

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MEMBRAN BİYOFİLM REAKTÖRÜNDE TETRASİKLİN
GİDERİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Banu TAŞKAN

(111112106)

Anabilim Dalı: Çevre Mühendisliği

Danışman: Prof. Dr. Halil HASAR

OCAK-2014

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MEMBRAN BİYOFİLM REAKTÖRÜNDE TETRASİKLİN GİDERİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Banu TAŞKAN

(111112106)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 25.12.2013

Tezin Savunulduğu Tarih : 09.01.2013

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Halil HASAR 

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Ubeyde İPEK 
Doç. Dr. M. Şaban TANYILDIZI 

ÖNSÖZ

Tez çalışmam boyunca bilgi ve birikimini esirgemeyen, tezimin tüm aşamalarında yardımlarını gördüğüm değerli hocam Prof. Dr. Halil HASAR'a içten teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca tez çalışması esnasında desteğini gördüğüm eşim Arş. Gör. Dr. Ergin TAŞKAN'a, Yrd.Doç.Dr. Müslün Sara TUNÇ, Arş. Gör. Aytekin ÇELİK ve yüksek lisans öğrencisi Ekrem AYDIN'a ve diğer bölüm hocalarıma, Yüksek lisans çalışmamın yürütülmesi için 111Y261 nolu proje kapsamında maddi destek sağlayan TÜBİTAK'a,

Yaşamım ve eğitimim boyunca yanımda olan ve desteklerini eksiltmeyen anneme ve kardeşime teşekkür ederim.

Banu TAŞKAN
ELAZIĞ-2013

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET.....	V
SUMMARY	VI
ŞEKİLLER LİSTESİ	VII
TABLolar LİSTESİ	X
KISALTMALAR LİSTESİ.....	XI
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Çalışmanın Önemi	1
1.2. Çalışmanın Amacı	1
2. LİTERATÜR.....	3
2.1. Membrana Dayalı Biyofilm Prosesi	3
2.1.1. Kabarcıksız Gaz Difüzyon Membranları.....	3
2.1.2. Membran Biyofilm Reaktör.....	4
2.1.3. Elektron Vericisi Olarak Hidrojen Kullanımı.....	6
2.1.4. Elektron Alıcı Olarak Oksijen Kullanımı	9
2.2. Tetrasiklinler.....	10
2.2.1. Yapı-Aktivite İlişkileri.....	11
2.2.2. Tetrasiklinlerin Parçalanma Mekanizmaları.....	12
2.2.3. Tetrasiklinlerin Çevreye olan Etkileri	14
2.2.4. Tetrasiklinlerin Giderimi İle İlgili Yapılmış Çalışmalar	15
3. MATERYAL VE METOT.....	19
3.1. Membran Biyofilm Reaktörü.....	19
3.2. Reaktörlerin İşletime Alınması.....	21
3.3. Sentetik Besleme Sularının Hazırlanması	22
3.4. Sentetik Tetrasiklin Çözeltilisinin Hazırlanması	24
3.5. İşletme Şartları.....	24
3.6. Analizler	27
3.6.1. Amonyum Azotu (NH_4^+ -N) Tayini	27
3.6.2. Nitrit Azotu (NO_2^- -N) Tayini.....	27
3.6.3. Nitrat Azotu (NO_3^- -N) Tayini.....	27

3.6.4.	pH.....	27
3.6.5.	HPLC İle Yapılan Analizler	27
3.6.6.	LC/MS/MS İle Yapılan Analizler.....	29
3.6.7.	Kirletici Akısı Hesabı	32
4.	BULGULAR VE TARTIŞMA	33
4.1.	Hidrojen Esaslı Membran Biyofilm Reaktör (H ₂ -MBfR) Sonuçları	33
4.2.	Oksijen Esaslı Membran Biyofilm Reaktör (O ₂ -MBfR) Sonuçları.....	44
4.3.	Akı Sonuçları	53
4.3.1.	Hidrojene Dayalı MBfR’da Tetrasiklin ve Nitrat Akıları.....	53
4.3.2.	Oksijene Dayalı MBfR’da Tetrasiklin ve Amonyum Akıları.....	57
4.4.	Tetrasiklin Parçalanma Ürünleri.....	60
4.4.1.	Hidrojene dayalı MBfR’da TC Parçalanma Ürünleri	60
4.4.2.	Oksijene dayalı MBfR’da TC Parçalanma Ürünleri.....	63
5.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	67
6.	KAYNAKLAR	70
	ÖZGEÇMİŞ	78

ÖZET

Tetrasiklinler, insan ve özellikle çiftlik hayvanlarının hastalıklarını önlemek ve gelişimlerini artırmak için kullanılan antibiyotiklerdendir. Günümüzde artan hayvan yetiştiriciliği faaliyetleri sonucu su ortamlarında önemli ölçüde antibiyotik kirliliği oluşmuştur. Özellikle insan kaynaklı antibiyotiklerden olan tetrasiklinler, atıksu arıtma tesislerinde yüksek dirençlerinden dolayı parçalanamamakta ve ancak az bir kısmı giderilebilmektedir. Yapılan bu tez çalışmasında, hidrojen ve oksijene dayalı membran biyofilm reaktör (MBfR) sisteminde tetrasiklin giderimi araştırılmıştır.

Tetrasiklin bileşiğinin biyolojik indirgenme mekanizmasını anlamak için MBfR sisteminde elektron verici olarak H_2 , birincil elektron alıcı olarak nitrat ve ikincil elektron alıcı olarak tetrasiklin kullanılmıştır. Çalışmada elde edilen en yüksek tetrasiklin giderimi % 85 iken, denitrifikasyon verimi % 99'un üzerinde gerçekleşmiştir. Reaktörde herhangi bir şekilde nitrit birikimi görülmemiştir.

Tetrasiklinlerin biyolojik oksidasyon mekanizmasını anlamak için ise elektron alıcı olarak O_2 , birincil elektron verici amonyum ve ikincil elektron verici olarak tetrasiklin kullanılmıştır. Çalışmada elde edilen en yüksek tetrasiklin giderimi yaklaşık % 70'tir. Reaktörde nitrifikasyon süreci etkili bir şekilde gerçekleşmiş ve maksimum verim değeri % 99 olarak tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Membran biyofilm reaktörü, Oksijen, Hidrojen, Elektron verici, Elektron alıcı, Tetrasiklin, Nitrifikasyon, Denitrifikasyon.

SUMMARY

REMOVAL OF TETRACYCLINE BY USING MEMBRANE BIOFILM REACTOR

Tetracyclines are one of the antibiotics used to prevent the diseases and improve the development of human and animals. Nowadays, as a result of increased animal husbandry activities the antibiolytic pollution has considerably occurred in the aquatic environment. Especially human origin tetracyclines can not be degraded and partially removed from water because of the high resistance in the wastewater treatment plants. In this study, removal of tetracyclines were investigated by using hydrogen and oxygen-based membrane biofilm reactors (MBfR).

For better understanding the mechanism of biological degradation of tetracycline in H_2 -based membrane biofilm reactor system, nitrate and tetracycline were used as the primary and secondary electron acceptor, respectively, while H_2 was used as electron donor. The maximum removal efficiency of tetracycline obtained in the H_2 -MBfR reached % 85 as NO_3^- -N removal was generally higher than 99 %. Nitrite accumulation was not observed in the reactor.

In order to understand the oxidation mechanism of tetracycline in O_2 -based membrane biofilm reactor system, O_2 was used as electron acceptor, ammonium as primary electron donor and tetracyclines as second electron donor. Maximum TC removal during the operation was approximately % 70 as nitrification process was effectively carried out to be higher than 99% in the reactor.

Key Words: Membrane biofilm reactor, Oxygen, Hydrogen, Electron donor, Electron acceptor, Tetracycline, Nitrification, Denitrification.

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1. Hollow Fiber Membran Demeti	4
Şekil 2.2. Tetrasiklin bileşiğinin kimyasal yapısı.....	12
Şekil 2.3. TC ve CTC için önerilen reaksiyon mekanizmaları ve degradasyon ürünleri	13
Şekil 3.1. Sirkülasyonlu O ₂ ve H ₂ esaslı membran biyofilm reaktör konfigürasyonu	20
Şekil 3.2. Kullanılan reaktörlerin ana ve numune alma modülleri (A), çalışır durumdaki H ₂ ve O ₂ esaslı membran biyofilm reaktörler düzenekleri (B).	20
Şekil 3.3. Kesikli reaktörün şematik gösterimi	22
Şekil 3.4. Besleme sularının hazırlandığı 2,5 L'lik ışık geçirmeyen cam şişe (A), H ₂ ve O ₂ sistemlerinde kullanılan Watson Marlow 205S marka peristaltik pompa (B).	23
Şekil 3.5. H ₂ -MBfR işletim süreci.....	25
Şekil 3.6. O ₂ -MBfR işletim süreci.....	26
Şekil 3.7. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC).....	28
Şekil 3.8. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC)'de tetrasiklin (TC) kromatogramı	29
Şekil 3.9. LC-MS-MS Cihazı	30
Şekil 3.10. LC-MS-MS'de TC kromatogramı	30
Şekil 3.11. LC-MS-MS'de ETC kromatogramı	31
Şekil 3.12. LC-MS-MS'de EATC kromatogramı	31
Şekil 3.13. LC-MS-MS'de ATC kromatogramı	32
Şekil 4.1. Reaktör giriş ve çıkışında tetrasiklin değişimi (HRT= 10 st, P= 2 psi, TC Konsantrasyonu= 0,8-1 ppm)	34
Şekil 4.2. H ₂ -MBfR'de tetrasiklin giderim verimi (HRT= 10 st, P= 2 psi, TC Konsantrasyonu= 0,8-1 ppm)	35
Şekil 4.3. H ₂ -MBfR'de nitrat, nitrit ve denitrifikasyon verim değişimleri (HRT= 24 st, P= 2 psi, TC Konsantrasyonu= 0,5 ppm)	36
Şekil 4.4. Reaktör giriş ve çıkışında tetrasiklin değişimi (HRT= 24 st, P= 2 psi, TC Konsantrasyonu= 0,5 ppm).....	36
Şekil 4.5. H ₂ -MBfR'de tetrasiklin giderim verimi (HRT= 24 st, P= 2 psi, TC Konsantrasyonu= 0,5 ppm).....	37

Şekil 4.6. H ₂ -MBfR’de nitrat, nitrit ve denitrifikasyon verim değişimleri (HRT= 18 st, P= 2 psi, TC Konsantrasyonu= 0,5 ppm)	38
Şekil 4.7. Reaktör giriş ve çıkışında tetrasiklin değişimi (HRT= 18 st, P= 2 psi, TC Konsantrasyonu= 0,5 ppm).....	38
Şekil 4.8. H ₂ -MBfR’de tetrasiklin giderim verimi (HRT= 18 st, P= 2 psi, TC Konsantrasyonu= 0,5 ppm).....	39
Şekil 4.9. H ₂ -MBfR’de nitrat, nitrit ve denitrifikasyon verim değişimleri (HRT= 15 st, TC Konsantrasyonu= 0,5 ppm)	40
Şekil 4.10. Reaktör giriş ve çıkışında tetrasiklin değişimi (HRT= 15 st, TC Konsantrasyonu= 0,5 ppm).....	41
Şekil 4.11. H ₂ -MBfR’de tetrasiklin giderim verimi (HRT= 15 st, TC Konsantrasyonu= 0,5 ppm).....	41
Şekil 4.12. H ₂ -MBfR’de nitrat, nitrit ve denitrifikasyon verim değişimleri (HRT= 10 st, TC Konsantrasyonu= 0,5 ppm).....	43
Şekil 4.13. Reaktör giriş ve çıkışında tetrasiklin değişimi (HRT= 10 st, TC Konsantrasyonu= 0,5 ppm).....	43
Şekil 4.14. H ₂ -MBfR’de tetrasiklin giderim verimi (HRT= 10 st, TC Konsantrasyonu= 0,5 ppm).....	44
Şekil 4.15. İşletim süresinin ilk 30 günü boyunca reaktöre tetrasiklin giriş-çıkış konsantrasyonundaki değişim (HRT= 10 st, P= 2 psi, TC Konsantrasyonu= 0,8-1 ppm).....	45
Şekil 4.16. İlk 4 ay boyunca reaktöre giriş-çıkışta tetrasiklin değişimi (2 psi).....	46
Şekil 4.17. Reaktördeki amonyum, nitrat, nitrit değişimi (HRT= 24 st, P= 2 psi, TC Konsantrasyonu= 0).....	47
Şekil 4.18. Reaktördeki amonyum, nitrat, nitrit değişimi (HRT= 24 st, TC Konsantrasyonu= 0,1-0,2 ppm)	49
Şekil 4.19. Reaktör giriş ve çıkışında tetrasiklin değişimi (HRT= 24 st, TC Konsantrasyonu= 0,1-0,2 ppm)	50
Şekil 4.20. Reaktördeki tetrasiklin giderim verimi (HRT= 24 st, TC Konsantrasyonu= 0,1-0,2 ppm).....	50
Şekil 4.21. Reaktördeki amonyum, nitrat, nitrit değişimi (HRT= 24 st, TC Konsantrasyonu= 0,4 ppm).....	52

Şekil 4.22. Reaktör giriş ve çıkışındaki tetrasiklin değişimi (HRT= 24 st, TC Konsantrasyonu= 0,4 ppm).....	52
Şekil 4.23. Reaktördeki tetrasiklin giderim verimi (HRT= 24 st, TC Konsantrasyonu= 0,4 ppm).....	53
Şekil 4.24. H ₂ -MBfR'ndeki TC akışı	55
Şekil 4.25. H ₂ -MBfR'ndeki NO ₃ -N akışı.....	56
Şekil 4.26. O ₂ -MBfR'ndeki TC akışı	58
Şekil 4.27. O ₂ -MBfR'ndeki NH ₄ -N akışı.....	59
Şekil 4.28. H ₂ -MBfR reaktörü çıkış suyunda tespit edilen TC ara ürünleri.....	60
Şekil 4.29. H ₂ -MBfR reaktörü çıkış suyunda tespit edilen TC ara ürünleri.....	61
Şekil 4.30. H ₂ -MBfR reaktörü çıkış suyunda tespit edilen TC ara ürünleri.....	62
Şekil 4.31. H ₂ -MBfR reaktörü çıkış suyunda tespit edilen TC ara ürünleri.....	63
Şekil 4.32. O ₂ -MBfR reaktörü çıkış suyunda tespit edilen TC ara ürünleri.....	64
Şekil 4.33. O ₂ -MBfR reaktörü çıkış suyunda tespit edilen TC ara ürünleri.....	65
Şekil 4.34. O ₂ -MBfR reaktörü çıkış suyunda tespit edilen TC ara ürünleri.....	66
Şekil 4.35. O ₂ -MBfR reaktörü çıkış suyunda tespit edilen TC ara ürünleri.....	66

TABLÖLAR LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 3.1. H ₂ ve O ₂ esaslı membran biyofilm reaktör modüllerinin fiziksel özellikleri	21
Tablo 3.2. H ₂ esaslı MBfR sentetik besleme suyu bileşimi	23
Tablo 3.3. O ₂ esaslı MBfR sentetik suyu bileşimi	23
Tablo 3.4. Eser Mineral Çözelti Bileşimi	24
Tablo 3.5. H ₂ esaslı membran biyofilm reaktöründe işletme şartları	25
Tablo 3.6. O ₂ esaslı membran biyofilm reaktöründe işletme şartları	26
Tablo 3.7. HPLC Cihazı Analiz Şartları	28
Tablo 3.8. LC-MS-MS cihazında metot şartları	29

KISALTMALAR LİSTESİ

AOP	: İleri oksidasyon prosesi
ATC	: 5a,6-anhidrotetrasiklin hidroklorid
atm	: Atmosfer basıncı
ATP	: Adenezin trifosfat
BDOC	: Biyolojik olarak parçalanabilir çözünmüş organik karbon üretimi
BOİ	: Biyokimyasal oksijen ihtiyacı
CTC	: Klortetrasiklin
EATC	: 4-epi-anhidro-tetrasiklin hidroklorid
EF	: Elektro fenton prosesi
EO	: Elektro kimyasal oksidasyon prosesi
EPA	: Çevre koruma ajansı
ETC	: 4-epitetrasiklin hidroklorid
FAD	: Flavin adenin dinükleotitler
H₂-MBfR	: Hidrojen esaslı membran biyofilm reaktörü
HF	: Hollow fiber membran
HPLC	: Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
HRT	: Hidrolik bekletme süresi
K₀	: Yarı doygunluk sabiti
MBfR	: Membran biyofilm reaktörü
MLSS	: Karışık sıvıdaki askıda katı madde miktarı
MLVSS	: Karışık sıvıdaki uçucu askıda katı madde miktarı
NAD⁺	: Nikotinamid adenin dinükleotid
NADP⁺	: N-nitrosodimetilamin
nm	: Nanometre
O₂-MBfR	: Oksijen esaslı membran biyofilm reaktörü
OTC	: Oksitetrasiklin
psi	: Basınç birimi
rpm	: Pompa başının dakikadaki dönüş sayısı
SRT	: Çamur yaşı
TC	: Tetrasiklin

1. GİRİŞ

1.1. Çalışmanın Önemi

Tetrasiklinler, birçok bakteriyel enfeksiyona karşı kullanılan geniş spektrumlu poliketit antibiyotik grubudur. Çevresel ortamlarda düşük parçalanma hızından dolayı ve vücutta eser konsantrasyonlarda bile bulunması nedeniyle insanlar ve hayvanların bu tür bileşiklerden fizyolojik olarak etkilendiği bilinmektedir. Antibiyotiklerin geneli toprağa, yüzeysel sulara ve neticede yer altı ve içme sularına kanalizasyon sularından ve atıksu arıtma tesislerinin giriş suyundaki üre veya dışkı yolu ile geçmektedirler. Metabolik dışkılamaya ilaveten tarım, endüstri ve medikal tedavilerde kullanılan antibiyotikler de çevresel ortamlara geçmektedirler. Bugüne kadar yapılan birçok çalışmada, yeraltı sularında, yüzeysel sularda, içme sularında, kuyu sularında, deniz sularında, sediment ve topraklarda bu tür bileşikler tespit edilmiştir. Tetrasiklinlerin toksik etkilerine ilaveten çok düşük konsantrasyonlarda bile mikroorganizma genomlarında uzun süreli ve dönüşümsüz değişikliklere neden olduğundan dolayı çevrede ve sucul sistemlerde kalıntılarının mevcudiyeti ciddi problemler oluşturmaktadır. Ayrıca, antibiyotik ve benzeri bileşikleri içeren atıksuların arıtımında istenilen çıkış suyu standartlarına ulaşmak, ilaç üretim tesislerinde oluşan çok fazla türdeki ilaç içeriğinden dolayı oldukça zordur. Klasik atıksu arıtma tesislerinde farmasotik mikro kirleticiler ng/l ve µg/l aralığında mevcut olup önemli miktarı giderilmezken sadece bir kısmı giderilmektedir. Bu nedenle, bu tez çalışmasında ileri arıtma teknolojilerinden olan ve gaz substratının etkili biçimde kullanılmasını sağlayan membran destekli biyofilm sistemi kullanılmıştır.

