşırlar. Arıtma tesisine ulaşan tetrasiklinler, fazla değişmeden atıksu arıtma tesislerinden alıcı ortama deşarj edilebilirler. Bu nedenle, tetrasiklinler, atıksu arıtma tesisi çıkış atıksularında, topraklarda, sedimentlerde ve sucul ortamlarda geniş yarı ömre sahip olmaları nedeniyle ng/L-µg/L konsantrasyonlarında bulunabilir.

Atıksulardan tetrasiklinlerin gideriminde, ileri oksidatif prosesler, aktif karbon adsorpsiyonu, membran filtrasyonu ve membran biyoreaktörler gibi bazı arıtma yöntemleri kullanılmaktadır. Genel olarak kullanılan bu yöntemlerin işletim, bakım ve enerji maliyetleri oldukça yüksektir. Dolayısıyla, atıksulardan tetrasiklinleri gidermek için, işletme/bakım maliyetleri uygun ve yüksek verime sahip alternatif atıksu arıtma yöntemlerine ihtiyaç vardır. Alternatif bir arıtma yöntemi olan sucul bitkilerle arıtma (biyoremediasyon), atıksulardan nutrientler, ağır metaller, organik maddeler, çözünmüş tuzlar, askıda katı maddeler ve son zamanlarda da farmasötikler gibi kirleticilerin giderilmesinde kullanılmaktadır.

Bu tez çalışmasında, tetrasiklinlerin gideriminde kullanılan yöntemlere alternatif bir arıtma yöntemi olarak *Lemnaceae* ailesine ait sucul bir makrofit olan ve göl ve akarsu gibi sularda bulunan *Lemna gibba* L. (su mercimeği) bitkisi kullanılarak, hem laboratuvar şartları altında, farklı konsantrasyonlarda TC ve parçalanma ürünlerini içeren sulu çözeltilerden hem de atıksu arıtma tesisi çıkış atıksularının verildiği pilot ölçekli reaktörlerden, TC ve parçalanma ürünlerinin giderimi araştırılmış ve *Lemna gibba* L. tarafından bu antibiyotik kalıntılarının hangi düzeyde giderildiği belirlenmiştir. Ayrıca, hem arıtma tesisi hem de pilot ölçekli reaktörlerin giriş ve çıkış atıksularında, pH, sıcaklık, Elektriksel İletkenlik (Eİ), Askıda Katı Madde (AKM), Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ), Biyolojik Oksijen İhtiyacı (BOİ₅), Toplam Organik Karbon (TOK), azot (amonyum, nitrit, nitrat) ve fosfor (ortofosfat) konsantrasyonları belirlenmiştir.

Bu tezin amacı, *Lemna gibba* L. bitkisinin TC ve parçalanma ürünlerinin giderimindeki etkinliğini belirlemektir. Bu amaçla;

- 1) Laboratuvar şartları altında, 50, 100 ve 300 µg/L konsantrasyonlarında hazırlanan TC ve parçalanma ürünlerinin (4-epitetrasiklin, anhidrotetrasiklin ve 4-epianhidrotetrasiklin) *Lemna gibba* L. tarafından hangi düzeyde giderildiğinin belirlenmesi,
- 2) Sulu çözeltilere yerleştirilen *Lemna gibba* L.'nin hasatlama zamanının belirlenmesi,
- 3) *Lemna gibba* L.'nin hasatlanarak *Lemna gibba* L.'da TC ve parçalanma ürünlerinin belirlenmesi,
- 4) Laboratuvar şartları altında elde edilen verilerle kinetik çalışmalarının çıkartılması,
- 5) Laboratuvar şartları altında elde edilen verilerin istatistik programı vasıtasıyla istatistiksel olarak değerlendirilmesi,
- 6) Elazığ Belediyesi Atıksu Arıtma Tesisi giriş ve çıkış atıksularında TC ve parçalanma ürünlerinin tespit edilmesi,
- 7) Elazığ Belediyesi Atıksu Arıtma Tesisi çıkış atıksularının verildiği reaktörlerde TC ve parçalanma ürünlerinin *Lemna gibba* L. tarafından uzaklaştırma yeteneğinin saptanması,
- 8) Pilot ölçekli reaktörde bulunan *Lemna gibba* L.'nin hasatlama zamanının belirlenmesi,

- 9) Pilot ölçekli reaktörde hasatlanan *Lemna gibba* L.'da TC ve parçalanma ürünlerinin tespit edilmesi,
- 10) Pilot ölçekli reaktörlerden elde edilen verilerin istatistik programı vasıtasıyla istatistiksel olarak değerlendirilmesi hedeflenmiştir.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1. Antibiyotikler

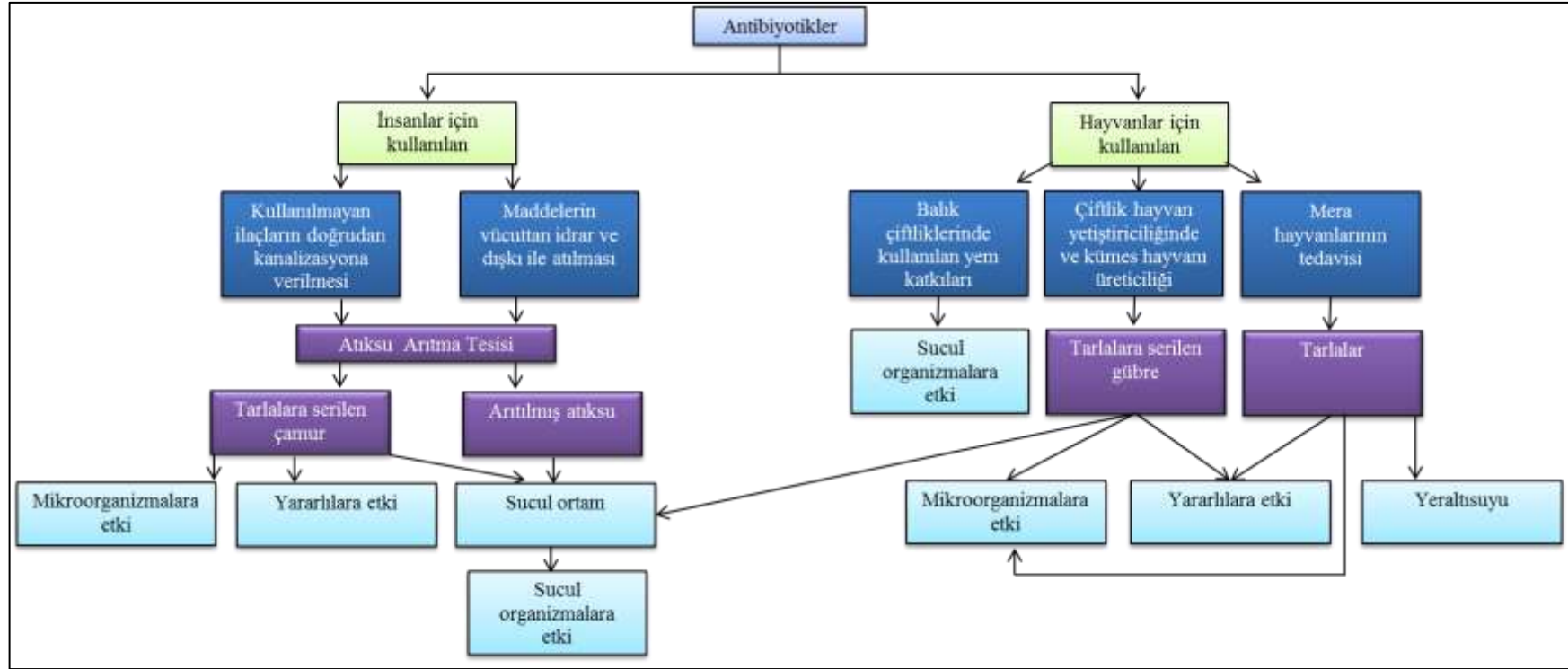
Mantar veya benzeri mikroorganizmalar tarafından oluşturulan, mikroorganizmaların ve başka canlıların gelişmesini durdurma ve hatta bunları öldürme gücü bulunan doğal ya da kimyevi maddelere "antibiyotik" denir (Öner, 1992). Etki mekanizmalarına ve etkiledikleri mikroorganizmalara göre çok sayıda antibiyotik bulunmaktadır. Mikroorganizmanın hücre duvarını bozmak, protein sentezini bozmak veya mikroorganizmanın ihtiyaç duyduğu maddeleri yok etmek, antibiyotiklerin etki etme şekilleri arasında yer almaktadır.

Antibiyotikler birçok kritere göre sınıflandırılabilir. Bu kriterler; etki güçlerine, etki mekanizmalarına ve kimyasal yapılarına göre sınıflandırmalardır (Saltoğlu, 2005). Etki güçlerine göre antibiyotikler, bakteriyostatik ve bakterisid ilaçlar olarak sınıflandırılır. Bakteriyostatik ilaçlar, tetrasiklinler, makrolidler, sülfonamidler, amfenikoller, linkozamidler, metronidazol ve mikanazollardır. Bakterisid ilaçları ise beta laktamlar, polipeptidler, florokinolonlar, vankomisin, rifamisin ve teikoplaninden oluşmaktadır. Etki mekanizmalarına göre antibiyotikler; bakteri hücre duvarının sentezini inhibe edenler, sitoplazma membranının permeabilitesini artıranlar, hücre içinde protein sentezini inhibe edenler, genetik materyal içerisinde DNA sentezinin ve DNA kontrolü altında yapılan mRNA sentezinin bozulmasına neden olanlar ve intermedier metabolizmayı (antimetabolit etki) bozan antibiyotikler olarak sınıflandırılırlar. Kimyasal yapılarına göre ise antibiyotikler farklı gruplara ayrılmaktadırlar (Akkan, 1997).

2.1.1. Antibiyotiklerin Kaynakları ve Çevresel Etkileri

Antibiyotiklerin ana kaynakları; evler, hastaneler, sağlık ocakları, kümes ve çiftlik hayvanları besleme işlemleri ve ilaç üreticileridir (Kulis vd., 2003; Türkdoğan ve Yetilmezsoy, 2009). İlaç aktif maddelerinin çevreye girişi çeşitli yollarla olmaktadır. İnsanlar ve hayvanlardan başlayan bu çevrimde ilaç aktif maddeleri atıksulara, toprağa, yeraltı sularına ve yeterli arıtım yapılmadığı takdirde içme sularımıza kadar ulaşır (Halling-Sorensen vd., 1998; Ternes, 1998; Daughton ve Ternes, 1999).

Antibiyotiklerin kaynakları ve çevresel etkileri Şekil 2.1’de verilmiştir.



Şekil 2.1. Antibiyotiklerin kaynakları ve çevresel etkileri (Halling-Sorensen vd., 1998).

Çiftlik hayvanlarının tedavisi ve yetiştiriciliğinde, balık çiftliklerinde ve kümes hayvanı üreticiliğinde kullanılan antibiyotikler, veterinerlik amaçlı kullanım yoluyla doğaya karışırlar (Halling-Sorensen vd., 1998). İnsanlar tarafından kullanılan antibiyotikler insan vücudundan sadece çok az dönüştürülmüş halde veya hiç değişmeden atılır, idrar ve dışkı yoluyla kanalizasyona ve oradan da atıksu arıtma tesisine ulaşırlar. Arıtma tesisine ulaşan ilaçlar, klasik atıksu arıtma tesisinde giderilemez (Halling-Sorensen vd., 1998; Heberer, 2002; Reddersen vd., 2002; Dietrich, vd., 2002; Mersmann, 2003). Bunun sonucu olarak alıcı sular ve diğer çevre ortamları kirlenebilir ve antibiyotikler ekosistem ve insan sağlığı üzerine gerçek bir tehdit oluşturur. Bu şekilde doğaya ulaşan antibiyotiklerin bir kısmı yarı ömürlerinin geniş olması nedeniyle uzun yıllar doğada bulunabilir (Halling-Sorensen vd., 1998).

Penisilinler ve amfisilin gibi bazı antibiyotikler sucul çevrede kolaylıkla biyolojik olarak bozunabilir. Tetrasiklinler, eritromisin, metronidazol ve sulfametoksazol gibi birçok antibiyotik ise klasik atıksu arıtma teknikleriyle kolaylıkla giderilmeyebilir (Halling-Sorensen vd., 1998; Kulis vd., 2003; Türkdoğan ve Yetilmezsoy, 2009). Ayrıca, sülfonamidler gibi çeşitli antibiyotikler çamur, toprak, sediment ve gübreye güçlü bir şekilde bağlanabilir ve biyobozunma için inatçı bir davranış gösterebilir. Kalıcı kimyasallar tarafından sucul kirlenme nedeniyle, sucul çevredeki bakteri ve diğer mikroorganizmalar bu kimyasallara daha dayanıklı hale gelebilir. Bu durum, çevrede daha fazla antibiyotik dayanımının ve dayanıklı patojenlerin gelişmesine yol açar (Türkdoğan ve Yetilmezsoy, 2009).

2.2. Antibiyotiklerin Tespiti

TC, sülfonamid, makrolid, kloramfenikol ve florokinolon gibi antibiyotikler komplike bileşikler olup ortamda düşük konsantrasyonlarından ve fizikokimyasal özelliklerinden dolayı çevresel numunelerde tespit edilmeleri güçtür (Hernandez vd., 2007). Bu nedenle, söz konusu antibiyotiklerin tespiti çevresel çalışmalar için büyük bir sorun oluşturmaktadır.

Yüzeysel sularda ve kentsel atıksulardaki antibiyotiklerin tespitinde; elektrosprey sıralı kütle spektrometresi ile birleştirilmiş sıvı kromatografisi (LC), LC kütle spektrometresi ile (MS) online katı faz ekstraksiyonu (SPE) (CDC, 1990; Vanderbroucke-Grauls, 1993), SPE ve HPLC (yüksek performanslı sıvı kromatografisi) (Cohen, 1992), Diod-Sıralı UV

detektörü ve bir floresan dedektörü ile birlikte SPE ve HPLC, SPE ve Silika Kartuş Temizleme ile birleştirilmiş LC-Elektrosprey Sıralı MS (Shlaes vd., 1993), UV-Diod-Sıralı tespit ile Kapiler Bölge Elektroforez (Schentag, 1995) ve Katı Faz Mikroekstraksiyonu gibi farklı analizleme metotları ve teknikleri kullanılmaktadır. Önceki yıllarda tek kademeli quadropole MS kütle tespit tekniği yaygın olarak antibiyotiklerin tespitinde kullanılmıştır. Günümüzde ise antibiyotiklerin tespitinde 3 kademeli quadropole (QqQ-MS) ve iyon-yakalama MS (IT-MSn) tekniği kullanılmaktadır. Burada bahsedilen teknikler arasında LC-MS/MS ile devam eden SPE en yaygın kullanılan tekniklerdir (Hernandez vd., 2007). Son zamanlarda, UPLC isminde yeni bir HPLC teknolojisi geliştirilmiş ve atıksu ve yüzeysel sularda antibiyotiklerin tespitinde UPLC-MS/MS kullanılmıştır. Atıksuda ve çamurda antibiyotiklerin iz konsantrasyonlarını tespit etmek için geliştirilen analitik metotlar Tablo 2.1’de özetlenmiştir (Le-Minh vd., 2010).

2.3. Antibiyotiklerin Arıtılması

Antibiyotikler, hastalar yoluyla ve kullanım süresi geçen ilaçların tuvalete atılmasıyla kanalizasyona verilir ve kanalizasyona verilen antibiyotikler klasik atıksu arıtma tesislerine ulaşınca güçlükler başlar. Bunun nedeni, TC, sülfonamid ve makrolidler gibi pek çok antibiyotiğin biyolojik tekniklerle etkili bir şekilde giderilememesinden kaynaklanmaktadır (Kim vd., 2005; Batt vd., 2007). Birçok çalışma, atıksu arıtma tesislerinde antibiyotiklerin gideriminin tam olmadığını ve kalıntılarının sucul ve karasal çevreye atıksu deşarjıyla giriş yapabileceğini belirtmiştir (Reinthalder vd., 2003; Brooks vd., 2007; Munir vd., 2011; Munir ve Xagorarakı, 2011; Gao vd., 2012). Bu nedenle, antibiyotik kalıntıları çeşitli ortamlarda ng/L, µg/L ve µg/kg konsantrasyonlarında bulunabilmektedir (Shafrir ve Avisar, 2012). Antibiyotiklerin arıtılmasında kullanılan bazı metotlar Tablo 2.2’de verilmiştir.

Tablo 2.1. Atıksuda ve çamurda antibiyotiklerin iz konsantrasyonlarını tespit etmek için geliştirilen analitik metotlar

Antibiyotikler	Örnekler	Ekstraksiyon	Solventler	Enstrümanlar	Geri kazanım	LOD (ng/L) veya ng/g	Kaynaklar
5 Beta laktam	Atıksu	SPE Oasis HLB	Metanol Asetonitril Formik asit	LC-MS/MS (+ ve ESI)	>%70	13-18 (G) 8-15 (Ç)	Cha vd. (2006)
16 Sülfonamid Trimetoprim	Atıksu	SPE Oasis HLB	Metanol Formik asit	LC-MS/MS (+ ve ESI)	%62-102	0,02-0,2 (G) 0,016-0,12 (Ç)	Chang vd. (2008)
6 Sülfonamid Trimetoprim	Atıksu	SPE Oasis HLB	Metanol Formik asit	LC-MS/MS (+ ve ESI)	%91-108 %30-47	11-68 (G), 1,2-9,6 (Ç) 4,5-8,1 (G), 0,9-2,7 (Ç)	Gobel vd. (2004)
5 Makrolid			Etil asetat		%78-124	0,36-3,9 (G), 0,09-2,9 (Ç)	
2 Makrolid Sulfametoksazol Trimetoprim Ofloksasin	Atıksu	SPE Oasis HLB	Metanol Asetonitril Amonyum asetat	LC-MS/MS (+ ve ESI)	%40-116 %50-80 %88-111 %95-106	6-7 (G), 3-6 (Ç) 42 (G), 20 (Ç) 25 (G), 10 (Ç) 43 (G), 43 (Ç)	Gros vd. (2006)
Sülfanomid Trimetoprim Makrolid	Kanalizasyon çamuru	PLE-Oasis HLB	Metanol Formik asit Etil asetat	LC-MS/MS (+ ve ESI)	%79-106 %78 %91-142	0,9-15 2,7-5,1 0,6-2,4	Gobel vd. (2005)
7 Sülfonamid	Domuz çiftliği atıksuyu	LLE	Nikotinamid Etil asetat	LC-UV	%86-99	4000-15000	Jen vd. (1998)
2 Florokinolon	Kanalizasyon çamuru	ASE	Asetonitril	LC-FLD	%82-94	450	Golet vd. (2002)
5 Sülfonamid	Atıksu	SPE	Metanol Asetonitril	LC-UV	%89-113	150-350	Li vd. (2007)
5 Florokinolon 3 Sulfonamid Trimetoprim	Atıksu	SPE Oasis HLB	Metanol Asetonitril	LC-MS	%90-129 %37-65 %98-109	20-40 (Ç) 40-90 (Ç) 40-50 (Ç)	Renew ve Huang, (2004)

Tablo 2.1'in devamı

Antibiyotikler	Örnekler	Ekstraksiyon	Solventler	Enstrümanlar	Geri kazanım	LOD (ng/L) veya ng/g	Kaynaklar
5 Makrolid 2 İonofores Tiamulin	Sıvı gübre	LLE	Etil asetat Asetonitril Amonyum asetat	LC-MS/MS (+ ve ESI)	%78-94 %119 %123	0,4-27,9 3,2-17,9 0,4	Schlüsener vd. (2003)
Gentamisin	Hastane atıksuyu	SPE-CBX	Metanol Asetik asit Heptaflorobutirikasit	LC-MS/MS (+ ve ESI)	%107-111	200	Löffler ve Ternes, (2003)
8 Florokinolon	Atıksu	SPE Anpel MEP	Metanol Formik asit Asetonitril	LC-FLD	%79-109	100-1060	(Shi vd. (2009)
10 Sülfonamid	Atıksu	SPME	Metanol Formik asit Amonyum asetat	LC-MS/MS (+ ve ESI)	-	9040-55300 (G)	Balakrishnan vd. (2006)
20 Kinolon ve Florokinolon	Atıksu	SPE Oasis HLB	Metanol Formik asit	LC-MS/MS (+ ve ESI)	%64-127	1,6-50 (G), 0,6-50 (Ç)	Xiao vd. (2008)
3 Makrolid	Atıksu	SPE Oasis HLB	Metanol Asetonitril Formik asit	LC-MS/MS (+ ve ESI)	%83-86	30-70 (Ç)	Yang ve Carlson, (2004)
6 Tetrasiklin 5 Sülfonamid	Atıksu	SPE Oasis HLB	Metanol Asetonitril Formik asit	LC-MS/MS (+ ve ESI)	%78-95 %91-104	40-70 (G), 30-50 (Ç) 40-60 (G), 30-40 (Ç)	Castiglioni vd. (2005)
2 Florokinolon 2 Makrolid Sulfametoksazol Trimetoprim	Atıksu	SPE Strata-X	Metanol Formik asit Asetonitril	LC-MS/MS (+ ve ESI)	%76-97 %92-100 %68 %104	4-21 (G) 0,3-12 (G) 22 (G) 7 (G)	Segura vd. (2007)

Tablo 2.1'in devamı

Antibiyotikler	Örnekler	Ekstraksiyon	Solventler	Enstrümanlar	Geri kazanım	LOD (ng/L) veya ng/g	Kaynaklar
7 Makrolid	Atıksu	SPE Oasis MCX	Metanol	LC-MS/MS (+ ve ESI)	%47-76	0,2-1,4 (Ç)	Castiglioni vd. (2005)
2 Florokinolon			Etil asetat		%31-32	1,3-1,8 (Ç)	
Sulfametoksazol			Aseton		%65	1,5 (Ç)	
Oksitetrasiklin			Asetonitiril		%71	1,2 (Ç)	
Amoksisilin					%36	2,1 (Ç)	
5 Sülfonamid	Atıksu	SPE Oasis HLB	Metanol	LC-MS/MS (+ ve ESI)	%72-110	7-10 (Ç)	Botitsi vd. (2007)
Trimetoprim			Asetonitiril		%80-103	7 (Ç)	
			Formik asit				
7 Beta laktam	Atıksu	SPE Oasis HLB	Metanol	UPLC-MS/MS (+ ve ESI)	%56-93	4,1-84 (G), 3,8-60 (Ç)	Li vd. (2009)
3 Sülfonamid					%80-104	3,0-3,3 (G), 1,0 (Ç)	
3 Florokinolon					%86-105	4,6-7,0 (G), 2,8-5,0 (Ç)	
3 Tetrasiklin					%83-96	6,8-14 (G), 5,1-8,1 (Ç)	
3 Makrolid					%73-93	0,5-37 (G), 0,3-26 (Ç)	
Trimetoprim					%90-97	2,7 (G), 1,1 (Ç)	

PLE : Basınçlı sıvı ekstraksiyonu
ASE : Hızlandırılmış solvent ekstraksiyonu
SPME : Katı faz mikro ekstraksiyonu
LLE : Sıvı-sıvı ekstraksiyonu, ekstraksiyonu
FLD : Floresan detektörü
G : Giriş
Ç : Çıkış

Tablo 2.2. Antibiyotiklerin arıtılmasında kullanılan bazı metotlar (Le-Minh vd., 2010).

Arıtma Prosesleri	Üçüncül Kum Filtrasyonu		Ozonlama			Klorlama					
						Serbest klor kons. 1,0-1,2 mg/L			Serbest klor kons. >3 mg/L		
Grup	Giderim	Kaynak	Giderim	Şartlar	Kaynak	Giderim	Şartlar	Kaynak	Giderim	Şartlar	Kaynak
Beta-laktam	-	-	Çok iyi (%80-95), Mükemmel (>%95)	O ₃ , (3-5 mg/L), ikincil çıkış suyu	Dodd vd. (2006)	-	-	-	-	-	-
Sülfonamidler	Çok az (<%20)	Batt vd. (2007), Gobel vd. (2007)	Mükemmel (>%95)	O ₃ (2-7,1 mg/L), ikincil çıkış suyu ve nehir suyu	Adams vd. (2002), Huber vd. (2005), Ternes vd. (2003)	Uygun (%45-65)- Mükemmel (>%95)	pH(8); HRT>1gün İçme suyu, nehir suyu	Chamberlain ve Adams, (2006), Gibs vd. (2007)	Mükemmel (>%95)	pH(7-8) ÇOK (3,0-3,5 mg/L), CaCO ₃ (80-307 mg/L), nehir suyu	Westerhoff vd. (2005)
Makrolidler	Çok az (<%20), Az (%20- 45)	Gobel vd. (2007)	Mükemmel (>%95)	O ₃ (2,0-5,0 mg/L) ikincil çıkış suyu ve nehir suyu	Huber vd. (2005), Ternes vd. (2003), Radjenovic vd. (2009)	Çok az (<%20)	pH(8); HRT=1 gün, İçme suyu	Gibs vd. (2007)	-	pH(7-8) ÇOK (3,0-3,5 mg/L), CaCO ₃ (80-307 mg/L) nehir suyu	Westerhoff vd. (2005)
Tetrasiklinler	Çok az (<%20)	Gobel vd. (2007)	Mükemmel (>%95)	O ₃ (3,0 mg/L), ÇOK (5,3 mg/L)	Dodd vd. (2006)	Mükemmel (>%95)	pH(8); HRT=1 gün, İçme suyu	Gibs vd. (2007)	-	-	-

Tablo 2.2'nin devamı

Aritma Prosesleri	Ters Osmoz/Membran Filtrasyonu		Aktif Karbon Adsorpsiyonu			UV Işını				
						Tipik dezenfeksiyon dozu		En yüksek doz (20-100 kat)		
Grup	Giderim	Kaynak	Giderim	Şartlar	Kaynak	Giderim	Kaynak	Giderim	Şartlar	Kaynak
Beta-laktam	Mükemmel (>%95)	Morse ve Jackson, (2004)	Az (%45-65), Çok iyi (%80-95)	pH 6-7, GAC dozu (20 mg/L), Co (10ug/L) Freundlich izotermine bağlı, denge durumu	Aksu ve Tunç, (2005), Dutta vd. (1999), Putra vd. (2009),	Çok az (<%20)	Batt vd. (2007)	-	-	-
Sülfonamidler	İyi (%65-80), Mükemmel (>%95)	Dolar vd. (2009), Kimura vd. (2004)	İyi (%65-80), Çok iyi (%80-95)	pH 7,7-7,9, PAC dozu (20 mg/L), Co (50ug/L nin üzerinde) ÇOK (3,5 mg/L), 4 s temas süresi, nehir suyu	Adams vd. (2002), Westerhoff vd. (2005)	Çok az (<%20), Az (%20-45)	Drewes vd. (2008), Le-Minh vd. (2010),	İyi (%45-65)	UV dozu (2760-3000mJ/cm2); HRT (5-30 dak); ÇOK (3,5-10,7 mg/L)	Adams vd. (2002), Kim vd. (2009)
Makrolidler	Mükemmel (>%95)	Dolar vd. (2009)	Çok iyi (%80-95)	pH 7,9, PAC dozu (20 mg/L), Co (50-100 ng/L), ÇOK (3,5 mg/L), 4 s tema süresi, nehir suyu.	Westerhoff vd. (2005)	Çok az (<%20)	Drewes vd. (2008)	Az (%20-45)	UV dozu (2760 mJ/cm2); HRT (5 dak) ÇOK (3,5 mg/L)	Kim vd. (2009)
Tetrasiklinler	Mükemmel (>%95)	Kosutic vd. (2007)	Mükemmel (>%95)	pH 5,8, PAC (20 mg/L), Co (10 ug/L), Freundlich izotermine bağlı, denge durumu	Ji vd. (2009)	-	-	Çok iyi (%80-95), Mükemmel (>%95)	UV dozu (2760 mJ/cm2); HRT (5 dak) ÇOK (3,5 mg/L)	Kim vd. (2009)
Florokinolonlar	Mükemmel (>%95)	Baumgarten vd. (2007), Dolar vd. (2009),	İyi (%65-80), Çok iyi (%80-95)	PAC (50 mg/L), Co (25 ug/L), 15 dak tema süresi, MBR geçen	Baumgarten vd. (2007)	Çok az (<%20)	Vieno vd. (2007)	Çok iyi (%80-95), Mükemmel (>%95)	UV dozu (2760 mJ/cm2); HRT (5 dak) ÇOK (3,5 mg/L)	Kim vd. (2009)
Trimetoprim	Çok iyi (%80-95), Mükemmel (>%95)	Dolar vd. (2009), Kosutic vd. (2007)	İyi (%65-80), Çok iyi (%80-95)	pH 7,7-7,9, PAC dozu (20 mg/L), Co (50 mg/L nin üzerinde), nehir sularında deneyler ÇOK (3,5-10,7 mg/L) 4 saat temas süresi	Adams vd. (2002), Westerhoff vd. (2005)	Çok az (<%20)	Drewes vd. (2008), Le-Minh vd. (2010)	İyi (%45-65)	UV dozu (2760 - 3000mJ/cm2); HRT (5-30 dak) ÇOK (3,5-10,7 mg/L)	Adams vd. (2002), Kim vd. (2009)

ÇOK: Çözülmüş Organik Karbon, **PAC:** Tozlaştırılmış Aktif Karbon, **GAC:** Granüler Aktif Karbon, **HRT:** Hidrolik Bekleme Süresi

2.3.1. Eliminasyon (Giderme)

Eliminasyon, bileşiklerin örnekleme fazı veya bölümlerinde belirli analiz bileşikleri tarafından herhangi bir şekilde kontrol edilmeyen işlemdir. Sadece temel bileşiklerin eliminasyonu ayrıca birincil eliminasyon olarak isimlendirilir. Birincil eliminasyon normal olarak rapor edilmiştir. LC-MS gibi belirli analitik metotlar kader çalışmalarında uygulanır. Çözünmüş organik karbon kaybı gibi toplam parametreler toplam eliminasyon derecesini ölçmek için verilir. Eğer bileşik tamamen inorganik tuzlara dönüştürülürse tam mineralizasyon yer alır.

Ortamda organik bileşiklerin eliminasyonu farklı proseslerin sonucudur. Buradaki prosesler bakteri ve funguslar tarafından biyoparçalanma gibi biyotik prosesler olabilir. Biyotik olmayan giderim prosesleri ise sorpsiyon, hidroliz, fotoliz, oksidasyon ve redüksiyondur.

i) Sorpsiyon: Sorpsiyon üzerine antibiyotik verilerinin kalitesini değerlendirmek için antibiyotiklerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin bilinmesi gerekmektedir. Bu özelliklerin bilinmesi antibiyotiklerin arıtma çamuru ve sedimentler üzerine sorpsiyonunu yargılamada yararlı olabilir. Tolls (2001) yaptığı bir çalışmada, toprakta antibiyotiklerin sorpsiyon davranışını incelemiştir.

ii) Fotoliz: Eğer bir madde ışığa duyarlıysa fotobozunma, eliminasyon prosesinde önemli olabilir. Genelde, ışık, nem ve sıcaklığa karşı antibiyotiklerin duyarlılığı üzerine veri, tıp ve ilaç literatüründe bulunabilir. İlaç kayıt prosedüründeki veriler bileşikler üzerinde yol gösterebilir. Burada fotobozunma önemli bir rol oynayabilir. Fotobozunma esasen açık yüzey sularında yer alır. Fotokimyasal bozunma, arıtılmış çıkış suyunda veya ek giderim yolunda yüzeysel sularda önemli bir rol oynayabilir (Kümmerer, 2009). Prosesin etkinliği, ışık yoğunluğu ve frekansına bağlıdır. Bulanık sularda bileşikler mevcut olduğunda foto dekompozisyon meydana gelmeyebilir.

Bazı antibiyotikler ışığa duyarlıdır (kinolon, TC, sülfonamid, tilosin, nitrofuran antibiyotik vb gibi). Ayrıca, tüm bileşikler fotolitik olarak bozunmazlar (Turiel vd., 2005). Sucul ortamda antibiyotiklerin doğrudan ve dolaylı fotolizinde boyutu ve önemi, her bir bileşik için farklıdır. Humik ve fulvik asit gibi çözünmüş organik maddenin dolaylı olarak fotoliz ve etkileşimi ile ilgili çalışmalar azdır (Sukul vd., 2008; Kümmerer, 2009).

Tetrasiklinler ise fotobozunmaya karşı duyarlıdır. Samuelsen (1989) yaptığı bir çalışmada, sedimentlerin yanı sıra deniz suyunda ışığa karşı oksitetrasiklinlerin duyarlılığını araştırmıştır. Antibakteriyal maddelerin deniz suyundan ziyade, sedimentlerde stabil olduğu ortaya çıkmıştır. Fotobozunmadan başka dekompozisyon mekanizması oksitetrasiklinler için iyi bilinmemektedir (Oka vd., 1989). Florokinolonlar UV ışığıyla bozunurlar. Tilosinin fotolizi ve yüzeysel sularda foto deaktivasyonu tanımlanmıştır (Hu ve Coats, 2007; Werner vd., 2007).

iii) Hidroliz ve Termoliz: Ortamda organik maddelerin biyotik olmayan eliminasyonları için diğer önemli bir yol hidrolizdir (Halling-Sorensen, 2000; Kümmerer, 2009). Genelde, oksitetrasiklin için hidroliz oranı pH= 7'den uzaklaştıkça ve sıcaklık arttıkça artar. Sülfonamidler ve kinolonlar hidrolize karşı dayanıklıdır. Kanalizasyon çamuruyla laboratuvar da biyolojik bozunma testi beta laktamların hızlı bir şekilde hidrolize olduğunu göstermiştir. Bu antibiyotik aktivitesinin deaktivasyonuna ışık tutar. Sonraki basamak dekarboksilasyondur. Buradaki proseslerde, hidroliz ve dekarboksilasyonun derecesi, mikrobiyal aktivitenin payı ve onların kinetikleri için farklıdır (Kümmerer, 2009).

2.3.2. Teknik Oksidasyon Prosesleri

Antibiyotik çıkış atıksularının geleneksel biyolojik arıtma metotlarıyla gideriminin zorluğu ve çevre kirliliğine önemli katkısı, antibiyotiklerin kararsız olmasından dolayıdır. Oksidasyon prosesleri için genellikle ileri atıksu arıtımı uygulanır. Farklı pH değerlerinde (pH= 3, 7 ve 11) sulu çözeltilerde, oksitetrasiklinin parçalanması üzerine ozonlamanın etkisi, Li vd. (2008) tarafından araştırılmıştır. Sulfametoksazol verimli bir şekilde ozonlama ile parçalanmıştır. BOI₅/KOI oranı 0-0,28 aralığında gözlemlendiği zaman ve 60 dakika ozonlama yapıldığında biyolojik bozunabilirlikte bir artış olduğu ifade edilmiştir. Gonzalez ve Sans (2007), sulfametoksazolün tamamen gideriminin bir foto fenton prosesi ile gerçekleştirilebileceğini bildirmişlerdir.

2.3.3. Biyobozunma

Bugüne kadar test edilen pek çok antibiyotik, aerobik şartlar altında biyolojik olarak bozunmamaktadır (Thiele-Bruhn, 2003; Li vd., 2008). Biyolojik bozunma, beta laktamların

bazıları için azdır. TC için ise, başlıca giderim mekanizmasının aktif çamur olduğu bulunmuştur (Kim vd., 2005). Sediment ve toprakta oluşan bazı antibiyotiklerin çalışma alanının yanı sıra laboratuvar testlerinde kalıcı olduğu ortaya çıkmıştır. Antibiyotiklerin bazıları anaerobik şartlar altında biyolojik olarak bozunamazken (Gartiser vd., 2007), bazıları bozunabilir (Maki vd., 2006). Bazı maddeler ise kısmen parçalanabilir (Thiele-Bruhn, 2003). Maki vd. (2006), amfisilin, doksisisiklin, oksitetrasiklin ve tiamfenikolün önemli derecede bozunabildiğini ifade etmişlerdir. Hu ve Coats (2007), tilosinin biyolojik olarak bozunabilir olduğunu belirtmişlerdir (Hu ve Coats, 2007).

2.3.4. İleri Arıtma Prosesleri

Klasik ikincil atıksu arıtma prosesleri ardışık kesikli reaktör (AKR) gibi belirli işletme şartlarına bağlı olan performansıyla pek çok antibiyotiği gidermek için son derece değişkenlik gösterir. Bu nedenle üçüncül ve ileri arıtma prosesleri, çevreye ve insanlara etkiyi minimize etmek için buradaki bileşiklerin indirgenmesini sağlamalıdır. Literatürde ifade edildiği gibi, üçüncül ortam filtrasyonu, ozonlama, klorlama, UV ışını, aktif karbon adsorpsiyonu ve nanofiltrasyon/ters osmoz (NF/TO) filtrasyonu ile antibiyotik gideriminin yarı-kalitatif tahminleri Tablo 2.2’de verilmiştir. Genel olarak ozonlama, klorlama, aktif karbon ve NF/TO filtrasyonu optimum şartlar altında işletildiğinde çok etkili oldukları görülürken, üçüncül kum filtrasyonunun ve UV dezenfeksiyonunun daha az etkili olduğu görülmektedir (Le- Minh vd., 2010).

2.3.4.1. Membran Filtrasyonu

NF ve TO gibi yüksek basınçlı membranlarla kimyasal kirlenmenin rejeksiyonu, hemen hemen elektrostatik karmaşık etkileşimleriyle belirlenir ve diğer fiziksel kuvvetler, belirli bir çözelti (kimyasal kirlenme), çözelti (su ve diğer mevcut çözünenler) ve membranın kendisi arasında rol oynar (Le-Minh vd., 2010).

Kalitatif tahminlerden TO arıtımının, pek çok antibiyotiğin verimli bir şekilde giderilmesinde önemli bir proses olduğu görülmektedir. Tahmin edilen davranışlar önceki çalışmalarda kantitatif olarak hesaplanmıştır (Le-Minh vd., 2010). Buradaki çalışmalar, TC, florokinolon, sülfonamid ve trimetoprimi içeren bazı antibiyotikler için TO ve bazı NF membranlarıyla %99’un üzerinde rejeksiyonun sağlandığını göstermiştir. Li vd. (2004)’nin

alışmasında, ilaç üretim endüstrisi atıksuyunda oksitetrasiklinin yüksek konsantrasyonunun TO'la 1000 mg/L'den 80 mg/L'nin altına düştüğü (%92 üzerinde giderim) bulunmuştur (Le-Minh vd., 2010).

2.3.4.2. Adsorpsiyon

Sulardan tetrasiklinleri gidermek için ozonlama, foto-fenton prosesler, fotoelektrokatalitik parçalanma, iyon değişimi ve adsorpsiyon gibi değişik teknikler kullanılmaktadır. Bu teknikler arasında adsorpsiyon, düşük konsantrasyonlarda bulunan tetrasiklinlerin giderimi için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Ouaissa vd., 2014). Adsorpsiyon, özelti ile temas halindeki katı bir yüzeysel adsorbent üzerinde çözeltide çözünmüş haldeki mevcut maddelerin tutulması işlemi olup genellikle faz yüzeylelerinde oluşan bir ayırma işlemidir (Treybal, 1981; Mc Cobe vd., 1985; Cooney vd., 1992). Bu fazlar, sıvı-sıvı, sıvı-katı, gaz-sıvı, gaz-katı olabilir.

Çözünmüş maddenin katı yüzeyle tutunabilmesi için; çözünmüş maddenin çözeltiden alınması, çözücünün katı yüzeyleden uzaklaşması ve çözünmüş maddenin yüzeyle bağlanması gerekir. Bu bağlanmada yüzeylede tutulan maddeyle adsorplanan, yüzeylede tutan maddelere de adsorbent denir. Adsorpsiyonun temel mekanizması ayrılacak maddenin çözücüden kaçma özelliğine ve katıya duyduğu ilgiyle bağlıdır.

Adsorplanacak maddenin, çözücüden katı yüzeyle adsorpsiyonu genellikle, katı yüzeyle olan yüksek afinitesinden ileri gelir. Afinitite fiziksel, kimyasal ve iyonik kuvvetlere bağlıdır. Çözünmüş parçacıklar ile adsorplayan yüzeyle arasındaki çekim kuvvetlerinin türüne bağlı olarak üç tip adsorpsiyon tanımlanmaktadır (Weber, 1972; Cooney, vd.,1992).

i) Fiziksel adsorpsiyon: Fiziksel adsorpsiyonda; Van der Waals kuvvetleri, adsorplanan madde ile adsorplayıcı arasındaki bağlantıyı sağlar. Fiziksel adsorpsiyonun oluşabilmesi için düşük sıcaklık aralığı yeterlidir. Adsorpsiyon sonucu, ekzotermik olarak yoğuşma enerjisinden biraz büyük bir enerji oluşur. Proses sırasında açığa çıkan ısı 2-5 kcal/mol olup aktivasyon enerjisi düşüktür. Fakat prosese elektrostatik kuvvetler aracılık etmektedir. Adsorpsiyon çok tabakalı ve rejenerasyonu kolaydır (Metcalf ve Eddy, 1972; şengöl ve Küçükgöl, 1990). Fiziksel adsorpsiyon moleküller arası çekim kuvvetlerinin bir sonucu olup, zayıf ekzotermik reaksiyondur ve genellikle geri dönüşümlüdür (Uslu, 1999).

ii) Kimyasal adsorpsiyon: Kimyasal adsorpsiyon, adsorplayıcı ve adsorplanan madde arasında kimyasal bağlanma sonucu oluşur. Oluşan bu kimyasal bağın uzunluğu değişebilir. Kimyasal adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı 10-50 kcal/mol olup, aktivasyon enerjisi büyüktür. Bu nedenle yüksek sıcaklıklarda kimyasal adsorpsiyon daha hızlı gerçekleşir. Kimyasal adsorpsiyon tek tabakalı ve tersinmezdir. Fakat kimyasal adsorpsiyonu içeren işlemler çevre mühendisliğinde çok fazla öneme sahip değildir (Weber, 1972; Şengül ve Küçükgül, 1990; Uslu, 1999).

iii) İyonik adsorpsiyon: Seçimli olarak bir iyonun katı yüzeyine tutunmasında elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkili olması ile açıklanır. Belirli katılar ve elektrolit bir çözelti arasındaki iyonların tersinir değişimine iyon değişimi denir. İyon değişimi olayı adsorpsiyondan daha kompleks olsa da genel teknikler ve elde edilen sonuçlar çok benzerdir (Özer, 1994; Uslu, 1999).

TC ve sülfonamidleri içeren pek çok antibiyotik, normal işletme pH şartlarında negatif olarak yüklenme şeklinde bulunur (Quiang ve Adams, 2004). Bu nedenle iyonik arıtma prosesinin kullanımı, buradaki anyonik kirleticilerin giderimi için etkili olabilir (Robberson vd., 2006). Choi vd. (2007) çalışmasında, anyonik MIEX reçinesinin tetrasiklinin giderilmesi için etkili olduğunu ifade etmişlerdir. Suda 10 µg/L tetrasiklinin önemli giderimi 3,6-13 mL/L MIEX ilavesiyle elde edilmiştir. İyon değişimi, doğal organik madde ve metal oksitlerin varlığında meydana gelebilen aglomerasyon tarafından antibiyotiklerin giderilmesine karşın, negatif olarak yüklenen antibiyotikler için iyonik arıtmada esas mekanizmadır (Boyer ve Singer, 2005; Choi vd., 2007). Su akışlarında, diğer organik kirleticilerin varlığı, iyon değişimi kısımları için hedef antibiyotikleriyle rekabet ederler ve antibiyotik giderme verimini azaltırlar. Verime bakılmaksızın, prosese dayalı iyon değişimi nötral bileşikleri hedeflemez ve ek prosesler antibiyotiklerin tam spektrumunun çok kapsamlı ihtiyacını sağlamak için gerekebilir. Tam ölçekli çalışmalar, ekonomik olarak antibiyotik gideriminde uygun ve etkili olan adsorptif sistemlerin işletme şartları ve optimum konfigürasyonunu belirlemek için gereklidir (Le- Minh vd., 2010).

2.3.4.2.1. Aktif Karbon

Aktif karbonla adsorptif arıtma, sudan pek çok hidrofobik ilacın giderilmesi için kullanılabilir (Snyder vd., 2003). Aktif karbona antibiyotiklerin sorpsiyon verimi, kullanılan aktif karbonun tipi, hedef bileşiklerinin giriş konsantrasyonu, pH, sıcaklık ve çözeltinin çözünmüş organik karbon konsantrasyonu gibi bazı faktörlerle değişebilir (Rivera-Utrilla vd., 2009). Adsorpsiyon mekanizması, bir adsorbentin yüzeyindeki moleküllerin fiziksel ve kimyasal bağlarından oluşur (Le-Minh vd., 2010).

Su ve atıksu arıtmada aktif karbonla antibiyotiklerin giderimi üzerine bazı çalışmalar rapor edilmiştir (Rivera-Utrilla vd., 2009). Nehir sularında, 10 mg/L ve 20 mg/L toz aktif karbon dozlarıyla bazı antibiyotiklerin konsantrasyonlarının 4 saat temas süresinden sonra sırasıyla %49 ve %99 oranında azaldığı bildirilmiştir (Westerhoff vd., 2005). 1 günlük temas süresinden sonra nehir sularındaki sülfonamid ve tetrasiklinin benzer giderimleri, 1 mg/L toz aktif karbon dozuyla elde edilmiştir. Önceki çalışmaların çoğunda Freundlich veya Langmuir izotermi kullanılarak amoksisilin, penisilin, TC ve nitromidazole antibiyotikleri için aktif karbon adsorpsiyonunun tahminleri rapor edilmiştir (Rivera-Utrilla vd., 2009; Le-Minh vd., 2010). Aktif karbonla amoksisilinin en fazla giderimine, aktif karbon yüzeyi üzerinde net sıfır yüke pH şartları altında ulaşıldığı ifade edilmiştir (Putra vd., 2009; Le-Minh vd., 2010).

Antibiyotiklerin hidrofobik (polar olmayan) veya hidrofilik (polar olan) özellikleri, onların LogD değerleriyle (veya pK_a -ayarlanmış $LogK_{ow}$) belirlenebilir. $LogK_{ow} > 2$ olduğunda polar olmayan antibiyotiklerin hidrofobik etkileşimler tarafından aktif karbonla etkili bir şekilde giderildiği ifade edilmiştir. Ayrıca, pek çok poların adsorpsiyonu veya aktif karbona bileşiklerin yüklenmesini, polar etkileşimlerin ve iyon değişimin ilave etkisinden dolayı, tahmin etmek oldukça zordur (Snyder vd., 2003). Westerhoff vd. (2005) yaptıkları çalışmada, sulfametoksazol, eritromisin- H_2O ve trimetoprim gibi bazı antibiyotikleri içeren 62 farklı mikrokirleticinin gideriminde $LogK_{ow}$ ve aktif karbon adsorpsiyonu arasında bir ilişki olduğunu açıklamışlardır (Westerhoff vd., 2005; Le-Minh vd., 2010).

2.3.5. Kimyasal ve Fotokimyasal Oksidasyon Prosesleri

Oksidatif prosesler, hem biyolojik olarak inatçı hem de aktif karbon veya membranlarla reddedilen atıksulardaki organik bileşenlerinin dönüşümü için kullanılabilir. Ozon (von Gunten, 2003), potasyum permanganat (Adam vd., 2004; Chen vd., 2005) ve klor (Chamberlain ve Adams, 2006) gibi güçlü kimyasal oksidantların suda değişik kimyasal kirliliklerin dönüşümü için etkili olduğu gösterilmiştir (Le- Minh vd., 2010).

2.3.5.1. Klorlama

Klor radikalleri, çok küçük moleküller içerisinde antibiyotik ilaçları gibi hedef bileşikler okside edebilir (Le- Minh vd., 2010).

Su ve atıksu arıtımında antibiyotiklerin parçalanmasında yan ürünler türetilir. Klorlama boyunca arıtılan ilaçların en önemli sorunu, klorlanmış ürünlerin oluşumudur. Çünkü bunlar ana bileşenlerinden daha zararlıdır (von Gunten vd., 2006). Geçen 10 yılda, su arıtımında klorun kullanımı ilgi çekmiştir. Çünkü doğal organik maddelerle klorun reaksiyonu sonucu zararlı klorlanmış ürünler oluştuğu iyi bilinmektedir (Le-Minh vd., 2010).

İçme suyundan klorlamayla antibiyotiklerin etkili giderimi, serbest klor konsantrasyonuna ve temas süresine bağlıdır. 1 mg/L serbest klorun kullanılmasıyla %90 giderim, sülfonamidlerin çoğu için 16 dakikadan daha büyük temas süresinde gerçekleşmiş ve nehir suyunda trimetoprim 40 dakikadan büyük temas süresinde giderilmiştir. Gibs vd. (2007) tarafından yapılan bir çalışma, klorlanmış içme suyunda sülfonamid, TC, makrolid ve kinolon sınıflarının 23 antibiyotiğini içeren 98 ilacın varlığını ortaya koymuştur. İçme sularında serbest klorun varlığı, dağılım boyunca bazı ilaç bileşenlerinin dönüşümünde etkili bir araçtır. 1,2 mg/L serbest klor konsantrasyonuyla ve içme suyunda her bir antibiyotik için 0,5 µg/L giriş konsantrasyonuyla, TC için > %99, sülfonamid için %50-80, trimetoprim için %42, florokinolon için %30-40 ve makrolid için %10'dan daha az azalma, temas süresi yalnız bir günden sonra gözlenmiş ve tamamen giderime 10 günden sonra ulaşılmıştır (Gibs vd., 2007). 3,5-3,8 mg/L'den yüksek serbest klor konsantrasyonunda %90 ila > %99 giderim, 24 saat temas süresinden sonra nehir suyunda sülfamethokzale, trimetoprim ve eritromisin için elde edilmiştir (Westerhoff vd., 2005). Bu nedenle bazı antibiyotikler klorlamaya diğerlerinden çok dayanıklı olabilmelerine rağmen, serbest

klorun varlığında zaman içinde kademeli olarak parçalanırlar. Ayrıca optimum dozaj ve temas süresi, suda organik madde ve katıların artan konsantrasyonuyla artabilir (Le-Minh vd., 2010).

HOCl ile sülfonamidlerin reaktivitesi şu şekilde gözlenmiştir: Sülfadiazotiazole> sülfametazin>sülfamerazin> sülfamethoxazole> sülfametizole (Chamberlain ve Adams, 2006). Alkalinite, pH>8 olduğunda klor oksidasyonu tarafından sülfonamidlerin giderimini inhibe eder (Gibbs vd., 2007). Klorlama kullanılarak sülfonamid ve makrolidlerin giderimi, tipik içme suyu şartları altında minimumdur. Huber vd. (2005), doğal sularda sülfonamid ve makrolid gibi antibiyotikler ve ClO₂ oksidasyonu arasında hızlı reaksiyonların olduğunu gözlemişlerdir. Roksitromisin ve sulfametaksazolun klorla oksidasyonunun pH'ya bağlı olduğu görülmüştür (yüksek reaktivite pH>7). HClO'ya benzer ClO₂, nötral üçüncül aminler ve anilinler gibi yüksek elektron yoğunluğundaki belirli fonksiyonel gruplarda olan roksitromisin ve sulfametoksazolu oksitler. Laboratuvar çalışmalarına bağlı olan klorlanmış ve hidroksilleşmiş ürünlerin geniş bir oranı için trimetoprimine dayanan hızlı ve dayanıklı dönüşümünün, içme suyu klorlaması ve atıksuyun tipik şartları altında meydana gelmesi beklenir (Dodd ve Huang, 2007; Le-Minh vd., 2010).

2.3.5.2. Ozonlama

Önceki çalışmalarda, su ve atıksu çıkış suyunda antibiyotiklerin giderimi için ozonlamanın etkili arıtım olduğu ifade edilmiştir (Huber vd., 2005; Ternes, vd., 2003). Adams vd. (2002), 7,1 mg/L ozon dozunun 1,3 dakika temas süresi içinde nehir suyundaki bazı sülfonamidlerin ve trimetoprimlerin %95'inden fazlasını giderdiğini göstermişlerdir. Huber vd. (2005), >2 mg/L dozundaki ozonlamanın ikincil atıksu çıkış suyunda sülfonamid ve makrolidleri %90- > %99'unu okside ettiğini gözlemişlerdir. Ozon ve hidroksil radikalleri tarafından 14 florokinolon, sülfonamid, beta laktam, makrolid ve trimetoprim için ikinci derece hız sabitleri rapor edilmiştir (Dodd vd., 2009).

Ozon arıtımında organik kimyasalların oksidatif parçalanması, ya moleküler ozonla doğrudan reaksiyonla ya da hidroksil radikalleriyle meydana gelebilir (Staehelin ve Hoigne, 1985). Atıksuyun ozonlanması boyunca, sülfonamid, makrolid, florokinolon ve tetrasiklini içeren pek çok antibiyotik, ağırlıklı olarak ozonla doğrudan dönüşmektedir. Ayrıca, cephalexin, penisilin ve N4-asetil sulfametoksazol, hidroksil radikalleri tarafından

büyük bir boyutta dönüşmektedir. Gerçek oksidatif yolun relatif baskınlığı, organik maddelerin varlığı ve reaksiyon kinetiklerinin uygunluğu, moleküler ozonun oranına ve hidroksil radikallerine bağlı olacaktır (von Gunten, 2003). Ozon ve/veya hidroksil radikalleri, makrolidlerin N-etheroxime ve dimetilamino grubları (Lange vd., 2006; Dodd vd., 2009), sülfonamidlerin anilin kısımları (Huber vd., 2005), pensilinlerin kükürt eter grupları, sefolasporinin doymamış bağları ve trimetoprimin fenol kısımları gibi, aktif fonksiyonel gruplarını modüle ederek veya hücum ederek antibiyotiklerin bakteriyal özelliklerini pasif hale getirir (Dodd vd., 2009). Ozonla (> % 90) iyi giderim, hidroksil, amino (sulfametaksazol gibi), aklamino, alkoksi ve alkil aramotik bileşikler gibi elektronca zengin aromatik sistemlerle buradaki bileşikler için gözlenmiştir. Ayrıca antibiyotik oksidasyonunda, ozonun kullanılması için başlıca sorun, biyolojik olarak aktif kalabilen ve ozona dayanıklı olan ürünlere potansiyel olarak dönüşümün olmasıdır. Dodd vd. (2009), beta laktam antibiyotiklerinin ozonlama ürünlerinin, birincil oksidasyon reaksiyonlarından sonra biyolojik olarak aktif olduğunu ifade etmişlerdir fakat kalan ozonun miktarı yeterliyse hidroksil radikalleri ve ozon tarafından ayrıca deaktif olabileceğini bildirmişlerdir. Ayrıca, roksitiromisin açısından bakterisit dimetilamino gruplarına sahip birincil ozonlama ürünü korunur ve çok yüksek dozlarda parçalanma için tamamen etkilidir (Radjenovic vd., 2009). Desetilen siprofloksasin, siprofloksasinin bir ozon ürünüdür ki formasyonu önemli derecede pH çözeltisiyle etkilenir (Le- Minh vd., 2010).

2.3.5.3. Ultraviyole Işınları

Ultraviyole Işınları (UV) suda bazı organik kimyasalları parçalamak için kullanılabilir. Parçalanma, UV enerji absorpsiyonuyla ve bu bileşenin quantum verimiyle yönetilir (Kim vd., 2009). Çözünmüş organik karbon (ÇOK) konsantrasyonu, UV miktarı ve temas süresi giderim verimini etkileyen önemli faktörlerdir. 30-80 mJ/cm² tipik bir dozla UV dezenfeksiyonu işlemi boyunca atıksu arıtma tesisi ikincil çıkış suyundaki antibiyotiklerin ihmal edilebilir giderimi rapor edilmiştir (Le-Minh vd., 2010). Sulfametoksazol gibi sülfonamid antibiyotikleri, fotolitik parçalanmaya meyilli olmasına rağmen, tipik dezenfeksiyon dozunda UV radrasyonunu sınırlandırmak için rekabete giren arıtılmış çıkış suyunda ÇOK'un varlığından dolayı bileşiklerin düşük giderimi (%25-50) UV dezenfeksiyon işlemi boyunca gözlenmiştir (Drewes vd., 2008). Antibiyotiklerin

parçalanmasının, atıksu çıkış suyunda tipik dezenfeksiyon dozundan yaklaşık 20-100 kat daha yüksek UV radyasyonunda olduğu görülmüştür (Kim vd., 2009). 5 dakika temas süresi, 2,5-4 mg/L ÇOK ve 3000 mJ/cm² UV dozuyla sülfamethoxazole ve norfloxacin için >%90 giderim elde edildiği rapor edilmiştir. TC için ise 15 dakika temas süresi gerekmiştir (Le- Minh vd., 2010).

2.3.6. İleri Oksidasyon Prosesleri

Oksidatif parçalanma, ya uygulanan oksidantla doğrudan reaksiyonla ya da reaktif ikincil türlerle meydana gelebilir. Yaygın olarak kullanılanlardan hidroksil radikalleri (OH) en güçlü oksidant olarak bilinmektedir. Hidroksil radikallerinin gelişmiş formasyonunu artıran işlem, genellikle İleri Oksidasyon Prosesleri olarak ifade edilir. UV ışını genellikle hidroksil radikallerin formasyonunu artırmak için kullanılır. Ozon/H₂O₂ ve UV/Ozon gibi diğer sistemler ayrıca ileri oksidasyon prosesinde bulunur. Çünkü bu sistemler hidroksil radikallerin oluşumunu artırır (Le-Minh vd., 2010).

Arıtılmış atıksuda ilaç bileşenlerini gidermede ileri oksidasyon proseslerinin performansını araştırmak için daha önceki zamanlarda önemli araştırmalar yapılmıştır (Drewes vd., 2008). Buradaki çalışmalardan, ileri oksidasyon proseslerinin, seçilmiş olan ilaç kirleticilerinin giderilmesinde etkili bir proses olduğu bulunmuş ve UV ışını veya ozonlamayla karşılaştırıldığında giderim veriminin daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Antibiyotiklerin oksidasyonu için ileri oksidasyon prosesinin performansı üzerine bazı çalışmalar mevcut olup, ileri oksidasyon prosesinin ayrıca antimikrobiyal kirleticilerin oksidasyonu için etkili olduğu görülmektedir. Laboratuvar ölçekli çalışma ve tam ölçekli Ozon/H₂O₂ arıtma sistemleri, üçüncül arıtılmış atıksuyunda eritromisin, ofloxacin, sülfamethoxazole ve trimetoprim konsantrasyonunun önemli derecede azaldığını göstermiştir. Buradaki antibiyotiklerin %90'dan fazlası; 7 mg/L Ozon, 3,5 mg/L H₂O₂ ve 2 dakika temas süresinde ileri oksidasyon prosesi sistemi tarafından üçüncül arıtılmış atıksudan giderilir. UV, UV/H₂O₂, H₂O₂/Fe⁺²(Fenton) ve UV/H₂O₂/Fe⁺² (fotofenton) içeren fotokimyasal oksidantlar kullanarak metronidazolun parçalanması araştırılmıştır. Bu çalışmada, metronidazolun giderimi UV ışınıyla ihmal edilebilir düzeyde iken demir iyonlarının ilavesinin önemli derecede giderim verimini artırdığı bildirilmiştir (Le-Minh vd., 2010).

Herhangi bir ileri oksidasyon prosesi için oksidasyonun toplam boyutu, temas süresine ve suda bulunan temizleyici konsantrasyonuna bağlıdır. Tipik olarak çözünmüş organik karbon ve karbonat/bikarbonat içme sularında önemli temizleyicilerdir. Çözünmüş organik karbon ve karbonat/bikarbonatın yüksek konsantrasyonları tamamen yetersiz mikrokirleticilerin mineralizasyonuna çevirebilir (von Gunten, 2003). Doğal organik maddelerin varlığı, hidroksil radikallerin oluşumunu göstermektedir. Oysaki hümik asit ve bikarbonat, radikal temizleyicilerdir (Drewes vd., 2008; Le- Minh vd., 2010). Granüler aktif karbon veya ters osmoz gibi ön arıtma prosesi önemli derecede çözünmüş organik karbon konsantrasyonunu azaltır. Bu nedenle oksidasyon verimi artar (Le-Minh vd., 2010).

2.3.7. Fitoremediasyon

Fitoremediasyon bitki yerleştirilerek kirlenmiş alanların kirlleticilerden temizlenmesi işlemidir. Fitoremediasyon, kirleticileri özütlemek ve/veya detoksifiye etmek ve çevrenin temizlenmesi için bitkilerin kullanımını kapsayan oldukça güçlü bir tekniktir (Memon vd., 2001; Özyay ve Mammodov, 2013). Fitoremediasyon tekniğinde çevresel kirleticileri adsorbe eden, dokularında yüksek seviyelerde biriktiren ve fiziksel, kimyasal ve biyolojik süreçler aracılığıyla detoksifiye eden bitkilerin kullanımı tercih edilmektedir (Terzi ve Yıldız, 2011).

Fitoremediasyon kirleticilerin bitkiler kullanılarak giderilmesi teknolojisine genel olarak verilen bir isimdir. Bu isim altında birçok farklı teknoloji yer almaktadır. Bu teknolojileri fitoekstraksiyon, fitostabilizasyon, fitodegradasyon, fitovolatilizasyon, rizodegradasyon, rizofiltrasyon, hidrolik kontrol, vejetatif örtü sistemleri ve riparian buffer strips olarak sınıflandırmak mümkündür. Bu teknolojilerin her biri farklı ortamlarda farklı amaçlar için kullanılabilir. Tablo 2.3’de, çeşitli ortamlar için kullanılan fitoremediasyon teknolojileri ve bu amaçla kullanılabilen uygun bitki türleri yer almaktadır (Türkoğlu, 2006).

Tablo 2.3. Farklı ortamlar ve kirleticiler için kullanılan fitoremediasyon teknikleri

Mekanizma	Proses Hedefi	Ortam	Kirleticiler	Bitkiler
Fitoekstraksiyon (Kirliliklerin bitki kökleri tarafından alınması ve bitki içerisinde taşınmasıdır.)	Kirletici Alma ve Uzaklaştırma	Toprak, Sediment ve Çamur	Metaller, Metalloidler, Radyonükleidler	Hindistan Hardalı, Pennycress, Alyssum, Ayçiçeği, Hibrit Kavaklar
Rizofiltrasyon (Metallerin kök tarafından alınması ya da tutulmasıdır.)	Kirletici Alma ve Uzaklaştırma	Yüzey ve Yeraltı Suyu	Metaller, Radyonükleidler	Ayçiçeği, Hindistan Hardalı, Su Sumbülü
Fitostabilizasyon (Kirleticilerin, kökler tarafından alınarak, Kökler yüzeyine yapışarak veya bitkinin kök bölgesinde hareketsizleştirilmesi ve rüzgâr ile su erozyonunun bitkiler tarafından engellenmesidir.)	Kirletici Etkisizleştirme	Toprak, Sediment ve Çamur	As, Cd, Cr, Cu, Hs, Pb, Zn	Hindistan Hardalı, Hibrit Kavaklar, Çimler
Rizodegradasyon (Organik kirleticilerin kök bölgesinde mikroorganizmalar tarafından biyolojik parçalanmasıdır.)	Kirletici Giderme	Toprak, Sediment ve Çamur, Yeraltı suyu	Organik Bileşikler	Kırmızı Dut, Çimler, Hibrit Kavaklar, Sukamışı, Çeltik
Fitodegradasyon (Bitki dokuları içerisinde kirleticilerin metabolizmaya uğramasıdır.)	Kirletici Giderme	Toprak, Sediment ve Çamur, Yeraltı suyu, Yüzey Suyu	Organik Bileşikler, Klorinat Çözücüler, Fenoller, Herbisitler	Alg, Stonewort, Hibrit Kavaklar, Siyah söğüt, Servi
Fitovolatilizasyon (Kirleticilerin kökler tarafından alındıktan sonra yapraklar aracılığıyla buharlaşmasıdır.)	Kirleticiyi buharlaştırma	Toprak, Sediment ve Çamur, Yeraltı suyu	Klorinat Çözücüler, Bazı İnorganikler (Se, Hg, As)	Kavaklar, Yonca, Siyah Locust, Hindistan Hardalı
Hidrolik Kontrol (Suyun bitki tarafından alınmasıyla, toprak akışının kontrolüdür.)	Kirletici Bozunma	Yüzey ve Yeraltı Suyu	Suda Çözünen Organik ve İnorganikler	Hibrit kavaklar, Söğüt
Vejetatif (Fitoremediasyon) Örtü (Suyun dikey akışının toprak altındaki kirleticiye ulaşımının bitki tarafından engellenmesidir.)	Erozyon Kontrolü	Toprak, Sediment ve Çamur	Organik ve İnorganik Bileşikler	Kavaklar, Çimler
(Riparian) Buffer Strips (Kirleticilerin su ile dere vb. akarsulara taşınmasının engellenmesidir.)	Kirletici Giderme	Yüzey ve Yeraltı Suyu	Suda Çözünen Organik ve İnorganikler	Kavaklar

2.3.7.1. Fitoekstraksiyon (Bitkisel Özümleme)

Bitki kökleri tarafından kirleticilerin alınımını ve sonrasında toprak üstü organlarda biriktirilmesini takiben bitkilerin hasat edilerek yok edilmesini içermektedir. Fitoekstraksiyon yöntemi sonucunda hasat edilen bitki kalıntıları;

- kurutularak,
- yakılıp kül haline getirilerek,
- kompost haline getirilmesi amacıyla çürütülmesi yoluyla sınırlandırılarak,
- biyolojik metal madeni (bio-metal ore) halinde yeniden dönüşüme sokularak izole edilebilir (Memon vd., 2001; Hamutoğlu vd., 2012).

2.3.7.2. Rizofiltrasyon (Köklerle Süzme)

Rizofiltrasyon bitki kökleri tarafından kirliliklerin giderimini içeren bir su ıslah tekniğidir (Vidali, 2001). Bitki kökleri tarafından sıvı büyüme ortamlarından fazla miktardaki besin elementlerinin veya metal kirleticilerin alınımı ve alıkonmasını içermektedir (Hamutoğlu vd., 2012). Rizofiltrasyon yönteminde metaller için bir filtre görevi yapan iyi gelişmiş bir kök sistemi kullanılır. Bu metot topraktan ziyade kirlenmiş sular için daha etkilidir. Kirleticiler ya bitki kök yüzeylerinde adsorbe edilir ya da bitki kökleri tarafından emilir.

2.3.7.3. Fitostabilizasyon (Köklerle Sabitleme)

Bu teknikte, erozyonun önlenmesi, yeraltı sularına kirleticilerin sızmasının azaltılması ve toprakla doğrudan temasın önlenmesi için toprak yüzeyi bitkiler ile örtülmektedir (Bert vd., 2005). Bu yöntemde bitki kökleri fiziksel ve kimyasal olarak kirleticileri immobilize etmektedir (Berti ve Cunningham, 2000). Bu teknik, kirlenmiş topraklarda büyüeyebilen ve toksik metalleri daha az toksik formlara dönüştürmek için toprağın fizyolojik, kimyasal ve biyolojik özelliklerini değiştirebilen bitkilere gereksinim duymaktadır. Fitostabilizasyon için kullanılacak bitkiler geniş bir kök sistemine sahip olmalı, yüksek konsantrasyonlardaki metallerin varlığında yüksek oranda biyokütle üretebilmeli ve metalleri gövdeye en az seviyede transloke etmelidir (Rizzi vd., 2004; Hamutoğlu vd., 2012). Carvalho vd. (2013) yaptıkları bir çalışmada, Portekiz'deki bir hayvan çiftliği atıksuyunda düşey yüzey altı

akışlı yapay sulakalanda (*Pragmites australis* ile bitkilendirilmiş) giderim verimini %98 olarak bulmuşlardır.

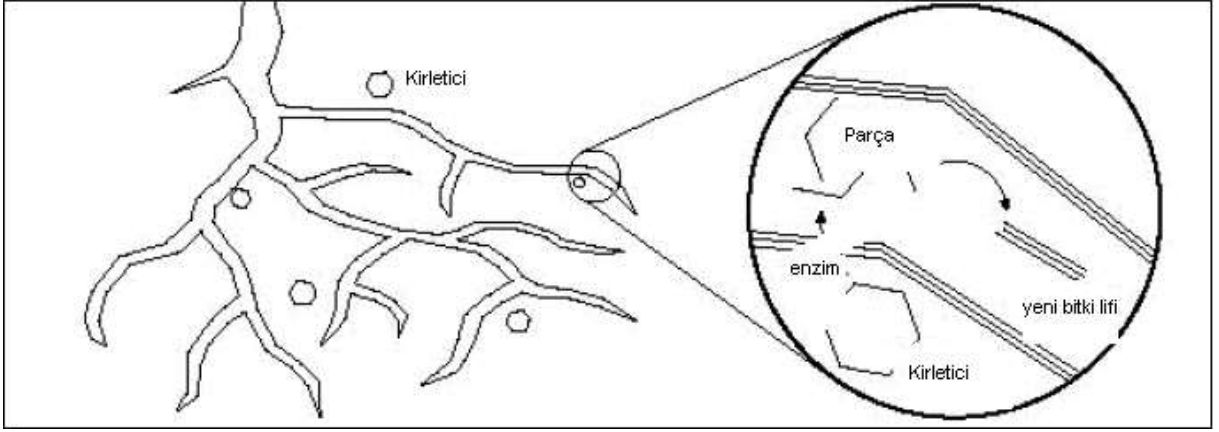
2.3.7.4. Fitovolatilizasyon (Bitkisel Buharlaştırma)

Toprakta belirli miktarda olan metallerin ayrımı ve bunların atmosfere verilmesi için bitkilerin kullanılması yöntemidir. Fitovolatilizasyon, fitodegradasyon yöntemini de içermektedir. Yöntemin en önemli avantajı civalı bileşikler gibi çok zehirli bileşiklerin daha az zehirli formlara dönüştürülebilmesidir. Ancak çok zararlı ya da zehirli materyallerin atmosfere bırakılabilmesi de bir dezavantajdır. Bu sistemde kök derinliği çok önemlidir. Yer altı suları söz konusu ise bitki köklerinin derin olması gerekir. Kirli yer altı suları pompalarla yüzeye çıkarılarak suyun daha sıkı bitki kökleriince alınması da sağlanabilir. Fitovolatilizasyon yöntemi yeraltı suları başta olmak üzere toprak, sediment ve çamur alanlarında da uygulanabilmektedir (Hamutoğlu vd., 2012).

2.3.7.5. Fitotransformasyon-Fitodegradasyon (Bitkilerde Bozunum)

Fitodegradasyon, çevrede bulunan tetrasiklinlerin ana dönüşüm mekanizması olarak tanımlanır. Tetrasiklinlerin diğer bilinen abiyotik dönüşümleri izomerizasyon ve epimerizasyondur.

Fitotransformasyon olarak da bilinen fitodegradasyon, bitki dokuları içerisinde kirleticilerin metabolize edilmesidir (Hamutoğlu vd., 2012). Bu metotta kullanılan bitkiler organik kirleticilerin yapısını bozma ve ayrıştırma yeteneğine sahiptirler. Bu oluşum esas olarak enzimatik reaksiyonlar vasıtasıyla gerçekleşir. Yani bazı kirleticiler bitkiler tarafından adsorbe edilebilir ve bitki enzimleri vasıtasıyla daha sonra bozunuma uğratılabilirler. Bu adsorbe edilen organik bileşikler metabolik mekanizmalar vasıtasıyla daha küçük parçalara ayrılırlar. Bu küçük kirletici molekülleri daha sonra da bitkiler tarafından metabolit olarak ayrıca kullanılabilirler. Böylece bitki dokuları ile birleşmiş hale gelirler (Türkoğlu, 2006). Şekil 2.2’de kirletici maddenin fitodegradasyonu gösterilmektedir.



Şekil 2.2. Kirlotici maddenin fitodegradasyonu

2.3.7.6. Rizodegradasyon (Köklerle Bozunum)

Degradasyon, mikroorganizmalar tarafından veya bitki köklerinin etkisi ile oluşuyorsa bu olay rizodegradasyon olarak isimlendirilir. Rizodegradasyon topraktaki kök bölgesinde, organik kirlotcilerin mikroorganizma faaliyetleri sonucu ayrışmasıdır (Hamutoğlu vd., 2012).

Bu yöntemde bitkiler, organik kirlotcileri etkisiz hale getirmek için toprak mikroorganizmaları ile birlikte çalışırlar. Organizmaların enerji gereksinimleri için ihtiyaç duyulan besinleri üreten mikroorganizmalar, kök sistemi vasıtasıyla kirlilik materyallerinin biyodegradasyonunu gerçekleştirirler. Rizodegradasyon, mikroplar ve bitkiler arasında geliştirilen simbiyotik bir ilişkidir. Mikroplar sağlıklı toprak ortamını sağlarken, bitkiler mikropların başarıları için gerekli nutrientleri sağlarlar (Türkoğlu, 2006). Bu birliktelik yaşamsal faaliyetlerini devam ettirebilmeleri için mikroorganizmaları yeterli bir seviyede tutar ve toksik kirlotcilerin devamlı bir degradasyonunu sağlar. Toprakta mevcut olan mikroorganizmalar yakıtlar ve solventler gibi organik kirlotcileri parçalayıp bünyelerinde toplarlar. Bitki kökü şekerler, alkoller ve organik asitleri toprak mikroflorası için karbonhidrat kaynakları olarak harekete geçirirler, mikrobiyal oluşumu ve aktiviteyi arttırırlar. Bitki kökleri ayrıca toprağı gevşetir ve böylece ek olarak mikrobiyal aktivite artar (Mirsal, 2004).

2.3.7.7. Organik Pompalar (Hidrolik Kontrol)

Bazı ağaçlar (kavak ağaçları gibi) yeraltı suyunun önemli bir kısmını topraktan alma yeteneğine sahiptirler. Böyle bir uygulama kirleticilerin yer altı suyuna ulaşmasını ve saturasyon zonuna girme eğilimlerini azaltır. Su tablasının yakınında sık bir kök sistemi ağının oluşturulmasıyla doğal hidrolik pompalar olarak etkili bir şekilde hareket eden bitkiler bir günde büyük miktarlarda suyu buharlaştırabilirler. Yukarıda da değinildiği gibi bu yöntem yeraltı suyu içerisinde bulunan yüzey suyundaki ve içme suyu kaynaklarındaki kirleticilerin bir yerden başka bir yere hareket etmesini azaltmak için kullanılmaktadır (Mirsal, 2004).

2.3.7.8. Fitoremediasyon Bitkileri (Hiperakümülatör)

Tüm bitkiler topraktaki metalleri ekstrakte etme potansiyeline sahiptirler fakat bazı bitkiler ekstrakte etme, biriktirme ve diğer organizmalara toksik olabilen ağır metallerin yüksek seviyelerini tolere etme kabiliyeti göstermektedirler. Böyle bitkiler hiperakümülatör olarak adlandırılırlar. Hiperakümüle edici bitkiler bitki âlemi içerisinde taksonomik olarak geniş alana yayılmıştır. Metal hiperakümüasyonu metal içerikli topraklara eko fizyolojik bir adaptasyondur (Maywald ve Weigel, 1997). Fonksiyonu henüz bilinmemekle birlikte, bitki patojenlerine karşı (Boyd vd., 1994), koruyucu bir mekanizma olarak çalışan ve ayrıca zararlı saldırısını önleyen (Sagner vd., 1998) metal hiperakümüasyonu hipotezlerini destekleyen çalışmalar yapılmaktadır. Bununla beraber biyoremediasyonda hiperakümülatörlerin uygulanma ihtimali birçok faktör tarafından kısıtlanır. Böyle bitkiler çok sık olarak sadece belirli bir elementi toplarlar ve bu yüzden birden çok elemente uygulanamazlar. Örneğin hiperakümüle edici bir bitki olan *Thlaspi caerulescens* popülasyonu Zn ve Cd hiperakümülatörlerinde ikiye ayrılır. Kadmiyum hiperakümüle edici popülasyonlar 3000 mg kg⁻¹'a ulaşan havadaki kadmiyum konsantrasyonlarını akümüle etme yeteneğine sahiptirler (Schwartz vd., 2003). Brown vd. (1995)'ne göre hiperakümülatör türler yapraklarında 100 mg kg⁻¹' dan fazla Cd ihtiva edebilen bitkilerdir. Buna ek olarak çoğu hiperakümülatörler yavaş bir şekilde büyür ve küçük bir biyomasa sahiptirler.

Robinson vd. (2000), hızlı büyüyen, derin köklü, kolayca yayılan ve hedef metali toplayabilen bir bitkinin fitoremediasyon için kullanılmasını önermiştir. Ramkens vd.

(2002)' ne göre ayrıca yüksek bir biomas üretimine sahip olmalıdırlar. Yukarıda değinilen tüm faktörler tütün bitkisi, *Nicotiana tabacum*' da bulunmuştur. Son on yıl süresince ümit verici çevresel bir teknoloji olan fitoremediasyonun gelişiminde çok başarılı olunmuştur. Bununla birlikte topraktaki kirleticilerin biyoyararışlılığını etkileyen faktörler ve metal ekstraksiyonundan sorumlu bitki mekanizmaları hakkında hala büyük oranda eksiklik vardır.

Topraktaki metallerin biyoyararışlılığı, katyon değişim kapasitesi, toprağın pH değeri, aşırı gübre miktarları ve şelatörler gibi pek çok faktörler tarafından etkilenir. Bunları tümü kadmiyum fitoekstraksiyonunun ilerlemesini etkilemiş olabilirler. Örneğin EDTA gibi şelatlar metal katyonlarının çözünürlüğünü artırarak bitkilere olan biyoyararışlılıklarında arttırmış olurlar. Metallerin fitoekstraksiyonu üzerine EDTA' nın pozitif etkileri topraktaki negatif etkiler vasıtasıyla desteklenmiş olur. Metalleri ekstrakte etmede seçici olmayan doğaları bir dezavantajdır. Çünkü bu etmen bitki gelişimi için gerekli olan alkalın toprak katyonlarını Ca ve Mg gibi metallerin geniş bir çeşidini ekstrakte eder (Barona vd., 2001). Bundan başka EDTA biyolojik olarak kolayca bozunmaz ve toprakta yıkanma olsa bile toprak partiküllerine tutunmuş olarak kalabilir (Wasay vd., 1998). EDTA ayrıca şiddetli olarak bitki büyümesini azaltan etkiye sahiptir (Chen ve Cutright, 2001). Bu sentetik şelatlar bir alternatif olarak geniş oranda yaygın olan doğal maddeler (humik maddeler gibi) kullanılmalıdır. Humik maddeler topraklar, sedimentler ve doğal sularda bulunan organik maddelerin bir kategorisidir. Bunlar bitki ve hayvan atıklarının dekompozisyonundan meydana gelir (MacCarthy, 2001). Asidik koşullar altında suda çözünemeyen humik asitler humik maddelerin parçalarıdır. Fakat daha yüksek pH değerlerinde ekstrakte ve çözünür hale gelirler. Humik asitler karboksil ve fenolik OH fonksiyonel gruplarını içerirler (Hofrichter ve Stembüchel, 2001) ve bu yüzden taşınmada, biyoyararışlılıkta ve metallerin çözünürlüğünde önemli bir rol ile organik molekülleri sağlarlar (Lagier vd., 2000).

2.3.7.9. Fitoramediasyon Amacıyla Kullanılan Bitkilerin Uzaklaştırılması

Bitki kullanılarak topraklardan alınan ağır metal alma işleminde amaç, toprak tarafından tutulmuş halde bulunan ağır metallerin daha kontrol edilebilir ve taşınabilir forma dönüştürülmesidir. Bu nedenle fitoremediasyon yöntemi, nihai bir uzaklaştırma veya giderme yöntemi olarak düşünülmemektedir. Nihai uzaklaştırma veya giderim,

fitoremediasyon sonucunda ortaya çıkan bitkilerin yakılarak veya uygun bir depolama alanında depolanarak gerçekleştirilebilmektedir. Bitkide biriken selenyum gibi bazı metallerin hayvan beslenmesinde yararlı olması nedeniyle bu tür bitkilerin, hayvan yemi olarak değerlendirilmesi de mümkündür. Tablo 2.4’ de farklı fitoremediasyon tekniklerinde artık bitkisel malzemenin nihai giderim yolları verilmektedir (Vidali, 2001).

Tablo 2.4. Farklı fitoremediasyon tekniklerinde artık bitkisel malzemenin nihai giderim yolları

Metot	Parçalanma / İmha	Çıkarma / Alma	Engelleme / sınırlandırma
Fitoekstraksiyon		X	
Fitostabilizasyon		X	
Fitovolatilizasyon		X	
Rizodegradasyon	X		
Fitodegradasyon	X		
Rizofiltrasyon		X	
Hidrolik Kontrol	X		
Vejetatif Örtü Sistemleri	X		X
Riparian Buffer Strips	X	X	X

2.3.7.10. Fitoremediasyonun Avantaj ve Dezavantajları

Fitoremediasyon çok yeni bir teknoloji olmasıyla birlikte birçok avantaj ve dezavantaja sahiptir. Çevre ıslahına dair diğer geleneksel ıslah metotlarıyla karşılaştırıldığında bu etmenler daha anlaşılır hale gelecektir.

Avantajları;

- Daha ekonomiktir (Fitoremediasyonun maliyeti toprakların ton başına hesap edilen tahmini maliyeti 25 – 100\$ olarak belirtilmektedir (Vidali, 2001).
- Sahayı tekrar kolonize etmede yeni bir bitki topluluğu oluşturulmasını gerektirmez.
- Döküntü sahalarına ihtiyaç duyulmaz.
- Geleneksel metotlara nazaran daha estetik görünüm ve memnun ediciliğe sahiptir ve halk tarafından daha hoş karşılanabilir.
- Kirlenmiş sahanın kazılarak başka bir yere taşınmasına gerek olmayıp böylelikle kirleticilerin yayılma riski de azaltılmış olunur.
- Tek bir kirleticiden ziyade daha fazlasıyla kirlenmiş sahanın ıslah edilmesi potansiyeline sahiptir.

Dezavantajları;

- Bitkiler için gerekli olan büyüme ve gelişme şartlarına (iklim, jeoloji, rakım ve sıcaklık) bağlıdır.
- Başarısı bitkinin kirleticiye olan toleransına bağlıdır.
- Dökülen kısımlarda toplanan kirleticiler sonbaharda tekrar çevreye bırakılabilir.
- Kirleticiler yakıt olarak kullanılan (kereste) bitki dokularında toplanmış olabilir.
- Diğer teknolojilere göre ıslah daha uzun zaman alabilir.
- Kirletici çözünürlüğü ve yıkanma ihtimali artabilir (EPA, 1995; Türkoğlu, 2006).

