İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİYOLOJİK ATIKSU ARITMA TESİSİNDE DİKLOFENAK'IN MEVSİMSEL GİDERİM VERİMİNİN VE LABORATUVAR ÖLÇEKLİ ANOKSİK ARITILABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gamze ÖZDEMİR

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programı

OCAK 2015

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİYOLOJİK ATIKSU ARITMA TESİSİNDE DİKLOFENAK'IN MEVSİMSEL GİDERİM VERİMİNİN VE LABORATUVAR ÖLÇEKLİ ANOKSİK ARITILABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gamze ÖZDEMİR
(501111715)

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Didem OKUTMAN TAŞ

OCAK 2015

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 501111715 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Gamze ÖZDEMİR**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **"BİYOLOJİK ATIKSU ARITMA TESİSİNDE DİKLOFENAK'IN MEVSİMSEL GİDERİM VERİMİNİN VE LABORATUVAR ÖLÇEKLİ ANOKSİK ARITILABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ"** başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı :	**Doç. Dr. Didem OKUTMAN TAŞ** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
Jüri Üyeleri :	**Doç. Dr. Güçlü İNSEL** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
	Yrd.Doç.Dr. Ulaş Tezel Boğaziçi Üniversitesi	.....

Teslim Tarihi : 17 Aralık 2014
Savunma Tarihi : 23 Ocak 2015

Kalbimdeki ümidin susmasına izin vermeyen dostlarıma ve aileme,

ÖNSÖZ

Öncelikli olarak belirtmek isterim ki bu çalışma danışmanım Doç. Dr. Didem OKUTMAN TAŞ'ın desteği ve rehberliği olmadan sonuçlanamazdı. Katkıları ve desteğinden dolayı kendisine teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, çalışmadaki yardımlarından ötürü Doç. Dr. Çiğdem YANGIN GÖMEÇ'e, deneysel çalışmalar esnasında yardımlarını hiç esirgemeyen Araştırma Görevlisi Emel Topuz, Araştırma Görevlisi Dr. Egemen Aydın, Araştırma Görevlisi Gökçe KOR BIÇAKCI, Araştırma Görevlisi Dr. İlke PALA ÖZKÖK, Araştırma Görevlisi Çisem ECER'e teşekkürlerimi sunarım.

Hem çalışma arkadaşım, hem en iyi dostum Çevre Yüksek Mühendisi Sevgi SARI'ya bu çalışmadaki sonsuz desteği, arkadaşlığı ve umutsuzluğa kapıldığımda yol göstericiliğinden dolayı en içten teşekkürlerimi sunarım. Çalışma boyunca desteği ve arkadaşlığı ile hep yanımda olan canım dostum ve kardeşim Araştırma Görevlisi Cansu DENİZ'e teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarım boyunca arkadaşlıklarını ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen Araştırma Görevlisi Hülya CİVELEK, Çevre Yüksek Mühendisi Tuğba Doğan ve Araştırma Görevlisi Gülten YÜKSEK'e teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca bu çalışma boyunca destek sağlayan Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK, Proje no: 110Y319) teşekkür ederim.

Son olarak, canım aileme, özellikle ne kadar uzakta olursa olsun hep yanımda hissettiğim anneme, hayatım boyunca verdikleri desteklerden ötürü sonsuz kere teşekkürlerimi sunarım.

Aralık 2014

Gamze ÖZDEMİR
Çevre Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **vii**
İÇİNDEKİLER ..... **ix**
KISALTMALAR ..... **xi**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **xiii**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xv**
ÖZET ..... **xvii**
SUMMARY ..... **xix**
1. GİRİŞ **1**
2. LİTERATÜR **3**
2.1 Diklofenak 3
2.1.1 Diklofenak'ın özellikleri 5
2.1.2 Çevremizde ve su kaynaklarındaki mevcudiyeti 7
2.1.3 Diklofenak toksisitesi 9
2.1.4 Atıksu arıtma tesislerinde Diklofenak giderimi ve akıbeti 12
2.2 İnceleme Yapılan Atıksu Arıtma Tesisi Hakkında Genel Bilgiler 16
2.2.1 Fiziksel arıtma üniteleri 17
2.2.2 Biyolojik arıtma üniteleri 18
2.2.3 Üçüncül arıtma üniteleri 20
2.2.4 Çamur arıtma üniteleri 20
2.3 Diklofenak'ın Analitik Ölçümü 21
3. MATERYAL VE YÖNTEM **25**
3.1 Atıksu Arıtma Tesisinden Numune Alımı 25
3.2 Anoksik Reaktör Kurulumu 28
3.2.1 Anoksik medyanın hazırlanması 28
3.2.2 Anoksik yarı kesikli reaktörlerin kurulması 30
3.2.3 Anoksik yarı-kesikli farklı çamur yaşında işletilen reaktörler 32
3.2.4 Anoksik kesikli setlerin kurulumu 33
3.2.5 Farklı başlangıç diklofenak konsantrasyonlarında işletilen reaktörler 33
3.2.6 Farklı çamur yaşlarında işletilen reaktörlerden alınan aşı ile yapılan kesikli deneyler 35
3.2.7 ORP 36
3.2.8 Toplam gaz üretimi 37
3.2.9 Toplam kjehldahl azotu (TKN) 38
3.2.10 Amonyak 39
3.2.11 Nitrit ve nitrat ölçümü 39
3.2.12 Toplam fosfor 40
3.2.13 Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) 40
3.2.14 Diklofenak ölçümü 41
3.2.15 Çamur fazında diklofenak ölçümü 43
4. SONUÇ VE TARTIŞMA **45**

4.1 Atıksu Arıtma Tesisinde Karakterizasyon ve Diklofenak Giderimi 45
4.1.1 Yaz numunesi 45
4.1.2 Sonbahar numunesi 51
4.1.3 Kış numunesi 53
4.1.4 İlkbahar numunesi 58
4.2 Diklofenak'ın Anoksik Koşullarda Arıtılabilirliği 63
4.2.1 Yarı kesikli reaktörlerde diklofenak giderimi 63
4.2.1.1 Denitrifikasyon yapan kültürlerle diklofenak giderimi 63
4.2.1.2 Farklı çamur yaşlarının diklofenak giderimine etkisi 70
4.2.2 Kesikli reaktörler 75
4.2.2.1 Başlangıç diklofenak konsantrasyonunun diklofenak giderimine etkisi 75
4.2.2.2 Farklı çamur yaşlarının diklofenak giderimine etkisi 85
5. SONUÇ VE ÖNERİLER 94
KAYNAKLAR 97
ÖZGEÇMİŞ 105

KISALTMALAR

AKM	**:**Askıda Katı Madde
CPAB	**:**2-[2-(klorofenill) amino] benzaldehit
ÇKOİ	**:**Çözünmüş Kimyasal Oksijen İhtiyacı
ÇOK	**:**Çözünmüş Organik Karbon
KOİ	**:**Kimyasal Oksijen İhtiyacı
LC50	**:**Ölümcül (Letal) Konsantrasyon
LOEC	**:**En düşük etki konsantrasyonu
MeOH	**:**Metanol
NOEC	**:**En yüksek konsantrasyon
NSAID	**:**Steroid yapıda olmayan antienflamatuar ilaçlar
ROS	**:**Reaktif Oksijen Türleri
RTE	**:**Tübüler Epitel
UAKM	**:**Uçucu Askıda Katı Madde
UYA	**:**Uçucu Yağ Asidi

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Diklofenak'ın ülkeler bazında yıllık tüketim miktarı **4**
Çizelge 2.2 : Diklofenak'ın fizikokimyasal özellikleri. **6**
Çizelge 2.3 : Diklofenak'ın çevrede dağılımı, yarı ömrü ve toksisitesi[a] **7**
Çizelge 2.4 : Farklı ülkelerde atıksu arıtma tesisi girişinde Diklofenak konsantrasyonu [µg/L] **15**
Çizelge 2.5 : Diklofenak ölçümünde kullanılan MS parametreleri **22**
Çizelge 3.1 : Numene alma noktaları ve çeşitleri. **25**
Çizelge 3.2 : Anaerobik medya kompozisyonu. **28**
Çizelge 3.3 : Eser Metal Stok Çözeltisi kompozisyonu. **29**
Çizelge 3.4 : Vitamin Stok Çözeltisi kompozisyonu. **29**
Çizelge 3.5 : Anoksik reaktörler. **31**
Çizelge 3.6 : Farklı çamur yaşında çalıştırılan reaktörlerin besleme çizelgesi. **33**
Çizelge 3.7 : Farklı başlangıç Diklofenak konsantrasyonunun Diklofenak'ın anoksik koşullarda giderimi üzerine etkisinin araştırılması deney kurulumu. ... **35**
Çizelge 3.8 : Farklı çamur yaşının Diklofenak giderimi üzerine etkisinin araştırılması deney kurulumu. **36**
Çizelge 3.9 : TKN için satandart metodlara göre numune hacimleri. **39**
Çizelge 3.10 : Amonyak için satandart metodlara göre numune hacimleri. **39**
Çizelge 4.1 : Atıksu arıtma tesisinde yaz mevsimi için üniteler bazında konvansiyonel parametrelerin konsantrasyonları. **46**
Çizelge 4.2 : Arıtma tesisi yaz dönemi çamur numunelerinde diklofenak konsantrasyonları. **50**
Çizelge 4.3 : Atıksu arıtma tesisinde sonbahar mevsimi için üniteler bazında konvansiyonel parametrelerin giderim verimleri. **51**
Çizelge 4.4 : Atıksu arıtma tesisinde kış dönemi diklofenak konsantrasyonları. **52**
Çizelge 4.5 : Atıksu arıtma tesisinde kış mevsimi için üniteler bazında konvansiyonel parametrelerin konsantrasyonları. **55**
Çizelge 4.6 : Atıksu arıtma tesisinde ilkbahar mevsimi için üniteler bazında konvansiyonel parametrelerin konsantrasyonları. **59**
Çizelge 4.7 : Farklı çamur yaşlarında işletilen reaktörlerde kararlı hal sonrasında AKM ve UAKM konsantrasyonları. **72**
Çizelge 4.8 : Kesikli reaktörlerde ölçülen UAKM konsantrasyonu ve başlangıç nitrat tüketim hızları **90**

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Diklofenak'ın kimyasal yapısı. **6**
Şekil 2.2 : Farmasotik kimyasalların doğadaki kaynakları ve akıbeti (İAT: İçmesuyu Arıtma Tesisi; AAT: Atıksu Arıtma Tesisi) (Petrovic ve diğ., 2003; Mompelat ve diğ., 2009) **9**
Şekil 2.3 : İnceleme Yapılan Atıksu Arıtma Tesisi. **16**
Şekil 2.4 : İnceleme Yapılan Atıksu Arıtma Tesisi ince ızgaralar. **18**
Şekil 2.5 : İnceleme Yapılan Atıksu Arıtma Tesisi UV ünitesi. **20**
Şekil 3.1 : Atıksu numunelerinin polietilen kap ve amber cam şişelerde saklanması **26**
Şekil 3.2 : Atıksu arıtma tesisi numune alım noktaları. **27**
Şekil 3.3 : Anoksik medyanın hazırlanışı. **30**
Şekil 3.4 : Kesikli deney süresince reaktörlerin karışımının sağlandığı döner karıştırıcı. **34**
Şekil 3.5 : Manometre. **37**
Şekil 3.6 : Katı faz ekstraksiyon. **41**
Şekil 3.7 : Turbovap. **42**
Şekil 3.8 : Ultrasonik banyo. **43**
Şekil 4.1 : Atıksu arıtma tesisinde yaz dönemi diklofenak konsantrasyonları. **49**
Şekil 4.2 : Atıksu arıtma tesisinde kış dönemi diklofenak konsantrasyonları. **57**
Şekil 4.3 : Atıksu arıtma tesisinde ilkbahar dönemi diklofenak konsantrasyonları. **61**
Şekil 4.4 : Atıksu arıtma tesisinde mevsimsel olarak diklofenak konsantrasyonları ve giderim verimleri. **62**
Şekil 4.5 : Atıksu arıtma tesisinde diklofenak ve konvansiyonel parametrelerin giderim verimleri. **64**
Şekil 4.6 : Denitrifikasyon yapan kontrol reaktörü (A) ve Diklofenak aklime reaktörde (B) AKM ve UAKM profilleri. **66**
Şekil 4.7 : Denitrifikasyon yapan reaktörlerde nitrat ve nitrit profilleri; Kontrol reaktörü (A) ve Diklofenak'a aklime reaktör (B). **67**
Şekil 4.8 : Denitrifikasyon yapan kontrol reaktörü (A) ve Diklofenak'a aklimasyon yapılan reaktörde (B) gaz üretim profilleri. **68**
Şekil 4.9 : Denitrifikasyon yapan reaktörde Diklofenak giderim profili. **68**
Şekil 4.10 : Farklı çamur yaşlarında işletilen anoksik reaktörlerde AKM ve UAKM profilleri. **73**
Şekil 4.11 : Farklı çamur yaşlarında işletilen anoksik reaktörlerde toplam gaz üretim profilleri. **74**
Şekil 4.12 : Farklı çamur yaşlarında işletilen anoksik reaktörlerde nitrit ve nitrat profilleri. **76**
Şekil 4.13 : Başlangıç Diklofenak konsantrasyonunun kontrol kültüründe ve Diklofenak'a aklime olmuş kültürde AKM ve UAKM konsantrasyonuna etkisi. **77**

Şekil 4.14 : Başlangıç Diklofenak konsantrasyonunun Kontrol kültüründe (A) ve Diklofenak'a aklime olmuş kültürde (B) denitrifikasyona etkisi. **78**
Şekil 4.15 : Denitrifikasyon yapan kontrol reaktöründe farklı konsantrasyonlarda Diklofenak ilavesi sonucu gözlenen gaz üretim profilleri. **80**
Şekil 4.16 : Diklofenak'a aklime olan kültürde farklı konsantrasyonlarda Diklofenak ilavesi sonucu gözlenen gaz üretim profilleri. **81**
Şekil 4.17 : Kontrol reaktörü ve Diklofenak'a aklime olan kültürde farklı konsantrasyonlarda Diklofenak ilavesi sonucu gözlenen N2 (A) ve CO2 (B) üretim profilleri. **83**
Şekil 4.18 : Kontrol reaktörü ve Diklofenak'a aklime olan kültürde farklı konsantrasyonlarda Diklofenak ilavesi sonucu gözlenen uçucu yağ asidi üretim profilleri. **84**
Şekil 4.19 : Kontrol reaktörü (A) ve Diklofenak'a aklime olan kültürde (B) farklı konsantrasyonlarda Diklofenak ilavesi sonucu gözlenen Diklofenak profilleri **87**
Şekil 4.20 : Kontrol ve Diklofenak'a aklime olan ve çamur yaşları 10 gün; 20 gün ve 40 gün olarak işletilen reaktörlerden alınan aşı ile kurulan reaktörde nitrat ve nitrit giderim profilleri. **88**
Şekil 4.21 : Kontrol ve Diklofenak'a aklime olan ve çamur yaşları 10 gün; 20 gün ve 40 gün olarak işletilen reaktörlerde gözlenen gaz üretim profilleri. **91**
Şekil 4.22 : Diklofenak'a aklime olan ve çamur yaşı (A) 10 gün; (B) 20 gün ve (C) 40 gün için reaktörlerden alınan aşı ile aynı koşullarda kurulan iki kesikli reaktörde (serum-1 ve serum-2) Diklofenak giderim profilleri. **92**
Şekil 4.23 : Kontrol ve Diklofenak'a aklime olan ve çamur yaşları 10 gün; 20 gün ve 40 gün olarak işletilen anoksik reakt. gözlenen UYA değişimleri. **93**

BİYOLOJİK ATIKSU ARITMA TESİSİNDE DİKLOFENAK'IN MEVSİMSEL GİDERİM VERİMİNİN VE LABORATUVAR ÖLÇEKLİ ANOKSİK ARITILABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Son yıllarda, farmasotikler atıksu arıtma tesislerinin çıkış akımlarında, yüzeysel sularda, yer altı sularında ve hatta içme sularında rastlanan en önemli kirleticiler arasında yer almaktadır. Sucul ortamlardaki konsantrasyonları ng/L ile µg/L seviyelerinde okunmasına rağmen (Zhang et al., 2008; Aydin and Talinli, 2013), potansiyel kronik etkileri ve farklı farmasotiklerin karışımlarının oluşturduğu sinerjik etkiler sadece sucul ortamlarda değil insan sağlığı üzerinde de etkilerini göstermektedir. Sentetik bir ilaç olarak steroid yapıya sahip olmayan antienflamatuar ilaçlar (NSAİDs) grubunda yer alan diklofenak, atıksu arıtma tesislerinin çıkış akımlarında, yüzeysel sularda, yer altı sularında ve hatta içme sularında rastlanan en önemli kirleticiler arasında yer almaktadır (Carmona et al.,

2014; Félix–Canedo et al., 2013). Dünya çapında diklofenak tüketim oranı yılda 940 ton olarak rapor edilmiştir (Zhang et al., 2008). Diklofenak evsel atıksu arıtma tesisleri çıkış akımlarında en çok rastlanan farmasotik maddelerden biridir (Verlicchi et al., 2012). Şehir atıksu arıtma tesislerindeki rapor edilen diklofenak konsantrasyonları 0.44 ile 7.17.1 µg/L arasında değişmekte olup, ortalama konsantrasyonlar 0.11 ve 2.3 µg/L'dir (Vieno and Sillanpää, 2014).

Konvansiyonel atıksu arıtma proseslerinde (aktif çamur sistemleri gibi), mikrokirletici giderim kapasiteleri sınırlı kalmaktadır (Joss et al., 2006; Sari et al., 2014). Diklofenak konvansiyonel aktif çamur sistemleri ile yüksek oranda arıtılamadığından arıtma tesisi çıkış sularında ve alıcı ortamlarda ng/L ile µg/L seviyelerinde bulunmaktadır.

Bu çalışma Türkiye'de bulunan mevcut bir atıksu arıtma tesisinde üniteler bazında ve tesis bütününde diklofenak'ın mevsimsel giderimini incelemek, laboratuvar ölçekli yarı kesikli anoksik reaktörlerde diklofenak'ın biyolojik arıtılabilirliğini araştırmak ve son olarak kesikli anoksik testlerde işletme koşullarının diklofenak giderimine etkisini gözlemlemek amacıyla gerçekleştirilmiştir.

Diklofenak arıtılabilirliğini mevsimsel olarak incelemek amacıyla İstanbul'da bulunan 500.000 m^3/gün kapasiteli ileri biyolojik atıksu arıtma tesisinden yaz, sonbahar, kış ve ilkbahar aylarında olmak üzere 4 defa numune alınmıştır. Tesis giriş akımında diklofenak konsantrasyonu yaz, sonbahar, kış ve ilkbahar aylarında sırasıyla 380, 1005, 295, 885 ng/L olarak ölçülmüştür. Tesis giriş ve çıkış akımlarından alınan 24 saatlik kompozit numunelerde yapılan diklofenak ölçümlerine göre yaz, sonbahar, kış ve ilkbahar aylarında diklofenak giderimi sırasıyla %65, 55, 60 ve 50 olarak bulunmuştur. Ayrıca karbon, azot ve fosfor gibi konvansiyonel parametreler incelenmiş ve konvansiyonel parametre giderim verimleri ile diklofenak giderim verimleri karşılaştırılmış fakat giderim verimlerinde benzerlik tespit edilememiştir.

Diklofenak'ın anoksik koşullar altında biyolojik arıtılabilirliğini incelemek amacıyla laboratuvar koşullarında, atıksu arıtma tesislerinin anoksik havuzlarından alınan çamurlar aşı olarak kullanılarak 2 L hacimli biri kontrol (diklofenak ilavesiz) olmak üzere iki adet yarı-kesikli reaktör işletilmiştir. Metanojenik koşulların oluşmaması ve sadece denitrifikasyonun gerçekleşmesi amacıyla reaktörler içerisinde nitratın tamamen tükenmemesine özen gösterilmiştir. Bunun için, reaktörlerde nitrat konsantrasyonunun hiçbir zaman sıfırlanmamasına dikkat edilmiş ve karbon kaynağının kısıtlı olduğu koşullarda reaktörler işletilmiştir. Kontrol reaktöründe, Diklofenak ilaveli reaktöre kıyasla, nitratın daha az biriktiği görülmüş olup bu da Diklofenak'ın denitrifikasyon üzerinde olumsuz etkisi olabileceğini göstermiştir. Hem kontrol hem de Diklofenak ilave edilen reaktörler aynı karbon ve azot konsantrasyonlarında beslense de; kontrol reaktöründe reaktör içerisindeki NO_3-N konsantrasyonu ortalama 100±15 mg/L seviyesindeyken, Diklofenak ilaveli reaktörde ortalama 115±18 mg/L seviyesindedir.

Reaktörlerde yarı-kesikli besleme neticesinde gözlemlenen toplam gaz oluşumlarına bakıldığında kontrol reaktöründe daha fazla gaz üretildiği görülmüştür. Kontrol reaktöründe gözlenen gaz üretimi yaklaşık 200 mL seviyelerinde seyrederken, Diklofenak ilavesi yapılan reaktörde toplam gaz üretiminin 150 mL seviyelerinde kaldığı görülmüştür. Gerek gaz üretimi, gerekse nitrat tüketiminde kontrol kültürü ile Diklofenak ilavesi yapılmış olan kültürlerde görülen değişiklik, türler üzerinde Diklofenak'tan ötürü oluşan farklı mikrobiyal tür hâkimiyeti ve Diklofenak'ın olumsuz etkisi ile açıklanabilir.

Bu çalışma kapsamında yaklaşık 6 ay süresince denitrifikasyon yapan koşullarda işletilen reaktörde literatürde yer alan sonuçlara benzer şekilde Diklofenak'ın ancak %2-19 arasında giderilebildiği görülmüştür. Diklofenak'ın 6 ay gibi uzun bir süre beslenmesi neticesinde biyokütlede Diklofenak giderimi açısından olumlu herhangi bir iyileşme olmamıştır. Buna ilaveten, Diklofenak'ın uzun süre beslenmesi neticesinde biyokütle (UAKM) konsantrasyonu açısından kontrol reaktörü ile Diklofenak aklime olan reaktör arasında bir fark görülmese de, Diklofenak'a aklime olan reaktörde hem gaz üretimi hem de nitrat birikimi açısından farklılık olduğu gözlenmiş, bu da Diklofenak'ın kronik olarak biyokütle üzerinde olumsuz etki yaptığını göstermektedir.

INVESTIGATION OF SEASONAL REMOVAL EFFICIENCY OF DICLOFENAC IN A BIOLOGICAL WASTEWATER TREATMENT PLANT AND BIODEGRADABILITY POTENTIAL IN LAB SCALE ANOXIC REACTORS

SUMMARY

In the last decades, high amounts of pharmaceuticals have been found in environmental matrices like surface water, ground water, soil and sediments. Although their concentrations are measured in the range of ng/L to μg/L in aquatic environments (Zhang et al., 2008; Aydin and Talinli, 2013); they are still a cause of concern because of their potential chronic effects and synergic action of their mixtures not only on aquatic life but also on human health. Among these pharmaceuticals, diclofenac is a frequently used non-steroidal anti-inflammatory drug (NSAID) which is detected in a wide variety of environmental matrices that include surface water (Carmona et al., 2014) and groundwater (Félix–Canedo et al., 2013). The globally consumed amount of diclofenac has been reported as 940 tons per year (Zhang et al., 2008). NSAIDs were mostly observed in the influents of municipal WWTPs and pharmaceutical manufacture WWTPs (Sim et al., 2011; Yannik et al., 2012). Diclofenac is one of the most frequently detected pharmaceutical in the effluents of municipal WWTPs (Verlicchi et al., 2012). The concentrations of diclofenac in municipal wastewaters were reported in the range of 0.44 and 7.1 μg/L with mean concentrations of 0.11 and 2.3 μg/L (Vieno and Sillanpää, 2014). Concentration of diclofenac determined in the effluent of conventional wastewater treatment plants are >1 μg/L (Vieno and Sillanpää, 2014). Andreozzi et al. (2003) reported that diclofenac has been detected in different European WWTPs' effluents up to 5.5 μg/L concentration. The pharmaceutical manufacture WWTP influents showed relatively high levels of pharmaceuticals attributed to the production processes of pharmaceuticals (Larsson et al., 2007). Maximum concentration of diclofenac in pharmaceutical manufacturer's wastewater was reported as 203 μg/L; significantly higher than normally detected concentration in municipal wastewater (Sim et al., 2011). The presence of diclofenac in the effluent of these WWTPs may pose a threat to aquatic life and may re-enter the water cycle when discharged to surface water without sufficient treatment. Zang et al. (2008) reported that ecotoxicological studies on diclofenac showed no acute toxicity effects at their environmental concentrations but they indicated the requirement for cautious attention in terms of chronic effects. Failure can occur easily in WWTPs especially due to the slow-growing and sensitive characteristics of both nitrifying and denitrifying microorganisms. Additionally, changes in microbial communities under a selection pressure caused by a low, but chronic exposure to pharmaceuticals may have potential adverse effects also on the receiving ecosystems (Corcoll et al., 2014). Therefore, in addition to the studies that should be performed to assess the acute effect of pharmaceuticals in WWTPs and in natural environments, the chronic effect of lower concentrations (i.e. 1 μg/L) should be also investigated.

Conventional wastewater treatment processes (i.e., activated sludge systems) in WWTPs have limited micropollutant elimination capacities as they are not specifically designed to remove pharmaceuticals from wastewater (Joss et al., 2006; Sari et al., 2014). The process design and operational conditions are the factors that greatly affect the performance of the WWTPs regarding diclofenac removal (Luo et al., 2014). Among the conventional activated sludge processes; A/O and A2O systems are widely applied for nutrient removal. In this context, denitrification is an important process in WWTPs to achieve effective nitrogen removal from wastewater. In the literature, the number of studies reflecting the fate of micropollutants under anoxic conditions is limited. In general, biodegradation of organic compounds under anoxic conditions proceeds slower than under aerobic conditions (Schuman, 2008; Kujawa-Roeleveld and Schuman, 2008). Some of the previous studies have reported the suitability of anoxic environments for micropollutant removal. Stasinakis et al. (2009) observed better removal of diuron during batch tests under anoxic conditions (>95%) in comparison to that in aerobic condition (60%). Studies on the biodegradation potential of two pharmaceuticals namely sulfamethoxazole and carbamazepine under both anoxic and aerobic conditions showed that carbamazepine was only removed under aerobic conditions, while the biodegradation of sulfamethoxazole occurred under both anoxic and aerobic conditions (Hai et al., 2011). Zwiener and Frimmel (2003) compared shortterm biodegradation of clofibric acid, ibuprofen, and diclofenac in oxic and anoxic biofilm reactors. The anoxic biofilm reactor achieved much lower removal of ibuprofen (17–21%) and higher removal of diclofenac (34%–38%) and clofibric acid (26–30%). Some persistent substances (i.e., diclofenac, sulfamethoxazole, trimethoprim and carbamazepine) were removed at a limited level (25%) by biological treatment with either nitrifying (oxic) or denitrifying bacteria (anoxic) (Suárez et al., 2010; Luo et al., 2014).

This research is conducted to understand the behavior of diclofenac in wastewater treatment plants as well as its bidegradability potential under anaerobic conditions.

To screen diclofenac behaviour in wastewater treatment plant, four sampling campaigns including summer, autumn, winter, and spring has been carried out in a biological wastewater treatment plant located in Istanbul. Diclofenac concentration in each units of wastewater treatment plant has been searched and removal efficiency in the wastewater treatment plant has been investigated. In addition, seasonal variations in diclofenac removal have been evaluated. Diclofenac concentrations in the plant influent have been measured as 380, 1005, 295, and 885 ng/L in summer, autumn, winter, and spring, respectively. In addition, diclofenac removal efficiencies have been found as 65, 55, 60 and 50% in summer, autumn, winter, and spring, respectively.

The objectives of in lab scale study are to (a) investigate the chronic inhibitory effect and biodegradation potential of diclofenac under denitrifying conditions at a relevant concentration observed in most municipal wastewater treatment plants' influents; (b) understand the acute inhibitory effect and biodegradation potential of diclofenac at relatively higher concentrations that can be observed in pharmaceutical manufacturer's wastewater treatment plants and under unpredicted conditions in municipal wastewater treatment plants; and (c) identify the effect of sludge retention time (SRT) on biodegradation potential of diclofenac.

Acute and chronic effect as well as biodegradation potential at different sludge retention times (SRTs) of a priority pollutant, diclofenac on denitrification process

was assessed. The continuous amendment of the culture for 6 months with 1 μg/L diclofenac resulted in 30% decrease in gas production. The average diclofenac removal observed in the diclofenac-acclimated culture was less than 15%. Batch tests showed that nitrate was removed in diclofenac free-control reactor at a higher rate compared to diclofenac amended reactor. Although, SRT did not have any progressive effect on diclofenac degradation, the system operated at low SRT was more sensitive to diclofenac and resulted in an increase in N_2O emission. Wastewater treatment plants (WWTPs) operated with higher SRTs may tolerate and recover from the adverse effects of such micropollutants. The study can lead to other researchers to understand the fate and effect of other emerging pollutants in the anoxic unit of WWTPs.

1. GİRİŞ

Nüfusun, yaşam standartlarının, ilaç satın alabilme ve kullanabilme potansiyelinin artması sonucunda farmasotiklerin tüketim miktarları da her geçen gün artmaktadır (Kümmerer, 2010). Dünya genelinde üretilen ve aynı zamanda da tüketilen ilaç miktarı her yıl %5-7 artış göstermektedir (IMS, 2014). Günümüzde halen farmasotik ilaçların büyük bir çoğunluğu reçetesiz olarak satışa sunulmaktadır (Gomez ve diğ., 2007). İlaç sektöründe her yıl yeni ilaçlar piyasaya sürülmekte ve bu yeni ilaçların ge rek akut gerekse kronik etkileri üzerinde yeterli çalışma bulunmamaktadır. Farmasotik kimyasalların çevre üzerindeki etkilerinin önemi ilk olarak Richardson ve Bowron (1985) tarafından yapılan çalışmada ortaya konulmuş ve 1990'lı yılların sonlarında farmasotik kimyasalların akıbeti konularında yoğun olarak çalışmalara başlanmıştır (Halling-Sorensen ve diğ., 1998; Jorgensen ve Halling-Sorensen, 2000). Dünya çapında bakıldığında reçeteli ve reçetesiz ilaçlar yılda binlerce ton mertebesinde tüketilmekte ve dolayısıyla üretim miktarları da giderek artmaktadır (Kosjek ve diğ., 2005). Farmasotik kimyasallar etki alanlarına veya kimyasal yapılarına göre sınıflandırılabilmektedir. En yaygın kullanılan sınıflandırma tedavisel etki alanına göre olup buna göre farmasotik kimyasallar antibiyotikler, analjezikler, antineoplastikler, antienflamatuarlar, antihistaminikler vb. şeklinde sınıflandırılmaktadır. Bunlar arasında steroid yapıya sahip olmayan antienflamatuar ilaçlar ya da diğer bir adıyla steroid dışı ateş önleyici ilaçlar, ağrı, ateş ve iltihaplanmayı azaltan, analjezik, antipiretik ve antienflamatuar etkili ilaçlar olup (Jjemba, 2008) yılda birkaç kilo tonu geçen üretim miktarları ile önemli farmasotik kimyasallardandır (Cleuvers, 2004; Gómez-Oliván ve diğ., 2009). Kore'de yapılan bir çalışmada analjezik, antipiretik ve antienflamatuar yapıda kimyasallar %9 tüketim oranı ile ülkede en çok kullanılan ilaçlar arasında yer almıştır (Yuk ve diğ., 2015). Amerika Birleşik Devletleri'nde yapılan bir çalışmada en çok satışı olan 200 adet kimyasaldan 2003, 2004 ve 2005 yıllarında sırasıyla ancak %16,1, %14,1 ve %15,4'ünün reçete ile alındığı belirtilmiştir (Jjemba, 2008). Reçete ile yapılan

satışlarda Diklofenak kullanımının çok yoğun olduğu reçetesiz satışlarda ise İbuprofen kullanımının öne çıktığı görülmektedir (Jjemba, 2008).

Antienflamatuar yapıdaki ilaçların çevreye en fazla oranda salındığı yer atıksu arıtma tesislerinin çıkış akımları olarak düşünülmektedir. Atıksu arıtma tesisi girişlerinde farmasotiklerin konsantrasyonları mevsimsel bazda da değişim gösterebilmektedir. Atıksu arıtma tesisi girişlerinde özellikle kış aylarında antienflamatuvar yapıdaki kimyasalların yüksek konsantrasyonlarda gözlemlendiği, buna karşın yaz aylarında ise kullanıma bağlı olarak azaldığı belirtilmektedir (Sui ve diğ., 2011).

Atıksu arıtma tesisleri Diklofenak bileşeninin yüzey sularına karışmasında en önemli kaynak olduğu için arıtma tesislerinde Diklofenak gideriminin araştırılması ileriye yönelik gerekli tedbirlerin alınabilmesi açısından son derece önem kazanmaktadır. Bu araştırma, Türkiye'de mevcut bir biyolojik atıksu arıtma tesisinde Diklofenak giderim potansiyelini göstermektedir. Bu çalışma, aynı zamanda biyolojik atıksu arıtma tesisi ve laboratuar ölçekli anoksik reaktörlerde Diklofenak'ın arıtılabilirliğini incelemek amacıyla yapılmıştır. Diklofenak'ın anoksik sistemler ile giderimi hakkındaki çalışmalar literatürde sınırlıdır. Bu araştırmanın sonucu anosik arıtma prosesleri ile Diklofenak'ın giderim potansiyeline ve aynı zamanda Diklofenak'ın arıtma tesislerindeki anoksik ünite üzerindeki etkisine ışık tutmaktadır.

2. LİTERATÜR

2.1 Diklofenak

Literatürde özellikle yoğun olarak araştırmaların gerçekleştirildiği antienflamatuar ilaçlar arasında Diklofenak ve İbuprofen yer almaktadır. Sırbistan'da yapılan bir çalışmada, steroid yapıya sahip olmayan antienflamatuar ilaçların yıllık tüketim miktarları incelendiğinde Diklofenak'ın bu ilaçlar arasında %62 gibi yüksek bir yüzdeyi kapsadığı belirlenmiştir (Calasan ve diğ., 2011). Aynı çalışmada, reçeteli ve reçetesiz olarak satış miktarları da incelenmiş ve eczanelerden satın alınan ilaçların yaklaşık yarısının reçeteli olarak alındığı vurgulanmıştır. Yükselen küresel tüketimi neticesinde çevresel ortamlarda varlığının artması nedeniyle diklofenak endişeye neden olmaktadır. Çizelge 2.1'de Diklofenak'ın farklı ülkelerdeki yıllık tüketim miktarları verilmektedir. Artrit, ankilozan spondilit ve akut kas ağrısı tedavisinde kullanılan diklofenak yılda 940 ton küresel tüketimi ile en yaygın olarak kullanılan steroid olmayan anti-enflamatuar ilaçlar (NSAID) sınıfında yer almaktadır (Zhang ve diğ., 2008; Barbieri ve diğ., 2012). Diklofenak atıksu arıtma tesislerindeki arıtma proseslerinde düşük giderim verimi gösterdiğinden su döngüsü için problem teşkil etmektedir (Huber ve diğ., 2012). Yapılan son çalışmalarda atıksu arıtma tesislerindeki giderim verimleri %20 ila %80 arasında değişmekte ve çoğu zaman Diklofenak atıksu arıtma tesislerinde yeterince arıtılamamaktadır (Zhang ve diğ., 2008). Bunun sonucunda atıksu arıtma tesisinde yeterli derecede giderilemeyen Diklofenak ve ara ürünleri ekosisteme girmektedir.

2004 yılında Hindistandaki akbaba populasyonunun kazara diklofenak'a maruz kalması dolayısıyla neslinin tükenmesi tehlikesiyle karşılaşması dikkatleri diklofenak maddesine yöneltmiştir (EEA, 2010). Diklofenak ile tedavi edilen hayvanların leşlerini yiyen kuşlarda böbrek yetmezliğine bağlı ölüm gözlemlenmiştir (Oaks ve diğ., 2004). Ayrıca atıksu arıtma sistemlerinden sonra gözlemlenen diklofenak konsantrasyonları insan sağlığı ve sucul ortam için tehlike oluşturmasa da, uzun süreli maruz kalma durumunda kronik toksik etkilere neden olabilmektedir (Garcia-Lor ve diğ., 2012). Sucul ortamda mevcut olan konsantrasyonlarında sucul

mikroorganizmalarda (Japon Medaka, gökkuşağı alabalığı, ve kahverengi alabalık) biyolojik birikim, akciğer, böbrek ve kas hücrelerinde değişim gibi potansiyel toksik etkiler rapor edilmiştir (Hong ve diğ., 2007; Schwaiger ve diğ., 2004; Hoeger ve diğ., 2005). Bunun yanı sıra besin zinciri yoluyla diklofenak'ın canlılarda biyolojik birikim olasılığı da toksisite deneylerine ek olarak araştırılmalıdır.

Çizelge 2.1 : Diklofenak'ın ülkeler bazında yıllık tüketim miktarı

Diklofenak (ton/yıl)	Ülke	Kaynak
85,8	Almanya	Huscheck ve diğ., 2004
22	Fransa	Laak ve diğ., 2010
1	Finlandiya	Lindqvist ve diğ., 2005
3,9	İsviçre	Tauxe-Weursch ve diğ., 2005
4,5	İsviçre	Fent ve diğ., 2006
6,8	İsveç	Thomas ve Joss, 2006
1,43	Norveç	Grung ve diğ., 2008
26,1	İngiltere	Jones ve diğ., 2002
4,4	Avustralya	Tambosi ve diğ., 2010
32,3	İspanya	Carballa ve diğ., 2008
5.9	Kore	Sim ve diğ., 2010
79,7	Sırbistan	Calasan ve diğ., 2011

Reçetesiz olarak yapılan satışlara ilaveten bu kimyasalların deşarjı ile ilgili herhangi bir kısıtlama olmamasından ötürü farmasotikler sucul ortamlara kontrolsüz bir şekilde bırakılmaktadır. Farmasotik olarak aktif kimyasalların birçoğu kullanımları sonrasında değişime uğramadan kanalizasyon sistemi yoluyla atıksu arıtma tesislerine ulaşmaktadır (Heberer, 2002; Zhang ve diğ., 2008). Farmasotik kimyasallar genelde insan bünyesine alındıklarında biyolojik olarak aktif olmalarına rağmen biyolojik olarak kolay parçalanamayan özelliklere sahiptir (Stumpf ve diğ., 1999; Paxéus, 2004; Kimura ve diğ., 2007; Matamoros ve diğ., 2009). İnsan ve hayvansal kullanım neticesinde salınan farmasotik kimyasallar su ve toprak kirliliğinde en önde gelen etken olsa da, üretim esnasındaki emisyonlar, üretimdeki kazalardan oluşan saçılmalar, tarihi geçmiş ilaçların doğrudan tuvalete dökülmesi, çiftliklerde kullanım da bu kimyasalların yine doğaya salınımında rol oynamaktadır

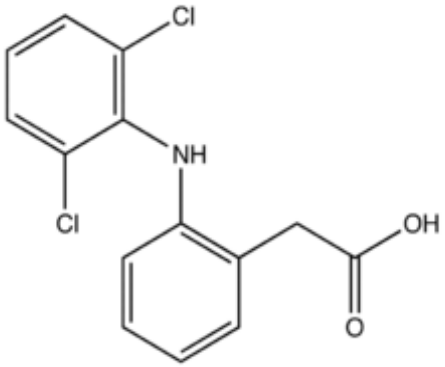
(Mompelat ve diğ., 2009; Deegan ve diğ., 2011). Hastanelerden kaynaklanan atıksular da farmasotik kimyasalları yoğun bir şekilde içermektedir (Brown ve diğ., 2006; Gomez ve diğ., 2007; Verlicchi ve diğ., 2010). Bütün bu kaynaklardan doğaya kontrolsüz bir şekilde salınan farmasotik kimyasallar önemli bir kirlilik kaynağı olmaktadır. Atıksu arıtma tesislerinde yapılan ölçümler neticesinde tesislerin deşarj noktalarında önemli miktarlarda farmasotik kimyasal varlığı tespit edilmiştir. Buna ilaveten, özellikle yağmurlu havalarda, birleşik kanal sistemi bulunan arıtma tesislerinde oluşan taşmalar neticesinde farmasotik kimyasalları içeren sular hiçbir arıtıma tabi olmadan doğrudan yüzeysel sulara karışabilmektedir (Managaki ve diğ., 2006; Eganhouse ve Sherblom, 2001; Diez ve diğ., 2006). İnsan sağlığını tehdit eden bu kirleticiler aynı zamanda uzun süreli sulama sonucunda topraktan geçerek yeraltı su kaynaklarını kirletebilmekte ve yüzeysel akış yoluyla da farklı kaynaklara ulaşabilmektedir (Xu ve diğ., 2009; Garcia-Araya ve diğ., 2010; Dai ve diğ., 2011).