1.2. Çalışmanın Amacı

Bu tezin amacı, ileri biyolojik arıtma mekanizması olan membran biyofilm reaktörleri ile tetrasiklin bileşiğinin hem aerobik hem de anaerobik şartlar altında biyolojik olarak oksidasyonu ve indirgenmesinin araştırılmasıdır. Bu amaçla, biyolojik indirgeme mekanizmasını anlamak için MBfR sisteminde elektron verici olarak H₂, birincil elektron alıcı olarak nitrat ve ikincil elektron alıcı olarak tetrasiklin kullanılmıştır. Diğer taraftan, tetrasiklin bileşiğinin oksidasyon mekanizmasını anlamak için, birinci elektron verici olarak amonyum, ikinci elektron verici olarak ise tetrasiklin kullanılırken elektron alıcı

olarak oksijen gazı kullanılmıştır. H₂-MBfR reaktörü nitrat+tetrasiklin ile beslenirken, O₂-MBfR reaktörü amonyum+tetrasiklin ile beslenmiştir. Tetrasiklin antibiyotığının hidrojen ve oksijene dayalı MBfR’da indirgendiği bu tez çalışmasında ana amaçlar şunlardır:

1. Tetrasiklin bileşiğinin H₂ dayalı MBfR’da giderme verimi üzerinde;

- ✓ Farklı tetrasiklin yüklerinin etkisi,
- ✓ Farklı H₂ basıncının etkisi,
- ✓ Farklı hidrolik bekletme sürelerinin etkisini incelemek,

2. Tetrasiklin bileşiğinin O₂ dayalı MBfR’da giderme verimi üzerinde;

- ✓ Farklı tetrasiklin yüklerinin etkisi,
- ✓ Farklı O₂ basıncının etkisi,
- ✓ Farklı hidrolik bekletme sürelerinin etkisini incelemek,

3. O₂ ve H₂-MBfR sistemlerinde tetrasiklin bileşiğinin ara ürünlerini tespit etmek.

2. LİTERATÜR

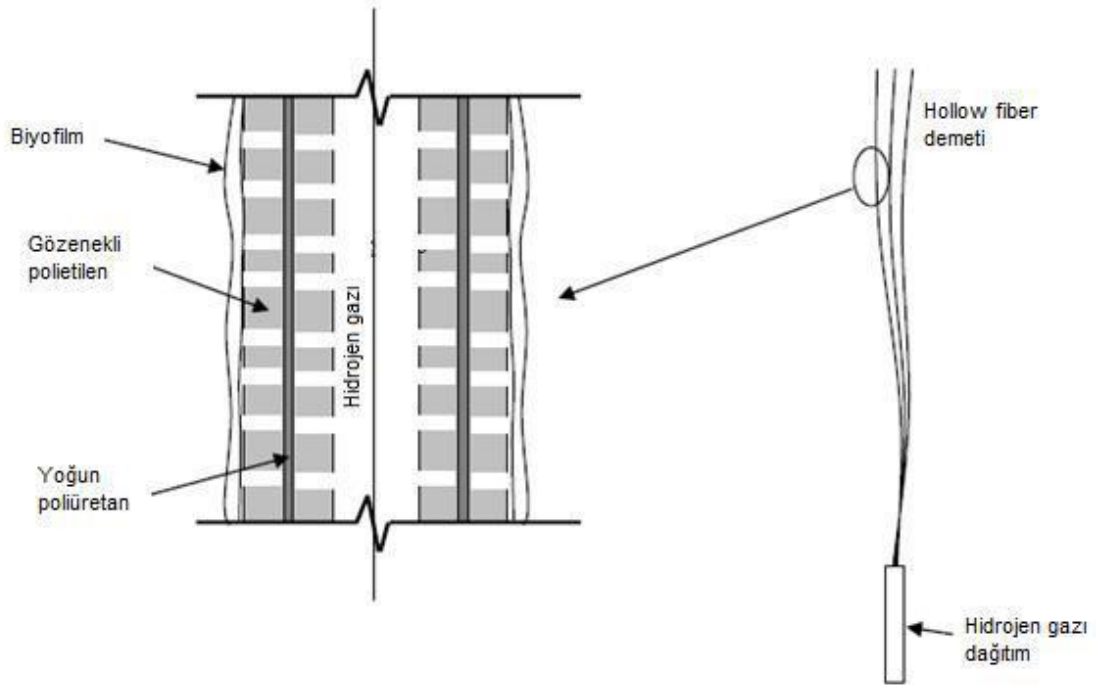
2.1. Membrana Dayalı Biyofilm Prosesi

2.1.1. Kabarcıksız Gaz Difüzyon Membranları

H₂ veya O₂ gazının iletilmesiyle biyofilme destek olarak kullanılan membranlar, membran duvarı aracılığıyla gazın difüze olmasına izin veren fakat su veya gazın adveksiyonuna izin vermeyen hidrofobik gaz transfer membranlarıdır. Bu membranlar kabarcıksız gaz transfer membranları olarak adlandırılır.

Bir membran biyofilm reaktörünün ana elementlerinden biri membrandır. Membranlar organik ya da inorganik maddelerden yapılabilir, tabaka ve hollow fiber (HF) geometrilerinde dizayn edilebilir. HF membranlar genellikle membran biyofilm reaktörler için kullanılır, çünkü 0,1 mm kadar küçük dış çapa sahiptirler ve yüksek hacim/yüzey alanı sağlarlar. Gözenekleri kuru kaldığından membran üretiminde hidrofobik maddeler tercih edilmektedir. Gaz molekülünün sıvı ile dolmuş gözenek arasından difüze olması, kuru gözenekten difüze olmasından daha düşüktür (Yang ve Cussler, 1986). Kuru gözenekler aynı zamanda kirlenme potansiyelini de ortadan kaldırır. Hidrofobik HF membranların ana özelliği, kabarcık olmadan yüksek gaz basıncında çalıştırılabilmesidir. Daha yüksek gaz basıncı, çözünme için daha büyük bir kuvvet sağlayarak kütle transferini artırır. Membran gözenekleri silikon membranlar gibi çok büyük ise gaz basıncı sıvının hidrostatik basıncını aştığında kabarcıklar oluşmaya başlar (Ahmed ve Semmens, 1992). Aksine, gözenekler küçük olduğunda, gözenekler üzerindeki su basıncı kabarcık oluşumuna karşı bir direnç gösterir ve bu durum daha yüksek basınçların uygulanmasına imkan sağlar. Hollow fiber membran biyofilm reaktörde H₂ veya O₂ gazı, HF membranın duvarları arasından difüze olur. Fiber hidrofobik olmalı ve membranın dış duvarından gazın kabarcıksız difüze olmasını sağlayan bir kabarcıksız basınç noktasına sahip olmalıdır (Rittmann, 2002). Şekil 2.1’de tek bir hollow fiberden bir kesit ve bir demet hollow fiber membran gösterilmiştir. Sağ tarafta gösterildiği gibi fiberlerin bir ucu gaz besleme dağıtıcısına bağlanmıştır ve diğer ucu ise kapalı durumda tutulmuştur. Şeklin sol tarafında ise fiberin iç kısmındaki basınçlı gaz, kuru gözenekler arasından difüze olur ve fiberi kaplayan biyofilme geçer. Fiberlere verilen gazın % 100’ü biyofilme ulaşır (Nerenberg, 2005). HF mikro gözenekli polietilen duvarlar arasına sıkıştırılmış 1 µm kalınlığında gözeneksiz ve hidrofobik bir poliüretan tabaka içermektedir. Yoğun poliüretan tabaka kabarcık oluşmadan membran

arasından basınçlı gazın difüze olmasına izin vermektedir. Biyofilm doğal olarak membran fiberlerinin dış duvarları üzerinde gelişir ve elektron alıcı ve verici membran yüzeyinde karşılaşır. Bu durumda gaz substratı diğer sistemlere nazaran daha etkili bir biçimde kullanılır.



Şekil 2.1. Hollow Fiber Membran Demeti (Rittmann ve diğ., 2004).

2.1.2. Membran Biyofilm Reaktör

Membran biyofilm reaktör; biyofilm ile gaz difüze eden bir membrandan oluşmaktadır (Rittmann, 2006). Gaz geçirimli bir membranın dış yüzeyinin üstünde büyüyen biyofilm, membranın iç yüzeyinde bir gaz fazlı substrata sahiptir. Substrat membranın duvarları arasından difüze olur ve biyofilmdeki bakteri tarafından tüketilir. Bir gaz olduğu sürece substrat bir elektron vericisi ya da bir elektron alıcısı olabilir. Membran biyofilm reaktörde oksitlenmiş kirleticileri indirgeyen bakteriler tarafından elektron verici olarak H_2 'nin etkin bir şekilde kullanılması sistemin en önemli avantajıdır (Lee ve Rittmann, 2002; Nerenberg ve diğ., 2002; Rittmann ve diğ., 2004; Rittmann, 2006; Hasar ve diğ., 2008). Membran ile çözünmüş substratlar sıvı kütlesinden taşınırken, gaz halindeki substrat biyofilmin alt kısmına kadar iletilebilmektedir. Atıksu arıtımında, gaz halindeki

substratlardan biri olan oksijen (O_2), organik maddeyi veya amonyum azotunu oksitlemek için elektron alıcı olarak kullanılabilir. Diğer bir gazlı substrat olan hidrojen (H_2) ise, nitrat (NO_3^-) veya nitrit (NO_2^-) azotunun denitrifikasyonla azot (N_2) gazına dönüşümü için elektron verici olarak kullanılabilir.

H_2 'nin genel bir elektron verici olmasından dolayı, biyofilm topluluğu H_2 -oksitleyen ototroflarca baskındır. Bu durumda, organik bir elektron vericiye ihtiyaç duyulmaz. Organik elektron vericiler, arıtılmış suda bulunmamalıdır. Bu nedenle herhangi bir organik kalıntıya yol açmayan H_2 'nin su arıtımında kullanılması önemli bir avantaj sağlamaktadır. Bugüne kadar birçok araştırmacı H_2 'ne dayalı membran biyofilm reaktörlerini sudaki nitrat, perklorat, selenat, kromat, arsenat, trikloreten, trikloretan, ve kloroform gibi çok sayıdaki kirleticiyi indirmek için kullanmıştır (Nerenberg ve diğ., 2002; Chung ve diğ., 2006, 2007a,b; Chung and Rittmann, 2007; Rittmann, 2007).

Membran biyofilm reaktörü (MBfR) kullanılmaya başlamadan önce H_2 'nin mikroorganizmalara dağıtımı iki nedenden ötürü uygun görülmemiştir. Birinci neden, H_2 'nin sudaki çözünürlüğünün çok düşük olmasıdır. Hidrojenin denge durumunda sudaki çözünürlüğü yaklaşık 1 atm H_2 basıncı altında dengede 1,2 mg H_2/L 'dir. Sudaki düşük çözünürlüğü H_2 kullanımını verimsiz yapar. İkinci neden, H_2 gazının serbest kalması durumunda yanabilir bir ortam meydana getirmesidir (Lee ve Rittmann, 2002). Membran biyofilm reaktörü H_2 'nin düşük çözünürlük problemini ortadan kaldırır. Çünkü H_2 gazı, membrandan difüze olarak biyofilme direk olarak verilmektedir. Kabarcıksız H_2 transferi yanabilir bir ortamın oluşma problemini ortadan kaldırır. Aynı zamanda H_2 dağılımı % 100 verimle gerçekleşir ve bu dağılım otomatik olarak olur (Rittmann ve diğ., 2004). Bu teknoloji bir ya da daha fazla okside olmuş kirleticiler ile kirlenmiş sular için; içme su kaynakları, biyolojik olarak arıtılması gereken yer altı ya da yüzey suları, endüstriyel ve tarımsal atıksular ve ileri nütrient uzaklaştırılması gereken kentsel atıksular için kullanılabilir (Rittmann, 2007).

Okside olmuş kirleticilerin biyolojik olarak indirgenmesi için elektron verici olarak H_2 'nin kullanılması diğer arıtma seçeneklerine göre birçok avantaj sunar. Genellikle, biyolojik indirgeme, kirleticilerin sadece suyun dışına transferini sağlamaktadır. Örneğin iyon değiştirme ve ters ozmoz okside olmuş kirleticilerin konsantre hale getirildiği bir akım oluşturur. Biyolojik indirgeme; hem zararsız hem de katı olarak sudan uzaklaştırılabilen bir ürün oluşturmaktadır. Biyolojik indirgeme için elektron verici olarak H_2 'nin kullanımı aşağıda sıralanan önemli avantajlar sunmaktadır (Rittmann, 2007).

- ✓ H₂ karbon kaynağı olarak inorganik karbonu kullanan ototrof bakteriler tarafından oksitlenir (Rittmann ve McCarty, 2001). Ototroflar, organik karbon kaynağına ihtiyaç duymaz ve böylece uzaklaştırılması ve bertaraf edilmesi gereken aşırı biyokütle oluşumu minimize edilmektedir.
- ✓ H₂ evrensel bir elektron vericidir. H₂ oksitleyen bakteri okside olmuş bütün kirleticileri indirgeyebilmektedir (Rittmann, 2004; Nerenberg ve Rittmann, 2004; NRC, 2000; Lee ve Rittman, 2000).
- ✓ H₂ kirleticilerin indirgenmesi için elektron eşdeğeri olarak daha düşük bir maliyete sahiptir (Lee ve Rittmann, 2002; Nerenberg ve diğ., 2002; Rittmann ve diğ., 2004).
- ✓ H₂ endüstride yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Rittmann, 2006). Taşınması, depolanması daha kolaydır.
- ✓ H₂'nin toksik etkisi yoktur.
- ✓ Arzu edilirse, H₂ talep edildiğinde elektroliz ile alanda üretilebilir.
- ✓ Hidrojen kalıntısı yoktur (Hasar ve İpek, 2010).

2.1.3. Elektron Vericisi Olarak Hidrojen Kullanımı

Hidrojen atomu pozitif yüklü bir çekirdek ve bir elektrondan yapılmıştır. Hidrojen molekülü iki H₂ atomundan oluşur ve bütün moleküllerin en basitidir. Hidrojen gazı, oda sıcaklığında ve normal basınç altında renksiz ve kokusuz olup hava ve helyumdan daha hafif bir gazdır. Hidrojen aynı zamanda bütün organik maddelerin önemli bir parçasıdır (Kruse ve diğ., 2011). Hidrojen gazı, genellikle bir enerji taşıyıcısı olup doğada birçok bakteri için enerji kaynağıdır ve kimyasal enerjinin en yüksek olduğu yapı O₂ ile H₂'nin oksidasyonu ile elde edilir. Anaerobik ve aerobik ortamlarda H₂ oksidasyonu, katalizör olarak hidrojenaz enzimlerini kapsamaktadır. Hidrojenin atmosfere salınımı çok az olduğundan, eser gaz olarak değerlendirilmektedir. Jeolojik ve biyolojik olarak oluşan H₂ çeşitli mikroorganizmalar ile temas ettiğinde hızlı bir şekilde tüketilmektedir (Vignais ve Billoud, 2007). Birçok hücresel oksidasyonda, elektronlar ve protonlar (H⁺ iyonu) aynı zamanda reaksiyona girmektedir. Çoğu biyolojik oksidasyon prosesi, H₂ atomlarının kaybı ile ilgilidir. Bu proses aynı zamanda hidrojenizasyon olarak adlandırılmaktadır. Bir hücre bir glukoz molekülünü CO₂'e ve H₂O'ya oksitlediğinde glukoz molekülündeki enerji yavaş bir şekilde uzaklaşmakta ve sonunda ATP (adenozin trifosfat) tarafından tutulmaktadır.

ATP ise enerji gerektiren reaksiyonlar için bir enerji kaynağıdır.

Organizmalar, oksidasyon reaksiyonlarından enerji elde ederler. Kullanılır bir formda enerji elde etmek için bir hücre, içerisinde ilk enerji kaynağı olarak görev yapan bir elektron vericisine (H_2) sahip olmalıdır. Elektron vericiler fotosentetik pigmentler, glukoz gibi organik bileşikler, kükürt, amonyak veya H_2 gazı kadar çeşitli olabilir. Kimyasal enerji kaynağından uzaklaştırılan elektronlar, NAD^+ (nikotinamid adenin dinükleotid), $NADP^+$ (N-nitrosodimetilamin) ve FAD (flavin adenin dinükleotitler) gibi elektron taşıyıcılara transfer olurlar. Bu transfer bir oksidasyon redüksiyon reaksiyonudur; ilk elektron taşıyıcısı indirgendiğinden ilk enerji kaynağı oksitlenmektedir. Bu aşamada biraz ATP üretilir. Son aşamada, elektronlar daha fazla ATP üretmek için daha fazla oksidasyon redüksiyon reaksiyonu ile elektron taşıyıcısından son elektron alıcılarına transfer olurlar (URL-1, 2011).