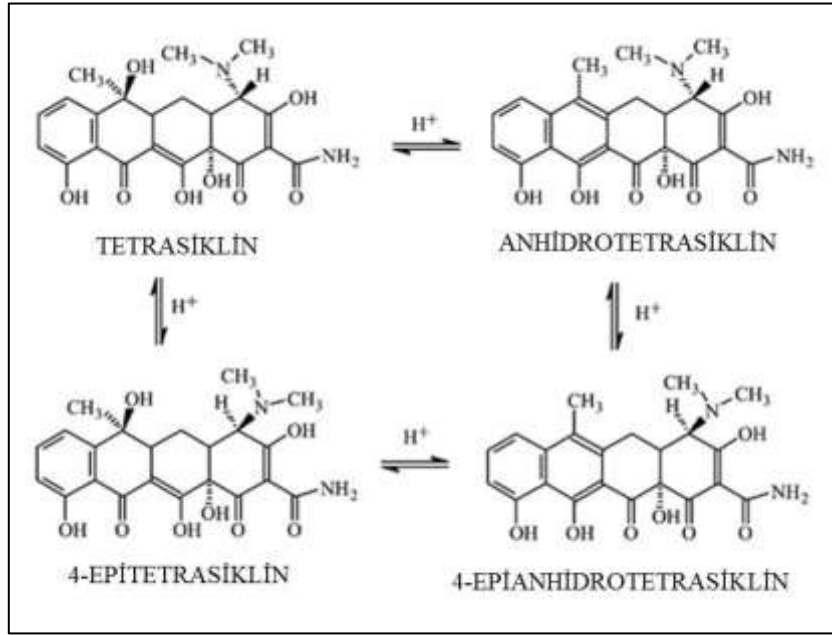
2.4. Tetrasiklinler

Tetrasiklinler, 1950’li yıllardan bu yana birçok aerobik gram pozitif ve gram negatif bakteri enfeksiyonlarının tedavisinde kullanılan ve kloramfenikolle birlikte keşfedilen geniş spektrumlu antibiyotiklerdir (Taşova, 2010). Tetrasiklinler, pasif difüzyon ve enerji bağımlı aktif taşıma sistemiyle bakteri hücre duvarından içeriye girerler. Hücre içine girdikten sonra 30S ribozomal alt üniteye tersinir şekilde bağlanırlar ve aminoasil-tRNA’nın mRNA-ribozom kompleksine bağlanmasını engellerler. Bunun bir sonucu olarak protein sentezini inhibe ederek bakteriyostatik etkiyi ortaya çıkarırlar. Tüm tetrasiklinlerin etkiledikleri mikroorganizmalar aynıdır. Ancak, belli mikroorganizmalara etkinlikleri arasında farklar olabilir (Barut, 2013).

Tetrasiklinler 3 jenerasyondan oluşmaktadır. 1. jenerasyon tetrasiklin, klortetrasiklin, oksitetrasiklin ve demeklosiklin, 2. jenerasyon doksisisiklin, limesiklin, meklosiklin, metasiklin, minosiklin ve rolitetrasiklin ve 3. jenerasyon tigesiklindir. TC, insan ve hayvan hastalıklarından koruyucu ve hastalıkları tedavi edici olarak yaygın kullanılan ve tarımsal verimlilik sağlayan önemli bir antibiyotik sınıfıdır (Gao vd., 2012). Tetrasiklinlerin vücuttan eliminasyonu sindirim ve idrar yoluyla olur. Sindirim yolu tetrasiklinlerin aktif olarak elimine oldukları yerdir. Böbrekten elimine olan tetrasiklinlerin bir kısmı idrarda aktif şekilde bulunur. İdrardaki aktif kısım TC için %20-55 kadardır (Dökmeci, 1985). Tetrasiklinler, idrar ve dışkı yoluyla kanalizasyona ve oradan da atıksu arıtma tesisine ulaşırlar. Arıtma tesisine ulaşan tetrasiklinler, hemen hemen hiç değişmeden atıksu arıtma tesislerinden alıcı ortama deşarj edilebilirler (Halling-Sorensen vd., 1998; Heberer, 2002; Reddersen vd., 2002; Dietrich vd., 2002; Mersmann, 2003; Topal vd., 2012).

2.4.1. Tetrasiklinlerin Fizikokimyasal Özellikleri

TC, bir karboksiamid fonksiyonel gruba kısmen birleşmiş 4 halkalı bir yapıdan oluşmaktadır. TC farklı ortamlarda parçalanabilmektedir. TC'nin parçalanma ürünleri 4-epitetrasiklin (ETC), anhidrotetrasiklin (ATC) ve 4-epianhidrotetrasiklin (EATC) oluşmaktadır. TC ve parçalanma ürünlerinin kimyasal yapıları Şekil 2.3'de, fizikokimyasal özellikleri ise Tablo 2.5'de verilmiştir.



Şekil 2.3. TC ve parçalanma ürünlerinin kimyasal yapıları

Tablo 2.5. TC ve parçalanma ürünlerinin fizikokimyasal özellikleri

	TC	ETC	EATC	ATC
Moleküler formülü	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₈ .HCl	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₈ .HCl	C ₂₂ H ₂₂ N ₂ O ₇ .HCl	C ₂₂ H ₂₂ N ₂ O ₇ .HCl
Moleküler ağırlığı	480.9	480.9	462.88	462.88
Ana iyonları [M+H] ⁺	445	445	427	427
Ürün iyonları (m/z)	410 427	410 427	410 154	410 154
Kantitatif iyonları (m/z)	410	410	410	410
Koni voltaj (V)	28	28	31	31
Çarpışma enerjisi (eV)	19 15	19 15	16 34	16 34

Tetrasiklinler üç farklı asit dağılım sabitinden dolayı amfoter olarak davranırlar. Amfoter maddeler hem asitlerle hem de bazlarla tepkimeye girerler. Tetrasiklinler ortamda pH 3 ve 8 aralığında iyonize olurlar. TC çözeltileri nötral ve zayıf asidik pH değerlerinde tamamen stabil olmakla birlikte alkali pH değerlerinde stabil değildirler (Reemtsma ve Jekel, 2006; Garcia-Rodriguez vd., 2013). Tetrasiklinler asit, baz, alkol ve polar organik çözücülerde kolaylıkla çözünebilir (Gajda ve Posyniak, 2009). Ortamın asidik ve bazik şartları, tetrasiklinlerin epimerizasyon ve izomerizasyon gibi kimyasal dönüşüm proseslerini katalizleyebilir (Karcı, 2008). Örneğin, ETC gibi 4-epimerler asidik şartlar altında (pH=2-6) dönüşürler. Güçlü asidik şartlar (pH<2) ise anhidrotetrasiklinlerin dönüşümünü kolaylaştırır (Wu vd., 2011). Tetrasiklinler, Mg^{+2} , Ca^{+2} , Cu^{+2} , Ni^{+2} , Fe^{+2} ve Fe^{+3} gibi iki ve üç değerlikli metal iyonlarıyla şelat kompleksler oluştururlar. Bu nedenle, tetrasiklinlerin humik asitler, proteinler, organik maddeler ve silanol gruplara bağlanma yeteneği rapor edilmiştir (Loke vd., 2002).

2.4.2. Tetrasiklinlerin Giderimi

TC giderimi için; oksidasyon, enzimatik, fotokatalitik, fotoelektrokatalitik parçalanma, aktif çamurla biyodegradasyon, adsorpsiyon veya remediasyon gibi arıtma teknolojileri kullanılmaktadır.

Literatürde tetrasiklinlerin giderimi ile ilgili yapılan çalışmalar mevcuttur. Halling-Sorensen vd. (1998) tetrasiklinlerin, klasik atıksu arıtma teknikleriyle kolaylıkla giderilemediğini belirtmişlerdir. Christian vd. (2003) tarafından Kuzeybatı Almanya'da yüzeysel sularda yapılan çalışmada, tetrasiklinlerin organik maddeye adsorpsiyonundan dolayı tespit edilemediğini bildirmişlerdir. Thiele-Bruhn (2003), tetrasiklinin değişik metabolitlerinin, kanalizasyon çamurunda ve toprakta bakteriyal toksisite sergilediğini bulmuşlar. Miao vd. (2004) Kanada'da bulunan atıksu arıtma tesisi çıkış atıksuyunda TC konsantrasyonunun yaklaşık 1 µg/L olduğunu bildirmişlerdir. Karthikeyan ve Meyer (2006), ABD, Wisconsin'de klasik ikincil arıtma boyunca tetrasiklinlerin gideriminin >%68 olduğunu bildirmişlerdir. Kim ve Carlson (2007), ardışık kesikli reaktör kullanarak yaptıkları çalışmada, 1 µg/L konsantrasyonda tetrasikline maruz kalındığında, reaktörde tetrasikline dayanıklı bakterilerinin üretim hızının ve konsantrasyonunun arttığını göstermişlerdir. Gulkowska vd. (2008), Hong Kong ve Shenzhen'de bulunan atıksu arıtma tesisi giriş ve çıkış atıksularında TC kalıntısı tespit etmişlerdir. Hong Kong'da bulunan

atıksu arıtma tesisi giriş atıksuyunda TC konsantrasyonunun 96-1300 ng/L aralığında, çıkış atıksuyunda ise 180-620 ng/L aralığında olduğunu bildirmişlerdir. Minh vd. (2009), Hong Kong Stonecutters Adası, Shatin, Merkez, Wan Chai doğusu, Wan Chai batısı ve North Point'de bulunan atıksu arıtma tesisi çıkış atıksularında TC konsantrasyonlarını sırasıyla, 152 ng/L, 71 ng/L, 1060 ng/L, 1400 ng/L, 1150 ng/L ve 736 ng/L olarak tespit etmişlerdir. Garcia-Rodriguez vd. (2013), *Z. palustris* sucul bitkisi kullanarak atıksu arıtma tesisi çıkış atıksuyunda bulunan TC kalıntısının giderim verimi üzerine ışık şiddeti ve su kalitesi gibi faktörlerin etkisini belirlemek için laboratuvar şartları altında çalışmışlardır. Tetrasiklinin bitkili ve kontrol reaktörlerde giderimini %83-97 aralığında tespit etmişlerdir.

TC giderim verimleri, Yang vd. (2005) tarafından Colorada'da bulunan bir kentsel atıksu arıtma tesisinde yaklaşık olarak >%85, Gulowska vd. (2008) tarafından kimyasalla ikincil arıtmada (-) giderim ile %73 aralığında, Lin vd. (2009) tarafından Taiwanese kentsel atıksu arıtma tesisinde %66-90 aralığında bildirilmiştir. Lin vd. (2009), klasik aktif çamur sistemi + klorlama ile %100 giderim verimi, yalnızca klasik aktif çamurla %67 giderim verimi tespit etmişlerdir. Sponberg ve Witter (2008), tetrasiklinler için %12 giderim verimi, Pailler vd. (2009) ise %72 giderim verimi bildirmişlerdir. Watkinson vd. (2007) birincil arıtmayla TC giderimini %100, klasik aktif çamur sistemiyle ise %43 olarak elde etmişlerdir. Li ve Zhang (2011), klasik aktif çamur sistemi kullanan iki arıtma tesisinin birinde %24 diğesinde %36 TC giderim verimi, dezenfeksiyon ile %13 TC giderim verimi belirtmişlerdir. Xia vd. (2012), membranla %83,6-93,6 aralığında TC giderim verimleri bulmuşlardır. Dodd vd. (2006), ikincil çıkış atıksuyunda ozonlama yaptıkları kesikli deneylerde %100 TC giderim verimi belirlemişlerdir. Bautidz ve Nogueira, (2007) klasik aktif çamur çıkış atıksuyunda fenton oksidasyonu uyguladıklarında %80'lik TC giderim verimi tespit etmişlerdir. Kim vd. (2009), UV ile fotoliz yaptıklarında ikincil çökeltme ve kum filtresi çıkış sularında TC giderim verimlerini yalnızca UV ile %15, UV+H₂O₂ ile >%90 olarak tespit etmişlerdir. Batt vd. (2007), üçüncül kum filtrasyonunda tetrasiklinlerin giderim veriminin <%20 olduğunu bildirmişlerdir. Gibbs vd. (2007), serbest klor konsantrasyonu 1-1,2 mg/L olduğunda klorlama ile >%95, Ji vd. (2009), aktif karbon adsorpsiyonuyla >%95, Kosutic vd. (2007), ters osmoz /nanofiltrasyon membran filtrasyonu ile >%95 TC giderim verimi bildirmişlerdir. Choi vd. (2007) çalışmalarında, anyonik reçine ile TC sınıfındaki antibiyotiklerin giderilmesi için etkili olduğunu ifade etmişlerdir.

Genel olarak kullanılan ters ozmoz, nanofiltrasyon, adsorpsiyon vb. gibi ileri teknolojilerin işletilme ve bakımı, güç ve enerji maliyeti oldukça yüksektir (Fent vd., 2006). Dolayısıyla, sulardan tetrasiklinleri gidermek için, işletme/bakım maliyetleri uygun ve daha yüksek verime sahip alternatif atıksu arıtma yöntemlerine ihtiyaç vardır.

Bu tez kapsamında, hem laboratuvar şartları altında yürütülen deneylerde kullanılan reaktörlerde hem de atıksu arıtma tesisi çıkış atıksularının verildiği pilot ölçekli reaktörlerde TC ve parçalanma ürünlerinin giderilmesi için sucul bir makrofit olan *Lemna gibba* L. (su mercimeği) bitkisi kullanılmıştır.

2.5. Su Mercimekleri

Lemnaceae ailesi; tatlı sularda geniş yayılımıyla *Lemna*, *Spirodela*, *Landolita*, *Wolffia* ve *Wolffiella* cinslerini kapsar (Al-Nozaily vd., 2000; Morales vd., 2006). *Lemnaceae* ailesinin üyeleri Kuzey Kutbu ve Antarktika Bölgesi hariç tüm dünyanın üzerinde yavaşça ve sabit akan sularda bulunur (Landolt, 1986; Scheer vd., 2008). Çoğunlukla genetik olarak düzenli klonlar şeklinde vejetatif çoğalmaları, onları bitki fizyolojisi, genetik, ekoloji ve çevre kontrolü çalışmalarında değerli araştırma organizmaları yapmaktadır (Mader, 2004; Mkandawire ve Dudel, 2005; Scheer vd., 2008). Bu nedenle, *Lemna gibba* L. ve *Lemna minor* L. türlerinin ikisi su mercimeği büyüme inhibisyon testleriyle kimyasalların denenmesi veya su kalitesi denemelerinde ulusal ve uluslararası yönergelerde kullanılır (ASTM, 2004; OECD, 2006; Scheer vd., 2008).

Su mercimekleri; *Lemnaceae* ailesine has, çok küçük, yüzebilen (Dalu ve Ndamba, 2003), yaprakları birkaç mm genişliğinde olan (Tchobanoglous ve Burton, 1991), sucul makrofitlerdir. *Lemna* ve *Spirodela*, genellikle 12 mm'den daha az uzunluğunda kısa köklere sahiptirler. Su mercimekleri, en küçük ve en basit çiçekli bitkiler olup en hızlı çoğalma hızlarından birine sahiptirler. Yapraktaki küçük bir hücre bölünerek yeni bir yaprak üretir. Her bir yaprak yaşama süresince en az 10-20 kez üretim yapabilir. Su mercimeklerinin su sümbüllerinden %30 daha hızlı büyüebildiği saptanmıştır (Tchobanoglous ve Burton, 1991). Su mercimekleri, esasen çok küçük lifli yapıda olan ve tamamı metabolik olarak aktif hücrelidirler (Reed vd., 1988; EPA, 1988; Tchobanoglous ve Burton, 1991). Su mercimeği, yaşayan tüm organizmalar gibi kontrol altına alınmış laboratuvar şartları altında, büyümesinde ve metabolik aktivitesinde önemli değişimler

gösterir (Scheer vd., 2008). Su mercimeği kolaylıkla hasat edilebilir ve soğuğa toleranslıdır (Körner vd., 1998).

Lemna türleri için en iyi gelişme şartları ve tolerans değerlerine bakıldığında, pH=4,5-7,5 ve 20-30 °C sıcaklıkta en iyi gelişimi sağladıkları ancak pH=3,5-8,5 ve 1-32°C sıcaklığa kadar tolerans gösterdikleri ifade edilmiştir (Saygıdeğer, 1996).

Su mercimekli atıksu arıtma sistemleri; süt ürünleri atığı lagünlerinde, ham ve seyretilik evsel atıksuda, ikincil çökeltme ve septik havuz atıksularının arıtılmasında kullanılmaktadır. Bazı tam ölçekli sistemler Tayvan, Çin, Bangladeş, Belçika ve ABD’de işletilmektedir. Makrofite dayalı atıksu arıtma sistemleri klasik arıtma sistemleri ile karşılaştırıldığında bazı avantajlara sahiptir (Körner vd., 1998). Su mercimeğinin kullanımı; hızlı büyüme oranıyla yüksek seviyede nutrient giderimi elde edildiğinden ve düşük lif ve yüksek protein içeriğinden dolayı tercih edilir (Landolt, 1986; Körner vd., 1998). Sucul makrofitter arasında *Lemnaceae*; azot, fosfor, potasyum, kalsiyum, sodyum ve magnezyum vb. makro elementleri absorplamada çok büyük kapasiteye sahiptir (Landolt ve Kandeler, 1987; Dalu ve Ndamba, 2003). Su mercimekleri alg konsantrasyonunu azaltarak fakültatif lagünlerden veya stabilizasyon havuzlarından çıkan suyun kalitesini arttırmakta kullanılmaktadır (Tchobanoglous ve Burton, 1991).

2.5.1. *Lemna gibba* L.

Lemna gibba L., özellikle nutrientce zengin suların yüzeyinde dünya çapında bulunabilen *Lemnaceae* ailesine ait yüzen sucul bir makrofittir (Şekil 2.4) (Zimmo, 2003; El-Kheir vd., 2007; Topal vd., 2011). *Lemna gibba* L., göllerde, akarsularda ve çıkış sularını içeren pek çok sucul ortamda bulunur. Damarlı çiçekli bir bitkidir. Laboratuvar şartları altında, biyokütlenin en uygun nutrient temini altında, 24-48 saatte, uygun aydınlatma ve 25-29°C’de iki kat arttığı bilinmektedir (Wang, 1990; Sanchez Villavicencio vd., 2007; Topal vd., 2011). *Lemna gibba* L. ile alınan nutrientler bitki proteinine asimile olur. İdeal büyüme şartları altında kuru ağırlık esas alındığında protein içeriğinin %40’ından fazlasına ulaşılabilir (Skillikorn vd., 1993; El-Kheir vd., 2007; Topal vd., 2011).



Şekil 2.4. *Lemna gibba* L.

Literatürde *Lemna gibba* L. ile yapılan pek çok çalışma mevcuttur. *Lemna gibba* L. özellikle ağır metallerin gideriminde çok yaygın olarak kullanılmaktadır. El-Kheir vd. (2007), atıksu arıtımında *Lemna gibba* L.'nın, nütrientlerin, çözünmüş tuzların, organik maddelerin, ağır metallerin gideriminde ve askıda katıların elimine edilmesinde çok etkili olduğunu bulmuşlardır. Miranda vd. (2000) ve Sanchez Villavicencio vd. (2007), *Lemna gibba* L.'nin kadmiyum ve kurşuna benzer ağır metallere toleranslı olduğunu ifade etmişlerdir. El-Kheir vd. (2007), sığ küçük göletlerde (20 ve 30 cm derinlik), evsel atıksuyun arıtımında *Lemna gibba* L.'nin performansını değerlendirmek için yaptıkları açık havadaki deneylerde, meydana gelen ikincil çıkış atıksuyunun kalitesinin yeniden kullanılan sulama suyu kriterlerini karşıladığını göstermişlerdir.

TC ve parçalanma ürünlerinin *Lemna gibba* L. tarafından hangi düzeyde giderildiği hakkında yapılan herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Ancak, *Lemna* türleri üzerine ilaçların toksik etkisini araştıran bazı çalışmalar bulunmaktadır. Pomati vd. (2004), *Lemna* ve *Synechocystis* sp. gelişimi üzerine eritromisin, TC ve ibuprofenin etkisini araştırmışlardır. Çalışmalarında, tetrasiklinin *Lemna* için hesaplanan 7 günlük etkili konsantrasyonun (EC_{50}) 1000 $\mu\text{g/L}$ olduğunu belirlemişlerdir. Pro vd. (2003), *Lemna minor* üzerine oksitetrasiklin için etkili konsantrasyonun 2,33 mg/L olduğunu ifade etmişlerdir. Brain vd. (2004) çalışmalarında *Lemna gibba* L. üzerine TC için etkili konsantrasyonun düşük konsantrasyonlarda olduğunu bildirmişlerdir. Brain vd. (2004), *Myriophyllum sibiricum*'a ve *Lemna gibba* L.'ya oksitetrasiklin, klortetrasiklin, tetrasiklin ve doksisiklin karışımının etkisini araştırmışlardır. Çalışmalarında, *Lemna gibba* L.'ya oksitetrasiklin, tetrasiklin ve klortetrasiklinin toksik etkisinin (EC_{50}) 219-1010 $\mu\text{g/L}$ arasında olduğunu belirlemişlerdir.

3. MATERYAL ve METOT

3.1. Genel

Bu tez çalışmasında toksik elementlerin ve organik maddelerin uzaklaştırılması ve parçalanması için kullanılan tekniklerden biri olan ve gün geçtikçe popülaritesi artan fitoremediasyon teknolojisi kullanılarak atıksulardan TC ve parçalanma ürünlerinin giderim mekanizması araştırılmıştır. Hem laboratuvarda üretilmeye hem de yüzeyde üremeye yatkınlığı nedeniyle bitki olarak *Lemna gibba* L. seçilmiştir.

Bu tez çalışması; laboratuvar ölçekli çalışma ve pilot tesis çalışması olmak üzere iki aşamada yürütülmüştür. Birinci aşama, laboratuvar şartları altında 600mL ölçekli cam reaktörlerde kesikli sistem prensibine göre gerçekleştirilmiştir. %1 Hoagland (bitki besin çözeltisi) içeren her bir reaktöre ayrı ayrı farklı konsantrasyonlarda (50, 100 ve 300 µg/L) TC, ETC, EATC ve ATC çözeltileri eklenmiştir. Daha sonra reaktörlere *Lemna gibba* L. bitkisi yerleştirilmiş ve TC, ETC, EATC ve ATC bileşiklerinin *Lemna gibba* L. tarafından hangi düzeyde alınıp giderildiği belirlenmiştir. İkinci aşama ise, Elazığ Belediyesi Atıksu Arıtma Tesisi (EBAAT) çıkış atıksuları pilot ölçekli reaktörlere verilmiş ve reaktörler sürekli sistem prensibine göre işletilmiştir. Pilot ölçekli reaktörlerde bulunan TC ve parçalanma ürünlerinin *Lemna gibba* L. tarafından hangi düzeyde alınıp giderildiği saptanmıştır. Ayrıca, EBAAT ve pilot ölçekli reaktörlerin giriş ve çıkış atıksularında, pH, sıcaklık, Eİ, AKM, KOİ, BOİ₅, TOK, NH₄⁺-N, NO₂⁻-N, NO₃⁻-N ve O-PO₄⁻³ konsantrasyonları belirlenmiştir.

3.2. *Lemna gibba* L. Temini

Çalışmada materyal olarak kullanılan *Lemna gibba* L. bitkisi Elazığ yöresinden toplanmıştır. Ancak, çalışma süresince toplanan *Lemna gibba* L. bitkisi, çalışmalarımız için yetersiz geldiğinden İstanbul Botanik Bahçesi'nden de temin edilmiştir. İstanbul Botanik Bahçesi'nden temin edilen *Lemna gibba* L. bitkisi Elazığ yöresinde bulunan sucul ortama bırakılmış ve ortama adaptasyonu sağlanmıştır. Bu nedenle, her hafta bitkilerin bırakıldığı alana gidilmiş ve ihtiyaç duyulan miktar kadar *Lemna gibba* L. bitkisi toplanarak 2L'lik bidonlara yerleştirilmiştir. Toplanan *Lemna gibba* L. bitkileri doğal

suyuyla birlikte Fırat Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Laboratuvarına getirilmiştir. Laboratuvara getirilen bitkiler 3 kez saf sudan geçirilerek bitki yüzeyinde bulunan kirleticilerden temizlenmiştir. Temizlenen bitkiler deneysel çalışmalarda kullanılmıştır. Çalışmamızda, *Lemna gibba* L. bitkisinin toplandığı doğal suda pH, sıcaklık, BOİ₅, KOİ, TOK, O-PO₄⁻³, NH₄⁺-N, NO₂⁻-N, NO₃⁻-N, TC, ETC, ATC ve EATC parametreleri analizlenmiştir. *Lemna gibba* L. bitkisinin toplandığı doğal suyun fizikokimyasal özellikleri Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1. *Lemna gibba* L. bitkisinin toplandığı doğal suyun fizikokimyasal özellikleri

Parametre	Birim	Doğal su
pH	-	7,54±0,08
Sıcaklık	(°C)	19±0,7
BOİ ₅	mg/L	3,5±0,1
KOİ	mg/L	7,6±0,3
TOK	mg/L	3,0±0,2
O-PO ₄ ⁻³	mg/L	0,2±0,05
NH ₄ ⁺ -N	mg/L	<0,05
NO ₂ ⁻ -N	mg/L	<0,05
NO ₃ ⁻ -N	mg/L	0,84±0,01
TC	µg/L	DLA
ETC	µg/L	DLA
EATC	µg/L	DLA
ATC	µg/L	DLA

DLA: Dedeksiyon Limitinin Altında

3.3. Kimyasallar ve Reaktifler

Bu tez kapsamında kullanılan TC ve parçalanma ürünlerinin standartları Tablo 3.2’de verilmiştir.

Tablo 3.2. TC ve parçalanma ürünlerinin standartları

İlaç standartları	Marka	Saflık (%)
TC	Sigma Aldrich, (USA)	98
ETC	Agros Organics, (New Jersey, USA)	97
ATC	Agros Organics, (New Jersey, USA)	97
EATC	Agros Organics, (New Jersey, USA)	97

TC ve parçalanma ürünlerinin stok çözeltileri 1 ppm olacak şekilde hazırlanmıştır. Bu çalışmada TC ve parçalanma ürünlerinin ekstraksiyonunda kullanılan kimyasal malzemeler Tablo 3.3’de, diğer sarf malzemeler ve cihazlar ise Tablo 3.4’de verilmiştir.

Tablo 3.3. TC ve parçalanma ürünlerinin ekstraksiyonunda kullanılan kimyasal malzemeler

Kimyasalın adı	Marka	Moleküler formülü	Kullanıldığı Aşama
Diklorometan	Fisher Chemicals	CH ₂ Cl ₂	SPE
Metanol	Carlo Ebra	CH ₃ OH	Mobil Faz+SPE
Asetonitril	J.T. Baker	CH ₃ CN	Mobil Faz+SPE
Formik asit	J.T. Baker	CH ₂ O ₂	Mobil Faz+SPE
Hidroklorik asit	J.T. Baker	HCl	Ekstraksiyon
Sodyum hidroksit	Acros Organics	NaOH	Ekstraksiyon
Etilendiamin tetraasetikasit disodyum	Sigma Aldrich	Na ₂ EDTA	Ekstraksiyon
Amonyak çözeltisi	Carlo Ebra	NH ₃ .H ₂ O	Ekstraksiyon
Asetik asit	Sigma Aldrich	C ₂ H ₄ O ₂	Ekstraksiyon

Tablo 3.4. TC ve parçalanma ürünlerinin ekstraksiyonunda kullanılan diğer sarf malzemeler ve cihazlar

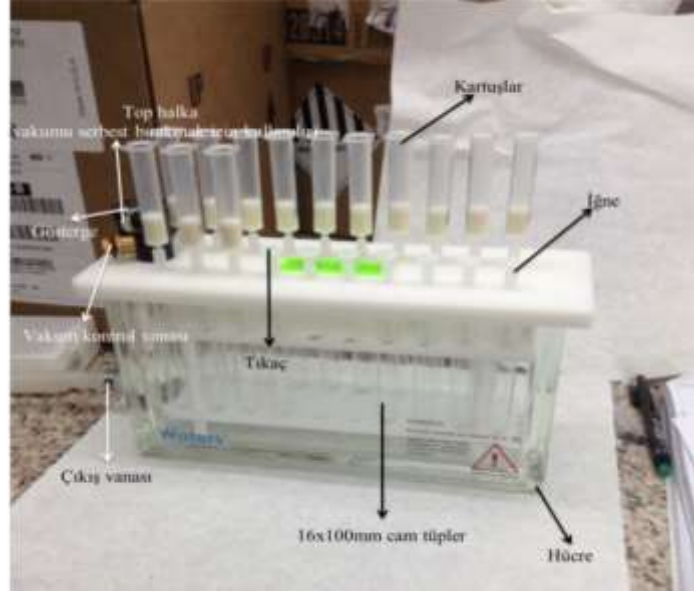
Sarf Malzemeler	Marka	Kullanıldığı Aşama
Oasis HLB	Waters	SPE
Oasis MAX	Waters	SPE
Elektrod	Shimadzu	LC-MS/MS
Ekstraksiyon manifoldu	Waters	SPE
Vakum pompası	Waters	SPE
Kolon	Waters	LC-MS/MS
Saf azot	Habaş	SPE
Azot uçurma sistemi	VLM	Ekstraksiyon
Santrifüj	Nüve NF400	Ekstraksiyon

3.4. SPE (Katı Faz Ekstraksiyonu)

Bu çalışma kapsamında alınan numunelerin ekstraksiyonunda SPE cihazı kullanılmıştır. SPE cihazı Waters firmasından temin edilmiştir. Kullanılan cihaz 2 kısımdan oluşmaktadır (Şekil 3.1). Bunlar ekstraksiyon manifoldu ve vakum pompasıdır. Bu doktora tezinde kullanılan ekstraksiyon manifoldunun genel görünümü Şekil 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.1. Katı faz ekstraksiyonunda kullanılan cihaz (SPE)



Şekil 3.2. Katı faz ekstraksiyonunda kullanılan ekstraksiyon manifoldunun genel görünümü

Antibiyotiklerin ekstraksiyonunda lyofilizasyon (Hirsch vd., 1999) veya sıvı-sıvı ekstraksiyon (Jen vd., 1998) gibi çeşitli teknikler kullanılmakla beraber en yaygın kullanılan teknik, hidrofilik-lipofilik dengelenmiş (HLB) kartuşlarıyla SPE'dir. Fatta vd. (2007) bazı yaygın SPE sorbentlerinin kullanımı araştırmış ve antibiyotikler için Oasis HLB'nin en iyi performans verenlerden olduğunu kanıtlamışlardır.

Bu doktora tezinde, ekstraksiyon işleminde Oasis HLB ve Oasis MAX kartuşları kullanılmıştır. Oasis HLB ve Oasis MAX kartuşlarının genel görünümü Şekil 3.3 ve 3.4'de, Oasis HLB ve MAX kartuşlarının teknik özellikleri sırasıyla, Tablo 3.5 ve Tablo 3.6'da verilmiştir.



Şekil 3.3. Çalışmamızda kullanılan Oasis HLB kartuşun genel görünümü



Şekil 3.4. Çalışmamızda kullanılan Oasis MAX kartuşun genel görünümü

Tablo 3.5. Oasis HLB kartuşunun teknik özellikleri

Teknik Özellikleri		
	Birim	Değer
Spesifik yüzey alanı	m ² /g	727-889
Ortalama por çapı	Å	73-89
Toplam por hacmi	cm ³ /g	1.18-1.44
Ortalama partikül çapı	µm	50-65
İnce içeriği	-	≤ %1,0

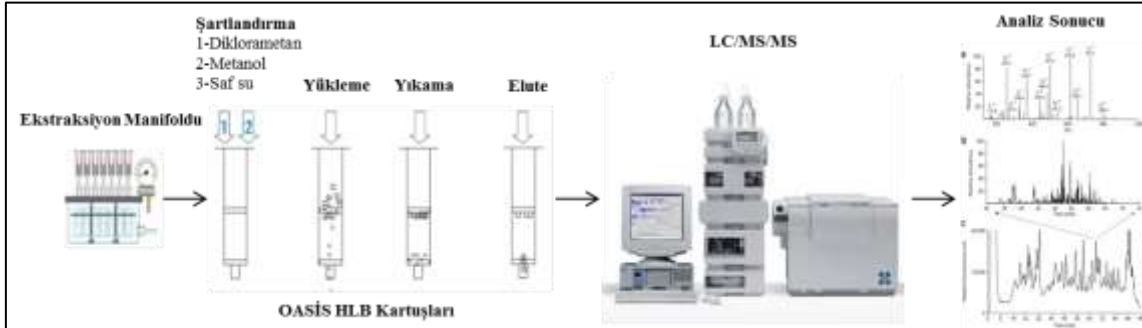
Tablo 3.6. Oasis MAX kartuşunun teknik özellikleri

Teknik Özellikleri		
	Birim	Değer
Spesifik yüzey alanı	m ² /g	727-889
Ortalama por çapı	Å	73-89
Toplam por hacmi	cm ³ /g	1.18-1.44
Ortalama partikül çapı	µm	25-35
İnce içeriği	-	≤ %1,0

Bu çalışmada, TC ve parçalanma ürünlerinin tespit edilmesi amacıyla Oasis HLB ve Oasis MAX kartuşları, ön şartlandırma, yükleme, yıkama ve elute işlemlerinden geçirilmiştir. Oasis HLB ve Oasis MAX için uygulanan işlemler aşağıda kısaca açıklanmıştır.

Oasis HLB için uygulanan işlemler:

- 1- **Ön Şartlandırma:** Oasis HLB kartuşları 6 mL diklorometan (metilen klorid), 6 mL metanol ve 0,5 g/L Na₂EDTA içeren 6 mL ultra saf su ile (0,01N HCl ile pH=3'e ayarlanmıştır) şartlandırılmıştır. Şartlandırma işlemi tamamlandıktan sonra örneklerin yüklenmesi işlemine geçilmiştir.
- 2- **Yükleme:** Şartlandırma işlemi tamamlanan Oasis HLB kartuşlarına önceden hazırlanmış olan atıksu örnekleri 3 mL/dk akış hızında olacak şekilde kartuşlardan geçirilmiştir. Bu işlemden sonra yıkama işlemine geçilmiştir.
- 3- **Yıkama:** Oasis HLB kartuşları 10 mL ultra saf su ile yıkanmış ve azot gazı altında kurutulmuştur. Bu işlemden sonra elute işlemine geçilmiştir.
- 4- **Elute:** Kurutulan kartuşlar 6 mL metanol ile elute edilmiş ve cam tüplere alınmıştır. Cam tüplere alınan elutlar azot gazı altında kurutulmuş ve tekrar 0,3 mL'ye yoğunlaştırılmıştır. Oasis HLB kartuşlarından geçirilen örneklerden elde edilen elutlar %5 NH₃.H₂O ile pH'sı 7'ye ayarlanmış ultrasafsu ile 8 mL'ye seyreltilmiştir. Yapılan işlemlere ait iş akım şeması Şekil 3.5'de özetlenmiştir.

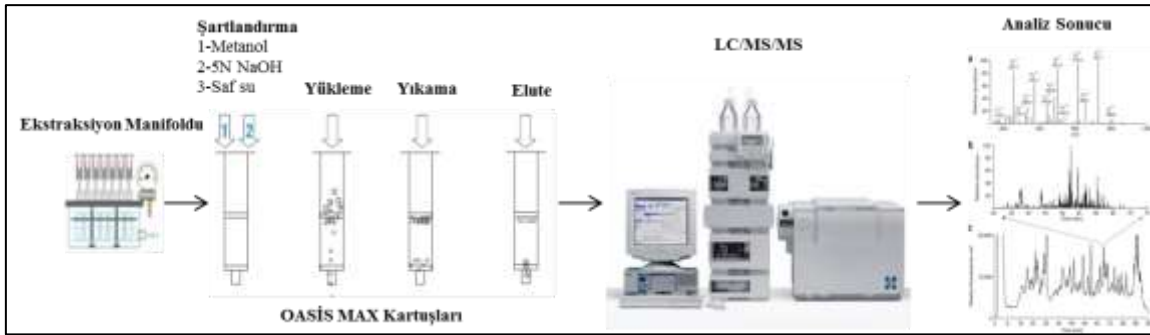


Şekil 3.5. Çalışmamızda kullanılan Oasis HLB için ekstraksiyon işlemi

Oasis MAX için uygulanan işlemler:

- 1- **Ön Şartlandırma:** Oasis MAX kartuşları 1 mL metanol, 1 mL 5N NaOH ve 1 mL ultrasafsu ile şartlandırılmıştır. Şartlandırma işleminden sonra örneklerin yüklenmesi işlemine geçilmiştir.
- 2- **Yükleme:** Oasis HLB kartuşundan elde edilen örnekler Oasis MAX kartuşlarından geçirilmiştir. Yükleme işlemi tamamlandıktan sonra yıkama işlemine geçilmiştir.

- 3- **Yıkama:** Oasis MAX kartuşları 1 mL %5'lik $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ çözeltisinden geçirilmiş ve 1 mL metanol ile yıkanmıştır. Yıkama işlemi tamamlandıktan sonra elute işlemine geçilmiştir.
- 4- **Elute:** Oasis MAX kartuşları 3 mL asetonitril/%0.1 formik asit içeren ultrasaf su (50/50, v/v) ile elute edilmiştir. Elde edilen elutlar 1,5 mL kalıncaya kadar azot gazı altında yoğunlaştırılmıştır. Daha sonra örnekler 2 mL'lik viallere alınmış ve UFLC-MS/MS'te analizlenmesi için hazırlanmıştır. Yapılan işlemlere ait iş akım şeması Şekil 3.6'da verilmiştir.



Şekil 3.6. Çalışmamızda kullanılan Oasis MAX için ekstraksiyon işlemi

3.5. TC ve Parçalanma Ürünlerinin Analizlenmesi

3.5.1. UFLC-MS/MS

Yüksek molekül ağırlıklı çoğu antibiyotik, gaz kromatografisinden (GC) ziyade sıvı kromatografisi (LC) ile analizlenmek için uygundur (Choi vd., 2007). Bu nedenle, bu doktora tez kapsamında TC ve parçalanma ürünlerinin tespit edilmesi amacıyla Shimadzu marka UFLC 3200 Qtrap LC-MS/MS cihazı kullanılmıştır (Şekil 3.7).



Şekil 3.7. Bu çalışmada kullanılan UFLC-MS/MS cihazının görünümü

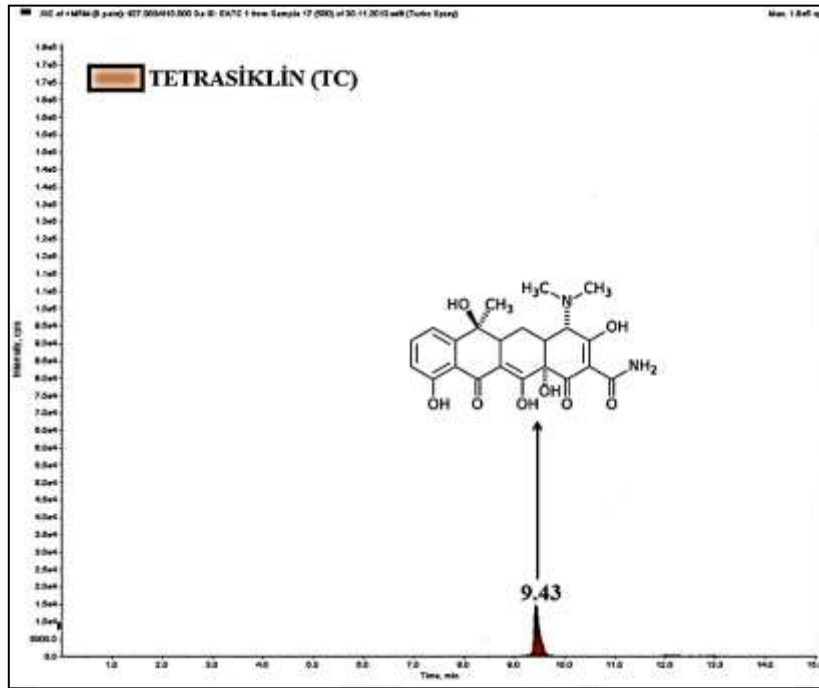
Bu çalışmada kullanılan UFLC-MS/MS cihazı, LC-20AD Shimadzu marka UFLC pompa, SIL-20A HT Shimadzu marka autosampler içerisindeki bazı modifikasyonlar ile 2000 mikrolitre enjeksiyon hacmine çıkarılmış, ısıtmalı bir kolon fırınına sahip Shimadzu marka likit kromatografi sistemine sahiptir. Kütle dedektörü ise AB Applied Biosystems marka triple quadrupole sahip 3200 Q trap ve iyonizasyon spreyleri olarak APCI ve ESI problemleri bulunmaktadır. Sistem için gerekli azot ise Nitrogen peak scientific marka azot jeneratörü ile karşılanmaktadır. LC-MS/MS kontrolü için Analyst 1.6 Instrument Control and Data Processing Software bilgisayar programı kullanılmaktadır.

UFLC-MS/MS metodu uygulanırken öncelikle standart manuel tuning ile MS-MS metodu uygulanmıştır. Standartın molekül ağırlığına göre iyonlaştırıcı probu seçilmiş, iyonlaştırıcı prob seçildikten sonra standart ile manuel tuning yapılmıştır. Standartın negatif veya pozitif iyonlaşma özelliğine bağlı olarak iyonlaştırma tipi seçilmiş (ESI+), iyonlaştırma tipi seçildikten sonra gaz ve sıcaklık ayarları yapılmıştır ve daha sonra toplam iyon kromatografisinden sistemin stabil olduğu gözlenip voltaj ayarları en büyük pik elde edildiği değeriye göre ayarlanmıştır. MS-MS metodu uygulandıktan sonra LC metoduna geçilmiştir. LC metodu uygulanırken kolon tipi olarak Waters ACQUITY UPLC BEH C18 kolonu (1.7µm; 2.1mm x 100 mm) kullanılmış ve akış hızı (0,2 mL/dk) ve kolon sıcaklığı (30 °C) ayarlanmıştır. Uygun mobil faz karışımı (Mobil Faz A: %0,1 formik asit içeren

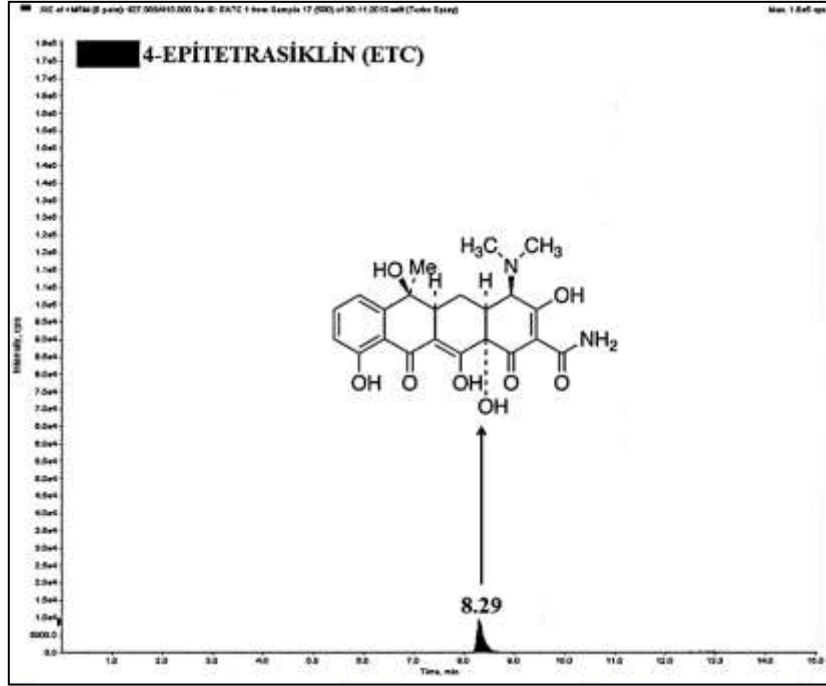
asetonitril; Mobil Faz B: %0,1 formik asit içeren ultra safsu) ve iyonlaştırmayı kolaylaştırmak için uygun iyonlaştırma ajanı seçilmiş LC metodu tamamlanmıştır. LC metodu tamamlandıktan sonra LC metodu ile MS metodu birleştirilmiştir. Metot uygulandıktan sonra alıkonma zamanına bağlı olarak tespit süreleri belirlenmiş ve numune konsantrasyonuna göre kalibrasyon doğruları çizilmiştir.

3.5.2. TC ve Parçalanma Ürünlerinin Tespit Süreleri

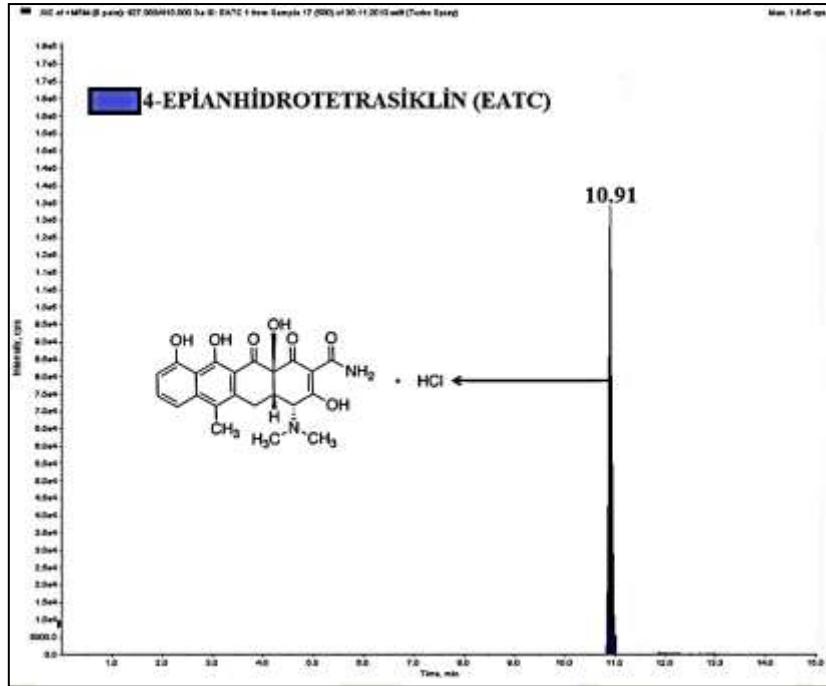
TC ve parçalanma ürünlerinin (ETC, EATC, ATC) tespit süreleri sırasıyla Şekil 3.8, 3.9, 3.10 ve Şekil 3.11’de verilmiştir.



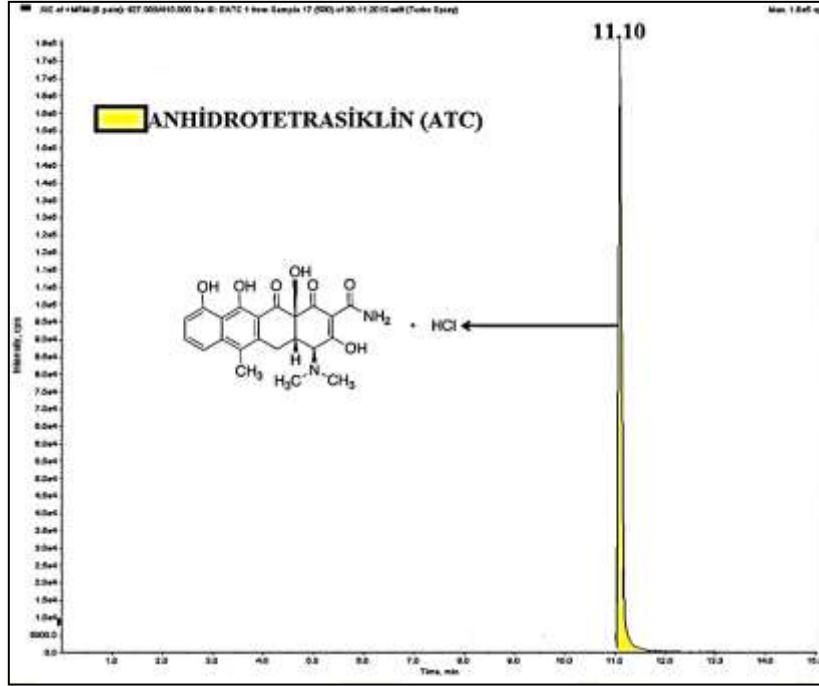
Şekil 3.8. TC için belirlenen tespit süresi



Şekil 3.9. ETC için belirlenen tespit süresi



Şekil 3.10. EATC için belirlenen tespit süresi



Şekil 3.11. ATC için belirlenen tespit süresi

Şekil 3.8, 3.9, 3.10 ve Şekil 3.11'e göre TC, ETC, EATC ve ATC için tespit süreleri, sırasıyla 8.29, 9.43, 10.91 ve 11.10 dk. olarak tespit edilmiştir.

3.5.3. Kalibrasyon Eğrilerinin Hazırlanması

Kalibrasyon eğrilerinin çıkarılması amacıyla 0,1-0,5-1, 2, 3, 4, 5, 10, 30, 50, 100, 300 ve 500 µg/L konsantrasyonlarında standart çözeltiler hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler kalibrasyon eğrilerinin çıkartılması için hemen analizlenmiştir. Analiz sonuçlarına göre TC, ETC, EATC ve ATC için elde edilen kalibrasyon eğrileri sırasıyla EK-1, EK-2, EK-3 ve EK-4'de verilmiştir.

TC ve parçalanma ürünlerinin LOD (Dedeksiyon Limiti) ve LOQ (Ölçüm Limiti) değerleri hesaplanmış ve elde edilen değerler Tablo 3.7'de verilmiştir.

Tablo 3.7. TC ve parçalanma ürünlerinin LOD, LOQ ve R² değerleri

Antibiyotik	LOD (µg/L)	LOQ (µg/L)	R ²
TC	0,307	0,930	0,9998
ETC	0,333	1,009	0,9996
EATC	0,479	1,452	0,9850
ATC	0,733	2,220	0,9761

LOD değerleri; kalibrasyon eğrisinin eğimi ve standart hataya bağlı olarak aşağıda verilen denkleme göre hesaplanmaktadır.

$$\text{LOD}=3.3 (\text{SD}/\text{S}) \quad (3.1)$$

LOQ değerleri; kalibrasyon eğrisinin eğimi ve standart hataya bağlı olarak aşağıda verilen denkleme göre hesaplanmaktadır.

$$\text{LOQ}=10 (\text{SD}/\text{S}) \quad (3.2)$$

(3.1) ve (3.2) numaralı denklemlerde S: kalibrasyon eğrisinin eğimini, SD: Standart hatayı ifade etmektedir.

3.6. Laboratuvar Ölçekli Çalışmalar

Laboratuvar şartları altında gerçekleştirilen çalışmalarda, reaktör olarak 600 mL ölçekli cam beherler kullanılmıştır. Doğal ortamından toplanan *Lemna gibba* L. bitkisi yaş ağırlıkça 5 g olacak şekilde hassas terazide tartılmış ve reaktörlere eklenmiştir (Şekil 3.12). *Lemna gibba* L. içeren reaktörler bitkili reaktörler olarak, *Lemna gibba* L. içermeyen reaktörler kontrol reaktörleri olarak kullanılmıştır. Hazırlanan 50, 100 ve 300 µg/L TC, ETC, EATC ve ATC çözeltileri her bir reaktöre 400 mL olacak şekilde ilave edilmiştir. Daha sonra içerisine bitki besin maddelerini içeren Hoagland çözeltisinden %1 oranında eklenerek deneysel çalışmalara başlanmıştır.

Çalışmamızda kullanılan Hoagland çözeltisi hidroponik bir nutrient çözeltisi olup Hoagland ve Arnon tarafından 1933 yılında geliştirilmiştir. Hoagland çözeltisi, bilim dünyasında bitkilerin büyümesi için en çok tercih edilen çözelti kompozisyonlarından birisidir. Hoagland çözeltisi bitki büyümesi için gerekli olan her nutrienti sağlar ve çok çeşitli bitki türlerinin büyümesi için uygundur. Bu nedenle, çalışmamızda Hoagland çözeltisi kullanılmıştır. 1933 yılında Hoagland tarafından tariflenen çözelti, defalarca modifiye edilmiştir. Ancak her bir elementin orjinal konsantrasyonları şöyledir: N: 210 mg/L; K: 235 mg/L; Ca: 200 mg/L; P: 31 mg/L; S: 64 mg/L; Mg: 48 mg/L; B: 0.5 mg/L; Fe: 1-5 mg/L; Mn: 0.5 mg/L; Zn: 0.05 mg/L; Cu: 0.02 mg/L; Mo: 0.01 mg/L.



Şekil 3.12. Laboratuvar ölçekli reaktörlerin görünümü

3.6.1. Su ve Bitki Örneklerinin Hazırlanması ve Analizlenmesi

50, 100 ve 300 $\mu\text{g/L}$ konsantrasyonlarında TC, ETC, EATC ve ATC içeren bitkili reaktörlerden ve kontrol reaktörlerinden 2-4-8-12 saat-1-2-3-4-5-6-7-8-9-10. günlerde su örnekleri alınmıştır. Alınan su örnekleri 0,45 mikron filtrelerden geçirilerek 1,5 mL olacak şekilde steril şırıngayla çekilmiş ve 2 mL'lik viallere koyulmuştur (Şekil 3.13).



Şekil 3.13. Çalışmada kullanılan vialler

Laboratuvar ölçekli yapılan çalışmalarda, hazırlanan TC, ETC, EATC ve ATC çözeltilerine eklenen Hoagland çözeltisinin analiz sonuçları üzerinde belirgin etkisi bulunup bulunmadığını tespit etmek amacıyla bazı su örnekleri hem SPE işleminden geçirilmiş hem de SPE işleminden geçirilmeden analize tabi tutulmuştur. Elde edilen analiz sonuçlarına göre, %1 oranında ilave edilen Hoagland çözeltisinin analiz sonuçlarına herhangi bir etki etmediği görülmüştür. Bu nedenle, su örnekleri için SPE prosedürü uygulanmamıştır. Ayrıca, bitkili reaktörlerden *Lemna gibba* L. bitkisi 5 g olacak şekilde hasatlanmıştır. Hasatlanan 5 g *Lemna gibba* L. bitkisi steril petri kutularına koyulmuş ve oda sıcaklığında 2 gün süreyle kurutulmuştur (Şekil 3.14). Kurutulan bitkiler ekstraksiyon işlemi için hazırlanmıştır.

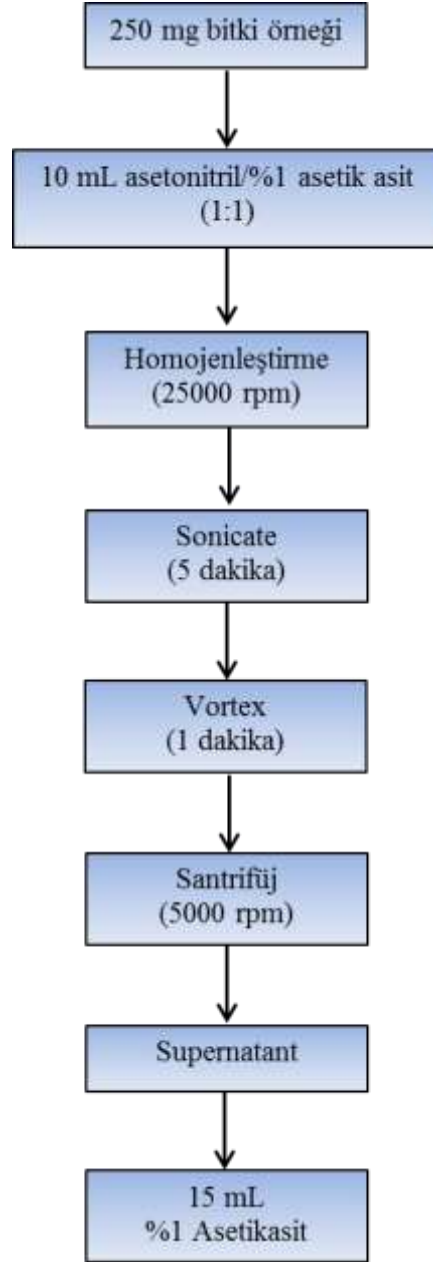


Şekil 3.14. Çalışmada kurutulan *Lemna gibba* L. bitkisinin görünümü

Hasatlanan bitki örneklerinin ekstraksiyonu Lillenberg vd. (2010) tarafından kullanılan metoda göre gerçekleştirilmiştir. Reaktörlerden hasatlanan bitki örnekleri kurutulduktan sonra havanda ezilmiş, toz haline getirilmiş ve 250 mg olacak şekilde hassas terazide tartılmıştır. Sonra bitki örnekleri cam tüplere alınmış ve üzerlerine 10 mL asetinitril/%1 asetik asit (1/1, v/v) eklenmiştir. Örnekler, 5 dakika sonicate yapılmış, 1 dakika vortexlenmiş ve 5000 rpm’de santrifüjlenmiştir. Santrifüj tüpü içerisinde toz halinde bulunan bitki örnekleri çökelmiş ve supernatant kısmı katı kısımdan ayrılmıştır. Supernatant kısmı daha sonra cam tüplere alınmış ve azot gazı altında kurutulmuştur. Sonra 15 mL %1 asetik asit ilave edilmiştir. Daha sonra 1,0 mL kalıncaya kadar azot gazı altında uçurulmuştur. Azot uçurma işlemi azot evaporator kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.15). Elde edilen numuneler ultrasafsu ile 15 mL’ye tamamlanmış ve Bölüm 3.4’de belirtilen SPE işleminden geçirilmiştir. SPE işleminden elde edilen numuneler UFLC-MS/MS’te analizlenmiştir. Bitki örneklerinin ekstraksiyonunda izlenen yöntem Şekil 3.16’da verilmiştir.



Şekil 3.15. Bu çalışmada kullanılan VLM marka azot evaporatorün genel görünümü



Şekil 3.16. Bitki örneklerinin ekstraksiyonunda izlenen yöntem

3.7. Pilot Tesis Çalışmaları

3.7.1. Elazığ Belediyesi Atıksu Arıtma Tesisi

EBAAT, Elazığ-Bingöl karayolu 17. km'sinde yer almaktadır. EBAAT'nin yeri Şekil 3.17'de, akış diyagramı Şekil 3.18'de verilmiştir.

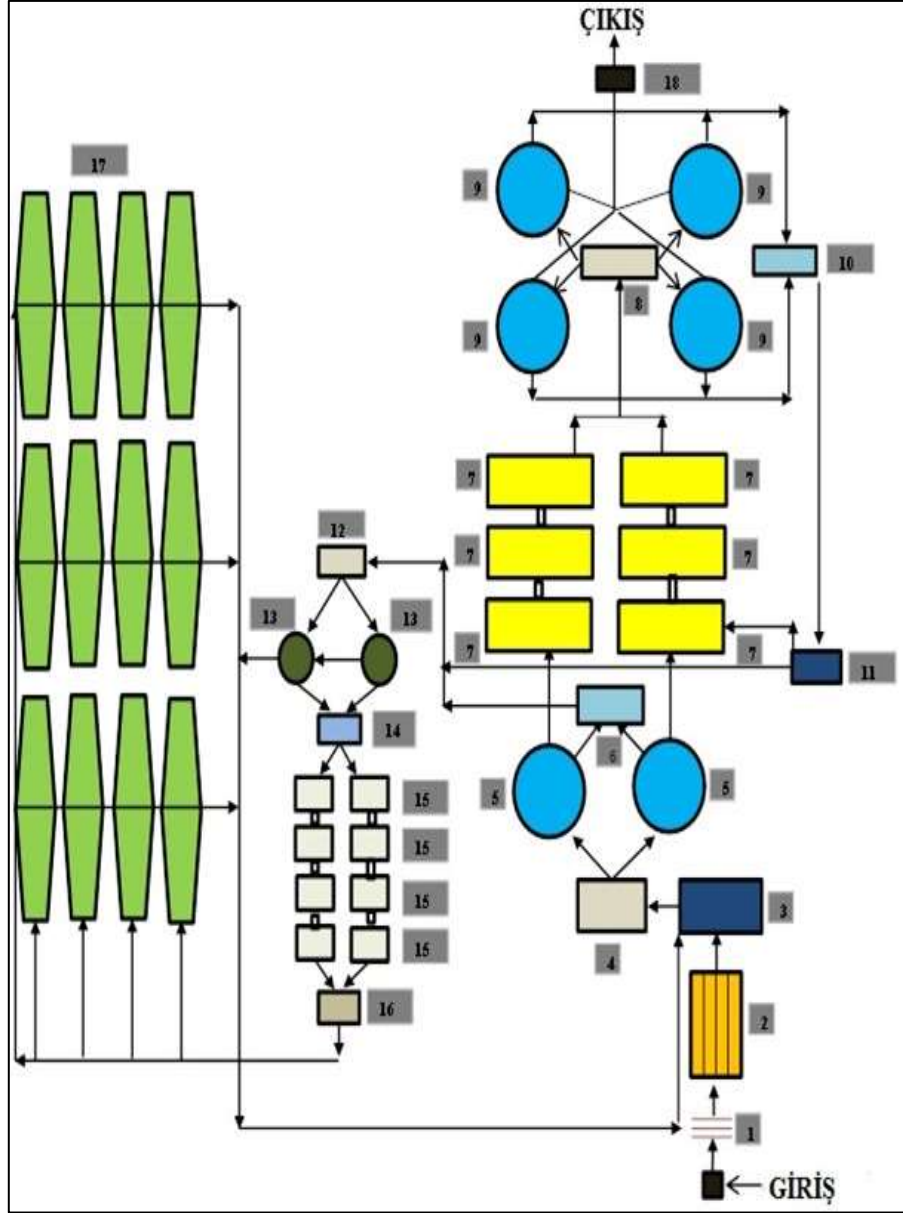


Şekil 3.17. EBAAT'nin yeri

İller Bankası tarafından EBAAT projelendirilirken, Elazığ ilinin gelecekteki nüfusu ve değişik endüstrilere ait eşdeğer nüfusu alınarak 2000 ve 2020 yıllarına göre gerekli hesaplamalar yapılmıştır. Hesaplamalara göre, Elazığ ilinin 2020 yılında nüfusunun 512,956 kişi olacağı ve kişi başı kullanılan su miktarının 250 L/kişi.gün olacağı tahmin edilmektedir. Projede, kullanılan suyun %70'inin kanalizasyona verileceği kabul edilmiştir. Arıtma tesisi, 2000 yılına göre proje debisi 820 L/sn olarak; 2020 yılı için ise 1671 L/sn olarak 2 kademeli olacak şekilde projelendirilmiştir.

1994 yılında işletmeye alınan EBAAT için 2007 yılında, yüksek yatırımlı çevre projeleri kapsamında Avrupa Birliği Bölgesel Kalkınma Programı çerçevesinde revizyon projesi hazırlanmıştır. Revizyon, Kehli Deresi boyunca bulunan tarımsal arazilerin kirlenmemesi, deşarj edilen atıksuların insan sağlığını olumsuz etkilememesi ve Keban Baraj Gölü Havzası'nın kirlenmemesi için yapılmıştır. 2007 yılında arıtma tesisi kapasite olarak büyütülmemiş sadece bazı ünitelerinde revizyona gidilmiştir. Bu revizyonlar arasında; mekanik ince ızgaranın sisteme eklenmesi ve betonarme kısmının yenilenmesi, kum tutucu sisteminin yenilenmesi (havalandırılmalı kum tutucu yapılması), burgulu pompa yerine santrifüj pompa kullanılması, ön çökeltim havuzlarının ve havalandırma havuzlarının betonarme kısımlarının yenilenmesi, son çökeltim havuzunun sıyrıcı paletlerinin değiştirilmesi, yoğunlaştırma havuzunun palet sisteminin değiştirilmesi, UV

dezenfeksiyon sisteminin eklenmesi ve çamur kurutma yatakları yerine Belt Pres sisteminin kurulması sayılabilir.



(1)İnce ızgara, (2) Kum tutucu, (3) Burgulu pompa, (4) Dağıtım yapısı, (5) Ön çökelme havuzları, (6) Teleskopik vana, (7) Havalandırma havuzları, (8) Dağıtım yapısı, (9) Son çökeltme havuzları, (10), Teleskopik vana, (11) Burgulu pompa, (12) Dağıtım yapısı, (13) Çamur yoğunlaştırma havuzları, (14) Yoğun çamur pompa odası, (15) Çamur çürütme havuzları, (16) Çürümüş çamur pompa odası, (17) Çamur kurutma yatakları, (Belt press ünitesi bulunmaktadır, ancak işletilmemektedir) (18) UV dezenfeksiyon (UV dezenfeksiyon ünitesi işletilmemektedir)

Şekil 3.18. EBAAT'nin akış diyagramı

EBAAT bu değişikliklerden sonra 2008 yılında tekrar faaliyete geçmiştir (Topal ve Arslan Topal, 2011).

EBAAT, klasik aktif çamur sistemi prensibine göre projelendirilmiş olup 3 temel mekanizma ile (ön arıtma, biyolojik arıtma ve çamur bertarafı) işletilmektedir. EBAAT’nden çıkan atıksular Kehli Deresi’ne deşarj edilmekte ve Kehli Deresi vasıtasıyla maksimum su kotu 845m olan Keban Baraj Gölü’ne dökülmektedir (Topal ve Arslan Topal, 2011). (Şekil 3.19).



Şekil 3.19. EBAAT çıkış sularının deşarj edildiği alıcı ortam

3.7.2. Pilot Ölçekli Reaktörler

Bu doktora tezinde kullanılan pilot ölçekli reaktörlerin çapı yaklaşık 41 cm, su derinliği ise 3 cm’dir (Şekil 3.20). Pilot ölçekli reaktörlerin yapılması, kurulması, işletmeye alınması ve optimizasyon çalışmalarının tamamlanması yaklaşık olarak 3 ay sürmüştür (Şekil 3.21). Hazırlanan pilot ölçekli reaktörlere, EBAAT çıkış atıksuları verilmiştir. *Lemna gibba* L. bitkisi yaş ağırlıkça tartılmış (50 gr) ve pilot ölçekli reaktörlere eklenmiştir. Çalışmada, 4 adet reaktör kullanılmıştır. Bunlardan, *Lemna gibba* L. içermeyen reaktör kontrol reaktörü olarak, *Lemna gibba* L. içeren reaktörler ise bitkili reaktörler olarak kullanılmıştır. Bitkili reaktörlerden ikisi yedek reaktörler olarak

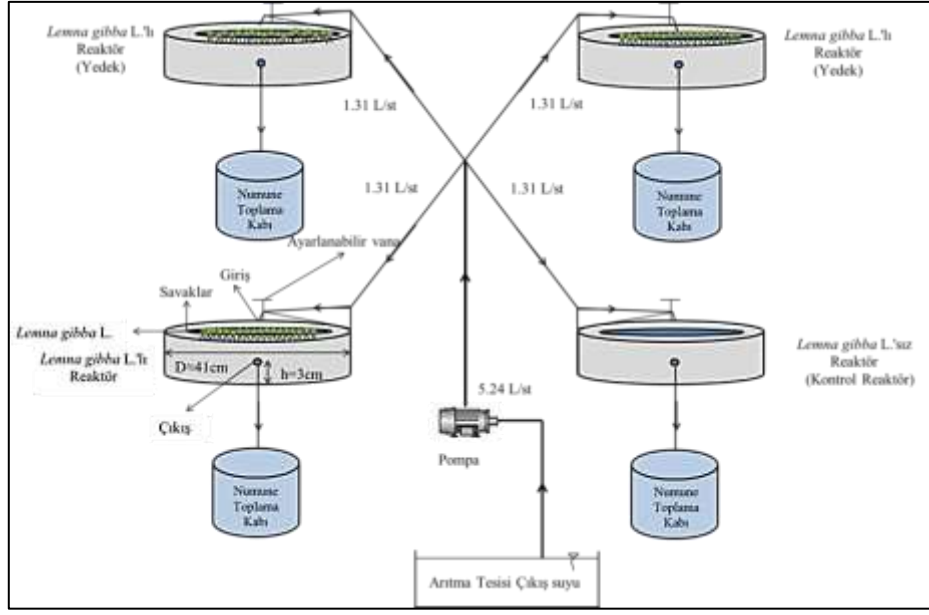
kullanılmıştır (Şekil 3.22 ve 3.23). Arıtma tesisi son çöktürme havuzunun hidrolik bekleme süresi (HBS) ile pilot ölçekli reaktörlerin HBS aynı olacak şekilde ayarlanmıştır (HBS= 3st). Pompanın debisi yaklaşık 5,24 L/st olacak şekilde, her bir reaktöre giren atıksuyun debisi ise yaklaşık 1,31 L/st olacak şekilde ayarlanmıştır.



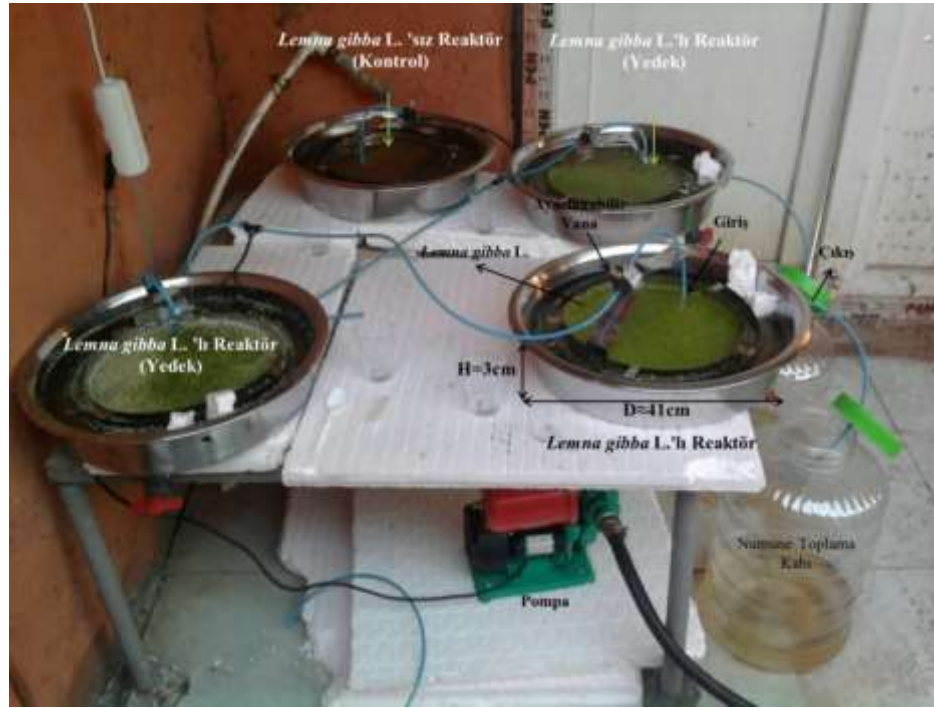
Şekil 3.20 Pilot ölçekli reaktör



Şekil 3.21. Pilot ölçekli reaktörlerin kurulumu ve işletmeye alınması



Şekil 3.22. Pilot ölçekli reaktörlerin şematik görünümü



Şekil 3.23. Pilot ölçekli reaktörlerin genel görünümü

Bu tez çalışmasında kullanılan TAIFU marka pompanın görünümü Şekil 3.24.'de, teknik özellikleri ise Tablo 3.8'de verilmiştir.



Şekil 3.24. Çalışmamızda kullanılan su pompasının genel görünümü

Tablo 3.8. Su pompasının teknik özellikleri

Özellik	Değer
Q_{max}	35 L/dk
H_{max}	32m
Volt	220
Hertz	50
Kw	0,37
HP	0,5

3.7.3. Atıksu ve Bitki Örneklerinin Hazırlanması ve Analizlenmesi

EBAAT giriş ve çıkış atıksularından 24 saatlik kompozit numuneler alınmıştır (Şekil 3.25). Numune alma noktalarına ait UTM WGS84 6^o'lık koordinatlar Tablo 3.9'da verilmiştir. Çalışmamızda kullanılan Magellan marka GPS'in genel görünümü Şekil 3.26'da verilmiştir.



Şekil 3.25. EBAAT numune alma noktaları

Tablo 3.9. EBAAT numune alma noktalarına ait koordinatlar

	Numune alma noktaları*	
	Arıtma Tesisi Giriş	Arıtma Tesisi Çıkış
Y	529256	529401
X	4271844	4271832

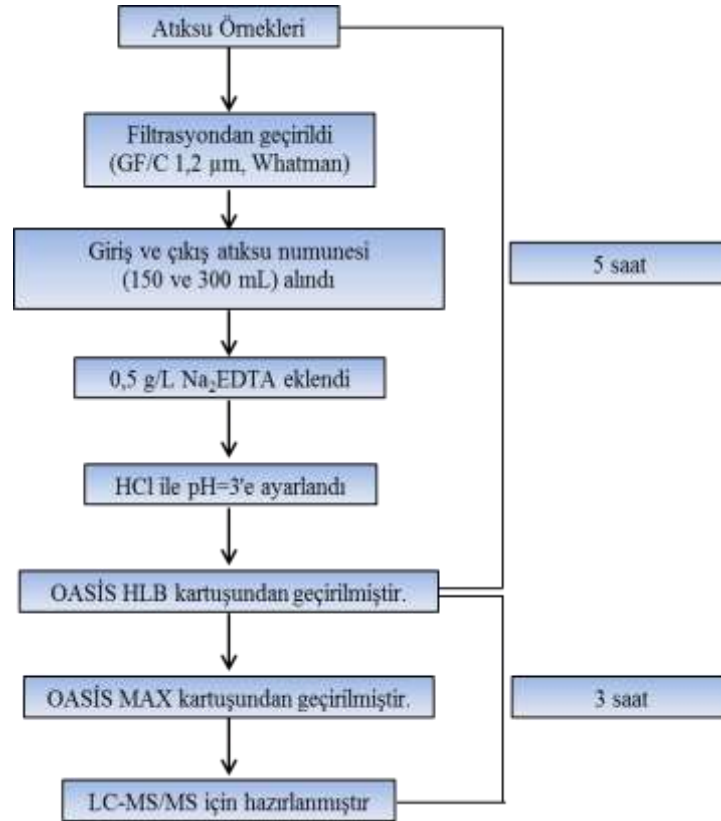
*Ölçümler Magellan eXplorist 510 (Santa Clara, USA) aleti kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.26. Çalışmamızda kullanılan Magellan Marka GPS'in genel görünümü

Numune kapları kullanılmadan önce 0,25 g/L Na₂EDTA çözeltisiyle, daha sonra metanolle (1/1, v/v) yıkanmış ve ultrasonla çalkalanmıştır. Numune kapları oda sıcaklığında 1 gün boyunca kurutulmuştur. Alınan atıksu numuneleri numune kaplarına koyulmuş ve Fırat Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Laboratuvarına getirilmiştir. Atıksu numuneleri ekstraksiyon işlemi için hazırlanmıştır.

Atıksu örneklerinin ekstraksiyon işlemi Jia vd. (2009) tarafından belirtilen metoda göre gerçekleştirilmiştir. Atıksu numuneleri filtre kağıdından (GF/C 1,2 µm, Whatman) geçirilmiştir. Filtrasyondan sonra giriş atıksu numunelerinden 150 mL ve çıkış atıksu numunelerinden 300 mL alınmıştır. Numune kaplarına koyulan atıksu numunelerinin içerisine 0,5g/L Na₂EDTA eklenmiş ve 0,01N HCl asit ile pH'sı 3'e ayarlanmıştır. pH'sı ayarlanan atıksu örnekleri Bölüm 3.4'te belirtildiği gibi SPE işleminden geçirilmiştir. Ekstraksiyon işleminden sonra atıksu örnekleri 2 mL'lik viallere alınmış ve UFLC-MS/MS cihazıyla TC ve parçalanma ürünleri tespit edilmiştir. Atıksu örneklerinin ekstraksiyonunda izlenen yöntem Şekil 3.27'de verilmiştir.



Şekil 3.27. Atıksu örneklerinin ekstraksiyonunda izlenen yöntem

EBAAT çıkış atıksularının verildiği bitkili reaktörden 24 saat aralıklarla 13 gün boyunca 5 gr *Lemna gibba* L. bitkisi hasatlanmış ve steril numune kaplarına koyulmuştur (Şekil 3.28). Numune kaplarına koyulan bitki örnekleri Fırat Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Laboratuvarına getirilmiş ve steril petri kutularına koyularak kurutmak amacıyla oda sıcaklığında karanlıkta 2 gün süreyle bekletilmiştir. Kurutulan bitki örnekleri ekstraksiyon işlemi için hazırlanmıştır. Hasatlanan bitki örneklerinin ekstraksiyonu Bölüm 3.5.1’de açıklandığı şekilde yapılmış ve Bölüm 3.3’de verilen SPE işleminden geçirilmiştir. Elde edilen örneklerde TC ve parçalanma ürünleri UFLC-MS/MS cihazıyla tespit edilmiştir. Analizler üç paralel olacak şekilde gerçekleştirilmiştir



Şekil 3.28. Bitki örneklerine ait fotoğraflar

3.8. Fizikokimyasal Parametrelerin Analizlenmesi

EBAAT giriş ve çıkış atıksuları ile pilot ölçekli reaktörlerin giriş ve çıkış atıksularında pH, sıcaklık, Eİ, AKM, BOİ₅, KOİ, TOK, O-PO₄⁻³, NH₄⁺-N, NO₂⁻-N ve NO₃⁻-N parametreleri analizlenmiştir. *Lemna gibba* L. bitkisinin doğal suyunda ise bazı fizikokimyasal parametreler (pH, sıcaklık, BOİ₅, KOİ, TOK, O-PO₄⁻³, NH₄⁺-N, NO₂⁻-N ve NO₃⁻-N) analizlenmiştir. pH, sıcaklık ve Eİ ölçümleri Hach Lange 30d pH ve Elektriksel İletkenlik Ölçer aleti ile arazide gerçekleştirilmiştir. AKM konsantrasyonları Standart Metotlara göre belirlenmiştir (APHA vd., 1998). BOİ₅, TOK, NH₄⁺-N, NO₂⁻-N, NO₃⁻-N ölçümleri Hach Lange DR3800 model spektrofotometre cihazı ile (Şekil 3.29) KOİ, O-PO₄⁻³ ölçümleri ise Nova60 spektroquant cihazı ile (Şekil 3.30) gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.29. Çalışmamızda kullanılan Hach Lange DR3800 spektrofotometrenin görünümü



Şekil 3.30. Çalışmamızda kullanılan Nova60 spektroquant aletinin görünümü

3.9. İstatistiksel Analizler

Bu tez kapsamında çalışmalardan elde edilen verilerin istatistiksel olarak değerlendirilmesi IBM SPSS Statistics 21.0 istatistik programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Verilerin istatistiksel değerlendirilmesinde kullanılan bilgisayar programına ait örnek çıktıların görünümü sırasıyla EK-5 ve EK-6’da verilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Genel

Farmasötiklerin bir kısmı metabolizma tarafından kullanılırken, kullanılmayan kısmı idrar ve dışkı yoluyla kanalizasyona ve oradan da arıtma tesisine ulaşır. Atıksu arıtma tesislerindeki farmasötikler ve metabolitleri farklı kimyasal yapılarından dolayı farklı oranlarda arıtılmış veya hiç arıtılmamış formlarda alıcı ortamlara verilmektedir. Biyolojik olarak bozunmayan bu maddeler alıcı ortamlara deşarj edildiğinde biyolojik birikim göstererek canlıları olumsuz yönde etkiler. İlaçların gideriminde, ileri oksidatif prosesler, aktif karbon adsorpsiyonu, membran filtrasyonu ve membran bioreaktörler gibi bazı ileri giderim teknolojileri kullanılmaktadır (Fent vd., 2006; Radjenovic vd., 2007; Kim vd., 2007; Aga, 2008; Dordio vd., 2010). Bu teknolojiler genellikle önemli derecede dış enerji gereksinimi duyan karmaşık ve pahalı sistemlerdir ve yaygın olarak kullanılmamaktadırlar. Bu nedenle de özellikle son yıllarda birçok kirleticinin giderimi ile ilgili yapılan çalışmalarda düşük maliyetli, az insan güçlü ve düşük enerji tüketimli su bitkili arıtma sistemleri gündemdedir. Su bitkili arıtma sistemleri; yüzen bitkiler, köklü bitkiler ve batık bitkilerden oluşan arıtma sistemleridir. Suda yaşayan bitkiler adsorpsiyon ve/veya absorpsiyonla kirleticileri giderir. Giderim verimi kirleticinin çeşidi ile bitki türüne bağlıdır.

Bu doktora tez çalışmasının amacı, yaygın bir kullanım alanına ve geniş bir yarı ömre sahip olan, idrar ve dışkıda görülen TC ve parçalanma ürünlerinin *Lemna gibba* L. tarafından giderim etkinliğinin belirlenmesidir. Bu amaç için aşağıda belirtilen çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Bu doktora tez çalışması, laboratuvar ölçekli çalışma ve pilot ölçekli çalışma olmak üzere iki aşamada yürütülmüştür. Birinci aşama laboratuvar şartları altında kesikli sistemde gerçekleştirilmiştir. Hoagland (bitki besin çözeltisi) çözeltisi içeren her bir reaktöre ayrı ayrı TC ve parçalanma ürünlerinin farklı konsantrasyonları eklenmiştir. Daha sonra ortama *Lemna gibba* L. bitkisi yerleştirilmiştir. *Lemna gibba* L. tarafından TC ve parçalanma ürünlerinin hangi düzeyde alınıp giderildiği belirlenmiştir. İkinci aşamada ise, EBAAT son çökeltme havuzu çıkış sularının alındığı pilot ölçekli kesiksiz bir sisteme adapte edilen *Lemna gibba* L. bitkisinin bu ortamda var olan TC ve parçalanma

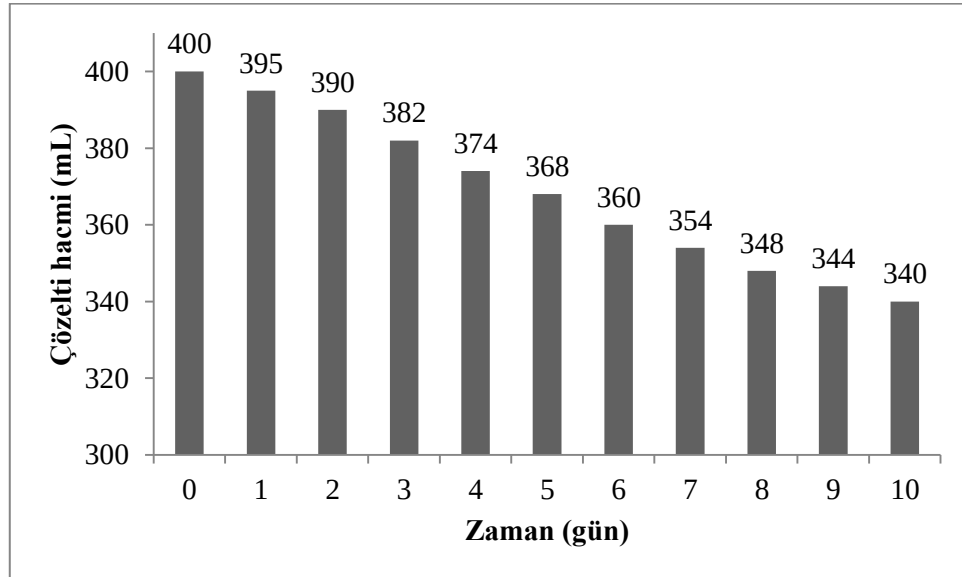
ürünlerini hangi düzeyde alıp giderdiği saptanmıştır. Ayrıca, arıtma tesisi giriş ve çıkış sularında TC ve parçalanma ürünleri tespit edilmiştir. TC ve parçalanma ürünlerinin miktarlarını belirlemek için Jia vd. (2009)'nin kullandığı yöntem modifiye edilmiş ve analizler LC-MS/MS'de yapılmıştır. Arıtma tesisi giriş ve çıkış suyunda, pH, sıcaklık, EI, AKM, KOİ, BOİ₅, TOK, azot (amonyum, nitrit, nitrat) ve fosfor (ortofosfat) konsantrasyonları belirlenmiştir.

