

**MEMBRAN-BİYOFİLM HİBRİT SİSTEMİNDE
OKSİTETRASİKLİN GİDERİM MEKANİZMASI**

Aytekın ÇELİK

Yüksek Lisans Tezi

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışmanı: Prof. Dr. Halil HASAR

HAZİRAN-2014

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MEMBRAN-BİYOFİLM HİBRİT SİSTEMİNDE OKSİTETRASİKLİN
GİDERİM MEKANİZMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Aytekin ÇELİK
(121112102)

Bölümü: Çevre Mühendisliği
Programı: Çevre Teknolojileri
Tez Danışmanı: Prof. Dr. Halil HASAR

HAZİRAN-2014

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MEMBRAN-BİYOFİLM HİBRİT SİSTEMİNDE OKSİTETRASİKLİN
GİDERİM MEKANİZMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Aytekın ÇELİK

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 08.07.2014

Tezin Savunulduğu Tarih: 01.08.2014

Tez Danışmanı:

Prof. Dr. Halil HASAR

Diğer Jüri Üyeleri:

Yrd. Doç. Dr. Özge HANAY

Yrd. Doç. Dr. Ramazan ORHAN

HAZİRAN-2014

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca ilminden faydalandığım, insani ve ahlaki değerleriyle de örnek edindiğim, yanında çalışmaktan onur duyduğuyum ve ayrıca tecrübelerinden yararlanırken göstermiş olduğu hoşgörü ve sabırdan dolayı değerli hocam Prof. Dr. Halil HASAR' a teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans tezimin hazırlanması esnasında, tezimin tüm aşamalarında daha önceden edindiği tecrübe ve bilgi birikimini kullanmaktan kaçınmayarak bana elinden gelen tüm yardımı yapan sayın hocam Yrd. Doç. Dr. M. Sara TUNÇ ve Dr. Ergin TAŞKAN'a ve tez çalışmam süresince neredeyse bütün işlerde bana yardımcı olan Ekrem AYDIN'a teşekkür ederim. Çalışma süresince bana gösterdiği sabırdan dolayı da değerli eşim Derya ÇELİK' e teşekkür ederim.

Ayrıca tez çalışmamda TUBİTAK 111Y261 nolu proje kapsamında maddi destek veren TUBİTAK'a da teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	I
İÇİNDEKİLER.....	II
ÖZET	IV
SUMMARY	V
ŞEKİLLER LİSTESİ	VI
TABLolar LİSTESİ	VIII
1. GİRİŞ	1
2. ANTİBİYOTİK ve ÇEVRESEL ETKİLERİ.....	2
2.1. Farmasotikler	2
2.1.1. Antibiyotiklerin Sınıflandırılması.....	2
2.2. Oksitetrasiklin ve Yan Ürünleri.....	3
2.2.1. Oksitetrasiklin.....	3
2.2.2. Oksitetrasiklin Yan (Parçalanma) Ürünleri	4
2.3. Antibakteriyel İlaçların Çevrede Bulunan Canlılar Üzerindeki Olumsuz Etkisi....	6
2.3.1. Antibakteriyel İlaçlara Karşı Bakterilerin Geliştirdiği Direnç	6
2.3.2. Diğer Etkiler (Antibakteriyel İlaçların Toksik Etkileri)	7
2.4. Antibakteriyel İlaçların Çevredeki Döngüsü	8
2.4.1. Antibakteriyel İlaçların Çevredeki Döngüsünü Etkileyen Faktörler	9
2.4.2. Abiyotik (Biyolojik Olmayan) Bozunma	10
2.4.3. Biyolojik Bozunma	10
2.4.4. Sorpsiyon	11
3. İLERİ ARITIM PROSESLERİ İLE ANTİBİYOTİK GİDERİMİ.....	13
3.1. Membran Filtrasyon.....	13
3.2. Adsorpsiyon Mekanizmaları ile Arıtım	14
3.2.1. Aktif Karbon	14
3.2.2. İyonik Adsorpsiyon	15
3.3. Klorlama	16
3.4. Ozonlama	17
3.5. UV.....	18
3.6. İleri Oksidasyon Prosesleri	18
3.7. Bitkiler Tarafından Alınma.....	19
3.8. Fotoliz	20
3.9. Hidroliz ve Termoliz.....	21

3.10.	Biyolojik Parçalanma.....	21
4.	MEMBRAN BİYOFİLM REAKTÖRÜ (MBfR).....	23
4.1.	Nitrat ve Perklorat Giderimi	23
4.2.	Selamat ve Nitrat Giderimi	24
4.3.	KOİ ve Nitrat Giderimi.....	25
4.4.	Arsenat Giderimi	25
4.5.	Krom (VI) Giderimi.....	26
4.6.	Nitrozodimetilamin Giderimi	28
5.	MATERYAL VE METOT	29
5.1.	Membran Biyofilm Reaktörler (MBfR).....	29
5.2.	Membran Biyofilm Reaktörlerin İşletime Alınması.....	30
5.3.1.	İşletim Şartları	30
5.3.2.	Akı Hesapları	31
5.4.	Sentetik Besleme Suyu	32
5.5.	Analitik Metotlar	33
5.6.	Oksitetrasiklin Ölçümleri.....	33
5.6.1.	HPLC ile ölçümler	33
5.6.2.	LC-MS/MS ile ölçümler	34
6.	BULGULAR ve TARTIŞMA	36
6.1.	Hidrojene Dayalı Membran Biyofilm Reaktörü (H ₂ -MBfR).....	37
6.1.1.	Birincil Elektron Alıcı Giderimi	37
6.1.2.	Oksitetrasiklin Giderimi	40
6.1.3.	Parçalanma Ürünleri	43
6.2.	Oksijene Dayalı (O ₂ -MBfR) Membran Biyofilm Reaktörü	49
6.2.1.	Birinci Elektron Verici Giderimi	49
6.2.2.	Oksitetrasiklin Giderimi	53
6.2.3.	Parçalanma Ürünleri	55
7.	SONUÇLAR.....	60
	KAYNAKLAR	61
	ÖZGEÇMİŞ	74

ÖZET

Oksitetrasiklinler (OTC), insan ve özellikle çiftlik hayvanlarının hastalıklarını önlemek ve gelişimlerini arttırmak için uygulanan geniş spektrumlu antibiyotiklerdendir. Bu çalışmada hem H_2 'ye hem de O_2 'ye dayalı MBfR'larda eş zamanlı oksitetrasiklin, NO_3^- ve NH_4-N giderimi çalışılmıştır. Hidrojene dayalı MBfR'da eş zamanlı OTC ve NO_3^- giderimi çalışılırken, O_2 'li reaktörde de eş zamanlı NH_4 ve OTC giderimi çalışılmıştır. Çalışma süresi boyunca H_2 'li reaktör için 0,4- 0,5 ppm OTC ve 20 ppm NO_3-N ile beslenirken, O_2 'li reaktörler için de 0,1-0,4 ppm OTC ve 20 ppm NH_4 ile beslenmiştir. Her iki reaktör gaz basınçları 2-6 psi aralığında işletilmiştir. H_2 'li reaktörlerde HRT 5-24 saat'de tutulurken, O_2 'liler de 7,5-24 saat'de tutulmuştur. H_2 'li reaktörlerde OTC akısı 0,4-10 $mg/m^2 \cdot g$ iken NO_3-N akısı 17,3-568 $mg/m^2 \cdot g$ olarak elde edilmiştir. O_2 'li reaktörlerde ise, OTC akısı 0,17-5 $mg/m^2 \cdot g$ iken NH_4^+-N akısı 17,4-420 $mg/m^2 \cdot g$ aralığında değişmiştir. Aynı zamanda H_2 'li reaktörlerde parçalanma ürünleri olan EPI - OTC, ALPHA - OTC, BETA - OTC sırasıyla maksimum 1, 30, 23 ppb olarak tesbit edilirken, O_2 'li reaktörlerde ise 1, 13, 4 ppb olarak bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: MBfR, OTC akısı, NO_3-N akısı, NH_4^+ akısı, oksitetrasiklin, Parçalanma Ürünleri, EOTC, ALPHA, BETA

SUMMARY

Removal Mechanism of Oxytetracycline in Membrane Biofilm (MBfR) Hybrid System

Oxytetracyclines are widely spectrum antibiotics applied to prevent illness and increase the growth of human and especially livestock animals. In this study, oxytetracycline removal has been simultaneously studied with nitrate reduction in H₂-MBfR and ammonium oxidation in O₂-MBfR. During experiments, while H₂-MBfR has been fed with 0,4-0,5 ppm OTC and 20 ppm NO₃-N, O₂-MBfR has been fed with 0,1-0,4 ppm OTC and about 20 ppm NH₄-N. The gas pressure was kept in range of 2-6 psi in both reactors. On the other hand, hydraulic retention time (HRT) were between 5-24 h in H₂-MBfR and 7,5-24 h in O₂-MBfR. Flux values varied in the range of 0,4-10 mg/m².d for OTC and 17,3-568 mg/m².d for NO₃-N in H₂-MBfR and 0,17-5 mg/m².d for OTC and 17,4-420 mg /m².d for NH₄-N in O₂-MBfR. The degradation products have been found as EOTC - OTC, ALPHA - OTC and BETA - OTC in the effluent, and measured to be 1, 30, 23 ppb in H₂-MBfR and 1, 13, 4 ppb in O₂-MBfR, respectively.

Key Words: MBfR, OTC flux, NO₃-N flux, NH₄⁺ flux, Oxytetracycline, Degradation product, EOTC, ALPHA, BETA

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Oksitetrasiklin Kimyasal Yapısı.....	3
Şekil 2.2.	Oksitetrasiklin Yan (Parçalanma) Ürünleri	4
Şekil 2.3.	İnsan ve Veterinerlik Kaynaklı Antibiyotiklerin Çevreye Taşınımı	4
Şekil 2.4.	Farmasotiklerin Kaynakları ve Taşınımı	9
Şekil 5.1.	Membran Biyofilm Reaktör (MBfR) Düzeneği.....	29
Şekil 5.2.	Membran Biyofilm Reaktör (MBfR)'lerin Çalışır Durumdaki Toplu Gösterimi.	29
Şekil 5.3.	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) ve Oksitetrasiklin (OTC) Kromotogramı	34
Şekil 5.4.	LC-MS/MS'in Çalışır Durumdaki Görüntüsü	35
Şekil 5.5.	LC/MS/MS'de Oksitetrasiklin Ara Ürün Araştırmasına Örnek Kromotogram Çalışmalarından Bazıları	35
Şekil 6.1.	Oksitetrasiklin İndirgenmesinin Gerçekleştiği H ₂ -MBfR'de Nitrat, Nitrit ve Denitrifikasyon Verim Değişimleri.	38
Şekil 6.2.	H ₂ 'li MBfR'da NO ₃ -N Akısı	38
Şekil 6.3.	Reaktör Giriş ve Çıkışında Oksitetrasiklin Değişimi.	40
Şekil 6.4.	Anaerobik Reaktörde OTC Akısı	41
Şekil 6.5.	O ₂ 'li ve H ₂ 'li MBfR'da OTC Akılarının Karşılaştırılması	41
Şekil 6.6.	Hidrolik Bekleme Süresi 15 saat, H ₂ Gaz Basıncı 4 ve 6 psi Olan Anaerobik Ortamdaki Parçalanma Ürünleri	44
Şekil 6.7.	Hidrolik Bekleme Süresi 10 saat, H ₂ Gaz Basıncı 2, 4 ve 6 psi Olan Anaerobik Ortamdaki Parçalanma Ürünleri	45
Şekil 6.8.	Hidrolik Bekleme Zamanı 7,5 saat, H ₂ gaz basıncı 2, 4 ve 6 psi Olan Biyofilm Temizlenmesi Öncesi Anaerobik Ortamdaki Parçalanma Ürünleri.....	46
Şekil 6.9.	Hidrolik Bekleme Zamanı 7,5 saat, H ₂ Gaz Basıncı 4 ve 6 psi Olan Biyofilm Temizlenmesi Sonrası Anaerobik Ortamdaki Parçalanma Ürünleri.....	47
Şekil. 6.10.	Hidrolik Bekleme Zamanı 5 saat, H ₂ gaz basıncı 2, 4 ve 6 psi Olan Anaerobik Ortamdaki Parçalanma Ürünleri	48
Şekil 6.11.	Oksitetrasiklin Yükseltgenmesinin Gerçekleştiği O ₂ -MBfR'da Amonyum, Nitrat ve Nitrit Değişimleri.....	51
Şekil 6.12.	Reaktör Giriş ve Çıkışında Oksitetrasiklin Değişimi.	51
Şekil 6.13.	OTC'nin Aerobik MBfR'daki Giderim Akısı	52
Şekil 6.14.	Aerobik MBfR'da Giderilen Amonyum Akısı	52
Şekil 6.15.	O ₂ -MBfR'da OTC ve NH ₄ -N Akısı	53
Şekil 6.16.	Sabit Hidrolik Bekleme Zamanına (18 saat) Karşılık 2, 4 ve 6 psi O ₂ Gaz Basıncındaki Parçalanma Ürünleri	56

Şekil 6.17.	Sabit Hidrolik Bekleme Zamanına (15 saat) Karşılık 2, 4 ve 6 psi O ₂ Gaz Basıncındaki Parçalanma Ürünler	57
Şekil 6.18.	Sabit Hidrolik Bekleme Zamanına (10 saat) Karşılık 2, 4 ve 6 psi O ₂ Gaz Basıncındaki Parçalanma Ürünleri	58
Şekil 6.19.	Sabit Hidrolik Bekleme Zamanına (7,5saat) Karşılık 6 psi O ₂ Gaz Basıncındaki Parçalanma Ürünleri	59

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 2.1.	Antibiyotiklerin Çevrede Bulunuşları.....	5
Tablo 2.2.	Bazı Antibakteriyel İlaç Gruplarının Etki Mekanizmaları ve Mikroorganizmaların Direnc Şekilleri.....	7
Tablo 5.1.	Membran Biyofilm Reaktör Modülünün Fiziksel Özellikleri	30
Tablo 5.2.	H ₂ - MBfR’da İşletim Şartları.....	31
Tablo 5.3.	O ₂ -MBfR’da İşletim Şartları.....	31
Tablo 5.4.	Sentetik Besleme Suyu Bileşimi.....	32
Tablo 5.5.	Eser Mineral Çözelti Bileşimi	32

1. GİRİŞ

Antibiyotikler, insan ve hayvanları tedavi edici birçok bileşikler için kullanılan genel bir ifadedir. Oksitetrasiklinler (OTC), insan ve özellikle çiftlik hayvanlarının hastalıklarını önlemek ve gelişimlerini arttırmak için uygulanan geniş spektrumlu antibiyotiklerdendir. OTC'nin apolar ve hidrofobik bir bileşik olduğu bilinmektedir. OTC'nin hidrofobik olması sebebiyle doğal sularda zamanla mikroorganizmalar üzerinde birikebilir ve toksik etki oluşturma ihtimali yüksektir. OTC doğal sularda ng/l seviyesinde bulunmaktadır. Yapılan çalışmalar, klasik aktif çamur sisteminde OTC'nin yalnızca az bir miktarının mikroorganizma ile metabolik reaksiyonlara girdiğini göstermektedir. Bildiğimiz kadarıyla karmaşık yapıdaki OTC'yi şu ana kadar biyolojik parçalanma ile giderebilen bir çalışma literatürde bulunmamaktadır.

Membran biyofilm prosesinde mikroorganizmalar membranların üzerine tutunarak artımı gerçekleştirirler. Bu proseslerde gaz substratı membran fiberlerinin içinden geçerek etkin bir şekilde biyofilme ulaşır. Gazı etkin bir şekilde kullanan mikroorganizma çözünmüş kirleticileri gidermektedir. MBfR sistemlerinde uygulanan gaz suda kabarcık oluşturmada kullanmaları sebebiyle ekonomik bir kazanç sağlamaktadır. Bu sistemler kabarcıksız sistemler olarak da adlandırılırlar. Bu sistemlerde gaz olarak O_2 ve H_2 kullanılabilir. Biyofilm destekleyici olarak kullanılan membranlar, gazı fiber boyunca difüze edecek şekilde dizayn edilmiştir. MBfR sistemleri suda oksitlenmiş birçok kirleticiyi inorganik elektron verici olan H_2 'yi kullanarak gidermiştir. Bu Çalışmada H_2 'ye dayalı MBfR'da oksitlenmiş azot olan nitrat ve oksitlenmiş tetrasiklin olan oksitetrasiklin çalışılmıştır. Yapılan çalışmalar oksitlenmiş kirleticilerin MBfR'da redüksiyonunun başarılı bir şekilde H_2 -MBfR sistemiyle giderilebilmiştir. Bu çalışmada NO_3-N ve oksitetrasiklin eş zamanlı olarak başarılı bir şekilde giderildiği tespit edilmiştir. Ayrıca, benzer şekilde O_2 -MBfR'da amonyum ve OTC oksidasyonu da çalışılmıştır. Böylece H_2 ve O_2 'ye dayalı MBfR'lar karşılaştırılmıştır. Sonuçlar, klasik aktif çamur sisteminden hemen sonra azotlu bileşiklerin giderimi ve antibiyotik giderimi için kullanılabilecek bir alternatif olduğunu göstermiştir.

2. ANTİBİYOTİK ve ÇEVRESEL ETKİLERİ

2.1. Farmasotikler

Antibiyotikler / antibakteriyel ilaçlar, ağrı kesiciler ve ateş düşürücü ilaçlar, antiepileptik ilaçlar, sitostatik ilaçlar, beta - blokerler, kandaki yağı düzenleyici ilaçlar ve sentetik steroidler çeşitli araştırmacılar tarafından sularda bulunan ilaçlardır. Yaygın kullanımları nedeniyle ağrı kesiciler/ateş düşürücüler ve antibiyotikler çevrede bulunuşları burada ayrıntılı olarak ele alınmıştır.

Çeşitli endüstrilerde ilaç sektörü için kimyasal ham madde üretilmektedir. İlaç endüstrisi tarafından oluşturulan atıksuların ana kaynakları; kimyasal atıksular (formülasyon tesisi), tesis içi temizlik, laboratuvar atıkları ve döküntüleridir. Formülasyon tesisi atıksuları düşük ve orta derecede BOİ₅, KOİ ve toplam askıda katı madde içermelerine rağmen (Alaton ve Gürses, 2003) içerdikleri dirençli (kararlı) yapıları kimyasallardan dolayı biyolojik olarak bozunmaları düşüktür. Biyolojik olarak bozunmayan, madde konsantrasyonu yüksek olan antibiyotik formülasyon atıksuları doğrudan biyolojik arıtmaya verildiğinde iyi bir arıtma verimi elde edilemez. Tam olarak arıtilamayan bu atıksular kanalizasyon sistemine verilmekte oradan da alıcı ortama ulaşmaktadırlar. Hastanelerde tedavi ve sterilizasyon amacıyla pek çok kimyasal madde kullanılmaktadır. Ayrıca laboratuvarlarda araştırma ve tahliller için de değişik kimyasallar kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra röntgen filmi çekimlerinde ve bazı özel hastalıkların tedavilerinde de radyoaktif maddelerin kullanıldığı bilinmektedir (Kümmerer ve Al-Ahmad, 1997; Kümmerer ve ark., 1998; Kümmerer ve Al-Ahmad, 2000; Kümmerer, 2001).

2.1.1. Antibiyotiklerin Sınıflandırılması

Antibiyotikler genel olarak 9 ana başlık altında sınıflandırılmaktadır.

- β-Laktamlar: penisilin (amoksisilin), sefalofosporin, monobaktam,
- Tetrasiklinler: oksitetrasiklin ve tetrasiklinler,
- Makrolid antibiyotikler: eritromisin,
- Aminoglikozidler: gentamisin, tobramisin, amikasin,
- Kinolonlar: siprofloksasin,
- Linkosamidler: klindamisin,
- Oksazolidler: linezolid,
- Sülfam antibiyotikler: sülfisozazol,
- Sasilik peptidler: vankomisin, polimiksinler,

β -Laktam antibiyotikler geniş spektrumlu olup, gram pozitif ve negatif organizmalardan kaynaklanan enfeksiyonların tedavisinde yoğun bir şekilde kullanılmaktadır (Cass ve ark., 2003). Eritromisin, fermentasyon sırasında *S. Erythreas* tarafından üretilen kompleks bir antibiyotiktir (Kim ve ark., 2007). Tetrasiklinler insan ve veterinerlikte tedavi amaçlı kullanılmakta olup özellikle çiftlik hayvanlarının gelişimi ile sağlıkları için yoğun bir şekilde kullanılmaktadır (Sanderson ve ark., 2005).

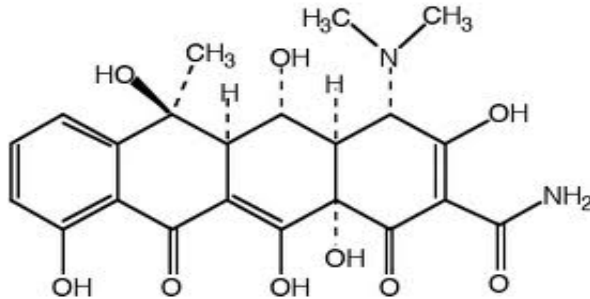
Antibiyotikler, doğada, bakteriler ya da mantarlar tarafından üretilir. Bu canlıların antibiyotik üretilip bulundukları ortama salma nedenleri, diğer türlerle besin yarışı içinde olmalarıdır. Bu yüzden, bulundukları ortamda, kendilerinden başka organizmaların yok olmalarını ya da daha fazla büyümelerini engelleyen antibiyotik maddeleri üretirler. Antibiyotikler etki mekanizmalarına ve kimyasal yapılarına göre sınıflandırılmaktadır. Etki mekanizmalarına göre: hücre duvarı sentezini engelleyenler, protein sentezini engelleyenler ve nükleik asitlere etki edenler şeklinde sıralanmaktadır.

2.2. Oksitetrasiklin ve Yan Ürünleri

2.2.1. Oksitetrasiklin

Bazı *Streptococcus rimosus* suşlarının fermentasyon ürünüdür. Pek çok ortak patojen bakterilere karşı diğer tetrasiklinlere oranla genellikle daha zayıf bir aktivite gösterirler (Kayaalp, 1998).

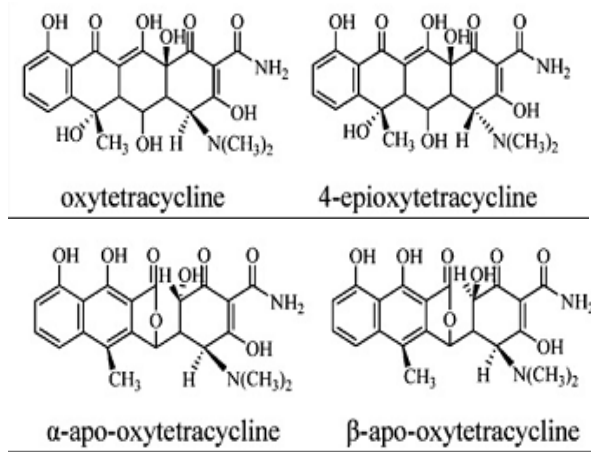
Veterinerik amaçlar için en yaygın kullanılan antibiyotiklerden biri tetrasiklinlerdir. Oksitetrasiklin (OTC)'de bu grubun bir üyesidir. Ayrıca insanlarda biyolojik olarak aktiftir. OTC tespitinin öncelikli endişesi, her ne kadar düşük konsantrasyonlarda olsa da yüzey sularında bulunmalarıdır. Bunun yanı sıra OTC kalıntılarının çevrede kararlılığı da bakterilerin tetrasiklin direncine katkıda bulunabilir (Witte, 2000).



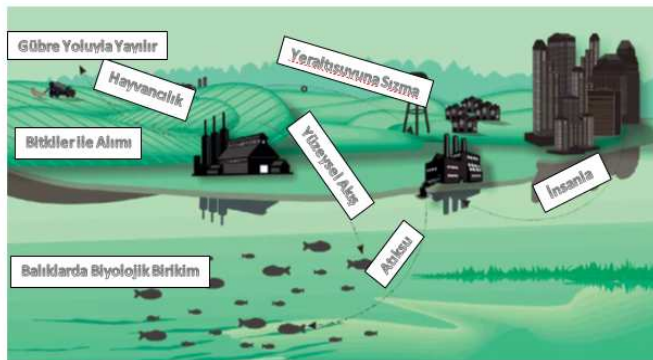
Şekil 2.1. Oksitetrasiklin Kimyasal Yapısı

2.2.2 Oksitetrasiklin Yan (Parçalanma) Ürünleri

Antibakteriyel ilaç metabolitlerinin antibakteriyel etkinliği ana bileşiğe göre düşük olmakla birlikte önemli düzeyde olabilmektedir (Halling, Sengelov, Tjornelund, 2002). Bu nedenle, teorik olarak ETC, EATC, ECTC, EACTC ve EOTC gibi 4-epitetrasiklin grubu metabolitler (C-4 pozisyonları değişmiş) ve ter-OTC'nin (C-4 pozisyonu değişmiş) ana bileşiğe göre daha az antibakteriyel etkinliğe sahip olduğu kabul edilmektedir. Ancak α - ve β -Apo-OTC gibi bozunma ürünlerinde meydana gelen herhangi bir değişiklik antibakteriyel etkiyi değiştirmez. Bazı bozunma ürünlerinin (ATC, EATC, ACTC ve ECTC) tüm dirençli bakteri ve *Bacillus* türlerine karşı toksik etkisi gözlenir. Bu toksik etkinin nedeni, tetrasiklinlerin atipik formu olan bozunma ürünlerinin ana bileşikten farklı olarak bakteriyostatik değil, bakterisit bir etki oluşturmalarıdır (Halling ve ark., 2002). Ancak, diğer toprak canlıları antibakteriyel ilaçların topraktaki düzeyinden fazla etkilenmez (Baguer ve ark., 2000; Bruhn, 2003).



Şekil 2.2. Oksitetrasiklin Yan (Parçalanma) Ürünleri



Şekil 2.3. İnsan ve Veterinerlik Kaynaklı Antibiyotiklerin Çevreye Taşınımı (Mojica ve ark., 2011)

Tablo 2.1. Antibiyotiklerin Çevrede Bulunuşları (Kümerer ve ark., 2002)

Etken Madde	Konsantrasyon	Kaynak	Referans
Ampisilin	20 – 80 µg/l	Hastane atıksuyu	Kümmeler, 2001
Kloramfenikol	max. 0,06 µg/l	Yüzeysel su	Hirsch ark., 1999
Siprofloksasin	0,7- 124,5 µg/l	Hastane atıksuyu	Kümmeler, 2003
	249 – 405 ng/l	Aritma tesisi çıkışı	
	3 – 87 µg/l	Hastane atıksuyu	
Klaritromisin	max. 0,24 µg/l	EAAT çıkışı	Hirsch ark., 1999
	max. 0,26 µg/l	Yüzeysel su	
	medyan 18,1 ng/l	EAAT çıkışı	Zuccato ark., 2005
	medyan 8,3 ng/l	Lombardo Nehri	
	max. 20,3 ng/l	Po Nehri	
	medyan 1,6 ng/l	Po Nehri	
Eritromisin	max. 6 µg/l	EAAT çıkışı	Hirsch ark., 1999
	~ 1 µg/l	Nehir suyu	Halling ark.,1998
	0,7 – 17,4 ng/l	Nehir suyu	Zuccato ark., 2000
	10 – 630 ng/l	Nehir sedimenti	
	medyan 47,4 ng/l	EAAT çıkış	Zuccato ark., 2005
	medyan 4,5 ng/l	Lombardo Nehri	
	max. 15,9 ng/l	Po Nehri	
	medyan 3,2 ng/l	Po Nehri	
Eritromisin – H ₂ O	max. 1,7 µg/l	Yüzeysel su	Hirsch ark., 1999
Dehidroeritromisin	49 ng/l	Yeraltısuyu	Sacher ark., 2001
Norfloksasin	45 – 120 ng/l	Aritma tesisi çıkışı	Heberer, 2002
Oksitetrasiklin	0,1 – 11 µg/g	Sediment	Halling ark., 1998
Penicilin grupları	> 25 ng/l	Nehir suyu	Halling ark., 1998
	> 10 ng/l	Kullanma suyu	
Roksitromisin	max. 1 µg/l	EAAT çıkışı	Hirsch ark., 1999
	max. 0,56 µg/l	Yüzeysel su	
Sülfametoksazol	— 410 ng/l	Yeraltısuyu	Sacherer ark., 2001
	~ 1 µg/l	Nehir suyu	Halling ark., 1998
	max. 2 µg/l	EAAT çıkış	Hirsch ark., 1999
	max. 0,48 µg/l	Yüzeysel su	
	max. 0,47 µg/l	Yeraltısuyu	
	127,2 ng/l	Hastane atıksuyu	Zuccato ark., 2005
Sülfametazin	max. 0,16 µg/l	Yeraltısuyu	Hirsch ark., 1999
Tetrasiklin	max. 0,2 µg/l	Toprak	Kümmeler, 2001
	~ 1 µg/l	Nehir suyu	Halling ark.,1998
Trimetopirim	max. 0,66 µg/l	EAAT çıkış	Hirsch ark., 1999
	0,2 µg/kg	Yüzeysel su	

2.3. Antibakteriyel İlaçların Çevrede Bulunan Canlılar Üzerindeki Olumsuz Etkisi

2.3.1. Antibakteriyel İlaçlara Karşı Bakterilerin Geliştirdiği Direnç

Antibiyotik üreten mikroorganizmalar, bu ürünlerin etkilerine karşı kendilerini korurlar. Mikroorganizmalar bunun için üç temel mekanizma kullanır. Bu mekanizmalar:

1. Antibakteriyel ilacın etkisizleştirilmesi
2. Bakteri hücrelerine giren ilacın geri çıkartılması
3. Duyarlı moleküler hedefin değiştirilmesi

Direnç, bir mikroorganizmanın özel koşullarda uygulanan özel bir ilaca karşı göreceli olarak duyarsızlaşmasıdır ve aynı zamanda doğal bir savunma mekanizmasıdır. Bu nedenle, direncin gelişmesi tek başına herhangi bir antibakteriyel ilacın kullanılmasına bağlı değildir. Ancak, ilaçların kullanılması duyarlı bakterilerin gelişmesini önler, ilaca duyarsız olanlar yaşamlarını sürdürür ve buna bağlı olarak doğal bir seçicilik meydana gelir (Adams, 2001; Kummerer, 2004).

Kazanılmış direncin oluşmasını kolaylaştıran iki önemli etmen, antibakteriyel ilacın etkisi olmaksızın dirençli mikroorganizmaların vücutta veya çevrede bulunması ve aynı yapıdaki mikroorganizmaların, direnci kendi aralarında aktarmalarıdır. Kazanılmış direncin oluşmasına neden olan kromozomal mutasyon, duyarlı hücrede bir takım yapısal değişimlere neden olur. Oysa aktarılabilir direnç olgusunda ilacı metabolize eden enzimler sentezlenir. Ayrıca, kromozomal direnç aşamalı olarak oluşurken, aktarılabilir dirençten ya söz edilemez ya da ileri düzeyde bir direnç gözlenir. Aktarılabilir direnç bakımından ektrakromozomal DNA'nın kendi başına çoğalabilmesi ve farklı mekanizmalarla aktarılabilmesi önemlidir. Direnç belirleyicileri, kromozomlar sayesinde bakterinin kendi genetik yapısı içinde taşınabileceği gibi bakteriyofaj, plazmid veya transpozon gibi taşıyıcılar aracılığıyla toplulukta bulunan diğer mikroorganizmalara aktarılabilir. Aktarılabilen genler duyarlı mikroorganizmalar tarafından alındığında, direncin yaygınlığı artar (Adams, 2001).