Terada ve diğ. (2006) yaptığı çalışmada H_2 'e dayalı MBfR'da denitrifikasyon hızını araştırmıştır. Çalışmada spesifik membran yüzey alanı $47 \text{ m}^2/\text{m}^3$ ve 0,35 L etkin çalışma hacmi olan MBfR reaktörü kullanılmıştır. İşletme süresinin 10. gününde $4,35 \text{ g N/m}^2.\text{gün}$ 'lük denitrifikasyon hızına ulaşılmıştır. İşletme süresinin 70. gününden sonra denitrifikasyon verimi ve hızı 50 kPa H_2 basıncında % 99 ve $6,58 \text{ g N/m}^2.\text{gün}$ değerine yükselmiştir. Bu sonuçlar sistemde yüksek denitrifikasyon hızına ulaştığını göstermektedir. Fakat H_2 tüketim verimi, ortalama % 40 olarak gerçekleşmiştir. Bu düşük verim ototrofik sülfat indirgeyen bakterilerin membran yüzeyinde büyümesine izin vermiştir.

Hasar ve diğ. (2008) tarafından yapılan diğer bir çalışmada aerobik ve anaerobik MBfR sisteminin eş zamanlı olarak KOİ ve toplam azot giderimindeki etkinliği araştırılmıştır. Çalışmada Aer/An MBfR sisteminin KOİ ve toplam azot gideriminde toplam oksijen ihtiyacı akısının 4,5 psi (0,3 atm) için $1,2\text{--}7,2 \text{ g O}_2/\text{m}^2.\text{gün}$ olduğu belirtilmiştir. Ayrıca aerobik MBfR sisteminde iyi bir azot giderimi için nitrifikasyonun kontrol edici faktör olduğu belirtilmiştir. KOİ yükleme oranının $3,4 \text{ g KOİ/m}^2.\text{gün}$ değerinden daha düşük olduğu süreçte aerobik MBfR çıkışında yaklaşık 40 mg/L KOİ üretildiği görülmüştür.

Hasar (2009) tarafından yapılmış çalışmada membran biyoreaktör (MBR) ve membrane biyofilm reaktör (MBfR) kombinasyonu kullanılarak organik madde ve azot bileşiklerinin eş zamanlı olarak giderilmesi araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar $1000\text{--}4300 \text{ g KOİ/m}^3.\text{gün}$ organik madde ve $200\text{--}230 \text{ g N/m}^3.\text{gün}$ 'lük azot yükleme değerlerinde KOİ oksidasyonunun ve azot gideriminin başarılı olduğu belirtilmiştir. MBR sisteminde azot

giderimi nitrifikasyon ile sağlanmıştır. MBfR’da ise nitrat akısının 4–8 g N/m².gün ve H₂ akısının ise 1,4 ile 2,8 g H₂/m².gün arasında değiştiği belirtilmiştir.

Hasar ve İpek (2010) tarafından yapılan çalışmada gaz geçirimli bir membranda sabit bir H₂ basıncı altında farklı nitrat yükleme oranlarında denitrifikasyon performansı araştırılmıştır. Çalışmada kullanılan MBfR reaktörü ana modül 64 ve numune alma modülü 5 membran fiberi içerecek şekilde dizayn edilmiştir. Çalışmada hidrolik bekletme süresinin 25 dakika olduğu süreçte maksimum nitrat giderim miktarının % 98 olduğu belirlenmiştir. Hidrojen basıncının 0,2 atm olduğu süreçte denitrifikasyon hızı 3,5 g N/m² gün seviyesinde iken H₂ akısı 1,24 g H₂ /m² gün olduğu belirtilmiştir. Çalışma sonucunda MBfR sistemlerinin kentsel, endüstriyel ve içme suları için ikincil bir arıtma prosesi olabileceği belirtilmiştir.

Xia ve diğ. (2011) tarafından yapılan çalışmada içme suyu içerisindeki 2-klorofenol’ün polivinil klorid HF membranının kullanıldığı MBfR’da giderimi araştırılmıştır. Sülfat indirgemesi ve denitrifikasyon yapılan ortamdan alınan mikroorganizmalar ile reaktör aşılması yapılmıştır. Çalışmada 2- klorofenol yüklemesi, H₂ basıncı, nitrat yüklemesi ve sülfat yüklemesinin 2- klorofenol giderimi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Yüksek 2- klorofenol yüklemesinde (25,71 mg/L gün) giderim verimi % 94,7’ye kadar yükselmiştir. 2- klorofenol’ün MBfR’da giderim verimi düşük nitrat ve sülfat konsantrasyonunun mevcudiyetinde ve yüksek H₂ basıncı ile arttığı tespit edilmiştir.

Ontiveros-Valencia ve diğ. (2013) yaptıkları çalışmada toplam hacmi 60 ml ve toplam yüzey alanı 94 cm² olan iki MBfR reaktörü kullanarak denitrifikasyon bakterisi ve sülfat indirgeyen bakterilerin mikrobiyal toplulukları araştırılmıştır. Kararlı halde elektron verici olarak H₂ basıncı azaltılarak değiştirilmiştir. Buna karşılık olarak elektron alıcı NO₃ konsantrasyonu, sabit sülfat konsantrasyonuna bağlı olarak değiştirilmiştir. Çalışma sonucunda denitrifikasyon bakterisi ve sülfat indirgeyen bakteri arasında ilişki olduğu görülmüştür. Biyofilmdeki mikroorganizma topluluğu H₂’nin ve inorganik bir elektron vericinin kullanılabilirliğini etkilediği belirtilmiştir. H₂ kullanılabilirliği 0,56 g H₂/m².gün’ün altında olduğunda biyofilmin daha fazla hetetrofik olduğu görülmüştür. Diğer taraftan nispeten düşük nitrat yüklemesinin daha fazla sülfat indirgemesine ve mikrobiyal topluluğun sülfat indirgeyen bakteri türlerine kaydığı belirtilmiştir.

2.1.4. Elektron Alıcı Olarak Oksijen Kullanımı

Atıksu arıtımında, gaz halindeki substratlardan biri olan oksijen (O_2), organik maddeyi veya amonyum azotunu oksitlemek için elektron alıcı olarak kullanılabilir. Oksijen, dünya üzerinde bolluk derecesi en yüksek olan elementtir. Soluduğumuz havanın ağırlıkça yaklaşık % 23, içtiğimiz suyun % 85 ve üzerinde bulunduğumuz yer kabuğunun % 46'sı oksijendir. Canlı yaşamını oluşturan biyolojik bileşiklerin önemli bir elementi yine oksijendir. Fosil yakıtların yanması ve canlıdaki metabolizma O_2 ile olabilmektedir. Atmosferdeki toplam O_2 miktarı hemen hemen sabittir ($1,18 \times 10^{10}$ kg). Atmosferdeki O_2 bir taraftan kullanılırken, diğer taraftan değişik kaynaklardan atmosfere verilir.

Pellicer-N`acher ve diğ. (2010)'nin daha önce yapmış oldukları çalışmalarda O_2 'li membran biyofilm reaktörlerin nitrat oksitleyen bakterilerin çokluğu ve aktivitesi düştüğünden dolayı proses etkinliğini düşürdüğünü belirtmişlerdir. Bu çalışmada 30 cm uzunluğunda iç ve dış çapı sırasıyla 200 ve 280 μm olan 128 HF içeren iki adet MBfR kullanılmıştır. İki ayrı MBfR sürekli havalandırmada sınırlı veya hiç azot gideriminin olmadığını göstermiştir, buna karşılık ardışık havalandırmanın 5,5 g N/m².gün giderim yapılabileceğini belirtmişlerdir. Ortalama L/ O_2 -L NH_4 oranının 1,73'te optimum olduğu ve N_2O emisyonunun diğer anaerobik amonyum oksidasyon sistemleri ile kıyaslandığında 100 kat daha etkili olduğunu belirtmişlerdir.

Terada ve diğ. (2010) yaptıkları çalışmada havalandırılmış membran biyofilm reaktörde (MABR) amonyak ve nitrat oksitleyen bakteri popülasyonlarını araştırmışlardır. Dört adet flat-sheet tipi MABR ototrofik nitrifikasyon biyoreaktörü ve evsel atıksu arıtma tesisinden alınan çamur ile aşılalmıştır. Kentsel atıksu arıtma tesisinden alınan aşı çamuru ile ototrofik nitrifikasyon reaktörüne nazaran daha yüksek nitrifikasyon etkinliği elde edilmiştir. Biyofilmler eşit O_2 nüfuz derinliklerine (100-150 μm) sahip olmuşlardır. Hücresel tanımlayıcı hibridizasyon (FISH) sonuçları nitrifikasyon biyoreaktörü ve kentsel atıksu arıtma tesisinden alınan çamurlar ile aşılama yapılan reaktörlerde sırası ile *Nitrosospira spp.* türünün oranının % 48,9-61,2 ve *Nitrosomonas spp.* türünün oranının % 54,8-63,7 olduğunu göstermiştir.

Şahinkaya ve diğ. (2011) yaptığı çalışmada O_2 'e dayalı MBfR sisteminde sülfidojenik anaerobik bir reaktör çıkışında sülfid oksidasyonu ve S^0 geri kazanımı araştırılmıştır. Çalışmada sülfid oksidasyonu etkinliği ve S^0 geri kazanımı sülfat yükleme oranı, fiberlere uygulanan O_2 basıncı ve hidrolik bekleme zamanı değiştirilerek

ayarlanmıştır. Çalışma sonucunda sülfite oksidasyonu ve S^0 geri kazanım verimi sırasıyla % 37-99 ve % 64-89 arasında gerçekleşmiştir. Çalışmada düşük O_2 basıncında membran tıkanmasının meydana geldiği ve tıkanma sonucunda düşük sülfite ve asetat oksidasyon etkinliğinin meydana geldiği, ayrıca membran yüzeyinde sarı-yeşilimsi renk oluştuğu belirtilmiştir.

Wei ve diğ. (2012) yaptıkları çalışmada 3 m uzunluğunda 120 adet HF membran içeren modül kullanarak besleme akış hızının KOI , amonyum ve toplan azot giderimi üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Besleme hızının artışı ile O_2 -MBfR'da darbe yükü kapasitesi direnci ve O_2 tüketim etkinliğinin arttığını belirtmişlerdir. Kesikli çalışmalarda besleme akış hızı 0,05 m/s ve KOI/N oranı 3, 5 ve 7 olduğunda TN giderim etkinliği % 50,7, % 72,8 ve % 83,5 olmuştur.

2.2. Tetrasiklinler

Antibiyotikler, insan ve hayvanları tedavi edici birçok bileşikler için kullanılan genel bir ifadedir. Tetrasiklinler, insan ve özellikle çiftlik hayvanlarının hastalıklarını önlemek ve gelişimlerini arttırmak için uygulanan geniş spektrumlu antibiyotiklerdendir. Maalesef günümüzde hayvan yetiştiriciliği faaliyetleri sonucunda su ortamlarında antibiyotik kirliliği önemli bir sorun olmuştur. Sucul ortamlarda farmasotiklerin miktarı düşük olmasına rağmen, sürekli su ortamlarına girişleri nedeniyle uzun dönemde sucul ve karasal organizmalar için potansiyel bir risk oluşturmaktadır. Tetrasiklin, biyolojik parçalanma proseslerine oldukça dirençlidir ve genelde klasik arıtma tesislerinde parçalanmazlar. İnsan ve diğer yaşayan organizmalara ciddi toksik etkileri de bilinmektedir. Tetrasiklinlerin ara ürünlerinin oluşumu ve bu bileşenlerin belirlenmesiyle ilgili çalışmalar literatürde mevcuttur. Tetrasiklinler; pH, redoks ve ışık şartlarına bağlı olarak parçalanabilir ve bu parçalanma ürünleri epimerizasyon, dehidratasyon ve proton transfer zinciriyle oluşabilir. Bu parçalanma ürünleri (ara ürünler), ana bileşiklerinden daha toksik olabilmektedir (Jia ve diğ. 2009; Pena ve diğ. 1998). Halling-Sørensen ve diğ. (2002) tetrasiklinin bir ara ürünü olan anhidrotetrasiklinin aerobik çamur bakterilerinin gelişim inhibisyonuna daha toksik etki gösterdiğini belirtmişlerdir.

1940'larda keşfedilen tetrasiklinler, ribozomal alıcı alanına aminoasil-tRNA'nın bağlanmasını engelleyerek protein sentezini inhibe eden antibiyotik grubudur. Tetrasiklinler, klamidy, mikoplazma, riketsiya ve tek hücreli parazitler gibi değişik

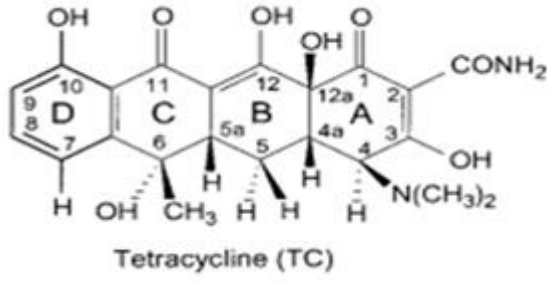
organizmalar, gram-pozitif ve gram-negatif bakteriler için geniş bir aralıkta aktivite sergilemektedir. İnsan ve hayvan enfeksiyonlarının tedavisinde bu antibiyotiklerin faydalı antimikrobiyal özellikleri ve önemli derecede istenmeyen yan etkilerinin olmaması yaygın bir şekilde kullanımına yol açmıştır. Aynı zamanda, meflokin dirençli *Plasmodium falciparum*'un sebep olduğu sıtma hastalığını önlemek için profilaktik olarak kullanılır. Amerika Birleşik Devletleri dahil bazı ülkelerde tetrasiklinler, büyümeyi hızlandırıcı özelliği nedeniyle hayvan beslemelerine subterapötik seviyelerde eklenir. Tetrasiklin bileşiği, insan ve hayvan sağlığı üzerinde önemli rollere sahip olmasına rağmen, mikrobiyal direncinin ortaya çıkışı etkinliklerini sınırlamıştır. Klinik uygulamalarda tetrasiklin kullanımı şüphesiz ki dirençli organizmaların seçimine bağlıdır. Bununla birlikte, hayvanların büyümesini hızlandırıcı olarak tetrasiklin ve diğer antibiyotiklerin kullanımı tartışmalı olarak artmıştır.

Eser konsantrasyonlar da bile insanlar ve hayvanlar üzerinde fizyolojik etkilerinden şüphelenilen tetrasiklin bileşiği, biyolojik parçalanmaya karşı dirençli olduğundan klasik arıtma tesislerinden bozunmadan çıkarlar. Bundan dolayı, biyolojik evsel atıksu arıtma tesislerinden önce veya sonra alternatif arıtım proseslerinin gerekli olduğu düşünülmektedir.

2.2.1. Yapı-Aktivite İlişkileri

Tetrasiklin bileşiğine antibakteriyel aktivite kazandıran yapısal özellikleri iyi bilinmektedir. Son zamanlarda, yapı-aktivite ilişkilerinin yeni yönleri ortaya çıkmıştır. Ribozomal koruyucu akışa dayalı mekanizmalar aracılığıyla bu antibiyotik sınıfının terapötik faydasını genişletmek için birinci ve ikinci jenerasyon direncini ifade eden bakterileri kapsayacak şekilde çalışmalara devam edilmiştir.

Tetrasiklinin kimyasal formülü, $C_{22}H_{24}N_2O_9 \cdot H_2O$. Moleküler ağırlığı 444,435 g/mol, yarı ömrü ise 6-11 st olup kimyasal yapısı Şekil 2.2'de görülmektedir.



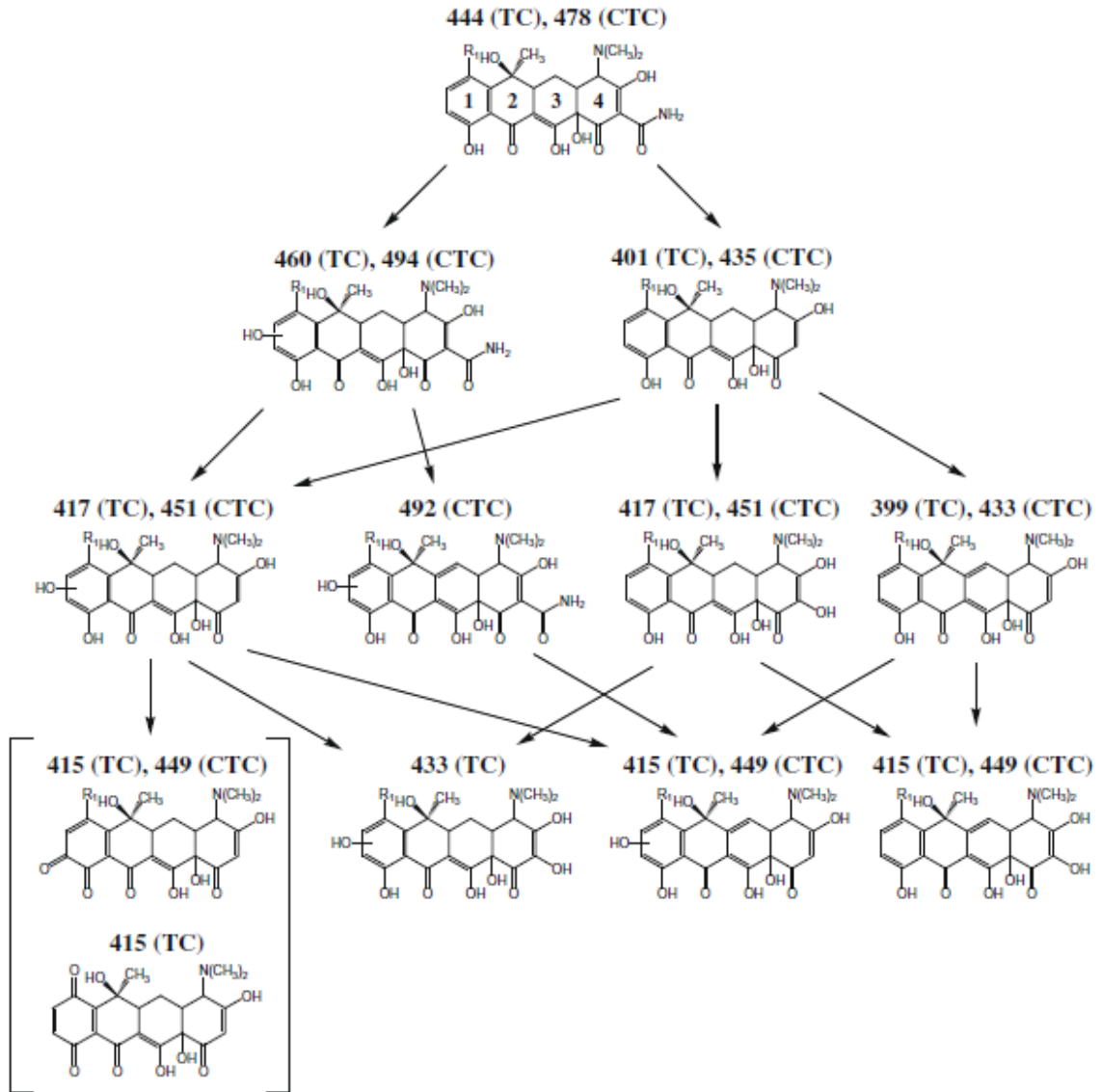
Şekil 2.2. Tetrasiklin bileşiğinin kimyasal yapısı

Tetrasiklin, kimyevi olarak, sarı renkli bir sodyum tuzudur. Alkol, aseton ve propilen glikolde çözünür. pH seviyesi 2-5 aralığında değişir. 185 °C sıcaklıkta bozunur. Gram (+) pozitif bakteriler, gram (-) bakteriler, riketsiyalar, klamidyalar, mikoplazmalar ve amipler gibi büyük bir mikrobik saha içinde etkilidir.