Bu tez çalışmasında, *Lemna gibba* L.'nin TC ve parçalanma ürünlerinin giderimindeki etkinliği belirlenmiş ve elde edilen bulgular aşağıda tartışılmıştır.

4.2. Laboratuvar Ölçekli Çalışmalar

4.2.1. Çözeltilerde TC, ETC, EATC ve ATC Giderim Verimleri

Laboratuvar ölçekli çalışmalarda kullanılan reaktörlerde HBS'ne bağlı olarak 10 gün boyunca ölçülen çözelti hacimleri Şekil 4.1'de verilmiştir



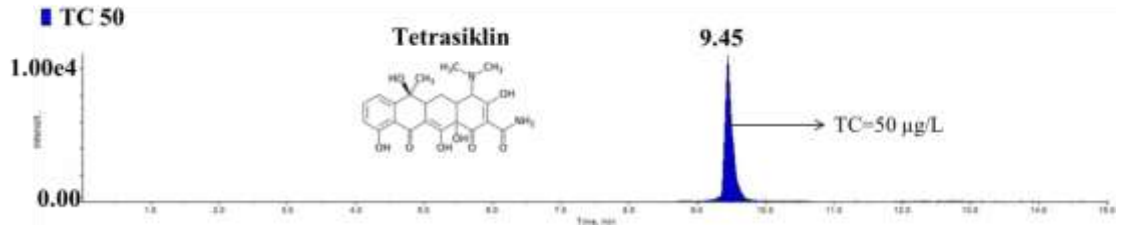
Şekil 4.1. HBS'ne göre çözelti hacimlerinin değişimi

Şekil 4.1'den de görüldüğü gibi HBS arttıkça çözelti hacimleri azalmış ve 10 gün sonunda çözelti hacmi 400 mL'den 340 mL'ye düşmüştür. Bu düşüşün sebebi, deneysel

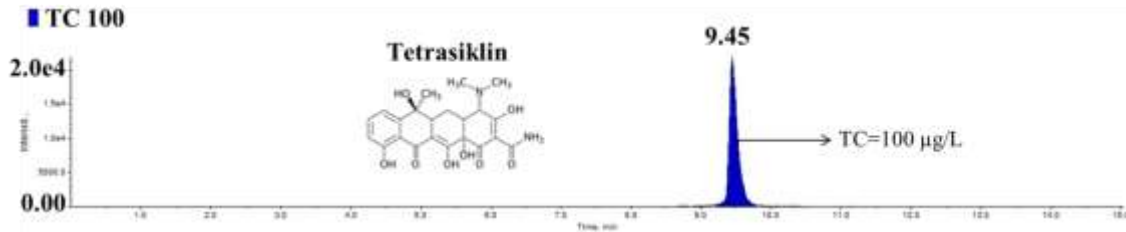
çalışmaların oda sıcaklığında yürütülmesinden dolayı sıcaklığa bağlı olarak reaktörlerde buharlaşmanın meydana gelmesidir.

4.2.1.1. Başlangıç TC Konsantrasyonunun Etkisi

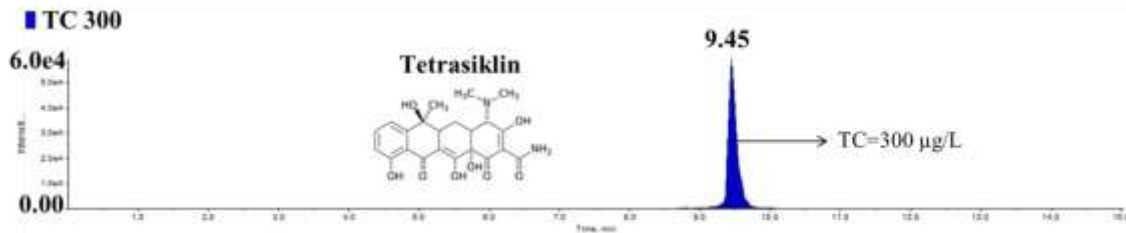
Oda sıcaklığında ve farklı HBS'nde başlangıç TC konsantrasyonunun *Lemna gibba* L.'nin giderim verimi üzerine etkisi 50, 100 ve 300 µg/L konsantrasyonlarında araştırılmıştır. Hazırlanan çözeltilerin başlangıç konsantrasyonlarına (TC50, TC100 ve TC300) ait kromotogramlar sırasıyla, Şekil 4.2a, b ve c'de verilmiştir.



(a) TC50



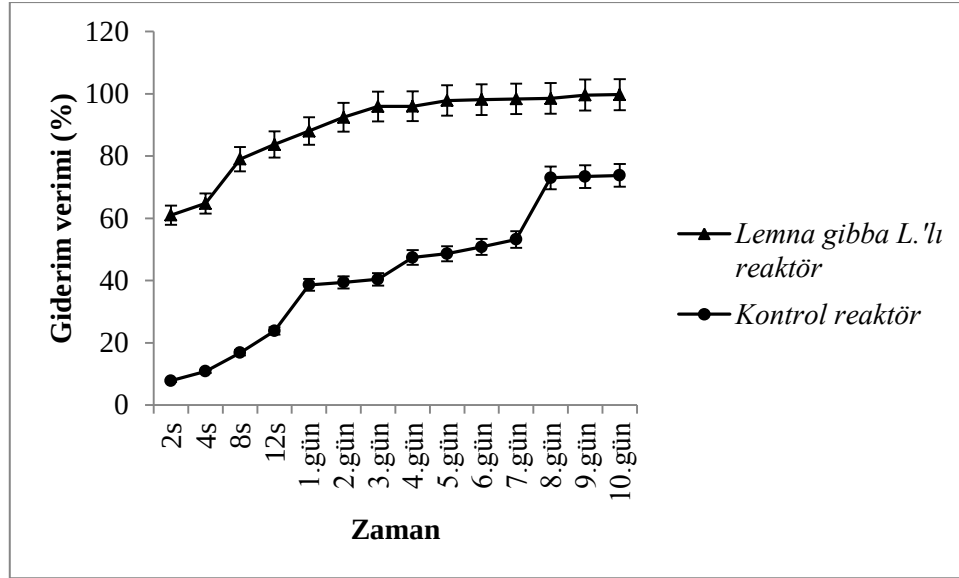
(b) TC100



(c) TC300

Şekil 4.2. Başlangıç TC konsantrasyonlarına ait kromotogramlar (a) 50 µg/L TC; (b) 100 µg/L TC; (c) 300 µg/L TC

Farklı HBS'ne bağlı olarak TC giderim veriminin değişimi, TC50, TC100 ve TC300 için sırasıyla Şekil 4.3, 4.4 ve 4.5'de verilmiştir. *Lemna gibba* L. bitkisini içeren ve içermeyen (kontrol) reaktörlerde HBS arttıkça giderim veriminin arttığı görülmektedir.



Şekil 4.3. TC giderim veriminin değişimi ($C_0 = 50 \mu\text{g/L}$ TC)

Şekil 4.3' den de görüldüğü gibi, *Lemna gibba* L.'lı reaktörde en yüksek TC giderim verimi 10. günde $99,8 \pm 4,1$ olarak, en düşük giderim verimi ise 2. saatte $61 \pm 3,0$ olarak gerçekleşmiştir. *Lemna gibba* L.'lı TC gideriminin $61 \pm 3,0$ 'i 2 saatlik HBS'nde gerçekleşmiştir. 12 saat HBS'nden sonra %80'nin üzerinde giderim verimi tespit edilmiştir ($83,7 \pm 4,2$). 12 saatten sonra 1. güne kadar düşük bir giderim verimi ($4,3 \pm 0,2$) elde edilmiştir. Bu nedenle TC50 konsantrasyonunda *Lemna gibba* L. için en uygun hasatlama süresi 12 saat olarak belirlenmiştir. 12. saatten 10. güne kadar dikkate değer bir giderim verimi elde edilmemiştir ($16,1 \pm 0,8$). Kontrol reaktöründe ise TC50 için en yüksek azalma $73,8 \pm 3,7$ olarak, en düşük azalma $7,8 \pm 0,3$ olarak gerçekleşmiştir. *Lemna gibba* L.'lı reaktör ile kontrol reaktörü karşılaştırıldığında, TC konsantrasyonundaki azalmalar arasında belirgin bir fark olduğu görülmektedir. Çalışmamızda kontrol reaktöründe ilk 3 gün azalma fazla olmamakla beraber (yaklaşık %40) 10. gün sonunda %75'e varan bir azalma gözlemlenmiştir. Bu azalmanın nedeni, tetrasiklinlerin HBS'ne bağlı olarak muhtemelen fotodegradasyona uğramasıdır. Çünkü tetrasiklinler ışığa duyarlı olup bozunabilmektedirler.

Fotodegradasyon ile azalan antibiyotik miktarını hesaplamak için kütle dengesi aşağıda çıkarılmıştır.

$$P = (C_0 - C) - (b + B) \quad (4.1)$$

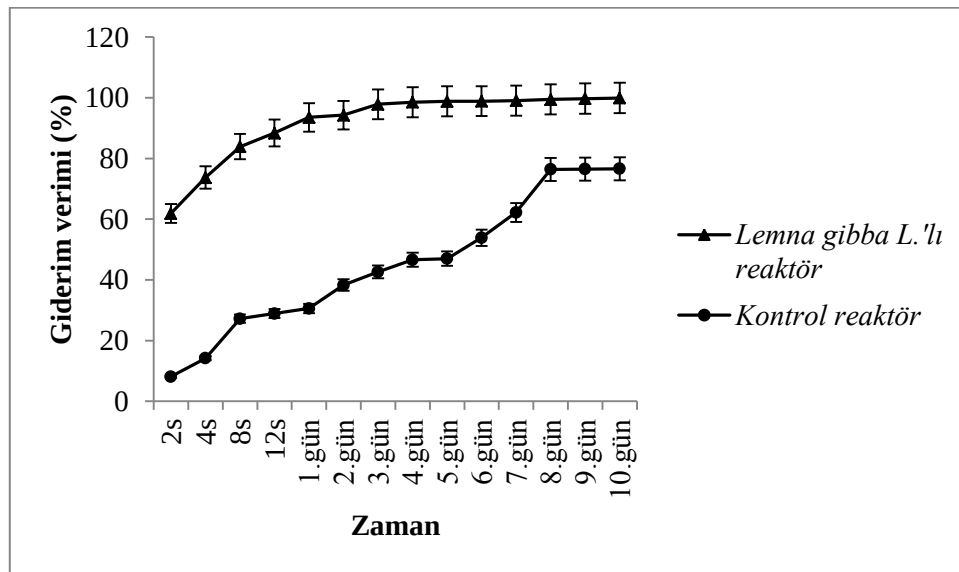
Burada;

P: fotodegradasyon miktarı ($\mu\text{g/L}$), C_0 : giriş konsantrasyonu ($\mu\text{g/L}$), C : çıkış konsantrasyonu ($\mu\text{g/L}$), b : bitki bünyesinde tespit edilen miktar ($\mu\text{g/L}$), B : buharlaşma kaybindan kaynaklanan miktar ($\mu\text{g/L}$)'dır.

Yukarıda verilen denklemden fotodegradasyon ile azalan TC50 miktarları 1.gün $P=34 \mu\text{g/L}$ ve 10. gün $P=23,4 \mu\text{g/L}$ olarak hesaplanmıştır.

Lemna gibba L.'lı reaktör ile kontrol reaktörü arasındaki en önemli farkın *Lemna gibba* L. bitkisinden kaynaklandığı açıkça görülmektedir. 12 saat olarak belirlenen hasatlama süresi gözönüne alındığında, *Lemna gibba* L.'lı ve kontrol reaktörün giderim verimleri arasındaki farkın $59,9 \pm 2,9$ olduğu görülmüştür. TC50 için %95 düzeyinde yapılan F testi sonucuna göre, *Lemna gibba* L.'lı ve kontrol reaktörün giderim verimleri arasında anlamlılık değeri $p < 0,05$ olduğundan *Lemna gibba* L.'lı ve kontrol reaktörü arasında TC50 giderim verimleri açısından anlamlı bir fark olduğu istatistiksel olarak tespit edilmiştir.

100 $\mu\text{g/L}$ TC içeren *Lemna gibba* L.'lı ve kontrol reaktörlerinde farklı HBS'ne karşı elde edilen giderim verimleri Şekil 4.4'de verilmiştir.



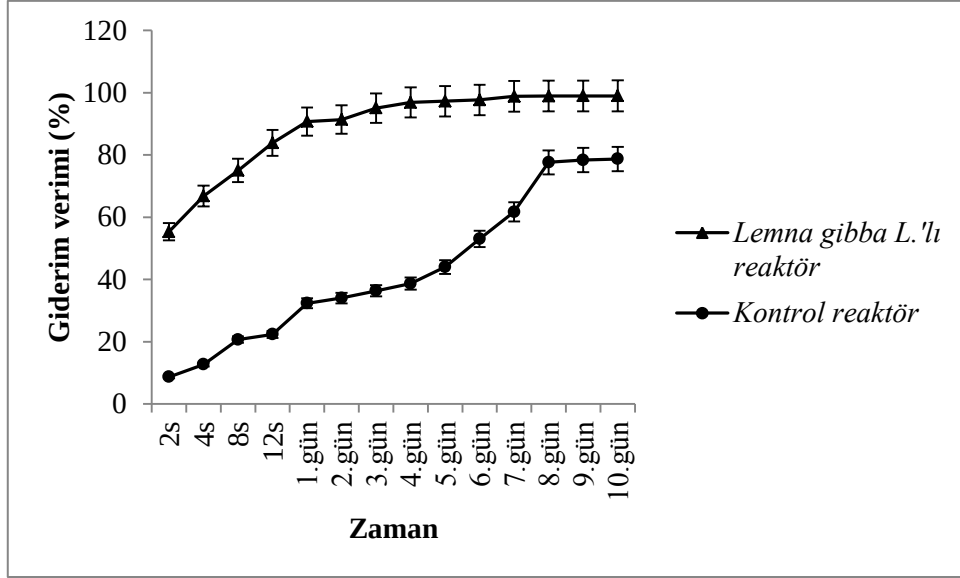
Şekil 4.4. TC giderim veriminin değişimi ($C_0 = 100 \mu\text{g/L}$ TC)

Şekil 4.4'e göre *Lemna gibba* L.'lı reaktörde en yüksek TC giderim verimi $99,9 \pm 4,9$ olarak, en düşük TC giderim verimi ise $61,9 \pm 3,0$ olarak belirlenmiştir. *Lemna gibba* L.'lı reaktörde TC gideriminin $61,9 \pm 3,0$ 'u 2 saatlik HBS'nde gerçekleşmiştir. 8 saat sonunda tetrasiklinin $83,9 \pm 4,2$ 'u giderilmiştir. 8. saatten 12. saate kadar geçen sürede TC giderim veriminde çok fazla değişiklik meydana gelmemiştir ($4,5 \pm 0,2$). Bu durum, *Lemna gibba* L. bitkisinin tetrasiklini yeteri kadar aldığını ve doygunluğa ulaştığını göstermektedir. Bitkili reaktörde 12. saatten 10. güne kadar geçen sürede ise $16,1 \pm 0,8$ giderim verimi elde edilmiştir. Ancak, $16,1 \pm 0,8$ oranında giderim elde etmek için 10 gün beklemek uygun değildir. Çünkü bitki, tetrasiklinin $83,9 \pm 4,2$ 'unu 8 saat içerisinde gidermiştir. Bu nedenle TC100 konsantrasyonunda *Lemna gibba* L. için en uygun hasatlama süresi 8 saat olarak belirlenmiştir. Kontrol reaktöründe ise TC100 için en yüksek azalma $76,6 \pm 3,8$ olarak, en düşük azalma $8,1 \pm 0,4$ olarak gerçekleşmiştir. 8 saat olarak belirlenen hasatlama süresi gözönüne alındığında, *Lemna gibba* L.'lı ve kontrol reaktörün giderim verimleri arasındaki fark $56,7 \pm 2,8$ olarak bulunmuştur.

Denklem (4.1)'den fotodegradasyon ile azalan TC100 miktarları 1.gün $P=81,5 \mu\text{g/L}$ ve 10. gün $P=13,8 \mu\text{g/L}$ olarak hesaplanmıştır.

TC100 için %95 düzeyinde yapılan F testi sonucuna göre, *Lemna gibba* L.'lı ve kontrol reaktörün giderim verimleri arasında anlamlılık değeri $p<0,05$ olduğundan *Lemna gibba* L.'lı ve kontrol reaktör arasında TC100 giderim verimleri açısından anlamlı bir fark olduğu istatistiksel olarak tespit edilmiştir.

$300 \mu\text{g/L}$ TC içeren *Lemna gibba* L.'lı ve kontrol reaktörlerinde farklı HBS'ne karşı elde edilen giderim verimleri Şekil 4.5'de verilmiştir.



Şekil 4.5. TC giderim veriminin değişimi ($C_0 = 300 \mu\text{g/L}$ TC)

Şekil 4.5'e göre *Lemna gibba L.*'lı reaktörde en yüksek TC giderim verimi $99 \pm 4,9$ olarak, en düşük TC giderim verimi ise $55,3 \pm 2,7$ olarak belirlenmiştir. *Lemna gibba L.*'lı reaktörde TC gideriminin $55,3 \pm 2,7$ 'ü 2 saatlik HBS'nde gerçekleşmiştir. 12 saat sonunda tetrasiklinin $83,9 \pm 4,1$ 'ü giderilmiştir. 12. saatten 10. güne kadar geçen sürede TC giderim veriminde çok fazla değişiklik meydana gelmemiştir ($15,1 \pm 0,7$). Bu nedenle, TC300 konsantrasyonunda *Lemna gibba L.* için en uygun hasatlama süresi 12 saat olarak belirlenmiştir. Kontrol reaktöründe ise TC300 için en yüksek azalma $78,7 \pm 3,9$ olarak, en düşük azalma ise $8,7 \pm 0,4$ olarak gerçekleşmiştir. 12 saat olarak belirlenen hasatlama süresi gözönüne alındığında, *Lemna gibba L.*'lı ve kontrol reaktörün giderim verimleri arasındaki fark $61,6 \pm 3,1$ olarak hesaplanmıştır.

Denklem (4.1)'den fotodegradasyon ile azalan TC300 miktarları 1.gün $P=205,8 \mu\text{g/L}$ ve 10. gün $P=4,99 \mu\text{g/L}$ olarak hesaplanmıştır.

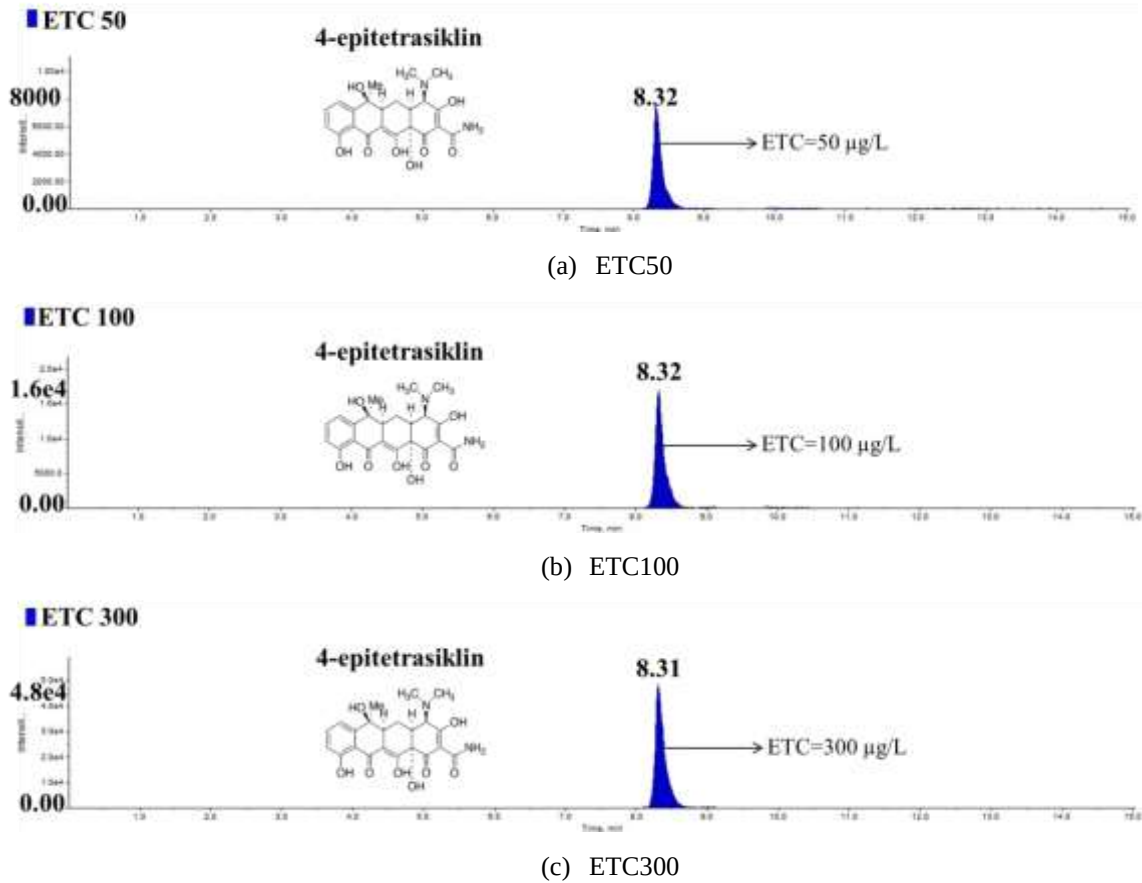
TC300 için %95 düzeyinde yapılan F testi sonucuna göre, *Lemna gibba L.*'lı ve kontrol reaktörün giderim verimleri arasında anlamlılık değeri $p < 0,05$ olduğundan *Lemna gibba L.*'lı ve kontrol reaktör arasında TC300 giderim verimleri açısından anlamlı bir fark olduğu istatistiksel olarak tespit edilmiştir.

Pomati vd. (2004), *Lemna minor* ve *Synechocystis sp.*'nin gelişimi üzerine eritromisin, TC ve ibuprofenin etkisini araştırmışlardır. 1 ve 10 $\mu\text{g/L}$ konsantrasyonlarında tetrasiklinin *Lemna minor*'un gelişimi üzerine etkisi olmadığı, 100 $\mu\text{g/L}$ konsantrasyonlarında 7 gün

HBS'nden sonra *Lemna minor*'un frondlarının %2 oranında azaldığı, 1000 µg/L konsantrasyonlarında ise *Lemna minor*'un gelişimini inhibe ettiğini göstermişlerdir. Bizim çalışmamızda ise, farklı başlangıç TC konsantrasyonlarında, üreme ortamında bulunan TC miktarının artmasıyla birlikte *Lemna gibba* L tarafından TC giderim verimi artmıştır. Bu durum *Lemna gibba* L.'nin antibiyotiğe karşı dirençli olduğunu göstermektedir.

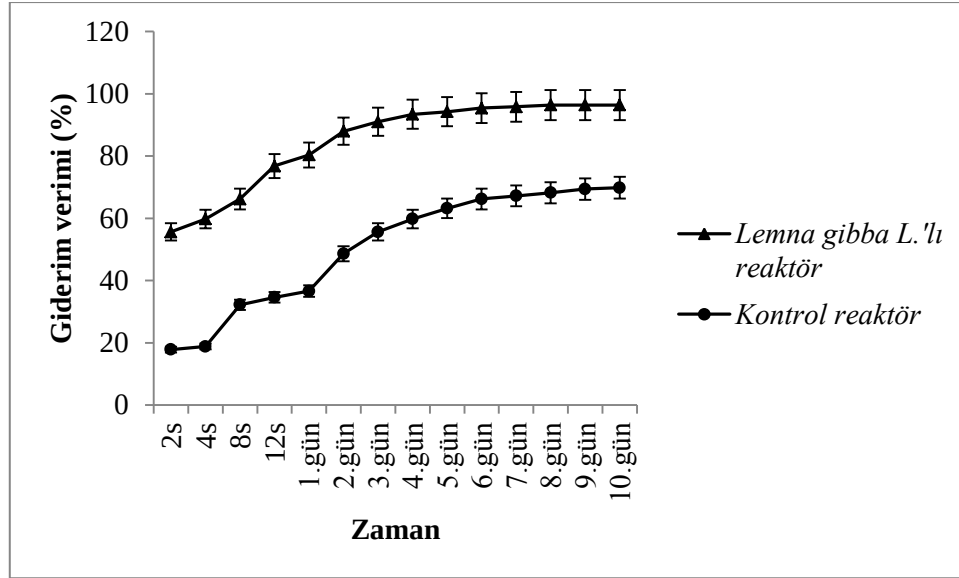
4.2.1.2. Başlangıç ETC Konsantrasyonunun Etkisi

Oda sıcaklığında ve farklı HBS'nde başlangıç ETC konsantrasyonlarının *Lemna gibba* L.'nin giderim verimi üzerine etkisi 50, 100 ve 300 µg/L konsantrasyonlarında araştırılmıştır. Hazırlanan çözeltilerin başlangıç konsantrasyonlarına (ETC50, ETC100 ve ETC300) ait kromatogramlar sırasıyla, Şekil 4.6a, b ve c'de verilmiştir.



Şekil 4.6. Başlangıç ETC konsantrasyonlarına ait kromatogramlar (a) 50 µg/L ETC; (b) 100 µg/L ETC; (c) 300 µg/L ETC

Bu çalışmada, *Lemna gibba* L.'lı ve kontrol reaktörlerde farklı HBS'ne karşı elde edilen ETC giderim verimleri belirlenmiştir. 50 µg/L ETC içeren reaktörlerde elde edilen giderim verimleri Şekil 4.7'de verilmiştir.



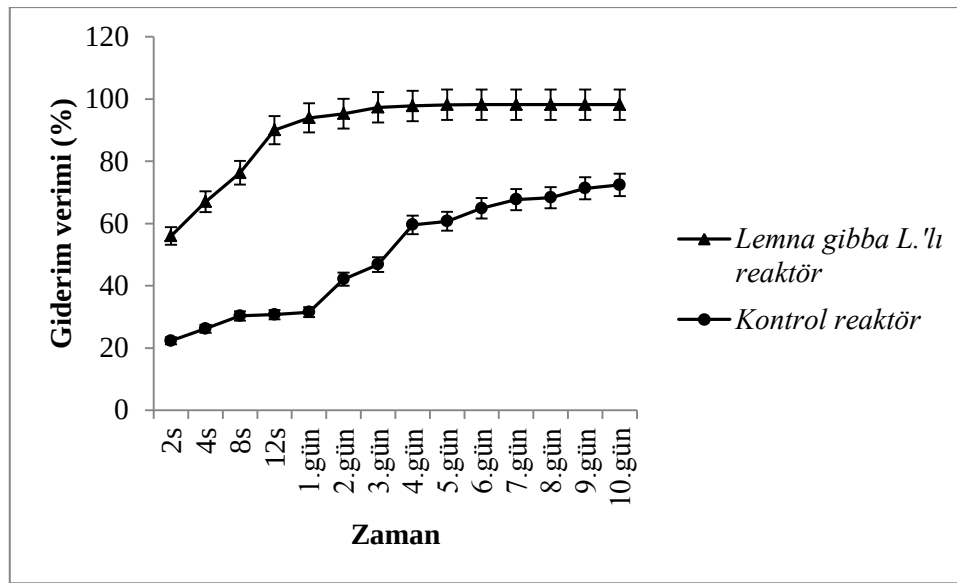
Şekil 4.7. ETC giderim veriminin değişimi ($C_0 = 50 \mu\text{g/L ETC}$)

Şekil 4.7 değerlendirildiğinde, *Lemna gibba* L.'lı reaktörün en düşük ETC giderim verimi $55,6 \pm 2,7$ olarak, en yüksek ETC giderim verimi ise $96,4 \pm 4,8$ olarak gerçekleşmiştir. *Lemna gibba* L.'lı reaktörde ETC gideriminin $55,6 \pm 2,7$ 'sı 2 saatlik HBS'nde gerçekleşmiştir. 4. gün sonunda ETC'nin $93,4 \pm 4,6$ 'sı giderilmiştir. 4. günden 8. güne kadar ETC giderim veriminde çok fazla değişiklik meydana gelmemiştir ($2,96 \pm 0,14$). ETC50 için $76,8 \pm 3,8$ oranında bir giderim 12 saat sonunda tespit edilmiştir. Bu nedenle ETC50 için en uygun hasatlama süresi 12 saat olarak belirlenmiştir. 12 saatten 1. güne kadar geçen süre boyunca $3,56 \pm 0,2$ oranında bir giderim elde edilmiştir. Ayrıca, *Lemna gibba* L.'lı reaktörde 7. günden sonra ETC giderim verimi değişmemiştir (8, 9 ve 10 gün için; $96,4 \pm 4,8$). Kontrol reaktöründe ise ETC50 için en düşük azalma $17,8 \pm 0,9$ olarak, en yüksek azalma $69,8 \pm 3,4$ olarak gerçekleşmiştir. 12 saat olarak belirlenen hasatlama süresine göre *Lemna gibba* L.'lı reaktör ile kontrol reaktörün giderim verimleri arasında $33,64 \pm 1,7$ oranında bir fark vardır. Bu fark, ETC'nin *Lemna gibba* L. tarafından alındığını göstermektedir.

Denklem (4.1)'den fotodegradasyon ile azalan ETC50 miktarları 1.gün $P=30,3 \mu\text{g/L}$ ve 10. gün $P=5,7 \mu\text{g/L}$ olarak hesaplanmıştır.

ETC50 için %95 düzeyinde yapılan F testi sonucuna göre *Lemna gibba* L.'lı ve kontrol reaktörün giderim verimleri arasında anlamlılık değeri $p<0,05$ olduğundan *Lemna gibba* L.'lı ve kontrol reaktörü arasında ETC50 giderim verimleri açısından anlamlı bir fark olduğu istatistiksel olarak tespit edilmiştir.

100 $\mu\text{g/L}$ ETC içeren *Lemna gibba* L.'lı ve kontrol reaktörlerinde farklı HBS'ne karşı elde edilen giderim verimleri Şekil 4.8'de verilmiştir.



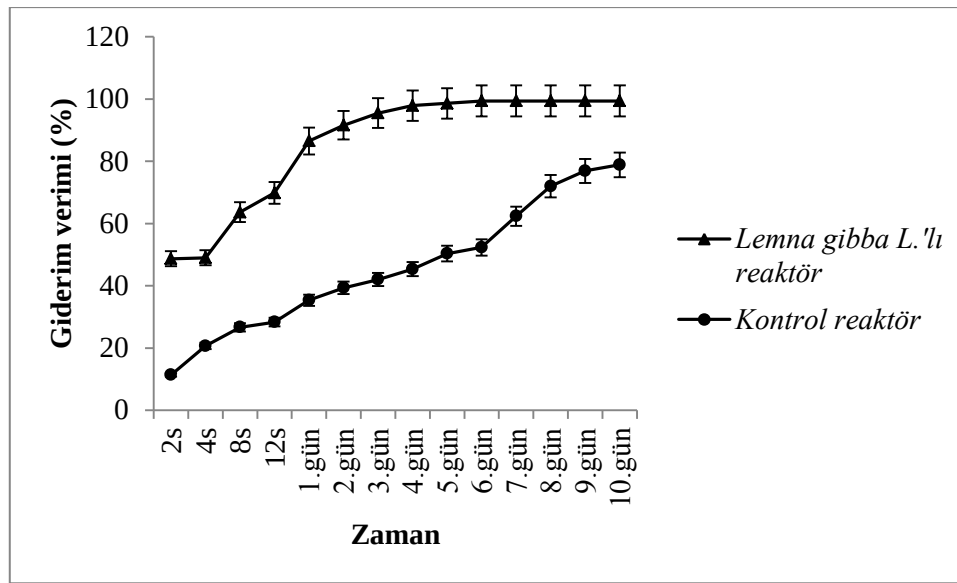
Şekil 4.8. ETC giderim veriminin değişimi ($C_0=100 \mu\text{g/L}$ ETC)

Şekil 4.8'e göre *Lemna gibba* L.'lı reaktörde en düşük ETC giderim verimi $56 \pm 2,8$ olarak, en yüksek ETC giderim verimi ise $98,2 \pm 4,9$ olarak belirlenmiştir. *Lemna gibba* L.'lı reaktörde ETC gideriminin $56 \pm 2,8$ 'sı 2 saatlik HBS'nde gerçekleşmiştir. 12 saat sonunda ETC'nin $90,01 \pm 4,5$ 'i giderilmiştir. 12. saatten 10. güne kadar geçen sürede ETC gideriminde dikkate değer bir verim elde edilmemiştir ($8,1 \pm 0,4$). Bu nedenle, ETC100 konsantrasyonunda *Lemna gibba* L. için hasatlama süresi 12 saat olarak belirlenmiştir. Kontrol reaktöründe ise ETC100 için en düşük azalma $22,3 \pm 1,1$ olarak, en yüksek azalma $72,4 \pm 3,6$ olarak gerçekleşmiştir. 12 saat olarak belirlenen hasatlama süresi gözönüne alındığında, *Lemna gibba* L.'lı ve kontrol reaktörün giderim verimleri arasındaki fark $59,31 \pm 2,9$ olarak hesaplanmıştır.

Denklem (4.1)'den fotodegradasyon ile azalan ETC100 miktarları 1.gün $P=77,03 \mu\text{g/L}$ ve 10. gün $P=44,4 \mu\text{g/L}$ olarak hesaplanmıştır.

ETC100 için %95 düzeyinde yapılan F testi sonucuna göre, *Lemna gibba* L.'lı ve kontrol reaktörün giderim verimleri arasında anlamlılık değeri $p<0,05$ olduğundan bitkili ve kontrol reaktörü arasında ETC100 giderim verimleri açısından anlamlı bir fark olduğu istatistiksel olarak tespit edilmiştir.

300 $\mu\text{g/L}$ ETC içeren *Lemna gibba* L.'lı ve kontrol reaktörlerinde farklı HBS'ne karşı elde edilen giderim verimleri Şekil 4.9'da verilmiştir.



Şekil 4.9. ETC giderim veriminin değişimi ($C_0=300 \mu\text{g/L}$ ETC)

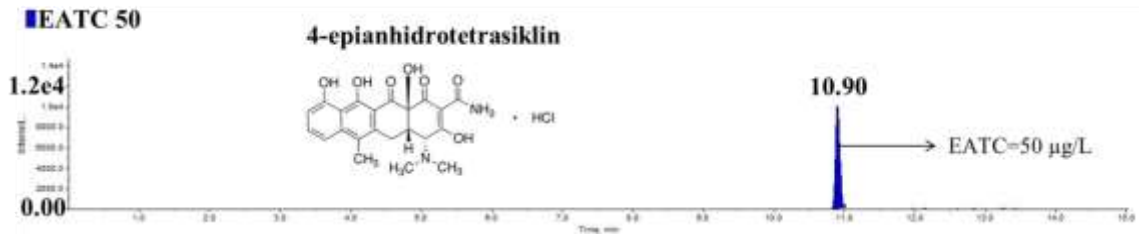
Şekil 4.9'a göre *Lemna gibba* L.'lı reaktörde en düşük ETC giderim verimi $48,7 \pm 2,4$ olarak, en yüksek ETC giderim verimi $99,4 \pm 4,9$ olarak belirlenmiştir. *Lemna gibba* L.'lı reaktörde ETC gideriminin $48,7 \pm 2,4$ 'si 2 saatlik HBS'nde gerçekleşmiştir. 12 saat sonunda ETC'nin $69,8 \pm 3,5$ 'i giderilmiştir. 12. saatten 1. güne kadar geçen sürede belirgin bir giderim verimi elde edilmemiştir ($16,7 \pm 0,8$). Bu nedenle, ETC300 konsantrasyonunda *Lemna gibba* L. için hasatlama süresi 12 saat olarak belirlenmiştir. Kontrol reaktöründe ise ETC300 için en düşük azalma $11,3 \pm 0,6$ olarak, en yüksek azalma $78,9 \pm 3,9$ olarak gerçekleşmiştir. 12 saat olarak belirlenen hasatlama süresi gözönüne alındığında, *Lemna gibba* L.'lı ve kontrol reaktörün 12 saat sonundaki giderim verimleri arasındaki farkın $41,5 \pm 2,1$ olduğu görülmüştür.

Denklem (4.1)'den fotodegradasyon ile azalan ETC300 miktarları 1.gün P=200,2 µg/L ve 10. gün P=112,2 µg/L olarak hesaplanmıştır.

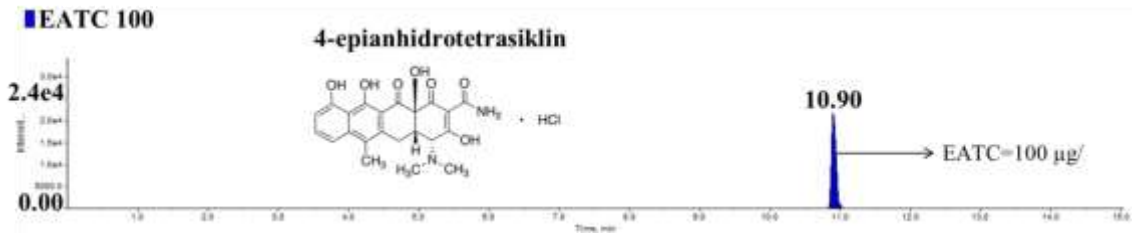
ETC300 için %95 düzeyinde yapılan F testi sonucuna göre, *Lemna gibba* L.'lı ve kontrol reaktörün giderim verimleri arasında anlamlılık değeri p<0,05 olduğundan bitkili ve kontrol reaktörü arasında ETC300 giderim verimleri açısından anlamlı bir fark olduğu istatistiksel olarak tespit edilmiştir.

4.2.1.3. Başlangıç EATC Konsantrasyonunun Etkisi

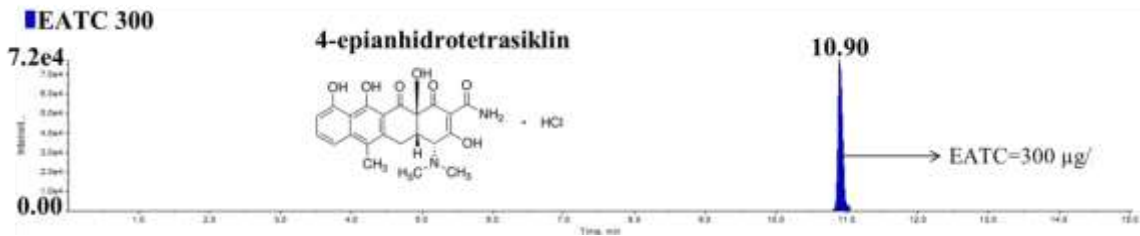
Oda sıcaklığında ve farklı HBS'nde başlangıç EATC konsantrasyonunun *Lemna gibba* L.'nın giderim verimi üzerine etkisi 50, 100 ve 300 µg/L konsantrasyonlarında araştırılmıştır. Hazırlanan çözeltilerin başlangıç konsantrasyonlarına (EATC50, EATC100 ve EATC300) ait kromotogramlar sırasıyla, Şekil 4.10a, b ve c'de verilmiştir.



(a) EATC50



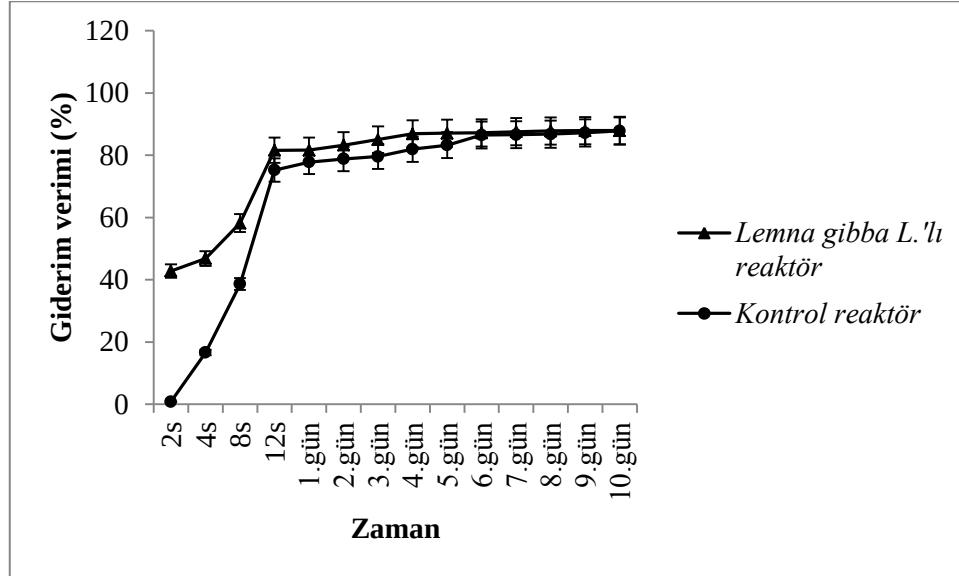
(b) EATC100



(c) EATC300

Şekil 4.10. Başlangıç EATC konsantrasyonlarına ait kromotogramlar (a) 50 µg/L EATC; (b) 100 µg/L EATC; (c) 300 µg/L EATC

Bu çalışmada, *Lemna gibba* L.'lı ve kontrol reaktörlerde farklı HBS'de EATC giderim verimleri belirlenmiştir. 50 µg/L EATC içeren reaktörlerde elde edilen giderim verimleri Şekil 4.11'de verilmiştir.



Şekil 4.11. EATC giderim veriminin değişimi ($C_0 = 50 \mu\text{g/L}$ EATC)

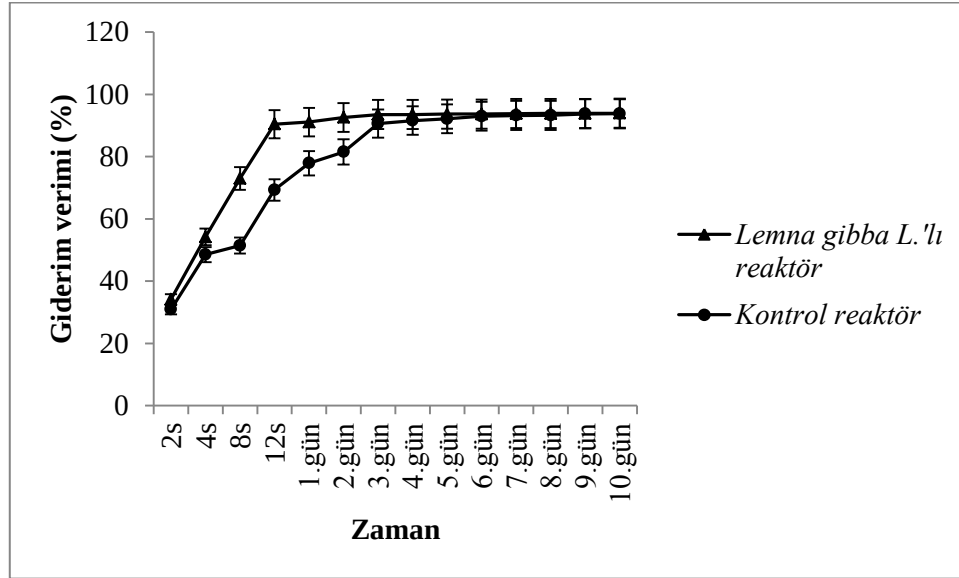
Şekil 4.11'de de görüldüğü gibi *Lemna gibba* L.'lı reaktörün en düşük EATC giderim veriminin $42,8 \pm 2,1$ olduğu, en yüksek EATC giderim veriminin ise $87,94 \pm 4,3$ olduğu görülmektedir. *Lemna gibba* L.'lı reaktörde 2. saatten 12. saate kadar geçen sürede EATC giderim verimi açısından $38,8 \pm 1,8$ oranında bir artış elde edilmiştir. EATC50 için $81,6 \pm 4,1$ oranında bir giderim 12 saat sonunda tespit edilmiştir. 12. saatten 10. güne kadar geçen süre boyunca EATC giderim veriminde çok fazla değişiklik meydana gelmemiştir ($6,34 \pm 0,3$). Bu nedenle EATC50 konsantrasyonunda *Lemna gibba* L. için en uygun hasatlama süresi 12 saat olarak belirlenmiştir. Kontrol reaktöründe ise EATC50 için en düşük azalmanın $0,8 \pm 0,02$ olduğu, en yüksek azalmanın $87,8 \pm 2,64$ olduğu görülmüştür. 12 saat olarak belirlenen hasatlama süresi gözönüne alındığında, *Lemna gibba* L.'lı ve kontrol reaktörün giderim verimleri arasındaki farkın $6,4 \pm 0,3$ olduğu tespit edilmiştir.

Denklem (4.1)'den fotodegradasyon ile azalan EATC50 miktarları 1.gün $P = 27,2 \mu\text{g/L}$ ve 8. gün $P = 7,9 \mu\text{g/L}$ olarak hesaplanmıştır.

EATC50 için %95 düzeyinde yapılan F testi sonucuna göre, *Lemna gibba* L.'lı ve kontrol reaktörün giderim verimleri arasında anlamlılık değeri $p > 0,05$ olduğundan *Lemna*

gibba L.'lı ve kontrol reaktörü arasında EATC50 giderim verimleri açısından anlamlı bir fark olmadığı istatistiksel olarak belirlenmiştir.

100 µg/L EATC içeren *Lemna gibba* L.'lı ve kontrol reaktörlerde farklı HBS'ne karşı elde edilen giderim verimleri Şekil 4.12'de verilmiştir.



Şekil 4.12. EATC giderim veriminin değişimi ($C_0 = 100 \mu\text{g/L}$ EATC)

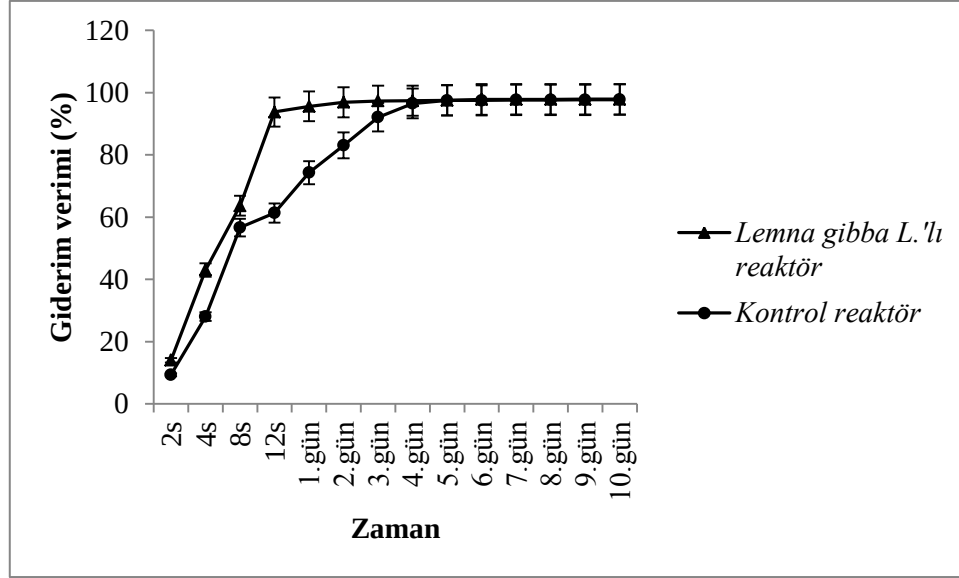
Şekil 4.12'ye göre, *Lemna gibba* L.'lı reaktörde en düşük EATC giderim verimi %34,1±1,7 olarak, en yüksek EATC giderim verimi ise %93,94±4,8 olarak belirlenmiştir. *Lemna gibba* L.'lı reaktörde 2. saatten 12. saate kadar geçen sürede EATC giderim verimi açısından %56,32±2,82 oranında bir artış elde edilmiştir. EATC100 için %90,42±4,5 oranında bir giderim 12 saat sonunda tespit edilmiştir. 12. saatten 10. güne kadar geçen süre içerisinde yalnızca %3,52±0,18 oranında giderim elde edilmiştir. Bu nedenle EATC100 konsantrasyonunda *Lemna gibba* L. için en uygun hasatlama süresi 12 saat olarak belirlenmiştir. Kontrol reaktöründe ise EATC100 için en düşük ve en yüksek azalma sırasıyla, %30,9±1,5 ve %93,76±4,7 olarak gerçekleşmiştir. 12 saat olarak belirlenen hasatlama süresine göre, *Lemna gibba* L.'lı ve kontrol reaktörün giderim verimleri arasındaki fark %21,12±0,84 olarak hesaplanmıştır.

Denklem (4.1)'den fotodegradasyon ile azalan EATC100 miktarları 1. gün $P=71,01 \mu\text{g/L}$ ve 10. gün $P=22,9 \mu\text{g/L}$ olarak hesaplanmıştır.

EATC100 için %95 düzeyinde yapılan F testi sonucuna göre, *Lemna gibba* L.'lı ve kontrol reaktörün giderim verimleri arasında anlamlılık değeri $p>0,05$ olduğundan *Lemna*

gibba L.'lı ve kontrol reaktörü arasında EATC100 giderim verimleri açısından anlamlı bir fark olmadığı istatistiksel olarak tespit edilmiştir.

300 µg/L EATC içeren *Lemna gibba* L.'lı ve kontrol reaktörlerinde farklı HBS'ne karşı elde edilen giderim verimleri Şekil 4.13'de verilmiştir.



Şekil 4.13. EATC giderim veriminin değişimi ($C_0 = 300 \mu\text{g/L}$ EATC)

Şekil 4.13 değerlendirildiğinde, *Lemna gibba* L.'lı reaktörde en düşük ve en yüksek EATC giderim verimleri sırasıyla, $14 \pm 0,62$ ve $97,9 \pm 4,8$ olarak gerçekleşmiştir. *Lemna gibba* L.'lı reaktörde 2. saatten 12. saate kadar geçen sürede EATC giderim verimi açısından $79,8 \pm 3,7$ oranında bir artış elde edilmiştir. EATC300 için $93,8 \pm 4,6$ oranında bir giderim 12 saat sonunda tespit edilmiştir. 12. saatten 8. güne kadar EATC giderim veriminde çok fazla değişiklik meydana gelmemiştir ($4 \pm 0,3$). Bu nedenle EATC300 konsantrasyonunda *Lemna gibba* L. için en uygun hasatlama süresi 12 saat olarak belirlenmiştir. 8. günden 10. güne kadar EATC giderim verimleri değişmemiş ve $97,9 \pm 4,7$ olarak belirlenmiştir. Kontrol reaktöründe ise EATC300 için en düşük azalma $9,3 \pm 0,47$ olarak, en yüksek azalma $97,8 \pm 4,6$ olarak gerçekleşmiştir. 12 saat olarak belirlenen hasatlama süresi gözönüne alındığında, *Lemna gibba* L.'lı ve kontrol reaktörün giderim verimleri arasındaki fark $32,5 \pm 1,6$ olarak hesaplanmıştır. 4. günden sonra EATC300 için hem *Lemna gibba* L.'lı hem de kontrol reaktörlerde giderim verimleri hemen hemen aynı olmuştur. Bu durum bize ilk 4 günde *Lemna gibba* L.'nın ortamda bulunan EATC'yi aktif olarak giderdiğini, 4. günden sonra ise makroorganizmanın

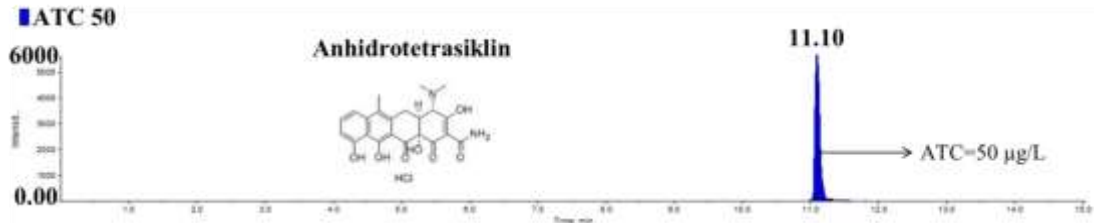
aktivitesini kaybettiğini göstermektedir. *Lemna gibba* L bitkisi ilk 4 günden sonra inhibe olmaktadır.

Denklem (4.1)'den fotodegradasyon ile azalan EATC300 miktarları 1. gün $P=222,7 \mu\text{g/L}$ ve 10. gün $P=102,7 \mu\text{g/L}$ olarak hesaplanmıştır.

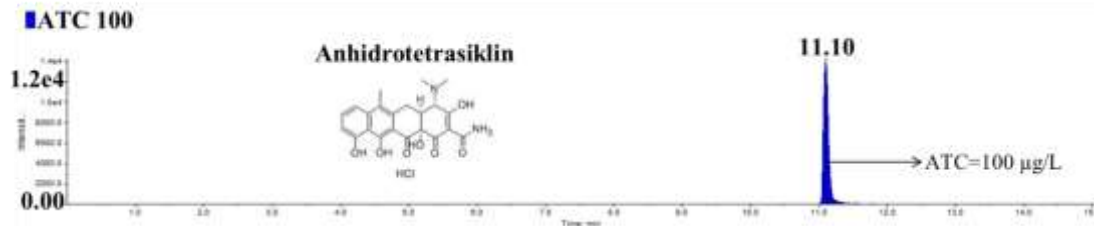
EATC300 için %95 düzeyinde yapılan F testi sonucuna göre *Lemna gibba* L.'lı ve kontrol reaktörün giderim verimleri arasında anlamlılık değeri $p>0,05$ olduğundan *Lemna gibba* L.'lı ve kontrol reaktörü arasında EATC300 giderim verimleri açısından anlamlı bir fark olmadığı istatistiksel olarak tespit edilmiştir.

4.2.1.4. Başlangıç ATC Konsantrasyonunun Etkisi

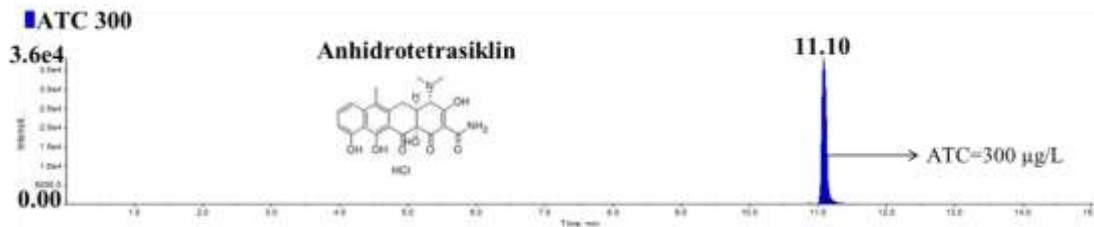
Oda sıcaklığında ve farklı HBS'nde başlangıç ATC konsantrasyonunun *Lemna gibba* L.'nın giderim verimi üzerine etkisi 50, 100 ve 300 $\mu\text{g/L}$ konsantrasyonlarında araştırılmıştır. Hazırlanan çözeltilerin başlangıç konsantrasyonlarına (ATC50, ATC100 ve ATC300) ait kromotogramlar sırasıyla, Şekil 4.14a, b ve c'de verilmiştir.



(a) ATC50



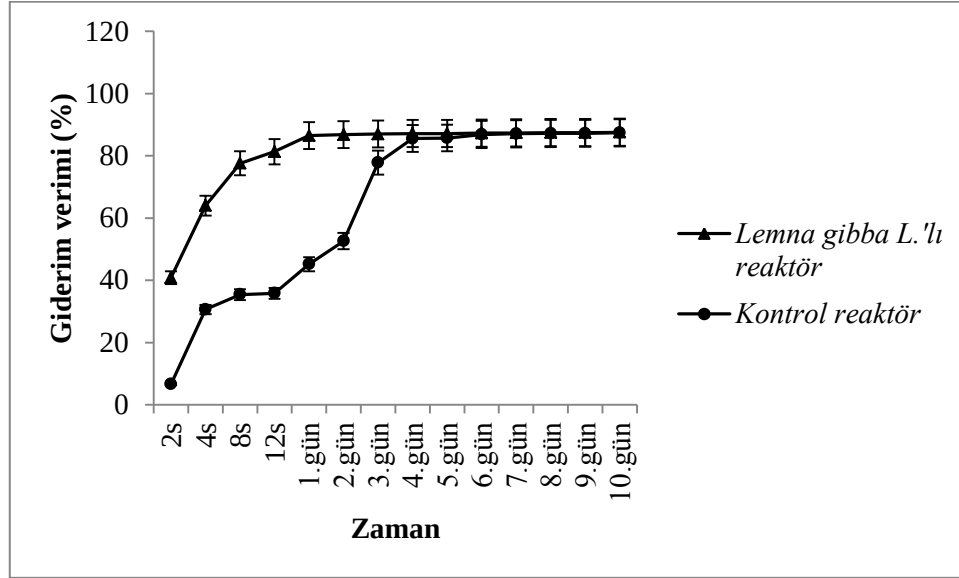
(b) ATC100



(c) ATC300

Şekil 4.14. Başlangıç ATC konsantrasyonlarına ait kromotogramlar (a) 50 $\mu\text{g/L}$ ATC; (b) 100 $\mu\text{g/L}$ ATC; (c) 300 $\mu\text{g/L}$ ATC

Bu çalışmada, *Lemna gibba* L.'lı ve kontrol reaktörlerinde farklı HBS'ne karşı elde edilen ATC giderim verimleri belirlenmiştir. 50 µg/L ATC içeren reaktörlerde elde edilen giderim verimleri Şekil 4.15'de verilmiştir.



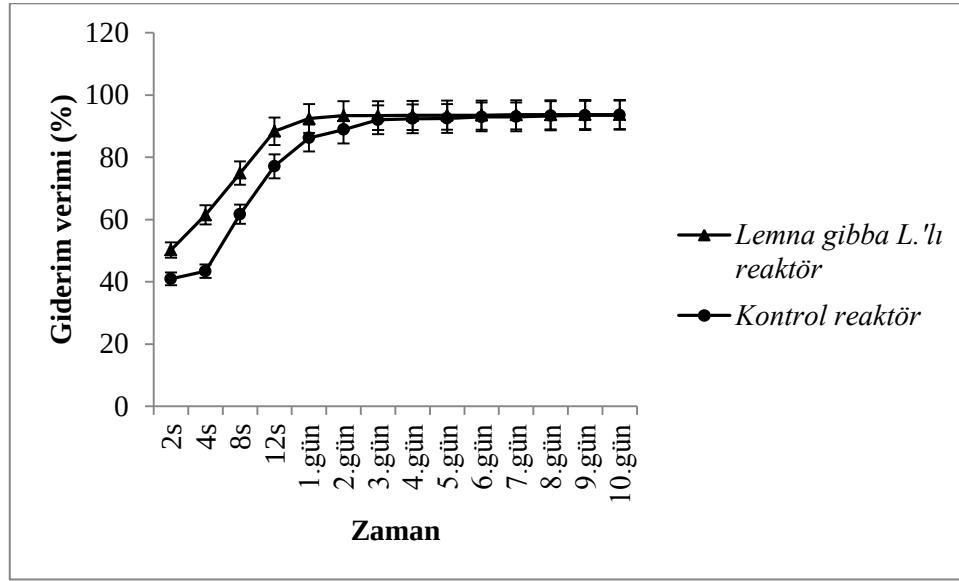
Şekil 4.15. ATC giderim veriminin değişimi ($C_0 = 50 \mu\text{g/L}$ ATC)

Şekil 4.15'e göre, *Lemna gibba* L.'lı reaktörün en düşük ve en yüksek ATC giderim verimleri sırasıyla, $40,8 \pm 2,0$ ve $87,56 \pm 4,3$ olarak gerçekleşmiştir. *Lemna gibba* L.'lı reaktörde 2. saatten 12. saate kadar ATC giderim verimi açısından $40,54 \pm 2,1$ oranında bir artış elde edilmiştir. ATC50 için $81,34 \pm 4,01$ oranında bir giderim 12. saat sonunda tespit edilmiştir. 12. saatten 10.güne kadar ATC giderim veriminde çok fazla değişiklik meydana gelmemiştir ($6,22 \pm 0,3$). Bu nedenle ATC50 konsantrasyonunda *Lemna gibba* L. için en uygun hasatlama süresi 12 saat olarak belirlenmiştir. Kontrol reaktöründe ise ATC50 için en düşük ve en yüksek azalma sırasıyla, $6,6 \pm 0,31$ ve $87,4 \pm 4,3$ olarak gerçekleşmiştir. 12 saat olarak belirlenen hasatlama süresi gözönüne alındığında, *Lemna gibba* L.'lı ve kontrol reaktörün giderim verimleri arasındaki fark $45,54 \pm 2,3$ olarak belirlenmiştir. Şekil 4.15'den de görüldüğü gibi, ATC50 için hem *Lemna gibba* L.'lı hem de kontrol reaktörlerde giderim verimleri hemen hemen aynı olmuştur. Bu durum bize *Lemna gibba* L bitkisinin ilk 4 günden sonra inhibe olduğunu göstermektedir.

Denklem (4.1)'den fotodegradasyon ile azalan ATC50 miktarları 1. gün $P=33 \mu\text{g/L}$ ve 10. gün $P=6,08 \mu\text{g/L}$ olarak hesaplanmıştır.

ATC50 için %95 düzeyinde yapılan F testi sonucuna göre, *Lemna gibba* L.'lı ve kontrol reaktörün giderim verimleri arasında anlamlılık değeri $p < 0,05$ olduğundan *Lemna gibba* L.'lı ve kontrol reaktörü arasında ATC50 giderim verimleri açısından anlamlı bir fark olduğu istatistiksel olarak tespit edilmiştir.

100 µg/L ATC içeren *Lemna gibba* L.'lı ve kontrol reaktörlerinde farklı HBS'ne karşı elde edilen giderim verimleri Şekil 4.16'da verilmiştir.



Şekil 4.16. ATC giderim veriminin değişimi ($C_0 = 100 \mu\text{g/L}$ ATC)

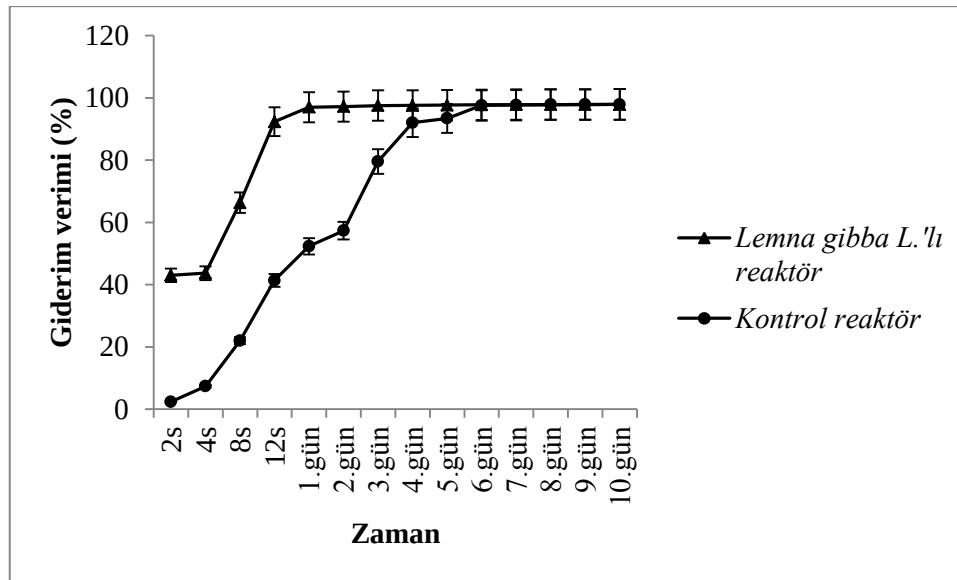
Şekil 4.16'dan da görüldüğü gibi, *Lemna gibba* L.'lı reaktörde en düşük ATC giderim verimi $50,2 \pm 2,5$ olarak, en yüksek ATC giderim verimi ise $93,74 \pm 4,7$ olarak gerçekleşmiştir. *Lemna gibba* L.'lı reaktörde 2. saatten 12. saate kadar ATC giderim verimi açısından $38,2 \pm 1,8$ oranında bir artış elde edilmiştir. ATC100 için $88,4 \pm 4,28$ oranında bir giderim 12 saat sonunda tespit edilmiştir. 12. saatten 10. güne kadar ATC giderim veriminde çok fazla değişiklik meydana gelmemiştir ($5,34 \pm 0,23$). Bu nedenle ATC100 konsantrasyonunda *Lemna gibba* L. için en uygun hasatlama süresi 12 saat olarak belirlenmiştir. Kontrol reaktöründe ise ATC100 için en düşük azalma $40,9 \pm 2,1$ olarak, en yüksek azalma $93,51 \pm 4,6$ olarak gerçekleşmiştir. 12 saat olarak belirlenen hasatlama süresine göre, *Lemna gibba* L.'lı ve kontrol reaktörün giderim verimleri arasındaki fark $11,3 \pm 0,6$ olarak hesaplanmıştır. ATC100 için hem *Lemna gibba* L.'lı hem de kontrol reaktörlerde giderim verimleri 3. günden sonra hemen hemen aynı olmuştur. Bu durum bize ilk 3 günde *Lemna gibba* L.'nın ortamda bulunan ATC'yi aktif olarak giderdiğini 3.

günden sonra ise makroorganizmanın aktivitesini kaybettiğini göstermektedir. *Lemna gibba* L bitkisi ilk 3 günden sonra inhibe olmaktadır.

Denklem (4.1)'den fotodegradasyon ile azalan ATC100 miktarları 1. gün $P=79,5 \mu\text{g/L}$ ve 10. gün $P=48,1 \mu\text{g/L}$ olarak hesaplanmıştır.

ATC100 için %95 düzeyinde yapılan F testi sonucuna göre, *Lemna gibba* L.'lı ve kontrol reaktörün giderim verimleri arasında anlamlılık değeri $p>0,05$ olduğundan *Lemna gibba* L.'lı ve kontrol reaktörü arasında ATC100 giderim verimleri açısından anlamlı bir fark olmadığı istatistiksel olarak tespit edilmiştir.

300 $\mu\text{g/L}$ ATC içeren *Lemna gibba* L.'lı ve kontrol reaktörlerinde farklı HBS'ne karşı elde edilen giderim verimleri Şekil 4.17'de verilmiştir.



Şekil 4.17. ATC giderim veriminin değişimi ($C_0 = 300 \mu\text{g/L}$ ATC)

Şekil 4.17'ye göre, *Lemna gibba* L.'lı reaktörde en düşük ATC giderim verimi $43 \pm 2,1$ olarak, en yüksek ATC giderim verimi ise $97,9 \pm 4,8$ olarak gerçekleşmiştir. *Lemna gibba* L.'lı reaktörde 2. saatten 12. saate kadar ATC giderim verimi açısından $49,3 \pm 2,4$ oranında bir artış elde edilmiştir. ATC300 için $92,3 \pm 4,6$ oranında bir giderim 12. saat sonunda tespit edilmiştir. 12. saatten 7. güne kadar ATC giderim veriminde çok fazla değişiklik meydana gelmemiştir ($5,5 \pm 0,2$). 7. günden 8. güne kadar geçen sürede ATC300 için giderim verimi $0,1 \pm 0,05$ olarak gerçekleşmiş ve 8. günden sonra ATC giderim verimi değişmemiştir. Bu nedenle ATC300 konsantrasyonunda *Lemna gibba* L. için en uygun hasatlama süresi 12 saat olarak belirlenmiştir. Kontrol reaktöründe ise

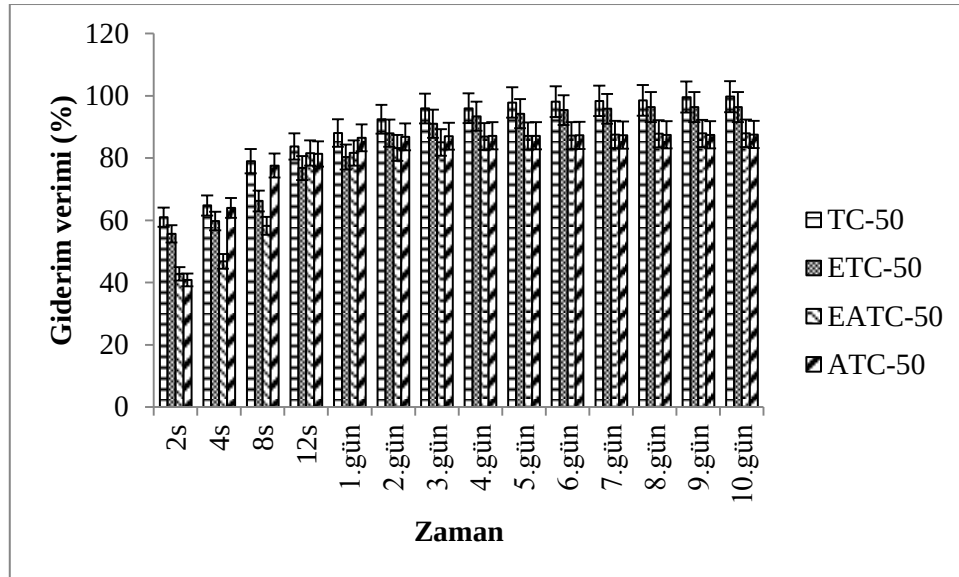
ATC300 için en düşük azalma $\%2,3 \pm 0,1$ olarak, en yüksek azalma $\%97,9 \pm 4,7$ olarak gerçekleşmiştir. 12 saat olarak belirlenen hasatlama süresi gözönüne alındığında, *Lemna gibba* L.'lı ve kontrol reaktörün giderim verimleri arasındaki fark $\%51 \pm 2,5$ olarak hesaplanmıştır. ATC300 için hem *Lemna gibba* L.'lı hem de kontrol reaktörlerinde giderim verimleri 6. günden sonra hemen hemen aynı olmuştur. Bu durum bize *Lemna gibba* L bitkisinin ilk 6 günden sonra inhibe olduğunu göstermektedir.

Denklem (4.1)'den fotodegradasyon ile azalan ATC300 miktarları 1. gün $P=257,5 \mu\text{g/L}$ ve 10. gün $P=161,7 \mu\text{g/L}$ olarak hesaplanmıştır.

ATC300 için $\%95$ düzeyinde yapılan F testi sonucuna göre, *Lemna gibba* L.'lı ve kontrol reaktörün giderim verimleri arasında anlamlılık değeri $p>0,05$ olduğundan bitkili ve kontrol reaktörü arasında ATC300 giderim verimleri açısından anlamlı bir fark olmadığı istatistiksel olarak tespit edilmiştir.

4.2.1.5. TC, ETC, EATC ve ATC Giderim Verimlerinin Karşılaştırılması

Lemna gibba L.'lı reaktörlerde farklı HBS'ne karşı elde edilen TC50, ETC50, EATC50 ve ATC50 giderim verimleri Şekil 4.18'de mukayese edilmiştir.

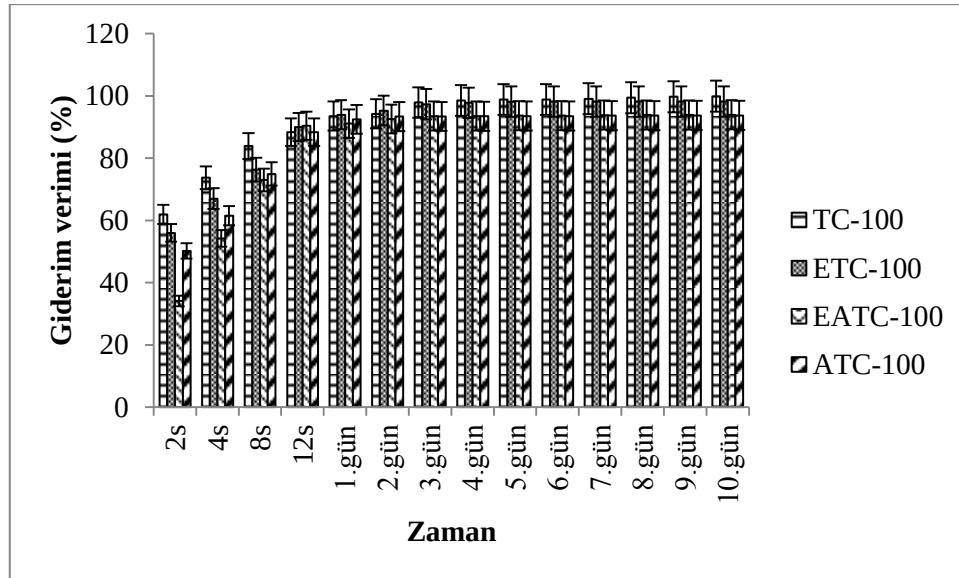


Şekil 4.18. TC50, ETC50, EATC50 ve ATC50 giderim verimlerinin karşılaştırılması

Şekil 4.18'e göre ilk 2 saat sonunda TC, ETC, EATC ve ATC giderim verimleri sırasıyla, $\%61 \pm 3,0$; $\%55,6 \pm 2,7$; $\%42,8 \pm 2,1$ ve $\%40,8 \pm 2,0$ olarak tespit edilmiş ve giderim

verimleri büyükten küçüğe doğru, TC>ETC>EATC>ATC şeklinde sıralanmıştır. *Lemna gibba* L.'nin hasatlama süreleri (12 saat) dikkate alındığında TC, ETC, EATC ve ATC giderim verimleri sırasıyla, %83,7 $\pm$ 4,2; %76,8 $\pm$ 3,8; %81,6 $\pm$ 4,1 ve %81,34 $\pm$ 4,01 olarak tespit edilmiş ve büyükten küçüğe doğru, TC>EATC>ATC>ETC şeklinde sıralanmıştır. Deney süresi sonunda (10. gün) ise TC, ETC, EATC ve ATC giderim verimleri %99,8 $\pm$ 4,1; %96,4 $\pm$ 4,8; %87,94 $\pm$ 4,3 ve %87,56 $\pm$ 4,3 olarak belirlenmiş ve büyükten küçüğe doğru TC>ETC>EATC>ATC şeklinde sıralanmıştır. 50 μ g/L konsantrasyonlar karşılaştırıldığında en iyi giderimin TC'de olduğu tespit edilmiştir.

Lemna gibba L.'lı reaktörlerde farklı HBS'ne karşı elde edilen TC100, ETC100, EATC100 ve ATC100 giderim verimleri Şekil 4.19'da mukayese edilmiştir.

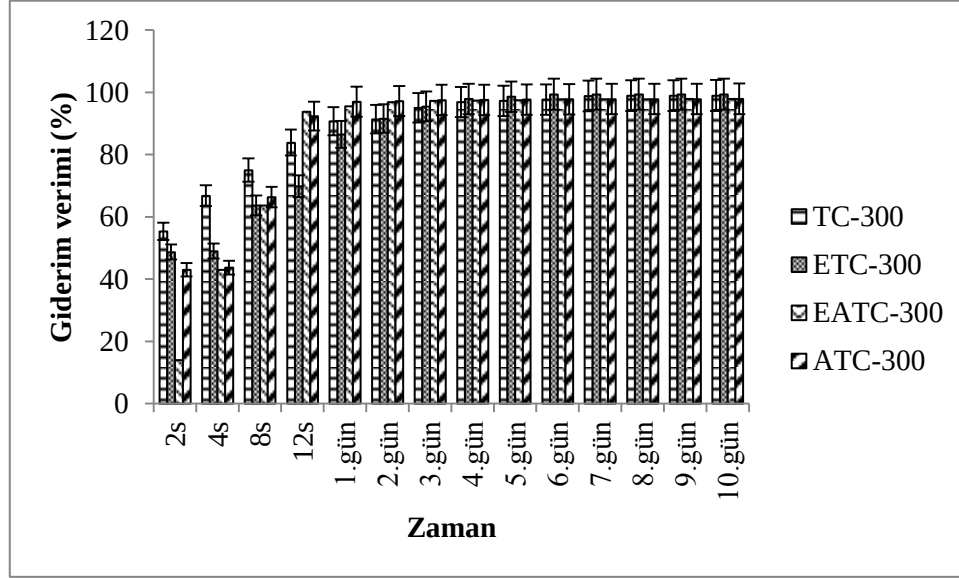


Şekil 4.19. TC100, ETC100, EATC100 ve ATC100 giderim verimlerinin karşılaştırılması

Şekil 4.19'a göre ilk 2 saat sonunda TC, ETC, EATC ve ATC giderim verimleri sırasıyla, %61,9 $\pm$ 3,0; %56 $\pm$ 2,8; %34,1 $\pm$ 1,7 ve %50,2 $\pm$ 2,5 olarak tespit edilmiştir. Buna göre giderim verimleri büyükten küçüğe doğru, TC>ETC>ATC>EATC şeklinde sıralanmıştır. *Lemna gibba* L.'nin hasatlama süreleri dikkate alındığında (12 saat), TC, ETC, EATC ve ATC giderim verimleri sırasıyla, %88,4 $\pm$ 4,2; %90,01 $\pm$ 4,5; %90,42 $\pm$ 4,5 ve %88,4 $\pm$ 4,28 olarak tespit edilmiş ve büyükten küçüğe doğru EATC>ETC>TC=ATC şeklinde sıralanmıştır. 10. gün sonunda ise TC, ETC, EATC ve ATC giderim verimleri %99,9 $\pm$ 4,9; %98,2 $\pm$ 4,9; %93,94 $\pm$ 4,8 ve %93,74 $\pm$ 4,7 olarak belirlenmiş ve

TC>ETC>EATC>ATC şeklinde sıralanmıştır. Hasatlama süresine göre, en iyi giderim veriminin EATC için gerçekleştiği belirlenmiştir.

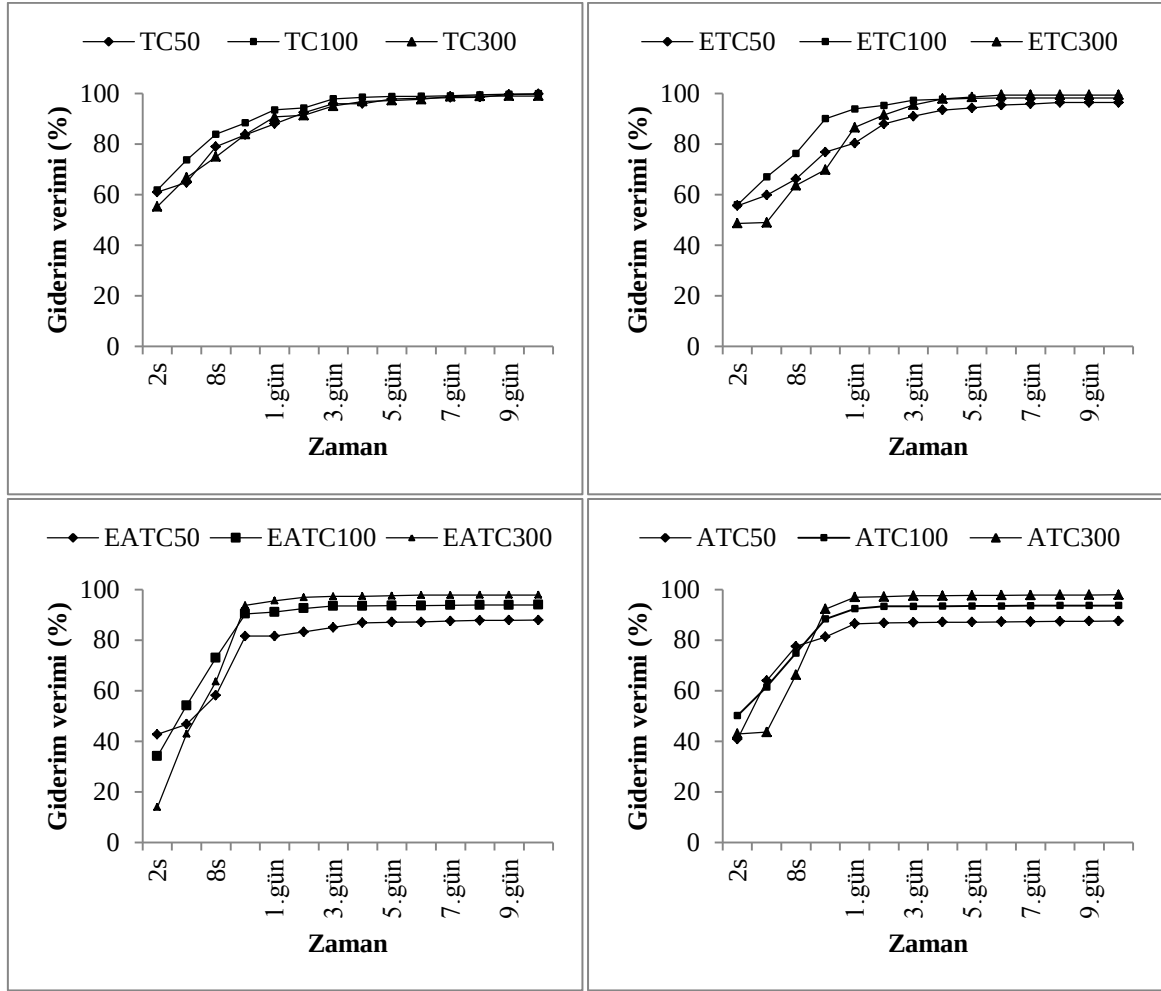
Lemna gibba L.'lı reaktörlerde farklı HBS'ne karşı elde edilen TC300, ETC300, EATC300 ve ATC300 giderim verimleri Şekil 4.20'de mukayese edilmiştir.



Şekil 4.20. TC300, ETC300, EATC300 ve ATC300 giderim verimlerinin karşılaştırılması

Şekil 4.20'ye göre ilk 2 saat sonunda TC, ETC, EATC ve ATC giderim verimleri sırasıyla, %55,3±2,7; %48,7±2,4; %14±0,62 ve %43±2,1 olarak tespit edilmiştir. Buna göre giderim verimleri büyükten küçüğe doğru, TC>ETC>ATC>EATC şeklinde sıralanmıştır. *Lemna gibba* L.'nın hasatlama süreleri dikkate alındığında (12 saat) TC, ETC, EATC ve ATC giderim verimleri sırasıyla, %83,9±4,1; %69,8±3,5; %93,8±4,6 ve %92,3±4,6 olarak tespit edilmiş ve EATC>ATC>TC>ETC şeklinde sıralanmıştır. 10.gün sonunda ise TC, ETC, EATC ve ATC giderim verimleri, sırasıyla %99±4,9; %99,4±4,9; %97,9±4,8 ve %97,9±4,8 olarak belirlenmiş ve ETC>TC>EATC=ATC şeklinde sıralanmıştır. Hasatlama sürelerine göre en iyi giderim veriminin EATC için gerçekleştiği tespit edilmiştir.