Tablo 2.2. Bazı Antibakteriyel İlaç Gruplarının Etki Mekanizmaları ve Mikroorganizmaların Direnç Şekilleri
(Mateu ve ark., 2001)

Antimikrobiyal srup	Etki mekanizman	Direne mekanizması	Direne tipi
Tetrasiklinler	Protein sentezinin inhibisyonu (30S ribozomal birimlere bağlanarak)	Gen çıkartım mekanizması ilacın etkisizleştirilmesi Hedefin değiştirilmesi	Aktarılabılır Kromozomal
Sulfonamidler	PABA'nın yarışmalı olarak inhibisyonu	Azaltılmış gen alım Değiştirilmiş metabolik enzimler PABA üretiminin artırılması	Aktarılabılır Kromozomal
Aminoglikozidler	Protein sentezinin inhibisyonu (30S ribozomal birimlere bağlanarak)	Ribozomal hedeflerin metilasyonu Enzim değişimi	Aktarılabılır Kromozomal
β -laktamlar	Bakten hücre duvarının sentezinin önlenmesi	β -laktamazlar Azaltılmış geçirgenlik Hedef değişikliği	Aktarılabılır Kromozomal
Makrolidler	Protein sentezinin inhibisyonu (50S ribozomal birimlere bağlanarak)	23S RNA'nın metilasyonu	Aktarılabılır Kromozomal

2.3.2. Diğer Etkiler (Antibakteriyel İlaçların Toksik Etkileri)

Veteriner hekimliğinde antibakteriyel ilaçların kullanılmasının amacı vücutta hastalık yapan mikroorganizmaları kontrol altına almaktır. Antibakteriyel ilaçlar, bu etkilerini çevrede bulunan mikroorganizmalar üzerinde de gösterirler (Warman, 1980). Her gruptan birçok farklı ilaç çevrede bulunan mikroorganizmaları olumsuz yönde etkileyebilir. Sulfonamid ve tetrasiklin grubu ilaçların toprakta yaşayan mikroorganizmalar üzerindeki etkisinin geçici ve seçici olduğu bildirilmiş, etkinin geçici olmasının nedeni olarak bu grup ilaçların toprağa güçlü bir şekilde bağlanması gösterilmiştir (Bruhn ve ark., 2005). Toprağın bileşenlerine bağlı halde bulunan tetrasiklin ve tilosin gibi antibakteriyel ilaçların, dirençli ve duyarlı *Salmonella sp.* ile *Escherichia coli* ATC C25922'ye karşı antimikrobiyal etkinliğinin sürdüğü belirlenmiştir. İlacın çevredeki düzeyi oluşan etkinin kapsamını değiştirebilir. Antibakteriyel ilaçların miktarlarına bağlı olarak bir etkinin meydana gelmesi tüm matriksler için genelleştirilebilir.

2.4. Antibakteriyel İlaçların Çevredeki Döngüsü

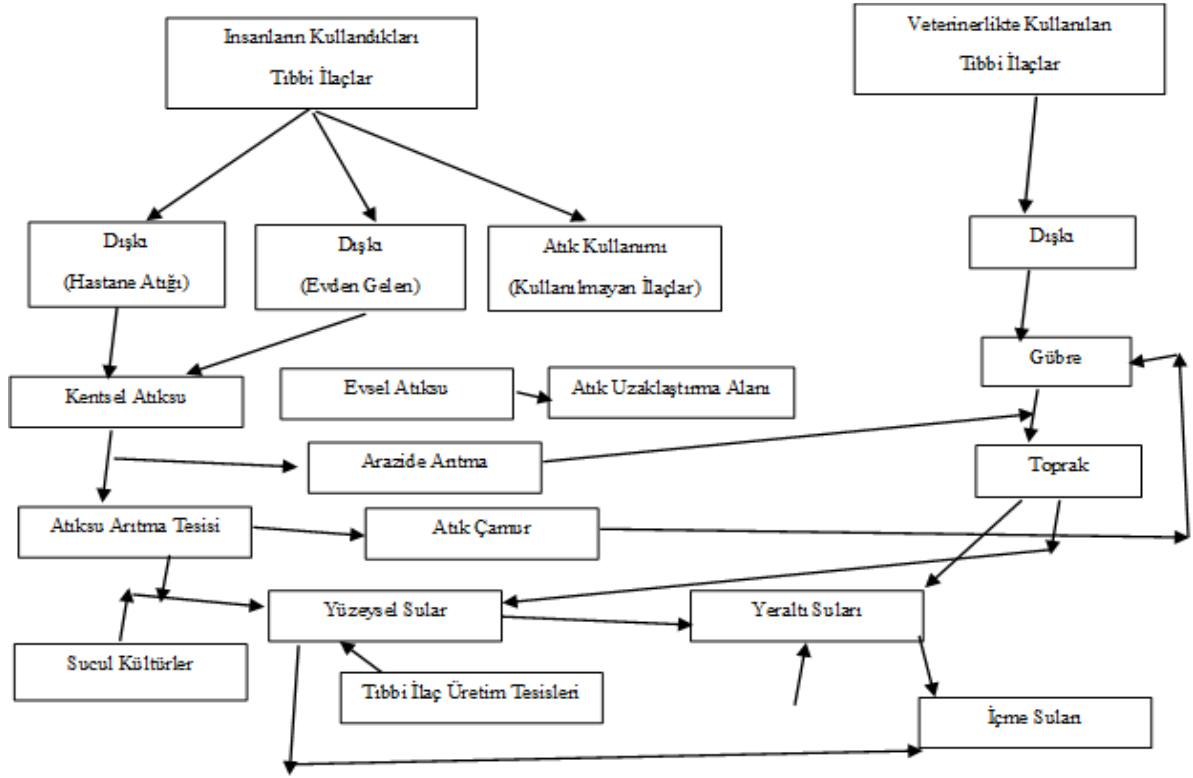
Bir antibakteriyel ilacın çevreye ulaşmasından sonra mağruz kalacağı dört farklı durum vardır. Bu nedenle bir ilaç çevrede;

1. Çevrenin herhangi bir bileşenine tutunabilir,
2. Bir matriks içinde veya matrisler arasında hareket edebilir,
3. Biyolojik bir yapı üzerinde birikebilir,
4. Biyolojik ve abiyotik bozunma veya reaktivasyon gibi dönüşüm reaksiyonlarına mağruz kalabilir.

Bir ilaç'ın, çevrenin herhangi bir bileşenine tutunması ve bir matriks içinde veya matriksler arası hareketi, ilaç (moleküler yapı, büyüklük, biçim ve çözünürlük gibi) ile çevre matrisinin yapısal özelliklerine bağlıdır. Sulfonamidler, çevrede matrisler arası kolay taşınıp suda daha yüksek miktarda bulunurken, tetrasiklin grubu ilaçlar toprak bileşenlerine güçlü bir şekilde bağlanır ve bu nedenle toprakta daha yüksek miktarda bulunurlar.

Veteriner hekimliğinde kullanılan ilaçların biyolojik birikimleri hakkında kesin verilere ulaşmak güçtür. Ancak, bileşiğin K_{ow} (oktanol/su dağılım katsayısı) değerlerine bakılarak yüksek birikim potansiyeli olan bazı ilaçların balık gibi su canlılarındaki birikimleri hakkında tahminler yapılabilmektedir (Halling ve ark., 2002).

Antibakteriyel ilaçların her matrikste, tüm bozunma mekanizmaları hakkında verilere ulaşmak mümkün olmadığından, baskın olanlar açıklanmıştır.



Şekil 2.4. Farmasotiklerin Kaynakları ve Taşınımı (Heberer ve ark., 2004)

2.4.1. Antibakteriyel İlaçların Çevredeki Döngüsünü Etkileyen Faktörler

Antibakteriyel ilaçların çevredeki döngüsünü esas olarak, pH, organik madde ve mineraller etkiler. pH artarken, hem asidik hem de bazik bileşikler toprağa daha az bağlanır. Asidik bileşikler, yüksek pH değerlerinde negatif yüklenir ve bu nedenle negatif yüke sahip toprağa bağlanamazlar. Bazik bileşikler ise düşük pH değerlerinde pozitif yüklenir ve negatif yüklü toprağa bağlanabilirler. Hayvan gübresinin toprağa ilave edilmesi, uygulamadan birkaç hafta sonra toprağın pH düzeyinin yükselmesine neden olur (Kay ve ark., 2005). Toprağın özellikle yüzey katmanlarında pH düzeylerinde meydana gelen değişim, farklı pKa değerlerine sahip antibakteriyel ilaçların toprakla etkileşimini ve çevredeki hareketini etkiler. Ayrıca, çevredeki antibakteriyel ilaç miktarı arttıkça bozunma daha hızlı gerçekleşir (Liguoro ve ark., 2007).

2.4.2. Abiyotik (Biyolojik Olmayan) Bozunma

Abiyotik bozunma, fotoliz ve hidroliz reaksiyonlarını kapsayan antibakteriyel ilaçların suda maruz kaldığı bozunma şeklidir. Bu bozunma sürecinin çevredeki ilaçlar bakımından önemi tam olarak anlaşılamamış olmasına rağmen, furazolidon gibi bazı ilaçların ışığa duyarlı olduğu bilinmektedir. Ayrıca, OTC'nin sulu bir çözelti içinde ve ışıksız bir ortamda iki ay boyunca yapısal bütünlüğünü koruyabildiği halde, ışığın etkisiyle yapısı önemli düzeyde değişmektedir. Bu nedenle, ışığın yoğun olarak bulunduğu bir ortamda OTC'nin yarılanma süresinin, içme sularında (pH:7) 30 gün ve deniz sularında 30 saat'e kadar kısaldığı kaydedilmiştir. Işığın etkisiyle OTC'nin yarılanma süresinin kısaldığı Samuelsen, 1989 tarafından yapılan çalışmalarla desteklenmiştir. Benzer bir çalışmada (Oka ve ark., 1989), doğal koşulların sağlandığı bir havuzda tetrasiklinin ışığın etkisiyle bozunmaya mağruz kaldığı ve bunun sonucunda bu ilacın yedi farklı metabolitinin şekillendiği belirlenmiştir. Ancak, ışıkla bozunma toprakta bulunan antibakteriyel ilaçları önemli düzeyde etkilemez. Hidroliz ise, toprakta bulunan tetrasiklin grubu bazı bileşiklerin bozunma sürecinde kısmen etkilidir.

2.4.3. Biyolojik Bozunma

Antibakteriyel ilaçlar, suda abiyotik bozunmaya mağruz kalırken, hayvan gübresi, toprak ve sedimentte biyolojik bozunma mekanizmaları baskındır. Bu bozunma, mikrobiyal faaliyet sonucu gerçekleşir (Halling ve ark., 2002). Geniş spektrumlu bir sefalosporin olan seftiofur sodyum, toprakta bozunarak çevrede yapısını çok iyi koruyabilen metabolitlere dönüşür. Ancak, gübre kaynağı olan sığır dışkısının sterilize edilmesi sonucu bozunmanın baskılandığı görülür. Farklı yapıdaki topraklarda seftiofur sodyumun maruz kaldığı aerobik bozunma sürecindeki yarılanma süresi 22–49 gün olarak saptanmış ve pH değerinin yükselmesiyle bu sürenin kısaldığı bildirilmiştir (Gilbertson ve ark., 1990). Hayvan gübresinde monensin gibi bazı ilaçlar kolay bozunurken, diğer bazı ilaçlar (tetrasiklin grubu antibiyotikler) yapılarını uzun süre koruyabilmektedir (Donoho ve ark., 1990). Tetrasiklin grubu ilaçların yarılanma süreleri ve bozunma oranları hakkındaki farklı veriler, bu süreci etkileyen çok çeşitli faktörlerin olduğunu göstermektedir. Su ortamında bir ilacın bozunma ve/veya hareketini, ortamdaki sıcaklık, akıntı hızı, balık yetiştirme çiftliklerinde kafes ile sediment arası uzaklık, bakterilerin etkinliği, sedimentin derinliği ve kimyasal yapısı gibi faktörler etkiler. OTC'nin yarılanma süresinin, oksijenin

bulunmadığı su tabanındaki sedimentte uzun olduğu (10 hafta) ve ilacın yapısını koruduğu saptanmıştır (Jacobsen ve ark., 1988). Benzer koşullarda yapılan başka bir araştırmanın sonucuna göre ise OTC'nin yarılanma süresinin (13–16 gün) kısa olduğu görülmüştür. (Coyne ve ark.,1984) Biyolojik bozunmada, bakterilerin faaliyeti önemlidir. Bu nedenle, benzer koşullarda yapılan çalışmalarda OTC için farklı yarılanma sürelerinin belirlenmesi, bakteri etkinlik düzeyinin değişken olmasından ileri gelebilir. Tetrasiklinler, sedimentte bozunmadığı halde, Ca^{+2} ve Mg^{+2} gibi iyonlarla oluşturduğu kompleksler nedeniyle inaktive olur. Bu nedenle, ortamda bulunan bakterilere olan etkileri sınırlıdır. Kinolon grubu antibiyotiklerin döngüsü, tetrasiklinlere benzerdir ve kinolonların sedimente bağlanabildikleri belirlenmiştir. Florfenikol, sedimentte hızlı bozunur (florfenikol amin metaboliti oluşur) ve yarılanma süresi 4–5 gündür (Hektoen ve ark.,1995). Genel bir görüş olarak sedimentte birçok ilacın yapısında önemli değişim olmadığı, özellikle sedimentin alt katmanlarında bozulmanın oluşması için geçen süre (6 ay) ve yarılanma süresinin (10 ay) uzun olduğu saptanmıştır (Halling ve ark.,2002).

2.4.4. Sorpsiyon

Sorpsiyon, toprak veya su matriksi (sorbent) ile genelde organik yapıda olan bir kirleticinin (sorbant) etkileşmesi olup, dağılım katsayısıyla (K_d) ifade edilir. Başka bir ifadeyle, bir maddenin katı fazdaki miktarının solüsyondaki miktarına oranıdır ve K_{ow} ile özdeşir. K_d , su ile toprak veya organik madde arasında meydana gelen sorpsiyon sürecinin kolay anlaşılmasını sağlar. Koc ise bir maddenin toprak/su dağılım katsayısıdır ve toprak veya sedimentin sorpsiyon katsayısının, sorbentin karbon miktarına oranıyla hesaplanır.

$$Koc = K_d / org.C^2$$

$$K_{ow} = \text{Oktanöl fazdaki miktar} / \text{Sudaki miktar}$$

Antibiyotiklerin çevredeki sorpsiyonu kimyasal yapılarına bağlı olarak değişir.

Tetrasiklinler, toprakta bulunan mineral maddelerle üç farklı şekilde etkileşir (Sarmah ve ark., 2006). Bu mekanizmalar:

1. Tetrasiklinlerin protonlanmış amin grupları ile kil yüzey arasındaki iyon değişimi
2. Kildeki çiftdeğerlikli katyonlarla etkileşim
3. Kilin kenar bölümlerindeki alüminyum iyonlarıyla etkileşim

Tetrasiklinlerin, zengin organik madde içerikli toprak veya hayvan gübresine bağlanmasını, pH ve çözücü iyonik yapı etkiler (Sithole ve ark., 1987). Tetrasiklinlerin

toprağa güçlü bir şekilde bağlanmaları, yapılarında bir değişiklik olmadan çevrede uzun süre kalabilmelerine neden olur. Buna bağlı olarak tarım arazilerinde birçok kez hayvan gübresinin kullanılması sonucu tetrasiklinlerin çevredeki miktarları yükselir (Sengelo ve ark., 2003). OTC, düşük pH değerlerinde pozitif yüklenir ve katyon değişimine ilgi duyar. Ancak, yüksüz form (pH:5) ve hidrofobik mekanizmaların baskın olduğu hallerde katyon değişimine ilgisiz kalabilir (Kulshrestha ve ark., 2004). Tetrasiklin grubu antibiyotiklerin topraktaki sorpsiyonunu birçok faktörün etkilemesi nedeniyle bu konuda yapılan araştırmaların birbirinden farklı sonuçları olabilmektedir (Sarmah ve ark., 2006). Bu nedenle, bu verilerden genel bir görüş elde etmek güçtür. Toprakta sulfonamid grubu antibakteriyel ilaçların sorpsiyon ve taşınma mekanizmaları benzerlik gösterir. Bazik bir ortamda, sulfametazinin Kd değerleri birbirine yakın ve diğer ilaçlara göre düşüktür. Bu değerlerin düşük olması, çevrede sulfonamidlerin kolay hareket edebilmesinin nedenini açıklar. pH değerinin bilinmesi, sulfonamidlerin sorpsiyon mekanizmalarını tam olarak açıklamaya ve yorumlamaya yetmez. Çünkü bu ilaçlar bazı pH değerlerinde her zaman beklendiği gibi davranmazlar. Bu bulgu, sulfonamidler için Kd sabitinin pH değerine bağlı bir faktör olmadığını gösterir. Bu nedenle, sulfonamid grubu antibiyotiklerin her biri için farklı bir sorpsiyon karakterinin olabileceği vurgulanmaktadır (Boxall ve ark., 2002). Sulfonamidlerin toprak ve fraksiyonlarına sorpsiyonu etkileyen genel faktörler şunlardır:

1. Sulfonamidlerin pH değerlerindeki değişikliklerden etkilenen fiziko-kimyasal özellikleri ve moleküler yapısı

2. Organik ve mineral yüzeylerdeki bağlanabilir fonksiyonel gruplar

Tüm organik kimyasal maddelerde olduğu gibi, antibakteriyel ilaçların çevredeki hareketini birçok faktör etkiler. Bir antibakteriyel ilacın kimyasal özelliği, toprağın nem ve sıcaklığı, gübrenin uygulanma zamanı ve iklim koşulları önemli olan faktörlerdir. Ayrıca, ilacın sudaki çözünürlüğü, ayrışma katsayısı, sorpsiyon-desorpsiyon süreci, farklı pH değerlerindeki dağılım katsayısı, toprağa bağlanması ve stabilitesi çevredeki hareket şeklini belirler (Sarmah ve ark., 2006).

3. İLERİ ARITIM PROSESLERİ İLE ANTİBİYOTİK GİDERİMİ

Konvensiyonel ikincil arıtım proseslerinde antibiyotik giderimi çok değişken olup, SRT (Çamur yaşı) gibi işletim şartlarına bağlıdır. Üçüncül arıtım veya ileri arıtım prosesleriyle bu bileşiklerin ileri indirgenmeleri gerekebilmektedir. Literatürde bu antibiyotiklerin üçüncül arıtım metotları olan filtrasyon, ozonasyon, klorinazasyon, UV, aktif karbon adsorpsiyonu ve Nanofiltrasyon/Ters osmoz ile kısmi giderildiği belirtilmektedir. Genelde kum filtrasyonu ve UV dezenfeksiyonu ile bunları gidermek düşük iken optimum işletim şartlarında işletilirse ozonasyon, klorinazasyon, aktif karbon ve NF/TO ile giderimi etkili olduğu belirlenmiştir.

3.1. Membran Filtrasyon

Ters osmoz ve nano filtrasyon gibi yüksek basınçta çalışan membranlarda kimyasal kirleticilerin giderimi sonunda diğer fiziksel kuvvetler, elektrostatik kompleks reaksiyonlar ile kimyasal kirleticiler ve su, diğer çözünmüş maddeler membran arasında belirlenilmiştir. (Bellona ve ark., 2004; Nghiem ve ark., 2005). Membran ile bileşik arasındaki bu giderim mekanizmasının anahtar adımları, kirletici konsantrasyonu, elektrostatik etkileşim, hidrofobikliklerdir. Bu kuvvetler çözünmüş maddenin moleküler boyutuna, pKa, polaritesine ve hidrofobisitesine, çözeltinin pH'sına iyonik mukavemetine, membranda ise yapım maddesine ve gözenek boşluğuna bağlıdır. Bellona ve ark., 2004 tarafından yapılan organik kirleticilerin yüksek basınç altında çalışan membranlar tarafından giderimi sınıflandırılmıştır. Bu çalışmalar fluoroquinolones, tetrasiklin, sülfonamid gibi antibiyotiklerin ters osmoz ve nano filtrasyonla % 99'dan fazlasının giderildiğini göstermiştir. Li ve ark., 2004 1000 ppm oksitetrasiklini ters osmozda giderimini çalışmış ve yaklaşık çıkış oksitetrasiklin konsantrasyonu 80 ppm, yani % 92'ye kadar giderebilmiştir. Membran sistemlerin bu kadar kullanışlı gözükmesine rağmen tam ölçekli sistemlerde uygulanabilme potansiyelinin düşük olduğu görünmüştür. Yapılan çalışmalar antibiyotik gideriminde membran por boyutunun MWCO (Moleküler ağırlık)'ya göre daha etkin olduğunu göstermiştir. (Dolar ve ark., 2009; Kimura ve ark., 2004). Normal işletim esnasında mikrorganizmaların oluşması ve bazı kimyasalların çökmesinin membrane tıkanmasını etkilediği söylenilebilir (Nghiem ve ark., 2006; Nghiem ve Schafer, 2006; Oschmann ve ark., 2005). Kirletme membran yüzeyinde önemli fizikokimyasal özelliklerin değişmesine sebep olabilir ve ayırma mekanizmasını önemli derecede etkiler

ve böylece su transferi üzerinde membran su ve çözünen maddelerle etkileşime girer (Nghiem ve ark., 2009; Nghiem and Hawkes, 2007). Birçok durumda kirlenme membran geçirgenliğini azaltır ve dolayısıyla işletim basıncının artmasına ve akının değişmesine neden olur. Ayrıca yapılan bazı çalışmalarda tıkanmanın bazı kirleticileri gideremediğini ve buna tıkanmanın sebep olduğu gösterilmiştir (Drewes ve ark., 2006; Schafer ve ark., 1994; Xu ve ark., 2006). Ayrıca kalıntı kloru maruz kalması halinde membran ile antibiyotik giderimini etkileyebilir (Simon et al., 2009). Birçok nanofiltrasyon ve ters osmoz membranların iyonlaşabilir sülfonik ve karboksili grupları yüzünden nötr şartlarda negatif yüklü bileşiklerin giderimi zordur (Nghiem ve ark., 2005; Schafer ve ark., 2003; Simon ve ark., 2009). Negatif yüklü çözünen maddeler, elektrostatik çekim aracılığıyla giderilirken, pozitif yüklü olanlar ise Donnan dengesine ve membrane yüzeyi ile elektrostatik etkileşim ile giderilmektedir (Schaepet ve ark., 2001; Verliefde ve ark., 2008).

3.2. Adsorplanma Mekanizmaları ile Arıtım

3.2.1. Aktif Karbon

Adsorplama mekanizmalarıyla sulardaki hidroforik farmasotikleri sudan gidermek mümkündür (Snyder ve ark., 2003). Aktif karbonla kirletici gideriminde etkin mekanizma, adsorbentin özelliklerine, (özgün yüzey alanı, porozite, yüzeysel polarlık, materyalin fiziksel şekli) bileşiğin karakteristiğine (şekil, boyut, yük, hidroforisite) bağlıdır. Adsorpsiyon mekanizması, adsorbent üzerine kimyasal ve fiziksel bağlarından oluşmaktadır. Son yapılan çalışmalarda aktif karbon ile amoksilin gibi antibiyotiklerin büyük bir kısmı nötr yükte pH şartları altında giderildiği gösterilmiştir (Putra ve ark., 2009). Su ve atıksuda aktif karbon ile antibiyotik giderimi hakkında çok çalışma bulunmaktadır (Adams ve ark., 2002; Choi ve ark., 2008; Putra ve ark., 2009; Rivera-Utrilla ve ark., 2009). 10-20 mg/l zenginleştirilmiş aktif karbon ile nehirdeki suda antibiyotiğin 4 saat temas süresi ile % 49-% 99 arasında giderildiği belirtilmiştir (Adams ve ark., 2002; Westerhoff ve ark., 2005). Bir gün temas süresi sonucunda 1 mg/l aktif karbon ile aynı oranda, benzer bir giderme verimi sağlanmıştır (Choi ve ark., 2008). Antibiyotiğin aktif karbon üzerine adsorpsiyon mekanizmasını birçok faktör etkilemekte ve bunlardan bazıları, kullanılan aktif karbon tipi, hedef bileşiğin başlangıç konsantrasyonu, pH sıcaklık ve çözünmüş organik karbon konsantrasyonudur. (Aksu ve

Tunc, 2005; Choi ve ark., 2008; Dutta ve ark., 1999; Ji ve ark., 2009; Rivera-Utrilla ve ark., 2009). Yapılan önceki çalışmalar amoksin, penisilin, tetrasiklin, nitromidazol gibi antibiyotiklerin aktif karbon üzerine adsorplanma kapasitesi Langmuir ve Freundlich izoermine göre tahmin edildiği belirtilmiştir (Aksu ve Tunc, 2005; Dutta ve ark., 1999; Ji ve ark., 2009; Putra ve ark., 2009; Rivera- Utrilla ve ark., 2009). Aktif karbona bileşiklerin adsorplanma kapasitesi bileşiğin hidrofobik oluşuna veya olmayışına göre arttırılabilir (Snyder ve ark., 2003). Polar olmayan antibiyotikler, yani $\log K_{ow}$ si 2’den büyük olanlar, etkili bir şekilde aktif karbon adsorpsiyonu ile giderilebildiği daha önceki çalışmalarda rapor edilmiştir (Snyder ve ark., 2003). Ama fazla polar veya yüklü bileşiklerin adsorpsiyonu polar etkileşimden veya iyon değişiminden dolayı çok zordur (Snyder ve ark., 2003). Westerhoff ve ark., 2005 tarafından $\log K_{ow}$ ile adsorpsiyon kapasitesi arasındaki ilişkiyi açıklamak için 62 tane mikrokirleticiyle örneğin, sulfametazol, eritromisin, trimetrofrim gibi mikrokirleticilerle çalışmıştır.

3.2.2. İyonik Adsorpsiyon

Birçok antibiyotik, tetrasiklin ve sulfonamid gibi antibiyotikler normal işletim pH’sında negatif yüklü formda bulunurlar (Quiang ve Adams, 2004). Bu yüzden iyonik arıtım prosesleri anyonik mikrokirleticileri gidermede etkili olabilmektedir (Robberson ve ark., 2006). Choi ve ark., 2007b yaptığı çalışmada reçine ile sülfonamid ve tetrasiklin grubundan 14 antibiyotiğin etkili olduğunu ki bunların pH :7’de anyonik formda olduğu bilinmektedir. İyon değiştirme ile antibiyotik gideriminde temel mekanizma iyon değişimi ve bunların toplanması metal oksit ve doğal organik maddenin varlığında gerçekleşirler (Boyer ve Singer, 2005; Choi ve ark., 2007b). Bilindiği kadarıyla bilimsel literatürde antibiyotik giderimi için tam ölçekli iyonik adsorpsiyon tesisleri yapılmamıştır. Bu görüşteki bir açıklamaya göre diğer organik maddelerini ortamda bulunmasından dolayı hedeflenen antibiyotik giderimi ile rekabet ortamı oluşturmaktadır. İstenilen verimin iyon değiştirme prosesi ile elde edilmemesi durumu nötr bileşiklerin ortamda mevcudiyetinden kaynaklandığını ve iyi bir verim için ilave proseslerin gerekebileceğini söyleyebiliriz. Tam ölçekli çalışmalar, optimum konfügurasyon ve işletim şartlarının belirlenmesi için gereklidir.

3.3. Klorlama

Klorlama ile aktif olmayan kimyasal bileşikler fonksiyonel grupların değişimiyle aktif hale dönüştürülebilir (Crain ve Gottlieb, 1935). Alternatif olarak klor radikalleri antibiyotik gibi ilaçları daha düşük moleküllere oksitleyebilmektedir (Crain ve Gottlieb, 1935). İçme suyunda antibiyotik giderimi yeterli miktardaki serbest klor konsantrasyonuna ve temas süresine bağlıdır. Nehir sularında 1mg/l serbest klor (Cl_2 olarak) kullanılmasıyla 16 dk. temas süresinde sülfonamidlerin % 90'nı 40 dk.'lık temas süresinde ise trimetrofrim giderilmiştir. 1,2 ppm serbest klorun içme suyunda bulunması halinde bir günlük temas süresiyle tetrasiklinlerin %99'undan fazlası, sülfonamidlerin % 50-% 80 arasında, trimetrofrimin % 42'si, fluoroquinolon'un % 30-% 40'ı, makrolidler'in ise % 10'undan azının giderildiği tesbit edilmişken 10 günden sonra ise yaklaşık tamamının giderildiği tesbit edilmiştir (Gibbs ve ark., 2007). Nehir sularına 3,5-3,8 ppm serbest klorun uygulanmasıyla sulfamethoxazole, trimethoprim and erythromycin 24 saatlik temas süresinde giderim verimi % 90'dan % 99'a yükselmiştir (Westerhoff ve ark., 2005). Bazı antibiyotikler klorlamaya karşı diğerlerine göre daha fazla direnç gösterebilmekte ve belli bir zaman içinde serbest klor ile indirgenebilmektedirler. Ayrıca su daki katı madde ve organik maddenin artmasıyla gerekli olan klor dozajı ve temas süresinde artabilmektedir. pH'nın 8'den büyük olması durumunda sülfonamidlerin klorla giderimi azalmaktadır (Chamberlain ve Adams, 2006; Gibbs ve ark., 2007). Huber ve ark., 2005 yaptığı bir çalışmada, doğal sularda sülfonamid ve makrolid gibi antibiyotikler ile ClO_2 arasında reaksiyon hızlı bir şekilde gerçekleştiğini göstermişlerdir. Roxithromycin ve sulfamethoxazole ClO_2 ile oksidasyonunda pH önemli rol oynamakta ve $\text{pH} > 7$ 'de reaktivite yüksek olmaktadır. HClO , ClO_2 benzer şekilde yüksek üçüncül amin ve anilin gibi elektron yoğunluğuyla oksitlenebilmektedir. Laboratuvar çalışmalarında atık su ve içme suyunda trimetrofrimin klorlu ve hidroksilli ürünlerine dönüşümü hızlı bir şekilde olmuştur (Dodd ve Huang, 2007). İçme sularında klorlama antibiyotiği indirgeme kabiliyetini göstermesine rağmen, klorun içme suyu arıtımında halen daha türetilmiş antibiyotik ürünlerinin indirgenmesine karar vermek bilim açısından daha yeni bir karardır. Aslında büyük çoğunlukla klorlama ile arıtımda farmasotiklerin yan ürünleri ana bileşiklerine göre daha zararlı olabilmektedir (von Gunten ve ark., 2006). Geçmiş yıllarda içme suyunda klorla organik maddelerin arasındaki reaksiyon ile zararlı ürünlerin oluşabileceği bilinmekteydi.