Tetrasiklinler mikrobiyal ribozomların 30S alt birimine bağlanırlar ve yüklü aminoasil tRNA'nın tutunmasını bloke ederek protein sentezini inhibe ederler (URL-2, 2012). Bu yüzden, başlangıç peptit zincirine yeni aminoasitlerin girişini önlerler (Mehta ve diğ., 2011). Tetrasiklinlere karşı oluşan direnç, mikrobiyal hücre kabuğunun geçirgenliğindeki değişimlerden kaynaklanmaktadır.

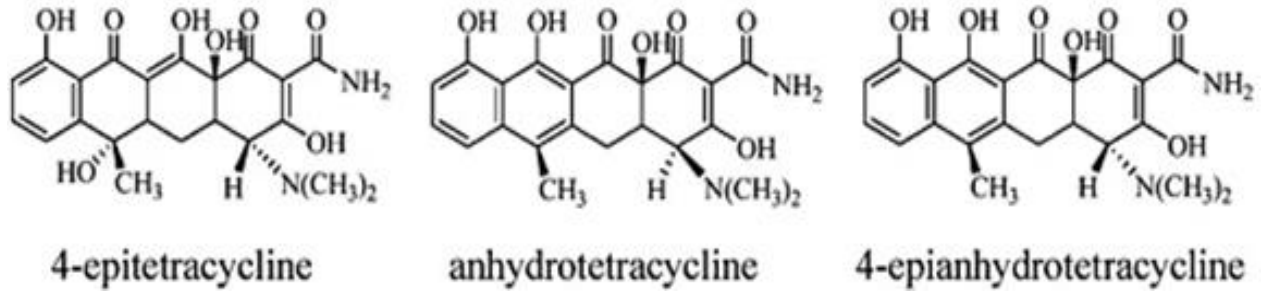
2.2.2. Tetrasiklinlerin Parçalanma Mekanizmaları

Şekil 2.3, tetrasiklin (TC) ve klortetrasiklinin (CTC) gama ışımasıyla elde edilen ürün fonksiyonlarını göstermektedir. 460 ve 494 molekül ağırlığına sahip olan ürünler sırasıyla, aromatik zincirin hidroksilasyonu ile uyumlu olan TC ve CTC için gözlenmiştir. Aromatik halkaya elektrofilik OH'in eklenmesini takiben oksijen eklenmesi ile kararlı bir salınımına sahip olan karbon merkezli bir kök oluşur (Kurata ve diğ., 1988; Song ve diğ., 2008b).



Şekil 2.3. TC ve CTC için önerilen reaksiyon mekanizmaları ve degradasyon ürünleri (Jeong ve diğ., 2009)

Tetrasiklinin (TC) bilinen yan ürünleri; 5a,6-anhidro-tetrasiklin hidroklorid (ATC), 4-epi-tetrasiklin hidroklorid (ETC) ve 4-epi-anhidro-tetrasiklin hidroklorid (EATC)'dir. Şekil 2.4, ETC, ATC ve EATC ara ürün bileşiklerinin kimyasal yapısını göstermektedir. CTC'nin yan ürünleri ise; 5a,6-anhidro-klortetrasiklin hidroklorid (ACTC), 4-epi-klortetrasiklin hidroklorid (ECTC), 4-epi-anhidro-klortetrasiklin (EACTC) ve izo-klortetrasiklinler (iso-CTC)'dir.



Şekil 2.4. Tetrasiklin ara ürünlerinin kimyasal yapıları (ETC, ATC ve EATC)

2.2.3. Tetrasiklinlerin Çevreye olan Etkileri

Çevresel ortamlarda düşük parçalanma hızından dolayı ve vücutta eser konsantrasyonlarda bile bulunması nedeniyle insanlar ve hayvanların bu tür bileşiklerden fizyolojik olarak etkilendiği bilinmektedir. Ayrıca, karışım halinde diğer kimyasallarla birlikte mevcut olduğu zaman, insan ve sucul ekosistemlere olan potansiyel etkileri halen bilinmemektedir (Chatzitaki ve diğ., 2009). İçme ve kullanma suyu temin edilen kaynakların biyolojik parçalanmaya dirençli yapıdaki organik kirleticilerle kirlenmesi günümüzde beklenmeyen bir durum değildir. Üstelik bu tür kirleticilerin doğal yollarla parçalanması ve su ortamından uzaklaşması mümkün olmadığından sulu ortamlarda birikebilirler. İnsan ve hayvan kaynaklı atıksuların önemli bir kısmı arıtma tesislerine diğer kısmı ise yüzeysel veya bir yer altı suyu kaynağına ulaşmaktadır. Antibiyotiklerin en önemli dirençli gruplarından olan tetrasiklin, bu kirletici kaynaklarından bazılarıdır. Bu çalışmada kirletici olarak tetrasiklinin seçilmesinin nedeni, biyolojik parçalanmaya dirençli yapısından dolayı diğer antibiyotiklerin giderimi için iyi bir indikatör olmasıdır. Antibiyotiklerin sucul ortamda bulunması ve doğal yollarla uzun süre parçalanmadan ortamda birikmeleri son yıllarda bilim dünyasının ilgisini çekmiştir. Ülkemizde ve tüm dünyada su ve atıksulardaki antibiyotiklerin varlığı, oluşumları ve davranışları üzerinde sayısızca çalışma bulunmasına rağmen, özellikle sulu ortamlardan uzaklaştırılmalarında biyolojik arıtma mekanizması üzerinde yeterli çalışma bulunmamaktadır. Bugüne kadar, antibiyotiklerin giderimi için genellikle yüksek maliyetli ve yüksek debili sulara uygulanmaları zor olan ileri oksidasyon veya ileri fizikokimyasal yöntemler uygulanmıştır. Diğer taraftan, klasik biyolojik atıksu arıtma tesisleri ve membran biyoreaktörlerde sadece giderim performansları ve davranışları izlendiğinden dolayı mekanizması ile ilgili oldukça kısıtlı bilgi mevcuttur. Ayrıca son yıllarda sudaki kalıntı antibiyotikler nedeniyle

atıksuların tekrar kullanımı üzerinde oluşan şüpheler ancak etkili bir arıtma tekniğinin kullanılmasıyla giderilebilecektir. Bu nedenle, etkili bir arıtma alternatifi arayışları artmıştır.

Tetrasiklinlerin toksik etkilerine ilaveten çok düşük konsantrasyonlarda bile mikroorganizma genomlarında uzun süreli ve dönüşümsüz değişikliklere neden olduğundan dolayı çevrede ve sucul sistemlerde kalıntılarının mevcudiyeti ciddi problemler oluşturur. Çünkü bu bileşikler;

- a) Biyolojik parçalanma proseslerine oldukça dirençlidir ve genel olarak klasik arıtma tesislerinden bozunmadan çıktıklarından atıksuların tekrar kullanımını kısıtlamaktadırlar.
- b) İnsan ve diğer yaşayan organizmalara belli belirsiz birçok toksik etkileri vardır.
- c) Düşük konsantrasyonlarda bulunduklarından bileşiklerin belirlenmesi oldukça zordur.

Kirleticilerin besin zincirinde tropik seviyenin artışına bağlı olarak bir üst seviyeye çıkıldığında, kirleticinin konsantrasyon etkisinin artacağı gerçeği göz önünde tutulduğunda, tetrasiklinin düşük konsantrasyonlarına rağmen en yüksek tropik seviyede olan insanlar için etkilerinin önemli seviyede olacağı düşünülmektedir. Birçok araştırmacı, antibiyotik gibi eser kirleticileri içeren çıkış suları ile alakalı risklerin belirlenmesine yönelik çalışmalarını devam ettirmektedirler (Oetken ve diğ., 2005; Flaherty ve Dodson, 2005; Halling-Sorenson ve diğ., 2002). Flaherty ve Dodson (2005), yüksek konsantrasyonlardaki farmasotiklerin erkek balıklarda dişilere ait özelliklerin gelişmesine neden olduğunu, fluoksetin ve klofibrilik asit karışımının ölüm ve sakatlıklara yol açtığını belirtmiştir. Antibiyotiklerin parçalanma ürünleri de kompleks karışımlarda yer alan kirleticiler gibi düşünülmektedir. Bazı çalışmalar bu parçalanma ürünlerinin kendi kökenleri gibi aktif ve/veya toksik olabileceğini göstermiştir (Halling-Sorenson ve diğ., 2002).

2.2.4. Tetrasiklinlerin Giderimi İle İlgili Yapılmış Çalışmalar

Bautitz ve Nogueira (2007) tarafından yapılan çalışmada tetrasiklinin fotofenton prosesi ile ayrışması siyah-ışık ve solar aydınlatma ile araştırılmıştır. Demir kaynağının ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ veya ferrioksalat), hidrojen peroksitin ve metriksin (saf su, yüzey suyu ve bir atıksu arıtma çıkışı) etkisi değerlendirilmiştir. İki demir kaynağının kullanılmasıyla toplam

organik karbon gideriminde önemli farklılık görülmemesine rağmen arta kalan konsantrasyon karanlık ışık altında 5 mg/L ve solar ışık altında 2 mg/L olarak gerçekleştiği belirtilmiştir. Ferrioksalatın varlığında solar ışık kaynağında, matrisin etkilenmediği görülmüştür.

Jeong ve diğ. (2010), tetrasiklin antibiyotiklerinin ayrıştırılmasına yönelik ileri oksitlenme/indirgenme mekanizmaları ve kinetik çalışmalar yapmıştır. Yapılan çalışmada tetrasiklin, klortetrasiklin, oksitetrasiklin ve doksisiklin olarak 4 farklı tetrasiklin bileşiği kullanılmıştır. OH⁻ reaksiyonunun etkinliği dört tetrasiklin için % 32'den % 60 aralığında değişmiştir. Fakat klor tetrasiklin bileşiğinin diğer tetrasiklin gruplarına nazaran çok yüksek giderim verim değerlerine (% 97) ulaştığı tespit edilmiştir. Çalışma sonucunda tetrasiklinlerin ayrışma mekanizmasının çok karmaşık olduğu belirtilmiştir.

Zhang ve diğ. (2011) tarafından yapılan çalışmada çok duvarlı karbon nanotüpler tetrasiklinin sıvı ortamdan sorpsiyonunu sağlamak için kullanılmıştır. Çalışmada pH, iyonik güç, sorbent miktarı, adsorpsiyon ve sıcaklık değiştirilerek gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon etkinliği % 99,8'e kadar ulaşmış ve çok duvarlı karbon nanotüplerin tetrasiklinin su ortamından uzaklaştırılması için çok iyi bir adsorbent olduğu belirtilmiştir. Çalışmada aynı zamanda adsorpsiyon kinetikleri de incelenmiş ve 20 dakika içerisinde adsorpsiyonun değişen sıcaklıklarda 0,026–0,032 g mg⁻¹ dk⁻¹ olduğu belirtilmiştir. Tüm hız prosesinin partiküller arası difüzyon ve yüzey tabaka difüzyonundan etkilendiği belirtilmiştir.

Gómez-Pacheco ve diğ. (2011) tarafından yapılan diğer bir çalışmada, tetrasiklinlerin ozon ve biyodegradasyona dayalı bütünleştirilmiş teknolojiler kullanılarak giderimi araştırılmıştır. Yapılan çalışmada, tetrasiklinlerin su ortamından uzaklaştırılması için ozona dayalı teknolojiler kullanılmıştır. Tetrasiklinin su ortamından uzaklaştırılması amacıyla ozon-hidrojen peroksit, ozon-aktif karbon ve ozon-biyolojik arıtım proseslerinin etkinliği analiz edilmiştir. Elde ettikleri sonuçlarda, tetrasiklinin tam degradasyonu ozon ile 10 dk içerisinde gerçekleşmiştir. Toplam organik karbon ve ortam toksisitesi uzun TC ozonasyon giderim zamanı ile yavaş bir şekilde düştüğü görülmüştür. Çalışma sonucunda birleşik ozon ve aktif çamur sisteminin TC'yi ayrıştırma ve ayrışma ürünlerini yüksek oranda mineralize ettiği görülmüştür.

Oturan ve diğ.'nin (2013) yaptığı çalışmada elektrokimyasal oksidasyon (EO) ve elektro-fenton (EF) olarak adlandırılan elektrokimyasal ileri oksidasyon proseslerini (EAOPs) kullanarak sudan tetrasiklin bileşiğinin giderimini çalışmışlardır. EF ve EO

prosesleri ile tetrasiklinlerin direk veya indirek elektro oksidasyonu üzerine farklı katot (karbon-keçe ve paslanmaz çelik) ve anot materyallerinin (Ti/RuO₂-IrO₂, Pt ve BDD) etkisini ilk kez araştırmışlardır. Yapılan çalışma sonucunda, EO prosesinde katot materyali olarak karbon-keçe kullanımının paslanmaz çelikten daha etkili olduğu bulunmuştur. EO ve EF proseslerinde anot materyali olarak BDD kullanımının daha yüksek oksidasyon/minerilizasyon gücüne sahip olduğu tespit edilmiştir. EO ve/veya EF prosesinin BDD kullanılan anot bölmesinde 100 mg/L TC içeren çözelti 6 st'lik arıtım sonucunda % 98 oranında mineralize olmuştur. Tetrasiklinin oksidatif degradasyonunda test edilen elektrot ve anot/katot konfigürasyonları için reaksiyon kinetikleri araştırılmıştır. Bunun sonucunda, farklı anot/katot konfigürasyonlarının hız sabitlerinin Ti/RuO₂-IrO₂/paslanmaz çelik < Ti/RuO₂-IrO₂/karbon-keçe (EO) < BDD/karbon-keçe (EF) şeklinde sıralandığı bulunmuştur.

Cetecioğlu ve diğ. (2013) anaerobik şartlar altında organik substratın biyodegradasyonu üzerine tetrasiklin bileşiğinin kronik etkisini araştırmışlardır. 5 aydan daha fazla süren zaman aralığında, ardışık kesikli reaktör 1,65-8,5 mg/L'e giderek arttırılan TC konsantrasyonu ile farklı fazlarda çalıştırılmış ve glikoz, nişasta ve uçucu yağ asitleri içeren sentetik substrat karışımı ile beslenmiştir. Anaerobik şartlar altında 8,5 mg/L TC konsantrasyonunun mikrobiyal topluluk üzerine lethal bir etkisi olduğu ve biyogaz üretimi ve substrat kullanımını inhibe ettiği tespit edilmiştir. Daha düşük dozlarda substrat kullanımının etkilenmediği bulunmuş, fakat biyogaz/metan üretiminde % 10-20 oranında azalma olduğu gözlenmiştir. Deneyler sırasında TC veya ara ürünleri biyodegradasyon aracılığıyla kısmen giderilmiştir. Kalıntı/artık organik substrat kompozisyonuna verdiği zararlı etkiler dikkate alındığında mikrobiyal topluluğun metanojenik fraksiyonları ve hetetrofik fermentasyon için TC bileşiğinin uzun vadedeki olumsuz etkisinin oldukça değişken olduğu sonucuna varılmıştır.

Hanay ve diğ.'nin (2013) yaptığı çalışmada, mikro ölçekli sıfır değerlikli demir (mZVI) tarafından tetrasiklin (TC) ve oksitetrasiklinin (OTC) giderim mekanizmaları ve giderim çalışmaları sırasında dönüşüm ürünlerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Tetrasiklin (TC) ve oksitetrasiklinin (OTC) giderim etkinliğini ve adsorpsiyon kinetiklerini değerlendirmek için pH, demir dozu ve reaksiyon sıcaklığı parametreleri ile kesikli deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Elde edilen sonuçlar, pH değerinin tetrasiklin bileşiklerinin her ikisini de gidermede anahtar faktör olduğunu göstermiştir. Tetrasiklin ve oksitetrasiklin bileşiklerinin her ikisi için de optimum pH değerinin 3 olduğu tespit

edilmiştir. Adsorpsiyon kinetikleri psödo ikinci dereceden bir model ile mükemmel bir şekilde analiz edilmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesinin TC için (60 °C) 23,98 mg/g, OTC için ise 34.01 mg/g olduğu Langmuir modeli tarafından belirlenmiştir. Tetrasiklinin ana dönüşüm ürününün 4-epi-tetrasiklin, OTC'nin ise β -Apo-OTC ve α -Apo-OTC olduğu tespit edilmiştir.