Lemna gibba L.'lı reaktörlerde farklı HBS'ne karşı elde edilen TC ve parçalanma ürünlerinin giderim verimlerinin karşılaştırılması Şekil 4.21'de verilmiştir.



Şekil 4.21. TC ve parçalanma ürünlerinin giderim verimlerinin karşılaştırılması

Şekil 4.21’den de görüldüğü gibi TC50, TC100 ve TC300 giderim verimleri karşılaştırıldığında 10. gün sonunda sırasıyla $99,8 \pm 4,1$; $99,9 \pm 4,9$ ve $99,0 \pm 4,9$ olduğu tespit edilmiştir. 50, 100 ve 300 $\mu\text{g/L}$ konsantrasyonlarında TC için en iyi giderimin TC100 konsantrasyonunda olduğu belirlenmiştir. ETC50, ETC100 ve ETC300 giderim verimleri karşılaştırıldığında giderim verimlerinin 10. gün sonunda sırasıyla $96,4 \pm 4,8$; $98,2 \pm 4,9$ ve $99,4 \pm 4,9$ olduğu tespit edilmiştir. 50, 100 ve 300 $\mu\text{g/L}$ konsantrasyonlarında ETC için en iyi giderimin ETC300 konsantrasyonunda olduğu belirlenmiştir. EATC50, EATC100 ve EATC300 giderim verimleri karşılaştırıldığında giderim verimlerinin 10. gün sonunda sırasıyla $87,94 \pm 4,3$; $93,94 \pm 4,8$ ve $97,9 \pm 4,8$ olarak gerçekleştiği tespit edilmiştir. 50, 100 ve 300 $\mu\text{g/L}$ konsantrasyonlarında EATC için en iyi giderimin EATC300 konsantrasyonunda olduğu belirlenmiştir. ATC50, ATC100 ve ATC300 giderim verimleri karşılaştırıldığında giderim verimlerinin 10. gün sonunda

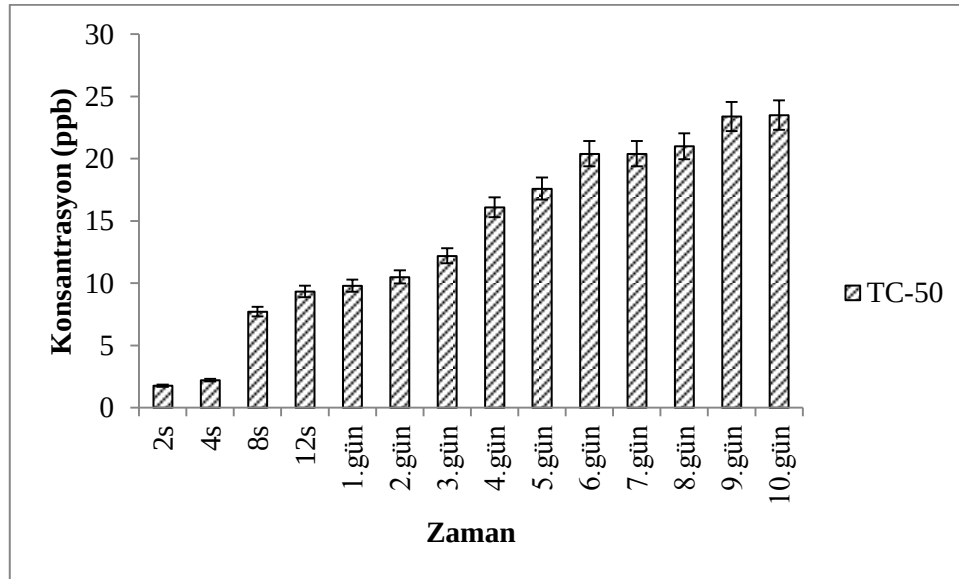
sırasıyla $87,56 \pm 4,3$; $93,74 \pm 4,7$ ve $97,9 \pm 4,8$ olduğu tespit edilmiştir. 50, 100 ve 300 $\mu\text{g/L}$ konsantrasyonlarında EATC için en iyi giderimin ATC300 konsantrasyonunda olduğu belirlenmiştir.

4.2.2. *Lemna gibba* L.'da TC, ETC, EATC ve ATC Konsantrasyonları

Bu tez kapsamında, laboratuvar ölçekli çalışmalarda 50, 100 ve 300 $\mu\text{g/L}$ konsantrasyonlarında TC, ETC, EATC ve ATC içeren reaktörlere yerleştirilen *Lemna gibba* L. bitkisi farklı HBS'nde hasatlanmış ve hasatlanan *Lemna gibba* L.'da TC, ETC, EATC ve ATC konsantrasyonları tespit edilmiştir.

4.2.2.1. Başlangıç TC Konsantrasyonunun Etkisi

Bu çalışmada, hasatlanan *Lemna gibba* L.'nın bünyesinde farklı HBS'ne göre TC konsantrasyonları tespit edilmiştir (Şekil 4.22, 4.23 ve 4.24). HBS arttıkça TC konsantrasyonlarının *Lemna gibba* L. bünyesinde arttığı görülmektedir.

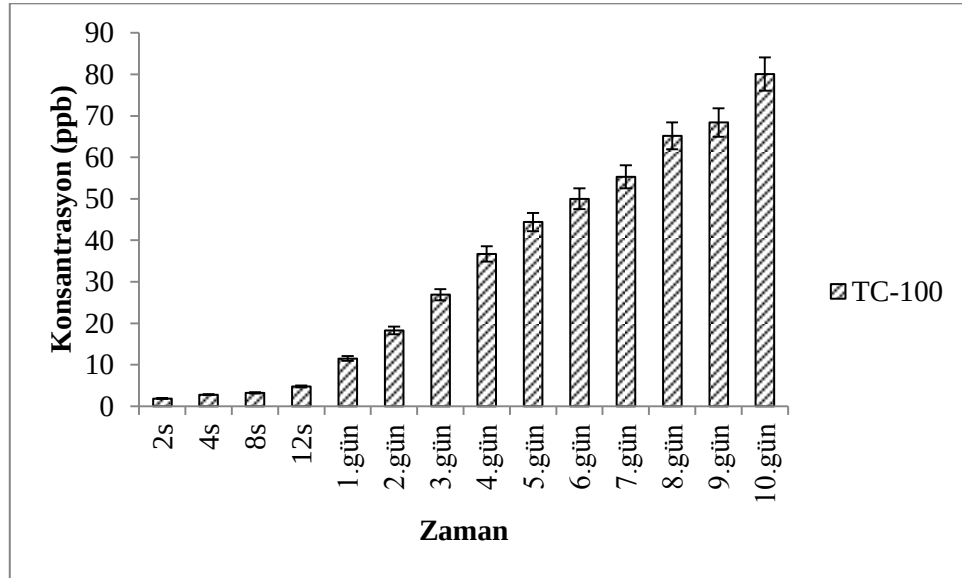


Şekil 4.22. Başlangıç TC50 için *Lemna gibba* L.'da tespit edilen TC konsantrasyonları

Şekil 4.22'ye göre, bitki bünyesinde en düşük TC konsantrasyonu $1,76 \pm 0,08$ ppb olarak, en yüksek TC konsantrasyonu ise $23,5 \pm 1,1$ ppb olarak tespit edilmiştir. Başlangıç TC50 konsantrasyonunun $23,5 \pm 1,1$ ppb'lik kısmı *Lemna gibba* L. tarafından akümüle

edilirken geri kalan yaklaşık 25 ppb'lik kısmı ise fotodegradasyona uğramıştır. Garcia Rodriguez vd. (2013), fotodegradasyonunun TC için giderim yolu olduğunu kanıtlamışlardır. Şekil 4.22'de HBS'ne göre *Lemna gibba* L.'da biriken TC miktarı artış göstermiştir. Ancak, 6. günden 10. güne kadar bitki bünyesinde TC konsantrasyonunun çok fazla değişmediği, $20,4 \pm 1,0$ ppb'den $23,5 \pm 1,1$ ppb'ye arttığı belirlenmiştir. TC50 konsantrasyonunda *Lemna gibba* L. için hasatlama süresi olan 12 saat sonunda, $9,34 \pm 0,4$ ppb konsantrasyonunda TC bitki bünyesinde belirlenmiştir.

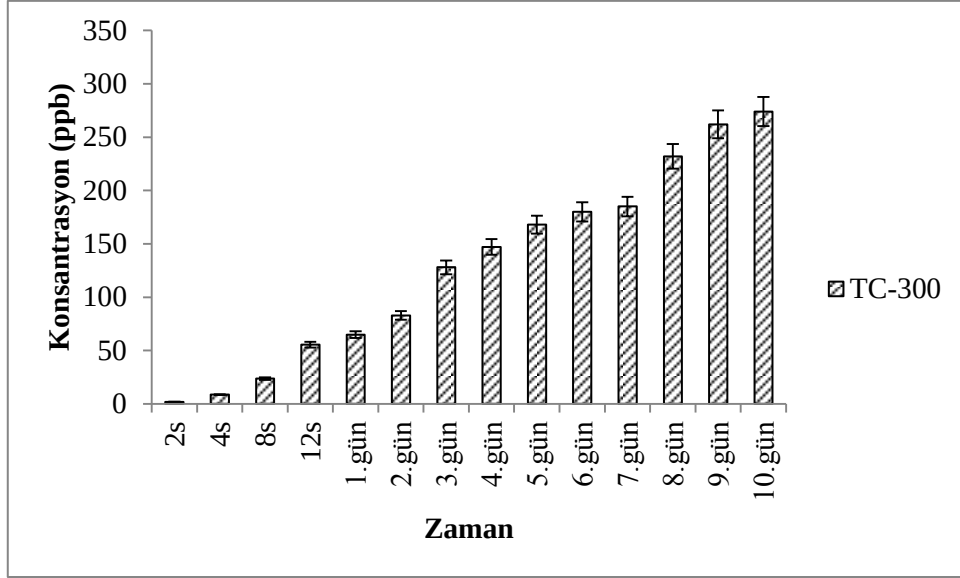
TC100 için *Lemna gibba* L.'da tespit edilen TC konsantrasyonları Şekil 4.23'de verilmiştir.



Şekil 4.23. Başlangıç TC100 için *Lemna gibba* L.'da tespit edilen TC konsantrasyonları

Şekil 4.23'e göre bitki bünyesinde en düşük TC konsantrasyonu $1,87 \pm 0,1$ ppb olarak, en yüksek TC konsantrasyonu ise $80,1 \pm 3,9$ ppb olarak tespit edilmiştir. HBS arttıkça *Lemna gibba* L.'da tespit edilen TC miktarı TC50'de olduğu gibi artış göstermiştir. TC100 konsantrasyonunda *Lemna gibba* L. için hasatlama süresi olan 8 saat sonunda, $3,24 \pm 0,1$ ppb konsantrasyonunda TC bitki bünyesinde belirlenmiştir.

TC300 için *Lemna gibba* L.'da tespit edilen TC konsantrasyonları Şekil 4.24'de verilmiştir

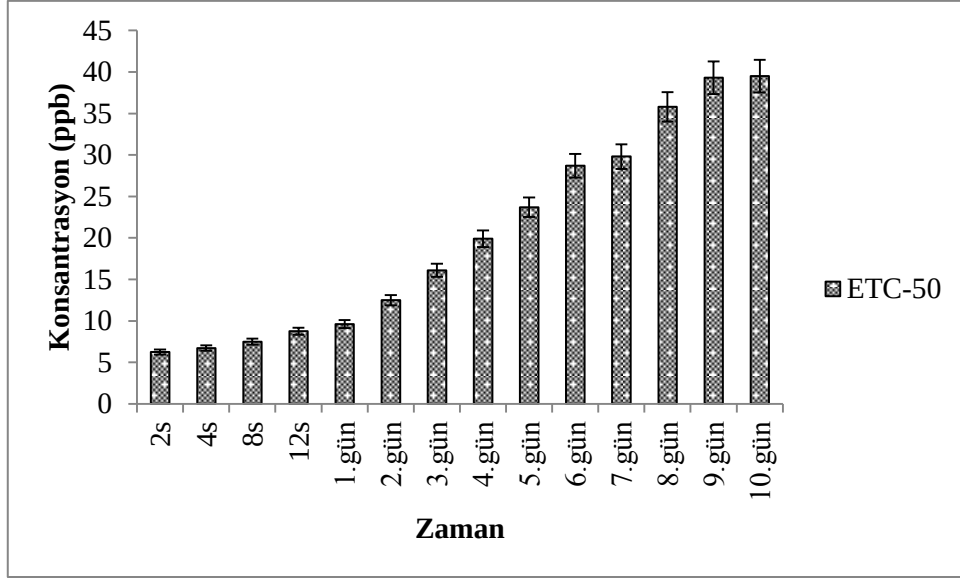


Şekil 4.24. Başlangıç TC300 için *Lemna gibba* L.'da tespit edilen TC konsantrasyonları

Şekil 4.24'e göre bitki bünyesinde en düşük TC konsantrasyonu $1,89 \pm 0,1$ ppb olarak, en yüksek TC konsantrasyonu ise 274 ± 13 ppb olarak tespit edilmiştir. HBS arttıkça *Lemna gibba* L.'da biriken TC miktarı TC50 ve TC100'de olduğu gibi artış göstermiştir. TC300 konsantrasyonunda *Lemna gibba* L. için hasatlama süresi olan 12 saat sonunda, $55,5 \pm 2,7$ ppb konsantrasyonunda TC bitki bünyesinde belirlenmiştir.

4.2.2.2 Başlangıç ETC Konsantrasyonunun Etkisi

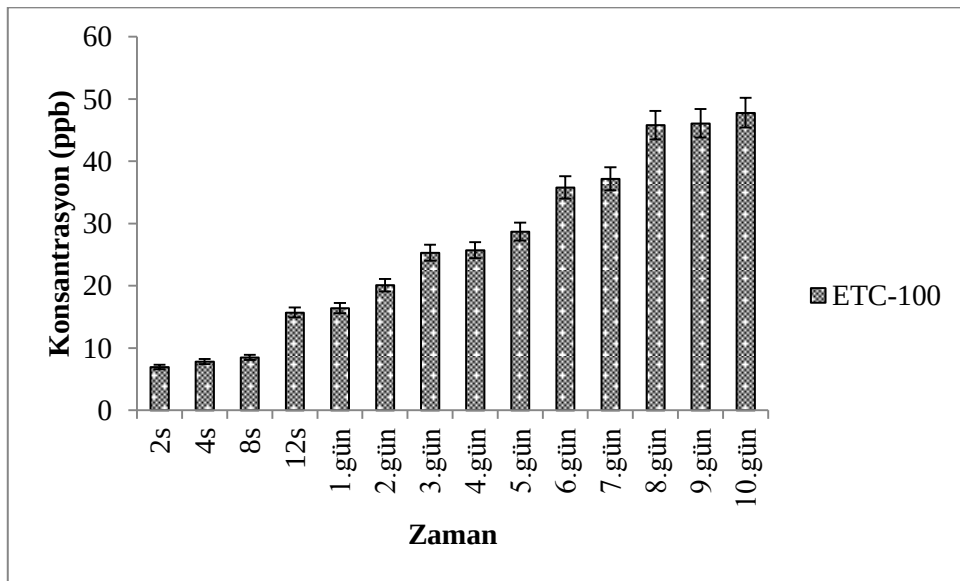
Bu çalışmada, HBS'ne göre hasatlanan *Lemna gibba* L. bünyesinde ETC konsantrasyonları tespit edilmiştir. Başlangıç ETC50 konsantrasyonu için *Lemna gibba* L. bünyesinde tespit edilen ETC konsantrasyonları Şekil 4.25'de verilmiştir.



Şekil 4.25. Başlangıç ETC50 için *Lemna gibba* L.'da tespit edilen ETC konsantrasyonları

Şekil 4.25'e göre bitki bünyesinde en düşük ve en yüksek ETC konsantrasyonları, sırasıyla, $6,26 \pm 0,31$ ppb ve $39,5 \pm 1,9$ ppb olarak tespit edilmiştir. HBS arttıkça *Lemna gibba* L.'da biriken ETC miktarı artmıştır. ETC50 konsantrasyonunda *Lemna gibba* L. için hasatlama süresi olan 12 saat sonunda, $8,75 \pm 0,26$ ppb konsantrasyonunda ETC bitki bünyesinde belirlenmiştir.

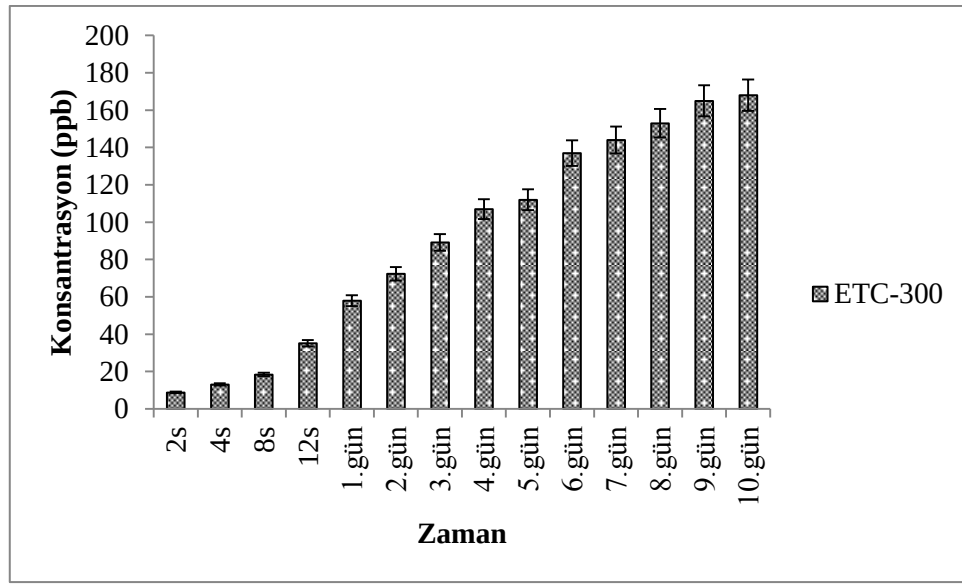
ETC100 için *Lemna gibba* L.'da tespit edilen ETC konsantrasyonları Şekil 4.26'da verilmiştir



Şekil 4.26. Başlangıç ETC100 için *Lemna gibba* L.'da tespit edilen ETC konsantrasyonları

Şekil 4.26'dan da görüldüğü gibi bitki bünyesinde en düşük ve en yüksek ETC konsantrasyonları sırasıyla, $6,93 \pm 0,34$ ppb ve $47,8 \pm 2,4$ ppb olarak tespit edilmiştir. HBS arttıkça *Lemna gibba* L.'da biriken ETC konsantrasyonu artış göstermiştir. ETC100 konsantrasyonunda *Lemna gibba* L. için hasatlama süresi olan 12 saat sonunda, $15,7 \pm 0,8$ ppb konsantrasyonunda ETC bitki bünyesinde belirlenmiştir.

ETC300 için *Lemna gibba* L.'da tespit edilen ETC konsantrasyonları Şekil 4.27'de verilmiştir

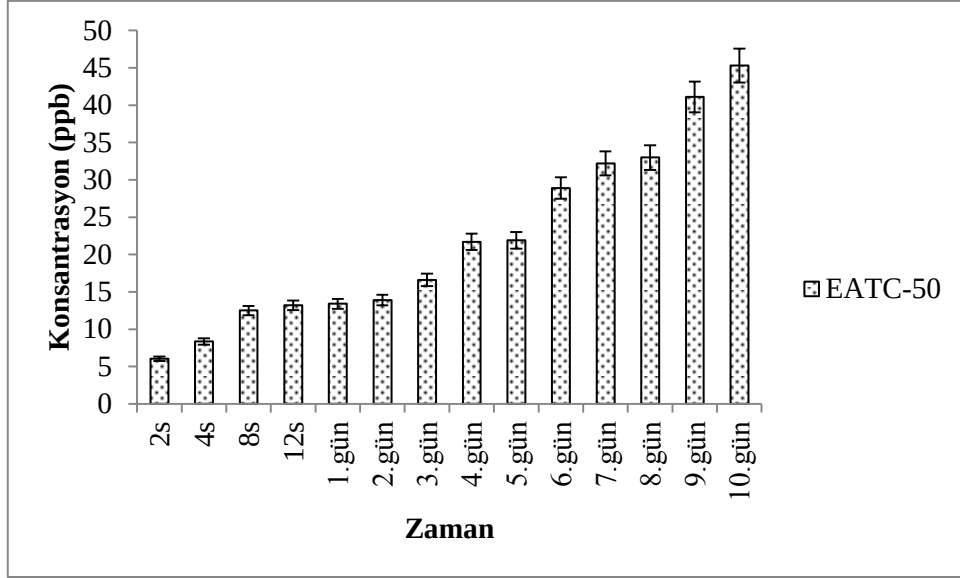


Şekil 4.27. Başlangıç ETC300 için *Lemna gibba* L.'da tespit edilen ETC konsantrasyonları

Şekil 4.27'e göre bitki bünyesinde en düşük ve en yüksek ETC konsantrasyonları sırasıyla, $8,75 \pm 0,43$ ppb ve $168 \pm 8,4$ ppb olarak tespit edilmiştir. HBS arttıkça *Lemna gibba* L.'da biriken ETC miktarı artış göstermiştir. ETC300 konsantrasyonunda *Lemna gibba* L. için hasatlama süresi olan 12 saat sonunda, $35,1 \pm 1,7$ ppb konsantrasyonunda ETC bitki bünyesinde belirlenmiştir.

4.2.2.3. Başlangıç EATC Konsantrasyonunun Etkisi

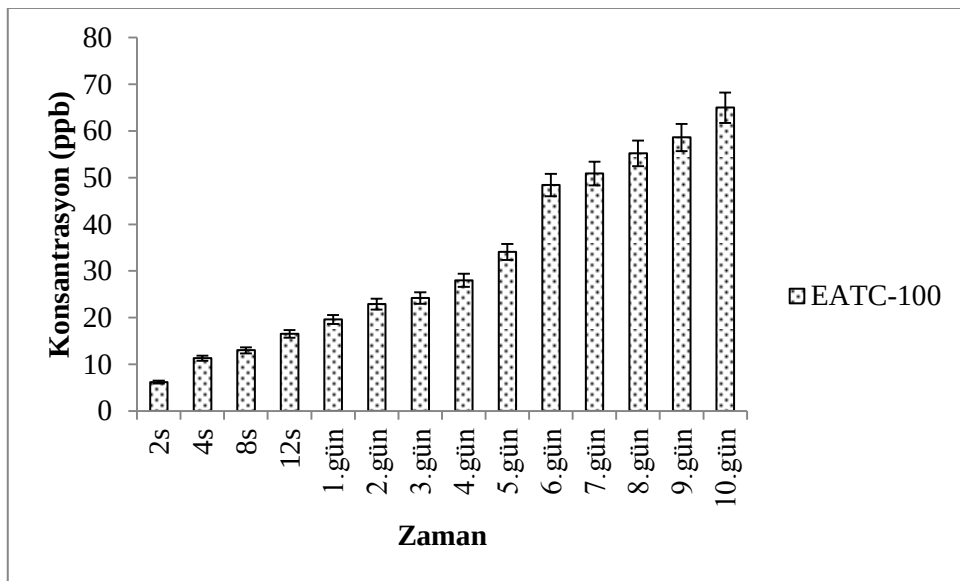
Bu çalışmada, HBS'ne göre hasatlanan *Lemna gibba* L. bünyesinde EATC konsantrasyonları tespit edilmiştir. Başlangıç EATC50 konsantrasyonu için *Lemna gibba* L. bünyesinde tespit edilen EATC konsantrasyonları Şekil 4.28'de verilmiştir.



Şekil 4.28. Başlangıç EATC50 için *Lemna gibba* L.'da tespit edilen EATC konsantrasyonları

Şekil 4.28'den de görüldüğü gibi *Lemna gibba* L. bitkisinin bünyesinde biriken en düşük EATC konsantrasyonu $6,04 \pm 0,3$ ppb olarak, en yüksek EATC konsantrasyonu $45,3 \pm 2,3$ ppb olarak tespit edilmiştir. *Lemna gibba* L.'da biriken EATC miktarı HBS'ne bağlı olarak artış göstermiştir. EATC50 konsantrasyonunda *Lemna gibba* L. için hasatlama süresi olan 12 saat sonunda, $13,2 \pm 0,6$ ppb konsantrasyonunda EATC bitki bünyesinde belirlenmiştir.

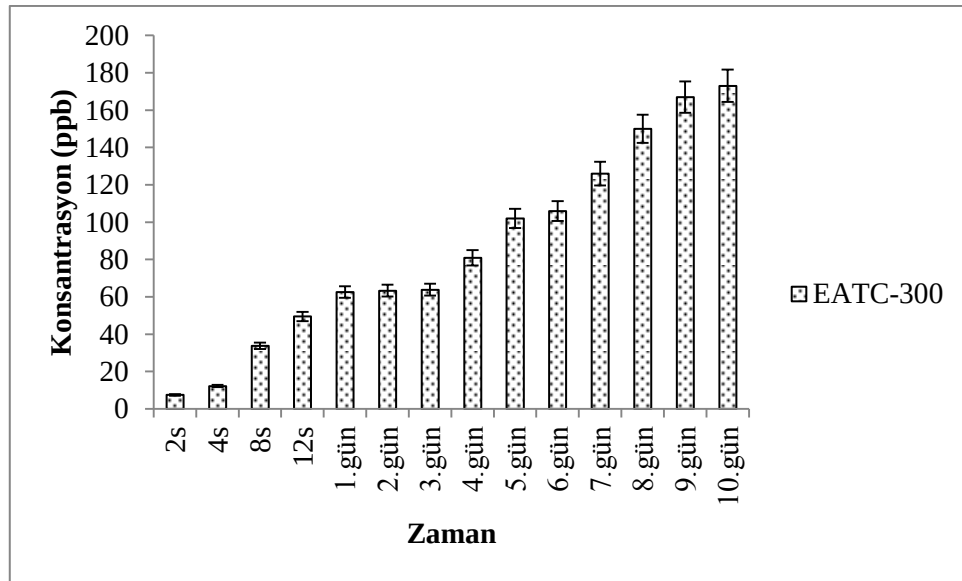
EATC100 için *Lemna gibba* L.'da tespit edilen EATC konsantrasyonları Şekil 4.29'da görülmektedir.



Şekil 4.29. Başlangıç EATC100 için *Lemna gibba* L.'da tespit edilen EATC konsantrasyonları

Şekil 4.29'a göre, *Lemna gibba* L. bitkisinin bünyesinde biriken en düşük EATC konsantrasyonu $6,2 \pm 0,3$ ppb olarak, en yüksek EATC konsantrasyonu $65 \pm 3,0$ ppb olarak tespit edilmiştir. *Lemna gibba* L.'da biriken EATC konsantrasyonu HBS'ne bağlı olarak artış göstermiştir. EATC100 konsantrasyonunda *Lemna gibba* L. için hasatlama süresi olan 12 saat sonunda, $16,5 \pm 0,8$ ppb konsantrasyonunda EATC bitki bünyesinde belirlenmiştir.

EATC300 için *Lemna gibba* L.'da tespit edilen EATC konsantrasyonları Şekil 4.30'da verilmiştir



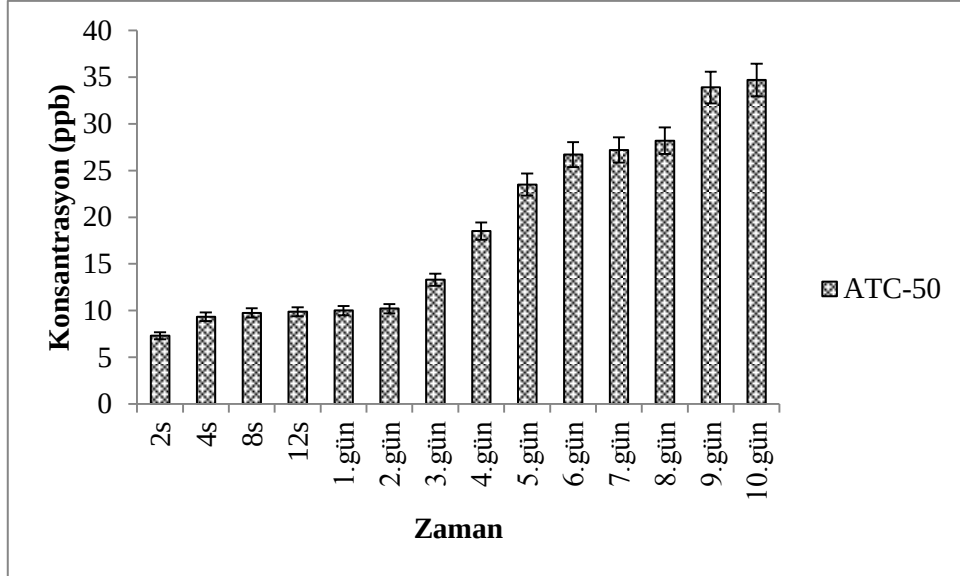
Şekil 4.30. Başlangıç EATC300 için *Lemna gibba* L.'da tespit edilen EATC konsantrasyonları

Şekil 4.30'a göre *Lemna gibba* L. bitkisinin bünyesinde biriken en düşük EATC konsantrasyonu $7,47 \pm 0,3$ ppb olarak, en yüksek EATC konsantrasyonu $173 \pm 9,0$ ppb olarak tespit edilmiştir. HBS'ne bağlı olarak *Lemna gibba* L. bitkisinde biriken EATC miktarı artış göstermiştir. EATC300 konsantrasyonunda *Lemna gibba* L. için hasatlama süresi olan 12 saat sonunda, $49,5 \pm 2,4$ ppb konsantrasyonunda EATC bitki bünyesinde belirlenmiştir.

4.2.2.4. Başlangıç ATC Konsantrasyonunun Etkisi

Bu çalışmada, HBS'ne göre hasatlanan *Lemna gibba* L. bünyesinde ATC konsantrasyonları tespit edilmiştir. *Lemna gibba* L. bitkisinin bünyesinde tespit edilen 50, 100 ve 300 ppb anhidrotetrasiklin konsantrasyonları sirasiyla Şekil 4.31, 4.32 ve 4.33'de verilmiştir.

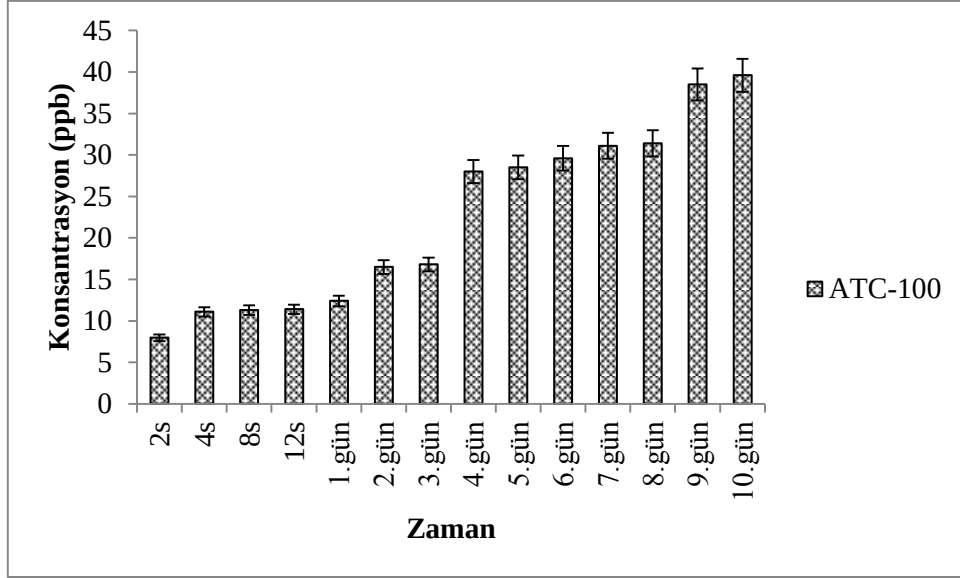
Lemna gibba L. bünyesinde tespit edilen ATC konsantrasyonları Şekil 4.31’de verilmiştir.



Şekil 4.31. Başlangıç ATC50 için *Lemna gibba* L.’da tespit edilen ATC konsantrasyonları

Şekil 4.31’e göre bitki bünyesinde en düşük ve en yüksek ATC konsantrasyonları $7,3\pm0,3$ ppb ve $34,7\pm1,7$ ppb olarak tespit edilmiştir. HBS’ne bağlı olarak *Lemna gibba* L. bitkisinde biriken ATC miktarı da artmıştır. ATC50 konsantrasyonunda *Lemna gibba* L. için hasatlama süresi 12 saat olarak belirlenmiş olup 12 saat sonunda $9,87\pm0,5$ ppb konsantrasyonunda ATC bitki bünyesinde belirlenmiştir.

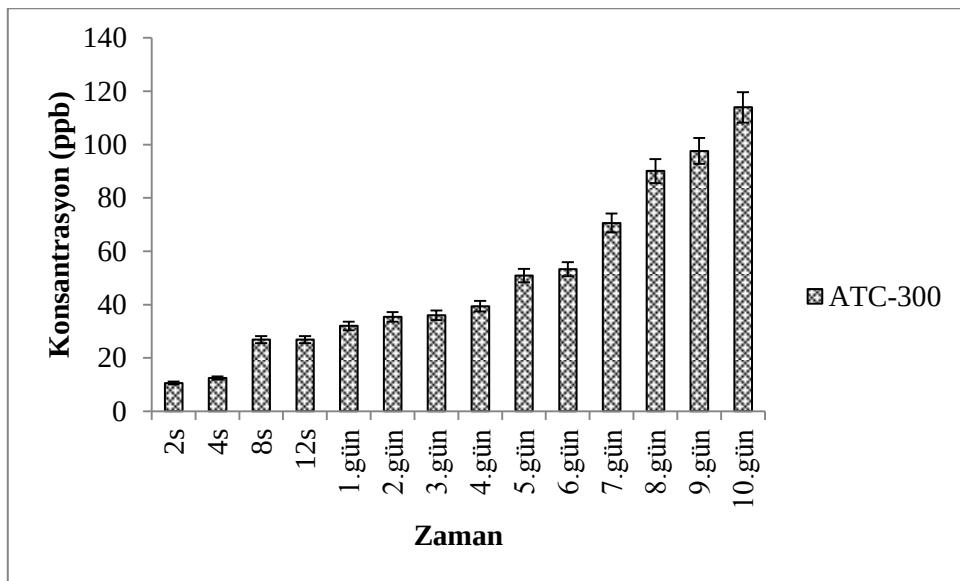
ATC100 için *Lemna gibba* L.’da tespit edilen ATC konsantrasyonları Şekil 4.32’de verilmiştir.



Şekil 4.32. Başlangıç ATC100 için *Lemna gibba* L.'da tespit edilen ATC konsantrasyonları

Şekil 4.32'ye göre bitki bünyesinde en düşük ve en yüksek ATC konsantrasyonları 7,97±0,4 ppb ve 39,6±0,2 ppb olarak tespit edilmiştir. *Lemna gibba* L.'da biriken ATC miktarı, HBS arttıkça artış göstermiştir. ATC 100 konsantrasyonunda *Lemna gibba* L. için hasatlama süresi 12 saat olarak belirlenmiş olup 12 saat sonunda 11,4±0,6 ppb konsantrasyonunda ATC bitki bünyesinde belirlenmiştir.

ATC300 için *Lemna gibba* L.'da tespit edilen ATC konsantrasyonları Şekil 4.33'de verilmiştir



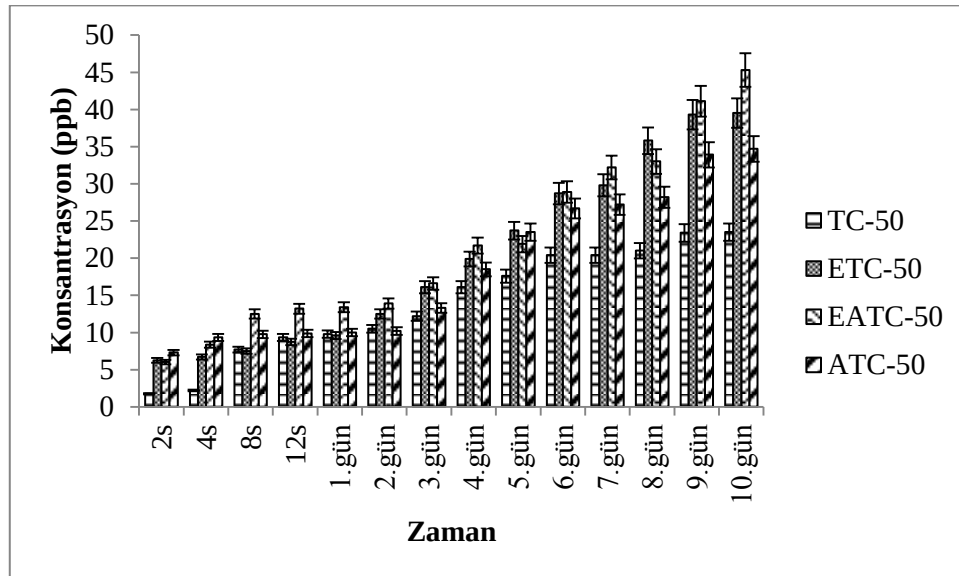
Şekil 4.33. Başlangıç ATC300 için *Lemna gibba* L.'da tespit edilen ATC konsantrasyonları

Şekil 4.33'e göre bitki bünyesinde en düşük ve en yüksek ATC konsantrasyonları $10,6 \pm 0,5$ ppb ve $114 \pm 5,6$ ppb olarak tespit edilmiş ve HBS arttıkça *Lemna gibba* L.'da biriken ATC miktarı artmıştır. ATC300 konsantrasyonunda *Lemna gibba* L. için hasatlama süresi 12 saat olarak belirlenmiş ve 12 saat sonunda $26,9 \pm 1,3$ ppb konsantrasyonunda ATC bitki bünyesinde tespit edilmiştir.

4.2.2.5. *Lemna gibba* L.'da TC, ETC, EATC ve ATC Konsantrasyonlarının Karşılaştırılması

50, 100 ve 300 ppb konsantrasyonlarında TC, ETC, EATC ve ATC içeren reaktörlerde büyüyen ve bu ortamlardan hasatlanan *Lemna gibba* L. bitkisinde tespit edilen TC ve parçalanma ürünleri karşılaştırılmış ve elde edilen sonuçlar aşağıda açıklanmıştır.

Lemna gibba L. bitkisinin bünyesinde tespit edilen TC50, ETC50, EATC50 ve ATC50 konsantrasyonlarının karşılaştırılması Şekil 4.34'de verilmiştir.

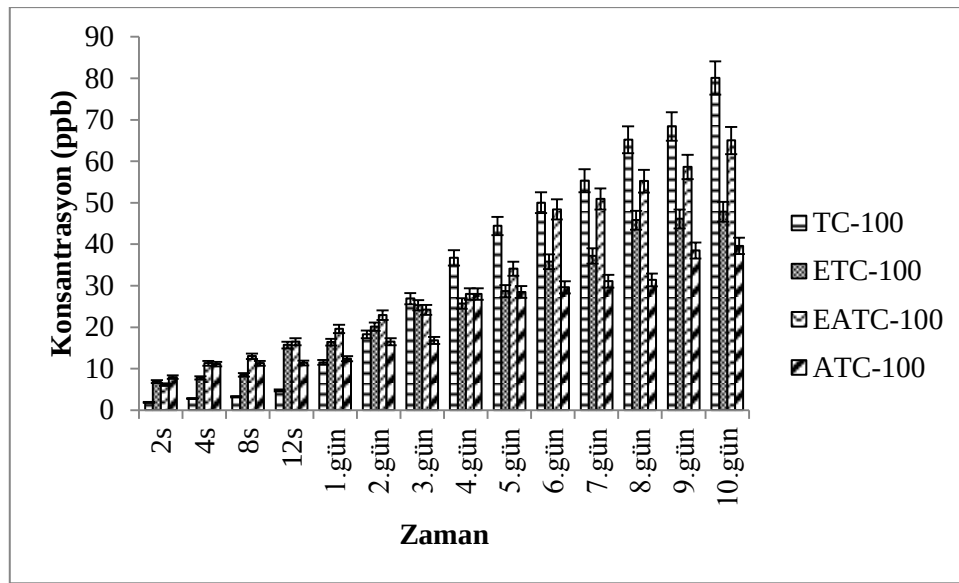


Şekil 4.34. TC50, ETC50, EATC50 ve ATC50 konsantrasyonlarının karşılaştırılması

Şekil 4.34'den de görüldüğü gibi ilk 2 saat sonunda bitki bünyesinde TC, ETC, EATC ve ATC konsantrasyonları sırasıyla, $1,76 \pm 0,08$; $6,26 \pm 0,31$; $6,04 \pm 0,3$ ve $7,3 \pm 0,3$ ppb olarak tespit edilmiştir. Buna göre bitki bünyesinde tespit edilen konsantrasyonlar büyükten küçüğe doğru $ATC > ETC > EATC > TC$ şeklinde sıralanmıştır. Şekil 4.34'e göre *Lemna gibba* L bitkisi ilk iki saatte en yüksek ATC' yi en düşük ise TC' yi bünyesinde

biriktirmektedir. *Lemna gibba* L.'nin hasatlama süreleri dikkate alındığında 12 saat sonunda bitki bünyesinde TC, ETC, EATC ve ATC konsantrasyonları sırasıyla, $9,34 \pm 0,4$; $8,75 \pm 0,26$; $13,2 \pm 0,6$ ve $9,87 \pm 0,5$ ppb olarak tespit edilmiştir. Bitki bünyesinde tespit edilen konsantrasyonlar, hasatlama süresine göre büyükten küçüğe doğru, EATC>ATC>TC>ETC şeklinde sıralanmıştır. Bu sonuçlara göre, HBS'ne bağlı olarak TC ve parçalanma ürünlerinin bitki bünyesindeki miktarlarının salınım gösterdiği söylenebilir.

Lemna gibba L. bitkisinin bünyesinde tespit edilen TC100, ETC100, EATC100 ve ATC100 konsantrasyonlarının karşılaştırılması Şekil 4.35'de verilmiştir.

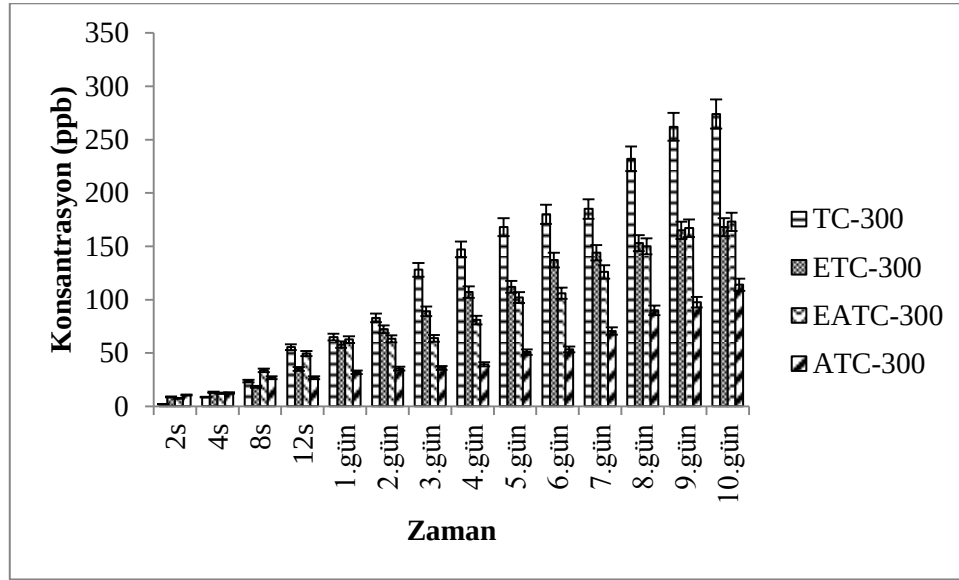


Şekil 4.35. TC100, ETC100, EATC100 ve ATC100 konsantrasyonlarının karşılaştırılması

Şekil 4.35'e göre ilk 2 saat sonunda bitki bünyesinde TC, ETC, EATC ve ATC konsantrasyonları sırasıyla, $1,87 \pm 0,1$; $6,93 \pm 0,34$; $6,2 \pm 0,3$ ve $7,97 \pm 0,4$ ppb olarak tespit edilmiş ve bitki bünyesinde tespit edilen konsantrasyonlar büyükten küçüğe doğru ATC>ETC>EATC>TC şeklinde sıralanmıştır. *Lemna gibba* L.'nin hasatlama süreleri dikkate alındığında 12 saat sonunda bitki bünyesinde TC, ETC, EATC ve ATC konsantrasyonları sırasıyla, $4,75 \pm 0,4$; $15,7 \pm 0,8$; $16,5 \pm 0,8$ ve $11,4 \pm 0,6$ ppb olarak tespit edilmiştir. Buna göre bitki bünyesinde tespit edilen konsantrasyonlar büyükten küçüğe doğru EATC>ETC>ATC>TC şeklinde sıralanmıştır. 10. gün sonunda ise TC, ETC, EATC ve ATC konsantrasyonları $80,1 \pm 3,9$; $47,8 \pm 2,4$; 65 ± 3 ve $39,6 \pm 0,2$ ppb olarak belirlenmiştir. Buna göre bitki bünyesinde tespit edilen konsantrasyonlar büyükten küçüğe doğru

TC>EATC>ETC>ATC şeklinde sıralanmıştır. Bitki bünyesinde TC ve parçalanma ürünlerinin en iyi birikiminin hasatlama süresine göre EATC’de olduğu belirlenmiştir.

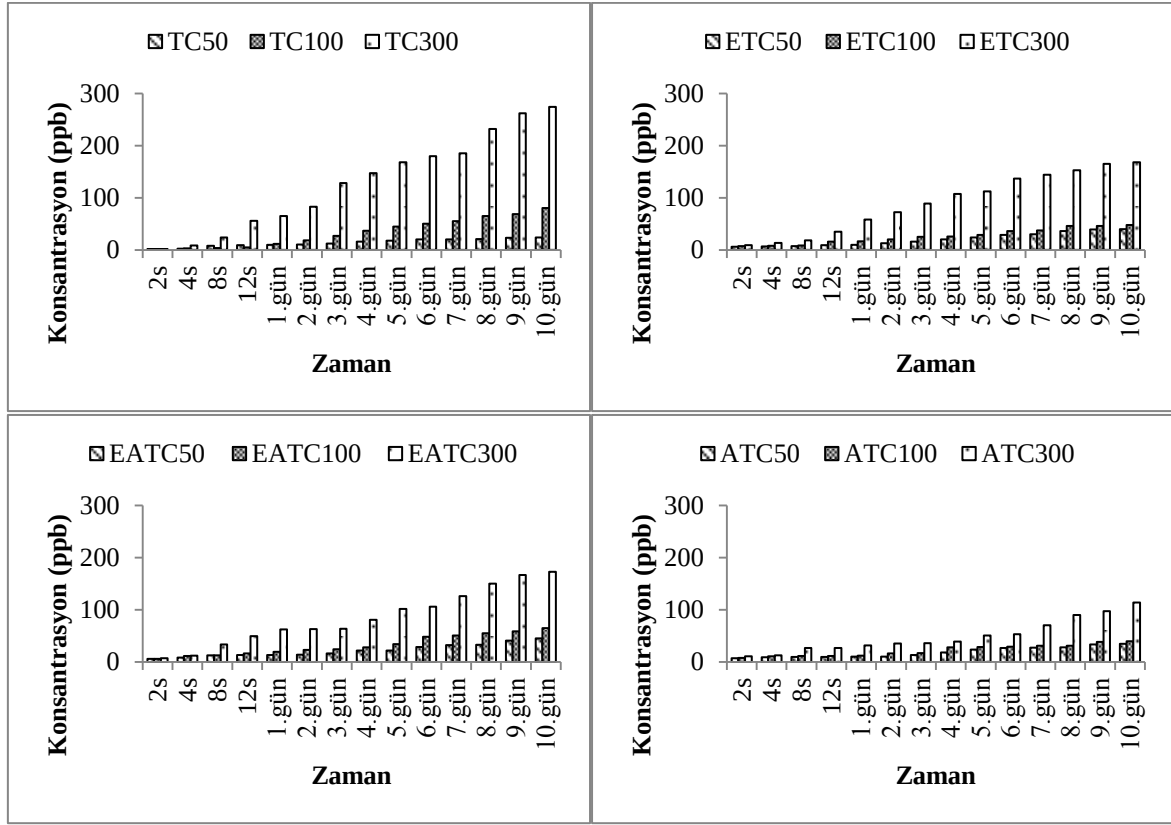
Bitki bünyesinde farklı HBS’ne karşı elde edilen TC300, ETC300, EATC300 ve ATC300 konsantrasyonları Şekil 4.36’da karşılaştırılmıştır.



Şekil 4.36. TC300, ETC300, EATC300 ve ATC300 konsantrasyonlarının karşılaştırılması

Şekil 4.36’ya göre ilk 2 saat sonunda bitki bünyesinde TC, ETC, EATC ve ATC konsantrasyonları sırasıyla, $1,89 \pm 0,1$; $8,75 \pm 0,43$; $7,47 \pm 0,3$ ve $10,6 \pm 0,5$ ppb olarak tespit edilmiş ve büyükten küçüğe doğru ATC>ETC>EATC>TC şeklinde sıralanmıştır. TC ve parçalanma ürünlerinin hasatlama süreleri dikkate alındığında 12 saat sonunda bitki bünyesinde TC, ETC, EATC ve ATC konsantrasyonları sırasıyla, $55,5 \pm 2,7$; $35,1 \pm 1,7$; $49,5 \pm 2,4$ ve $26,9 \pm 1,3$ ppb olarak tespit edilmiştir. Buna göre bitki bünyesinde tespit edilen konsantrasyonlar büyükten küçüğe doğru TC>EATC>ETC>ATC şeklinde sıralanmıştır. 10.gün sonunda ise TC, ETC, EATC ve ATC konsantrasyonları 274 ± 13 ; $168 \pm 8,4$; $173 \pm 9,0$ ve $114 \pm 5,6$ ppb olarak belirlenmiş ve TC>EATC>ETC>ATC şeklinde sıralanmıştır. Bitki bünyesinde TC ve parçalanma ürünlerinin en iyi birikiminin hasatlama süresine göre TC’de olduğu tespit edilmiştir.

Lemna gibba L. bitkisinin bünyesinde tespit edilen TC ve parçalanma ürünlerinin karşılaştırılması Şekil 4.37’de verilmiştir.



Şekil 4.37. *Lemna gibba* L.'da tespit edilen TC ve parçalanma ürünlerinin karşılaştırılması

Şekil 4.37'ye göre *Lemna gibba* L. bitkisinin bünyesinde tespit edilen TC50, TC100 ve TC300 konsantrasyonları karşılaştırıldığında 10. gün sonunda *Lemna gibba* L.'da tespit edilen TC konsantrasyonu sırasıyla, $23,5 \pm 1,1$ ppb; $80,1 \pm 3,9$ ppb ve 274 ± 13 ppb olarak tespit edilmiştir. TC konsantrasyonu arttıkça *Lemna gibba* L.'da tespit edilen TC miktarında arttığı, en iyi birikimin TC300 konsantrasyonunda gerçekleştiği tespit edilmiştir. ETC50, ETC100 ve ETC300 konsantrasyonları karşılaştırıldığında 10. gün sonunda *Lemna gibba* L.'da tespit edilen ETC konsantrasyonu sırasıyla, $39,5 \pm 1,9$ ppb; $47,8 \pm 2,4$ ppb ve $168 \pm 8,4$ ppb olarak tespit edilmiştir. ETC konsantrasyonu arttıkça *Lemna gibba* L.'da tespit edilen ETC miktarında arttığı, en iyi birikimin ETC300 konsantrasyonunda gerçekleştiği tespit edilmiştir. EATC50, EATC100 ve EATC300 konsantrasyonları karşılaştırıldığında 10. gün sonunda *Lemna gibba* L.'da tespit edilen EATC konsantrasyonu sırasıyla, $45,3 \pm 2,3$ ppb; $65 \pm 3,0$ ppb ve $173 \pm 9,0$ ppb olarak tespit edilmiştir. EATC konsantrasyonu arttıkça *Lemna gibba* L.'da tespit edilen EATC miktarında arttığı belirlenmiş ve en iyi birikimin EATC300 konsantrasyonunda gerçekleştiği tespit edilmiştir. ATC50, ATC100 ve ATC300 konsantrasyonları

karşılaştırıldığında 10. gün sonunda *Lemna gibba* L.'da tespit edilen EATC konsantrasyonu sırasıyla, $34,7 \pm 1,7$ ppb; $39,6 \pm 0,2$ ppb ve $114 \pm 5,6$ ppb olarak tespit edilmiştir. ATC konsantrasyonu arttıkça *Lemna gibba* L.'da tespit edilen ATC miktarında arttığı belirlenmiştir. En iyi birikimin ATC300 konsantrasyonunda gerçekleştiği tespit edilmiştir.

4.3. Pilot Tesiste Çalışmalar

Bu tezde kullanılan pilot ölçekli reaktörlerin çapı yaklaşık 41 cm, su derinliği ise 3 cm'dir. Pilot ölçekli reaktörlerin yapılması, kurulması, işletmeye alınması ve optimizasyon çalışmalarının tamamlanması yaklaşık olarak 3 ay sürmüştür. Hazırlanan pilot ölçekli reaktörlere, EBAAT çıkış atıksuları verilmiştir. *Lemna gibba* L. bitkisi yaş ağırlıkça tartılmış (50 gr) ve pilot ölçekli reaktörlere eklenmiştir. Çalışmada, 4 adet reaktör kullanılmıştır. Bunlardan, *Lemna gibba* L. içermeyen reaktör kontrol reaktörü olarak, *Lemna gibba* L. içeren reaktörler ise bitkili reaktörler olarak kullanılmıştır. Bitkili reaktörlerden ikisi yedek reaktörler olarak kullanılmıştır. Arıtma tesisi son çökeltme havuzunun hidrolik bekleme süresi (HBS) ile pilot ölçekli reaktörlerin HBS aynı olacak şekilde ayarlanmıştır (HBS= 3st). Pompanın debisi yaklaşık 5,24 L/st olacak şekilde, her bir reaktöre giren atıksuyun debisi ise yaklaşık 1,31 L/st olacak şekilde ayarlanmıştır.

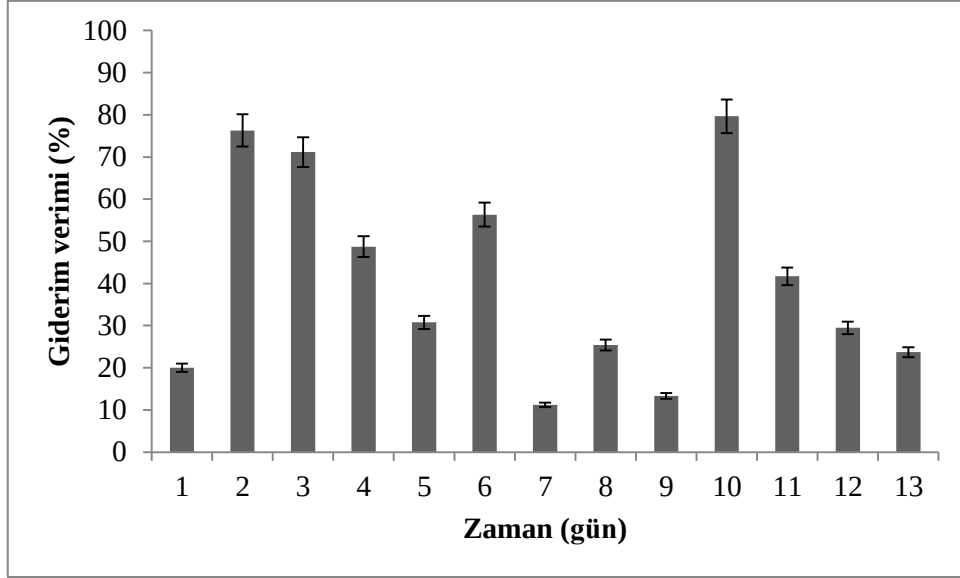
4.3.1. EBAAT'de TC ve Parçalanma Ürünlerinin Giderimi

Literatürdeki çalışmaların çoğunluğunda bildirildiği gibi, bu tez kapsamında da atıksu arıtma tesisi giriş atıksularında tetrasiklinin var olduğu belirlenmiştir. Hastalıkları önleyici ve tedavi edici ilaç olarak yaygın şekilde kullanılan tetrasiklinin, yalnızca küçük bir kısmı vücutta absorplanır veya metabolize olur (Sarmah vd., 2006; Li vd., 2013) ve çoğunluğu dışkı ve idrarla metabolize olmamış ana bileşik halinde boşaltılır (Addamo vd., 2005). Bu nedenle, tetrasiklinler atıksularda en yaygın tespit edilen antibiyotiklerden birisidir (Kim vd., 2007). EBAAT giriş atıksularında TC konsantrasyonları 13 gün boyunca izlenmiş ve TC konsantrasyonlarının $7,42 \pm 0,02$ µg/L ile $35,3 \pm 0,07$ µg/L arasında değiştiği tespit edilmiştir. Karthikeyan ve Meyer (2006), ABD'de farklı atıksu arıtma tesisleri giriş atıksularında TC konsantrasyonlarının 0,24-1,2 µg/L aralığında olduğunu ve aktif çamur metodu kullanan bir atıksu arıtma tesisi giriş atıksularındaki TC konsantrasyonlarının ise

0,24-0,79 µg/L aralığında değiştiğini bildirmişlerdir. Kim vd. (2007), ABD’ de atıksu arıtma tesisi giriş atıksularında TC konsantrasyonunu 0,1-0,6 µg/L aralığında bildirmişlerdir. Gulkowska vd. (2008), Çin’deki dört atıksu arıtma tesisi giriş atıksularında TC konsantrasyonlarını 96-1300 ng/L arasında bildirmişlerdir. Bu değerler tez çalışmamızda elde edilen TC konsantrasyonlarından daha düşük konsantrasyonlardır. Farklı ülkelerde atıksu arıtma tesisleri giriş atıksularında bildirilen antibiyotik konsantrasyonları oldukça değişmektedir. Bu farklı konsantrasyonların sebebi, muhtemelen, (i) farklı ülkelerdeki farklı antibiyotik tüketim oranları (Gulkowska vd., 2008), (ii) ülkelere göre değişen reçete uygulamaları (Miao vd., 2004) ve (iii) farklı seyrelme derecelerine yol açan kişi başına su tüketimidir (Drewes vd., 2008).

Literatürde farklı atıksu arıtma tesisi çıkış atıksularında TC için farklı değerler bildirilmiştir. Hirsch vd. (1999) Almanya’ da atıksu arıtma tesisi çıkış atıksularında TC’nin bulunmadığını bildirmişlerdir. Kanada’da atıksu arıtma tesisi çıkış atıksularında TC konsantrasyonu yaklaşık 1,0 µg/L olarak bildirilmiştir (Miao vd., 2004; Boussu vd., 2007). Karthikeyan ve Meyer (2006), farklı atıksu arıtma tesisi çıkış atıksularında TC konsantrasyonlarının 0,17-0,85 µg/L arasında olduğunu bildirmişlerdir. Gulkowska vd. (2008), atıksu arıtma tesisi çıkış atıksularında TC konsantrasyonlarını 180-620 ng/L olarak bildirmişlerdir. Hong Kong’da yedi farklı atıksu arıtma tesisi çıkış atıksularında TC konsantrasyonları 71-1400 ng/L olarak tespit edilmiştir (Minh vd., 2009). Bu tez çalışmasında; bu sonuçlarda daha yüksek konsantrasyonlar ($5,16 \pm 0,04$ - $24,1 \pm 0,1$ µg/L) görülmüştür.

EBAAT giriş ve çıkış atıksularında yapılan analiz sonuçlarına göre TC gideriminin bulunduğu tespit edilmiş ve elde edilen TC giderim verimleri Şekil 4.38’de verilmiştir.



Şekil 4.38. EBAAT'nin TC giderim verimleri

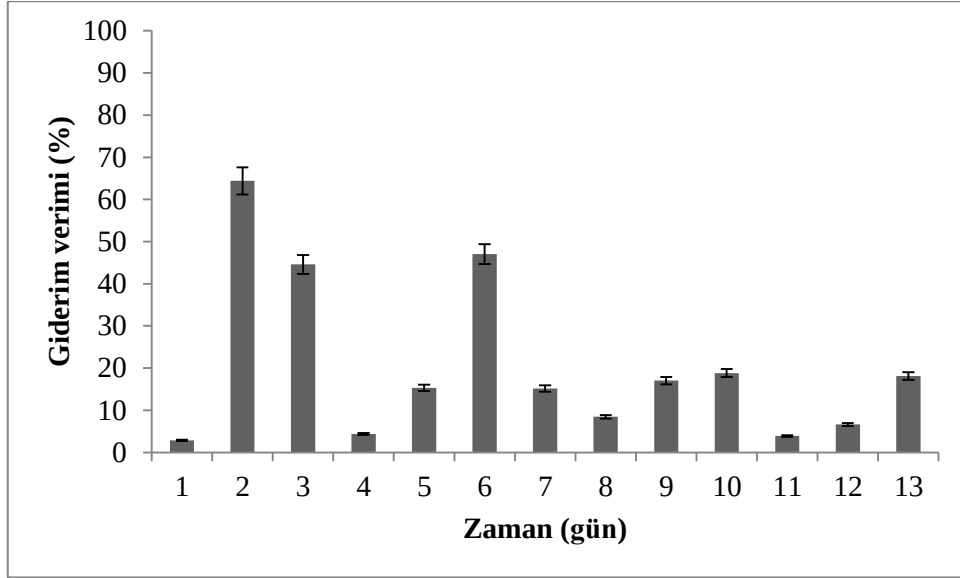
Şekil 4.38'den de görüldüğü gibi EBAAT'nin en yüksek TC giderim verimi $79,65 \pm 4,0$ ile 10. günde ve en düşük TC giderim verimi ise $11,21 \pm 0,52$ ile 7. günde gerçekleşmiştir. Literatürdeki çalışmalar atıksulardaki antibiyotiklerin bulunma durumunun, üretim miktarlarıyla ve kullanım meyilleriyle yakın ilişkili olduğunu göstermiştir (Luo vd., 2014). Bu çalışmalarla uyumlu olarak bu tez çalışmasında da EBAAT'nin atıksu içeriğinin devamlı değiştiği ve TC konsantrasyonlarının ve giderimlerinin de buna bağlı olarak değişiklik gösterdiği görülmüştür. Ayrıca, EBAAT stabil şekilde işletilmemektedir. Bu nedenle, EBAAT stabil bir TC giderme verimine sahip değildir. Farklı çalışmalarda farklı TC giderim verimleri tespit edilmiştir. Karthikeyan ve Meyer (2006) yaptıkları bir çalışmada, atıksu arıtma tesisinde $>79,9$ giderim verimi olduğunu bildirmişlerdir. Gulkowska vd. (2008)'nin yaptıkları çalışmada, bir atıksu arıtma tesisinde (Shatin, Hong Kong) 73 ' lük yüksek bir TC giderim verimi olduğunu tespit etmişlerdir. Lin vd. (2009), klasik atıksu arıtma tesisinin TC giderimini $66-90$ olarak bildirmişlerdir. Zhou vd. (2013) yaptıkları bir çalışmada, Çin'deki iki atıksu arıtma tesisinde TC giderim verimini, sırasıyla $93,8$ ve $80,4$ olarak tespit etmişlerdir. Batt vd. (2006), dört farklı arıtma tesisinde giderim verimi hesabında giriş atıksuları ve ikincil çıkış atıksuları dikkate alındığında, en yüksek TC giderim verimlerini $67,5$; $78,2$; $63,3$ ve 41 olarak bildirmişlerdir. Bu değerler genel olarak çalışmamızda elde edilenlere benzerdir. Literatürdeki bazı çalışmalarda ise TC giderim veriminin <30 olduğu hatta bazılarında herhangi bir giderim veriminin olmadığı bildirilmiştir (Lindberg vd., 2005; Batt

vd., 2006; Gulkowska vd., 2008; Watkinson vd., 2009). Gulkowska vd. (2008)'nin çalışmasında, iki atıksu arıtma tesisinde (Wan Chai ve Stonecutter Island, Hong Kong) sırasıyla %7 ve %8' lik düşük TC giderim verimleri bildirilmiştir. Ayrıca diğer bir atıksu arıtma tesisinde (Tai Po, Hong Kong) TC giderimi bildirilmemiştir. Bu değerler genel olarak bu tez çalışmasında elde edilenlere benzerdir. Antibiyotik giderim verimi çeşitli faktörlerden etkilenmektedir; (i) her bir atıksu arıtma tesisinde kullanılan spesifik arıtma prosesleri, (ii) farklı arıtma tesislerindeki atıksu bekleme zamanı ve (iii) antibiyotiklerin kimyasal yapıları ve özellikleri (Gulkowska vd., 2008). Antibiyotiklerin kalıcılığı, arıtma prosesleri esnasında giderim verimlerini belirler. Biyolojik arıtma esnasında antibiyotiklerin giderimi ve dönüşümü farklı proseslerin sonucudur. Bu prosesler; biyotik (temel olarak bakteri ve fungi ile biyobozunma) ve abiyotik (sorpsiyon, hidroliz, fotoliz gibi) proseslerdir. Klasik biyolojik arıtma esnasında antibiyotiklerin giderimi temel olarak biyosorpsiyondur (McCracken vd., 1995; Kawata vd., 1999; Voyksner vd., 1990; Kijak vd., 1991). Biyobozunmanın bu sistemlerdeki etkisi çok düşüktür. Her ne kadar fotoliz ve hidroliz atıksulardaki ilaçların giderimine yol açabilen mümkün abiyotik bozunma yolları olsa da fotolizin atıksudaki bu bileşiklerin bozunması için temel bir mekanizma olmadığı (Harada vd., 1993), hidrolizin de TC bozunmasında belirgin bir mekanizma olmadığı kanıtlanmıştır (Bao vd., 2013, Blanchflower vd., 1997). Tetrasiklinin yüksek giderim verimleri topraklara, sedimentlere ve/veya arıtma çamuruna kolaylıkla adsorplanma eğilimlerine bağlanabilir (Gulkowska vd., 2008; Huang vd., 2001; Golet vd., 2002).

EBAAT giriş atıksularında ETC konsantrasyonlarının $9,26 \pm 0,03$ µg/L- $42,9 \pm 0,02$ µg/L arasında değiştiği görülmüştür. ETC konsantrasyonları arıtma tesisinin çıkış atıksularında artmıştır. Bu nedenle, EBAAT'nde herhangi bir ETC giderim verimi elde edilmemiştir. Bu durum muhtemelen şunlara bağlanabilir; (i) tetrasiklinlerin çok kararsız olup ışık ve atmosferik oksijen altında hızlı şekilde bozunarak bu esnada da epi ve anhidro bileşikler gibi farklı bozunma ürünlerini oluşturması (Khosrokhavar vd., 2008), (ii) dışkılarla atılan ilaçların muhtemelen dışkı partiküllerinde hapsolarak biyolojik arıtma esnasında açığa çıkmaları ve (iii) çamur ve AKM'den moleküllerin desorpsiyonudur (Clara vd., 2004; Köck-Schulmeyer vd., 2013; Luo vd., 2014). Çalışmamızdaki sonuçlara benzer olarak Gulkowska vd. (2008), çalıştıkları atıksu arıtma tesisi çıkış atıksularında ETC konsantrasyonlarının arttığını tespit etmişlerdir.

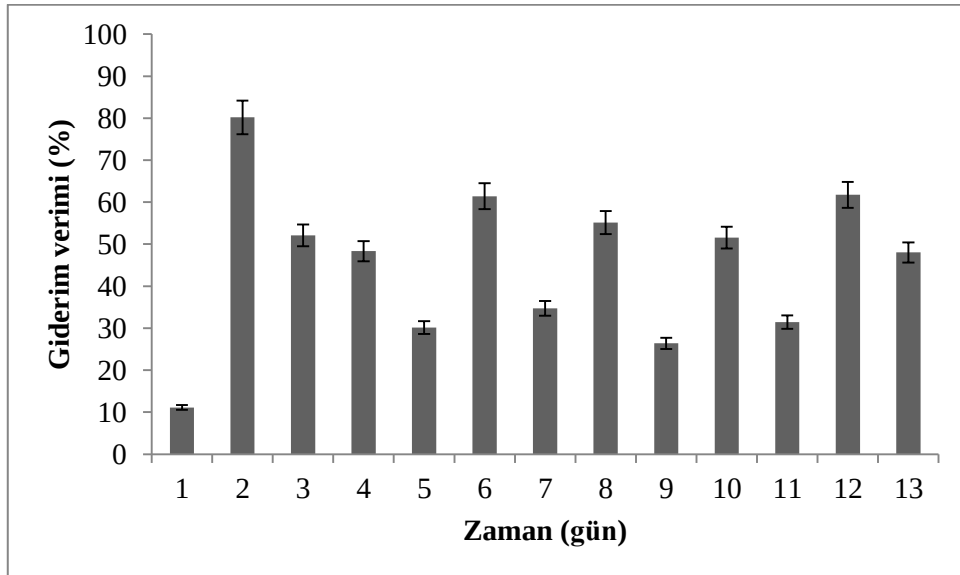
EBAAT'nin EATC giderim verimleri Şekil 4.39'da verilmiştir. Şekil 4.40'dan görüldüğü gibi en yüksek ve en düşük EATC giderim verimleri sırasıyla 2. gün

%64,42±2,7 ve 1. gün %2,84±0,12 olmuştur. EBAAT'nin giriş atıksularında EATC konsantrasyonları 12,1±0,7 µg/L-38,5±0,9 µg/L arasında değişmiştir. EBAAT'nin EATC giderim verimi giriş atıksularının EATC konsantrasyonlarına göre farklılık göstermiştir.



Şekil 4.39. EBAAT'nin EATC giderim verimleri

Farklı HBS'ne göre EBAAT'de tespit edilen ATC giderim verimleri Şekil 4.40' da verilmiştir.

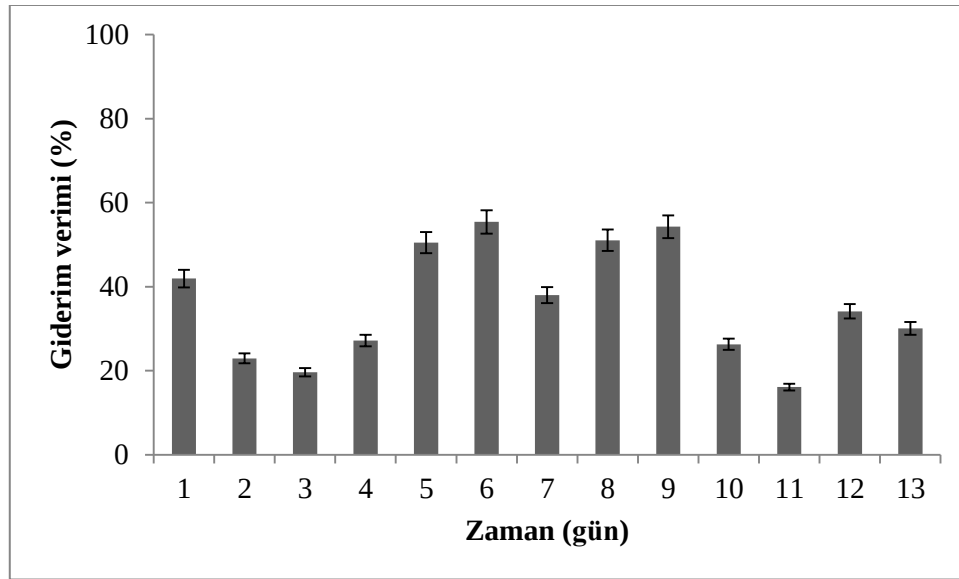


Şekil 4.40. EBAAT'nin ATC giderim verimleri

Şekil 4.40'a göre, EBAAT'nin ATC giderim verimi en yüksek 2. günde (%80,19±2,1) tespit edilmiştir. TC, EATC ve ATC giderim verimleri mukayese edildiğinde, ATC giderim veriminin daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu durum, arıtma tesisinin ATC gideriminde etkili olduğunu göstermiştir. EBAAT'nin en düşük ATC giderim verimi ise 1. gün %11,11±1,5 olarak tespit edilmiştir. EBAAT'nde TC ve parçalanma ürünlerinin giderim verimleri şu sırayı izlemiştir; ATC>TC>EATC.

4.3.2. Pilot Ölçekli Reaktörde TC ve Parçalanma Ürünlerinin Giderimi

EBAAT çıkış atıksularının verildiği pilot ölçekli reaktörde TC ve parçalanma ürünlerinin *Lemna gibba* L. tarafından giderim etkinliği belirlenmiş ve pilot ölçekli reaktörün (bitkili) TC giderim verimleri Şekil 4.41'de verilmiştir.



Şekil 4.41. Bitkili reaktörde TC giderim verimleri

Şekil 4.41'e göre, EBAAT çıkış atıksularının verildiği bitkili reaktörde en yüksek TC giderim verimi 6. gün %55,42±3,1 olarak, en düşük TC giderim verimi 11.gün %16,09±0,12 olarak tespit edilmiştir. Kontrol reaktöründe ise herhangi bir giderim tespit edilmemiştir. Bu durum, *Lemna gibba* L.'nin TC gideriminde etkili olduğunu göstermiştir. Carvalho vd. (2013) yaptıkları çalışmada, hayvan çiftliği atıksularının arıtımında alternatif ikincil atıksu arıtma sistemi olarak düşey yüzeyaltı akışlı yapay sulakalan sistemi kullanmışlardır. *Phragmites australis* ile en yüksek TC giderimini %98 olarak

bildirmişlerdir. Literatürde farklı yapay sulak alan bitkileriyle atıksulardan çeşitli ilaçların gideriminin araştırıldığı çalışmalarda farklı giderim verimleri bildirilmiştir. Hijosa-Valsero vd. (2011) yaptıkları çalışmada, ön arıtma olarak homojenizasyon tankından geçirilmiş ön çökeltimden alınan kentsel atıksuyunun arıtımında alternatif ikincil atıksu arıtma sistemi olarak serbest yüzey akışlı sulakalan kullanmışlardır. *Typha angustifolia* ve *Phragmites australis* ile Amoksisilin, Ampisilin, klaritromisin, doksisisilin, sulfadimetoksin ve trimetoprim giderimlerini sırasıyla %27-45, %0-32, %11-50, %47-75, %67-99 ve %65-96 aralığında bildirmişlerdir. Ayrıca, eritromisin ve linkomisin için ise herhangi bir giderim verimi bulunmadığını belirtmişlerdir. Liu vd. (2013) yaptıkları çalışmada, ön arıtma olarak aerobik reaktörden geçirilen hayvan çiftliği atıksuyunun arıtımında alternatif ikincil atıksu arıtma sistemi olarak düşey yüzeyaltı akışlı sulakalan kullandıklarında, Hybrid *pennisetum* ile siplofloksasin, oksitetrasiklin ve sulfametazin giderimlerini sırasıyla %82-85, %91-95 ve %68-73 aralığında bulmuşlardır. Conkle vd. (2008) yaptıkları çalışmada ABD’de kentsel atıksu arıtımında alternatif ikincil atıksu arıtma sistemi olarak *Phragmites australis* ve *Hydrocottle* spp. ile bitkilendirilmiş hibrit yapay sulak alan (hibrit havalandırılmış lagün ve serbest yüzey akışlı yapay sulakalan serileri) kullanmışlardır. Sulfametoksazol ve sulfapiridin giderimlerini sırasıyla %91 ve %76 olarak bildirmişlerdir. Reyes-Contreras vd. (2011), İspanya’ da kentsel atıksu arıtımında ön arıtma olarak yukarı havasız çamur yatağı reaktöründen geçirilen atıksuyun arıtımında alternatif ikincil atıksu arıtma sistemi olarak hibrit yapay sulakalan (hibrit serbest yüzey akışlı yapay sulakalan ve yatay yüzeyaltı akışlı sulakalan serileri) kullanmışlardır. *Juncus effusus* ile Triclosan giderimini %7-48 olarak tespit etmişlerdir. Verlicchi vd. (2013) atıksu arıtma tesisi ikincil çıkış suyunda atıksu kalite artırıcı arıtma sistemi olarak yatay yüzeyaltı akışlı sulakalan kullandıklarında, *Phragmites australis* ile azitromisin, siprofloksasin, klaritromisin, enoin, metronidazol, nifuroksazid, norfloksasin, ofloksasin, spiramisin, sulfametazin, sulfametoksazol, tilmisosin ve trimetoprim giderimlerini sırasıyla %86, %67, %7, %38, %100, %100, %52, %84, %58, %100, %16, %51 ve %38 olarak bildirmişlerdir. Ayrıca, eritromisin, roksitrimisin ve sülfadiazin için ise herhangi bir giderim olmadığını belirtmişlerdir. Matamoros vd. (2012) atıksu arıtma tesisi deşarjına maruz kalan iki nehirde kalite artırıcı arıtma sistemi olarak serbest yüzey akışlı yapay sulakalan kullandıklarında, *Nymphaea alba*, *Schoenoplectus lacustris* ile triklosan giderimini %50 olarak bildirmişlerdir. Breitholtz vd. (2012) arıtma tesisi çıkış suyunda atıksu kalite artırıcı arıtma sistemi olarak hibrit yapay sulakalan kullandıklarında, *Ceratophyllum demersum*, *Elodea* spp., *Glyceria*

maxima, *Myriophyllum* spp., *Nymphaeaceae*, *Schoenoplectus lacustris*, *Typha* spp., *Carex* spp., *Ceratophyllum demersum*, *Potamogeton* spp., *Scirpus sylvaticus* ve *Phragmites australis* ile trimetoprim giderimini %25-86 olarak belirlemişlerdir. Matamoros ve Salvado (2012), atıksu arıtma tesisi ikincil çıkış suyunda atıksu kalite artırıcı arıtma sistemi olarak hibrit yapay sulakalan (hibrit havuz ve serbest yüzey akışlı yapay sulakalan serileri) kullandıklarında, *Phragmites australis* ve *Typha latifolia* ile triklosan giderimini %74-93 olarak bildirmişlerdir. Park vd. (2009), atıksu arıtma tesisi çıkış suyunda atıksu kalite artırıcı arıtma sistemi olarak hibrit yapay sulakalan (hibrit serbest yüzey akışlı) kullandıklarında, *Acorus* spp. ve *Typha* spp. ile triklosan giderimini %67-69 olarak bildirmişlerdir. Reyes-Contreras vd. (2012) yaptıkları çalışmalarda, diklofenak giderimini serbest yüzey akışlı yapay sulakalanda ve yatay yüzeyaltı akışlı sulakalanda sırasıyla %0-50 ve %0-35 aralığında bildirmişlerdir. Matamoros ve Bayona (2006), diklofenak giderimini yatay yüzeyaltı akışlı sulakalanda %0-45 aralığında bildirmişlerdir. Zhang vd. (2012) diklofenak giderimini yatay yüzeyaltı akışlı sulakalanda sürekli çalışmada %41-44 aralığında bildirmişlerdir. Zhang vd. (2012) diklofenak giderimini yatay yüzeyaltı akışlı sulakalanda kesikli çalışmada %49-55 aralığında bildirmişlerdir. Zhang vd. (2011) diklofenak giderimini yatay yüzeyaltı akışlı sulakalanda %48-55 aralığında bildirmişlerdir. Avila vd. (2013) diklofenak giderimini hibrit yapay sulakalanda %32-70 aralığında bildirmişlerdir.

EBAAT çıkış atıksuları pilot ölçekli reaktörle birlikte arıtıldığında, arıtma tesisinden çıkan atıksuların TC açısından kalitesinde bir artış meydana geldiği görülmüştür.

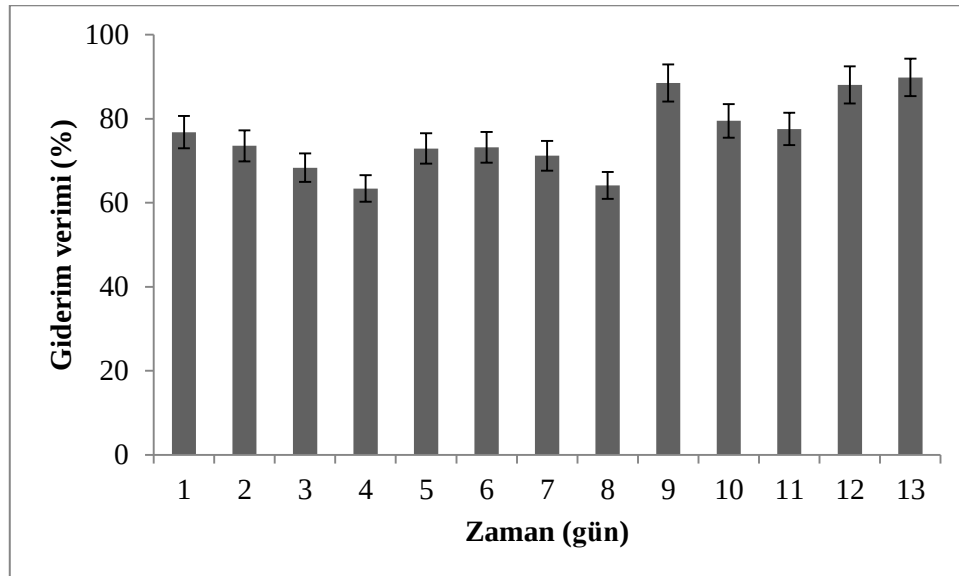
TC giderimi açısından bitkili reaktörün EBAAT çıkış atıksuyu kalitesine katkısı Tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1. TC giderimi açısından bitkili reaktörün EBAAT çıkış atıksuyu kalitesine katkısı

Gün	Arıtma tesisine giren atıksuyun konsantrasyonu ($\mu\text{g/L}$)	Bitkili reaktörden çıkan atıksuyun konsantrasyonu ($\mu\text{g/L}$)	Giderim verimi (%)
1	13,5 $\pm$ 0,12	6,27 $\pm$ 0,27	53,6 $\pm$ 3,2
2	35,3 $\pm$ 0,05	6,45 $\pm$ 0,26	81,7 $\pm$ 2,1
3	26,1 $\pm$ 0,06	6,05 $\pm$ 0,28	76,8 $\pm$ 2,2
4	12,7 $\pm$ 0,14	4,74 $\pm$ 0,36	62,7 $\pm$ 2,8
5	19,5 $\pm$ 0,09	6,68 $\pm$ 0,26	65,7 $\pm$ 2,6
6	30,0 $\pm$ 0,06	5,84 $\pm$ 0,30	80,5 $\pm$ 2,1
7	9,37 $\pm$ 0,18	5,16 $\pm$ 0,33	44,9 $\pm$ 3,9
8	32,3 $\pm$ 0,05	11,8 $\pm$ 0,15	63,5 $\pm$ 2,7
9	7,42 $\pm$ 0,23	2,94 $\pm$ 0,50	60,4 $\pm$ 2,9
10	31,6 $\pm$ 0,06	4,74 $\pm$ 0,36	85,0 $\pm$ 2,0
11	8,85 $\pm$ 0,20	4,33 $\pm$ 0,40	51,1 $\pm$ 3,4
12	24,1 $\pm$ 0,08	11,2 $\pm$ 0,15	53,5 $\pm$ 3,2
13	15,6 $\pm$ 0,11	8,32 $\pm$ 0,20	46,7 $\pm$ 3,7

Tablo 4.1'e göre EBAAT çıkış atıksuları bitkili reaktörle birlikte arıtıldığında en yüksek TC giderim verimi 10. gün %85 $\pm$ 2,0 olarak, en düşük TC giderim verimi ise 7. gün %44,9 $\pm$ 3,9 olarak tespit edilmiştir.