Son yıllarda yapılan çalışmalarda farmasotik kimyasalların konsantrasyonlarının tüm dünyadaki su kaynaklarında giderek artış gösterdiği ve önemli bir kirlilik kaynağı oluşturduğu tespit edilmiştir (Bu ve diğ., 2015; Luque-Espinar ve diğ., 2015; Lin ve diğ., 2016). Tespit edilen kimyasallar arasında steroid yapıya sahip olmayan antienflamatuarlar (Diklofenak, Ibuprofen, Asetilsalisilik asit, Naproksen, İndometasin) önemli bir yer tutmaktadır (Zuccato ve diğ., 2006; Khetan ve Collins, 2007; Wang ve diğ, 2015; Lin ve diğ., 2016). Bu kimyasallar acil eylem planı oluşturulması gereken kirleticiler olarak sınıflandırılmıştır (Zuccato ve diğ., 2006; Kim ve diğ., 2007).

2.1.1 Diklofenak'ın özellikleri

Diklofenak, 2-[(2, 6-diklorofenil) amino] fenilasetik asit (Şekil 2.1), suda çözülebilir (polar) ve kalıcı olma özellikleri bilinen sentetik steroid yapıya sahip olmayan antienflamatuar bir ilaçtır. Diklofenak'ın fizikokimyasal özellikleri Tablo 2.2. de verilmiştir. Sodyum ve potasyum tuzları halinde piyasada bulunabilmektedir. Diklofenak'ın çevrede su, toprak, hava ve sediment gibi farklı ekosistemlerde dağılımı ise Tablo 3'de verilmektedir.

Bir maddenin buharlaşma yüzdesi Henry sabitine bağlıdır. Diklofenak'ın Henry sabiti nispeten düşük olduğu için (H <3E-3 atm-m^3/mol) , buharlaştırma işlemi potansiyel bir giderim yöntemi olarak dikkate alınmamaktadır.



Şekil 2.1 : Diklofenak'ın kimyasal yapısı.

Güçlü hidrofobik karaktere sahip olan organik kirleticiler ((log Kow >4.5) önemli ölçüde arıtılabilmektedir (yaklaşık %85). Buna karşın hidrofilik özelliğe sahip organik kirleticiler (log Kow <3.5) atıksularda düşük arıtılabilirliğe sahiptir (<20%) (Sui ve diğ., 2010). Diklofenak düşük K_{ow} değeri ile sıvı faz içinde kalma eğilimindedir (Steven-Garmon ve diğ., 2011). Ayrıca diklofenak gibi düşük pKa değerine sahip bileşiklerin büyük bir kısmının sıvı fazda bulunması beklenmektedir (Jones ve diğ., 2007).

Çizelge 2.2 : Diklofenak'ın fizikokimyasal özellikleri.

Özellikler	
CAS Numarası [1]	015307-86-5
Kullanım [2]	Analjezik, antienflamatuar
Molekül Formülü[1]	$C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$
Molekül Ağırlığı [1]	296.16
Suda Çözünürlük [1]	2.37 mg/L (25 ^oC)
Log K_{ow} [3]	0.7- 4.5 (pH'a bağlı)
Buhar Basıncı [1]	6.14E-8 mm Hg
pK_a [1]	4.15
Henry Sabiti[1]	4.73E-12 atm-m^3/mol (25 ^oC)

[1] SRC The Physical Properties Database
[2] Zhang ve diğ., 2008
[3] Ternes ve diğ., 2006

Diklofenak, yapısında bulunan iyonize olabilen karboksil grup sayesinde suda 2,37 mg/L gibi bir çözünürlüğe ve aynı zamanda kolloidal partiküller üzerinde de tutunabilmesi neticesinde yüzeysel sularda da yüksek bir mobiliteye sahiptir. Bir kimyasal için suda, toprakta veya sedimentte belirlenmiş olan yarı ömür değerleri 60

gün üzerinde ise bu kimyasalın dirençli, 180 gün üzerinde ise bu kimyasalın çok dirençli olduğu kabul edilmekte ve ortamda uzun yıllar ayrışmadan bulunabileceği belirtilmektedir (U.S. EPA, 2010). Tablo 3'ten de görüldüğü üzere özellikle toprakta, sedimentte ve atıksu arıtma tesislerinde belirlenmiş olan yarı ömür değerinin oldukça yüksek olması, Diklofenak'ın arıtılabilirliğinin zorluğunun bir göstergesidir. Aynı zamanda Diklofenak yüksek kronik toksisiteye sahip de bir kimyasaldır (Balık ChV değeri 4,6 mg/L).

Çizelge 2.3 : Diklofenak'ın çevrede dağılımı, yarı ömrü ve toksisitesi[a]

	Çevrede dağılım (%)[b]				Yarı ömür (gün)				BCF[c]	Balık ChV[d] [mg/L]
	Su	Toprak	Sediment	Hava	Su	Toprak	Sediment	Hava		
Diklofenak	10	82	8	0	38	75	340	0.096	3,2	4,6

[a] U.S. EPA PBT Profiler kullanılarak tahmin edilmiştir (U.S. EPA, 2010); koyu renkte sayılar EPA tarafından verilen kriterlerin aşıldığını, koyu ve altı çizili değerler ise aşırı derecede aşıldığını belirtmektedir. [b] Kimyasal salınım kapsamında havada, suda ve toprakta dağılım senaryosu III. seviye multimedya modeli ile hesaplanmıştır; [c] BCF, biyokonsantrasyon katsayısı; [d] ChV, Balık kronik toksisite değeri.

2.1.2 Çevremizde ve su kaynaklarındaki mevcudiyeti

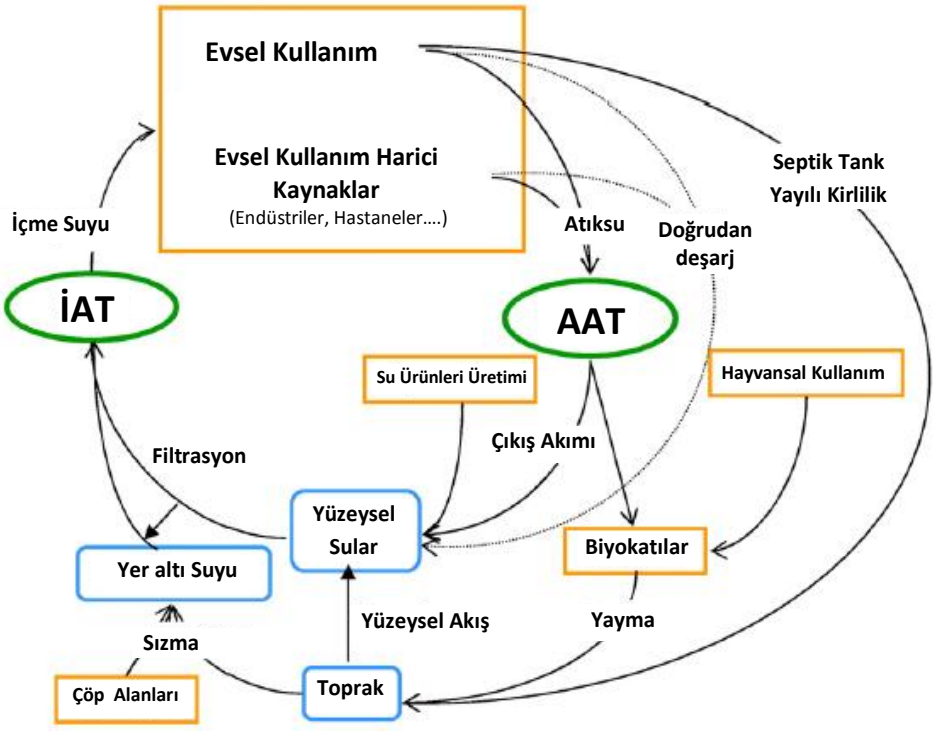
Diklofenak atıksu arıtma tesislerinin çıkış akımlarında, yüzeysel sularda, yer altı sularında ve hatta içme sularında rastlanan önemli kirleticiler arasında yer almaktadır (Ternes, 1998; Heberer, 2002; Heberer ve diğ., 2002; Rabiet ve diğ., 2006; Comeau ve diğ., 2008; Siemens ve diğ., 2008; Wu ve diğ., 2009; Lin ve Gan, 2011). Farmasotik kimyasalların sucul ortamlara kontrolsüz salınımı sadece alıcı ortamlardaki organizmalar için değil aynı zamanda içme suları için de potansiyel bir risk oluşturmaktadır (Gagne ve diğ., 2006). Farmasotik kimyasalların doğadaki kaynakları ve aynı zamanda akıbeti Şekil 2.2'de verilmektedir. Diklofenak, dirençli yapısı ve suda çözünebilme özelliğinden ötürü atıksularda ve alıcı ortamlarda sıklıkla gözlenmektedir. Diklofenak alıcı ortamlarda farklı konsantrasyonlarda bulunabilmekte ve bu da idrar veya dışkı yoluyla doğaya salınımına, sosyo-ekonomik düzeye, bulunulan bölgeye, mevsime ve diğer demografik verilere göre değişim

gösterebilmektedir (Santos ve diğ., 2005; Sponberg ve Witter, 2008; Daneshvar, 2010).

Antienflamatuar yapıdaki ilaçların çevreye en fazla oranda salındığı yer atıksu arıtma tesislerinin çıkış akımları olarak düşünülmektedir. İspanya'da yapılan bir çalışmada, endüstriyel ve aynı zamanda tarımsal anlamda gelişmiş şehirlerin 50.000 ila 800.000 nüfus eşdeğerine sahip atıksu arıtma tesisleri giriş ve çıkış akımlarından (yedi adet atıksu arıtma tesisi) alınan kompozit ve aynı zamanda bu tesislerin deşarj ettiği alıcı ortamlardan (nehir akımları) alınan tekil numunelerde yapılan incelemeler neticesinde diklofenak'a rastlanma yüzdesi, belirtilen kimyasalın arıtma tesisleri giriş akımı, çıkış akımı ve alıcı ortam için sırasıyla, Diklofenak: %96, %86, %93; olarak belirlenmiştir (Gros ve diğ., 2010). Daneshvar ve diğ. (2010) tarafından yapılan bir çalışmada Diklofenak, için yüzeysel sulardaki konsantrasyon nehirden alınan 36 numunede yapılan ölçümler sonucunda sırasıyla 25-170 ng/L aralığında bulunmuştur. Aynı çalışmada, antienflamatuarların mevsimsel tüketim miktarları incelendiğinde en fazla tüketimin kış aylarında gerçekleştiği belirlenmiştir. Buser ve diğ. (1998) tarafından İsviçre'de yapılan bir çalışmada ise göl içerisinde Diklofenak konsantrasyonu 1 ila 7 ng/L olarak belirlenmiştir. Gros ve diğ. (2010) tarafıdan yapılan bir çalışmada ise nehirden alınan numunelerde yapılan ölçümler sonucunda en yüksek konsantrasyonda Naproksen (105 ng/L), sonrasında ise sırasıyla İbuprofen (90 ng/L) ve Diklofenak'a (58 ng/L) rastlanmıştır. Antienflamatuar yapıya sahip ilaçların giderim potansiyelleri incelendiğinde Diklofenak ve Naproksen'in diğer antienflamatuar yapıya sahip ilaçlardan daha zor ayrıştığı rapor edilmiştir (Ternes ve diğ., 2005). Öllers ve diğ. (2001) tarafından İsviçre'de yapılan bir çalışmada nehirden alınan numunelerde Diklofenak sırasıyla 20-150 ng/L aralığında belirlenmiştir. İçme sularında mikrokirleticilerin varlığı ilk olarak Almanya'da rapor edilmiştir. Almanya'da içmesuyu temin edilen 17 adet kuyudan alınan numunelerde 380 ng/L seviyesine kadar ulaşan Diklofenak konsantrasyonu tespit edilmiştir (Heberer ve diğ., 1997). Diklofenak'ın nehir, yer altı suları ve arıtma tesisi çıkış akımlarında yapılan ölçümleri neticesinde toplam kimyasalın %37'lik kısmının kolloidal yapıdaki çökelemeyen partiküller üzerinde tutunduğu, geri kalan kısmının ise çözünmüş formda bulunduğu belirlenmiştir (Maskaoui ve Zhou, 2010). Literatürde bazı çalışmalarda atıksu arıtma tesisinde gideriminin zor olduğu belirlenmiş Diklofenak gibi bazı farmasotik kimyasalların, alıcı ortamlarda daha

kolay giderilebildiği belirtilmekte ve bu durumun nedenleri arasında atıksu arıtma tesislerinde doğal koşullara kıyasla bekletme sürelerinin çok daha az seviyelerde olması ve yine doğal sistemlerde zor ayrışan kimyasalları giderebilme potansiyeline sahip türlerin arıtma tesislerine kıyasla daha fazla oranda olması sayılabilmektedir (Lewandowski ve diğ., 2011).

Son yıllarda yapılan çalışmalarda mikrokirleticilerin sadece tatlı su kaynakları üzerindeki etkisinin değil aynı zamanda deniz ekosistemi üzerinde de olumsuz etkisinin olduğu gösterilmiştir (Gaw ve diğ., 2013). Özellikle sahil bölgelerinde, tatil alanlarında yoğun nüfusun olduğu bölgelerde insanlar tarafından kullanılan farmasotikleri ihtiva eden atıksuların kontrolsüz deşarjı neticesinde deniz ekosistemi de kirlenmektedir. Evsel atıksuların deşarjının yapıldığı Yucatan Peninsula (Meksika) da bir kıyısal akiferde farmasotik ilaçların varlığı tespit edilmiştir. (Metcalfe ve diğ., 2011).



Şekil 2.2 : Farmasotik kimyasalların doğadaki kaynakları ve akıbeti (İAT: İçmesuyu Arıtma Tesisi; AAT: Atıksu Arıtma Tesisi) (Petrovic ve diğ., 2003; Mompelat ve diğ., 2009)

2.1.3 Diklofenak toksisitesi

Antienflamatuar yapıya sahip kimyasallar içerisinde en yüksek akut toksisiteye sahip kimyasalın Diklofenak olduğu belirtilmiştir (Kümmerer, 2008). Diklofenak

toksisitesi üzerine yapılan çalışmalar neticesinde düşük konsantrasyonlarda bile bu kimyasala maruz kalan türler üzerinde olumsuz etkiler görülebileceği belirlenmiştir (Bort ve diğ., 1998; Haap ve diğ., 2008; Hartmann ve diğ., 2008; Kümmerer, 2008; Gros ve diğ., 2010). Steroid yapıya sahip olmayan antienflamatuar ilaçlardan, Diklofenak, Ibuprofen, Naproksen ve Asetilsalisilik asit'in *D. magna* hem de alg toksisitesi açısından incelendiği bir çalışmada bu kimyasallardan en düşük EC_{50} değeri, yani en yüksek toksisite Diklofenak için ölçülmüştür (Cleuvers, 2004). Diklofenak'ın eser miktarda konsantrasyonlarının *Synechocystis* ve *Lemna minor* gibi fotosentetik türler üzerinde toksik etkileri (Zuccato ve diğ., 2006) ve *D. magna* ve *D. longispina* türlerinde üremede azalmaya yol açtığı belirlenmiştir (Marques ve diğ., 2004). *Hyalella azteca* türü üzerinde yapılan toksisite deneyinde Diklofenak için 72 saatlik %50 ölüm görülen Ölümcül (Letal) Konsantrasyon (LC_{50}) değeri 0,467 mg/kg olarak belirlenmiştir (Oviedo-Gomez ve diğ., 2010). *D. magna* ve *Cerodaphnia dubia* üzerinde yapılan toksisite deneylerinde ise Diklofenak LC_{50} değerleri sırasıyla 0,224 ve 0,227 mg/L olarak bulunmuştur (Ferrari ve diğ., 2003).

ABD Gıda ve İlaç İdaresi (US Food and Drug Administration; FDA) tarafından yayınlanan yönergelerde yeni piyasaya sürülmesi planlanan ilaçlar için çevresel risk analizinin bu ilaçların onay aşamasında bir ön koşul olarak getirilmesi gerekliliği belirtilmiştir (Cooper ve diğ., 2008). Fakat bu ilaçların sadece çok az bir kısmında kapsamlı çevresel risk analizleri yapılmaktadır. Bunun en büyük nedeni ise tahmin edilen çevresel konsantrasyonların bu yönergelerde belirtilen konsantrasyonların çok altında seyretmesi ve gerçek anlamda daha detaylı ekotoksikolojik analizlerin yapılamamasındandır. Günümüzde mevcut mevzuatlarda yeni piyasaya sürülecek olan farmasotikler için ABD yönetmeliğinde aktif bileşenin eğer öngörülen veya ölçülen çevresel konsantrasyonu >1 µg/L ise; Avrupa Birliği'nde, Avrupa Tıp Ajansı (European Medicine Agency) tarafından belirlenen eşik güvenlik değeri 10 ng/L ise standart akut toksisite testlerinin (alg, Daphina magna, balık) uygulanması gerekmektedir (Cooper ve diğ., 2008). "*Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals (GHS)*" tarafından kimyasallar için belirlenmiş toksisite seviyeleri aşağıdaki şekilde tanımlanmıştır (Birleşmiş Milletler, UN 2011):

(i) çok toksik: $EC_{50} \leq 1$ mg/L

(ii) toksik: $1 < EC_{50} \leq 10$ mg/L

(iii) sucul organizmalara zararlı: $10 < EC_{50} \leq 100$ mg/L

Balıklarda, gözlemlenen en düşük etki konsantrasyonu (LOEC) değeri 1 µg/L Diklofenak konsantrasyonu ile karaciğer, böbrek ve solungaç hücrelerinde değişimler ve LOEC değeri 5 µg/L ile böbrek dokusunda bozulmalar ve solungaç yapılarında değişimler rapor edilmiştir (Schwaiger ve diğ., 2004). 0,01-10 mg/L Diklofenak konsantrasyonuna maruz kalan balıklarda yumurtadan çıkma döneminde gecikme ve yumurtadan çıkmada başarısızlık gözlenmiştir (Lee ve diğ., 2011). Bir başka çalışmada 23 mg/L Diklofenak konsantrasyonun alglerin çoğalmasını olumsuz etkilediği belirlenmiştir (DeLorenzo ve diğ., 2008).

Bakteriler üzerinde yapılan çalışmalarda İbuprufen ve Ketoprofen'in oldukça toksik özellikler gösterdiği belirtilmiştir (Ferrari ve diğ., 2003). Diklofenak'ın yapılan çalışmalarda DNA sentezleme mekanizmasını durdurabilme özelliğinde ve antibakteriyel yapıda olduğu görülmüştür (Dastidar ve diğ., 2000). Evsel atıksuların arıtıldığı aktif çamur sistemlerinde, 50 µg/L seviyesinde Diklofenak konsantrasyonu, bakteriyel türlerin yapısında ve esas işlevlerinde olumsuz değişimlere neden olabilmektedir (Kraigher ve diğ. 2008). Aktif çamurdan izole edilen türler üzerinde yapılan bir toksisite çalışmasında 50 ila 70 mg/L Diklofenak konsantrasyonunun *Micrococcus luteus*, *Zoogloea ramigera* ve *Comamonas denitrificans* türleri üzerinde büyümeyi engelleyecek şekilde toksik etkiye yol açtığı, *Pseudomonas putida*'ın en dayanıklı tür olduğu ve ancak 90 mg/L Diklofenak konsantrasyonundan sonra toksik etkilerin görüldüğü belirtilmiştir (Mehinto, 2009).

Farmasotik olarak aktif kimyasallar alıcı ortama verilmesi neticesinde, sucul ve aynı zamanda karasal organizmalar ve sonrasındaki nesilleri üzerinde hemen belirlenemeyen ancak zaman geçtikçe ortaya çıkabilecek kronik olumsuz etkilere neden olabilirler (Cleuvers, 2004; Nentwig ve diğ., 2004; Schnell ve diğ., 2009). Oaks ve diğ. (2004) tarafından yapılan bir çalışmada, Hindistan ve Pakistan'da üç tür akbabanın yüksek oranda ölümleri (>%95) ve neslinin tükenme tehlikesi ile karşı karşıya kalması, hayvancılıkta söz konusu bölgelerde sık olarak kullanılan Diklofenak etken maddesine bağlanmıştır. Diklofenak ile tedavi görmüş büyükbaş hayvanların leşleri ile beslenen akbabaların bu yolla almış oldukları 100 µg/kg dozdaki Diklofenak miktarı 2000-2007 yılları arasında Güney Asya'da her yıl akbaba türünde %40 azalmayla sonuçlanmış ve Hindistan'daki akbabaların %95'inin ve Pakistan'daki akbabaların ise %90'ının ölümüyle neticelenmiştir. Yapılan

çalışmalarda, Diklofenak'ın böbreklere ait tübüler epitel (RTE) hücreler için toksik özellik gösterdiği, ürik asit inkübasyonu ile iyileştirilen, reaktif oksijen türlerinin (ROS) artmasına neden olduğu belirlenmiştir. Hücreler Diklofenak'a maruz kaldığında, Diklofenak p-amino-hippürik asit (PAH) kanalına zarar vererek ürik asit taşınımını azaltıp reaktif oksijen türlerinin artmasına neden olmakta ve sonunda akut böbrek yetmezliği neticesinde akbabaların ölümüne yol açmaktadır (Naidoo ve Swan, 2009).

2.1.4 Atıksu arıtma tesislerinde Diklofenak giderimi ve akıbeti

Atıksu arıtma tesislerinde bilinen konvansiyonel parametrelerin dışında hormonlar ve farmasotikler gibi mikrokirleticilerin ng/L ile µg/L mertebeleri arasında gözlendiği bilinmektedir (Graaff ve diğ., 2011; Sarı ve diğ., 2015). Atıksu arıtma tesislerinde konvansiyonel parametreler dışında farmasotiklerin kapsamlı olarak izlenmesi ile ilgili yürütülen ilk çalışmalardan biri ise Ternes (1998) tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmaları takip eden yıllarda atıksu arıtma tesislerinde farmasotiklerin akıbeti ile ilgili birçok ülkede araştırmaların arttığı görülmektedir. Mevcut kentsel ve evsel atıksu arıtma tesislerinin konvansiyonel parametreler dışında mikrokirleticilerin uzaklaştırılmasında etkisini saptayabilmek için atıksu arıtma tesislerinin giriş ve çıkışlarında farmasotikler özellikle Avrupa ülkelerinde izlenmeye başlanmıştır.

Antienflamatuvar yapıdaki kimyasallar su döngüsü içinde en fazla gözlenen farmasotikler arasında yer almaktadır. Bunun en önemli nedeni yukarıda da değinildiği gibi genel olarak kentsel/evsel atıksu arıtma tesislerinde bu mikrokirleticilerin verimli bir şekilde giderilememesi ve bozunmadan tesis çıkışına ve sonrasında alıcı ortama iletilmesidir (Pedrouzo ve diğ., 2011). Diklofenak'ın çeşitli ülkelerde atıksu arıtma tesislerinde ölçülen giriş konsantrasyonları Çizelge 2.4'te özetlenmiştir. Atıksu arıtma tesisi girişlerinde rapor edilen minimum ve maksimum değerler arasında geniş bir aralık gözlemlenebilmektedir. Diklofenak'ın ülkeler bazında atıksu arıtma tesislerinde oldukça farklı konsantrasyonlarda dağılım gösterdiği görülmektedir. Avrupa Birliği ülkeleri arasında ortalama Diklofenak konsantrasyonuna bakıldığında özellikle Almanya'da faaliyet gösteren atıksu arıtma tesislerinde oldukça yüksek Diklofenak mevcudiyeti görülmektedir (Heberer, 2002; Quintana ve diğ., 2005; Sirbu ve diğ., 2006; Gebhardt ve Schröder, 2007).

Atıksu arıtma tesislerinde Diklofenak'ın özellikle atıksuyun karmaşık matrisinden dolayı akıbetinin belirlenebilmesi dışında çıkış akımındaki düşük konsantrasyonlarından dolayı analizi de oldukça güçtür. Evsel ve kentsel atıksuların arıtılmasında genellikle tercih edilen konvansiyonel sistemler, birincil ve ikincil arıtmadan oluşmaktadır. Birincil arıtma çoğunlukla kaba, ince ızgara, havalandırmalı kum tutucu ve ön çökeltme ünitelerini, ikincil arıtma ise havalandırmalı aktif çamur sistemi ve son çökeltme ünitelerini içermektedir. İkincil arıtma biyolojik azot ve fosfor giderilmesi gerektiği durumlarda A/O (anoksik-aerobik) veya A2/O (anaerobik-anoksik-aerobik) konfigürasyonlarında tasarlanmaktadır. Konvansiyonel atıksu arıtma sistemlerinde farmasotiklerin giderimleri sırasında sorpsiyon, biyolojik olarak parçalanma, buharlaşma ve fotooksidasyon gibi farklı mekanizmaların etkili olduğu ve bu mekanizmaların giderim verimlerinin büyük ölçüde her bir maddenin fizikokimyasal özelliğine (lifofilik, nötr veya asidik) ve kimyasal yapısına bağlı olduğu düşünülmektedir (Carballa ve diğ., 2005).

Konvansiyonel atıksu arıtma sistemlerinde farmasotiklerin akıbeti izlendiğinde farklı sonuçlar elde edildiği görülmektedir. Çoğunlukla diğer farmasotiklerle karşılaştırıldığında Diklofenak'ın giderim verimi daha düşük mertebelerde gözlenmektedir. Bazı çalışmalar Diklofenak'ın aktif çamur sistemi ile arıtmaya direnç gösterdiğini belirtirken (Buser ve diğ., 1998), bazı araştırmacılar %9 ila %80 aralığında Diklofenak giderimi rapor etmiştir (Ternes ve diğ., 1998; Stumpf ve diğ., 1999; Kimura ve diğ., 2007; Lindqvist ve diğ., 2005).

Literatürde Diklofenak gideriminden sorumlu olan mikrobiyal türler üzerinde çok sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Göning ve diğ. (2007) tarafından yapılan bir çalışmada öncesinde atıksu akımı ile kirlenmiş olduğu bilinen bir nehir sedimentinden alınan bir örnekte yüksek konsantrasyonda Diklofenak'ın giderimi aerobik koşullarda incelenmiş ve Diklofenak gideriminde sadece *Cytophaga-Flavobacterium* ve *γ-Proteobakteria* grubunda yer alan bazı Gram-negatif türlerin sorumlu olduğu bulunmuştur. Bunun yanı sıra nitrifikasyon bakterilerinin genel olarak Diklofenak'ın biyolojik olarak parçalanmasını iyileştirebildiği bilgisi de literatürde yer almaktadır (Tran ve diğ., 2009).

Farmasotiklerin farklı redoks koşullarındaki davranışının belirlenmesi doğaya karıştıklarında akıbetlerini öngörebilmeyi ve atıksu arıtma tesislerindeki davranışlarını anlama açısından önemlidir. Anoksik-aerobik şartlarda çalıştırılan pilot ölçekli bir tesiste, farmasotiklerin giderilmesi incelendiğinde, kararlı koşullarda

İbuprofen'in başlangıç konsantrasyonunun %40 seviyesine parçalandığı, Diklofenak'ın ise sadece %5 mertebesinde konsantrasyonunda değişim olduğu gözlenmiştir (Zwiener ve Frimmel, 2003). Suarez ve diğ. (2010)'nin çalışmasında ise Diklofenak'ın biyolojik arıtmada ayrışmasının yetersiz olduğu; aerobik koşullarda %25 giderilirken, anoksik koşullarda giderim veriminin %3,5'a düştüğü bulunmuştur. Çalışma sonucunda, Diklofenak'ın anoksik koşullarda aerobik koşullara göre çok daha dirençli olduğu ve hız sabitinin düşük olduğu saptanmıştır. Aerobik koşullarda başlangıçtaki adaptasyon koşullarını takiben (~170 gün) heterotrofik bakterilerin sistemde azalması ve yıkanması ile birlikte Diklofenak gideriminin %0'dan %25'e arttığı görülmüştür. Sistemde çoğalan mikrobiyal türlerin Diklofenak gideriminde, işletme koşullarından (çamur yaşı, sıcaklık, vb.) çok daha etkili olduğu öne sürülmüştür. İşletmenin ileri aşamasında (~400 gün) Diklofenak gideriminin %75'lere çıktığı görülmüştür. Biyokütle konsantrasyonundaki artışa paralel olarak Diklofenak giderimi de artmıştır. Reaktörlerde gelişen mikrobiyal topluluğun yapısının Diklofenak arıtımında oldukça önemli olduğu bilinmektedir, dirençli yapıya sahip farmasotiklerin arıtımı ancak onları karbon kaynağı olarak tüketebilecek karakteristikte spesifik mikrobiyal türlerin gelişimi ile mümkün olacaktır.

Atıksu arıtma tesislerinde, çamur yaşı biyolojik ayrışma potansiyelini etkileyen önemli parametreler arasında gösterilmektedir. Ternes ve diğ. (2004) tarafından yapılan bir çalışmada sistemdeki çamur yaşının uzun olduğu durumlarda farmasotik kimyasalların gideriminin arttığı belirtilmiştir. Literatürde yer alan bazı araştırmalarda, farmasotik kimyasalların çamur yaşına bağlı gideriminde herhangi bir ilişkinin olmadığı belirtilmiştir (Metcalfe ve diğ., 2003; Joss, 2005). Fakat günümüzde özellikle Diklofenak gibi farmasotik kimyasalların gideriminde çamur yaşının etkisinin olup olmadığı konusunda tartışmalar sürmektedir (Cirja ve diğ., 2008). Bununla birlikte, pH farmasotik kimyasalların giderimine etki eden bir diğer önemli faktördür. Özellikle farmasotiklerin asidik veya bazik karakterde olduğu göz önüne alındığında ortamın pH'ı, bu farmasotik kimyasalın gideriminde son derece önem arz edebilmektedir. Arıtılacak olan kimyasalın, sorpsiyonu, suda çözünürlüğü, hidrofobik yapısı ortamın pH değerinden etkilenmektedir (Kümmerer, 2009). Diklofenak asidik yapıda bir farmasotik kimyasal olduğundan pH'a da bağlı olarak elektrostatik etkileşimler sebebiyle adsorbe olabilmekte ve arıtımı gerçekleşebilmektedir (Carballa ve diğ., 2005).

Çizelge 2.4 : Farklı ülkelerde atıksu arıtma tesisi girişinde Diklofenak konsantrasyonu [µg/L]

Diklofenak	Ülke	Kaynak
0,82 (0,48-1,28)	Danimarka	Matamoros ve diğ., 2007
0,25 (0,05-0,54)	Hırvatistan	Gros ve diğ., 2006
1,25 – 1,9	İsviçre	Tauxe-Wuersch ve diğ., 2005
1,4	İsviçre	Sirbu ve diğ., 2006
0,1 – 0,49	İsveç	Zorita ve diğ., 2009
2,33	Almanya	Quintana ve diğ., 2005
3,5	Almanya	Sirbu ve diğ., 2006
0,23 (<TS – 0,56)	İspanya	Rosal ve diğ., 2010
0,13 – 0,52	İspanya	Pedrouzo ve diğ., 2011
0,61 – 2,43	Güney Kıbrıs	Fatta-Kassinos ve diğ., 2011b
3,1	Avustralya	Sirbu ve diğ., 2006
0,42-1,19	Kanada	Saunders ve diğ., 2016
1,3	Kanada	Metcalfe ve diğ., 2003
0,131(0,059-0,243)	Güney Kore	Behera ve diğ., 2011
<TS – 4,87	Yünanistan	Papageorgiou ve diğ., 2016
0,36 – 0,7	Japonya	Matsuo ve diğ., 2011
0,048	Japonya	Nishi ve diğ., 2015
0,076-0,137	Çin	Sui ve diğ., 2009
0,22 (0,14 – 0,28)	Çin	Yang ve diğ., 2011
12,37 - 22,27	Güney Afrika	Agunbiade ve Moodley 2016

Ortalama (min-maks); TS: tespit sınırı

2.2 İnceleme Yapılan Atıksu Arıtma Tesisi Hakkında Genel Bilgiler

İnceleme Yapılan Atıksu Arıtma Tesisi, İstanbul'un en önemli içme suyu kaynaklarından birini, kontrolsüz kentleşmenin etkilerinden korumak amacıyla, 2000 yılında 100.000 m^3/gün'lük arıtma kapasitesi ile işletmeye alınmıştır (Şekil 2.3).

Atıksular, ileri biyolojik arıtma sistemiyle alıcı ortam deşarj standartlarına uygun arıtılarak 6 km uzunluğunda bir tünel vasıtası ile Riva Deresi'ne deşarj edilmekte ve bu yolla Karadeniz'e ulaştırılmaktadır. Böylece İstanbul'un en önemli su kaynaklarından biri kirlilikten korunmaktadır. Nüfus artışına paralel olarak tasarlanan ve 500.000 kişilik atıksu yüküne göre hizmet verecek olan 2. kademe tesisin inşaatı 2009 yılı başında tamamlanarak işletmeye alınmıştır. Arıtma tesisi, nihai kapasitede 2.500.000 kişilik bir nüfustan kaynaklanan ve 500.000 m^3/gün debiye sahip atık suları arıtmaktadır.

Tesiste biyolojik nütrient giderimi prensibine göre, atık suda bulunan karbonun yanı sıra, su kaynaklarında kirliliğe yol açan azot, fosfor gibi besi maddelerinin de giderimi sağlanmaktadır.



Şekil 2.3 : İnceleme Yapılan Atıksu Arıtma Tesisi.

2.2.1 Fiziksel arıtma üniteleri

Kaba Izgara: Atıksu içerisinde bulunan büyük katı maddelerin kaba ızgaralarca tutularak pompa ve diğer mekanik aksanlara zarar vermesi önlenir. Kaba ızgaralar otomatik temizlenmeli olarak çalışmaktadır. Izgaralarda tutulan atıklar bir konteynere alınarak tesisten uzaklaştırılır. Terfi merkezinde 50 mm'lik çubuk aralığına sahip 2 adet kaba ızgara yer almaktadır.

Pompa İstasyonu: Kaba ızgaralardan geçen atıksular, ıslak tip dalgıç pompalar vasıtasıyla arıtma tesisine (terfi yüksekliği 39 m) terfi edilmektedir. Terfi merkezinde, 3 adet 650 l/sn kapasiteye sahip sabit debili, 3 adet de 300 ~ 650 l/sn kapasiteye sahip değişken debili pompa yer almaktadır. Bu 6 pompadan beşi asıl biri yedek olarak konumlandırılmıştır.

İnce Izgara: İnce ızgaralarda, kaba ızgaralardan geçebilen daha küçük boyuttaki katı maddeler tutulur. Tesis bünyesinde, 1. kademe 2 adet, 2. kademede 3 adet olmak üzere toplamda 10 mm'lik çubuk aralığına sahip 5 adet ince ızgara yer almaktadır. Izgaralar Şekil 2.4'te görüldüğü gibi kanallara yatayla 70 derece açı yapacak şekilde monte edilmiştir. İnce ızgaralarda tutulan malzemeler bantlı konveyörle, ızgara atıkları preslerine iletilerek konteynere boşaltılır.

Kum Tutucu: İnce ızgaralardan geçen atıksu kaba kabarcıklı difüzör borularla donatılmış olan kum tutucu yapısına girmektedir. Kum tutucular, kum, çakıl gibi inorganik maddeleri atıksudan ayırmak, pompa ve diğer mekanik ekipmanların aşınmasına ve çökeltme havuzlarında tıkanma tehlikesine engel olabilmek, boru ve kanallarda birikintileri engellemek ve kum birikiminden dolayı çamur çürütücünün temizlenme periyodunu azaltmak için kullanılır. 1. Kademede, kum tutucu havuzları dibinde çöken kum, gezer köprü üzerine monte edilen dalgıç pompalar vasıtası ile kum ayırma hunisine (bunker) aktarılmakta ve buradan konteynere boşaltılmaktadır. Ayrıca yüzeyde biriken yağlar yine köprü üzerindeki yüzey sıyırıcı ile sıyrılıp, bir köpük haznesine alınır ve buradan köpük pompaları yardımı uzaklaştırılır. 2. Havalandırmalı Kum tutucu ünitesinde uzaklaştırma işlemi döner tambur ızgaralardan geçirilerek yapılmaktadır. Bu işlemler sonrasında atıksu içerisindeki yüzebilen katı maddeler, kum ve yağlar tamamen ayrıştırılır.



Şekil 2.4 : İnceleme Yapılan Atıksu Arıtma Tesisi ince ızgaralar.

2.2.2 Biyolojik arıtma üniteleri

Bio-Fosfor Ünitesi: Biyolojik fosfor giderimi, mikroorganizmaların strese sokularak hücre bünyesi için gerekenden daha fazla fosforu hücre içine alması esasına dayanır. Mikroorganizmaları strese sokmak için atık suda uçucu yağ asitleri ve anaerobik bir ortama ihtiyaç duyulur.

Tesiste, her iki kademede de 2 adet Bio-P ünitesi yer almaktadır. Ünitelerin her biri birbirine seri bağlı 3 havuzdan oluşmaktadır. Ancak 2. Kademe Bio-P ünitesinde yer alan havuzlarının girişinde ve havuzların arasında bulunan motorlu kapaklarla her bir havuzun diğerinden bağımsız çalıştırılması mümkün olmaktadır. Havuzlarda çökelmeyi ve çökelmeyle oluşacak ölü bölgeler nedeniyle hacim kayıplarını önlemek, istenilen akım karakteristiğini sağlamak amacıyla, tabanda 0,3 m/s hız sağlayacak şekilde dalgıç mikserler bulunmaktadır. Birinci kademede toplam hacim 8190 m^3, bekleme süresi 1,1 saattir. İkinci kademede ise toplam hacim 6753 m^3, bekleme süresi 0,9 saattir.

Havalandırma Üniteleri: Atık su Bio-P tanklarından sonra anoksik ve oksik koşularda çalışan havalandırma havuzlarına iletilir. Böylelikle, nitrifikasyon ve denitrifikasyon gerçekleştirilerek aynı anda biyolojik olarak azot ve karbon giderimi yapılmaktadır. Oksik ortamda mikroorganizmalar atık sudaki amonyum azotu nitrat azotuna çevirmekte ve oluşan nitrat biyolojik oksijen ihtiyacı (karbon) giderimi için iç sirkülasyon pompasıyla anoksik havuza iletilmektedir. Bu şekilde oksik ortamda nitrata dönüştürülen amonyum azotu, anoksik bölgede nitratı azot gazına çeviren

denitrifikasyon bakterileri yardımıyla arıtılmaktadır. Azot gaz formuna dönüştürüldüğünde atmosfere karışarak atık sudan ayrılmaktadır.

Tesiste, her bir havalandırma ünitesi havuzları oksik ve anoksik kısımları içeren, seri bağlı 4 havuz yer almaktadır. 2. havalandırma ünitesinde bulunan 4 adet havuz gerektiğinde birbirinden bağımsız çalıştırılabilecek şekilde düzenlenmiştir. Her tankta askıda katı maddenin çökelmesini önlemek, havalandırma verimini artırmak ve homojen karışım sağlamak için karıştırıcılar yer almaktadır. Havalandırma ünitesi kanallarının her birine, havalandırma için ince kabarcıklı membran difüzörler yerleştirilmiştir. Hava, blower binalarında bulunan blowerdan temin edilmektedir. Her kanala verilecek hava miktarı motorlu kelebek vana ile ayarlanarak, tanklardaki çözünmüş oksijen seviyesi önceden belirlenmiş seviyede tutulmaktadır. Havuzlardaki anoksik-oksik şartları izlemek amacıyla, havuzlara redoks metreler ve oksijen metreler yerleştirilmiştir. Tesiste 4'lü havuzların ortasında iç resirkülasyonu sağlamak, nitrifikasyon sonucu oluşan nitratlı suyu anoksik bölgeye aktarmak amacıyla resirkülasyon pompaları monte edilmiştir. I. Kademe'de havalandırma ünitesinin toplam hacmi 44.000 m^3, havuz yüksekliği 5,1 m, bekleme süresi 10,6 saattir. II. Kademe'de ise havalandırma ünitesinin toplam hacmi 80.000 m^3, havuz yüksekliği 5,5 m, bekleme süresi 19,2 saattir. Havalandırma ünitesinden sonra aktif çamur, istenilen son çökeltme ünitesine yönlendirilmektedir.

Son Çökeltme Ünitesi: Son çökeltme havuzları biyolojik arıtmadan sonra arıtılmış atık suyu biyokütleden yerçekimi etkisi ile fiziksel olarak ayırarak arıtma prensibine dayanır.

Son çökeltme ünitelerindeki dairesel havuzlar dip ve yüzey sıyırıcılı döner yarım köprülerle teçhiz edilmiştir. Çöken çamur, ortadaki çamur toplama konisinden geri devir terfi merkezine cazibeyle alınarak biyolojik fosfor ünitesi girişine yönlendirilmektedir. Cazibeyle köpük toplama haznesine taşınan köpükler 1. ünitede geri devir çamuruyla beraber biyolojik kademenin başına verilirken, 2. ünitede ise dalgıç pompa aracılığıyla çamur depolama tankına basılmaktadır. Arıtılmış su, savaklar yardımı ile toplanmaktadır. I. Kademe'de 4 adet, II. Kademe'de ise 6 adet son çökeltme tankı yer almaktadır ve tank çapları sırasıyla 42 m ve 43 m'dir. Bekleme süreleri ise I. Kademe'de 2,2 saat, II. Kademe'de ise 3,3 saattir.