3.4. Ozonlama

Ozonun antibiyotik gideriminde su ve atıksu çıkışında etkili bir arıtım gerçekleştirdiği belirlenmiştir (Adams ve ark., 2002; Huber ve ark., 2005; Ternes ve ark., 2003). Adam ve ark., 2002 nehir sularında yaptığı çalışmada 1,3 dk.'lık temas süresinde ve 7,1mg/l ozon dozajı ile sülfonamid ve trimetrofrimin % 95'inden fazlasının giderildiğini göstermiştir. Huber ve ark., 2005 yaptığı çalışmada, ikincil atık su arıtımından çıkan suya 2 mg/l ozon ile sülfonamidlerin ve makrolidlerin % 90-% 99'unun giderildiğini göstermiştir. Hidroksil radikalleri ve ozonla 14 adet fluoroquinolones, sulfonamides, b-lactams, macrolides and trimethoprimin 2.derece kinetiğe göre oksitlendiğini göstermiştir (Dodd ve ark., 2009). Yapılan bir çalışmada 5-10 mg/l ozon ile 5-23 mg/l oçözünmüş organik maddenin varlığında nehir sularında ve atıksuda % 99 civarında antibiyotiğin giderilebileceği rapor edilmiştir. Ozonla arıtım esnasında organik maddelerin oksitlenmesi ya ozonla direkt reaksiyon şeklinde ya da dolaylı yoldan hidroksil radikalleri ile gerçekleşmektedir (Staehelin and Hoigne, 1985). Atıksuda ozon ile arıtımda sülfonamid, makrolid, fluoroquinolone ve tetrasiklinler gibi birçok antibiyotikler ağırlıklı olarak direkt ozonla reaksiyona girmektedir (Dodd ve ark., 2006). Oysaki cephalexin, penicillin, ve N4-acetyl sulfamethoxazole gibi antibiyotiklerde hidroksil radikallerle dönüşebilmektedir (Dodd et al., 2006). Ozon ile oksidasyon prosesinde, parçalanma yolu ozon miktarına, hidroksil radikallerine ve sudaki organik maddelerin varlığına bağlıdır (Elovitz ve ark., 2000, von Gunten, 2003). Ozon ve hidroksil radikalleri N-etheroxime ven dimethylamino gibi antibiyotiklerin farmasotiksel özelliğini inaktive eder (Dodd ve ark., 2009; Lange ve ark., 2006). Ozonla bu bileşiklerin giderimi, hidroksil, amino, asilamino, alkil aromatik bileşikler gibi elektron zenginliğiyle % 90'dan fazla giderim sağlanmış ve aynı zamanda parçalanmış aminler (erythromycin, ofloxacin ve trimethoprim.v.s.) ve aromatik olmayan alkin grupları yapılarından dolayı oksidatif özelliğini iyileştirmiştir (Dickenson ve ark., 2009). Ama ozonlamada bazı bileşikler biyolojik olarak aktif ve dirençli olarak ortada kalabilmekte ve daha fazla ozonlama işlemi gerektirmektedir. Dodd ve ark., 2009 yaptıkları çalışmada b-laktam antibiyotiklerinin birincil oksidasyondan sonra biyolojik olarak aktif olduğunu fakat eğer yeterli miktarda kalıntı hidroksil ve ozonun ortamda bulunması halinde tekrar inaktif olmadığını göstermiştir. Ama roxitromisin olması durumunda yüksek dozajdaki ozon ile ileri okside olabilmektedir (Radjenovic ve ark. 2009). Desethylene ciprofloxacin, ciprofloxacinin ozonlama sonucu oluşan bir üründür ki bu form pH ile önemli derecede değişebilmektedir (De Witte ve ark., 2009).

3.5. UV

(UV) prosesi sudaki bazı organik maddeleri parçayabilmek için kullanılabilir (Rosenfeldt ve Linden, 2004). UV ile parçalanma mekanizması, UV enerji absorpsiyonu ve kuantum ürünleri ile gerçekleşmektedir (Kim ve ark., 2009). UV ile giderim veriminde çözünmüş organik madde konsantrasyonu, temas süresi ve UV dozajı önemli faktörlerdir. Atıksu arıtma tesislerinden antibiyotik giderimi düşünülmeyen yapılan arıtmada uygulanan UV dezenfeksiyon dozu 30-80 mJ/cm² olduğunu rapor etmişlerdir (Batt ve ark., 2007; Drewes ve ark., 2008; Le-Minh ve ark., 2010). Sulfametazol gibi sülfonamid antibiyotikleri fotolitik parçalanmaya meyilli olmalarına rağmen (Boreen ve ark., 2004), sudaki çözünmüş organik maddenin fazla oluşu UV dozajı ile rekabete girmekte ve dolayısıyla giderim verimi yaklaşık % 25-% 50 arasında olmaktadır (Drewes ve ark., 2008). Antibiyotiklerin parçalanmasında, UV ile dezenfeksiyonda yüksek miktarda UV dozajı gerekmektedir ki bu da normal atıksu çıkışına dezenfeksiyon amaçlı uygulanan dozajdan 20-100 kat fazla olması demektir (Adams ve ark., 2002; Kim ve ark., 2009). 3000 mJ/cm² UV dozajı, çözünmüş organik madde konsantrasyonu 2,5-4 mg/l olan bir atıksuya uygulanmış ve 5 dk.'lık temas sürsünde % 90'dan fazla sulfamethoxazole ve norfloxacin giderilmiş ve sadece temas süresini 15 dk. yaparak tetrasiklinlerinde %90 civarında giderildiği gözlenmiştir (Kim ve ark., 2009).

3.6. İleri Oksidasyon Prosesleri

Oksidasyon ile parçalanma işlemi iki şekilde olabilir: Birincisi uygulanan oksidant ile direkt reaksiyon verme ve ya güçlü oksidant olarak bilinen hidroksil radikalleri ile reaksiyon şeklinde gerçekleşir (Metcalf ve Eddy, 2007). Bu prosesler genel olarak ileri oksidasyon prosesleri olarak adlandırılırlar (AOPs). UV ışınları hidroksil radikallerinin oluşmasına katkıda bulunmaktadır. Bu hidroksil radikalleri, titanyum dioksit (TiO₂) ile fotokataliz sonucu (Egerton ve ark., 2006; Murray and Parsons, 2006) veya direk H₂O₂ ile reaksiyonu (Rosenfeldt ve Linden, 2004) sonucunda oluşabilmektedir. Ozon/H₂O₂, UV/H₂O₂ gibi diğer ileri oksidasyon prosesleride hidroksil radikallerinin oluşumuna katkı sağlamaktadır. Geçmişte atık sudaki farmasotikleri ileri oksidasyon prosesleri ile gidermek için bu prosesin performansı hakkında önemli çalışmalar yapılmıştır (Drewes ve ark., 2008; Rosenfeldt ve Linden, 2004; Westerhoff ve ark., 2005). Bu çalışmalardan seçilen antibiyotiklerin gideriminde ileri oksidasyon prosesleri yalnız uygulanan UV ve ozona

göre daha etkili olmuştur. Bir kaç çalışmada ileri oksidasyon proseslerin antibiyotik üzerindeki performansı geçerli olsa da ileri oksidasyon prosesleri antimikrobiyal kirleticiler için de etkilidir. Yapılan laboratuvar ve tam ölçekli sistemlerde erythromycin, ofloxacin, sulfamethoxazole ve trimethoprim gibi antibiyotikler ozon/H₂O₂ sistemiyle önemli derecede azaltılmıştır (Drewes ve ark., 2008). AOP sistemleri ile 7 mg/l ozon ve 3,5 mg/l H₂O₂ ve 2 dk.'lık temas süresi ile % 90'dan fazla antibiyotik giderilebilmiştir. Metronidazole'un parçalanmasında kullanılan fotokimyasal prosesler, UV, UV/H₂O₂, H₂O₂/Fe₂ (Fenton), ve UV/H₂O₂/Fe₂ (foto-Fenton) araştırılmış ve yalnız başına UV ışması pek etkili olmamış demir iyonlarının olması halinde giderim veriminin daha fazla olduğu belirtilmiştir (Shemer ve ark., 2006). Bütün AOP proseslerinde; temas süresi, temizleyicilerin konsantrasyonu ve kullanılan maddenin dozajı önemlidir. Örneğin, çözünmüş organik madde, karbonat/bikarbonat oranı önemli parametrelerdir. Yüksek organik madde konsantrasyonu ve karbonat/bikarbonat oranı mikrokirleticilerin etkisiz mineralizasyonunu oluşturabilmektedir (von Gunten, 2003). Doğal organik maddelerin mevcudiyeti halinde hidroksil radikalleri oluşabilmekte ve aksine hümitik asit ve bikarbonat bu radikalleri kullanmaktadır (Drewes ve ark., 2008). B-laktam antibiyotikleri konvansiyonel atıksu arıtım proseslerinde kolay bir şekilde ve hızlıca parçalanabilmektedir. Ancak granüler aktif karbon veya ters osmoz sistemleri ile bu organik maddeleri azaltabilecek ön arıtım sistemleri düşünülebilir. Sonuç olarak antibiyotik gideriminde ileri oksidasyon proseslerinin etkisinin önemli olduğu ifade edilebilir.

3.7. Bitkiler Tarafından Alınması

Toprak vasıtası ile bitkiler tarafından alınan veterinerik antibiyotikler birçok çalışmada araştırılmış ve bunların insan sağlığına olan etkileri hakkında çalışmalar yapılmıştır. Domuz gübresi uygulanan bir toprakta yapılan analizler sonucu seçilen maddeler ölçülebilir düzeyde toprakta kalıntı olarak belirlenmiştir. Bazı antibiyotikler havuç kökü ve marul yaprakları tarafından (Boxall ve ark., 2006) ve mısır tarafından (Kumar ve ark., 2005; Grote ve ark., 2007) bünyelerine alınmıştır. Test edilen mısır (*Zea mays L.*), yeşil soğan (*Allium cepa L.*), ve lahana (*Brassica oleracea L., Capitata group*) klortetrasiklini absorplayabilmiş fakat tylosini (Kumar ve ark. 2005) absorplayamamıştır. Klortetrasiklin ve sülfamethazine bitki dokularında az (2-17 g/kg taze ağırlık) olmasına rağmen gübredeki antibiyotik oranının artmasıyla bitkideki antibiyotik derişimi de artmaktadır. Sulfamethazine 0,1-1,2 mg/kg kuru ağırlık olarak ürünler tarafından

absorplanabilmiştir (Dolliver ve ark., 2007). Antibiyotikler en çok mısır, marul ve patatestte bulunmuşlardır. Yapılan deneysel çalışmalar marul yaprağında ve havuçta yalnızca florfenicol, levamisole, trimethoprim absorplanırken, diazinon, enrofloxacin, florfenicol ve trimethoprim ise sadece havuçta belirlenmiştir (Boxall ve ark., 2006). Sonuçlar kaydedeğer bir riskin olduğunu göstermektedir.

3.8. Fotoliz

Eğer madde ışığa duyarlıysa, fotolitik parçalanma antibiyotik giderimi için uygun bir proses olabilir. Genel olarak antibiyotiklerin sıcaklığa, neme ve ışığa karşı duyarlılığı hakkında ilaç literatüründe mevcut bilgi bulunmaktadır. Fotolitik parçalanma daha çok temiz yüzeysel sulara gerçekleşmektedir. Fotokimyasal parçalanma tesis çıkış sularında ve yüzeysel sulara ilave bir giderme prosesi olarak rol oynayabilmektedir (Viola ve ark. 2004; Edlund ve ark. 2006; Paul ve ark. 2007; Werner ve ark. 2007; Hu ve Coats, 2007; Hu ve ark. 2008; Lorenzo ve ark., 2008). Fotoliz prosesinin önemli parametreleri ışığın frekansı ve yoğunluğudur. Bulanık sulara fotolitik parçalanma meydana gelemeyebilir. Eğer dereler, nehirler ve göller gibi yüzeysel sular ağaçlar tarafından gölgelendiriliyor ise veya bu bileşikler kanalizasyon sistemi gibi kapalı ortamlarda ise ışıktan etkilenmeyecekleri için fotolitik parçalanma gerçekleşmeyebilir. Bu metotla giderim çalışmaları, pH ve suyun sertliği gibi proseslerde farklı durumlar ortaya koyabilmektedir (Werner ve ark. 2006). Ayrıca suyun bileşimine, yerine, bulunduğu enleme ve mevsime de bağlıdır (Kallenborn ve ark. 2008). Yapılan çalışmalara göre tam olarak fotolitik parçalanmayan antibiyotikler çok stabil olabilmekte çok hareketlide ya da çok toksikte olabilmektedir (Cokgor ve ark. 2006; Arslan-Alaton ve Caglayan, 2006; González ve ark., 2007; Iskender ve ark. 2007; Paul ve ve ark., 2007). Bazı antibiyotikler ışığa duyarlıdır (örneğin quinolones, tetracyclines, sulphonamides, tylosin, nitrofurantoin antibiotics). Bütün bileşikler için fotolitik parçalanabilirliğinden bahsedemeyiz (Turiel ve ark., 2005b). Her bir bileşiğin direk ve dolaylı yoldan fotolizi farklıdır. Çalışmalar hümitik ve hümitik asitler gibi organik maddelerin indirekt fotoliz ile reaksiyonlarını da kapsamaktadır (Sukul ve ark., 2008). Tetrasiklinler fotolitik parçalanmaya karşı hassastırlar. Örneğin, Samuelsen (1989) yaptığı bir çalışmada deniz suyundaki sedimentlerde oksitetrasiklinlerin ışığa karşı duyarlılığını araştırmıştır. Antibakteriyal maddeler sedimentlerde deniz suyuna göre daha stabil kalmaktadır. Lunestad ve Goksøyr (1990) yaptığı bir çalışmada bazı substratların sedimentler üzerinde uzun süre kalabildiğini

göstermektedir. Werner ve ark., 2006 çalışmasında tetrasiklinin fotokimyasal parçalanması olayında suyun sertliği ve pH'nın önemli fotokimyasal parametreler olduğunu söylemektedir.

3.9 Hidroliz ve Termoliz

Organik maddenin biyolojik olmayan gideriminde diğer bir yolda hidrolizdir. Tetrasiklinlerin suda bazı kararsız durumları gösterilebilmektedir (Halling- Sørensen, 2000). Genel olarak oksitetrasiklinin hidrolizi sıcaklık değişiminden ve nötr pH'dan sapmalarla artabilmektedir. Sulphonamides ve quinolonlar hidrolize karşı dirençli olduğu bilinmektedir. Laboratuvarda arıtma çamuru ile yapılan biyoparçalanabilirlik testinde β -laktamlar hızlı bir şekilde hidrolizinin gerçekleştiği belirtilmiştir. Bu durum antibiyotik aktivitesinin inaktivitesine sebep olmaktadır (Längin et al., 2009). Hidrolizden sonraki adım karbonsuzlaştırma işlemidir. Penisilin gibi β -laktam halkaları β -laktamaz tarafından açılabilir. Li ve ark., 2008b penisilinler'in atıksu arıtma tesisi çıkışında dekompozisyonunu çalışmışlar. Pouliquen ve ark., (1992)'da deniz suyundaki antibiyotiklerin giderimini çalışmışlardır.

3.10. Biyolojik Parçalanma

Bu zamana kadar yapılan çalışmalarda aerobik şartlar altında birçok antibiyotiğin biyolojik olarak parçalanmadığını belirtmiştir (Richardson ve Bowron, 1985; Al-Ahmad ve ark., 1999; Wiethan ve ark., 2000; Kümmerer ve ark., 2000; Ingerslev ve ark., 2001; Ingerslev ve Halling-Sørensen, 2001; Thiele-Bruhn, 2003; Alexy ve ark., 2003, 2004; Gartiser ve ark., 2007a; Li ve ark., 2008c). Laboratuvar şartlarında araştırılan birçok antibiyotiği OECD seri testleri ile gideriminin çok zayıf olduğu belirtilmektedir (Alexy ve ark., 2004). Test edilen 16 antibiyotiğin içinde yalnız benzil penisilin tam olarak giderilebilmiştir (Gartiser ve ark., 2007a). Yapılan OECD testleri ile benzil penisilin 21 günde yaklaşık % 25'i giderilirken, ceftriaxone ve trimethoprimin ise tüm süre boyunca parçalanmadığı gözlenmiştir (Junker ve ark., 2006). Carucci ve ark., 2006 kesikli reaktörde lincasomine antibiyotiğinin giderimini çalışmış ve kentsel atıksudaki giderim hazırlanan sentetik atıksudaki giderimin daha kötü olduğunu tespit etmiştir. Tetrasiklinlerin aktif çamurda biyolojik giderimine dair herhangi bir kanıt bulunmamakla beraber tetrasiklinlerin genel giderim mekanizmasının sorpsiyon olduğu belirtilmiştir (Kim ve ark.,

2005). Bazı antibiyotiklerin anaeorobik şartlarda biyolojik parçalanabilirliğinin iyi olmadığını (Gartiser ve ark., 2007b) bazılarında iyi olduğu belirtmiştir (Maki ve ark., 2006). Yapılan bir çok çalışmada balık tarımında uygulanan bazı antibiyotiklerin toprakta ve sedimentlerde uzun yarılanma süresinin olduğunu göstermişlerdir (Jacobsen ve Berglind, 1988; Hansen ve ark., 1992; Samuelsen ve ark., 1992, 1994; Hektoen ve ark., 1995; Capone ve ark., 1996; Marengo ve ark., 1997; Lai ve ark., 2008). Ama bazı maddelerde çok az bir kısmı parçalanabilmiştir (Donoho, 1984; Gilbertson ve ark., 1990; Samuelsen ve ark., 1991, 1994; Capone ve ark., 1996). Maki ve ark., 2006 ampicillin, doxycycline, oksitetrasiklin ve thiamphenicolun ise önemli derecede parçalandığını belirtirken, josamycin ilk miktardaki seviyelerde yani parçalanmadığını belirtmektedirler. Ayrıca tylosinininde biyolojik olarak parçalanmıştır (Hu ve Coats, 2007).

4. MEMBRAN BİYOFİLM REAKTÖRÜ (MBfR)

Hidrojene dayalı MBfR'larda elektron verici olarak kullanılan H_2 ile oksitlenmiş bir çok kirletici eş zamanlı olarak giderilmiştir (Bowman, 2005; Chung ve ark., 2007a,b; Chung ve ark., 2008a,b; Nerenberg ve Rittmann, 2004; Nerenberg ve ark., 2002). MBfR sistemleri H_2 gazını membran yüzeyine tutunan mikroorganizmalara kabarcıksız bir şekilde membran fiberi boyunca vermektedir. Kabarcıksız gaz biyofilm tarafından kullanımını verimli kılmakta, özellikle oksitlenmiş kirleticilerin indirgenmesi için genel elektron verici olan H_2 gazının etkili kullanımını sağlamaktadır. Sularda, nitrat, selenat, arsenat, perklorat gibi oksitlenmiş kirleticiler bulunmaktadır (Ziv-El ve Rittmann, 2009). Aşağıdaki bölümlerde nitrat ve diğer oksitlenmiş kirleticilerin eş zamanlı olarak MBfR'da giderimi üzerine yapılan çalışmalar özetlenmiştir.

4.1. Nitrat ve Perklorat Giderimi

Lee ve Rittmann, 2002 ilk defa H_2 gazının elektron verici olarak MBfR'da kullanılmasıyla 30 dk.'lık bekletme süresinde tam denitrifikasyona ulaşmıştır. Bu çalışmada nitrat yükü ile gaz basıncının denitrifikasyonu etkilediği görülmüştür. Artan nitrat yükü yüksek H_2 basıncını gerekli kılmıştır. Lee ve Rittmann, 2002 yaptığı çalışmada, uygun gaz basıncı ve yüzeysel yükleme ile iyi bir denitrifikasyon sağlanabildiğini göstermişlerdir. Kinetik sonuçlarına bağlı olarak denitrifikasyonu etkileyen 5 ana faktör belirlenmiştir. İlki H_2 basıncının artmasıyla elektron alıcısı ve yüklemeler açısından giderim yüzdelerin artmasıdır. İkincisi elektron alıcı yükünün azalması düşük çıkış konsantrasyonuna ve giderim yüzdesinin artışına sebep olmasıdır. Üçüncü olarak yüksek nitrat yüklemesi ve düşük H_2 basıncında ($0,32 \text{ mg-N/cm}^2\cdot\text{g}$, 2,5 psi ve 1,5 psi) nitrat giderimi %10'un altındayken, nitrit oluşumu çok düşük ve yaklaşık olarak $0,5 \text{ mg-N/l}$ 'dir. H_2 basıncının yüksek olması ve ona bağlı olarak nitratin düşük nitrat yüklemesinde (örn. Nitrat yükü $0,07 \text{ mg-N/cm}^2\cdot\text{g}$ ve H_2 basıncı 2,5 psi den büyük) nitrat giderimi % 99,9'dan daha fazla olmakta ve nitrit oluşumu ise ihmal edilebilir seviyede olmaktadır (Michal ve ark., 2009). H_2 kısıtlanan substrat olarak kullanıldığında nitrit birikimi önemli bir parametre olarak gözükmemektedir. Nitrat yüklemesi $1600 \text{ mg/m}^2\cdot\text{g}$ den fazla ve H_2 gazı basıncı 5,5 psi olduğunda nitrat giderimi sınırlanmamış ve % 90'dan fazla giderilmiştir (Michal ve ark., 2009). Yalnız nitrit birikimi $5,5 \text{ mg-N/l}$ olmuştur. Benzer şekilde, nitrat yüklemesi $1600 \text{ mg-N/m}^2\cdot\text{g}$ den az ve H_2 gaz basıncı 2,5 psi'den düşük olduğu durumda

nitrat giderimi sınırlandırılmamış ve nitrit birikimi 1,5 mg/l civarında oluşmuştur (Michal ve ark., 2009). Dördüncü olarak iyi perklorat giderimi yalnız iyi toplam azot giderimiyle başarılabilmektedir. Son olarak en fazla 6,5 psi H₂ gaz basıncında, maksimum 0,16 mg/cm².g nitrat yüklemesi ve 1800 mg/ m².g perklorat yüklemesi altında eşzamanlı nitrat, nitrit, perklorat giderimine ulaşılmıştır (Michal ve ark., 2009).

4.2. Selanat ve Nitrat Giderimi

Baca gazı emisyonlarındaki düzenlemeler ile zorunlu hale gelen BGD (Baca Gazı Desülfirizasyonu) sistemleri kömürle çalışan güç tesislerinde baca gazı desülfirizasyonu için kullanılmaktadır. Bu sistemler yüksek konsantrasyonda nitrit, nitrat ve selanat üretmektedir. Bunlar deşarj edilmeden giderilmelidir. BGD suyunda toplam inorganik azotu (nitrit ve nitrat azotu) selenattan daha fazla bulunmaktadır (Steven ve ark., 2011). Uçucu kül giderimi BGD sistemi ile birleştirildiğinde uçucu kül BGD çamuruna karışmaktadır. Bu çamur suyunu bıraktığında suda fazla miktarda selanat üretilmektedir (Lemly, 1997). Bu materyaller portland çimentosunda ve alçı taşı olarak kullanılmasına rağmen, bunların çoğu deponi alanlarında depolanmaktadır. Selenat, baca gazı desülfirizasyonu suyunu arıtan klasik metodlar giderilmezken biyolojik olarak MBfR'da nitrat ve nitrit ile birlikte elektron alıcısı olarak kullanılabilir (Chung ve ark., 2006). Gaz difüzyon membranları H₂ gazının mikroorganizmalara geçmesini sağlayarak H₂ gazını indirgemesini ve nitrat, nitrit ve selenatın yükseltgemesini sağlamaktadır. Van Ginkel ve ark., 2010 baca gazı desülfirizasyonu suyunda, H₂ gazının kısıtlı olmaksızın eşzamanlı nitrat ve selenatın indirgenmesini çalışmış ve asit yıkamasından sonra BGD suyunun 500 ppm nitrat azotu ve 36 ppm Se içerdiğini belirlemişlerdir. 40.günden sonra sırasıyla nitrat ve selenat % 98 ve % 99'dan fazla giderilmiştir. Sırasıyla nitrat ve selenat, 92 ve 83. günde % 98 ve % 99 olarak giderilmiştir (Steven ve ark., 2011). Bu çalışma nitrat, nitrit ve selenat eş zamanlı olarak biyolojik giderilebildiğini göstermektedir. Çıkış Se miktarı deşarj standardının altında (50 ppb) belirlenmiştir. Selanat düşük konsantrasyonlara kadar inmeden nitrat ve nitrit tam olarak giderilememiştir.

4.3. KOİ ve Nitrat Giderimi

Atıksu arıtımında gaz substratı olarak oksijen kullanılabilir. Oksijen elektron alıcı olarak organik maddeleri ve amonyumu oksitlemektedir. İnorganik elektron verici olarak hidrojenin kullanılması durumunda biyofilm topluluğu H_2 oksitleyen ötotroflar olarak baskın hale geçerler. Bunun anlamı artık elektron verici olarak organik maddenin kullanılmasına gerek olmadığıdır. Bu avantajlardan dolayı MBfR sistemleri, sudaki nitrat, perklorat, selenat, kromat, arsenat ve halojenli organik klorları gidermek için kullanılmıştır. (Nerenberg ve ark., 2002; Chung ve ark., 2006, 2007a,b; Chung ve Rittmann, 2007, Rittmann, 2007, Karataş ve ark., 2014).

Hasar ve ark., 2008’de yaptığı bir çalışmada O_2 ve H_2 ’ye dayalı ardışık MBfR sisteminde, eş zamanlı KOİ ve azot gideriminde nitrifikasyon derecesinin önemli olduğunu, KOİ yükü $3,4 \text{ gr/m}^2.\text{g}$ ’den az olduğunda çıkış KOİ konsantrasyonunun 40 mg/l olarak elde edildiğini belirlemişlerdir.

4.4. Arsenat Giderimi

+5 değerlikli arsenat kanserojen olup, dünyanın büyük bir kısmında, yeraltı sularında önemli problemler oluşturmaktadır. +3 değerlikli arsenat ise +5 değerli olana göre çok hareketli ve toksiktir (Chung ve ark., 2006). Bu yüzden arıtım sistemlerinde +5 değerlikli arsenatın +3 değerlikli arsenata indirgenme gibi bir hedef planlanmamaktadır. Ayrıca As(V)’i As(III)’e indirmek arsenatı arıtmak anlamına gelmemektedir. Çünkü +3 değerlikli arsenat Fe ile birlikte çamura adsorplanabilmektedir (Chung ve ark., 2006). Ayrıca arseniğin akut toksisitesi çok iyi bilinmektedir. Örneğin, arsenik $70\text{-}180 \text{ mg}$ konsantrasyonunda yutulması halinde insanlar için ölümcül olmaktadır (Leonard, 1991). Bazı düşük miktardaki dozları solunumda, kardiyovasküler ve sinir sisteminde düşük akut etkileri göstermektedir (Jain ve Ali, 2000). Sudaki Arseniğe maruz kalma ciddi dermatolojik etkilere sebep olmaktadır. Diyabet ve siyah ayak hastalıklarına neden olmaktadır (Lu ve ark., 1991, Smedley and Kinniburgh, 2002). Epidemololojik çalışmalar göstermiştir ki arsenik, deri, mesane akciğer, karaciğer ve böbrek kanserlerine yol açmaktadır (Hindmarsh, 2000; Spallholz ve ark., 2004). Ayrıca arsenik insan vücuduna güçlü bir şekilde absorplanabilmektedir (Hindmarsh ve McCurdy, 1986). Arsenik kontaminasyonu insan faaliyetleri sonucunda oluşmaktadır. Bunlar madencilik atıklarından, arıtma çamurundan, petrol rafineri atıklarından, tarımsal kimyasallardan ve

uçucu külden kaynaklanmaktadır (Grossl ve ark., 1997; Manning ve Martins, 1997; Viraraghavan ve ark., 1999). Normal denitrifikasyon şartları altında özel bir aşı kullanılmadan, +5 değerlikli arsenik +3 değerliğe hızlı bir şekilde indirgenmektedir. İndirgenen arseniğin çoğu çözülmüş halde bulunmuştur. Bu oran sülfat indirgenmesi olmaksızın % 6 sülfatın sülfite indirgenmesi halinde % 11'dir (Chung ve ark., 2006). Söz konusu çalışmada sülfat yüklemesi düzgün bir şekilde azaltıldığında, arseniğin ortalama giderim verimi artmıştır. Kısa süreli denemeler göstermiştir ki besleme suyunda arsenat, nitrat ve sülfat konsantrasyonları arseniğin indirgenmesini önemli derecede etkilemektedir. Özellikle sülfat yüklemesinin azaltılmasıyla ya da denitrifikasyonda hidrojen için rekabetin azaltılması arseniğin +5 değerlikten +3 değerliğe indirgenme hızını arttırmıştır. Sülfat rekabeti olmadan maksimum +5 değerlikli arseniğin indirgenmesi % 68 civarında gerçekleşmiştir. Bu durum arseniğin indirgenmesinde sülfatın iyi rekabetçi olduğunu göstermektedir.

4.5. Krom (VI) Giderimi

+6 değerlikli krom içme suyunda ve atıksuda mutajen ve kanserojen özellik göstermektedir. Basit ve tehlikeli olmadan krom +6'dan +3'e biyolojik olarak indirgenmekte ve $\text{Cr}(\text{OH})_3$ olarak çökelmelidir. Kromat yaygın bir şekilde deri tabaklamada, metalürjide, elektrokaplama, petrol rafinerinde, tekstil üretiminde, kağıt hamuru üretiminde kullanılıp çevreye deşarj edilmektedir (Barnhart, 1997). Doğada krom +6 ve +3 değerlikli olarak bulunmaktadır. +3 değerlikli kromun düşük toksisite etkisi olup, nötr pH da çözünmemiş şekilde hidroksit çökeleği oluşturmaya meyillidir (Anderson ve Kozlovsky, 1985; Palmer ve Wittbrodt, 1991). Diğer bir deyişle +6 değerlikli krom suda çözünür halde, dolayısıyla hareketli olarak bulunmaktadır (Dragun, 1988). Yüksek konsantrasyondaki +6 değerlikli krom, deride, gözde, mukoza zarında ve mide-bağırsakda kuvvetli bir şekilde tahriş etme özelliğine sahiptir. Çevrede düşük konsantrasyonda bulunması mutajenik ve kanserojen etki göstermektedir (DeLeo ve Ehrlich, 1994; National Toxicology Program, 1991; US EPA, 1992). Amerika birleşik devletinde müsaade edilebilir maksimum kirletici krom konsantrasyonu 100 ppm'dir (US EPA, 2003). Konvensiyonel sistemlerle kromatın giderimi söz konusu değildir. Ama ileri arıtma prosesleri olan ters osmoz, iyon değiştirme, membran filtrasyon ve elektrodializ ile giderilmesine rağmen bu sistemler pahalı ve çamurdan arıtmak için tekrar bir arıtma ihtiyacı gerektiğinden pek ilgi görmemektedir (Komori ve ark., 1990; Srivastava ve 1986).

Bu bağlamda biyolojik olarak +6 değerlikli kromun indirgemesi uygun gözükmemektedir (Lovley ve Coates, 1997). İlk olarak biyolojik indirgemedede +3 değerlikli krom oluşmakta ve bu da hidroksillerle birleşerek $\text{Cr}(\text{OH})_3$ çökeleğini oluşturmaktadır. +6 değerlikli krom +3 değerlikli kroma aerobik (Bopp ve Ehrlich, 1988; Gopalan ve Veeramani, 1994) ve anaerobik (Lovley, 1993; Wang et al., 1989) şartlar altında indirgenebilmektedir. Organik karbon olarak hayvan samanı ve türevleri kullanıldığında, sülfatin yokluğu durumunda nitrat indirgeyici bakteriler tarafından +6 değerlikli krom direk indirgenebilmektedir (Vainshtein ve ark., 2003). Melas ve nitrat ilavesi, pH, sıcaklık ve diğer elektron alıcılar gibi çevresel şartlar anaerobik şartlar altında kromat indirgenmesini teşvik etmektedir (Oliver ve ark., 2003). Chen ve Hao (1996), Wang (2000) ve Cervantes (1991)'e göre kromat indirgenmesi büyümeyi teşvik etmemektedir. Eğer kromat ile büyüme imkan dâhilinde olsaydı ürün çok az olacaktır. Çünkü kromat indirgenmesi sülfat indirgenmesinde oluşan enerjiye göre daha azdır (Marsh ve McInerney, 2001). Bazı +6 değerlikli kromu indirgeyen bakteriler kromu indirgerken elektron verici olarak hidrojen gazı kullanabilirler (Marsh ve McInerney, 2001). H_2 -MBfR'lar kromun indirgenmesinde ideal bir ötotrofik biyolojik reaktör olarak kullanılmıştır (Lee ve Rittmann, 2000, 2002, 2003; Nerenberg ve Rittmann, 2002; 2004; Nerenberg ve ark., 2002; Rittmann ve ark., 2004; Ergas ve Reuss, 2001). H_2 insanlar için toksik olmayan, organik elektron vericilere göre pahalı olmayan ve hiç kalıntı bırakmayan dolayısıyla bakteriyel büyümeye ve ilave oksijen ihtiyacına gerek duyulmayan ve MBfR da %100'e yakın kullanılan bir bileşiktir (Lee ve Rittmann, 2002; Nerenberg ve ark., 2002; Rittmann ve ark., 2004). +6 değerlikli kromun +3 değerlikli kroma indirgenmesi, çevresel bir aşısı ile MBfR'da denitrifikasyon şartları altında hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir. H_2 gaz basıncı arttırıldığında veya yük arttırıldığında +6 değerlikli kromun indirgemesi artmıştır (Chung ve ark., 2006). Kısa süreli denemeler girişteki kromat yükünün, H_2 gaz basıncının, nitrat konsantrasyonunun krom indirgemedede önemli etkisi olduğunu göstermiştir. Özellikle H_2 gaz basıncı ve H_2 'yi paylaşacaklar arasındaki rekabet indirgeme mekanizmasını etkilemektedir. Kromun indirgenmesinde etkin pH nötr civarlarındadır. +6 değerlikli krom sülfat indirgenmesini inhibe etmektedir. Çökelme testleri pH'nın az ayarlanmasıyla kromun +3 değerlikli hidroksit bileşiği olarak çökeltebildiğini göstermiş ve bu çökelekler filtrasyonla giderilebilmiştir. Bu çalışmalar MBfR sistemlerinin, su ve atıksuda krom gidermede öncü bir proses olduğunu göstermiştir. Krom indirgenmesinde en önemli parametrelerin H_2 basıncı, nitrat konsantrasyonu ve pH olduğu belirtilmiştir (Chung ve ark., 2006).