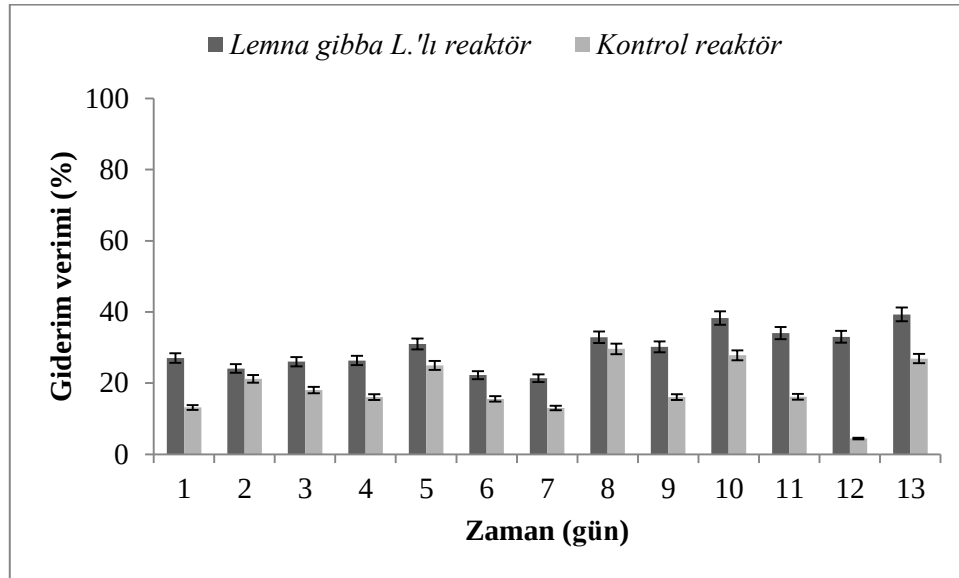
EBAAT çıkış atıksularının verildiği pilot ölçekli reaktörde ETC giderim verimleri Şekil 4.42'de verilmiştir.



Şekil 4.42. Bitkili reaktörde ETC giderim verimleri

Bitkili reaktörün en yüksek ETC giderim verimi 13. gün $89,85 \pm 1,9$ olarak, en düşük ETC giderim verimi ise 4. gün $63,40 \pm 2,7$ olarak tespit edilmiştir. Kontrol reaktöründe ise herhangi bir giderim verimi elde edilememiştir (Şekil 4.42). EBAAT’nde TC giderimi elde edilmiş, ancak, ETC giderimi elde edilmemiştir. EBAAT çıkış atıksularında tespit edilen ETC konsantrasyonları giriş atıksularında tespit edilen ETC konsantrasyonlarından yüksek çıkmıştır. EBAAT’nde ETC açısından giderim verimleri bulunmadığından, bitkili reaktörün giderim verimleri aynı zamanda EBAAT ile bitkili reaktörün birlikte kullanılması halinde elde edilen giderim verimleridir.

EBAAT çıkış atıksularının verildiği pilot ölçekli reaktörlerde EATC giderim verimleri Şekil 4.43’de verilmiştir.



Şekil 4.43. Bitkili ve kontrol reaktörlerinde EATC giderim verimleri

Şekil 4.43’e göre, bitkili reaktörün en yüksek EATC giderim verimi, 13. gün $39,31 \pm 4,4$ olarak, en düşük EATC giderim verimi 7. gün $21,38 \pm 8,1$ olarak belirlenmiştir. Kontrol reaktöründe ise en yüksek azalma 8. gün $29,61 \pm 5,8$ olarak, en düşük azalma 12. gün $4,42 \pm 1,4$ olarak belirlenmiştir. Kontrol reaktöründe TC ve ETC açısından herhangi bir azalma bulunmazken EATC açısından azalma tespit edilmiştir.

EATC giderimi açısından bitkili reaktörün EBAAT çıkış atıksuyu kalitesine katkısı Tablo 4.2’de verilmiştir.

Tablo 4.2. EATC giderimi açısından bitkili reaktörün EBAAT çıkış atıksuyu kalitesine katkısı

Gün	Arıtma tesisine giren atıksuyun konsantrasyonu (µg/L)	Bitkili reaktörden çıkan atıksuyun konsantrasyonu (µg/L)	Giderim verimi (%)
1	14,1±0,12	10,0±0,18	29,1±5,9
2	38,5±0,04	10,4±0,16	73,0±2,4
3	24,0±0,07	9,84±0,17	59,0±2,9
4	13,7±0,12	9,65±0,18	29,6±5,8
5	17,0±0,10	9,94±0,17	41,5±4,2
6	25,5±0,07	10,5±0,15	58,8±2,9
7	14,5±0,11	9,67±0,18	33,3±5,2
8	16,6±0,10	10,2±0,16	38,6±4,5
9	14,1±0,12	8,17±0,21	42,1±4,1
10	17,0±0,11	8,52±0,20	49,9±3,5
11	12,9±0,13	8,18±0,22	36,6±4,7
12	12,1±0,14	7,57±0,23	37,4±4,6
13	17,7±0,10	8,80±0,19	50,3±3,4

Tablo 4.2'ye göre EBAAT çıkış atıksuları bitkili reaktörle birlikte arıtıldığında en yüksek EATC giderim verimi 2. gün %73,0±2,4 olarak, en düşük EATC giderim verimi ise 1. gün %29,1±5,9 olarak tespit edilmiştir.

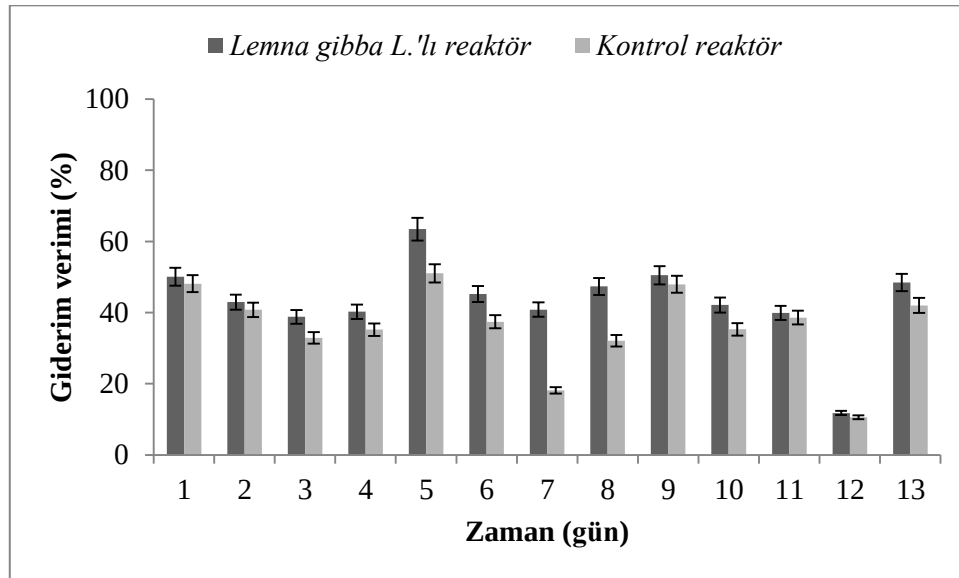
EATC giderimi açısından kontrol reaktörünün EBAAT çıkış atıksuyu kalitesine katkısı Tablo 4.3'de verilmiştir.

Tablo 4.3. EATC giderimi açısından kontrol reaktörünün EBAAT çıkış atıksuyu kalitesine katkısı

Gün	Arıtma tesisine giren atıksuyun konsantrasyonu (µg/L)	Kontrol reaktöründen çıkan atıksuyun konsantrasyonu (µg/L)	Giderim verimi (%)
1	14,1±0,12	11,9±0,14	15,6±5,1
2	38,5±0,04	10,8±0,16	71,9±2,4
3	24,0±0,07	10,9±0,15	54,6±3,2
4	13,7±0,12	11,0±0,15	19,7±8,8
5	17,0±0,10	10,8±0,16	36,5±4,7
6	25,5±0,07	11,4±0,15	55,3±3,1
7	14,5±0,11	10,7±0,16	26,2±6,6
8	16,6±0,10	10,7±0,16	35,5±4,8
9	14,1±0,12	9,82±0,18	30,4±5,7
10	17,0±0,11	9,96±0,17	41,4±4,2
11	12,9±0,13	10,4±0,16	19,4±8,9
12	12,1±0,14	10,8±0,16	10,7±6,1
13	17,7±0,10	10,6±0,16	40,1±4,3

Tablo 4.3'e göre EBAAT çıkış atıksuları kontrol reaktörüyle birlikte artırıldığında en yüksek EATC giderim verimi 2. gün $71,9 \pm 2,4$ olarak, en düşük EATC giderim verimi ise 12. gün $10,7 \pm 6,1$ olarak tespit edilmiştir. Biyolojik olarak bozunabilir bileşikler için uzun bekleme zamanı önemlidir. Çoğu atıksu arıtma tesisinde antibiyotiklerin aktif çamurda kalışı tam bozunma için yeterli uzunlukta olmayabilir (Hirsch vd., 1999; Pena vd., 2007; Bao vd., 2013). Kontrol reaktöründe EATC gideriminin elde edilmesi, muhtemelen HBS'ne bağlıdır.

EBAAT çıkış atıksularının verildiği pilot ölçekli reaktörlerde ATC giderim verimleri Şekil 4.44'de verilmiştir.



Şekil 4.44. Bitkili ve kontrol reaktörlerinde ATC giderim verimleri

Şekil 4.44'e göre, bitkili reaktörün en yüksek ATC giderim verimi 5. gün $63,42 \pm 2,7$ olarak, en düşük ATC giderim verimi 12. gün $11,74 \pm 2,5$ olarak tespit edilmiştir. Kontrol reaktöründe en yüksek azalma 5. gün $51,3 \pm 3,3$ olarak, en düşük azalma ise 12. gün $11,74 \pm 2,5$ olarak gerçekleşmiştir.

ATC giderimi açısından bitkili reaktörün EBAAT çıkış atıksuyu kalitesine katkısı Tablo 4.4'de verilmiştir.

Tablo 4.4. ATC giderimi açısından bitkili reaktörün EBAAT çıkış atıksuyu kalitesine katkısı

Gün	Arıtma tesisine giren atıksuyun konsantrasyonu (µg/L)	Bitkili reaktörden çıkan atıksuyun konsantrasyonu (µg/L)	Giderim verimi (%)
1	14,4±0,12	6,39±0,12	55,6±3,1
2	52,0±0,03	5,88±0,20	88,7±2,0
3	20,7±0,08	6,07±0,04	70,7±2,4
4	19,2±0,09	5,93±0,14	69,1±2,5
5	20,9±0,08	5,34±0,06	74,4±2,3
6	28,0±0,06	5,92±0,08	78,9±2,2
7	15,2±0,11	5,87±0,10	61,4±2,8
8	23,4±0,07	5,53±0,12	76,4±2,3
9	14,4±0,12	5,25±0,14	63,5±2,7
10	19,3±0,09	5,41±0,16	72,0±2,4
11	13,2±0,13	5,44±0,16	58,8±2,9
12	14,7±0,11	4,33±0,21	66,3±2,6
13	17,7±0,09	4,74±0,24	73,2±2,4

Tablo 4.4'e göre EBAAT çıkış atıksuları bitkili reaktörle birlikte arıtıldığında en yüksek ATC giderim verimi 2. gün %88,7±2,0 olarak, en düşük ATC giderim verimi ise 1. gün %55,6±3,1 olarak tespit edilmiştir.

ATC giderimi açısından kontrol reaktörünün EBAAT çıkış atıksuyu kalitesine katkısı Tablo 4.5'de verilmiştir.

Tablo 4.5. ATC giderimi açısından kontrol reaktörünün EBAAT çıkış atıksuyu kalitesine katkısı

Gün	Arıtma tesisine giren atıksuyun konsantrasyonu (µg/L)	Kontrol reaktöründen çıkan atıksuyun konsantrasyonu (µg/L)	Giderim verimi (%)
1	14,4±0,12	6,64±0,26	53,9±3,0
2	52,0±0,03	6,10±0,28	88,3±2,0
3	20,7±0,08	6,66±0,26	67,8±2,5
4	19,2±0,09	6,43±0,27	66,5±2,6
5	20,9±0,08	7,15±0,24	65,8±2,6
6	28,0±0,06	6,76±0,25	75,9±2,3
7	15,2±0,11	8,12±0,21	46,6±3,7
8	23,4±0,07	7,13±0,24	69,5±2,5
9	14,4±0,12	5,52±0,31	61,7±2,8
10	19,3±0,09	6,05±0,28	68,7±2,5
11	13,2±0,13	5,56±0,31	57,9±3,0
12	14,7±0,11	4,96±0,35	66,3±2,6
13	17,7±0,09	4,74±0,36	73,2±2,3

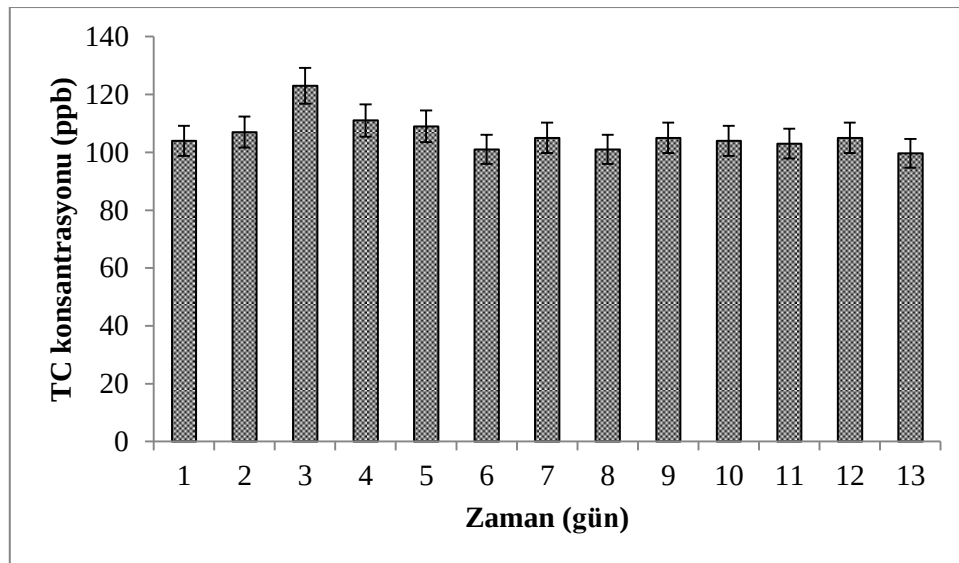
Tablo 4.5'e göre EBAAT çıkış atıksuları kontrol reaktörüyle birlikte artırıldığında en yüksek ATC giderim verimi 2. gün $88,3 \pm 2,0$ olarak, en düşük ATC giderim verimi ise 7. gün $46,6 \pm 3,7$ olarak tespit edilmiştir

%95 düzeyinde yapılan F testi sonucuna göre; TC, EATC, ATC giderim verimleri için anlamlılık değeri $P > 0,05$ olduğundan bitkili reaktörün giderim verimleri ile EBAAT'nin giderim verimleri arasında anlamlı bir fark olmadığı tespit edilmiştir. EBAAT'nde ETC giderim verimleri olmadığı için ETC giderim verimleri açısından istatistiksel olarak değerlendirme yapılamamıştır. EATC giderim verimleri için anlamlılık değeri $P < 0,05$ olduğundan bitkili ve kontrol reaktörlerinin EATC giderim verimleri arasında anlamlı bir fark olduğu istatistiksel olarak belirlenmiştir. ATC giderim verimleri için anlamlılık değeri $P > 0,05$ olduğundan bitkili ve kontrol reaktörlerin ATC giderim verimleri arasında anlamlı bir fark olmadığı tespit edilmiştir. EATC giderim verimleri için anlamlılık değeri $P > 0,05$ olduğundan EBAAT ile kontrol reaktörün EATC giderim verimleri arasında anlamlı bir fark olmadığı istatistiksel olarak tespit edilmiştir

4.3.3. Pilot Ölçekli Reaktöre Yerleştirilen *Lemna gibba* L.'da TC ve Parçalanma Ürünlerinin Tespiti

EBAAT çıkış atıksularının verildiği pilot ölçekli reaktörlerden her gün hasatlanan *Lemna gibba* L.'da TC ve parçalanma ürünleri tespit edilmiştir.

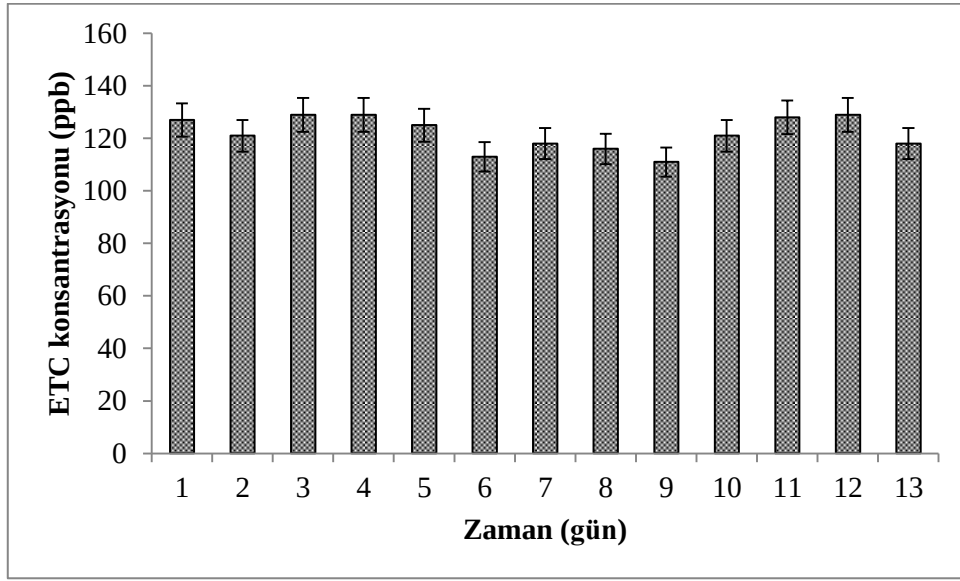
Lemna gibba L.'da tespit edilen TC konsantrasyonları Şekil 4.45'de verilmiştir.



Şekil 4.45. *Lemna gibba* L.'da tespit edilen TC konsantrasyonları

Şekil 4.45'e göre, ikincil çıkış atıksuyuna maruz kalan *Lemna gibba* L.'da biriken en yüksek TC konsantrasyonu 3. günde $123 \pm 2,0$ ppb olarak, en düşük TC konsantrasyonu ise 13. gün $99,7 \pm 1,2$ ppb olarak tespit edilmiştir Pilot ölçekli reaktörlere verilen ikincil atıksuyun TC konsantrasyonu her gün farklı olduğundan *Lemna gibba* L. tarafından TC alımı günlere göre farklılıklar göstermektedir.

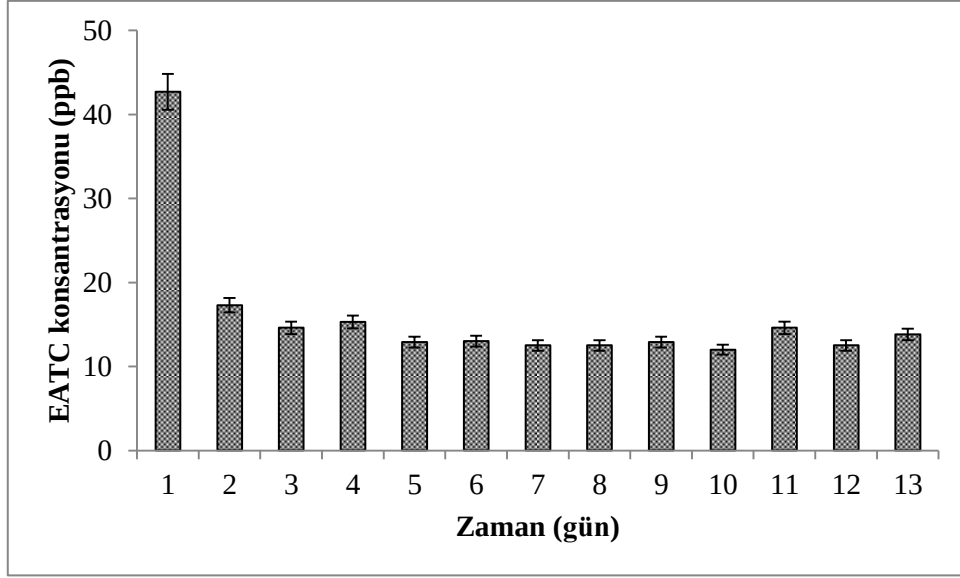
Lemna gibba L.'da tespit edilen ETC konsantrasyonları Şekil 4.46'da verilmiştir.



Şekil 4.46. *Lemna gibba* L.'da tespit edilen ETC konsantrasyonları

Şekil 4.46 değerlendirildiğinde, *Lemna gibba* L. tarafından alınan en yüksek ETC konsantrasyonu, sırasıyla, 3, 4 ve 12. günlerde $129 \pm 3,2$ ppb olarak, en düşük ETC konsantrasyonu ise 9 günde $111 \pm 2,2$ ppb olarak tespit edilmiştir. *Lemna gibba* L. tarafından TC alımı ile ETC alımı karşılaştırıldığında *Lemna gibba* L.'nın bünyesinde ETC'yi daha iyi biriktirdiği söylenebilir.

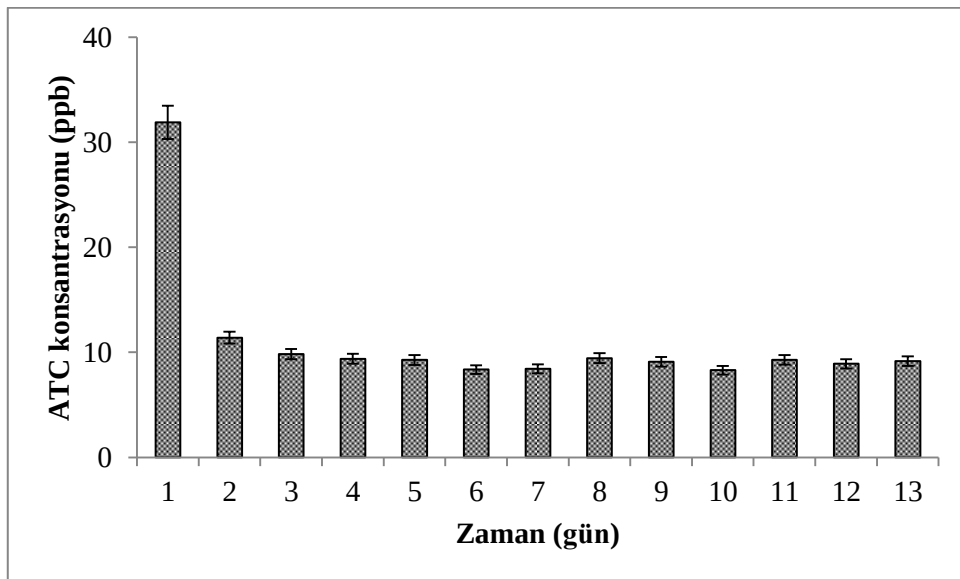
Lemna gibba L.'da tespit edilen EATC konsantrasyonları Şekil 4.47'de verilmiştir



Şekil 4.47. *Lemna gibba* L.'da tespit edilen EATC konsantrasyonları

Şekil 4.47'e göre, *Lemna gibba* L. tarafından alınan en yüksek EATC konsantrasyonu 1. gün $42,7 \pm 0,5$ ppb olarak, en düşük EATC konsantrasyonu ise 10. gün $12 \pm 0,6$ ppb olarak belirlenmiştir. *Lemna gibba* L. tarafından EATC alımı ile TC alımı karşılaştırıldığında *Lemna gibba* L.'nın TC'yi daha fazla tercih ettiği söylenebilir. Benzer şekilde *Lemna gibba* L. tarafından ETC alımı ile EATC alımı karşılaştırıldığında *Lemna gibba* L.'nın ETC'yi tercih ettiği söylenebilir.

Lemna gibba L.'da tespit edilen ATC konsantrasyonları Şekil 4.48'de verilmiştir.



Şekil 4.48. *Lemna gibba* L.'da tespit edilen ATC konsantrasyonları

Lemna gibba L. tarafından en yüksek ATC alımı 1. gün $31,9 \pm 0,3$ ppb olarak, en düşük ATC alımı ise 10. gün $8,3 \pm 0,1$ ppb olarak tespit edilmiştir (Şekil 4.48). *Lemna gibba* L. tarafından alınan EATC konsantrasyonları ile ATC konsantrasyonları karşılaştırıldığında *Lemna gibba* L.'nin EATC'yi daha fazla tercih ettiği söylenebilir. Çünkü, 13 gün boyunca izlenen EATC konsantrasyonları ATC konsantrasyonlarından daha yüksek oranda *Lemna gibba* L. tarafından alınmıştır. Benzer şekilde *Lemna gibba* L. tarafından alınan ATC konsantrasyonları ile TC ve ETC konsantrasyonları karşılaştırıldığında, *Lemna gibba* L.'nin ETC ve TC'yi tercih ettiği açıkça görülmektedir. *Lemna gibba* L. tarafından TC ve parçalanma ürünlerinin tercih sırası, $ETC > TC > EATC > ATC$ olarak belirlenmiştir.

4.4. Fizikokimyasal Parametrelerin Giderimi

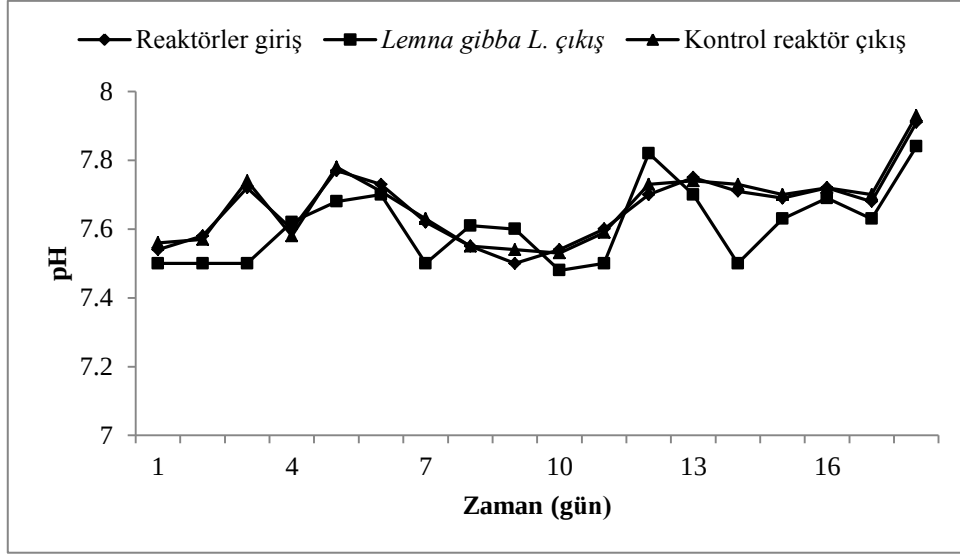
Bu çalışmada, hem EBAAT giriş ve çıkış atıksularında hem de pilot ölçekli reaktörlerin çıkış atıksularında fizikokimyasal parametreler izlenmiştir.

4.4.1. Pilot Ölçekli Reaktörlerde Fizikokimyasal Parametrelerin Giderimi

Bu çalışmada, pilot ölçekli reaktörlerin giriş ve çıkış atıksularında 18 gün boyunca fizikokimyasal parametreler analizlenmiştir. Çalışmanın 13. gününde, pilot ölçekli reaktörlerin çıkış atıksuyunda tespit edilen ortafosfat, amonyum ve nitrit konsantrasyonlarının, pilot ölçekli reaktörlerin giriş atıksuyunda tespit edilen konsantrasyonlarından yüksek olduğu görülmüştür. Bu nedenle, 13. günde bu parametreler açısından herhangi bir giderim verimi elde edilmemiştir. İzleyen günlerde bu parametreler açısından herhangi bir giderim veriminin olup olmayacağını belirlemek için fizikokimyasal parametrelerin izlenmesi çalışmaları 18 gün boyunca devam ettirilmiş ve herhangi bir giderim veriminin olmadığı tespit edilmiştir.

EBAAT çıkış atıksularının verildiği pilot ölçekli reaktörlerin giriş ve çıkış atıksularında fizikokimyasal parametreler analizlenmiş ve Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'nde (SKKY) verilen deşarj standartlarıyla (SKKY Tablo 21.4) (SKKY, 2004) karşılaştırma yapılmıştır.

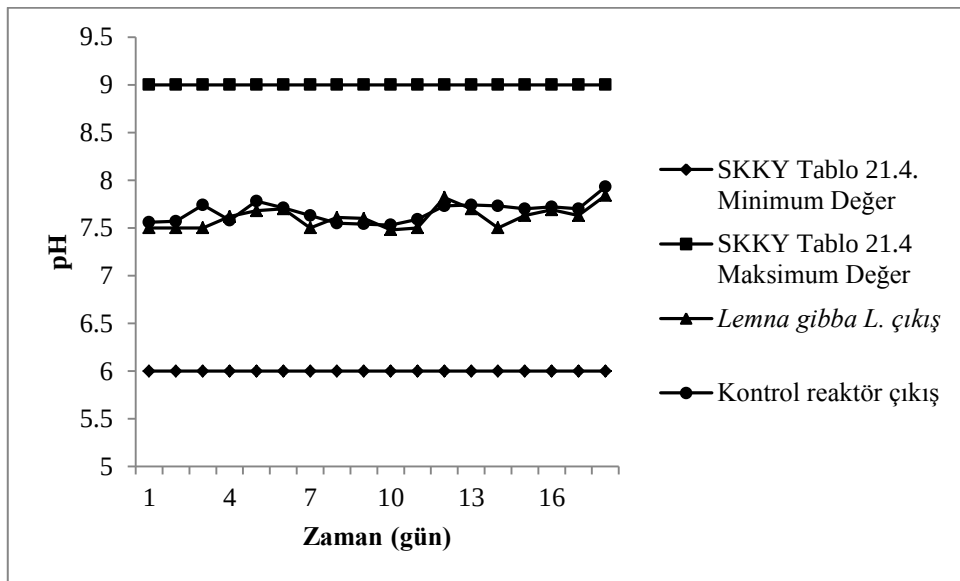
Pilot ölçekli reaktörlere giren ve çıkan atıksuların pH değerleri Şekil 4.49'da verilmiştir.



Şekil 4.49. Pilot ölçekli reaktörlere giren ve çıkan atıksuların pH değerleri

Şekil 4.49 değerlendirildiğinde, pilot ölçekli reaktörlere giren atıksuların pH değeri en yüksek 7,91, en düşük 7,5 olarak gerçekleşmiştir. Hem kontrol hem de bitkili reaktörlerde pH değerlerinin çok fazla değişmediği, pH değerlerinin genel olarak 7-8 arasında olduğu belirlenmiştir.

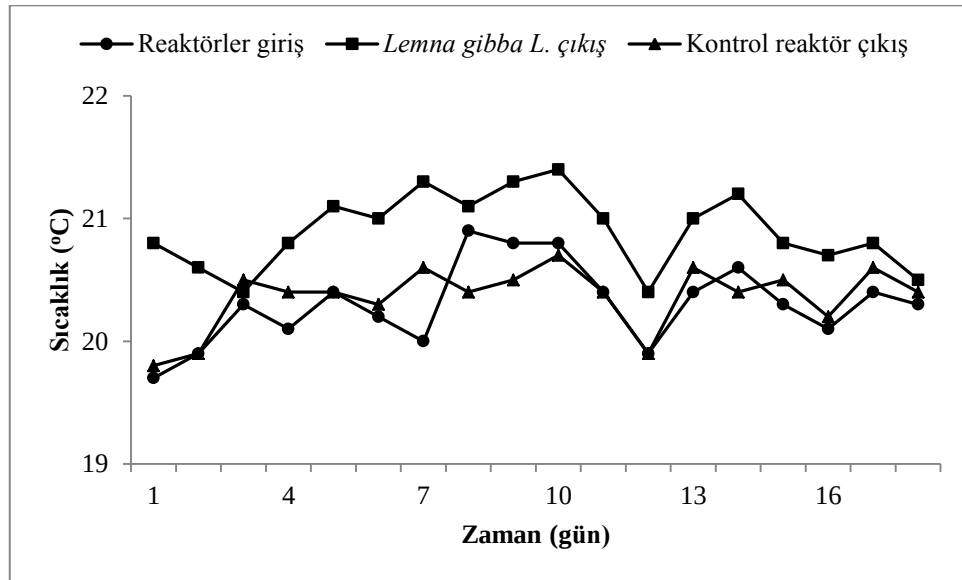
Pilot ölçekli reaktörlerin çıkış atıksularında tespit edilen pH değerlerinin SKKY’nde verilen deşarj standardıyla karşılaştırılması Şekil 4.50’de verilmiştir.



Şekil 4.50. pH değerlerinin SKKY deşarj standartları ile karşılaştırılması

Şekil 4.50'ye göre, pilot ölçekli reaktörlerin çıkış atıksularında pH değerlerinin 6-9 arasında olduğu ve SKKY Tablo 21.4'de verilen deşarj standardını sağladığı tespit edilmiştir.

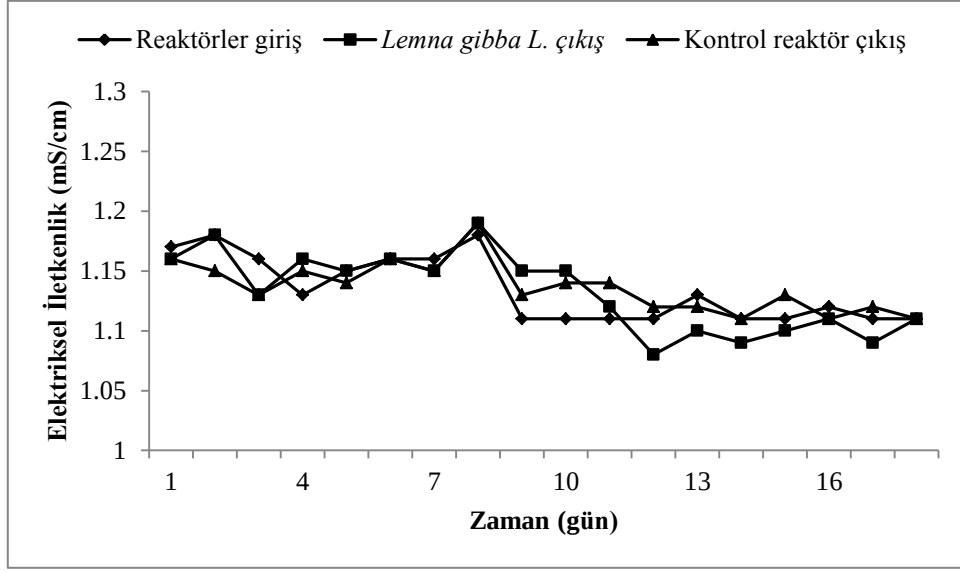
EBAAT çıkış atıksularının verildiği pilot ölçekli reaktörlerin giriş ve çıkış atıksularında sıcaklık değerleri ölçülmüş ve ölçülen değerler Şekil 4.51'de verilmiştir.



Şekil 4.51. Pilot ölçekli reaktörlerin giriş ve çıkış atıksularındaki sıcaklık değerleri

Şekil 4.51 değerlendirildiğinde, pilot ölçekli reaktörlere verilen atıksuların sıcaklık değerlerinin 19-21°C arasında değiştiği belirlenmiştir. Kontrol reaktörünün çıkış atıksularında ölçülen sıcaklık değerlerinin, reaktöre giren atıksuyun sıcaklık değerleri ile hemen hemen aynı olduğu gözlemlenmiştir. Bitkili reaktörde elde edilen sıcaklık değerlerinin ise 20-22°C arasında değiştiği tespit edilmiştir.

EBAAT çıkış atıksularının verildiği pilot ölçekli reaktörlere giren ve çıkan atıksuların Eİ değerleri Şekil 4.52'de verilmiştir.

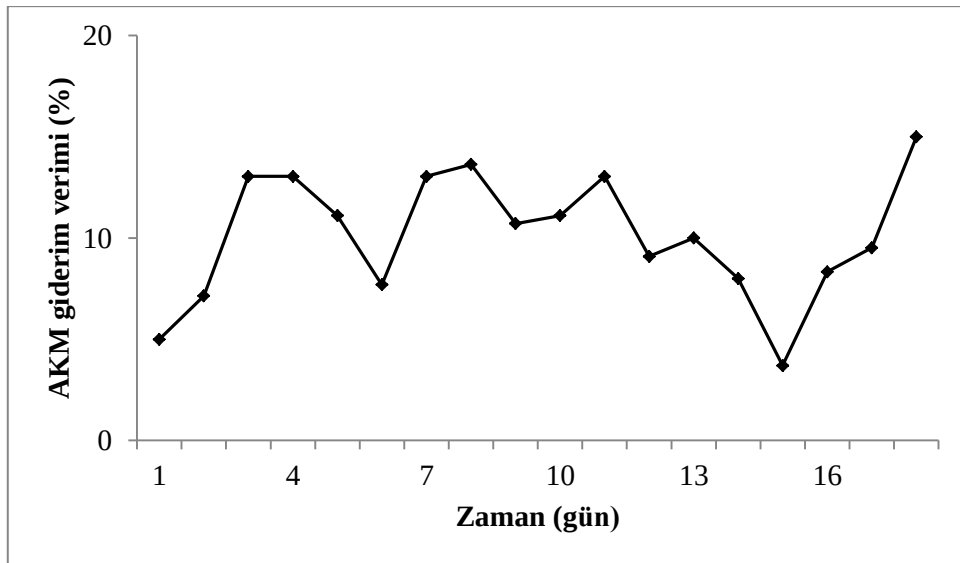


Şekil 4.52. Pilot ölçekli reaktörlere giren ve çıkan atıksuların Eİ değerleri

Şekil 4.52'ye göre, pilot ölçekli reaktörlere verilen atıksuların en yüksek Eİ değeri 1,18 mS/cm, en düşük Eİ değeri ise 1,11 mS/cm olarak belirlenmiştir. Bitkili ve kontrol reaktörün çıkışında en yüksek Eİ değeri 1,19 mS/cm olarak, en düşük Eİ değeri ise 1,08 mS/cm olarak gerçekleşmiştir.

EBAAT çıkış atıksularının verildiği bitkili reaktörün giriş ve çıkış atıksularında AKM konsantrasyonları tespit edilmiş ve AKM giderim verimleri hesaplanmıştır.

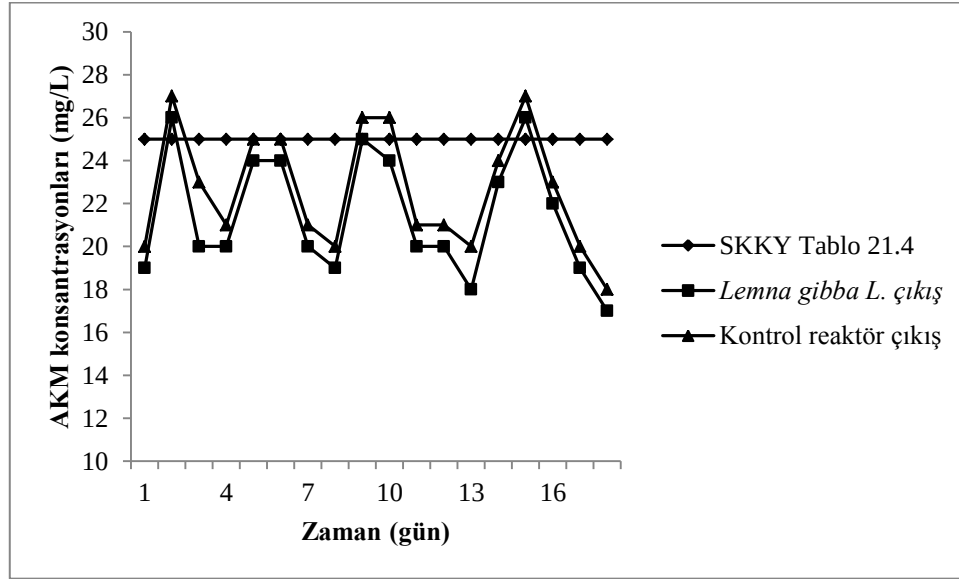
Bitkili reaktörün AKM giderim verimleri Şekil 4.53'de verilmiştir.



Şekil 4.53. Bitkili reaktörün AKM giderim verimleri

Şekil 4.53'e göre EBAAT çıkış atıksuları bitkili reaktöre verildiğinde en yüksek AKM giderim verimi %15 olarak, en düşük AKM giderim verimi ise %5 olarak gerçekleşmiştir. Kontrol reaktöründe ise dikkate değer bir giderim verimi bulunmamıştır.

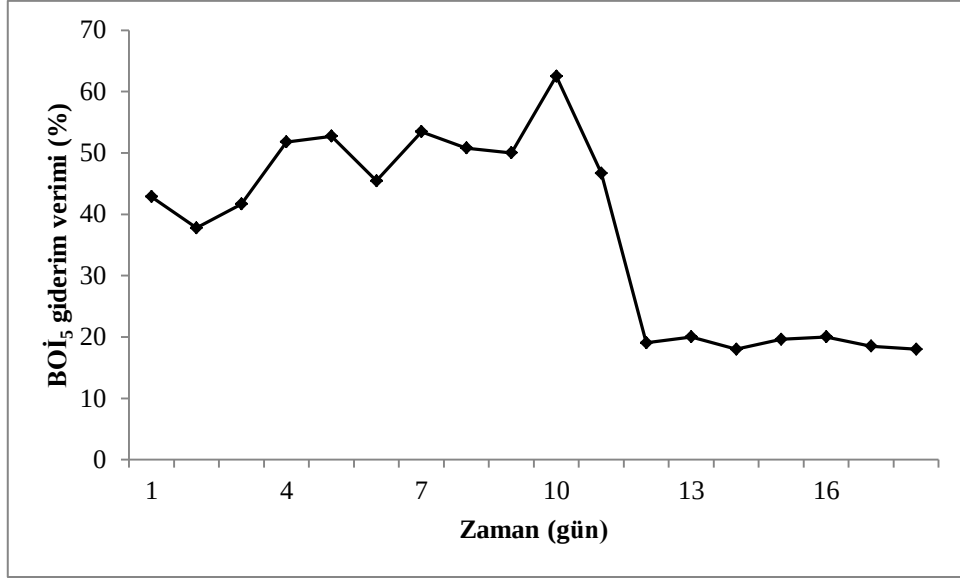
Pilot ölçekli reaktörlerin çıkış atıksularında tespit edilen AKM konsantrasyonlarının SKKY'nde verilen deşarj standardı ile karşılaştırılması Şekil 4.54'de verilmiştir.



Şekil 4.54. AKM konsantrasyonlarının SKKY deşarj standardı ile karşılaştırılması

Şekil 4.54'e göre, pilot ölçekli reaktörlerin çıkış atıksuyu AKM konsantrasyonunun 2 ve 15. günlerde SKKY'de belirlenen deşarj standardını aştığı tespit edilmiştir. Pilot ölçekli reaktörlerden çıkan atıksuların AKM konsantrasyonlarının 25 mg/L'den küçük olması gerekmektedir.

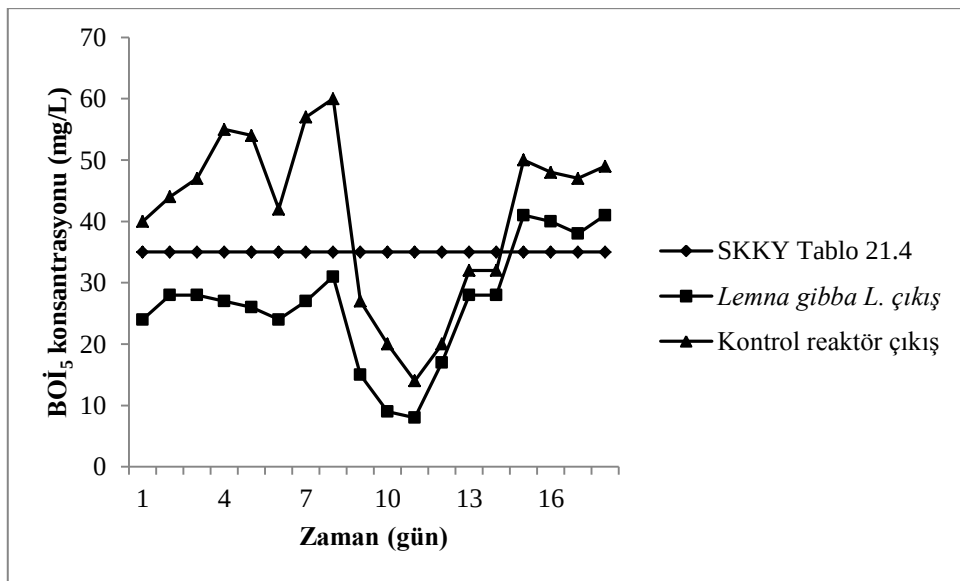
Bitkili reaktörün giriş ve çıkış atıksularında BOI_5 parametresi analizlenmiş ve BOI_5 giderim verimi hesaplanmıştır. Bitkili reaktörün BOI_5 giderim verimi Şekil 4.55'de verilmiştir.



Şekil 4.55. Bitkili reaktörün BOI₅ giderim verimleri

Şekil 4.55'e göre bitkili reaktörün BOI₅ giderim verimi incelendiğinde, en yüksek BOI₅ giderim verimi 10. gün %62,5 olarak, en düşük BOI₅ giderim verimi ise 14. gün %18 olarak gerçekleşmiştir. Bitkili reaktörün BOI₅ giderim verimi 12. günden sonra kararlı bir duruma gelmiştir. 12. günden sonra giderim verimi çok fazla değişmemiştir. Kontrol reaktöründe ise dikkate değer bir giderim verimi bulunmamıştır.

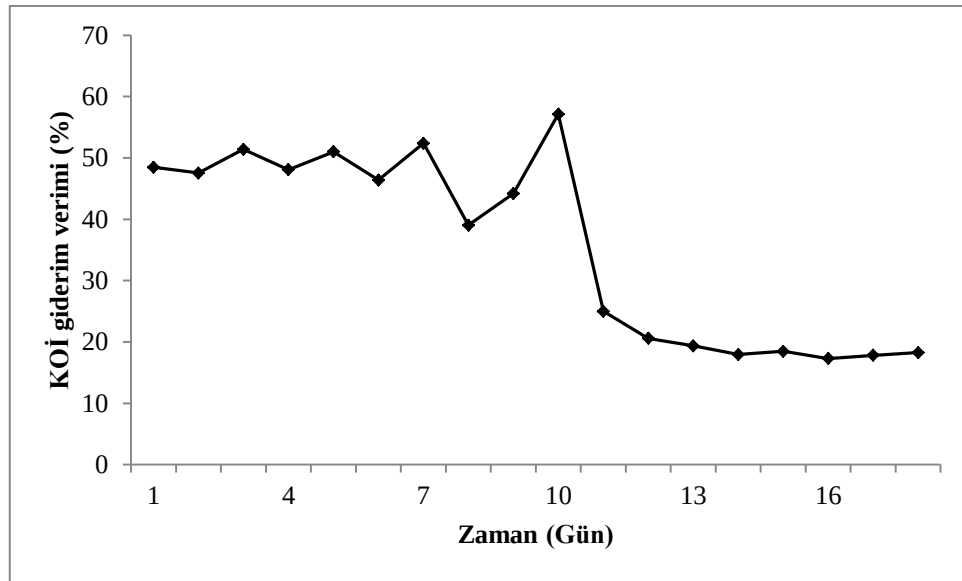
Pilot ölçekli reaktörlerin çıkış atıksularında tespit edilen BOI₅ konsantrasyonlarının SKKY verilen deşarj standardı ile karşılaştırılması Şekil 4.56'da verilmiştir.



Şekil 4.56. BOI₅ konsantrasyonlarının SKKY deşarj standardı ile karşılaştırılması

Şekil 4.56'ya göre, pilot ölçekli reaktörlerin çıkış atıksuyu BOI_5 konsantrasyonunun 15, 16, 17 ve 18. günlerde SKKY'de belirlenen deşarj standardını aştığı tespit edilmiştir. Bitkili reaktörden çıkan atıksuların BOI_5 konsantrasyonlarının 35 mg/L'den küçük olması gerekmektedir.

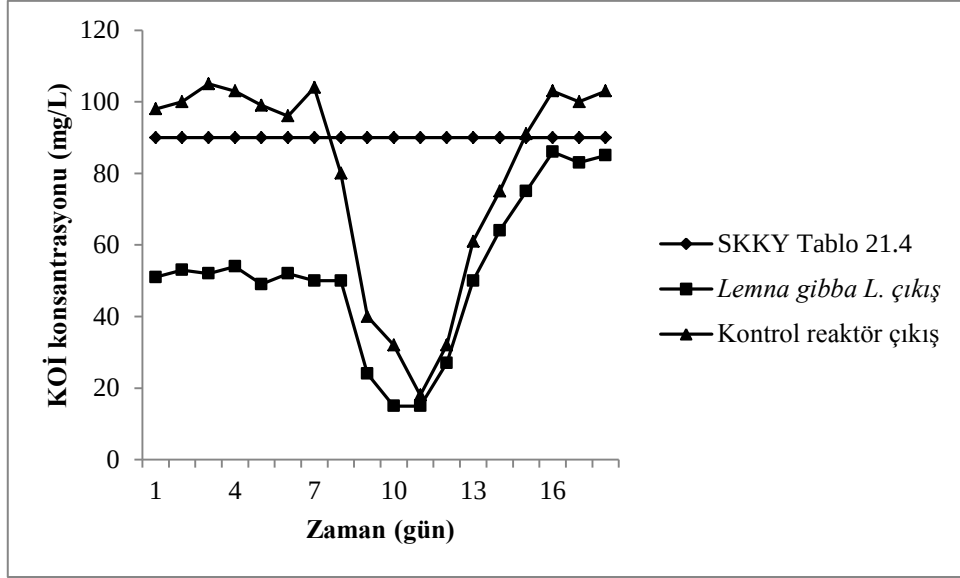
Bitkili reaktörün giriş ve çıkış atıksularında KOİ parametresi analizlenmiş ve KOİ giderim verimleri hesaplanmıştır. Bitkili reaktörün KOİ giderim verimleri Şekil 4.57'de verilmiştir.



Şekil 4.57. Bitkili reaktörün KOİ giderim verimleri

Şekil 4.57'ye göre, bitkili reaktörün en yüksek KOİ giderim verimi 10. gün %57,1 olarak, en düşük KOİ giderim verimi ise 16. gün %17,3 olarak gerçekleşmiştir. Bitkili reaktörde 10. günden sonra KOİ giderim verimi fazla değişmemiştir. Kontrol reaktöründe ise önemli bir giderim verimi elde edilmemiştir.

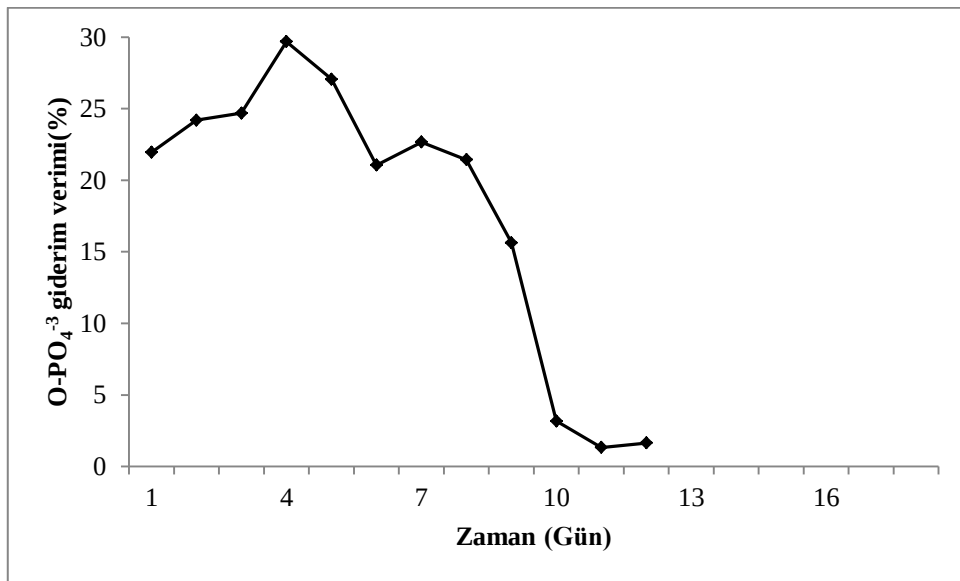
Pilot ölçekli reaktörlerin çıkış atıksularında tespit edilen KOİ konsantrasyonlarının SKKY verilen deşarj standardı ile karşılaştırılması Şekil 4.58'de verilmiştir.



Şekil 4.58. KOİ konsantrasyonlarının SKKY deşarj standardı ile karşılaştırılması

Şekil 4.58'e göre, Bitkili reaktörün çıkış KOİ konsantrasyonlarının SKKY Tablo 21.4'de verilen deşarj standardını sağladığı tespit edilmiştir. SKKY Tablo 21.4'de KOİ için deşarj standartı 90 mg/L olarak verilmiştir.

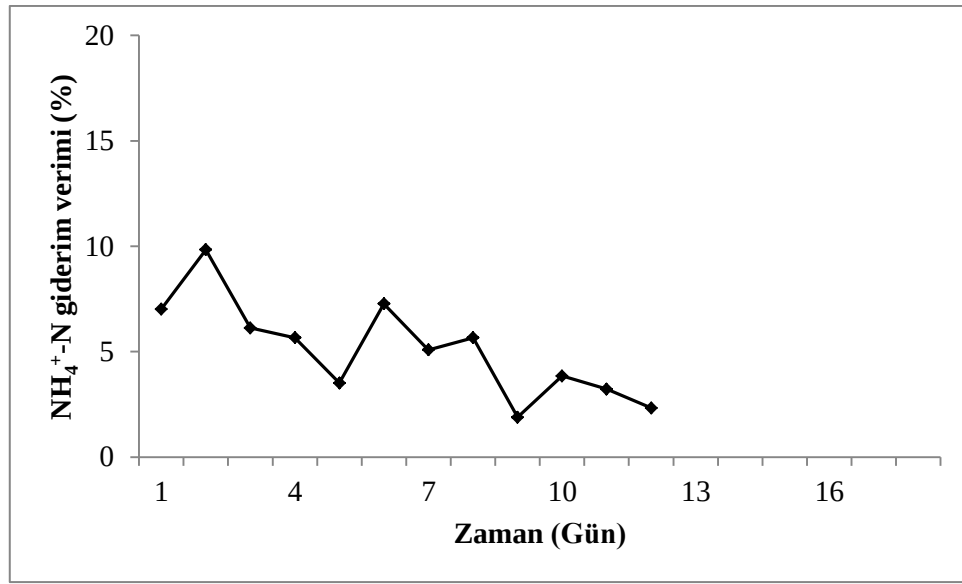
Bitkili reaktörün giriş ve çıkış atıksularında $O-PO_4^{-3}$ konsantrasyonları belirlenmiş ve $O-PO_4^{-3}$ giderim verimleri hesaplanmıştır. Bitkili reaktörün $O-PO_4^{-3}$ giderim verimleri Şekil 4.59'da verilmiştir.



Şekil 4.59. Bitkili reaktörün $O-PO_4^{-3}$ giderim verimleri

Şekil 4.59'a göre bitkili reaktörün en yüksek O-PO_4^{-3} giderim verimi 4. gün %29,7 olarak, en düşük O-PO_4^{-3} giderim verimi ise 11. gün %1,3 olarak gerçekleşmiştir. 12. günden itibaren ortofosfat giderim verimi elde edilmemiştir. Kontrol reaktöründe ise önemli bir giderime rastlanmamıştır.

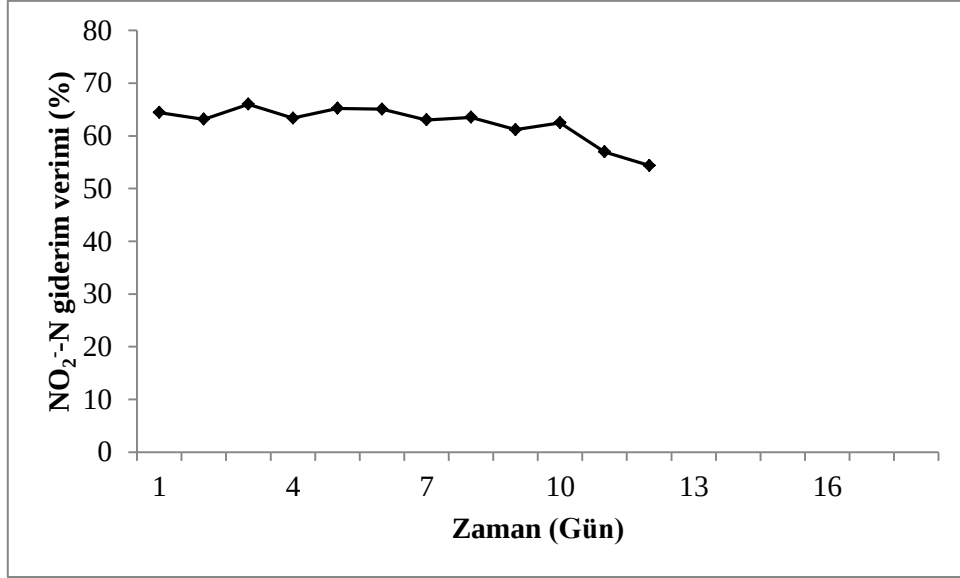
Bitkili reaktörün giriş ve çıkış atıksularında NH_4^+ -N konsantrasyonları belirlenmiş ve NH_4^+ -N giderim verimleri hesaplanmıştır. Bitkili reaktörün NH_4^+ -N giderim verimi Şekil 4.60'da verilmiştir.



Şekil 4.60. Bitkili reaktörün NH_4^+ -N giderim verimleri

Şekil 4.60 değerlendirildiğinde, bitkili reaktörün en yüksek NH_4^+ -N giderim verimi 2. gün %9,8 olarak, en düşük NH_4^+ -N giderim verimi ise 9. gün %1,9 olarak gerçekleşmiştir. 13. günden itibaren herhangi bir giderim verimi elde edilmemiştir. Kontrol reaktöründe ise önemli bir NH_4^+ -N giderimine rastlanmamıştır.

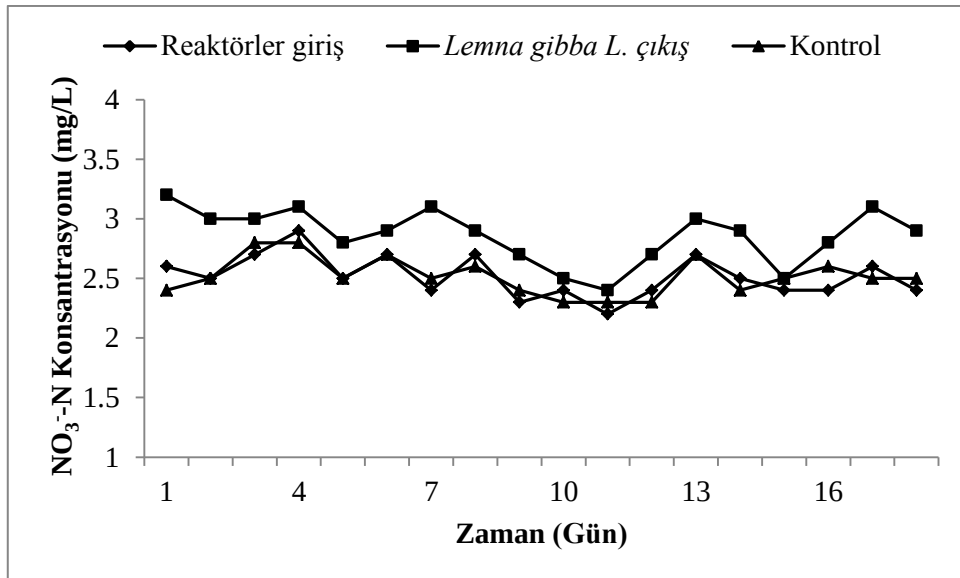
Bitkili reaktörlerin giriş ve çıkış atıksularında NO_2^- -N konsantrasyonları belirlenmiş ve NO_2^- -N giderim verimleri hesaplanmıştır. Bitkili reaktörün NO_2^- -N giderim verimi Şekil 4.61'de verilmiştir.



Şekil 4.61. Bitkili reaktörün NO₂⁻-N giderim verimleri

Şekil 4.61'e göre, bitkili reaktörün en yüksek NO₂⁻-N giderim verimi 3. günde %66 olarak, en düşük NO₂⁻-N giderim verimi ise 12. günde %54,4 olarak gerçekleşmiştir. 13. günden sonra herhangi bir giderim verimi elde edilmemiştir. Kontrol reaktöründe ise önemli bir giderim verimi bulunmamıştır.

Pilot ölçekli reaktörlerin giriş ve çıkış atıksularında NO₃⁻-N konsantrasyonları belirlenmiştir. Pilot ölçekli reaktörlerin NO₃⁻-N konsantrasyonları Şekil 4.62'de verilmiştir.

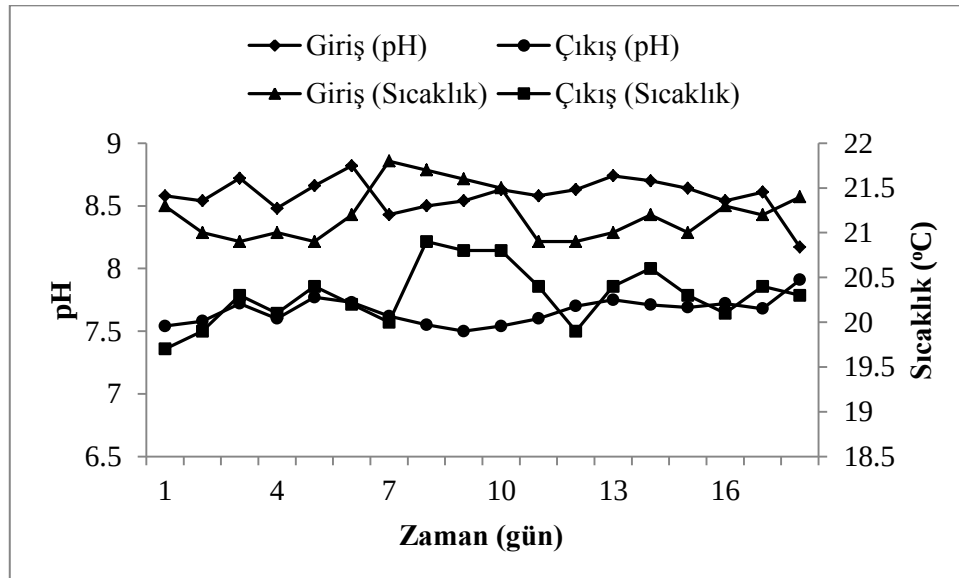


Şekil 4.62. Pilot ölçekli reaktörlerin NO₃⁻-N konsantrasyonları

Şekil 4.62'ye göre, hem bitkili reaktörde hem de kontrol reaktöründe NO_3^- -N açısından herhangi bir giderim verimi elde edilmemiştir. Bitkili reaktörde amonyum ve nitrit giderimi gözlenirken nitrat konsantrasyonlarında bir artış söz konusudur. Bu durum, bitkili reaktörde nitrifikasyon olayının meydana geldiğini göstermektedir.

4.4.2. EBAAT'nde Fizikokimyasal Parametrelerin Giderimi

EBAAT giriş ve çıkış atıksularında tespit edilen pH ve sıcaklık değerleri Şekil 4.63'de verilmiştir.



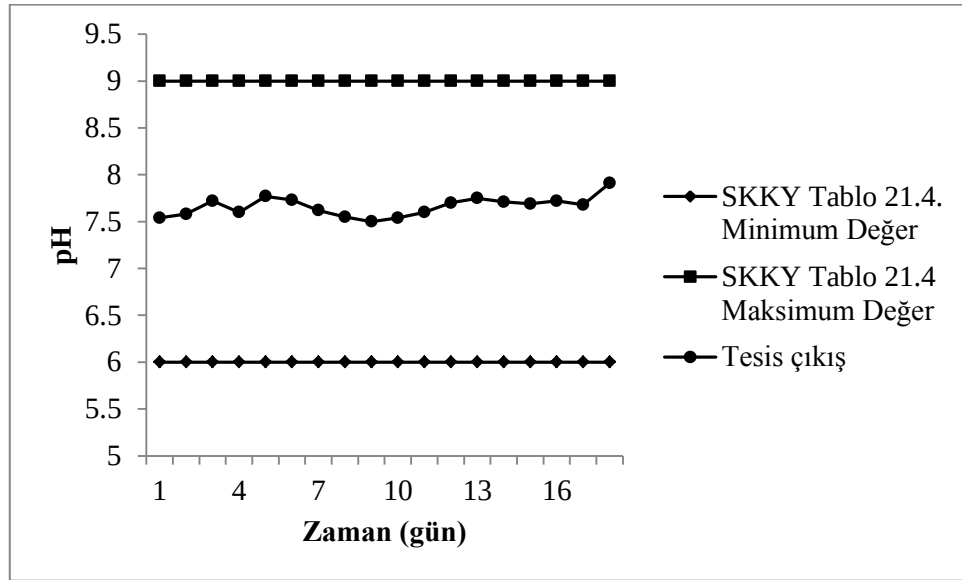
Şekil 4.63. EBAAT giriş ve çıkış atıksularında pH ve sıcaklık değişimleri

Şekil 4.63 değerlendirildiğinde, EBAAT giriş atıksularında en yüksek pH değeri 6. gün 8,82 olarak, en düşük pH değeri ise 18. gün 8,17 olarak tespit edilmiştir. EBAAT giren atıksuların pH değerlerinin 8-9 arasında değiştiği belirlenmiştir. EBAAT çıkış atıksularında en yüksek pH değeri 18. gün 7,91 olarak, en düşük pH değeri ise 9. gün 7,5 olarak belirlenmiştir. Arıtma tesisinin çıkış atıksuyu pH değerlerinin 7-8 aralığında değiştiği gözlemlenmiştir. Topal ve Arslan Topal (2011), EBAAT'nin mevcut durumunu değerlendirmiş ve tesisin pH, sıcaklık, debi, çözünmüş oksijen (ÇO), AKM ve KOİ parametrelerinin değişimini incelemiştir. Ayrıca, bazı parametrelerin SKKY verilen deşarj standartlarıyla mukayesesini yapmışlardır. EBAAT giriş atıksularında en yüksek pH değerini 8,9 olarak, en düşük pH değerini ise 8,6 olarak tespit etmişlerdir. EBAAT çıkış

atıksularında ise en yüksek pH değerini 7,9 olarak, en düşük pH değerini 7,4 olarak bildirmişlerdir.

EBAAT giriş atıksularında en yüksek sıcaklık değeri 7. gün 21,8 °C olarak en düşük sıcaklık değerleri ise 3, 5, 11 ve 12. günlerde 20,9 °C olarak tespit edilmiştir. EBAAT çıkış atıksularının en yüksek sıcaklık değeri 8. gün 20,9 °C olarak, en düşük sıcaklık değeri ise 1. gün 19,7 °C olarak belirlenmiştir (Şekil 4.63). Topal ve Arslan Topal (2011), EBAAT’ne gelen atıksuların giriş sıcaklık değerlerinin çıkan sıcaklık değerlerinden daima yüksek olduğunu bildirmişlerdir.

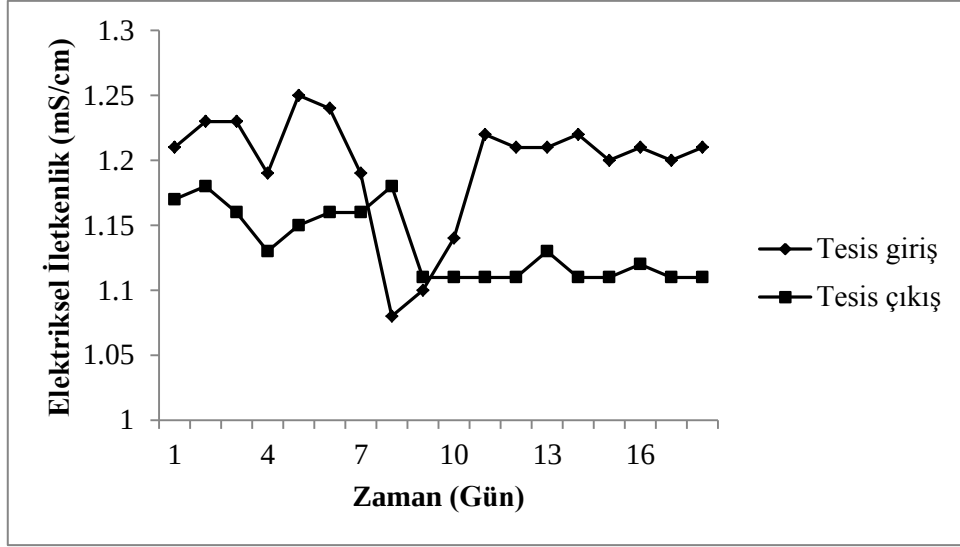
EBAAT çıkış atıksularında tespit edilen pH değerlerinin SKKY’nde verilen deşarj standardıyla karşılaştırılması Şekil 4.64’de verilmiştir.



Şekil 4.64. EBAAT çıkış atıksuyu pH değerlerinin SKKY deşarj standardı ile karşılaştırılması

SKKY Tablo 21.4’de pH değerlerinin 6-9 arasında olması gerektiği belirtilmektedir. Şekil 4.64’e göre, EBAAT çıkış atıksularının pH değerleri incelendiğinde pH değerlerinin 6-9 arasında kaldığı belirlenmiştir. Topal ve Arslan Topal (2011) yaptıkları çalışmada, EBAAT çıkış atıksularının pH değerlerinin SKKY’nde verilen deşarj standardı arasında olduğunu bildirmişlerdir.

EBAAT giriş ve çıkış atıksularında Eİ değerleri ölçülmüştür. EBAAT giriş ve çıkış atıksularında ölçülen Eİ değerleri Şekil 4.65’de verilmiştir.

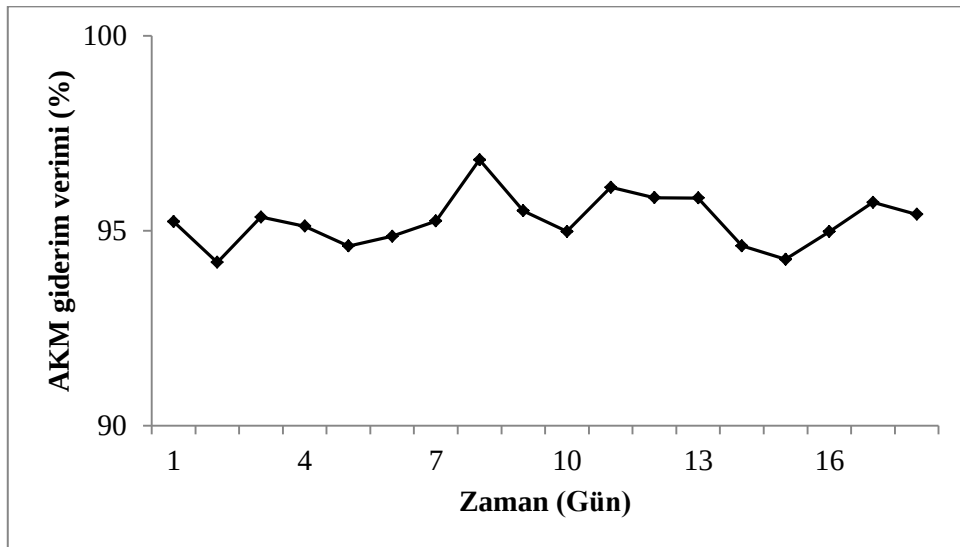


Şekil 4.65. EBAAT giriş ve çıkış atıksularında Eİ değişimleri

Şekil 4.65'e göre, EBAAT giriş atıksularının en yüksek Eİ değeri 5. gün 1,25 mS/cm olarak, en düşük Eİ değeri ise 1,08 mS/cm olarak belirlenmiştir. EBAAT çıkış atıksularının en yüksek Eİ değeri 2 ve 8. günlerde 1,18 mS/cm olarak, en düşük Eİ değeri ise 1,11 mS/cm olarak ölçülmüştür. EBAAT'ne giren atıksuların Eİ değerleri çıkan atıksuların Eİ değerlerinden daima yüksek olmuştur.

EBAAT giriş ve çıkış atıksularında fizikokimyasal parametrelerden AKM parametresi analizlenmiş ve arıtma tesisinin AKM giderim verimi çıkarılmıştır.

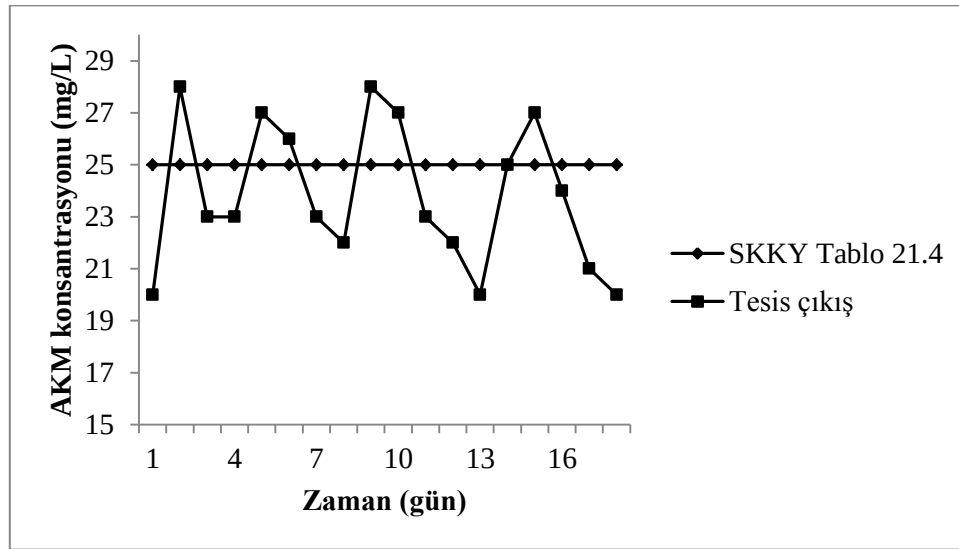
EBAAT'ne ait AKM giderim verimleri Şekil 4.66'da verilmiştir.



Şekil 4.66. EBAAT'nde AKM giderim verimleri

Şekil 4.66. değerlendirildiğinde, EBAAT’nde en yüksek AKM giderim verimi 8. gün %96,8 olarak, en düşük AKM giderim verimi ise 2. gün %94,2 olarak tespit edilmiştir. EBAAT’nin AKM giderim veriminin genel olarak %90’ın üzerinde olduğu gözlemlenmiştir. Topal ve Arslan Topal (2011), EBAAT’nin en yüksek AKM giderim veriminin %96,3 olarak, en düşük AKM giderim veriminin ise %90 olarak gerçekleştiğini tespit etmişlerdir.

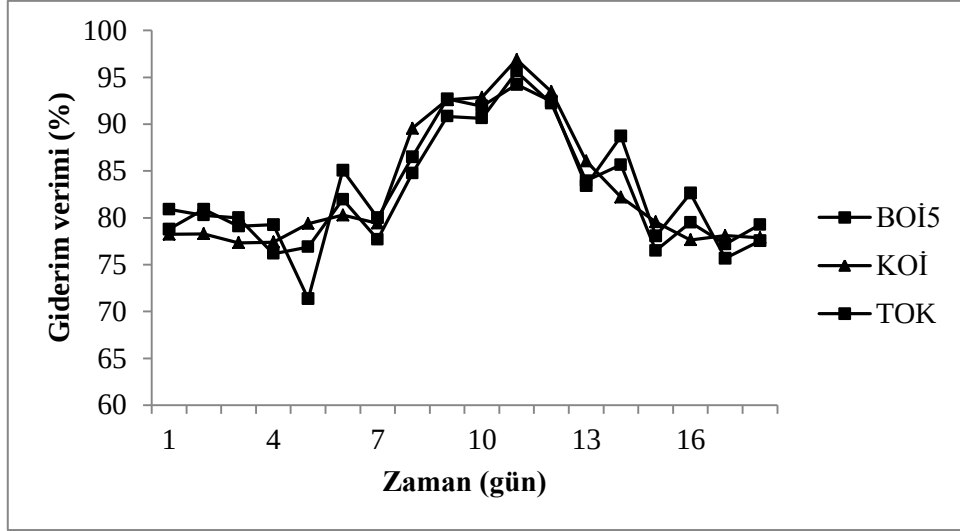
EBAAT çıkış atıksularında tespit edilen AKM konsantrasyonları SKKY Tablo 21.4’de verilen deşarj standardıyla karşılaştırılmıştır. AKM konsantrasyonlarının SKKY Tablo 21.4’de belirlenen deşarj standardı ile karşılaştırması Şekil 4.67’de verilmiştir.



Şekil 4.67. EBAAT çıkış atıksuları AKM konsantrasyonlarının SKKY deşarj standardı ile karşılaştırılması

Şekil 4.67’ye göre EBAAT çıkış atıksularının AKM konsantrasyonunun 2, 5, 6, 9, 10 ve 15. günlerde SKKY’de belirlenen deşarj standartlarını aştığı görülmüştür. EBAAT’nin en yüksek AKM konsantrasyonu 2 ve 9. günlerde 28 mg/L olarak gerçekleşmiştir. EBAAT çıkış atıksuyu AKM konsantrasyonlarının 25 mg/L’den küçük değerlere sahip olması gerekmektedir.

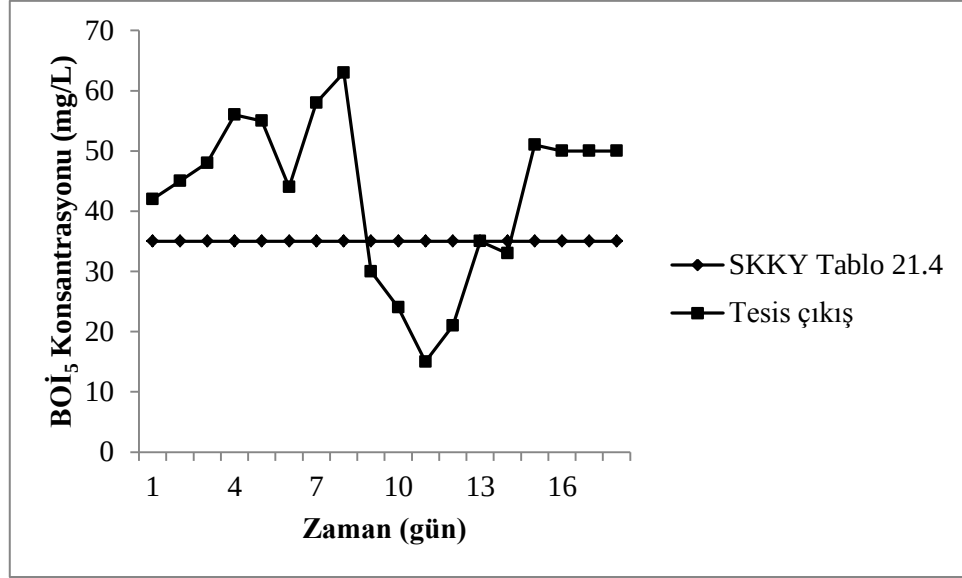
EBAAT giriş ve çıkış atıksularında BOİ₅, KOİ ve TOK parametreleri analizlenmiş ve elde edilen verilerle EBAAT’nin BOİ₅, KOİ ve TOK giderim verimleri hesaplanmıştır. EBAAT’nin BOİ₅, KOİ ve TOK giderim verimleri Şekil 4.68’de verilmiştir.



Şekil 4.68. EBAAT'nin BOİ₅, KOİ ve TOK giderim verimleri

Şekil 4.68'e göre, EBAAT'nin BOİ₅ giderim verimi en yüksek 11. günde %95,6 olarak, en düşük 4. gün %76,2 olarak belirlenmiştir. EBAAT'nin BOİ₅ giderim veriminin %75'in üzerinde olduğu gözlemlenmiştir. KOİ değerleri incelendiğinde en yüksek KOİ giderim verimi %96,9 olarak, en düşük KOİ giderim verimi ise %77,3 olarak gerçekleşmiştir. EBAAT'nin KOİ giderim verimleri BOİ₅ giderim verimlerinde olduğu gibi %75'in üzerinde gerçekleşmiştir. EBAAT'nin TOK giderim verimi incelendiğinde, en yüksek TOK giderim verimi 11. gün %94,2 olarak, en düşük TOK giderim verimi ise 5. gün %71,3 olarak gerçekleşmiştir. EBAAT'nin TOK giderim veriminin %70'in üzerinde olduğu belirlenmiştir.

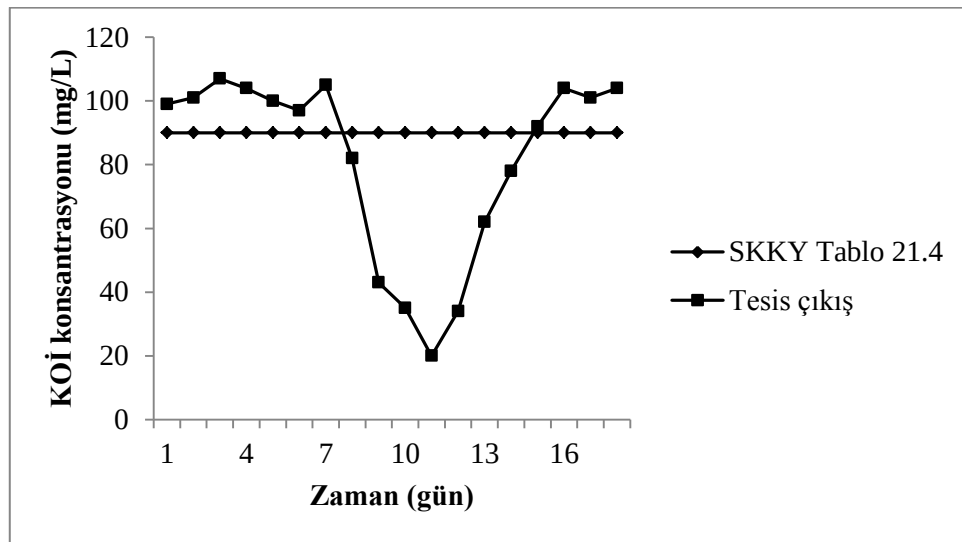
EBAAT çıkış atıksularında tespit edilen BOİ₅ konsantrasyonlarının SKKY'nde verilen deşarj standardıyla karşılaştırılması Şekil 4.69'da verilmiştir.



