T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İLAÇ AKTİF MADDELERLE YÜKLENMİŞ AKTİF KARBONUN BİYOREJENERASYONUNDA ÇAMUR YAŞININ ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

İrem ASLIM

DANIŞMAN
Doç. Dr. İlda VERGİLİ

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Mühendisliği Programı

İSTANBUL-2019

Bu çalışma, 22.07.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Çevre Mühendisliği Programında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Doç. Dr. İlda VERGİLİ (Danışman)
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. Gülsüm YILMAZ
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Doç. Dr. Özgür AKTAŞ
Medeniyet Üniversitesi
Mühendislik Ve Doğa Bilimleri Fakültesi

20.04.2016 tarihli Resmi Gazete'de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa'nın abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

Bu tez, 114Y192 numaralı TÜBİTAK projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Bitirme tezi çalışmalarım boyunca; her konuda ilgi, sabır ve desteklerini sunan, yoluma ışık tutan değerli danışman hocam Sayın Doç. Dr. İlda VERGİLİ' ye, değerli katkıları ve manevi destekleriyle yön veren Sayın Prof. Dr. Gülsüm YILMAZ hocama, her konudaki ilgi ve yardımları için Sayın Doç. Dr. Yasemin KAYA ve Sayın Doç. Dr. Z. Beril ÖZÇELEP hocalarıma, yüksek lisans hayatıma değer ve renk katan sevgili çalışma arkadaşlarım Fatma AKGÜN, Gulimila YALIMAI**,** İnci KAHRAMAN ve Gökhan BALCIOĞLU' na, 114Y192 numaralı projemizin destekçisi olan TÜBİTAK' a ve bugünlerimin baş mimarı ailem, bilhassa annem Fatma ASLIM' a gönülden ve naçizane teşekkürlerimle.

Haziran 2019 İrem ASLIM

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ ..... **iv**
İÇİNDEKİLER ..... **v**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **viii**
TABLO LİSTESİ ..... **x**
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ ..... **xi**
ÖZET ..... **xiii**
SUMMARY ..... **xv**
1. GİRİŞ **1**
2. GENEL KISIMLAR **3**
2.1. İLAÇ AKTİF MADDELER 3
2.1.1. İlaç Aktif Maddelerinin Sucul Ortamlarda Bulunuşu ve Etkileri 3
2.1.1.1 Antiinflamatuarların Sucul Ortamlarda Bulunuşu ve Etkileri 4
2.1.1.2. Antibiyotiklerin Sucul Ortamlarda Bulunuşu ve Etkileri 5
2.1.2. İlaç Aktif Maddelerin Giderim Yöntemleri 7
2.2. AKTİF KARBON 8
2.2.1. Aktif Karbonun Biyorejenerasyonu 9
2.2.1.1. Biyorejenerasyonun Tanımı ve Mekanizması 9
2.2.1.2. Biyorejenerasyonun Belirlenmesinde Deneysel Aşamalar 11
2.2.1.3. Biyorejenerasyonu Etkileyen Faktörler 12
3. MALZEME VE YÖNTEM **19**
3.1. ÇALIŞMALARDA KULLANILAN İLAÇ AKTİF MADDELERİN KARAKTERİZASYONU 19
3.1.1. Diklofenak (DIC) 19
3.2.2. Sulfametoksazol (SMX) 20
3.2. ANALİZ YÖNTEMLERİ 20
3.3. ADSORPSİYON ÇALIŞMALARI 21
3.3.1. Çalışmada Kullanılan Toz Aktif Karbonun (TAK) Özellikleri 21
3.4. İLAÇ AKTİF MADDELERİNİN DEGRADASYON ÇALIŞMALARI 23
3.4.1. Stabilite Çalışmaları 23
3.4.2. Havalandırmalı (Aerobik) Biyodegradasyon Çalışmaları 24

3.5. BİYOREJENERASYON ÇALIŞMALARI 24
3.5.1. İlaç Aktif Maddesi ile Aktif Karbon Doyurma (Adsorpsiyon) 24
3.5.2. Desorpsiyon 24
3.5.3. Biyorejenerasyon Süreci 25
3.5.4. İlaç Aktif Maddelerinin Çamura Adsorpsiyonu 26
3.5.5. Biyorejenere Olmuş TAK ile Post-Adsorpsiyon 27
3.5.6. Biyorejenerasyonun Ölçülmesi 27
4. BULGULAR 29
4.1. DIC İLE YÜRÜTÜLEN ÇALIŞMALAR 29
4.1.1. DIC' in Stabilitesi 29
4.1.2. DIC' in Farklı Çamur Yaşlarında Aerobik Ortamda Degradasyon Çalışmaları 29
4.1.2.1. DIC' in 30 Gün Çamur Yaşında Aerobik Ortamda Degradasyon Çalışmaları 30
4.1.2.2. DIC' in 60 Gün Çamur Yaşında Aerobik Ortamda Degradasyon Çalışmaları 30
4.1.3. DIC'in Adsorpsiyonu 31
4.1.4. DIC'in Desorbe Edilebilirliği 31
4.1.5. DIC ile Aktif Karbon Doyurma 33
4.1.6. DIC ile Doymuş Aktif Karbonun Biyorejenerasyon Reaktörünün İşletilmesi 33
4.1.6.1. DIC ile Doymuş Aktif Karbonun Çamur Yaşı 30 gün Olan Biyokütle ile Biyorejenerasyonu 33
4.1.6.2. DIC ile Doymuş Aktif Karbonun Çamur Yaşı 60 gün Olan Biyokütle ile Biyorejenerasyonu 34
4.1.7. DIC'in Çamura Adsorpsiyonu 35
4.1.7.1. DIC'in Çamur Yaşı 30 Gün Olan Çamura Adsorpsiyonu 36
4.1.7.2. DIC'in Çamur Yaşı 60 Gün Olan Çamura Adsorpsiyonu 36
4.1.8. Biyorejenere Olmuş TAK ile Post-Adsorpsiyon Çalışması 37
4.1.8.1. 30 Gün Çamur Yaşında Biyorejenere Olmuş TAK ile Post-Adsorpsiyon Çalışması 37
4.1.8.2. 60 Gün Çamur Yaşında Biyorejenere Olmuş TAK ile Post-Adsorpsiyon Çalışması 38
4.1.9. Biyorejenerasyonun Ölçülmesi 38
4.1.9.1. Biyorejenerasyonun Ölçülmesinde Konsantrasyon Gradyanı ve Enzim Etkisi 39
4.2. SMX İLE YÜRÜTÜLEN ÇALIŞMALAR 40
4.2.1. SMX' in Stabilitesi 40

4.2.2. SMX' in Farklı Çamur Yaşlarında Aerobik Ortamda Degradasyon Çalışmaları 40
4.2.2.1. SMX' in 30 Gün Çamur Yaşında Aerobik Ortamda Degradasyon Çalışmaları 40
4.2.2.2. SMX' in 60 Gün Çamur Yaşında Aerobik Ortamda Degradasyon Çalışmaları 41
4.2.3. SMX' in Adsorpsiyonu 42
4.2.4. SMX' in Desorbe Edilebilirliği 42
4.2.5. SMX ile Aktif Karbon Doyurma 43
4.2.6. SMX ile Doymuş Aktif Karbonun Biyorejenerasyon Reaktörünün İşletilmesi 43
4.2.6.1. SMX ile Doymuş Aktif Karbonun Çamur Yaşı 30 gün Olan Biyokütle ile Biyorejenerasyonu 44
4.2.6.2. SMX ile Doymuş Aktif Karbonun Çamur Yaşı 60 gün Olan Biyokütle ile Biyorejenerasyonu 45
4.2.7. SMX' in Çamura Adsorpsiyonu 46
4.2.7.1. SMX'in Çamur Yaşı 30 Gün Olan Çamura Adsorpsiyonu 46
4.2.7.2. SMX'in Çamur Yaşı 60 Gün Olan Çamura Adsorpsiyonu 46
4.2.8. Biyorejenere Olmuş TAK ile Post-Adsorpsiyon Çalışması 47
4.2.8.1. 30 Gün Çamur Yaşında Biyorejenere Olmuş TAK ile Post-Adsorpsiyon Çalışması 47
4.2.8.2. 60 Gün Çamur Yaşında Biyorejenere Olmuş TAK ile Post-Adsorpsiyon Çalışması 48
4.2.9. Biyorejenerasyonun Ölçülmesi 49
4.2.9.1. Biyorejenerasyonun Ölçülmesinde Konsantrasyon Gradyanı ve Enzim Etkisi 49
5. TARTIŞMA VE SONUÇ 51
KAYNAKLAR 53
ÖZGEÇMİŞ 63

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 4.1: DIC' in stabilitesinin zaman ve pH'a bağlı değişimi.....29

Şekil 4.2: Aerobik biyodegradasyon reaktöründe DIC konsantrasyonu değişimi (Çamur yaşı = 30 gün). 30

Şekil 4.3: Aerobik biyodegradasyon reaktöründe DIC konsantrasyonu değişimi (Çamur yaşı = 60 gün). 31

Şekil 4.4: pH 7'de DIC kümülatif desorpsiyonu: (a) Denge konsantrasyonunun (b) Kümülatif denge konsantrasyonunun desorpsiyon süresince değişimleri. 32

Şekil 4.5: Biyorejenerasyon reaktöründe DIC değişimi (Çamur yaşı = 30 gün). 34

Şekil 4.6: Biyorejenerasyon reaktöründe KOİ değişimi (Çamur yaşı = 30 gün).....34

Şekil 4.7: DIC Biyorejenerasyon reaktöründe DIC değişimi (Çamur yaşı = 60 gün). 35

Şekil 4.8: DIC Biyorejenerasyon reaktöründe KOİ değişimi (Çamur yaşı = 60 gün). 35

Şekil 4.9: DIC'in çamura adsorpsiyonu (Çamur yaşı = 30 gün).....36

Şekil 4.10: DIC'in çamura adsorpsiyonu (Çamur yaşı = 60 gün).....36

Şekil 4.11: Çamur yaşı 30 günde biyorejenere olmuş TAK ile gerçekleşen post-adsorpsiyonda DIC konsantrasyonunun (C_e) ve giderim yüzdesinin zamanla değişimi. 37

Şekil 4.12: Çamur yaşı 60 günde biyorejenere olmuş TAK ile gerçekleşen post-adsorpsiyonda DIC konsantrasyonunun (C_e) ve giderim yüzdesinin zamanla değişimi. 38

Şekil 4.13: DIC'in biyorejenerasyon mekanizmalarında salınımı. (Çamur yaşı = 30).....39

Şekil 4.14: SMX' in stabilitesinin zaman ve pH'a bağlı değişimi.....40

Şekil 4.15: Aerobik biyodegradasyon reaktöründe SMX konsantrasyonu değişimi (Çamur yaşı=30 gün).....41

Şekil 4.16: Aerobik biyodegradasyon reaktöründe SMX konsantrasyonu değişimi (Çamur yaşı=60 gün).....41

Şekil 4.17: pH 7'de SMX kümülatif desorpsiyonu: (a) Denge konsantrasyonunun (b) Kümülatif denge konsantrasyonunun desorpsiyon süresince değişimleri.....43

Şekil 4.18: SMX Biyorejenerasyon reaktöründe SMX değişimi (Çamur yaşı = 30 gün). 44

Şekil 4.19: SMX Biyorejenerasyon reaktöründe KOİ değişimi (Çamur yaşı = 30 gün). 44

Şekil 4.20: SMX Biyorejenerasyon reaktöründe SMX değişimi (Çamur yaşı = 60 gün). 45

Şekil 4.21: SMX Biyorejenerasyon reaktöründe KOİ değişimi (Çamur yaşı = 60 gün). 45

Şekil 4.22: SMX'in çamura adsorpsiyonu (Çamur yaşı = 30 gün). 46

Şekil 4.23: SMX'in çamura adsorpsiyonu (Çamur yaşı = 60 gün). 47

Şekil 4.24: Çamur yaşı 30 günde biyorejenere olmuş TAK ile gerçekleşen post-adsorpsiyonda SMX konsantrasyonunun (C) ve giderim yüzdesinin zamanla değişimi. 48

Şekil 4.25: Çamur yaşı 60 günde biyorejenere olmuş TAK ile gerçekleşen post-adsorpsiyonda SMX konsantrasyonunun (Ce) ve giderim yüzdesinin zamanla değişimi. 48

Şekil 4.26: SMX'in biyorejenerasyon mekanizmalarında salınımı. (Çamur yaşı = 30). 49

Şekil 4.27: SMX'in biyorejenerasyon mekanizmalarında salınımı. (Çamur yaşı = 60). 50

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 3.1: DIC'in fizikokimyasal özellikleri.....19

Tablo 3.2: Sulfametoksazol'ün fizikokimyasal özellikleri.....20

Tablo 3.3: Çalışmada kullanılan TAK'ın fiziksel ve kimyasal özellikleri. 22

Tablo 3.4: Çalışmada kullanılan TAK'ın BET analiz sonuçları. 22

Tablo 3.5: Sıfır yük Noktası Tayini (pHpzc).....23

Tablo 3.6: DIC ve SMX için absorpsiyon maksimumları, farklı konsantrasyon aralıkları için konsantrasyon-absorbans grafiklerinden elde edilen denklemler ve korelasyon katsayıları. 21

Tablo 3.7: Sentetik atıksu kompozisyonu (C/N/P:500:50:8).....26

Tablo 3.8: İz element çözeltisi kompozisyonu. 26

Tablo 4.1: Farklı pH değerlerinde TAK-DIC desorpsiyon verimleri ve geri dönüşsüz adsorpsiyon oranı.....32

Tablo 4.2: Farklı çamur yaşlarındaki çamurun DIC giderim yüzdeleri ve adsorpsiyon kapasiteleri.....37

Tablo 4.3: DIC için biyorejenerasyon sonuçlarının toplu gösterimi. 38

Tablo 4.4: Biyorejenerasyon mekanizmalarının katkısı. 39

Tablo 4.5: Farklı pH değerlerinde TAK-SMX desorpsiyon verimleri ve geri dönüşsüz adsorpsiyon oranı.....43

Tablo 4.6: Farklı çamur yaşlarındaki çamurun SMX giderim yüzdeleri ve adsorpsiyon kapasiteleri.....47

Tablo 4.7: SMX için biyorejenerasyon sonuçlarının toplu gösterimi.....49

Tablo 4.8: Farklı çamur yaşlarında biyorejenerasyon mekanizmalarının katkısı.....50

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler **Açıklama**

C_o **:** Başlangıç İlaç Aktif Madde Konsantrasyonu

C_o' **:** Post adsorpsiyon deneyinde başlangıç ilaç aktif maddesi konsantrasyonu (mg/L)

C_o'' **:** Çamura adsorpsiyon deneyinde başlangıç madde konsantrasyonu (mg/L)

$C_{çamur}$ **:** Katı fazdaki ilaç aktif madde konsantrasyonu (g/kg)

C_e **:** Denge İlaç Aktif Madde Konsantrasyonu

C_e' **:** Post adsorpsiyon deneyinde denge ilaç aktif maddesi konsantrasyonu (mg/L)

C_e'' **:** Çamura adsorpsiyon deneyinde denge ilaç aktif maddesi konsantrasyonu (mg/L)

C_{su} **:** Sıvı fazdaki ilaç aktif madde konsantrasyonu (g/L)

K_d **:** Sorpsiyon Katsayısı (L/kg)

K_{ow} **:** Oktanol / Su Bölme Katsayısı

M **:** Desorpsiyon Deneyinde Kullanılan TAK Miktarı (g)

m **:** TAK Dozu

pK_a **:** Asitlik Sabiti

q_e **:** Dengede Birim Adsorbana Adsorplanan Adsorbat Miktarı

Q_{reg} **:** Post adsorpsiyon aşamasında birim TAK başına adsorbe edilen ilaç aktif maddesi miktarı (mg/g)

Q **:** Taze TAK'ın Denge Adsorpsiyon Kapasitesi

R **:** Giderim Yüzdesi

T **:** Zaman

X_a **:** Başlangıç TAK İlaç Aktif Madde Yükü (mg)

X_d **:** Her Desorpsiyon Basamağından Sonra Desorplanan TAK İlaç Yükü (mg)

W **:** TAK Miktarı

Kısaltmalar	Açıklama
AKM	**:** Askıda Katı Madde
BAK	**:** Biyolojik Aktif Karbon
DIC	**:** Diklofenak
GAK	**:** Granül Aktif Karbon
KOİ	**:** Kimyasal Oksijen İhtiyacı
MBR	**:** Membran Biyoreaktör
NSAID	**:** Nonsteroidal Antienflamatuvar İlaçlar
SMX	**:** Sulfametoksazol
SRT	**:** Çamur Yaşı
TAK	**:** Toz Aktif Karbon
UAKM	**:** Uçucu Askıda Katı Madde
UV	**:** Ultraviyole

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İLAÇ AKTİF MADDELERLE YÜKLENMİŞ AKTİF KARBONUN BİYOREJENERASYONUNDA ÇAMUR YAŞININ ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

İrem ASLIM

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. İlda VERGİLİ

Bu tez çalışmasında Diklofenak (DIC) ve Sulfametoksazol (SMX) ile yüklenmiş toz aktif karbonun (TAK) iki farklı çamur yaşında işletilen biyolojik sistemde biyorejenere edilebilirliği araştırılmıştır. Biyorejenerasyon denemeleri, hastane atıksuyunun arıtıldığı bir aerobik membran biyoreaktör sisteminden temin edilen aktif çamur (iki farklı çamur yaşında) ile yürütülmüştür. 30 çamur yaşında yürütülen biyorejenerasyon deneyi sonucunda DIC ve SMX için TAK biyorejenerasyon verimi sırasıyla %27,6 ve %12,9 bulunmuştur. DIC için çamur yaşı 60 günde yüksek çamura adsorpsiyon nedeniyle biyorejenerasyon belirlenememiştir. SMX için TAK biyorejenerasyon verimi 60 çamur yaşında %28,3 olarak hesaplanmıştır. SMX ile yüklenmiş TAK, 60 çamur yaşında daha iyi biyorejenere olmuştur. Biyorejenerasyonda konsantrasyon gradyanı ve enzimler etkin olan iki mekanizmadır. Her iki madde için de biyorejenerasyonun küçük bir kısmının (%1,6-4,6) konsantrasyon gradyanı ile gerçekleştiği ve biyorejenerasyonda hücre dışı enzimlerin etkin olduğu ortaya konmuştur (%95,4-98,4). Biyorejenerasyon verimleri ile abiyotik desorpsiyon verimleri arasındaki farklar çok belirgin bir şekilde yüksek bulunmuştur. Biyorejenerasyon, TAK'ın düşük desorbe edilebilirliğine rağmen enzimatik etkiler ile gerçekleşebilmiştir. Genel olarak çamur yaşına bağlı olarak enzimatik biyorejenerasyonun artma eğilimi gösterdiği söylenebilir. Bunun nedeninin artan çamur yaşında ilaç aktif maddelerine daha fazla adapte olmuş mikroorganizmaların bu bileşiklerin degredasyonunu kataliz edebilecek uygun hücre dışı enzimleri üretmesi olduğu söylenebilir. Sonuç olarak, çalışmamız koşullarında bir adet ağrı kesici – DIC ve bir adet antibiyotik – SMX için biyorejenere edilebilirlik ortaya konmuştur.

Haziran 2019, 79 sayfa.

Anahtar kelimeler: Diklofenak, Sulfametoksazol, Biyorejenerasyon, Çamur Yaşı, Toz Aktif Karbon

SUMMARY

M.Sc. THESIS

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF SLUDGE RETENTION TIME ON THE BIOGENERATION OF ACTIVATED CARBON LOADED WITH PHARMACEUTICAL ACTIVE COMPOUNDS

İrem ASLIM

Istanbul University-Cerrahpasa

Institute of Graduate Studies

Department of Environmental Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. İlda VERGİLİ

In this thesis, the bioregenerability of powder activated carbon (PAC) loaded with Diclofenac (DIC) and Sulfamethoxazole (SMX) was investigated at two different sludge ages. As a result of bioregeneration experiments carried out with activated sludge obtained from an aerobic membrane bioreactor system, in which hospital wastewater is treated, PAC bioregeneration yield for SRT 30 day was found to be 27,6% and 12,9% for DIC and SMX, respectively. For DIC, bioregeneration could not be determined due to high adsorption onto sludge at SRT 60 days. The PAC bioregeneration yield for SMX was found as 28,3% at SRT 60 days. In the case of SMX, bioregeneration was found higher at SRT 60 days. Concentration gradient and enzymes are two effective mechanisms in bioregeneration. It has been shown that a small proportion (1,6-4,6%) of the bioregeneration occurs with concentration gradient and extracellular enzymes are effective in bioregeneration (95,4-98,4%). The differences between bioregeneration yields and abiotic desorption yields were significantly higher. Despite the low desorbability of PAC for both pharmaceutical active compounds, bioregeneration was achieved by enzymatic effects. In general, it could be said that enzymatic bioregeneration tends to increase with increasing SRT. This may be due to the fact that microorganisms that are more adapted to the pharmaceutical active compounds produce suitable extracellular enzymes that can catalyze the degradation of these compounds. As a result, bioregenerability was demonstrated for one pain killer - DIC and one antibiotic - SMX, under the conditions of our study.

June 2019, 79 pages.

Keywords: Diclofenac, Sulfametoxazole, Bioregeneration, SRT, Powdered Activated Carbon

1. GİRİŞ

Mikrokirleticilerin su ve atıksularda bulunuşu son 20 yıldır bilim insanlarının ve halkın gündemindedir. Mikrokirleticiler, mikrogram ve nanogram seviyelerinde bulunmalarına rağmen kanserojen, mutajen ve endokrin bozucu özelliklere sahiptirler ve ekolojik denge için tehlike unsurudurlar. Klasik atıksu arıtımı ve su arıtımı yöntemleri pek çok mikrokirleticinin gideriminde yetersiz kalmaktadır (Daughton ve Ternes, 1999; Heberer, 2002). Araştırmacılar mevcut klasik arıtma sistemlerinin performanslarının iyileştirilmesi ya da ileri arıtım metotlarıyla bu mikrokirleticilerin sulardan uzaklaştırılması üzerine çalışmalar yapmaktadır. Aktif çamur sistemine aktif karbon ilavesi gerek sistemin çamurunun kalitesini arttırmak gerek mikrokirletici giderimini iyileştirmek için kullanılan yöntemlerden birisidir. Sisteme eklenen aktif karbonun bir süre sonra yenilenmesi veya rejenere edilmesi gerekmektedir. Aktif çamura eklenen aktif karbonun rejenerasyonu oldukça zor ve pahalı olduğu gibi çamurdan ayırmak da problem oluşturduğu için aktif karbon genellikle atılmaktadır (de Jonge ve diğ., 1996a). Adsorplanan organik maddelerin biyodegradasyonu, yani biyorejenerasyon, kapasitesi dolmuş aktif karbonların rejenerasyonu için bir alternatif olarak ortaya konmuştur. Burada biyolojik arıtma ve aktif karbon-adsorpsiyon arıtma prosesleri bir arada gerçekleşmektedir ve aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi mikroorganizmalarca yenilenmektedir. Aktif karbonun biyorejenerasyonu ile aktif karbonların kullanım süreleri artar ve biyolojik sistemlerin stabilitesi iyileşir. İlaç aktif maddeleri, sularda bulunuşu ile toplumda en çok endişe uyandıran ve bu nedenle üzerinde en çok çalışma yapılan mikrokirletici sınıflarından biridir. Bu kapsamda ilaç aktif maddelerinin aktif karbon ilaveli sistemlerde arıtım mekanizmalarını ortaya koymak önemlidir. Fenoller, benzoik asit ve çeşitli aromatik bileşikler ile yüklenmiş aktif karbonun biyorejenerasyonu ile ilgili çalışmalar mevcuttur (de Jonge ve diğ., 1996b; Vinitnantharat ve diğ., 2001; Aktaş ve Çeçen, 2006). Ancak, mikrokirleticiler ile yüklenmiş aktif karbonların biyorejenerasyonları ile ilgili çalışmalar literatürde kısıtlıdır (Speitel ve Digiano, 1987). Diklofenak, Avrupa Birliği'nin 2013 yılında Su Çerçeve Direktifi'ne eklediği öncelikli maddeler arasında yer almaktadır (Directive 2013/39/EU). Antibiyotiklerin atıksularda düşük konsantrasyonda bulunmaları ve oradan su ve toprağa ve canlılara geçişi ile canlılarda antibiyotik direncine neden olduğu bilinmektedir. Antibiyotik direnci, Dünya Sağlık Örgütü tarafından yüzyılımızın en önemli sağlık problemi olarak tanımlanmıştır (WHO, 2016). Bu

nedenlerden dolayı bu tez çalışması için ağrı kesici ilaç imalinde kullanılan Diklofenak (DIC) ve bir antibiyotik ilaç aktif maddesi olan Sulfametoksazol (SMX) seçilmiştir. Bu tez çalışmasında, bu iki ilaç aktif maddesi ile yüklenmiş olan toz aktif karbonun (TAK) biyorejenerasyonunun araştırılması amaçlanmaktadır. Söz konusu ilaç aktif maddelerin giderimlerinin yanı sıra aktif çamur prosesine eklenen TAK dozunun azaltılmasına yönelik bir araştırma olması nedeniyle biyorejenerasyon prosesinin mekanizmalarının ortaya konması açısından bu tez çalışması hem ekonomik hem çevresel olarak önemlidir. Bu tez çalışmasında, öncelikle biyorejenerasyon çalışmasında kullanılacak TAK'ın DIC ve SMX için adsorpsiyon ve desorpsiyon kapasiteleri belirlenmiş ve daha sonra bu iki madde ile yüklenmiş olan TAK'ın biyorejenerasyonu araştırılmıştır. Biyorejenerasyon çalışmasında hastane atıksuyunun arıtıldığı bir aerobik membran biyoreaktör sisteminden temin edilen aktif çamur kullanılmıştır. Biyorejenerasyon reaktörleri iki farklı çamur yaşında aktif çamur ile işletilmiştir. Reaktörde ilaç aktif madde konsantrasyonu ve kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) izlenmiştir. Reaktöre eklenen aktif çamur ve biyorejenerasyon sürecinden sonra reaktörden alınacak toz aktif karbon-çamur (BAK) ile adsorpsiyon denemeleri yürütülmüştür. Bu tez çalışması ile klasik aktif çamur sistemlerinde TAK ilavesi durumunda söz konusu ilaç aktif maddelerinin varlığında TAK'ın biyorejenerasyonu, farklı çamur yaşlarının biyorejenerasyon verimliliğine ve mekanizmasına etkisi ortaya konmuştur.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. İLAÇ AKTİF MADDELER

İlaç aktif maddeler, insan ve hayvan sağlığında hastalıkların teşhisi, önlenmesi ve tedavisi için kullanılan kimyasal bileşiklerdir. İlaç aktif maddeler; etki şekli, farmasötik aktivite, kimyasal özellikler, uygulama yolu ve terapötik etkinlik gibi özelliklerinin yanı sıra çeşitli gruplarda sınıflandırılabilirler. Terapötik etkinliklerine göre, antipiretikler, antibiyotikler, analjezikler, antienflamatuarlar ve hormonlar olarak sınıflandırılabilirler.