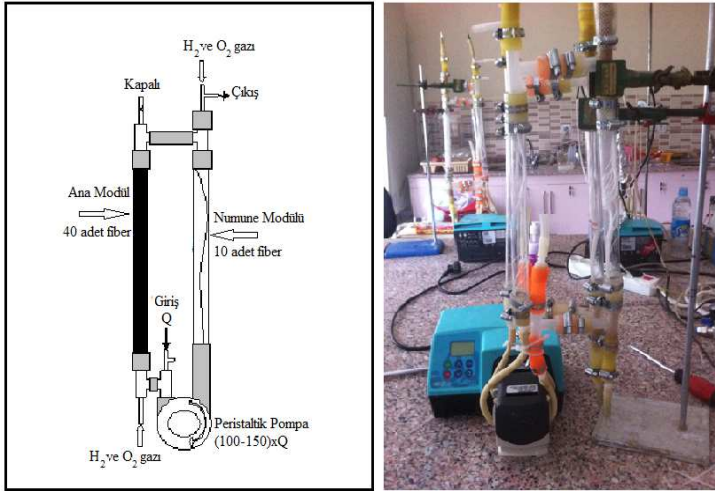
4.6. Nitrozdimetilamin Giderimi

Nitrozdimetilamin dezenfeksiyon amaçlı kullanılan, kanserojen ve mutajenik olan bir üründür. NDMA'nın uygulanabilir parçalanma yolu biyolojik olarak amonyum ve dimetil amin oluşturmaktadır. Bu madde içme suyunda ve atıksuda dezenfeksiyon ürünü olarak görev alır (Gunnison ve ark., 2000; Lin ve Hollenberg, 2001; U.S.EPA, 2002; Mirvish ve ark., 1976; Mitch ve ark., 2003; OEHA, 2006). Kalifornya'daki sağlık servisi NDMA'nın sınır değerini 10 ng/l olarak belirlemiştir (CDHS, 2002; Mitch ve Sedlak, 2004). NDMA suda iyi çözünebilen bir madde, toprağa ve aktif karbona adsorplanamayan bir farmasotiktir (Chemfinder, 2003, Oliver, 1979; Kaplan, 1985; ATSDR, 1989; Gunnison ve ark., 2000). NDMA'nın biyolojik parçalanması arıtma teknolojileri içinde ilgi odağı olmuştur. Önceki çalışmalar NDMA'nın aerobik ve anaerobik şartlarda gideriminin gerçekleştiğini göstermiştir. Yalnız mikroorganizmaların bunları gidermeye karşı gösterdiği tepki geniş bir şekilde bilinmemektedir. (Rowland ve Grasso, 1975; Tate ve Alexander, 1975; Oliver ve ark., 1979; Mallik ve Tesfai, 1981; Kaplan, 1985; Gunnison ve ark., 2000; Bradley ve ark., 2005; Yang et al., 2005). Ayrıca biyolojik parçalanabilirlik sonuçları üniform olarak umut verici değildir. Örneğin, Mallik ve Tesfai (1981)'de çamurdaki aerobik mikroorganizmaların NDMA'yı parçalamada yetersiz olduğunu göstermişlerdir. 30°C'de NDMA'nın giderimi %6-%9 civarlarında olmuştur. Tate ve Alexander (1975, 1976) NDMA'nın gideriminin uzun alıştırma devresi gerektirdiğini ve yavaş parçalandığını, 1kg çamurda 60 mg'ının parçalandığını rapor etmiştir. Buna karşın Gunnison ve ark., 2000 tarafından yapılan birkaç çalışma NDMA topraktaki mikroorganizmaların aerobik ve anaerobik şartlar altında biyolojik olarak parçalandığını göstermiştir.

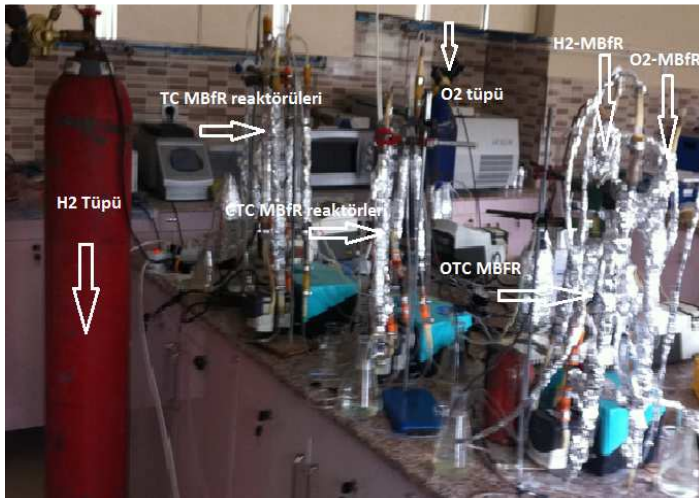
5. MATERYAL VE METOT

5.1. Membran Biyofilm Reaktörler (MBfR)

Çalışma için 1 adet hidrojene dayalı membran biyofilm reaktör ve 1 adet de oksijene dayalı membran biyofilm reaktör olmak üzere toplam 2 adet laboratuvar ölçekli membran biyofilm reaktör (MBfR) kurulmuştur. Kurulmuş olan membran biyofilm reaktör Şekil 5.1’de görülmektedir. Her bir membran biyofilm reaktörü, birbirine sirkülasyon pompası ile bağlı 2 adet kolondan oluşmaktadır: MBfR’ın ana membran kolonu cam tüp içerisinde 40 adet hidrofobik hollow-fiber gaz transfer membranını içermektedir. Diğer kolon ise biyofilm numuneleri almak için kullanılan 10 adet hidrofobik gaz transfer membranını içermektedir. Membran biyofilm ana modülünün fiziksel özellikleri Tablo 5.1’de verilmiştir.



Şekil 5.1. Membran Biyofilm Reaktör (MBfR) Düzeneği



Şekil 5.2. Membran Biyofilm Reaktör (MBfR)’lerin Çalışır Durumdaki Toplu Gösterimi.

Tablo 5.1. Membran Biyofilm Reaktör Modülünün Fiziksel Özellikleri

Özellikleri	Değerleri
Tüp uzunluğu, cm	22
Tüp çapı, mm	17
Fiber dış çapı, μm	605
1. Kolon Fiber sayısı, adet	40
2. Kolon Fiber sayısı, adet	10
Fiber aktif uzunluğu, cm	28
Tek fiber yüzey alanı, cm^2	5,0
Toplam fiber yüzey alanı, cm^2	250
Geri devir hızı	150.Q
Hacim, ml	150

5.2. Membran Biyofilm Reaktörlerin İşletime Alınması

MBfR reaktörü 2 psi H_2 basıncı ve diğer MBfR reaktörü de 2 psi O_2 basıncı altında 10 saatlik bekletme süresinde ve 150 (Q) oranındaki sirkülasyon hızında çalıştırılmaya başlanmıştır. Bir haftalık ölü şartlarda çalıştırma ile gaz şartlandırması sağlandıktan sonra, H_2 -MBfR çöktürülmüş anaerobik çamurun üst sıvısıyla ve O_2 -MBfR reaktörü evsel atıksu arıtma tesisinden alınan çöktürülmüş aktif çamurun üst sıvısıyla aşılanmıştır. Elektron verici olarak H_2 'yi ve elektron alıcı olarak O_2 'yi kullanan biyofilm, hidrofobik membran üzerinde gelişmeye başladıktan sonra reaktörlere oksitetrasiklin beslemesi yapılmıştır. Işığın etkisinden korumak için reaktörler alüminyum folyo ile kaplanılmıştır.

5.3.1. İşletim Şartları

Kurulan reaktörler farklı O_2 ve H_2 gaz basınçları altında, farklı hidrolik bekletme sürelerinde (HRT) ve besleme debisinin 100-150 katı hızında geri devir ile işletilmektedir. Giriş debisinin 100-150 kat hızında ana ve numune modülü arasında yapılan sirkülasyon her iki modül işletim şartlarının tek reaktörü yansıtması için yapılmıştır. Watson Marlow 323S marka peristaltik pompalar ile geri devir sağlanmıştır. İlk 90 gün aklimasyon çalışmaları yürütülmüştür. İlk 30 gün hidrolik bekletme süresi (HRT) 10 saat ve H_2 gaz basıncı ise 2 psi'de tutulmuştur. Daha sonra HRT 24 saat'e çıkarılarak aklimasyon çalışmalarına devam edilmiştir. 90 ıncı günde 2 psi gaz basıncı altında HRT değeri 18

saat'e düşürülerek çalışmalara devam edilmiştir. Bu süreçte de oksitetrasiklin konsantrasyonu H₂ li MBfR için 0,4-0,5 mg/l aralığında O₂'li MBfR içinde 0,3-0,4 mg/l aralığında tutulmuştur.

Tablo 5.2. H₂- MBfR'da İşletim Şartları

Aklımasyon-1	Aklımasyon-2	HRT=18st	HRT=15st	HRT=10st	HRT=7,5st	HRT=5st
P=2psi HRT=10st 0-30 g	P=2psi HRT=24st 30-90 g	P=2psi 90-175 g	P=2psi (176-225 g) P=4psi (226-251g) P=6psi (252-285g)	P=6psi (286-315g) P=4psi (318-344g) P=2psi (344-362g)	P=6psi ₀ (369-393g) P=4psi ₀ (394-416g) P=2psi ₁ (417-439g) P=4psi ₁ (440-457g)	P=6psi(458-480 g) P=4psi(480-510g) P=2psi(510-542g)

psi₀= Biyofilm temizlenmeden önceki gaz basıncı

psi₁= Biyofilm temizlendikten sonraki gaz basıncını ifade etmektedir.

Tablo 5.3. O₂-MBfR'da İşletim Şartları

Aklımasyon-1	Aklımasyon-2	HRT=18st	HRT=15st	HRT=10st	HRT=7,5st
P=2psi HRT=10st 0-30 g	P=2psi HRT=24st 30-90 g	P=6psi (289-318g) P=4psi (318-344g) P=2psi (344-369g)	P=6psi (369-394g) P=4psi (394-417g) P=2psi (417-441g)	P=6psi (441-463g) P=4psi (463-479g) P=2psi (479-510g)	P=6psi(510-542g)

5.3.2. Akı Hesapları

Kirlletici gideriminde akı hesapları önemli bir yer teşkil etmektedir.

$$J_{NO_3-N} = Q.(C_0-C_1)*240 / A$$

Burada, J_{NO₃-N} nitrat azotu akısını (mg NO₃-N/m².g), C₀, NO₃-N giriş konsantrasyonunu, (mg NO₃-N/l), C₁, NO₃-N çıkış konsantrasyonunu (mg NO₃-N/l), A da membran yüzey alanı veya biyofilm yüzey alanını, Q (ml/st) da debiyi göstermektedir. 240 ise birim dönüştürmeden kaynaklanan katsayı

$$J_{OTC} = Q.(C_0-C_1) *240 / A$$

Burada, J_{OTC} oksitetrasiklin akısını (mgNO₃-N/m².g), C₀ giriş OTC konsantrasyonunu (mg NO₃-N/l), C₁, çıkış konsantrasyonunu (mg NO₃-N/l), A ise membran yüzey alanını göstermektedir.

5.4. Sentetik Besleme Suyu

H₂-MBfR reaktörü nitrat+oksitetrasiklin, O₂-MBfR reaktörü ise amonyum + oksitetrasiklin içerikli sentetik su ile beslenilmiştir. Oksitetrasiklin stok çözeltisi oksitetrasiklin hidroklorür kimyasalı kullanılarak distile su ile hazırlanmıştır. Besleme suları Tablo 5.4 ve Tablo 5.5’de gösterilen makro ve eser çözeltiler hazırlandıktan sonra 1 litrelik amber cam şişelerden Watson Marlow 205S marka peristaltik pompa ile reaktörlere iletilmiştir. Hazırlanan temel sentetik giriş suyu (Tablo 5.4 ve Tablo 5.5 karışımı) ile ilgili antibiyotik tek besleme reaktöründe sisteme verilmemiştir. Herbir oksitetrasiklin grubu istenen konsantrasyonda günlük hazırlanıp diğer peristaltik pompa vasıtasıyla reaktör girişinde karıştırıldıktan sonra reaktörler vermeye başlanmıştır. Ötotrofiklerin etkinliğini artırması amacıyla çalışmanın ilerleyen zamanlarında sisteme NaHCO₃ eklenmiştir.

Tablo 5.4. Sentetik Besleme Suyu Bileşimi

H ₂ -MBfR reaktörler için		O ₂ -MBfR reaktörler için	
Kimyasal	Miktarı	Kimyasal	Miktarı
NaNO ₃ , g/l	0,122	(NH ₄) ₂ SO ₄ , g/l	0,095
KH ₂ PO ₄ , g/l	0,128	NaHCO ₃ , g/l	0,25
Na ₂ HPO ₄ .12H ₂ O, g/l	1,1	KH ₂ PO ₄ , g/l	0,05
MgSO ₄ .7H ₂ O, g/l	0,2	MgSO ₄ .7H ₂ O, g/l	0,05
CaCl ₂ .2H ₂ O, g/l	0,001	NaCH ₃ COOH.3H ₂ O, g/l	0,024
NaHCO ₃ , g/l	0,125		
FeSO ₄ .7H ₂ O, g/l	0,001		
Tetrasiklinler, mg/l	0,4-0,5	Oksitetrasiklin, mg/l	0,1-0,4
Eser mineral çözelti, ml	1	Eser mineral çözelti, ml	1

Tablo 5.5. Eser Mineral Çözelti Bileşimi

Kimyasal	Miktar
ZnSO ₄ .7H ₂ O, µg/l	100
MnCl ₂ .4H ₂ O, µg/l	30
H ₃ BO ₃ , µg/l	300
CoCl ₂ .6H ₂ O, µg/l	200
CuCl ₂ .2H ₂ O, µg/l	10
NiCl ₂ .6H ₂ O, µg/l	10
Na ₂ SeO ₃ , µg/l	30

5.5. Analitik Metotlar

Membran biyofilm reaktörün performansını belirlemek için reaktörlerin girişinden anlık ve çıkışından iki saatlik kompozit numuneler alınarak analizler yapılmıştır. Numunelerde pH, amonyum azotu ($\text{NH}_4\text{-N}$), nitrit azotu ($\text{NO}_2\text{-N}$), nitrat azotu ($\text{NO}_3\text{-N}$), oksitetrasiklin (OTC) analizleri yapılmıştır. pH değerleri Thermo Scientec marka pH metre ile ölçülmüştür. $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$ ve $\text{NO}_3\text{-N}$ konsantrasyonları sırasıyla ölçüm aralığı 2-150 mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$, 0.002-1 mg/l $\text{NO}_2\text{-N}$ ve 0.1-25 mg/l $\text{NO}_3\text{-N}$ olan Merck test kitleri kullanılarak Merck Spectroquant Nova 60 cihazı ile belirlenmiştir. OTC analizi Shimadzu marka yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) ile yapılmıştır. Ara ürünler ise 3200 Q TRAP marka LC/MS/MS cihazı ile yürütülmüştür. OTC analizlerinde numuneler 0.22 μm PTFE şırınga filtrelerden geçirilmiştir.

5.6. Oksitetrasiklin Ölçümleri

5.6.1. HPLC ile ölçümler

Oksitetrasiklin ölçümleri yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) ile gerçekleştirilmektedir (Şekil 5.3). Mobil faz olarak pH'sı 2,45-2,55 aralığına ayarlanmış 20 mM (NH_4) H_2PO_4 ile HPLC saflığındaki asetonitril karışımı kullanılmıştır. Akış hızı 1,2 mL/dk. ve enjeksiyon hacmi ise 100 μl olarak belirlenmiştir. Analiz şartları aşağıda verildiği gibidir.

Akış hızı	: 1,2 ml/dk.
Max. Basınç limiti	: 20 mPa
Dedeksiyon	: 269 nm
mFA	: 20 mM (NH_4) H_2PO_4 (pH: 2,45-2,55)
mFB	: HPLC saflığında asetonitril
Kolon	: RESTEK ALLURE Biph 150x4,6 mm
Kolon sıcaklığı	: 25 °C
Analiz süresi	: 13 dk.

Yukarıda verilen metoda göre oksitetrasiklin kromatogramı da Şekil 5.5'de görülmektedir. HPLC cihazıyla yapılan analizlerde alıkonma süresi, oksitetrasiklin için 3,05 dk. olarak belirlenmiştir.



Şekil 5.3. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) ve Oksitetrasiklin (OTC) Kromotogramı

5.6.2. LC-MS/MS ile ölçümler

Oksitetrasiklinlerin ara ürünlerinin belirlenmesi amacıyla bölümümüz laboratuvarında mevcut olan Şekil 5.4’de görülen LC-MS/MS (Shimadzu) ile belirlenmiştir. Analizi yapılacak olan oksitetrasiklin bileşiğinin LC-MS/MS’de alıkonma zamanlarını gösteren ön kromatogram çalışmalarından bazıları Şekil 5.5’da örnek olarak verilmiştir. Şu ana kadar geliştirilen metot şartları aşağıdaki gibidir;

Mobil faz A: Su+ % 0,1 formik asit

Mobil faz B: Metanol+ % 0,1 formik asit

Akış hızı: 0,2 ml/dk.

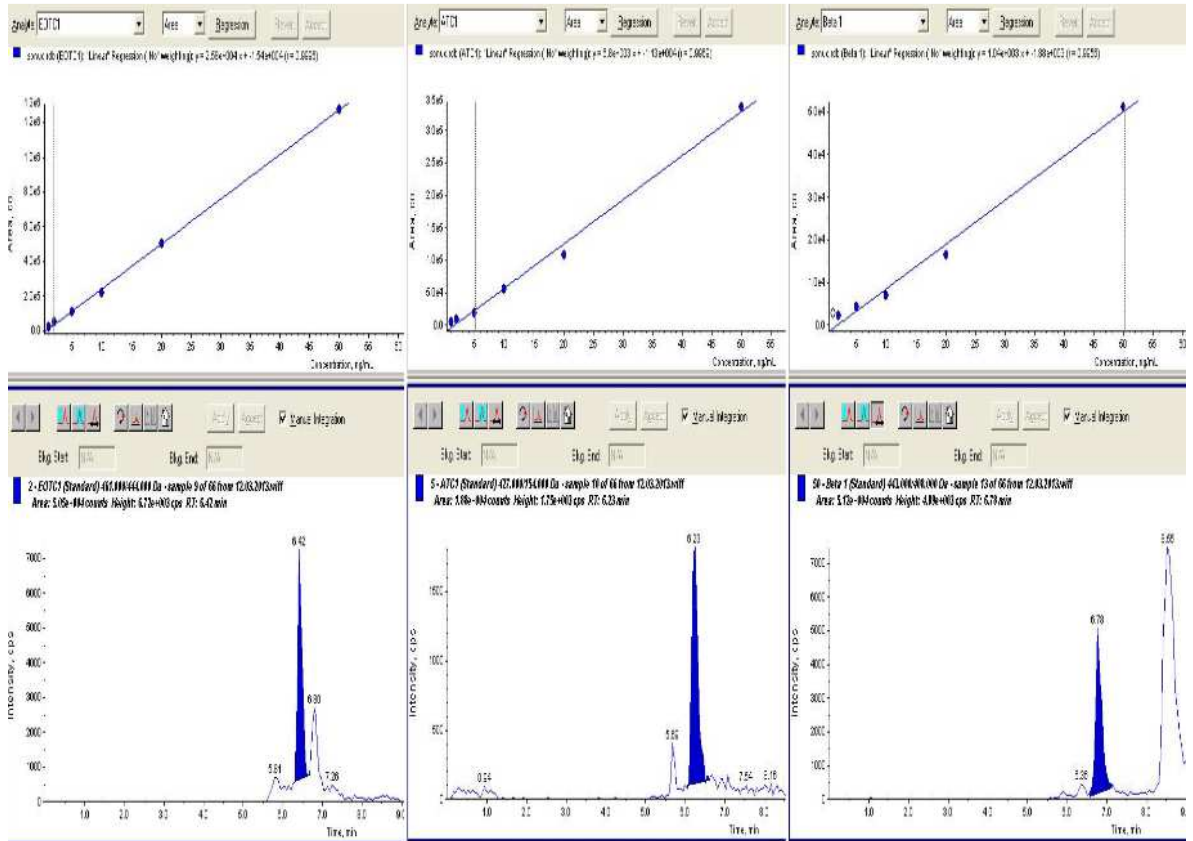
Enjeksiyon süresi: 15 dk.

Enjeksiyon hacmi: 1000 µl

Kolon sıcaklığı: 400C, Kolon Tipi: Venusil XBP C18, (3µm, 100Å, 2,1x50mm)



Şekil 5.4. LC-MS/MS'in Çalışır Durumdaki Görüntüsü



Şekil 5.5. LC/MS/MS'de Oksitetrasiklin Ara Ürün Araştırmasına Örnek Kromotogram Çalışmalarından Bazıları

6. BULGULAR ve TARTIŞMA

Hidrojene dayalı deneylerde kullanılan MBfR'da biyofilm oluşumunun sağlanması için membran biyofilm reaktöründe gaz substratı olarak hidrojen gazı elektron verici olarak kullanılmıştır. Bu nedenle, hidrojen gazına dayalı reaktör H₂-MBfR şeklinde gösterilmiştir. H₂-MBfR reaktöründe oksitetrasiklinin biyolojik olarak indirgenme mekanizması araştırıldığından dolayı ötotrofik denitrifikasyon şartları oluşturulmuştur. Bu amaçla, nitrat içerikli sentetik besleme suyu ile H₂-MBfR reaktörleri işletilmiş ve ötotrofik biyofilm oluşturulmuştur. H₂-MBfR reaktörlerinde membran fiberleri üzerinde konumlanan biyofilmin ötotrofik denitrifikasyon bakterileri olup olmadığını anlamak için nitrat indirgenmesi de sürekli izlenmiştir. Reaktör besleme suyuna oksitetrasiklin ilave edilerek aklimasyon çalışmalarına başlanmıştır.

Oksijene dayalı MBfR'da aerobik biyofilm oluşumunun sağlanması için membran biyofilm reaktöründe gaz substratı olarak oksijen gazı elektron alıcı olarak sisteme verilmiştir. Bu nedenle, oksijen gazına dayalı reaktör O₂-MBfR şeklinde gösterilmiştir. O₂-MBfR reaktörlerinde oksitetrasiklinin biyolojik olarak oksidasyon mekanizması araştırıldığından dolayı ötotrofik nitrifikasyon şartları oluşturulmuştur. Bu amaçla, amonyum içerikli sentetik besleme suyu ile O₂-MBfR reaktörleri işletilmiş ve ötotrofik aerobik biyofilm oluşturulmuştur. O₂-MBfR reaktöründe membran fiberleri üzerinde konumlanan biyofilmin ötotrofik nitrifikasyon bakterileri olup olmadığını anlamak için amonyum oksidasyonu izlenmiştir. Çalışmanın 417. gününde biyofilm kontrolü yapılmış ve dolayısıyla 7,5 saat HRT'de ve 4, 6 psi gaz basıncındaki şartlar tekrar denenmiştir. H₂-MBfR ve O₂-MBfR aklimasyon süreleri farklılık göstermiş olup, O₂-MBfR reaktörlerde daha uzun sürmüştür.

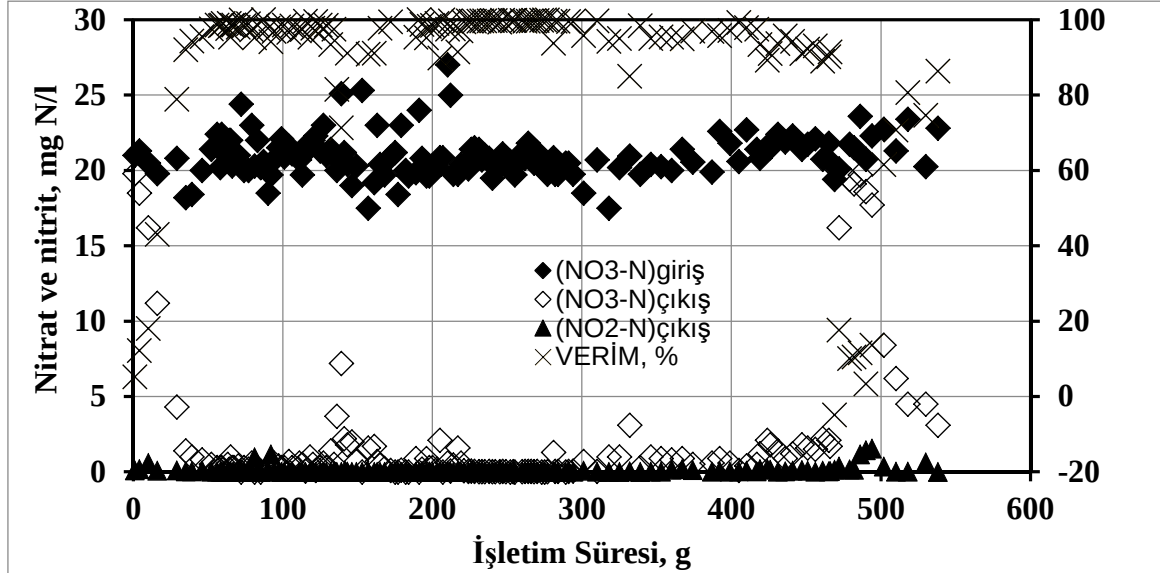
6.1. Hidrojene Dayalı Membran Biyofilm Reaktörü (H₂-MBfR)

6.1.1. Birincil Elektron Alıcı Giderimi

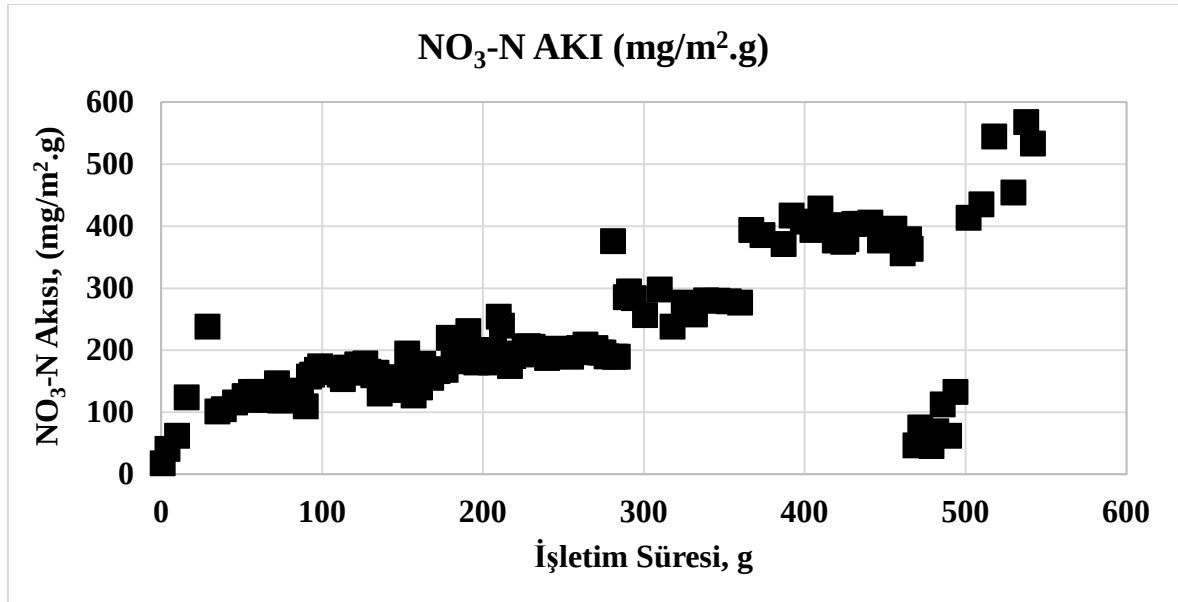
Şekil 6.1 oksitetrasiklin ile beslenen hidrojene dayalı membran biyofilm reaktöründe nitrat, nitrit ve denitrifikasyon verimini göstermektedir. Oksitetrasiklin beslemeli H₂-MBfR reaktöründe giriş nitrat konsantrasyonu çalışma boyunca yaklaşık olarak 20-25 mg/l seviyesinde tutulmuştur. H₂-MBfR reaktörü çalışmanın ilk 30 günlük periyodunda (Aklımasyon 1) 2 psi H₂ basıncı ve 10 saatlik hidrolik bekletme süresinde işletilmiştir. İşletim süresinin 60. gününden sonra çıkış nitrat ve nitrit konsantrasyonları göz önünde tutulduğunda denitrifikasyon verimi % 98'lere ulaşmıştır. Oksitetrasiklin beslemeli H₂-MBfR reaktöründe nitrit birikmesi gözlenmemiş olup çıkış suyu nitrit konsantrasyonu 0,02 mg/L'nin altında ölçülmüştür. H₂-MBfR reaktörü 30-90 gün aralığındaki periyotta (Aklımasyon 2) hidrojen basıncı 2 psi ve HRT 24 saat tutularak kararlı bir biyofilm oluşumu sağlanmaya çalışılmıştır. Çalışmanın 90'ıncı gününde H₂-MBfR reaktöründe H₂ gaz basıncı 2 psi değerinde ve oksitetrasiklin konsantrasyonları 0,4-0,5 mg/l aralığında tutulmaya çalışılarak HRT değeri 18 saat'e düşürülmüştür. Elde edilen sonuçlar, etkili bir denitrifikasyonun gerçekleştiğini göstermiştir. HRT'nin 18 saat'te tutulduğu bu süreçte denitrifikasyon genellikle % 96'nın üzerinde gerçekleşmiştir.