Şekil 4.69. EBAAT çıkış atıksuları BOİ₅ konsantrasyonlarının SKKY deşarj standardı ile karşılaştırılması

Şekil 4.69'a göre, EBAAT çıkış atıksuları BOİ₅ konsantrasyonlarının 1,2,3,4,5,6,7,8,15,16,17 ve 18. günlerde deşarj standardını aştığı tespit edilmiştir. EBAAT'nin en yüksek çıkış atıksuyu BOİ₅ konsantrasyonu 8. gün 63 mg/L olarak gerçekleşmiştir. SKKY Tablo 21.4'de EBAAT çıkış atıksuyu BOİ₅ konsantrasyonlarının 35 mg/L'den düşük olması gerektiği belirtilmiştir.

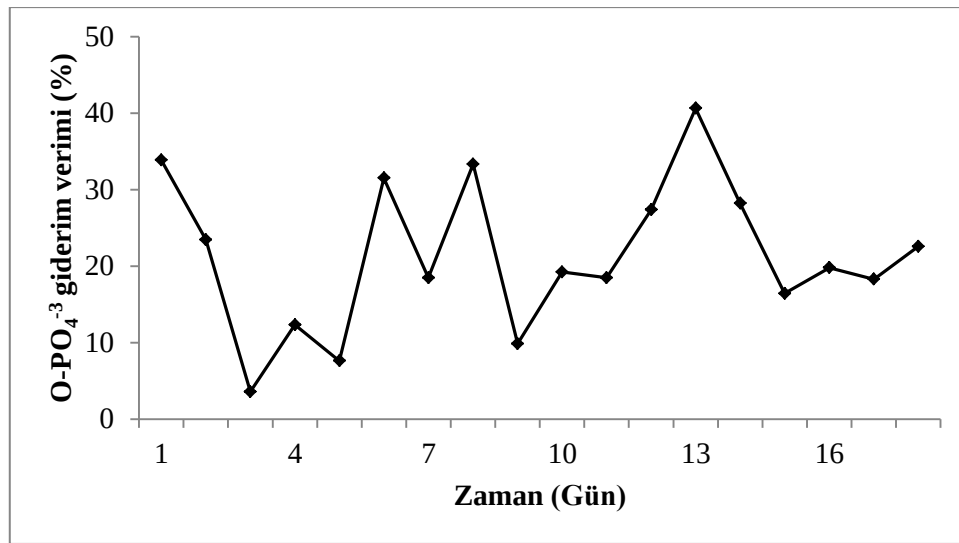
EBAAT çıkış atıksuları KOİ konsantrasyonlarının SKKY deşarj standardı ile karşılaştırılması Şekil 4.70'de verilmiştir.



Şekil 4.70. EBAAT çıkış atıksuları KOİ konsantrasyonlarının SKKY deşarj standardı ile karşılaştırılması

Şekil 4.70'e göre EBAAT çıkış atıksuları KOİ konsantrasyonlarının 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 15, 16, 17 ve 18. günlerde 90 mg/L'nin üzerinde olduğu tespit edilmiştir. Bu durum, EBAAT'nin KOİ giderim verimi açısından iyi çalışmadığını göstermiştir. SKKY Tablo 21.4'te EBAAT çıkış atıksuları KOİ konsantrasyonlarının 90 mg/L'nin altında olması gerektiği belirtilmiştir.

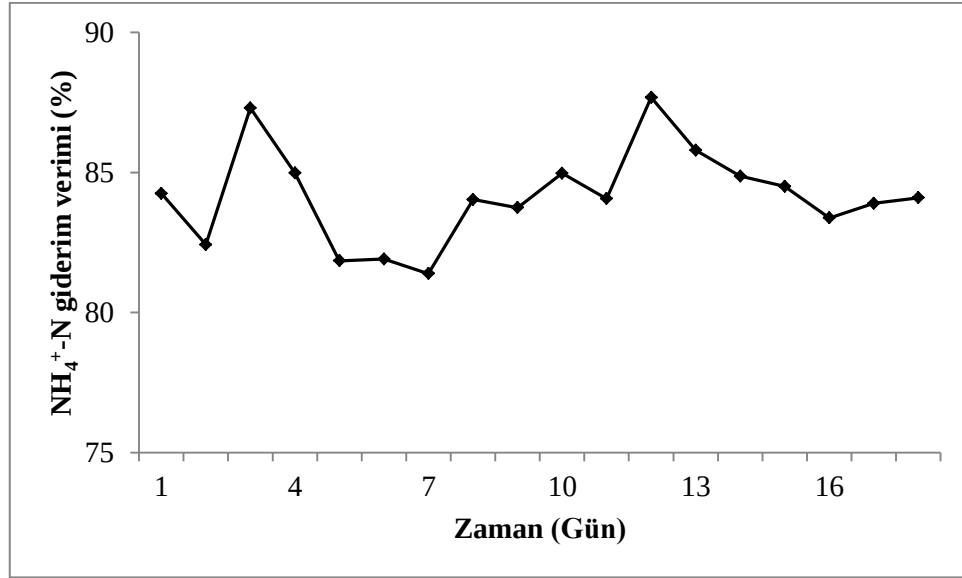
EBAAT giriş ve çıkış atıksularında fizikokimyasal parametrelerden $O-PO_4^{-3}$ konsantrasyonları tespit edilmiş ve $O-PO_4^{-3}$ giderim verimleri ortaya çıkarılmıştır. EBAAT'nin $O-PO_4^{-3}$ giderim verimleri Şekil 4.71'de verilmiştir.



Şekil 4.71. EBAAT'nin $O-PO_4^{-3}$ giderim verimleri

Şekil 4.71'e göre EBAAT'nin en yüksek $O-PO_4^{-3}$ giderim verimi 13. gün %40,7 olarak, en düşük $O-PO_4^{-3}$ giderim verimi ise 3. gün %3,6 olarak gerçekleşmiştir. EBAAT'nde $O-PO_4^{-3}$ giderim verimlerinin günlere göre farklılık gösterdiği belirlenmiştir. Gürtekin ve Şekerdağ (2007), EBAAT'ndeki fosfor formlarını ve giderilmesini araştırmışlardır. Çalışmalarında, EBAAT'nin $O-PO_4^{-3}$ giderim verimini %33 olarak bildirmişlerdir. SKKY Tablo 21.4'de $O-PO_4^{-3}$ parametresi ile ilgili olarak herhangi bir deşarj standardı bulunmamaktadır.

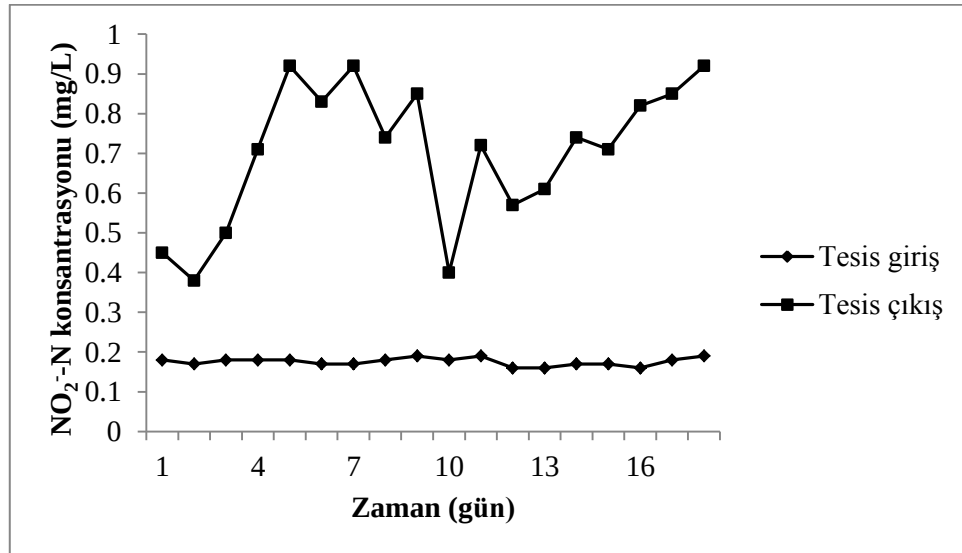
EBAAT giriş ve çıkış atıksularında NH_4^+-N konsantrasyonları tespit edilmiştir. Elde edilen verilerle EBAAT'nin NH_4^+-N giderim verimleri hesaplanmıştır. EBAAT'ne ait NH_4^+-N giderim verimleri Şekil 4.72'de verilmiştir.



Şekil 4.72. EBAAT'nin NH₄⁺-N giderim verimleri

Şekil 4.72'ye göre EBAAT'nin NH₄⁺-N giderim verimi en yüksek 12. gün %87,7 olarak, en düşük 7. gün %81,4 olarak tespit edilmiştir. EBAAT'nin NH₄⁺-N giderim verimlerinin %80'in üzerinde olduğu belirlenmiştir.

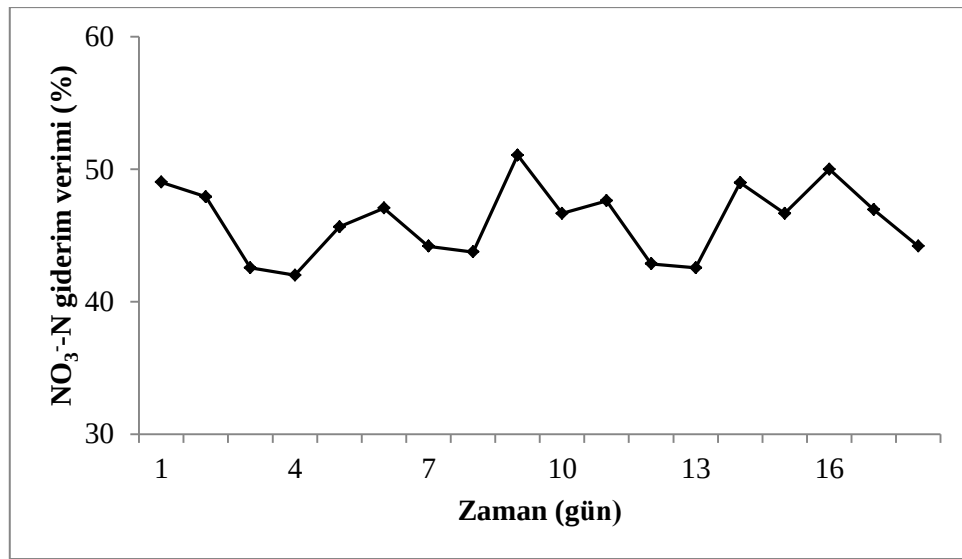
EBAAT giriş ve çıkış atıksularında NO₂⁻-N parametresi analizlenmiş ve elde edilen değerler Şekil 4.73'de verilmiştir.



Şekil 4.73. EBAAT giriş ve çıkış atıksularının NO₂⁻-N konsantrasyonları

Şekil 4.73'e göre EBAAT'nde NO_2^- -N açısından herhangi bir giderim elde edilmemiştir. EBAAT giriş atıksularında en yüksek NO_2^- -N konsantrasyonu 0,19 mg/L olarak, en düşük NO_2^- -N konsantrasyonu 0,16 mg/L olarak tespit edilmiştir. EBAAT çıkış atıksularında ise en yüksek NO_2^- -N konsantrasyonu 0,92 mg/L olarak, en düşük NO_2^- -N konsantrasyonu 0,38 mg/L olarak belirlenmiştir. Tesisin NO_2^- -N çıkış konsantrasyonu giriş konsantrasyonundan daima yüksek çıkmıştır.

EBAAT giriş ve çıkış atıksularında NO_3^- -N parametresi analizlenmiş ve EBAAT NO_3^- -N giderim verimleri Şekil 4.74'de verilmiştir.



Şekil 4.74. EBAAT'nin NO_3^- -N giderim verimleri

Şekil 4.74 değerlendirildiğinde, EBAAT'nin NO_3^- -N giderim verimi en yüksek 9. günde %51,1 olarak, en düşük 4. günde %42 olarak gerçekleşmiştir.

4.4.3. EBAAT ve Pilot Ölçekli Reaktörün Birlikte Kullanımı İle Elde Edilen Giderim Verimleri

EBAAT ve pilot ölçekli reaktörün birlikte kullanımı ile elde edilen giderim verimleri Tablo 4.6'da verilmiştir.

Tablo 4.6. EBAAT, Pilot ölçekli reaktör ve ikisinin birlikte kullanımı ile elde edilen giderim verimleri

Gün	AKM			BOİ ₅			KOİ			TOK			O-PO ₄ ⁻³			NH ₄ ⁺ -N			NO ₂ ⁻ -N			NO ₃ ⁻ -N		
	A	B	T	A	B	T	A	B	T	A	B	T	A	B	T	A	B	T	A	B	T	A	B	T
1	95,2	5,0	95,5	80,9	42,9	89,1	78,2	48,5	88,8	78,8	34,3	86,1	33,9	22,0	48,4	84,3	7,0	85,4	G.Y	64,4	64,4	49,0	G.Y	49,0
2	94,2	7,1	94,6	80,3	37,8	87,7	78,3	47,5	88,6	80,9	34,2	87,4	23,5	24,2	42,0	82,4	9,8	84,1	G.Y	63,2	63,2	47,9	G.Y	47,9
3	95,4	13,0	96,0	80,0	41,7	88,3	77,3	51,4	89,0	79,1	36,4	86,7	3,6	24,7	27,4	87,3	6,1	88,1	G.Y	66,0	66,0	42,6	G.Y	42,6
4	95,1	13,0	95,8	76,2	51,8	88,5	77,4	48,1	88,3	79,3	51,1	89,9	12,3	29,7	38,4	85,0	5,7	85,8	G.Y	63,4	63,4	42,0	G.Y	42,0
5	94,6	11,1	95,2	76,9	52,7	89,1	79,4	51,0	89,9	71,3	51,1	86,0	7,6	27,1	32,6	81,8	3,5	82,5	G.Y	65,2	65,2	45,7	G.Y	45,7
6	94,9	7,7	95,3	82,0	45,5	90,2	80,3	46,4	89,4	85,1	50,0	92,5	31,5	21,1	45,9	81,9	7,3	83,2	G.Y	65,1	65,1	47,1	G.Y	47,1
7	95,2	13,0	95,9	77,7	53,4	89,6	79,4	52,4	90,2	80,0	53,8	90,8	18,5	22,7	37,0	81,4	5,1	82,3	G.Y	63,0	63,0	44,2	G.Y	44,2
8	96,8	13,6	97,3	84,7	50,8	92,5	89,5	39,0	93,6	86,5	49,1	93,1	33,3	21,4	47,6	84,0	5,7	84,9	G.Y	63,5	63,5	43,8	G.Y	43,8
9	95,5	10,7	96,0	90,8	50,0	95,4	92,6	44,2	95,9	92,7	43,5	95,9	9,9	15,6	23,9	83,7	1,9	84,0	G.Y	61,2	61,2	51,1	G.Y	51,1
10	95,0	11,1	95,5	90,6	62,5	96,5	92,9	57,1	96,9	91,9	55,6	96,4	19,2	3,2	21,8	85,0	3,8	85,5	G.Y	62,5	62,5	46,7	G.Y	46,7
11	96,1	13,0	96,6	95,6	46,7	97,7	96,9	25,0	97,7	94,2	46,2	96,9	18,5	1,3	19,6	84,1	3,2	84,6	G.Y	56,9	56,9	47,6	G.Y	47,6
12	95,8	9,1	96,2	92,2	19,0	93,7	93,5	20,6	94,8	92,4	14,3	93,5	27,4	1,6	28,6	87,7	2,3	88,0	G.Y	54,4	54,4	42,9	G.Y	42,9
13	95,8	10,0	96,3	83,9	20,0	87,2	86,1	19,4	88,8	83,4	17,9	86,4	40,7	G.Y	39,8	85,8	G.Y	83,2	G.Y	G.Y	G.Y	42,6	G.Y	42,6
14	94,6	8,0	95,0	85,7	18,0	87,8	82,2	17,9	85,4	88,7	14,3	90,3	28,2	G.Y	26,5	84,9	G.Y	84,0	G.Y	G.Y	G.Y	49,0	G.Y	49,0
15	94,3	3,7	94,5	76,5	19,6	81,1	79,6	18,5	83,3	78,0	17,8	82,0	16,4	G.Y	12,7	84,5	G.Y	83,3	G.Y	G.Y	G.Y	46,7	G.Y	46,7
16	95,0	8,3	95,4	79,5	20,0	83,6	77,6	17,3	81,5	82,6	16,2	85,4	19,8	G.Y	15,8	83,4	G.Y	81,5	G.Y	G.Y	G.Y	50,0	G.Y	50,0
17	95,7	9,5	96,1	77,2	18,5	82,6	78,1	17,8	82,0	75,7	16,7	79,7	18,3	G.Y	15,9	83,9	G.Y	81,9	G.Y	G.Y	G.Y	46,9	G.Y	46,9
18	95,4	15,0	96,1	79,3	18,0	83,0	77,9	18,3	81,9	77,5	16,7	81,3	22,6	G.Y	19,4	84,1	G.Y	83,3	G.Y	G.Y	G.Y	44,2	G.Y	44,2

A: Arıtma Tesisi Giderim Verimi, **B:** Bitkili reaktörün giderim verimi **T:** Toplam giderim verimi, **G.Y:** Giderim yoktur

Tablo 4.6'ya göre EBAAT ve pilot ölçekli reaktörün birlikte kullanımı ile elde edilen en yüksek AKM giderim verimi 8. gün %97,3 olarak, en yüksek BOI₅ giderim verimi 11. gün %97,7 olarak, en yüksek KOİ giderim verimi 11. gün %97,7 olarak, en yüksek TOK giderim verimi 11. gün %96,9 olarak, en yüksek O-PO₄⁻³ giderim verimi 1. gün %48,4 olarak, en yüksek NH₄⁺-N giderim verimi 3. gün %88,1 olarak, en yüksek NO₂⁻-N giderim verimi 3. gün %66 olarak ve en yüksek NO₃⁻-N giderim verimi 9. gün %51,1 olarak gerçekleşmiştir.

5. KİNETİK ve İZOTERM ÇALIŞMALARI

5.1. Kinetik Çalışmaları

Bu tez kapsamında 50, 100 ve 300 µg/L konsantrasyonlarında TC, ETC, EATC ve ATC içeren laboratuvar ölçekli reaktörlerde birinci, ikinci ve pseudo birinci derece kinetikler belirlenmiştir. Bu kinetikler aşağıda açıklanmıştır.

5.1.1. Birinci Derece Kinetik

Birinci dereceden bir reaksiyonun hızı sadece bir reaktantın derişimine bağlıdır. Bu durumda reaksiyon hızı için,

$$r = k[C] \quad (5.1)$$

yazılabilir. Birinci dereceden bir reaksiyon için hız denklemi,

$$r = -\frac{d[C]}{dt} \quad (5.2)$$

olur. Buradan,

$$-\frac{d[C]}{dt} = k[C] \quad (5.3)$$

denklemleri elde edilir. Başlangıçtan belli bir t anına kadar hız denkleminin integrali alınır;

$$\ln[C] = -kt + \ln[C]_0 \quad (5.4)$$

elde edilir.

Burada $[C]_0$, $t=0$ anındaki derişim, $[C]$, $t=t$ anındaki derişimdir ve bu ifade eğimi $-k$ olan bir doğru denklemdir. Deneysel olarak birinci dereceden bir reaksiyonun, bileşenlerinden birinin derişimi belli sürelerde ölçülürse ve elde edilen veriler t 'ye karşı $\ln(C/C_0)$ olarak grafiğe geçirilirse, bu grafiğin eğiminden reaksiyon hız sabiti (k) hesaplanabilir.

5.1.2. İkinci Derece Kinetik

İkinci dereceden bir reaksiyonun hızı, bir bileşenin veya iki bileşenin derişimlerine bağlı olabilir. Bu durumda reaksiyon hızı için,

$$r = k[C]^2 \quad (5.5)$$

yazılabilir. O halde ikinci dereceden bir reaksiyonun hız denklemi,

$$-\frac{d[C]}{dt} = k[C]^2 \quad (5.6)$$

olur. Başlangıçtan belli bir t anına kadar hız denkleminin integrali alınırsa;

$$\frac{1}{[C]} = kt + \frac{1}{[C]_0} \quad (5.7)$$

elde edilir.

Burada $[C]_0$, $t=0$ anındaki derişim, $[C]$, $t=t$ anındaki derişimdir ve bu ifade eğimi k olan bir doğru denklemdir. Deneysel olarak ikinci dereceden bir reaksiyonun, bileşenlerinden birinin derişimi belli sürelerde ölçülürse ve elde edilen veriler t 'ye karşı $1/(C)$ olarak grafiğe geçirilirse, bu grafiğin eğiminden reaksiyon hız sabiti (k) hesaplanabilir.

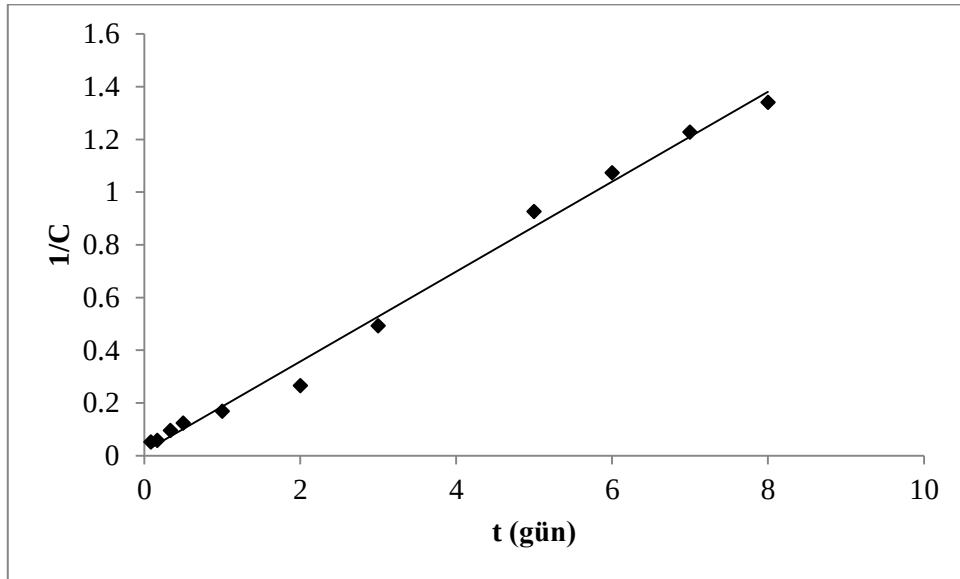
5.1.3. Pseudo Birinci Derece Kinetik

Pseudo birinci derece kinetik denklemi aşağıda verilmiştir;

$$\ln(q_e - qt) = \ln q_e - k.t \quad (5.8)$$

Burada q_e ve qt ($\mu\text{g/kg}$) sırasıyla, dengede ve t zamanda absorplanan ilaç miktarlarıdır. k , pseudo birinci derece hız sabiti ($1/\text{gün}$)'dir.

Bu tez çalışmasında laboratuvar şartları altında 50, 100, 300 $\mu\text{g/L}$ konsantrasyonlarını içeren bitkili reaktörlerde kinetik çalışmaları çıkartılmıştır. Yapılan çalışma sonucunda 50 $\mu\text{g/L}$ TC içeren bitkili reaktörde ikinci derece kinetik elde edilmiştir. TC50 için elde edilen kinetiğe ait grafik Şekil 5.1'de verilmiştir.

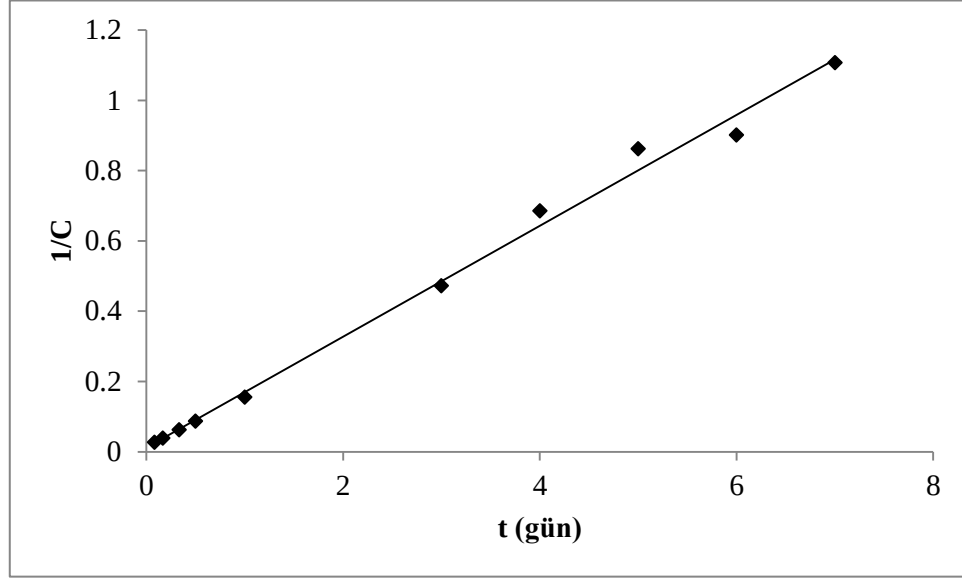


Şekil 5.1. Bitkili reaktörde TC50 giderimi için elde edilen kinetik modeli

Şekil 5.1'e göre $1/C$ 'ye karşılık t grafiğe geçirildiğinde TC50 için bitkili reaktörde reaksiyon hız sabiti $k=0,1706 \text{ gün}^{-1}$ ve $R^2=0,9931$ olarak hesaplanmıştır. İlk 8 gün giderim ikinci dereceden hız eşitliklerine iyi şekilde uyan bir kinetik davranışı izlemiştir. 10 gün HBS göz önüne alındığında yarılanma süresi $t_{1/2}= 0,04$ gün olarak belirlenmiştir. Ancak,

TC50 için en uygun kinetik ilk 8 gün elde edildiğinden yarılanma süresi $t_{1/2} = 0,11$ gün olarak tespit edilmiştir.

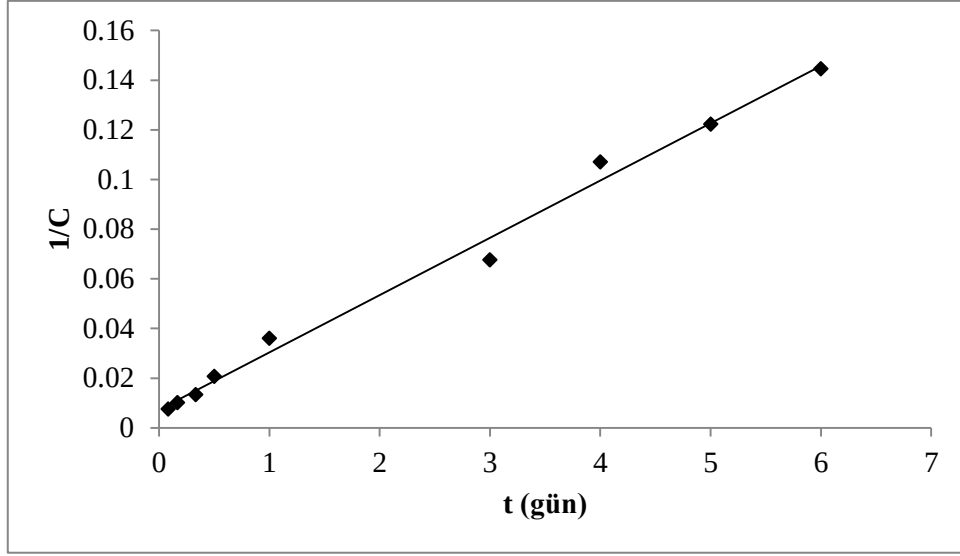
100 µg/L TC içeren bitkili reaktörde ikinci derece kinetik elde edilmiştir. TC100 için elde edilen kinetiğe ait grafik Şekil 5.2’de verilmiştir.



Şekil 5.2. Bitkili reaktörde TC100 giderimi için elde edilen kinetik modeli

Şekil 5.2’ye göre $1/C$ ’ye karşılık t grafiğe geçirildiğinde TC100 giderimi için bitkili reaktörde reaksiyon hız sabiti $k=0,1578 \text{ gün}^{-1}$, $R^2=0,9941$ olarak hesaplanmıştır. İlk 7 gün giderim ikinci dereceden hız eşitliklerine iyi şekilde uyan bir kinetik davranışı izlemiştir. 10 gün HBS göz önüne alındığında yarılanma süresi $t_{1/2} = 0,01$ gün olarak belirlenmiştir. Ancak, TC100 için en uygun kinetik ilk 7 gün elde edildiğinden yarılanma süresi $t_{1/2} = 0,06$ gün olarak tespit edilmiştir.

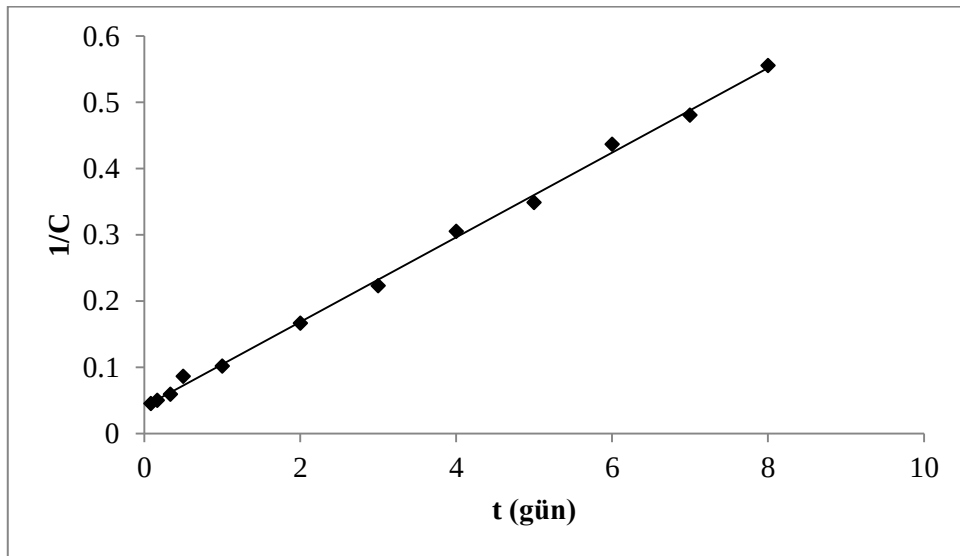
300 µg/L TC içeren bitkili reaktörde ikinci derece kinetik elde edilmiştir. TC300 için elde edilen kinetiğe ait grafik Şekil 5.3’de verilmiştir.



Şekil 5.3. Bitkili reaktörde TC300 giderimi için elde edilen kinetik modeli

Şekil 5.3'e göre $1/C$ 'ye karşılık t grafiğe geçirildiğinde TC300 giderimi için bitkili reaktörde reaksiyon hız sabiti $k=0,0231 \text{ gün}^{-1}$, $R^2=0,9921$ olarak hesaplanmıştır. İlk 6 gün giderim ikinci dereceden hız eşitliklerine iyi şekilde uyan bir kinetik davranışı izlemiştir. 6. günden sonra herhangi bir kinetik elde edilmemiştir. 10 gün HBS göz önüne alındığında yarılanma süresi $t_{1/2}= 0,09$ gün olarak belirlenmiştir. Ancak, TC300 için en uygun kinetik ilk 6 gün elde edildiğinden yarılanma süresi $t_{1/2}= 0,14$ gün olarak tespit edilmiştir.

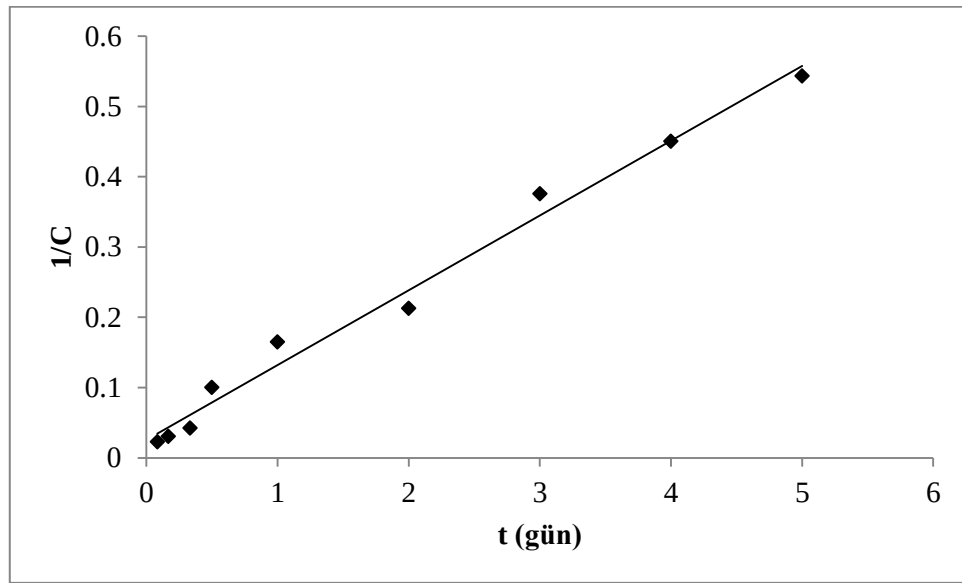
50 $\mu\text{g/L}$ ETC içeren bitkili reaktörde ikinci derece kinetik elde edilmiştir. ETC50 için elde edilen kinetiğe ait grafik Şekil 5.4'de verilmiştir.



Şekil 5.4. Bitkili reaktörde ETC50 giderimi için elde edilen kinetik modeli

Şekil 5.4'e göre $1/C$ 'ye karşılık t grafiğe geçirildiğinde ETC50 giderimi için bitkili reaktörde reaksiyon hız sabiti $k=0,0639 \text{ gün}^{-1}$, $R^2=0,998$ olarak hesaplanmıştır. İlk 8 gün giderim ikinci dereceden hız eşitliklerine iyi şekilde uyan bir kinetik davranışı izlemiştir. 10 gün HBS göz önüne alındığında yarılanma süresi $t_{1/2}= 0,35$ gün olarak belirlenmiştir. Ancak, ETC50 için en uygun kinetik ilk 8 gün elde edildiğinden yarılanma süresi $t_{1/2}= 0,31$ gün olarak tespit edilmiştir.

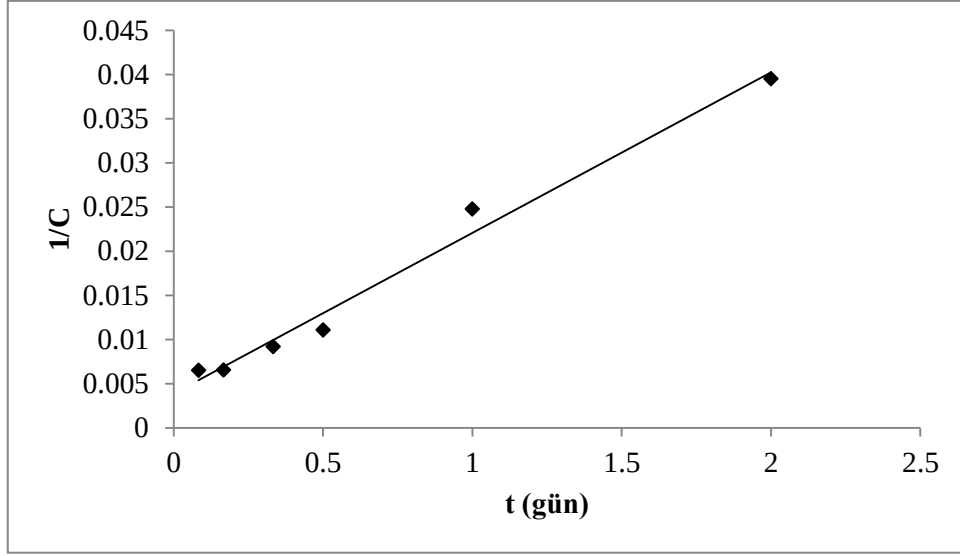
100 $\mu\text{g/L}$ ETC içeren bitkili reaktörde ikinci derece kinetik elde edilmiştir. ETC100 için elde edilen kinetiğe ait grafik Şekil 5.5'de verilmiştir.



Şekil 5.5. Bitkili reaktörde ETC100 giderimi için elde edilen kinetik modeli

Şekil 5.5'e göre $1/C$ 'ye karşılık t grafiğe geçirildiğinde ETC100 giderimi için bitkili reaktörde reaksiyon hız sabiti $k=0,1064 \text{ gün}^{-1}$, $R^2=0,9869$ olarak hesaplanmıştır. İlk 5 gün giderim ikinci dereceden hız eşitliklerine iyi şekilde uyan bir kinetik davranışı izlemiştir. 5. günden sonra herhangi bir kinetik elde edilmemiştir. 10 gün HBS göz önüne alındığında yarılanma süresi $t_{1/2}= 0,16$ gün olarak belirlenmiştir. Ancak, ETC100 için en uygun kinetik ilk 5 gün elde edildiğinden yarılanma süresi $t_{1/2}= 0,09$ gün olarak tespit edilmiştir.

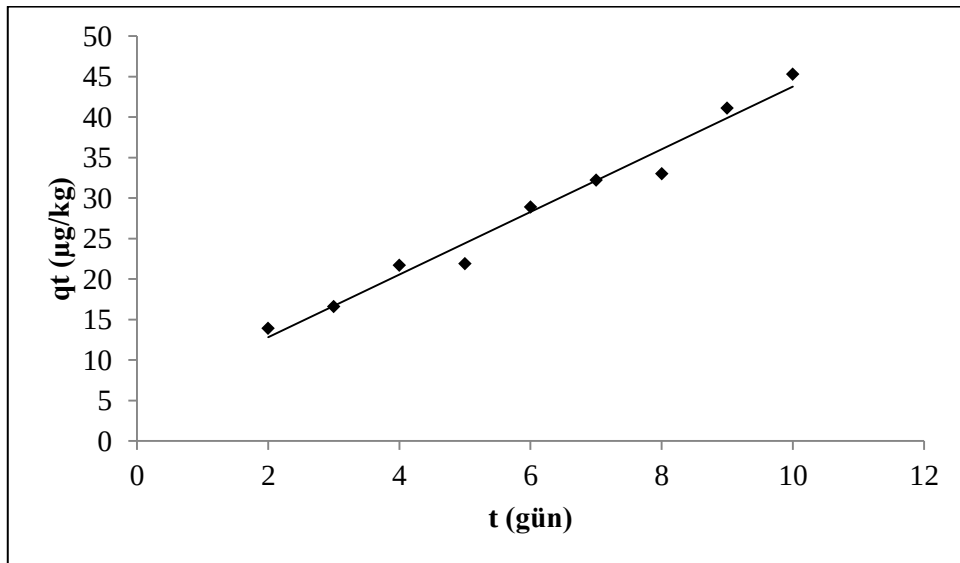
300 $\mu\text{g/L}$ ETC içeren bitkili reaktörde ikinci derece kinetik elde edilmiştir. ETC300 için elde edilen kinetiğe ait grafik Şekil 5.6'da verilmiştir.



Şekil 5.6. Bitkili reaktörde ETC300 giderimi için elde edilen kinetik modeli

Şekil 5.6'ya göre $1/C$ 'ye karşılık t grafiğe geçirildiğinde ETC300 giderimi için bitkili reaktörde reaksiyon hız sabiti $k=0,0182 \text{ gün}^{-1}$, $R^2=0,9848$ olarak hesaplanmıştır. İlk 2 gün giderim ikinci dereceden hız eşitliklerine iyi şekilde uyan bir kinetik davranışı izlemiştir. 2. günden sonra herhangi bir kinetik elde edilmemiştir. 10 gün HBS göz önüne alındığında yarılanma süresi $t_{1/2}= 0,05$ gün olarak belirlenmiştir. Ancak, ETC300 için en uygun kinetik ilk 2 gün elde edildiğinden yarılanma süresi $t_{1/2}= 0,18$ gün olarak tespit edilmiştir.

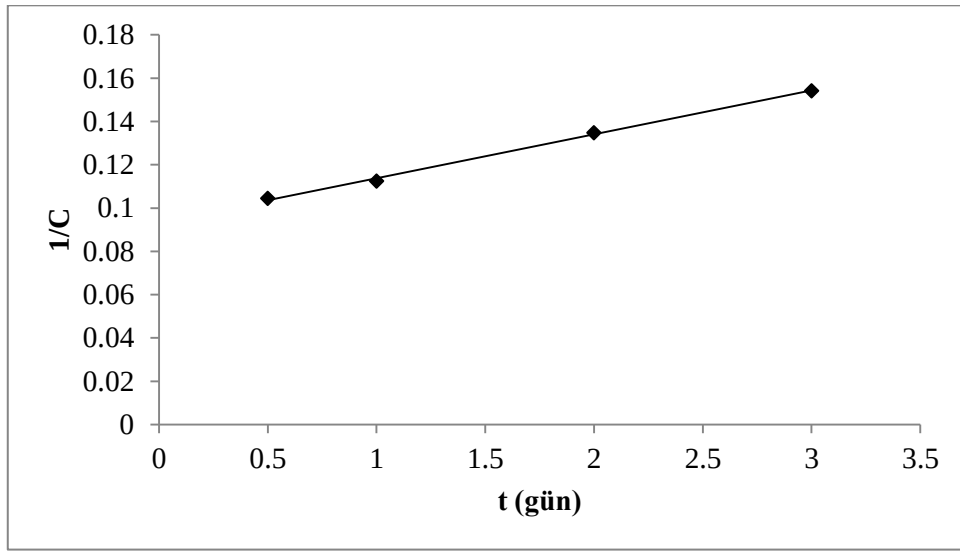
50 $\mu\text{g/L}$ EATC içeren bitkili reaktörde pseudo birinci derece kinetik elde edilmiştir. EATC50 için elde edilen kinetiğe ait grafik Şekil 5.7'de verilmiştir.



Şekil 5.7. Bitkili reaktörde EATC50 giderimi için elde edilen kinetik modeli

Şekil 5.7'ye göre qt 'ye karşılık t grafiğe geçirildiğinde EATC50 giderimi için bitkili reaktörde reaksiyon hız sabiti $k=3,8667 \text{ gün}^{-1}$ ve $R^2=0,9758$ olarak hesaplanmıştır. İlk 2 gün EATC50 için kinetik elde edilmemiştir. 2-10. günler arasında giderim pseudo birinci dereceden hız eşitliklerine iyi şekilde uyan bir kinetik davranışı izlemiştir.

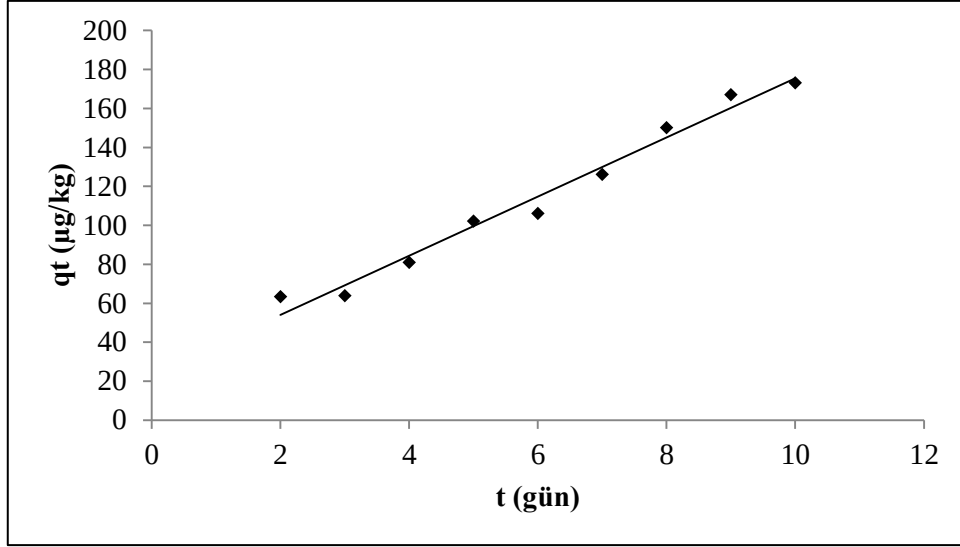
100 $\mu\text{g/L}$ EATC içeren bitkili reaktörde ikinci birinci derece kinetik elde edilmiştir. EATC100 için elde edilen kinetiğe ait grafik Şekil 5.8'de verilmiştir.



Şekil 5.8. Bitkili reaktörde EATC100 giderimi için elde edilen kinetik modeli

Şekil 5.8'e göre $1/C$ 'ye karşılık t grafiğe geçirildiğinde EATC100 giderimi için bitkili reaktörde reaksiyon hız sabiti $k=0,0202 \text{ gün}^{-1}$, $R^2=0,9982$ olarak hesaplanmıştır. İlk 2 gün EATC100 için kinetik elde edilmemiştir. 0,5-3. günler arasında giderim ikinci dereceden hız eşitliklerine iyi şekilde uyan bir kinetik davranışı izlemiştir. 3. günden sonra giderim verimi değişmemiş ve stabil hale gelmiştir. 10 gün HBS göz önüne alındığında yarılanma süresi $t_{1/2}= 0,72$ gün olarak belirlenmiştir. Ancak, EATC100 için en uygun kinetik 0,5-3. günler arasında elde edildiğinden yarılanma süresi $t_{1/2}= 0,49$ gün olarak tespit edilmiştir.

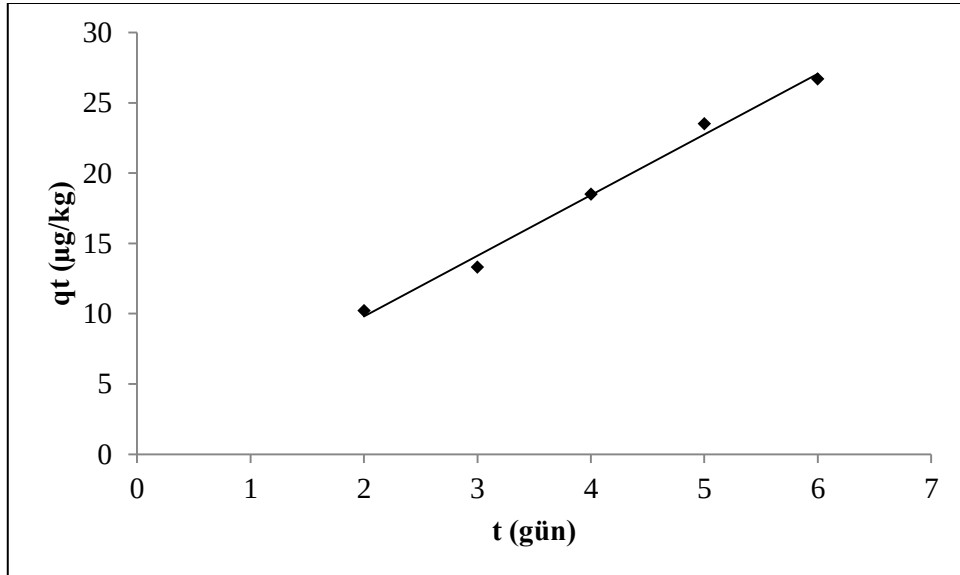
300 $\mu\text{g/L}$ EATC içeren bitkili reaktörde pseudo birinci derece kinetik elde edilmiştir. EATC300 için elde edilen kinetiğe ait grafik Şekil 5.9'da verilmiştir.



Şekil 5.9. Bitkili reaktörde EATC300 giderimi için elde edilen kinetik modeli

Şekil 5.9'a göre qt'ye karşılık t grafiğe geçirildiğinde EATC300 giderimi için bitkili reaktörde reaksiyon hız sabiti $k=15,177 \text{ gün}^{-1}$ ve $R^2=0,9787$ olarak hesaplanmıştır. İlk 2 gün EATC300 için kinetik elde edilmemiştir. 2-10. günler arasında giderim pseudo birinci dereceden hız eşitliklerine iyi şekilde uyan bir kinetik davranışı izlemiştir.

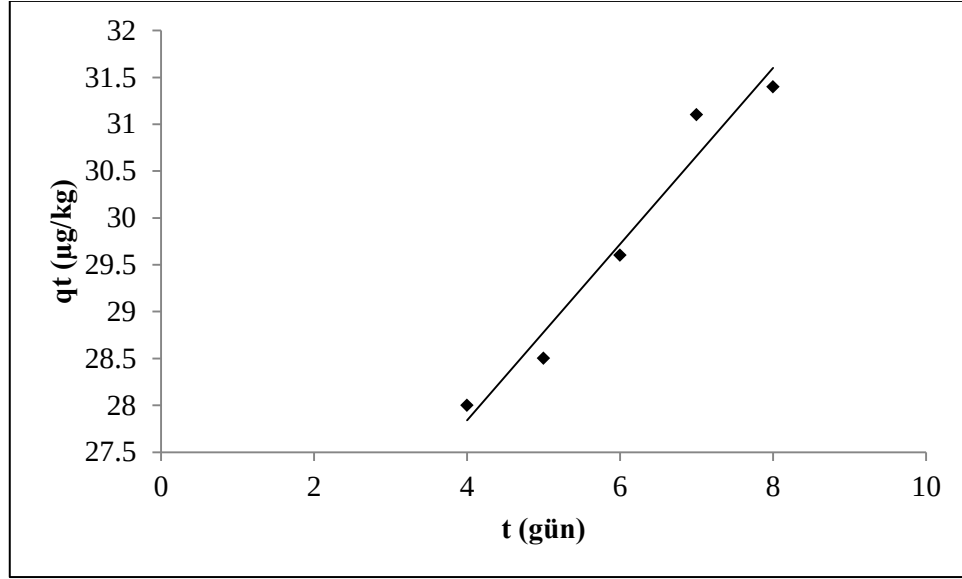
50 µg/L ATC içeren bitkili reaktörde pseudo birinci derece kinetik elde edilmiştir. ATC50 için elde edilen kinetiğe ait grafik Şekil 5.10'da verilmiştir.



Şekil 5.10. Bitkili reaktörde ATC50 giderimi için elde edilen kinetik modeli

Şekil 5.10'a göre qt 'ye karşılık t grafiğe geçirildiğinde ATC50 giderimi için bitkili reaktörde reaksiyon hız sabiti $k=4,32 \text{ gün}^{-1}$ ve $R^2=0,9919$ olarak hesaplanmıştır. İlk 2 gün ATC50 için kinetik elde edilmemiştir. 2-6. günler arasında giderim pseudo birinci dereceden hız eşitliklerine iyi şekilde uyan bir kinetik davranışı izlemiştir.

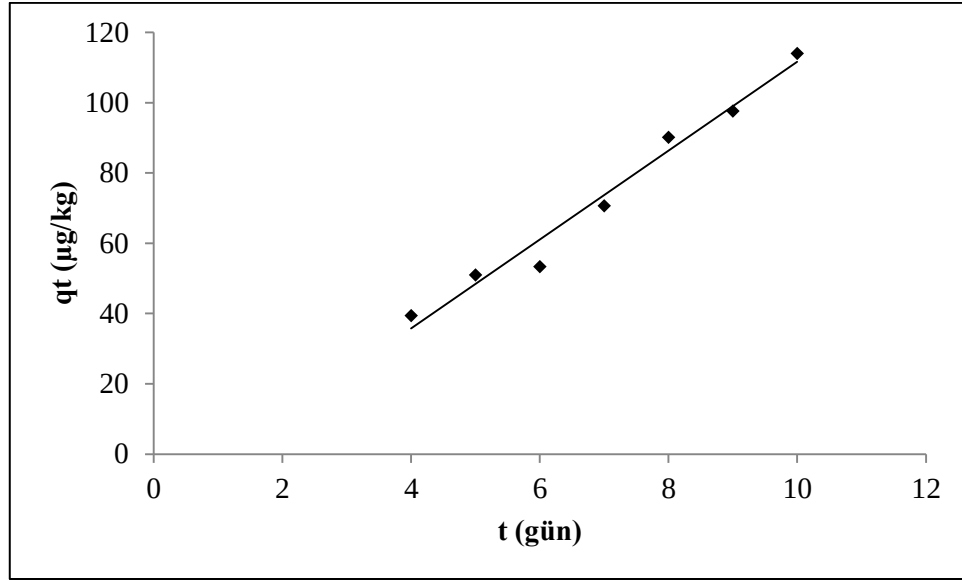
100 $\mu\text{g/L}$ ATC içeren bitkili reaktörde pseudo birinci derece kinetik elde edilmiştir. ATC100 için elde edilen kinetiğe ait grafik Şekil 5.11'de verilmiştir.



Şekil 5.11. Bitkili reaktörde ATC100 giderimi için elde edilen kinetik modeli

Şekil 5.11'e göre qt 'ye karşılık t grafiğe geçirildiğinde ATC50 giderimi için bitkili reaktörde reaksiyon hız sabiti $k=0,94 \text{ gün}^{-1}$ ve $R^2=0,9617$ olarak hesaplanmıştır. İlk 4 gün ATC100 için kinetik elde edilmemiştir. 4-8. günler arasında giderim pseudo birinci dereceden hız eşitliklerine iyi şekilde uyan bir kinetik davranışı izlemiştir.

300 $\mu\text{g/L}$ ATC içeren bitkili reaktörde pseudo birinci derece kinetik elde edilmiştir. ATC300 için elde edilen kinetiğe ait grafik Şekil 5.12'de verilmiştir.



Şekil 5.12. Bitkili reaktörde ATC300 giderimi için elde edilen kinetik modeli

Şekil 5.12'ye göre qt'ye karşılık t grafiğe geçirildiğinde ATC50 giderimi için bitkili reaktörde reaksiyon hız sabiti $k=12,643 \text{ gün}^{-1}$ ve $R^2=0,9758$ olarak hesaplanmıştır. İlk 4 gün ATC100 için kinetik elde edilmemiştir. 4-10. günler arasında giderim pseudo birinci dereceden hız eşitliklerine iyi şekilde uyan bir kinetik davranışı izlemiştir.

Bu doktora tez çalışmasından elde edilen kinetik modelleri Tablo 5.1'de özetlenmiştir.

Tablo 5.1. Elde edilen kinetik modelleri

TC ve parçalanma ürünleri	Kinetikler	
	İkinci derece kinetik	Pseudo birinci derece kinetik
TC50	X	
TC100	X	
TC300	X	
ETC50	X	
ETC100	X	
ETC300	X	
EATC50		X
EATC100	X	
EATC300		X
ATC50		X
ATC100		X
ATC300		X

5.2. Adsorpsiyon İzotermi

Bu tez kapsamında 50, 100 ve 300 µg/L konsantrasyonlarında TC, ETC, EATC ve ATC içeren laboratuvar ölçekli reaktörlerde Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi belirlenmiştir. Langmuir ve Freundlich izotermi aşağıda kısaca açıklanmıştır.

5.2.1 Langmuir İzotermi

Langmuir izotermi, katı yüzeyinden uzaklaşıldığında moleküller arası (katı, sıvı veya gaz) etkileşim kuvvetleri zayıfladığından adsorplanan tabakanın bir molekül kalınlığında olduğu temeline dayanır. Adsorban yüzeyinde aynı enerjiye sahip belirli sayıda aktif bölge bulunduğu ve adsorpsiyonun tersinir olduğu varsayımlarına dayanır. Yüzeye adsorpsiyon hızı, yüzeyden moleküllerin desorpsiyon hızına eşit olduğunda dengeye ulaşılır. Langmuir izotermi tek tabakada adsorpsiyon olduğunu ve yüzeyin homojen olduğunu kabul eden bir izotermdir. Bu homojen yüzeyi denge anına kadar doldurur. Denge anında maksimum adsorplama miktarına ulaşılmış olunur.

Bu izoterm aşağıdaki eşitlikle gösterilmektedir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \cdot Q^0} + \frac{C_e}{Q^0} \quad (5.9)$$

Burada; q_e : dengede, birim adsorplayıcı başına adsorplanan bileşen miktarı (µg/g), C_e : dengede, adsorplanmadan çözeltide kalan bileşen konsantrasyonu (µg/L), Q^0 : yüzeyde tam bir tek tabaka oluşturmak için adsorplayıcının birim ağırlığında adsorplanan bileşen miktarı, b : Langmuir sabitidir.

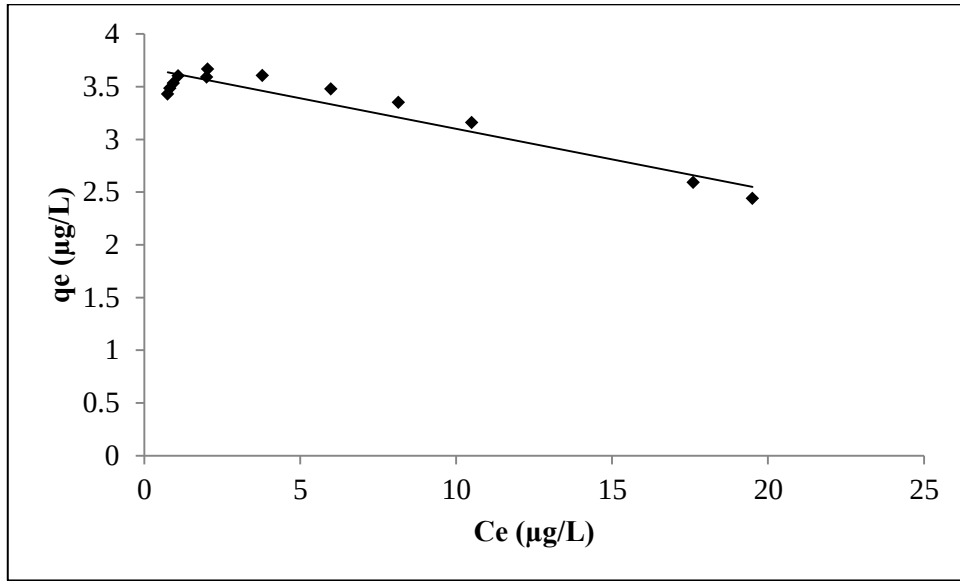
5.2.2. Freundlich İzotermi

Freundlich eşitliği adsorban yüzeyinde adsorplanan adsorbent miktarının üstel bir fonksiyon olduğu eşitliktir. Freundlich izotermi yaklaşımlara dayanmakta ve Langmuir adsorpsiyon izotermi ile dağılımları toplamı olarak düşünülebilmektedir. Aşağıda gösterilen formülün ampirik (deneysel) bağıntısı Freundlich eşitliğidir.

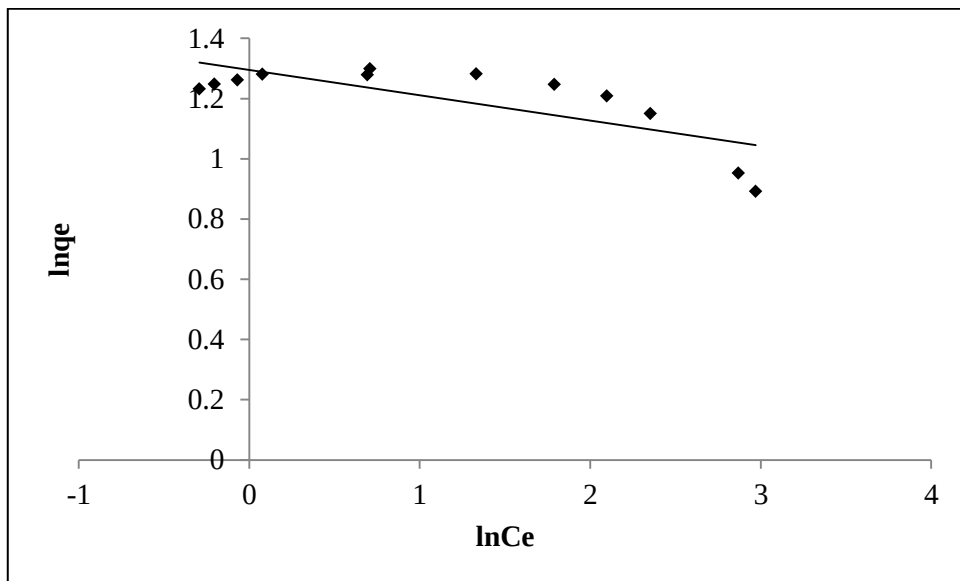
$$\ln q_e = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (5.10)$$

Burada; q_e : dengede, birim adsorplayıcı başına adsorplanan bileşen miktarı ($\mu\text{g/g}$), C_e : dengede, adsorplanmadan çözeltide kalan bileşen konsantrasyonu ($\mu\text{g/L}$), K ve n : izoterm sabitleridir.

TC50 konsantrasyonunda Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermine ait grafikler Şekil 5.13 ve Şekil 5.14’de verilmiştir.

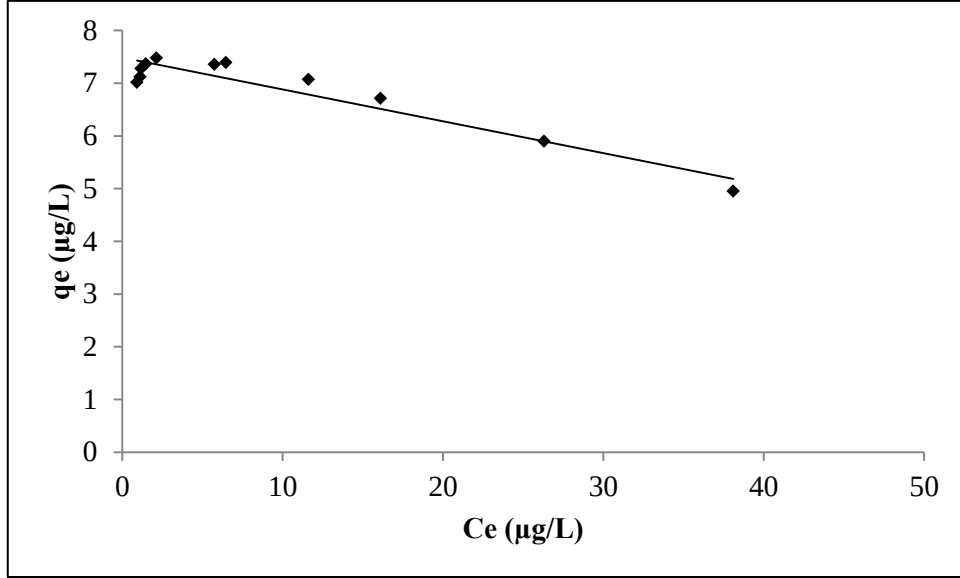


Şekil 5.13. TC50 için elde edilen Langmuir izotermi

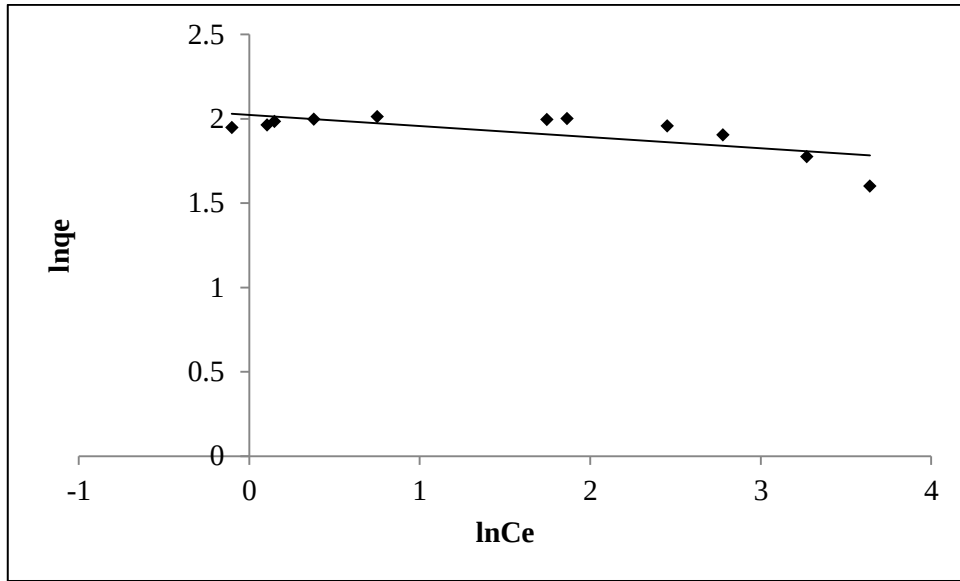


Şekil 5.14. TC50 için elde edilen Freundlich izotermi

TC100 konsantrasyonunda Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermine ait grafikler Şekil 5.15 ve Şekil 5.16’da verilmiştir.

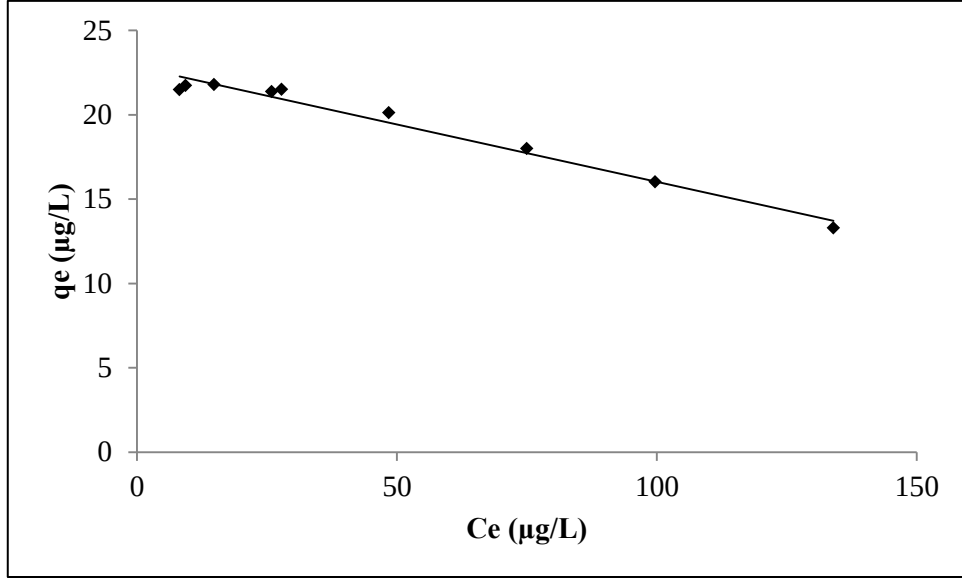


Şekil 5.15. TC100 için elde edilen Langmuir izotermi

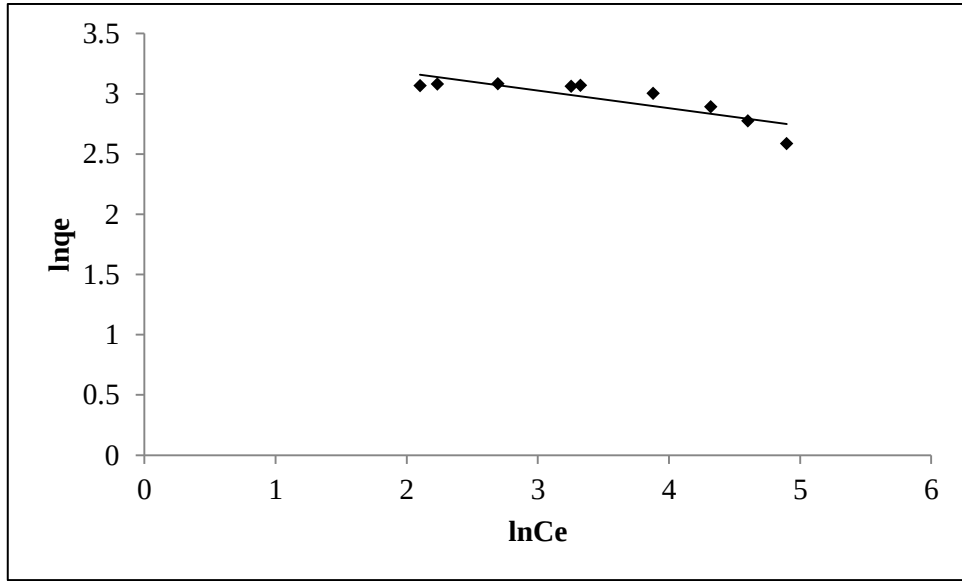


Şekil 5.16. TC100 için elde edilen Freundlich izotermi

TC300 konsantrasyonunda Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermine ait grafikler Şekil 5.17 ve Şekil 5.18’de verilmiştir.



Şekil 5.17 TC300 için elde edilen Langmuir izotermini



Şekil 5.18. TC300 için elde edilen Freundlich izotermini

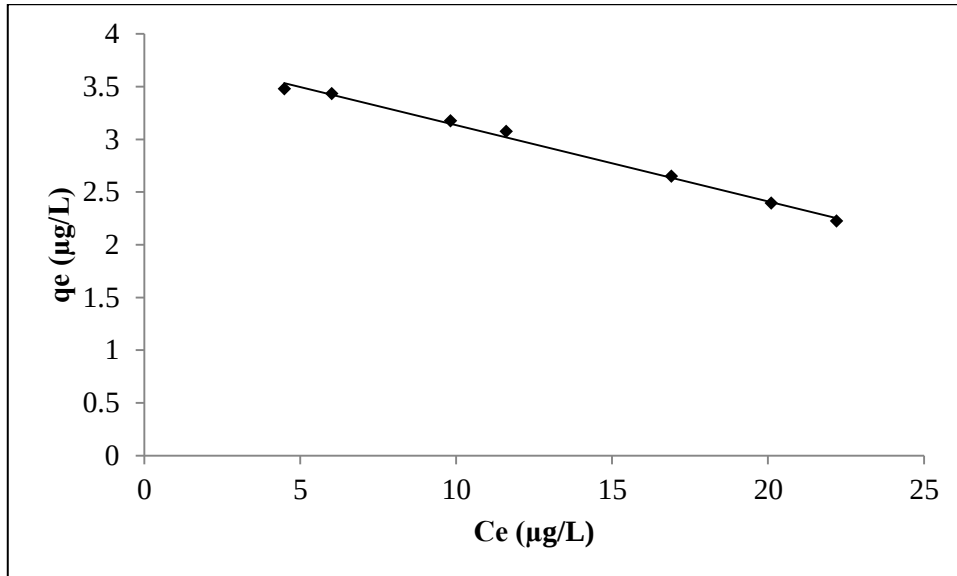
TC için elde edilen Langmuir ve Freundlich izotermine ait adsorpsiyon sabitleri Tablo 5.2’de verilmiştir.

Tablo 5.2. TC için elde edilen Langmuir ve Freundlich izotermlerine ait adsorpsiyon sabitleri

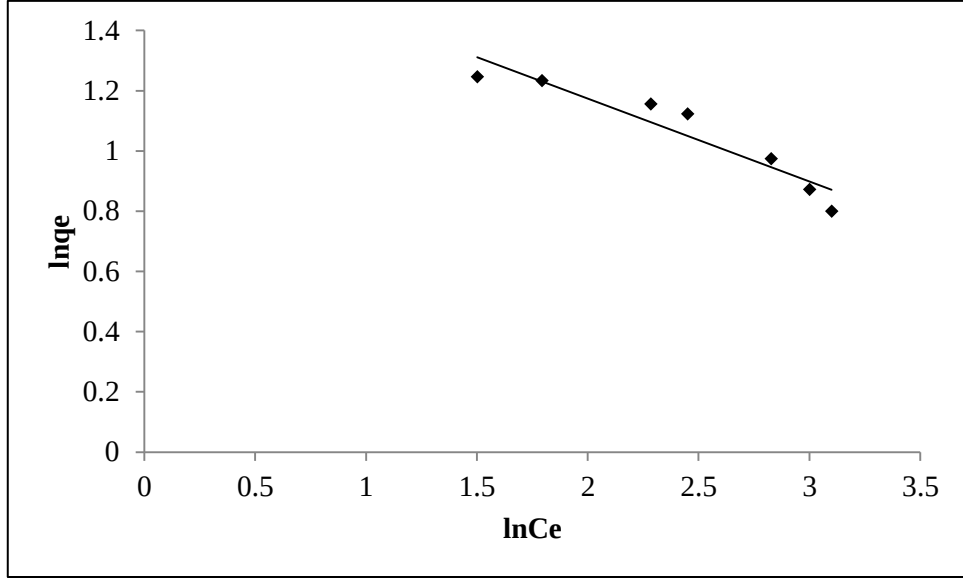
TC konsantrasyonları ($\mu\text{g/L}$)	Langmuir			Freundlich			
	Q^0	b	R^2	K_f	n	$1/n$	R^2
50	0,271	-63,55	0,9038	3,65	-11,9	-0,084	0,5732
100	0,133	-124,1	0,9003	7,56	-15,1	-0,066	0,5136
300	0,043	-335,6	0,9751	32	-6,83	-0,146	0,7287

Tablo 5.2 değerlendirildiğinde, her iki izoterm için elde edilen R^2 değerlerinden Langmuir izoterminin yüksek R^2 değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Bu nedenle TC50, TC100 ve TC300 için en uygun izoterm Langmuir izotermi olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, TC50, TC100 ve TC300 konsantrasyonlarında Langmuir izotermi için elde edilen Q^0 değerleri sırasıyla, 0,271; 0,133 ve 0,043 mg/g olarak hesaplanmıştır. TC konsantrasyonu artarken Q^0 değerlerinde bir azalma meydana geldiği görülmüştür. Sonuç olarak, birim *Lemna gibba* L. ağırlığı başına *Lemna gibba* L. yüzeyinde tek bir tabaka oluşturmak üzere adsorplanan maksimum TC miktarı TC50 konsantrasyonunda elde edilmiştir.

ETC50 konsantrasyonunda Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermine ait grafikler Şekil 5.19 ve Şekil 5.20’de verilmiştir.

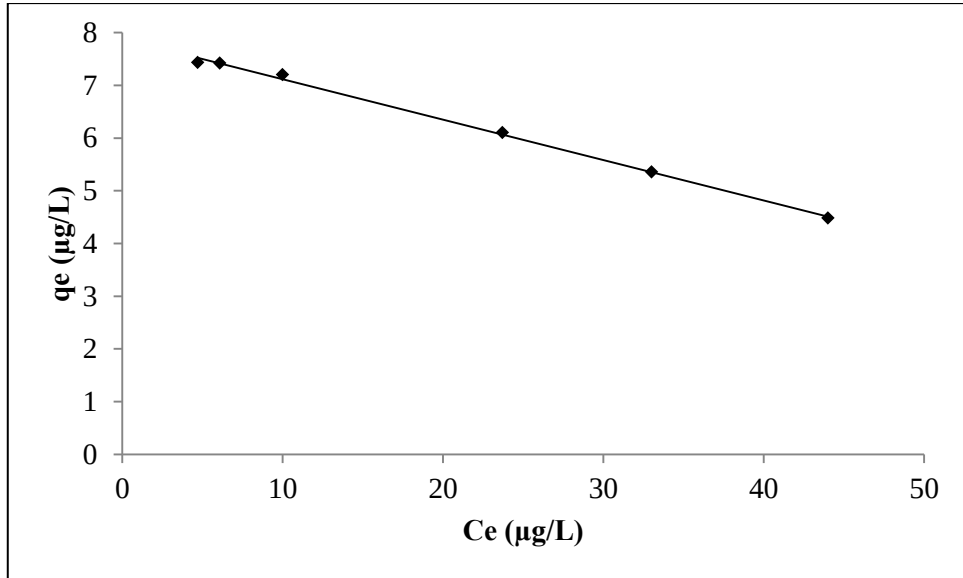


Şekil 5.19. ETC50 için elde edilen Langmuir izotermi

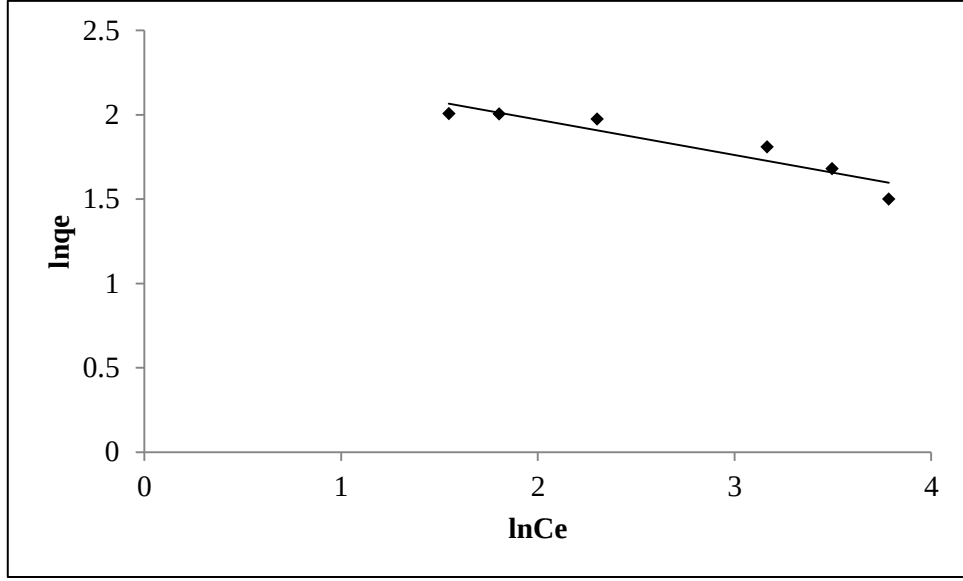


Şekil 5.20. ETC50 için elde edilen Freundlich izotermi

ETC100 konsantrasyonunda Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermine ait grafikler Şekil 5.21 ve Şekil 5.22’de verilmiştir.

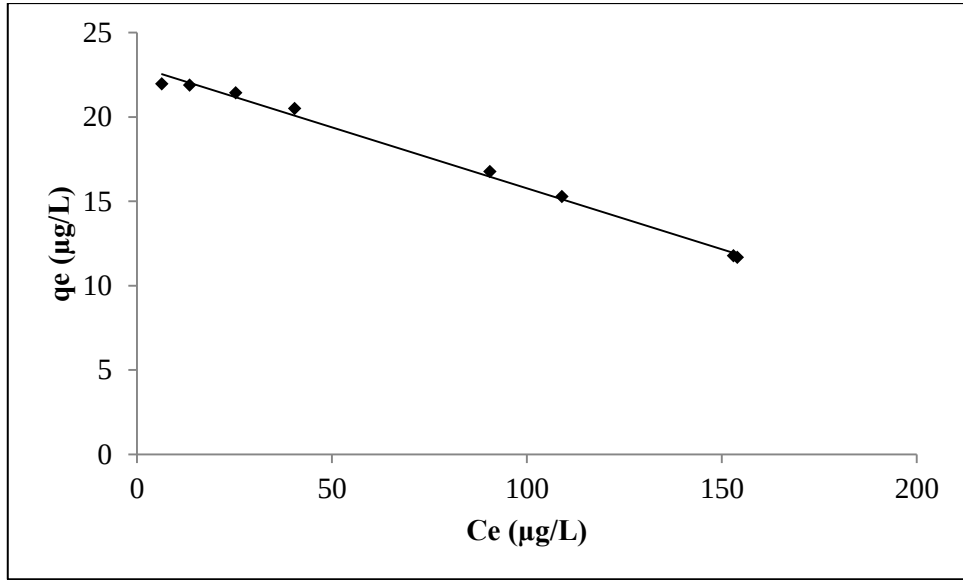


Şekil 5.21. ETC100 için elde edilen Langmuir izotermi

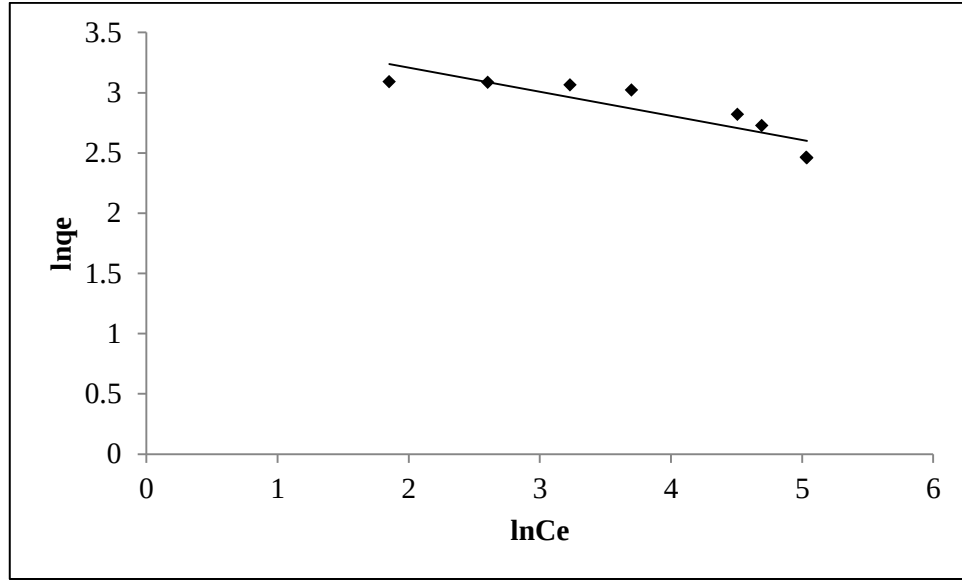


Şekil 5.22. ETC100 için elde edilen Freundlich izotermi

ETC300 konsantrasyonunda Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermine ait grafikler Şekil 5.23 ve Şekil 5.24’de verilmiştir.



Şekil 5.23. ETC300 için elde edilen Langmuir izotermi



Şekil 5.24. ETC300 için elde edilen Freundlich izoterminin

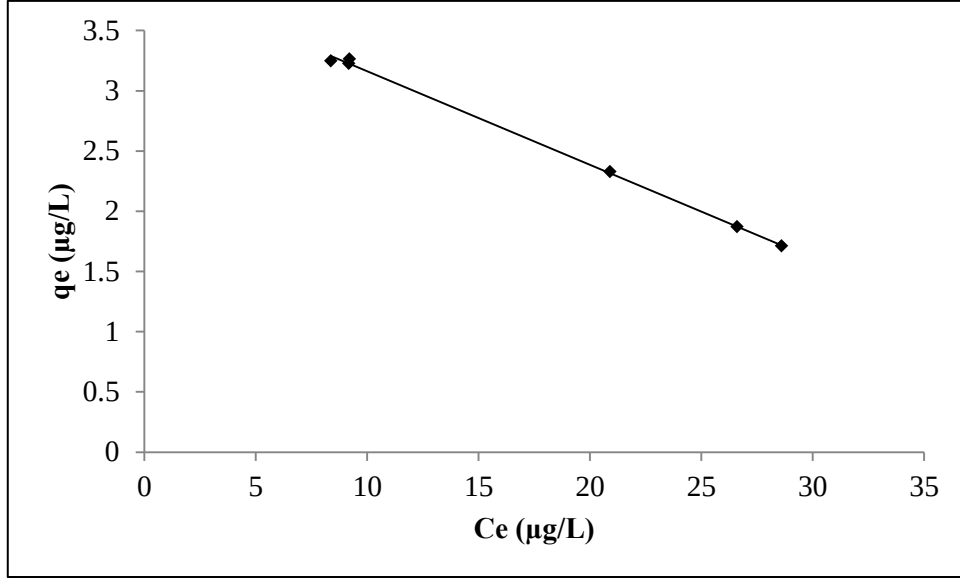
ETC için elde edilen Langmuir ve Freundlich izotermine ait adsorpsiyon sabitleri Tablo 5.3’de verilmiştir.