2.2.3 Üçüncül arıtma üniteleri

Kum Filtresi: Son çökeltme havuzlarından çıkan arıtılmış atıksu bir kanal vasıtası ile 8 adet Betonarme tip açık kum filtresinin bulunduğu üniteye yönlendirilebilmektedir. Burada amaç UV dezenfeksiyon öncesi arıtılmış atıksuyun askıda katı madde (AKM) ve bulanıklık değerlerini bir kez daha düşürerek UV ışınlarını atıksu içindeki virüs ve bakterileri imha etmesini kolaylaştırmaktır.

UV Ünitesi: Kum filtrelerinden geçirilen ve nihai AKM giderimi gerçekleşen atıksu 5.420 m^3/saat'lik debi ile tasarlanmış UV kanalına alınır (Şekil 2.5).



Şekil 2.5 : İnceleme Yapılan Atıksu Arıtma Tesisi UV ünitesi.

Kanal içinde, her birinde 180 adet UV lambası olan 3 seri set halinde toplam 540 adet yüksek yoğunluk, düşük basınç, değişken çıkış gücü ve otomatik temizleme sistemi özelliklerine sahip UV lambası bulunmaktadır. Böylece atıksu kum filtresi ve UV ünitesinden geçirilerek endüstride kullanma suyu veya sulama suyu olarak kullanılabilecek kaliteye getirilmektedir.

2.2.4 Çamur arıtma üniteleri

Çamur Depolama Havuzu: Bu üniteye çamur geri devir hattı üzerinde bulunan fazla çamurdan gelmektedir. Burada depolanan çamur, çamur susuzlaştırma ünitesine iletilmektedir. Ayrıca fazla çamur, bu üniteye alınmadan çamur susuzlaştırma ünitesine gönderilmesi de muhtemeldir. Tesiste çekilen fazla çamur, çamur depolama havuzunda homojenliğini koruması için 4 yavaş karıştırıcı ile sürekli karıştırılmaktadır. Aerobik ortam şartlarının korunması için ise havalandırma havuzunda olduğu gibi, difüzörler ile teçhiz edilmiştir. Havuz çapı 27 m, yüksekliği ise 4,3 m'dir.

Çamur Susuzlaştırma Ünitesi: Tesiste, çamur susuzlaştırıcı olarak santrifüj kullanılmaktadır. Bu sistem, gelen %1'lik çamuru %25'lik çamura çıkarabilecek şekilde tasarlanmıştır. Çamur susuzlaştırılması sırasında oluşan süzüntü suyu, biyolojik fosfor ünitesi girişine verilmektedir.

Tesiste 12 adet 10~70 m^3/sa kapasitelik santrifüj yer almaktadır.

Çamur Kurutma Ünitesi: Çamur kurutma ünitesinde, kuru madde içeriği %25 olan biyolojik çamurun kuru çamur yani %90 seviyesinde keke, granüle veya toza çevrilmesi sağlanmaktadır. Tesisteki biyolojik atık çamur kurutucusu, dolaylı kurutma sağlayan döner bir ısı değiştiricidir.

Tesiste, her biri 100 ton/gün kapasitede olan 2 adet kurutucu yer almaktadır. Bu üniteye ısı, kojenerasyon ünitesinden çıkan 11,5 ton/sa 12 bar basınçlı buhar ile sağlanmaktadır.

2.3 Diklofenak'ın Analitik Ölçümü

LC/MS-MS

LC/MS-MS kullanılarak yapılacak ölçümler için hem MS, hem de ayırım parametrelerinin ölçülecek maddeye göre optimize edilmesi gerekmektedir. MS parametrelerinin optimizasyon çalışmaları genellikle cihaza doğrudan yüksek konsantrasyonlarda madde enjekte edilerek yapılmaktadır. LC/MS-MS ölçüm yönteminin geliştirilmesi yapılan her çalışmada kullanılan cihaz ve kolona da bağlı olarak spesifik bir şekilde ortaya konduğu ve bir bütün olduğu için bu çalışmaların tümünde ortak olan parametre ve koşullar Tablo halinde, diğerleri ise yapılan çalışmalar bazında özetlenmiştir. Çizelge 2.5'de kullanılan iyonlaşma kaynağı, modu, ana iyonu ve parçalanma ürünü için m/z değerleri, iyonlaşma ve parçalanma enerjisi (mV) verilmiştir.

Graaff ve diğ. (2011) çalışmalarını Agilent 1200 ve 6410 serici HPLC ve MS kullanarak gerçekleştirmiştir. Agilent Zorbax Extend-C18 80 HT (2,1 mm x 50 mm; 1,8 µm partikül çapı) kolon ve Agilent Zorbax Extend-81 C18 (2,1 mm x 12,5 mm; 5 µm partikül çapı) koruyucu kolondan 30°C sıcaklıkta 300 µL/dakika hızla 10 mM amonyum hidroksit ve asetonitril geçirilerek kromotografik ayrım sağlanmıştır. Mobil faz gradyanı %5 asetonitril ile başlatılmış ve 13 dakika içerisinde %65, bir dakika içerisinde % 100 asetonitrile çıkılmıştır. Bu oran 3 dakika boyunca sabit

tutulmuş ve 0,5 dakika içerisinde %5 asetonitril oranına inilerek kolon 12,5 dakika boyunca şartlandırılmıştır. İyonlaştırıcı azot gazının debisi 10 L/saat, nebuliser gaz basıncı 50 psi, iyonlaşma sıcaklığı 350°C ve kapiler voltaj 4000 olarak ayarlanmıştır.

Çizelge 2.5 : Diklofenak ölçümünde kullanılan MS parametreleri

İyonlaşma Modu	Ana iyon (m/z)	Parçalanma ürünü (m/z)	İyonlaşma Enerjsi (eV)	Parçalanma Enerjisi (eV)	Kaynak
Diklofenak					
ESI (-)	294,0	250,0 214,0	80 80	5 15	Huang ve diğ. 2011
ESI (+)	296,0	214,2	41	4	Camilleri ve diğ. 2015
ESI (+)	295,8	214,2	21	30	Lahti ve Oikari 2011
ESI (-)	294,0	250,0 214,0	75 75	20 10	Pedrouzo ve diğ. 2011
ESI (+)	294,0	250,0 214,0	20 20	15 25	Vazquiez-Roig ve diğ. 2011
ESI (-)	294,16	250,04 214,11	15 15	10 20	Lopez-Serna ve diğ. 2011
ESI (-)	294,2	250	95	5	Graaff ve diğ. 2011
ESI (-)	293,8	249,9	16	12	Lindqvisat ve diğ. 2005
ESI (-)	294	250 214	20 20	20 15	Gros ve diğ., 2006
ESI (-)	294	250 214	20	20 15	Kuster ve diğ., 2008
ESI (-)	294,1	250,1	77	5	Behera ve diğ., 2011
ESI (-)	294	250	10		Yang ve diğ. 2011

Gros ve diğ. (2006) yaptıkları çalışmada Waters HPLC ve Quattro MS kullanmıştır. Kromotografik ayrım için Purospher Star RP-18 kolon (125 mm×2,0 mm; 5 µm partikül çapı) ve C18 koruyucu kolon kullanılmıştır. 200 µL/dakika hızla metanol ve distile su hareketli faz olarak kullanılmıştır. Hareketli faz gradyanı %20 metanol ile başlayıp 20 dakika içerisinde %80'e ve 4 dakikada %90'a çıkarılmış ve 3 dakika içerisinde başlangıç koşullarına dönülerek kolon 15 dakika şartlandırılmıştır. Diklofenak için alıkonma süresi 18,11 dakika olmuştur. Elektrospary iyonlaşma kaynağı 100°C iken iyonlaşma sıcaklığı 350°C, kapiler voltaj 2800, argon collision gazı 2,5.10-3 mbar, iyonlaşma için azot gazı debisi 43 L/saat ve parçalanma için 636 L/saat olarak ayarlanmıştır.

Kuster ve diğ., (2008), çalışmalarında Waters LC/MS-MS (Micromass üçlü quadrupol MS) ve Purospher STAR-RP-18e (125 mmx2 mm; 5 µm partikül çapı) analitik kolon kullanmıştır. Hareketli faz gradyanı ilk 1 dakika %30 metanol ile

başlamış, 25 dakika içerisinde metanol oranı %95'e çıkarılıp 5 dakika sabit tutulmuş ve sonrasında başlangıç koşullarına dönülerek kolon 10 dakika boyunca bir sonraki ölçüm için şartlandırılmıştır. Hareketli faz akışı 200 µL/dakika hızla sağlanmıştır. Elektrospary iyonlaşma kaynağı 120°C iken iyonlaşma sıcaklığı 370°C, kapiler voltaj 3500, argon collision gazı 2,58.10-3 mbar, iyonlaşma için azot gazı debisi 109 L/saat ve parçalanma için 510 L/saat olarak ayarlanmıştır.

Behera ve diğ., (2011) çalışmalarında Agilent 1200 LC/ 6460 QQQ MS ve ZORBAX Eclipse XDB-C18 kolon (4,6 mmx150 mm; 3,5 µm partikül çapı) kullanmıştır. Elektrospray iyon kaynağı ile MRM modunda, 300 µL/dakika hızla hareketli faz geçirilerek çalışılmıştır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Atıksu Arıtma Tesisinden Numune Alımı

Atıksu arıtma tesisinden yaz, sonbahar, kış ve ilkbahar dönemlerini temsilen temmuz, kasım, ocak ve mayıs aylarında farklı arıtma ünitelerindeki diklofenak gideriminin belirlenmesinin yanısıra mevsimsel genel atıksu karakterizasyunun araştırılması amacıyla Çizelge 3.1'de gösterildiği gibi dört kez numuneler alınmıştır.

Çizelge 3.1: Numene alma noktaları ve çeşitleri.

Numune Alma Noktası	Yaz Numunesi Temmuz 2012	Sonbahar Numunesi Ekim 2012	Kış Numunesi Ocak 2013	İlkbahar Numunesi Mayıs 2013
Tam Karışım				
Tesis giriş	Kompozit	Kompozit	Kompozit	Kompozit
Kum tutucu çıkış	Anlık	-	Anlık	Anlık
Anaerobik havuz	Anlık	-	Anlık	Anlık
Anoksik havuz	Anlık	-	Anlık	Anlık
Aerobik havuz	Anlık	-	Anlık	Anlık
Son çökeltme çıkış	Anlık	-	Anlık	Anlık
Kum filter çıkış	Anlık	-	Anlık	Anlık
UV çıkış	Anlık	-	-*	Anlık
Tesis Çıkış	Kompozit	Kompozit	Kompozit	Kompozit
Çamur				
İkincil çamur	Anlık	-	Anlık	Anlık
Santrifüj çamuru	Anlık	-	Anlık	Anlık
Kurutma çamuru	Anlık	-	Anlık	Anlık

*Dezenfeksiyon ünitesinden numune alınamadı.

Yaz, kış ve ilkbahar numune alma dönemlerinde tesis giriş ve çıkış akımlarından 24 saatlik kompozit numune; kum tutucu, anaerobik ünite, anoksik ünite, aerobik ünite, son çökeltme, kum filtresi ve UV çıkış akımlarından anlık numuneler olak üzere tam

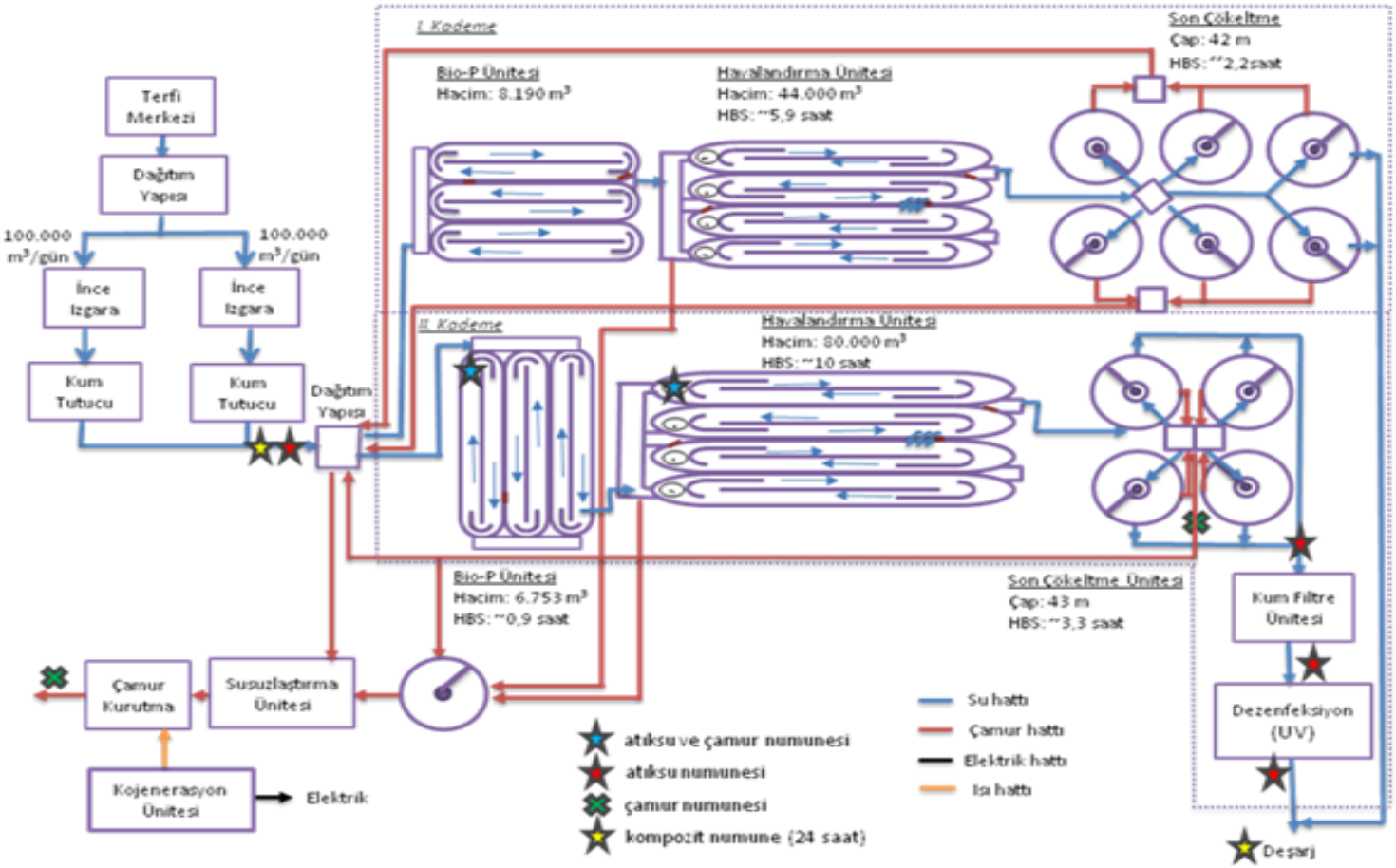
karışımdan toplam 9 adet numune alınmıştır. Ayrıca ikincil çamur, sanrifüj çamuru ve kurutma çamurunda da numuneler alınmıştır (Şekil 3.1) . Sonbahar numunesi ise tesis giriş ve çıkış akımlarından 24 saatlik kompozit numuneler alınarak gerçekleştirilmiştir.

Numune alma ve saklama sırasında diklofenak'ın numune alma kaplarının cidarında tutunması söz konusu olduğundan konsantrasyon kaybını en aza indirmek ve girişimleri engellemek amacıyla numune alımı ve saklanması esnasında kullanılacak kapların seçimine dikkat edilmiştir . Numune alımı esnasında Şekil 3.2' de gösterilen dikolefenak'ın tutunma özelliği olmayan ve taşınması esnasında kırılma riski bulunmayan içi teflon kaplı olan özel üretilmiş 12 L opak polietilen (Nalgene, ABD) numune kapları kullanılmıştır. Numune alımını takiben numuneler alındıkları gün içerisinde hemen laboratuvara getirilmiş ve +4°C'de muhafaza edilmiştir.



Şekil 3.1 : Atıksu numunelerinin polietilen kap ve amber cam şişelerde saklanması.

Atıksu arıtma tesisinden alınan numunelerinin tam karışımından alınan 1 L amber cam şişelerde asitlendirilmeden pH, Askıda Katı Madde (AKM), Uçucu Askıda Katı Madde (UAKM), Amonyum Azotu (NH_4+-N) parametrelerinin ölçümü için +4ºC'de saklanırken, 1 L de 1 N hidroklorik asit (HCl) ile asitlendirilerek Toplam Kimyasal Oksijen İhtiyacı (TKOİ), Toplam Organik Karbon (TOK), Toplam Kjendal Azotu (TKN), Toplam Fosfor (TP) analizlerinde kullanılmak üzere amber cam şişelerde +4ºC'de saklanmıştır.



Şekil 3.2 : Atıksu arıtma tesisi numune alım noktaları.

Kalan numuneler ise 10000 rpm hızında 15 dk süresince santrifüjleme (AvantiJ-E, Beckman Coulter, ABD) işleminden geçirilmiş ve üst fazlar sırasıyla 0,45 µm ve 0,22 µm gözenek çaplı PVDF filtrelerden (Millipore, ABD) süzülmüştür. 0,45 µm gözenek çaplı filtreden süzülen numunelerden Çözünmüş Kimyasal Oksijen İhtiyacı (ÇKOİ) ve Çözünmüş Organik Karbon (ÇOK) parametrelerinin ölçümleri için numuneler ayrılmış ve bu numunelere konsantre sülfürik asit ilave edilerek +4ºC'de saklanmıştır. 0,22 µm gözenek çaplı filtrelerden süzülen numuneler ise diklofenak, nitrit (NO_2^-), nitrat (NO_3^-), fosfat (PO_4^{-3}) ölçümü için +4ºC'de saklanmıştır. Çamur fazında diklofenak ölçümü yapabilmek için, santrifüjlenen numunelerin alt kısmında çökelen katı fazlar (çamur fazı) -20ºC'de saklanmıştır. Aynı şekilde çamur ünitelerinden alınan katı fazdaki çamur numuneleri de diklofenak analizi için -20ºC'de saklanmıştır. Tüm analizler bir hafta içinde yapılmıştır.

3.2 Anoksik Reaktör Kurulumu

3.2.1 Anoksik medyanın hazırlanması

Anoksik medya basınca dayanıklı 10 L kalın cam şişede (Simax, Çek Cumhuriyeti) hazırlanmıştır. Medyanın reaktörlere aktarılmasında ve basınçlandırılmasında kullanılacak olan borular ve tıpa teflon malzemeden yapılanlardan seçilmiştir. Teflon tıpaya besleme ve havalandırma amaçlı 2 boru monte edilmiştir. Medya içerisinde mikrobiyal oluşumları engellemek amacıyla tıpa boru düzeneği otoklavlanarak yüksek basınç ve sıcaklıkta sterilize edilmiştir.

Hazırlanan medya reaktör içerisindeki mikroorganizmaların aktif olmaları için gerekli olan kimyasalları içermektedir. Çizelge 3.2'de kullanılan kimyasallar ve miktarları gösterilmektedir.

Çizelge 3.2: Anaerobik medya kompozisyonu.

Bileşim	Konsatrasyon
K_2HPO_4	0,9 g/L
KH_2PO_4	0,5 g/L
NH_4Cl	0,5 g/L
$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	0,1 g/L
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	0,2 g/L
$FeCl_2 \cdot 4H_2O$	0,1 g/L
Eser Metal Stok Çözeltisi	1 mL/L
Vitamin Stok Çözeltisi	0,2 mL/L

Eser Metal Stok Çözeltisini hazırlamak için Çizelge 3.3' göre malzemelerin gerekli miktarları tartılıp 1 L balon jojeye konulmuş ve karıştırılarak 1 L çizgisine kadar distile su ile tamamlanmıştır. Hazırlanan çözelti amber şişeye aktarılarak +4 ^{o}C'de muhafaza edilmiştir.

Çizelge 3.3: Eser Metal Stok Çözeltisi kompozisyonu.

Bileşim	**Konsatrasyon, g/L**
$ZnCl_2$	0,5
$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	0,3
H_3BO_3	3
$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	2
$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	0,1
$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	0,2
$Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$	0,3

Vitamin stok çözeltisini hazırlamak için malzemeler Çizelge 3.4'e göre gerekli miktarlarda tartılıp 1 L balon jojede karıştırılarak 1 L çizgisine kadar distile su ile tamamlanmıştır. Hazırlanan çözelti amber şişeye aktarılarak +4 ^{o}C'de muhafaza edilmiştir.

Çizelge 3.4: Vitamin Stok Çözeltisi kompozisyonu.

Bileşim	**Konsatrasyon, g/L**
Biotin	0,2
Folic Acid	0,2
Pyridoxine Hydrochloride	1
Riboflavin	0,5
Thiamine	0,5
Nicotinic Acid	0,5
Pantothenic Acid	0,5
Vitamin B_{12}	0,01
p-Aminobenzoic Acid	0,5
Thioctic Acid	0,5

2 L aralıklarla derecelendirilmiş olan anoksik medyanın hazırlanacağı cam şişe öncelikle 6 L çizgisine kadar çift distile su ile doldurulmuştur. İçerisine Tablo 1'de gösterilen miktarlarına göre 8 L için 7,2 g K_2HPO_4, 4 g KH_2PO_4, 4 g NH_4Cl, 0,8 g $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, 1,6 g $MgCl_2 \cdot 4H_2O$, 0,8 g $FeCl_2 \cdot 6H_2O$, 8 mL eser metal stok çözeltisi konulmuştur.

Hazırlanan çözelti karıştırılarak, ayrıca kaynama esnasında kaybedilecek su miktarı de göz önüne alınarak 8 L den biraz fazla olacak şekilde çift distile su ile tamamlanmıştır. Çözelti ısıtıcıda karıştırılarak kaynayana kadar ısıtılmıştır. Kaynama gözlendikten sonra 15 dakika daha beklenmiş, sonrasında şişenin ağzı, otaklavlananan tıpa ve hortum düzeneği metal sıkıştırıcılar yardımıyla sabitlenip, kapatılmıştır. Gaz sızdırmazlığı sağlamak için boruların ucuna ve üzerine metal ve plastik vanalar takılmıştır (Şekil 3.3).



Şekil 3.3 : Anoksik medyanın hazırlanışı.

Bir boru ucu açık olmak üzere, besleme borusundan azot gazı verilmiştir. Bu işleme 15-20 dakika devam edilerek şişe içerisindeki oksijen gazının helyum gazı ile yer değiştirmesi sağlanmıştır.1,6 mL vitamin stok çözeltisi medya tamamen soğuduktan sonra ilave edilmiştir.

3.2.2 Anoksik yarı kesikli reaktörlerin kurulması

Atıksulardaki diklofenak maddesinin anoksik koşullardaki arıtılabilirliğini incelemek amaçlı laboratuvar ölçekli anoksik deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda ilk etapta iki adet anoksik reaktör kurulmuştur. Bu reaktörlerin aşıları İleri Biyolojik Atıksu Arıtma Tesisinde yer alan anoksik havuzlardan alınan çamurdan sağlanmıştır. Reaktörlerden biri kontrol reaktörü olarak düşünülmüştür. Kontrol reaktörünün diklofenak konsantrasyonu sıfır olarak belirlenmiştir (Çizelge 3.5).

Anoksik reaktörler, 3,5- 4 litrelik hacimli cam şişelerde hazırlanmıştır. Öncelikle, içinde 200 ml aşı çamuru yer alan bu şişeler, anoksik koşulları sağlamak için 30 dakika kadar helyum gazı ile yıkanmıştır. Reaktör, içinde oksijen kalmadığına emin olana kadar helyum gazı ile yıkadıktan sonra, 2 litre çizgisine kadar anoksik medya ile doldurulmuştur.

Çizelge 3.5: Anoksik reaktörler.

	Aşı Çamuru (ml)	**Çamur Yaşı (Gün)**	**Diklofenak Kons. (µg/L)**	**Glikoz Kons. (mg/L)**	**NO_3-N Kons. (mg/L)**
Kontrol Reaktörü	200	40	0	300	120
Reaktör-1	200	40	1	300	120

Reaktörlere başlangıç anında 3 mL 200 g/L glikoz + 10 g/L maya ekstraktı, 4 mL 14.6 g $NaNO_3$ /L ve 40 µL 50 mg/L diklofenak stok çözeltisi enjekte edilerek, reaktör içerisinde glikoz, maya ekstraktı, nitrat azotu ve diklofenak konsantrasyonlarının sırasıyla 300 mg/L, 15 mg/L, 120 mg/L ve 1 µg/L olması sağlanmıştır. Ancak kontrol reaktöründe diklofenak yerine aynı miktarda MeOH eklenmiştir.

Reaktörler kesikli reaktör olarak, 40 gün çamur yaşında işletmeye alınmıştır. Çamur yaşını sağlamak için her 7 günde bir reaktörler 1650 mL çizgisine kadar boşaltılıp 350 mL çamur atılmıştır ve reaktörler anoksik media ile 2000 mL çizgisine kadar tekrardan doldurulmuştur. Reaktörlere 7 günde bir 3 ml 200 g/L glukoz + 10 g/L maya ekstraktı stok çözeltisi, 4 mL 36.5 g $NaNO_3$/100 ml ve 40 µL 50 mg/L diklofenak stok çözeltisi enjekte edilerek beslemeleri yapılmıştır.

Reaktörlerden her hafta besleme öncesinden alınan numunelerle, AKM&UAKM, pH, UYA, NO_3 ve diklofenak ölçümleri yapılmıştır.

Reaktörler oda sıcaklığında ve karanlık bir ortamda tutulmuştur. Diklofenak'ın plastik ve benzeri maddelere tutunduğunu bilindiğinden, reaktörler diklofenak ile beslenirken cam enjektörler kullanılmıştır. Ayrıca, reaktör takibi için gerekli olan haftalık numuneler de teflon tüplere alınarak saklanmıştır.

3.2.3 Anoksik yarı-kesikli farklı çamur yaşında işletilen reaktörler

Bu çalışma, çamur yaşının, atıksularda anoksik koşullar altında diklofenak giderimi üzerindeki etkisini incelemek amaçlı yapılmıştır. Bu kapsamda 3 farklı çamur yaşı denenmiştir. Her bir çamur yaşı için diklofenaklı ve diklofenaksız olmak üzere 2 reaktör kurulmuştur. Reaktörler yarı-kesikli reaktör olarak 10, 20 ve 40 günlük çamur yaşlarında çalışıltırılmıştır. Bu reaktörlerin aşıları Atıksu Arıtma Tesisinde yer alan anoksik havuzlardan alınan çamur ile yapılmıştır.

Reaktörler, 3,5- 4 litrelik hacimli cam şişelerde hazırlanmıştır. Öncelikle, içinde 1L aşı çamuru yer alan bu şişeler, anoksik koşulları sağlamak için 30 dakika kadar helyum gazı ile yıkanmıştır. Reaktör, içinde oksijen kalmadığına emin olana kadar helyum gazı ile yıkadıktan sonra, 2 litre çizgisine kadar anoksik medya ile doldurulmuştur.

Reaktörlere başlangınç anında (t_0) 3 mL 200 g/L glikoz + 10 g/L maya ekstraktı, 4 mL 36,5 g NaNO3 /L ve 40 µL 50 mg/L diklofenak stok çözeltisi enjekte edilerek, reaktör içerisinde glikoz, maya ekstraktı, nitrat azotu ve diklofenak konsantrasyonlarının sırasıyla 300 mg/L, 15 mg/L, 120 mg/L ve 1 µg/L olması sağlanmıştır. Ancak kontrol reaktörlerine diklofenak yerine aynı miktarda MeOH eklenmiştir.

Bu çalışmada, 1. Nesil reaktörlerinden farklı olarak, üç günlük ve dört günlük olmak üzere haftada iki kez besleme yapılmıştır. Reaktörler ilk işleme alındığında hepsi 3 günlük beslenmiştir. Üç gün sonunda, bu reaktörlerden, 10, 20 ve 40 çamur yaşlarının sağlamak için, sırasıyla, 600, 300 ve 150 ml çamur atılmıştır. Çamur atma işleminden sonra, reaktörler anoksik medya ile iki litreye tamamlanmıştır. Son olarak da, 4 mL 200 g/L glikoz + 10 g/L maya ekstraktı, 5,33 mL 36,5 g $NaNO_3$ /L ve 40 µL 50 mg/L diklofenak stok çözeltisi enjekte edilerek 4 günlük beslemeleri yapılmış ve böylelikle reaktör içerisindeki glikoz, maya ekstraktı, nitrat azotu ve diklofenak konsantrasyonlarının sırasıyla 400 mg/L, 20 mg/L, 160 mg/L ve 1 µg/L olması sağlanmıştır. Kontrol reaktörlerine diklofenak yerine aynı miktarda MeOH eklenmiştir.

Reaktörlerden her hafta besleme öncesinden alınan numunelerde, AKM&UAKM, pH, UYA, NO_3 ve diklofenak ölçümleri yapılmıştır.

Çizelge 3.6: Farklı çamur yaşında çalıştırılan reaktörlerin besleme çizelgesi.

	3 günlük besleme, 4günlük çamur atılımı				4 günlük besleme, 3 günlük çamur atılımı			
	Atılan Çamur [ml]	**Nitrat Kons. [mg/L]**	**Diklofenak Kons. [µg/L]**	**Glikoz Kons. [mg/L]**	**Atılan Çamur [ml]**	**Nitrat Kons. [mg/L]**	**Diklofenak Kons. [µg/L]**	**Glikoz Kons. [mg/L]**
ÇY=10 gün	800	120	1	300	600	160	1	400
ÇY=20 gün	400	120	1	300	300	160	1	400
ÇY=40 gün	200	120	1	300	150	160	1	400

Reaktörler oda sıcaklığında ve karanlık bir ortamda tutulmuştur. Diklofenak'ın plastik ve benzeri maddelere tutunduğunu bilindiğinden, reaktörler diklofenak ile beslenirken cam enjektörler kullanılmıştır. Ayrıca, reaktör takibi için gerekli olan haftalık numuneler de teflon tüplere alınarak saklanmıştır.

3.2.4 Anoksik kesikli setlerin kurulumu

Laboratuvar ortamında işletilen yarı-kesikli reaktörlerden alınan kültürler kullanılarak başlangıç Diklofenak konsantrasyonunun ve farklı çamur yaşının denitrifikasyona ve aynı zamanda Diklofenak giderimine etkileri kesikli deneyler ile araştırılmıştır.

3.2.5 Farklı başlangıç diklofenak konsantrasyonlarında işletilen reaktörler

Diklofenak'ın farklı başlangıç konsantrasyonlarında anoksik koşullarda giderimi ve denitrifikasyona olan etkisinin incelenmesi için Diklofenak'a aklime olmuş ve Diklofenak'a aklime olmamış iki farklı yarı kesikli olarak çalıştırılan denitrifikasyon reaktöründen alınan aşı çamurları kullanılarak kesikli deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda, Çizelge 3.7'de verildiği şekilde deney düzeneği oluşturulmuş ve 0, 4, 10, 50 ve 200 µg/L başlangıç Diklofenak konsantrasyonlarında Diklofenak'a aklime olmuş ve olmamış olan kültürlerde denitrifikasyonun nasıl etkilendiği ve Diklofenak gideriminin nasıl değiştiği incelenmiştir.Deney kurulumu sırasında serum şişeleri aşı çamuru transferinden önce saf helyum gazı ile yıkanmış ve aşı çamurları serum şişelerine hava girişini engellemek amacıyla şırınga ile aktarılmıştır.

Anoksik koşullarda yarı-kesikli olarak işletilen ve denitrifikasyon yapan kontrol reaktöründen ve yarı-kesikli olarak işletilen ve Diklofenak'a aklime olmuş reaktörden aşı olarak 120'şer mL kültür şırınga ile serum şişelerine aktarılmış ve bunun üzerine medya ilavesi (60 mL) ile toplam hacim 180 mL'ye tamamlanmıştır.

Kurulan kesikli deney esnasında karbon kaynağı olarak glukoz ve maya ekstraktı her reaktörde sırasıyla 300 ve 15 mg/L olacak şekilde ilave edilmiştir. Denitrifikasyon için azot kaynağı her reaktöre stok $NaNO_3$ çözeltisinden (60 g NO_3-N/L) gerekli miktarda ilave edilerek sağlanmıştır. Reaktörler denitrifikasyonun tam olarak görülebilmesi amacıyla sınırlı nitrat ve fazla karbon kaynağı ilavesi yapılarak kurulmuştur. Diklofenak metanol içerisinde çözülerek farklı stok çözeltiler hazırlanmış ve istenilen konsantrasyonlarda ilave edilmiştir. Diklofenak'a aklime olan kültürün içerisine ayrıca Diklofenak ilavesi yapılmasa da; Diklofenak'a aklime kültürden alınan aşıdan gelen Diklofenak konsantrasyonu olduğundan bu konsantrasyona eşdeğer olacak şekilde (4 µg/L) bir diğer set de kontrol reaktöründen alınan kültür ile kurulmuştur. Kontrol reaktörü ile kurulan reaktörler 240 µL $NaNO_3$ çözeltisi ilavesi ile; Diklofenak'a aklime olmuş kültürden kurulan reaktörler ise 180 µL $NaNO_3$ ilavesi yapılarak kurulmuştur. Bu farklılığın nedeni kontrol kültürü ve Diklofenak'a aklime olan kültürde mevcut nitrat konsantrasyonlarındaki farklılıktan kaynaklanmaktadır. Deney esnasında bütün setlerde başlangıç NO_3-N konsantrasyonunun aynı olmasına özen gösterilmiştir. Bütün reaktörlerde mikrobiyal aktiviteyi incelemek üzere Diklofenak, gaz üretimi, gaz kompozisyonu, UYA, pH, ORP, AKM, UAKM parametreleri izlenmiştir. Bütün reaktörler karanlık ortamda ve 22°C'de tutulmuş ve deney süresince döner karıştırıcıda (tambur karıştırıcı) karıştırılmıştır (Şekil 3.3).



Şekil 3.4 : Kesikli deney süresince reaktörlerin karışımının sağlandığı döner karıştırıcı.

Çizelge 3.7: Farklı başlangıç Diklofenak konsantrasyonunun Diklofenak'ın anoksik koşullarda giderimi üzerine etkisinin araştırılması deney kurulumu.

	Diklofenak [µg/L]	Kontrol kültüründen alınan aşı [mL]	Diklofenak aklime kültürden alınan aşı [mL]	Anoksik Medya [mL]	Glukoz Maya Ekstraktı[a] [µL]	NO_3-N[b] [µL]	MeOH [µL]	Diklofenak (MeOH'de çözünmüş) [µL]
Kontrol kültürü	0	120	-	60	650	240	20	
	4	120	-	60	650	240	-	20 [c]
	10	120	-	60	650	240	-	20 [d]
	50	120	-	60	650	240	-	20 [e]
	200	120	-	60	650	240	-	20 [f]
Diklofenak aklime kültür	0	-	120	60	650	180	20	
	10	-	120	60	650	180	-	20 [d]
	50	-	120	60	650	180	-	20 [e]
	200	-	120	60	650	180	-	20 [f]

[a]200 + 10 g/L sırasıyla glukoz ve Maya Ekstraktı; [b]60 g/L stok NO_3-N ($NaNO_3$); [c]36 mg/L MeOH'de çözünmüş Diklofenak; [d]90 mg/L MeOH'de çözünmüş Diklofenak; [e]450 mg/L MeOH'de çözünmüş Diklofenak; [f]1.8 g/L MeOH'de çözünmüş Diklofenak

3.2.6 Farklı çamur yaşlarında işletilen reaktörlerden alınan aşı ile yapılan kesikli deneyler

Anoksik koşullarda üç farklı çamur yaşında işletilen Diklofenak'a aklime olmuş ve Diklofenak'a aklime olmamış reaktörlerden (kontrol reaktörü) alınan aşı çamurları kullanılarak kesikli deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma, çamur yaşının anoksik koşullarda Diklofenak giderim kinetiğine ve denitrifikasyona olan etkisinin incelenmesi amacıyla yürütülmüştür. 10, 20 ve 40 gün çamur yaşında altışar set ve toplamda 18 adet kesikli deney düzeneği Çizelge 3.8'de verilen şekilde oluşturulmuştur. Deney kurulumu sırasında serum şişeleri aşı çamuru transferinden önce saf helyum gazı ile yıkanmış ve aşı çamurları serum şişelerine hava girişini engellemek amacıyla şırınga ile aktarılmıştır. Anoksik koşullarda, farklı çamur yaşlarında (10, 20 ve 40 gün) yarı-kesikli olarak işletilen ve denitrifikasyon yapan, kontrol ve Diklofenak'a aklime olmuş reaktörlerden 120'şer mL kültür ilgili serum şişelerine şırınga ile aktarılmış ve bunun üzerine ilave edilen medya (60 mL) ile toplam hacim 180 mL'ye tamamlanmıştır. Kurulan kesikli deney esnasında karbon kaynağı olarak glukoz ve maya ekstraktı her reaktörde sırasıyla 750 ve 37,5 mg/L olacak şekilde ilave edilmiştir. Denitrifikasyon için azot kaynağı, her reaktörde 150 mg NO_3-N /L başlangıç konsantrasyonu olacak şekilde; reaktörlerin her birine stok $NaNO_3$ çözeltisinden (60 g NO_3-N/L) ilave edilerek sağlanmıştır. Reaktörlere nitrat sınırlı, karbon kaynağı ise fazla olacak şekilde beslemeler yapılmıştır. Diklofenak

metanol içerisinde çözülerek 36 mg/L Diklofenak stok çözeltisi hazırlanmış ve reaktörlerdeki Diklofenak konsantrasyonu 10 µg/L olacak şekilde her reaktöre Diklofenak ilavesi yapılmıştır. Kontrol reaktörlerine ise, eklenen Diklofenak stok çözeltisi miktarı kadar sadece metanol eklenmiştir. Deney esnasında bütün setlerde başlangıç NO_3-N, glukoz ve maya ekstraktı ve Diklofenak/Metanol konsantrasyonunun aynı olmasına özen gösterilmiştir. Bütün reaktörlerde mikrobiyal aktiviteyi incelemek üzere Diklofenak, gaz üretimi, gaz kompozisyonu, UYA, pH, ORP, AKM, UAKM parametreleri izlenmiştir. Bütün reaktörler karanlık ortamda ve 22°C'de tutulmuş ve deney süresince döner karıştırıcıda (tambur karıştırıcı) karıştırılmıştır.

Çizelge 3.8: Farklı çamur yaşının Diklofenak giderimi üzerine etkisinin araştırılması deney kurulumu.

	Çamur Yaşı [gün]	Kontrol kültüründen alınan aşı [mL]	Diklofenak'a aklime kültürden alınan aşı [mL]	Anoksik Medya [mL]	Glukoz Maya Ekstraktı[a] [µL]	NO_3-N[b] [µL]	MeOH [µL]	Diklofenak (MeOH'de çözünmüş)[c] [µL]
Kontrol kültürü	10	120[d]	-	60	675	150	50	-
	20	120[e]	-	60	675	150	50	-
	40	120[f]	-	60	675	150	50	-
Diklofenak aklime kültür	10	-	120[g]	60	675	150	-	50
	20	-	120[h]	60	675	150	-	50
	40	-	120[i]	60	675	150	-	50

[a]200 + 10 g/L sırasıyla glukoz ve Maya Ekstraktı; [b]60 g/L stok NO_3-N ($NaNO_3$); [c]36 mg/L Diklofenak (MeOH'de çözünmüş); [d]10 gün çamur yaşında işletilen kontrol kültürü ; [e]20 gün çamur yaşında işletilen kontrol kültürü; [f]40 gün çamur yaşında işletilen kontrol kültürü; [g]10 gün çamur yaşında işletilen Diklofenak'a aklime kültür; [h]20 gün çamur yaşında işletilen Diklofenak'a aklime kültür; [i]40 gün çamur yaşında işletilen Diklofenak'a aklime kültür

3.2.7 ORP

ORP ölçümleri, pH probu yerine ORP probu (Orion) takılarak pH/mV metre (Thermo Orion) ile yürütüldü. pH/mV metre ve ORP elektrodu, ORP referans çözeltisi (1M ferrous ammonia sulphate, 0,1M ferric ammonium sulphate, and 1M sulfuric acid) kullanılarak periyodik olarak kalibre edilmiştir. Tüm ölçümlerde ORP referans çözeltisinin teorik değeri (455 mV at 25^{o}C) ile pH/mV metrede okunan değer arasındaki fark dikkate alınmıştır. Elektrot, her ölçümden önce distile su ile yıkanıp, kurulanmıştır. Ölçümler, elektrot şişeye daldırıldığında numune taşırırtılarak

ve numunenin hiçbir şekilde hava ile temas etmemesini sağlayarak yapılmıştır. Ekranda 'Ready' işareti belirdikten sonra sonuç not edilmiştir.