H₂ gaz basıncı 2 psi'de tutularak HRT değeri 15 saat'e düşürüldüğünde denitrifikasyon verimi yaklaşık olarak % 99 ve üzerinde gerçekleşmiş ve Oksitetrasiklin giderimi de yaklaşık olarak % 18 ile % 60 arasında giderilmiştir. Bowman ve ark., 2005 yılında yaptığı çalışmada, yüksek nitrat yüklemesi ve düşük H₂ basıncında (3200 mg-N/m².g, 2,5 psi ve 1,5 psi) nitrat giderimi % 10'un altındayken, nitrit oluşumu çok düşük, ve yaklaşık olarak 0,5 mg-N/l'dir. H₂ basıncının yüksek olması ve ona bağlı olarak nitratın düşük yüklemesinde (örn. Nitrat yükü 700 mg-N/m².g ve H₂ basıncı 2,5 psi'den büyük) olduğu durumlarda nitrat giderimi % 99,9'dan daha fazla olduğunu göstermiştir. HRT'yi sabit tutup, H₂ gaz basıncının 4 psi'ye çıkarılmasıyla denitrifikasyon giderim verimi % 100'e yakın gerçekleşmiştir. Ayrıca, oksitetrasiklin gideriminin de bir önceki şartlarda göre nispeten iyileştiği gözlenmiştir. Benzer şekilde HRT 15 saat'e tutularak H₂ gaz basıncı 6 psi'ye kadar yükseltilmiş ve yaklaşık 30 gün boyunca aynı şartlarda işletilmiştir. Bu periyotta denitrifikasyon sürecinin değişmediği ve denitrifikasyon veriminin % 100'e yakın değerlerde devam ettiği gözlenmiştir. Bu sonuçlardan denitrifikasyon için veya birincil elektron alıcı olan nitratın indirgenmesi için HRT 15 saat'te ve 0,4-0,5 mg/l oksitetrasiklin

beslemesinde 4 psi'lik H_2 basıncının yeterli olduğu belirlenmiştir. H_2 gaz basıncının 6 psi değerine yükseltilmesiyle ikinci elektron alıcı olan oksitetrasiklinin de indirgenmesinin çok değişmediği gözlenmiştir. 15 saat'lik HRT'de farklı gaz basınçları altında reaktör işletimi yaklaşık olarak 110 günde sonuçlandırılmıştır.



Şekil 6.1. Oksitetrasiklin İndirgenmesinin Gerçekleştiği H_2 -MBfR'da Nitrat, Nitrit ve Denitrifikasyon Verim Değişimleri



Şekil 6.2. H_2 'li MBfR'da NO_3 -N Akısı

Gaz basıncı sabit tutularak (6 psi) H_2 -MBfR reaktörünün HRT değeri 10 saat'e düşürülmüş ve bu periyotta, HRT değeri düşürülerek nitrat yüklemesi 1,5 kat arttırılmasına

rağmen denitrifikasyon verimi benzer şekilde % 99'un üzerinde gerçekleşmektedir. Benzer şekilde Bowman ve ark., 2005 yılında yaptığı çalışmada, nitrat yüklemesi $1600 \text{ mg/m}^2 \cdot \text{g}$ den fazla H_2 gazı basıncı 5,5 psi olduğunda nitrat gideriminin %90'dan fazla olduğunu belirtmiştir. HRT sabit tutularak gaz basıncı 4 psi'ye düşürülmüş ve gaz basıncı düşürülmesine rağmen nitrat gideriminde pek fazla değişiklik olmamış ve yaklaşık olarak % 98 olarak bulunmuştur. Bu gaz basıncında (HRT=10 saat, $\text{H}_2 = 4 \text{ psi}$) da nitrit birikimine rastlanmamıştır. HRT 10 saat'de sabit bırakılarak, gaz basıncı 2 psi'ye düşürülmüş ve Oksitetrasiklin giderimindeki düşüş sebebiyle 1 hafta süresince HRT 24 saat'e gaz basıncında 6 psi'ye çıkartılarak sistemin toparlanması sağlanmıştır. Bu süreç boyunca bir önceki şarta göre nitrat gideriminde ve nitrit oluşumunda fazla değişiklik olmamıştır. HRT 7,5 saat, gaz basıncı ise 6 psi olarak işletilmiş ve gaz basıncının 6 psi'ye çıkartılmasıyla nitrat giderimi % 100'e yaklaşmıştır. Sonuçlar stabil olduktan sonra HRT sabit tutularak gaz basıncı 4 psi'ye düşürülmüştür (HRT=7,5 saat $\text{H}_2 = 4 \text{ psi}$). Bu şartta nitrat yüklemesi HRT=10 saat'e göre artmasına rağmen nitrat giderimi ve nitrit oluşumu pek fazla değişmemiştir. Bu şartın sonunda yoğun biyofilm sebebiyle biyofilm temizlenmiştir. Biyofilm temizliğinden dolayı HRT =7,5 saat'in 6 ve 4 psi gaz basınçlarının bulunduğu şartlar tekrar denenmiştir. Başlangıç olarak HRT=7,5 saat $\text{H}_2 = 2 \text{ psi}$ şartı denenmiştir. Gaz basıncı 2 psi'ye düşürüldüğünden nitrat gideriminde düşüş gerçekleşmiştir. Yaklaşık olarak nitrat giderimi % 95 olarak elde edilmiştir. Bir sonraki çalışma şartı olan (HRT=7,5 saat, $\text{H}_2 = 4 \text{ psi}$) biyofilm temizliğinden dolayı tekrar denemiştir. Nitrat gideriminde bir önceki şarta göre fazla değişim olmamıştır.

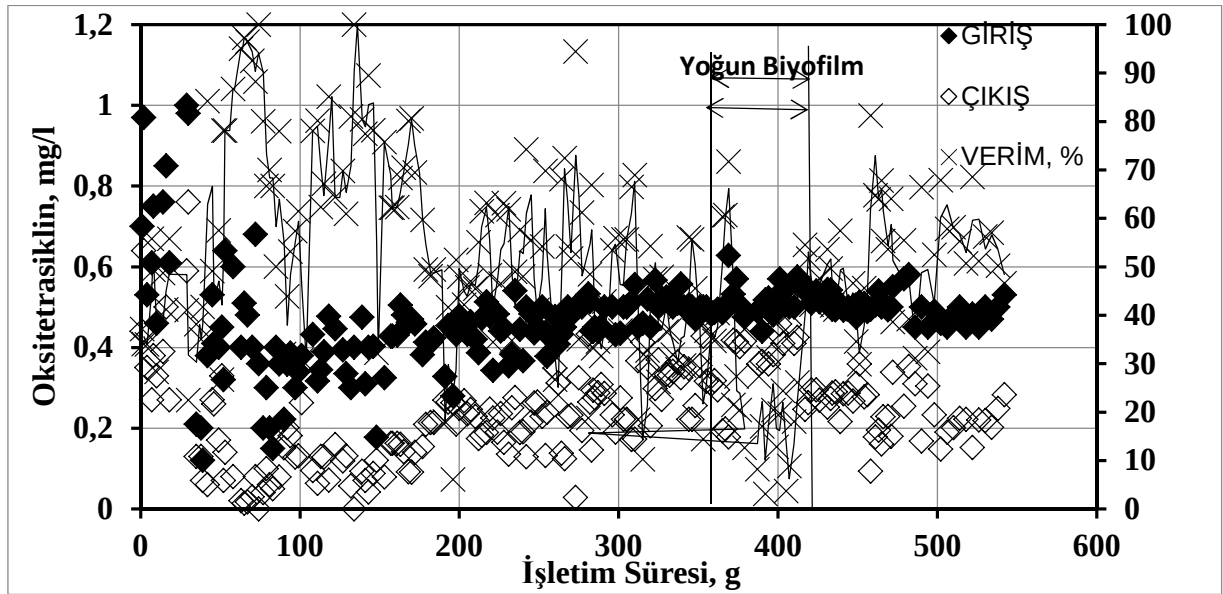
(HRT=7,5 saat, $\text{H}_2 = 6 \text{ psi}$) şartları denenmiştir. Bu işletiminin 472. gününde nitrat giderimi ani bir şekilde durmuştur. Yapılan incelemeler sonucunda H_2 -OTC MBfR'da çözünmüş oksijen 6 ppm olarak ölçülmüş ve besleme suyuna saf azot gazı verilmiştir. Bunun sonucunda sistemin bağlantı yerleri tekrardan kontrol edilmiştir. Yaklaşık 25 gün boyunca nitrat gideriminde düzelme gerçekleşmemiş ve 25. günden sonra nitrat giderimi % 60 lar civarında gerçekleşmiştir. Daha sonradan HRT=5 saat ve gaz basıncı sırasıyla 6, 4 ve 2 psi uygulanmıştır. Nitrat giderimi ancak bu şartlarda düzeliş yaklaşık % 90 olarak elde edilmiştir.

Şekil 6.2 H_2 'ye dayalı MBfR'da giderilen nitrat azotu akısını göstermektedir. Nitrat gideriminde oluşan nitrit çok düşük miktarda olduğu için akı hesabında dikkate alınmamıştır. Sistemde nitrat akısı yaklaşık olarak $17,3\text{-}568 \text{ mg/m}^2 \cdot \text{g}$ olarak hesaplanmış ve işletim süresi boyunca lineer bir şekilde artmıştır. Ama işletim süresinin 472-500 günler

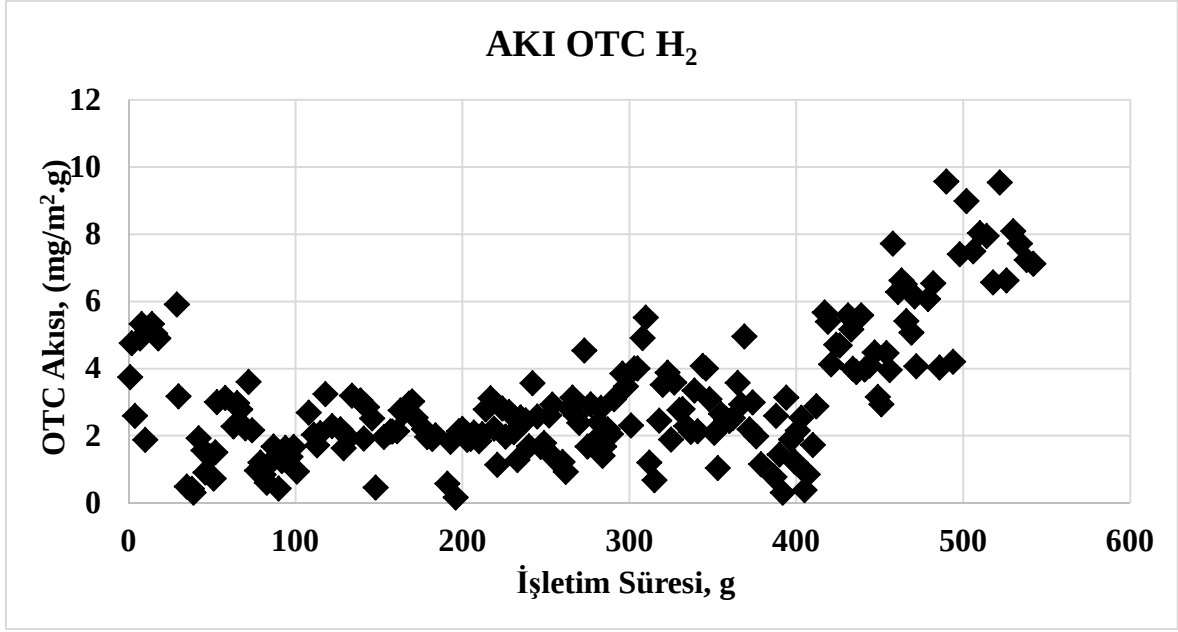
arasındaki sistemdeki oksijen mevcudiyetinden dolayı akıda büyük bir düşüş gerçekleşmiş ve sifıra yakın değerler elde edilmiştir.

6.1.2. Oksitetrasiklin Giderimi

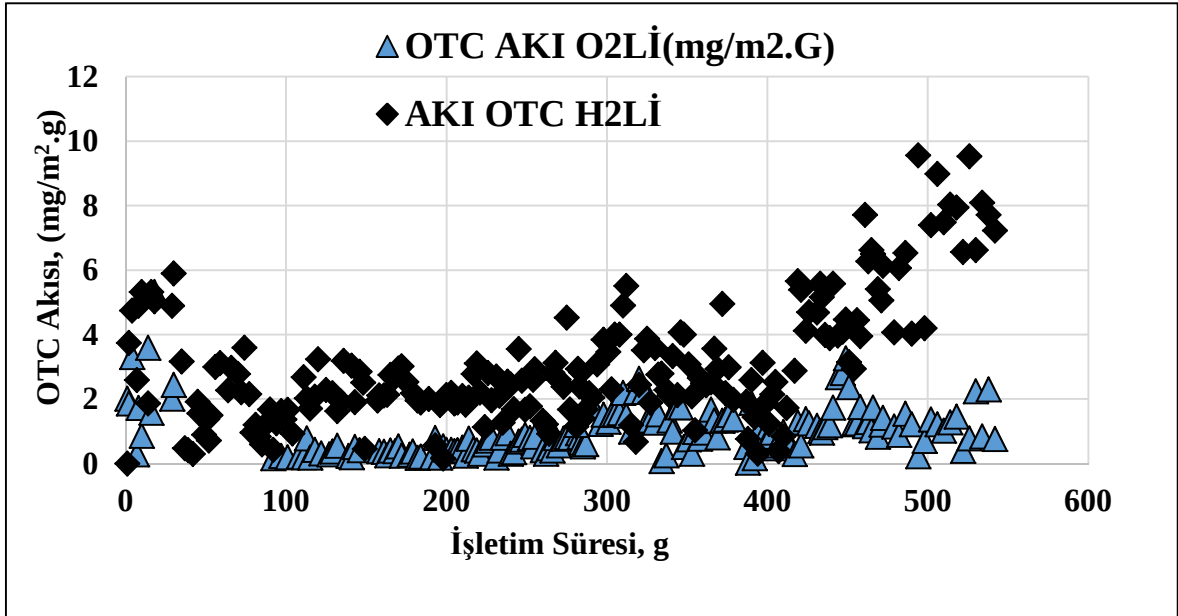
Şekil 6.3 ise H₂-MBfR reaktöründe oksitetrasiklin beslemesi sonrası reaktör giriş ve çıkış sularında elde edilen oksitetrasiklin konsantrasyonlarını göstermektedir. Çalışmanın ilk 30 günlük sürecinde (HRT=10 saat ve H₂ basıncı=2 psi) giriş oksitetrasiklin konsantrasyonu genellikle 0,8-1,0 mg/l aralığında tutulmuştur. Bu süreç, denitrifikasyon veriminin düşük olduğu ve biyofilm oluşum sürecinin devam ettiği işletim sürecidir. Oksitetrasiklin giderimi ortalama olarak % 45 düzeyinde gerçekleşmiştir. İşletimin 30. gününden sonra HRT 24 saat'e yükseltildiğinde oksitetrasiklin giriş konsantrasyonu da ortalama olarak 0,4-0,5 mg/l konsantrasyonun da tutulmaya çalışılmıştır. İlerleyen süreçte oksitetrasiklin giderimi kararlı hale gelerek ortalama % 71 düzeyinde gerçekleşmiştir. İşletim süresinin 90. gününden sonra hidrojen basıncı sabit tutulup HRT 18 saat'e düşürüldüğünde oksitetrasiklin giderimi ortalama olarak % 67'e düşmüştür. Çalışmanın 108. gününden sonra giderim verimi ortalama olarak % 75'e kadar tekrar yükseldiği gözlenmiştir.



Şekil 6.3. Reaktör Giriş ve Çıkışında Oksitetrasiklin Değişimi



Şekil 6.4. Anaerobik Reaktör’de OTC Akısı



Şekil 6.5. O₂’li ve H₂’li MBfR’da OTC Akıları’nın Karşılaştırılması

H₂ gaz basıncı 2 psi’de tutularak HRT değeri 15 saat’e düşürüldüğünde oksitetrasiklin gideriminde de gözle görülür bir düşüş izlenmiş ve çıkış suyunda oksitetrasiklin miktarında artışlar görülmüştür. Bu periyotta oksitetrasiklin giderimi ortalama % 46 seviyelerinde tespit edilmiştir. Huber ve ark., 2005 yaptığı çalışmada, ikincil atık su arıtımı çıkış suyuna 2 mg/l ozon verilerek, sülfon amidlerin ve makrolidlerin % 90-% 99’unun giderildiğini göstermiştir. Bu nedenle, gaz basınçlarının arttırılmasına karar verilmiş ve H₂ gaz basıncı

HRT (15 saat) sabit tutularak 4 psi'ye yükseltilmiştir. Benzer şekilde HRT 15 saat'te tutularak H₂ gaz basıncı 6 psi'ye kadar yükseltilmiş ve yaklaşık 30 gün boyunca aynı şartlarda işletilmiştir. Bu periyotta oksitetrasiklin giderimi yine ortalama % 51 civarlarında kalmıştır. Bellona, 2004 yılında yaptığı çalışmada fluoroquinolones, tetrasiklin, sülfonamid gibi antibiyotiklerin ters osmoz ve nano filtrasyonla % 99'dan fazlasının giderildiğini göstermiştir. Denitrifikasyon veriminin % 99,8'in üzerinde devam ettiği bu periyotta % 99,8'in üzerinde birinci elektron alıcı giderimi gerçekleşirken ikinci elektron alıcı olan oksitetrasiklinin de % 51 civarında giderildiği gözlenmiştir.

Gaz basıncı sabit tutularak (6 psi) H₂-MBfR reaktörünün HRT değeri 10 saat'e düşürülmüş ve bu periyotta, HRT değerinin 10 saat'e düşürülmesi ile denitrifikasyon verimi benzer şekilde % 99,8'in üzerinde gerçekleşirken, oksitetrasiklin giderimi ortalama % 44 olarak belirlenmiştir. Çalışmanın 318 inci gününde HRT 10 saat'te sabit tutulup gaz basıncı 4 psi'ye düşürülmüştür. Denitrifikasyon verimi % 98 civarındayken ikinci elektron alıcı olan oksitetrasiklin giderimi ortalama % 50 olarak belirlenmiştir. Daha sonra HRT sabit tutularak gaz basıncı 2 psi'ye düşürülmüştür. Oksitetrasiklin giderimi gaz basıncı düşüşünden dolayı % 35 civarında olmuştur. Bu şart denendikten sonra sistemin iyileştirilmesi için HRT 24 saat'e gaz basıncı da 6 psi'ye yükseltilmiştir.

HRT 7,5 saat'e gaz basıncı ise 6 psi'ye çıkartılmış ve Oksitetrasiklin giderimi yaklaşık olarak % 20 olmuştur. Bir sonraki çalışma şartında HRT sabit tutularak gaz basıncı 4 psi'ye düşürülmüştür. Bu işletim periyodunda giderim verimi bir önceki şarta göre değişmemiş ve yaklaşık olarak % 20 elde edilmiştir. Bundan sonra HRT 24 saat'e gaz basıncı ise 6 psi'ye çıkartılmış ve oksitetrasiklin verimi de % 50 civarlarında olmuştur. Bu toparlanma süreci 5 gün sürmüştür. Çalışmanın 417. gününde H₂'li MBfR'da oluşan yoğun biyofilm temizlenmiş ve 7,5 saatteki 4 ve 6 psi şartları tekrardan denenmiştir. Oluşan yoğun biyofilm sebebiyle toparlanma süreci şartında (HRT=24 saat, H₂=6 psi) OTC giderimi % 70 civarında beklenirken, % 50 civarında gerçekleşmiştir. Çalışmanın 418. gününde HRT sabit tutularak, gaz basıncı 2 psi'ye düşürülmüştür. Bu şart biyofilm temizlendikten sonra uygulanmış ve 2 psi'lik gaz basıncıda ortalama % 45 olarak giderilmiştir. Daha sonra denenmiş olan 4 psi gaz basıncındaki şart tekrar denenerek, biyofilm temizlenmeden önceki (HRT=7,5 saat, H₂= 4psi) şartında OTC giderim verimi % 20 iken, biyofilm temizlendikten sonraki günlerde uygulanan aynı şartta giderim % 42 civarlarında olmuştur. Bu sonuçta yoğun biyofilmin gaz-substrat-mikroorganizma üçlününün etkin bir şekilde karşılaşmadığını göstermektedir. HRT 7,5 saat'te sabit

tutularak gaz basıncı 6 psi'ye tekrardan çıkartılmıştır. Biyofilm temizlenmeden önceki bu şartta giderim verimi % 20 civarındayken, biyofilm temizlendikten sonra OTC giderim verimi % 60 civarlarında elde edilmiştir. Gibs ve ark., 2007 yılında yaptığı çalışmada, 1,2 ppm serbest klorun içme suyunda bulunması halinde bir günlük temas süresiyle tetrasiklinlerin % 99'undan fazlası, sülfonamidlerin % 50-% 80 arasında, trimetoprimin % 42 si, fluoroquinolon'un % 30-% 40'ı, makrolidlerin ise % 10'undan azının giderildiği tesbit edilmişken 10 günden sonra ise yaklaşık tamamının giderildiği tesbit edildiğini göstermişlerdir. HRT=5 saat, H₂=6, 4 ve 2 psi şartlarında denenmiş olup yaklaşık OTC nin giderim verimi sırasıyla % 75, % 70 ve % 62 olarak elde edilmiştir. HRT=7,5 saat'teki OTC gideriminden daha iyi olmasını biyofilm temizliğinden sonra bu şartta stabilleştiğinin göstergesidir.

Şekil 6.4 H₂'li MBfR'da giderilen OTC akısını göstermektedir. OTC akısı çalışma süresi boyunca maksimum 10 mg/m².g olarak elde edilmiştir. OTC akısı biyofilm temizlenmesinden sonra lineer artışa geçmiştir. Şekil 6.5 ise aerobik ve anaerobik reaktör de giderilen OTC akısını göstermektedir. Bu şekilde OTC'nin anaerobik reaktörde daha iyi giderildiğini göstermektedir.

6.1.3. Parçalanma Ürünleri

Şekil 6.6 HRT'si 15 saat, gaz basınçları 4, 6 psi'de oluşmuş parçalanma ürünlerini göstermektedir. ALPHA-OTC, gaz basıncı 6 psi'de iken 25-50 ppb arasında elde edilmişken 4 psi'de 1-5 ppb arasında elde edilmiştir. EPI-OTC-ise 5-20 ppb arasında elde edilmiştir. BETA-OTC 0-5 ppb arasında elde edilmiştir.

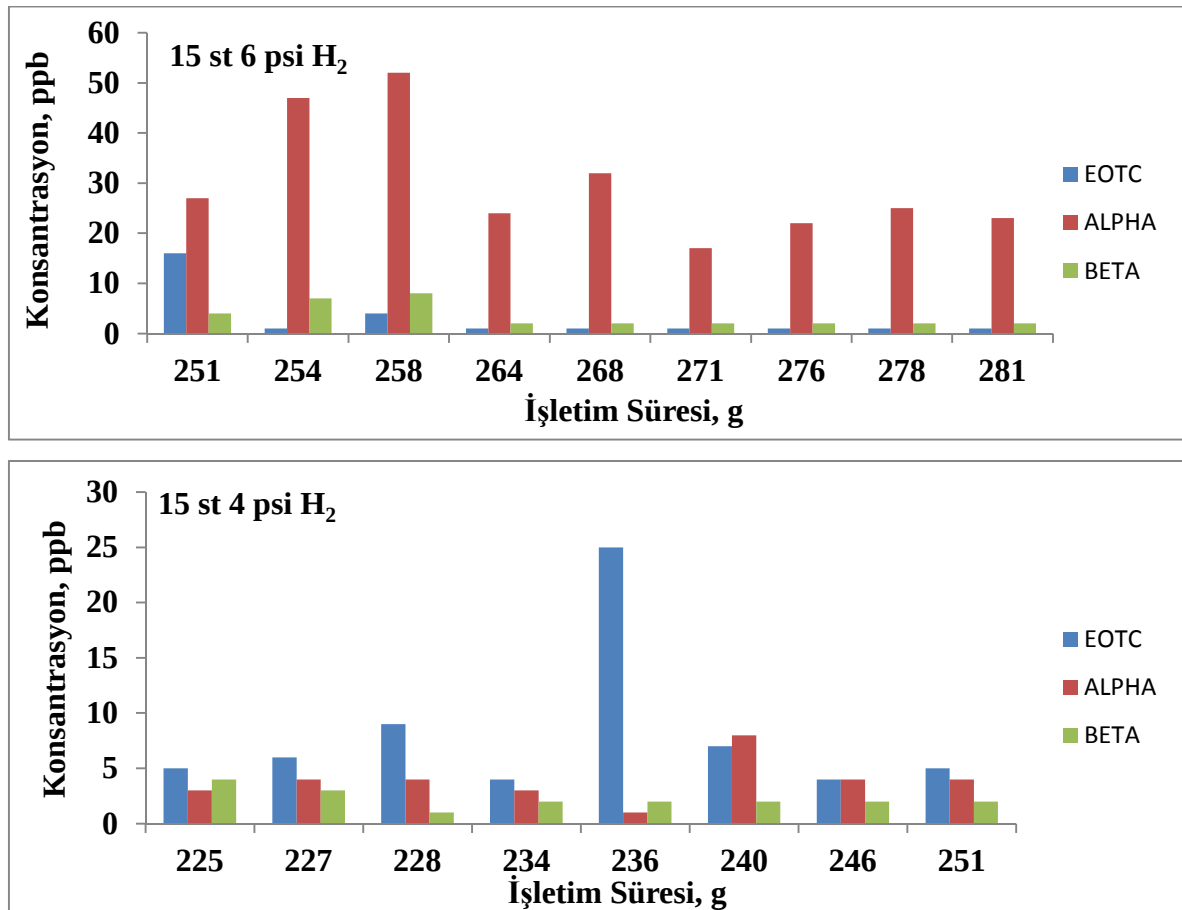
Şekil 6.7 HRT'si 10 saat, gaz basınçları 2, 4 ve 6 psi'de oluşmuş parçalanma ürünlerini göstermektedir. EOTC, bu şartın işletim süresi boyunca değişmemiş ve yaklaşık 1ppb olarak elde edilmiştir. ALPHA-OTC, HRT'nin sabit gaz basıncının 6'dan 4 psi'ye düştüğü esnada artmış ve yaklaşık olarak 5-20 ppb arasında elde edilmiştir. BETA 6 dan 4 psi ye geçişte değer olarak 2 den 10 ppb ye çıkmış, gaz basıncı 4 den 2 psi'ye düşürüldüğünde ise başta 10 ppb civarında oluşurken işletim süresinin sonunda 2 ppb'ye kadar düşmüştür.

Şekil 6.8 HRT'si 7,5 saat gaz basıncı ise 2, 4 ve 6 psi'de oluşan parçalanma ürünlerini göstermektedir. Bu şartta EOTC işletim süresi boyunca hiç değişmemiş ve yaklaşık 1ppb olarak elde edilmiştir. ALPHA-OTC işletim bu süreçte 2-7 ppb olarak tespit edilmiştir. Gaz basıncı 6'dan 4 psi'ye düşürüldüğünde ALPHA-OTC'de fazla değişiklik olmamış ama 4'den 2 psi'ye düştüğünde ALPHA-OTC'de biraz artış gözlenmiş ve ortalama 5 ppb olarak

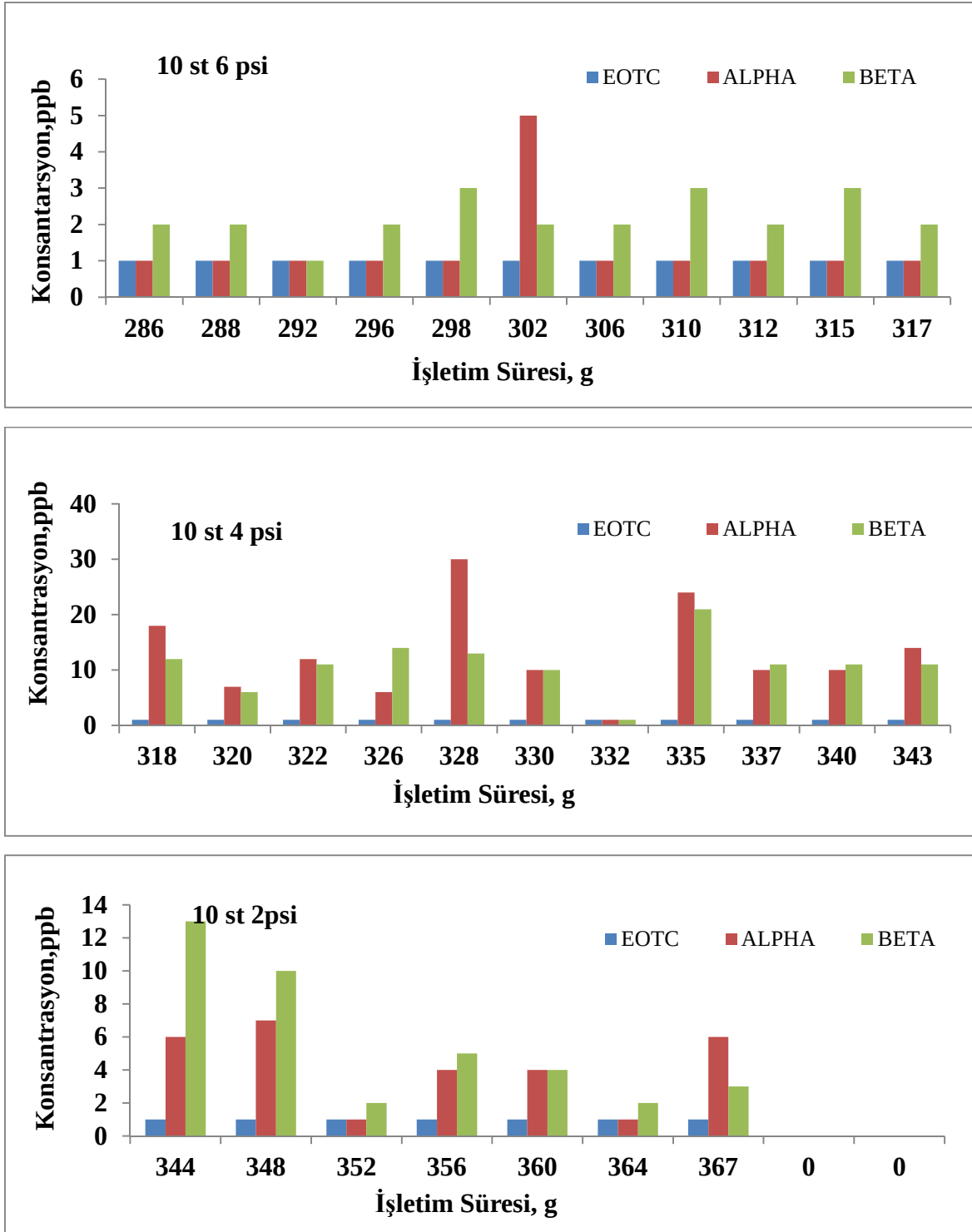
elde edilmiştir. BETA-OTC’de işletim şartı boyunca değişmemiş ve yaklaşık 2 ppb olarak elde edilmiştir.

Şekil 6.9 HRT’si 7,5 saat gaz basıncında 4, 6 psi olan ve biyofilm temizliğinden sonraki parçalanma ürünlerini göstermektedir. ALPHA-OTC, BETA-OTC ve EOTC sırasıyla yaklaşık olarak 2-3, 1, 1 ppb olarak elde edilmişlerdir.