Tablo 5.3. ETC için elde edilen Langmuir ve Freundlich izotermine ait adsorpsiyon sabitleri

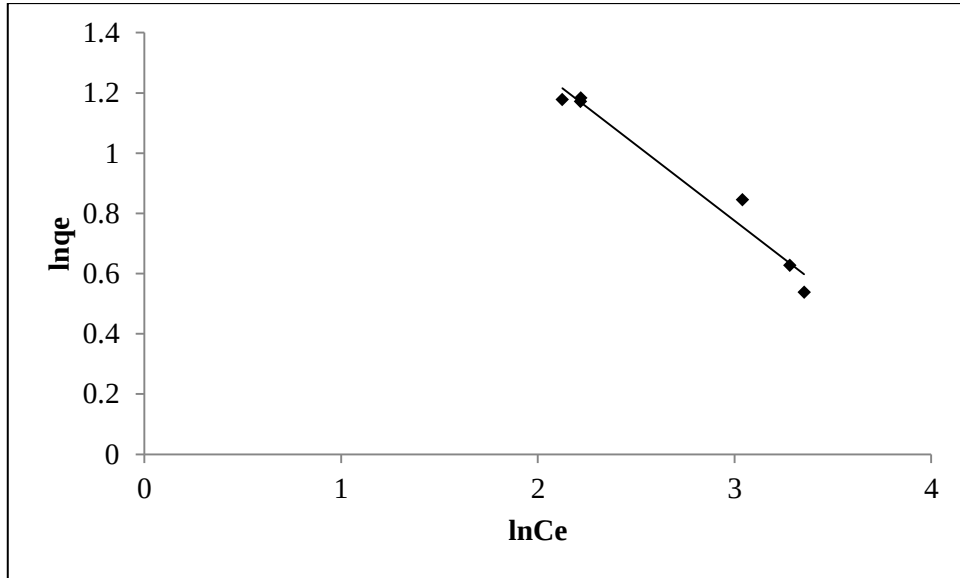
ETC konsantrasyonları (µg/L)	Langmuir			Freundlich			
	Q ⁰	b	R ²	K _f	n	1/n	R ²
50	0,259	-53,32	0,9948	5,6	-3,63	-0,275	0,8957
100	0,126	-102,8	0,9977	10,92	-4,77	-0,21	0,8845
300	0,043	-318,6	0,9942	36,83	-5	-0,19	0,7810

Tablo 5.3 değerlendirildiğinde, her iki izoterm için elde edilen R² değerlerinden Langmuir izotermine yüksek R² değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Bu nedenle ETC50, ETC100 ve ETC300 için en uygun izoterm Langmuir izotermi olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, ETC50, ETC100 ve ETC300 konsantrasyonlarında Langmuir izotermi için elde edilen Q⁰ değerleri sırasıyla, 0,259; 0,126 ve 0,043 mg/g olarak hesaplanmıştır. ETC konsantrasyonu artarken Q⁰ değerlerinde bir azalma meydana geldiği görülmüştür. Sonuç olarak, birim *Lemna gibba* L. ağırlığı başına *Lemna gibba* L. yüzeyinde tek bir tabaka oluşturmak üzere adsorplanan maksimum ETC miktarı ETC50 konsantrasyonunda elde edilmiştir.

EATC50 konsantrasyonunda Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermine ait grafikler Şekil 5.25 ve Şekil 5.26’da verilmiştir.

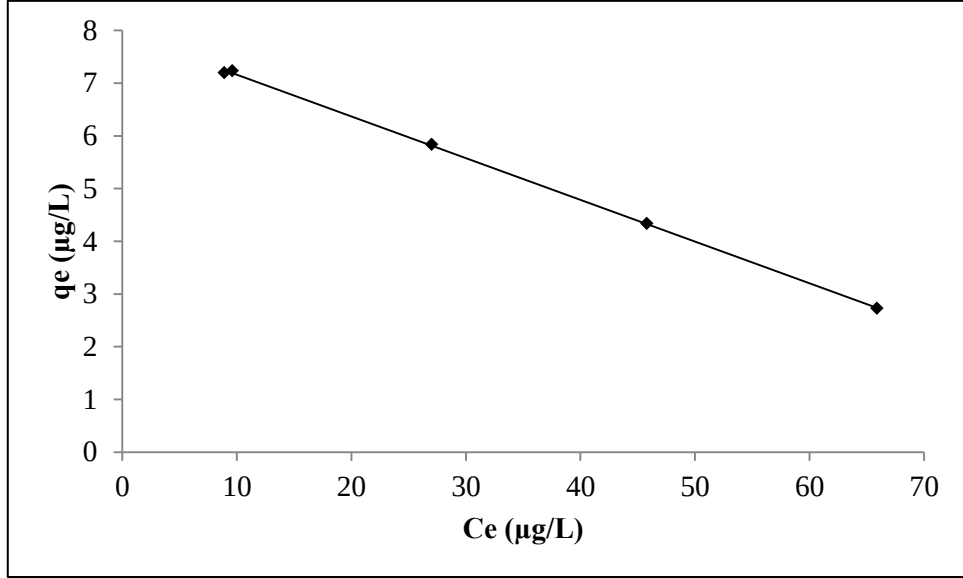


Şekil 5.25. EATC50 için elde edilen Langmuir izotermi

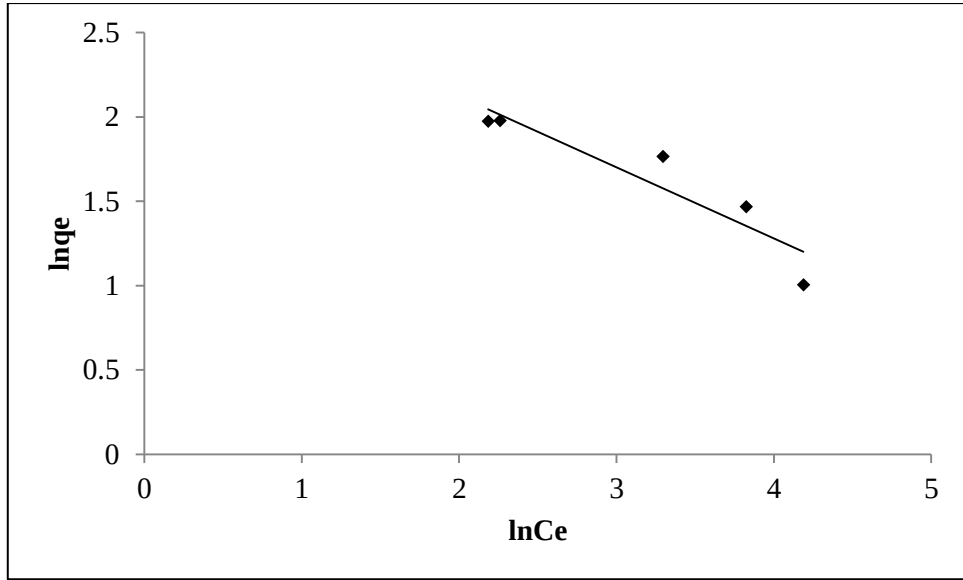


Şekil 5.26. EATC50 için elde edilen Freundlich izotermi

EATC100 konsantrasyonunda Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermine ait grafikler Şekil 5.27 ve Şekil 5.28’de verilmiştir.

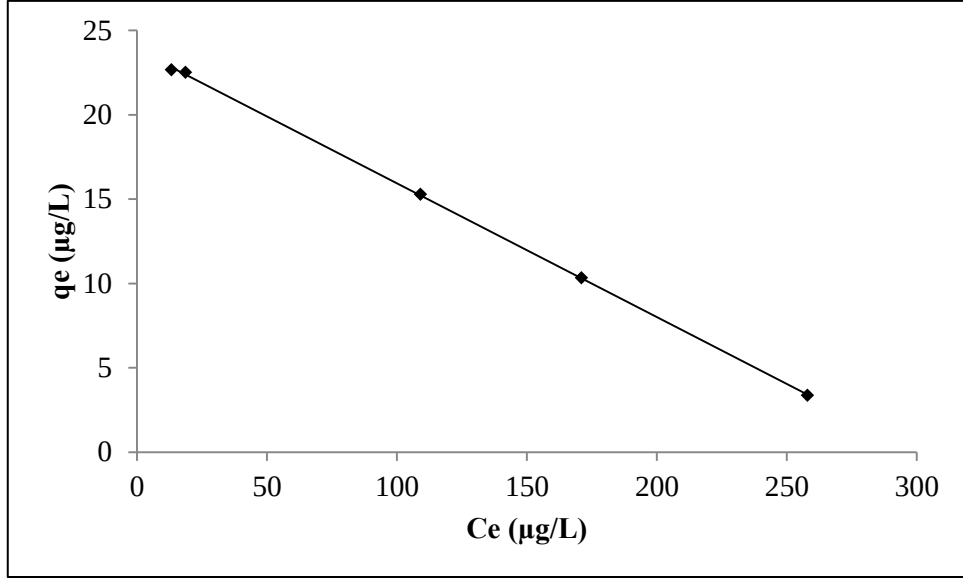


Şekil 5.27. EATC100 için elde edilen Langmuir izotermi

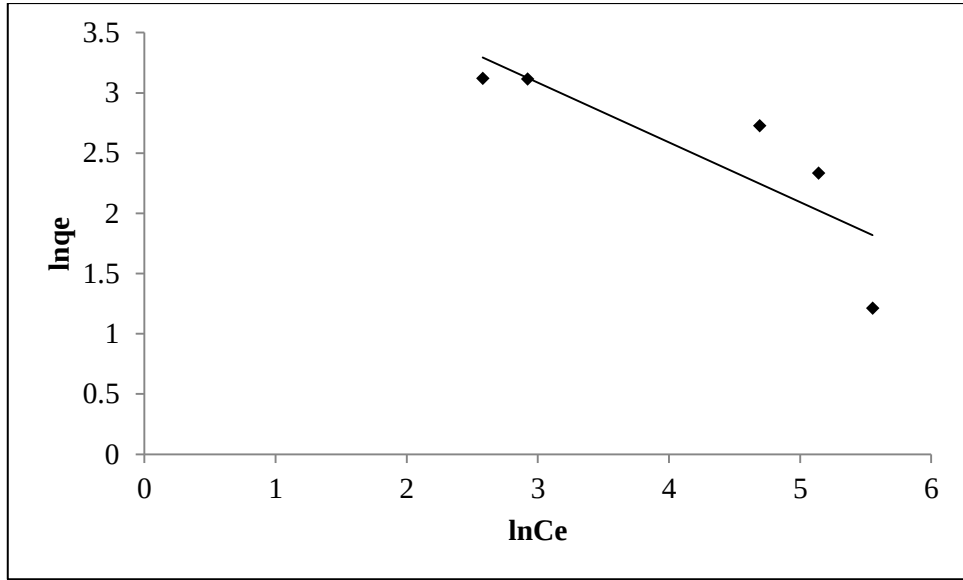


Şekil 5.28. EATC100 için elde edilen Freundlich izotermi

EATC300 konsantrasyonunda Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermine ait grafikler Şekil 5.29 ve Şekil 5.30’da verilmiştir.



Şekil 5.29. EATC300 için elde edilen Langmuir izotermini



Şekil 5.30. EATC300 için elde edilen Freundlich izotermini

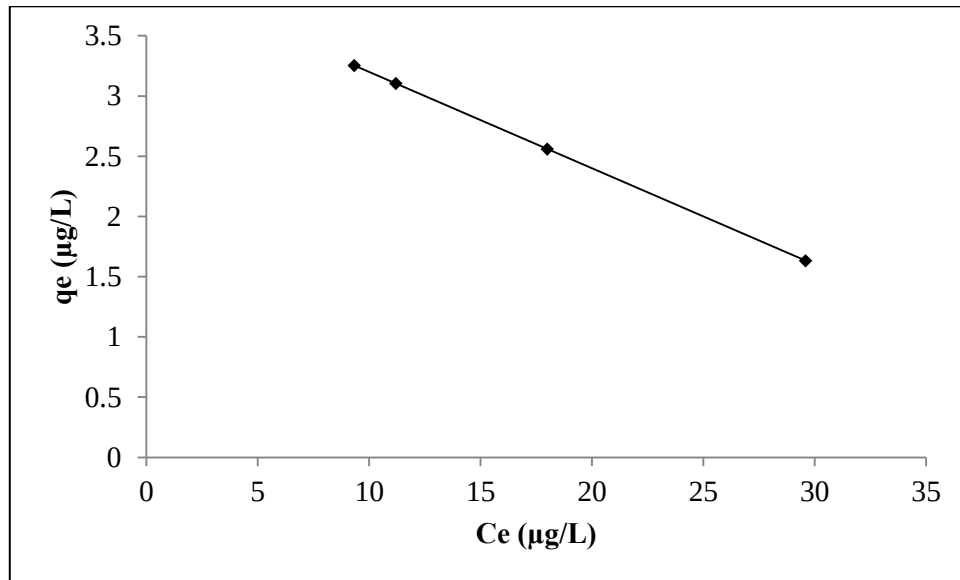
EATC konsantrasyonları için elde edilen Langmuir ve Freundlich izotermine ait adsorpsiyon sabitleri Tablo 5.14’de verilmiştir.

Tablo 5.4. EATC için elde edilen Langmuir ve Freundlich izotermine ait adsorpsiyon sabitleri

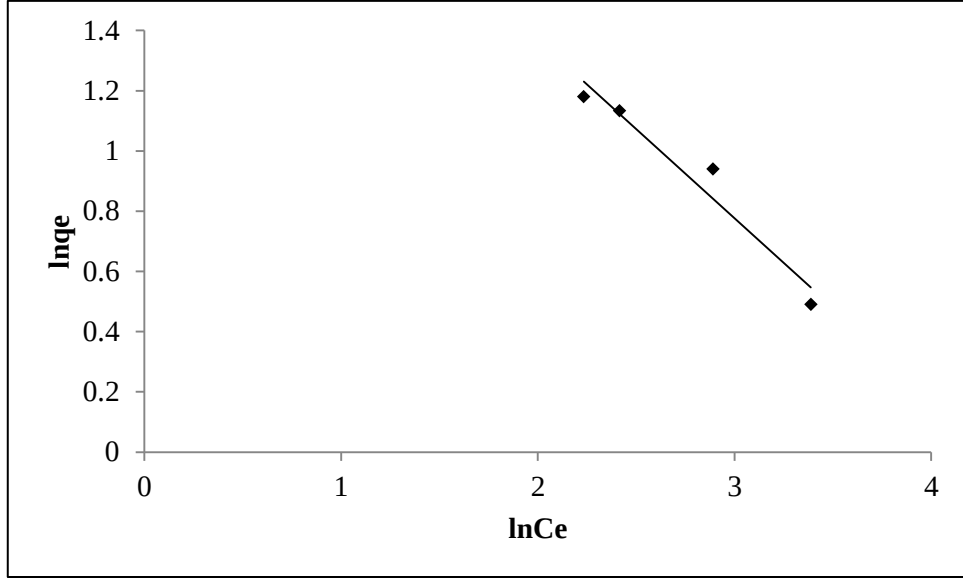
EATC konsantrasyonları ($\mu\text{g/L}$)	Langmuir			Freundlich			
	Q^0	b	R^2	K_f	n	1/n	R^2
50	0,254	-50,74	0,9987	9,8	-1,99	-0,5	0,9694
100	0,125	-100,5	0,9997	19,43	-2,37	-0,42	0,8622
300	0,042	-300,9	0,9998	96,86	-2,01	-0,49	0,7096

Tablo 5.4 değerlendirildiğinde, her iki izoterm için elde edilen R^2 değerlerinden Langmuir izoterminin yüksek R^2 değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Bu nedenle EATC50, EATC100 ve EATC300 için en uygun izotermin Langmuir izotermi olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, EATC50, EATC100 ve EATC300 konsantrasyonlarında Langmuir izotermi için elde edilen Q^0 değerleri sırasıyla, 0,254; 0,125 ve 0,042 mg/g olarak hesaplanmıştır. EATC konsantrasyonu artarken Q^0 değerlerinde bir azalma meydana geldiği görülmüştür. Sonuç olarak, birim *Lemna gibba* L. ağırlığı başına *Lemna gibba* L. yüzeyinde tek bir tabaka oluşturmak üzere adsorplanan maksimum EATC miktarı EATC50 konsantrasyonunda elde edilmiştir.

ATC50 konsantrasyonunda Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermine ait grafikler Şekil 5.31 ve Şekil 5.32’de verilmiştir.

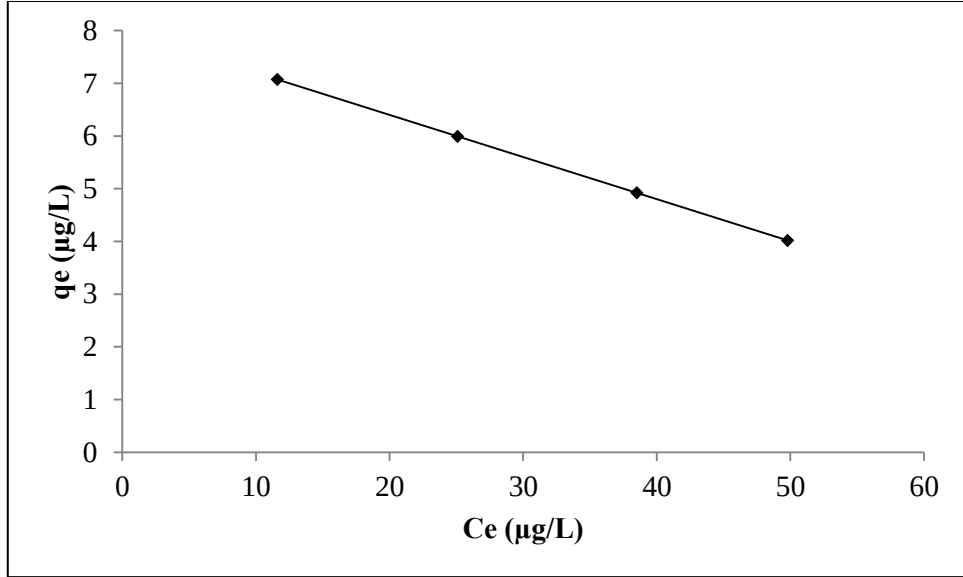


Şekil 5.31. ATC50 için elde edilen Langmuir izotermi

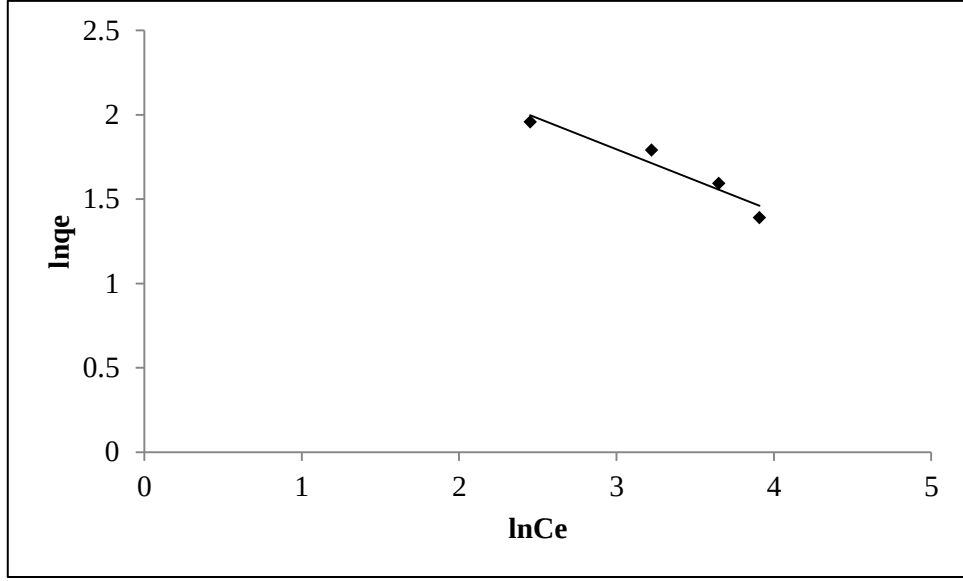


Şekil 5.32. ATC50 için elde edilen Freundlich izotermi

ATC100 konsantrasyonunda Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermine ait grafikler Şekil 5.33 ve Şekil 5.34’de verilmiştir.

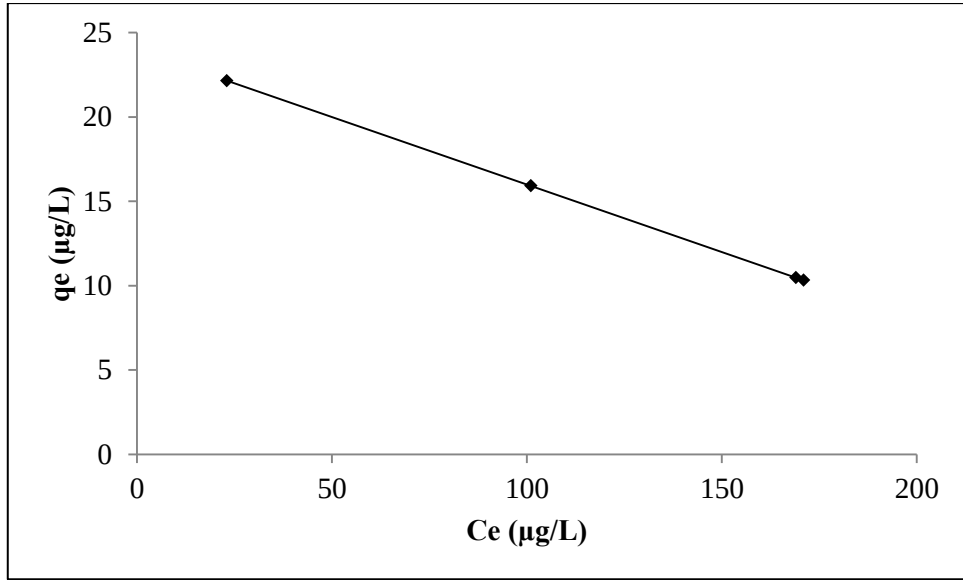


Şekil 5.33. ATC100 için elde edilen Langmuir izotermi

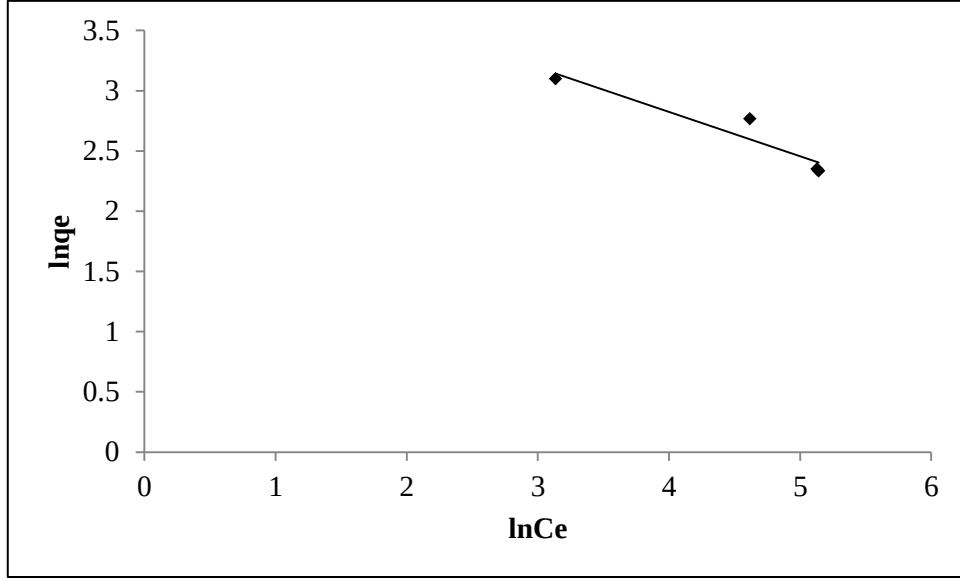


Şekil 5.34. ATC100 için elde edilen Freundlich izotermi

ATC300 konsantrasyonunda Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermine ait grafikler Şekil 5.35 ve Şekil 5.36’da verilmiştir.



Şekil 5.35. ATC300 için elde edilen Langmuir izotermi



Şekil 5.36. ATC300 için elde edilen Freundlich izotermi

ATC için elde edilen Langmuir ve Freundlich izotermine ait adsorpsiyon sabitleri Tablo 5.5’de verilmiştir.

Tablo 5.5. ATC için elde edilen Langmuir ve Freundlich izotermine ait adsorpsiyon sabitleri

ATC konsantrasyonları (µg/L)	Langmuir			Freundlich			
	Q ^o	b	R ²	K _f	n	1/n	R ²
50	0,25	-50	1	12,83	-1,69	-0,59	0,9473
100	0,125	-100	1	18,21	-2,71	-0,37	0,9218
300	0,041	-300	1	73,62	-2,71	-0,37	0,9032

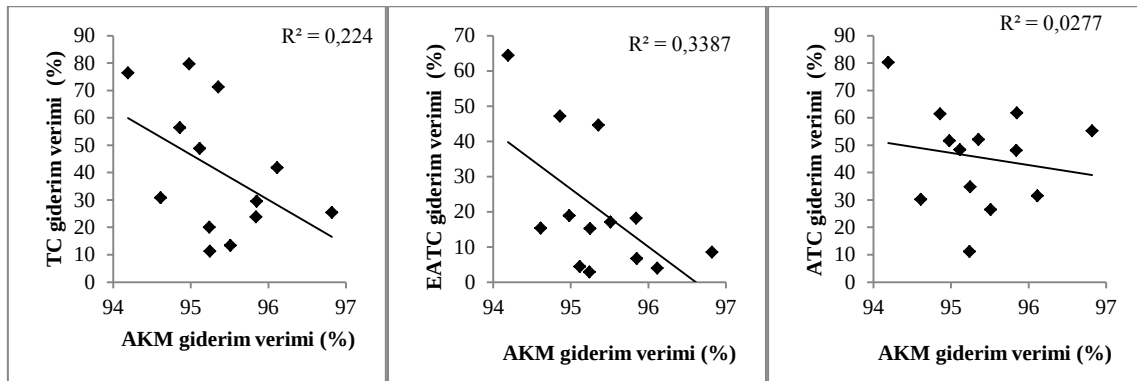
Tablo 5.5 değerlendirildiğinde her iki izoterm için elde edilen R² değerlerinden Langmuir izotermine daha yüksek R² değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Bu nedenle ATC50, ATC100 ve ATC300 için en uygun izoterm Langmuir izotermi olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, ATC50, ATC100 ve ATC300 konsantrasyonlarında Langmuir izotermi için elde edilen Q^o değerleri sırasıyla, 0,250; 0,125 ve 0,041 mg/g olarak hesaplanmıştır. ATC konsantrasyonu artarken Q^o değerlerinde bir azalma meydana geldiği görülmüştür. Sonuç olarak, birim *Lemna gibba* L. ağırlığı başına *Lemna gibba* L. yüzeyinde tek bir tabaka oluşturmak üzere adsorplanan maksimum ATC miktarı ATC50 konsantrasyonunda elde edilmiştir.

6. İSTATİSTİKSEL ANALİZLER

6.1. EBAAT’nde TC ve Parçalanma Ürünleri ile Fizikokimyasal Parametrelerin Giderimleri Arasındaki İlişkinin İstatistiksel Olarak Değerlendirilmesi

6.1.1. TC, EATC ve ATC Giderim Verimleri ile AKM Giderim Verimleri Arasındaki İlişki

Çalışmamızda, EBAAT’de TC ve parçalanma ürünleri hem giriş hem de çıkış atıksuyunda tespit edilmiş ve arıtma tesisi giderim verimi 13 gün boyunca izlenmiştir. En yüksek TC giderimi 10.gün $79,65 \pm 4,0$ olarak, en düşük TC giderimi ise 7. gün $11,21 \pm 0,52$ olarak gerçekleşmiştir. ETC’de herhangi bir giderim verimi elde edilememiştir. En yüksek EATC giderim verimi 2. gün $64,42 \pm 2,7$ olarak, en düşük EATC giderim verimi 1. gün $2,84 \pm 0,12$ olarak gerçekleşmiştir. ATC’de ise en yüksek giderim verimi 2. gün $80,19 \pm 2,1$ olarak, en düşük ATC giderim verimi ise 1. gün $11,11 \pm 1,5$ olarak gerçekleşmiştir. AKM giderimi açısından en yüksek AKM giderimi 8. gün $96,8$ olarak, en düşük AKM giderim verimi ise 2. gün $94,2$ olarak gerçekleşmiştir. TC giderimi ile AKM giderimi arasında anlamlı bir ilişkinin olup olmadığı belirlenmiştir. EBAAT’nde TC, EATC ve ATC giderimleri ile AKM giderimleri arasındaki ilişkiyi gösteren bağıntı Şekil 6.1’de verilmiştir.

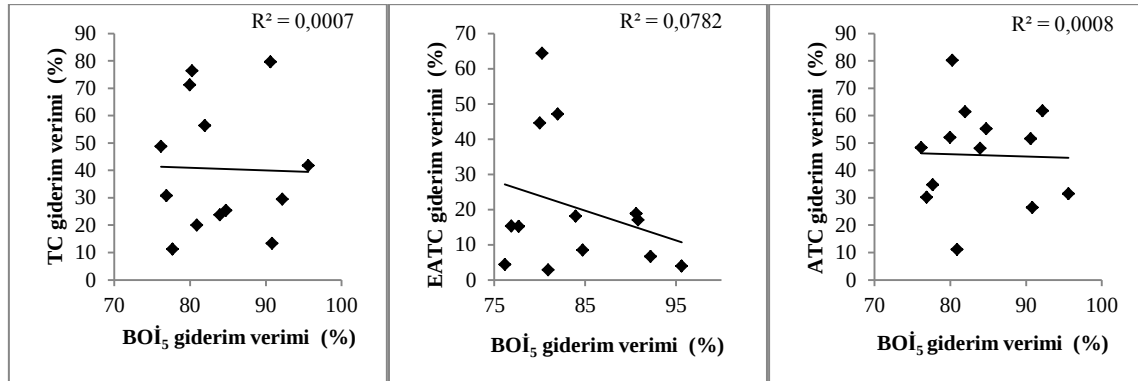


Şekil 6.1. AKM giderim verimleri ile TC, EATC ve ATC giderim verimleri arasındaki ilişki

Şekil 6.1'e göre TC ve parçalanma ürünlerinin giderim verimi ile AKM giderim verimi arasında yüksek bir korelasyon katsayısı EATC'de rastlanmıştır. EATC için korelasyon katsayısı $R^2=0,3387$ olarak tespit edilmiştir. TC ve ATC için korelasyon katsayıları, sırasıyla 0,224 ve 0,0277 olarak tespit edilmiştir. Sonuç olarak, AKM ile TC ve parçalanma ürünleri arasındaki ilişkinin önemi şu şekilde sıralanabilir. EATC>TC>ATC'dir.

6.1.2. TC, EATC ve ATC Giderim Verimleri ile BOİ₅ Giderim Verimleri Arasındaki İlişki

EBAAT'de en yüksek BOİ₅ giderim verimi 11. gün %95,6 olarak, en düşük BOİ₅ giderim verimi 4. gün %76,2 olarak gerçekleşmiştir. EBAAT'nde TC, EATC ve ATC giderimleri ile BOİ₅ giderimleri arasındaki ilişkiyi gösteren bağıntı Şekil 6.2'de verilmiştir.

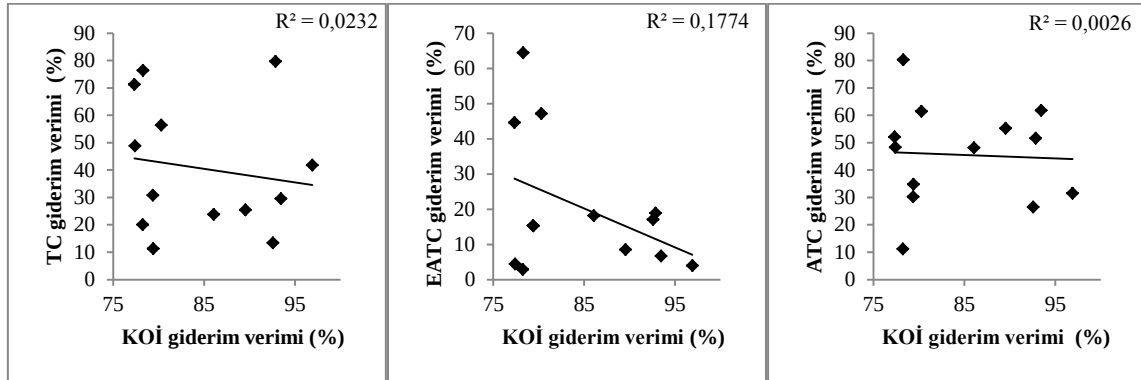


Şekil 6.2. BOİ₅ giderim verimleri ile TC, EATC ve ATC giderim verimleri arasındaki ilişki

Şekil 6.2'ye göre TC ve parçalanma ürünlerinin giderim verimleri ile BOİ₅ giderim verimleri arasında yüksek bir korelasyon katsayısı AKM'de olduğu gibi EATC'de rastlanmıştır. EATC için korelasyon katsayısı $R^2=0,0782$ olarak tespit edilmiştir. TC ve ATC'de ise korelasyon katsayısı oldukça düşük bulunmuştur (TC:0,0007 ve ATC:0,0008). BOİ₅ ile TC ve parçalanma ürünleri arasındaki ilişkiler büyükten küçüğe doğru sıralanırsa, EATC>TC>ATC'dir.

6.1.3. TC, EATC ve ATC Giderim Verimleri ile KOİ Giderim Verimleri Arasındaki İlişki

EBAAT’de en yüksek KOİ giderim verimi 11. gün %96,9 olarak, en düşük KOİ giderim verimi 3. gün %77,3 olarak gerçekleşmiştir. EBAAT’nde TC, EATC ve ATC giderimleri ile KOİ giderimleri arasındaki ilişkiyi gösteren bağıntı Şekil 6.3’de verilmiştir.

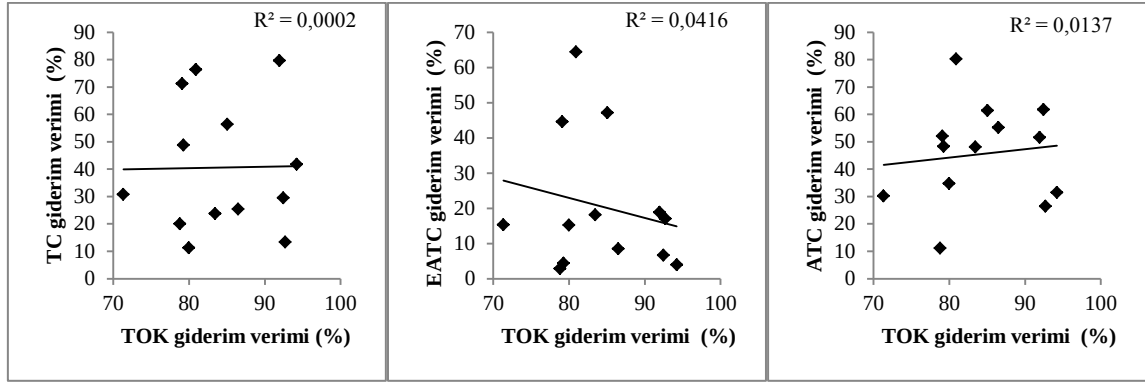


Şekil 6.3. KOİ giderim verimleri ile TC, EATC ve ATC giderim verimleri arasındaki ilişki

Şekil 6.3’e göre TC ve parçalanma ürünlerinin giderim verimleri ile KOİ giderim verimleri arasında yüksek bir korelasyon katsayısı EATC’de rastlanmıştır. EATC için korelasyon katsayısı $R^2=0,1774$ olarak tespit edilmiştir. TC ve ATC’de ise korelasyon katsayısı sırasıyla 0,0232 ve 0,0026 olarak hesaplanmıştır. KOİ ile TC ve parçalanma ürünleri arasındaki ilişkiler büyükten küçüğe doğru sıralanırsa, EATC>TC>ATC’dir.

6.1.4. TC, EATC ve ATC Giderim Verimleri ile TOK Giderim Verimleri Arasındaki İlişki

EBAAT’de en yüksek TOK giderim verimi 11. gün %94,2 olarak, en düşük KOİ giderim verimi 5. gün %71,3 olarak gerçekleşmiştir. EBAAT’nde TC, EATC ve ATC giderimleri ile TOK giderimleri arasındaki ilişkiyi gösteren bağıntı Şekil 6.4’de verilmiştir.

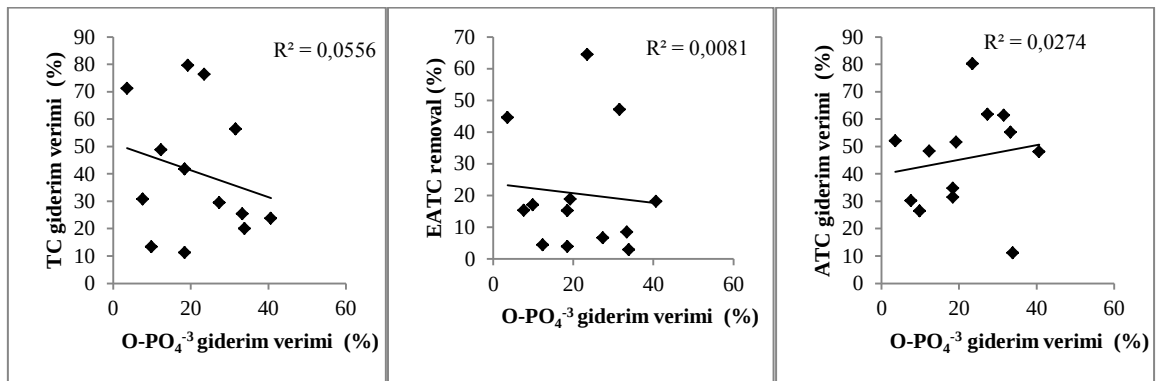


Şekil 6.4. TOK giderim verimleri ile TC, EATC ve ATC giderim verimleri arasındaki ilişki

Şekil 6.4 değerlendirildiğinde, TC ve parçalanma ürünlerinin giderim verimleri ile TOK giderim verimleri arasında yüksek bir korelasyon katsayısı, AKM, KOİ ve BOİ₅'de olduğu gibi EATC'de rastlanmıştır. EATC için korelasyon katsayısı $R^2=0,0416$ olarak tespit edilmiştir. TC ve ATC'de ise korelasyon katsayısı sırasıyla 0,0002 ve 0,0137 olarak hesaplanmıştır. TOK ile TC ve parçalanma ürünlerinin giderim verimleri arasındaki ilişki sırasıyla, EATC>ATC>TC'dir. AKM, BOİ₅ ve KOİ giderim verimleri ile TC, EATC ve ATC giderim verimleri arasındaki ilişkiler EATC>TC>ATC olarak tespit edilirken TOK ile TC ve ATC sıralaması farklılık göstermiştir. TOK ile ATC arasındaki ilişki diğer parametrelere göre daha iyi bir korelasyon sağlamıştır.

6.1.5. TC, EATC ve ATC Giderim Verimleri ile O-PO₄⁻³ Giderim Verimleri Arasındaki İlişki

EBAAT'nde TC, EATC ve ATC giderimleri ile O-PO₄⁻³ giderimleri arasındaki ilişkiyi gösteren bağıntı Şekil 6.5'de verilmiştir.

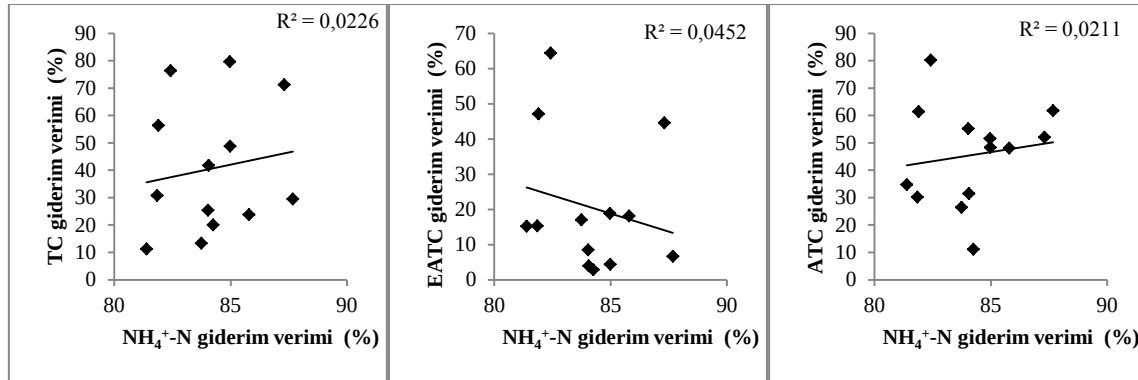


Şekil 6.5. O-PO₄⁻³ giderim verimleri ile TC, EATC ve ATC giderim verimleri arasındaki ilişki

Şekil 6.5'e göre, EBAAT'de en yüksek $O-PO_4^{-3}$ giderim verimi %40,7 olarak, en düşük $O-PO_4^{-3}$ giderim verimi 3. gün %3,6 olarak gerçekleşmiştir. TC giderim verimi ile $O-PO_4^{-3}$ giderim verimi arasındaki ilişki incelendiğinde korelasyon katsayısının $R^2=0,0556$ olduğu, EATC giderim verimi arasındaki ilişki incelendiğinde korelasyon katsayısının $R^2=0,0081$ olduğu ve ATC giderim verimi arasındaki ilişki incelendiğinde korelasyon katsayısının $R^2=0,0274$ olduğu tespit edilmiştir. TC ve parçalanma ürünlerinin giderim verimi ile $O-PO_4^{-3}$ giderim verimi arasındaki ilişki büyükten küçüğe doğru sıralanırsa; $TC > ATC > EATC$ şeklindedir. Bu sonuçtan TC'nin $O-PO_4^{-3}$ arasında önemli bir ilişkisi olduğu söylenebilir. Diğer parametrelerden AKM, KOİ, BOİ₅ ve TOK ile TC ve parçalanma ürünleri arasındaki ilişkide ilk sırada EATC yer almaktaydı. Ancak, $O-PO_4^{-3}$ için bu durum oldukça farklıdır. Çünkü sıralamada, ilk sırada TC yer almaktadır.

6.1.6. TC, EATC ve ATC Giderim Verimleri ile NH_4^+-N Giderim Verimleri Arasındaki İlişki

EBAAT'nde TC, EATC ve ATC giderimleri ile NH_4^+-N giderimleri arasındaki ilişkiyi gösteren bağıntı Şekil 6.6'da verilmiştir.



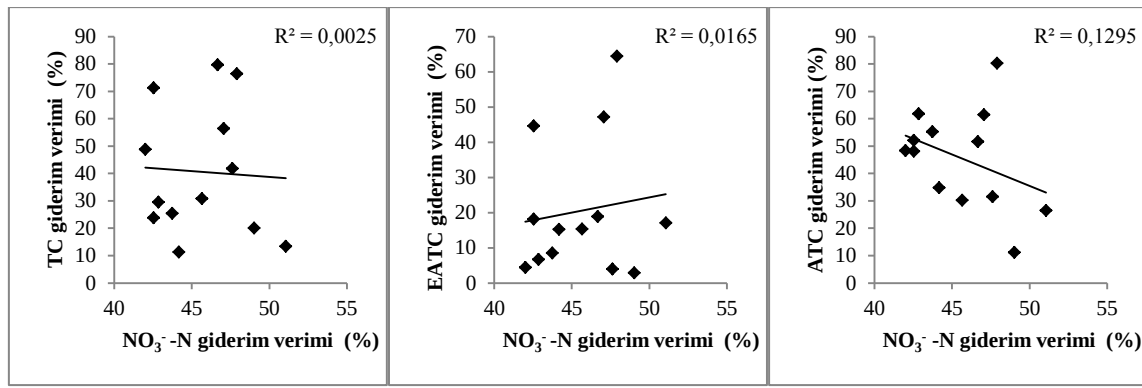
Şekil 6.6. NH_4^+-N giderim verimleri ile TC, EATC ve ATC giderim verimleri arasındaki ilişki

Şekil 6.6'ya göre EBAAT'de en yüksek NH_4^+-N giderim verimi %87,7 olarak, en düşük NH_4^+-N giderim verimi %81,4 olarak gerçekleşmiştir. TC ve parçalanma ürünlerinin giderim verimi ile NH_4^+-N giderim verimleri arasındaki ilişki incelendiğinde en iyi ilişkinin EATC'de olduğu görülmektedir (Şekil 6.6). TC ve ATC'de ise korelasyon katsayılarının birbirine yakın bir değere sahip olduğu görülmüştür. TC için $R^2=0,0226$,

ATC için $R^2=0,0211$ 'dir. TC ve parçalanma ürünlerinin giderim verimi ile $\text{NH}_4^+\text{-N}$ giderim verimi arasındaki ilişki büyükten küçüğe doğru sıralanırsa; $\text{EATC}>\text{TC}>\text{ATC}$ şeklindedir.

6.1.7. TC, EATC ve ATC Giderim Verimleri ile $\text{NO}_3^-\text{-N}$ Giderim Verimleri Arasındaki İlişki

EBAAT'de TC, EATC ve ATC giderimleri ile $\text{NO}_3^-\text{-N}$ giderimleri arasındaki ilişkiyi gösteren bağıntı Şekil 6.7'de verilmiştir.



Şekil 6.7. $\text{NO}_3^-\text{-N}$ giderim verimleri ile TC, EATC ve ATC giderim verimleri arasındaki ilişki

Şekil 6.7'den de görüldüğü gibi EBAAT'de en yüksek $\text{NO}_3^-\text{-N}$ giderim verimi %51,1 olarak, en düşük $\text{NO}_3^-\text{-N}$ giderim verimi %42 olarak gerçekleşmiştir. TC ve parçalanma ürünlerinin giderim verimi ile $\text{NO}_3^-\text{-N}$ giderim verimleri arasındaki ilişki incelendiğinde en iyi ilişkinin ATC'de olduğu görülmektedir. TC giderim verimi ile O-PO_4^{3-} giderim verimi arasındaki ilişki incelendiğinde korelasyon katsayısının $R^2=0,0025$ olduğu, EATC giderim verimi arasındaki ilişki incelendiğinde korelasyon katsayısının $R^2=0,0165$ olduğu ve ATC giderim verimi arasındaki ilişki incelendiğinde korelasyon katsayısının $R^2=0,1295$ olduğu tespit edilmiştir. TC ve parçalanma ürünlerinin giderim verimi ile O-PO_4^{3-} giderim verimi arasındaki ilişki büyükten küçüğe doğru sıralanırsa; $\text{ATC}>\text{EATC}>\text{TC}$ şeklindedir.

Sonuç olarak, EBAAT'de TC ve parçalanma ürünlerinin giderim verimleri ile fizikokimyasal parametrelerin giderim verimleri arasındaki korelasyon Tablo 6.1'de özetlenmiştir.

Tablo 6.1. TC ve parçalanma ürünlerinin giderim verimi ile fizikokimyasal parametrelerin giderim verimleri arasındaki ilişki

Fizikokimyasal parametreler							
	AKM	BOİ₅	KOİ	TOK	O-PO₄⁻³	NH₄⁺-N	NO₃⁻-N
TC	0.224	0.0007b	0.0232	0.0002b	0.0556a	0.0226	0.0025b
EATC	0.3387a	0.0782a	0.1774a	0.0416a	0.0081b	0.0452a	0.0165
ATC	0.0277b	0.0008	0.0026b	0.0137	0.0274	0.0211b	0.1295a

a: En iyi korelasyon b: en kötü korelasyon

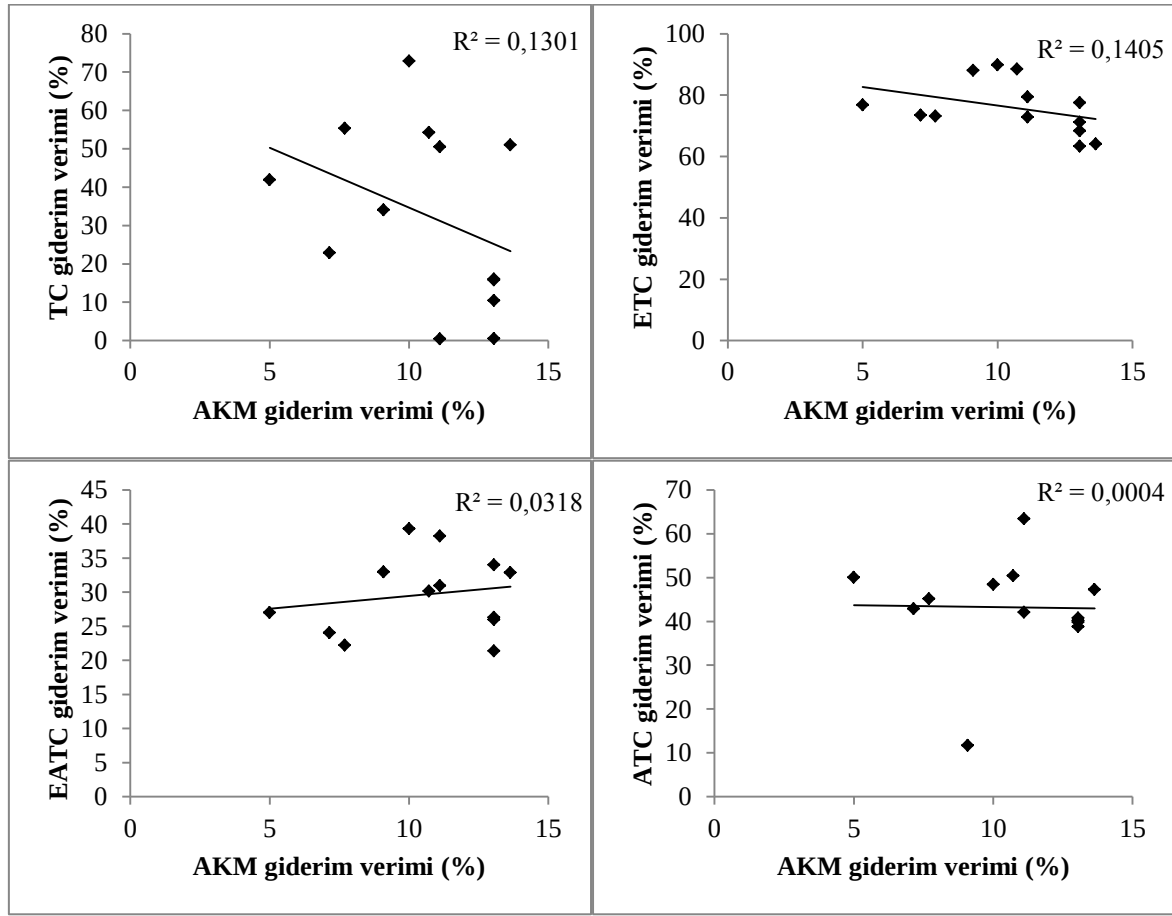
Çalışmamızda, EBAAT giriş ve çıkış atıksularından alınan atıksu örneklerinde TC ve parçalanma ürünleri tespit edilmiş ve arıtma verimi hesaplanmıştır. Benzer şekilde arıtma tesisinin fizikokimyasal parametreleri giderme verimi araştırılmıştır. Deneysel sonuçlardan elde edilen verilere göre, TC ile fizikokimyasal parametreler arasındaki ilişki incelendiğinde, En iyi korelasyon TC ve AKM arasında (0,224), en kötü korelasyon TC ve TOK arasında (0,0002) gerçekleşmiştir. EATC ile fizikokimyasal parametreler arasındaki ilişki incelendiğinde, en iyi korelasyon EATC ve AKM arasında (0,3387), en kötü korelasyon O-PO₄⁻³ arasında (0,0081) gerçekleşmiştir. ATC ile fizikokimyasal parametreler arasındaki ilişki incelendiğinde, en iyi korelasyon ATC ve NO₃⁻-N arasında (0,1295), en kötü korelasyon BOİ₅ arasında (0,0008) gerçekleşmiştir (Tablo 6.1).

6.2. Pilot Tesiste TC ve Parçalanma Ürünlerinin Giderim Verimleri ile Fizikokimyasal Parametrelerin Giderim Verimleri Arasındaki İlişkinin İstatistiksel Olarak Değerlendirilmesi

6.2.1. TC ve Parçalanma Ürünlerinin Giderim Verimleri ile AKM Giderim Verimleri Arasındaki İlişki

Çalışmamızda, EBAAT çıkış sularının verildiği pilot ölçekli reaktörde TC ve parçalanma ürünleri hem giriş hem de çıkış atıksuyunda tespit edilmiş ve pilot ölçekli reaktörün giderim verimi hesaplanmıştır. Pilot ölçekli reaktörde, en yüksek TC giderimi %55,42±3,1 olarak, en düşük TC giderimi %16,09±0,12 olarak gerçekleşmiştir. En yüksek ETC giderim verimi %89,85±1,9 olarak, en düşük ETC giderim verimi %63,40±2,7 olarak hesaplanmıştır. En yüksek EATC giderim verimi %39,31±4,4 olarak, en düşük EATC

giderim verimi $21,38 \pm 8,1$ olarak gerçekleşmiştir. ATC’de ise en yüksek giderim verimi $63,42 \pm 2,7$ olarak, en düşük ATC giderim verimi ise $11,74 \pm 2,5$ olarak gerçekleşmiştir. AKM giderimi açısından en yüksek AKM giderimi $13,6$ olarak, en düşük AKM giderim verimi $5,0$ olarak gerçekleşmiştir. EBAAT çıkış sularının verildiği pilot ölçekli reaktörde TC ve parçalanma ürünlerinin giderim verimleri ile AKM giderim verimleri arasındaki ilişkiyi gösteren bağıntı Şekil 6.8’de verilmiştir.

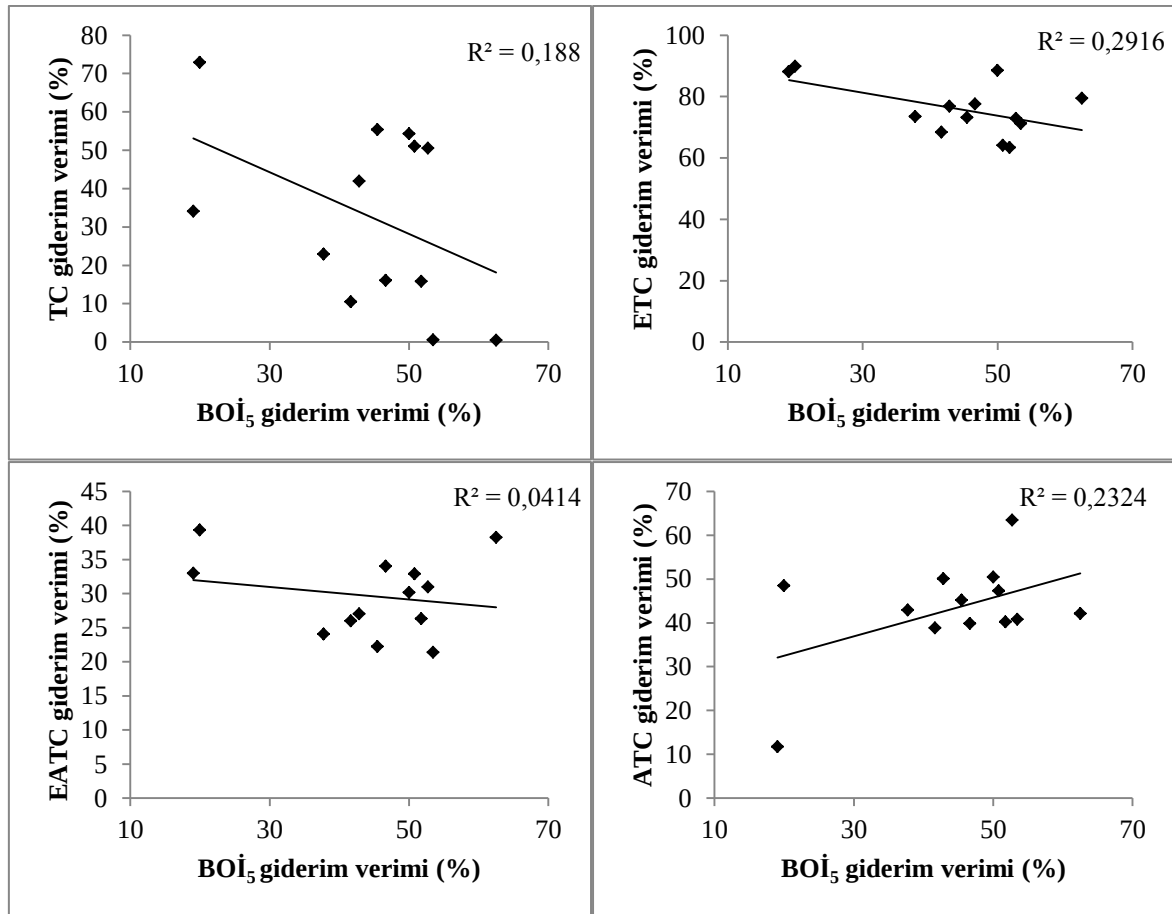


Şekil 6.8. AKM giderim verimleri ile TC ve parçalanma ürünlerinin giderim verimleri arasındaki ilişki

Şekil 6.8’e göre *Lemna gibba* L.’lı reaktörde TC ve parçalanma ürünlerinin giderim verimleri ile AKM giderim verimleri arasında yüksek bir korelasyon katsayısı ETC’de rastlanmıştır. ETC için korelasyon katsayısı $R^2=0,1405$ olarak tespit edilmiştir. TC, EATC ve ATC için korelasyon katsayıları, sırasıyla 0,1301; 0,0318 ve 0,0004 olarak tespit edilmiştir. AKM ile TC ve parçalanma ürünleri arasındaki ilişkinin önemi şu şekilde sıralanabilir; $ETC > TC > EATC > ATC$ ’dir.

6.2.2. TC ve Parçalanma Ürünlerinin Giderim Verimleri ile BOİ₅ Giderim Verimleri Arasındaki İlişki

Lemna gibba L.'lı reaktörde en yüksek BOİ₅ giderim verimi %62,5 olarak, en düşük BOİ₅ giderim verimi %19 olarak gerçekleşmiştir. EBAAT çıkış atıksularının verildiği pilot ölçekli reaktörde TC ve parçalanma ürünlerinin giderim verimleri ile BOİ₅ giderim verimleri arasındaki ilişkiyi gösteren bağıntı Şekil 6.9'da verilmiştir.

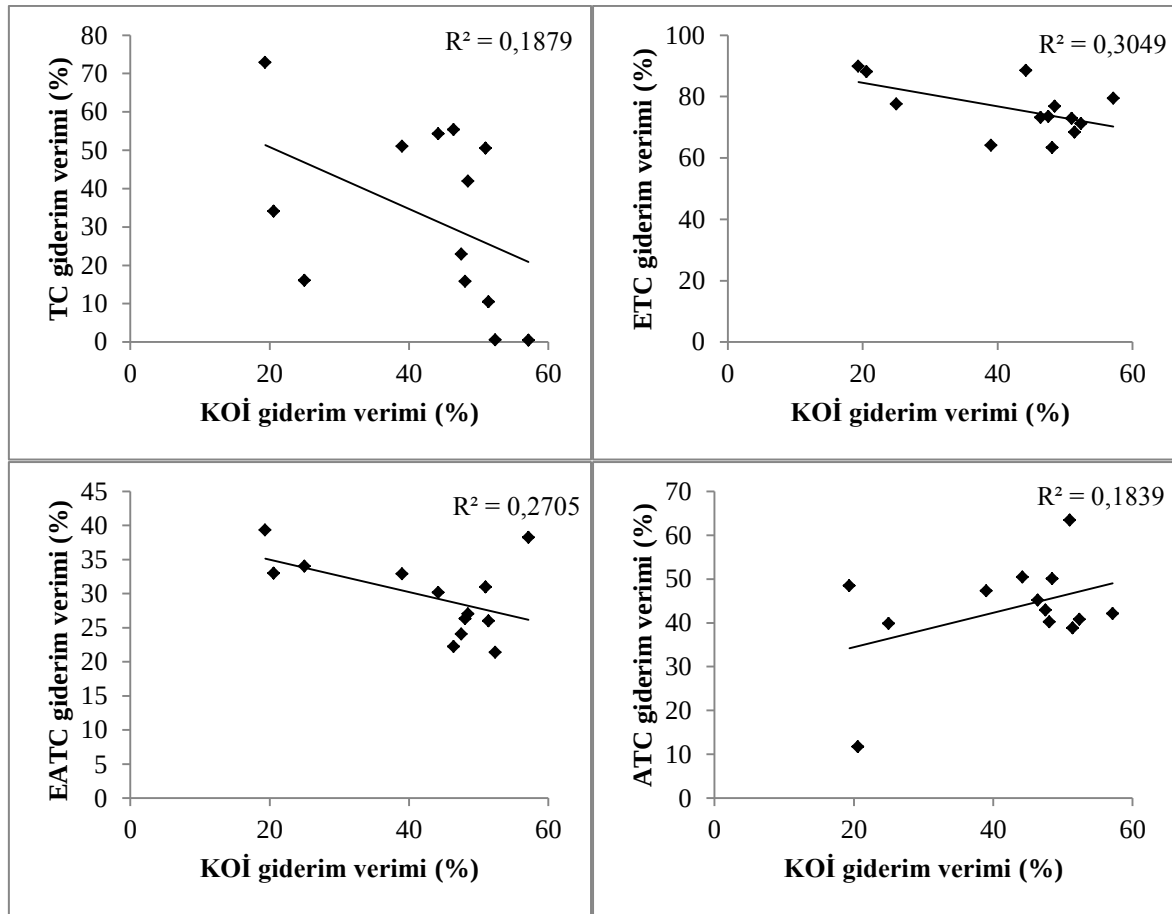


Şekil 6.9. BOİ₅ giderim verimleri ile TC, EATC ve ATC giderim verimleri arasındaki ilişki

Şekil 6.9'a göre pilot ölçekli reaktörde TC ve parçalanma ürünlerinin giderim verimleri ile BOİ₅ giderim verimleri arasında yüksek bir korelasyon katsayısı AKM'de olduğu gibi ETC'de rastlanmıştır. ETC için korelasyon katsayısı R²=0,2916 olarak tespit edilmiştir. TC, EATC ve ATC için korelasyon katsayıları, sırasıyla, 0,188; 0,0414 ve 0,2324 olarak tespit edilmiştir. BOİ₅ ile TC ve parçalanma ürünleri arasındaki ilişkiler büyükten küçüğe doğru ETC>ATC>TC>EATC şeklinde sıralanabilir.

6.2.3. TC ve Parçalanma Ürünlerinin Giderim Verimleri ile KOİ Giderim Verimleri Arasındaki İlişki

Pilot ölçekli reaktörde en yüksek KOİ giderim verimi %57,1 olarak, en düşük KOİ giderim verimi %19,4 olarak gerçekleşmiştir. EBAAT çıkış atıksularının verildiği pilot ölçekli reaktörde TC ve parçalanma ürünlerinin giderim verimleri ile KOİ giderim verimleri arasındaki ilişkiyi gösteren bağıntı Şekil 6.10'da verilmiştir.

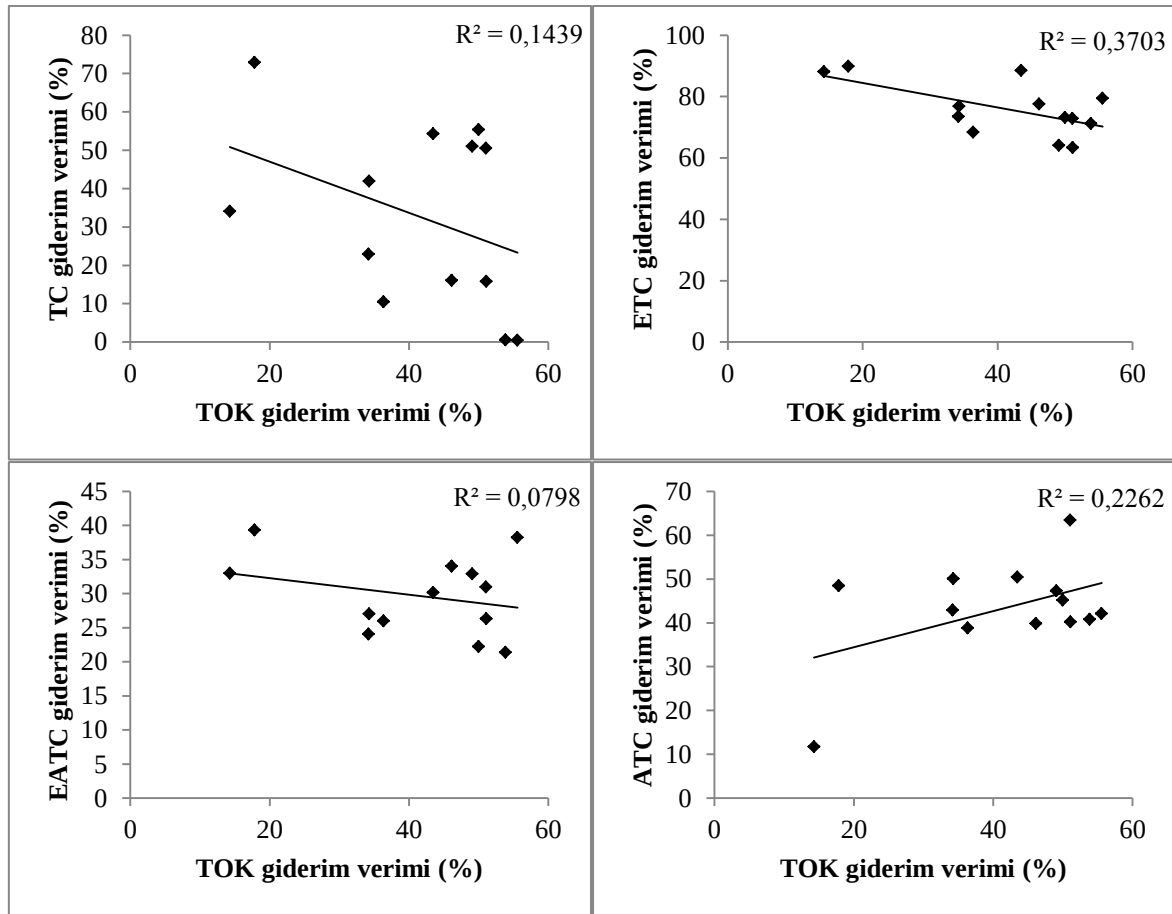


Şekil 6.10. KOİ giderim verimleri ile TC, EATC ve ATC giderim verimleri arasındaki ilişki

Şekil 6.10'a göre TC ve parçalanma ürünlerinin giderim verimi ile KOİ giderim verimi arasında yüksek bir korelasyon katsayısı ETC'de rastlanmıştır. ETC için korelasyon katsayısı $R^2=0,3049$ olarak tespit edilmiştir. TC, EATC ve ATC için korelasyon katsayıları, sırasıyla 0,1879; 0,2705 ve 0,1839 olarak tespit edilmiştir. KOİ ile TC ve parçalanma ürünleri arasındaki ilişkiler büyükten küçüğe doğru ETC>EATC>TC>ATC şeklinde sıralanabilir.

6.2.4. TC ve Parçalanma Ürünlerinin Giderim Verimleri ile TOK Giderim Verimleri Arasındaki İlişki

Pilot ölçekli reaktörde en yüksek TOK giderim verimi %55,6 olarak, en düşük TOK giderim verimi %14,3 olarak gerçekleşmiştir. EBAAT çıkış atıksularının verildiği pilot ölçekli reaktörde TC ve parçalanma ürünlerinin giderim verimleri ile TOK giderim verimleri arasındaki ilişkiyi gösteren bağıntı Şekil 6.11’de verilmiştir.

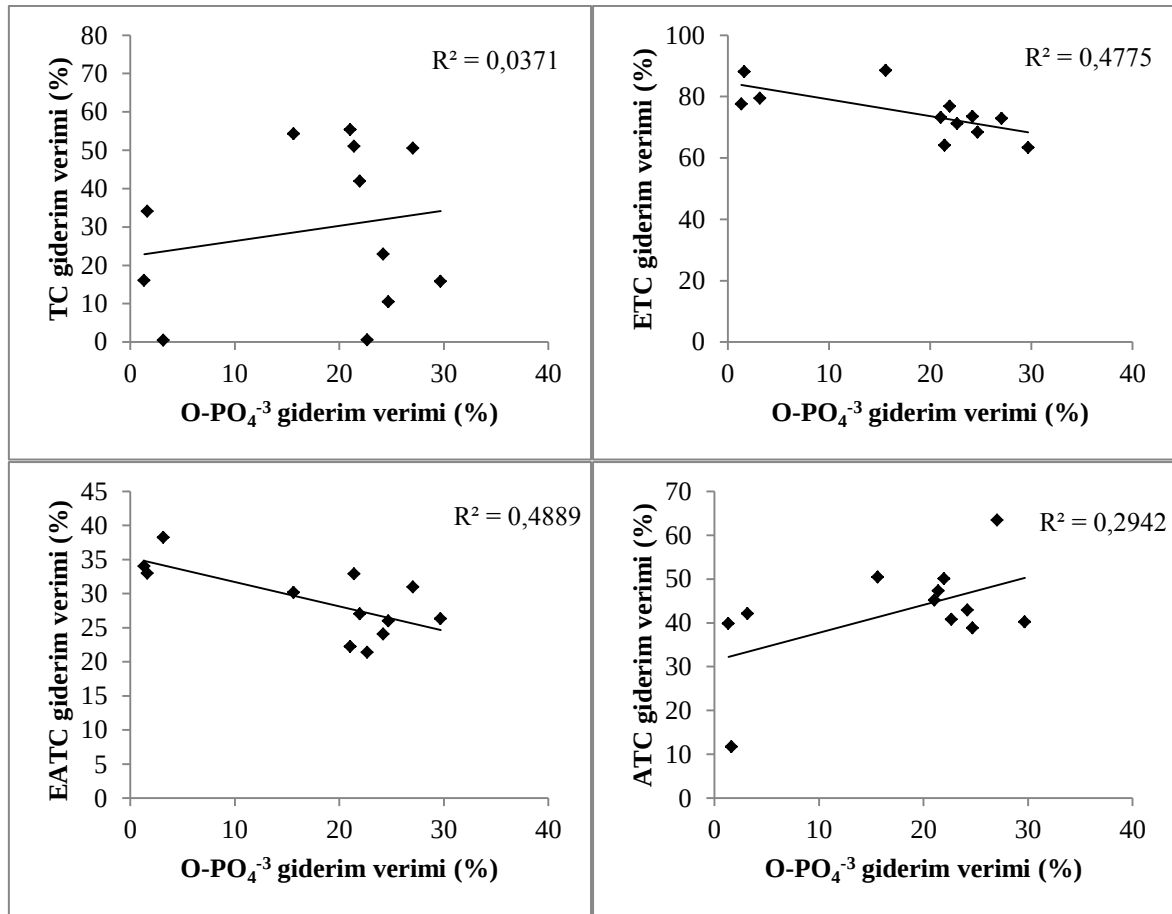


Şekil 6.11. TOK giderim verimleri ile TC, EATC ve ATC giderim verimleri arasındaki ilişki

Şekil 6.11’e göre TC ve parçalanma ürünlerinin giderim verimi ile TOK giderim verimi arasında yüksek bir korelasyon katsayısı ETC’de rastlanmıştır. ETC için korelasyon katsayısı $R^2=0,3703$ olarak tespit edilmiştir. TC, EATC ve ATC için korelasyon katsayıları, sırasıyla 0,1439; 0,0798 ve 0,2262 olarak tespit edilmiştir. TOK ile TC ve parçalanma ürünleri arasındaki ilişkiler büyükten küçüğe doğru ETC>ATC>TC>EATC şeklinde sıralanabilir.

6.2.5. TC ve Parçalanma Ürünlerinin Giderim Verimleri ile O-PO₄⁻³ Giderim Verimleri Arasındaki İlişki

Pilot ölçekli reaktörde en yüksek O-PO₄⁻³ giderim verimi %29,7 olarak, en düşük O-PO₄⁻³ giderim verimi %1,3 olarak gerçekleşmiştir. EBAAT çıkış sularının verildiği pilot ölçekli reaktörde TC ve parçalanma ürünlerinin giderim verimleri ile O-PO₄⁻³ giderim verimleri arasındaki ilişkiyi gösteren bağıntı Şekil 6.12’de verilmiştir.

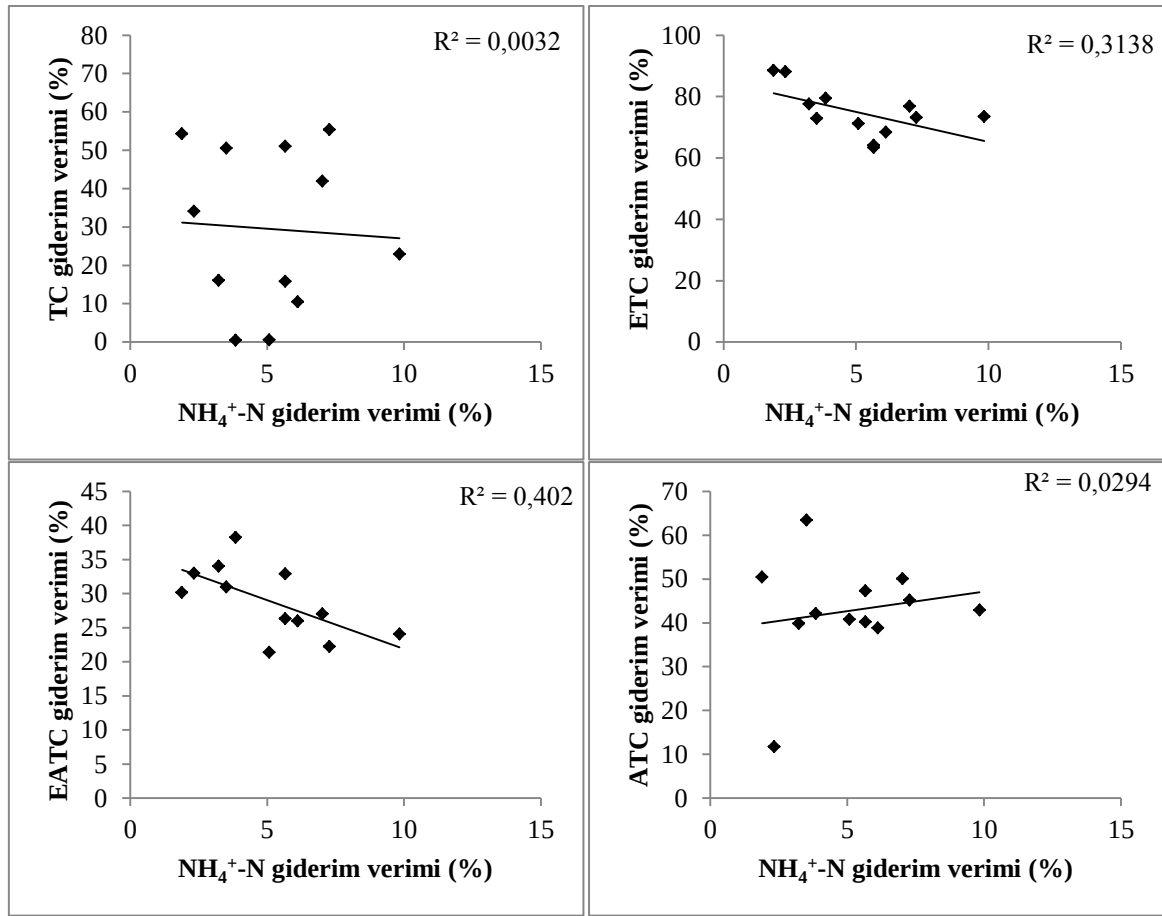


Şekil 6.12. O-PO₄⁻³ giderim verimleri ile TC, EATC ve ATC giderim verimleri arasındaki ilişki

Şekil 6.12’ye göre TC ve parçalanma ürünlerinin giderim verimi ile O-PO₄⁻³ giderim verimi arasında yüksek bir korelasyon katsayısı EATC’de rastlanmıştır. EATC için korelasyon katsayısı R²=0,4889 olarak tespit edilmiştir. TC, ETC ve ATC için korelasyon katsayıları, sırasıyla 0,0371, 0,4775 ve 0,2942 olarak tespit edilmiştir. O-PO₄⁻³ ile TC ve parçalanma ürünleri arasındaki ilişkiler büyükten küçüğe doğru EATC>ETC>ATC>TC şeklinde sıralanabilir.

6.2.6. TC ve Parçalanma Ürünlerinin Giderim Verimleri ile NH_4^+ -N Giderim Verimleri Arasındaki İlişki

Bitkili reaktörde en yüksek NH_4^+ -N giderim verimi %9,8 olarak, en düşük NH_4^+ -N giderim verimi %1,9 olarak gerçekleşmiştir. EBAAT çıkış atıksularının verildiği pilot ölçekli reaktörde TC ve parçalanma ürünlerinin giderim verimleri ile NH_4^+ -N giderim verimleri arasındaki ilişkiyi gösteren bağıntı Şekil 6.13’de verilmiştir.

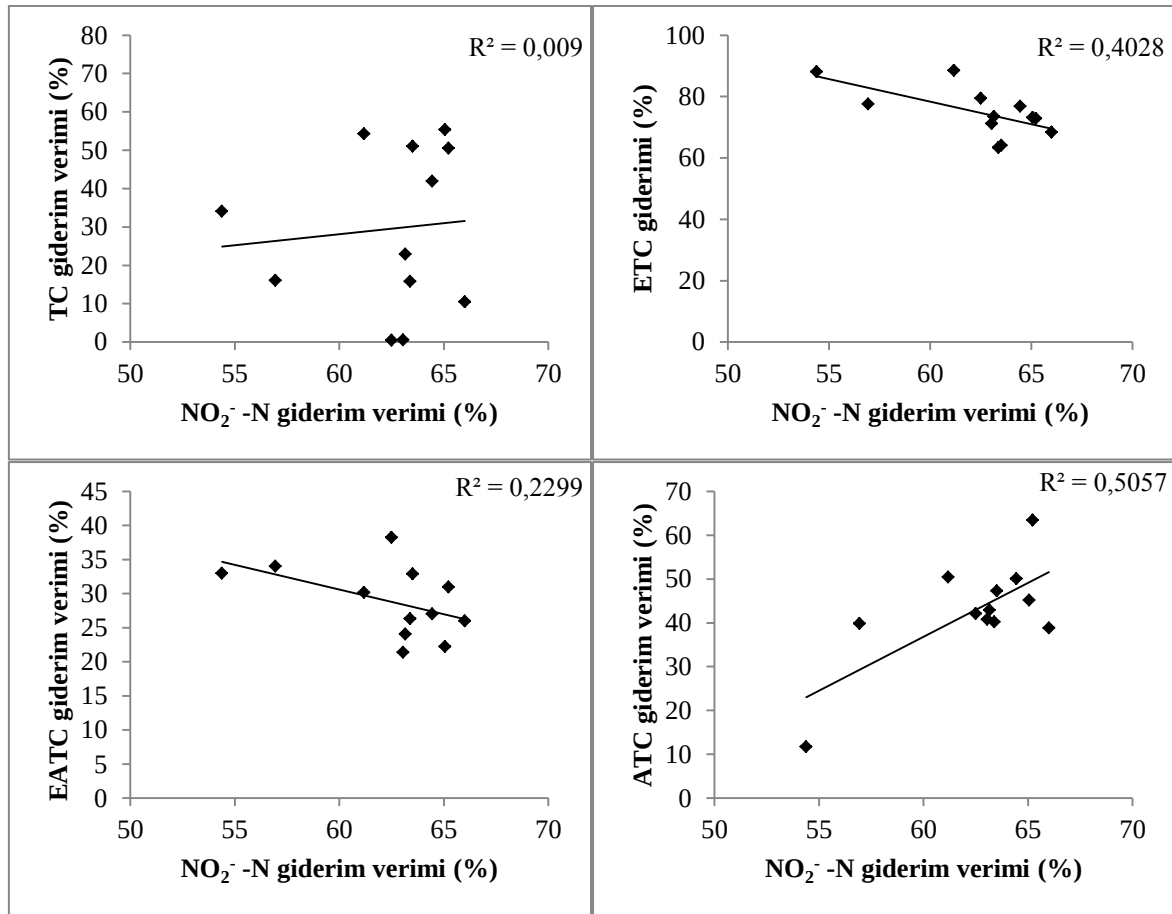


Şekil 6.13. NH_4^+ -N giderim verimleri ile TC, EATC ve ATC giderim verimleri arasındaki ilişki

Şekil 6.13’e göre TC ve parçalanma ürünlerinin giderim verimi ile O-PO_4^{3-} giderim verimi arasında yüksek bir korelasyon katsayısı EATC’de rastlanmıştır. EATC için korelasyon katsayısı $R^2=0,402$ olarak tespit edilmiştir. TC, ETC ve ATC için korelasyon katsayıları, sırasıyla, 0,0032; 0,3138 ve 0,0294 olarak tespit edilmiştir. NH_4^+ -N ile TC ve parçalanma ürünleri arasındaki ilişkiler büyükten küçüğe doğru EATC>ETC>ATC>TC şeklinde sıralanabilir.

6.2.7. TC ve Parçalanma Ürünlerinin Giderim Verimleri ile NO_2^- -N Giderim Verimleri Arasındaki İlişki

Pilot ölçekli reaktörde en yüksek NO_2^- -N giderim verimi %9,8 olarak, en düşük NO_2^- -N giderim verimi %1,9 olarak gerçekleşmiştir. EBAAT çıkış atıksularının verildiği pilot ölçekli reaktörde TC ve parçalanma ürünlerinin giderim verimleri ile NO_2^- -N giderim verimleri arasındaki ilişkiyi gösteren bağıntı Şekil 6.14’de verilmiştir.



Şekil 6.14. NO_2^- -N giderim verimleri ile TC, EATC ve ATC giderim verimleri arasındaki ilişki

Şekil 6.14’e göre TC ve parçalanma ürünlerinin giderim verimi ile O-PO_4^{3-} giderim verimi arasında yüksek bir korelasyon katsayısı ATC’de rastlanmıştır. ATC için korelasyon katsayısı $R^2=0,5057$ olarak tespit edilmiştir. TC, ETC ve EATC için korelasyon katsayıları, sırasıyla 0,009; 0,4028 ve 0,2299 olarak tespit edilmiştir. NO_2^- -N ile TC ve parçalanma ürünleri arasındaki ilişkiler büyükten küçüğe doğru $\text{ATC} > \text{ETC} > \text{EATC} > \text{TC}$ şeklinde sıralanabilir.