2.1.1. İlaç Aktif Maddelerinin Sucul Ortamlarda Bulunuşu ve Etkileri

İlaç aktif maddeler, günümüz modern tıbbında, ziraatinde ve hayvan yetiştiriciliğinde vazgeçilmez hale gelmişlerdir. Bu yaygın kullanımları; biyolojik sistemlere karşı dirençli olmaları ve toksisiteleri nedeniyle önemli bir çevresel problem yaratmaktadır (Mehinto, 2009). İlaç aktif maddeler ve metabolitleri atıksulara idrar ve dışkı yoluyla karışmaktadır. İlaç endüstrisi atıksularında mg/L, hastane ve evsel atıksularda ng/L – µg/L aralığında tespit edilmişlerdir (Vergili ve Gençdal, 2017; Yılmaz ve diğ., 2017; Edwards ve diğ., 2018). Arıtılmış atıksuyun deşarjı ile yüzey sularına (Ternes, 1998; Heberer, 2002) ve yer altı sularına (Fram ve Belitz, 2011; Paiga ve Delerue-Matos, 2016) karışırlar. İlaç aktif maddeler, geleneksel atıksu ve su arıtma tesislerinde tamamen uzaklaştırılamamaları nedeniyle yüzeysel sularda ve içme sularında da bulunabilirler (Yang ve diğ., 2017). İlaçlar, uzun süre depolanabilmeleri ve kolayca yutulabilmeleri için mümkün olduğunca stabil üretilirler. Membranları geçebilecek kadar lipofiliktirler ve etki noktalarına ulaşabilmeleri için özellikle ağızdan alınan ilaçların enzimlere karşı dayanıklı olmaları ve midenin asidik pH değerinde hidrolize olmaları şarttır. (Halling-Sorensen ve diğ., 1998; Ternes, 1998). Bu özellikleri nedeniyle insan ve hayvan sağlığı için kullanılan ilaç aktif maddeler ve metobolitleri biyoakümüle olabilirler ve sucul ve karasal ekosistemleri etkileyebilirler (Halling-Sorensen ve diğ., 1998; Ternes, 1998). Ayrıca, kıyı sularında ve su canlılarının dokularında ilaç aktif maddeler tespit edilmiştir (Gaw ve diğ., 2014; USGS, 2016). Bazı çalışmalar, bazı ilaç aktif maddelerin, sucul ekosistemin yapısında ve fonksiyonunda değişiklik yaptığı ve sucul ekosistemde toksik etkilere neden olduğunu göstermiştir (De Lorenzo ve Fleming, 2008; Pino-Otín ve diğ., 2017).

Evsel ve endüstriyel atıksulardaki ilaç aktif maddelerin varlığı, atıksuyun toplandığı bölgedeki nüfusa, bölgedeki sağlık kuruluşlarının ve sanayi tesislerinin varlığına göre değişkenlik gösterir, ayrıca ilaç aktif maddelerin fizikokimyasal özellikleri ve arıtma tesislerinin işletilmesindeki farklılıklar (Vergili ve diğ., 2019), idrar ve dışkı yoluyla salınan miktar, sosyoekonomik seviye, ilaç fiyatları, mevsimler ve diğer demografik veriler de etkili diğer faktörlerdir (Santos ve diğ., 2005; Sponberg ve Witter, 2008; Daneshvar, 2010).

2.1.1.1 Antiinflamatuarların Sucul Ortamlarda Bulunuşu ve Etkileri

Antiinflamatuar ajanlar, ödem, eritem ve inflamatuar durumlarıyla bağlantılı olarak ortaya çıkan doku hasarının azaltılması üzerinde etkili olan ilaçlardır (Nickander ve diğ., 1979). Fenilbütazon (pirazolonlar), İndometasin, Sulindac, Diklofenak, (asetik asit türevleri olarak), Piroksikam (oksikanlar olarak), İbuprofen, Naproksen, Ketoprofen, Fenoprofen (propiyonik asit türevi olarak), asit ve olfenamik asit gibi (fenematlar olarak) antiinflamatuar ilaç türleri vardır (Ziylan ve İnce, 2011).

Çalışmalar, tespit edilen en önemli ilaç aktif maddelerden birinin steroidal olmayan antiinflamatuvarlar (NSAID) olduğunu göstermektedir (Gagné ve diğ., 2006; Borgmann ve diğ., 2007; Zuccato ve diğ., 2006; Khetan ve Collins, 2007). Bu kimyasallar (Diklofenak, İbuprofen, Naproksen, Ketolorak) acil durum eylem planı yaratması gereken kirletici maddeler olarak sınıflandırılmıştır (Zuccato ve diğ., 2006; Kim ve diğ., 2007). Bu ilaç aktif madde grubunda yer alan DIC, Avrupa Birliği'nin 2013 yılında Su Çerçeve Direktifi'ne eklediği öncelikli maddeler arasındadır (Directive 2013/39/EU).

DIC, ağrı kesici olarak işlev görür ve dünyada en çok kullanılan ilaçlardan biridir. Özellikle osteoartrit, romatoid artrit, ankilozan spondilit, menstrüel kramplar, ağrı ve ağrıdan kaynaklanan hassasiyet ve ödem tedavisinde kullanılır. Küresel nüfusun %82'sine tekabül eden 86 ülkedeki IMS sağlık verilerine dayanan son çalışmalarda şu anda dünya genelinde ortalama 1443 ± 58 ton DIC tüketildiği tahmin edilmiştir ve bu tahmin, verilerin bulunmamasından dolayı veteriner tıbbında kullanılan DIC'i kapsamamaktadır (Acuña ve diğ., 2015). İnsan ve veteriner tıbbında yoğun kullanımı dolasıyla, DIC atıksu arıtma tesislerine DIC ve/veya metabolitleri olarak ulaşır. Geleneksel atıksu arıtma tesislerinde DIC'in giderimi düşük orandadır ve Kanada'da endüstriyel atıksu arıtma tesisi çıkışında 16 µg/L gibi çok yüksek bir DIC konsantrasyonu raporlanmıştır (Lonappan ve diğ., 2016a). Vergili ve diğ. (2019),

Almanya’da bir evsel atıksu arıtma tesisinde DIC konsantrasyonunu girişte 4300 ng/L, çıkışta 3400 ng/L olarak ölçmüşlerdir. Ayrıca, İstanbul’da bir evsel atıksu arıtma tesisinde ise girişte 810 ng/L, çıkışta ise 200 ng/L DIC konsantrasyonu tespit etmişlerdir.

DIC, en toksik NSAID olarak gösterilmektedir (Mehinto, 2009). Hindistan, Pakistan ve Nepal'de birçok akbaba türü, tükettikleri leşlerin veterinerlik kullanımları dolayısıyla DIC kalıntıları içermesi nedeniyle neslinin tükenmesi tehdidiyle karşı karşıya kalmıştır. Bu nedenle DIC'in üretimi ve veterinerlik kullanımı 2006 yılında Hindistan'da, yine veterinerlik kullanımı 2008 yılında Nepal ve Pakistan’da, 2010 yılında da Bangladeş'te yasaklanmıştır ve Güney Asya ülkelerinde DIC'in veterinerlik kullanımı için yasaklanmasının etkili bir önlem olduğu ve akbaba nüfusunun şu anda artmakta olduğu bildirilmiştir (Lonappan ve diğ., 2016b). DIC'in, balıklar gibi çeşitli omurgalılarda böbrek ve gastrointestinal dokuya zarar vererek ölümcül etkiler yaptığı bilinmektedir. Bir maruziyet çalışmasında, Letzel ve diğ., (2009), DIC'in ng/L gibi konsantrasyonlarda balık popülasyonları üzerinde kronik olumsuz etkilere neden olabileceğini bildirmiştir. DIC’in, Japon pirinç balığında (Oryzias latipes), larvaların büyümesini olumsuz yönde etkilediği ve kuluçka süresini uzattığı tespit edilmiştir (Lee ve diğ., 2011). Zebra balığı üzerinde yapılan bir çalışmada da Hallare ve diğ. (2004), aynı sonuçları gözlemlemişlerdir. DIC’in 250 ng/L'de birkaç midye türünde ve 1 µg/L'de gökkuşağı alabalığında doku hasarına neden olduğu bildirilmiştir (Ericson ve diğ., 2010). Kanada'da yapılan çalışmalar DIC’in öngörülen çevresel konsantrasyonlarda bile (10–100 ng/L) büyük bir risk olduğunu bildirmiştir (Lawrence ve diğ., 2007). Ayrıca DIC’in birçok metabolitinin, DIC'ten daha toksik olabildiği ortaya konmuştur (Schmitt-Jansen ve diğ., 2007).

2.1.1.2. Antibiyotiklerin Sucul Ortamlarda Bulunuşu ve Etkileri

Antibiyotikler, mikroorganizmaların büyüme mekanizmalarını inhibe eden veya mikroorganizmaları ortadan kaldıran kemoterapötik ajanlardır ve tıp, veterinerlik, tarım ve su ürünleri alanındaki hastalıkları önlemek ve tedavi etmek için kullanılırlar (Kümmerer, 2009). Genellikle antibiyotikler, makrolidler, β-laktamlar, kinolonlar, tetrasiklinler, sulfonamidler, arfenaminler, polipeptitler, aminoglikozitler, amorfisitler, lipopeptitler, oksazolidinonlar, glikopeptitler, streptograminler, ansamisinler ve lincosaminler olarak sınıflandırılabilirler (Aminov, 2017).

Antibiyotiklerin çevreye yayılma sebeplerinden birinin atıksu arıtma tesislerindeki düşük giderim verimi olduğu bildirilmiştir. Atıksu arıtma tesisi çıkışında, yüzey suyunda, yeraltı suyunda ve içme suyunda düşük ng/L ile µg/L arasında değişen konsantrasyonlarda tespit edilmişlerdir (Younes ve diğ., 2019)

Atıksu arıtma tesisinden antibiyotiklerin su ortamına sürekli olarak deşarjı, antibiyotiğe dirençli bakteriler nedeniyle halk sağlığı açısından önemli bir sorundur (Rodriguez-Mozaz ve diğ., 2015). Ortamdaki antibiyotiklerin varlığı, mikroorganizmalarda yatay gen transferi (HGT) ile yayılabilen, antibiyotiğe dirençli bakteri veya çoklu antibiyotiğe dirençli bakteri üretimine yol açan antibiyotik direnç geninin (ARG'ler) üretilmesine neden olabilir ve bu durum insan sağlığı ve ekolojik sistem için önemli bir tehdit oluşturmaktadır (Shen ve diğ., 2019). Deniz bakterileri, balıklar, deniz memelileri ve deniz kuşlarında antibiyotik direnci bildirilmiştir (Rose ve diğ., 2009; Cabello ve diğ., 2013). Su kaynağında antibiyotik konsantrasyonundaki kademeli artışın, Escherichia coli'nin direnç geliştirmesine neden olduğu tespit edilmiştir (Mogre ve diğ., 2014).

SMX'in içinde yer aldığı sülfonamid grubu ilaçlar, bronşit ve üriner sistem enfeksiyonları gibi bulaşıcı hastalıkların tedavisinde kullanılır. (Perez ve diğ., 2005). Sulfonamidler, veterinerlikte ve insan tıbbında en sık kullanılan antibiyotikler arasındadır. (García-Galán ve diğ., 2010a). Sulfonamid grubu antibiyotikler, ilaç aktif madde olarak sulfadiazin, sulfametazin, sulflolopiridazin, sulfametizol, sulfadimetoksin, sulfamerazin, sulfapiridin, sulfathiazol, sulfisoksazol ve SMX'i içerir.

Sulfonamidlerin, hayvanlardan dışkı ve idrarla atılması ve daha sonra bu atıkların gübre olarak tarım alanlarına uygulanması, sulfonamidlerin çevreye yayılmasının ana sebeplerinden biridir. Su ürünleri yetiştiriciliği, kullanılmayan ilaçların bertarafı ve atık su arıtma tesislerinden deşarjı çevredeki sülfonamidlerin diğer kaynaklarıdır (García-Galán ve diğ., 2010a). Sulfonamid grubu antibiyotiklerin belediye atıksu arıtma tesislerinde gideriminin az olduğu tespit edilmiştir (Perez ve diğ. 2005). Atıksuda sulfonamid konsantrasyonu 0.01 ile 19.2 µg/L arasında ve arıtılmış atıksularda ise 0.004 ile 6 µg/L arasında değişmektedir. (Luo ve diğ, 2014; Baran ve diğ., 2011) Ayrıca birçok ülkede yer altı sularında en sık tespit edilen sulfonamid ise SMX olmuştur (Luo ve diğ, 2014). SMX, başlarda çok yararlı bir antibiyotik olmasına rağmen, bakterilerde antibiyotik direnci geliştirmesi nedeniyle trimetroprim ile kombin halde kullanılmaktadır.

2.1.2. İlaç Aktif Maddelerin Giderim Yöntemleri

Günümüzde, atıksu arıtma tesislerinin çoğu, anaerobik, anoksik ve aerobik kombinasyonu ile organik kirlilik yükünün giderimini sağlayan geleneksel biyolojik arıtmaya (örneğin, geleneksel aktif çamur) dayanmaktadır. Fakat bu geleneksel sistemler mikrokirleticiler için özel olarak tasarlanmamıştır ve mikroorganizmalar tarafından giderilemez (Fernández-López ve diğ., 2016; Martínez-Alcalá ve diğ., 2017). İspanya'da yapılan bir çalışmada (García-Galán ve diğ., 2010b) yedi ayrı atıksu arıtma tesisinin verileri incelenmiştir. 6'sı geleneksel aktif çamur sistemi ile işletilen tesislerde SMX giderimi %26 ile %88 arasında, biyofiltrasyon ile işletilen atıksu arıtma tesisinde ise %42 olarak tespit edilmiştir. Larrson ve diğ. (2013), geleneksel aktif çamur sistemlerinde DIC giderimini %65 olarak bildirmiştir. Ancak %15'inin çamura adsorpsiyon yoluyla gerçekleştiğini belirtmiştir. Lonappan ve diğ. (2016a), biyofiltrasyon sisteminde DIC giderimini %75 olarak bildirmiştir ve bu çalışmada da giderimin bir kısmı çamura adsorpsiyon yoluyla gerçekleşmiştir.

Biyolojik olarak parçalanamayan ya da zor parçalanan ilaç aktif maddelerin arıtımında ileri arıtma yöntemleri uygulanmaktadır (Luo ve diğ., 2014). Son zamanlarda, ilaç aktif maddelerin giderimi için fotokatalitik bozunma, biyolojik bozunma, koagülasyon-flokülasyon ve ozonlama gibi çeşitli yeni ve ileri yöntemler, biyofiltrasyon, membran filtrasyonu, adsorpsiyon ve hibrit sistemler kullanılmıştır (Turk Sekulic, 2019). Bu hibrit sistemlerin etkinliği ilaç aktif maddelerin türüne ve konsantrasyonlarına bağlı olarak değişir. (Vergili ve diğ., 2019).

Antibiyotik grubunda trimetoprim, SMX, klaritromisin, eritromisin ve roksithromisin; antiepileptik grubunda karbamezapin; antiinflamatuar grubunda DIC ve indometazin; estrojen grubunda 17 β-estradiol gibi bazı ilaçlar ozona karşı son derece reaktiftir. (Verlicchi ve diğ., 2010). Oksidasyon prosesleri, mikrokirleticilerin tam mineralizasyonu ile sonuçlanmadığı için, bu proseslerin uygulanmasında, mikrokirleticilerden oksidasyon yan ürünlerinin oluşumu önemli ölçüde endişe yaratabilir. Bu yan ürünlerin uzaklaştırılması için ilave post-filtrasyon veya aktif karbon uygulaması gerektirebilir (Luo ve diğ., 2014).

Aktif karbon adsorpsiyonu, endüstriyel ölçekli uygulamalarda organik kirleticilerin su ve atıksudan uzaklaştırılmasında ve ilaç aktif maddelerin atıksudan uzaklaştırılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır (Grover ve diğ., 2011). 3 farklı TAK dozuyla (8-23-43 mg/L) yürütülen

adsorpsiyon çalışmalarında, giderim verimlerinin sırasıyla DIC için %96, %98, %99, SMX için %2, %33 ve %62 olduğu bildirilmiştir (Luo ve diğ., 2014).

MBR'ler aerobik biyodegradasyon ve membran ayrıştırma işlemini entegre ederek, bazı mikrokirleticilerin giderilmesinde konvansiyonel biyolojik arıtma sistemlerine göre alternatif bir yöntem olarak bilinmektedir. (Oulton ve diğ., 2010). SMX'in 15 ve 30 gün çamur yaşı ile çalıştırılan MBR sistemi ile arıtımında sırasıyla %55 ve %64 giderim verimi elde edilmiştir. (Tambosi ve diğ., 2010). Göbel ve diğ. (2007), SMX için çamur yaşından bağımsız olarak yaklaşık %80'lik bir giderim verimi elde etmiştir. DIC'in MBR sistemi ile arıtımında ise Casas ve diğ. (2015) %30 giderim verimi elde etmiştir.

Konvansiyonel biyolojik arıtma sistemleri mikrofiltrasyon veya ultrafiltrasyon membranları ile entegre edilerek (MBR) mikrokirleticilerin giderim oranını artırmış olsalar da hala bir takım biyolojik olarak zor parçalanan düşük konsantrasyonlardaki ilaç aktif maddelerin kısmen ya da hiç arıtılamadan atıksu ile deşarj edildiği tespit edilmiştir (Tambosi ve diğ., 2010). Ayrıca membran tıkanması, MBR teknolojisinin uygulanmasını engelleyen temel dezavantajdır. MBR'ye eklenen toz halindeki aktif karbon (TAK), membran kirlenmesini azaltmak için etkili ve ekonomik bir tekniktir ve bu işlem, membran temizliği ve membran işletme ve bakım maliyetlerini yaklaşık %25 oranında azaltabilir. (Zhang ve diğ., 2019). Biyolojik sistemlere TAK ilavesinin avantajları şunlardır: 1) ototrofik ve heterotrofik mikroorganizmaların şok yüklemeden korunması 2) bazı özel mikroorganizmaların çoğalması, ayrışmaya dayanıklı organik bileşiklerin biyodegradasyonu 3) biyofilm oluşumuna bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesinin artması 4) çamur çökelebilirliği ve susuzlaştırılmasının iyileşmesi 5) enzim aktivitesinin artışı, aktif karbonun biyorejenerasyonu (Skouteris ve diğ., 2015; Satyawali ve Balakrishnan, 2009). Bu sistemde TAK, bakteriler ile bir biyofilm oluşturarak adsorpsiyon, degradasyon ve biyorejenerasyonun eş zamanlı gerçekleşmesini sağlar. (Aktaş ve Çeçen, 2007)

2.2. AKTİF KARBON

Aktif karbon, yüksek maliyetine karşın alternatiflerine göre adsorpsiyon kapasitesi oldukça yüksek olduğundan endüstriyel kirliliğin kontrolünde yaygın bir şekilde kullanılan bir adsorbandır.

Aktif karbon; turba, linyit, kömür ve hindistan cevizi kabuğundan, zeytin çekirdeğinden çeşitli işlemler sonucu hazırlanır. Aktif karbonun hazırlanmasında buhar aktivasyon prosesi veya

kimyasal aktivasyon prosesi uygulanır. Aktif karbonun iç yüzeyi (aktifleştirilmiş yüzey) çoğunlukla BET yüzeyi olarak (m^2/g) şeklinde ifade edilir. Aktif karbonlar genel olarak fiziksel görünümlerine göre sınıflandırılır. TAK; 100 mm'nin altında bir tanecik boyutuna ve 15 ila 25 μm çapa sahiptir. Spesifik yüzey alanı ve adsorbe edilmiş moleküllerin difüzyon direnci daha yüksektir. GAK; TAK ile karşılaştırıldığında parçacık boyutu daha büyük, spesifik yüzey alanı ve gaz/sıvı difüzyon direnci daha düşüktür.

2.2.1. Aktif Karbonun Biyorejenerasyonu

Aktif karbon sistemlerinde, kirleticiler ile yüklenen aktif karbonun bir süre sonra adsorpsiyon kapasitesi tükenmekte ve rejenerasyon ihtiyacı doğmaktadır. Rejenerasyon işlemi ile kullanılan aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi yenilenerek kullanım ömrü artırılır. Ayrıca aktif karbon rejenerasyonu; atık oluşturma, aktif karbon üretimi, aktif karbon kullanımından oluşan sera gazı emisyonu ve yatırım ve işletme maliyetlerinde sağlayacağı azalmalarla da sürdürülebilir ve etkin bir yaklaşımdır.

Aktif karbonun rejenerasyonunda termal, kimyasal, buhar, mikrodalga, ıslak oksidasyon, elektrokimyasal işlemler kullanılarak rejenerasyon ve biyolojik rejenerasyon (biyorejenerasyon) gibi yöntemler kullanılmaktadır. Biyorejenerasyon, çoğu zaman aktif karbon yapısının bozulmasına neden olan buhar ve kimyasal rejenerasyon gibi diğer yaygın rejenerasyon işlemlerinden daha güvenli, daha az maliyetli ve daha çevre dostu bir işlemdir. (El Gamal ve diğ., 2017).

2.2.1.1. Biyorejenerasyonun Tanımı ve Mekanizması

Biyorejenerasyon, aktif karbonun adsorpladığı organik kirleticilerin bakteriler tarafından degradasyonuyla adsorpsiyon kapasitesinin yenilenmesi olarak tanımlanabilmektedir (de Jonge ve diğ., 1996a).

Günümüzde biyolojik arıtmayla birlikte aktif karbon, biyolojik olarak parçalanamayan ve toksik kirleticiler içeren atıksuların arıtımında yaygın olarak kullanılmaktadır. Aktif karbonun biyolojik arıtımla birleştirilmesi, granül aktif karbon (GAK) filtreleri ya da aktif çamura TAK ilavesi ile sağlanabilir.

Biyorejenerasyon, aktif çamura kirleticiye doymuş aktif karbon ilavesiyle kesikli olarak ya da biyolojik arıtma sürecinde aktif karbon ile mikrobiyal toplulukların oluşturduğu biyolojik aktif karbon (BAK) kolonunun sürekli işletilmesiyle gerçekleştirilebilir (eş zamanlı adsorpsiyon ve biyolojik degredasyon-rejenerasyon) (Aktaş ve Çeçen, 2007).

Kesikli biyorejenerasyon sistemlerinde aktif karbonun doyurulması ve biyorejenerasyonu iki ayrı sistemde gerçekleşir. Aktif karbon kirletici madde ile doyurulur, daha sonra doymuş aktif karbona biyokütle eklenerek nütrient ve çözünmüş oksijenin varlığında aktif karbonun biyorejenerasyonu gerçekleştirilir.

Eş zamanlı biyorejenerasyon sistemlerinde ise aktif karbonun doyurulması, desorpsiyon ve biyorejenerasyon aynı sistemde gerçekleşir. Birçok araştırmacı TAK ilaveli biyolojik atıksu arıtma sistemlerinde adsorpsiyon, biyodegradasyon ve biyorejenerasyonun aynı sistemde gerçekleştiğini ifade etmiştir (Aktaş ve Çeçen, 2007).

Aktif karbonun biyorejenerasyon mekanizması hakkında iki teori mevcuttur:

1) Biyorejenerasyon, konsantrasyon gradyanındaki farklılıklardan kaynaklanmaktadır. Bu durumda, aktif karbondan sıvı faza salınan adsorbat, mikroorganizmaların etkisiyle biyolojik olarak parçalanır, bu da kirletici konsantrasyonunu düşürür. Aktif karbon yüzeyi ve sıvı faz arasında oluşan konsantrasyon farkıyla desorpsiyon gerçekleşir (de Jonge ve diğ., 1996a; Schultz ve diğ., 1984; Kim ve diğ., 1997). Konsantrasyon gradyanını sağlamak için, sıvı faz içerisindeki organik madde konsantrasyonunu düşük tutmak gerekir.

2) Biyorejenerasyon, enzim aktivitelerinden kaynaklanmaktadır. Hücre dışı enzimleri içeren bu teoriye göre, mikroorganizmalar boyutlarından dolayı aktif karbonun gözeneklerine yayılamaz. Mikroorganizmalar, aktif karbonun gözeneklerine yayılan ve adsorbatla reaksiyona giren bazı enzimler salgılar. Bu nedenle adsorbatın hidrolitik bozunması meydana gelebilir. Buna ek olarak, enzimle reaksiyona girdikten sonra adsorbatın adsorplanabilirliği zayıflayabilir ve sonuç olarak daha fazla desorpsiyon gerçekleşir (Aktaş ve Çeçen, 2007).

2.2.1.2. Biyorejenerasyonun Belirlenmesinde Deneysel Aşamalar

Aktif karbonun kesikli biyorejenerasyonun belirlenmesinde gerekli olan 5 deneysel aşama şu şekildedir: Aktif karbon doyurma, biyorejenerasyon süreci, post-adsorpsiyon, aktif karbon desorpsiyonu ve kirleticilerin çamura adsorpsiyonu.