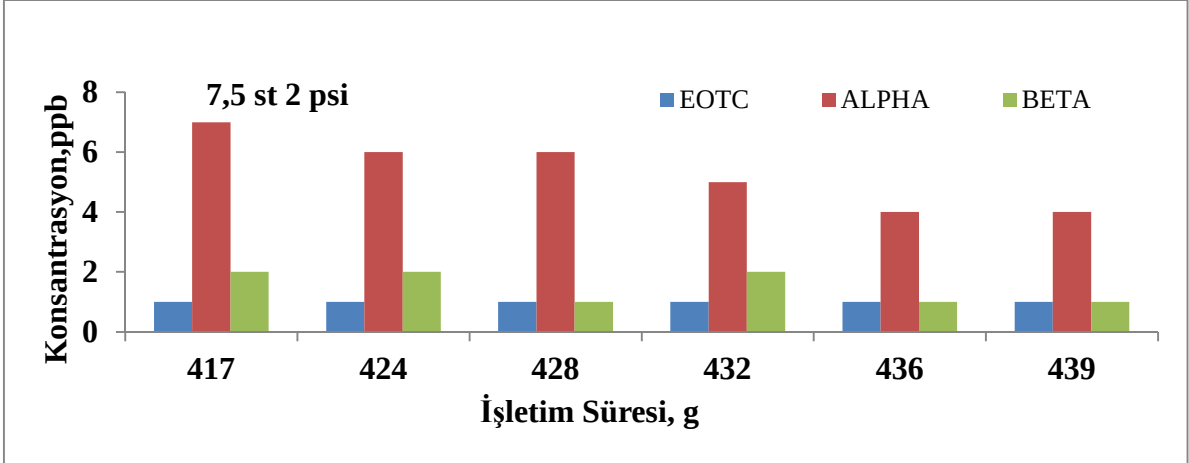
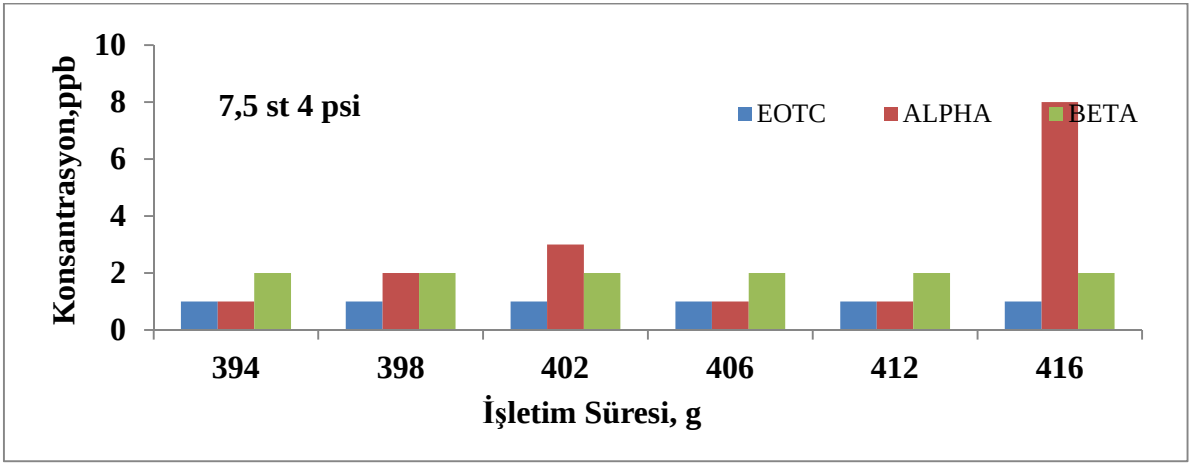
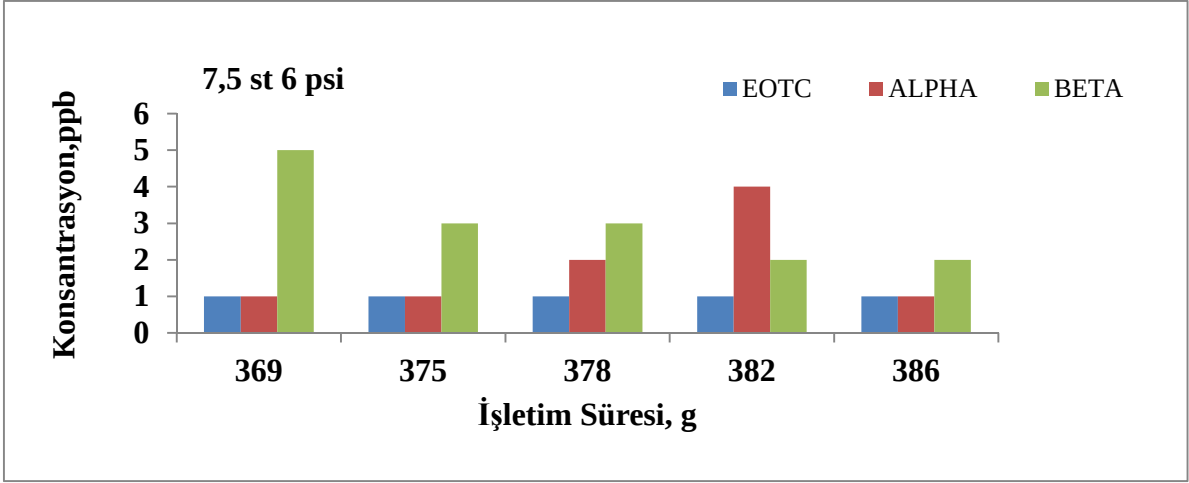
Şekil 6.10 HRT’si 5 saat, gaz basıncı 2, 4 ve 6 psi olan işletim şartındaki parçalanma ürünlerini göstermektedir. Biyofilm temizliğinden sonra stabilleşen ortam ve hidrolik bekleme zamanının da düşürülmesiyle parçalanma ürünlerde artış gerçekleşmiştir. BETA-OTC bu şart boyunca gaz basıncı 6 psi ken yaklaşık 15 ppb, 4 psi iken 20 ppb ve 2 psi iken 3 ppb civarında elde edilmiştir. EOTC ve ALPHA-OTC bu şartta yaklaşık 1 ppb olarak tespit edilmiş ve gaz basıncı değişikliğinden etkilenmedikleri görülmüştür.



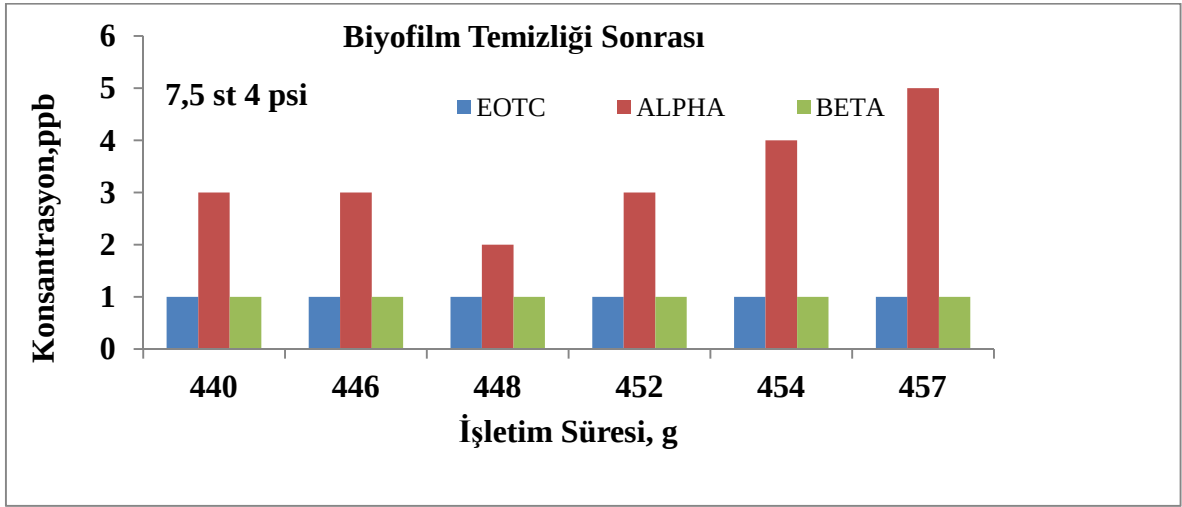
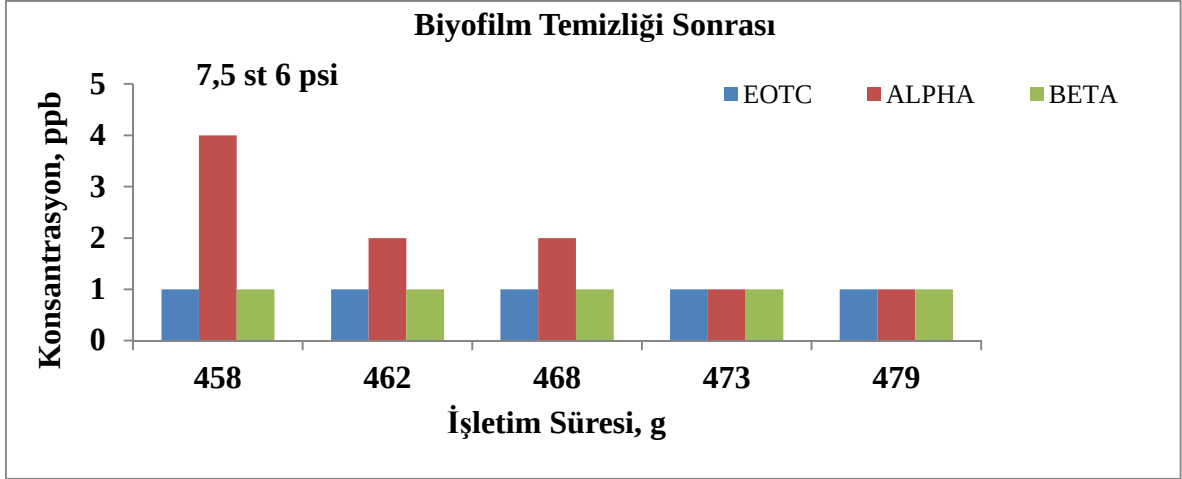
Şekil 6.6. Hidrolik Bekleme Süresi 15 Saat, H₂ Gaz Basıncı 4, 6 psi Olan Anaerobik Ortamdaki Parçalanma Ürünleri



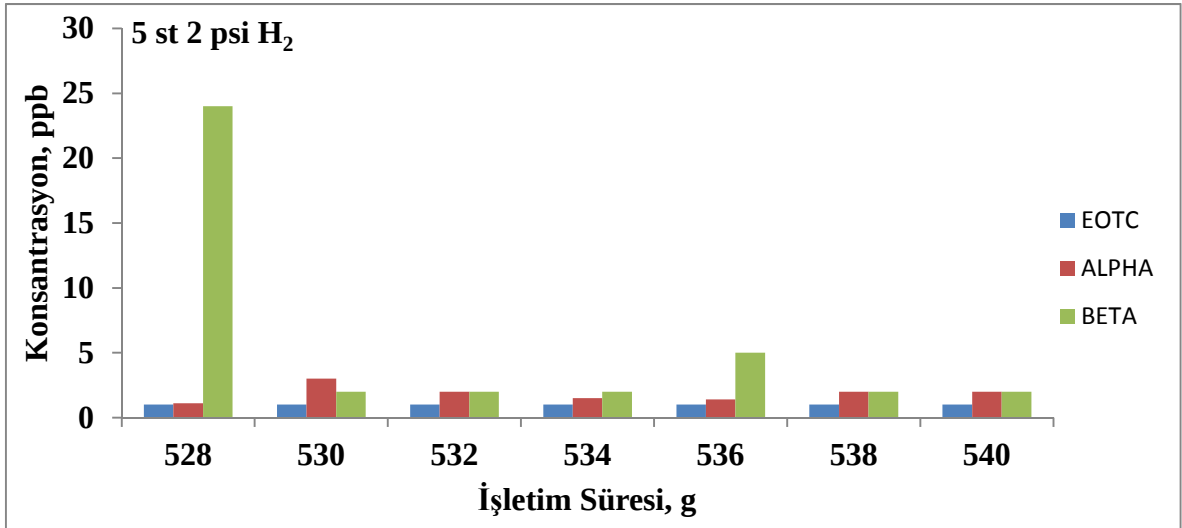
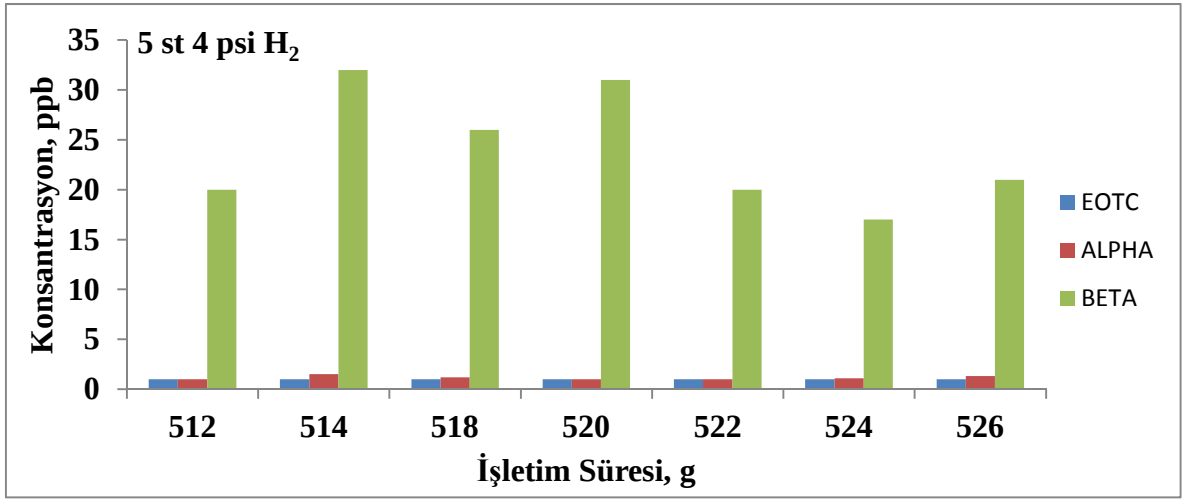
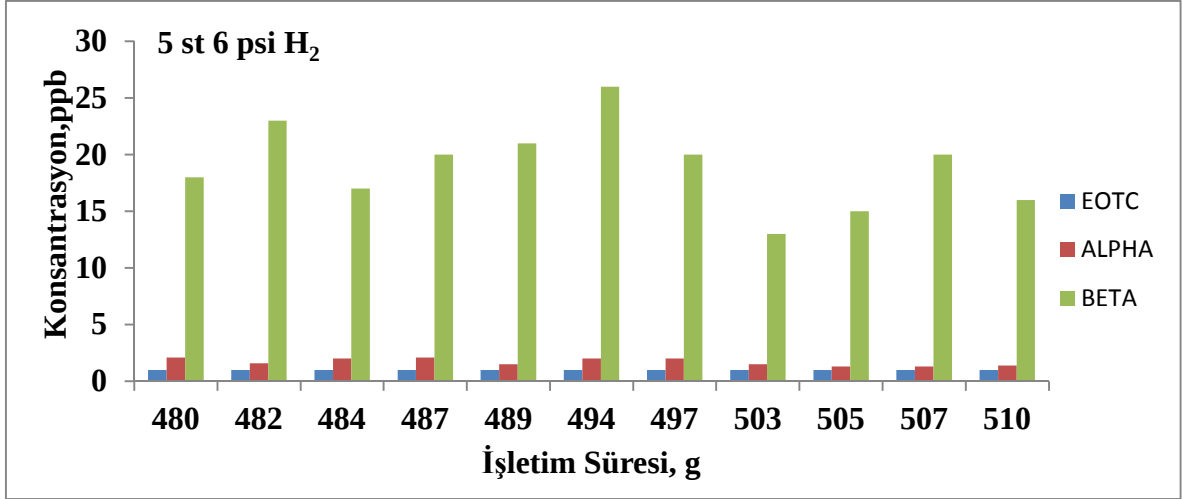
Şekil 6.7. Hidrolik Bekleme Süresi 10 Saat, H₂ Gaz Basıncı 2, 4 ve 6 psi Olan Anaerobik Ortamdaki Parçalanma Ürünleri



Şekil 6.8. Hidrolik Bekleme Zamanı 7,5 Saat, H₂ Gaz Basıncı 2, 4 ve 6 psi Olan Biyofilm Temizlenmesi Öncesi Anaerobik Ortamdaki Parçalanma Ürünleri



Şekil 6.9. Hidrolik Bekleme Zamanı 7,5 Saat, H₂ Gaz Basıncı 4, 6 psi Olan Biyofilm Temizlenmesi Sonrası Anaerobik Ortamdaki Parçalanma Ürünleri



Şekil. 6.10. Hidrolik Bekleme Zamanı 5 Saat, H₂ Gaz Basıncı 2, 4 ve 6 psi Olan Anaerobik Ortamdaki Parçalanma Ürünleri

6.2. Oksijene Dayalı (O₂-MBfR) Membran Biyofilm Reaktörü

6.2.1. Birinci Elektron Verici Giderimi

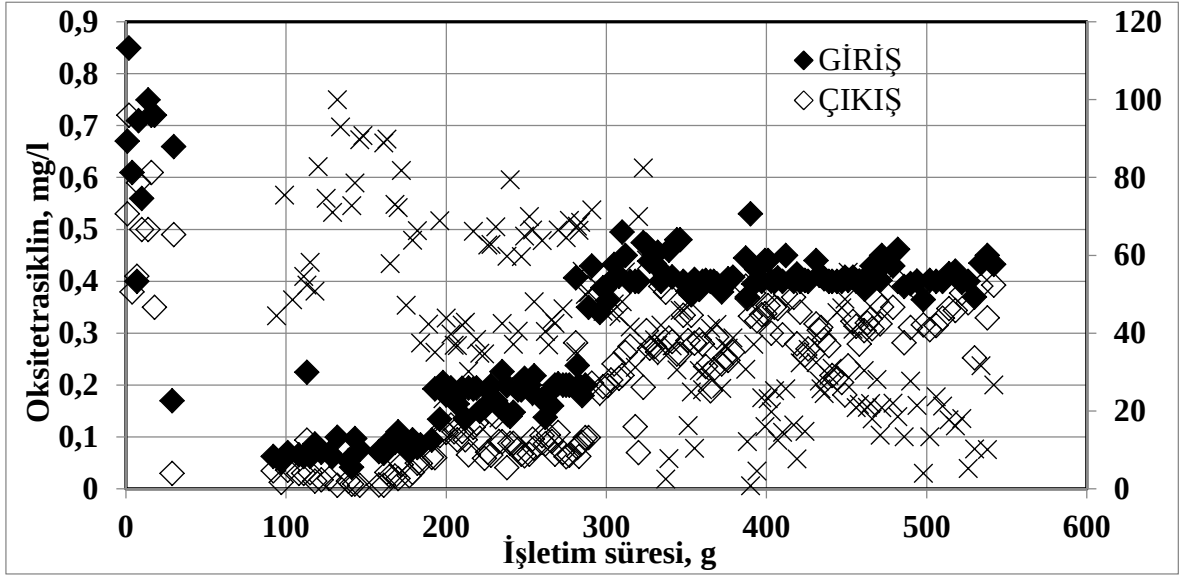
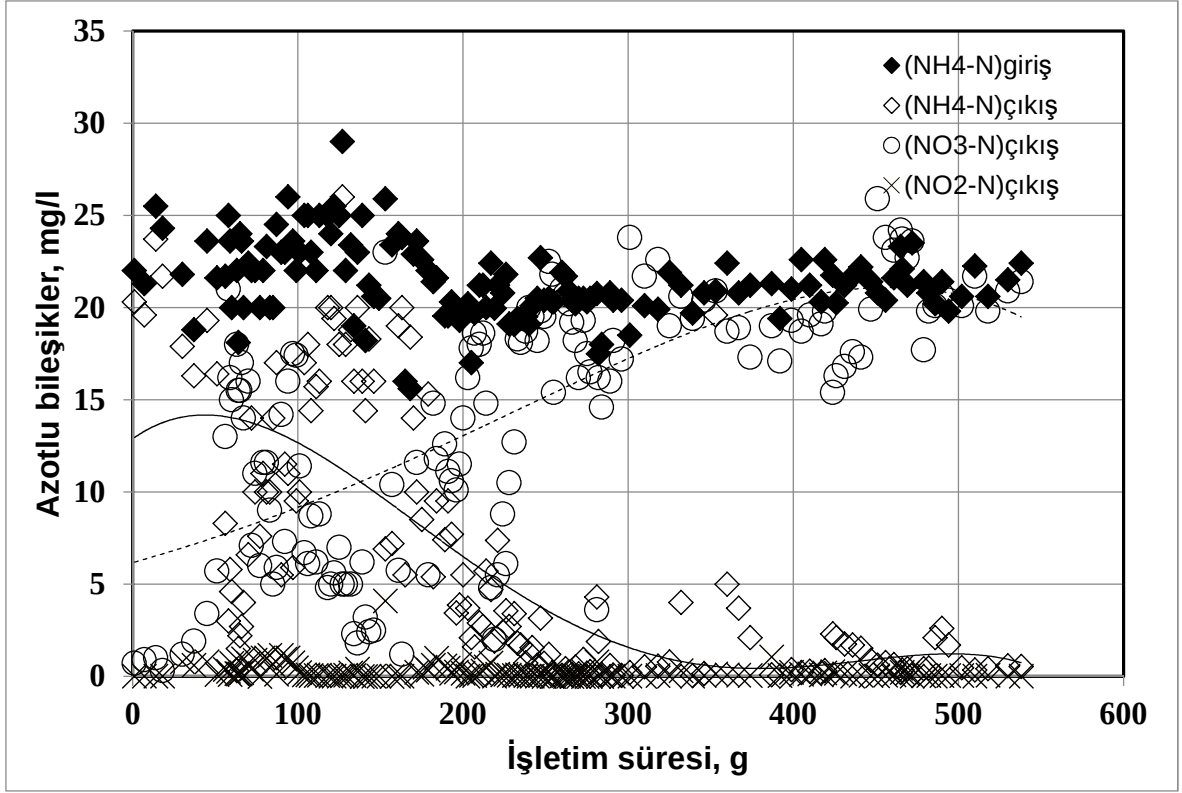
Şekil 6.11 Oksitetrasiklin yükseltgenmesinin gerçekleştiği O₂-MBfR'de amonyum, nitrat ve nitrit değişimlerini göstermektedir. İşletim süresince giriş amonyum konsantrasyonu 20-30 mg/l aralığında tutulmuştur. Hidrolik bekletme süresinin 10 saat olarak tutulduğu ilk 30 günlük işletim sürecinde, çıkış suyundaki amonyum konsantrasyonu giriş suyundaki amonyum konsantrasyonuna oldukça yakın tespit edilmiştir. Bu durumda MBfR reaktöründe önemli oranda biyofilm sentezinin de gerçekleşmediği söylenebilmektedir. Bu süreçte herhangi bir nitrifikasyon belirtisi gözlenmediğinden dolayı, membran içermeyen tam karışımli kesikli aktif çamur reaktöründen aşılama yapıldıktan sonra oksijen basıncı 2 psi'de sabit tutularak, hidrolik bekletme süresi 24 saat'e yükseltilmiş, oksitetrasiklin beslemesi durdurulmuş ve işletim şartları değiştirilmiştir. İşletimin 30. gününden sonra, reaktörde O₂ basıncı 2 psi değerinde tutularak HRT değeri 24 saat'e yükseltilmiş ve oksitetrasiklin beslemesi de kesilerek sadece amonyum içerikli sentetik atıksu beslemesi yapılmıştır.

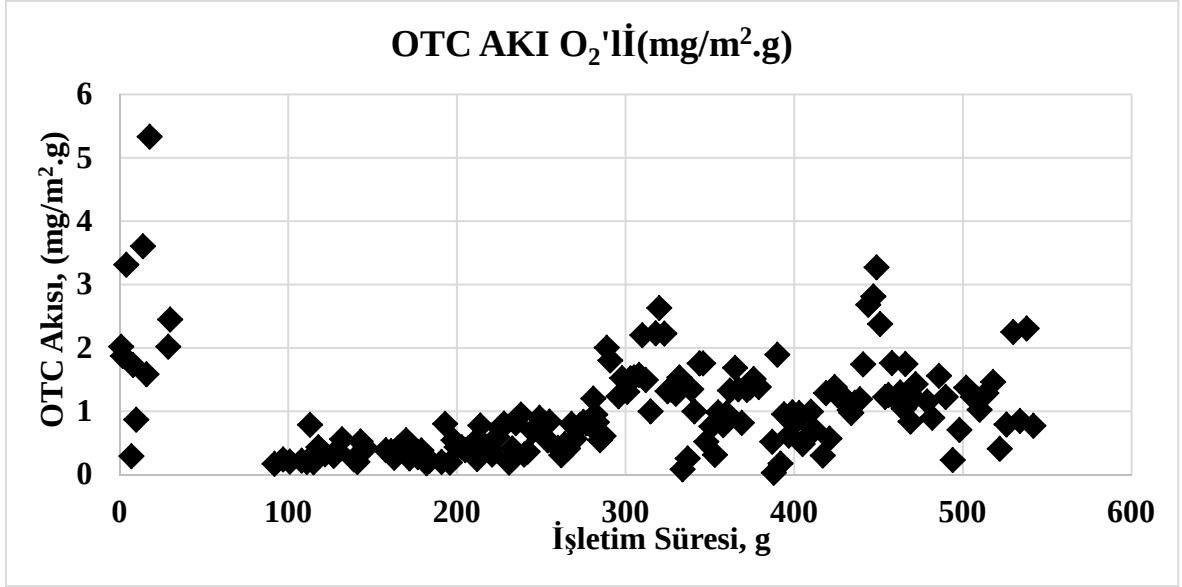
İşletme sürecinin 90. gününde reaktörün oksitetrasiklin ile beslenmesine karar verilmiş ve düşük konsantrasyonda oksitetrasiklin beslemesi yapılmaya başlanmıştır. Bu süreçte, çıkış suyundaki nitrat konsantrasyonu da artmaya devam etmiş ve işletimin 125. günü çıkış suyu nitrat konsantrasyonu 20 mg/l iken çıkış suyu amonyum konsantrasyonu da azot olarak yaklaşık olarak 5 mg/l'e kadar düşmüştür. Çıkış suyunda ki amonyum ve nitrat konsantrasyonlarının toplamı ise giriş suyuna sürekli yaklaşmıştır. Bu durum sentez için harcanan amonyumun ve dolayısıyla biyofilmin kararlı hale geldiğini göstermektedir.

O₂ gaz basıncı 1 psi'ye düşürülerek HRT değeri 24 saat'te tutulmuştur. Yaklaşık 5 gün süren bu süreçte nitrifikasyon verimi % 75 gibi düşük seviyelerde belirlenmiştir. Oksitetrasiklin giderim oranları da dikkate alınarak, gaz basınçlarının değiştirilmesine karar verilmiş ve % 45 civarındaki oksitetrasiklin gideriminden dolayı O₂ gaz basıncı 2 psi'ye yükseltilmiştir. Bu işletim sürecinde nitrifikasyon verimi % 82 iken oksitetrasiklin giderim verimleri ortalama % 44 olarak belirlenmiştir. Benzer şekilde çalışmanın bir sonraki şartı olan HRT 24 saat'te tutularak O₂ gaz basıncı 4 psi'ye yükseltilmiş ve yaklaşık 24 gün boyunca aynı şartlarda işletilmiştir. Bu periyotta nitrifikasyon sürecinin biraz daha iyileştiği ve nitrifikasyon veriminin % 91'e yükseldiği gözlenmiştir. Nitrifikasyon süreci bozulmadan, daha yüksek oksitetrasiklin giderim verimlerine ulaşmak amacıyla HRT sabit

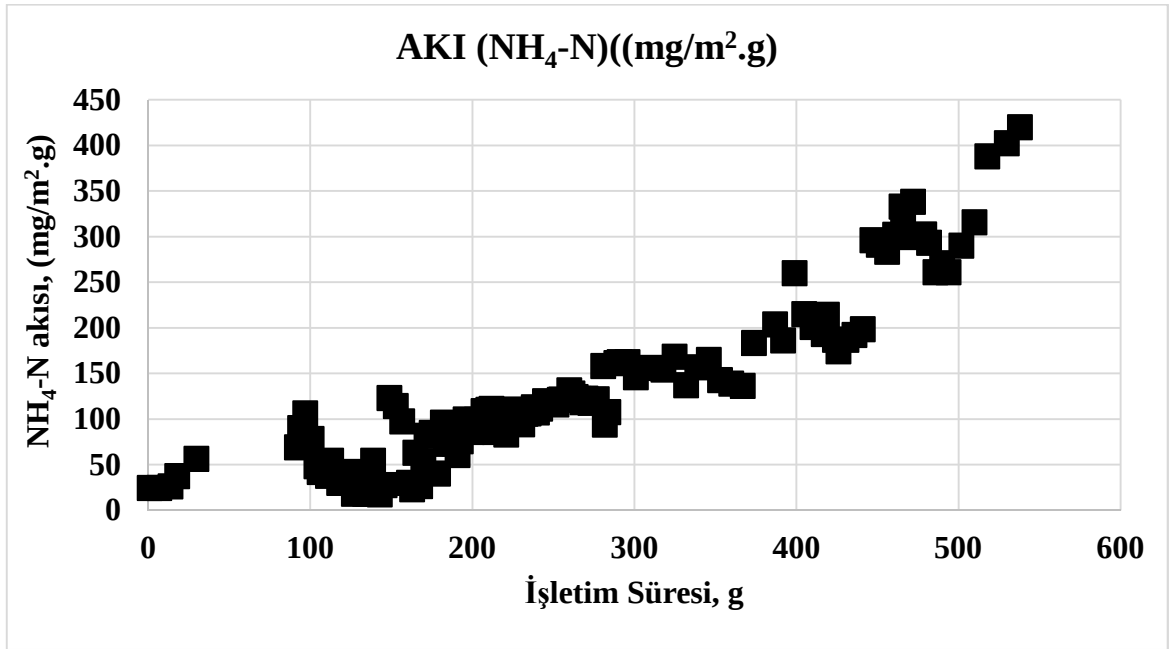
tutularak O₂ basıncı 6 psi'ye yükseltilmiştir. Bu süreçte nitrifikasyon veriminde ciddi iyileşmeler gözlenmiş ve bu oranın % 98'lere kadar yükseldiği belirlenmiştir. 289.uncu günden itibaren nitrifikasyon sürecinin başarılı olarak ilerlemesi göz önüne alınarak reaktör oksitetrasiklin giriş konsantrasyon değeri 0,2 mg/l'den 0,4 mg/l'e yükseltilmiştir. Nitrifikasyonun iyileşmesi sebebiyle farklı amonyum ve oksitetrasiklin yüklemesinin sistem üzerindeki etkisini incelenmesi amaçlı çalışmada HRT 18 saat'e oksijen basıncı ise 4 psi ye düşürülmüştür. Nitrifikasyon % 98 civarında gerçekleşmiş ve nitrit çok az oluşmuştur. Daha sonraki aşamada HRT sabit tutularak gaz basıncı 2 psi'ye düşürülmüştür. Gaz basıncının yeterince etkin olmaması sebebiyle amonyum gideriminde biraz düşüş görülmüş ve yaklaşık olarak % 82 olarak elde edilmiştir. Bundan sonraki adımda HRT 15 saat'e gaz basıncı ise 6 psi'ye çıkartılarak amonyum ve OTC yükünün artmasının eş zamanlı amonyum ve oksitetrasiklin giderimi üzerine etkisi incelenmiştir. Bu şartlarda amonyum giderimi % 100'e yakın olarak elde edilmiştir. HRT sabit tutulup, gaz basıncı 4 psi'ye düşürülmüş ve nitrifikasyon % 98 civarında gerçekleştiği gözlenmiştir ve bir önceki şarta göre çok fazla değişmemiştir. OTC giderimindeki düşüşten dolayı gaz basıncı 6 psi ye HRT'yi de 24 saat'e çıkartılmıştır. 5 gün süreyle bu şart işletilmiş ama OTC gideriminde pek fazla iyileşme olmamıştır. HRT sabit tutulup gaz basıncı 2 psi'ye indirilmiştir. Bir önceki periyoda göre nitrifikasyonda pek fazla değişiklik olmamıştır. Çalışmanın diğer bir şartı olan HRT 10 saat'e gaz basıncı ise 6 psi'ye yükseltilmiştir. Bir önceki şarta göre nitrifikasyon pek fazla değişmemiştir. HRT 10 saat'teki diğer gaz basınçlarının etkisini görmek içinde HRT sabit tutulmuş ve gaz basıncı 4 psi ye düşürülmüştür. Nitrifikasyonda da fazla değişiklik olmamıştır. HRT 10 saat gaz basını 2 psi şartında da nitrifikasyon pek fazla etkilenmemiş, OTC gideriminde iyileşme olmamıştır. HRT 7,5 saat ve O₂ gaz basıncı 6 psi şartı da denenmiş ve amonyum giderimi bir önceki şarta göre pek fazla değişmemiştir. İşletim süresi boyunca uygulanan işletim şartları amonyum giderimini pek fazla etkilememiştir.