Sonuç olarak, EBAAT'nin TC ve parçalanma ürünlerinin giderim verimleri ile fizikokimyasal parametrelerin giderim verimleri arasındaki korelasyon Tablo 6.2'de özetlenmiştir.

Tablo 6.2. TC ve parçalanma ürünlerinin giderim verimi ile fizikokimyasal parametrelerin giderim verimleri arasındaki ilişki

Fizikokimyasal Parametreler	TC ve parçalanma ürünleri
AKM	ETC>TC>EATC>ATC
BOİ ₅	ETC>ATC>TC>EATC
KOİ	ETC>EATC>TC>ATC
TOK	ETC>ATC>TC>EATC
O-PO ₄ ⁻³	EATC>ETC>ATC>TC
NH ₄ ⁺ -N	EATC>ETC>ATC>TC
NO ₂ ⁻ -N	ATC>ETC>EATC>TC

Çalışmamızda, EBAAT çıkış atıksularının verildiği pilot ölçekli reaktörde TC ve parçalanma ürünlerinin giderim verimi hesaplanmıştır. Benzer fizikokimyasal parametrelerinde pilot ölçekli reaktörde giderim verimleri araştırılmıştır. Deneysel sonuçlardan elde edilen verilere göre, TC ve parçalanma ürünleri ile AKM, BOİ₅, KOİ ve TOK arasında en yüksek korelasyon ETC'de, TC ve parçalanma ürünleri ile O-PO₄⁻³ ve NH₄⁺-N arasında en yüksek korelasyon EATC'de, TC ve parçalanma ürünleri ile NO₂⁻-N arasında en yüksek korelasyon ATC'de rastlanmıştır. TC ve parçalanma ürünlerinin giderim verimleri ile fizikokimyasal parametrelerin giderim verimleri arasındaki en iyi ilişki NO₂⁻-N ile ATC arasında olduğu belirlenmiştir. NO₂⁻-N ile ATC arasındaki korelasyon katsayısı $R^2=0,5057$ olarak hesaplanmıştır (Tablo 6.2).

7. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

‘*Lemna gibba* L.’nın Tetrasiklin ve Parçalanma Ürünlerinin Giderimindeki Etkinliğinin Belirlenmesi’ başlıklı bu tez çalışması iki aşamada gerçekleştirilmiş olup elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

Laboratuvar çalışmalarından elde edilen sonuçlar;

1- Bitkili reaktörlerde TC50, TC100 ve TC300 için en yüksek giderim verimleri sırasıyla, %99,8 $\pm$ 4,1; %99,9 $\pm$ 4,9 ve %99 $\pm$ 4,9 olarak, kontrol reaktörlerinde ise en yüksek azalma sırasıyla, %73,8 $\pm$ 3,7; %76,6 $\pm$ 3,8 ve %78,7 $\pm$ 3,9 olarak tespit edilmiştir. TC50, TC100 ve TC300 konsantrasyonlarında *Lemna gibba* L. için hasatlama süreleri sırasıyla, 12, 8 ve 12 saat olarak belirlenmiştir.

50, 100 ve 300 μ g/L TC içeren reaktörlerden hasatlanan *Lemna gibba* L.’da TC konsantrasyonları tespit edilmiştir. Buna göre, TC50, TC100 ve TC300 için *Lemna gibba* L. bünyesinde tespit edilen en yüksek TC konsantrasyonları sırasıyla, 23,5 $\pm$ 1,1; 80,1 $\pm$ 3,9 ve 274 $\pm$ 13 ppb olarak belirlenmiştir.

2- Bitkili reaktörlerde ETC50, ETC100 ve ETC300 için en yüksek giderim verimleri sırasıyla, %96,4 $\pm$ 4,8; %98,2 $\pm$ 4,9 ve %99,4 $\pm$ 4,9 olarak, kontrol reaktörlerinde ise en yüksek azalma sırasıyla, %69,8 $\pm$ 3,4; %72,4 $\pm$ 3,6 ve %78,9 $\pm$ 3,9 olarak tespit edilmiştir. ETC50, ETC100 ve ETC300 konsantrasyonlarında *Lemna gibba* L. için hasatlama süreleri 12 saat olarak belirlenmiştir.

50, 100 ve 300 μ g/L ETC içeren reaktörlerden hasatlanan *Lemna gibba* L.’da ETC konsantrasyonları tespit edilmiş ve en yüksek ETC konsantrasyonları sırasıyla, 39,5 $\pm$ 1,9; 47,8 $\pm$ 2,4 ve 168 $\pm$ 8,4 ppb olarak belirlenmiştir.

3- Bitkili reaktörlerde EATC50, EATC100 ve EATC300 için en yüksek giderim verimleri sırasıyla %87,94 $\pm$ 4,3; %93,94 $\pm$ 4,8 ve %97,9 $\pm$ 4,8 olarak, kontrol reaktörlerinde ise en yüksek azalma sırasıyla, %87,8 $\pm$ 2,64; %93,76 $\pm$ 4,7 ve %97,8 $\pm$ 4,6 olarak tespit edilmiştir.

EATC50, EATC100 ve EATC300 konsantrasyonlarında *Lemna gibba* L. için hasatlama süreleri 12 saat olarak belirlenmiştir.

50, 100 ve 300 µg/L EATC içeren reaktörlerden hasatlanan *Lemna gibba* L.'da EATC konsantrasyonları tespit edilmiş ve en yüksek EATC konsantrasyonları sırasıyla, $45,3 \pm 2,3$; $65 \pm 3,0$ ve $173 \pm 9,0$ ppb olarak belirlenmiştir.

4- Bitkili reaktörlerde ATC50, ATC100 ve ATC300 için en yüksek giderim verimleri sırasıyla, $\%87,56 \pm 4,3$; $\%93,74 \pm 4,7$ ve $\%97,9 \pm 4,8$ olarak, kontrol reaktörlerinde ise en yüksek azalma sırasıyla, $\%87,4 \pm 4,3$; $\%93,51 \pm 4,6$ ve $\%97,9 \pm 4,7$ olarak tespit edilmiştir. ATC50, ATC100 ve ATC300 konsantrasyonlarında *Lemna gibba* L. için hasatlama süreleri 12 saat olarak belirlenmiştir.

50, 100 ve 300 µg/L ATC içeren reaktörlerden hasatlanan *Lemna gibba* L.'da ATC konsantrasyonları tespit edilmiş ve en yüksek ATC konsantrasyonları sırasıyla, $34,7 \pm 1,7$; $39,6 \pm 0,2$ ve $114 \pm 5,6$ ppb olarak belirlenmiştir.

5- 50, 100 ve 300 µg/L konsantrasyonunda hazırlanan TC, ETC, EATC ve ATC çözeltilerinde 10 günlük HBS sonunda en iyi giderimin 50 ve 100 µg/L konsantrasyonunda TC'de, 300 µg/L konsantrasyonunda ise ETC'de gerçekleştiği belirlenmiştir.

Lemna gibba L. bitkisi bünyesinde ise 50 µg/L konsantrasyonunda en iyi birikimin EATC'de, 100 ve 300 µg/L konsantrasyonunda ise en iyi birikimin TC'de olduğu gözlenmiştir.

6- TC50, TC100 ve TC300 için %95 düzeyinde yapılan F testi sonucuna göre bitkili ve kontrol reaktörlerin giderim verimi arasında anlamlı bir fark olduğu istatistiksel olarak tespit edilmiştir. ETC50, ETC100 ve ETC300 için %95 düzeyinde yapılan F testi sonucuna göre bitkili ve kontrol reaktörlerin giderim verimi arasında anlamlı bir fark olduğu istatistiksel olarak tespit edilmiştir. EATC50, EATC100 ve EATC300 için %95 düzeyinde yapılan F testi sonucuna göre bitkili ve kontrol reaktörlerin giderim verimi arasında anlamlı bir fark olmadığı istatistiksel olarak tespit edilmiştir. ATC50 için %95 düzeyinde yapılan F testi sonucuna göre bitkili ve kontrol reaktörlerin giderim verimi arasında

anlamalı bir fark olmadığı, ATC100 ve ATC300 için ise anlamalı bir fark olduğu istatistiksel olarak tespit edilmiştir.

7- Bitkili reaktörlerde birinci, ikinci ve pseudo birinci derece kinetikler çıkartılmış ve adsorpsiyon izotermi hesaplanmıştır. Çalışma sonucuna göre, TC50, TC100, TC300, ETC50, ETC100, ETC300 ve EATC100 konsantrasyonlarında ikinci derece kinetik, EATC50, EATC300, ATC50, ATC100 ve ATC300 konsantrasyonlarında ise pseudo birinci derece kinetik elde edilmiştir.

TC ve parçalanma ürünleri için Langmuir ve Freundlich izotermi çıkartılmış ve en iyi izotermin bütün konsantrasyonlarda Langmuir izotermi olduğu belirlenmiştir. Başlangıç TC50, TC100 ve TC300 konsantrasyonlarında Langmuir izotermi için elde edilen Q^0 değerleri sırasıyla, 0,271; 0,133 ve 0,043 mg/g olarak hesaplanmıştır. TC konsantrasyonu artarken Q^0 değerlerinde bir azalma meydana geldiği görülmüştür. Sonuç olarak, birim *Lemna gibba* L. ağırlığı başına *Lemna gibba* L. yüzeyinde tek bir tabaka oluşturmak üzere adsorplanan maksimum TC miktarı TC50 konsantrasyonunda elde edilmiştir.

Başlangıç ETC50, ETC100 ve ETC300 konsantrasyonlarında Langmuir izotermi için elde edilen Q^0 değerleri sırasıyla, 0,259; 0,126 ve 0,043 mg/g olarak hesaplanmıştır. ETC konsantrasyonu artarken Q^0 değerlerinde bir azalma meydana geldiği görülmüştür. Sonuç olarak, birim *Lemna gibba* L. ağırlığı başına *Lemna gibba* L. yüzeyinde tek bir tabaka oluşturmak üzere adsorplanan maksimum ETC miktarı ETC50 konsantrasyonunda elde edilmiştir.

Başlangıç EATC50, EATC100 ve EATC300 konsantrasyonlarında Langmuir izotermi için elde edilen Q^0 değerleri sırasıyla, 0,254; 0,125 ve 0,042 mg/g olarak hesaplanmıştır. EATC konsantrasyonu artarken Q^0 değerlerinde bir azalma meydana geldiği görülmüştür. Sonuç olarak, birim *Lemna gibba* L. ağırlığı başına *Lemna gibba* L. yüzeyinde tek bir tabaka oluşturmak üzere adsorplanan maksimum EATC miktarı EATC50 konsantrasyonunda elde edilmiştir.

Başlangıç ATC50, ATC100 ve ATC300 konsantrasyonlarında Langmuir izotermi için elde edilen Q^0 değerleri sırasıyla, 0,250; 0,125 ve 0,041 mg/g olarak hesaplanmıştır. ATC

konsantrasyonu artarken Q^0 değerlerinde bir azalma meydana geldiği görülmüştür. Sonuç olarak, birim *Lemna gibba* L. ağırlığı başına *Lemna gibba* L. yüzeyinde tek bir tabaka oluşturmak üzere adsorplanan maksimum ATC miktarı ATC50 konsantrasyonunda elde edilmiştir.

Pilot tesis çalışmalarından elde edilen sonuçlar;

1- Bu çalışmada, EBAAT'nin en yüksek TC, EATC, ATC giderim verimleri sırasıyla %79,65±4,0; %64,42±2,7 ve %80,19±2,1 olarak tespit edilmiştir. EBAAT'nde herhangi bir ETC giderim verimi elde edilmemiştir. EBAAT'nde TC ve parçalanma ürünlerinin giderim verimleri şu sırayı izlemiştir; ATC>TC>EATC.

2- EBAAT çıkış atıksularının verildiği bitkili reaktörde en yüksek TC, ETC, EATC ve ATC giderim verimleri sırasıyla %55,42±3,1; %89,85±1,9; %39,31±4,4 ve %63,42±2,7 olarak tespit edilmiştir. Kontrol reaktöründede ise TC ve ETC'de herhangi bir giderim verimi elde edilmezken EATC ve ATC'de sırasıyla %29,61±5,8 ve %51,3±3,3 azalma görülmüştür. EBAAT çıkış atıksuları bitkili reaktörle birlikte arıtıldığında, arıtma tesisinden çıkan atıksuların TC, ETC, EATC ve ATC açısından kalitesinde bir artış meydana geldiği görülmüştür. EBAAT çıkış atıksuları bitkili reaktörle birlikte arıtıldığında en yüksek TC, ETC, EATC ve ATC giderim verimleri sırasıyla, %85±2,0; %89,85±1,9; %73,0±2,4 ve %88,7±2,0 olarak tespit edilmiştir.

3- İkincil çıkış atıksuyuna maruz kalan *Lemna gibba* L.'da biriken en yüksek TC, ETC, EATC ve ATC konsantrasyonları sırasıyla, 123±2,0 ppb; 129±3,2 ppb; 42,7±0,5 ppb ve 31,9±0,3 ppb olarak tespit edilmiştir. *Lemna gibba* L. tarafından TC ve parçalanma ürünlerinin tercih sırası, ETC > TC > EATC > ATC olarak belirlenmiştir.

4- Bitkili reaktör çıkış atıksularında pH değerlerinin 6-9 arasında olduğu, sıcaklık değerlerinin 20-22°C arasında değiştiği ve Eİ değerlerinin 1,08-1,19 mS/cm arasında olduğu belirlenmiştir. Bitkili reaktörün en yüksek AKM, BOİ₅, KOİ, TOK, O-PO₄⁻³, NH₄⁺-N ve NO₂⁻-N giderim verimleri sırasıyla, %15; %62,5; %57,1; %55,6; %29,7; %9,8 ve %66 olarak tespit edilmiş olup NO₃⁻-N açısından herhangi bir giderim verimi elde edilmemiştir.

5- EBAAT çıkış atıksularının pH değerlerinin 7-8 aralığında, sıcaklık değerlerinin 19,7-20,9 °C arasında olduğu, Eİ değerlerinin ise 1,11-1,18 mS/cm arasında olduğu tespit edilmiştir. EBAAT’nde en yüksek AKM, BOİ₅, KOİ, TOK, O-PO₄⁻³, NH₄⁺-N ve NO₃⁻-N giderim verimleri sırasıyla, %96,8; %95,6; %96,9; %94,2; %40,7; %87,7 ve %51,1 olarak tespit edilmiş olup NO₂⁻-N açısından herhangi bir giderim elde edilmemiştir.

6- EBAAT ve pilot ölçekli reaktörün birlikte kullanımı ile elde edilen en yüksek AKM, BOİ₅, KOİ, TOK, O-PO₄⁻³, NH₄⁺-N, NO₂⁻-N ve NO₃⁻-N giderim verimleri sırasıyla %97,3; %97,7; %97,7; %96,9; %48,4; %88,1; %66 ve %51,1 olarak gerçekleşmiştir.

7- Çalışmamızda, EBAAT giriş ve çıkış sularından alınan atıksu örneklerinde TC ve parçalanma ürünleri tespit edilmiş ve arıtma verimi hesaplanmıştır. Benzer şekilde arıtma tesisinin fizikokimyasal parametreleri giderme verimi araştırılmıştır. Deneysel sonuçlardan elde edilen verilere göre, TC ile fizikokimyasal parametreler arasındaki ilişki incelendiğinde, en iyi korelasyon TC ve AKM arasında, en kötü korelasyon TC ve TOK arasında gerçekleşmiştir. EATC ile fizikokimyasal parametreler arasındaki ilişki incelendiğinde, en iyi korelasyon EATC ve AKM arasında, en kötü korelasyon O-PO₄⁻³ arasında gerçekleşmiştir. ATC ile fizikokimyasal parametreler arasındaki ilişki incelendiğinde, en iyi korelasyon ATC ve NO₃⁻-N arasında, en kötü korelasyon BOİ₅ arasında gerçekleşmiştir.

8- Çalışmamızda, EBAAT çıkış sularının verildiği pilot ölçekli reaktörde TC ve parçalanma ürünlerinin giderim verimi hesaplanmıştır. Benzer şekilde fizikokimyasal parametrelerinde pilot ölçekli reaktörde giderim verimleri araştırılmıştır. Deneysel sonuçlardan elde edilen verilere göre, TC ve parçalanma ürünleri ile AKM, BOİ₅, KOİ ve TOK arasında en yüksek korelasyon ETC’de, TC ve parçalanma ürünleri ile O-PO₄⁻³ ve NH₄⁺-N arasında en yüksek korelasyon EATC’de, TC ve parçalanma ürünleri ile NO₂⁻-N arasında en yüksek korelasyon ATC’de rastlanmıştır. TC ve parçalanma ürünlerinin giderim verimleri ile fizikokimyasal parametrelerin giderim verimleri arasındaki en iyi ilişki NO₂⁻-N ile ATC arasında olduğu belirlenmiştir.

Sonuç olarak, hem laboratuvar ölçekli reaktörlerde hem de EBAAT çıkış atıksularının verildiği pilot ölçekli reaktörde *Lemna gibba* L.’nin TC ve parçalanma ürünlerinin

gideriminde etkili olduğu görölmüştür. *Lemna gibba* L. bitkisinin atıksu arıtma tesisi ikincil çıkış atıksularının arıtımında kullanılması, çıkış atıksuyu kalitesi üzerine olumlu yönde katkı sağlamıştır. *Lemna gibba* L. bitkisi, ekonomik olması, ülkemizde kolay bulunabilmesi, yüksek arıtım potansiyellerinin bulunması, akümülayon kapasitelerinin yüksek olması, olumsuz koşullara dayanıklı olması gibi özelliklerinden dolayı ülkemizde antibiyotik kalıntılarının gideriminde kullanılmalıdır. *Lemna gibba* L. bitkisi arıtma tesislerinde TC ve parçalanma ürünlerinin gideriminde diğer ileri arıtma yöntemlerine alternatif bir arıtma yöntemi olarak kullanılmalı ve mevcut arıtma tesislerine adapte edilerek ileri arıtmanın ucuz bir metotla yapılması sağlanmalıdır. Bu durum ülke ekonomisine katkı sağlayacaktır. *Lemna gibba* L. bitkileri kirletilmiş göllere ve durgun sulara uygulanarak kirleticilerin gideriminde kullanılabilir. Hasatlanan *Lemna gibba* L. bitkileri Stenkjaer (2010)'in önerdiği şekilde biyogaz üretiminde, Ge vd. (2012)'nin önerdiği şekilde biyoyakıt (etanol) üretiminde kullanılabilir. Ayrıca, hasatlanan *Lemna gibba* L. bitkileri piroliz işlemine tabi tutularak biyopetrol ve biyokömür üretiminde de kullanılabilir (Muradov vd., 2014) ve böylece çıkan atıkların geri dönüşümü sağlanabilir.

KAYNAKLAR

- Adam, M.L., Comfort, S.D., Morley, M.C. and Snow, D.D.,** 2004. Remediating RDX-contaminated ground water with permanganate: laboratory investigations for the Pantex perched aquifer, *Journal of Environmental Quality*, **33** (6), 2165-2173.
- Adams, C., Wang, Y., Loftin, K. and Meyer, M.,** 2002. Removal of antibiotics from surface and distilled water in conventional water treatment processes, *Journal of Environmental Engineering*, **128** (3), 253-260.
- Addamo, M., Augugliaro, V., Paola, A., García-López, E., Loddo, V., Marci, G. and Palmisano, L.,** 2005. Removal of drugs in aqueous systems by photoassisted degradation, *J. Appl. Electrochem.*, **35**, 765–774.
- Aga, D.S.,** 2008. Fate of Pharmaceuticals in the Environment and in Water Treatment Systems, *CRC Press*, Boca Raton, FL.
- Akkan, A.G.,** 1997. Antibiyotiklerin sınıflandırılması, Pratikte Antibiyotik Kullanımı Sempozyumu, 2-3 Mayıs 1997, İstanbul, 53-62.
- Aksu, Z. and Tunc, O.,** 2005. Application of biosorption for penicillin G removal: comparison with activated carbon, *Process Biochemistry*, **40** (2), 831-847.
- Al-Nozaily, F., Alaerts, G. and Veenstra, S.,** 2000. Performance of duckweed -covered sewage lagoons-II. Nitrogen and phosphorus balance and plant productivity, *Water Research*, **34**, 2734-2741.
- APHA, AWWA and WCPF.,** 1998. Standart Met-hods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Edition, *American Public Health Association*, Washington, D.C.
- ASTM.,** 2004. Standard Guide for Conducting Static Toxicity Test with *Lemna gibba* G3.E 1415-91(Reapproved, 2004), West Conshohocken , PA, USA: ASTM International.
- Avila, C., Reyes, C., Bayona, J.M. and Garcia, J.,** 2013. Emerging organic contaminant removal depending on primary treatment and operational strategy in horizontal subsurface flow constructed wetlands: Influence of redox, *Water Research*, **47**, 315-325.
- Balakrishnan, V.K., Terry, K.A. and Toito, J.,** 2006. Determination of sulfonamide antibiotics in wastewater: a comparison of solid phase microextraction and solid phase extraction methods, *Journal of Chromatography A*, **1131** (1-2), 1-10.

- Bao, X., Qiang, Z., Ling, W. and Chang, J.H.,** 2013. Sonohydrothermal synthesis of MFe_2O_4 magnetic nanoparticles for adsorptive removal of tetracyclines from water, *Separation and Purification Technology*, **117**, 104-110.
- Barona, A., Aranguiz, I. and Elias, A.,** 2001. Metal associations in soils before and after EDTA extractive decontamination: implications for the effectiveness of further clean-up procedures, *Environmental Pollution*, **113**, 1, 79–85.
- Barut, H.Ş.,** 2013. Tetrasiklinler, *EKMUD 2013 Bilimsel Platformu*, 20-24 Mart 2013, Antalya, 129-132.
- Batt, A.L., Kim, S. and Aga, D.S.,** 2006. Enhanced biodegradation of iopromide and trimethoprim in nitrifying activated sludge, *Environmental Science & Technology*, **40** (23), 7367-7373.
- Batt, A.L., Kim, S. and Aga, D.S.,** 2007. Comparison of the occurrence of antibiotics in four full-scale wastewater treatment plants with varying designs and operations, *Chemosphere*, **68** (3), 428-435.
- Baumgarten, S., Schroder, H.F., Charwath, C., Lange, M., Beier, S. and Pinnekamp, J.,** 2007. Evaluation of advanced treatment technologies for the elimination of pharmaceutical compounds, *Water Science and Technology*, **56** (5), 1-8.
- Bert, V., Girondelot, B., Quatannens, V., and Laboudigue, A.,** 2005. A phytostabilisation of a metal polluted dredged sediment deposit—Mesocosm experiment and field trial. In: Uhlmann O, Annokkée GJ, Arendt F. eds. *Proceedings of the 9th International FZK/TNO Conference on soil–water systems, remediation concepts and technologies*, Bordeaux, 1544-1550.
- Berti, W.R. and Cunningham, S.D.,** 2000. Phytostabilization of metals. In: Raskin I, Ensley BD. eds. *Phytoremediation of toxic metals: Using plants to clean-up the environment*. New York: Wiley, 71-88.
- Blanchflower, W.J., McCracken, R.J., Haggan, A.S. and Kennedy, D.G.,** 1997. Confirmation assay for the determination of tetracycline, oxytetracycline, chlortetracycline and its isomers in muscle and kidney using liquid chromatography-mass spectrometry, *J. Chromatogr. B*, **692**, 351-360.
- Botitsi, E., Frosyni, C. and Tsipi, D.,** 2007. Determination of pharmaceuticals from different therapeutic classes in wastewaters by liquid chromatography-electrospray ionization-tandem mass spectrometry, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **387** (4), 1317-1327.
- Boussu, K., Kindts, C., Vandecasteele, C. and Van der Bruggen, B.,** 2007. Surfactant fouling of nanofiltration membranes: measurements and mechanisms, *Chemphyschem*, **8** (12), 1836-1845.

- Boyd, R.S., Shaw, J.J. and Martens, S.N.,** 1994. Nickel hyperaccumulation defends *Streptanthus polygaloides* (Brassicaceae) against pathogens, *American Journal of Botany*, **81**, 294-300.
- Boyer, T.H. and Singer, P.C.,** 2005. Bench-scale testing of a magnetic ion exchange resin for removal of disinfection by product precursors, *Water Research*, **39** (7), 1265-1276.
- Brain, R.A., Johnson, D.J., Richards, S.M., Hanson, M.L., Sanderson, H., Lam, M.W., Young, C., Mabury, S.A., Sibley, P.K. and Solomon, K.R.,** 2004. Microcosm evaluation of the effects of an eight pharmaceutical mixture to the aquatic macrophytes *Lemna gibba* and *Myriophyllum sibiricum*, *Aquat. Toxicol.*, **70**, 23–40.
- Breitholtz, M., Näslund, M., Stråe, D., Borg, H., Grabic, R. and Fick, J.,** 2012. An evaluation of free water surface wetlands as tertiary sewage water treatment of micro-pollutants, *Ecotoxicol Environ Saf*, **78**, 63–71.
- Brooks, J.P., Maxwell, S.L., Rensing, C., Gerba, C.P. and Pepper, I.L.,** 2007. Occurrence of antibiotic-resistant bacteria and endotoxin associated with the land application of biosolids, *Can J Microbiol.*, **53**, 616–22.
- Brown, R.A. and Norris, R.D.,** 1995. Chemical Aspects of subsurface remediation. In proceedings of the HazPro'85, *Professional Certification Symposium*, May 15-17, Baltimore, MD, USA, s.310-324.
- Carvalho, P.N., Araújo, J.L., Mucha, A.P., Basto, M.C.P. and Almeida, C.M.R.,** 2013. Potential of constructed wetlands microcosms for the removal of veterinary pharmaceuticals from livestock wastewater, *Bioresour Technol*, **134**, 412–416.
- Castiglioni, S., Bagnati, R., Calamari, D., Fanelli, R. and Zuccato, E.,** 2005. A multiresidue analytical method using solid-phase extraction and high-pressure liquid chromatography tandem mass spectrometry to measure pharmaceuticals of different therapeutic classes in urban wastewaters, *Journal of Chromatography A*, **1092** (2), 206-215.
- CDC (Centers for Disease Control),** 1990. Nosocomial transmission of multi- drug resistant tuberculosis to health-care workers and HIV-infected patients in an urban hospital-Florida, *MMWR Morbid Mortal Wkly Rep*, **39**, 718-22.
- Cha, J.M., Yang, S. and Carlson, K.H.,** 2006. Trace determination of beta-lactam antibiotics in surface water and urban wastewater using liquid chromatography combined with electrospray tandem mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 1115 (1-2), 46-57.
- Chamberlain, E. and Adams, C.,** 2006. Oxidation of sulfonamides, macrolides, and carbadox with free chlorine and monochloramine, *Water Research*, **40** (13), 2517-2526.

- Chang, H., Hu, J.Y., Asami, M. and Kunikane, S.,** 2008. Simultaneous analysis of 16 sulfonamide and trimethoprim antibiotics in environmental waters by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 1190 (1-2), 390-393.
- Chen, H. And Cutright, T.,** 2001. EDTA and HEDTA effects on Cd, Cr, and Ni uptake by *Helianthus annuus*, *Chemosphere*, **45**, 1, 21–28.
- Chen, X.G., Xiao, B.D., Liu, J.T., Fang, T. and Xu, X.,** 2005. Kinetics of the oxidation of CRR by potassium permanganate, *Toxicon.*, **45** (7), 911-917.
- Choi, K.J., Son, H.J. and Kim, S.H.,** 2007. Ionic treatment for removal of sulfonamide and tetracycline classes of antibiotic, *Science of the Total Environment*, **387** (1-3), 247-256.
- Christian, T., Schneider, R., Faürber, H.A., Skutlarek, D., Meyer, M.T. and Goldbach, H.E.,** 2003. Determination of antibiotic residues in manure, soil, and surface waters, *ActaHydrochim. Hydrobiol.*, **31**, 36–44.
- Clara, M., Strenn, B. and Kreuzinger, N.,** 2004. Carbamazepine as a possible anthropogenic marker in the aquatic environment: investigations on the behaviour of carbamazepine in wastewater treatment and during groundwater infiltration, *Water Res.*, **38**, 947–54.
- Cohen, ML.,** 1992. Epidemiology of drug resistance: implications for a post-antimicrobial era, *Science*, **257**, 1050-1055.
- Conkle, J.L., White, J.R. and Metcalfe, C.D.,** 2008. Reduction of pharmaceutically active compounds by a lagoon wetland wastewater treatment system in Southeast Louisiana, *Chemosphere*, **73**, 1741–1748.
- Dalu, J.M. and Ndamba, J.,** 2003. Duckweed based wastewater stabilization ponds for waste water treatment (a low cost technology for small urban areas in Zimbabwe), *Physics and Chemicstry of the Earth*, **28**, 1147-1160.
- Daughton, C.G. and Ternes T.A.,** 1999. Pharmaceuticals and personal care products in the environment : Agents of subtle change?, *Environmental Health Perspectives Supplements*, **107**, 56, 907 – 938.
- Dietrich, D.R., Webb S.F. and Petry T.,** 2002. Hot spot pollutants : Pharmaceuticals in the environment, *Toxicology Letters*, **131**, 1–3.
- Dodd, M.C., Buffle, M.-O. and von Gunten, U.,** 2006. Oxidation of antibacterial molecules by aqueous ozone: moiety-specific reaction kinetics and application to ozone-based wastewater treatment, *Environmental Science & Technology*, **40** (6), 1969-1977.

- Dodd, M.C. and Huang, C.H.,** 2007. Aqueous chlorination of the antibacterial agent trimethoprim: reaction kinetics and pathways, *Water Research*, **41** (3), 647-655.
- Dodd, M.C., Kohler, H.P.E. and Von Gunten, U.,** 2009. Oxidation of antibacterial compounds by ozone and hydroxyl radical: elimination of biological activity during aqueous ozonation processes, *Environmental Science & Technology*, **43** (7), 2498-2504.
- Dolar, D., Kosutic, K., Pavlovic, D.M. and Kunst, B.,** 2009. Removal of emerging contaminants of industrial origin by NF/RO e a pilot scale study, *Desalination and Water Treatment-Science and Engineering*, **6** (1-3), 197-203.
- Dordio, A., Palace Carvalho, A.J., Martins Teixeira, D., Barrocas Dias, C. and Pinto, A.P.,** 2010. Removal of pharmaceuticals in microcosm constructed wetlands using Typha spp. and LECA, *Bioresource Technology*, **101** (3), 886–892.
- Dökmeci, İ.,** 1985. Farmakoloji, *Arkadaş Tıp Kitapları*, Kırklareli, 2. Basım.
- Drewes, J.E., Sedlak, D.L., Snyder, S. and Dickenson, E.,** 2008. Development of Indicators and Surrogates for Chemical Contaminant Removal during Wastewater Treatment and Reclamation e Final Report. WaterReuse Foundation, Alexandria, VA.
- Dutta, M., Dutta, N.N. and Bhattacharya, K.G.,** 1999. Aqueous phase adsorption of certain beta-lactam antibiotics onto polymeric resins and activated carbon, *Separation and Purification Technology*, **16** (3), 213-224.
- El-Kheir, W.A., İsmail, G., El-Nour, F.A., Tawfik, T. and Hammad, D.,** 2007. Assesment of the efficiency of duckweed (*Lemna gibba*) in wastewater treatment, *International Journal of Agriculture and Biology*, **9**, 681-687.
- EPA,** 1988. Design Manual for Constructed Wetland and Floating Aquatic Plants Systems for Municipal Wastewater Treatment, *EPA625/1-88-022*, Cincinnati, OH.
- EPA,** 1995. Contaminants and remedial options at select metals-Contaminated sites, *EPA/540/R-95/512*.
- Fatta, D., Nikolaou, A., Achilleos, A. and Meric, S.,** 2007. Analytical methods for tracing pharmaceutical residues in water and wastewater, *TrAC-Trends in Analytical Chemistry*, **26** (6), 515–533.
- Fent, K., Weston, A.A. and Caminada, D.,** 2006. Ecotoxicology of human pharmaceuticals, *Aquat. Toxicol.*, **76** (2), 122–159.
- Gao, P., Munir, M. and Xagorarakis, I.,** 2012. Correlation of tetracycline and sulfonamide antibiotics with corresponding resistance genes and resistant

bacteria in a conventional municipal wastewater treatment plant, *Science of the total environment*, **421–422**, 173–183.

Garcia-Rodriguez, A., Matamoros, V., Fontàs, C. and Salvadó, V., 2013. The influence of light exposure, water quality and vegetation on the removal of sulfonamides and tetracyclines: A laboratory-scale study, *Chemosphere*, **90** (8) 2297–2302.

Gartiser, S., Urich, E., Alexy, R. and Kümmerer, K., 2007. Anaerobic inhibition and biodegradation of antibiotics in ISO test schemes, *Chemosphere*, **66** (10), 1839-1844.

Ge, X., Zhang, N., Philips, G.C., Xu, J., 2012. Growing *Lemna minor* in agricultural wastewater and converting the duckweed biomass to ethanol, *Bioresource Technology*, **124**, 485-488.

Gibs, J., Stackelberg, P.E., Furlong, E.T., Meyer, M., Zaugg, S.D. and Lee Lippincott, R., 2007. Persistence of pharmaceuticals and other organic compounds in chlorinated drinking water as a function of time, *Science of the Total Environment*, **373** (1), 240-249.

Gobel, A., McArdell, C.S., Joss, A., Siegrist, H. and Giger, W., 2007. Fate of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in different wastewater treatment Technologies, *Science of the Total Environment*, **372** (2-3), 361-371.

Gobel, A., McArdell, C.S., Suter, M.J.F. and Giger, W., 2004. Trace determination of macrolide and sulfonamide antimicrobials, a human sulfonamide metabolite, and trimethoprim in wastewater using liquid chromatography coupled to electrospray tandem mass spectrometry, *Analytical Chemistry*, **76** (16), 4756-4764.

Gobel, A., Thomsen, A., McArdell, C.S., Alder, A.C., Giger, W., Thei, N., Löffler, D. and Ternes, T.A., 2005. Extraction and determination of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in sewage sludge, *Journal of Chromatography A*, **1085** (2), 179-189.

Golet, E.M., Alder, A.C. and Giger, W., 2002. Environmental exposure and risk assessment of fluoroquinolone antibacterial agents in wastewater and river water of the Glatt Valley watershed, Switzerland, *Environ. Sci. Technol.*, **36** (17), 3645–3651.

Gonzalez, O. and Sans, C., 2007. Esplugas S. Sulfamethoxazole abatement by photo-Fenton toxicity, inhibition and biodegradability assessment of intermediates, *J Hazard Mater.*, **146** (3), 459-64.

Gros, M., Petrovic, M. and Barcelo, D., 2006. Development of a multiresidue analytical methodology based on liquid chromatography-tandem mass spectrometry

(LC-MS/MS) for screening and trace level determination of pharmaceuticals in surface and wastewaters, *Talanta*, **70** (4), 678-690.

Gulkowska, A., Leung, H.W., So, M.K., Taniyasu, S., Yamashita, N., Yeung, L.W. et al., 2008. Removal of antibiotics from wastewater by sewage treatment facilities in Hong Kong and Shenzhen, China, *Water Res.*, **42**, 395-403.

Gürtekin, E. ve Şekerdağ N., 2007. Elazığ Evsel Atıksu Arıtma Tesisindeki Fosfor Formlarının Belirlenmesi ve Giderilmesi, *Fırat Üniv. Fen ve Müh. Bil. Dergisi*, **19** (1), 41-44.

Halling-Sorensen B., Nors Nielsen S., Lanzky P.F., Ingerslev F., Holten Lützhof H.C. and Jorgensen S.E., 1998. Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment- A review, *Chemosphere*, **36**, (2), 357-393.

Halling-Sørensen, B., 2000. Algal toxicity of antibacterial agents used in intensive farming, *Chemosphere*, **40**, 731-739.

Hamutoğlu, R., Dinçsoy, A.B., Cansaran Duman, D. and Aras, S., 2012. Biyosorpsiyon, adsorpsiyon ve fitoremediasyon yöntemleri ve uygulamaları, *Türk Hij Den Biyol Derg*, **69** (4): 235-53

Harada, K.I., Masuda, K., Suzuki, M., Oka, H., Ikai, Y. and Hayakawa, J., 1993. Fast atom bombardment mass spectral study of tetracycline antibiotics, *Org. Mass Spectrom.*, **28**, 1512-1515.

Heberer, T., 2002. Occurrence, fate and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment : a review of recent research data, *Toxicology Letters*, **131**, 5-17.

Hernandez, F., Sancho, J.V., Ibanez, M. and Guerrero, C., 2007. Antibiotic residue determination in environmental waters by LC-MS, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **26** (6), 466-485.

Hijosa-Valsero, M., Fink, G., Schlüsener, M.P., Sidrach-Cardona, R., Martín-Villacorta, J., Ternes, T. et al., 2011. Removal of antibiotics from urban wastewater by constructed wetland optimization, *Chemosphere*, **83**, 713-719.

Hirsch, R., Ternes T., Heberer K. and Kratz K., 1999. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment, *The Science of the Total Environment*, **225**, 109 -118.

Hofrichter, M. and Stembuchel, A., 2001. Biopolymers, vol. 1., Lignin, Humic Substances and Coal, *Wiley Europe – VCH*, Weinheim. New York.

Hu, D. and Coats, J.R., 2007. Aerobic degradation and photolysis of tylosin in water and soil, *Environ. Toxicol. Chem.*, **26**, 884-889.

- Huang, C.H., Renew, J.E., Smeby, K.L., Pinkerston, K. and Sedlak, D.L.,** 2001. Assessment of potential antibiotic contaminants in water and preliminary occurrence analysis *Water Resour. Update*, **120**, 30-40.
- Huber, M.M., Gobel, A., Joss, A., Hermann, N., Löffler, D., McArdell, C.S., Ried, A., Siegrist, H., Ternes, T.A. and von Gunten, U.,** 2005. Oxidation of pharmaceuticals during ozonation of municipal wastewater effluents: a pilot study, *Environmental Science & Technology*, **39** (11), 4290-4299.
- Jen, J.F., Lee, H.L. and Lee, B.N.,** 1998. Simultaneous determination of seven sulfonamide residues in swine wastewater by highperformance liquid chromatography, *Journal of Chromatography A*, **793** (2), 378-382.
- Ji, L.L., Chen, W., Duan, L. and Zhu, D.Q.,** 2009. Mechanisms for strong adsorption of tetracycline to carbon nanotubes: a comparative study using activated carbon and graphite as adsorbents, *Environmental Science & Technology*, **43** (7), 2322-2327.
- Jia, A., Xiaoa, Y., Hua, J., Asamib, M. and Kunikaneb, S.** 2009. Simultaneous determination of tetracyclines and their degradation products in environmental waters by liquid chromatography–electrospray tandem mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, **1216**, 4655–4662.
- Karthikeyan, K.G. and Meyer, M.T.,** 2006. Occurrence of antibiotics in wastewater treatment facilities in Wisconsin, USA, *Sci Total Environ.*, **361**, 196-207.
- Kawata, S., Sato, K., Nishikawa, Y. and Iwama, K.,** 1999. Liquid chromatographic determination of oxytetracycline in swine tissues, *JAOAC Int.*, **79** (6), 1463-1465.
- Khosrokhavar, R., Hosseini, M.J., Amini, M., Pirali-Hamedani, M., Ghazi-Khansari, M. and Bakhtiarian, A.,** 2008. Validation of an analytical methodology for determination of oxytetracycline residue in milk by HPLC with UV Detection, *Toxicol. Mech. Methods*, **18** (4), 351-354.
- Kijak, P.J., Leadbetter, M.G., Thomas, M.H. and Thompson, E.A.,** 1991. Confirmation of oxytetracycline, tetracycline and chlortetracycline in milk by particle beam liquid chromatography/mass spectrometry, *Biol. Mass Spectrom.*, **20**, 789-795.
- Kim, I., Yamashita, N. and Tanaka, H.,** 2009. Performance of UV and UV/H₂O₂ processes for the removal of pharmaceuticals detected in secondary effluent of a sewage treatment plant in Japan, *Journal of Hazardous Materials*, **166** (2–3) 1134-1140.
- Kim, S., Eichhorn, P., Jensen, J.N., Weber, A.S. and Aga, D.S.,** 2005. Removal of antibiotics in wastewater: effect of hydraulic and solid retention times on the fate of tetracycline in the activated sludge process, *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 5816–5823.

- Kim, S., Jensen, J.N., Aga, D.S. and Weber, A.S.,** 2007. Tetracycline as a selector for resistant bacteria in activated sludge, *Chemosphere*, **66** (9), 1643–1651.
- Kim, S.C. and Carlson, K.,** 2007. Temporal and spatial trends in the occurrence of human and veterinary antibiotics in aqueous and river sediment matrices, *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 50–57.
- Kimura, K., Toshima, S., Amy, G. and Watanabe, Y.,** 2004. Rejection of neutral endocrine disrupting compounds (EDCs) and pharmaceutical active compounds (PhACs) by RO membranes, *Journal of Membrane Science*, **245** (1-2), 71-78.
- Kosutic, K., Dolar, D., Asperger, D. and Kunst, B.,** 2007. Removal of antibiotics from a model wastewater by RO/NF membranes, *Separation and Purification Technology*, **53** (3), 244-249.
- Köck-Schulmeyer, M., Villagrasa, M., López de Alda, M., Céspedes-Sánchez, R., Ventura, F. and Barceló, D.,** 2013. Occurrence and behavior of pesticides in wastewater treatment plants and their environmental impact, *Sci Total Environ.*, **458**, 466–476.
- Körner, S., Lyatuu, G.B. and Vermaat, J.E.,** 1998. The influence of *Lemna gibba* L. on the degradation of organic material in duckweed-covered domestic wastewater, *Wat. Res.*, **32**, 3092-3098.
- Kulis, J., McQuillan, D., Chapman, T., Mawhinney, D. and Meyerhein, R.,** 2003. Antibiotics in New Mexico wastewater and ground water, Reporting Status or Progress, New Mexico, September 22.
- Kümmerer, K.,** 2009. Antibiotics in the aquatic environment-A review Part I, *Chemosphere*, **75**, 417–434.
- Lagier, T., Femillade, G. and Matejka, G.,** 2000. Interactions between copper and organic macromolecules determination of conditional complexation constants, *Agronomie*, **20**, 537-546.
- Landolt, E.,** 1986. The family of *Lemnaceae*- a monographic study, Vol. 1, 566p. *Veröffentlichungen des geobotanischen Institutes der ETH Zuerich*, Stiftung Ruebel, 71.
- Landolt, E. and Kandeler, R.,** 1987. The family of *Lemnaceae*- a monographic study. Veröf. entlichen des Geobotanisches institutes der Edg. Tech. Hochschule, *Stiftung Ruebel*, Zuerich, 638.
- Le-Minh, N., Khan S.J., Drewes J.E. and Stuetz R.M.,** 2010. Fate of antibiotics during municipal water recycling treatment processes, *Water research*, **44**, 4295-4323.

- Li, B., Zhang, T., Xu, Z.Y. and Fang, H.H.P.,** 2009. Rapid analysis of 21 antibiotics of multiple classes in municipal wastewater using ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, **645** (1-2), 64-72.
- Li, J.D., Cai, Y.Q., Shi, Y.L., Mou, S.F. and Jiang, G.B.,** 2007. Determination of sulfonamide compounds in sewage and river by mixed hemimicelles solid-phase extraction prior to liquid chromatography-spectrophotometry, *Journal of Chromatography A*, **1139** (2), 178-184.
- Li, B. and Zhang, T.,** 2011. Mass flows and removal of antibiotics in two municipal wastewater treatment plants, *Chemosphere*, **83**, 9, 1284-1289.
- Li, K., Yediler, A., Yang, M., Schulte-Hostede, S. and Wong, M.H.,** 2008. Ozonation of oxytetracycline and toxicological assessment of its oxidation by-products, *Chemosphere*, **72**, 473–478.
- Li, S.Z., Li, X.Y. and Wang, D.Z.,** 2004. Membrane (RO-UF) filtration for antibiotic wastewater treatment and recovery of antibiotics, *Separation and Purification Technology*, **34** (1-3), 109-114.
- Li, G., Zhang D.,Wanga, M., Huanga, J., Huanga, L.,** 2013. Preparation of activated carbons from *Iris tectorum* employing ferric nitrate as dopant for removal of tetracycline from aqueous solutions, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **98**, 273–282.
- Lillenberg, M., Herodes, K., Kipper, K. and Nei, L.,** 2010. Plant Uptake of some Pharmaceuticals from Fertilized Soils, *Proceedings of the 2010 International Conference on Environmental Science and Technology*, 161-165.
- Lin, A.Y.C., Yu, T.H. and Lateef, S.K.,** 2009. Removal of pharmaceuticals in secondary wastewater treatment processes in Taiwan, *J. Hazard Mater*, **167**, 1163–1169.
- Lindberg, R.H., Wennberg, P., Johansson, M.I., Tysklind, M. and Andersson, B.A.,** 2005. Screening of human antibiotic substances and determination of weekly mass flows in five sewage treatment plants in Sweden, *Environ. Sci. Technol.*, **39** (10), 3421-3429.
- Liu, L., Liu, C., Zheng, J., Huang, X., Wang, Z., Liu, Y., Zhu, G.,** 2013. Elimination of veterinary antibiotics and antibiotic resistance genes from swine wastewater in the vertical flow constructed wetlands, *Chemosphere*, **91**, 1088–1093.
- Löffler, D. and Ternes, T.A.,** 2003. Analytical method for the determination of the aminoglycoside gentamicin in hospital wastewater via liquid chromatography-electrospray-tandem mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, **1000** (1-2), 583-588.

- Luo, Y., Guo, W., Ngo, H.H., Nghiem, L.D., Hai, F.I., Zhang, J., Liang, S. and Wang, X.C.,** 2014. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment, *Science of The Total Environment*, **473–474**, 619-641.
- MacCarthy, P.,** 2001. The principles of Humic Substances, *Soil Science*, **166**, 11, 738-751.
- Mader, J.C.,** 2004. Differential in vitro development of in florescences in long and short day *Lemna* spp.:involvement of ethylene and polyamines, *J. Plant Physiol.*, **161**, 653-663.
- Maki, T., Hasegawa, H., Kitami, H., Fumoto, K., Munekage, Y. and Ueda, K.,** 2006. Bacterial degradation of antibiotic residues in marine fish farm sediments of Uranouchi Bay and phylogenetic analysis of antibiotic-degrading bacteria using 16S rDNA sequences, *Fisheries Sci.*, **72**, 811–820.
- Matamoros, V., Arias, C.A., Nguyen, L.X., Salvadó, V. and Brix, H.,** 2012. Occurrence and behavior of emerging contaminants in surface water and a restored wetland, *Chemosphere*, **88**, 1083–1089.
- Matamoros, V. and Salvadó, V.,** 2012. Evaluation of the seasonal performance of a water reclamation pond-constructed wetland system for removing emerging contaminants, *Chemosphere*, **86**, 111–117.
- Matamoros, V., Bayona, J.M.,** 2006. Elimination of pharmaceuticals and personal care products in subsurface flow constructed wetlands, *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 5811–5816.
- Maywald, F. and Weigel, H.J.,** 1997. Biochemistry and molecular biology of heavy metal accumulation in higher plants, *Landbauforschung Volkenrode*, **47** (3), 103-126.
- McCracken, R.J., John, W., Blanchflower, W.J., Hagaan, S.A. and Kennedy, D.G.,** 1995. Simultaneous determination of oxytetracycline, tetracycline and chlortetracycline in animal tissues using high-performance liquid chromatography post-column derivatization with aluminium and fluorescence detection, *Analyst*, **120**, 1763-1766.
- Memon, A.R., Aktoprakligül, D., Özdemir, A. and Vertii, A.,** 2001. Heavy metal accumulation and detoxification mechanisms in plants, *Turkish Journal of Botany*, **25**, 111-121.
- Mersmann, P.,** 2003. Transport und Sorptionsverhalten der Arzneimittelwirkstoffe Carbamazepin, Clofibrinsäure, Diclofenac, Ibuprofen und Propyphenazon in der wassergesättigten und –ungesättigten Zone, Dissertation am Institut für Angewandte Geowissenschaften der Technischen Universität Berlin.

- Miao, X.S., Bishay, F., Chen, M. and Metcalfe, C.D.,** 2004. Occurrence of antimicrobials in the final effluents of wastewater treatment plants in Canada, *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 3533–3541.
- Minh, T.B., Leung, H.W., Loi, I.H., Chan, W.H., So, M.K., Mao, J.Q., Choi, D., Lam, J.C., Zheng, G., Martin, M., Lee, J.H., Lam, P.K. and Richardson, B.J.,** 2009. Antibiotics in the Hong Kong metropolitan area: Ubiquitous distribution and fate in Victoria Harbour, *Mar. Pollut. Bull.*, **58** (7) 1052-1062.
- Miranda, G., Quiroz, A. and Salazar, M.,** 2000. Cadmium and lead removal from water by the duckweed. *Lemna gibba* L. (*Lemnaceae*), *Hidrobiologica*, **10**, 7-12.
- Mirsal, I.A.,** 2004. Soil Pollution: Origin, Monitoring, Restoration. *Springer Verlag*, Heidelberg, s.252. ISBN 3-540-40143-1.
- Mkandawire, M. and Dudel, E.G.,** 2005. Assignment of *Lemna gibba* L. (duckweed) bioassay for in situ ecotoxicity assesment, *Aquat. Ecol.*, **39**, 151-165.
- Morales, N., Arevalo, K., Ortega, J., Briceno, B., Anderade, C. and Morales, E.,** 2006. pH and nitrogen source as modulators of growth macrofita *Lemna* sp., *Rev. Fac. Agron. (LUZ)*, 65-77.
- Morse, A. and Jackson, A.,** 2004. Fate of amoxicillin in two water reclamation systems, *Water Air and Soil Pollution*, **157** (1-4), 117-132.
- Munir, M., Wong, K. and Xagorarakis, I.,** 2011. Release of antibiotic resistant bacteria and genes in the effluent and biosolids of five wastewater utilities in Michigan, *Water Res.*, **45**, 681–93.
- Munir, M. and Xagorarakis, I.,** 2011. Levels of antibiotic resistance genes in manure, biosolids, and fertilized soil, *J. Environ Qual.*, **40**, 248-255.
- Muradov, N., Taha, M., Miranda, A.F., Kadali, K., Gujar, A., Rochfort, S., Stevenson, T., Ball, A.S. and Mouradov, A.,** 2014. Dual application of duckweed and azolla plants for wastewater treatment and renewable fuels and petrochemicals production, *Biotechnology for Biofuels*, **7**, 7-30.
- OECD.,** 2006. *Lemna* sp.growth inhibition test. Guideline 221, Paris, France: Organisation for Economic Co-operation and Development.
- Oka, H., Ikai, Y., Kawamura, N., Yamada, M., Harada, K., Ito, S. and Suzuki, M.,** 1989. Photodecomposition products of tetracycline in aqueous solution, *J. Agric. Food Chem.*, **37**, 226–231.
- Ouaissa, Y.A., Chabani, M., Amrane, A. and Bensmaili, A.,** 2014. Removal of tetracycline by electrocoagulation: Kinetic and isotherm modeling through adsorption, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2**, 177–184.

- Öner, M., 1992.** Genel Mikrobiyoloji, Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kitaplar Serisi **94**, İzmir, 231-245.
- Özay, C. and Mammadov, R., 2013.** Ağır metaller ve süs bitkilerinin fitoremediasyonda kullanılabilirliği, *BAÜ Fen Bil. Enst. Dergisi*, **15**, (1), 67-76.
- Park, N., Vanderford, B.J., Snyder, S.A., Sarp, S., Kim, S.D. and Cho, J., 2009.** Effective controls of micropollutants included in wastewater effluent using constructed wetlands under anoxic condition, *Ecol. Eng.*, **35**, 418–423.
- Pena, A., Lino, C.M., Alonso, R. and Barcelo, D., 2007.** Determination of tetracycline antibiotic residues in Edible Swine tissues by liquid chromatography with spectrofluorometric detection and confirmation by mass spectrometry, *J. Agric. Food Chem.*, **55**, 4973–4979.
- Pomati, F., Netting, A.G., Calamari, D. and Neilan, B.A., 2004.** Effects of erythromycin, tetracycline and ibuprofen on the growth of *Synechocystis* sp. and *Lemna minor*, *Aquat. Toxicol.*, **67**, (4), 387–396.
- Putra, E.K., Pranowo, R., Sunarso, J., Indraswati, N. and Ismadji, S., 2009.** Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: mechanisms, isotherms and kinetics, *Water Research*, **43** (9), 2419-2430.
- Quiang, Z. and Adams, C., 2004.** Potentiometric determination of acid dissociation constants (pK(a)) for human and veterinary antibiotics, *Water Research*, **38** (12), 2874-2890.
- Radjenovic, J., Godehardt, M., Petrovic, M., Hein, A., Farre, M., Jekel, M. and Barcelo, D., 2009.** Evidencing generation of persistent ozonation products of antibiotics roxithromycin and trimethoprim, *Environmental Science & Technology*, **43** (17), 6808-6815.
- Ramkens, P., Bouwman, L., Japonya, J. And Asaaisma, L., 2002.** Potentials and drawbacks of chelate-enhanced phytoremediation of soils, *Enviros. Pol.*, **116**, 109 -121.
- Reddersen, K., Heberer T. and Dünnebier U., 2002,** Identification and significance of phenazone drugs and their metabolites in ground-and drinking water, *Chemosphere*, **49**, 539-544.
- Reed, S.C., Middlebrooks, E.J. and Crites, R.W., 1988.** Natural Systems for Waste Management and Treatment, *McGraw-Hill*, New York.
- Reinthal, F.F., Posch, J., Feierl, G., Wust, G., Haas, D., Ruckebauer, G., et al., 2003.** Antibiotic resistance of *E. coli* in sewage and sludge, *Water Res.*, **37**, 1685–1690.

- Renew, J.E. and Huang, C.H.,** 2004. Simultaneous determination of fluoroquinolone, sulfonamide, and trimethoprim antibiotics in wastewater using tandem solid phase extraction and liquid chromatography-electrospray mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, **1042** (1-2), 113-121.
- Reyes-Contreras, C., Matamoros, V., Ruiz, I., Soto, M. and Bayona, J.M.,** 2011. Evaluation of PPCPs removal in a combined anaerobic digester-constructed wetland pilot plant treating urban wastewater, *Chemosphere*, **84**, 1200–1207.
- Rivera-Utrilla, J., Prados-Joya, G., Sanchez-Polo, M., Ferro- Garcia, M.A. and Bautista-Toledo, I.,** 2009. Removal of nitroimidazole antibiotics from aqueous solution by adsorption/bioadsorption on activated carbon, *Journal of Hazardous Materials*, **170** (1), 298-305.
- Rizzi, L., Petruzzelli, G., Poggio, G. and Vigna Guidi, G.,** 2004. Soil physical changes and plant availability of Zn and Pb in a treatability test of phytostabilization, *Chemosphere*, **57**, 1039-1046.
- Robberson, K.A., Waghe, A.B., Sabatini, D.A. and Butler, E.C.,** 2006. Adsorption of the quinolone antibiotic nalidixic acid onto anion-exchange and neutral polymers, *Chemosphere*, **63** (6), 934-941.
- Robinson, B.H., Mills, T.M., Petit, D., Fung, L.E., Green, S.R. and Clothier, B.E.,** 2000. Natural and induced cadmium – accumulation in poplar and willow: implications for phytoremediation, *Plant Soil*, **227**, 301-306.
- Sagner, S., Kneer, R., Wanner, G., Cosson, J.P., Deus-Neumann, B., and Zenk, M.,** 1998. Hyperaccumulation, complexation and distribution of nickel in *Sebertia acuminata*, *Phytochemistry*, **47** (3), 339–347.
- Saltoğlu, N.,** 2005. Antibiyotiklere direnç problemi ve etkileri, *Klimik dergisi*, **18** (1), 178-181.
- Samuelson, O.B.,** 1989. Degradation of oxytetracycline in seawater at two different temperatures and light intensities, and the persistence of oxytetracycline in the sediment from a fish farm, *Aquaculture*, **83**, 7–16.
- Sanchez Villavicencio, M., Alvares Silva, C. and Arce, G.M.,** 2007. Boron toxicity in *Lemna gibba*, *Hidrobiologica*, **17**, 1-6.
- Sarmah, A.K., Meyer, M.T. and Boxall, A.B.A.,** 2006. A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment, *Chemosphere*, **65**, 725–759.
- Saygıdeğer, S.,** 1996. *Lemna gibba* L. ve *Lemna minör* L.'nin Morfolojik Anatomik, Ekolojik ve Fizyolojik Özellikleri, **8**, 1-11.

- Scheer, C., Simon, M., Spranger, J. and Baungartner, S.,** 2008. Test system stability and natural variability of a *Lemna gibba* L. bioassay, *PlusOne*, **3**, 1-7.
- Schentag, J.J.,** 1995. Understanding and managing microbial resistance in institutional setting, *Am J. Health Syst. Pharm.*, **52** (2), 9-14.
- Schlüsener, M.P., Bester, K. and Spiteller, M.,** 2003. Determination of antibiotics such as macrolides, ionophores and tiamulin in liquid manure by HPLC-MS/MS, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **375** (7), 942-947.
- Schwartz, C., Echevarria, G. and Morel, J.L.,** 2003. Phytoextraction of cadmium with *Thlaspi caerulescens*, *Plant and Soil*, **249** (1), 27-35.
- Segura, P.A., Garcia-Ac, A., Lajeunesse, A., Ghosh, D., Gagnon, C. and Sauve, S.,** 2007. Determination of six anti-infectives in wastewater using tandem solidphase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry, *Journal of Environmental Monitoring*, **9** (4), 307-313.
- Shafrir, M. and Avisar, D.,** 2012. Development Method for Extracting and Analyzing Antibiotic and Hormone Residues from Treated Wastewater Sludge and Composted Biosolids, *Water, Air & Soil Pollution*, **223** (5) , 2571-2587.
- Shi, L., Zhou, X.F., Zhang, Y.L. and Gu, G.W.,** 2009. Simultaneous determination of 8 fluoroquinolone antibiotics in sewage treatment plants by solid-phase extraction and liquid chromatography with fluorescence detection, *Water Science and Technology*, **59** (4), 805-813.
- Shlaes, D.M, Binczewski, B. and Rice, L.B.,** 1993. Emerging antimicrobial resistance and the immunocompromised host, *Clin. Infect. Dis.*, **39**, 718-722.
- Skillikorn, P., Spira, W. and Journey, W.,** 1993. Duckweed Aquaculture a New Aquatic Farming System for Developing Countries, *The World Bank, Washington, DC*, p68.
- SKKY, (Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği),** 2004. T.C. Resmi Gazete, 31.12.2004 Tarih ve 25687 sayılı Resmi Gazete.
- Snyder, S.A., Westerhoff, P., Yoon, Y. and Sedlak, D.L.,** 2003. Pharmaceuticals, personal care products, and endocrine disruptors in water: implications for the water industry, *Environmental Engineering Science*, **20** (5), 449-469.
- Staehelin, J. and Hoigne, J.,** 1985. Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions, *Environmental Science & Technology*, **19** (12), 1206-1213.
- Stenkjaer, N.,** 2010. Duckweed for Water Cleaning and Energy Production, Nordic Folkecenter for Renewable Energy.

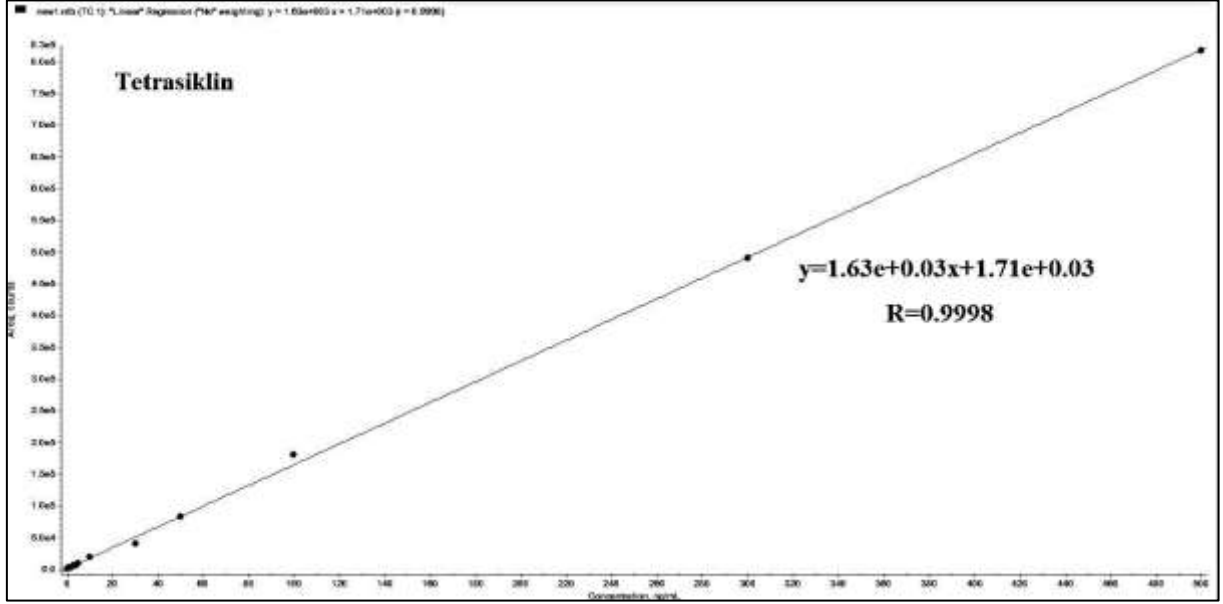
- Sukul, P., Lamshöft, M., Zühlke, S. and Spiteller, M.,** 2008. Photolysis of (14)Csulfadiazine in water and manure, *Chemosphere*, **71**, 717–725.
- Taşova, Y.,** 2010. Tetrasiklinden tigesikline, *Ankem Dergisi*, **24** (2), 36-44.
- Tchobanoglous, G. and Burton, F.L.,** 1991. Wastewater Engineering Treatment, Disposal, and Reuse, *McGraw-Hill, Inc.*, 1334p.
- Ternes, T.A.,** 1998. Occurrence of drugs in german sewage treatment plants and rivers, *Water Research*, **32** (11), 3245–3260.
- Ternes, T.A., Stuber, J., Herrmann, N., McDowell, D., Ried, A., Kampmann, M. and Teiser, B.,** 2003. Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater, *Water Research*, **37** (8), 1976-1982.
- Terzi, H. ve Yıldız, M.,** 2011. Ağır metaller ve fitoremediasyon: fizyolojik ve moleküler mekanizmalar, *AKÜ-FEBİD*, **11**, 1-22.
- Thiele-Bruhn, S.,** 2003. Pharmaceutical antibiotic compounds in soils, *Journal Plant Nutr. Soil Sci.*, **166**, 145-167.
- Tolls, J.,** 2001. Sorption of veterinary pharmaceuticals in soils: a review, *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 3397–3406.
- Topal, M. ve Arslan Topal, E.I.,** 2011. 2010-2011 Kış Sezonunda Elazığ Belediyesi Atıksu Arıtma Tesisinin Bazı Parametrelerle Değerlendirilmesi, *Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fen Bilimleri Dergisi*, **32** (2), 1-12.
- Topal, M., Karagözoğlu, B., Öbek, E. ve Arslan Topal, E.I.,** 2011. Bazı Su Mercimeklerinin Nutrient Gideriminde Kullanımı, *Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, **2** (4), 12-28.
- Topal, M., Uslu, G., Şahin, M. ve Arslan Topal, E.I.,** 2012. Elazığ Belediyesi Atıksu Arıtma Tesisi Giriş Sularında Antibiyotik Kalıntılarının Varlığının Araştırılması, *Tarih Kültür ve Sanat Araştırmaları Dergisi, Tüketim Toplumu ve Çevre Özel Sayısı*, **1** (4), 380-392.
- Turiel, E., Bordin, G. and Rodríguez, A.R.,** 2005. Study of the evolution and degradation products of ciprofloxacin and oxolinic acid in river water samples by HPLC–UV/ MS/MS–MS, *J. Environ. Monitor.*, **7**, 189–195.
- Türkdoğan, F.I. and Yetilmezsoy, K.,** 2009. Appraisal of potential environmental risks associated with human antibiotic consumption in Turkey, *Journal of Hazardous Materials*, **166**, 297-308.
- Türkoğlu, B.,** 2006. Toprak kirlenmesi ve kirlenmiş toprakların ıslahı, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, *Yüksek Lisans Tezi*, s.134., Adana.

- Vanderbroucke-Grauls, C.M.**, 1993. The threat of multiresistant microorganisms, *Eur J. Clin. Microbiol. Infect. Dis.*, **12** (1), 27-30
- Verlicchi, P., Galletti, A., Petrovic, M., Barceló, D., Al Aukidy, M. and Zambello, E.**, 2013. Removal of selected pharmaceuticals from domestic wastewater in an activated sludge system followed by a horizontal subsurface flow bed-analysis of their respective contributions, *Sci. Total Environ.*, **454-455**, 411-425.
- Vidali, M.**, 2001. Bioremediation an overview, Dipartimento di Chimica Inorganica, Metallorganica, e *Analitica*, Università di Padova Via Loredan, Italy.
- Vieno, N.M., Harkki, H., Tuhkanen, T. and Kronberg, L.**, 2007. Occurrence of pharmaceuticals in river water and their elimination a pilot-scale drinking water treatment plant, *Environmental Science & Technology*, **41** (14), 5077-5084.
- von Gunten, U.**, 2003. Ozonation of drinking water: part I. Oxidation kinetics and product formation, *Water Research*, **37** (7), 1443-1467.
- von Gunten, U., Janex-Habibi, M.-L., Ternes, A.T., and Weber, L.**, 2006. In: Ternes, T.A., Joss, A. (Eds.), Human Pharmaceutical, Hormones and Fragrances: The Challenge of Micropollutants in Urban Water Management, *IWA Publishing*, London, 293-322.
- Wang, W.**, 1990. Literature review on duckweed toxicity testing, *Environ. Res.*, **52**, 7-22.
- Wasay, S.A., Barrington, S.F. and Tokunaga, S.**, 1998. Remediation of Soils Polluted by Heavy Metals using Salts of Organic Acids and Chelating Agents, *Environmental Technology*, **19**, 4.
- Watkinson, A.J., Murby, E.J., Kolpin, D.W. and Costanzo, S.D.**, 2009. The occurrence of antibiotics in an urban watershed: From wastewater to drinking water, *Sci. Total Environ.*, **407** (8), 2711-2723.
- Watkinson, A.J., Murby, E.J., Costanza, S.D.**, 2007. Removal of antibiotics in conventional and advanced wastewater treatment: Implications for environmental discharge and wastewater recycling, *Water Research*, **41**, 4164-4176.
- Werner, J.J., Chintapalli, M., Lundeen, R.A., Wammer, K.H., Arnold, W.A. and McNeill, K.**, 2007. Environmental photochemistry of tylosin: efficient, reversible photoisomerization to a less-active isomer, followed by photolysis, *J. Agric. Food Chem.*, **55**, 7062-7068.
- Westerhoff, P., Yoon, Y., Snyder, S.A. and Wert, E.C.**, 2005. Fate of endocrine-disruptor, pharmaceutical, and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes, *Environmental Science & Technology*, **39** (17), 6649-6663.

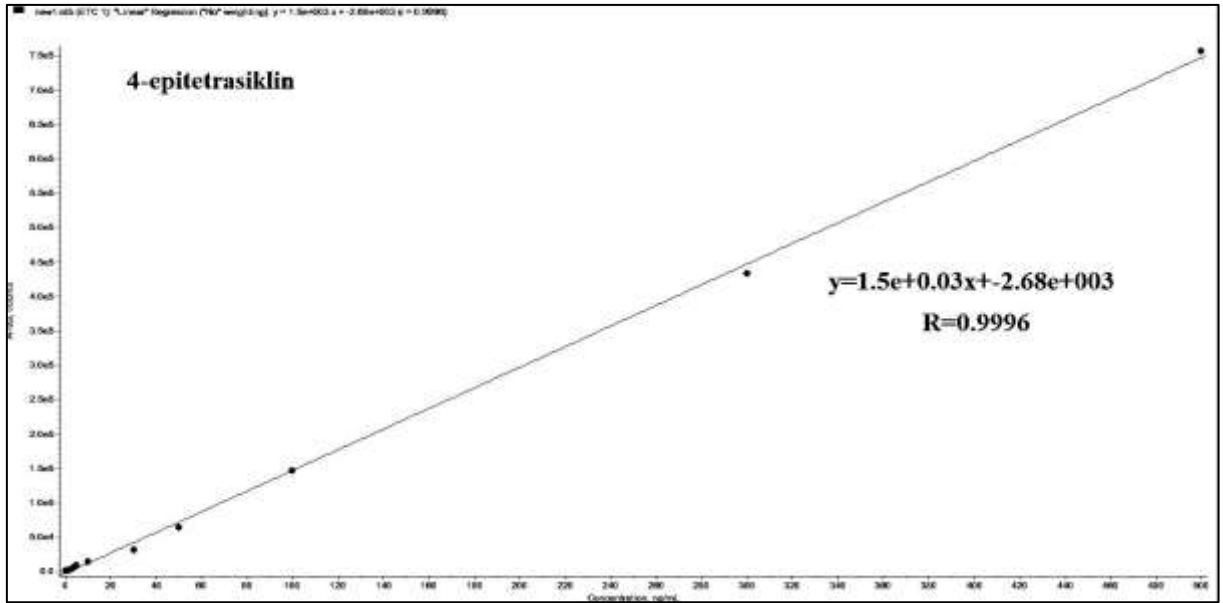
- Xiao, Y., Chang, H., Jia, A. and Hu, J.Y.,** 2008. Trace analysis of quinolone and fluoroquinolone antibiotics from wastewaters by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, **1214** (1-2), 100-108.
- Yang, S. and Carlson, K.H.,** 2004. Solid-phase extraction-highperformance liquid chromatography-ion trap mass spectrometry for analysis of trace concentrations of macrolide antibiotics in natural and waste water matrices, *Journal of Chromatography A*, **1038** (1-2), 141-155.
- Zhang, D.Q., Gersberg, R.M., Zhu, J., Hua, T., Jinadasa, K.B.S.N. and Tan, S.K.,** 2012. Batch versus continuous feeding strategies for pharmaceutical removal by subsurface flow constructed wetland, *Environ. Pollut.*, **167**, 124-131.
- Zhang, D.Q., Tan, S.K., Gersberg, R.M., Sadreddini, S., Zhu, J., Tuan, N.A.,** 2011. Removal of pharmaceutical compounds in tropical constructed wetlands, *Ecol. Eng.*, **37**, 460-464.
- Zhou, L.J., Ying, G.G., Liu, S., Zhao, J.L., Yang, B., Chen, Z.F. and Lai, H.J.,** 2013. Occurrence and fate of eleven classes of antibiotics in two typical wastewater treatment plants in South China, *Science of the Total Environment*, **452-453**, 365-376
- Zimmo, O.,** 2003. Nitrogen Transformations and Removal Mechanisms in Algal and Duckweed Waste Stabilisation Ponds, Doctoral Thesis, Academic Board of Wageningen University and the Academic Board of the International Institute for Infrastructural, Hydraulic and Environmental Engineering at Delft, The Netherlands.

EKLER

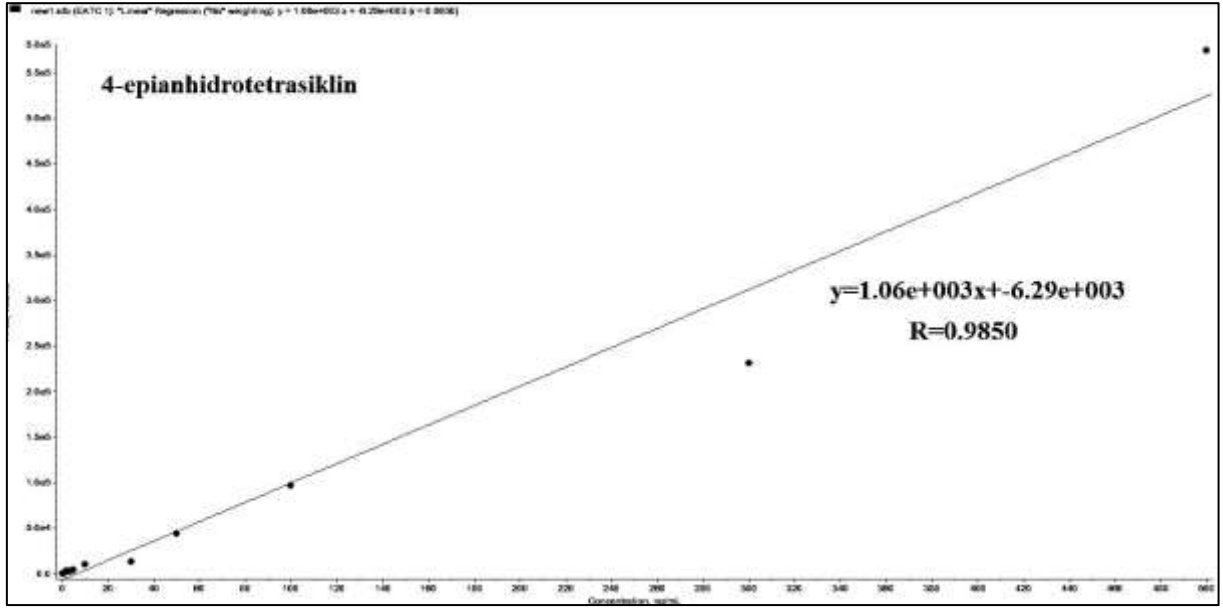
EK-1: TC için elde edilen kalibrasyon eğrisi



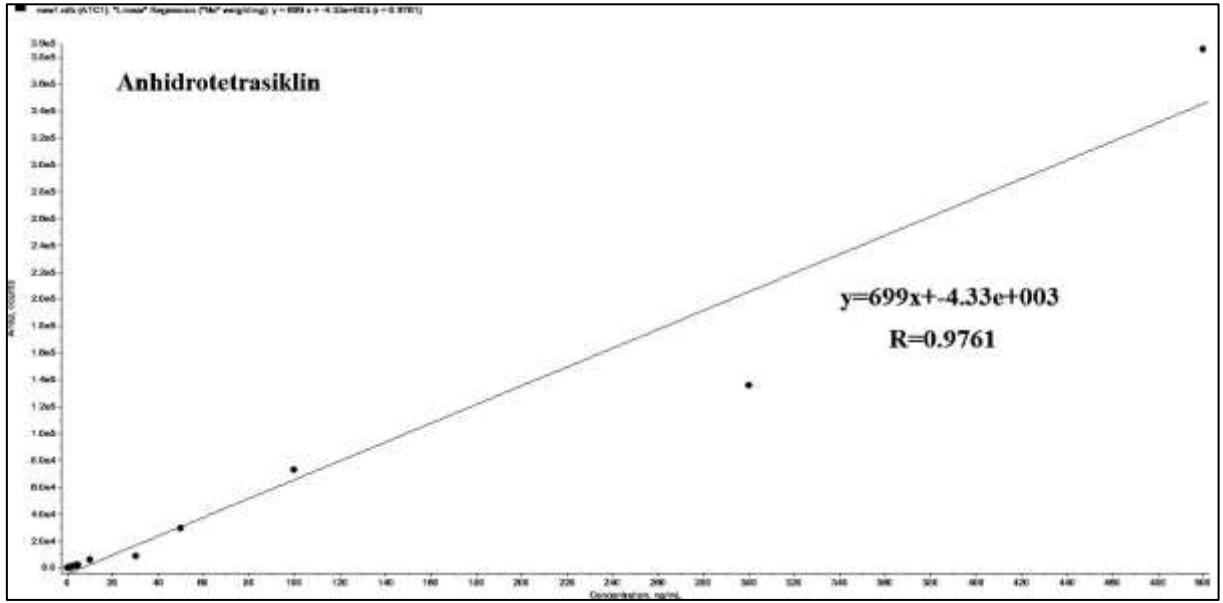
EK-2: ETC için elde edilen kalibrasyon eğrisi



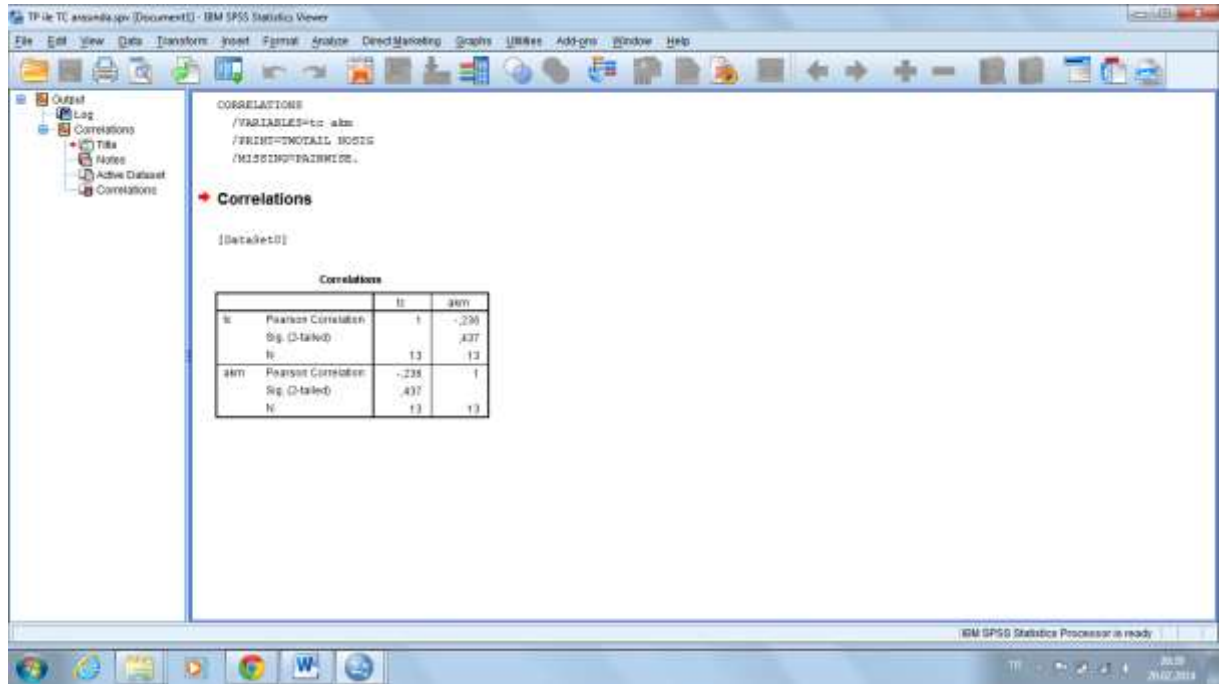
EK-3: EATC için elde edilen kalibrasyon eğrisi



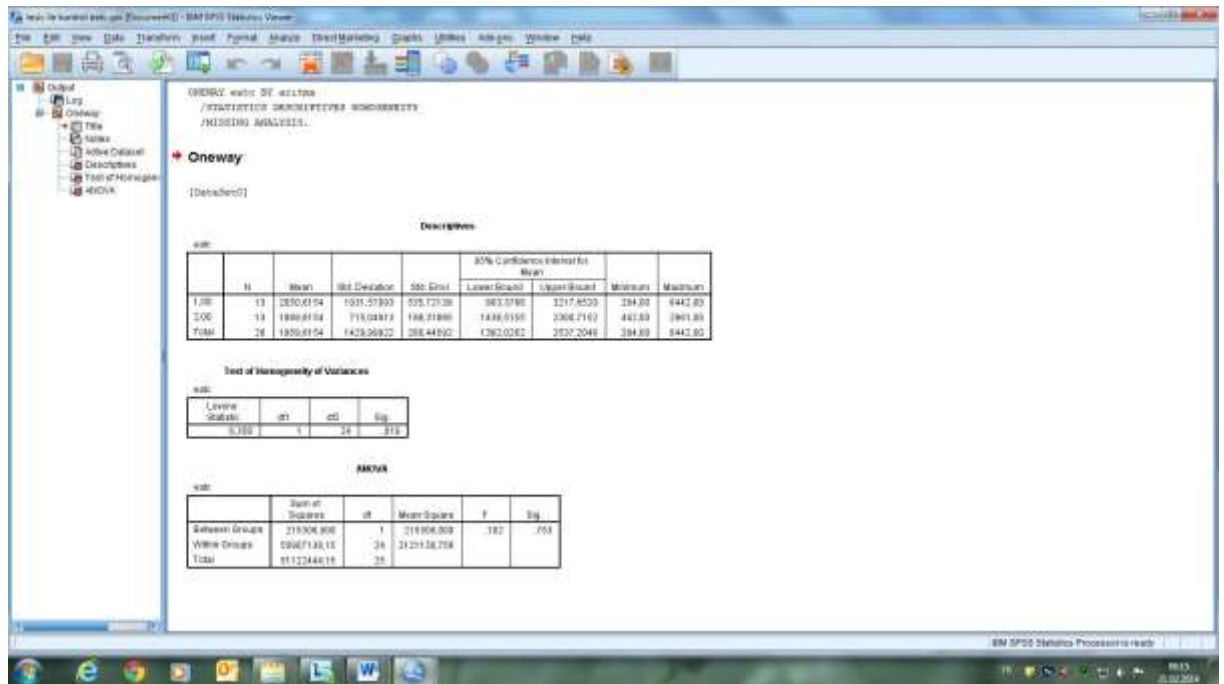
EK-4: ATC için elde edilen kalibrasyon eğrisi



EK-5: Çalışmamızda kullanılan istatistik programının bir görüntüsü



EK-6: Çalışmamızda kullanılan ANOVA istatistik programının bir görüntüsü



ÖZGEÇMİŞ

Murat TOPAL, 1984 yılında Sivas'ta doğdu. İlkokul, ortaokul ve lise eğitimini Sivas'ta tamamladı. Fırat Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nden 2006 yılında Bölüm Birincisi olarak mezun oldu. Askerlik görevini 2006-2007 yılları arasında İstanbul'da tamamladı. Askerlik görevi sırasında bir çok başarı belgesi ve plaket aldı. 2007 yılında Cumhuriyet Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak çalıştı. 2010 yılında Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde Yüksek Lisans eğitimini tamamladı. Aynı yıl içerisinde Elazığ İl Çevre ve Orman Müdürlüğü Su ve Toprak Bölümünde Yüksek Mühendis olarak çalıştı. 2010 yılında doktora eğitimine başladı. 2012 yılında DSİ 9. Bölge Müdürlüğü Etüt, Planlama ve Tahsisler Şube Müdürlüğünde Yüksek Mühendis olarak çalıştı. 2010 yılında doktora eğitimine başlayan TOPAL, 2014 yılında doktora eğitimini tamamladı. 2013 yılından itibaren DSİ. 9. Bölge Müdürlüğü, Havza Yönetimi, İzleme ve Tahsisler Şube Müdürlüğü'nde Su Kalitesi ve İzleme Başmühendisi olarak görev yapmaktadır. Evli ve bir çocuk babasıdır.