Aktif Karbon Doyurma: Bu aşamada, uygun dozdaki aktif karbon, uygun temas süresinde aşırı konsantrasyondaki kirletici madde ile doyurulur. Biyorejenerasyon aşamalarından biri olan desorpsiyonun gerçekleşmesi için, aktif karbon adsorpsiyon kapasitesinin maksimumu kirletici tarafından kullanılmış olmalıdır.

Biyorejenerasyon Süreci: Doymuş aktif karbon; uygun miktardaki aktif çamur, besi maddesi ve kolay parçalanabilen organik madde ile saf suya ilave edilerek, havalandırmalı olarak karıştırılır. Aktif karbon yüzeyindeki substrat konsantrasyonu artışı, karbon yüzeyi üzerindeki biyolojik büyümeyi uyarır ve aktif karbonu rejenere eder. Süreç, karbon gözeneklerinden desorbe olan kirletici madde konsantrasyonu dengeye gelene kadar devam eder. Biyolojik olarak zor parçalanan maddelerin kometabolik (kolay parçalanan) maddelerle beraber parçalanmasının sağlanması önemlidir.

Post-adsorpsiyon: Biyorejenere olmuş aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesini hesaplayabilmek adına yürütülen çalışmadır. Bu nedenle post-adsorpsiyon deney koşullarının taze aktif karbonun adsorpsiyon deney koşulları ile aynı olması gerekir. Ayrıca, söz konusu adsorpsiyon kapasitesi olduğundan, çamur aktivitesi engellenmiş olmalıdır.

Desorpsiyon: Doymuş aktif karbon, adsorpsiyon deney koşulları ile aynı koşullarda olmak üzere, saf su ile temas ettirilir. Doymuş aktif karbonun yüzeyi ile sıvı faz (saf su) arasında oluşacak konsantrasyon gradyanı sayesinde desorpsiyon gerçekleşir. Biyorejenerasyon aşamasında, konsantrasyon gradyanı ve enzimlerin etkisi ile aktif karbon yüzeyindeki kirleticiler suya salınır ve suya salınan kirleticiler sıvı fazda bulunan biyokütle tarafından tüketilir. Tükenme devam ettikçe konsantrasyon gradyanı oluşur ve mikrokirleticilerin suya salınımı devam eder. Bu nedenle desorpsiyon, biyorejenerasyonun önemli aşamalarından biridir.

Çamura adsorpsiyon: Aktif çamurun adsorpsiyon kapasitesi olduğu bilinmektedir. (Radjenovic ve diğ., 2009; Ternes ve diğ., 2005; Kabak ve Başıbüyük, 2009). Bu nedenle post-

adsorpsiyon aşamasında gerçekleşen adsorpsiyon yalnız aktif karbon değil, aktif karbonla karışan aktif çamurdan da (BAK) kaynaklanmaktadır. BAK'ın post-adsorpsiyon aşamasında adsorpladığı kirletici madde miktarının, biyorejenere olmuş aktif karbonun adsorpladığı kirletici madde miktarından fazla olması da çamurun adsorpsiyon özelliğini göstermektedir. Dolayısıyla, aktif karbon biyorejenerasyon oranını belirlemede çamura adsorpsiyon önemli bir aşamadır. Post-adsorpsiyon aşamasında olduğu gibi, çamura adsorpsiyon aşamasında da çamur aktivitesi engellenmiş olmalıdır.

2.2.1.3. Biyorejenerasyonu Etkileyen Faktörler

<u>Biyorejenerasyonun Adsorpsiyonun Tersinirliğine (Desorpsiyon) Bağımlılığı</u>

Desorpsiyon, biyorejenerasyon için bir ön koşuldur. Bu nedenle, adsorbe edilmiş çözünen maddenin desorpsiyonunu etkileyen herhangi bir durum, biyorejenerasyon derecesini de etkiler. Adsorpsiyon enerjisi, desorpsiyon ve biyorejenerasyon açısından özellikle önemlidir. Çünkü desorpsiyon, Van der Waals kuvvetleri ve/veya adsorpsiyon bölgelerinde meydana gelen zayıf elektrik yükü transferinin bir sonucudur (Yonge ve diğ., 1985). Klimenko ve diğ. (2002), adsorbatın Gibbs serbest adsorpsiyon enerjisi ($-\Delta G^{o}_{ads}$) ne kadar büyük olursa biyorejenerasyonun o kadar düşük olduğunu tespit etmiştir. Tersinir olmayan adsorpsiyon, aktif karbon yüzeyine spesifik fonksiyonel grupların kovalent bağlanması ile açıklanabilir. (Ha ve Vinitnantharat, 2000). Fonksiyonel grup ve adsorbatın türüne bağlı olarak, aktif karbonda oluşan kuvvetli bağın yüksek enerjisi desorpsiyona direnç gösterebilir. (Yonge ve diğ., 1985).

<u>Biyodegradasyon</u>

Biyodegradasyon, biyorejenerasyonun gerçekleşmesi için bir ön koşuldur ve bu nedenle biyorejenerasyonu etkileyen önemli bir faktördür. Biyolojik olarak kolay parçalanabilen organik maddeler genellikle adsorbe edilemez ve sadece biyodegradasyon ile uzaklaştırılabilirler. Biyolojik olarak parçalanamayan ve adsorbe edilebilir bileşiklerin uzaklaştırılması ise adsorpsiyon yoluyla gerçekleştirilir. Olmstead ve Weber (1991) biyorejenerasyonun, adsorbe edilen bileşiklerin desorpsiyonu ve ardından biyodegradasyonundan kaynaklandığını ve dolayısıyla biyorejenerasyonun hem biyolojik olarak parçalanabilir hem de adsorbe olabilen bileşikler söz konusu olduğunda meydana gelebileceğini belirtmiştir. Biyolojik olarak parçalanamadığı kabul edilen (kloroform ve klorobenzen gibi) çeşitli bileşikler ise aktif karbon üzerinde adsorbe edilmiştir ancak

mikroorganizmalar tarafından metabolize edildiği bildirilmiştir (Kim ve diğ., 1986). Bu nedenle, biyolojik olarak parçalanamayan bileşiklerin de biyodegradasyonu mümkündür ancak çamur yaşını uzun tutmak gerekir (Sublette ve diğ., 1982).

Substrat Türü

Biyorejenerasyon verimini etkileyen faktörlerden biri de substrat türüdür (de Jonge ve diğ., (1996b). Substratın iyonik yükü, hidrofobik-hidrofilik oluşu gibi faktörler adsorpsiyonu ve desorpsiyon derecesini, dolayısıyla da biyorejenerasyonu etkiler. Tanthapanichakoon ve diğ. (2005), elektron verici ikame grupları içeren aromatik bileşiklerin, elektron alıcı ikame grupları içeren aromatik bileşiklere kıyasla daha yüksek geri dönüşümsüz adsorpsiyon sergilediğini belirtmiştir. Klimenko ve diğ. (2002), düşük Gibbs serbest adsorpsiyon enerjisi ($-\Delta G^{o}_{ads}$) olan fenollerin biyorejenerasyonunu, nötral ve anyonik yüzey aktif maddelerin biyorejenerasyonuna göre daha verimli olduğunu göstermişlerdir. Aktaş ve Çeçen (2007), 2-klorofenolün, fenol ile karşılaştırıldığında düşük tersinirliği ve biyolojik olarak parçalanabilirliğinin zor olması nedeni ile biyorejenerasyon veriminin daha düşük olduğunu tespit etmişlerdir.

Karbon Partikül Boyutu

Speitel ve DiGiano (1987), TAK partiküllerinden çok daha büyük olan GAK partiküllerinde difüzif taşımacılığın daha yavaş olduğunu ve sorbat ile sıvı fazlar arasındaki temasın azaldığını belirtmiştir. Bu durum bir GAK filtresindeki difüzif taşıma direncinin, biyorejenerasyonda hız sınırlayıcı olduğunu göstermiştir.

Aktif Karbonun Porozitesi

Aktif karbonun gözenekli yapısı, biyorejenerasyon verimini büyük ölçüde etkileyen bir faktördür (Klimenko ve diğ., 2002). Gözenek çapı büyüdükçe, büyük moleküllü mikroorganizmaların ve enzimlerin gözeneklere girip adsorpsiyon enerjisini kırmaları kolaylaşmaktadır. Klimenko ve diğ. (2003), mezo gözenekli bir aktif karbonun, mikro gözenekli aktif karbona göre biyorejenerasyon veriminin daha yüksek olduğunu öne sürmüşlerdir. Putz ve diğ. (2005), biyorejenerasyon çalışmasının sonunda aktif karbon üzerinde kalan toluenin çoğunun, mikro gözeneklerde kalma ihtimalinin bulunduğunu ileri sürmüştür.

Karbon Aktivasyon Türü

Aktif karbonun aktivasyon türü, aktif karbonun bazı özelliklerini belirleyerek biyorejenerasyon verimini etkiler. De Jonge ve diğ., (1996b), o-kresol ve 3-klorobenzoik asit ile yaptıkları çalışmada kimyasal olarak aktifleştirilmiş TAK'ın, termal olarak aktifleştirilmiş TAK'tan daha yüksek bir biyorejenerasyon verimine sahip olduğunu göstermiştir. Fakat termal olarak aktifleştirilmiş karbon, hedef bileşikler için daha yüksek bir adsorptif kapasite sergilemiştir. Bu, aktivasyon yönteminin ve/veya hammadde kaynağının TAK adsorpsiyon özellikleri üzerinde TAK karakterizasyonundan daha fazla etkili olduğunu göstermektedir (Aktaş ve Çeçen, 2007).

Aktif Karbonun Fiziksel Yüzey Özellikleri

Mikroorganizmalar esas olarak aktif karbonun dış yüzeyine sabitlenirler (Labouyrie ve diğ., 1997). Morinaga ve diğ. (2003), farklı TAK tipleri için mikrobiyal tutunmanın mikrobiyal aktivite üzerindeki etkisini çalışmıştır ve bazı TAK tiplerinin mikrobiyal aktiviteyi uyarabildiği sonucuna varmıştır. Ayrıca BET yüzey alanı, toplam yüzey asiditesi, fonksiyonel grupları, toplam yüzey bazlığı, yüzey yükü, pH_{pzc}, iyot sayısı, metal konsantrasyonları, elektrik direnci, serbest radikal konsantrasyonu ve adsorpsiyon kapasitesi gibi yüzey özelliklerinin, mikrobiyal aktiviteyi uyarıcı olmadığını öne sürmüşlerdir.

Desorpsiyon Kinetiği

Biyorejenerasyon basamaklarından biri olan desorpsiyon, hızı ile biyorejerasyon hızını önemli ölçüde etkiler. Bazı biyorejenerasyon çalışmalarında yavaş çözünen organik bileşikler için yavaş biyorejenerasyon hızları bulunmuştur (Goeddertz ve diğ., 1988; Speitel ve diğ., 1989; de Jonge ve diğ., 1996a; de Jonge ve diğ., 1996b). Desorpsiyon oranı, kültür koşullarına, akışkan dinamiğine, mikroorganizmaların metabolik aktivitesine ve karbon partiküllerinin tipine ve yoğunluğuna bağlıdır (Abu-Salah ve diğ., 1996). Bu durumlar göz önünde bulundurarak substratın sıvı faza difüze edilmesi için uygun işletme koşulları sağlanmalıdır.

Substrat-Karbon Temas Süresi

Aktif karbonun substrat ile temas süresi biyorejenerasyon derecesi üzerinde en büyük etkiye sahip olan parametrelerden biri olarak gösterilmiştir (Goeddertz ve diğ. 1988). De Jonge ve diğ. (1996b), adsorpsiyonun tersinirliğinin temas süresine bağlı olduğunu kanıtlamıştır. TAK ile

substrat arasındaki temas süresi arttığında desorpsiyonun azaldığı görülmüştür. Goeddertz ve diğ. (1988), biyorejenerasyon süresini 24 saatten 96 saate çıkarttıklarında, reaktörlerde uçucu askıda katı madde konsantrasyonuna (UAKM) bağlı olarak biyorejenerasyon oranının yaklaşık %10-60'dan yaklaşık %60-75'e yükseldiğini göstermişlerdir. Ayrıca başka bir çalışmada, biyojenerasyonun, temas süresi ve/veya çamur yaşındaki artışla arttığı belirtilmiştir (DeWalle ve Chian, 1977). Kim ve diğ. (1997), biyorejenerasyonun yalnızca konsantrasyon gradyanı tarafından kontrol edilen bir işlem olmadığı, biyolojik faktörlerden de belirgin bir şekilde etkilendiği sonucuna varmıştır.

Konsantrasyon Gradyanı ve Aktif Karbon Doygunluğu

Aktif karbon doygunluğu biyorejenerasyon oranını etkileyen bir diğer faktördür. Aktif karbon düşük konsantrasyondaki kirletici çözeltisi ile temas ettiğinde, adsorpladığı kirletici yükü de düşük olacaktır. Bu durum, aktif karbon ve sıvı faz arasındaki konsantrasyon farkının da düşük olmasına, dolayısıyla da desorpsiyonun düşük seviyede gerçekleşmesine ya da gerçekleşememesine neden olur. Ayrıca aktif karbon doygunluğa erişmediği takdirde kalan adsorpsiyon kapasitesi, adsorpsiyon Gibss enerjisinin yüksek olmasına neden olur. Bu durum, desorpsiyon oranını ve buna bağlı olarak da biyorejenerasyon oranını düşürür. Putz ve diğ. (2005), düşük denge konsantrasyonunun daha düşük bir biyorejenerasyon yüzdesiyle sonuçlandığını rapor etmişlerdir. Caldeira ve diğ. (1999), biyorejenerasyondan önceki aktif karbon doyurma işleminde, daha yüksek konsantrasyonda 4-klorofenol konsantrasyonunun kullanılmasıyla biyorejenerasyon veriminin de yükseldiğini tespit etmiştir.

Biyokütle Konsantrasyonu

Biyorejenerasyon derecesi ve oranı için bir başka belirleyici faktör de biyorejenerasyonda kullanılan biyokütle konsantrasyonudur (Goeddertz ve diğ. 1988). Zira biyorejenerasyonda enzim aktivitesi de söz konusudur ve reaktörde yeterli konsantrasyonda bulunan biyokütle, substratı tüketecek yeterli miktarda enzimin salgılanmasını sağlar. Bunun sonucunda da biyorejenerasyon veriminde artış beklenir. Goeddertz ve diğ. (1988) tarafından yürütülen çalışmada, reaktördeki askıda katı madde (AKM) konsantrasyonu 126 mg/L'den 963 mg/L'ye yükseltildiğinde, 24 saat sonunda biyorejenerasyon oranının yaklaşık olarak %10'dan %60'a yükseldiği tespit edilmiştir.

Çözünmüş Oksijen Konsantrasyonu

Biyorejenerasyon işleminin biyodegradasyon aşaması göz önüne alındığında, aerobik sistemlerde çözünmüş oksijen konsantrasyonu, biyorejenerasyon derecesini belirleyen önemli bir faktördür. Fenol yüklü bir GAK kolonunda biyojenerasyon çalışmasında (Chudyk ve Snoeyink, 1984), çözünmüş oksijen konsantrasyonu 9 mg/L iken biyorejenerasyon başarıyla gerçekleşmiştir. Çözünmüş oksijen konsantrasyonu 4 mg/L'de yapılan çalışmalarda ise fenolün biyodegradasyonu sağlanmış ancak biyorejenerasyon gerçekleşmemiştir.

Mikroorganizma Türü

Biyorejenerasyon veriminde belirleyici bir faktör de kullanılan mikrobiyal popülasyonun doğasıdır. Özellikle biyolojik olarak parçalanamayan organikler söz konusu olduğunda, hedef bileşikler için spesifik ve kültür mikroorganizmalar gerekir. Örneğin, Jones ve diğ. (1998), biyolojik olarak zor parçalanabilen bir pestisit olan atrazin ile yüklü GAK'ı, bir atrazin parçalayıcı bakteri Rhodococcus rhodochrous ile aşılamıştır. GAK'a bağlı bakteriler, aktif karbon kolonu yatak ömrünü önemli ölçüde artırmıştır.

Substrat Degradasyon Yan Ürünleri

Biyorejenere olmuş aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi, biyorejenerasyon oranı kadar artış göstermeyebilir. Trikloroetilen (TCE) ile doyurulmuş GAK'ın %82,5 oranında biyorejenere edildiği ancak biyorejenerasyondan sonra adsorpsiyon kapasitesinin taze GAK'a göre daha düşük olduğu bulunmuştur. Bu durumun, substratın degredasyonuyla ortaya çıkan yan ürünlerin aktif karbon yüzeyinde tıkanmalara neden olmasından kaynaklandığı ifade edilmiştir (Nakano ve diğ., 2000).

Ivancev-Tumbas ve diğ. (1998), BAK'ın yüzey kalitesinin biyorejenerasyon sırasında kötüleştiğini belirtmişlerdir. Bunun nedenlerinden biri olarak, degradasyon sonucu açığa çıkan yan ürünleri göstermişlerdir. Ayrıca, biyorejenerasyonda adsorban kalitesinin bozulmasından kaçınmanın bir yolu olamayacağını, ancak kullanım süresini uzatabileceği sonucuna varmışlardır. Aktif karbon gözeneklerinin, substrat degredasyon yan ürünleri ile dolması zorluğu başka çalışmalarda da belirtilmiştir (Roy ve diğ., 1999; Sirotkin ve diğ., 2001; Sirotkin ve diğ., 2002; Martin ve diğ., 2004).

Sıcaklık

Sıcaklığın değişmesi, mikroorganizmaların kirleticilerin biyodegradasyonuna yönelik performansını genel olarak etkileyebilir. Melin ve diğ. (1998), 10°C'lik bir farkın, BAK kolonunda klorofenol biyodegradasyonunu yedi kattan fazla artırabileceğini göstermişlerdir. Sıcaklığın optimum seviyede tutulmaması, mikroorganizmaların biyolojik aktivitelerini etkileyerek, biyorejenerasyon verimini de düşürecektir.

pH

pH hem adsorpsiyon hem de biyojenerasyon için önemli bir rol oynar. Her mikroorganizma, büyümesinin ve biyoaktivitesinin zirvede olduğu tanımlanmış bir optimum pH aralığına sahiptir. Kirisits ve diğ. (2001), BAK kolonunda pH'ın 6.8'den 8.2'ye kademeli olarak artırılmasının, bromatın giderim verimini azalttığını fark etmişlerdir. Song ve diğ. (2006) ise pH 8'den 7'ye düşürüldüğünde bromat giderim verimindeki artışı belirtmişlerdir. Bu nedenle, aktif karbon biyorejenerasyonunda en yüksek verimin elde edilmesi için optimum pH'ın belirlenmesi önemlidir.

Çamur Yaşı

Daha önce ifade edildiği gibi biyorejenerasyonda biyodegradasyon ve mikroorganizma türü önemli iki faktördür ve bu faktörlerin biyorejenerasyona etkileri ile ilgili çeşitli çalışmalar yürütülmüştür. Dolayısıyla bu iki faktöre etki edecek olan çamur yaşı da aktif karbonun biyorejenerasyonunda araştırılması gereken bir başka konudur.

Aktaş ve Çeçen (2006), 2-klorofenol ile yüklü GAK'ın biyorejenerasyonunda denemeleri çamur yaşı 20 günde gerçekleştirmiştir. Chan ve diğ. (2018), fenol bileşikleri ile yüklenmiş GAK'ın biyorejenerasyonunda 15 gün çamur yaşında çamur ile çalışmışlardır. Ng ve diğ. (2009) ise, yine fenol ile yüklenmiş TAK ile kontrolsüz çamur yaşında biyorejenerasyon deneyleri yürütmüşlerdir. Oh ve diğ. (2011), klorofenol ile yüklenmiş GAK'ın biyorejenerasyonunda evsel atıksu arıtma tesisinden temin ettikleri 30 çamur yaşındaki çamuru kullanmışlardır. Biyorejenerasyon çalışmalarının bir kısmında ise bakteri kültürleri kullanılmıştır (Silva ve diğ., 2004; Kew ve diğ., 2016).

Bu tezin de bir kısmını oluşturduğu 2018 yılında tamamlanmış olan 114Y192 nolu TÜBİTAK projesinde Yılmaz ve diğ., çamur yaşının biyorejenerasyona etkisini araştırmışlardır. Hastane atıksuları ile beslenen MBR sisteminden üç farklı çamur yaşında (10-30-60 gün) alınan aktif çamur kullanılarak yapılan çalışmada ilaç aktif maddelerle yüklenmiş aktif karbonun biyorejenerasyonu incelenmiştir. Bu projeden çıkan doktora tezinde (Yalimai, 2018), Parasetamol ve Karbamazepin ilaç aktif maddeleri ile yüklenmiş TAK için en yüksek biyorejenerasyon veriminin çamur yaşı 30 gün olan biyokütle ile elde edildiği rapor edilmiştir.

3. MALZEME VE YÖNTEM

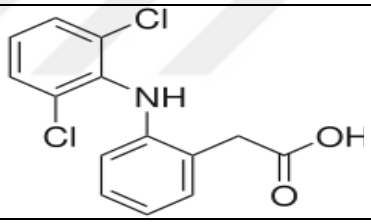
3.1. ÇALIŞMALARDA KULLANILAN İLAÇ AKTİF MADDELERİN KARAKTERİZASYONU

Çalışmalarda kullanılan ilaç aktif maddeleri Diklofenak (DIC) ve Sulfametoksazol (SMX) olarak belirlenmiş olup, karakterizasyonları aşağıda verilmiştir.

3.1.1. Diklofenak (DIC)

Çalışmada, analitik saflıkta (%98) Diklofenak Sodyum Tuzu (Sigma-D6899) kullanılmış olup, DIC'in fizikokimyasal özellikleri Tablo 3.1.'de verilmiştir.

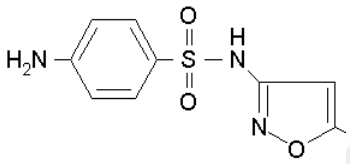
Tablo 3.1: DIC'in fizikokimyasal özellikleri.

Sistematik adı (IUPAC)	2-(2-(2,6-diklorofenilamino) fenil)asetik asit	
Kullanım amacı	Analjezik, antiinflamatuar	
Kimyasal Formül	$C_{14}H_{11}NCl_2O_2$	
Moleküler Formül		
Molekül Ağırlığı (g/mol)	296,15	(Verliefde ve diğ., 2007)
Çözünürlük (mg/L)	2,37 (20^{o}C)	(Lonappan ve diğ., 2016a)
Log K_{ow}	4,51	(Verliefde ve diğ., 2007)
Asitlik sabiti, pK_a	pK_a = 4,08	(Verliefde ve diğ., 2007)
Elektrik yükü	Negatif (pH 8)	(Verliefde ve diğ., 2007)
Molar hacim (cm^3/mol)	182	(Yangali-Quintanilla ve diğ., 2008)
Moleküler uzunluk (nm)	1,13	(Yangali-Quintanilla ve diğ., 2008)
Moleküler genişlik (nm)	0,91	(Yangali-Quintanilla ve diğ., 2008)
Moleküler derinlik (nm)	0,45	(Yangali-Quintanilla ve diğ., 2008)
Eşdeğer genişlik (nm)	0,64	(Yangali-Quintanilla ve diğ., 2008)
Molekül yarıçapı (m)	0,414	(Urase ve Sato, 2005)
Dipol moment (debye)	0,966	(Urase ve Sato, 2005)

3.2.2. Sulfametoksazol (SMX)

Çalışmada, analitik saflıkta (%100) Sulfametoksazol (Fluka-S7507) kullanılmış olup, fizikokimyasal özellikleri Tablo 3.2'de verilmiştir.

Tablo 3.2: SMX'in fizikokimyasal özellikleri.

Sistematik adı (IUPAC)	N(1)-(5 Metilizoksazol -3-il)-sülfanilamid	
Kullanım amacı	Antibakteriyel	
Kimyasal Formül	$C_{10}H_{11}N_3O_3S$	
Moleküler Formül		
Molekül Ağırlığı (g/mol)	253,3	(Yangali-Quintanilla ve diğ., 2010)
Çözünürlük (mg/L)	600 mg/L (20°C)	(Schäfer ve diğ., 2003)
Log K_{ow}	0,89	(Yangali-Quintanilla ve diğ., 2010)
Asitlik sabiti, pK_a	pK_{a1}=1,4, pK_{a2}=5,8	(Nghiem ve Hawkes, 2007)
Elektrik yükü	pH 0 – 3 = pozitif pH 3 – 7 = nötral pH 7 – 14 = negatif	(Qiang ve Adams, 2004)
Molar hacim (cm^3/mol)	173,1	(Yangali-Quintanilla ve diğ., 2010)
Moleküler uzunluk (nm)	1,031	(Nghiem ve Hawkes, 2007)
Moleküler genişlik (nm)	0,526	(Nghiem ve Hawkes, 2007)
Moleküler derinlik (nm)	0,587	(Nghiem ve Hawkes, 2007)
Eşdeğer genişlik (nm)	0,64	(Yangali-Quintanilla ve diğ., 2010)
Molekül yarıçapı (m)	0,89	(Nghiem ve Hawkes, 2007)
Dipol moment (debye)	7,34	(Yangali-Quintanilla, 2010)

3.2. ANALİZ YÖNTEMLERİ

pH ve Sıcaklık

pH ve sıcaklık ölçümleri için Thermo Electron Corporation Orion 3Star marka cihaz kullanılmıştır.

Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)

KOİ analizleri, Standart Metot (APHA-AWWA-WEF, 1995) 5220 D'de belirtilen closed reflux colorimetric metoduna göre yapılmıştır.

Askıda Katı Madde (AKM) ve Uçucu Askıda Katı Madde (UAKM)

AKM ve UAKM analizleri için sırasıyla, Standart Metot (APHA-AWWA-WEF, 1995) 2540 A ve 2540 E' de belirtilen metotlar kullanılmıştır.