3.2.8 Toplam gaz üretimi

Gaz ölçümü 0 ila 7000 mbar arasında ölçüm yapabilen bir manometre (Lutran, PM-9107) kullanılarak yapılmıştır (Şekil 3.4). Mbar biriminde cihaz tarafından ölçülen gaz üretimi Denklem 3.1 kullanılarak mL birimine çevrilmiştir.

$$P\ (mL) = \frac{P\ (mbar) * V_h \times V^0 \times 10^6}{R \times T} \qquad (3.1)$$

V_h: Reaktördeki üst boşluk hacmi (L),

V^0: İlgili sıcaklıktaki molar hacim(K),

R : İdeal gaz katsayısı (L.atm/mol.K)

T: Sıcaklık (K)



Şekil 3.5 : Manometre.

Gaz kromotagrafisi (GC)

Alev iyonlaştırma dedektörü (FID)

Asetik, propiyonik, bütirik, izobütirik, valerik, izovalerik asit gibi uçucu yağ asitlerinin (UYA) ölçümleri Agilent GC 6890 model FID dedektörüne sahip gaz kromotograf ile yapılmıştır.

UYA analizi için enjeksiyon girişi ve detektör sıcaklığı, sırasıyla 230 ° C ve 250 ° C olmalıdır. Fırın sıcaklığı 5 dakikada 100°C'ye daha sonra 160°C'ye ulaşır. Bu sıcaklıkta 5 dakika kaldıktan sonra 3 dakika içinde 230°C'de sabitlenir. Taşıyıcı gaz olarak kullanılan helyum kolonda 4 mL/min hızında ilerler.

UYA analizlerinde 0,22 μm gözenek çaplı filtrelerden süzülen 1,6 mL numune 2 ml'lik viale alınır ve 20 μL fosforik asit (10N) üzerine ilave edilir. Kapağı kapatılan vial GC'nin haznesine yerleştirilir ve GC'de UYA ölçümü yapılır.

Isıl iletkenlik dedektörü

Gaz kompozisyonu iki kolon ve iki ısıl iletkenlik detektöründen oluşan gaz kromotografı ile tespit edilmiştir. Azot gazı CPT530 kolonu (Agilent Technologies) ile; karbon dioksit gazı HP-PLOT/Q kolonu (Agilent Technologies) ile ayırt edilmiştir. İki kolonda da 6 mL/min akış hızıyla helyum taşıyıcı gaz olarak kullanılmıştır. Enjeksiyon 150^{o}C'de dedektör sıcaklığı 150^{o}C'ye sabitlenince yapılmaktadır. Gaz analizi reaktörden enjektör ile alınan 100 μL gazın GC haznesine enjekte edilmesiyle yapılmaktadır.

3.2.9 Toplam kjehldahl azotu (TKN)

Çizelge 3.7 ye göre belirlenen numune hacmi tam karışımdan alınarak TKN balonu içerisine konulur. İçerisine 2-3 adet cam silikat boncuk atılır. Numune hacmi 300 ml olacak şekilde üzerine distile su eklenir. Üzerine 50 ml hazım ayıracı eklenerek önceden ısıtılmış balon parçalama ünitesine takılır. Yaklaşık 1 saat sonunda balon içerisinden çıkan beyaz dumanların kaybolması ile birlikte balon içerisindeki numune şeffaf ve hafif yeşil rengini alır. Parçalama ünitesi kapatılarak numunenin soğuması beklenir. Soğuyan balon alınarak üzerine 300 ml distile su eklenir. Balon ağzı folyo ile kapatılarak balonun dibindeki katı karıştırılır ve distile suda çözdürülür.

Bir erlene 50 ml indikatörlü borik asit çözeltisi konulur ve distilasyon ünitesi çıkışına yerleştirilir. Bir önceki adımda distile su içerisinde çözdürülen katı üzerine 50 ml nötralizasyon çözeltisi çeker ocak altında ilave edilir. Balon daha sonra karıştırılmadan distilasyon ünitesine takılır. Erlen içerisindeki numune hacmi 250 ml olduğu anda distilasyon ünitesi kapatılarak erlen üniteden alınır. Distilasyon sonrası yeşil renk alan erlen sülfirik asit ile titrasyona sokularak açık mor rengi görülmesi beklenir. Rengin döndüğü an sarfiyat kaydedilerek TKN hesabı yapılır.

Çizelge 3.9: TKN için satandart metodlara göre numune hacimleri.

Organik-N [mg/L]	Numune Hacmi [mL]
0-1	500
1-10	250
10-20	100
20-50	50
50-100	25

3.2.10 Amonyak

Çizelge 3.8'e göre belirlenen numune hacmi tam karışımdan alınarak cam balonu içerisine konulur. İçerisine 2- 3 adet cam silikat boncuk atılır. Numune hacmi 500 ml olacak şekilde üzerine distile su eklenir. 50 ml borat tampon çözeltisi çeker ocak altında cam balona konulur ve ve pH 1N NaOH çözeltisi ile 9'a ayarlanır. Bir erlene 50 ml indikatörlü borik asit çözeltisi konulur ve distilasyon ünitesi çıkışına yerleştirilir. Balon daha sonra karıştırılmadan distilasyon ünitesine takılır. Erlen içerisindeki numune hacmi 250 ml olduğu anda distilasyon ünitesi kapatılarak erlen alınır.

Distilasyon sonrası yeşil renk alan erlen sülfirik asit ile titrasyona sokularak açık mor rengin görülmesi beklenir. Rengin döndüğü an sarfiyat kaydedilerek hesabı yapılır.

Çizelge 3.10: Amonyak için satandart metodlara göre numune hacimleri.

Amonyak [mg/L]	Numune Hacmi [mL]
5-10	500
10-20	100
20-50	50
50-100	25

3.2.11 Nitrit ve nitrat ölçümü

Nitrit (NO_2^-) ve nitrat (NO_3^-) numuneleri 0,22 μm'den süzüldükten sonra 500 μL'lik viallere (DIONEX Polyvial) çift distile su ile 1/5 veya 1/10 seyreltilerek

koyulduktan sonra Dionex ICS-1500 model iyon kromotogtafta ölçümler gerçekleştirilmiştir (APHA, 2010).

3.2.12 Toplam fosfor

Kaynama balonu içerisine 5 ml hacimde numune konularak içerisine cam silikat boncuk atılır. Daha sonra numune üzerine 5 ml nitrik asit otomatik pipet ile konularak balon sete yerleştirilir. Isıtıcılar açılarak balon içeriği 1ml kalıncaya kadar beklenilir. Numune hacmi 1 ml kalmaya yakın ısıtıcılar kapatılır ve soğumaya bırakılır. Soğuyan balon içerisine 20 ml distile su konulur. Üzerine 1-2 damla fenolftalein ekledikten sonra renk pembeye dönünceye kadar 6 N sodyum hidroksit eklenir. Daha sonra pembeye dönen balon içeriğine şeffafa dönünceye kadar kuvvetli asit çözeltisi ilave edilir. Balon içeriğini kaba filtrelerden süzerek 100 ml hacimli balon jojelere alınır ve numune son hacmi distile su ile 100 ml'ye tamamlanır.

Balon jojelere alınan işlemden geçmiş numuneler içerisindeki fosfat miktarı spektrofotometre ile ölçülür. Bunun için ise ortofosfat ile amonyumfosfomolibdat kompleksi oluşturan amonyum molibdat kimyasalı kullanılır.

100ml balon jojeler içerisine 4ml amonyum molibdat eklenir ve balon joje iyice karıştırılır. Ardından 0.5ml kalay klorür eklenerek 10dk beklenilir ve hemen ölçüm yapılır. Yöntemde önemli olan kalay klorür eklenmesinden sonra oluşan mavi rengin 10. dakikada en şiddetli rengi göstermesidir. 10 dakika sonrasında ölçüm için 2 dakika sure vardır. Daha sonra mavi renk şiddetini kaybederek azalmaya başlar.

Ölçümde kullanılan spektrofotometrenin ise ölçümden en az yarım saat once açılması ve ısınması sağlanılmalıdır. Ayrıca ölçüm öncesi numunelerle yapılan işlem deneyler sırasında kullanılan distile su ile yapılmalıdır. Spektrofotometre 690 nm de mavi rengi absorblayacağından ölçümler 690 nm de yapılmalıdır.

3.2.13 Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ)

Tam karışımdan 2,5 ml numune otomatik pipet yardımı ile alınıp KOİ tüplerine konulur. Tüplere konulmuş olan numune üzerine 1,5 ml dikromat çözeltisi ilave edilir. Sonrasında tüplere çeker ocak altında 3,5 ml gümüşlü sülfirik asit ilave edilir. Tüpler 150 derecedeki ısıtıcıya yerleştirilerek 2 saat beklenir.

2 saat sonunda tüpler ısıtıcıdan alınarak soğuması sağlanır. Soğuma sonrası içerisine 2 damla ferroin indikatörü damlatılır. İndikatör ile rengi mavi-yeşile dönen sıvının

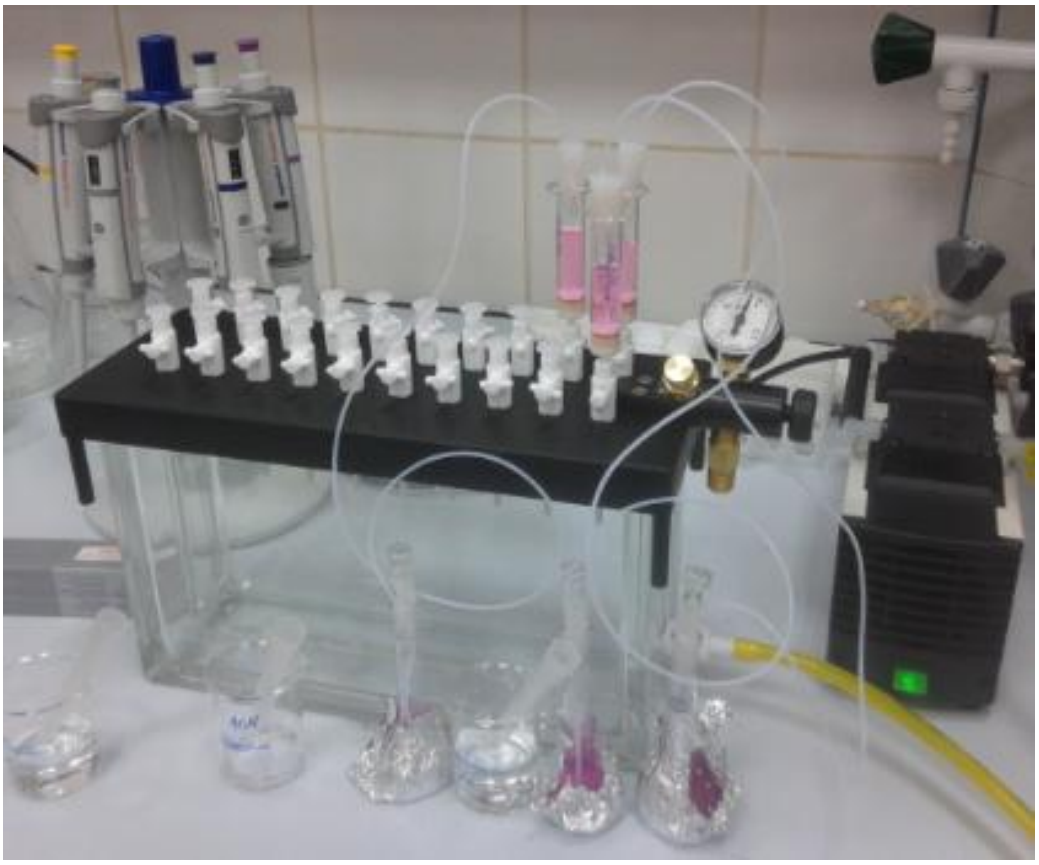
rengi kırmızıya dönünceye kadar demir amonyum ile titre edilir. Rengin döndüğü andaki sarfiyat kayıt edilerek KOİ hesabı yapılır.

Çözünmüş KOİ ise KOİ ile aynı temel adımlara sahiptir. Ancak çözünmüş KOİ deneyinde numune 0,45 µmlik süzülmüş numune ile gerçekleştirilir.

3.2.14 Diklofenak ölçümü

Sıvı fazda diklofenak ölçümü

Sıvı fazda diklofenak ölçümü üç adımda gerçekleşmektedir. Birinci adım olan katı faz ekstraksiyonda(SPE) kartuşta tutulan diklofenak'ın çözücü ile ayrılması sağlanmaktadır. Ayrıca diklofenak konsantrasyonu ng/L ya da düsük µg/L seviyelerinde olduğu için numunelerin konsantre edilmesi, aynı zamanda SPE ile mümkün olduğunca safsızlıklardan arındırılması sağlanmaktadır. İkinci adımda çözücü buharlaştırma yöntemi ile uzaklaştırılmıştır. Üçüncü adımda ise diklofenak analizi Thermo Accela sıvı kromatografa (LC) bağlı Thermo Quantum Access tandem MS (MS-MS) kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 3.6 : Katı faz ekstraksiyon.

Katı faz ekstraksiyon için 20 kartuş girişi olan vakum düzeneği (VocMaster, Biotage) kullanılmaktadır. Oasis HLB markalı kartuşlar (6 cc, 200 mg; Waters, Millford) vakum düzeneğine Şekil 3.5'deki gibi yerleştirilir.



Şekil 3.7 : Turbovap.

Kartuştan geçirilecek numune hacmine numune içinde bulunan diklofenak miktarına göre karar verilmektedir. Kartuştan geçirilecek olan numuneler 0,22 µm PVDF filtreden süzülmüş olmalıdır. Ayrıca LC-MS/MS ölçümü için numunelere standard olarak d_4-diklofenak (izotopik olarak işaretlenmiş diklofenak) ilave edilmektedir.

Öncelikle kartuşlar numunelerin geçişinden önce 5 + 5 mL asetonitril (Merck), 5 mL metanol (Merck) ve 5 mL distile su (DI) (Merck) ile şartlandırılmaktadır. Numune içinde bulunabilecek tahmini diklofenak konsantrasyonuna göre belirlenen hacimde numune kartuşa eklenerek akıma ara vermeden 3.5 mL/dakika hızında kartuştan geçirilmektedir. Numune geçişinden sonra 5 mL distile su kartuşlardan geçirilip, vakum altında kartuşlar 60 dakika tutulmaktadır. Daha sonra kartuştaki diklofenak 2 mL aseton ve 2 mL metanol ile kartuştan ayrıştırılmaktadır.

Turbovap tüpünde kalan diklofenak 1 mL metanol–su (10:90, v/v) karışımı ile yeniden çözülüp, 0,22 µm filtreden süzülüp viale alınarak LC-MS/MS de ölçümü yapılmaktadır.

3.2.15 Çamur fazında diklofenak ölçümü

Freeze dry (ThermoSavant, Modulyo D, ABD) kullanılarak lipofiliye edildikten sonra 0,1 g'ı tartılan çamur numunesi teflon santrifüj tüpüne konulur ve üzerine 10 mL metanol-aseton karışımı (1:1, v/v) eklenir. Ayrıca LC-MS/MS ölçümü için standard olarak d_4-diklofenak (izotopik olarak işaretlenmiş diklofenak) ilave edilir. Diklofenak'ın çamur fazından çözücü karışımına geçişini sağlamak için numuneler ultrasonic banyoda(Intersonik, MIN12) 10 dakika süre ile tutulur. Ultrasonik banyodan sonra numunelere 9000 rpm'de 15 dakika sanrifüj işlemi uygulanır. Santrifüj işleminden sonra numunelerın sıvı fazı alınır ve tekrar üzerine 10 mL metanol-aseton karışımı (1:1, v/v) eklenip numuneler ultrasonic banyoda 10 dakika süre ile tutulur. Numuneler tekrar santrifüj işlemine tabi tutulup üst fazları alınır.

Birinci ve ikinci üst fazlar birleştirilerek buharlaştırma tüpüne alınır ve 45^{o}C de buharlaştırıcıda (Heidolph, Laborota 4000) kurutulur. Kurutmadan sonra tüpte kalan numune 2 mL metanol aseton karışımı ve 18 mL su ile çözülür ve elde edilen karışıma sıvı fazda diklofenak ölçüm prosedürü uygulanır.



Şekil 3.8 : Ultrasonik banyo.

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

4.1 Atıksu Arıtma Tesisinde Karakterizasyon ve Diklofenak Giderimi

4.1.1 Yaz numunesi

Konvansiyonel parametreler

Diklofenak giderimi ve atıksu karakterizasyonu kapsamında, yaz mevsimi kosullarını ve kurak hava debisini karakterize etmek için 2 Temmuz 2012 tarihinde atıksu arıtma tesisinden giriş ve çıkış akımlarından 24 saatlik kompozit numuneler olmak üzere toplam 12 noktadan numuneler alınmıştır. Alınan atıksu numunelerinde diklofenak analizi ve atıksu konvansiyonel karakterizasyonu için pH, AKM, UAKM, TKN, NH_3-N, TKOİ, ÇKOİ, TP, TOK, ÇOK, NO_3-N ve NO_2-N analizleri de yürütülmüştür. Konvansiyonel karakterizasyon sonuçlarına göre atıksu arıtma tesisi için yaz aylarını temsil edici özellikte alınan numunelerde kirletici parametrelerin ünite bazında konsantrsayonları Çizelge 4.1'de gösterilmektedir.

Atıksu arıtma tesis giriş akımından alınan 24 saatlik kompozit numunede 485±20 mg/L olarak ölçülen toplam TKOİ konsantrasyonu yine 24 saatlik kompozit numune olarak alınan atıksu arıtma tesisi çıkış akımında 30 mg/L'nin altında ölçülerek ≥%94 oranında bir giderim verimi sağlandığı görülmüştür. Ayrıca yine 24 saatlik kompozit arıtma tesisi giriş ve çıkış akımlarında ölçüm yapılarak, ÇKOİ konsantrasyonu 125±5 mg/L den tesis çıkışında 30 mg/L'nin altına düşürülerek % 76'dan fazla bir giderim verimi elde edilmiştir. Tesisten alınan ünite bazındaki anlık numunelere göre; kum tutucu çıkışında (arıtma tesisi girişi) sırasıyla 385±10 ve 150±20 mg/L değerlerinde toplam ve ÇKOİ konsantrasyonları belirlenmiştir. Karbon giderimi aktif çamur sistemi boyunca (havalandırma havuzları ve son çökeltme havuzu) biyololojik olarak sağlandığından toplam ve ÇKOİ konsantrasyonları son çökeltme havuzu anlık çıkış numunesinde 30 mg/L'nin altında ölçülmüş ve sırasıyla %92 ve %80 oranlarında giderim verimleri gözlenmiştir. Atıksu arıtma tesisi giriş akımından alınan 24 saatlik kompozit numunede 312±10 mg/L olarak ölçülen AKM konsantrasyonunun atıksu arıtma tesisi çıkış akımında 13±4 olarak ölçülmüştür.

Çizelge 4.1: Atıksu arıtma tesisinde yaz mevsimi için üniteler bazında konvansiyonel parametrelerin konsantrasyonları.

Numune	pH	AKM (mg/L)	UAKM (mg/L)	TOK (mg/L)	ÇOK (mg/L)	TKOİ (mg/L)	ÇKOİ (mg/L)	TKN (mg/L)	NH_3-N (mg/L)	TP (mg/L)	NO_3-N (mg/L)
Tesis Giriş[a]	7,59	312±10	247±15	155	55	485±20	125±5	70±1	62±0,2	7,8±1	0,03±0,05
Kum Tutucu[b]	7,61	183±3	156±2	102	50	385±10	150±20	70	48	7,3±11	0,03±0,05
Anaerobik Havuz[b]	7,08	3720±122	2370±75	690	14	2260±390	38±5	273±80	50±5	64±5	0,31±0,05
Anoksik Havuz[b]	6,94	7760±183	4627±110	2278±19 6	10	5889±770	≤30	400±38	24±2	165±3	0,03±0,05
Aerobik Havuz[b]	6,88	6550±481	4053±342	1186±8	10	3285±580	42±15	365±110	39±2	86±13	0,03±0,05
Son Çökeltme[b]	7,78	≤5	8±3	10	≤10	≤30	≤30	34	3	0,4±0,1	2,99±0,05
Kum Filtre[b]	7,37	≤5	≤5	≤10	≤10	≤30	≤30	5	≤1	0,8±0,02	0,05±0,05
Dezenfeksiyon[b]	7,73	≤5	≤5	≤10	≤10	≤30	≤30	16	≤1	0,8±0,3	0,05±0,05
Tesis Çıkış[a]	7,33	13±4	13±2	≤10	≤10	≤30	≤30	8	3,6	0,9±0,1	2,8±0,05

a: 24 saatlik kompozit numune; b:anlık numune.

Ayrıca yine kompozit numunelerde, giriş akımında 247±15 mg/L olan UAKM konsantrasyonu çıkış akımında 13±2 mg/L olarak ölçülmüştür. Böylece, tesis çıkışında AKM ve UAKM giderimleri sırasıyla %96 ve %95 olarak hesaplanmıştır. Tesisten alınan ünite bazındaki anlık numunelere göre ise; kum tutucu çıkışında sırasıyla 183±3 ve 156±2 mg/L değerlerinde AKM ve UAKM konsantrasyonları ölçülmüştür. Son çökeltme, kum filtre ve dezenfeksiyon ünitelerinin çıkış akımlarında her iki parametre de 5 mg/L değerinin altına düşmüş ve %97'den daha fazla giderim verimi hesaplanmıştır.

Giriş akımından alınan 24 saatlik kompozit numunenin TOK konsantrasyonu 155 mg/L iken çıkış akımında bu değer 10 mg/L'nin altında ölçülerek ≥%94 oranında bir giderim tespit edilmiştir. Ayrıca giriş akımında 55 mg/L olan ÇOK konsantrasyonu da çıkış akımında 10 mg/L'nin altına düşmekte ve giderim verimi ≥%82 olarak hesaplanmıştır. Tesisten alınan ünite bazındaki anlık numunelere göre ise; TOK ve ÇOK konsantrasyonları kum tutucu çıkışında sırasıyla 102 ve 50 mg/L değerlerinde tespit edilmiştir. Anaerobik ünite çıkışında ise ÇOK konsantrasyonu 14 mg/L değerine düşerek %72 oranında giderilmektedir.

Giriş akımından alınan 24 saatlik kompozit numunenin TKN ve NH_3-N konsantrasyonları sırasıyla 70±1 ve 62±0,2 mg/L olarak ölçülmüş böylece giriş akımındaki TKN'nin yaklaşık %89'unun amonyaktan kaynaklandığı görülmüştür. Çıkış akımında TKN konsantrasyonu 8 mg/L olarak ölçülerek % 89 oranında giderim sağlandığı görülmüştür. Ayrıca, giriş akımında 62,2±0.2 mg/L olarak ölçülen NH_3-N konsantrasyonu ise çıkış akımında 3,6 mg/L olarak ölçülmüş ve NH_3-N giderimi %94 olarak hesaplanmıştır. Giriş akımından alınan 24 saatlik kompozit numunede, 7,8±1 mg/L olan TP konsantrasyonunun çıkış akımında 0,9±0,1 mg/L değerine düşerek yaklaşık %85 oranında giderildiği görülmüştür. PO_4-P ise giriş ve çıkış 24 saatlik kompozit numunelerde ≤0,12±0,06 mg/L değerinde ölçülmüştür. Kum tutucu çıkışı esas alınarak tesisten alınan ünite bazındaki anlık numunelere göre TKN'nin yaklaşık %69'unun amonyaktan kaynaklandığı görülmektedir. Kum tutucu çıkışında sırasıyla 70 ve 48 mg/L değerlerinde TKN ve NH_3-N konsantrasyonları ölçülmüştür.

İleri biyolojik arıtım sonrasında, kum tutucu çıkış akımındaki değerler esas alındığında biyolojik üniteleri takiben gerçekleşen son çökeltme tankında TKN

konsantrasyonu 34 mg/L'ye düşerek %51 oranında, NH_3-N konsantrasyonu ise 3 mg/L değerine kadar azalarak %95 oranında giderilmiştir. Dezenfeksiyonun gerçekleştirildiği UV ünitesinin çıkış akımında TKN 16 mg/L, NH_3-N ise ≤ 1 mg/L olarak hesaplanmıştır. Böylece, dezenfeksiyon çıkışında TKN ve NH_3-N parametreleri açısından sırasıyla %77 ve ≥%98 oranlarında giderim verimleri elde edilmiştir.

Fosfor açısından sonuçlar değerlendirildiğinde ise; kum tutucu çıkışında sırasıyla 7,3±1 ve ≤0,12±0,06 mg/L değerlerinde TP ve PO4-P konsantrasyonları hesaplanmıştır. TP, son çökeltme çıkışında 0,4±0,1 mg/L konsantrasyonuna düşerek yaklaşık %93, kum filtre çıkışında 0,8±0,02 mg/L konsantrasyonuna düşerek yaklaşık %89 ve dezenfeksiyonun gerçekleştirildiği UV ünitesinin çıkış akımında ise 0,8±0,3 mg/L konsantrasyonuna düşerek yaklaşık %89 oranlarında giderilmiştir.

Kompozit numunelerde pH değerleri giriş ve çıkış akımlarında sırasıyla 7,59 ve 7,33 olarak ölçülmüştür. Tesisten temin edilen tüm numunelerin pH değerlerine bakıldığında; sonuçların nötr pH aralığına yakın olduğu ve özellikle biyolojik sistemler açısından tehlike arz edebilecek değerlerde olmadığı anlaşılmaktadır.

Diklofenak

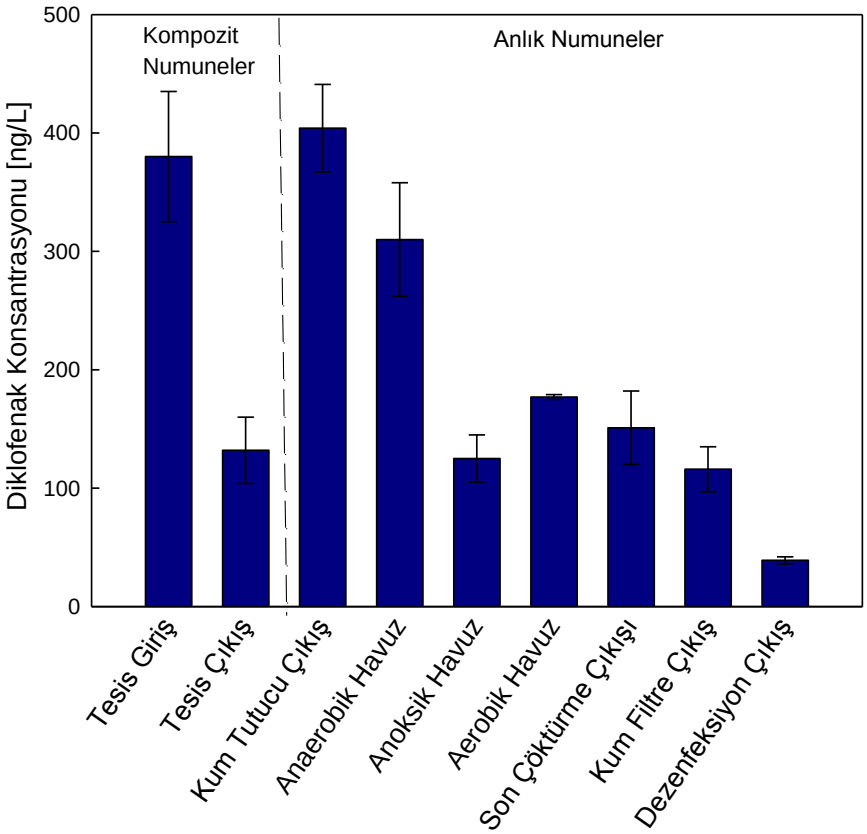
Diklofenak konsantrasyonu giriş akımından alınan 24 saatlik kompozit numune için 380±55 ng/L olarak ölçülmüştür. Anlık numune olarak alınan kum tutucu çıkış akımında bu değer tesis girişinden daha yüksek olarak 404±37 ng/L konsantrasyonunda tespit edilmiştir. Tesise gelen atıksularda yük dağılımının gün içinde değişim göstermesi nedeniyle anlık olarak alınan kum tutucu çıkışı numunesinin maksimum yük dağılımına denk geldiği ve bu nedenle 24 saatlik kompozit olarak alınan tesis girişinde ölçülen değerden yüksek çıktığı düşünülmektedir.

Tesis giriş ve çıkış akımlarından alınan 24 saatlik kompozit numuneler baz alınarak, diklofenak konsantrasyonu çıkış akımında 132±28 ng/L olarak ölçülmüş ve arıtma tesisi genelinde diklofenak giderim verimi % 65 olarak hesaplanmıştır.

Ünite bazında alınan anlık numuneler üzerinde yapılan ölçümlere göre ikincil (biyolojik) arıtma ünitelerinde diklofenak giderim verimi incelenmiştir. Şekil 4.1'de görüldüğü üzere kum tutucu çıkışında (aynı zamanda anaerobic havuz giriş akımı) ölçülen 404±37 ng/L diklofenak konsantrasyonu aerobik havuz akımında 177±2

ng/L olarak ölçülmüştür. Böylece biyolojik arıtma neticesinde diklofenak %58 oranında giderilmiştir. Sui ve diğ.(2010) tarafından yapılan bir çalışmada atıksu arıtma tesislerinde biyolojik arıtma ile %28 ila %53 arasında bir giderimin sağlandığı gözlemlenmiştir.

Kum tutucu çıkışında 404±37 ng/L olan diklofenak konsantrasyonu anaerobik ünite çıkışında 310±48 ng/L değerine düşmektedir. Anaerobik ve anoksik tanklarda ise sırasıyla %23 ve %60 giderim verimleri vardır. Kum filtre ve dezenfeksiyon ünitelerinin çıkışlarında diklofenak konsantrasyonları ise sırasıyla kum tutucu çıkış akımından itibaren 116±19 ng/L'ye düşerek %71 oranında ve 39±3 ng/L değerine kadar azalarak %90 oranında giderilmiştir. Fatta-Kassinos vd. (2011) tarafından yapılan çalışmada da, araştırılan atıksu arıtma tesisine benzer (anaerobik-aerobik-anoksik-A_2O konfigürasyonu) bir tesiste biyolojik arıtma ünitesinde %84 diklofenak giderimi rapor edilmiştir.



Şekil 4.1 : Atıksu arıtma tesisinde yaz dönemi diklofenak konsantrasyonları.

Tesisin giriş ve çıkış akımlarından alınan 24 saatlik kompozit numuneler baz alınarak yapılan hasaplamada %65 çıkan diklofenak giderim verimi anlık numuneler ile yapılan ölçümler neticesinde (kum tutucudan dezenfeksiyon ünitesi çıkışına kadar) %90 olarak hesaplanmıştır. Bunun nedeni tesiste 2009 yılında devreye giren II. Kademe'de yer alan kum filtre ve UV dezenfeksiyon ünitelerinin I. Kademe'de bulunmaması ve her iki kademenin atıksularının çıkış akımında birleşip deşarj edilmesidir.

Ünite bazında diklofenak giderim verimlerine bakıldığında hesaplanan %66'lık giderim verimi ile UV prosesinin, tesisteki arıtma üniteleri arasında en yüksek diklofenak giderim verimini sağladığı tespit edilmiştir. Halihazırda, ozonlama ve H_2O_2/UV sistemleri ile diklofenak'ın tamamen giderilebildiği literatürde de birçok çalışmada rapor edilmiştir (Vogna ve diğ., 2004; Hofmann ve diğ., 2007; Beltran ve diğ., 2009; Zimmermann ve diğ., 2011).

Atıksu arıtma tesisinden alınan numunelerde diklofenak bileşeninin çamur fazındaki durumunu incelemek için sıvı fazda gerçekleştirilen ölçümlerin yanısıra çamur fazında da diklofenak ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Çizelge 4.2' de belirtildiği gibi diklofenak'ın çamur fazındaki konsantrasyonunun ölçüm limitlerinin (<5 ng/g) altında kaldığı görülmektedir. Bu sonuçlara benzer şekilde Japonya'da bir atıksu arıtma tesisinden alınan çamur numunelerinde 6-29 ng/g seviyelerinde diklofenak gözlemlenmiştir(Matsua ve diğ, 2011). Ayrıca bir çok araştırmacı tarafından yapılan çalışmalarda diklofenak gideriminin çamurda birikme yöntemi ile değil de biyolojik bozunma ile sağlandığı belirtilmiştir (Nakada ve diğ., 2006; Jones ve diğ., 2005; Martin ve diğ., 2012).

Çizelge 4.2: Arıtma tesisi yaz dönemi çamur numunelerinde diklofenak konsantrasyonları.

Numune	Diklofenak (ng/g)
Anaerobik Havuz	< 5
Anoksik Havuz	< 5
Aerobik Havuz	< 5
Son Çökeltme Havuzu Çamuru	< 5
Santrifüj Çıkış Çamuru	< 5
Kurutma Çamuru	< 5

4.1.2 Sonbahar numunesi

Konvansiyonel parametreler

Diklofenak ve kirletici konsantrasyonlarının mevsimsel olarak değerlendirilebilmesi için sonbahar aylarını temsilen 17 Ekim 2012 tarihinde giriş ve çıkış akımlarından 24 saatlik kompozit numuneler alınmıştır. Alınan atıksu numunelerinde diklofenak analizi ve atıksu konvansiyonel karakterizasyonu için pH, AKM, UAKM, TKN, NH_3-N, TKOİ, ÇKOİ, TP, TOK, ÇOK, NO_3-N ve NO_2-N analizleri yürütülmüş ve sonuçlar Çizelge 4.3'te gösterilmiştir.

Arıtma tesisi giriş akımında TKOİ ve ÇKOİ konsantrasyonları sırasıyla 665±20 ve 180±5 mg/L olarak ölçülmüş ve tesis girişinde ÇKOİ/TKOİ oranı yaklaşık %27 olarak hesaplanmıştır. Çıkış akımında TKOİ konsantrasyonu 35±7 mg/L ölçülerek %95 oranında bir giderim verimi elde edilmiştir. Kompozit numunenin çıkış akımında ÇKOİ konsantrasyonu da 30 mg/L'nin altında ölçülerek tesis çıkışında %83'ten fazla bir giderim veriminin sağlandığı görülmüştür.

Çizelge 4.3: Atıksu arıtma tesisinde sonbahar mevsimi için üniteler bazında konvansiyonel parametrelerin giderim verimleri.

Parametre	Tesis Girişi	Tesis Çıkışı	Giderim [%]
pH	7,4	7,9	-
AKM (mg/L)	323 ± 38	13 ± 0,7	96
UAKM (mg/L)	255 ± 26	11 ± 0,7	95
TOK (mg/L)	360	≤ 10	≥97
ÇOK (mg/L)	43	18	58
TKOİ (mg/L)	665 ± 20	35 ± 7	95
ÇKOİ (mg/L)	180 ± 5	≤ 30	≥83
TKN (mg/L)	81 ± 11	7,8 ± 3,4	90
NH_3-N (mg/L)	55,3	7,5	86

TP (mg/L)	10,9 ± 2,7	1,75	84
PO_4-P (mg/L)	3,5±0,06	0,74±0,06	79
NO_3-N (mg/L)	0,49±0,05	1,71±0,05	-
NO_2-N (mg/L)	0,24±0,07	0,23±0,07	-

Tesis giriş akımında 323±38 ve 255±26 mg/L olarak ölçülen AKM ve UAKM konsantrasyonları tesis çıkış akımında 13±0,7 ve 11±0,7 mg/L olarak ölçülerek sırasıyla %96 ve %95 oranında giderimler sağlanmıştır. Kompozit numunelerde ölçülen TOK ve ÇOK parametrelerine göre, giriş akımından alınan numunenin TOK konsantrasyonu 360 mg/L iken çıkış akımında bu değer 10 mg/L'nin altına düşmektedir. Ayrıca, giriş akımında 43 mg/L olan ÇOK konsantrasyonu da çıkış akımında 18 mg/L'nin altına düşmektedir. Böylece, tesis çıkışında TOK ve ÇOK giderimleri sırasıyla ≥%97 ve ≥%58 olarak hesaplanmıştır.

Giriş akımından alınan 24 saatlik kompozit numunenin TKN ve NH_3-N konsantrasyonları sırasıyla 81±11 ve 55,3 mg/L olarak ölçülmüş böylece giriş akımındaki TKN'nin yaklaşık %69'unun amonyaktan kaynaklandığı görülmüştür. Çıkış akımında TKN konsantrasyonu 8 mg/L olarak ölçülerek % 89 oranında giderim sağlandığı görülmüştür. Ayrıca, giriş akımında 7,8±3,4 mg/L olarak ölçülen NH_3-N konsantrasyonu ise çıkış akımında 7,5 mg/L olarak ölçülmüş ve NH_3-N giderimi %94 olarak hesaplanmıştır. Giriş akımından alınan 24 saatlik kompozit numunede, 10,9 ± 2,7mg/L olan TP konsantrasyonunun çıkış akımında 1,75 mg/L değerine düşerek yaklaşık %84 oranında giderildiği görülmüştür.

Diklofenak

Tesis giriş ve çıkış akımlarından alınan 24 saatlik kompozit numunelere göre tesis girişinde 1005±190 ng/L olarak ölçülen diklofenak konsantrasyonu çıkış akımında 456±37 ng/L olarak olarak ölçülmüş ve arıtma tesisi genelinde diklofenak giderim verimi sonbahar mevsimi için % 55 olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.4).

Çizelge 4.4: Atıksu arıtma tesisinde kış dönemi diklofenak konsantrasyonları.

Numune	Ortalama (ng/L)	Std Sapma (ng/L)	Giderim (%)
Tesis Giriş	1005	190	-
Tesis Çıkış	456	37	55

Atıksu arıtma tesisinde yaz ve sonbaharda alınan numunelerde giriş akımında sırasıyla 380±55 ng/L ve 1005±190 ng/L diklofenak bulunduğu belirlenmiştir. Sonbahar mevsiminde yaz mevsimine oranla daha yüksek miktarda ölçülen diklofenak konsantrasyonu havaların soğuması neticesinde artan hastalık oranları ve buna bağlı ilaç tüketimleri ile açıklanabilir. Bu değerlerin, İngiltere'de 107-981 ng/L (Zhou ve diğ. 2009), İsveç'de 100-409 ng/L (Zorita ve diğ., 2009), Fransa'da 106-4110 ng/L (Miege ve diğ., 2009), İspanya'da 25-7000 ng/L (Gomez ve diğ., 2007; Gros ve diğ., 2009; Pedrouzo ve diğ., 2011), Japonya'da 360-700 ng/L (Matsuo ve diğ., 2011), Çin'de 112-438 ng/L (Sui ve diğ., 2011) olarak rapor edilen atıksu arıtma tesisi girişlerindeki diklofenak konsantrasyonu aralıklarına denk geldiği görülmektedir.

4.1.3 Kış numunesi

Konvansiyonel parametreler

Atıksu arıtma tesisindenden giris ve çıkış akınlarınn 24 saatlik kompozit numuneler olmak üzere toplam 11 noktadan 29 Ocak 2013 tarihinde kış aylarını temsil edici nitelikte numuneler alınmıştır ve ölçüm sonuçları Çizelge 4.5'te sunulmaktadır.

Arıtma tesisi giriş akımında TKOİ ve ÇKOİ konsantrasyonları sırasıyla 350±3 ve 55±2 mg/L olarak ölçülmüş ve tesis girişinde ÇKOİ/TKOİ oranı yaklaşık %16 olarak hesaplanmıştır. Çıkış akımında TKOİ konsantrasyonu 30 mg/L'nin altında ölçülerek ≥%91 oranında bir giderim verimi elde edilmiştir. Kompozit numunenin çıkış akımında ÇKOİ konsantrasyonu da 30 mg/L'nin altında ölçülerek tesis çıkışında %67'den fazla bir giderim veriminin sağlandığı görülmüştür. Tesisten alınan ünite bazındaki anlık numunelere göre; kum tutucu çıkışında (arıtma tesisi girişi) sırasıyla 350±19 ve 122±6 mg/L değerlerinde toplam ve ÇKOİ konsantrasyonları belirlenmiştir. Anaerobik, anoksik, aerobik, son çökeltme üniteleri çıkışlarında ÇKOİ konsantrasyonları 30 mg/L'nin altında ölçülerek %75'in üzerinde giderim verimleri

gözlenmiştir. Kum filtresi ve dezenfeksiyon çıkışlarından alınan anlık numunelere göre; TKOİ giderimleri ≥%91, ÇKOİ giderimleri ise ≥%75 olarak ölçülmüştür.

24 saatlik kompozit numunelere göre tesis giriş akımında 94±2,4 ve 67±5 mg/L olarak ölçülen AKM ve UAKM konsantrasyonları tesis çıkış akımında ≤5 mg/L olarak ölçülerek sırasıyla ≥%94 ve %93 oranında giderimler sağlanmıştır. Tesisten alınan ünite bazındaki anlık numunelere göre ise; kum tutucu çıkışında sırasıyla 83±5 ve 62±7 mg/L değerlerinde AKM ve UAKM konsantrasyonları hesaplanmıştır. Son çökeltme ünitesinin çıkış akımında ise her iki parametre 5 mg/L değerinin altına düşmüş; kum tutucu çıkışı (arıtma tesisi girişi) ve kum filtre çıkışı esas alınarak yapılan hesaplamalarda AKM ve UAKM giderim verimleri sırasıyla yaklaşık %92 ve %90 oranlarında hesaplanmıştır.