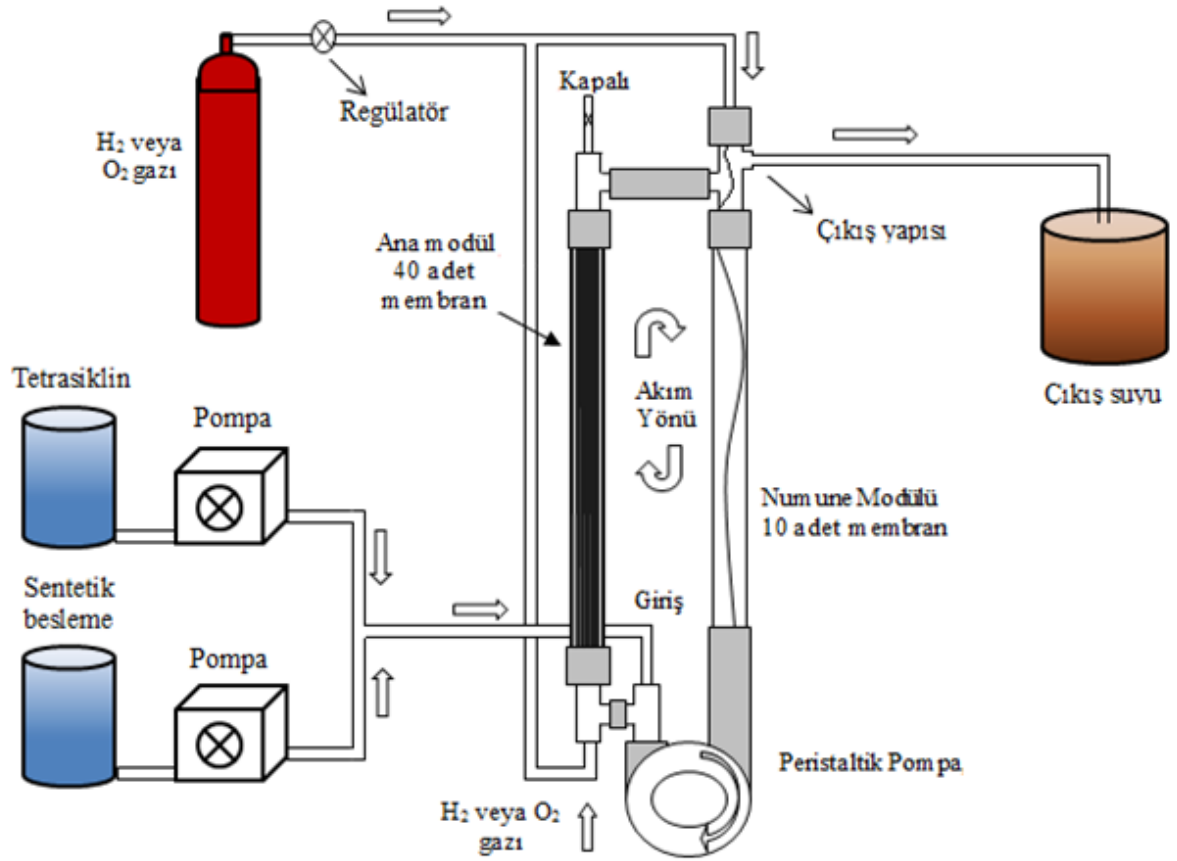
Hanay ve diğ. (2013) nano-ölçekli sıfır değerlikli demir (nZVI) ile tetrasiklin (TC) ve oksitetrasiklinin (OTC) arasındaki etkileşimi, giderim etkinliği ve dönüşüm ürünlerine dayanarak belirlemek için kesikli deneysel çalışmalar yapmışlardır. Deneysel değişkenler olarak pH, nZVI dozajı, temas zamanı, tetrasiklinlerin başlangıç konsantrasyonları ve reaksiyon sıcaklığı gibi yöntemleri kullanmışlardır. Psödo'nun ikinci dereceden modeline göre, denge durumundaki adsorpsiyon kinetiklerine 2 st içinde ulaşmışlardır. Adsorpsiyon davranışının nZVI ve tetrasiklinler arasındaki elektrostatik çekim nedeniyle TC türüne bakılmaksızın pH değerine bağlı olduğunu belirtmişlerdir. TC'nin adsorpsiyon kapasitesinin OTC'den daha fazla olduğu tespit edilmiştir. LC/MS/MS sonuçlarına göre ana dönüşüm ürünü TC için 4-epi-tetrasiklin olarak belirlenirken OTC için dikkate değer bir sonuç elde edilmemiştir. Diğer taraftan desorpsiyon çalışmaları nZVI'ın sadece ana bileşiklere değil aynı zamanda dönüşüm ürünlerine de absorbe edildiğini göstermiştir. Elde edilen sonuçlar nZVI yüzeyinin kullanılması ile TC ve OTC'nin giderim mekanizmalarını belirlemek için adsorpsiyon prosesinin degradasyon proseslerinden nispeten daha etkin olduğunu göstermiştir.

3. MATERYAL VE METOT

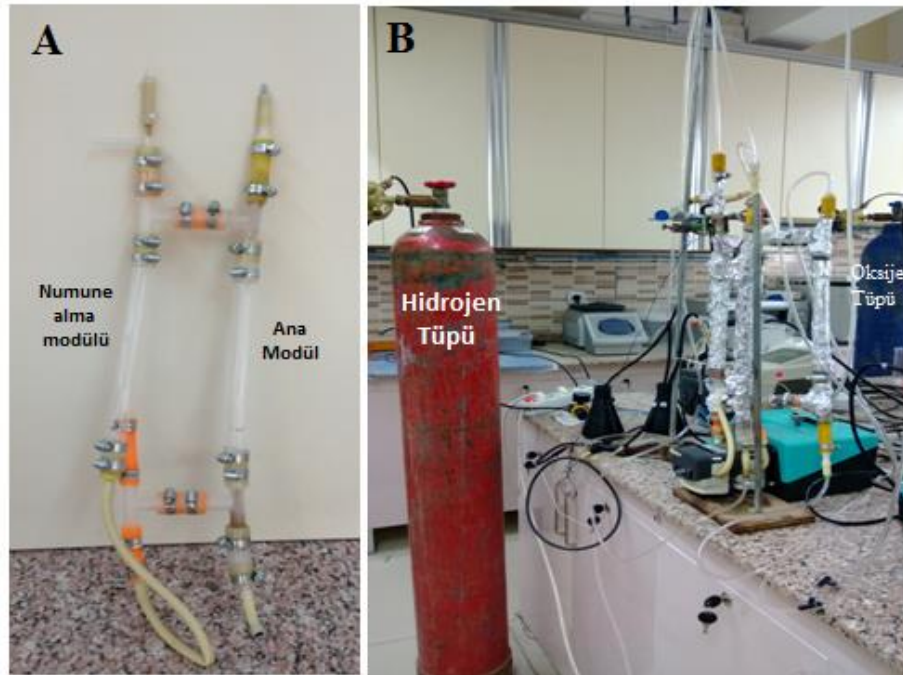
Yapılan tez çalışmasında toplam iki adet membran biyofilm reaktörü (MBfR) kullanılmıştır. Bu reaktörlerden birincisinde H_2 elektron verici, diğerinde ise O_2 elektron alıcı olarak kullanılıp antibiyotik giderimi araştırılmıştır.

3.1. Membran Biyofilm Reaktörü

Çalışmada kullanılan membran biyofilm reaktörleri birbirine sirkülasyon pompası ile bağlı iki adet membran kolonundan oluşmaktadır. Bu kolonlardan birisi ana modül, diğeri ise numune alma modülüdür (Şekil 3.1 ve 3.2). Ana membran kolonu, cam tüp içerisinde 40 adet hidrofobik hollow fiber gaz transfer membranı içermektedir. Biyofilm numunesi almak için kullanılan numune alma kolonu ise 10 adet hidrofobik gaz transfer membranı içermektedir. Membran biyofilm reaktör ana modülünün fiziksel özellikleri Tablo 3.1’de verilmiştir. Kullanılan MBfR reaktörlerinden birinde biyolojik indirgenme mekanizmasını anlamak için elektron verici olarak H_2 , birincil elektron alıcı olarak nitrat ve ikincil elektron alıcı olarak tetrasiklin kullanılmıştır. Diğer MBfR reaktöründe ise tetrasiklinlerin oksidasyon mekanizmasını anlamak için birinci elektron verici amonyum ve ikinci elektron verici olarak tetrasiklin kullanılırken elektron alıcı olarak O_2 gazı kullanılmıştır.



Şekil 3.1. Sirkülasyonlu O_2 ve H_2 esaslı membran biyofilm reaktör konfigürasyonu



Şekil 3.2. Kullanılan reaktörlerin ana ve numune alma modülleri (A), Çalışır durumdaki H_2 ve O_2 esaslı membran biyofilm reaktör düzenekleri (B).

Tablo 3.1. H₂ ve O₂ esaslı membran biyofilm reaktör modüllerinin fiziksel özellikleri

Özellikleri	Değerleri
Tüp uzunluğu, cm	22
Tüp çapı, mm	17
Fiber dış çapı, µm	605
Ana modül fiber sayısı, adet	40
Numune alma modülü fiber sayısı, adet	10
Fiber aktif uzunluğu, cm	28
Tek fiber yüzey alanı, cm ²	5,32
Toplam fiber yüzey alanı, cm ²	265
Geri devir hızı	100-150.Q
Hacim, ml	150 ml

3.2. Reaktörlerin İşletime Alınması

H₂-MBfR reaktörü 2 psi H₂ basıncı, 10 st hidrolik bekletme süresi ve 150 (Q) oranındaki sirkülasyon hızında çalıştırılmaya başlanmıştır. Aynı şekilde O₂-MBfR reaktörü 2 psi O₂ basıncı altında, 10 st hidrolik bekletme süresinde ve 150(Q) oranındaki sirkülasyon hızında çalıştırılmaya başlanmıştır. Bir haftalık ölü şartlarda çalıştırılıp gaz ile şartlandırması sağlandıktan sonra, H₂-MBfR çöktürülmüş anaerobik çamurun üst sıvısıyla aşılınmış, O₂-MBfR reaktörü ise evsel atıksu arıtma tesisinden alınan çöktürülmüş aktif çamurun üst sıvısıyla aşılınmıştır. Hidrojenli ve oksijenli MBfR’da hidrofobik membran üzerinde biyofilm gelişmeye başlayınca reaktörlere tetrasiklin beslemesi yapılmıştır. Reaktörleri ışıktan korumak için alüminyum folyo kullanılmıştır.

O₂-MBfR’nde nitrifikasyon yapan mikroorganizmaların gelişmesi ve nitrifikasyon; belirli bir düzeye ulaştığında mikroorganizmaların tetrasiklinlere adaptasyonunu sağlamak için 300 ml hacimli cam reaktör kesikli olarak işletilmiştir (Şekil 3.3). Nitrifikasyon mikroorganizmaları için gerekli oksijen miktarını sağlamak amacıyla hava pompası kullanılmıştır. Yeterli karışımı elde etmek için 150-300 rpm’de manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Reaktörde kullanılan 300 ml’lik besleme suyu 2,6 g NaHPO₄.7H₂O, 0,5 g KH₂PO₄, 0,03 g MgSO₄.7H₂O, 0,27 g NH₄Cl, 0,3 g NaHCO₃ ve 0,2 ml eser çözüldüden hazırlanmıştır. Atık su arıtma tesisinden temin edilen aktif çamurdan 10 ml alınmış ve bileşimi verilen sentetik besleme suyu ilave edilerek 300 ml çalışma hacmine sahip cam

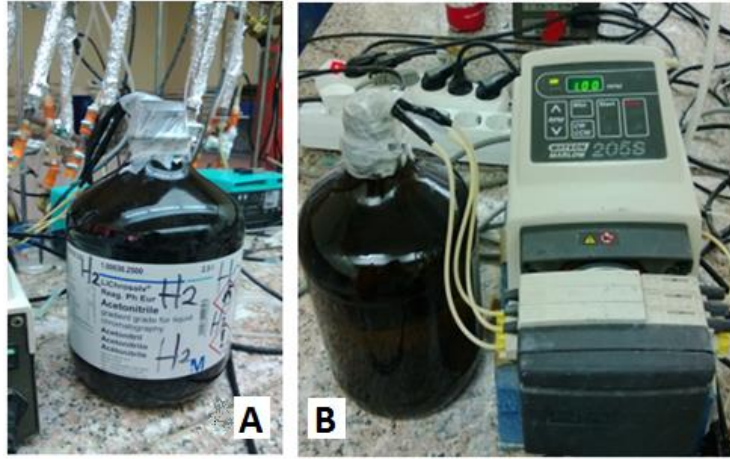
reaktörde işleme alınmıştır. Reaktöre 2 gün arayla sentetik atıksu beslemesi yapılarak reaktörün çökeltmeden sonraki sıvı kısmı olabildiğince alınmıştır.



Şekil 3.3. Kesikli reaktörün şematik gösterimi

3.3. Sentetik Besleme Sularının Hazırlanması

H₂ esaslı membran biyofilm reaktörü nitrat ve tetrasiklin içerikli sentetik su ile beslenirken, O₂ esaslı membran biyofilm reaktörü amonyum ve tetrasiklin içerikli sentetik su ile beslenmiştir. Reaktör besleme suları distile su kullanılarak hazırlanmıştır. Besleme suları hazırlandıktan sonra 2,5 L'lik ışık geçirmeyen cam şişeye konulmuş ve Watson Marlow 205S marka peristaltik pompa ile reaktörlere iletilmiştir (Şekil 3.4). Hazırlanan temel sentetik giriş suyu bileşimleri Tablo 3.2 ve 3.3'de verilmiştir. Tablo 3.4'te ise eser mineral çözelti bileşimi verilmiştir. Tetrasiklin bileşiği temel besleme suyundan ayrı olarak günlük hazırlanıp diğer bir peristaltik pompa ile reaktör girişinde karıştırıldıktan sonra reaktörlere verilmiştir.



Şekil 3.4. Besleme sularının hazırlandığı 2,5 L'lik ışık geçirmeyen cam şişe (A), H₂ ve O₂ sistemlerinde kullanılan Watson Marlow 205S marka peristaltik pompa (B).

Tablo 3.2. H₂ esaslı MBfR sentetik besleme suyu bileşimi

Kimyasal	Miktarı
NaNO ₃ , g/L	0,244
NaHCO ₃ , g/L	0,252
KH ₂ PO ₄ , g/L	0,256
Na ₂ HPO ₄ .12H ₂ O, g/L	2,2
MgSO ₄ .7H ₂ O, g/L	0,4
CaCl ₂ .2H ₂ O, g/L	0,002
FeSO ₄ .7H ₂ O, g/L	0,002
Eser mineral çözeltisi, mL	2

Tablo 3.3. O₂ esaslı MBfR sentetik suyu bileşimi

Kimyasal	Miktarı
(NH ₄) ₂ SO ₄ , g/L	0,190
NaHCO ₃ , g/L	0,5
KH ₂ PO ₄ , g/L	0,34
Na ₂ HPO ₄ .12H ₂ O, g/L	0,895
MgSO ₄ .7H ₂ O, g/L	0,1
CH ₃ COONa.3H ₂ O, g/L	0,046
Eser mineral çözeltisi, mL	2

Tablo 3.4. Eser Mineral Çözelti Bileşimi

Kimyasal	Miktar (mg/L)
ZnSO ₄ .7H ₂ O	100
MnCl ₂ .4H ₂ O	30
H ₃ BO ₃	300
CoCl ₂ .6H ₂ O	200
CuCl ₂ .2H ₂ O	10
NiCl ₂ .6H ₂ O	10
NaSeO ₃	30

3.4. Sentetik Tetrasiklin Çözeltisinin Hazırlanması

Tetrasiklin bileşiği temel besleme suyundan ayrı olarak günlük hazırlanıp peristaltik pompa ile reaktör girişinde karıştırıldıktan sonra reaktörlere verilmiştir. Tetrasiklin stok çözeltisi tetrasiklin hidroklorit kimyasalı kullanılarak distile su ile hazırlanmıştır. 0,022 g tetrasiklin hidroklorit kimyasalı hassas terazide tartıldıktan sonra 1 L'lik balon joje içerisinde çözülüp distile su ile 1 L'ye tamamlanmıştır. Tetrasiklin stok çözeltisi günlük olarak hazırlanıp reaktörlere verilmiştir.