Çalışmalarda Kullanılan İlaç Aktif Maddelerin Analizi

İlaç aktif maddelerin analizi için öncelikle Shimadzu 2450 UV-Visible spektrofotometrede ilaç aktif maddelerinin belirli konsantrasyonlarında spektrumları alınmış ve absorpsiyon maksimumları belirlenmiştir. Farklı konsantrasyon aralıklarında ilaç aktif madde çözeltileri hazırlanarak belirlenmiş olan absorpsiyon maksimumu dalga boylarındaki absorbansları T80UV-Visible spektrofotometre kullanılarak ölçülmüştür. Tablo 3.3'de DIC ve SMX için absorpsiyon maksimumları, farklı konsantrasyon aralıkları için konsantrasyon-absorbans grafiklerinden elde edilen denklemler ve korelasyon katsayıları verilmiştir. İlaç aktif maddelerinin farklı konsantrasyonları ile absorbans değerleri arasında oldukça iyi bir korelasyon elde edilmiştir.

Tablo 3.3: DIC ve SMX için absorpsiyon maksimumları, farklı konsantrasyon aralıkları için konsantrasyon-absorbans grafiklerinden elde edilen denklemler ve korelasyon katsayıları.

İlaç aktif madde	Absorpsiyon maksimumu	Konsantrasyon aralığı	Korelasyon
DIC	272 nm	0,5 – 10 mg/L	$y = 0,0308x + 0,0053$ ($R^2 = 0,9982$)
		10 – 30 mg/L	$y = 0,0313x + 0,0048$ ($R^2 = 0,9988$)
SMX	267 nm	0,25 – 5 mg/L	$y = 0,0556x + 0,0007$ ($R^2 = 0,9992$)
		5 – 17,5 mg/L	$y = 0,0573x – 0,007$ ($R^2 = 0,9991$)

3.3. ADSORPSİYON ÇALIŞMALARI

3.3.1. Çalışmada Kullanılan Toz Aktif Karbonun (TAK) Özellikleri

Deneylerde, Eurocarb Products Ltd.'den temin edilen SAC i600 M200 ticari isimli toz aktif karbon (TAK) kullanılmıştır. TAK, adsorpsiyon deneylerinde kullanılmadan önce saf su ile birçok kez yıkandıktan sonra 3 saat kaynatılmıştır. J.P. Selecta marka etüvde, 120ºC'de, 4 saat kurutularak hazırlanan TAK, desikatörde muhafaza edilerek adsorpsiyon deneylerine hazır hale getirilmiştir. Kullanılan TAK'ın fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 3.4'de verilmiştir.

Tablo 3.4: Çalışmada kullanılan TAK'ın fiziksel ve kimyasal özellikleri.

Partikül boyutu	20% max + 200 ASTM + 0,075mm 80% min - 200 ASTM - 0,075mm
Yoğunluk	550 kg/m^3
Kül miktarı	%18 maks.
pH	7–11

BET Analizi

Çalışmada kullanılan TAK'ın BET ve gözenek boyut dağılımları analizleri Yıldız Teknik Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde yaptırılmıştır. BET analiz sonuçları Tablo 3.5.'de verilmiştir.

Tablo 3.5: Çalışmada kullanılan TAK'ın BET analiz sonuçları.

Toplam yüzey alanı	675 m²/g
Mikrogözenek yüzey alanı	517 m²/g
Mezogözenek yüzey alanı	115 m²/g
Mikrogözenek por hacmi	0,2 cm³/g
Mezogözenek por hacmi	0,1 cm³/g
Toplam por hacmi (<50nm)	0,4 cm³/g

Sıfır Yük Noktası Tayini (pH_{pzc})

TAK'ın sıfır yük noktası pH tayini (pH_{pzc}), Ruiz ve diğ. (2015) tarafından yürütülen çalışmada yer alan metot kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu tayinde 0,1 g TAK, 200 mL 0,1 M NaCl çözeltisi içeren bir erlenmeyere eklendikten sonra çözeltinin başlangıç pH'ı ölçülerek NaOH veya HCl kullanılarak istenen pH'a ayarlanır. Ağızları kapatılmış erlenmeyerler 48 saat Zhicheng marka ZHWY−211B model çalkalayıcı inkübatörde çalkalanır ve 24 saat sonunda çözeltilerin pH değeri ölçülür. pH_{pzc}, TAK ile temas ettirilmesinden sonra değişmeyen pH değeridir (çözelti başlangıç pH = çözelti 48 saat TAK ile temas). TAK için pH_{pzc} = 10.19 bulunmuştur (Tablo 3.6.). Bu durumda TAK pH<10.19 için negatif yüklüdür.

Tablo 3.6: Sıfır Yük Noktası Tayini (pH_{pzc}).

pH		
NaCl çözeltisi	TAK – NaCl eklendikten sonra	TAK – NaCl eklendikten 48 saat sonra
2	2,16	2,22
3	3	3,74
4	4,16	7,06
5	5,29	7,66
6	6,06	7,93
7	7,2	8,67
8	8,15	8,92
9	9,11	9,24
10	10,19	10,19
11	11	11
12	12,01	12,03

Zeta Potansiyel Tayini

Zeta Potansiyeli ölçümleri Malvern Zeta Sizer Nano–Z cihazı kullanılarak İstanbul Teknik Üniversitesi Ulusal Membran Teknolojileri Araştırma Merkezi'nde (MEM-TEK) yaptırılmıştır. Zeta Potansiyeli sonucu (-25,2 mV), TAK'ın negatif yükünü göstermiştir.

3.4. İLAÇ AKTİF MADDELERİNİN DEGRADASYON ÇALIŞMALARI

3.4.1. Stabilite Çalışmaları

İlaç aktif maddelerin dış ortamın etkisi ile degradasyona uğrayıp uğramadığını anlamak amacıyla kendiliğinden bozunma (self-decomposition) deneyleri yürütülmüştür. Belirli konsantrasyondaki ilaç aktif maddesi çözeltileri, adsorpsiyon işlemi ile aynı deney koşulları altında TAK ilavesi olmaksızın çalkalayıcıya yerleştirilmiştir. Çözeltiler, 100 mL'lik erlenler kullanılarak, pH 2 – 9 aralığında, 25ºC'de, çalkalayıcıda 150 rpm ile çalkalanmıştır. Bu deneyler 7-8 gün devam ettirilmiş ve deney süresince her gün numune alınarak yapılan ilaç aktif madde tayinleri ile ilaç aktif maddelerinin degradasyona uğrayıp uğramadığı gözlemlenmiştir.

3.4.2. Havalandırmalı (Aerobik) Biyodegradasyon Çalışmaları

Aerobik biyodegradasyon deneyleri her ilaç aktif maddenin düşük, orta ve yüksek konsantrasyonlarında yürütülmüştür. (SMX: 10-30-240 mg/L, DIC: 10-30-180 mg/L). İlaç aktif maddelere, biyorejenerasyon sürecinde kullanılan ile aynı kompozisyondaki sentetik atıksu ve yine aynı kompozisyondaki biyokütle (500 mg) ve çamur yaşındaki (30 ve 60 gün) aktif çamur ilave edilerek havalandırmalı biyodegradasyon deneyleri yürütülmüştür. İşletme süreci boyunca sıcaklık 25°C, pH 7 olacak şekilde ayarlanmış, çözünmüş oksijen değeri ise 4-4,5 mg/L aralığında tutulmuştur. İlaç aktif maddelerin konsantrasyonu ve KOİ, belirli zaman aralıklarında alınan numuneler ile ölçülmüştür. Aerobik biyodegradasyon reaktörleri, ilaç aktif madde konsantrasyonu ölçümleri sabit bir değere veya analiz alt limit değerine ulaşıncaya kadar işletilmiştir.

3.5. BİYOREJENERASYON ÇALIŞMALARI

Biyorejenerasyon çalışmaları, belirlenmiş iki ilaç aktif madde ile (DIC ve SMX) ve her bir ilaç aktif madde için iki farklı çamur yaşında yürütülmüş olup, çalışmaların basamakları aşağıda verilmiştir.

3.5.1. İlaç Aktif Maddesi ile Aktif Karbon Doyurma (Adsorpsiyon)

Biyorejenerasyon deneylerinde kullanılmak üzere hazırlanacak TAK, ilaç aktif maddesi ile aşırı doymuş olmalıdır. Bunun için, 2 L'lik şilifli erlenler kullanılarak, 1'er L hacimli 240 mg/L SMX ve 180 mg/L DIC çözeltilerine 1'er g TAK ilave edilmiştir. Erlenler 25^{o}C' de, Zhicheng marka ZHWY−211B model çalkalayıcı inkübatör kullanılarak 150 rpm hız ile optimum temas sürelerinde çalkalanmıştır. Dengeye gelen adsorpsiyonun ardından erlenler inkübatörden çıkarılmış ve doymuş TAK' ın çökmesi sağlanmıştır. Çöktükten sonra hassas bir şekilde sıvı fazdan ayrılarak elde edilen doymuş TAK, biyorejenerasyon deneylerinde kullanılmak üzere muhafaza edilmiştir.

3.5.2. Desorpsiyon

Desorpsiyon deneyleri, SMX ve DIC'in TAK'a adsorpsiyonunun geri dönüşlü (tersinir) olup olmadığını belirlemek amacıyla yürütülmüştür. Desorpsiyon amacıyla TAK ilk aşamada ilaç aktif maddeleri ile doyurulmuştur (adsorpsiyon). Aktif karbon doyurma (adsorpsiyon)

aşamasında kullanılan ilaç aktif madde çözeltileri ile aynı konsantrasyondaki (SMX:240 mg/L, DIC: 180 mg/L) 100 mL hacimli çözeltiler ayrı ayrı olarak, 0,1'er g TAK ilavesi ile 25ºC' de, 250 mL'lik erlenlerde çalkalayıcı inkübatörde 150 rpm hız ile çalkalanmıştır. Dengeye gelen adsorpsiyonun ardından (SMX: 6 saat, DIC: 4 gün) erlenler inkübatörden çıkarılarak, doymuş TAK çöktürülmüştür. Çöktürüldükten sonra santrifüj ile sıvı fazdan ayrılarak SMX ile doymuş 0,1 g TAK ve DIC ile doymuş 0,1 g TAK elde edilmiştir. Sıvı fazda SMX ve DIC konsantrasyonları ölçülerek taze aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi hesaplanmıştır. Elde edilen doymuş TAK' lar, 100 mL saf su ilavesiyle çalkalayıcı inkübatörde 24 saat boyunca 150 rpm hız ile çalkalanmıştır. 24 saatin sonunda santrifüj ile TAK ve supernatant ayrılmış ve supernatant 0,45 µm membran filtreden süzüldükten sonra, SMX ve DIC konsantrasyonları ölçülmüştür. Supernatanttan ayrılmış olan TAK, 100 mL saf su ilavesiyle tekrar 24 saat çalkalayıcı inkübatörde çalkalanmıştır. Desorpsiyon deneyleri, su değiştirme işlemi ile sürekli konsantrasyon gradyanı sağlanarak desorbe olan ilaç aktif maddesi konsantrasyonları, seçilmiş ilaç aktif maddelerin tayin konsantrasyonlarının altına düşene kadar her gün aynı işlem basamaklarıyla devam ettirilmiştir.

Her desorpsiyon basamağından sonra gelen desorpsiyon basamağına ait yeni teorik TAK yükü (q_i) aşağıdaki gibi hesaplanmıştır:

$$qi = \frac{X_a - \Sigma(X_d)_i}{M} \quad (3.1)$$

X_a = Başlangıç TAK ilaç aktif madde yükü (mg)
X_d = Her bir desorpsiyon basamağından (i) sonra desorplanan TAK ilaç aktif madde yükü (mg)
M = Desorpsiyon deneyinde kullanılan TAK miktarı (g)

Desorpsiyon yüzdesi hesaplanarak TAK – ilaç aktif madde adsorpsiyonunun geri dönüşlülüğü belirlenmiştir:

$$\text{Desorpsiyon yüzdesi (\%)} = [(q-q_i)/q]*100 \quad (3.2)$$

3.5.3. Biyorejenerasyon Süreci

Biyorejenerasyon deneylerinde gerçek hastane atıksuyu ile işletilen kontrol membran biyoreaktörden (kontrol-MBR) temin edilen 30 ve 60 gün çamur yaşındaki aktif çamurlar kullanılmıştır. Atıksu olarak sentetik atıksu kullanılmış olup, kompozisyonu Tablo 3.7 ve Tablo 3.8' de verilmiştir. Sentetik atıksu, 500 mg aktif çamur ve ilaç aktif maddeler ile doymuş 1 g

TAK ilavesinden sonra, saf su ile 1 litreye tamamlanmıştır. İşletme süreci boyunca sıcaklık 25°C, pH 7 ve çözünmüş oksijen değeri 4-4,5 mg/L aralığında sabit tutulmuştur. İlaç aktif maddelerin konsantrasyonu ve KOİ, belirli zaman aralıklarında alınan numuneler ile ölçülmüştür.

Tablo 3.7: Sentetik atıksu kompozisyonu (C/N/P:500:50:8).

Bileşen	Konsantrasyon (mg/L)
Glikoz ($C_6H_{12}O_6.H_2O$)	500
NH_4Cl	191
K_2HPO_4	31,5
KH_2PO_4	10,5
$MgSO_4.7H_2O$	6
$CaCl_2.2H_2O$	5
$FeSO_4.7H_2O$	5
İz element çözeltisi	0,3 mL/L

Tablo 3.8: İz element çözeltisi kompozisyonu.

Bileşen	Konsantrasyon (g/L)
$EDTAH_2Na_2.2H_2O$	55,2
$ZnSO_4.7H_2O$	2,2
$MnCl_2.4H_2O$	3,11
$(NH_4)_6Mo_7O_{24}.H_2O$	1,21
$CuSO_4.5H_2O$	1,57
$CoCl_2.6H_2O$	1,61

3.5.4. İlaç Aktif Maddelerinin Çamura Adsorpsiyonu

Çamura adsorpsiyon deneyleri, kirleticilerin aktif çamur ile gideriminde adsorpsiyon prosesinin etkin olup olmadığını belirlemek amacıyla yapılmıştır. Bu çalışmalar, giderim mekanizmasında adsorpsiyon ve biyolojik aktiviteyi birbirinden ayırıp tanımlamak amacıyla biyolojik aktiviteyi önlemek için inhibitör (paraformaldehit) ilavesi ile yürütülmüştür. 250 mL'lik erlenler kullanılarak, biyorejenerasyon reaktöründeki biyokütle ile aynı konsantrasyon (500 mg) ve aynı çamur yaşlarındaki (30 ve 60 gün) aktif çamur ve önceki aşamalarda kullanılan ilaç aktif maddesi çözeltileri ile aynı konsantrasyondaki çözeltiler (SMX:240 mg/L, DIC:180 mg/L), 4 g paraformaldehit (inhibitör) ilavesiyle, 25^{o}C'de, çalkalayıcı inkübatörde, 150 rpm ile çalkalanmıştır.

3.5.5. Biyorejenere Olmuş TAK ile Post-Adsorpsiyon

Post-adsorpsiyon deneyleri, TAK'ın biyorejenere edilebilirliğini belirlemek amacıyla, biyorejenerasyon deneylerinden sonra yürütülmüştür. Deneyler, bakteri ve toz aktif karbon karışımı (BAK)'ın biyolojik aktivitesini engellemek amacıyla inhibitör (paraformaldehit) ilavesiyle yürütülmüştür. 1 L'lik erlenler kullanılarak, biyorejenerasyon reaktöründen alınan 30 ve 60 çamur yaşındaki bakteri ve toz aktif karbon karışımı (BAK), önceki aşamalarda kullanılanlar ile aynı konsantrasyondaki ilaç aktif maddesi çözeltileri (SMX:240 mg/L, DIC:180 mg/L) ve 20 gr paraformaldehit, 25°C'de, çalkalayıcı inkübatörde 150 rpm ile çalkalanmıştır. İlaç aktif maddelerin konsantrasyonu belirli zaman aralıklarında alınan numuneler ile ölçülerek, biyorejenere olmuş TAK'ın adsorpsiyon kapasitesi ve biyorejenerasyon verimi hesaplanmıştır.

3.5.6. Biyorejenerasyonun Ölçülmesi

Biyorejenerasyonun ölçümünde doğrudan adsorpsiyon kapasitesinin hesaplanması yöntemi kullanılmıştır (Aktaş ve Çeçen, 2006). Bu yönteme göre biyorejenerasyon yüzdesi, taze ve biyorejenere olmuş TAK'ların denge adsorpsiyon kapasiteleri arasındaki orana göre hesaplanmaktadır (Klimenko ve diğ., 2003):

$$\% \text{ biyorejenerasyon} = 100 * Q_{reg} / Q \quad (3.3)$$

Q_{reg}: Biyorejenere olmuş TAK'ın denge adsorpsiyon kapasitesi

Q: Taze TAK'ın denge adsorpsiyon kapasitesi

Kesikli sistemde adsorban ile suyun/atıksuyun belirli bir süre çalkalayıcı inkübatörde çalkalanmasından sonra absorbans tarafından tutulan madde miktarı (Q) aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanır (Vergili ve Barlas, 2009):

$$q_e = (C_0 - C_e)\frac{V}{W} \quad (3.4)$$

Burada q_e birim absorbans tarafından tutulan madde miktarını (mg/g), C_0 başlangıç konsantrasyonunu (mg/L), C_e denge konsantrasyonunu (mg/L), V deneyde kullanılan çözelti miktarını (L), W deneyde kullanılan adsorban miktarını (g) ifade etmektedir.

Biyorejenerasyon aşamasından sonra gerçekleştirilen post adsorpsiyon (ilaç aktif maddesi ile tekrar adsorpsiyon) aşamasında biyorejenere olmuş TAK'a adsorplanmış ilaç aktif maddesi miktarı (Q_{reg}) aşağıdaki gibi hesaplanır:

$$Q_{reg} = [(C_o' - C_e') - (C_o'' - C_e'')] * V/W \quad (3.5)$$

Q_{reg} = biyorejenerasyon aşamasından post adsorpsiyon aşamasında birim TAK başına adsorbe edilen ilaç aktif maddesi miktarı, mg/g

C_o' = Post adsorpsiyon deneyinde başlangıç ilaç aktif maddesi konsantrasyonu (mg/L)

C_e' = Post adsorpsiyon deneyinde denge ilaç aktif maddesi konsantrasyonu (mg/L)

C_o'' = Çamura adsorpsiyon deneyinde başlangıç ilaç aktif maddesi konsantrasyonu (mg/L)

C_e'' = Çamura adsorpsiyon deneyinde denge ilaç aktif maddesi konsantrasyonu (mg/L)

V = toplam numune hacmi (L)

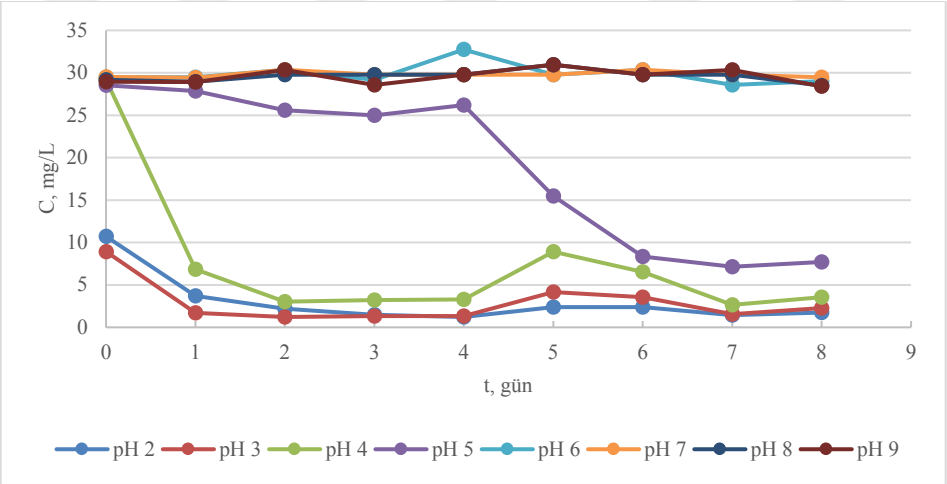
W = TAK miktarı (g)

4. BULGULAR

4.1. DIC İLE YÜRÜTÜLEN ÇALIŞMALAR

4.1.1. DIC' in Stabilitesi

DIC'in adsorpsiyon ve/veya biyolojik parçalanma gibi bir etken olmaksızın kendiliğinden bozunma (self-decomposition) eğilimlerini belirlemek amacıyla, DIC'in pH 2–9 aralığındaki stabilitesi incelenmiştir. DIC başlangıç konsantrasyonları 30 mg/L olarak alınmış olup, deneyler 8 gün boyunca devam ettirilmiştir. Şekil 4.1'de çalışmada pH 6-9 aralığında DIC konsantrasyonunun kararlı olduğu ancak pH 2-5 aralığında zamanla azaldığı görülmektedir. Bunun nedeni, pK_a değeri 4.08 olan DIC'in, bu pH'ın altında çökelmesidir. DIC konsantrasyonunda pH 2 – 5 için görülen azalma DIC'ın bu pH aralığında çözünürlüğünün düşük olmasından kaynaklanmaktadır (Palomo ve diğ., 1999; Epold ve diğ., 2012). Biyorejenerasyon deneylerinin gerçekleştirildiği pH 7 koşullarında DIC, kendiliğinden bozunmamaktadır.



Şekil 4.1: DIC' in stabilitesinin zaman ve pH'a bağlı değişimi.

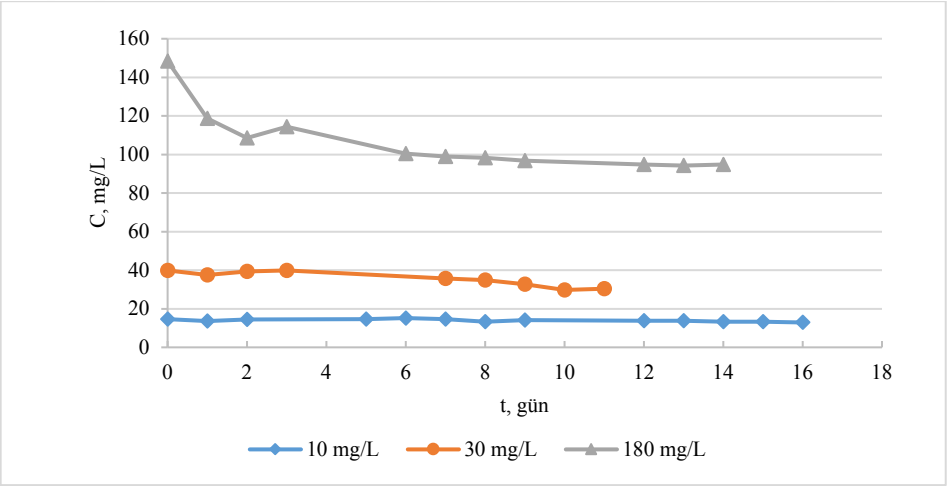
4.1.2. DIC' in Farklı Çamur Yaşlarında Aerobik Ortamda Degradasyon Çalışmaları

Havalandırmalı biyodegradasyon deneyleri, biyorejenerasyon deneyleri ile aynı koşullar altında olmak üzere, 30 gün ve 60 gün çamur yaşlarında çamur (500 mg) kullanılarak düşük, orta ve yüksek konsantrasyonlarda DIC çözeltileri (10, 30 ve 180 mg/L) ile yürütülmüştür. Hidrolik

bekletme sürelerinin ve başlangıç konsantrasyonunun DIC'in biyolojik giderim verimi üzerine etkisini belirlemek için yapılan çalışmaya ait sonuçlar Şekil 4.2-4.3'de verilmiştir.

4.1.2.1. DIC' in 30 Gün Çamur Yaşında Aerobik Ortamda Degradasyon Çalışmaları

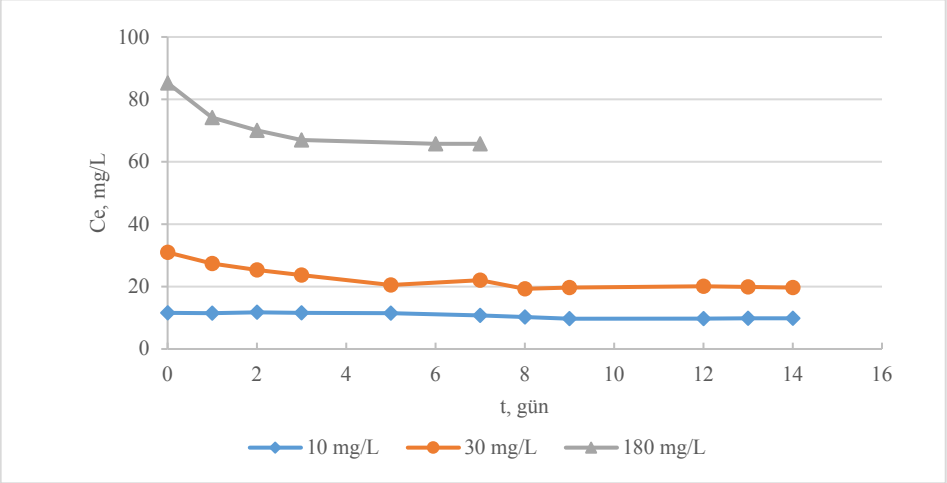
30 gün çamur yaşında yapılan degradasyon çalışmalarında, 10 mg/L konsantrasyonunda 1. günün sonunda %7 olan DIC giderimi, 14. günde %16'ya ulaşmıştır. 30 mg/L konsantrasyonunda ise 1. günün sonunda %6 olan DIC giderimi 10. günde %24'e kadar ulaşmıştır. 180 mg/L konsantrasyonunda ise ilk günden görülen yüksek (%29) giderim 12. günden itibaren %44'de sabitlenmiştir.



Şekil 4.2: Aerobik biyodegradasyon reaktöründe DIC konsantrasyonu değişimi (Çamur yaşı = 30 gün).

4.1.2.2. DIC' in 60 Gün Çamur Yaşında Aerobik Ortamda Degradasyon Çalışmaları

60 çamur yaşında yapılan degradasyon çalışmalarında, 10 mg/L konsantrasyonunda 1. günün sonunda %6 olan DIC giderimi 9. günde %20'ye kadar ulaşarak DIC konsantrasyonu sabitlenmiş ve sonrasında daha fazla giderim gözlemlenmemiştir. 30 mg/L konsantrasyonunda ise 1. günün sonunda %11 olan DIC giderimi, 9. günden itibaren %35'te sabitlenmiş ve sonrasında daha fazla giderim gözlemlenmemiştir. 180 mg/L konsantrasyonunda ise ilk günden görülen yüksek giderim (%57), 3. günden itibaren %62'ye kadar ulaşmış, reaktör 7. günün sonunda kapatılmıştır.