Giriş akımından alınan 24 saatlik kompozit numunenin TOK konsantrasyonu 49±1 mg/L iken çıkış akımında bu değer 10 mg/L'nin altında ölçülerek ≥%80 oranında bir giderim tespit edilmiştir. Ayrıca giriş akımında 21±0,1 mg/L olan ÇOK konsantrasyonu da çıkış akımında 10 mg/L'nin altına düşmekte ve giderim verimi ≥%52 olarak hesaplanmıştır. Tesisten alınan ünite bazındaki anlık numunelere göre ise; TOK ve ÇOK konsantrasyonları kum tutucu çıkışında sırasıyla 41±0,13 ve 21±0,5 mg/L değerlerinde tespit edilmiştir. Kum filtresi çıkışından alınan anlık numunelere göre; TOK ve ÇOK giderimi sırasıyla ≥%76 ve ≥%50 olarak ölçülmüştür.

Kış dönemine ait 24 saatlik kompozit numuneye göre giriş akımındaki TKN'nin yaklaşık %62'sinin amonyak azotundan kaynaklandığı görülmektedir. Giriş akımında 24 saatlik kompozit numunede TKN ve NH_3-N konsantrasyonları sırasıyla 26±2,3 ve 16 mg/L olarak ölçülmüştür. Tesis çıkış akımında TKN konsantrasyonu ≤5 mg/L olarak ölçülerek TKN giderim verimi ≥%80 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca NH_3-N konsantrasyonu tesis çıkış akımında 5 mg/L'nin altında ölçülerek %69'un üsteünde bir giderim verimi tespit edilmiştir. Tesiste 24 saatlik kompozit numunelerde nitrit ve nitrat azotu parametreleri değerlendirildiğinde; giriş akımında sırasıyla yaklaşık 1,07 mg/L ve 3,27 mg/L NO_2-N ve NO_3-N konsantrasyonları okunmuştur. NO_3-N konsantrasyonu ise çıkış akımında yaklaşık 9,12 mg/L değerine artmıştır.

Çizelge 4.5: Atıksu arıtma tesisinde kış mevsimi için üniteler bazında konvansiyonel parametrelerin konsantrasyonları.

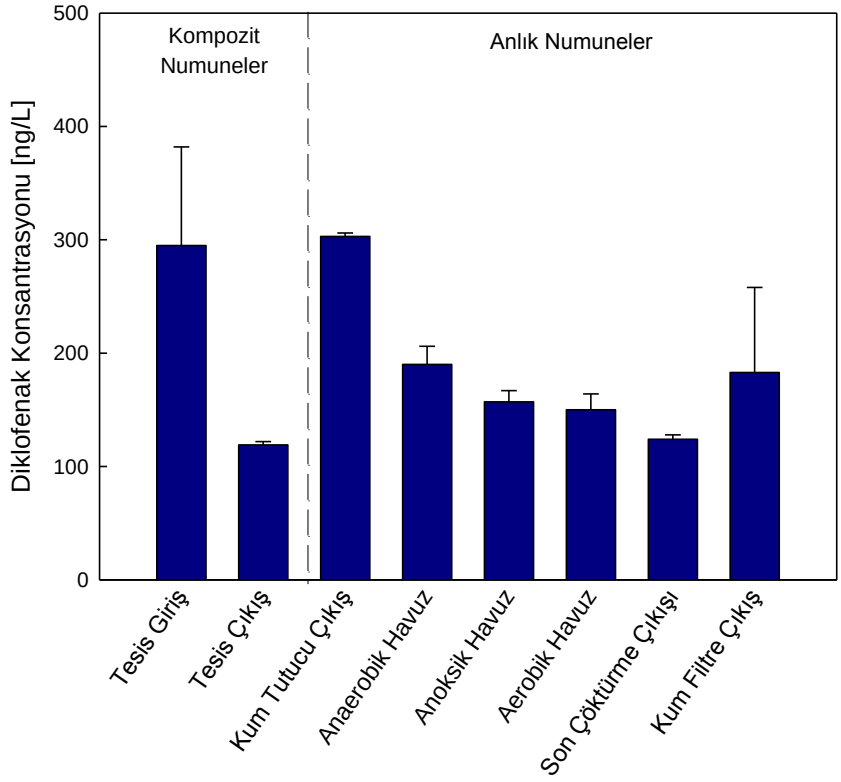
Numune	pH	AKM (mg/L)	UAKM (mg/L)	TOK (mg/L)	ÇOK (mg/L)	TKOİ (mg/L)	ÇKOİ (mg/L)	TKN (mg/L)	NH_3-N (mg/L)	TP (mg/L)	NO_3-N (mg/L)
Tesis Giriş[a]	7,6	95±2,4	67±5	49±1,2	21±0,1	350±3	55±2	26±2,3	16	3±0,02	3,27±0,05
Kum Tutucu[b]	8	83±5	62±7	41±0,13	21±0,5	305±40	50±6	32±1,6	20	3,5±0,4	5,06±0,05
Anaerobik Havuz[b]	6,9	5170±156	3180±226	1315±16 4	12±0,8	3000±100	≤30	231±77	8,5	31±7,5	2,58±0,05
Anoksik Havuz[b]	6,6	5020±85	3130±42	1616±82	12±0,4	4115±295	≤30	325	≤5	30±0,1	≤0,03±0,05
Aerobik Havuz[b]	6,6	5230±184	3280±85	1500±69	17±0,2	4535±100	35±4	259	≤5	26±25	3,54±0,05
Son Çökeltme[b]	6,8	≤5	≤5	≤10	≤10	≤30	≤30	≤5	≤5	1,2±0,4	4,08±0,05
Kum Filtre[b]	6,8	7	6	≤10	≤10	≤30	≤30	≤5	≤5	0,97±0,1	2,49±0,05
Dezenfeksiyon[b]	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a
Tesis Çıkış[a]	7,4	≤5	≤5	≤10	≤10	≤30	≤30	≤5	≤5	0,8±0,03	9,12±0,05

a: 24 saatlik kompozit numune; b:anlık numune; n.a: numune alınmadı.

Giriş akımından alınan 24 saatlik kompozit numunede, yaklaşık 3 mg/L olan TP konsantrasyonunun çıkış akımında yaklaşık 0,8 mg/L değerine düşerek %73 oranında giderildiği görülmüştür. PO_4-P ise giriş ve çıkış 24 saatlik kompozit numunelerde sırasıyla 1,63 mg/L ve ≤0,12±0,06 mg/L değerinde ölçülmüştür. Tesisten alınan ünite bazındaki anlık numunelere göre kum tutucu çıkışında TKN ve NH_3-N konsantrasyonları sırasıyla yaklaşık 32 ve 20 mg/L olarak ölçülmüş ve TKN'nin yaklaşık %63'ünün amonyaktan kaynaklandığı görülmüştür. Ayrıca, kum tutucu çıkış akımındaki değerler esas alındığında biyolojik üniteleri takiben gerçekleşen son çökeltme tankı ve kum filtresi çıkış akımlarında TKN konsantrasyonu ≤5 mg/L'ye düşerek ≥%84 oranında, NH_3-N konsantrasyonu da her iki ünite çıkışında 5 mg/L değerinin altına düşerek ≥%75 oranında giderilmiştir. Nitrit ve nitrat azotları açısından sonuçlar değerlendirildiğinde ise; kum tutucu çıkışında sırasıyla 0,80±0,07 ve 5,06±0,05 mg/L değerlerinde NO_2-N ve NO_3-N konsantrasyonları hesaplanmıştır. NO_3-N son çökeltme çıkışında 4,08±0,05 mg/L, kum filtre çıkışında ise 2,49±0,05 mg/L olarak ölçülmüştür. Böylece, kum tutucu ve kum filtre çıkışları esas alındığında NO_3 azotunun yaklaşık %51 oranında giderildiği gözlenmiştir. Kum tutucu çıkışında 0,8 mg/L olan NO_2-N ise, kum filtre çıkışında ≤0,05±0,07 mg/L konsantrasyonunda okunmuştur. Fosfor açısından sonuçlar değerlendirildiğinde ise; kum tutucu çıkışında sırasıyla 3,5±0,4 ve 2,33±0,06 mg/L değerlerinde TP ve PO_4-P konsantrasyonları hesaplanmıştır. TP, son çökeltme çıkışında 1,2±0,4 mg/L konsantrasyonuna düşerek yaklaşık %65, kum filtre çıkışında ise 1 mg/L değerinin altına düşerek yaklaşık %72 oranlarında giderilmiştir.

Diklofenak

Tesis giriş ve çıkış akımlarından alınan 24 saatlik kompozit numuneler üzerinde yapılan ölçümlere göre tesis giriş akımında 295±87 ng/L olarak ölçülen diklofenak konsantrasyonu çıkış akımında 11±3 ng/L olarak olarak ölçülmüş ve arıtma tesisi genelinde diklofenak giderim verimi sonbahar mevsimi için % 60 olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.2). Elde edilen sonuçlara benzer şekilde İspanya'da bulunan aktif çamur sistemi ile işletilen bir atıksu arıtma sisteminde diklofenak giderimi %62 olarak rapor edilmiştir (Matamoros ve diğ., 2013).



Şekil 4.2 : Atıksu arıtma tesisinde kış dönemi diklofenak konsantrasyonları.

Ünite bazında alınan anlık numuneler üzerinde yapılan ölçümlere göre ikincil (biyolojik) arıtma ünitelerinde diklofenak giderim verimi incelenmiş ve birbirini takip eden arıtma ünitelerindeki çıkış konsantrasyonlarına bakıldığında ise genel olarak diklofenak'ın her ünitede belirli bir miktarda giderildiği görülmüştür. Kum tutucu çıkışında (aynı zamanda anaerobik havuz giriş akımı) ölçülen 303±3 ng/L diklofenak konsantrasyonu aerobik havuz akımında 150±14 ng/L olarak ölçülmüştür. Böylece biyolojik arıtma neticesinde diklofenak %50 oranında giderilmiştir. Ayrıca, kum tutucu çıkış akımındaki değerler esas alındığında, biyolojik üniteleri takip eden son çökeltme tankında diklofenak konsantrasyonu 124±4 ng/L'ye düşerek toplam verim %59 değerine ulaşmış, kum filtre ünitesinin çıkışında ise 183±75 ng/L okunarak giriş değerine göre toplam %40 oranında giderilmiştir. Kış dönemini temsilen alınan tarihte, atıksu arıtma tesisindeki UV ünitesinin çalışmamasından dolayı, UV dezenfeksiyon ünitesi çıkış akımından numune alınamamıştır. Bu sebeple, bu ünitenin çıkışındaki diklofenak giderimi değerlendirilememiştir.

Atıksu arıtma tesisinin çeşitli noktalarından kış döneminde alınan atıksu numununelerinde yapılan Diklofenak ve konvansiyonel parametre ölçümlerinin sonuçlarına göre kış mevsimi değerleri diğer mevsimlere göre daha düşük olarak ölçülmüştür. Bunu nedeni kışın alınan numunenin kurak hava koşullarında alınmasına rağmen bütün kış mevsimi boyunca süregelen yağışlardan dolayı tesise gelen giriş akımının kış mevsimi süresince seyrelmesidir.

4.1.4 İlkbahar numunesi

Konvansiyonel parametreler

Atıksu arıtma tesisinden ilkbahar dönemini temsilen 21 Mayıs 2013 tarihinde numuneler alınmıştır ve konvansiyonel parametrelerin ölçüm sonuçları Çizelge 4.6'da listelenmiştir. Kış mevsimini karakterize etmek için numunelerin alındığı tarihte atıksu arıtma tesisindeki UV ünitesi çalışmadığı ve bu sebeple dezenfeksiyon ünitesi çıkış akımından numune alınamadığı için ilkbahar döneminde arıtma tesisinden 24 saatlik kompozit giriş ve çıkış numunelerinin yanısıra üniteler bazında anlık numuneler de alınmıştır.

Yapılan ölçümlere göre 24 saatlik kompozit numunelere göre tesis girişinde ÇKOİ/TKOİ oranı yaklaşık %21 olarak gözlenmiştir. Atıksu arıtma tesis giriş akımından alınan 24 saatlik kompozit numunede 762±10 mg/L olarak ölçülen toplam TKOİ konsantrasyonu yine 24 saatlik kompozit numune olarak alınan atıksu arıtma tesisi çıkış akımında 30 mg/L'nin altında ölçülerek ≥%96 oranında giderim verimi sağlandığı görülmüştür. Ayrıca yine 24 saatlik kompozit numune olarak alınan arıtma tesisi giriş ve çıkış akımlarında ölçüm yapılarak, ÇKOİ konsantrasyonu 159±2 mg/L den tesis çıkışında 30 mg/L nin altına düşürülerek % 81'dan fazla bir giderim verimi elde edilmiştir. Tesisten alınan ünite bazındaki anlık numunelere göre; kum tutucu çıkışında (arıtma tesisi girişi) sırasıyla 350±19 ve 122±6 mg/L değerlerinde sırasıyla toplam ve ÇKOİ konsantrasyonları belirlenmiştir. Karbon giderimi aktif çamur sistemi boyunca (havalandırma havuzları ve son çökeltme havuzu) biyololojik olarak sağlandığından toplam ve ÇKOİ konsantrasyonları son çökeltme havuzu anlık çıkış numunesinde 30 mg/L'nin altında ölçülmüş ve sırasıyla %91 ve %75 oranlarında giderim verimleri gözlenmiştir.

Çizelge 4.6: Atıksu arıtma tesisinde ilkbahar mevsimi için üniteler bazında konvansiyonel parametrelerin konsantrasyonları.

Numune	pH	AKM (mg/L)	UAKM (mg/L)	TKOİ (mg/L)	ÇKOİ (mg/L)	TKN (mg/L)	NH_3-N (mg/L)	TP (mg/L)	PO_4-P (mg/L)	NO_3-N (mg/L)
Tesis Giriş[a]	7,47	327±25	255±21	762±10	159±2	73±5,5	50	11±2,6	2,53	0,56±0,05
Kum Tutucu[b]	7,59	190±7	163±4	350±19	122±6	73±8	52	9,5±1,6	2,99±0,06	0,24±0,05
Anaerobik Havuz[b]	7,01	6170±99	3860±85	4315	≤30	404±7	38	46±5	18,7±0,05	0,24±0,05
Anoksik Havuz[b]	6,93	7500±57	4650±99	5125±381	≤30	469±15	11	46±11	4,13±0,04	0,42±0,05
Aerobik Havuz[b]	7	8270±156	5090±156	4855	≤30	471	31	48±7	≤0,12±0,06	0,99±0,05
Son Çökeltme[b]	7,24	≤5	≤5	≤30	≤30	6	≤5	3,9	≤0,12±0,06	3,23±0,05
Kum Filtre[b]	7,1	≤5	≤5	≤30	≤30	5	≤5	3,95	≤0,12±0,06	3,8±0,05
Dezenfeksiyon[b]	7,14	≤5	≤5	≤30	≤30	5	≤5	2,12	1,30±0,06	3,8±0,05
Tesis Çıkış[a]	7,52	16,5	12	≤30	≤30	8	≤5	2,6	≥0,12±0,06	2,94±0,05

a: 24 saatlik kompozit numune; b:anlık numune.

Atıksu arıtma tesis giriş akımından alınan 24 saatlik kompozit numunede 327±25 mg/L olarak ölçülen toplam AKM konsantrasyonunun atıksu arıtma tesisi çıkış akımında 16,5 olarak ölçülmüştür. Ayrıca yine kompozit numunelerde, giriş akımında 255±21 mg/L olan UAKM konsantrasyonu çıkış akımında 12 mg/L olarak ölçülmüştür. Böylece, tesis çıkışında AKM ve UAKM giderimleri %95 olarak hesaplanmıştır. Tesisten alınan ünite bazındaki anlık numunelere göre ise; kum tutucu çıkışında sırasıyla 190±7 ve 163±7 mg/L değerlerinde AKM ve UAKM konsantrasyonları ölçülmüştür. Son çökeltme, kum filtre ve dezenfeksiyon ünitelerinin çıkış akımlarında her iki parametre de 5 mg/L değerinin altına düşmüş ve %97'den daha fazla giderim verimi hesaplanmıştır.

Tesiste azot ve fosfor parametreleri açısından gerçekleşen değişime göre; giriş akımındaki TKN'nin yaklaşık %68'inin amonyaktan kaynaklanmaktadır. Giriş akımından alınan 24 saatlik kompozit numunenin TKN ve NH_3-N konsantrasyonları sırasıyla 73±5,5 ve 50 mg/L olarak ölçülmüştür. Çıkış akımında TKN konsantrasyonu 8 mg/L olarak ölçülerek % 89 oranında bir giderim sağlandığı görülmüştür. Ayrıca, giriş akımında 50 mg/L olarak ölçülen NH_3-N konsantrasyonu ise çıkış akımında 5 mg/L altında ölçülmüş ve NH_3-N giderimi %90 olarak hesaplanmıştır. Giriş akımından alınan 24 saatlik kompozit numunede, 11±2,6 mg/L olan TP konsantrasyonunun çıkış akımında 2,6 mg/L değerine düşerek yaklaşık %76 oranında giderildiği görülmüştür. Kum tutucu çıkışı esas alınarak tesisten alınan ünite bazındaki anlık numunelere göre TKN'nin yaklaşık %71'inin amonyaktan kaynaklandığı görülmektedir. Kum tutucu çıkışında sırasıyla 73±8 ve 52 mg/L değerlerinde TKN ve NH_3-N konsantrasyonları ölçülmüştür.

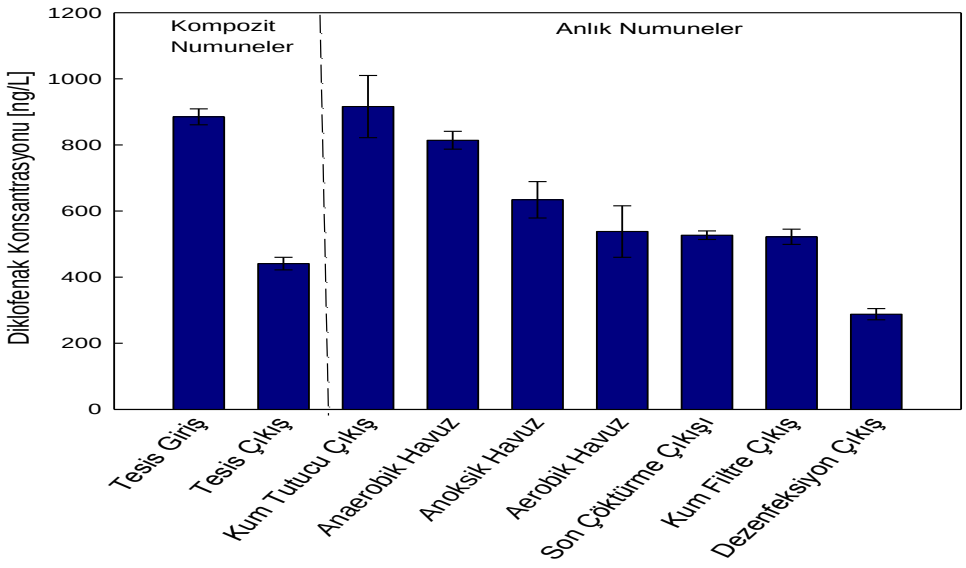
İleri biyolojik arıtım sonrasında, gene kum tutucu çıkış akımındaki değerler esas alındığında biyolojik üniteleri takiben gerçekleşen son çökeltme tankında TKN konsantrasyonu 6 mg/L'ye düşerek %92 oranında, NH_3-N konsantrasyonu ise ≤5 mg/L değerine kadar azalarak ≥%90 oranında giderilmiştir. Dezenfeksiyonun gerçekleştirildiği UV ünitesinin çıkış akımında TKN 5 mg/L, NH_3-N ise ≤ 5 mg/L olarak tespit edilmiştir. Böylece, dezenfeksiyon çıkışında TKN ve NH_3-N parametreleri açısından sırasıyla %93 ve ≥%90 oranlarında giderim verimleri elde edilmiştir. Fosfor açısından sonuçlar değerlendirildiğinde ise; kum tutucu çıkışında sırasıyla 9,5±1,6 ve ≤0,12±0,06 mg/L değerlerinde TP ve PO_4-P konsantrasyonları

hesaplanmıştır. TP, son çökeltme çıkışında 3,9 mg/L konsantrasyonuna düşerek yaklaşık %58, kum filtre çıkışında 3,95 mg/L konsantrasyonuna düşerek yaklaşık %59 ve dezenfeksiyonun gerçekleştirildiği UV ünitesinin çıkış akımında ise 2,2 mg/L konsantrasyonuna düşerek yaklaşık %78 oranlarında giderilmiştir.

Diklofenak

Atıksu arıtma tesisinden ilkbahar mevsiminde giriş ve çıkış akımlarından alınan 24 saatlik kompozit numunede ölçülen diklofenak sonuçları sırasıyla 885±24 ng/L ve 441±19 ng/L değerlerindedir. Buna göre, Diklofenak giderim verimi ilkbahar dönemini temsil eden numune için %50 olarak belirlenmiştir.

Şekil 4.3'te gösterilen birbirini takip eden biyolojik arıtma ünitelerindeki çıkış konsantrasyonlarına bakıldığında diklofenak'ın en fazla anoksik ünitede giderildiği görülmektedir. Kum tutucu çıkışında 916±94 ng/L olan diklofenak konsantrasyonunun aerobik ünite çıkışında 538±78 ng/L değerine düştüğü dolayısıyla biyolojik arıtma ünitelerinin toplam giderim veriminin %41 olduğu belirlenmiştir.



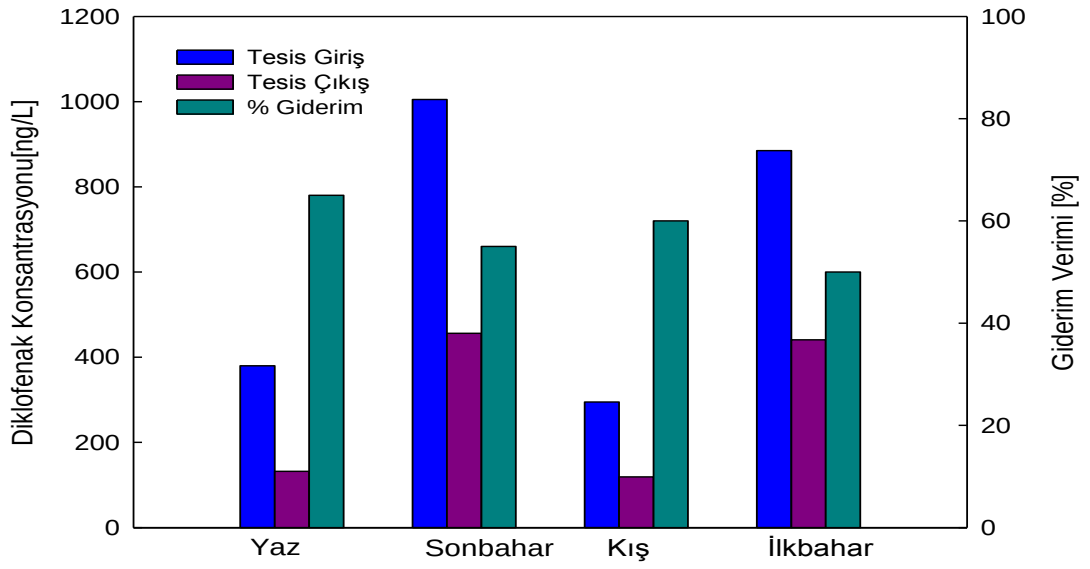
Şekil 4.3 : Atıksu arıtma tesisinde ilkbahar dönemi diklofenak konsantrasyonları.

Ayrıca, kum tutucu çıkış akımındaki değerler esas alındığında, biyolojik üniteleri takiben gerçekleşen son çökeltme tankında diklofenak konsantrasyonu 527±13 ng/L'ye düşerek toplam giderim veriminin %42 değerine, kum filtre ünitesinin çıkışında ise 522±23 ng/L okunarak yaklaşık %43 değerine ulaştığı gözlenmiştir.

İlkbahar dönemini temsilen alınan tarihte, atıksu arıtma tesisindeki UV ünitesinin yeniden devreye girmesiyle birlikte, bu üniteden de numune alınmıştır. Buna göre, dezenfeksiyon ünitesinin çıkış akımında diklofenak konsantrasyonu 288±17 ng/L olarak ölçülerek; giriş değeri olarak alınan kum tutucu çıkış akımındaki konsantrasyona göre yaklaşık %69 oranında giderim verimi elde edilmiştir. Bu kapsamda UV prosesinin, tesisteki arıtma üniteleri arasında en yüksek diklofenak giderim verimini sağladığı söylenebilir.

Yaz ve sonbahar mevsimlerini temsil eden numunelerde elde edilen veriler ışığında diklofenak'ın çamur fazında birikmediğinin ve sıvı fazda kaldığının görülmesi üzerine kış ve ilkbahar mevsimlerini temsilen alınan numunelerin çamur fazlarında diklofenak ölçümleri yapılmamıştır.

Tesis giriş ve çıkış akımından alınan 24 saatlik kompozit numunelere göre Şekil 4.4'te mevsimsel olarak diklofenak konsantrasyonları ve giderim verimleri gösterilmiştir.



Şekil 4.4 : Atıksu arıtma tesisinde mevsimsel olarak diklofenak konsantrasyonları ve giderim verimleri.

Arıtma tesisi giriş akımında en yüksek diklofenak konsantrasyonu 1005±190 ng/L olarak sonbahar ayında ölçülmüştür. En düşük diklofenak konsantrasyonu ise 295±87 ng/L değerinde kış mevsimindedir. Sonbahar mevsiminde diklofenak konsantrasyonunun diğer mevsimlere göre daha yüksek değerde olmasının hava

sıcaklıklarının düşmesiyle soğuk algınlığı ve grip gibi hastalıkların artması ve dolayısıyla ilaç kullanımının artması ile ilişkili olabileceği düşünülmektedir. Ayrıca kış mevsiminde diğer mevsimlere nazran genel olarak arıtma tesisi giriş akımında diklofenak ile birlikte TKN, KOİ, TOK, NH3-N ve TP gibi konvansiyonel parametrelerinde de en düşük konsantrasyonlar gözlemlenmiştir. Bunun sebebinin olarak kışın yağan kar ve yağmurların atıksu arıtma tesisi giriş akımındaki atıksuyu önemli oranda seyrelttiği düşünülmektedir.

Diklofenak konsantrasyonları atıksu arıtma tesisi çıkış akımında yaz, sonbahar, kış ve ilkbahar aylarında sırasıyla 132±28, 456±37, 119±3 ve 441±19 ng/L olarak ölçülerek alıcı ortama bu değerlerde deşarj edilmiştir. Ayrıca diklofenak giderim verimleri yaz, sonbahar, kış ve ilkbahar aylarında sırasıyla %65, 55, 60 ve 50 olarak hesaplanmıştır. En yüksek giderim verimi yaz mevsiminde elde edilmiştir. Yu ve diğ.(2013) tarafından yapılan bir araştırmada atıksu arıtma tesislerinde sıcak hava koşulları ve bol güneş ışığı varlığı ile yaz mevsiminde diklofenak gideriminin daha fazla olduğu rapor edilmiştir.

Şekil 4.5' te atıksu arıtma tesisinde 24 saatlik giriş ve çıkış kompozit numunelere ait diklofenak ve konvansiyonel parametrelerin (TKOİ, TKN ve TP) mevsimsel (yaz, sonbahar, kış ve ilkbahar) giderim verimlerinin gösterilmektedir. Buna göre, TKOİ giderim verimleri mevsimsel anlamda çok fazla değişim göstermezken; TKN, ÇKOİ ve TP giderim verimleri kış ayında minimum değerlerinde okunmuştur. Konvansiyonel parametre giderim verimleri ile diklofenak giderim verimleri karşılaştırılmış fakat giderim verimlerinde benzerlik tespit edilememiştir.

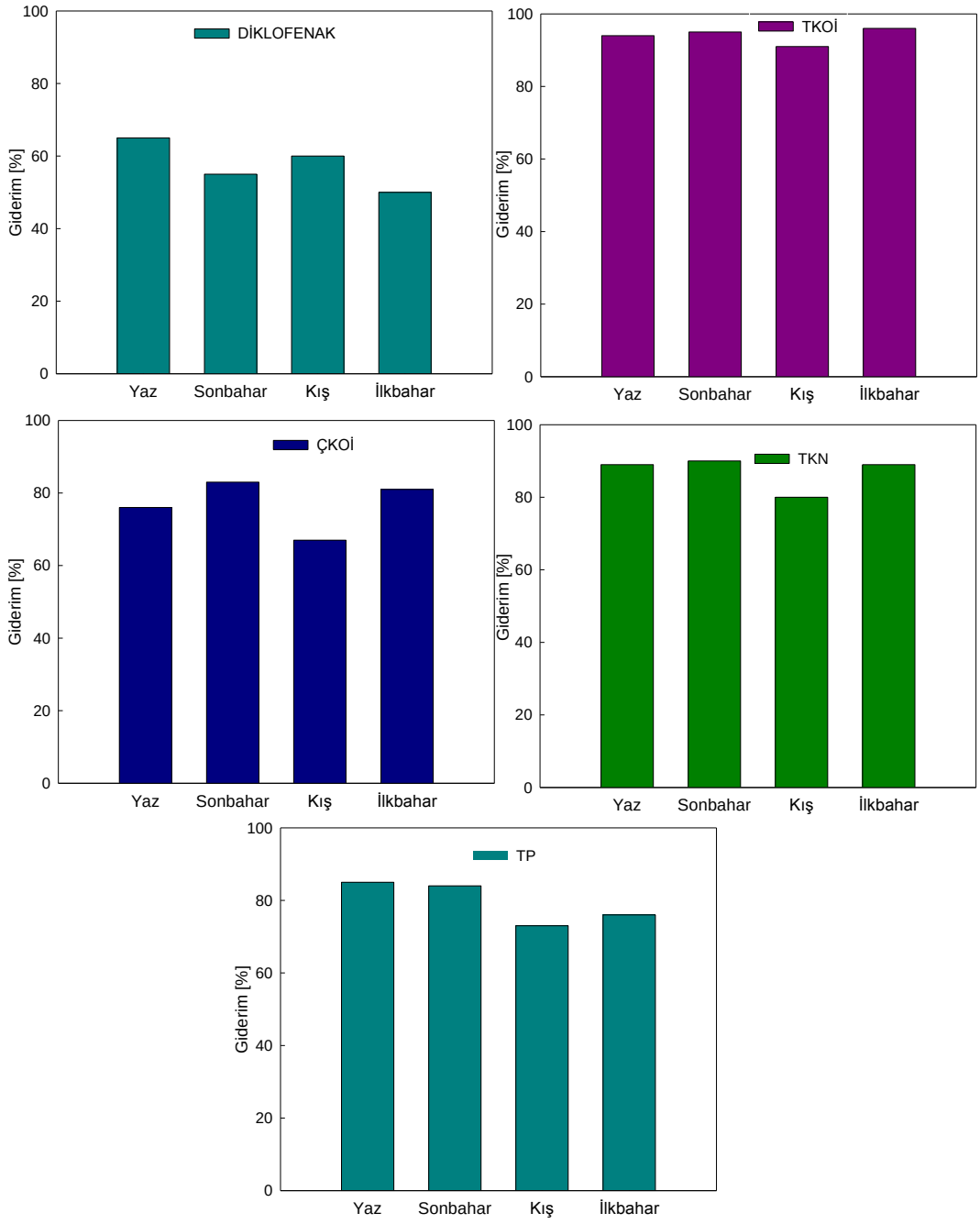
4.2 Diklofenak'ın Anoksik Koşullarda Arıtılabilirliği

4.2.1 Yarı kesikli reaktörlerde diklofenak giderimi

4.2.1.1 Denitrifikasyon yapan kültürlerle diklofenak giderimi

Diklofenak'ın anoksik koşullarda gideriminin incelenmesi amacıyla biri kontrol olmak üzere iki adet yarı-kesikli reaktör işletilmiştir. Sadece denitrifikasyonun gerçekleşmesi ve metanojenik koşulların oluşmaması ve amacıyla reaktörler içerisinde nitratın sıfırlanmamasına dikkat edilmiş ve karbon kaynağının kısıtlı olduğu koşullarda reaktörler işletilmiştir. Reaktörlerde 6 ay işletme süresince pH değerleri, kontrol reaktöründe 7,2±0,2; Diklofenak aklime reaktörde ise 7,4±0,2

olarak gözlenmiştir. Reaktörlerde medya çözeltisi hazırlanırken $NaHCO_3$ ilavesi yapılmamış olmasına rağmen denitrifikasyon neticesinde ortam pH'sı 7'nin üzerinde gözlenmiştir. Reaktörlerin işletilmesi esnasında pH 7,4'ün üzerine çıkmamıştır.

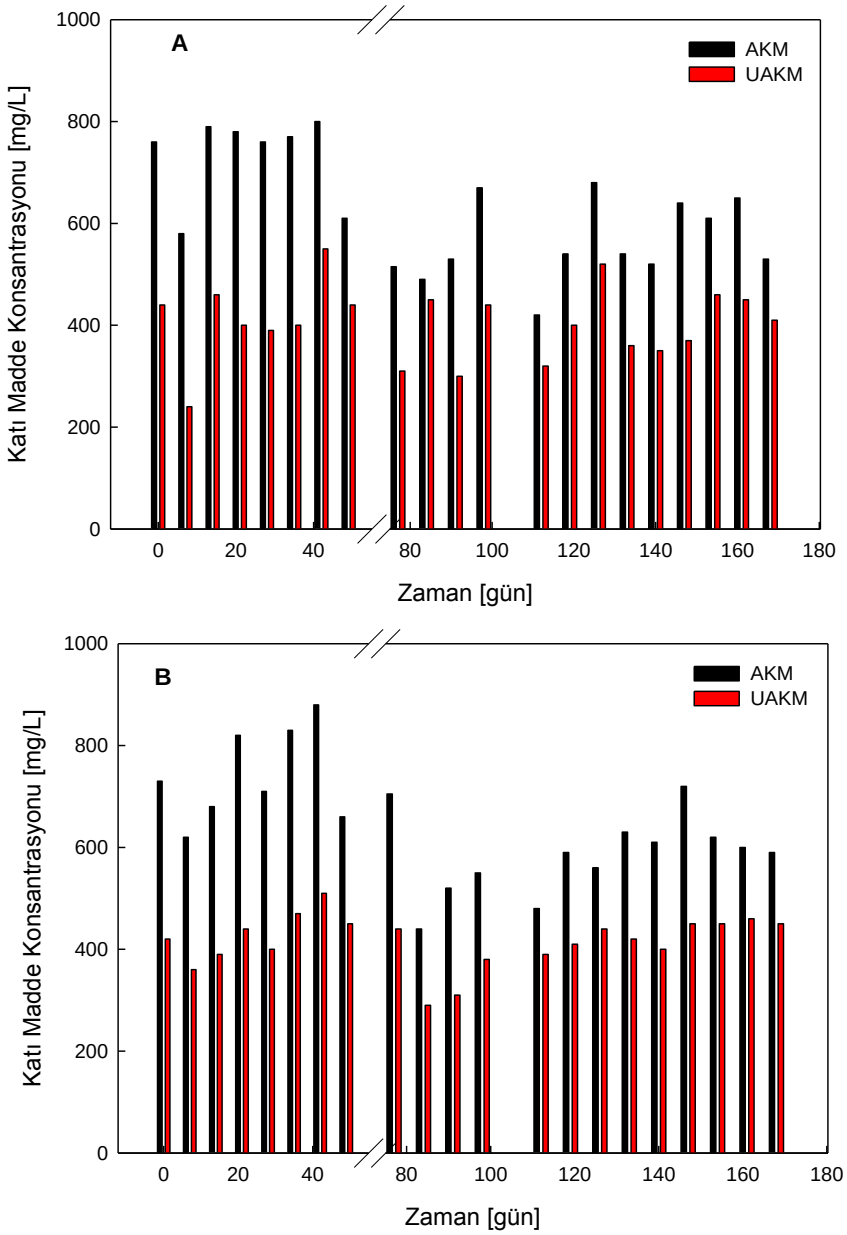


Şekil 4.5 : Atıksu arıtma tesisinde diklofenak ve konvansiyonel parametrelerin giderim verimleri.

Bir çamur yaşı tamamladıktan sonra hem kontrol hem de Diklofenak aklime reaktörde AKM konsantrasyonunda düşüş gözlenmiş olup sırasıyla 745±100 mg AKM/L ve 740±90 mg AKM/L; UAKM konsantrasyonları ise sırasıyla 440±120 mg UAKM/L ve 430±50 mg UAKM/L seviyesinde ölçülmüştür (Şekil 4.6). UAKM/AKM oranı ilk 40 gün için kontrol ve Diklofenak aklime reaktörlerde sırasıyla 0,58 ve 0,59 iken bu oran reaktörlerin düzenli olarak glukoz ile beslenmesi sebebiyle yaklaşık 6 ay işletme süresi sonrasında kontrol ve Diklofenak aklime reaktörlerde sırasıyla 0,69 ve 0,70 değerlerine ulaşmıştır. Diklofenak'a aklime olan kültür ile kontrol kültürü arasında UAKM konsantrasyonu açısından önemli bir farklılık görülmemiştir.

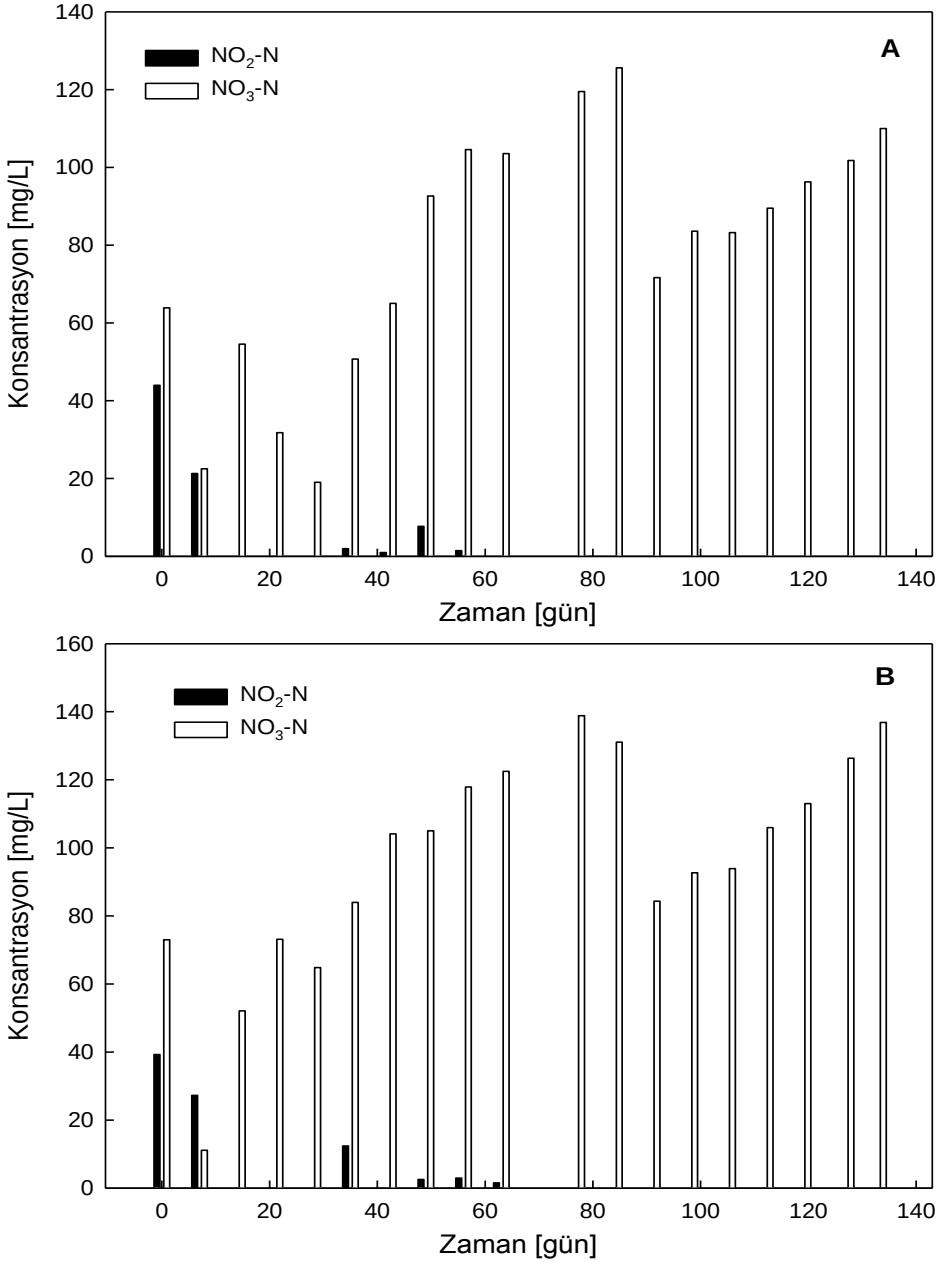
Şekil 4.7'de reaktörlerde yarı-kesikli işletme esnasında ölçülen nitrat ve nitrit değerleri verilmektedir. İlk beslemede her iki reaktör içerisinde nitrit değerinde bir artış görülse de aklimasyon sonrasında herhangi bir artış gözlenmemiştir. Kontrol reaktörü ve 1 μg/L Diklofenak ilavesi ile beslenen reaktörlerde besleme sonrasında biriken nitrat konsantrasyonuna bakıldığında her iki reaktörde de nitratın kaldığı yani metanojenik koşullara geçilmediği görülmektedir. Kontrol reaktöründe, Diklofenak ilaveli reaktöre kıyasla, nitratın daha az biriktiği görülmekte olup bu da Diklofenak'ın denitrifikasyon üzerinde olumsuz etkisi olabileceğini göstermektedir. Hem kontrol hem de Diklofenak ilave edilen reaktörler aynı karbon ve azot konsantrasyonlarında beslense de; kontrol reaktöründe reaktör içerisindeki NO_3-N konsantrasyonu ortalama 100±15 mg/L seviyesindeyken, Diklofenak ilaveli reaktörde ortalama 115±18 mg/L seviyesindedir.