3.5. İşletme Şartları

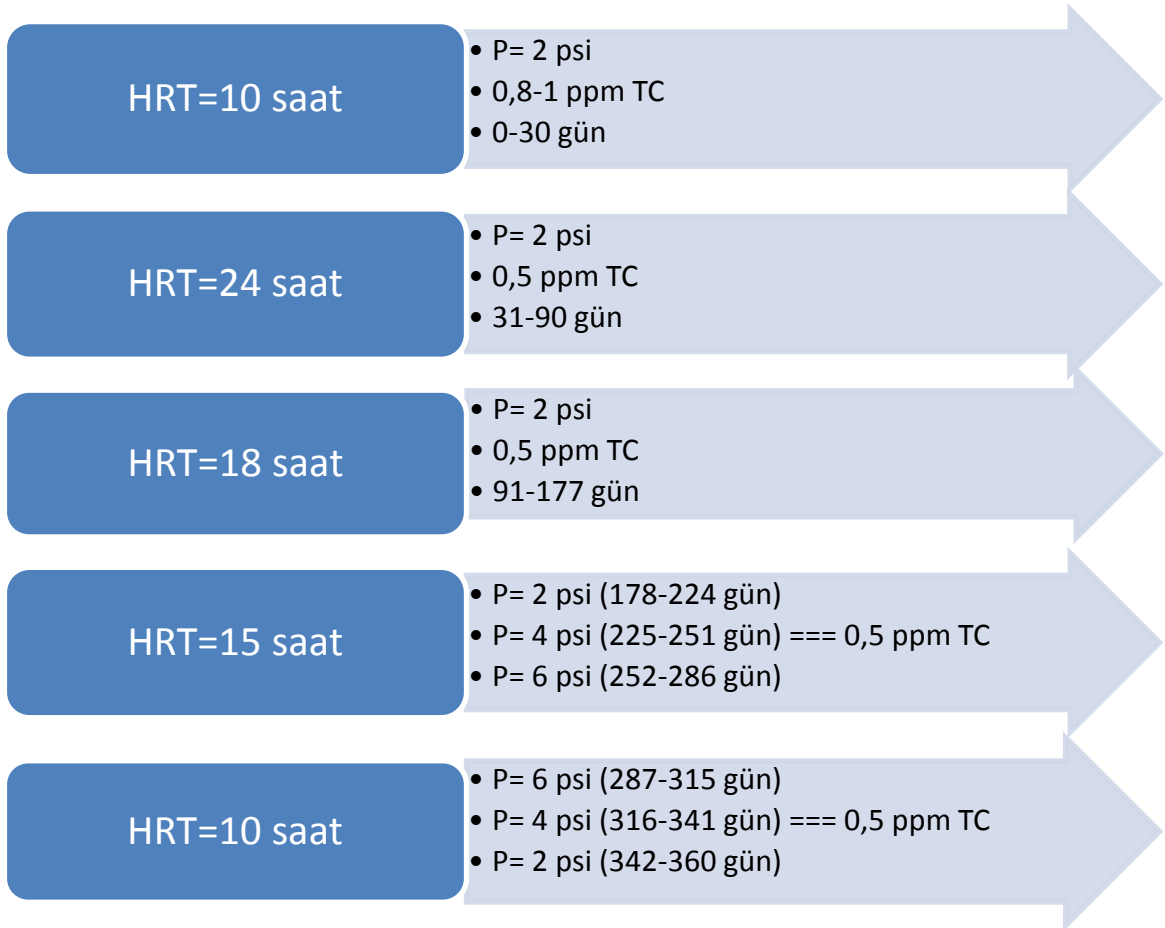
Biyolojik indirgenme mekanizmasını anlamak için H₂ esaslı membran biyofilm reaktöründe elektron verici olarak H₂, birincil elektron alıcı nitrat, ikincil elektron alıcı olarak ise tetrasiklin kullanılmaktadır. Gaz fazında hidrojen gazı kullanılırken, sıvı besleme fazında nitrat kullanılmıştır. Reaktöre giren nitrat konsantrasyonu yaklaşık olarak 20–25 mg/L seviyelerindedir. H₂ esaslı membran biyofilm reaktöründe uygulanan işletim şartları Tablo 3.5'de verilmiştir.

H₂ esaslı MBfR ilk başta 10 st hidrolik bekletme süresinde çalıştırılmış, daha sonra reaktörde nitrit birikimi gözlenmesinden dolayı HRT değeri 24 st'e yükseltilmiştir. Reaktörler 3 ay boyunca 24 st HRT değerinde çalıştırılmıştır. 3 ay sonra HRT değeri 18 st'e düşürülmüştür. İşletim sürecinin 6. ayında HRT değeri 15 st'e düşürülmüş ve reaktörler 3,5 ay boyunca bu HRT değerinde çalıştırılmıştır. Bu periyotta, farklı H₂ basınçlarının etkisi araştırılmıştır. Bu işletim periyodunda denitrifikasyon verimi ve

tetrasiklin (TC) biyoindirgenmesi izlenmiştir. İşletim sürecinin 287. günü HRT değeri 10 st'e düşürülmüş ve farklı H₂ basınçlarının etkisi araştırılmıştır. Hidrojene dayalı MBfR'nün işletim süreci Şekil 3.5'te görülmektedir.

Tablo 3.5. H₂ esaslı membran biyofilm reaktöründe işletme şartları

H ₂ Basıncı	pH	Ortam Sıcaklığı (°C)	Son Ürün
2 psi	7 – 8,5	25	TC, N ₂ , NH ₄ ⁺ , NO ₂
4 psi			
6 psi			



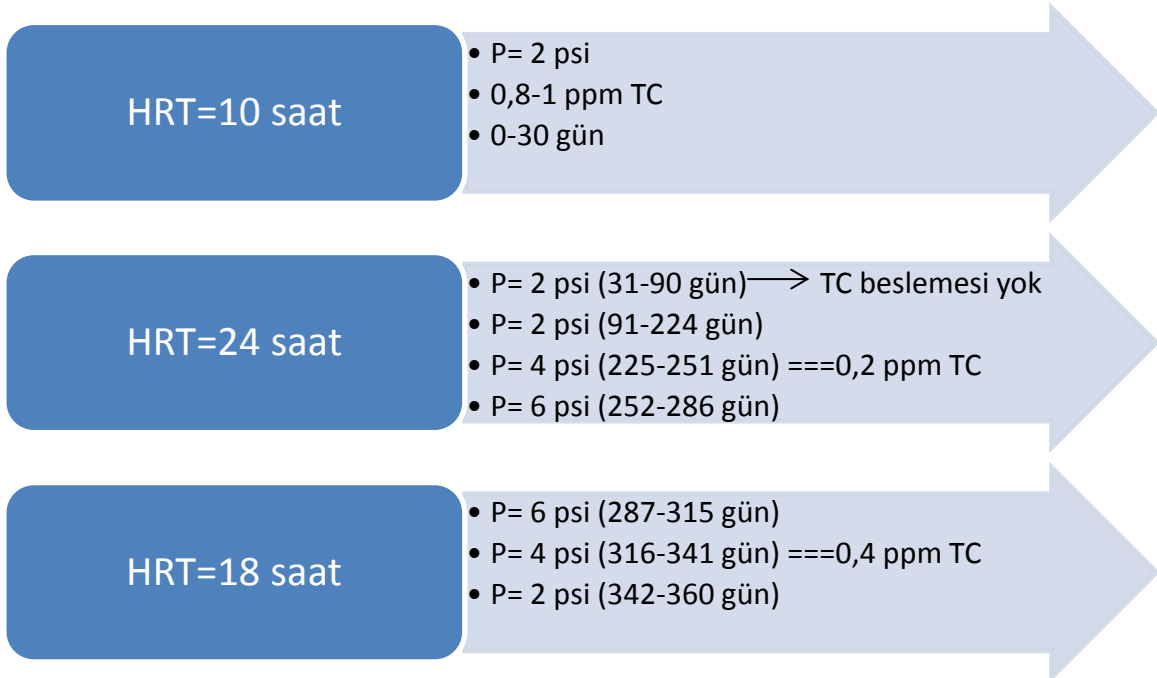
Şekil 3.5. H₂-MBfR işletim süreci

Oksijen esaslı membran biyofilm reaktöründe oksidasyon mekanizmasını anlamak için elektron alıcı olarak O₂ kullanılırken, birincil elektron verici olarak amonyum, ikincil

elektron verici olarak ise TC bileşiği kullanılmıştır. Oksijen esaslı membran biyofilm reaktöründeki işletim şartları Tablo 3.6’da verilmiştir. O₂-MBfR reaktörü başlangıçta 10 st hidrolik bekletme süresinde çalıştırılmıştır (ilk 30 gün). Fakat herhangi bir nitrifikasyon belirtisi gözlenmediğinden dolayı işletim şartları değiştirilmiş ve HRT değeri 24 st’e yükseltilmiştir. Reaktör, 255 gün boyunca 24 st HRT değerinde çalıştırılmıştır. Bu süreçte farklı O₂ basınçlarının etkisi araştırılmıştır. 287. işletim günü HRT değeri 18 st’e düşürülmüştür. 73 gün süren bu işletim periyodunda farklı O₂ basınçlarının etkisi araştırılmıştır. Oksijene dayalı MBfR’nün işletim süreci Şekil 3.6’da görülmektedir. İlk etapta giriş TC konsantrasyonu 0,8-1 ppm aralığında tutulduğunda, nitrifikasyon verimi gözlenmediğinden giriş TC konsantrasyonu 0,2 ve 0,4 ppm’e düşürülmüştür.

Tablo 3.6. O₂ esaslı membran biyofilm reaktöründe işletme şartları

O ₂ Basıncı	pH	Ortam Sıcaklığı (°C)	Son Ürün
2 psi			
4 psi	6,5-7,5	25	TC, NO ₃ , NO ₂
6 psi			



Şekil 3.6. O₂-MBfR işletim süreci

3.6. Analizler

Analiz yapmak için membran biyofilm reaktörünün girişinden anlık olarak numune alınırken, reaktör çıkışından 2 st'lik kompozit numuneler alınmıştır. Alınan bu numunelerde tetrasiklin (TC), pH, amonyum azotu (NH_4^+ -N), nitrit azotu (NO_2^- -N) ve nitrat azotu (NO_3^- -N) analizleri yapılmıştır.

3.6.1. Amonyum Azotu (NH_4^+ -N) Tayini

Amonyum azotu tayini, ölçüm aralığı 2-150 mg/L $\text{NH}_4 - \text{N}$ olan Merck test kitleri kullanılarak Merck Spectroquant Nova 60 cihazı ile belirlenmiştir.

3.6.2. Nitrit Azotu (NO_2^- -N) Tayini

Nitrit azotu tayini, ölçüm aralığı 0.002-1 mg/L $\text{NO}_2 - \text{N}$ olan Merck test kitleri kullanılarak Merck Spectroquant Nova 60 cihazı ile belirlenmiştir.

3.6.3. Nitrat Azotu (NO_3^- -N) Tayini

Nitrat azotu tayini, ölçüm aralığı 0,1-25 mg/L $\text{NO}_3 - \text{N}$ olan Merck test kitleri kullanılarak Merck Spectroquant Nova 60 cihazı ile belirlenmiştir.

3.6.4. pH

pH değerleri, Thermo Scientec marka pH metre ile ölçülmüştür.

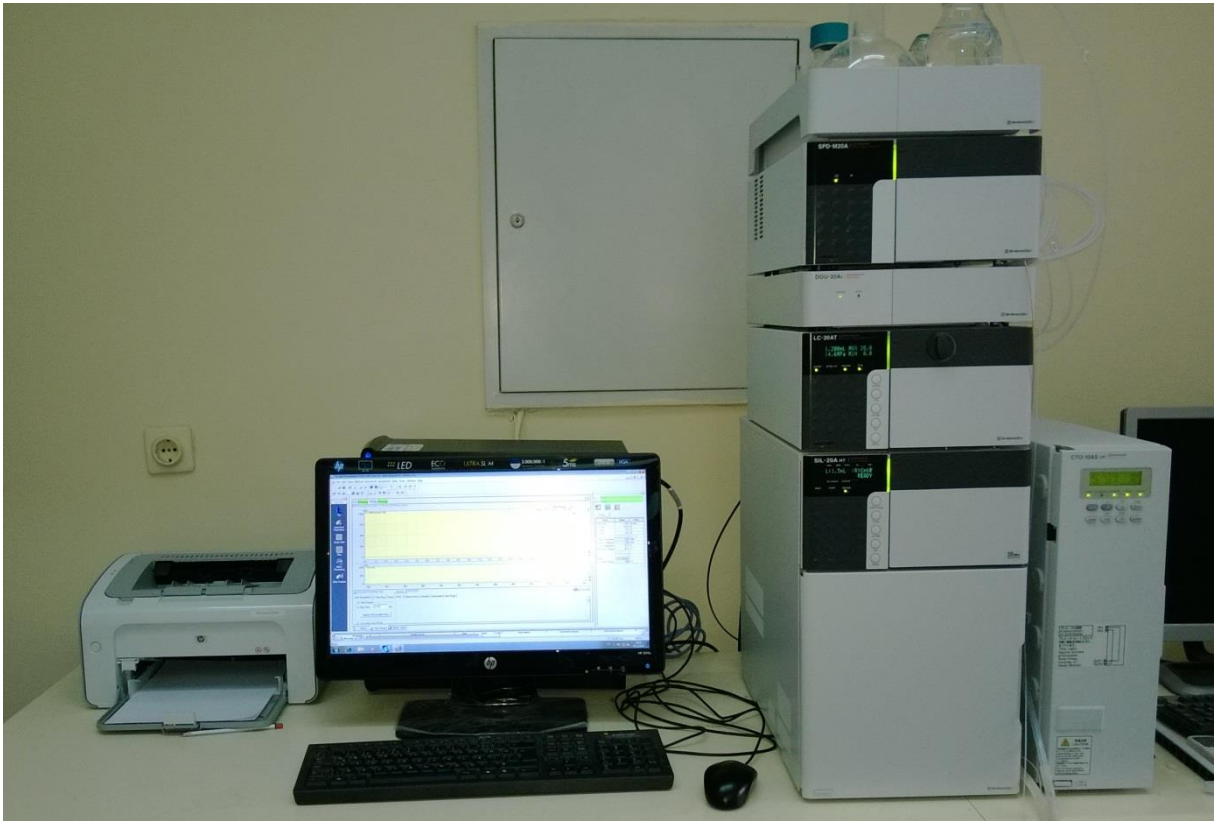
3.6.5. HPLC İle Yapılan Analizler

TC analizleri Shimadzu marka yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) ile belirlenmiştir (Şekil 3.7). Mobil faz olarak pH'sı 2,45-2,55 aralığında olan 20 mM $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ ile yeterli saflıkta asetonitril karışımı kullanılmıştır. Akış hızı 1,2 ml/dk, enjeksiyon hacmi ise 100 μL olarak ayarlanmıştır. Tetrasiklin için alıkonma süresi 3,90 dk olarak belirlenmiştir. Analiz şartları aşağıda verildiği gibidir (Tablo 3.7). Şekil 3.8'de TC

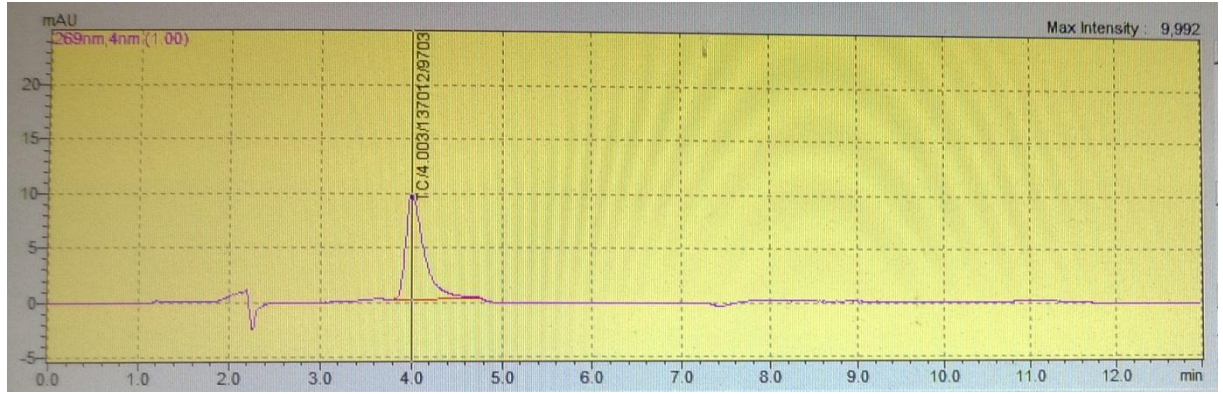
bileşiğine ait kromotogram görülmektedir.

Tablo 3.7. HPLC Cihazı Analiz Şartları

Özellik	Değer
Akış hızı	1,2 mL/dk
Max. Basınç limiti	20 mPa
Dedeksiyon	269 nm
mFA	20 mM (NH ₄)H ₂ PO ₄ (pH: 2,45-2,55)
mFB	HPLC saflığında asetonitril
Kolon	Restek Allure Biph 150x4,6 mm
Kolon sıcaklığı	25 °C
Analiz süresi	3,90 dk



Şekil 3.7. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC)



Şekil 3.8. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografi (HPLC)'de tetrasiklin (TC) kromatogramı

3.6.6. LC/MS/MS İle Yapılan Analizler

HPLC cihazının dedeksiyon limitinin altında kalan konsantrasyonları tayin etmek ve TC ara ürünlerinin belirlenmesi amacıyla *Shimadzu* marka LC/MS/MS cihazı kullanılmıştır (Şekil 3.9). Tayin edilen TC ara ürünleri; anhidro-tetrasiklin (ATC), 4-epi-tetrasiklin (ETC) ve 4-epi-anhidrotetrasiklin (EATC)'dir. LC/MS/MS cihazında geliştirilen metot Tablo 3.8'de verilmiştir.

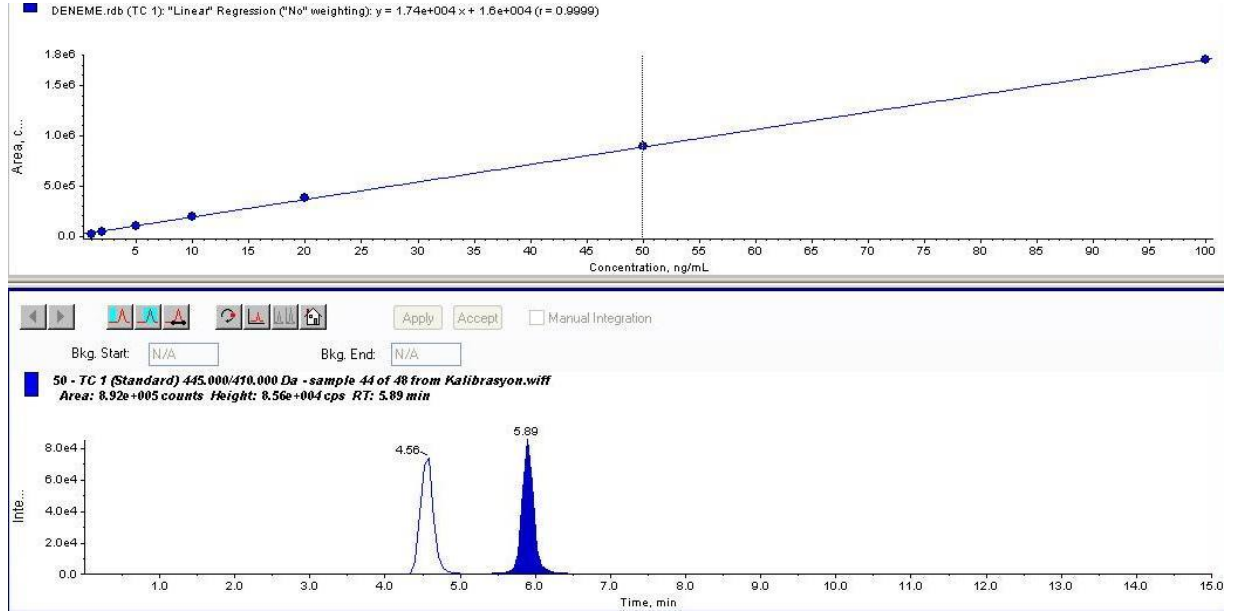
Tetrasiklin ile ETC'nin moleküler ağırlığı aynı olduğundan bu iki bileşik LC/MS/MS cihazında aynı anda gözlenmiştir (Şekil 3.10 ve 3.11). EATC ile ATC bileşiğininde moleküler ağırlığı aynı olduğundan bu iki bileşik de aynı anda gözlenmiştir (Şekil 3.12 ve 3.13).