Şekil 4.3: Aerobik biyodegradasyon reaktöründe DIC konsantrasyonu değişimi (Çamur yaşı = 60 gün).

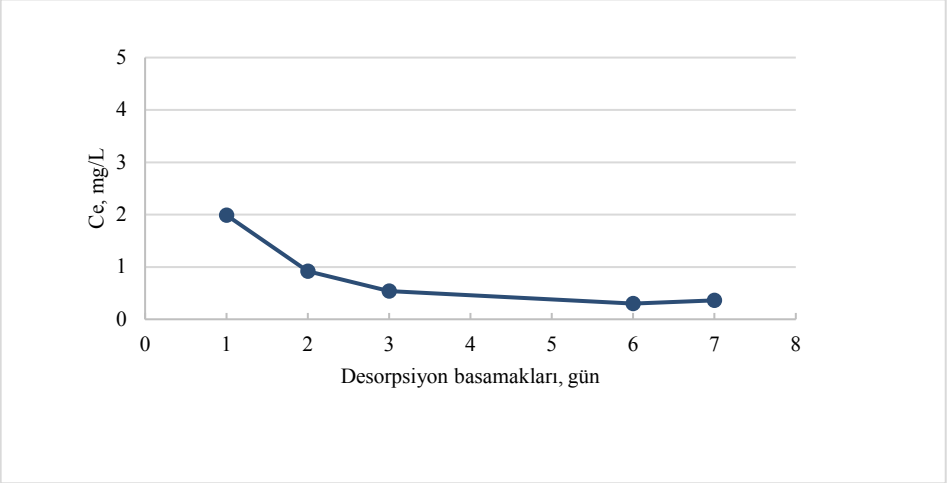
4.1.3. DIC'in Adsorpsiyonu

Çalışmanın bu kısmı 114Y192 numaralı TÜBİTAK projesi kapsamında yürütülmüştür. DIC'in TAK'a adsorpsiyonunda 50 mg/L DIC çözeltisi için 25˚C sıcaklıkta gerçekleştirilen ön denemelerde uygun temas süresi ve TAK dozu sırasıyla 24 saat ve 1,5 g/L olarak bulunmuştur. Bu koşullar altında TAK'ın DIC adsorpsiyon kapasitesi 32,7 mg/g olarak hesaplanmıştır.

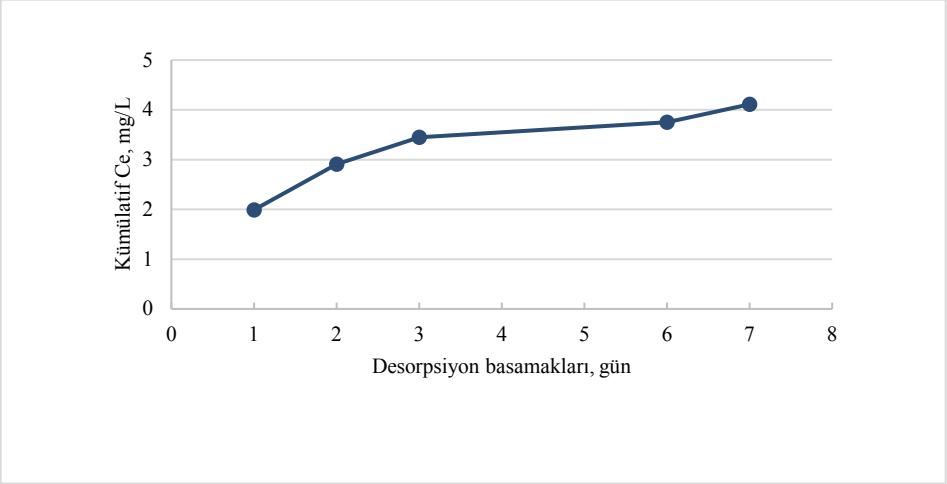
4.1.4. DIC'in Desorbe Edilebilirliği

Biyorejenerasyon prosesinde TAK'ın ilaç aktif madde adsorpsiyonunun geri dönüşlülük oranı oldukça önemlidir. Bu nedenle DIC'in pH 7'de desorbe edilebilirliği incelenmiştir. 1L'lik erlende saf su ile gerçekleştirilen deneyler, 24 saatte bir saf su değişimi yapılarak 5 gün boyunca devam ettirilmiş, konsantrasyon gradyanı sağlanmıştır.

Desorpsiyon deneylerinde, adsorpsiyon aşamasında 180 mg/L DIC çözeltisi ile doyurulan 1 g TAK (q=153,07 mg/g) kullanılmıştır. pH 7'de doymuş TAK'ın her bir desorpsiyon basamağında zamanla desorbe ettiği DIC miktarı Şekil 4.4'de gösterilmektedir. DIC için adsorpsiyon neredeyse tamamen geri dönüşsüzdür (Tablo 4.1).



(a)



(b)

Şekil 4.4: pH 7'de DIC kümülatif desorpsiyonu: (a) Denge konsantrasyonunun (b) Kümülatif denge konsantrasyonunun desorpsiyon süresince değişimleri.

Tablo 4.1: pH 7'de TAK-DIC desorpsiyon verimi ve geri dönüşsüz adsorpsiyon oranı.

pH	***Desorpsiyon verimi %***	***Geri dönüşsüz adsorpsiyon %***
7	2,7	97,3

4.1.5. DIC ile Aktif Karbon Doyurma

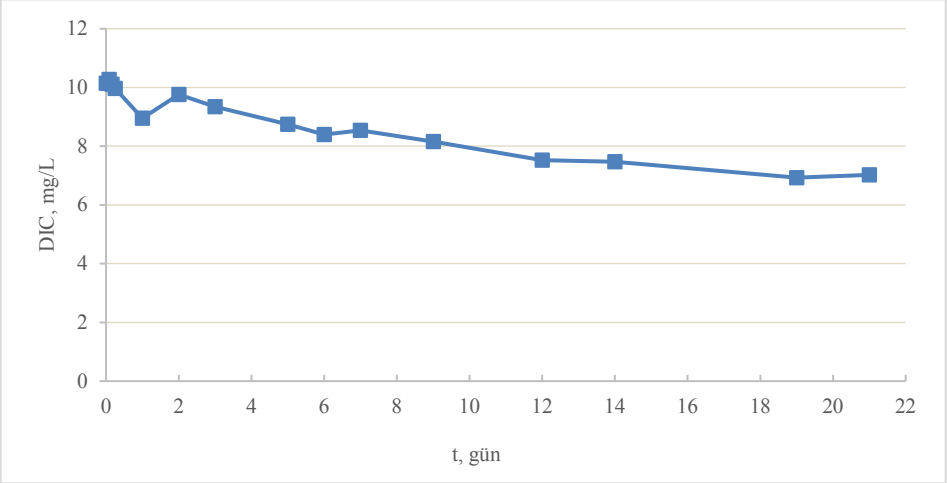
Biyorejenerasyon deneylerinde kullanılmak üzere 1 L hacmindeki 180 mg/L DIC çözeltisi kullanılarak yapılan adsorpsiyon işlemi sonucunda elde edilen doymuş TAK'ların (1 g) adsorpsiyon kapasitesi Q=158,5 – 163,4 mg/g olarak hesaplanmıştır.

4.1.6. DIC ile Doymuş Aktif Karbonun Biyorejenerasyon Reaktörünün İşletilmesi

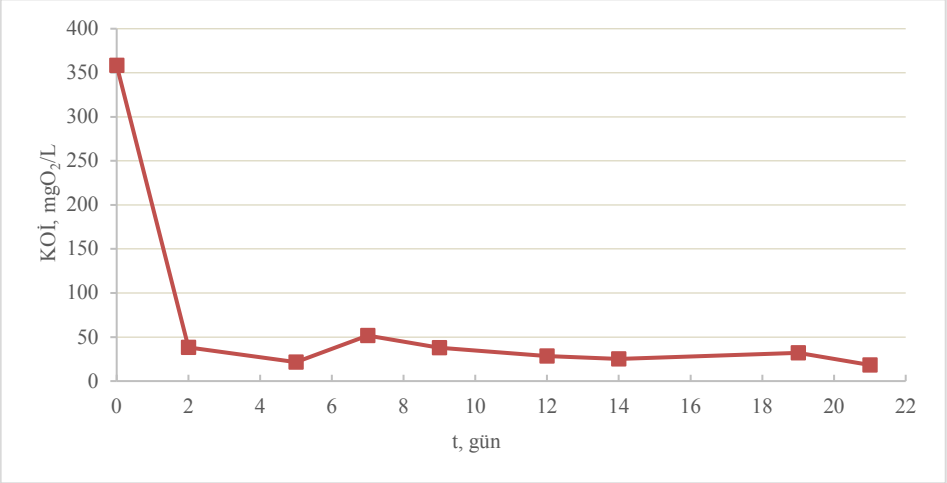
Bu bölümde öncelikle biyorejenerasyon reaktörünün işletilmesi hakkında bilgi verilecektir. 500 mg biyokütle ve 1 g DIC ile doymuş TAK ilave edilen sentetik atıksu, saf su ile 1 L'ye tamamlanıp, havalandırma yapılarak, aktif çamurun aktivitesiyle gerçekleşecek olan biyorejenerasyon reaktörü kurulmuştur. Biyorejenerasyon reaktörü, DIC konsantrasyonu ölçümleri sabit bir değere veya analiz alt limit değerine ulaşıncaya kadar işletilmiştir. Biyorejenerasyon sonuçları ve biyorejenerasyon yüzdeleri post-adsorpsiyon aşamasının sonuçlarını takiben toplu olarak verilecektir.

4.1.6.1. DIC ile Doymuş Aktif Karbonun Çamur Yaşı 30 gün Olan Biyokütle ile Biyorejenerasyonu

Çamur yaşı 30 günde biyorejenerasyon reaktörü 21 gün işletilmiştir. Biyorejenerasyon reaktöründe UAKM/AKM oranı %40-50 aralığında yer almıştır. Biyorejenerasyon reaktöründe DIC konsantrasyonu ve KOİ değişimi Şekil 4.5 ve Şekil 4.6' da görülmektedir. Reaktöre salınan DIC konsantrasyonu 1. günün sonunda 9 mg/L olarak, 2. günün sonunda ise artış göstererek 9,8 mg/L olarak ölçülmüştür. Sonrasında azalma gösteren DIC konsantrasyonu 7 mg/L'de sabitlenerek dengeye gelmiştir. KOİ değeri ise 5. günde 500 mg/L'den 22 mg/L seviyesine düşmüştür. 7. Gün artış göstererek 52 mg/L olarak ölçülen KOİ, 9. Günden itibaren 28-38 mg/L aralığında seyretmiş, 21. gün sonunda ise 18 mg/L olarak ölçülmüştür.



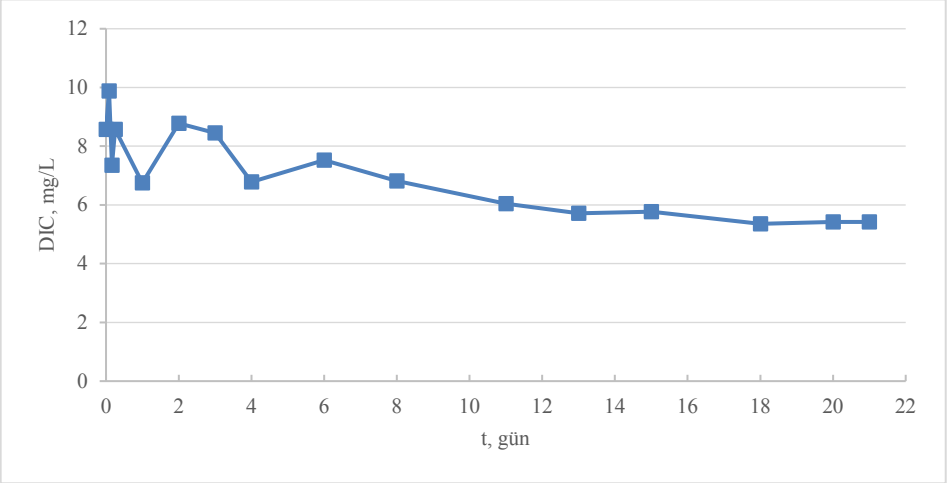
Şekil 4.5: Biyorejenerasyon reaktöründe DIC değişimi (Çamur yaşı = 30 gün).



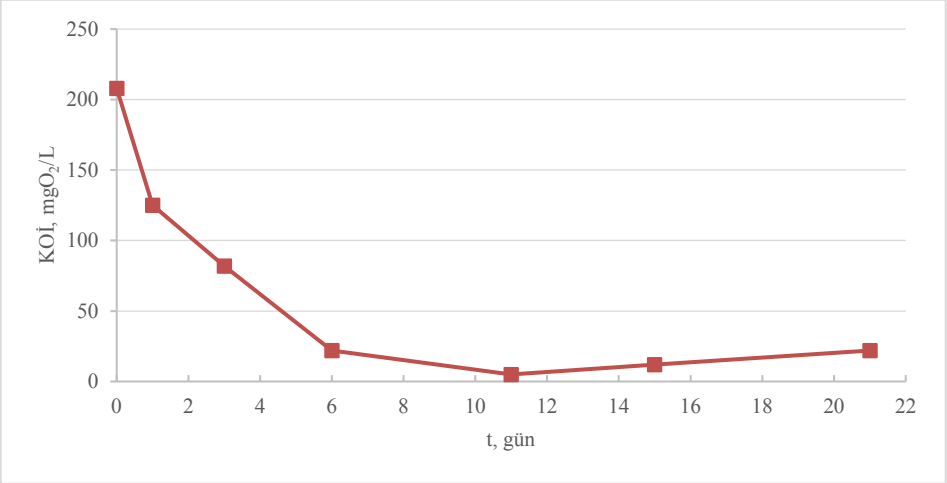
Şekil 4.6: Biyorejenerasyon reaktöründe KOİ değişimi (Çamur yaşı = 30 gün)

4.1.6.2. DIC ile Doymuş Aktif Karbonun Çamur Yaşı 60 gün Olan Biyokütle ile Biyorejenerasyonu

Çamur yaşı 60 gün biyorejenerasyon reaktörü 21 gün işletilmiştir. Biyorejenerasyon reaktörlerinde UAKM/AKM oranı %35-45 aralığında yer almıştır. Biyorejenerasyon reaktöründe DIC konsantrasyonu ve KOİ değişimi Şekil 4.7 ve Şekil 4.8'de görülmektedir. Reaktöre salınan DIC konsantrasyonu 1. günün sonunda 6,8 mg/L olarak, 2. günün sonunda ise artış göstererek 8,8 mg/L olarak ölçülmüştür. Sonrasında azalma göstererek 4. günde 6,8 mg/L'ye düşmüştür. 6. gün 7,5 mg/L'ye gösterdiği tekrar yükselişten sonra 5,5 mg/L'de sabitlenerek dengeye gelmiştir. KOİ değeri ise 6. günde 500 mg/L'den 22 mg/L seviyesine düşmüş ve kalan günlerde 5-22 mg/L değerleri aralığında seyretmiştir.



Şekil 4.7: DIC Biyorejenerasyon reaktöründe DIC değişimi (Çamur yaşı = 60 gün).



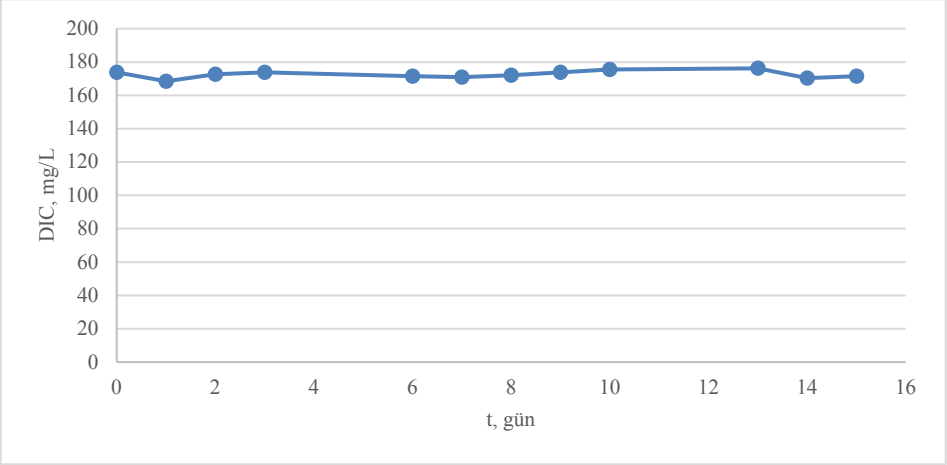
Şekil 4.8: DIC Biyorejenerasyon reaktöründe KOİ değişimi (Çamur yaşı = 60 gün).

4.1.7. DIC'in Çamura Adsorpsiyonu

Post-adsorpsiyon deneylerinde kullanılmak üzere biyorejenerasyon sonrası reaktörden alınan TAK+aktif çamur karışımını (BAK) filtrasyon ile birbirinden ayırmak mümkün olmadığı için, aktif çamurun adsorpsiyon özelliğinin olup olmadığının tespiti amacıyla çamura adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Çamura adsorpsiyon deneyleri, kontrol-MBR'den alınan iki çamur yaşına ait 500 mg/L aktif çamur ile DIC çözeltisi çalkalayıcıda çalkalanarak, mikroorganizmaların biyotik özelliğini kısıtlamak amacıyla inhibitör (paraformaldehit) ilavesiyle gerçekleştirilmiştir. Deneyler, DIC konsantrasyonu dengeye gelene kadar sürdürülmüştür. Elde edilen sonuçlar biyorejenerasyon hesaplamalarında kullanılmıştır. Her iki çamur yaşında denge koşullarında hesaplanan, çamura adsorplanmış DIC miktarı, DIC giderim verimi ve çamurun adsorpsiyon kapasitesi Tablo 4.2'de verilmiştir.

4.1.7.1. DIC'in Çamur Yaşı 30 Gün Olan Çamura Adsorpsiyonu

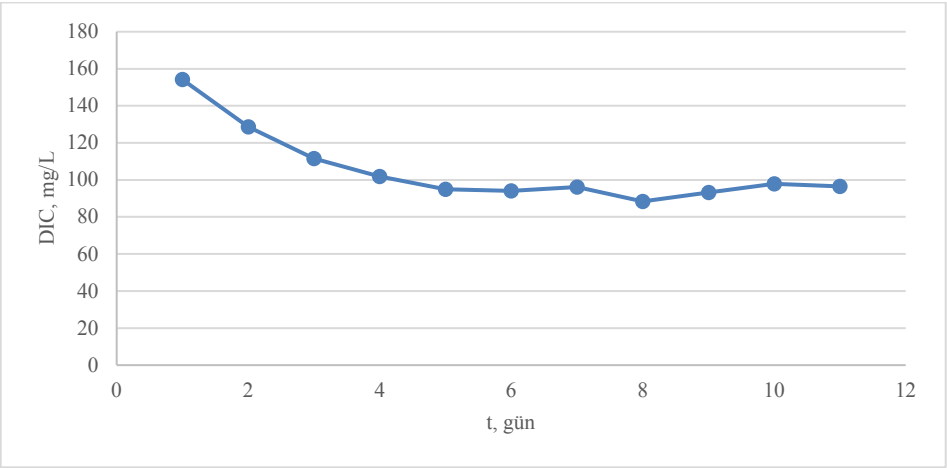
Zamana karşılık DIC denge konsantrasyonunda görülen değişim 30 çamur yaşı için Şekil 4.9'da verilmiştir. DIC' in 30 gün çamur yaşında yürütülen çamura adsorpsiyon deneyinde, çamurun %7'lik giderim verimi ile adsorpladığı DIC miktarı 12 mg olarak bulunmuştur.



Şekil 4.9: DIC'in çamura adsorpsiyonu (Çamur yaşı = 30 gün).

4.1.7.2. DIC'in Çamur Yaşı 60 Gün Olan Çamura Adsorpsiyonu

Zamana karşılık DIC konsantrasyonunda görülen değişim 60 çamur yaşı için Şekil 4.10'da verilmiştir. DIC' in 60 gün çamur yaşında yürütülen çamura adsorpsiyon deneyinde, çamurun %44'lük giderim verimi ile adsorpladığı DIC miktarı 77,6 mg olarak bulunmuştur. Çamur yaşı 60 gündeki yüksek çamura adsorpsiyon (%44) dikkat çekmektedir.



Şekil 4.10: DIC'in çamura adsorpsiyonu (Çamur yaşı = 60 gün).

Tablo 4.2: Farklı çamur yaşlarında çamura adsorplanan DIC miktarı, DIC giderim verimi ve çamurun adsorpsiyon kapasitesi.

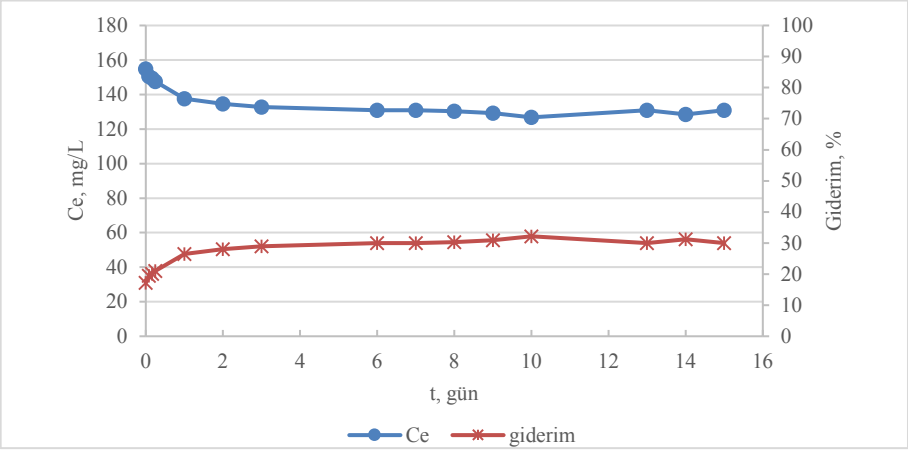
Çamur Yaşı (gün)	*Çamura adsorplanan DIC miktarı (mg/L)*	*Giderim (%)*	*Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)*
30	12	7	24
60	77,6	44	155,2

4.1.8. Biyorejenere Olmuş TAK ile Post-Adsorpsiyon Çalışması

İki farklı çamur yaşına ait çamur ile işletilen biyorejenerasyon reaktörlerinden alınan TAK ve biyokütle karışımı ile başlangıç adsorpsiyon koşullarında post-adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Post-adsorpsiyon deneyleri aktif çamur aktivitesini engellemek amacıyla inhibitör varlığında (paraformaldehit) yürütülmüştür. İki çamur yaşı için denge konsantrasyonlarının (C_e) zamanla değişimi ve giderim yüzdesi Şekil 4.11 ve 4.12'de verilmiştir.

4.1.8.1. 30 Gün Çamur Yaşında Biyorejenere Olmuş TAK ile Post-Adsorpsiyon Çalışması

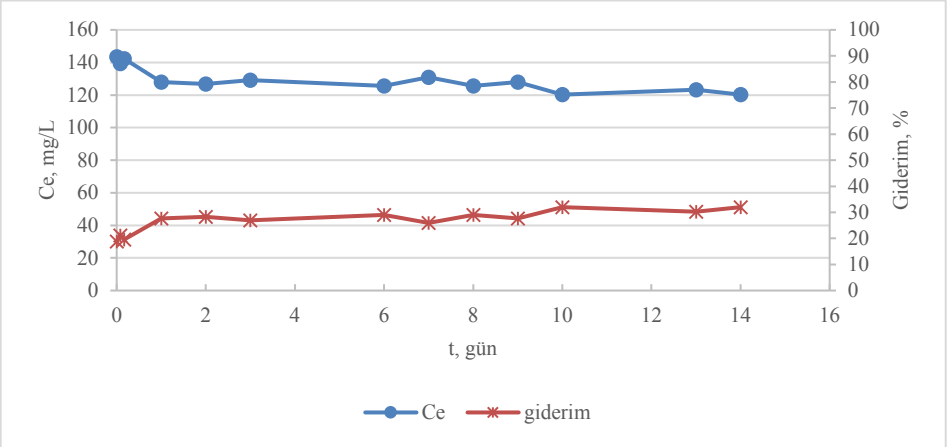
30 gün çamur yaşında BAK' ın (TAK+500mg UAKM) giderdiği DIC miktarı 55,7 mg olarak hesaplanmıştır. 500 mg aktif çamurun adsorpladığı DIC miktarı Bölüm 4.1.7.1' de 12 mg olarak hesaplanmıştı. Buna göre, biyorejenere olmuş TAK'ın adsorpladığı DIC miktarı 43,7 mg olarak kabul edilebilir.



Şekil 4.11: Çamur yaşı 30 günde biyorejenere olmuş TAK ile gerçekleşen post-adsorpsiyonda DIC konsantrasyonunun (C_e) ve giderim yüzdesinin zamanla değişimi.

4.1.8.2. 60 Gün Çamur Yaşında Biyorejenere Olmuş TAK ile Post-Adsorpsiyon Çalışması

BAK' ın (TAK+500mg UAKM) giderdiği DIC miktarı 55,6 mg olarak hesaplanmıştır. 500 mg aktif çamurun adsorpladığı DIC miktarı Bölüm 4.1.7.2'de 77,6 mg olarak hesaplanmıştı. Buna göre, aktif çamurun adsorpladığı DIC miktarı, BAK'ın (TAK+500mg UAKM) giderdiği DIC miktarından fazla olduğundan, biyorejenerasyon hesaplanamamıştır.



Şekil 4.12: Çamur yaşı 60 günde biyorejenere olmuş TAK ile gerçekleşen post-adsorpsiyonda DIC konsantrasyonunun (C_e) ve giderim yüzdesinin zamanla değişimi.