Reaktörlerin kurulduğu ilk 15 gün süresince reaktörlerde pH değerinin 6,5 seviyelerinde olduğu gözlenmiştir. Reaktörlerde gözlenen bu düşük pH sistemde nitrit birikmesiyle sonuçlanmış, sonrasında pH'nın 7'nin üzerine çıkması ile nitrit birikimine ilerleyen zamanlarda rastlanmamıştır. Cao vd. (2013) tarafından yapılan bir çalışmada denitrifikasyon esnasında nitrit birikmesinin özellikle düşük pH değerlerinde gözlendiği belirtilmiştir. Buna ilaveten anoksik koşullarda hem nitrit hem de nitrat indirgenmesinde pH'ın çok yüksek olduğu durumlarda da inhibisyon gözlendiği vurgulanmıştır. Hem kontrol hem de Diklofenak aklime reaktörlerde belirli aralıklarda yapılan UYA ölçümleri neticesinde bu reaktörlerde karbon kısıtlı besleme yapılmasından ve nitratın ortamda hep bulunmasından dolayı UYA oluşumunun olmadığı gözlenmiştir.



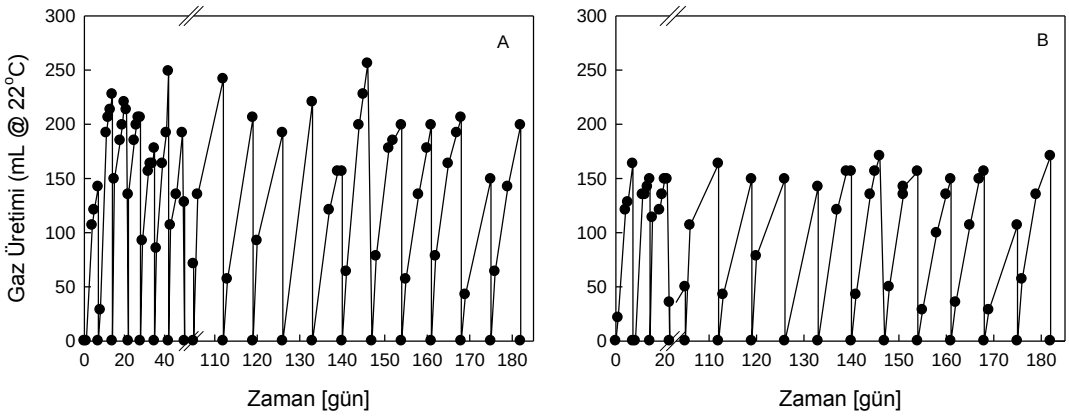
Şekil 4.6 : Denitrifikasyon yapan kontrol reaktörü (A) ve Diklofenak aklime reaktörde (B) AKM ve UAKM profilleri.

Reaktörlerde yarı-kesikli besleme neticesinde gözlemlenen toplam gaz oluşumu profili Şekil 4.8.'de verilmektedir. Reaktörlerde oluşan gaz miktarlarına bakıldığında kontrol reaktörü ile Diklofenak ilaveli reaktör arasında ilk beslemede gaz oluşumu açısından bir fark gözlenmez iken; daha sonraki beslemelerde kontrol reaktöründe daha fazla gaz üretildiği görülmüştür. Kontrol reaktöründe gözlenen gaz üretimi yaklaşık 200 mL seviyelerinde seyrederken, Diklofenak ilavesi yapılan reaktörde toplam gaz üretiminin 150 mL seviyelerinde kaldığı görülmüştür.



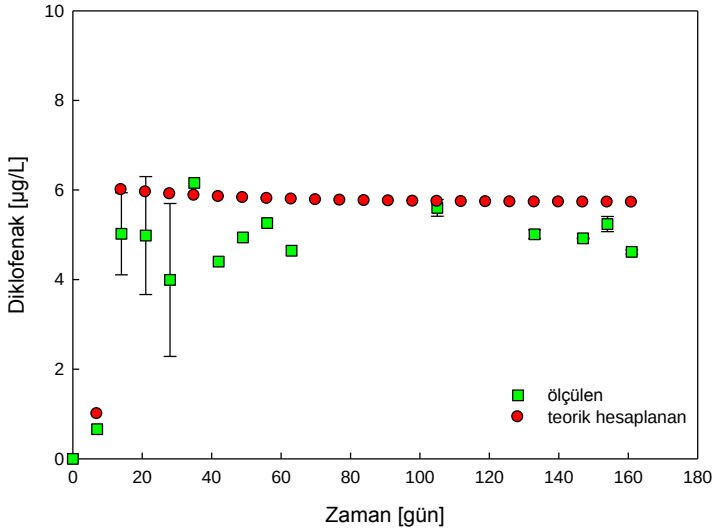
Şekil 4.7 : Denitrifikasyon yapan reaktörlerde nitrat ve nitrit profilleri; Kontrol reaktörü (A) ve Diklofenak'a aklime reaktör (B).

Literatürde farmasotiklere maruz kalan reaktörlerde özellikle nitrifikasyon/denitrifikasyon yapan sistemlerde mikrobiyal türlerde önemli değişimlerin gözlenebildiği belirtilmektedir (Kraigher ve Mandic-Mulec, 2011). Gerek gaz üretimi, gerekse nitrat tüketiminde kontrol kültürü ile Diklofenak ilavesi yapılmış olan kültürlerde görülen değişiklik, türler üzerinde Diklofenak'tan ötürü oluşan farklı mikrobiyal tür hâkimiyeti ve Diklofenak'ın olumsuz etkisi ile açıklanabilir. Fakat bu konuda daha net bir sonucun söylenebilmesi için reaktörlerde mikrobiyal tür analizlerinin yapılması gerekmektedir.



Şekil 4.8 : Denitrifikasyon yapan kontrol reaktörü (A) ve Diklofenak'a aklimasyon yapılan reaktörde (B) gaz üretim profilleri.

Diklofenak aklimasyonunun yapıldığı reaktörde gözlenen Diklofenak giderim profili Şekil 4.9'da verilmiştir. Reaktörde ikinci besleme sonrasında kullanılan çözeltideki karışıklık nedeniyle 1 µg/L beslenmesi gereken Diklofenak 5 µg/L olarak beslenmiş; fakat sonrasında tekrar 1 µg/L beslemeye devam edilmiştir. Çamur yaşına göre (40 gün) atılan çamur neticesinde reaktör içerisinde beklenen teorik Diklofenak konsantrasyonu Şekil 4.9'da gösterilen kırmızı noktalar ile her yeni besleme öncesi için verilmiştir. Yaklaşık altı ay süresince reaktörün işletilmesi sonucunda Diklofenak ile beslenen reaktörde Diklofenak giderim veriminin %2-19 seviyesinde değiştiği gözlenmiştir.



Şekil 4.9 : Denitrifikasyon yapan reaktörde Diklofenak giderim profili.

Literatürde farmasotiklerin anoksik koşullarda biyolojik arıtılabilirliği konusunda çok az sayıda yayın bulunmaktadır. Bu çalışmaların çoğunda organik bileşiklerin anoksik koşullardaki biyolojik ayrışabilirliklerinin aerobik koşullardaki ayrışabilirliklerine kıyasla daha yavaş olduğu belirtilmiştir. Schuman (2008) tarafından yapılan bir çalışmada, 20^{o}C sıcaklıkta anoksik koşullarda deneyler yürütülmüş ve Diklofenak ile birlikte 7 ayrı farmasotik maddenin biyolojik arıtılabilirliği incelenmiştir. Bu çalışma neticesinde 48 saat sonra Diklofenak konsantrasyonunun büyük oranda azalmasına karşın 27 gün sonunda alınan numunelerde Diklofenak konsantrasyonunun tekrar başlangıç seviyesine ulaştığı gözlenmiştir. Nitratın elektron alıcısı olarak kullanıldığı diğer bir kesikli çalışmada ise başlangıçta Diklofenak konsantrasyonunda bir azalma gözlense de; deneylerin sonlarına doğru Diklofenak konsantrasyonunda tekrar bir artma olduğu ve işletme sonucunda hiç Diklofenak gideriminin gerçekleşmediği rapor edilmiştir (Kimura vd., 2005). Şu ana kadar literatürde yer alan çalışmalarda Diklofenak'ta gözlenen geri salınım, glukuronidazlı dekonjigasyon, sülfatlanmış Diklofenak veya Diklofenak'ın partiküllerden desorpsiyonu ile izah edilmektedir (Kimura vd., 2005; Zorita vd., 2009).

Suarez vd. (2005) tarafından yapılan bir çalışmada ise farklı tanısal gruba ait 9 farmasotik aktif bileşiğin nitrifikasyon-denitrifikasyon yapan bir aktif çamur sistemindeki davranışları incelenmiştir. Bu çalışmada ayrıca reaktörde uygulanan yüksek çamur yaşı veya uzun süreli işletme durumunda biyokütle adaptasyonunun bu bileşiklerin giderim hızları üzerinde etkileri araştırılmıştır. Yapılan çalışma kapsamında, reaktörlerde %90'ın üzerinde gerçekleşen karbon ve azot giderimlerinin, farmasotik maddelerin ilavesi ile etkilenmediği; Diklofenak'ın ise çok az giderilebildiği rapor edilmiştir.

Atıksu arıtma tesislerinde bazı farmasotikler için yüksek giderim verimlerinin; yüksek seviyelerdeki azot giderimleri ile ortaya çıktığı da rapor edilmektedir. Yapılan bu çalışmaların ışığında; farmasotikler biyolojik bir reaktörde giderimlerine göre kolay ayrışabilir, yavaş ayrışabilir ve ayrışmaya dirençli olarak üç gruba ayrılmaktadır. Buna göre; ibuprofen ve bazı doğal östrojenler gibi kimyasal bileşikler aerobik ve anoksik koşullarda yüksek oranda biyolojik olarak ayrışabilir sınıfına girerken; Diklofenak ve naproksen gibi bileşiklerin aerobik şartlarda biyolojik ayrışabilir fakat anoksik şartlarda kararlı bileşikler oldukları belirtilmektedir. Bunun

yanında, karbamazepin ve diazepam gibi bazı farmasotiklerin ise biyolojik olarak dönüşüme dirençli oldukları rapor edilmektedir (Suarez vd., 2010; Verlicchi vd., 2012). Rauch-Williams vd. (2010), yaptıkları bir çalışmada kullandıkları anoksik kum kolonlarının ibuprofen, ketoprofen ve gemfibrozil gibi farmasotiklerin gideriminde oldukça etkili olduğunu, Diklofenak gideriminin ise yaklaşık %30 seviyesinde kaldığını belirtmişlerdir.

Bu çalışma kapsamında yaklaşık 6 ay süresince denitrifikasyon yapan koşullarda işletilen reaktörde literatürde yer alan sonuçlara benzer şekilde Diklofenak'ın ancak %2-19 arasında giderilebildiği görülmüştür. Diklofenak'ın 6 ay gibi uzun bir süre beslenmesi neticesinde biyokütlede Diklofenak giderimi açısından olumlu herhangi bir iyileşme olmamıştır. Buna ilaveten, Diklofenak'ın uzun süre beslenmesi neticesinde biyokütle (UAKM) konsantrasyonu açısından kontrol reaktörü ile Diklofenak aklime olan reaktör arasında bir fark görülmese de, Diklofenak'a aklime olan reaktörde hem gaz üretimi hem de nitrat birikimi açısından farklılık olduğu gözlenmiş, bu da Diklofenak'ın kronik olarak biyokütle üzerinde olumsuz etki yaptığını kanıtlamıştır.

4.2.1.2 Farklı çamur yaşlarının diklofenak giderimine etkisi

Farmasotiklerin konvansiyonel AAT'lerde biyolojik olarak giderimi üzerinde karbon yükleme oranı, F/M (besi maddesi/biyokütle) oranı, havalandırma tankında tam karışımda askıda formda bulunan katı madde konsantrasyonu (AKM), pH, sıcaklık, redoks potansiyeli, hidrolik bekletme süresi ve çamur bekletme süresi gibi birçok işletme faktörünün etkisi bulunmaktadır. Bu işletme parametreleri arasında, çamur yaşının çok önemli olduğu yapılan birçok çalışmada rapor edilmektedir. Literatürde yer alan çalışmalarda, farklı tipte mikroorganizmaların adaptasyonunun uzun çamur yaşlarında çalıştırılan sistemlerde sağlanabildiği belirtilmektedir (Suarez Martinez, 2007). Bunun yanında, daha yavaş büyüyen türlerin varlığı da zenobiyotiklerin daha büyük kapasitede giderimi ile eşzamanlı olarak askıda katı maddelerin daha iyi bir şekilde ayrılmasını sağlamaktadır. Bu durum özellikle ibuprofen ve Diklofenak gibi farmasotikler için gözlenerek; bu maddelerin sadece spesifik bakterilerin büyümesinden sonra giderilebildikleri rapor edilmektedir. Biyolojik arıtma sistemlerinde çamur yaşının değiştirilmesi, aktif çamurun biyolojik aktivitesini etkilemekte ve aynı zamanda organik maddenin doğal yapısı üzerinde de potansiyel

olarak önemli bir etki gösterebilmektedir (Barcelo, 2013). Çamur yaşının aynı zamanda, biyokütle konsantrasyonu ile mikrobiyal flokların yapısını ve flok vizkozitesini de etkilediği belirtilmiştir (Hocaoglu vd., 2011).

Çalışmanın bu kısmında, AAT'nin anoksik ünitesinden alınan çamur numunesi kullanılarak üç farklı çamur yaşında (10, 20 ve 40 gün) yarı-kesikli olarak kurulan kontrol ve Diklofenak aklime reaktörlerde Diklofenak giderimi araştırılmıştır. Kontrol reaktörlerinde işletme süresince gözlenen pH değerleri çamur yaşı 10, 20 ve 40 gün için sırasıyla 7,07±0,11, 7,31±0,18, 7,62±0,19 şeklindedir. Diklofenak'a aklime olan reaktörlerde ise işletme süresince gözlenen pH değerleri çamur yaşı 10, 20 ve 40 gün için sırasıyla 7,16±0,14, 7,32±0,17, 7,58±0,18 şeklindedir. Çamur yaşı düşük olan reaktörlerde çamur yaşı daha yüksek olan reaktörlere kıyasla daha düşük pH değerleri gözlenmiştir. Bunun yanında, kontrol reaktörleri ile Diklofenak'a aklime olan reaktörler arasında pH açısından önemli bir farklılık görülmemiştir.

Farklı çamur yaşında işletilen reaktörlerde AKM ve UAKM profilleri Şekil 4.10'da verilmiştir. Reaktörlere başlangıçta aynı miktarda çamur konulmasına rağmen seçilen çamur yaşına bağlı olarak sistemden atılan çamur neticesinde iki çamur yaşını tamamladıktan sonra kararlı hale ulaşan ortalama AKM ve UAKM konsantrasyonları çamur yaşları 10, 20 ve 40 gün olan kontrol reaktörlerinde sırasıyla 540±40 mgAKM/L, 935±150 mgAKM/L, 1650±180 mgAKM/L ve 400±30 mgUAKM/L, 690±90 mgUAKM/L, 1270±140 mgUAKM/L olarak ölçülmüştür (Çizelge 4.1). Çamur yaşı arttıkça sistemde tutulan çamurun daha fazla olduğu görülmektedir. Diklofenak'a aklime olan reaktörlerde iki çamur yaşını tamamladıktan sonra kararlı hale ulaşan ortalama AKM ve UAKM konsantrasyonları çamur yaşları 10, 20 ve 40 gün için sırasıyla 570±65 mgAKM/L, 990±130 mgAKM/L, 1700±170 mgAKM/L ve 410±35 mgUAKM/L, 740±80 mgUAKM/L, 1340±160 mgUAKM/L olarak ölçülmüştür. Diklofenak'a aklime olan reaktörlerde de benzer şekilde çamur yaşı arttıkça sistemde tutulan çamur miktarı artmıştır. Sonuçlardan görüldüğü üzere, kontrol reaktörleri ile Diklofenak'a aklime olan reaktörler kıyaslandığında Diklofenak ilavesi yapılan Diklofenak'a aklime reaktörlerde AKM ve UAKM konsantrasyonlarında az miktarda da olsa artış olduğu gözlenmiştir. UAKM/AKM oranlarına bakıldığında hem kontrol hem de Diklofenak'a aklime olan reaktörlerde çamur yaşı arttıkça UAKM/AKM oranında da artış olmuştur. Çamur yaşı 10 gün

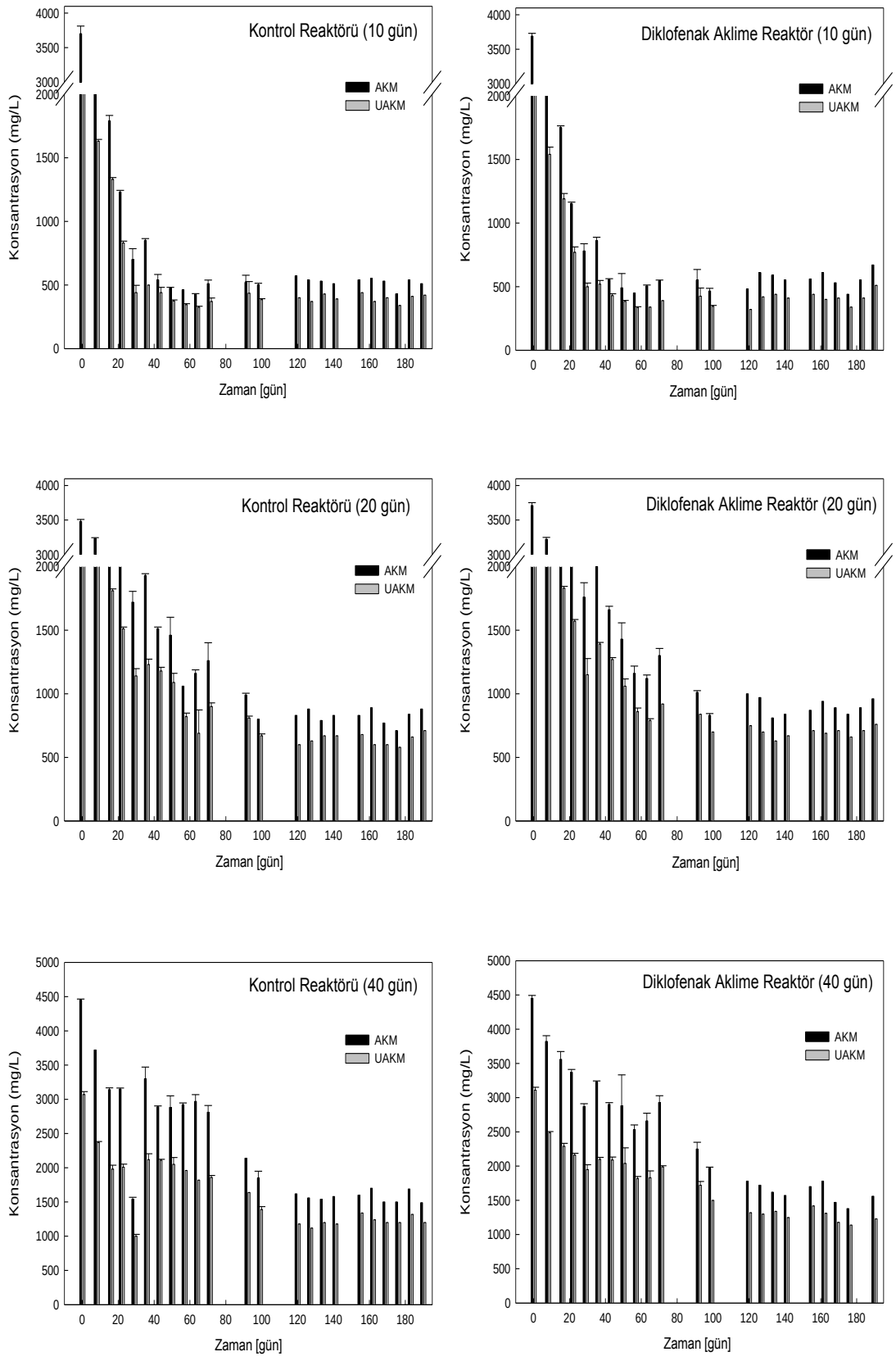
olarak çalıştırılan kontrol reaktöründe ölçülen UAKM/AKM oranı 0,74 iken bu oranın Diklofenak'a aklime olan kültürde 0,72 seviyesine düştüğü görülmüştür. Çamur yaşı 20 gün olarak işletilen kültürlerde her iki reaktörde de UAKM/AKM oranı 0,74 olarak hesaplanmıştır. Çamur yaşının 40 gün olduğu kontrol reaktöründe ölçülen UAKM/AKM oranı 0,77 iken bu oranın Diklofenak'a aklime olan kültürde 0,78 seviyesine ulaştığı görülmüştür.

Çizelge 4.7: Farklı çamur yaşlarında işletilen reaktörlerde kararlı hal sonrasında AKM ve UAKM konsantrasyonları.

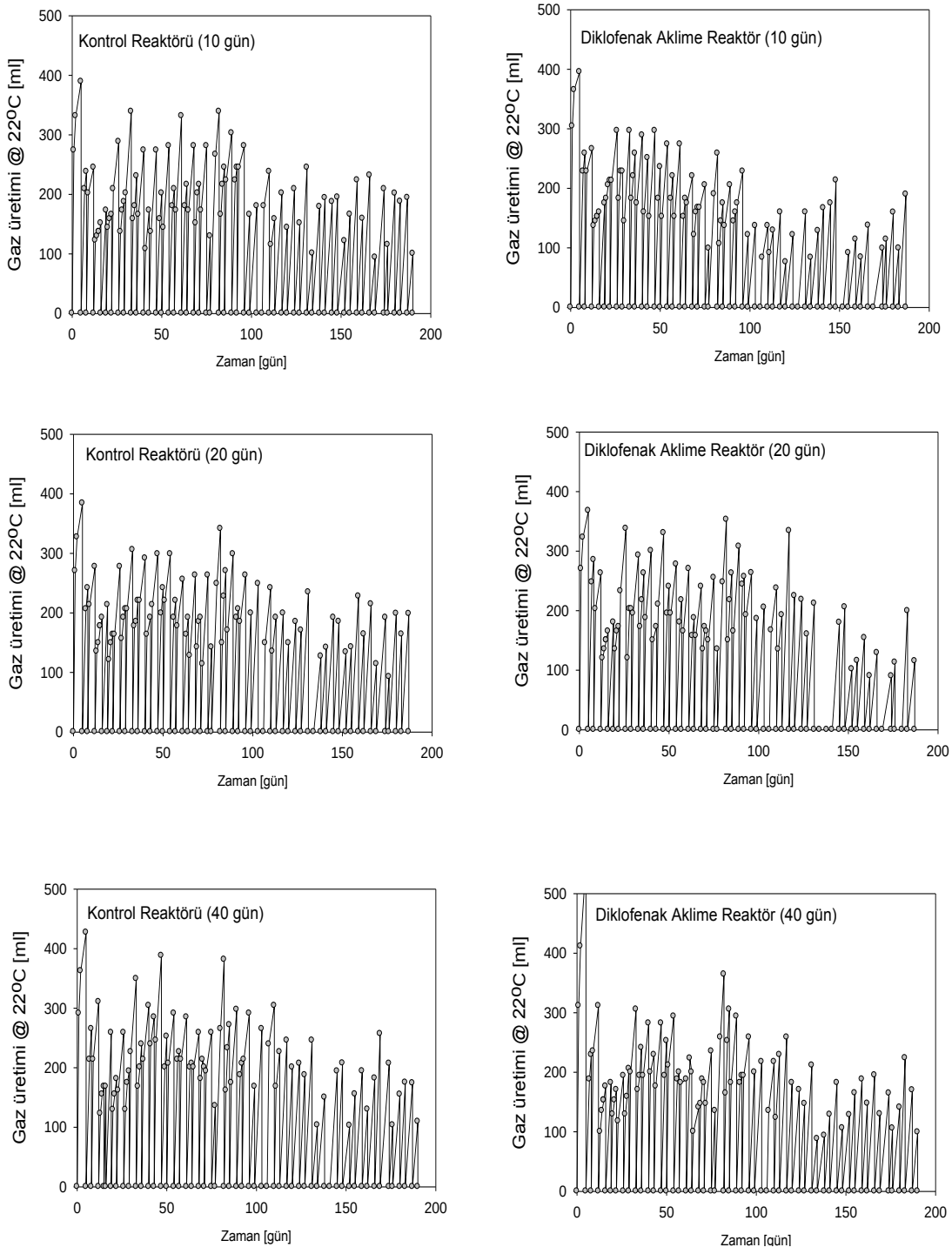
Reaktör	**Çamur yaşı [gün]**	**AKM [mg/L]**	**UAKM [mg/L]**	**UAKM/AKM**
Kontrol	10	540±40	400±30	0,74
	20	935±150	690±90	0,74
	40	1650±180	1270±140	0,77
Diklofenak Aklime	10	570±65	410±35	0,72
	20	990±130	740±80	0,74
	40	1700±170	1340±160	0,78

Farklı çamur yaşlarında işletilen reaktörlerde ölçülen nitrat ve nitrit konsantrasyonları Şekil 4.12'de verilmektedir. Reaktörlerde ilk günlerde nitrit konsantrasyonunda artış gözlenmiş fakat ilerleyen zaman zarfında nitrit birikmesi gözlenmemiştir. Bütün reaktörlerde metanojenik koşulların oluşmasını engelleyecek şekilde nitrat konsantrasyonu hiçbir zaman sıfırlanmamıştır. Diklofenak aklime olan reaktörlerle kontrol reaktörleri karşılaştırıldığında nitrat ve nitrit konsantrasyonları arasında önemli bir farklılık görülmemiştir.

Clara vd. (2004) yaptıkları bir çalışmada; aynı çamur yaşlarında işletilen konvansiyonel bir aktif çamur sistemi ile bir membran biyoreaktörde Diklofenak gibi bazı farmasotiklerin giderim verimlerinde herhangi bir farklılık gözlemlenmediğini, reaktörlerin farklı sistemler olmasının, çamur yaşına kıyasla çok daha az etkisinin olduğunu rapor etmiştir.



Şekil 4.10 : Farklı çamur yaşlarında işletilen anoksik reaktörlerde AKM ve UAKM profilleri.



Şekil 4.11 : Farklı çamur yaşlarında işletilen anoksik reaktörlerde toplam gaz üretim profilleri.

Diğer taraftan, farmasotik bileşiklerin parçalanabilmesi için gerekli enzimleri ortaya çıkaran belirli mikrobiyal türlerin gelişmesine bağlı olarak; her ne kadar çamur yaşının bu bileşiklerin biyolojik olarak ayrışması üzerinde belirleyici bir etken

olduğu rapor edilse bile (Cirja vd., 2008); naproksen ve sulfametoksazol gibi diğer bazı farmasotiklerin giderimi üzerinde çamur yaşının artması ile gözlenen etki net değildir (Lishman vd., 2006; Vieno vd., 2007). Benzer şekilde, nitrifikasyon yapan bir sistemde çamur yaşının farmasotik kimyasalların giderimi üzerine herhangi bir etkisinin gözlenmediği belirtilen bir çalışmada sadece çok yüksek çamur yaşında (150 gün) Diklofenak gideriminin %15'ten %70'e çıktığı belirtilmiştir (Fernandez-Fontaina vd., 2012). Suarez vd. (2012) tarafından yapılan bir çalışmada Diklofenak'ın giderim verimi üzerinde çamur yaşının ve sıcaklığın etkisi araştırılmış ve anoksik, aerobik ve her ikisinin birlikte değerlendirildiği şartlarda bu bileşikte herhangi bir dönüşümün gözlenmediği ve Diklofenak giderimi üzerinde gerek sıcaklığın gerekse çamur yaşının (20-40 gün) herhangi bir etkisinin bulunmadığı belirtilmiştir. Literatürde yapılan çalışmalar sonucunda kesin bir ilişki kurulamasa da yüksek çamur yaşında çalışan sistemlerde birçok kimyasalın biyolojik ayrışabilirlik hızları ve kinetik katsayılarında bir düşüş olduğu gözlenmiştir (Majewsky vd., 2011).

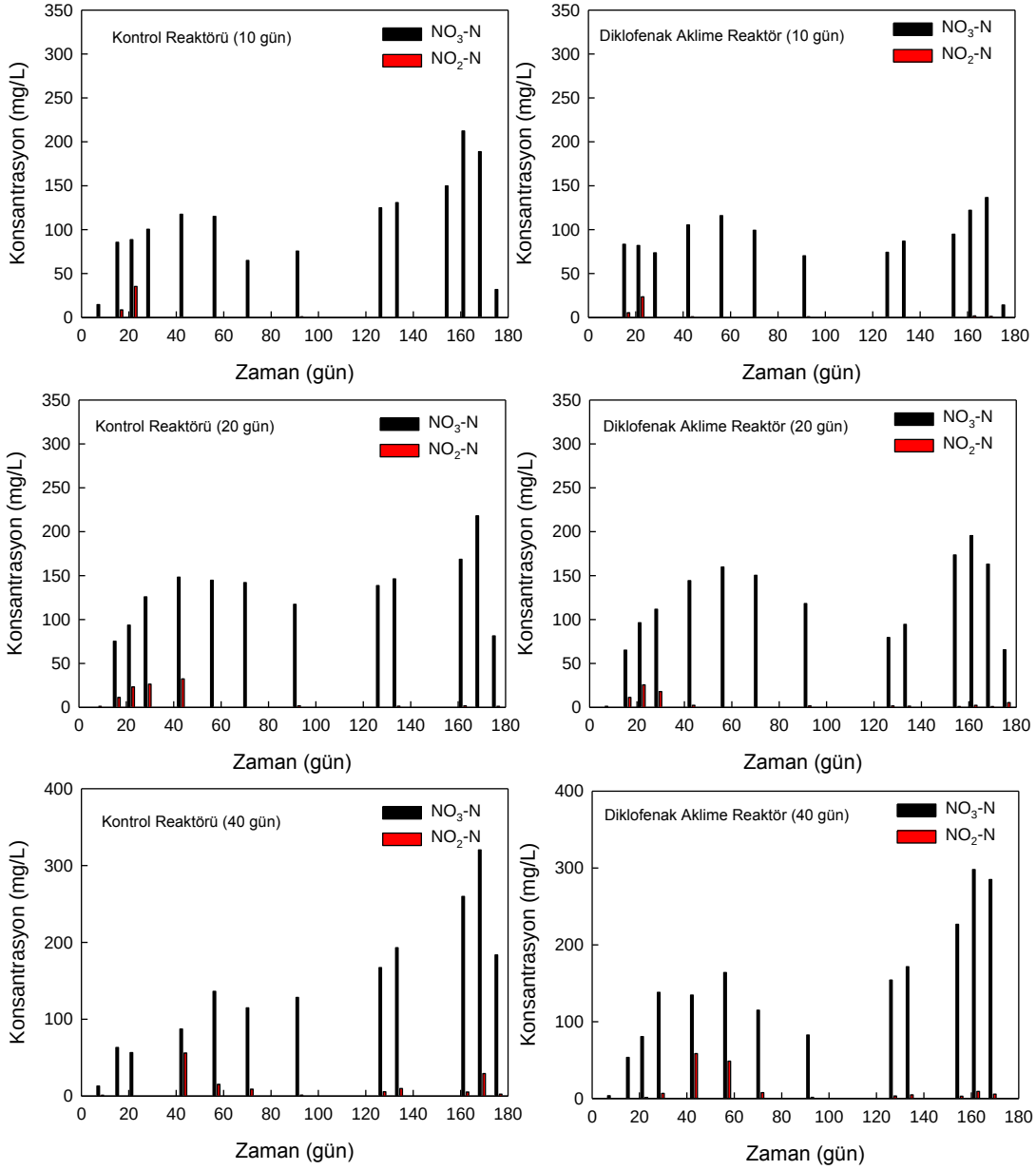
Kimura vd. (2007) yaptıkları bir çalışmada Diklofenak'ın ortalama çamur yaşı 7 gün olan konvansiyonel bir aktif çamur sistemine kıyasla, daha uzun çamur yaşlarında (65 güne kadar) işletilen bir membran biyoreaktörde daha yüksek oranda giderildiğini, bunun sebebi olarak da iki farklı çamur tipinin farklı kompozisyonuna sahip olması gösterilmektedir.

4.2.2 Kesikli reaktörler

Diklofenak'ın anoksik ortamda gideriminin incelenmesi amacıyla ana reaktörlere ilave olarak ayrıca kesikli deneyler de gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda, Diklofenak giderimi üzerinde farklı başlangıç Diklofenak konsantrasyonları ile farklı çamur yaşlarının etkileri araştırılmıştır.

4.2.2.1 Başlangıç diklofenak konsantrasyonunun diklofenak giderimine etkisi

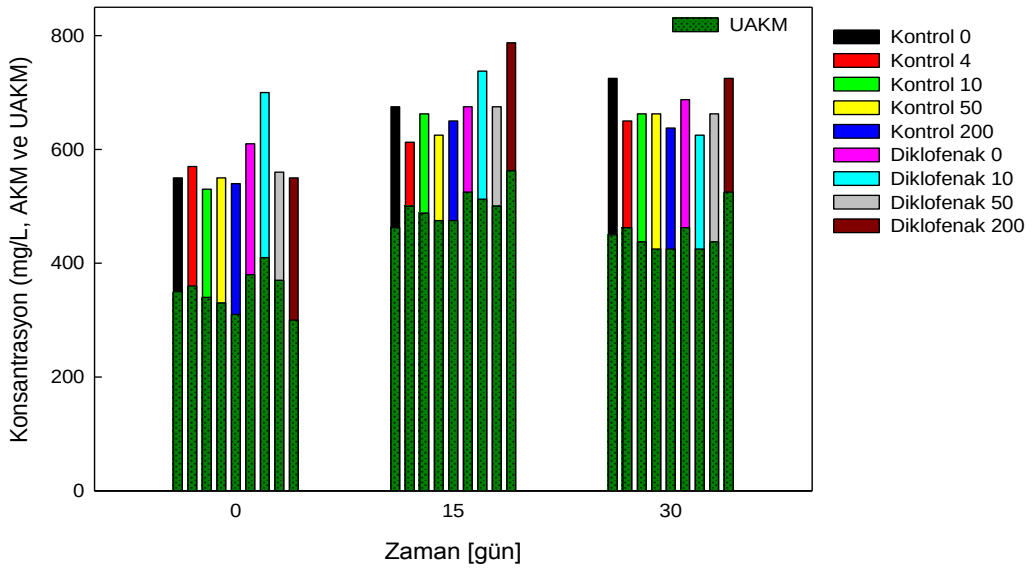
Farklı başlangıç Diklofenak konsantrasyonlarının (0, 4, 10, 50 ve 200 µg/L) daha önce hiç Diklofenak ilavesi yapılmamış kontrol kültürü ve Diklofenak'a aklime olmuş kültürde katı madde konsantrasyonları üzerindeki etkisi Şekil 4.13'de gösterilmektedir. Buna göre, kontrol kültürü içeren reaktörlerde, işletmeye başlandığı ilk güne kıyasla, 15. gün sonunda AKM konsantrasyonlarında artış gözlenmiştir. 30. gün sonunda, Diklofenak'ın 200 µg/L beslendiği kontrol reaktörü haricindeki diğer kontrol reaktörlerinde AKM konsantrasyonlarında bir miktar daha artış görülmüştür.



Şekil 4.12 : Farklı çamur yaşlarında işletilen anoksik reaktörlerde nitrit ve nitrat profilleri.

UAKM konsantrasyonlarında ise 15. gün sonunda her kontrol reaktöründe AKM'deki gibi bir artış eğilimi gözlense bile, 30. gün sonunda tüm reaktörlerde UAKM konsantrasyonlarının düştüğü görülmektedir. Diklofenak'a aklime olmuş kültürü içeren farklı Diklofenak konsantrasyonlarına (0, 4, 10, 50 ve 200 µg/L) sahip reaktörlerde ise; AKM konsantrasyonları 15. gün sonunda başlangıç değerlerine göre bir miktar artmış, 30. gün sonunda ise azalmıştır. Fakat bu değişim, Diklofenak'ın 200 µg/L olduğu ve Diklofenak'a aklime olmuş kültür içeren reaktörde çok daha belirgin bir şekilde gözlenmiştir. Sonuçlar UAKM değişimi açısından incelendiğinde

ise; UAKM konsantrasyonları da 15. gün sonunda başlangıç değerlerine göre önemli miktarda artmıştır. UAKM değerleri 30. gün sonunda ise tüm reaktörlerde azalmıştır. UAKM konsantrasyonlarındaki bu değişim aynı AKM değerlerinde olduğu gibi, Diklofenak'ın 200 µg/L olduğu reaktörde çok daha belirgin bir şekilde gözlenmiştir (Şekil 4.13).



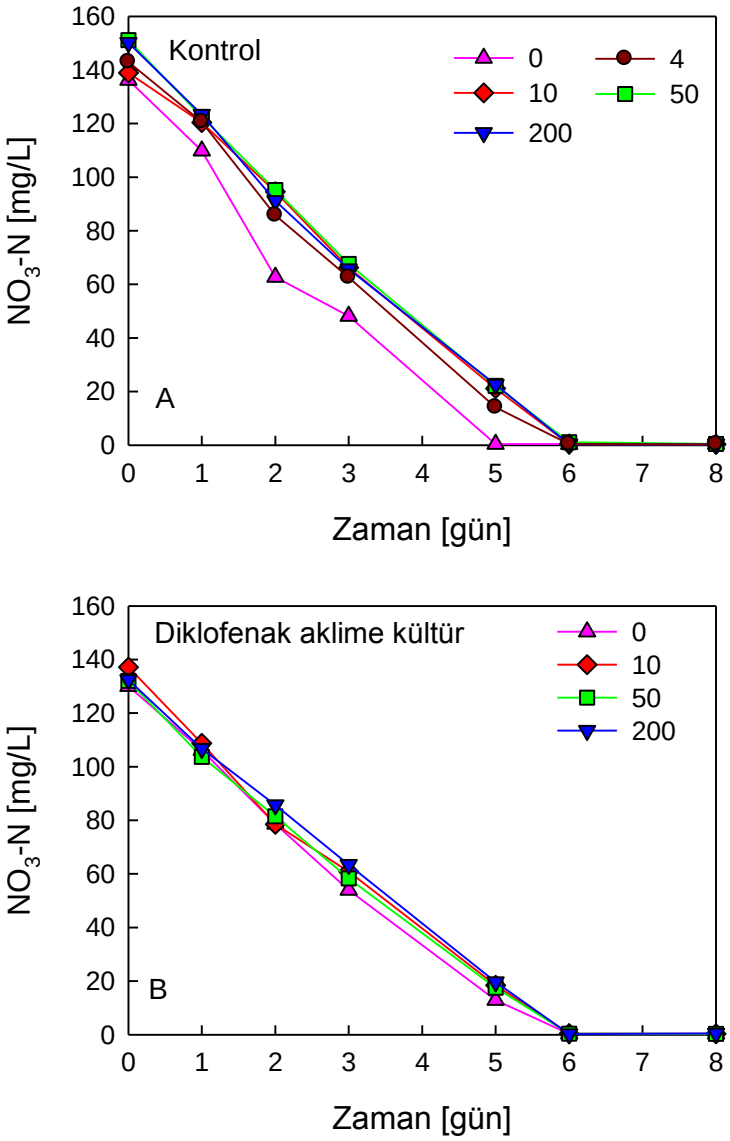
Şekil 4.13 : Başlangıç Diklofenak konsantrasyonunun kontrol kültüründe ve Diklofenak'a aklime olmuş kültürde AKM ve UAKM konsantrasyonuna etkisi.