Tablo 3.8. LC/MS/MS cihazında metot şartları

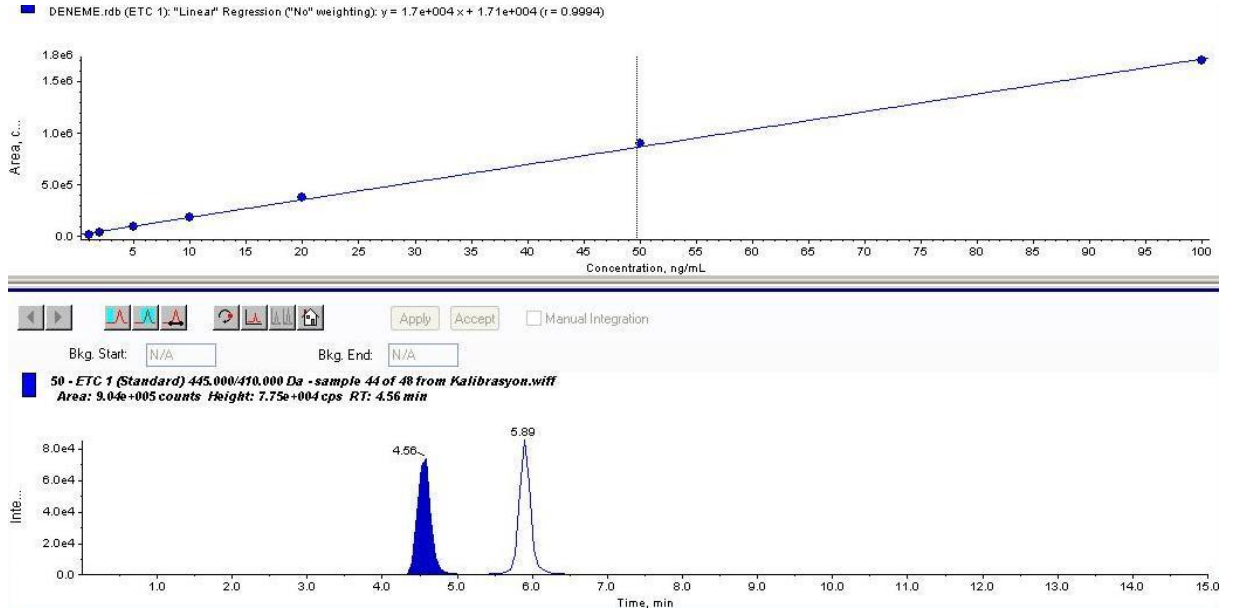
Özellik	Değer
Mobil Faz A	Su + % 0,1'lik formik asit
Mobil Faz B	Metanol + % 0,1'lik formik asit
Akış Hızı	0,2 mL/dk
Enjeksiyon Süresi	15 dk
Enjeksiyon Hacmi	1000 µl
Kolon Sıcaklığı	40 °C
Kolon Tipi	Venusil XBP C18



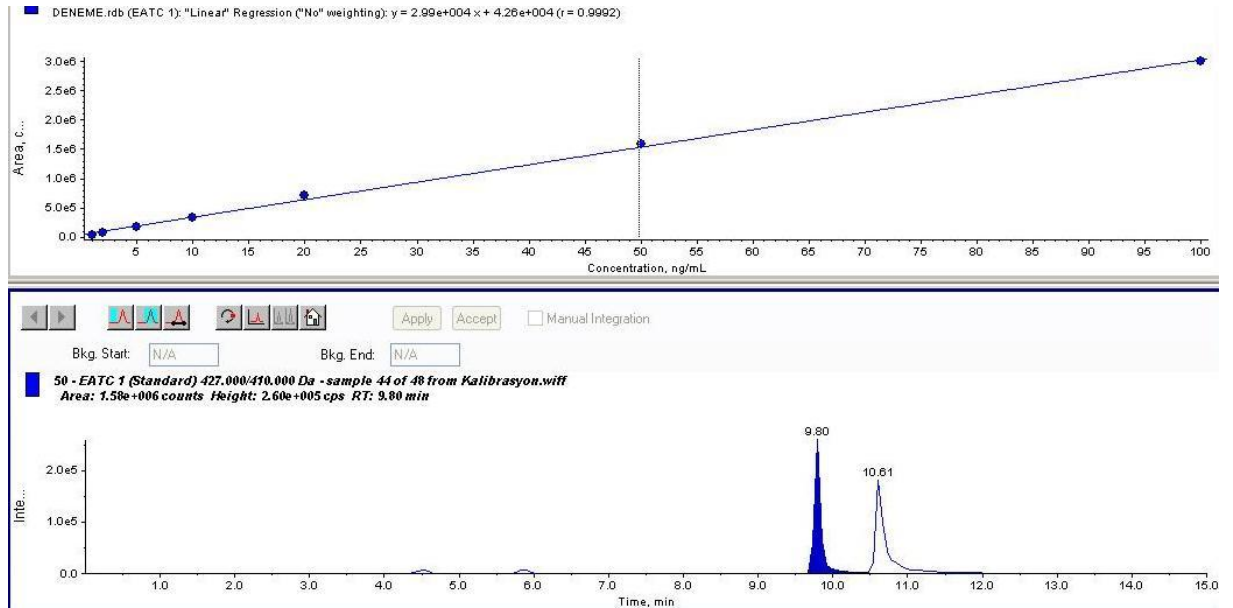
Şekil 3.9. LC/MS/MS Cihazı



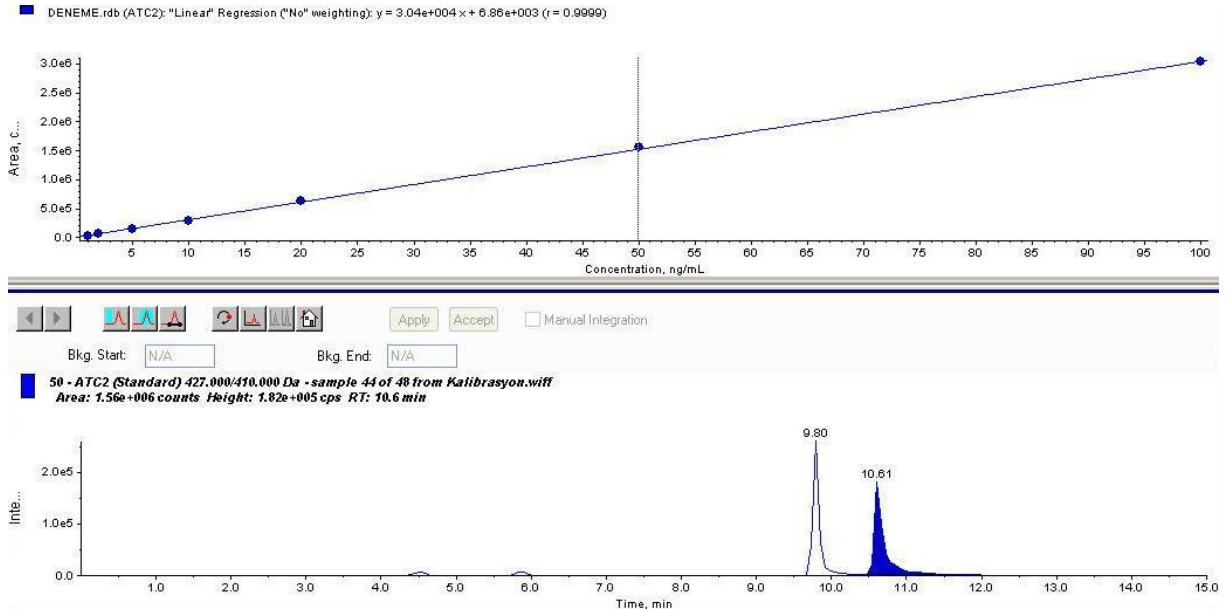
Şekil 3.10. LC/MS/MS'de TC kromatogramı



Şekil 3.11. LC/MS/MS’de ETC kromotogramı



Şekil 3.12. LC/MS/MS’de EATC kromotogramı



Şekil 3.13. LC/MS/MS’de ATC kromatogramı

3.6.7. Kirletici Akısı Hesabı

Akı, birim zamanda membranın birim alanından geçen akım miktarıdır. Her bir hedef parametre için yüzey yükü (S_L) aşağıdaki formülle hesaplanmıştır.

$$S_L = (Q \cdot S_0) / A \quad (3.1)$$

Yüzey yükü akıya eşit olduğunda, tam bir giderim meydana gelmektedir. Bu yüzden, sistem performansı akı ve yüzey yükü değerleri kıyaslanarak kolaylıkla belirlenmektedir. Her bir kirletici akısı, biyofilm aracılığıyla hedef kirleticuyu uzaklaştırma kapasitesi hakkında nicel bir bilgi verir. Aşağıdaki denklem TC ve nitrat akı hesabında kullanılan formülü göstermektedir

$$J_s = [Q \cdot (S_0 - S)] / A \quad (3.2)$$

Burada;

J_s = Biyofilm içindeki hedef parametrenin akısı ($\text{mg}/\text{m}^2\text{-gün}$),

Q = Giriş akış hızı ($\text{L}/\text{gün}$),

S_0 = Hedef parametrenin giriş konsantrasyonu ($\text{mg}/\text{L} = \text{g}/\text{m}^3$),

S = Hedef parametrenin çıkış konsantrasyonu ($\text{mg}/\text{L} = \text{g}/\text{m}^3$),

A = Membran ve biyofilm yüzey alanı (m^2).

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Yapılan çalışmanın ilk aylarında biyofilm oluşumu sağlanmıştır. Daha sonra membran fiberlerin üzerinde tutulu konumda bulunan biyofilmin antibiyotiklere adaptasyonu sağlanmıştır.

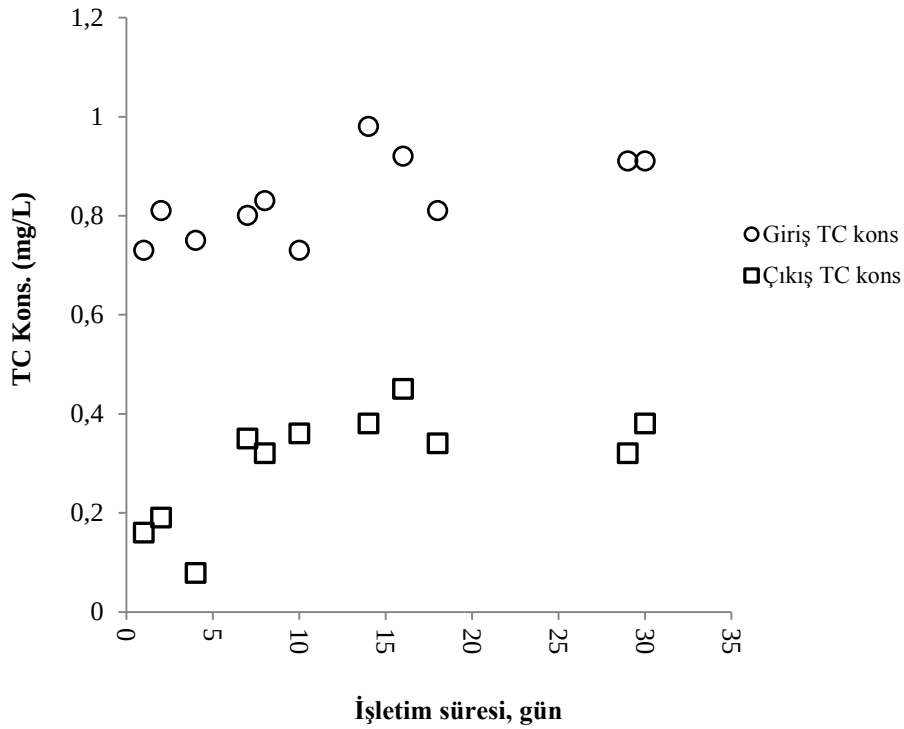
Hidrojen esaslı membran biyofilm reaktörlerinde (H_2 -MBfR) elektron verici olarak H_2 gazı kullanılmış ve biyofilm oluşumu sağlanmıştır. H_2 -MBfR reaktörlerinde nitrat içerikli sentetik besleme suyu ile ötotrofik denitrifikasyon şartları oluşturularak TC giderimi araştırılmıştır. H_2 -MBfR'de membran biyofilmin üzerinde konumlanan biyofilmin denitrifikasyon bakterileri olup olmadığı araştırılmıştır. Bunun için, H_2 -MBfR'de nitrat indirgenmesi takip edilmiştir. Ötotrofik denitrifikasyon şartları oluşturulup nitrat indirgenmesi sağlandıktan sonra aklimasyon çalışmaları yapılmıştır. Bu sebeple, sentetik TC kimyasalı istenen konsantrasyonlarda günlük olarak hazırlanıp peristaltik pompa vasıtasıyla reaktör girişinde karıştırıldıktan sonra reaktörlere verilmiştir. İşletim süreci boyunca reaktör; farklı HRT, H_2 basıncı ve TC konsantrasyonlarında çalıştırılmış ve her bir çalıştırma periyodunun denitrifikasyon ve TC giderim verimi üzerindeki etkisi araştırılmıştır.

Oksijen esaslı membran biyofilm reaktörlerinde (O_2 -MBfR) aerobik biyofilm tabakası oluşturmak için elektron alıcı olarak O_2 gazı kullanılmıştır. O_2 -MBfR'nde TC bileşiğinin biyolojik oksidasyon mekanizmasını anlamak için ötotrofik nitrifikasyon şartları oluşturulmuştur. Bu şartları oluşturabilmek için amonyum içeren sentetik besleme suyu reaktörlere beslenmiştir. O_2 -MBfR'nde nitrifikasyon oluşumundan sonra aklimasyon çalışması yapılmıştır. Bu sebeple, sentetik TC kimyasalı istenen konsantrasyonlarda günlük olarak hazırlanıp peristaltik pompa vasıtasıyla reaktör girişinde karıştırıldıktan sonra reaktörlere verilmiştir. İşletim süreci boyunca reaktör; farklı HRT, O_2 basıncı ve TC konsantrasyonlarında çalıştırılmış ve her bir çalıştırma periyodunun nitrifikasyon ve TC giderim verimi üzerindeki etkisi araştırılmıştır.

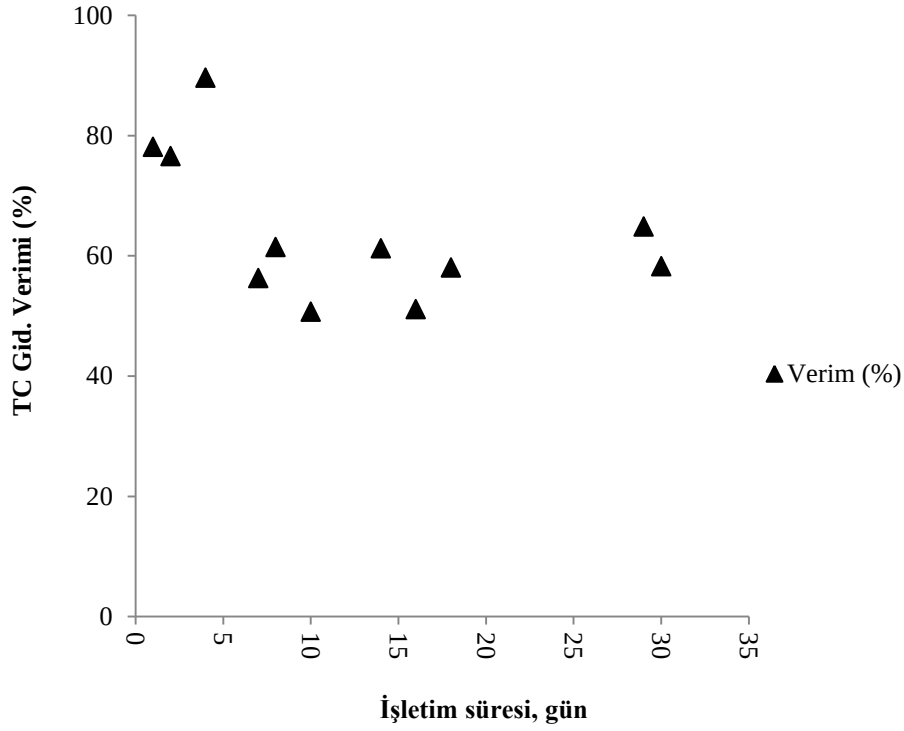
4.1. Hidrojen Esaslı Membran Biyofilm Reaktör (H_2 -MBfR) Sonuçları

Yapılan çalışmada; giriş nitrat konsantrasyonu çalışma boyunca yaklaşık olarak 20-25 mg/L aralığında, pH değeri ise 7-8,5 aralığında tutulmuştur. Reaktör pH değerindeki tutarsızlıklar gerektiğinde tampon çözelti ilavesiyle giderilmiştir. İlk 1 aylık periyotta

aklimasyon çalışmaları yapılmış ve H₂-MBfR; 2 psi H₂ basıncı, 0,8-1 mg/L TC konsantrasyonu ve 10 st hidrolik bekleme süresinde işletilmiştir. Bu işletim periyodunda çıkış suyu nitrat konsantrasyonu 5 mg/L değerine kadar düşmüştür. Ancak reaktörde nitrit birikimi gözlenmiştir. Bu süreçte biyofilm oluşumu devam etmiş, denitrifikasyon verimi ise düşük değerlerde seyretmiştir. Şekil 4.1 TC indirgenmesinin olduğu H₂-MBfR giriş ve çıkışındaki TC konsantrasyonunu göstermektedir. Bu işletim periyodunda, ortalama olarak % 60 düzeyinde TC giderimi gerçekleşmiştir (Şekil 4.2).