4.1.9. Biyorejenerasyonun Ölçülmesi

Biyorejenerasyonun ölçülmesi için adsorpsiyon kapasitesi ile direkt ölçme yöntemi kullanılmıştır. Denklem 3.4 ile Q (biyorejenerasyondan önce birim TAK başına adsorbe edilen adsorbat miktarı – başlangıç adsorbat yüklemesi) ve denklem 3.5. ile Q_{reg} (post-adsorpsiyon ile TAK'a adsorbe edilen adsorbat miktarı – biyorejenere edilmiş miktar) hesaplanmıştır. Bu sonuçlardan yola çıkılarak denklem 3.3 ile biyorejenerasyon yüzdesi bulunmuştur. Tablo 4.3'de DIC için her iki çamur yaşında elde edilen sonuçlar yer almaktadır.

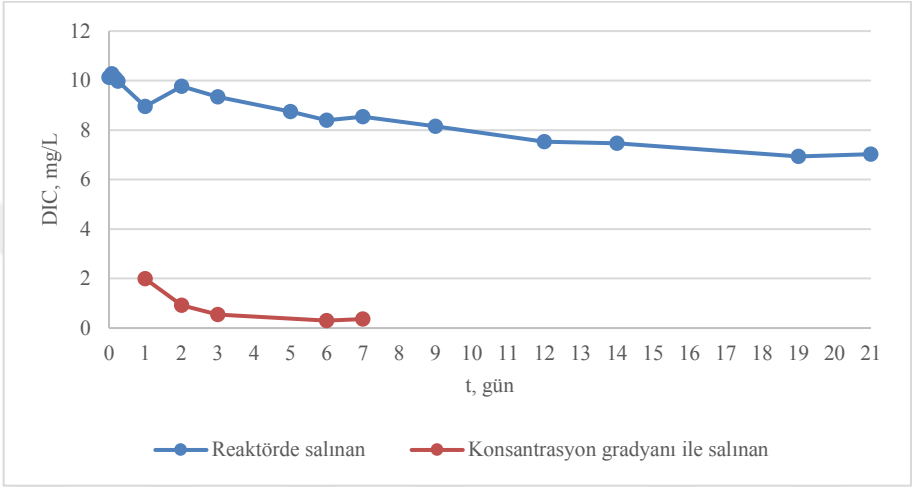
Tablo 4.3: DIC için biyorejenerasyon sonuçlarının toplu gösterimi.

Çamur yaşı (gün)	*TAK adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)*	*Toplam Biyorejenerasyon kapasitesi (mg/g)*	*Biyorejenerasyon verimi (%)*
30	158,5	43,7	27,6
60	163,4	-*	-*

*Çamura adsorpsiyon yüksek olduğundan biyorejenerasyon hesaplanamamıştır.

4.1.9.1. Biyorejenerasyonun Ölçülmesinde Konsantrasyon Gradyanı ve Enzim Etkisi

Konsantrasyon gradyanı ve enzim etkisinden kaynaklananan biyorejenerasyonun belirlenebilmesi için biyorejenerasyon ve desorpsiyon deneylerinde TAK'tan suya salınan DIC konsantrasyonunun zamana karşı değişimleri karşılaştırmalı olarak Şekil 4.13'de incelenmiştir. 60 gün çamur yaşında biyorejenerasyon hesaplanamadığı için sadece 30 gün çamur yaşının sonuçları verilmiştir.



Şekil 4.13: DIC'in biyorejenerasyon mekanizmalarında salınımı. (Çamur yaşı = 30).

Desorpsiyon deneyinde konsantrasyon gradyanı ile salınan DIC miktarı ilk 24 saatte 2 mg/L, biyorejenerasyon reaktöründe ilk 24 saatte salınan DIC miktarı ise 9 mg/L olarak ölçülmüştür. Bu durum biyorejenerasyonun konsantrasyon gradyanı ve mikroorganizmaların ortama saldığı hücre dışı enzimlerin etkisi ile gerçekleştiğini göstermektedir. Şekil 4.13' te görüleceği üzere, konsantrasyon gradyanı ile gerçekleşen desorpsiyon ilk 24 saatte gerçekleşmiştir. Konsantrasyon gradyanı ile gerçekleşen biyorejenerasyon miktarı ile enzim etkisinden kaynaklanan biyorejenerasyon miktarı Tablo 4.4'de verilmiştir. Biyorejenerasyonun %95,4'ü enzim etkisinden kaynaklanmakta olup konsantrasyon gradyanının etkisi çok düşüktür.

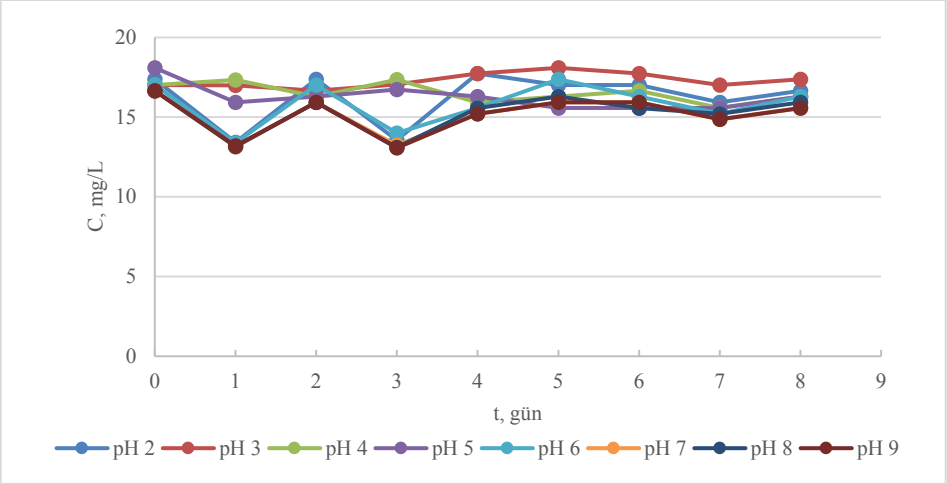
Tablo 4.4: Biyorejenerasyon mekanizmalarının katkısı.

ÇAMUR YAŞI (gün)	*Qreg. (BİYOREJENERE EDİLMİŞ MİKTAR) (mg/g)*	*KONSANTRASYON GRADYANI İLE GERÇEKLEŞEN BİYOREJENERASYON MİKTARI (mg/g)*	*KONSANTRASYON GRADYANIN BİYOREJENERASYONA KATKISI (%)*	*ENZİM ETKİSİ İLE GERÇEKLEŞEN BİYOREJENERASYON MİKTARI (mg/g)*	*ENZİM ETKİSİNİN BİYOREJENERASYONA KATKISI (%)*
30	43,7	2	4,6	41,7	95,4

4.2. SMX İLE YÜRÜTÜLEN ÇALIŞMALAR

4.2.1. SMX' in Stabilitesi

SMX'in adsorpsiyon ve/veya biyolojik parçalanma gibi bir etken olmaksızın kendiliğinden bozunma (self-decomposition) eğilimlerini belirlemek amacıyla, SMX'in pH 2–9 aralığındaki stabilitesi incelenmiştir. SMX başlangıç konsantrasyonları 20 mg/L olarak alınmış olup, deneyler 8 gün boyunca devam ettirilmiştir. Şekil 4.14'de görüleceği üzere, biyorejenerasyon deneylerinin gerçekleştirildiği pH 7 koşullarında SMX, kendiliğinden bozunmamaktadır.



Şekil 4.14: SMX' in stabilitesinin zaman ve pH'a bağlı değişimi.

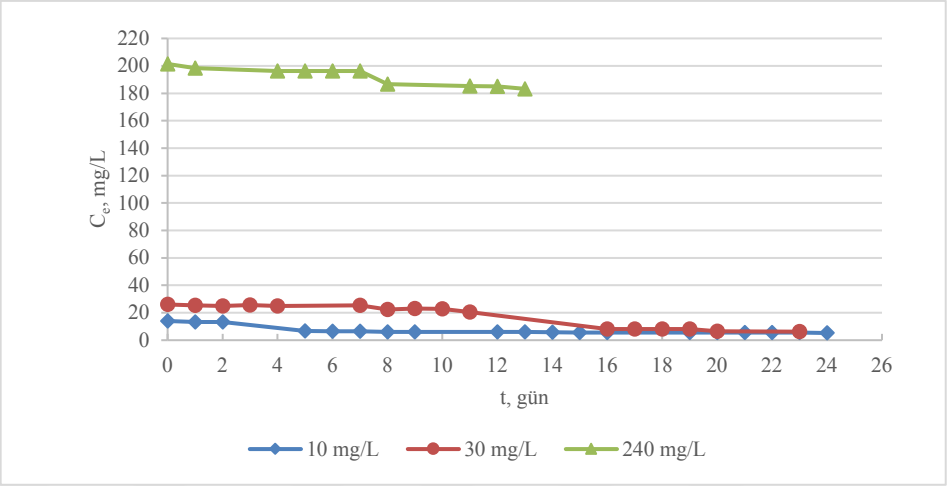
4.2.2. SMX' in Farklı Çamur Yaşlarında Aerobik Ortamda Degradasyon Çalışmaları

Aerobik biyodegradasyon deneyleri, biyorejenerasyon ile aynı koşullar altında 30 gün ve 60 gün çamur yaşlarında çamur (500 mg) kullanılarak düşük, orta ve yüksek konsantrasyonlarda SMX çözeltileri (10, 30 ve 240 mg/L) ile yürütülmüştür. Hidrolik bekletme sürelerinin ve başlangıç konsantrasyonunun SMX'in biyolojik giderim verimi üzerine etkisini belirlemek için yapılan çalışmaya ait sonuçlar Şekil 4.15-4.16'de verilmiştir.

4.2.2.1. SMX' in 30 Gün Çamur Yaşında Aerobik Ortamda Degradasyon Çalışmaları

30 çamur yaşında yapılan degradasyon çalışmalarında, 10 mg/L konsantrasyonunda 5. günün sonunda %44 olan SMX giderimi, 16. günde %53'te sabitlenmiş ve sonrasında daha fazla giderim gözlemlenmemiştir. 30 mg/L konsantrasyonunda ise 1. günün sonunda %23 olan SMX giderimi 23. günde %81'e kadar ulaşmıştır. 240 mg/L konsantrasyonunda ise 1. günün sonunda

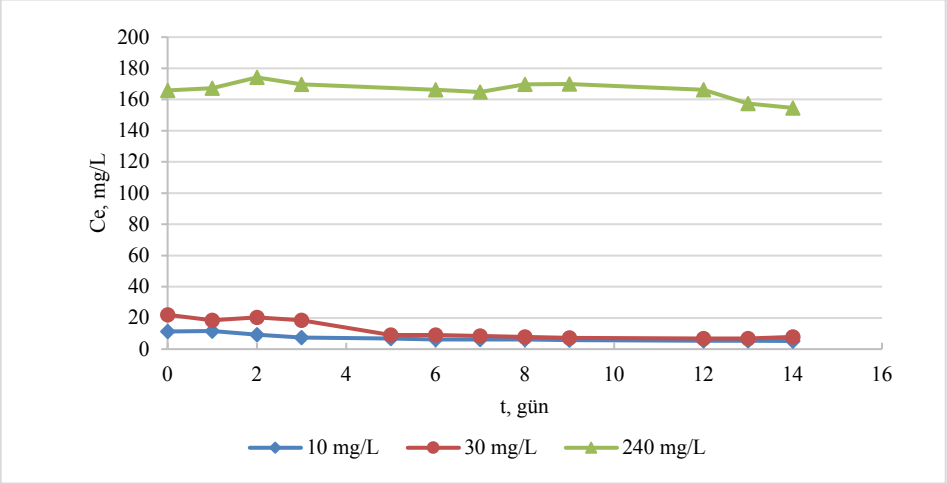
%25 olan SMX giderimi, 8. günden itibaren %30'da seyretmiştir. Reaktör, karlı hava koşulları nedeniyle 13. günde kapatılmıştır.



Şekil 4.15: Aerobik biyodegradasyon reaktöründe SMX konsantrasyonu değişimi (Çamur yaşı=30 gün).

4.2.2.2. SMX' in 60 Gün Çamur Yaşında Aerobik Ortamda Degradasyon Çalışmaları

60 çamur yaşında yapılan degradasyon çalışmalarında, 10 mg/L konsantrasyonunda 2. Gün itibarıyla %14 olan SMX giderimi, 14. günde %51'e ulaşmıştır. 30 mg/L konsantrasyonunda ise 1. günün sonunda %36,5 olan SMX giderimi 5. günden itibaren %70'te seyretmiştir. 240 mg/L konsantrasyonunda ise ilk günden itibaren %32 olan SMX giderimi 14. gün %37'ye ulaşmıştır.



Şekil 4.16: Aerobik biyodegradasyon reaktöründe SMX konsantrasyonu değişimi (Çamur yaşı=60 gün).

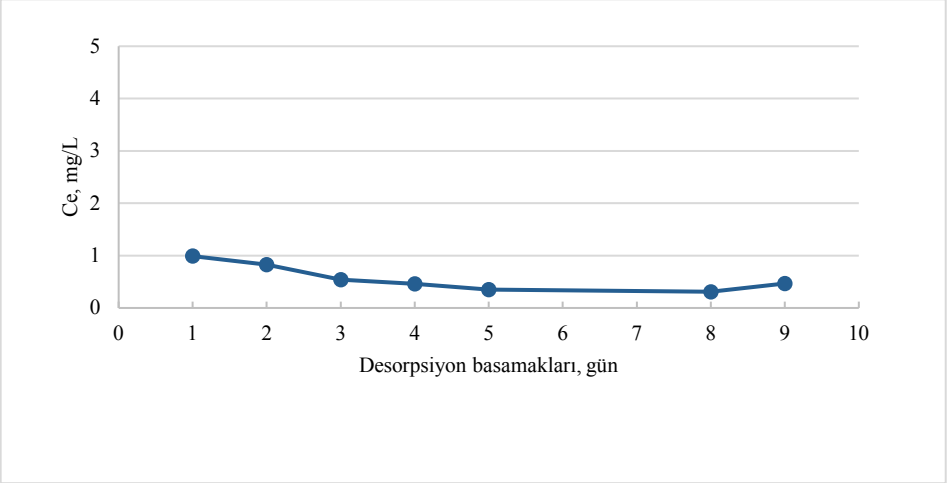
4.2.3. SMX' in Adsorpsiyonu

Çalışmanın bu kısmı 114Y192 numaralı TÜBİTAK projesi kapsamında yürütülmüştür. SMX'in TAK'a adsorpsiyonunda 50 mg/L SMX çözeltisi için 25˚C sıcaklıkta gerçekleştirilen ön denemelerde uygun temas süresi ve TAK dozu sırasıyla 4 saat ve 2 g/L olarak bulunmuştur. Bu koşullar altında TAK'ın SMX adsorpsiyon kapasitesi 24,9 mg/g olarak hesaplanmıştır.

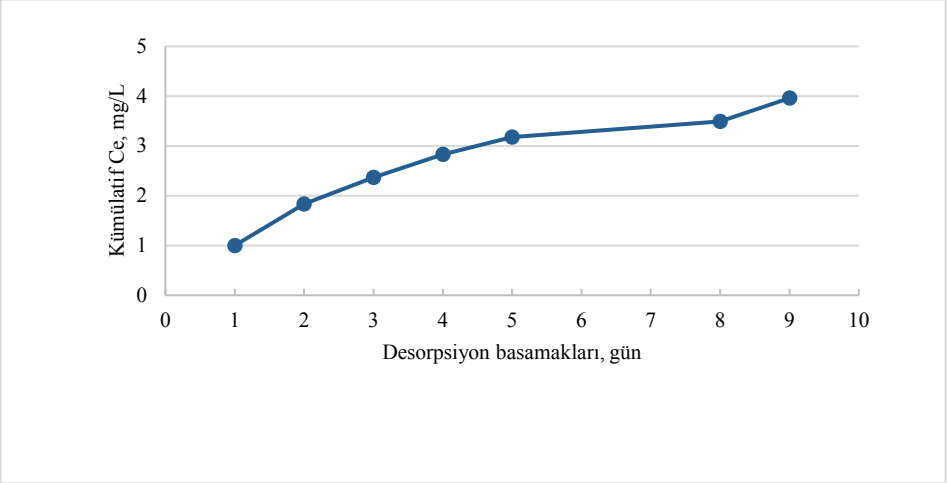
4.2.4. SMX' in Desorbe Edilebilirliği

Biyorejenerasyon prosesinde TAK' ın ilaç aktif madde adsorpsiyonunun geri dönüşlülük oranı oldukça önemlidir. Bu nedenle SMX'in pH 7'de desorbe edilebilirliği incelenmiştir. 1 L'lik erlende saf su ile gerçekleştirilen deneyler, 24 saatte bir saf su değişimi yapılarak 5 gün boyunca devam ettirilmiş, konsantrasyon gradyanı sağlanmıştır.

Desorpsiyon deneylerinde, pH 7'de doymuş TAK'ın her bir desorpsiyon basamağında zamanla desorbe ettiği SMX miktarı Şekil 4.17'de gösterilmektedir. SMX için adsorpsiyon neredeyse tamamen geri dönüşsüzdür (Tablo 4.5).



(a)



(b)

Şekil 4.17: pH 7'de SMX kümülatif desorpsiyonu: (a) Denge konsantrasyonunun (b) Kümülatif denge konsantrasyonunun desorpsiyon süresince değişimleri.

Tablo 4.5: pH 7'de TAK-SMX desorpsiyon verimleri ve geri dönüşsüz adsorpsiyon oranı.

pH	*Desorpsiyon verimi %*	*Geri dönüşsüz adsorpsiyon %*
7	3,4	96,6

4.2.5. SMX ile Aktif Karbon Doyurma

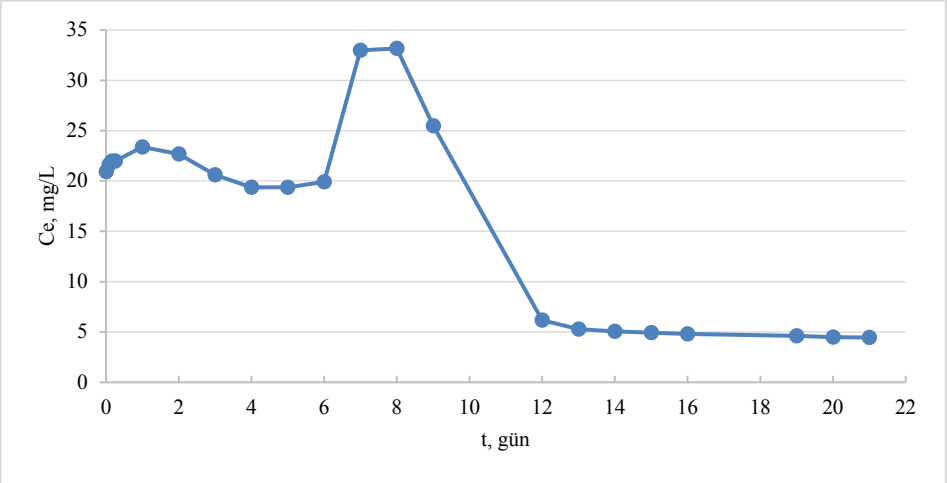
Biyorejenerasyon deneylerinde kullanılmak üzere 1L hacmindeki 240 mg/L SMX çözeltisi kullanılarak yapılan adsorpsiyon işlemi sonucunda elde edilen doymuş TAK'ların (1 g) adsorpsiyon kapasitesi Q=214,5– 219,5 mg/g olarak hesaplanmıştır.

4.2.6. SMX ile Doymuş Aktif Karbonun Biyorejenerasyon Reaktörünün İşletilmesi

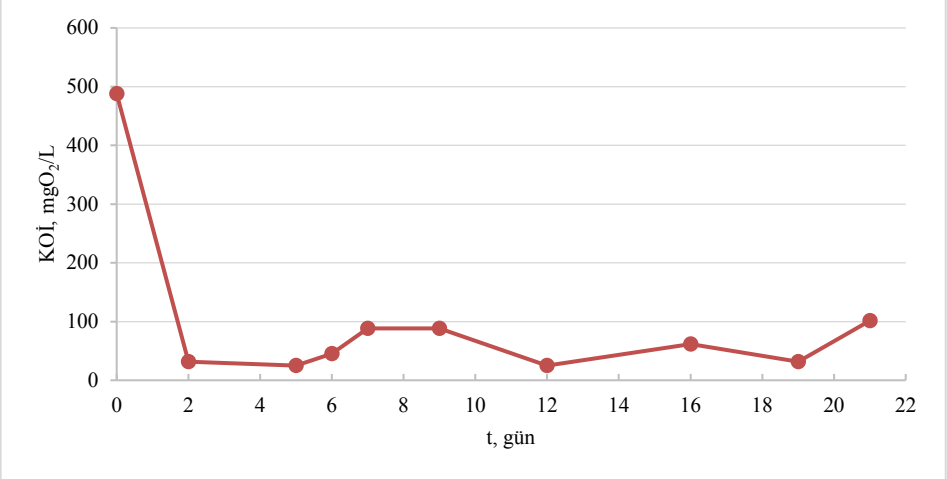
Bu bölümde öncelikle biyorejenerasyon reaktörünün işletilmesi hakkında bilgi verilecektir. 500 mg UAKM ve 1 g SMX ile doymuş TAK ilave edilen sentetik atıksu, saf su ile 1 L'ye tamamlanıp, havalandırma yapılarak, aktif çamurun aktivitesiyle gerçekleşecek olan biyorejenerasyon reaktörü kurulmuştur. Biyorejenerasyon reaktörü, SMX konsantrasyonu ölçümleri sabit bir değere veya analiz alt limit değerine ulaşıncaya kadar işletilmiştir. Biyorejenerasyon sonuçları ve biyorejenerasyon yüzdeleri post-adsorpsiyon aşamasının sonuçlarını takiben toplu olarak verilecektir.

4.2.6.1. SMX ile Doymuş Aktif Karbonun Çamur Yaşı 30 gün Olan Biyokütle ile Biyorejenerasyonu

Çamur yaşı 30 günde biyorejenerasyon reaktörü 21 gün işletilmiştir. Biyorejenerasyon reaktöründe UAKM/AKM oranı %40-50 aralığında yer almıştır. Biyorejenerasyon reaktöründe SMX konsantrasyonu ve KOİ değişimi Şekil 4.18-4.19' da görülmektedir. Reaktöre salınan SMX konsantrasyonu 1. günün sonunda 23,4 mg/L ölçüldükten sonra 7. güne kadar azalma göstererek 19,9 mg/L'ye düşmüştür. 7. ve 8. günlerde tekrar yükselme göstererek 33 mg/L seviyesine çıktıktan sonra azalarak 4,5 mg/L'de sabitlenmiştir. KOİ değeri ise 5. Günde 500 mg/L'den 25 mg/L seviyesine düştükten sonra 7. ve 9. günlerde 88 mg/L' ye çıkmıştır. Sonrasında azalma gösterse de 21. günün sonunda 102 mg/L olarak ölçülmüştür.



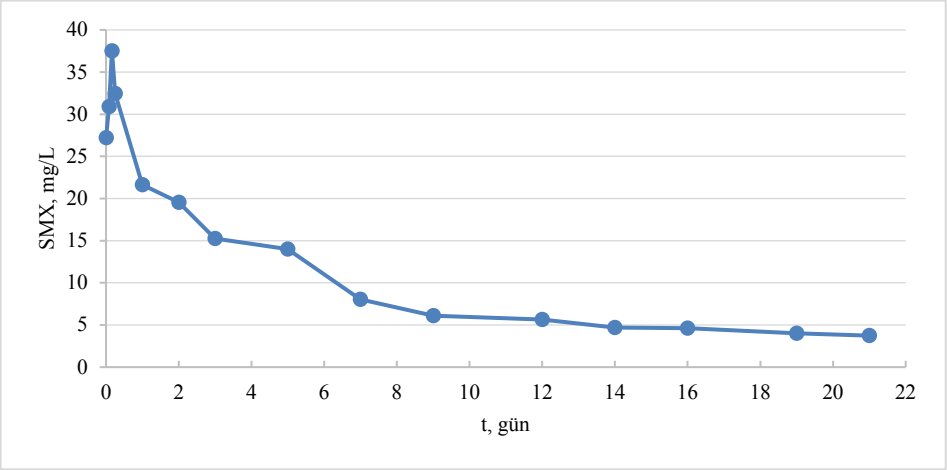
Şekil 4.18: SMX Biyorejenerasyon reaktöründe SMX değişimi (Çamur yaşı = 30 gün).



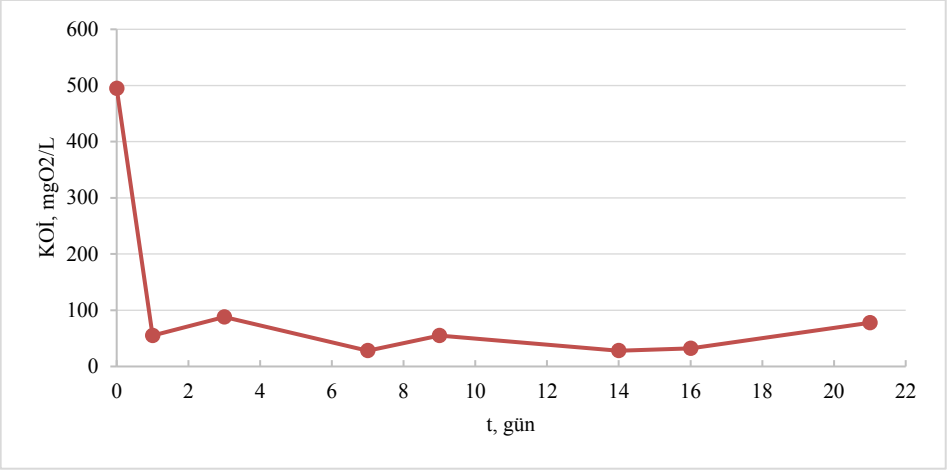
Şekil 4.19: SMX Biyorejenerasyon reaktöründe KOİ değişimi (Çamur yaşı = 30 gün).