Şekil 6.14 oksijene dayalı MBfR'da giderilen amonyum azotu (NH₄-N) akısını göstermektedir. İşletim süresi boyunca amonyum azotu akısı 17,4-420 mg/m².gün aralıklarında elde edilmiştir. Amonyum azotu akısının hesabında nitrit çok düşük olduğundan hesaba katılmamıştır.

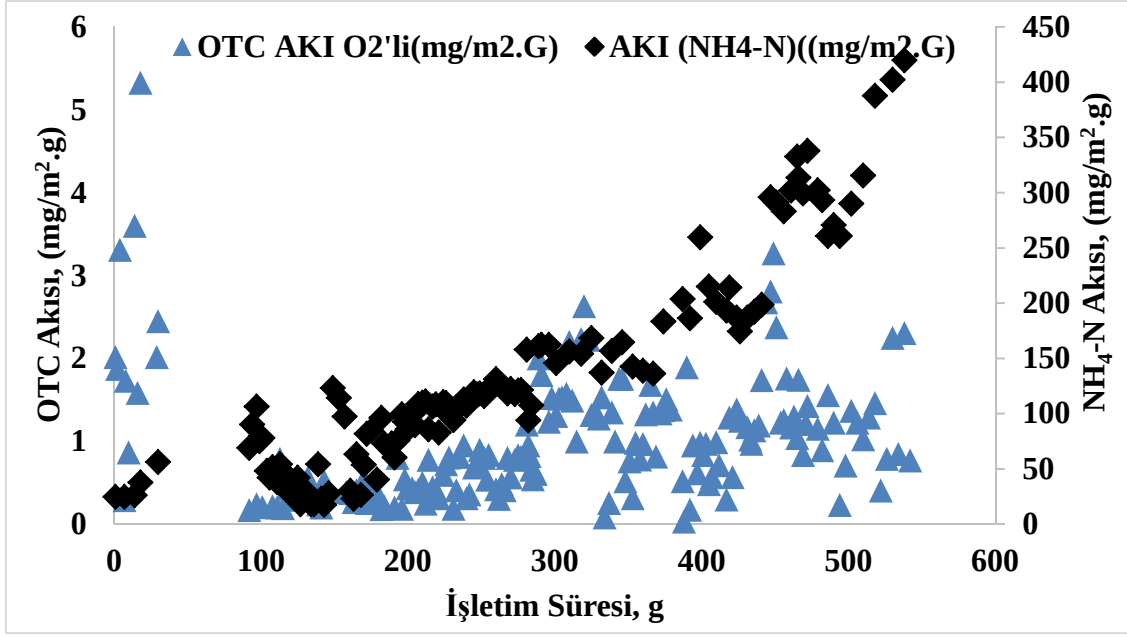




Şekil 6.13. OTC'nin Aerobik MBfR'daki Giderim Akısı



Şekil 6.14. Aerobik MBfR'da Giderilen Amonyum Akısı



Şekil 6.15. O₂-MBfR'da OTC ve NH₄-N Akısı

6.2.2. Oksitetrasiklin Giderimi

Şekil 6.12'de görüldüğü gibi, işletim sürecinin (HRT=10 saat, O₂=2 psi) giriş ve çıkış oksitetrasiklin konsantrasyonları arasında tutarsızlıklar görülmüştür. Çıkış oksitetrasiklin konsantrasyonu bazı durumlarda giriş değerinden de yüksek tespit edilmiştir. Reaktörlerin aşılama sürecinde nitrifikasyon ve oksitetrasiklin beslemesinin birlikte yapılmasına karar verilmiş fakat bunun doğru bir seçim olmadığı kararından sonra, işletim sürecinin 30.gününden sonra tetrasikline benzer olarak oksitetrasiklin beslemesi durdurulmuştur. İlk 30 günlük periyotta giriş ve çıkış amonyum, nitrat ve nitrit konsantrasyon değerleri de sürecin problemlili olduğunu göstermiştir (Şekil 6.11). Oksitetrasiklin beslemesinin yapılmadığı periyotta, hidrolik bekletme süresi de 10 saatten 24 saat'e yükseltilerek işleme devam edilmiştir. Sadece nitrifikasyon bakterilerinin membran fiberleri üzerine konumlanması planlandığından besleme suyunda herhangi bir organik içerik bulunmamaktadır. Nitrifikasyon sürecinin kabul edilebilir nitelikte olduğuna karar verildikten sonra aklimasyon çalışmaları için işletimin 90.günü giriş oksitetrasiklin konsantrasyonu 100 µg/l'den düşük olacak şekilde besleme yapılmaya başlanmıştır.

HRT'nin 24 saat ve oksijen basıncının 2 psi olduğu 90-132 inci günler arasında reaktör giriş oksitetrasiklin konsantrasyon değerleri 0,1 mg/l seviyesinde tutulmuştur. Bu süreçte oksitetrasiklin giderim verimi % 67'lerde gerçekleşmiştir. Aynı HRT'de fakat O₂ basıncının 1 psi düşürüldüğü periyotta oksitetrasiklin gideriminde % 68 olarak önemli bir değişim

gözlenmemiştir. Bu süreçten sonra oksitetrasiklin giriş konsantrasyon değerleri 0,2 mg/l seviyelerinde tutularak reaktör işletimine devam edilmiştir. Çok kısa süreliğine (5 gün) oksijen basıncı 1 psi değerine düşürülerek oksitetrasiklin giderim verimi % 45, nitrifikasyon verimi ise % 75 civarında belirlenmiştir. Kim ve ark., 2009 da yaptığı biyolojik olmayan çalışmada, 3000 mJ/cm² UV dozajı, çözünmüş organik maddesi 2,5-4 mg/l olan bir atık suya UV uygulanmış ve 5 dk. temas süresinde % 90'dan fazla sulfamethoxazole ve norfloxacin giderilmiş ve sadece temas süresini 15 dk. yaparak tetrasiklinlerinde % 90 civarında giderildiği gözlenmiştir. AOP sistemleri ile, 7 mg/l ozon ve 3,5 mg/l H₂O₂ ve 2 dk.'lık temas süresi ile % 90'dan fazla antibiyotik giderilebilmiştir. Aynı HRT ve aynı giriş konsantrasyon değerlerinde (0,2 mg/l) fakat O₂ basıncının 1 psi'den 2 psi'ye yükseltildiği işletimde oksitetrasiklin giderim veriminde % 44'lere kadar düşüş gözlenmiştir. Bu duruma paralel olarak nitrifikasyon verimi de ortalama % 82 olarak belirlenmiştir. Bu nedenle oksijen basınç değerinin yükseltilmesine karar verilmiş ve 2 psi değerinden 4 psi değerine arttırılmıştır. Yaklaşık 24 gün süren bu işletimde oksitetrasiklin giderim veriminde iyileşmeler gözlenmiş ve bu oranın ortalama % 55 olduğu belirlenmiştir. Oksijen basınç değerleri 6 psi'ye çıkartılmasına rağmen oksitetrasiklin giderimine benzer olarak oksitetrasiklin gideriminde de herhangi bir değişim gözlenmemiştir.

HRT 18 saat'e, gaz basıncı 4 psi'ye düşürülmüş ve OTC giderimi yaklaşık olarak % 38 olarak elde edilmiştir. Çalışmanın ilerleyen zamanlarında HRT sabit tutulup gaz basıncı 2 psi'ye düşürülmüş ve OTC giderimni % 25-% 40 arasında elde edilmiştir. Gaz basıncının bu giderimde etkisinin çok yüksek olmasada etkisinin olduğu gözükümüştür. HRT 15 saat'e, gaz basıncı ise 6 psi'ye çıkartılmış ve amonyum ve OTC yüklemesi artmasına rağmen amonyum giderimini pek fazla etkilenmediği gözlemlenmiştir. Bu şartta OTC giderimi % 20-% 35 arasında değişmiştir. Gaz basıncının arttırılmasına rağmen OTC yükünün artması, giderimde düşüşe yol açmıştır. Hidrolik bekleme süresi sabit tutularak, gaz basıncı 4 psi'ye düşürülmüş ve OTC giderimi % 17 civarında elde edilmiş ve gaz basıncının giderim üzerindeki etkisi görülmüştür. Bu şarttan sonra sistemin toparlanması amaçlı HRT 24 saat'e, oksijen basıncı 6 psi'ye alınmış ve 5 gün süreyle işletilmiştir. Bir sonraki şart olan 15 saat'lik HRT sabit tutulmuş, oksijen basıncı 2 psi'ye alınmıştır. Bu periyotta OTC giderim verimi bir önceki şarta göre pek fazla değişmemiştir. HRT 10 saat'e, gaz basıncı 6 psi'ye çıkartıldığında OTC oksidasyon verimi % 20-% 30 arasında değişmiştir.. HRT 10 saat de sabit tutulup, gaz basıncı 4 psi'ye düşürüldüğünde ise OTC giderim verimi % 20'nin

altına düşmüştür. HRT'yi sabit tutup, gaz basıncı 2 psi'ye düşürülmüş ve bu şart devam etmektedir. Sonuç olarak şunu diyebiliriz ki OTC'nin indirgenmesi yükseltgenmesine karşı daha iyidir. Azotlu bileşiklerin okidasyonu ve redüksiyonu bu şartlardan pek fazla etkilenmemiştir.

Şekil 6.13 oksijene dayalı MBfR'da giderilen OTC akısını göstermektedir. OTC akısı sistem stabil olduktan sonra işletim süresi boyunca yaklaşık olarak 0,17-5 mg/m².g aralığında değişmiştir. OTC akısının pek fazla değişmemesinin sebebi ise giderim veriminin giderek düşmesine karşılık uygulanan OTC yükünün fazla olmasından kaynaklanmaktadır.

6.2.3. Parçalanma Ürünleri

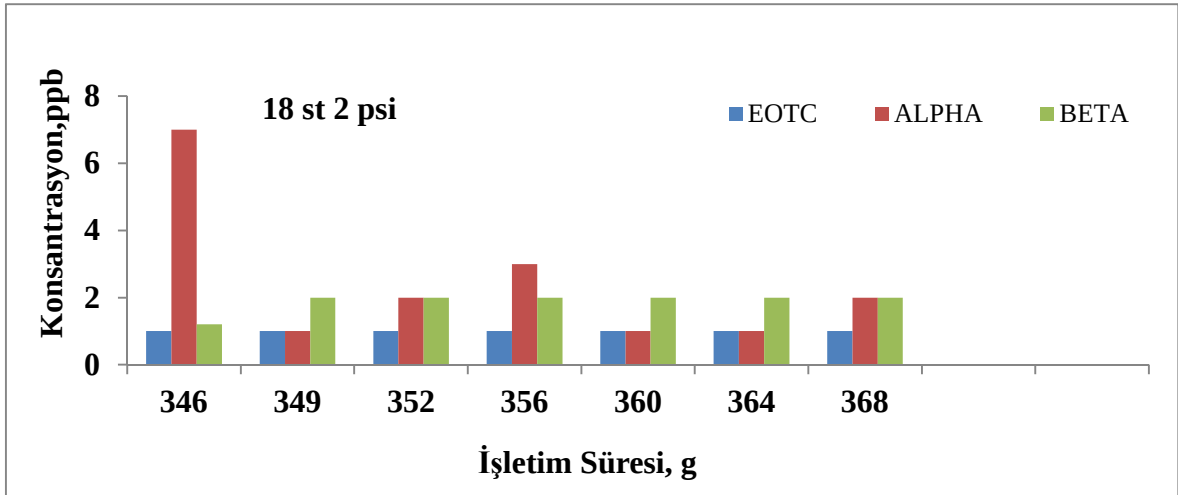
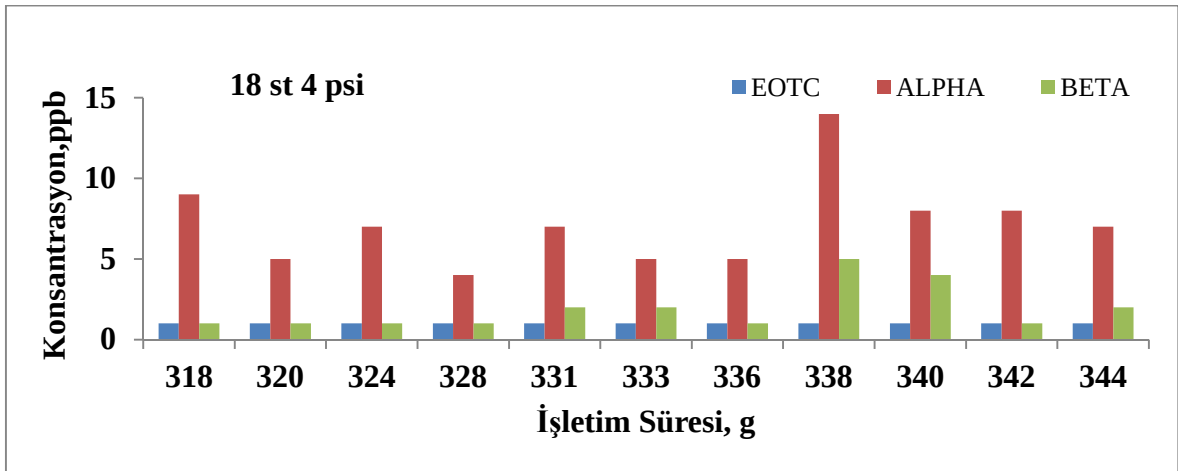
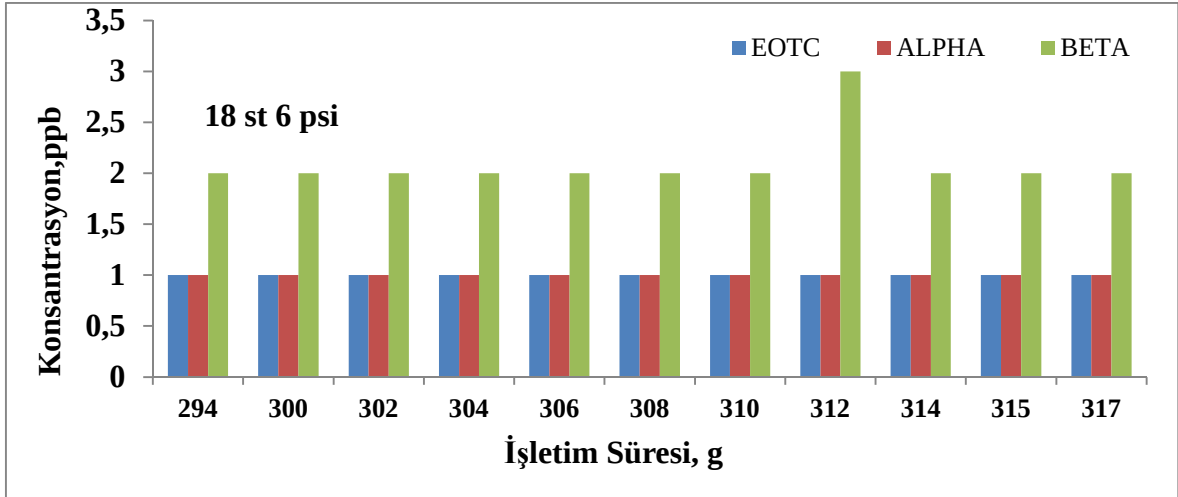
Bu çalışma süresince oksitetrasiklinin 3 farklı parçalanma ürünlerinin çeşitli işletim şartlarındaki durumu incelenmiştir. Baskın olarak bulunan bu parçalanma ürünleri EOTC, ALPHA-OTC ve BETA-OTC olarak adlandırılmaktadır.

Şekil 6.16 HRT'si 18 saat ve gaz basınçları 2, 4 ve 6 psi olan parçalanma ürünlerini göstermektedir. Bu şartta genel olarak en çok oluşan parçalanma ürünü ALPHA-OTC olmuş ve maksimum yaklaşık olarak 15 ppb olarak elde edilmiştir. Diğer parçalanma ürünleri bu şartta pek fazla değişmemiş ve yaklaşık olarak 1-2 ppb arasında oluşmuştur. Bu şarttaki gaz basıncı değişimi parçalanma ürünlerinin oluşumunda pek fazla değişikliğe uğramamıştır.

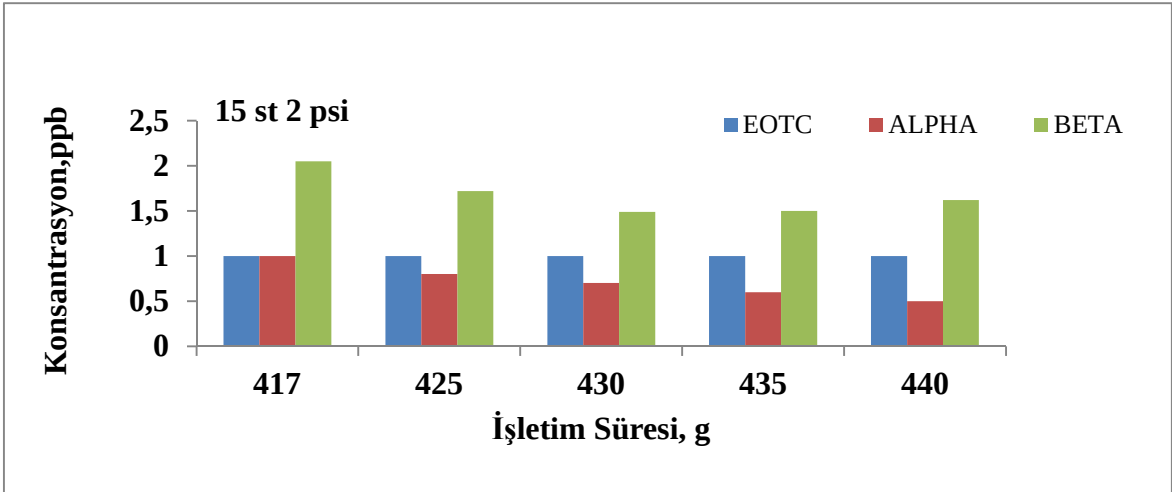
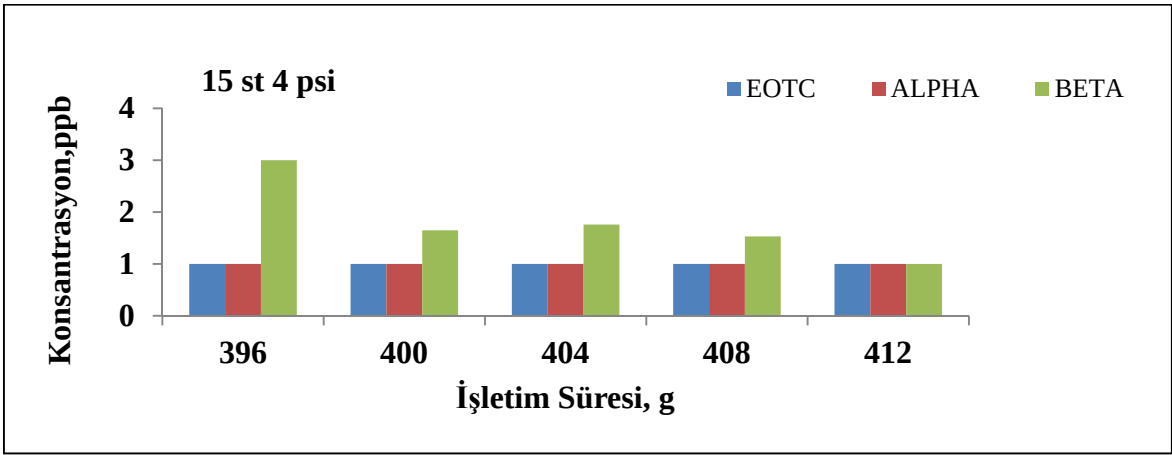
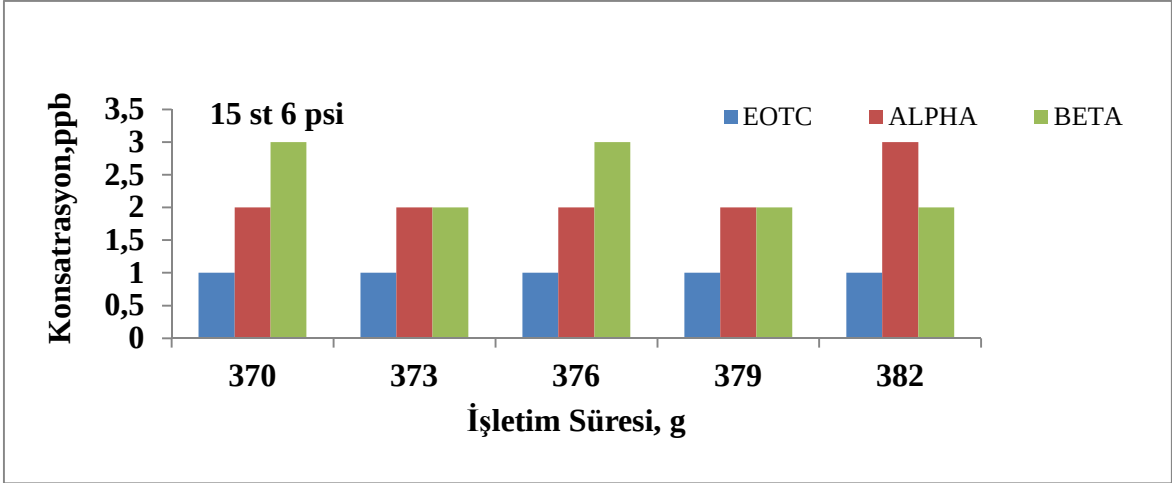
Şekil 6.17 HRT'si 15 saat gaz basıncı 2, 4 ve 6 psi'deki parçalanma ürünlerini göstermektedir. HRT 15 saat'e düşürüldüğünde ALPHA-OTC'de düşüş gözlenmiş ve yaklaşık olarak 1-3 ppb olarak tespit edilmiştir. EOTC bu şart boyunca değişikliğe uğramamış ve yaklaşık 1 ppb olarak elde edilmiştir. BETA-OTC ise bu şartta 2-3 ppb olarak belirlenmiştir.

Şekil 6.18 HRT'si 10 saat gaz basıncı 2, 4 ve 6 psi'deki parçalanma ürünlerini göstermektedir. Bu şartta EOTC değişmeden yaklaşık 1 ppb olarak belirlenmiştir. ALPHA-OTC ise maksimum 4 ppb ama genelde 1-2 ppb arasında değişmiştir. BETA-OTC bu şartta 1-3 ppb arasında elde edilmiştir. Genelde gaz basıncının düşmesiyle ALPHA-OTC'de düşmüştür. Ama diğer iki baskın parçalanma ürünü olan EOTC ve BETA-OTC gaz basıncının değişikliği ile pek fazla değişmemiştir.

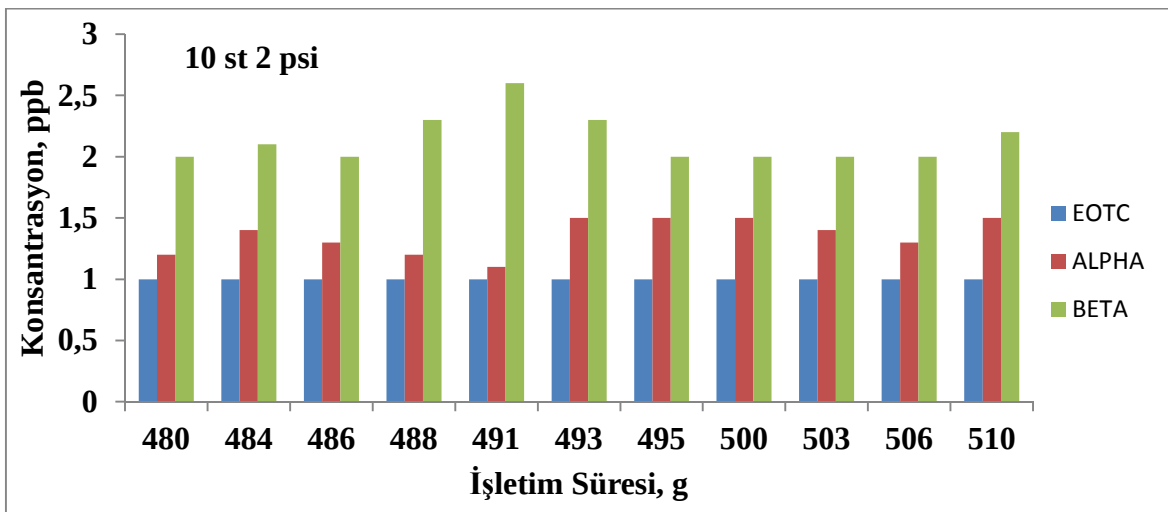
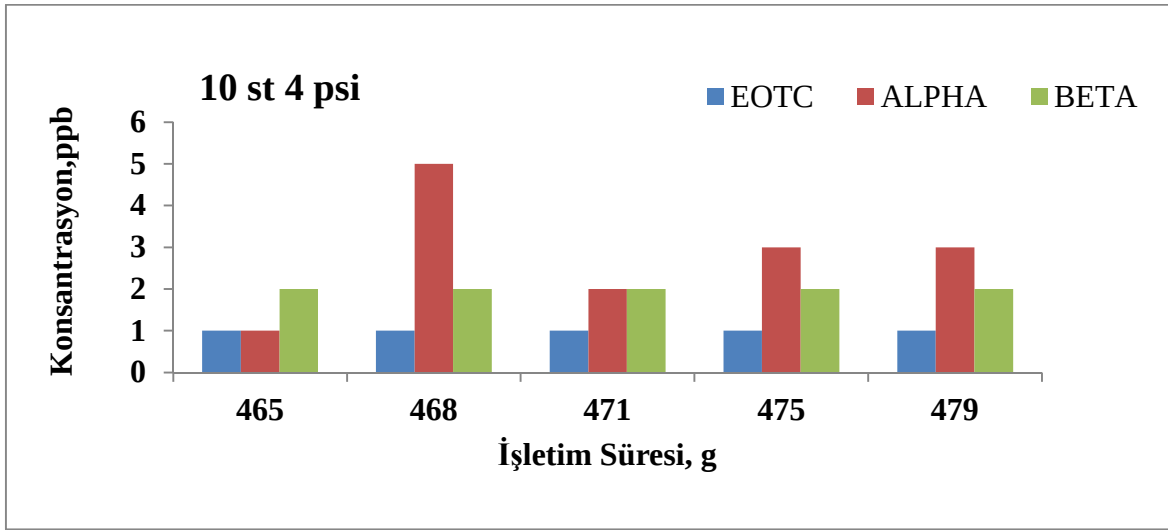
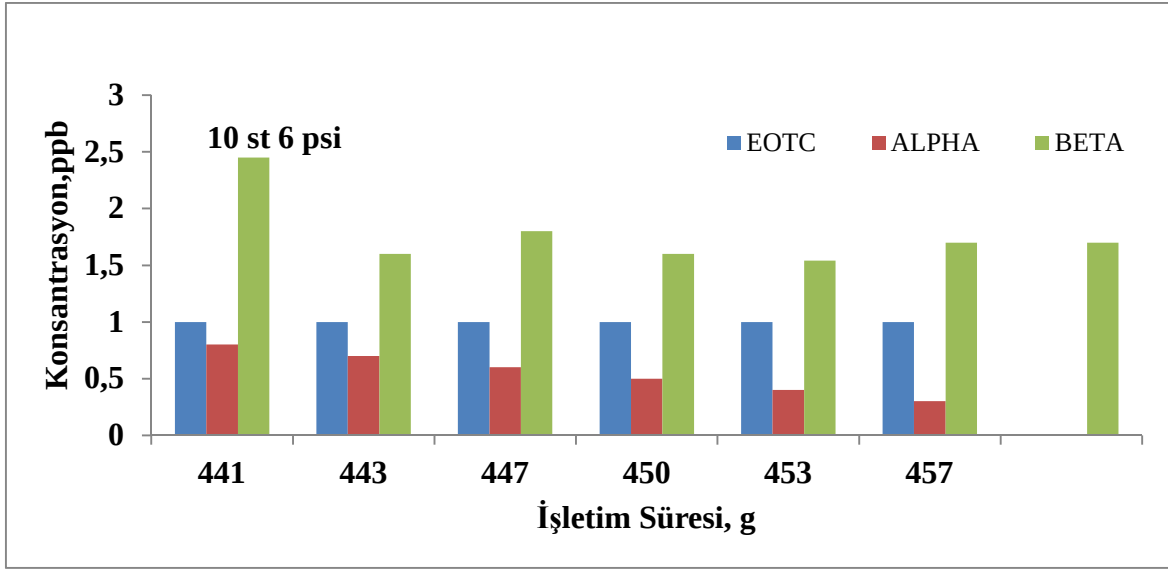
Şekil 6.19 HRT'si 7,5 saat gaz basıncı 6 psi olan parçalanma ürünlerini göstermektedir. EOTC bu şartta da değişmemiş ve yaklaşık 1 edilmiştir.



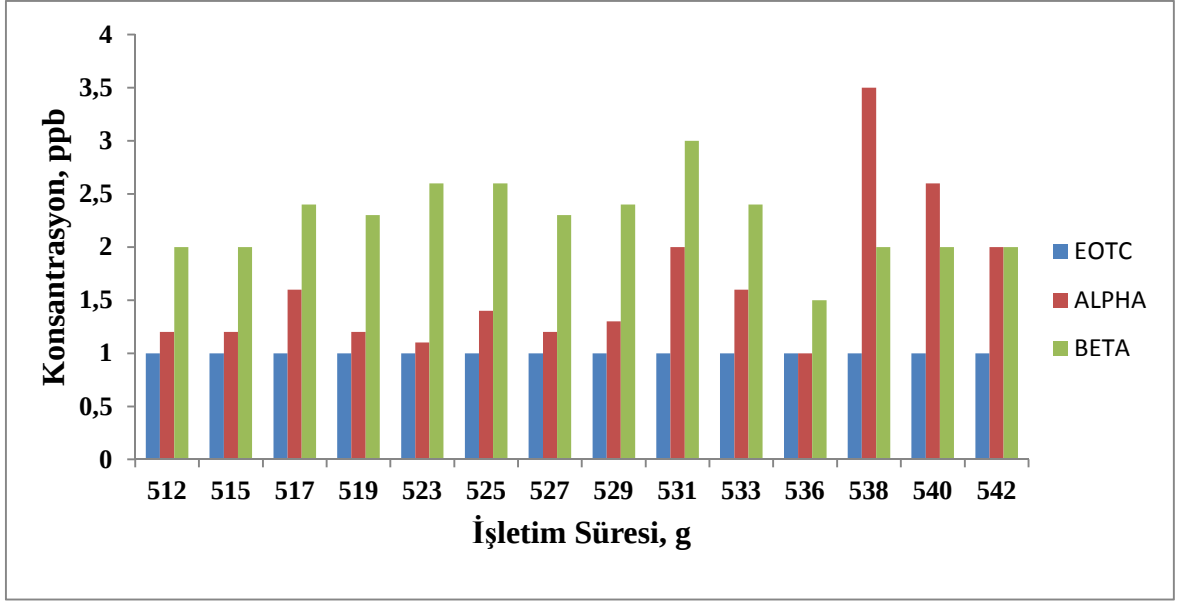
Şekil 6.16. Sabit Hidrolik Bekleme Zamanına (18 Saat) Karşılık 2, 4 ve 6 psi O₂ Gaz Basıncındaki Parçalanma Ürünleri



Şekil 6.17. Sabit Hidrolik Bekleme Zamanına (15 Saat) Karşılık 2, 4 ve 6 psi O₂ Gaz Basıncındaki Parçalanma Ürünleri



Şekil 6.18. Sabit Hidrolik Bekleme Zamanına (10 Saat) Karşılık 2, 4 ve 6 psi O₂ Gaz Basıncındaki Parçalanma Ürünleri



Şekil 6.19. Sabit Hidrolik Bekleme Zamanına (7,5 Saat) Karşılık 6 psi O₂ Gaz Basıncındaki Parçalanma Ürünleri

7. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında aerobik reaktörde eş zamanlı OTC ve $\text{NH}_4\text{-N}$ giderimi çalışılırken, anaerobik reaktörde ise OTC ve $\text{NO}_3\text{-N}$ giderimi çalışılmıştır. OTC'nin hidrojene dayalı membran biyofilm reaktöründe ($\text{H}_2\text{-MBfR}$) oksijene dayalı membran biyofilm reaktörüne göre ($\text{O}_2\text{-MBfR}$) daha iyi giderildiği tesbit edilmiştir. Ayrıca yapılan çalışma sonucu membran biyofilm reaktörlerin ileri arıtım prosesi olduğu bir kez daha anlaşılmıştır. Çalışma sonunda elde edilen sonuçlar şunlardır:

Bu sistemdeki $\text{H}_2\text{-MBfR}$, hidrojen varlığında oksitetrasikilinin ve nitratın indirgendiği sistemlerdir. Gaz basıncı ve HRT değişimleri nitratın indirgenmesini çok fazla etkilememiştir. Çalışma süresi boyunca $\text{NO}_3\text{-N}$ ve OTC akısı sırasıyla, 17,3-568, 0,4-10 $\text{mg/m}^2\cdot\text{g}$ aralığında giderilmiştir. OTC giderim verimi yaklaşık olarak % 75'dir. 4 psi oksijen gazı basıncı hem OTC'nin hemde nitratın indirgenmesinde ideal gaz basıncı olarak belirlenmiştir.