Reaktörlerde kesikli şartlarda gerçekleşen ve hem kontrol kültüründe hem de Diklofenak'a aklime olmuş kültürde işletme esnasında ölçülen nitrat değerleri Şekil 4.14'de verilmektedir. Her iki kültürde de başlangıç NO_3^--N konsantrasyonları yaklaşık 140 mg/L değerindedir. İnkübasyon esnasında, kontrol kültürü içeren ve farklı konsantrasyonlarda Diklofenak (4, 10, 50 ve 200 µg/L) ilavesi yapılan reaktörlerde, nitratın 6. günün sonunda tamamen tüketildiği gözlenmiştir. Kontrol kültürü içeren fakat Diklofenak konsantrasyonunun 0 µg/L olduğu reaktörde ise nitratın, Diklofenak ilavesi yapılan reaktörlerden daha hızlı bir şekilde ilk 5 günün sonunda tamamen tükendiği görülmüştür. Nitratın tüketim hızındaki değişimler ise reaktörlerde benzerdir (Şekil 4.14A).

Sonuçlar Diklofenak'a aklime olmuş kültürü içeren ve farklı Diklofenak konsantrasyonlarına (0, 4, 10, 50 ve 200 µg/L) sahip reaktörlerde gerçekleşen denitrifikasyon açısından incelendiğinde de; nitratın tüm reaktörlerde 6. günün sonunda tamamen tüketildiği görülmüştür (Şekil 4.14B). Sonuçlar karşılaştırıldığında

200 µg/L Diklofenak ilavesinin Diklofenak'a aklime olmuş olan kültürde nitrat giderimi açısından olumsuz bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Diklofenak'a aklime olmamış ve daha öncesinde hiç Diklofenak ilavesi yapılmamış olan kontrol kültürüne 4 µg/L ve üzeri konsantrasyonlarda Diklofenak ilave edildiğinde hiç Diklofenak ilave edilmemiş reaktöre kıyasla denitrifikasyon hızında azalma görülmüştür.

edebilecek birçok etken bulunabilmektedir. CO_2 gazının da kontrol reaktörlerine benzer şekilde tüm reaktörlerde 8-10 mL aralığında bir değerde sabitlendiği görülmektedir (Şekil 4.16).



Şekil 4.14 : Başlangıç Diklofenak konsantrasyonunun Kontrol kültüründe (A) ve Diklofenak'a aklime olmuş kültürde (B) denitrifikasyona etkisi.

Denitrifikasyon yapan kontrol reaktöründe farklı konsantrasyonlarda Diklofenak ilavesi sonucu gözlenen gaz üretim profilleri de çalışma kapsamında incelenmiştir. Buna göre, N_2 gazı tüm reaktörlerde (0, 4, 10, 50 ve 200 μg/L) 6. güne kadar artmış ve çalışmanın devamında maksimum değeri olan 25 mL hacminde sabit kalmıştır (Şekil 4.15). Tüm kontrol reaktörlerinde N_2O gazının birikim yapmadan hızlı bir şekilde N_2 gazına indirgendiği görülmektedir. İlave edilen 140 mg/L NO_3^--N neticesinde denitrifikasyon sonunda oluşacak olan teorik N_2 miktarının da (22 mL) ölçülen N_2 miktarına yakın olduğu görülmüştür. Bu da denitrifikasyonun tüm reaktörlerde tam olarak gerçekleştiğini göstermektedir. CO_2 gazı da tüm reaktörlerde 5. günü takiben sabit değerine ulaşmaktadır.

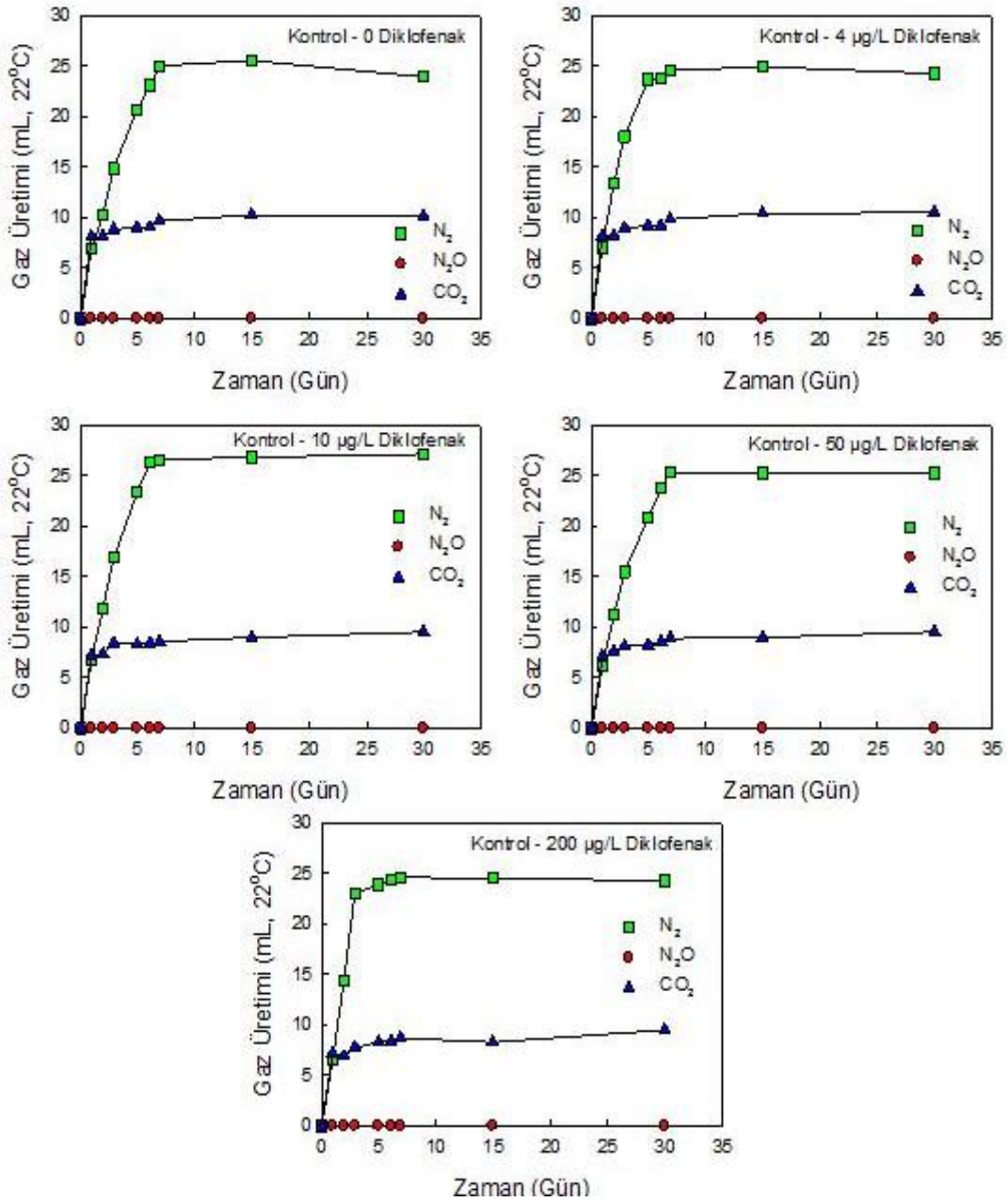
Kontrol kültürünü içeren ve diğer farklı Diklofenak konsantrasyonlarına sahip reaktörlerde CO_2 gazının yaklaşık 10 mL değerinde sabitlendiği görülmektedir (Şekil 4.15). Farklı konsantrasyonlarda Diklofenak ilavesi neticesinde, denitrifikasyon yapan kültürlerde gaz oluşumu açısından kontrol kültürü ile (Diklofenak ilavesiz) farkın olmadığı ve 200 μg/L Diklofenak için akut olarak herhangi bir olumsuz etkinin görülmediği belirlenmiştir.

Diklofenak'a aklime olmuş kültürü içeren ve farklı konsantrasyonlarda Diklofenak ilavesi sonucu gözlenen gaz üretim profillerine bakıldığında (Şekil 4.16), N_2 gazının tüm reaktörlerde (0, 4, 10, 50 ve 200 μg/L) maksimum 24 mL değerine kadar artarak sabitlendiği gözlenmiştir. Fakat N_2 gazının sabitlendiği işletme süresi, kontrol reaktörlerinden farklı olarak, yaklaşık 10 gün gecikme ile gerçekleşmiş ve 15. günü takiben sabit değerlere ulaşmıştır. Bunun yanında, Diklofenak'a aklime olan bütün reaktörlerde N_2O gazının reaktörlerin işletildiği ilk günlerde bir miktar arttığı, fakat bir hafta sonunda tamamen indirgendiği gözlenmiştir. Kontrol reaktörlerinde N_2O gazının birikimine hiç rastlanmaz iken Diklofenak'a aklime olan kültürde bütün ilave edilen konsantrasyonlarda N_2O gazının oluştuğu ve bir süre birikim yaptığı ama sonrasında tükendiği belirlenmiştir. N_2O gazının birikimi bu kültürde N_2O indirgenmesinin daha yavaş gerçekleştiğinin bir göstergesidir. Bu yavaşlamaya etki Denitrifikasyon, ardışık dört reaksiyon neticesinde oluşan bir proses olup aşağıdaki denklemde belirtilen ara ürünler ve son ürün olan N_2 onları katalize eden enzimler sonucu oluşmaktadır. Denitrifikasyonda kullanılan bu enzimler sırasıyla (1) nitrat redüktaz (NaR); (2) nitrit redüktaz (NiR); (3) nitrik oksit redüktaz (NOR); (4) diazot

monoksit redüktaz (N_2OR) şeklindedir. Bu enzimlerin aktivitesini etkileyen faktörler denitrifikasyon hızlarını da olumlu veya olumsuz yönde etkileyebilmektedir.

(1) (2) (3) (4)

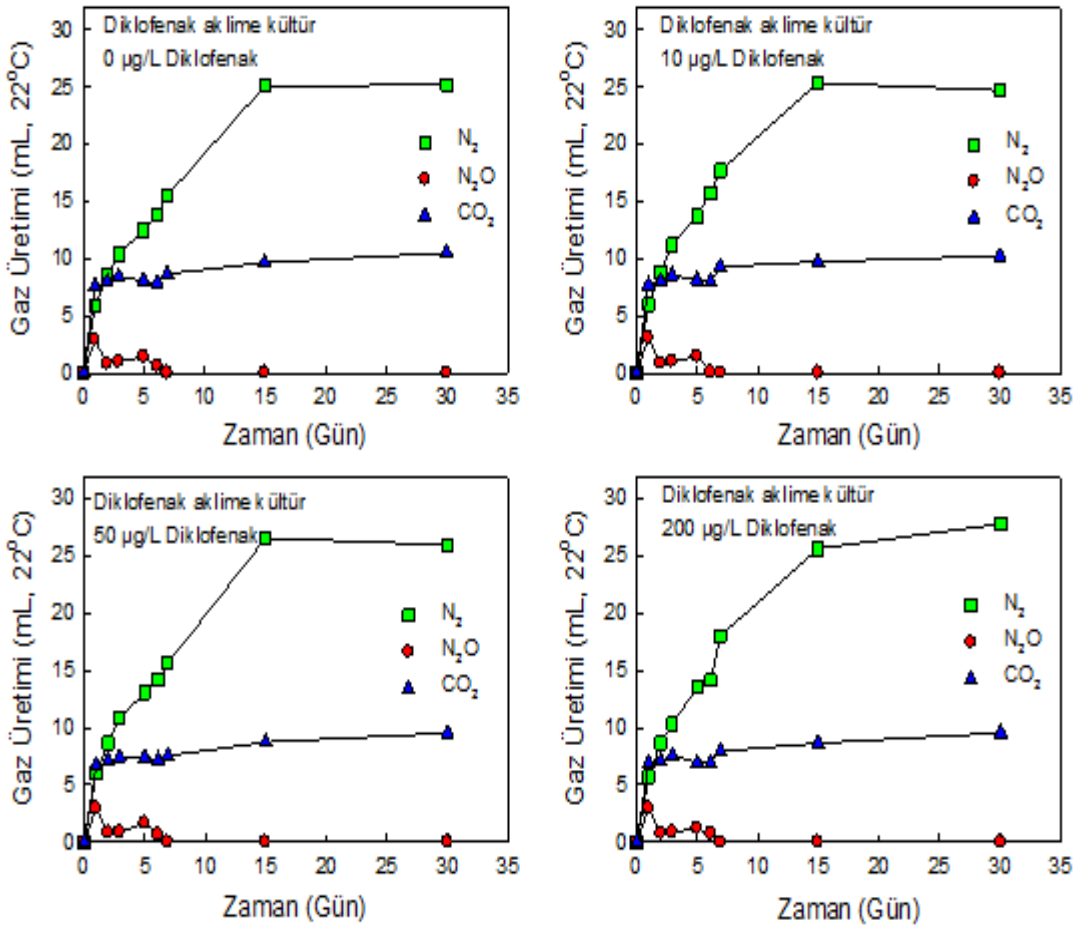
$$NO_3^- \rightarrow NO_2^- \rightarrow NO \rightarrow N_2O \rightarrow N_2$$



Şekil 4.15 : Denitrifikasyon yapan kontrol reaktöründe farklı konsantrasyonlarda Diklofenak ilavesi sonucu gözlenen gaz üretim profilleri.

Özellikle düşük konsantrasyonda oksijenin bulunduğu ortamlarda diazot monoksit redüktaz (N_2OR) oksijene en hassas enzim olduğundan (Bonin vd., 1989) N_2 yerine N_2O son ürün olarak sistemde birikebilmektedir (Baumann vd., 1996; Robertson vd.,

1995). Buna ilaveten sıcaklık da N_2O oluşumunda önemli bir faktör olup özellikle düşük sıcaklıkta işletilen sistemlerde N_2O birikiminin gözlendiği yapılan çalışmalarda belirlenmiştir (Tallec vd. 2008).



Şekil 4.16 : Diklofenak'a aklime olan kültürde farklı konsantrasyonlarda Diklofenak ilavesi sonucu gözlenen gaz üretim profilleri.

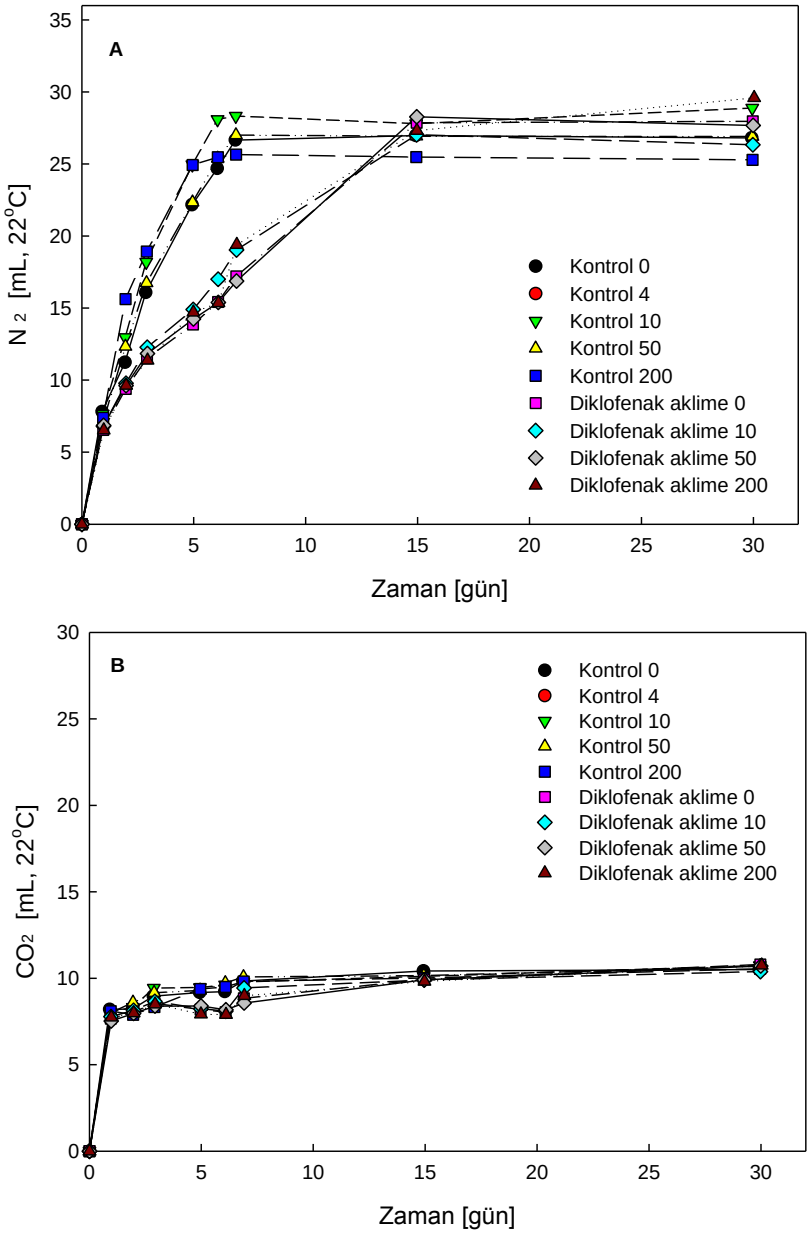
Literatürde heterotrofik denitrifikasyon yapan bakterilerin bulunduğu ortamlarda biyolojik arıtma esnasında özellikle asidik pH değerlerinde diazot monoksit (N_2O) konsantrasyonunda artış olduğu gözlenmiştir (Pan vd., 2012). Biyokütleye bağlı maksimum N_2O indirgenme hızının, nitrat ve nitrit indirgenme hızlarından çok yüksek olduğu fakat N_2O indirgenme hızının daha çok pH'a bağlı olduğu ve optimum hızın pH 7.5 - 8.0 aralığında görüldüğü belirtilmiştir. pH'ın 6 olduğu bir ortamda nitratın %20-40'ının N_2O olarak biriktiği, pH 6.5 değerinin üzerine

çıktığında ise nitratın %0-30'unun N_2O olarak biriktiği rapor edilmiştir (Pan vd., 2012).

Diklofenak'a aklime olan kültürde farklı konsantrasyonlarda Diklofenak ilave edildiğinde denitrifikasyon esnasında sistemde N_2O biriktiği ve sonrasında tamamen N_2'ye indirgendiği görülmüştür (Şekil 4.16). Deney esnasında pH'da önemli bir değişim olmamıştır. Bu nedenle N_2O indirgenme hızındaki düşüşün pH'a bağlı olduğu düşünülmemektedir. Buna ilaveten N_2O indirgenme hızındaki azalmanın uzun süre Diklofenak eklenmesi neticesinde sistem üzerinde kronik olarak olumsuz etkisinden kaynaklanabilmektedir.

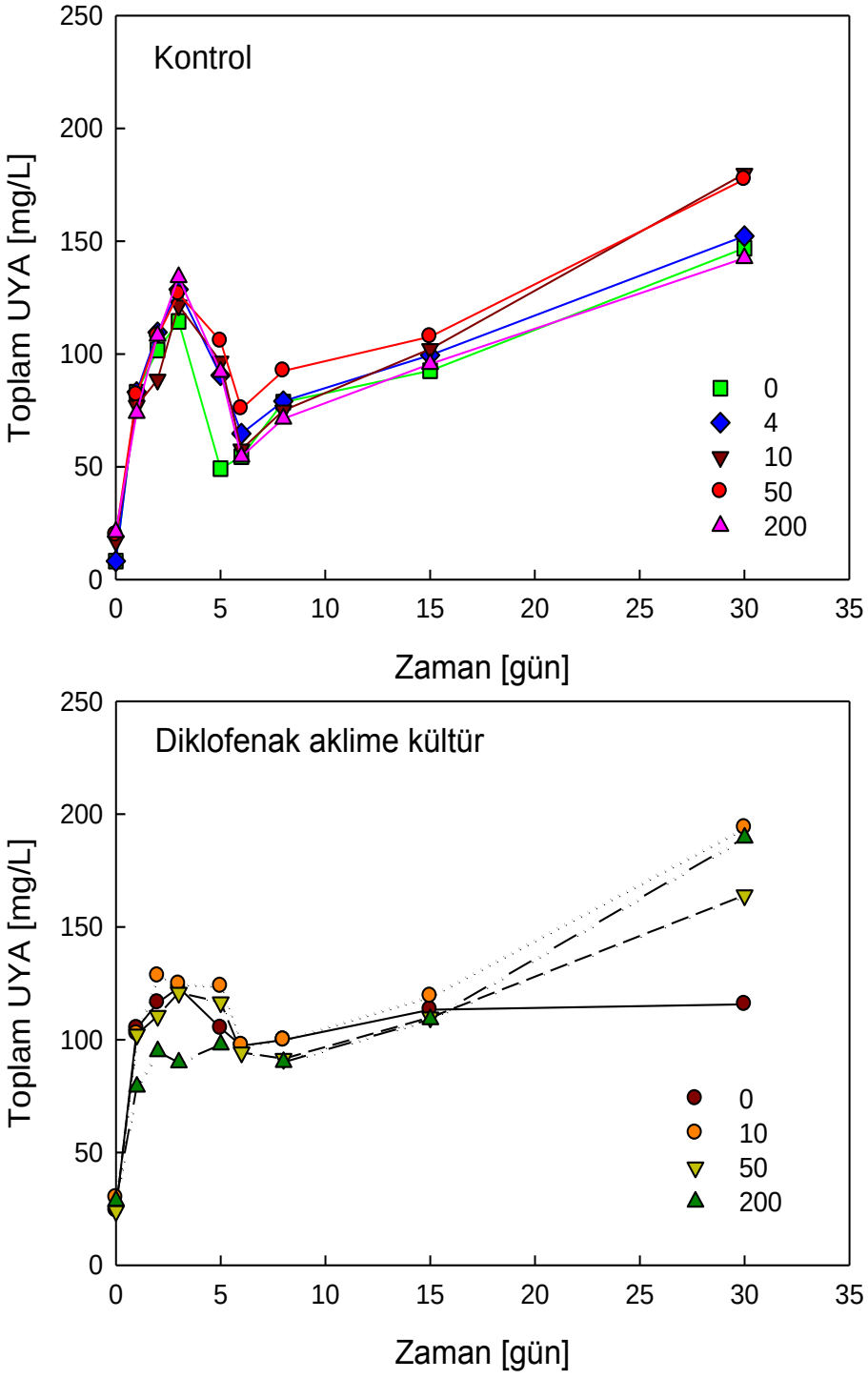
Gaz üretimleri karşılaştırıldığında Diklofenak'a ilk defa maruz kalan kontrol kültürlerine 200 µg/L konsantrasyonuna kadar Diklofenak ilavesi N_2 oluşumunda veya CO_2 oluşumunda olumsuz bir etkinin olmadığı görülmüştür (Şekil 4.17). Bu sonuç Diklofenak'ın denitrifikasyon yapan mikroorganizmalara önemli derecede akut etkisinin olmadığını gösterirken; Diklofenak'a daha öncesinde maruz kalmış olan reaktörlerdeki gaz oluşumlarına bakıldığında N_2 gazı oluşum hızının kontrol kültürlerinden daha yavaş olduğu görülmüştür. Diklofenak'a uzun süre maruz kalan kültürde gözlenen N_2 oluşum hızındaki düşüş ise Diklofenak'ın kronik olarak denitrifikasyon üzerine olumsuz etkisinin olduğunu göstermektedir.

Farklı konsantrasyonlarda Diklofenak'ın denitrifikasyon üzerindeki etkisinin incelendiği bu çalışmada, karbon kaynağı denitrifikasyon için gereken miktardan fazla tutulmuş; bu sebeple denitrifikasyon sonrasında reaktörlerde fermantasyon devam etmiştir. Şekil 4.18'de kontrol reaktörü ve Diklofenak'a aklime olan reaktörde farklı konsantrasyonlarda Diklofenak ilavesi sonucu gözlenen uçucu yağ asidi üretim profilleri verilmektedir. Kontrol kültüründe hiç Diklofenak ilavesinin yapılmadığı deney setinde, ilk 5 güne kadar UYA üretimi ve aynı zamanda da heterotrofik denitrifikasyon yapan kültür tarafından UYA'nın tüketimi gerçekleşirken, 5. günün sonunda nitrat tamamen bittiği zaman fermantasyon neticesinde ortamda UYA artmaya devam etmiştir. Kontrol kültüründe 4 – 200 µg/L Diklofenak ilavesinin yapıldığı deney setinde ise ilk 6 güne kadar UYA üretimi ve aynı zamanda da tüketimi gerçekleşirken, 6. günün sonunda ortamda nitrat tamamen tükendiğinde fermantasyon devam ettiğinden UYA artmaya devam etmiştir. Buna göre, kontrol kültürüne Diklofenak ilavesinin UYA oluşumu açısından herhangi bir olumsuz etkisinin olmadığı görülmüştür.



Şekil 4.17 : Kontrol reaktörü ve Diklofenak'a aklime olan kültürde farklı konsantrasyonlarda Diklofenak ilavesi sonucu gözlenen N2 (A) ve CO2 (B) üretim profilleri.

Diklofenak'a aklime olan kültürde Diklofenak ilavesi sonrasında ilk 10 güne kadar UYA üretimi ve aynı zamanda da denitrifikasyon yapan kültür tarafından UYA tüketimi gerçekleşirken, ortamda nitrat tamamen bittiğinde fermantasyon neticesinde UYA artmaya devam etmiştir. Literatürde bu çalışmaya benzer şekilde glukoz ve nitrat ilavesi yapılmış toprak numunelerinde önemli oranda asetat artışı görüldüğü vurgulanmış ve anaerobik şartlarda özellikle denitrifikasyon hızının düşük olduğu sistemlerde fermantasyon ve denitrifikasyonun eşzamanlı olarak gerçekleşebildiği belirtilmiştir (Paul vd., 1989).



Şekil 4.18 : Kontrol reaktörü ve Diklofenak'a aklime olan kültürde farklı konsantrasyonlarda Diklofenak ilavesi sonucu gözlenen uçucu yağ asidi üretim profilleri.

Kontrol ve Diklofenak'a aklime olan reaktörlerde Diklofenak ilavesi sonucunda gözlemlenen Diklofenak profilleri Şekil 4.19'da verilmektedir. Kontrol kültüründe hiç Diklofenak ilavesi yapılmadığında Diklofenak 30 gün inkübasyon süresi boyunca

hiç bulunmamıştır. 10 µg/L ve 50 µg/L Diklofenak ilavesinin yapıldığı reaktörlerde ise başlangıç konsantrasyonları ilave edilen teorik konsantrasyonun altında ölçülmüştür. Bu reaktörlerde 5 gün inkübasyon süresi sonunda konsantrasyonlarda artış görülmüş ve 30 gün sonrasında da tekrar başlangıç konsantrasyonuna düştüğü ama herhangi bir giderimin olmadığı görülmüştür. 200 µg/L Diklofenak ilavesinin yapıldığı kontrol reaktöründe ise ölçülen konsantrasyon teorik olarak ilave edilen konsantrasyonun altında bulunmuştur ama bu düşük konsantrasyonun besleme esnasında enjeksiyonda olan bir hatadan dolayı kaynaklandığı düşünülmektedir.Bu reaktörde de diğer reaktörlere benzer şekilde 5 gün inkübasyon süresi sonunda konsantrasyonlarda artış görülmüş ve 30 gün sonrasında da tekrar başlangıç konsantrasyonuna düştüğü ama herhangi bir giderimin olmadığı görülmüştür.

Diklofenak'a aklime olan kültürde hiç Diklofenak ilavesi yapılmasa da ana reaktörden gelen Diklofenak bulunduğundan dolayı yaklaşık 3 µg/L seviyesinde Diklofenak konsantrasyonu ölçülmüş ve 30 gün inkübasyon süresi sonunda bir giderim görülmemiştir. 10 µg/L ve 50 µg/L Diklofenak ilavesinin yapıldığı reaktörlerde de kontrol reaktöründe görülen profile benzer şekilde başlangıç konsantrasyonları ilave edilen teorik konsantrasyonun biraz altında ölçülmüştür. Bu reaktörlerde de 5 gün inkübasyon süresi sonunda konsantrasyonlarda artış görülmüş ve 30 gün sonrasında da tekrar başlangıç konsantrasyonuna düştüğü ama herhangi bir giderimin olmadığı görülmüştür. 200 µg/L Diklofenak ilavesinin yapıldığı reaktörde ise ölçülen konsantrasyon teorik olarak ilave edilen konsantrasyon seviyesinde bulunmuş; 5 gün inkübasyon süresi sonunda konsantrasyonlarda artış görülmüş ve 30 gün sonrasında da tekrar başlangıç konsantrasyonuna düştüğü ve herhangi bir giderimin olmadığı görülmüştür.

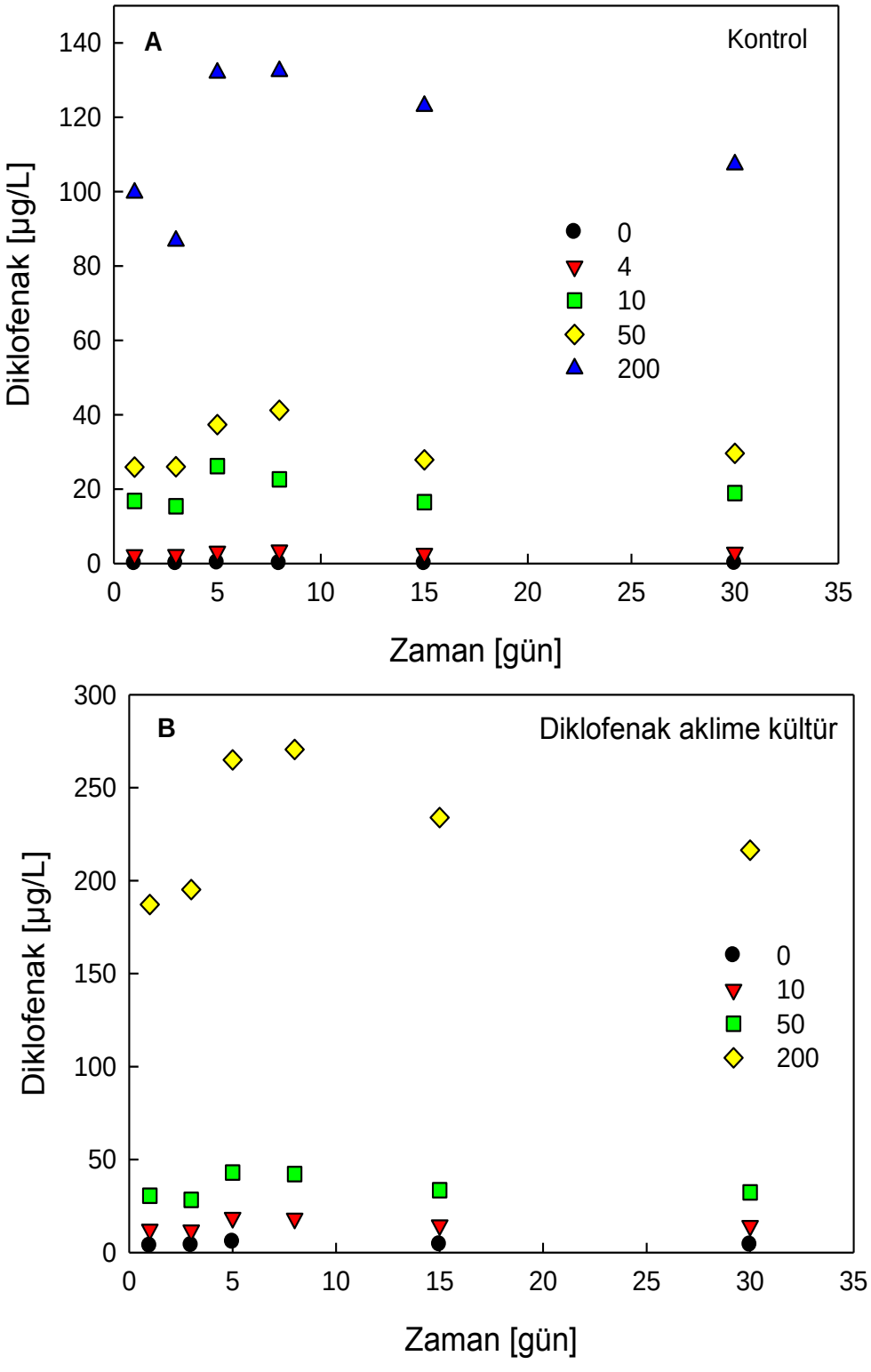
4.2.2.2 Farklı çamur yaşlarının diklofenak giderimine etkisi

Çamur yaşı 10, 20 ve 40 gün olarak işletilen Diklofenak'a aklime olan reaktörlerden alınan çamur numunesi ile kurulan kesikli reaktörlerde ölçülen nitrat ve nitrit profilleri Şekil 4.19'da verilmektedir. Farklı çamur yaşlarında işletilen kontrol reaktörlerinin tümünde gerek nitrat gerek ise nitrit tamamen tüketilerek, reaktörler içerisinde herhangi bir birikim gözlenmemiştir. Çamur yaşı 10 gün olan kontrol reaktöründe yaklaşık 130 mg/L olan başlangıç nitrat konsantrasyonu, 2 gün işletme süresinden sonra tamamen tüketilmiştir. Çamur yaşı 20 ve 40 gün olan ve yaklaşık

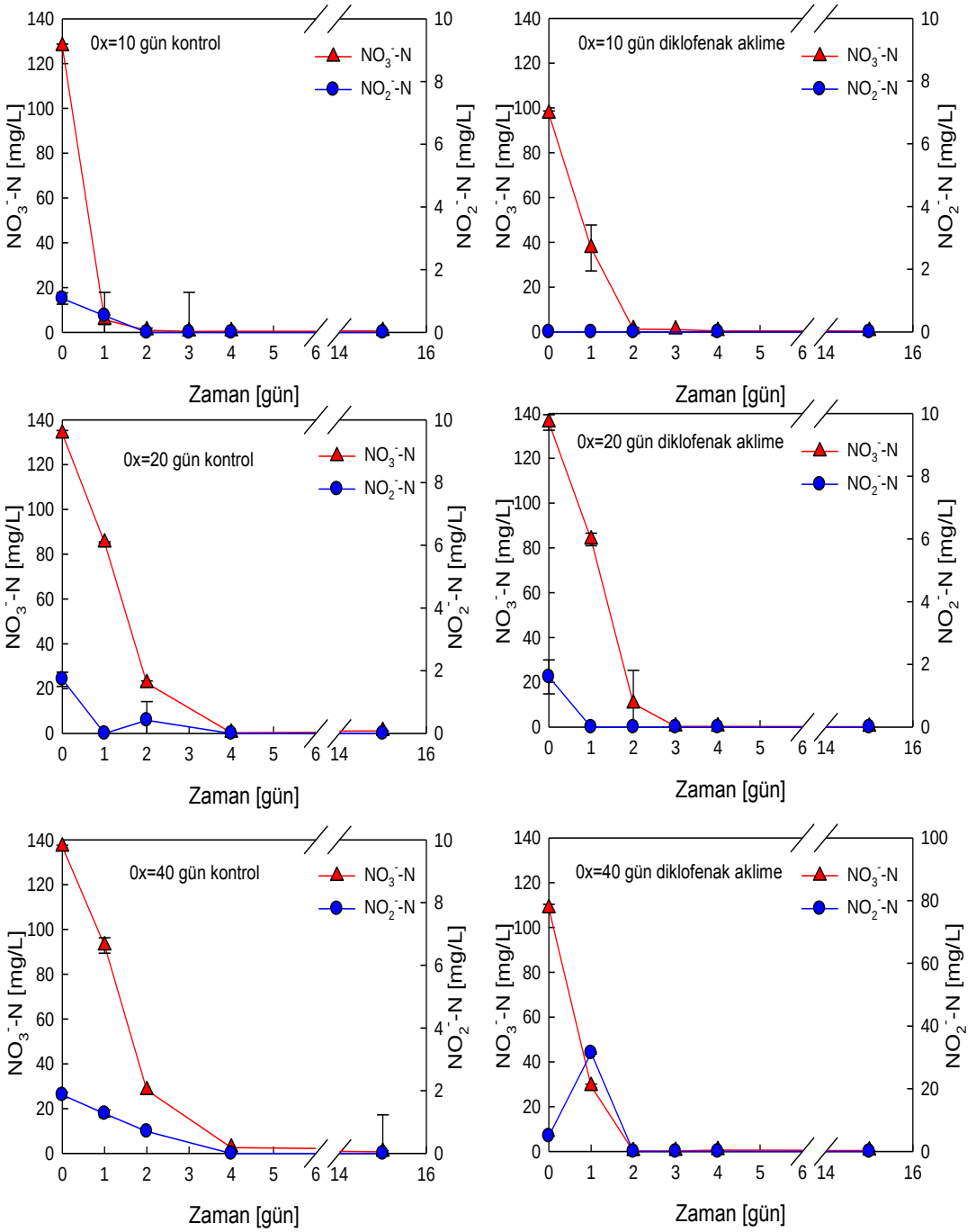
olarak aynı başlangıç nitrat konsantrasyonlarına sahip kontrol reaktörlerinde ise nitratın tüketilmesi 4 gün boyunca devam etmiş ve 4. günün sonunda tamamen tüketilmiştir. Farklı çamur yaşlarında işletilen Diklofenak'a aklime reaktörlerin tümünde de gerek nitrat gerek ise nitrit tamamen tüketilerek, reaktörler içerisinde herhangi bir birikim gözlenmemiştir. Farklı çamur yaşlarında işletilen Diklofenak'a aklime reaktörlerde başlangıç nitrat konsantrasyonu ilk 2 gün içerisinde büyük ölçüde tüketilmiştir. Farklı çamur yaşlarında işletilen kontrol reaktörlerinin tümünde oluşan nitrit hemen tüketilmiş ve reaktörler içerisinde herhangi bir birikim gözlenmemiştir. Çamur yaşı 10 gün ve 20 gün olan kontrol reaktörlerinde yaklaşık 20 mg/L olan nitrit konsantrasyonu (ana reaktörden alınan aşıdan kaynaklanan), 1. gün itibariyle hızlıca azalarak; 2. günden sonra tamamen tüketilmiştir. Çamur yaşı 40 gün olan kontrol reaktöründe nitritin tüketilmesi 4 gün boyunca devam etmiş; 4. günden sonra ise nitrit tamamen tüketilmiştir. Böylece, nitrit tüketim profili, nitrat tüketim profili ile uyumlu sonuçlar göstermiştir.

Farklı çamur yaşlarında işletilen Diklofenak aklime reaktörlerinin tümünde de nitrit tamamen tüketilerek; reaktörler içerisinde herhangi bir birikim gözlenmemiştir. Çamur yaşı 40 gün olan Diklofenak'a aklime reaktörde başlangıç nitrit konsantrasyonunda ilk gün bir artış görülse de; 2 günlük işletme süresinden sonra tamamen tüketilmiştir.

Denitrifikasyon yapan ve farklı çamur yaşlarında işletilen kontrol reaktörlerinde gözlenen gaz üretim profilleri de bu çalışma kapsamında incelenmiştir. Buna göre, N_2 gazı tüm reaktörlerde (10, 20 ve 40 gün) ilk 5 gün içerisinde hızlıca artarak, çalışmanın devamında maksimum değerlerinde sabit kalmıştır. Fakat farklı çamur yaşlarında N_2 gazının ulaştığı bu sabit hacimler farklılık göstermiştir. Buna göre, 10 gün çamur yaşında işletilen kontrol reaktöründe N_2 gazı yaklaşık 20 mL hacminde sabit kalırken; 20 ve 40 gün çamur yaşlarında sırasıyla yaklaşık 25 ve 30 mL hacimlerinde N_2 gazının sabit değere ulaştığı gözlenmiştir. N_2O gazı da çamur yaşları 20 ve 40 gün olan kontrol reaktörlerinde ilk 5 gün içerisinde bir miktar artış gösterse de, 5. günün sonunda tüm reaktörlerde tamamen tüketilmiştir. Böylece, tüm kontrol reaktörlerinde N_2O gazının birikim yapmadan hızlı bir şekilde N_2 gazına indirgendiği görülmektedir. CO_2 gazı da tüm reaktörlerde 5. günü takiben sabit değerine ulaşmaktadır. Kontrol kültürünü içeren reaktörlerde CO_2 gazının yaklaşık 10 mL değerinde sabitlendiği görülmüştür (Şekil 4.20).



Şekil 4.19 : Kontrol reaktörü (A) ve Diklofenak'a aklime olan kültürde (B) farklı konsantrasyonlarda Diklofenak ilavesi sonucu gözlenen Diklofenak profilleri



Şekil 4.20 : Kontrol ve Diklofenak'a aklime olan ve çamur yaşları 10 gün; 20 gün ve 40 gün olarak işletilen reaktörlerden alınan aşı ile kurulan reaktörde nitrat ve nitrit giderim profilleri.

Diklofenak'a aklime olmuş kültürü içeren ve farklı çamur yaşlarında işletilen reaktörlerde gözlenen gaz üretim profillerine bakıldığında, N_2 gazının 10 gün çamur yaşına sahip reaktörde maksimum 18 mL değerine kadar artarak sabitlendiği gözlenmiştir. Fakat N_2 gazının sabitlendiği işletme süresi, 10 gün çamur yaşında işletilen kontrol reaktöründen farklı olarak, yaklaşık 10 gün gecikme ile gerçekleşmiş

ve 15. günü takiben sabit değerlerine ulaşmıştır. Çamur yaşının 20 gün olduğu Diklofenak'a aklime reaktörde N_2 gazının sabitlendiği işletme süresi, 20 gün çamur yaşında işletilen kontrol reaktöründen farklı olarak, 2-3 günlük bir gecikme ile gerçekleşerek yaklaşık 28 mL sabit değerine ulaşmıştır. Çamur yaşının 40 gün olduğu Diklofenak'a aklime reaktörde ise N_2 gazının sabitlendiği işletme süresi, 40 gün çamur yaşında işletilen kontrol reaktörü ile oldukça benzerlik göstermiş ve aynı kontrol reaktöründe olduğu gibi ilk bir haftalık bir işletme süresi sonunda sabit değerine (~ 32 mL) ulaşmıştır.