4.2.6.2. SMX ile Doymuş Aktif Karbonun Çamur Yaşı 60 gün Olan Biyokütle ile Biyorejenerasyonu

Çamur yaşı 60 gün biyorejenerasyon reaktörü 21 gün işletilmiştir. Biyorejenerasyon reaktörlerinde UAKM/AKM oranı %35-45 aralığında yer almıştır. Biyorejenerasyon reaktöründe SMX konsantrasyonu ve KOİ değişimi Şekil 4.20 ve 4.21'de görülmektedir. SMX'in ölçülen ilk konsantrasyonu, çamur yaşı 60 gün biyorejenerasyon reaktöründe çamur yaşı 30 günde biyorejenerasyon reaktöründe ölçülenlerden daha yüksektir. Reaktöre salınan SMX konsantrasyonu 1. günün sonunda 21,6 mg/L olarak ölçülmüştür. Sonrasında azalma gösteren SMX konsantrasyonu 3,7 mg/L'de sabitlenerek dengeye gelmiştir. KOİ değeri ise 7. günde 500 mg/L'den 28 mg/L seviyesine düşmüş, 21. günün sonunda ise 78 mg/L'ye ulaşmıştır.



Şekil 4.20: SMX Biyorejenerasyon reaktöründe SMX değişimi (Çamur yaşı = 60 gün).



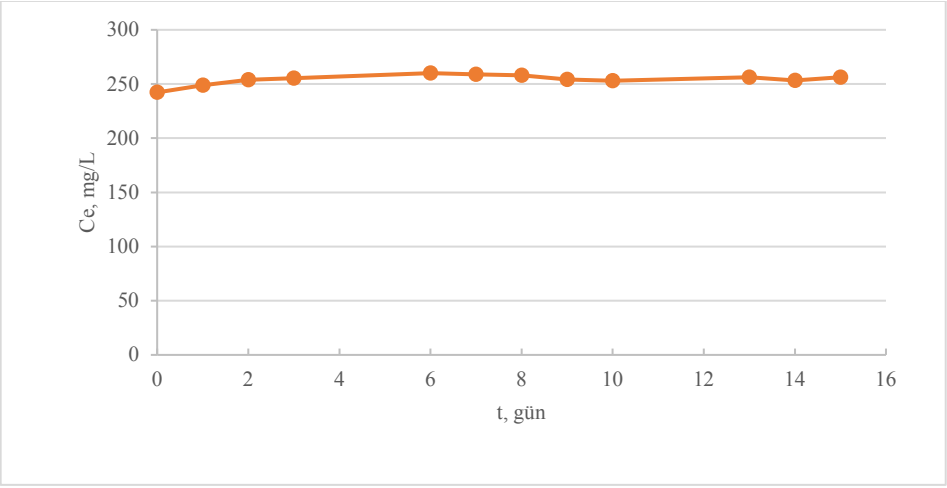
Şekil 4.21: SMX Biyorejenerasyon reaktöründe KOİ değişimi (Çamur yaşı = 60 gün).

4.2.7. SMX' in Çamura Adsorpsiyonu

Post-adsorpsiyon deneylerinde kullanılmak üzere biyorejenerasyon sonrası reaktörden alınan TAK+aktif çamur karışımını (BAK) filtrasyon ile birbirinden ayırmak mümkün olmadığı için, aktif çamurun adsorpsiyon özelliğinin olup olmadığının tespiti amacıyla çamura adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Çamura adsorpsiyon deneyleri, kontrol-MBR'den alınan 500 mg/L aktif çamur ile SMX çözeltisi çalkalayıcıda çalkalanarak, mikroorganizmaların biyotik özelliğini kısıtlamak amacıyla inhibitör (paraformaldehit) ilavesiyle reaktördeki iki çamur yaşına ait çamur kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneyler, ilaç aktif madde konsantrasyonu dengeye gelene kadar sürdürülmüştür. Elde edilen sonuçlar biyorejenerasyon hesaplamalarında kullanılmıştır. Her iki çamur yaşında denge koşullarında hesaplanan, çamura adsorplanmış SMX miktarı, SMX giderim verimi ve çamurun adsorpsiyon kapasitesi Tablo 4.6'da verilmiştir.

4.2.7.1. SMX'in Çamur Yaşı 30 Gün Olan Çamura Adsorpsiyonu

Zamana karşılık ilaç aktif madde denge konsantrasyonunda görülen değişim 30 çamur yaşı için Şekil 4.22'de verilmiştir. SMX'in 30 gün çamur yaşında yürütülen çamura adsorpsiyon deneyinde, çamurun %8 'lik bir giderim verimi ile adsorpladığı SMX miktarı 20,8 mg olarak bulunmuştur.

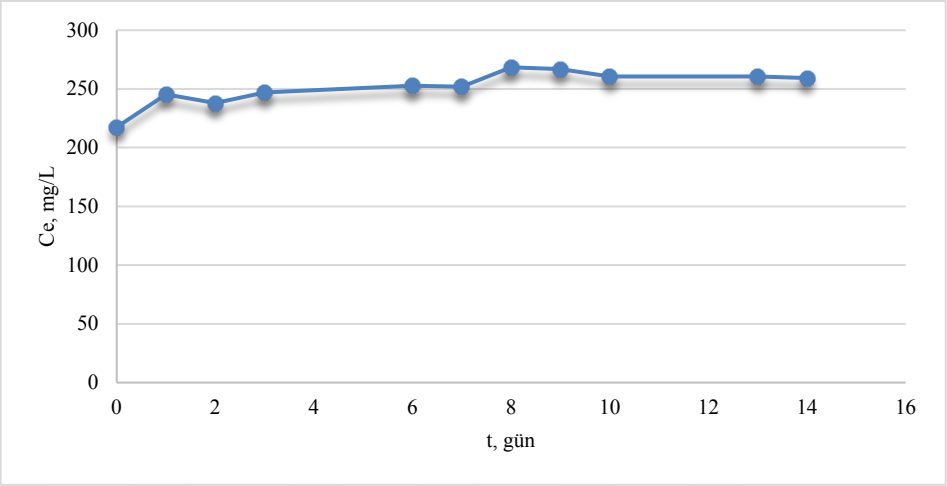


Şekil 4.22: SMX'in çamura adsorpsiyonu (Çamur yaşı = 30 gün).

4.2.7.2. SMX'in Çamur Yaşı 60 Gün Olan Çamura Adsorpsiyonu

Zamana karşılık ilaç aktif madde denge konsantrasyonunda görülen değişim 60 çamur yaşı için Şekil 4.23'de verilmiştir. SMX'in 60 gün çamur yaşında yürütülen çamura adsorpsiyon

deneyinde, çamurun %5,3'lük bir giderim verimi ile adsorpladığı SMX miktarı 14 mg olarak bulunmuştur.



Şekil 4.23: SMX'in çamura adsorpsiyonu (Çamur yaşı = 60 gün).

Tablo 4.6: Farklı çamur yaşlarında çamura adsorplanan SMX miktarı, SMX giderim verimi ve çamurun adsorpsiyon kapasitesi.

Çamur yaşı (gün)	*Çamura adsorplanan SMX miktarı (mg/L)*	*Giderim (%)*	*Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)*
30	20,8	8	41,6
60	14	5	24

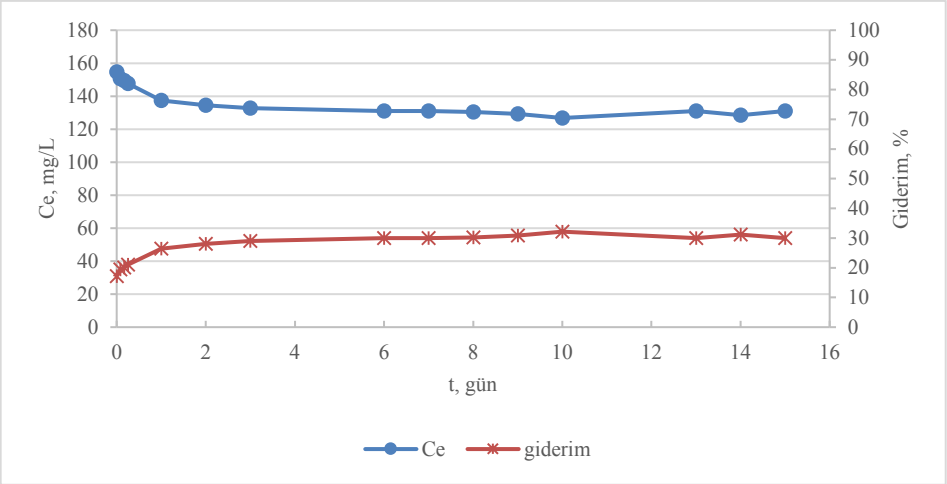
4.2.8. Biyorejenere Olmuş TAK ile Post-Adsorpsiyon Çalışması

İki farklı çamur yaşına ait çamur ile işletilen biyorejenerasyon reaktörlerinden alınan TAK ve biyokütle karışımı ile başlangıç adsorpsiyon koşullarında post-adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Post-adsorpsiyon deneyi aktif çamur aktivitesini engellemek amacıyla inhibitör varlığında (paraformaldehit) yürütülmüştür. İki çamur yaşı için denge konsantrasyonlarının (C_e) zamanla değişimi ve giderim yüzdesi Şekil 4.24 ve 4.25'de verilmiştir.

4.2.8.1. 30 Gün Çamur Yaşında Biyorejenere Olmuş TAK ile Post-Adsorpsiyon Çalışması

30 gün çamur yaşında BAK' ın (TAK+500mg UAKM) giderdiği SMX miktarı 48,5 mg olarak hesaplanmıştır. 500 mg aktif çamurun adsorpladığı SMX miktarı Bölüm 4.2.7.1' de 20,8 mg

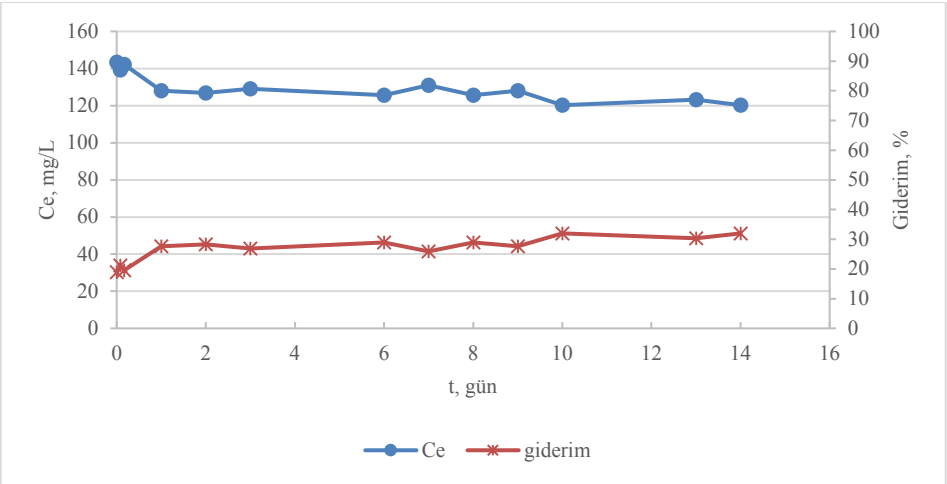
olarak hesaplanmıştı. Buna göre, biyorejenere olmuş TAK'ın adsorpladığı SMX miktarı 27,7 mg olarak kabul edilebilir.



Şekil 4.24: Çamur yaşı 30 günde biyorejenere olmuş TAK ile gerçekleşen post-adsorpsiyonda SMX konsantrasyonunun (C) ve giderim yüzdesinin zamanla değişimi.

4.2.8.2. 60 Gün Çamur Yaşında Biyorejenere Olmuş TAK ile Post-Adsorpsiyon Çalışması

60 gün çamur yaşında BAK' ın (TAK+500mg UAKM) giderdiği SMX miktarı 76,1 mg olarak hesaplanmıştır. 500 mg aktif çamurun adsorpladığı SMX miktarı Bölüm 4.2.7.2' de 14 mg olarak hesaplanmıştı. Buna göre, biyorejenere olmuş TAK'ın adsorpladığı SMX miktarı 62,1 mg olarak kabul edilebilir.



Şekil 4.25: Çamur yaşı 60 günde biyorejenere olmuş TAK ile gerçekleşen post-adsorpsiyonda SMX konsantrasyonunun (Ce) ve giderim yüzdesinin zamanla değişimi.

4.2.9. Biyorejenerasyonun Ölçülmesi

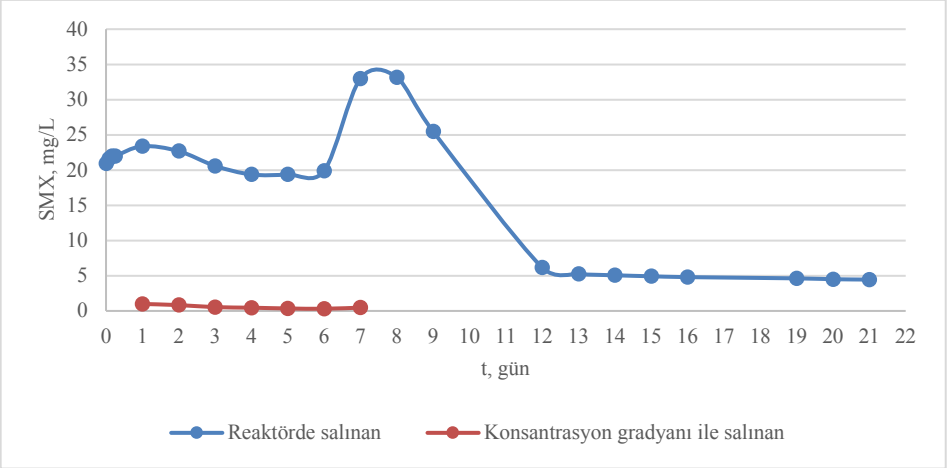
Biyorejenerasyonun ölçülmesi için adsorpsiyon kapasitesi ile direkt ölçme yöntemi kullanılmıştır. Denklem 3.4 ile Q (biyorejenerasyondan önce birim TAK başına adsorbe edilen adsorbat miktarı – başlangıç adsorbat yüklemesi) ve denklem 3.5 ile Q_{reg} (post-adsorpsiyon ile TAK'a adsorbe edilen adsorbat miktarı – biyorejenere edilmiş miktar) hesaplanmıştır. Bu sonuçlardan yola çıkılarak Denklem 3.3 ile biyorejenerasyon yüzdesi bulunmuştur. Tablo 4.7'de SMX için her iki çamur yaşında elde edilen sonuçlar yer almaktadır.

Tablo 4.7: SMX için biyorejenerasyon sonuçlarının toplu gösterimi.

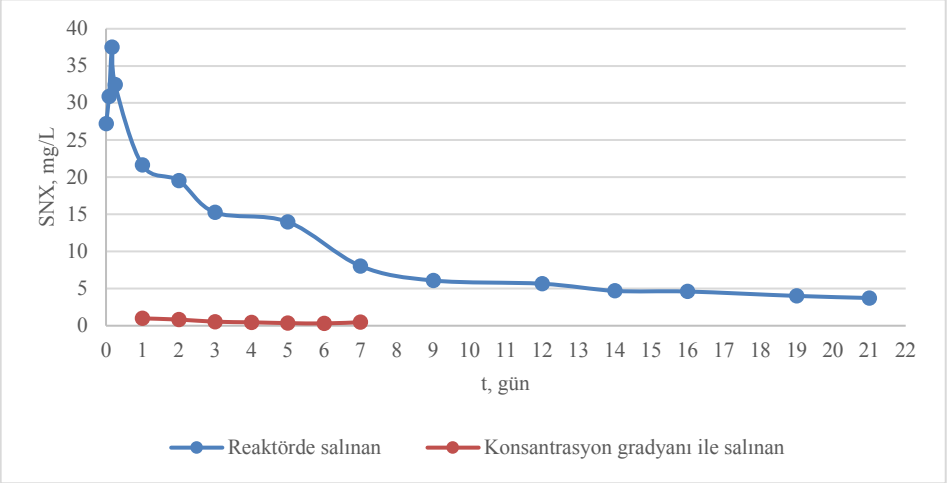
Çamur yaşı (gün)	*TAK adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)*	*Toplam biyorejenerasyon kapasitesi (mg/g)*	*Biyorejenerasyon verimi (%)*
30	214,5	27,7	12,9
60	219,5	62,1	28,3

4.2.9.1. Biyorejenerasyonun Ölçülmesinde Konsantrasyon Gradyanı ve Enzim Etkisi

Konsantrasyon gradyanı ve enzim etkisinden kaynaklananan biyorejenerasyonun belirlenebilmesi için biyorejenerasyon ve desorpsiyon deneylerinde TAK'tan suya salınan SMX konsantrasyonunun zamana karşı değişimleri Şekil 4.26 ve Şekil 4.27'de verilmiştir.



Şekil 4.26: SMX'in biyorejenerasyon mekanizmalarında salınımı. (Çamur yaşı = 30).



Şekil 4.27: SMX'in biyorejenerasyon mekanizmalarında salınımı. (Çamur yaşı = 60).

Desorpsiyon deneyinde konsantrasyon gradyanı ile salınan SMX miktarı ilk 24 saatte 1 mg/L ölçülmüştür. Biyorejenerasyon reaktöründe ilk 24 saatte salınan SMX miktarı 21,6 – 24,4 mg/L olarak ölçülmüştür. Bu durum biyorejenerasyonun konsantrasyon gradyanı ve mikroorganizmaların ortama saldığı hücre dışı enzimlerin etkisi ile gerçekleştiğini göstermektedir. Şekil 4.26 ve Şekil 4.27'de görüleceği üzere, konsantrasyon gradyanı ile gerçekleşen desorpsiyon ilk 24 saatte gerçekleşmiştir. Konsantrasyon gradyanı ile gerçekleşen biyorejenerasyon miktarı ile enzim etkisinden kaynaklanan biyorejenerasyon miktarı Tablo 4.8'de verilmiştir. 30 çamur yaşında biyorejenerasyonun %96,4'ü enzim etkisinden kaynaklanırken, 60 çamur yaşında enzim etkisi artarak %98,4'e ulaşmıştır. Her iki çamur yaşında da biyorejenerasyonda konsantrasyon gradyanının etkisi çok düşüktür.

Tablo 4.8: Farklı çamur yaşlarında biyorejenerasyon mekanizmalarının katkısı.

ÇAMUR YAŞI (gün)	*Qreg. (BİYOREJENERE EDİLMİŞ MİKTAR) (mg/g)*	*KONSANTRASYON GRADYANI İLE GERÇEKLEŞEN BİYOREJENERASYON MİKTARI (mg/g)*	*KONSANTRASYON GRADYANIN BİYOREJENERASYONA KATKISI (%)*	*ENZİM ETKİSİ İLE GERÇEKLEŞEN BİYOREJENERASYON MİKTARI (mg/g)*	*ENZİM ETKİSİNİN BİYOREJENERASYONA KATKISI (%)*
30	27,7	1	3,6	26,7	96,4
60	62,1	1	1,6	61,1	98,4

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez çalışmasında, ilaç aktif maddelerin bulunduğu atıksuların arıtıldığı aktif çamur sistemlerinde TAK ilavesinin optimizasyonu ve mekanizmalarının belirlenmesi amacıyla iki farklı çamur yaşında iki farklı ilaç aktif maddesi ile yüklenmiş TAK'ların biyorejenerasyonu incelenmiştir.

Optimum koşullarda TAK'ın DIC için adsorpsiyon kapasitesi SMX'ten daha yüksektir (32,7 mg/g > 24,9 mg/g). Ayrıca, DIC'in TAK'a daha yüksek oranda geri dönüşsüz adsorbe olduğu ortaya konmuştur (97,3 > 96,6). Daha yüksek desorpsiyona neden olarak SMX'in DIC'e göre daha hidrofilik özellikte olması gösterilebilir.

Aerobik degradasyon deneyleri sonucunda DIC'in SMX'e göre daha kararlı olduğu ortaya konmuştur. DIC konsantrasyonunun pH 2-5 aralığında zamanla azalmasının nedeni, pK_a değeri 4,08 olan DIC'in bu pH'ın altında çökelmesidir.

Çamur yaşı 30 gün olan biyokütle ile yapılan çamura adsorpsiyon deneylerinde, SMX için çamurun adsorpsiyon kapasitesi DIC' e göre daha yüksek bulunmuştur (41,6 mg/g > 24 mg/g). Çamur yaşının artışı ile (60 gün) SMX için adsorpsiyon kapasitesi azalırken (28 mg/g), DIC için çok daha yüksek bir adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiştir (155,2 mg/g).

30 çamur yaşında yürütülen biyorejenerasyon deneyi sonucunda DIC ve SMX için TAK biyorejenerasyon verimi sırasıyla %27,6 ve %12,9 bulunmuştur. 30 çamur yaşı çalışması esas alındığında DIC ile yüklenmiş TAK'ın daha iyi biyorejenere olduğu görülmektedir. Diklofenak için çamur yaşı 60 günde yüksek çamura adsorpsiyon nedeniyle biyorejenerasyon belirlenememiştir. SMX için TAK biyorejenerasyon verimi 60 çamur yaşında %28,3 olarak hesaplanmıştır. SMX söz konusu olduğunda 60 çamur yaşında TAK daha iyi biyorejenere olmuştur. Chan ve diğ. (2018) yaptıkları çalışmada 15 gün çamur yaşında 350 ve 600 mg/L biyokütle varlığında fenol ve paranitrofenol yüklü GAK (1 g) için sırasıyla ortalama %78 ± 2 ve %77 ± 1 biyorejenerasyon verimleri elde etmişlerdir. Vinitnantharat ve diğ. (2001) ise, fenol yüklü GAK için daha düşük giderim verimi (%31,4) elde etmişlerdir. Aktaş ve Çeçen (2007), fenol bileşikleri ile yüklü iki adet TAK (2 g) için %58,1 ve %93,6 biyorejenerasyon verimi saptarken, iki adet GAK için ise %66,6 ve %84,8 biyorejenerasyon verimleri rapor etmişlerdir. Ng ve diğ. (2009), farklı fenol konsantrasyonları ile yüklenmiş farklı TAK miktarları ile

yaptıkları çalışmada 800 mg/L fenol ile yüklenmiş 1 g/L TAK için %49-63 biyorejenerasyon verimi elde ederken, aynı fenol konsantrasyonu için 8 g/L TAK için %57-63 biyorejenerasyon verimi bulmuşlardır. İlaç aktif madde ile yürütülen tek biyorejenerasyon çalışması, Abromaitis ve diğ. (2017) tarafından Metoprolol ile kesikli sistemde değil sürekli sistemde yapılmıştır. BAK kolonu ile %28-37 oranında biyorejenerasyon rapor etmişlerdir. Biyorejenerasyon verimi; substrata, çamurun özelliklerine, aktif karbonun özelliklerine ve birçok başka faktöre bağlı olduğu için farklı sonuçlar elde edilebilmektedir. Sonuç olarak, çalışmamız koşullarında atıksularda bulunuşları çevresel açıdan endişe verici olan bir adet ağrı kesici – DIC ve bir adet antibiyotik – SMX için biyorejenere edilebilirlik ortaya konmuştur (%12,9-28,3).

Biyorejenerasyonda konsantrasyon gradyanı ve enzimler etkin olan iki mekanizmadır. Her iki madde için de biyorejenerasyonun küçük bir kısmının (%1,6-4,6) konsantrasyon gradyanı ile gerçekleştiği ve biyorejenerasyonda hücre dışı enzimlerin etkin olduğu ortaya konmuştur (%95,4-98,4). Özellikle, geri dönüşssüz adsorpsiyonu daha yüksek olan DIC'in 30 çamur yaşında daha iyi biyorejenere edilmesinin ana nedeninin daha etkin enzimatik reaksiyonlar olabileceği düşünülmektedir. Sonuç olarak, biyorejenerasyon verimleri ile abiyotik desorpsiyon verimleri arasındaki farklar çok belirgin bir şekilde yüksek bulunmuştur. Her iki ilaç aktif madde için de TAK'ın düşük desorbe edilebilirliğine rağmen biyorejenerasyon enzimatik etkiler ile gerçekleşmiştir. Genel olarak çamur yaşına bağlı olarak enzimatik biyorejenerasyonun artma eğilimi gösterdiği görülmektedir. Bunun nedeninin artan çamur yaşında ilaç aktif madddelere daha fazla adapte olmuş mikroorganizmaların bu bileşiklerin degredasyonunu kataliz edebilecek uygun hücre dışı enzimleri üretmesi olduğu söylenebilir.

KAYNAKLAR

Abromaitis, V., Racys V., Marel P.V.N, Ni, G., Dopsone, M., Wolthuizen, A.L., Meulepasb, R.J.W., 2017, Effect of shear stress and carbon surface roughness on bioregeneration and performance of suspended versus attached biomass in metoprolol-loaded biological activated carbon systems, *Chemical Engineering Journal*, 317, 503-511.

Abu-Salah, K., Shelef, G., Levanon, D., Armon, R., Dosoretz, C.G., 1996, Microbial degradation of aromatic and polyaromatic toxic compounds adsorbed on powdered activated carbon, *Journal of Biotechnology*, 51, 265-272.

Acuña, V., Ginebreda A., Mor, J.R., Petrovic, M., Sabater, S., Sumpter, J., Barceló D., 2015, Balancing the health benefits and environmental risks of pharmaceuticals: diclofenac as an example, *Environment International*, 85, 327-333.

Aktaş, Ö., Çeçen, F., 2006, Effect of activation type on bioregeneration of various activated carbons loaded with phenol, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 81, 1081-1092.

Aktaş, Ö., Çeçen, F., 2007, Bioregeneration of activated carbon: A review*, International Biodeterioration & Biodegradation*, 59, 257-272.

Aminov, R., 2017, History of antimicrobial drug discovery: Major classes and health impact, *Biochemical Pharmacology*, 133, 4-19.

APHA/AWWA/WEF, 1995, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, American Public Health Association, Washington DC.

Baran, W., Adamek, E., Ziemiańska J., Sobczak, A., 2011, Effects of the presence of sulfonamides in the environment and their influence on human health, *Journal of Hazardous Materials*, 196, 1-15.

Borgmann, U., Bennie, D. T., Ball, A. L., & Palabrica, V., 2007, Effect of a mixture of seven pharmaceuticals on Hyalella azteca over multiple generations, *Chemosphere*, 66 (7), 1278-1283.