Bu sistemdeki $\text{O}_2\text{-MBfR}$, oksijen varlığında oksitetrasiklinin ve amonyumun oksitlendiği sistemlerdir. Gaz basıncı ve HRT değişimleri amonyumun oksitlenme derecesini pek fazla etkilememiştir. Çalışma süresi boyunca amonyum ve OTC akısı sırasıyla, 17,4-420, 0,17-5 $\text{mg/m}^2\cdot\text{g}$ aralığında giderilmiştir. $\text{H}_2\text{-MBfR}$ 'da OTC giderimi ortalama % 75 iken, $\text{O}_2\text{-MBfR}$ 'da OTC giderimi ortalama % 40 olarak belirlenmiştir. Sonuçlar, OTC'nin biyolojik olarak indirgenmesinin yükseltgenmesinden daha kolay olduğunu göstermektedir.

Aerobik ve anaerobik reaktörde ALPHA-OTC, BETA-OTC, EOTC gibi parçalanma ürünlerinden EOTC konsantrasyon değerleri işletme şartlarına göre çok değişmemiştir. ALPHA-OTC'de işletim süresi boyunca HRT'den ve gaz basıncı değişimlerinden en çok etkilenen parçalanma ürünü olmuştur. Uygulana HRT düşürüldüğünde oluşan ALPHA-OTC'de azalmıştır. BETA-OTC genel olarak işletim şartlarından pek fazla etkilenmemiş yalnızca ani değişimlerden biraz etkilenmiştir. Şartlar sabit olduğunda BETA-OTC'de normal seyrine dönmüştür.

KAYNAKLAR

- Adams Hr., 2001. Veterinary pharmacology and therapeutics, 8th Edition, Iowa State University Press, South State Avenue, Ames, Iowa
- Adams, C., Asce, M., Wang, Y., Loftin, K., Meyer, M., 2002. Removal of antibiotics from surface and distilled water in conventional water treatment processes. J. Environ. Eng. 128, 253e260.
- Aksu, Z., Tunc, O., 2005. Application of biosorption for penicillin G removal: comparison with activated carbon. Process Biochemistry 40 (2), 831-847.
- Alder, A.C., Bruchet, A., Carballa, M., Joss, A., Löffler, D., McArdell, C.S., Miksch, K., Omil, F., Tuhkanen, T., Ternes, T. A., 2006. In: Ternes, T.A., Joss, A. (Eds.), Human Pharmaceuticals, Hormones and Fragrances. IWA Publishing, London, pp. 15-54.
- Al-Rifai, J.H., Gabelish, C.L., Schäfer, A.I., 2007. Occurrence of pharmaceutically active and non-steroidal estrogenic compounds in three different wastewater recycling schemes in Australia. Chemosphere 69, 803–815.
- Arslan-Alaton, İ., Gürses, F., 2004b Penisilin Prokain G Antibiyotik Formülasyon Atıksuyunun Fenton- Benzeri ve Foto-Fenton-Benzeri İleri Oksidasyon Prosesleri ile Arıtılabilirliğinin İncelenmesi. SKKD. 14, 11-16.
- ATSDR, 1989. Toxicological Profile for N-nitrosomethylamine. Agency for Toxic Substances and Disease Registry: a US Public Health Service in collaboration with the US Environmental Protection Agency
- Barnhart, J., 1997. Occurrences, uses and properties of chromium. Regul. Toxicol. Pharmacol. 26 (1), s3–s7.
- Batt, A.L., Kim, S., Aga, D.S., 2007. Comparison of the occurrence of antibiotics in four full-scale wastewater treatment plants with varying designs and operations. Chemosphere 68, 428e435.
- Batt, A.L., Kim, S., 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.
- Bellona, C., Drewes, J.E., Xu, P., Amy, G., 2004. Factors affecting the rejection of organic solutes during NF/RO treatmenta literature review. Water Research 38 (12), 2795-2809.

- Bopp, L.H., Ehrlich, H.L., 1988. Chromate resistance and reduction in *Pseudomonas fluorescens* strain LB300. *Arch. Microbiol.* 150 (5), 426–431. [35] Gopalan, R., Veeramani, H., 1994. Studies on microbial chromate reduction by *pseudomonas* Sp. in aerobic continuous suspended growth cultures. *Biotechnol. Bioeng.* 43 (6), 471–476.
- Bowman, R.H., 2005. Reduction of Perchlorate and Nitrate in Groundwater Using a Hollow Fiber Membrane Biofilm Reactor (MBfR). National Ground Water Association Press.
- Boxall Aba, Blackwell P, Cavallo R, Kay P, Tolls J., 2002. The sorption and transport of a sulphonamide antibiotic in soil systems. *Toxicology Letters*, 131:19-28
- Boyer, T.H., 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.
- Cass Q.B., Gomes R.F., Calafatti S.A., Pedrazolli Jr. J., 2003. Determination of amoxycillin in human plasma by direct injection and coupled-column high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 987, 235-241.
- Cervantes, C., 1991. Bacterial interactions with chromate. *Antonie van Leeuwenhoek Int. J. G.* 59 (4), 229–233.
- Chander Y, Kumar K, Goyal Sm, Gupta Sc., 2005. Antibacterial Activity of Soil-Bound Antibiotics. *Journal of Environmental Quality*, 34:1952–1957
- Chemfinder, 2003. N-Nitrosodimethylamine [62-75-9] database. Combridge, UK, CambridgeSoft.
- Chen, J.M., Hao, O.J., 1996. Environmental factors and modeling in microbial chromium(VI) reduction. *Water Environ. Res.* 68 (7), 1156–1165.
- Choi, K.-J., Kim, S.-G., Kim, S.-H., 2008. Removal of antibiotics by coagulation and granular activated carbon filtration. *J. Hazard. Mater.* 151, 38-43.
- Chung, J., Ahn, C.H., Chen, Z., Rittmann, B.E., 2008a. Bio-reduction of N nitrosodimethylamine (NDMA) using a hydrogen-gased membrane biofilm reactor. *Chemosphere* 70, 516–520.
- Chung, J., Krajmalnik-Brown, R., Rittmann, B.E., 2008b. Bioreduction of trichloroethene using a hydrogen-based membrane biofilm reactor. *Environ. Sci. Technol.* 42, 477–483

- Coyne R, Hiney M, O'Conner B, Cazabon D, Smith P., 1994. Concentration and persistence of oxytetracycline in sediments under a marine salmon farm. *Aquaculture*, 123:31-42.
- Crain, F.T., Gottlieb, S., 1935. A study of the mechanism of the effect of chlorine on the biochemical oxygen demand. *Transactions of the Kansas Academy of Science* 1903 (38), 145-148.
- De Witte, B., Dewulf, J., Demeestere, K., Van Langenhove, H., 2009. Ozonation and advanced oxidation by the peroxone process of ciprofloxacin in water. *Journal of Hazardous Materials* 161 (2-3), 701-708.
- DeLeo, P.C., Ehrlich, H.L., 1994. Reduction of hexavalent chromium by *Pseudomonas fluorescens* LB300 in batch and continuous cultures. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 40 (5), 756–759.
- Dickenson, E.R.V., Drewes, J.r.E., Sedlak, D.L., Wert, E.C., Snyder, S.A., 2009. Applying surrogates and indicators to assess removal efficiency of trace organic chemicals during chemical oxidation of wastewaters. *Environmental Science & Technology* 43 (16), 6242-6247.
- Dodd, M.C., Buffle, M.-O., 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., Huang, C.H., 2007. Aqueous chlorination of the antibacterial agent trimethoprim: reaction kinetics and pathways. *Water Research* 41 (3), 647-655.
- Dolar, D., Kosutic, K., Pavlovic, D.M., 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.
- Dolliver, H.A., Kumar, K., Gupta, S.C., 2007. Sulfamethazine uptake by plants from manure-amended soil. *J. Environ. Qual.* 36, 1224e1230.
- Donoho Al., 1984. Biochemical studies of the fate of monensin in animals and in the environment. *Journal of Animal Science*, 58(6):1528-1539
- Dragun, J., 1988. Element fixation in soil. In: *The Soil Chemistry of Hazardous Materials*. Hazardous Materials Control Research Institute, Greenbelt, MD, pp. 75–152.

- Drewes, J.E., Bellona, C., Oedekoven, M., Xu, P., Kim, T.U., Amy, G., 2006. Rejection of wastewater-derived micropollutants in high-pressure membrane applications leading to indirect potable reuse. *Environmental Progress* 24 (4), 400-409.
- Drewes, J.E., Sedlak, D.L., Snyder, S., 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., 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.
- Egerton, T.A., Christensen, P.A., Kosa, S.A.M., Onoka, B., Harper, J.C., Tinlin, J.R., 2006. Photoelectrocatalysis by titanium dioxide for water treatment. *International Journal of Environmental Pollution* 27 (1-3), 2-19.
- EMA (European Agency for the Evaluation of Medicinal Products), 1999. Antibiotic resistance in the European Union Associated with therapeutic use of veterinary medicines. Report and qualitative risk assessment by the Committee for Veterinary Medicinal products, London, 14 July 1999. EMA/CVMP/342/99-Final, p. 33.
- E-RE Mojica and DS Aga, 2011. University at Buffalo, Buffalo, NY, USA & Elsevier B.V. All rights reserved.
- Gilbertson Tj, Hornish Re, Jaglan Ps, Koshy Kt, Nappier Jl, Stahl Gl, Cazars Ar, Napplier Jm, Kubicek Mf, Hoffman Ga, Hamlow Pj., 1990 Environmental fate of ceftiofur sodium, a cephalosporin antibiotic. Role of animal excreta in its decomposition. *Journal of Agricultural Food Chemistry*,38:890-894
- Gibs, J., Stackelberg, P.E., Furlong, E.T., Meyer, M., Zaugg, S.D., 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.
- Grossl, P.R., Eick, M., Sparks, D.L., Goldberg, S., Ainsworth, C.C., 1997. Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite. 2. Kinetic evaluation using a pressure-jump relaxation technique. *Environ. Sci. Technol.* 31, 321–326.

- Gunnison, D., Zappi, M.E., Teeter, C., Pennington, J.C., Bajpai, R., 2000. Attenuation mechanism of N-nitrosodimethylamine at an operating intercept and treat groundwater remediation system. *J. Hazard. Mater.* 73, 179–197.
- Gunten, U., 2003. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. *Water Res.* 37, 1443–1467.
- Halil Hasar, Siqing Xia, Chang Hoon Ahn, Bruce E. Rittmann, (2008). Simultaneous removal of organic matter and nitrogen compounds by an aerobic/anoxic membrane biofilm reactor *Water Research*, 42 - 4109 – 4116
- Halling-Sorensen B, Sengelov G, Tjornelund J., 2002. Toxicity of Tetracyclines and Tetracycline Degradation Products to Environmentally Relevant Bacteria, Including Selected Tetracycline-Resistant Bacteria. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 42:263–271,
- Halling-Sorensen B, Sengelov G, Tjornelund J., 2002. Toxicity of Tetracyclines and Tetracycline Degradation Products to Environmentally Relevant Bacteria, Including Selected Tetracycline-Resistant Bacteria. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 42:263–271
- Hektoen H, Berge Ja, Hormazabal V, Yndestad M., 1995. Persistence of antibacterial agents in marine sediments. *Aquaculture*, 133:175–184
- Hindmarsh, J.T., 2000. Arsenic, its clinical and environmental significance. *J. Trace Elem. Exp. Med.* 13, 165–172.
- Hindmarsh, J.T., McCurdy, R.F., 1986. Clinical and environmental aspects of arsenic toxicity. *Crit. Rev. Cl. Lab. Sci.* 23, 315–347.
- Horrihan, L., Lawrence, R.S., Walker, P., 2002. How sustainable agriculture can address the environmental and human health harms of industrial agriculture. *Environ. Health Perspect.* 110, 445–456.
- Huber, M., Korhonen, S., Ternes, T., von Gunten, U., 2005a. Oxidation of pharmaceuticals during water treatment with chlorine dioxide. *Water Res.* 39, 3607–3617.
- Jacobsen P, Berglund L., 1998. Persistence of oxytetracycline in sediments from fish farms. *Aquaculture*, 70: 365–370, 92
- Jain, C.K., Ali, I., 2000. Arsenic: occurrence, toxicity, and speciation techniques. *Water Res.* 34, 4304–4312.

- Ji, L.L., Chen, W., Duan, L., 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
- Jinwook Chung, Chang-Hoon Ahn, Zhuo Chen, Bruce E. Rittmann (2008). Bio-reduction of N-nitrosodimethylamine (NDMA) using a hydrogen-based membrane biofilm reactor *Chemosphere* (70) 516–520
- Jinwook Chung, Robert Nerenberg, Bruce E (2006). Rittmann Bio-reduction of soluble chromate using a hydrogen-based membrane biofilm reactor. *Water Research* (40) 1634 – 1642
- Kaplan, D.L., Kaplan, A.M., 1985. Biodegradation of N-nitrosodimethylamine in aqueous and soil systems. *Appl. Environ. Microb.* 50, 1077– 1086.
- Kay P, Blackwell Pa, Boxall Aba.,2004. Fate of veterinary antibiotics in a macroporous tile drained clay soil. *Environmental Toxicology Chemistry*, 23(5): 1136–1144,
- Kayaalp S.O,1998. Tıbbi Farmakoloji, 1. Cilt, Hacettepe Taş Yayınları, Ankara, 8. Basım, S:248-254.
- Kim Y., Choi K., Jung J., Park P.G., Park J., 2007. Aquatic toxicity of acetaminophen, carbamazepine, cimetidine, diltiazem and six major sulfonamides, and their potential ecological risks in Korea. *Environment International*, 33, 370–375.
- Kim, I., Yamashita, N., 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.
- Kimura, K., Toshima, S., Amy, G., 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.
- Komori, K.A., Rivas, A., Toda, K., Ohtake, H., 1990. A method for removal of toxic chromium using dialysis-sac cultures of a chromate-reducing strain of *Enterobacter cloacae*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 33 (1), 117–119.
- Kulshrestha P, Rossman Jfg, Aga D.,2004. Investigating the molecular interactions of oxytetracycline in clay and organic matter: insights on factors affecting its mobility in soil. *Environmental Science & Technology*, 38: 4097–4105,

- Kumar, K., Gupta, S.C., Baidoo, S.K., Chander, Y., Rosen, C.J., 2005. Antibiotic uptake by plants from soil fertilized with animal manure. *J. Environ. Qual.* 34, 2082-2085.
- Kummerer K, Alexy R, Hüttig J, Schöll A., 2004. Standardized tests fail to assess the effects of antibiotics on environmental bacteria. *Water Research*, 38:2111– 2116
- Kümmerer K., 2001. Drugs in the environment : emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources – a review, *Chemosphere*, 45 : 957 – 969.
- Kümmerer, K., Al-Ahmad, A., Mersch-Sundermann, V., 2000. Biodegradability of some antibiotics, elimination of the genotoxicity and affection of wastewater bacteria in a simple test, *Chemosphere*, 40, 701-710.
- Le-Minh, N., Coleman, H.M., Khan, S.J., van Luer, Y., Trang, T.T.T., Watkins, G., Stuetz, R.M., 2010. The application of membrane bioreactors as decentralised systems for removal of endocrine disrupting chemicals and pharmaceuticals. *Water Science and Technology* 61 (5), 1081-1088.
- Lemly, D.A., 1997. Environmental implications of excessive selenium: a review. *Biomed. Environ. Sci.* 10, 415–435.
- Leonard, A., 1991. Arsenic. In: Merian, E. (Ed.), *Metals and their Compounds in the Environments, Occurrence, Analysis, and Biological Relevance*, second ed. VCH, Weinheim, pp. 751–774.
- Liguoro M.D. Poltronieri C, Capolongo F, Montesissa C., 2007. Use of sulfadimethoxine in intensive calf farming: evaluation of transfer to stable manure and soil. *Chemosphere*, 68:671-676
- Li, S.-Z., Li, X.-Y., Wang, D.-Z., 2004. Membrane (RO-UF) filtration for antibiotic wastewater treatment and recovery of antibiotics. *Sep. Purif. Technol.* 34, 109-114.
- Lin, H.L., Hollenberg, P.F., 2001. N-Nitrosodimethylamine-mediated formation of oxidized and methylated DNA bases in a cytochrome P450 2E1 expressing cell
- Lovley, D.R., 1993. Dissimilatory metal reduction. *Annu. Rev. Microbiol.* 47, 263–293.
- Lovley, D.R., Coates, J.D., 1997. Bioremediation of metal contamination. *Curr. Opin. Biotechnol.* 8 (3), 285–289.

- Lu, F.J., Hsieh, H.P., Yamauchi, H., Yamamura, Y., 1991. Fluorescent humic substrates-arsenic complex in well water in areas where blackfoot disease is endemic in Taiwan. *Appl. Organomet. Chem.* 5, 507–512.
- Mallik, M.A.B., Tesfai, K., 1981. Transformation of nitrosamines in soil and in vitro by soil-microorganisms. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 27, 115–121.
- Manning, B.A., Martins, D.A., 1997. Adsorption and stability of arsenic(III) at the clay mineral–water interface. *Environ. Sci. Technol.* 31, 171–177.
- Marsh, T.L., McInerney, M.J., 2001. Relationship of hydrogen bioavailability to chromate and reduction in aquifer sediments. *Appl. Environ. Microbiol.* 67 (4), 1517–1521.P
- Mateu E, Martín M., 2001. Why is anti-microbial resistance a veterinary problem as well? *Journal of Veterinary Medicine B*, 48:569-581
- Metcalf, Eddy, 2007. *Water Reuse: Issues, Technologies, and Applications*. McGraw Hill, New York.
- Michal C. Ziv-El, Bruce E. Rittmann., 2008. Systematic evaluation of nitrate and perchlorate bioreduction kinetics in groundwater using a hydrogen-based membrane biofilm reactor. *Water research* 43 (2009) 173 – 181
- Miège, C., Choubert, J.M., Ribeiro, L., Eusèbe, M., 2009. Fate of pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment plants—conception of a database and first results. *Environ. Pollut.* 157, 1721–1726.
- Mitch, W.A., Sedlak, D.L., 2004. Characterization and fate of Nnitrosodimethylamine precursors in municipal wastewater treatment plants. *Environ. Sci. Technol.* 38, 1445–1454
- Murray, C.A., Parsons, S.A., 2006. Preliminary laboratory investigation of disinfection by-product precursor removal using an advanced oxidation process. *Water and Environment Journal* 20 (3), 123-129.
- N. Le-Minh, S.J. Khan, J.E. Drewes, R.M Stuetz (2010). Fate of antibiotics during municipal water recycling treatment processes. *Water Research* (44) 4295 - 4323
- National Toxicology Program, 1991. *Sixth Annual Report on Carcinogens*. US Department of Health and Human Services, Research Triangle Park, NC.

- Nerenberg, R., Rittmann, B.E., 2004. Hydrogen-based, hollow-fiber membrane biofilm reactor for reduction of perchlorate and other oxidized contaminants. *Water Sci. Technol.* 49 (11–12), 223–230.
- Nerenberg, R., Rittmann, B.E., Najm, I., 2002. Perchlorate reduction in a hydrogen-based membrane-biofilm reactor. *J. Am. Water Works Assoc.* 94 (11), 103–114.
- Nghiem, D.L., Vogel, D., Khan, S.J., 2009. Characterising humic acid fouling of nanofiltration membranes using bisphenol A as a molecular indicator. *Water Research* 43 (4), 863–881.
- Nghiem, L.D., Hawkes, S., 2007. Effects of membrane fouling on the nanofiltration of pharmaceutically active compounds (PhACs): mechanisms and role of membrane pore size. *Separation and Purification Technology* 57 (1), 176–184.
- Nghiem, L.D., Oschmann, N., Schafer, A.I., 2006. Fouling in greywater recycling by direct ultrafiltration. *Desalination* 187 (1–3), 283–290.
- Nghiem, L.D., Schafer, A.I., 2006. Fouling autopsy of hollow-fibre MF membranes in wastewater reclamation. *Desalination* 188 (1–3), 113–121.
- Nghiem, L.D., Schafer, A.I., Elimelech, M., 2005. Pharmaceutical retention mechanisms by nanofiltration membranes. *Environmental Science & Technology* 39 (19), 7698–7705.
- OEHHA (Office of Environmental Health Hazard Assessment), 2006. Public Health Goal for N-Nitrosodimethylamine in Drinking Water. Office of Environmental Health Hazard Assessment, California Environmental Protection Agency, Draft for Public Comment.
- Oka H, Ikai Y, Kawamura N, Yamada M, Harada K, Ito S, Suzuki M., 1989. Otodecomposition products of tetracycline in aqueous solution. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 37(1):226–231
- Oliver, D.S., Brockman, F.J., Bowman, R.S., Kieft, T.L., 2003. Microbial reduction of hexavalent chromium under vadose zone conditions. *J. Environ. Qual.* 32 (1), 317–324.
- Oliver, J.E., 1979. Volatilization of some herbicide-related nitrosamines from soils. *J. Environ. Qual.* 8, 596–601.
- Oschmann, N., Nghiem, L.D., Schafer, A.I., 2005. Fouling mechanisms of submerged ultrafiltration membranes in greywater recycling. *Desalination* 179 (1e3), 215e223.

- Palmer, C.D., Wittbrodt, P.R., 1991. Processes affecting the remediation of chromium-contaminant sites. *Environ. Health Persp.* 92 (1), 25–40.
- Putra, E.K., Pranowo, R., Sunarso, J., Indraswati, N., Ismadji, S., 2009. Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: mechanism, isotherms and kinetics. *Water Res.* 43, 2419e2430.
- Qiang, Z., Adams, C., Surampalli, R., 2004. Determination of ozonation rate constants for Lincomycin and Spectinomycin. *Ozone Sci. Eng.* 26, 525e537
- Rabolle, M., Spliid, N.H., 2000. Sorption and mobility of metronidazole, olaquinox, oxytetracycline and tylosin in soil. *Chemosphere* 40, 715–722.
- Rittmann, B.E., 2007. The membrane biofilm reactor is a versatile platform for water and wastewater treatment. *Environmental Engineering Research* 12 (4), 157–175.
- Rivera-Utrilla, J., Prados-Joya, G., Sánchez-Polo, M., Ferro-García, M.A., Bautista-Toledo, I., 2009. Removal of nitroimidazole antibiotics from aqueous solution by adsorption/bioadsorption on activated carbon. *J. Hazard. Mater.* 170, 298e305.
- Robberson, K.A., Waghe, A.B., Sabatini, D.A., Butler, E.C., 2006. Adsorption of the quinolone antibiotic nalidixic acid onto anion-exchange and neutral polymers. *Chemosphere* 63 (6), 934-941.
- Rosenfeldt, E.J., Linden, K.G., 2004. Degradation of endocrine disrupting chemicals bisphenol A, ethinyl estradiol, and estradiol during UV photolysis and advanced oxidation processes. *Environmental Science & Technology* 38 (20), 5476-5483.
- Rowland, I.R., Grasso, P., 1975. Degradation of N-nitrosamines by intestinal bacteria. *Appl. Environ. Microb.* 29, 7–12.
- Samuelson Ob., 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
- Sanderson H., Ingerslev F., Brain R.A., H.Sorensen B., Bestari J.K., Wilson C.J., Johnson D.J., Solomon K.R., 2005. Dissipation of oxytetracycline, chlortetracycline, tetracycline and doxycycline using HPLC-UV and LC/ MS/MS under aquatic semi-fi eld microcosm conditions. *Chemosphere*, 60, 619-629.

- Sarmah Ak, Meyer Mt, Boxall Aba., 2006. global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment. *Chemosphere*, 65:725-759
- Sarmah, A.K., Meyer, M.T., Boxall, A.B.A., 2006. A global perspective in the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment. *Chemosphere* 65, 725–759.
- Schaep, J., Vandecasteele, C., Mohammed, A.W., Bowen, W.R., 2001. Modelling the retention of ionic components for different nanofiltration membranes. *Separation and Purification Technology* 22-23, 169-179.
- Schafer, A.I., Kalinowski, J., Puhler, A., 1994. Increased fertility of *Corynebacterium glutamicum* recipients in intergeneric matings with *Escherichia coli* after stress exposure. *Applied and Environmental Microbiology* 60 (2), 756-759.
- Shemer, H., Kunukcu, Y.K., Linden, K.G., 2006. Degradation of the pharmaceutical metronidazole via UV, Fenton and photo- Fenton processes. *Chemosphere* 63 (2), 269e276.
- Sithole, B.B., Guy, R.G., 1987. Models for tetracycline in aquatic environments. *Water, Air, Soil Pollution*, 32: 315–321,
- Simon, A., Nghiem, L.D., Le-Clech, P., Khan, S.J., Drewes, J.E., 2009. Effects of membrane degradation on the removal of pharmaceutically active compounds (PhACs) by NF/RO filtration processes. *Journal of Membrane Science* 340 (1e2), 16e25.
- Smedley, P.L., Kinniburgh, D.G., 2002. A review of the sources, behavior and distribution of arsenic in natural waters. *Appl. Geochem.* 17, 517– 568.
- Snyder, S.A., Westerhoff, P., Yoon, Y., 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.
- Spallholz, J.E., Boylan, L.M., Rhaman, M.M., 2004. Environmental hypothesis: is poor dietary selenium intake an underlying factor for arsenicosis and cancer in Bangladesh and West Bengal, India? *Sci. Total Environ.* 323, 21–32.
- Srivastava, H., Mathur, R., Mehrotra, I., 1986. Removal of chromium from industrial effluent by absorption on sawdust. *Environ. Technol. Lett.* 7, 55–63.

- Staehelin, J., 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
- Steven W. Van Ginkel, Ziming Yang, Bi-o Kim, Mark Sholin, Bruce E. Rittmann (2011). The removal of selenate to low ppb levels from flue gas desulfurization brine using the H₂-based membrane biofilm reactor (MBfR). *Bioresource Technology* 102 (2011) 6360–6364
- Tate, R.L., Alexander, M., 1975. Stability of nitrosamines in samples of lake water, soil, and sewage. *J. Natl. Cancer Inst.* 54, 327–330.
- Thiele-Bruhn S, Seibicke T, Schulten Hr, Leinweber P., 2004. Sorption of Sulfonamide Pharmaceutical Antibiotics on Whole Soils and Particle-Size Fractions. *Journal of Environmental Quality*, 33:1331–1342
- US EPA, 1992. Integrated Risk Information System (IRIS). Environmental Criteria and Assessment Office, Cincinnati, OH.
- US EPA, 2003. National Primary Drinking Water Standard. EPA 816-F-03-016, Office of Groundwater and Drinking Water (4606 M), Washington, D.C.
- Vainshtein, M., Kuschik, P., Mattusch, J., Vatsourina, A., Wiessner, A., 2003. Model experiments on the microbial removal of chromium from contaminated groundwater. *Water Res.* 37 (6), 1401–1405.
- Van Ginkel, S.W. et al., 2010a. Hydrogen-based nitrate and selenate bioreductions in flue-gas desulfurization brine. *J. Environ. Eng.* 137 (1), 63–68
- Verliefde, A.R.D., Cornelissen, E.R., Heijman, S.G.J., Verberk, J.Q.J.C., Amy, G.L., Van der Bruggen, B., van Dijk, J.C., 2008. The role of electrostatic interactions on the rejection of organic solutes in aqueous solutions with nanofiltration. *Journal of Membrane Science* 322 (1), 52-66.
- Viraraghavan, T., Subramaniam, K.S., Aruldoss, J.A., 1999. Arsenic in drinking water – problems and solutions. *Water Sci. Technol.* 40, 69– 76.
- Von Gunten, U., Janex-Habibi, M.-L., Ternes, A.T., 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, pp. 293-322.
- Wang, P.C., Mori, T., Komori, K., Sasatsu, M., Toda, K., Ohtake, H., 1989. Isolation and characterization of an *Enterobacter cloacae* strain that reduces hexavalent

- chromium under anaerobic conditions. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 55 (7), 1665–1669.
- Wang, Y.T., 2000. Microbial reduction of Cr(VI). In: Lovely, D.R. (Ed.), *Environmental Microbe-metal Interactions*. ASM Press, Washington, D.C., pp. 225–235
- Warman Pr., 1980. The effect of Amprolium and Aureomycin antibiotic on the nitrification of poultry manure-amended soil. *Journal of the Soil Science Society of America* 44(6):1333-1334,
- Westerhoff, P., Yoon, Y., Snyder, S.A., 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.
- Witte, W., 2000. Ecological impact of antibiotic use in animals on different complex microflora: environment. *Int. J. Antimicrob. Agents* 14, 321– 325.
- Xu, P., Drewes, J.E., Kim, T.U., Bellona, C., Amy, G., 2006. Effect of membrane fouling on transport of organic contaminants in NF/RO membrane applications. *Journal of Membrane Science* 279 (1-2), 165-175.
- Xu, W., Zhang, G., Li, X., Zou, S., Li, P., Hu, Z., 2007. Occurrence and elimination of antibiotics at four sewage treatment plants in the Pearl River Delta (PRD), South China. *Water Res.* 40, 4526–4534.
- Yang, W.C., Gan, J., Liu, W.P., Gree, R., 2005. Degradation of N-nitrosodimethylamine in landscape soil. *J. Environ. Qual.* 34, 336– 341.

ÖZGEÇMİŞ

Aytekin ÇELİK, 1990 yılında Elazığ'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Elazığ'da tamamlamış olan ÇELİK, 2008 yılında Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliğini kazandı. 2010 yılında eğitim – öğretim yönetmeliği kapsamında çift anadal programı Mühendislik Fakültesi İnşaat Mühendisliği Bölümüne giriş hakkı elde etti. ÇELİK, 2012 yılında Çevre Mühendisliği Bölümünden mezun olup, aynı yıl Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Programında yüksek lisans eğitimine başladı. 2013 yılında da İnşaat Mühendisliği Bölümünden mezun oldu. 2013 Şubat ayı itibariyle Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümüne Araştırma Görevlisi olarak atandı. ÇELİK, aynı zamanda evli ve bir çocuk babasıdır.