Bunun yanında, 10 gün çamur yaşı dışında diğer iki çamur yaşında (20 ve 40 gün) işletilen Diklofenak'a aklime olan reaktörlerde, N_2O gazının ilk günlerde bir miktar arttığı, fakat bir hafta sonunda tamamen indirgendiği gözlenmiştir. Fakat çamur yaşı 10 gün olan Diklofenak'a aklime reaktörde N_2O gazında gözlenen indirgenme diğer iki reaktörde olduğu gibi ilk bir hafta içerisinde değil, çok daha geç işletme süresinde (15 günden sonra) gerçekleşmiştir. Bu durum N_2O indirgenmesinin, 10 gün çamur yaşında işletilen kontrol reaktörüne kıyasla Diklofenak'a aklime kültürde daha yavaş gerçekleştiğinin bir göstergesidir. CO_2 gazının da tüm reaktörlerde 8-12 mL aralığında bir değerde sabitlendiği görülmektedir (Şekil 4.20).

Çamur yaşı 10, 20 ve 40 gün olarak işletilen Diklofenak'a aklime olan reaktörlerden alınan çamur numunesi ile kurulan kesikli deney setinde ölçülen UAKM konsantrasyonları ve hesaplanan nitrat tüketim hızları Çizelge 4.7'de verilmiştir. Birim biyokütle başına nitrat tüketim hızlarının çamur yaşı arttıkça olumsuz yönde etkilendiği ve yavaşladığı görülmüştür. En yüksek nitrat tüketim hızı (0,23 mg NO_3^--N/mg UAKM.gün) çamur yaşı 10 gün olarak işletilen kontrol reaktöründe gözlenmiştir. Aynı çamur yaşında Diklofenak aklimasyonu neticesinde nitrat tüketim hızının yarı yarıya düştüğü belirlenmiştir (0,11 mg NO_3^--N/mg UAKM.gün). Fakat çamur yaşının yüksek olduğu reaktörlerde Diklofenak ilavesinin nitrat tüketim hızı üzerine önemli bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir. Bu sonuçtan da görüldüğü üzere düşük çamur yaşında çalıştırılan sistemler, sisteme Diklofenak gibi bir kimyasalın ilavesi neticesinde yüksek çamur yaşında çalıştırılan sistemlere oranla çok daha fazla etkilenebilmektedir.

Reaktörlerde Diklofenak giderim verimlerine bakıldığında, çamur yaşı 10 gün olarak çalıştırılan reaktörde başlangıçta ilave edilen 10 μg/L Diklofenak konsantrasyonunun 30 gün inkübasyon süresince değişmeyerek hiçbir giderimin görülmediği; hatta

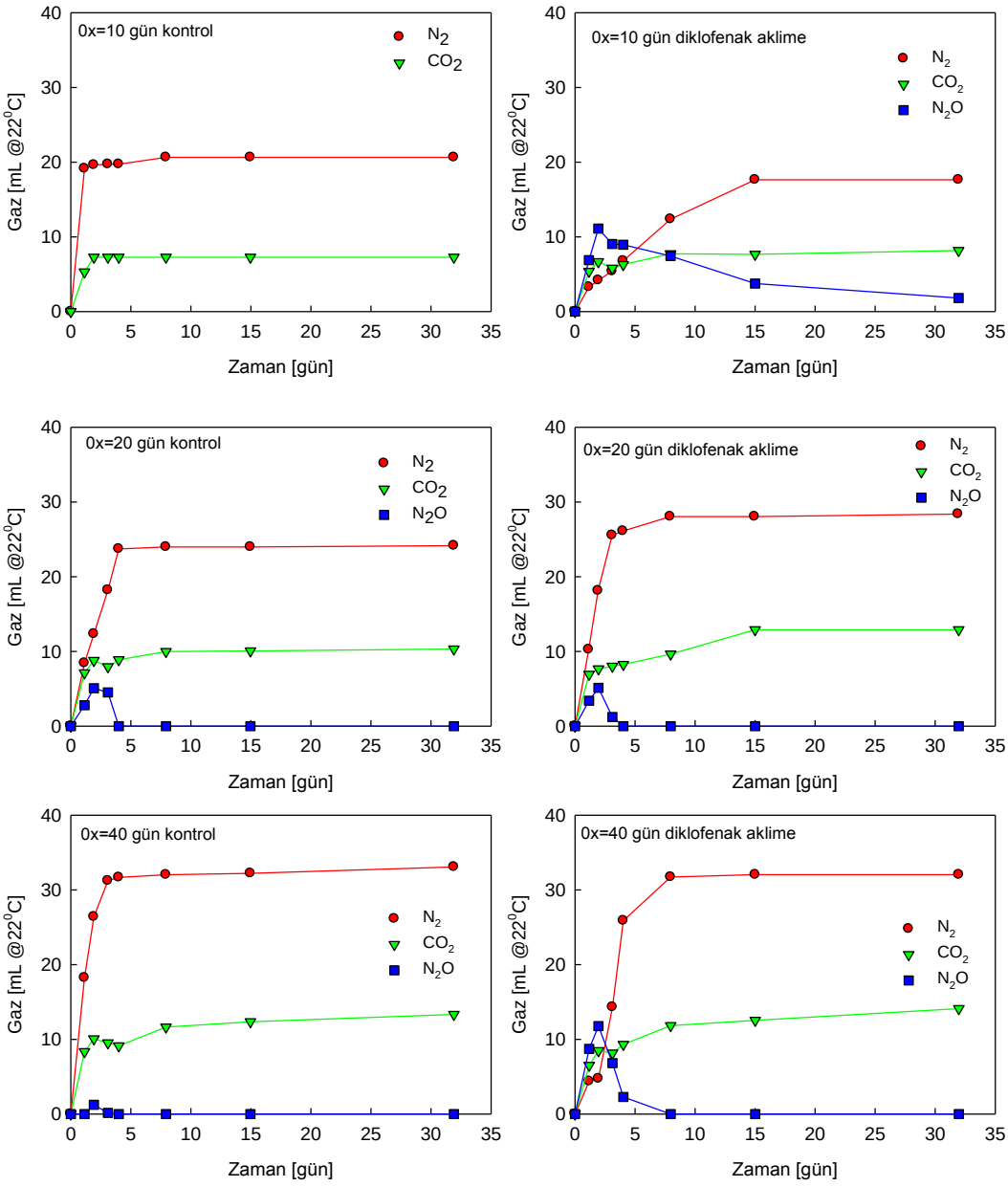
inkübasyon sonunda aynı koşullarda çalıştırılan iki kesikli reaktörde de Diklofenak'ın 15 µg/L seviyesine çıktığı gözlenmiştir (Şekil 4.22). Benzer şekilde, çamur yaşı 20 gün ve 40 gün olarak işletilen kesikli setlerde de başlangıçta ölçülen 15 µg/L Diklofenak'ın 30 gün inkübasyon sonunda bir değişikliğe uğramadığı hatta az da olsa konsantrasyonunda bir artış olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.8: Kesikli reaktörlerde ölçülen UAKM konsantrasyonu ve başlangıç nitrat tüketim hızları

	Çamur yaşı [gün]	**UAKM [mg/L]**	**Nitrat tüketim hızı [mg NO_3^--N/gün]**	**Birim biyokütle başına nitrat tüketim hızı [mg NO_3^--N/mg UAKM.gün]**
Kontrol	10	540	122	0,23
	20	615	55	0,09
	40	1050	54	0,05
Diklofenak	10	435	48	0,11
Aklime	20	605	63	0,10
Reaktör	40	1175	79	0,07

Literatürde yer alan çalışmalarda da Diklofenak ve benzeri birçok kimyasalın çok yavaş biyolojik giderim hızlarına sahip oldukları ve bazı durumlarda çamur yaşını arttırma neticesinde özellikle steroidal yapıda bazı kimyasalların giderim verimlerinde iyileşmelerin görülebildiği belirtilmiştir (deGraff vd., 2011; Yi ve Harper, 2007). Karbamazepin, Seririzin ve Diklofenak gibi biyolojik arıtmaya dirençli kimyasalların anammox, denitrifikasyon, nitrifikasyon yapılan sistemlerin çıkış akımlarında da giderilmeden kaldığı vurgulanmıştır (Buser vd., 1998; Clara vd., 2004; Kosonen ve Kronberg, 2009).

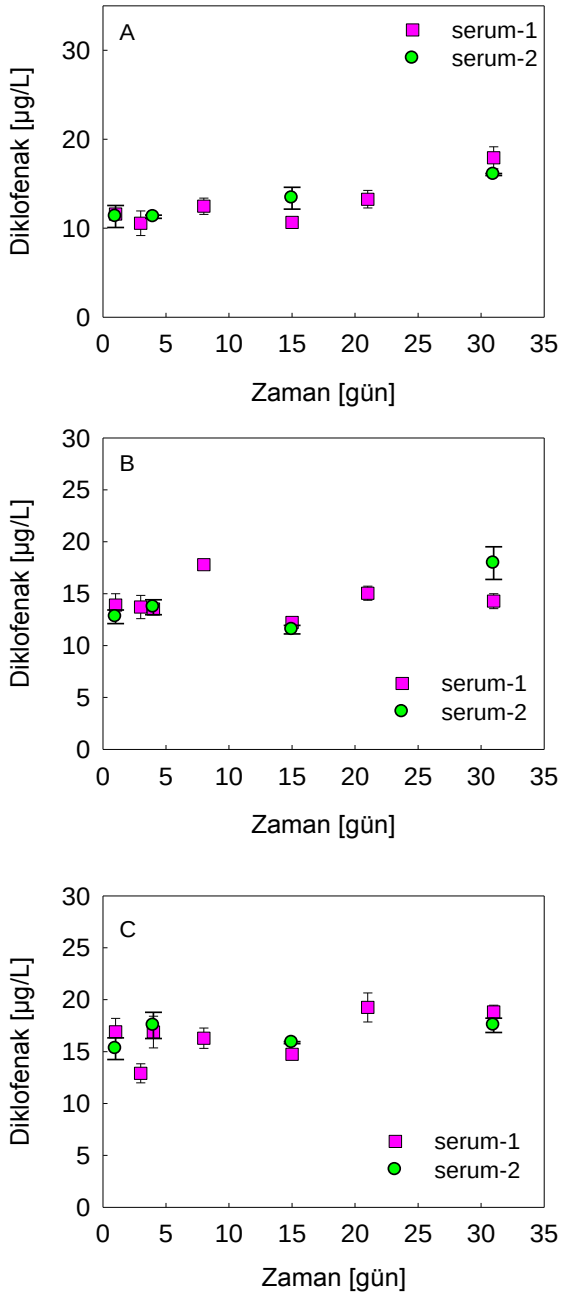
Farklı çamur yaşlarında işletilen kontrol ve Diklofenak'a aklime olan reaktörlerde gözlenen uçucu yağ asidi (UYA) profilleri Şekil 4.3'de verilmektedir. Kontrol kültüründe tüm çamur yaşlarında (10, 20 ve 40 gün) propiyonik ve bütirik asit değerleri benzer değişimler göstermiş olup 30 gün işletme süresi sonucunda söz konusu UYA değerlerinde herhangi bir artış gözlenmemiştir. Diğer yandan, asetik asit konsantrasyonlarında önemli artışlar gözlenerek; 30 gün işletme süresi sonunda 10, 20 ve 40 günlük çamur yaşlarında işletilen kontrol reaktörlerinde asetik asit sırasıyla yaklaşık 300, 400 ve 450 mg/L değerlerine kadar artmıştır.



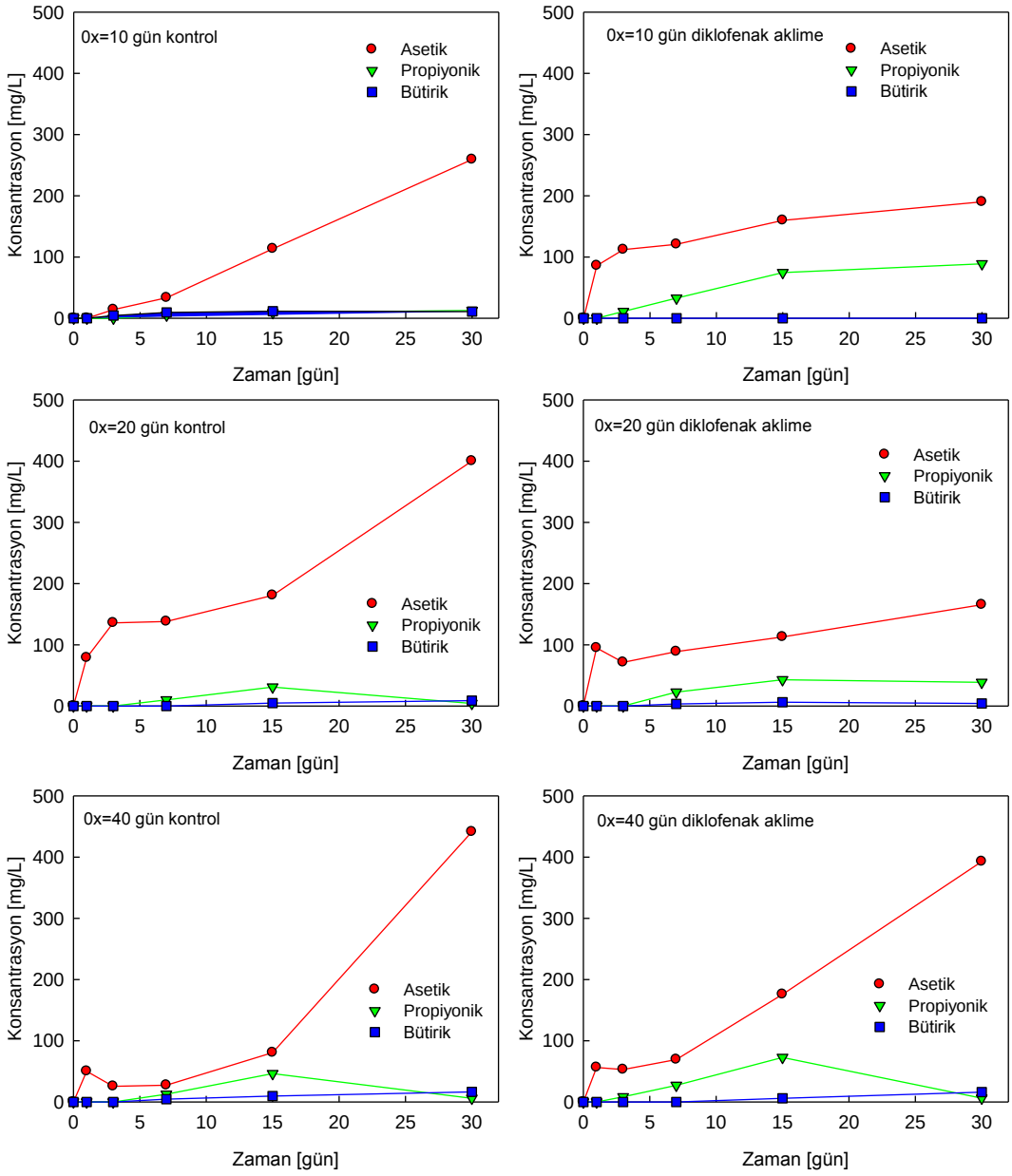
Şekil 4.21 : Kontrol ve Diklofenak'a aklime olan ve çamur yaşları 10 gün; 20 gün ve 40 gün olarak işletilen reaktörlerde gözlenen gaz üretim profilleri.

Farklı çamur yaşlarında işletilen Diklofenak'a aklime olan reaktörlerde ise tüm çamur yaşlarında (10, 20 ve 40 gün) UYA değerleri, kontrol reaktörlerine kıyasla, bir miktar farklılık göstermiştir. Buna göre, çamur yaşı 10 gün olan Diklofenak'a aklime olan reaktörde, propiyonik asit konsantrasyonunda asetik asit konsantrasyonunda olduğu gibi artış gözlenmiştir. Ayrıca, asetik asit konsantrasyonu yaklaşık 200 mg/L değerine kadar artmıştır. Diğer yandan, 20 gün çamur yaşında işletilen Diklofenak'a aklime olan reaktörde de asetik asit ancak 200 mg/L değerlerine kadar artarak, 20

gün çamur yaşında işletilen kontrol reaktörüne kıyasla yarı yarıya daha az artış göstermiştir. Çamur yaşı 40 gün olarak işletilen kontrol ve Diklofenak'a aklime reaktörlerde, asetik asit konsantrasyonundaki artış profilleri birbirine benzer sonuçlar göstermiş ve asetik asit konsantrasyonu 30 günlük inkübasyon süresi sonunda 400 mg/L değerinin üzerine çıkmıştır.



Şekil 4.22 : Diklofenak'a aklime olan ve çamur yaşı (A) 10 gün; (B) 20 gün ve (C) 40 gün için reaktörlerden alınan aşı ile aynı koşullarda kurulan iki kesikli reaktörde (serum-1 ve serum-2) Diklofenak giderim profilleri.



Şekil 4.23 : Kontrol ve Diklofenak'a aklime olan ve çamur yaşları 10 gün; 20 gün ve 40 gün olarak işletilen anoksik reaktörlerde gözlenen UYA değişimleri.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Biyolojik atıksu arıtma tesisinde diklofenak'ın mevsimsel giderim veriminin incelenmesi amacıyla, bir AAT'den yaz, sonbahar, kış ve ilkbahar dönemlerinde alınan numuneler kendi aralarında karşılaştırılmıştır. Gerek konvansiyonel parametreler gerek ise Diklofenak açısından kış dönemi numunelerinin tüm parametreler göz önüne alındığında çok daha düşük konsantrasyonlarda olduğu gözlenmiştir. Bunun sebebi olarak kışın yağan kar ve yağmurların AAT'nin giriş akımındaki atıksuyu önemli oranda seyrelttiği düşünülmektedir.

En yüksek diklofenak giderim verimi ise yaz mevsiminde (%65 giderim verimi) elde edilmiştir. Yu ve diğ. (2013) tarafından yapılan bir araştırmada atıksu arıtma tesislerinde sıcak hava koşulları ve bol güneş ışığı varlığı ile yaz mevsiminde diklofenak gideriminin daha fazla olduğu rapor edilmiştir.

Farmasotik bileşiklerin alıcı ortamlardaki konsantrasyonlarının, mevsimsel değişimleri sadece AAT'lerden kaynaklanan deşarjlara bağlı değil aynı zamanda coğrafik alan ve iklimsel şartlara da bağlıdır. Bu sebeple, bu bileşiklerin konsantrasyonları hakkında araştırma yapılırken, çalışılan alandaki iklim şartları ile de ilişkisinin kurulması, güvenilir ve hassas bir çevresel risk analizi için son derece önemlidir (Santos vd., 2007; 2009).

Diklofenak'ın anoksik ortamda gideriminin incelenmesi amacıyla biri kontrol olmak üzere iki adet yarı-kesikli reaktör 6 ay boyunca işletilmiştir. Bu çalışma kapsamında yaklaşık 6 ay süresince denitrifikasyon yapan koşullarda işletilen reaktörde literatürde yer alan sonuçlara benzer şekilde Diklofenak'ın ancak %2-19 seviyesine giderilebildiği görülmüştür. Diklofenak'ın 6 ay gibi uzun bir süre beslenmesi neticesinde biyokütlede Diklofenak giderimi açısından olumlu herhangi bir iyileşme olmamıştır. Buna ilaveten, Diklofenak'ın uzun süre beslenmesi neticesinde biyokütle (UAKM) konsantrasyonu açısından kontrol reaktörü ile Diklofenak aklime olan reaktör arasında bir fark görülmese de, Diklofenak'a aklime olan reaktörde hem gaz

üretimi hem de nitrat birikimi açısından farklılık olduğu gözlenmiş, bu da Diklofenak'ın kronik olarak biyokütle üzerinde olumsuz etki yaptığını kanıtlamıştır.

Çalışmanın bir diğer kısmında, bir AAT'nin anoksik ünitesinden alınan çamur numunesi kullanılarak üç farklı çamur yaşında (10, 20 ve 40 gün) anoksik koşullarda yarı-kesikli olarak kurulan reaktörlerde Diklofenak giderimi araştırılmıştır. Çamur yaşı arttığında, günde üretilen gaz miktarında da artış gözlenmiştir. Kontrol reaktörlerinde yine aynı çamur yaşında işletilen Diklofenak'a aklime olan reaktörlere oranla daha fazla gaz üretiminin olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlar aynı zamanda uzun süreli Diklofenak ilavesi neticesinde reaktörlerde denitrifikasyona olumsuz yönde bir etkilenmenin olduğunun göstergesidir.

Son olarak Diklofenak'ın anoksik ortamda gideriminin incelenmesi amacıyla ana reaktörlere ilave olarak ayrıca kesikli deneyler de gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda, Diklofenak giderimi üzerinde farklı başlangıç Diklofenak konsantrasyonları ile farklı çamur yaşlarının etkileri araştırılmıştır. Artan diklofenak konsantrasyonlarında önemli akut toksisite gözlenmemesine rağmen, düşük çamur yaşında işletilen reaktörlerde yüksek çamur yaşında işletilenlere nazaran N_2O emisyonu reaktör içerisinde daha uzun süreli gerçekleşmiştir.

Bu çalışma farmasotiklerin atıksu arıtma tesislerinde anoksik koşullarda biyolojik olarak arıtma üzerindeki etkilerinin anlaşılması hususunda yardımcı olabilecektir.

KAYNAKLAR

Al-Rajab, A.J., Sabourin, L., Lapen, D.R., Topp, E. (2010). The non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac is readily biodegradable in agricultural soils, *Science of the Total Environment*, 409, 78–82.

Andreozzi, R., Raffaele, M., Nicklas, P. (2003). Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment, *Chemosphere*, 50, 1319–1330.

Barbieri, M., Carrera, J., Ayora, C., Sanchez-Vila, X., Licha, T., Nödler, K., Osorio, V., Pérez, S., Köck-Schulmeyer, M., López de Alda, M., Barceló, D. (2012). Formation of diclofenac and sulfamethoxazole reversible transformation products in aquifer material under denitrifying conditions: Batch experiments, *Science of the Total Environment*, 426, 256–263.

Bartels, P., Tümpling Jr. W. (2007). Solar radiation influence on the decomposition process of diclofenac in surface waters, *Science of the Total Environment*, 374, 143–155.

Brown K.D., Kulis J., Thomson B., Chapman T.H., Mawhinney D.B. (2006). Occurrence of antibiotics in hospital, residential, and dairy effluent, municipal wastewater, and the Rio Grande in New Mexico. Sci Total Environ., 366, 772-783.

Bu Q., Luo Q., Wang D., Rao K., Wang Z., Yu G. (2015). Screening for over 1000 organic micropollutants in surface water and sediments in the Liaohe River watershed. Chemosphere 138, 519–525.

Buser, R., Poiger, T., Muller, M., 1998. Occurrence and fate of the pharmaceutical drug diclofenac in surface waters: rapid photodegradation in a lake. Environ. Sci. Technol. 32, 3449-3456.19

Calasan J. Mijatovic V., Horvat O., Varga J., Sabo A. Stilinovic N. (2011). The outpatient utilization of non-steroidal anti-inflammatory drugs in South Backa District, Serbia. Int J. Clin Pharm 33, 246-251.

Carballa, M., Manterola, G., Larrea, L., Ternes, T., Omil, F., Lema, J.M. (2007). Influence of ozone pre-treatment on sludge anaerobic digestion: removal of pharmaceutical and personal care products, *Chemosphere*, 67, 1444–1452.

Carmona, E., Andreu, V., Picó, Y., (2014). Occurrence of acidic pharmaceuticals and personal care products in Turia River Basin: From waste to drinking water. Sci. Total Environ. 484, 53–63.

Castiglioni, S., Bagnati, R., Fanelli, R., Pomati, F., Calamari, D., Zuccatto, E. (2006). Removal of pharmaceuticals in sewage treatment plants in Italy, *Environ. Sci. Technol.*, 40, 357–363.

Chefetz, B., Mualem, T., Ben-Ari, J. (2008). Sorption and mobility of pharmaceutical compounds in soil irrigated with reclaimed wastewater, *Chemosphere*, 73, 1335-1243.

Cleuvers, M. (2004). Mixture toxicity of the anti-inflammatory drugs diclofenac, ibuprofen, naproxen, and acetylsalicylic acid, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 59, 309–315.

CVZ (2007). "Farmacotherapeutisch Kompas."

Daneshvar A., Svanfelt J., Kronberg L., Weyhenmeyer G.A. (2010). Winter accumulation of acidic pharmaceuticals in a Swedish river. Environmental Science and Pollution Research 17, 908-916.

Deegan A.M., Shaik B., Nolan K., Urell K., Oelgemöller M., Tobin J., Morrissey A. (2011). Treatment options for wastewater effluents from pharmaceutical companies. Int. J. Environ. Sci. Tech. 8(3), 649-666.

DeLorenzo,M. E., Fleming, J. (2008). Individual and mixture effects of selected pharmaceuticals and personal care products on the marine phytoplankton species Dunaliella tertiolecta, *Arch. Environ. Contam. Toxicol*. 54, 203–210.

Diez S., Jover E., Albaiges J., Bayona J.M. (2006). Occurence and degradation of butyltins and wastewater marker compounds in sediments from Barcelona Harbor, Spain. Environment International 32, 858-865.

Eganhouse R.P., Sherblom P.M. (2001). Antropogenic organic contaminants in the effluent of combined sewer overflow: Impact on BostonHarbor. Marine Environmental Research 51, 51-74.

EEA, (2010). Pharmaceuticals in the Environment Results of an EEA Workshop. European Environment Agency, p. 33.

Felix–Canedo, T. E., Duran–Alvarez, J. C., Jimenez–Cisneros, B. (2013). The occurrence and distribution of a group of organic micropollutants in Mexico City's water sources, *Science of the Total Environment*, 454–455, 109–118.

Gagné F., Blaise C., André C. (2006). Occurrence of pharmaceutical products in a municipal effluent and toxicity to rainbow trout (Oncorhynchus mykiss) hepatocytes. Ecotoxicol Environ Saf. 64, 329–336.

Gomez M.J., Martinez Bueno M.J., Lacorte S., Fernandez-Alba A.R., Aguera A. (2007). Pilot survey monitoring pharmaceuticals and related compounds in a sewage treatment plant located on the Mediterranean coast. Chemosphere, 66 (6), 993–1002.

Gröning J., Held C., Garten C., Claußnitzer U., Kaschabek S.R., Schlömann M. (2007). Transformation of diclofenac by the indigenous microflora of river sediments and identification of a major intermediate. Chemosphere 69, 509-516

Haap, T., Triebskorn, R., Köhler, H. (2008). Acute effects of diclofenac and DMSO to daph-nia magna: Immobilisation and hsp70-induction, *Chemosphere*, 73, 353–359.

Halling-Sorensen B., Nielsen S.N., Lanzky P.F., Ingerslev F., Lützhoft H.C.H., Jorgensen S.E. (1998). Occurence, fate and effects of pharmaceutical subtances in the environment - a review. Chemosphere 36(2), 357-393.

Heberer, T. (2002). Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data, *Toxicol. Lett.*, 131, 5–17.

Hoeger, B., Kollner, B., Dietrich, D. R., Hitzfeld, B. (2005). Water-borne diclofenac affects kidney and gill integrity and selected immune parameters in brown trout (Salmo trutta f. fario), *Aquatic Toxicology*, 75, 53–64.

IMS Health, 2014 http://www.imshealth.com/portal/site/imshealth.

Jelic, A., Gros, M., Ginebreda, A., Cespedes-Sanchez, R., Ventura, F., Petrovic, M., Barcelo, D. (2011). Occurrence, partition and removal of pharmaceuticals in sewage water and sludge during wastewater treatment, *Water Research*, 45, 1165-1176,

Jjemba P.K. (2008). Pharma-Ecology, the occurence and fate of pharmaceuticals and personal care products in the environment. John Wiley&Sons, New Jersey, USA.

Jones, O. A. H., Voulvoulis, N. and Lester, J.N. (2005). Human pharmaceuticals in wastewater treatment process, *Critical reviews in Environmental Science and Technology*, 35, 401-427.

Khetan S., Collins T.J. (2007).Human pharmaceuticals in the aquatic environment: a challenge to green chemistry. Chem. Rev. 107, 2319–2364.

Kimura K., Hara H., Watanabe Y. (2007). Elimination of Selected Acidic Pharmaceuticals from Municipal Wastewater by an Activated Sludge System and Membrane Bioreactors. Environ. Sci. Technol. 41, 3708-3714.

Kosjek T., Heath E., Krbavčič A. (2005). Determination of non-steroidal anti-inflammatory drug (NSAIDs) residues in water samples. Environ. Int. 31(5), 679-685.

Kümmerer K. (2010). Pharmaceuticals in the Environment. Annual Review of Environment And Resources, 35, 57-75.

Lee, KyungheeJi, YoungLimKho, PiljeKim, KyunghoChoi (2011). Chronic exposure to diclofenac on two fresh water cladocerans and Japanese medaka, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 74, 1216–1225.

Le-Minh, N., Khan, S.J., Drewes, J.E., Stuetz, R.M. (2010). Fate of antibiotics during municipal water recycling treatment processes, *Water Res.*, 44, 4295–4323.

Lin T., Yub S., Chen W. (2016).Occurrence, removal and risk assessment of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in an advanced drinking water treatment plant (ADWTP) around Taihu Lake in China. Chemosphere 152, 1–9.

Luque-Espinar J.A., Navas N., Chica-Olmo M., Cantarero-Malagón S., Chica-Rivas L. (2015). Seasonal occurrence and distribution of a group of ECs in the water resources of Granada city metropolitan areas (South of Spain): Pollution of raw drinking water. Journal of Hydrology 531(3), 612–625.

Managaki S., Takada H., Kim D., Horiguchi T., Shiraishi H. (2006). Three dimensionl distributions of sewage markersin Tokyo Bay water-fluorescent whitening agents, Marine Pollution Bulletin 52, 281-292.

Martin, J., Camacho-Munoz, D., Santos, J. L., Aparicio, I., Alonso, E. (2012). Occurrence of pharmaceutical compounds in wastewater and sludge from wastewater treatment plants: Removal and ecotoxicological impact of .wastewater discharges and sludge disposal, *Journal of Hazardous Materials*, 239– 240, 40– 47.

Matamoros V., Arias C., Brix H., Bayona J.M. (2009). Preliminary screening of small-scale domestic wastewater treatment systems for removal of pharmaceutical and personal care products. Water Res. 43, 55-62,

Matamoros, V., Salvado, V. (2013). Evaluation of a coagulation/flocculation-lamellar clarifier and filtration-UV-chlorination reactor for removing emerging contaminants at full-scale wastewater treatment plants in Spain, Journal of Environmental Management, 117, 96-102.

Matsuo H., Sakamoto H., Arizono K., Shinohara R. (2011). Behavior of Pharmaceuticals in Waste Water Treatment Plant in Japan, *Bull. Environ Contam. Toxicol.*, 87, 31-35.

Mompelat S., Le Bot B., Thomas O. (2009). Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water. Environment International 35, 803–814.

Naidoo, V., Swan, G.E. (2009). Diclofenac toxicity in Gyps vulture is associated with decreased uric acid excretion, and not renal portal vasoconstriction, *Comparative Biochemistry and Physiology*, Part C 149, 269–274.

Nakada, N., Tanishima, T., Shinohara, H., Kiri, K., Takada, H. (2006). Pharmaceutical chemicals and endocrine disrupters in municipal wastewater in Tokyo and their removal during activated sludge treatment, *Water Res.*, 40, 3297–3303

Oaks, J. L., Gilbert, M., Virani, M. Z., Watson, R. T., Meteyer, C. U., Rideout, B. A., Shivaprasad, H.L., Ahmed, S., Chaudry, M.J.I., Arshad, M., Mahmood, S., Ali, A., Khan, A. A. (2004). Diclofenac residues as the cause of vulture population decline in Pakistan, *Nature*, 427, pp. 630–633.

Paxeus N. (2004). Removal of selected non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs), gemfibrozil, carbamazepine, beta-blockers, trimethoprim and triclosan in conventional wastewater treatment plants in five EU countries and their discharge to the aquatic environment. Water Sci. Technol. 50, 253–260.

POSEIDON, (2006). POSEIDON Final Report: Assessment of Technologies for the Removal of Pharmaceuticals and Personal Care Products in Sewage and Drinking Water Facilities to Improve the Indirect Potable Water Reuse, Contract No. EVK1-CT-2000-00047.

Rabiet M., Togola A., Brissaud F., Seidel J.L., Budzinski H., Elbaz-Poulichet F. (2006). Consequences of treated water recycling as regards pharmaceuticals and drugs in surface and ground waters of a medium-sized mediterranean catchment. Environ. Sci. Technol. 40, 5282–5288.

Richardson M.L., Bowron J.M. (1985). The fate of pharmaceutical chemicals in the aquatic environment. J. Pharm. Pharmacol. 37, 1-12.

Santos J.L., Aparicio I., Alonso E., Callejon M. (2005). Simultaneous determination of pharmaceutically active compounds in wastewater samples by solid phase extraction and high-performance liquid chromatography with diode array and fluorescence detectors. Analytica Chimica Acta 550, 116-122.

Sarda, S., Page, S., Pickup, K., Schulz-Utermoehl, T., Wilson, I. (2012). Diclofenac metabolism in the mouse: novel in vivo metabolites identified by high performance liquid chromatography coupled to linear ion trap mass spectrometry, *Xenobiotica*, 42, 179–194.

Scheytt, T., Mersmann, P., Lindsta, R., Heberer, T. (2005). Determination of sorption coefficients of pharmaceutically active substances carbamazepine, diclofenac, and ibuprofen, in sandy sediments, *Chemosphere,* 60, 245–253.

Schwaiger, J., Ferling, H., Mallow, U., H. Wintermayr, H., Negele, R.D. (2004). Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac Part I: histopathological alterations and bioaccumulation in rainbow trout, *Aquatic Toxicology,* 68, 141–150.

Schulze, T., Weiss, S., Schymanski, E., Carsten von der Ohe, P., Schmitt-Jansen, M., Altenburger, R., Streck, G., Brack, W. (2010). Identification of a phytotoxic photo-transformation product of diclofenac using effect-directed analysis, *Environmental Pollution,* 158, 1461–1466.

Siemens J., Huschek G., Siebe C., Kaupenjohann M. (2008). Concentrations and mobility of human pharmaceuticals in the world's largest wastewater irrigation system, Mexico City–Mezquital Valley. Water Res. 42, 2124-2134.

Spongberg A. L., Witter J. D. (2008). Pharmaceutical compounds in the wastewater process stream in Northwest Ohio, Science of the Total Environment 397, 148 - 157.

Stevens-Garmon, J., Drewes, J. E., Khan, S. J., McDonald, J. A., Dickenson, E. R. V. (2011). Sorption of emerging trace organic compounds onto wastewater sludge solids, *Water Research*, 45, 3417-3426.

Stülten, D., Zühlke, S., Lamshöft, M., Spiteller, M. (2008). Occurrence of diclofenac and selected metabolites in sewage effluents, Science of the totat environment, 405, 310-316.

Stumpf M., Ternes T.A., Wilken R.D., Silvana V., Rodrigues B.W. (1999). Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil. Sci. Total Environ. 225 (1/2), 135-141.

Suarez, S., Carballa, M., Omil, F., Lema, J.M. (2008). How are pharmaceutical and personal care products (PPCPs) removed from urban wastewater?, *Environ. Sci. Biotechnol.,* 7, 125–138.

Suarez S., Lema J.M., Omil F. (2010). Removal of Pharmaceutical and Personal Care Products (PPCPs) under nitrifying and denitrifying conditions. Wat. Res. 44, 3214-3224.

Sui, Q., Huang, J., Deng, S., Yu, G., Fan, Q. (2010). Occurrence and removal of pharmaceuticals, caffeine and DEET in wastewater treatment plants of Beijing, China, Water Research, 44, 417-426.

Swan, G., Naidoo,V., Cuthbert, R., Green, R.E., Pain, D.J., Swarup, D., Prakash, V., Taggart, M., Bekker, L., Das, D., Diekmann, J., Diekmann, M., Killian, E., Meharg, A., Patra, R.C., Saini, M., Wolter, K., (2006). Removing the threat of diclofenac to critically endangered Asian vultures, *PLoS Bio*, 4, e66.

Ternes T.A. (1998). Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. Water Res. 32, 3245-3260.

Tixier, C., Singer, H., Oellers, S., Muller, S. (2003). Occurrence and fate of carbamazepine, clofibric acid, diclofenac, ibuprofen, ketoprofen, and naproxen in surface waters, *Environ. Sci. Technol*., 37, 1061–1068.

Tran N.H., Urase T., Kusakabe O. (2009). The characteristics of enriched nitrifier culture in the degradation of selected pharmaceutically active compounds. J. of Hazardous Materials 171(1-3), 1051-1057.

Verlicchi P., Galletti A., Petrovic M., Barceló D. (2010). Hospital effluents as a source of emerging pollutants: An overview of micropollutants and sustainable treatment options Journal of Hydrology 389, 416–428.

Vogna, D., Marotta, R., Napolitano, A., Andreozzi, R., D'Ischia, M. (2004). Advanced oxidation of the pharmaceutical drug diclofenac with UV/H2O2 and ozone, *Water Res.*, 38, 414–422.

Wu C., Witter J.D., Spongberg A. L., Czajkowski K.P. (2009). Occurrence of selected pharmaceuticals in an agricultural landscape, western Lake Erie basin. Wat. Res. 43, 3407-3416.

Yu, L. J., Chen, Y., Deninno, M. P., O'Connell, T. N., Hop, C. E. (2005). Identification of a novel glutathione adduct of diclofenac 4-hydroxy-2-glutathion-deschlorodiclofenac, upon incubation with human liver microsomes, *Drug Metab. Dispos.*, 33, 484–488.

Yuk S.M., Han K.T., Kim S.J., Kim W., Sohn T.Y., Jeon B., Kim Y.M., Park E.C. (2015). Consumption of pharmaceutical drugs in exception region of separation for drug prescribing and dispensing program in South Korea. Substance Abuse Treatment, Prevention, and Policy10:36.

Zhang, Y., Geissen, S., Gal, C. (2008). Review, Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies, *Chemosphere*, 73, 1151–1161.

Zorita, S., Mårtensson, L., Mathiasson, L. (2009). Occurrence and removal of pharmaceuticals in a municipal sewage treatment system in the south of Sweden, *Sci. Total Environ.*, 407, 2760–2770.

Zwiener C., Frimmel F. H. (2003). Short term tests with a pilot sewage plant and biofilm reactors for the biological degradation of the pharmaceutical compounds clofibric acid, ibuprofen, and diclofenac, *Sci Total Environ.*, 309, 201–11.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad **:**Gamze ÖZDEMİR

Doğum Yeri ve Tarihi **:**Hatay- 14/07/1987

E-Posta **:** gamze-zdemir@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** **:** 2011, Marmara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü

MESLEKİ DENEYİM:

Mart 2014- Günümüz; Biokon Arıtma Sistemleri ve Ekipmanları - ProjeMühendisi

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR

Makaleler

Topuz E., Sarı S., **Özdemir G.,** Aydin E., Pehlivanoglu-Mantas E., **Okutman Tas D.** (2014) "Optimization of Ultrasonic Assisted Diclofenac Extraction from Wastewater Treatment Plant Sludge" *Journal of Chromataography B* Journal of Chromatography B, 958, 48-54.

Sarı S., **Özdemir G.,** Yangin-Gomec, C, Zengin G. E., Topuz E., Aydin E., Pehlivanoglu-Mantas E., **Okutman-Tas D.** (2014) "Seasonal variation of diclofenac concentration and its relation withwastewater characteristics at two municipal wastewater treatmentplants in Turkey", *Journal of Hazardous Materials*, 272, 155-164.

Ozdemir, G., Aydin, E., Topuz, E., Yangin-Gomec, C., **Okutman-Tas D.** (2015) "Acute and chronic responses of denitrifying culture to diclofenac", *Bioresource Technology*, 176, 112-120.

Bildiriler

Topuz E., Sarı S., Özdemir G., Aydin E., Pehlivanoglu-Mantas E., OkutmanTas D. "Optimization of diclofenac extraction from sludge samples." IWA Micropol & Ecohazard. 16-20 June 2013 Zurich, Switzerland

Sarı S., Özdemir G., Topuz E., Aydin E., Pehlivanoglu-Mantas E., OkutmanTas D. "Assessment of Biodegradability of Diclofenac under Methanogenic Conditions." 13th World Congress on Anaerobic Digestion: Recovering (bio) Resources for the World. 25-28 June 2013 Santiago de Compostela, Spain.