Cabello, F. C., Godfrey, H. P., Tomova, A., Ivanova, L., Dölz, H., Millanao, A., Buschmann, A. H., 2013, Antimicrobial use in aquaculture re-examined: its relevance to antimicrobial resistance and to animal and human health, *Environmental Microbiology*, 15, 1917–1942.

Caldeira, M., Heald, S.C., Carvalho, M.F., Vasconcelos, I., Bull, A.T., Castro, P.M.L., 1999, 4-Chlorophenol degradation by a bacterial consortium: development of a granular activated carbon biofilm reactor, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 52, 722-729.

Casas, M.E., Chhetri, R.K., Ooi, G., Hansen, K.M.S., Litty, K., Christensson, M., Kragelund, G., Andersen, H.R., Bester, K., 2015, Biodegradation of pharmaceuticals in hospital wastewater by staged Moving Bed Biofilm Reactors (MBBR), *Water Research*, 83, 293-302.

Chan, P.Y., Lim, P.E., Ng, S.L., Seng, C.E., 2018, Bioregeneration of granular activated carbon loaded with phenolic compounds: effects of biological and physico-chemical factors, *International Journal of Environmental Science and Technology*, 15 (8), 1699-1712.

Chudyk, W.A., Snoeyink, V.I., 1984, Bioregeneration of activated carbon saturated with phenol, *Environmental Science and Technology,* 18, 1-5.

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 (4), 908-916.

Daughton, C.G., Ternes, T.A., 1999, Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change?, *Environmental Health Perspectives*, 107, 907-938.

De Jonge, R.J., Breure, A.M., Van Andel, J.G., 1996a, Bioregeneration of powdered activated carbon (PAC) loaded with aromatic compounds, *Water Research*, 30 (4), 875–882.

De Jonge, R.J., Breure, A.M., Van Andel, J.G., 1996b, Reversibility of adsorption of aromatic compounds onto powdered activated carbon (PAC), *Water Research*, 30 (4), 883-892.

DeLorenzo, M.E., Fleming, J., 2008, Individual and mixture effects of selective pharmaceuticals and personal care products on the marine phytoplankton species Dunaliella tertiolecta, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 54, 203–210.

DeWalle, F.B., Chian, E.S., 1977, Biological regeneration of powdered activated carbon added to activated sludge units, *Water Research*, 11, 439-446.

Directive 2013/39/EU of the European Parliament and of the Council of 12 August 2013 amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy, 24/08/2013, *Official Journal of the European Union*, 226, 1–17.

Edwards, Q.A., Sultana, T., Kulikov, S.M., Garner-O'Neale L.D., Yargeau V., Metcalfe C.D., 2018, Contaminants ofemerging concern in wastewaters in Barbados, West Indies, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 101 (1), 1–6.

El Gamal, M., Mousa, H.A., H., El-Naas, M.H., 2017, Bio-regeneration of Activated Carbon: A Comprehensive Review, *Separation and Purification Technolog*, 197, 345-359.

Epold, I., Dulova, N., Trapido, M., 2012, Degradation of diclofenac in aqueous solution by homogeneous and heterogeneous photolysis, *Journal of Environmental Engineering and Ecological Science*, 1 (3), 1-8.

Eriksson, J., Svanfelt, J., Kronberg, L., 2010, A photochemical study of diclofenac and its major transformation products, *Photochemistry and Photobiology*, 86 (3), 528-532.

Fernández-López, C., Guillén-Navarro, J.M., Padilla, J.J., Parsons, J.R., 2016, Comparison of the removal efficiencies of selected pharmaceuticals in wastewater treatment plants in the region of Murcia, Spain, *Ecological Engineering*, 95, 811-816.

Fram, M.S., Belitz, K., 2011, Occurrence and concentrations of pharmaceutical compounds in groundwater used for public drinkingwater supply in California, *Science of the Total Environment*, 409, 3409-3417.

Gagné, F., Blaise, C., André, C., 2006, Occurrence of pharmaceutical products in a municipal effluent and toxicity to rainbow trout Oncorhynchus mykiss hepatocytes, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 64 (3), 329-336.

García-Galán, M.J., Díaz-Cruz, M.S, Barceló, D., 2010a, Determination of 19 sulfonamides in environmental water samples by automated on-line solid-phase extraction-liquid chromatography–tandem mass spectrometry (SPE-LC–MS/MS), *Talanta*, 81 (1–2), 355-366.

García-Galán, M.J., Garrido, T., Fraile, J., Ginebreda, A., Díaz-Cruz, M.S., Barceló, D., 2010b, Simultaneous occurrence of nitrates and sulfonamide antibiotics in two ground water bodies of Catalonia (Spain), *Journal of Hydrology*, 383 (1–2), 93-101.

Gaw, S., Thomas, K.V., Hutchinson, T.H., 2014, Sources, impacts and trends of pharmaceuticals in the marine and coastal environment, *Philosophical Transactions of the Royal Society B*, 369, 20130572.

Goeddertz, J.G., Matsumoto, M.R., Weber, A.S., 1988, Offline bioregeneration of granular activated carbon, *Journal of Environmental Engineering*, 114, 1063-1076.

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

Grover, D.P., Zhou, J.L., Frickers, P.E., Readman, J.W., 2011, Improved removal of estrogenic and pharmaceutical compounds in sewage effluent by full scale granular activated carbon: impact on receiving river water, *Journal of Hazardous Materials*, 185, 1005-1011.

Ha, S.R., Vinitnantharat, S., 2000, Competitive removal of phenol and 2, 4-dichlorophenol in biological activated carbon system, *Environmental Technology,* 21 (4), 387-396.

Hallare, A.V., Kohler, H.R., Triebskorn, R., 2004, Developmental toxicity and stress protein responses in zebrafish embryos after exposure to diclofenac and its solvent, DMSO, *Chemosphere*, 56, 659-666.

Halling-Sørensen, B., Nielsen, N., Lansky, P.F., Ingerslev, F., Hansen, L., Lützhøft, H.C., Jørgensen, S. E., 1998, Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment-a review, *Chemosphere,* 36, 357-394.

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

Ivancev-Tumbas, I., Dalmacijia, B., Tamas, Z., Karlovic, E., 1998, Reuse of biologically regenerated activated carbon for phenol removal, *Water Research*, 32, 1085-1094.

Jones, L.R., Owen, S.A., Horrell, P., Burns, G., 1998, Bacterial inoculation of granular activated carbon filters for the removal of atrazine from surface water, *Water Research,* 32, 2542-2549.

Kabak, H., Başıbüyük, M., 2009, *Kullanılan bazı tıbbi ilaçların canlı aktif çamur biyokütlesi tarafından adsorplanma özelliğinin incelenmesi*, Ç.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü.

Kew, S.L., Adnan, R., Lim, P.E., Seng, C.E., 2016, Bioregeneration of cresol-loaded granular activated carbon using immobilized biomass: effects of operational factors and chemical structure of cresol isomers, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 63, 386-395.

Khetan, S. K., Collins, T. J., 2007, Human pharmaceuticals in the aquatic environment: a challenge to green chemistry. *Chemical Reviews*, 107 (6), 2319-2364.

Kim, B.R., Chian, E.S.K., Cross, W.H., Cheng, S., 1986, Adsorption, desorption and bioregeneration in an anaerobic granular activated carbon reactor for the removal of phenol, *Journal of Water Pollution Control Federation*, 58 (1), 35-40.

Kim, D., Miyahara, T., Noike, T., 1997, Effect of C/N ratio on the bioregeneration of biological activated carbon, *Water Science and Technology*, 36, 239-249.

Kim, S. D., Cho, J., Kim, I. S., Vanderford, B. J., Snyder, S. A., 2007, Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters, *Water Research*, 41(5), 1013-1021.

Kirisits, M.J., Snoeyink, V.L., Inan, H., Chee-Stanford, J.C., Raskin, L., Brown, J.C., 2001, Water quality factors affecting bromated reduction in biologically active carbon filters, *Water Research*, 35, 891-900.

Klimenko, N., Winther-Nielsen, M., Smolin, S., Nevynna, L., Sydorenko, J., 2002, Role of the physico-chemical factors in the purification process of water from surface-active matter by biosorption, *Water Research,* 36 (20), 5132-5140.

Klimenko, N., Smolin, S., Grechanyk, S., Kofanov, V., Nevynna, L., Samoylenko, L., 2003, Bioregeneration of activated carbons by bacterial degraders after adsorption of surfactants from aqueous solutions, *Colloids and Surfaces A,* 230, 141–158.

Kümmerer, K., Antibiotics in the aquatic environment – A review – Part I, 2009, *Chemosphere*, 75 (4), 417-434.

Labouyrie, L., Bec, R.L., Mandon, F., Sorrento, L.J., Merlet, N., 1997, Comparison of biological activity of different types of granular activated carbons, *Environmental Technology*, 18, 151-159.

Larsson, E., Rabayah, A., Jonsson, J.K., 2013, Sludge removal of nonsteroidal anti-inflammatory drugs during wastewater treatment studied by direct hollow fiber liquid phase microextraction, *Journal of Environmental Protection*, 04 (09), 946-955.

Lawrence, J.R., Swerhone, G.D.W., Topp, E., Korber, D.R., Neu, T.R., Wassenaar, L.I., 2007, Structural and functional responses of river biofilm communities to the nonsteroidal anti-inflammatory diclofenac, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 26, 573-582.

Lee, J., Ji, K., Lim Kho, Y., Kim, P., Choi, K., 2011, Chronic exposure to diclofenac on two freshwater cladocerans and Japanese medaka, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 74 (5), 1216-1225.

Letzel, M., Metzner, G., Letzel, T., 2019, Exposure assessment of the pharmaceutical diclofenac based on long-term measurements of the aquatic input, *Environment International*, 35, 363-368.

Lonappan, L., Brar, S.K., Das, R.K., Verma, M., Surampallic, R.Y., 2016b, Diclofenac and its transformation products: Environmental occurrence and toxicity - A review, *Environment International*, 96, 127-13.

Lonappan, L., Pulicharla, R., Rouissi, T., Brar, S.K., Verma, M., Surampalli, R.Y., Valero, J.R., 2016a, Diclofenac in municipal wastewater treatment plant: quantification using laser diode thermal desorption—atmospheric pressure chemical ionization—tandem mass spectrometry approach in comparison with an established liquid chromatography-electrospray ionization–tandem mass spectrometry method, *Journal Chromatography A*, 1433,106-113.

Luo, Y., Guoa, W., Ngo, H.H., Nghiem, L.D., Hai, F.I., Zhang, J., Liang, S., Wang, X.C., 2014, A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment, *Science of the Total Environment*, 473–474, 619–641.

Martin, M.J., Serra, E., Ros, A., Balaguer, M.D., Rigola, M., 2004, Carbonaceous adsorbents from sewage sludge and their application in a combined activated sludgepowdered activated carbon (AS-PAC) treatment, *Carbon*, 42, 1389-1394.

Martínez-Alcalá, I., Guillén-Navarro, J.M., Fernández-López, C., 2017, Pharmaceutical biological degradation, sorption and mass balance determination in a conventional activated-sludge wastewater treatment plant from Murcia, Spain, *Chemical Engineering Journal*, 316, 332-340.

Mehinto, A. C., 2009, *Impacts of the human pharmaceutical diclofenac in the aquatic environment*, Thesis (PhD), University of Exeter.

Melin, E.S., Jarvinen, K.T., Puhakka, J.A., 1998, Effects of temperature on chlorophenol biodegradation kinetics in fluidized-bed reactors with different biomass carriers, *Water Research*, 32, 81-90.

Mogre, A., Sengupta, T., Veetil, R.T, Ravi, P., Seshasayee, A.S.N., 2014, Genomic Analysis Reveals Distinct Concentration-Dependent Evolutionary Trajectories for Antibiotic Resistance in Escherichia coli, *DNA Research*, 21 (6), 711-726.

Morinaga, H., Nishijima, W., Okada, M., 2003, Stimulation of biological activity by the addition of different PACs, *Environmental Technology*, 24, 179-186.

Nakano, Y., Hua, L.Q., Nishijima, W., Shoto, E., Okada, M., 2000, Biodegradation of trichloroethylene (TCE) adsorbed on granular activated carbon (GAC), *Water Research*, 34, 4139–4142.

Ng, S.L., Seng, C.E., Lim, P.E., 2009, Quantification of bioregeneration of activated carbon and activated rice husk loaded with phenolic compounds, *Chemosphere*, 75, 1392-1400.

Nghiem, L.D., Hawkes, S., 2007, Effects of membrane fouling on the nanofiltration of pharmaceutically active compounds (PhACs): Mechanisms and role of membrane pore size, *Separation and Purification Technology*, 57 (1), 176-184.

Nickander, R., McMahon, F. G., Ridolfo, A. S., 1979, Nonsteroidal anti-inflammatory agents. *Annual Review of Pharmacology and Toxicology*, 19 (1), 469-490.

Oh, W.D., Lim, P.E., Seng, C.E., Sujari, A.N.A., 2011, Bioregeneration of granular activated carbon in simultaneous adsorption and biodegradation of chlorophenols, *Bioresource Technology*, 102 (20), 9497-9502.

Olmstead, K.P., Weber, W.J., 1991, Interactions between microorganisms and activated carbon in water and waste treatment operations, *Chemical Engineering Communications*, 108, 113-125.

Oulton, R.L., Kohn, T., Cwiertny, D.M., 2010, Pharmaceuticals and personal care products in effluent matrices: A survey of transformation and removal during wastewater treatment and implications for wastewater management*, Journal of Environment Monitoring*, 12 (11), 1956-1978.

Paíga, P., Delerue-Matos, C., 2016, Determination of pharmaceuticals in groundwater collected in five cemeteries areas (Portugal), *Science of the Total Environment*, 569-570, 16-22.

Palomo, M.E., Ballesteros, M.P., Frutos, P., 1999, Analysis of diclofenac sodium and derivatives, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 21, 83-94.

Perez, S., Eichhorn, P., Aga, S.D., 2005, Evaluating the biodegradability of sulfamethazine, sulfamethoxazole, sulfathiazole, and trimethoprim at different stages of sewage treatment, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 24 (6), 1361-1367.

Pino-Otín, M.R., Muñiz, S., Val, J., Navarro, E., 2017, Effects of 18 pharmaceuticals on the physiological diversity of edaphic microorganisms, *Science of the Total Environment*, 595, 441–450.

Pruden, A., Pei, R., Storteboom, H., Carlson, K.H., 2006, Antibiotic resistance genes as emerging contaminants: Studies in northern Colorado, *Environmental Science and Technology*, 40 (23), 7445-7450.

Putz, A.R.H., Losh, D.E., Asce, A.M., Speitel, Jr., G.E., Asce, M., 2005, Removal of Nonbiodegradable Chemicals from Mixtures during Granular Activated Carbon Bioregeneration, *Journal of Environmental Engineering*, 196-205.

Qiang, Z.M., Adams, C., 2004, Potentiometric determination of acid dissociation constants (pKa) for human and veterinary antibiotics, *Water Research,* 38 (12), 2874-2890.

Radjenovic, J., Petrovic, M., Barcelo, D., 2009, Fate and distribution of pharmaceuticals in wastewater and sewage sludge of the conventional activated sludge (CAS) and advanced membrane bioreactor (MBR) treatment, *Water Research*, 43, 831–841.

Rodriguez-Mozaz, S., de Alda, M.J.L., Barcelo, D., 2004, Monitoring of estrogens, pesticides and bisphenol A in natural waters and drinking water treatment plants by solid-phase extraction-liquid chromatography-mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 1045 (1-2), 85-92.

Rose, J. M., Gast, R. J., Bogomolni, A., Ellis, J. C., Lentell, B. J., Touhey, K., Moore, M., 2009, Occurrence and patterns of antibiotic resistance in vertebrates off the northeastern United States coast, *FEMS Microbiology Ecology*, 67, 421–431.

Roy, D., Maillacheruvu, K., Mouthon, J., 1999, Bioregeneration of granular activated carbon loaded with 2,4-D, *Journal of Environmental Science and Health*, 34 (5), 769-791.

Ruiz, H., Zambtrano, M., Giraldo, L., Sierra, R., Moreno-Pirajan, J.C., 2015, Production and Characterization of Activated Carbon from Oil-palm Shell for Carboxylic Acid Adsorption, *Oriental Journal of Chemistry*, 31 (2), 753-762.

Santos, J. L., Aparicio, I., Alonso, E., Callejón, 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 (1), 116-122.

Satyawali, Y., Balakrishnan, M., 2009, Performance enhancement with powdered activated carbon (PAC) addition in a membrane bioreactor (MBR) treating distillery effluent, *Journal of Hazardous Materials*, 170, 457-465.

Schäfer, A.I., Nghiem, L.D., Waite, T.D., 2003, Removal of the natural hormone estrone from aqueous solutions using nanofiltration and reverse osmosis, *Environmental Science & Technology*, 37 (1), 182-188.

Schultz, J.R., Keinath, T.M., 1984, Powdered activated carbon treatment process mechanisms, *Water Pollution Control Federation*, 56 (2), 143-151.

Schmitt-Jansen, M., Bartels, P., Adler, N., Altenburger, R., 2007, Phytotoxicity assessment of diclofenac and its phototransformation products, *Analytical and Bioanalytical Chemistry,* 387, 1389-1396.

Shen Y., Zhuan R., Chu L., Xiang X., Sun H., Wang J., 2019, Inactivation of antibiotic resistance genes in antibiotic fermentation residues by ionizing radiation: Exploring the development of recycling economy in antibiotic pharmaceutical factory, *Waste Management*, 84, 141-146.

Silva, M., Fernandes, A., Mendes, A., Manaia, C.M., Nunes, O.C., 2004, Preliminary feasibility study for the use of an adsorption/bio-regeneration system for molinate removal from effluents, *Water Research*, 38 (11), 2677-2684.

Sirotkin A.S., Ippolitov, K.G., Koshkina, L.Y., 2002, Bioregeneration of activated carbon in BAC filtration, *Proceedings of Biological Activated Carbon Filtration IWA Workshop*, 29-31 May 2002, Delft University of Technology, Delft, the Netherlands.

Sirotkin, A.S., Koshkina, L.Y., Ippolitov, K.G., 2001, The BAC process for treatment of waste water containing non-iogenic synthetic surfactants, *Water Research*, 35 (13), 3265-3271.

Skouteris, G., Saroj, D., Melidis, P., Hai, F.I., Ouki, S., 2015, The effect of activated carbon addition on membrane bioreactor processes for wastewater treatment and reclamation A critical review, *Bioresource Technology*, 185, 399-410.

Song, Z., Edwards, S.R., Bums, R.G., 2006, Treatment of napthalene-2-sulfonic acid from tannery wastewater by a granular activated carbon fixed bed inoculated with bacteria isolates Arthrobacter globiformis and Comamonas testosteroni, *Water Research*, 40 (3), 495-506.

Speitel, G.E.Jr., Digiano, F.A., 1987, The bioregeneration of GAC used to treat micropollutants, *Journal of American Water Works Association*, 79, 64-73.

Speitel, G.E.Jr., Lu, C.J., Turakhia, M., Zhu, X.J., 1989, Biodegradation of trace concentrations of substituted phenols in granular activated carbon columns, *Environmental Science and Technology*, 23, 66-74.

Spongberg, A. L., Witter, J. D., 2008, Pharmaceutical compounds in the wastewater process stream in Northwest Ohio, *Science of the Total Environment*, 397 (1), 148-157.

Sublette, K.L., Snider, E.H., Sylvester, N.D., 1982, A review of the mechanism of powdered activated carbon enhancement of activated sludge treatment, *Water Research,* 16, 1075-1082.

Tambosi, J.L., Felix de Sena, R., Favier, M., Gebhardt, W., José, H.J., Schröder, H.F., Moreira, R.F.P.M., 2010, Removal of pharmaceutical compounds in membrane bioreactors (MBR) applying submerged membranes, *Desalination,* 261, 148-156.

Tanthapanichakoon, W., Ariyadejwanich, P., Japthonh, P., Nakagawa, K., Mukai, S.R., Tamon, H., 2005, Adsorption-desorption characteristics of phenol and reactive dyes from aqueous solution on mesoporous activated carbon prepared from waste tires, *Water Research*, 39, 1347-1353.

Ternes, T.A., 1998, Occurrence of drugs in german sewage treatment plants and rivers, *Water Research* 32, 3245-3260.

Ternes, T.A., Bonerz, M., Herrmann, N., Löffler, D., Keller, E., Lacida, B.B., Alder, A.C., 2005, Determination of pharmaceuticals, iodinated contrast media and musk fragrances in sludge by LC/tandem MS and GC/MS, *Journal of Chromatography A*, 1067, 213-223.

Turk Sekulic, M., Boskovic, N., Slavkovic, A., Garunovic, J., Kolakovic, S., Pap, S., 2019, Surface functionalised adsorbent for emerging pharmaceutical removal: Adsorption performance and mechanisms, *Process Safety and Environmental Protection*, 125, 50-63.

Urase, T., Sato, K., 2007, The effect of deterioration of nanofiltration membrane on retention of pharmaceuticals, *Desalination*, 202, 385-391.

USGS, 2016, Endocrine disruption found in fish exposed to municipal wastewater, Accessed 04, October 2016.

Vergili, İ., Barlas, H., 2009, Removal of 2,4-D, MCPA and Metalaxyl from water using Lewatit VP OC 1163 as sorbent, *Desalination,* 249 (3), 1107-1114.

Vergili, İ., Gençdal, S., 2017, Removal of Organic Matter and Etodolac from Pharmaceutical Industry Wastewater by PAC Adsorption, *Water Environment Research*, 89 (7), 641-651.

Vergili, İ., Kaya Y., Gönder, Z.B., Boergers, A., Tuerk, J., 2019, Occurence and Prioritization of Pharmaceutical Active Compounds in Domestic/Municipal Wastewater Treatment Plants, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 102, 252-258.

Verlicchi, P., Galletti, A., Petrovic, A.M., Barceló, D., 2010, Hospital effluents as a source of emerging pollutants: An overview of micropollutants and sustainable treatment options, *Journal of Hydrology*, 389 (3-4), 416–428.

Verliefde, A., Heijman, S.G.J., Cornelissen, E.R., Amy, G., Van der Bruggen, B., Van Dijk, J.C., 2007, Influence of electrostatic interactions on the rejection with NF and assessment of the removal efficiency during NF/GAC treatment of pharmaceutically active compounds in surface water. *Water Research,* 41, 3227-3240.

Vinitnantharat, S., Baral, A., Ishibashi, Y., Ha, S.R., 2001, Quantitative bioregeneration of granular activated carbon loaded with phenol and 2,4-dichlorophenol, *Environmental Technology*, 22, 339-344.

WHO, 2016, Antimicrobial resistance, Accessed 10, October 2016.

Yalimai, G., 2018, *İlaç Aktif Maddelerinin Abiyotik-Biyotik Adsorpsiyon Prosesleriyle Giderimi ve Biyorejenerasyonu*, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Yang, Y., Ok, Y.S., Kim, K.H., Kwon, E.E., Tsang, Y.F., 2017, Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: a review, *Science of The Total Environment*, 596–597, 303-320.

Yangali-Quintanilla V., 2010, Rejection of Emerging Organic Compounds by Nanofiltration and Reverse Osmosis Membranes: Effects of Fouling, Modeling and Water Reuse, Thesis (PhD), Delft University of Technology, Holland.

Yangali-Quintanilla, V., Kim, T.-U., Kennedy, M., Amy, G., 2008, Modeling of RO/NF membrane rejections of PhACs and organic compounds: a statistical analysis, *Drinking Water Engineering and Science,* 1, 7-15.

Yangali-Quintanilla, V., Maenga, S.K., Fujiokaa, T., Kennedy, M, Amy, G., 2010, Proposing nanofiltration as acceptable barrier for organic contaminants in water reuse, *Journal of Membrane Science*, 362, 334-345.

Yılmaz, G., 2018, Hastane Atıksularının Karakterizasyonu ve Toz Aktif Karbon İlaveli Membran Biyoreaktörde Arıtımı, TÜBİTAK Projesi, 114Y192.

Yılmaz, G., Kaya, Y., Vergili, I., Özçelep, Z.B., Özhan, G., Özbek Çelik, B., Altinkum, S.M., Bagdatli, Y., Boergers, A., Tuerk, J., 2017, Characterization and toxicity of hospital wastewaters in Turkey, *Environmental Monitoring and Assessment*, 189 (55), 1-19.

Yonge, D.R., Keinath, T.M., Poznanska, K., Jiang, Z.P., 1985, Singlesolute irreversible adsorption on granular activated carbon, *Environmental Science and Technology,* 19, 690-694.

Younes, H.A., Mahmoud, H.M., Abdelrahman, M.M., Nassar, H.F., 2019, Seasonal occurrence, removal efficiency and associated ecological risk assessment of three antibiotics in a municipal wastewater treatment plant in Egypt, *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management,* 12, 100239.

Zhang, S., Xiong, J., Zuo, X., Liao, W., Ma, C., He, J., Chen, Z, 2019, Characteristics of the sludge filterability and microbial composition in PAC hybrid MBR: Effect of PAC replenishment ratio, *Biochemical Engineering Journal*, 145, 10-17.

Ziylan, A., Ince, N. H., 2011, The occurrence and fate of anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals in sewage and fresh water: treatability by conventional and non-conventional processes, *Journal of Hazardous Materials*, 187 (1), 24-36.

Zuccato, E., Castiglioni, S., Fanelli, R., Reitano, G., Bagnati, R., Chiabrando, C., Pomati, F., Rossetti, C., Calamari, D.**,** 2006, Pharmaceuticals in the environment in Italy: causes, occurrence, effects and control, *Environmental Science and Pollution Research*, 13 (1), 15-21.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	İrem ASLIM
Doğum Yeri	Fatih
Doğum Tarihi	07.10.1990
Uyruğu	☑ T.C. ❒ Diğer:
Telefon	0 544 737 97 23
E-Posta Adresi	iremaslim@hotmail.com



Eğitim Bilgileri Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Fakülte	Mühendislik Fakültesi
Bölümü	Çevre Mühendisliği
Mezuniyet Yılı	2015

Yüksek Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Enstitü Adı	Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Anabilim Dalı	Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
Programı	Çevre Mühendisliği Programı