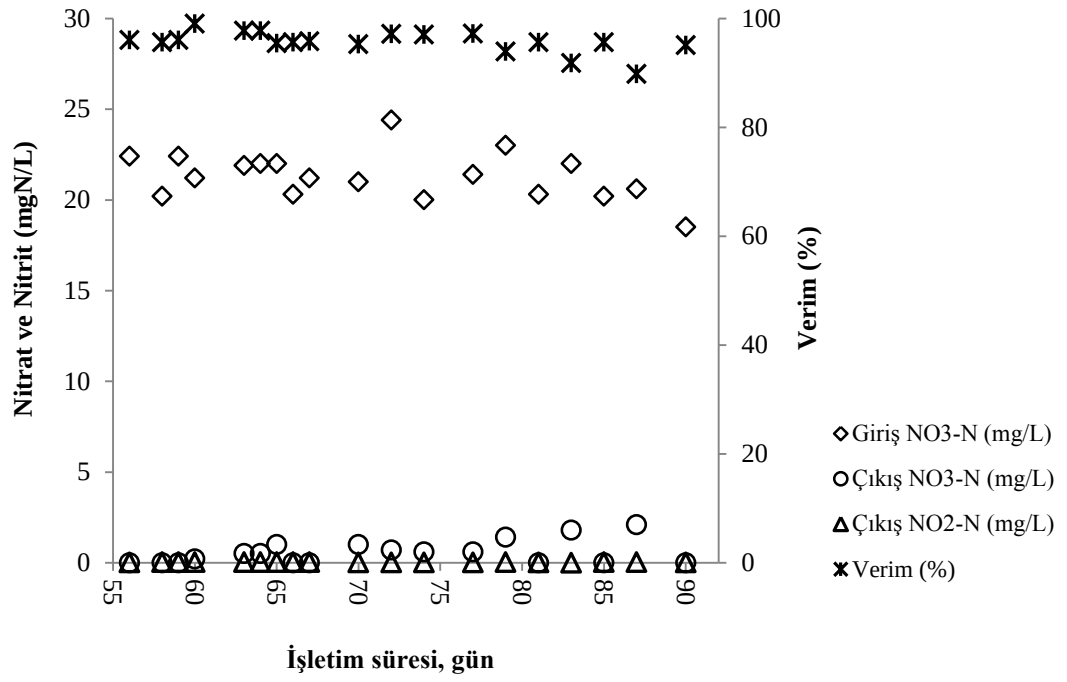


Şekil 4.1. Reaktör giriş ve çıkışında tetrasiklin değişimi (HRT= 10 st, P= 2 psi, TC Konsantrasyonu= 0,8-1 ppm)

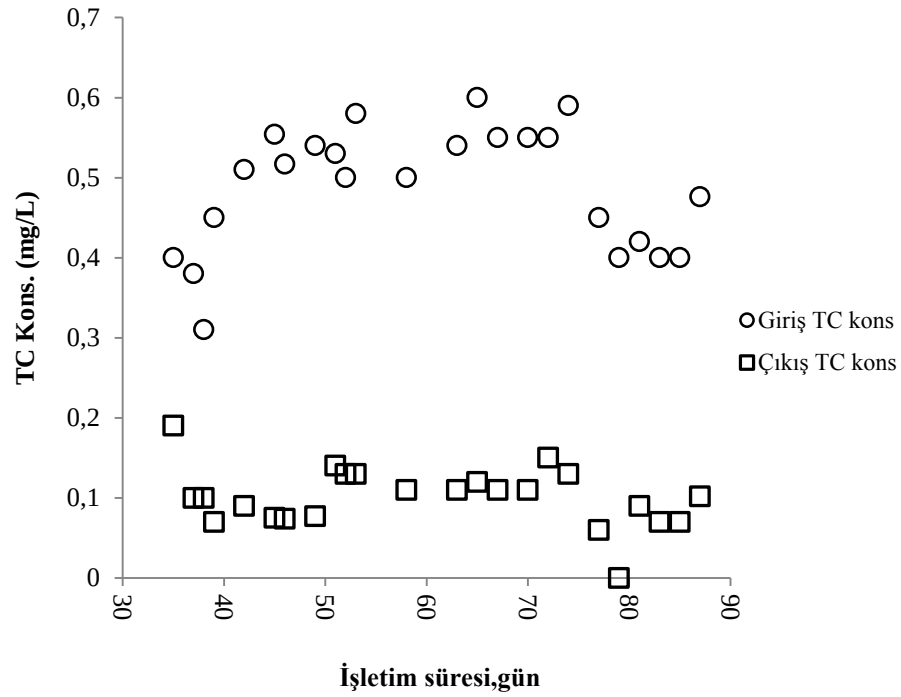


Şekil 4.2. H₂-MBfR’de tetrasiklin giderim verimi (HRT= 10 st, P= 2 psi, TC Konsantrasyonu= 0,8-1 ppm)

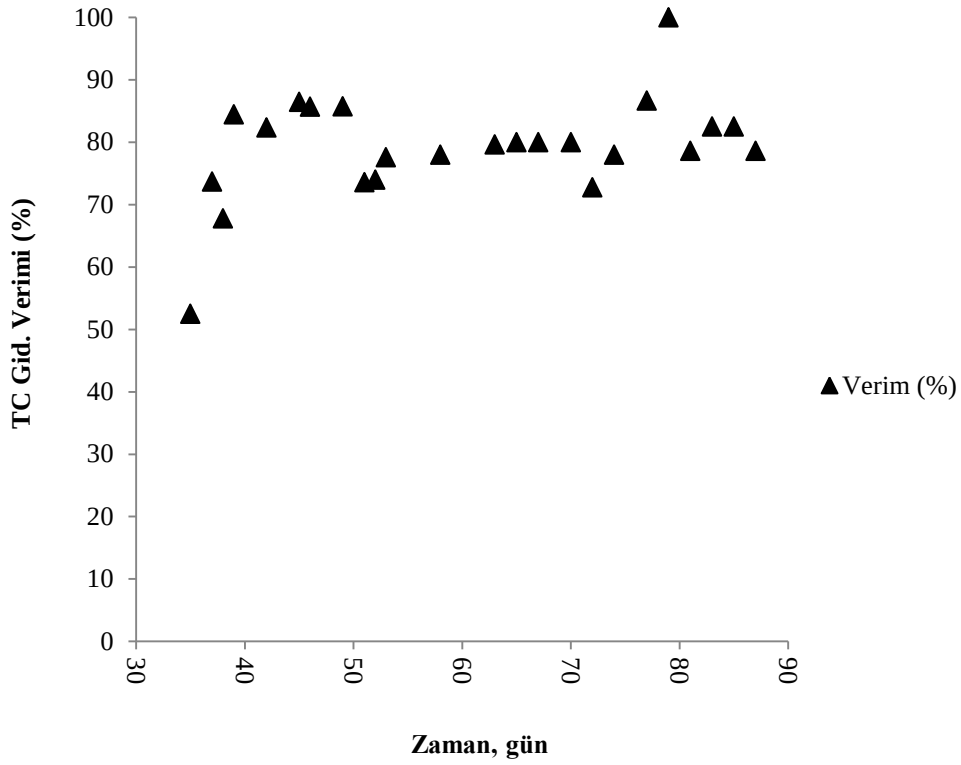
Çıkış suyundaki nitrit konsantrasyonu 6 mg/L’ye ulaştığında, reaktörün hidrolik bekletme süresi değiştirilerek 24 st’e yükseltilmiştir. Bununla birlikte ortalama giriş TC konsantrasyonu, 0,5 mg/L’ye düşürülmüştür. Bu şartlarda 2 ay çalışmaya devam edilmiştir. 2 aylık işletim periyodu boyunca aklimasyon çalışmaları devam etmiş ve H₂-MBfR, hidrolik bekletme süresi 24 st, H₂ basıncı ise 2 psi’da tutularak kararlı bir biyofilm oluşumu sağlanmıştır. Şekil 4.3, bu süreç için reaktördeki nitrat, nitrit ve denitrifikasyon verim değişimlerini göstermektedir. HRT değeri 24 st’e yükseltildikten sonra, reaktör çıkış suyundaki nitrat ve nitrit konsantrasyonlarında düşüş gözlenmiştir. Şekil 4.3’den görüldüğü üzere, H₂-MBfR’nde HRT’nin 24 st’e çıkarılmasından sonraki işletim sürecinde denitrifikasyon verimi % 95’in üzerine çıkmış ve kararlı hale gelmiştir. Aynı zamanda bu süreçte, TC gideriminde ciddi bir artış gözlenmiş ve ortalama TC giderimi % 75 olarak tespit edilmiştir (Şekil 4.4 ve 4.5). Aklimasyon çalışmalarının sonuna doğru TC giderimi kararlı hale gelerek % 80 seviyelerinde seyretmiştir.



Şekil 4.3. H₂-MBfR’de nitrat, nitrit ve denitrifikasyon verim değişimleri (HRT= 24 st, P= 2 psi, TC Konsantrasyonu= 0,5 ppm)

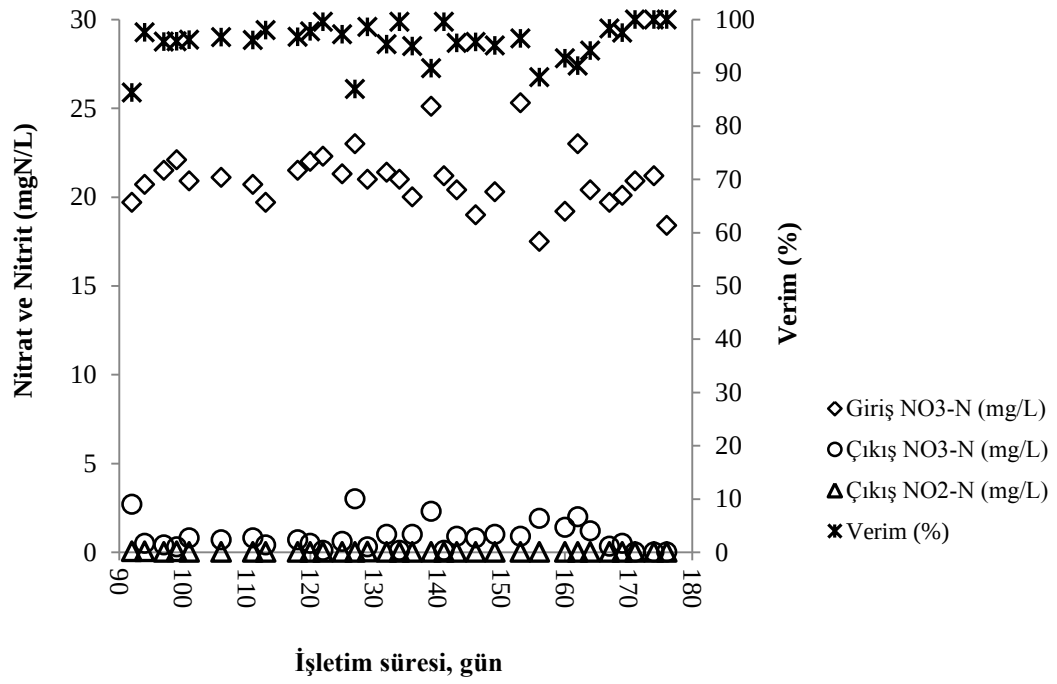


Şekil 4.4. Reaktör giriş ve çıkışında tetrasiklin değişimi (HRT= 24 st, P= 2 psi, TC Konsantrasyonu= 0,5 ppm)

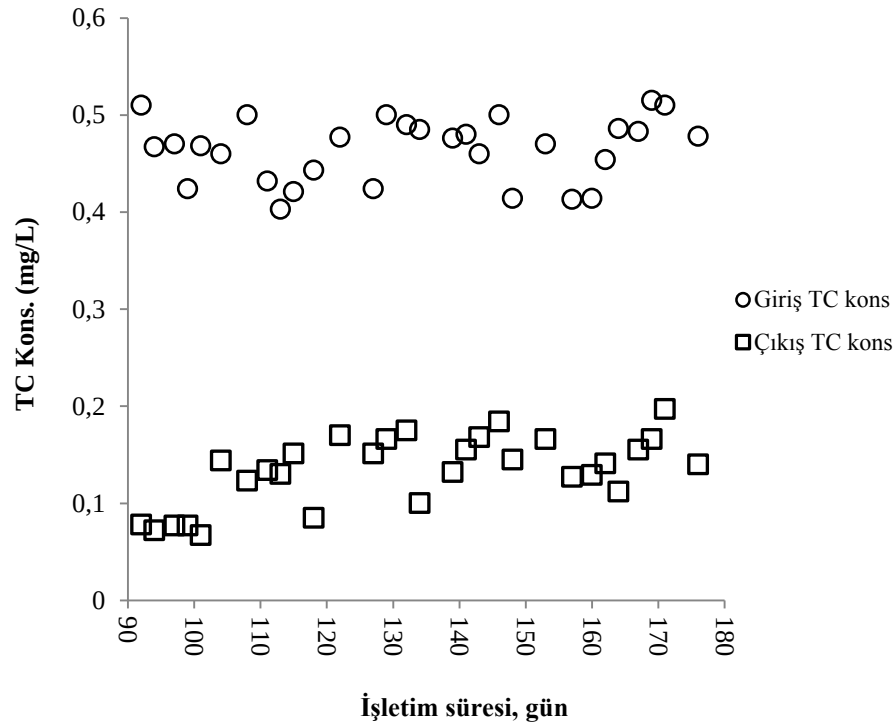


Şekil 4.5. H₂-MBfR’de tetrasiklin giderim verimi (HRT= 24 st, P= 2 psi, TC Konsantrasyonu= 0,5 ppm)

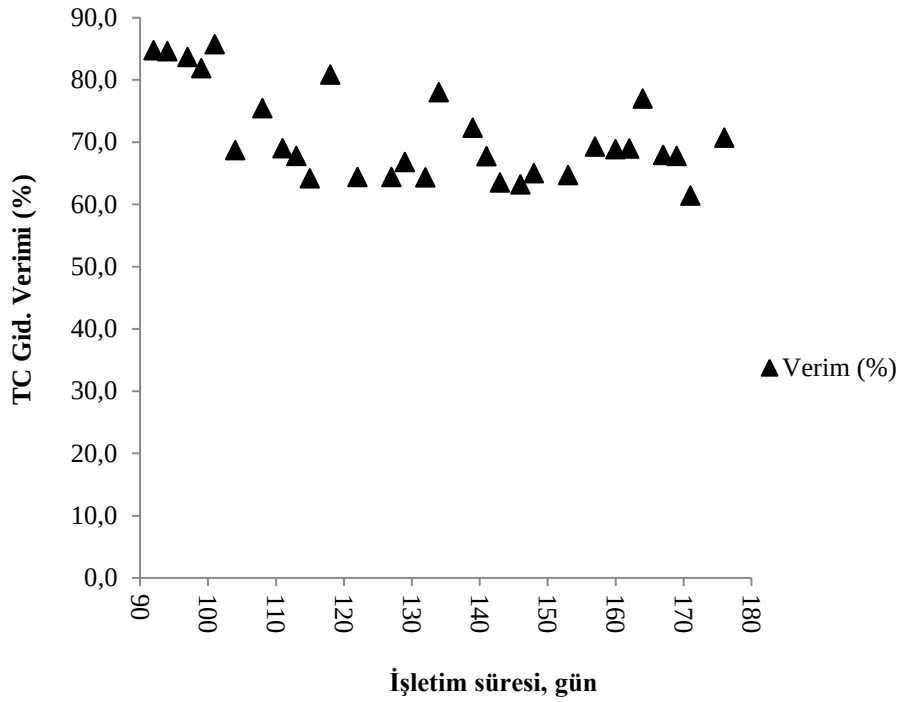
Çalışmanın 91. günü H₂ basıncı sabit tutularak HRT değeri 18 st’e düşürülmüştür. Bu süreçte H₂-MBfR; 0,4-0,5 mg/L TC konsantrasyonu ve 18 st HRT değerinde 3 ay işletilmiştir. Bu şartlar altında 1,5 ay çalıştırıldıktan sonra besleme suyu ve antibiyotik ayrı şişelerde sisteme verilmeye başlanmıştır. 1 ppm konsantrasyonunda antibiyotik çözeltisi hazırlanmıştır ve sisteme 0,5 ppm antibiyotik girişi sağlanmıştır. Bu işletim periyodunda denitrifikasyon sürecinde belirgin bir değişiklik görülemedi. Denitrifikasyon verimi bir önceki periyotta olduğu gibi % 95’in üzerinde seyretmiştir (Şekil 4.6). Fakat, Şekil 4.7 ve 4.8’den görüldüğü üzere, bu periyotta TC gideriminin ortalama olarak % 65-70 aralığına düştüğü görülmektedir. Sonuç olarak, HRT değerinin düşürülmesi ve 2 psi H₂ basıncında ortamdaki mikroorganizmaların TC’i yeterince parçalayamadığı düşünülmektedir.



Şekil 4.6. H₂-MBfR'de nitrat, nitrit ve denitrifikasyon verim değişimleri (HRT= 18 st, P= 2 psi, TC Konsantrasyonu= 0,5 ppm)



Şekil 4.7. Reaktör giriş ve çıkışında tetrasiklin değişimi (HRT= 18 st, P= 2 psi, TC Konsantrasyonu= 0,5 ppm)



Şekil 4.8. H₂-MBfR’de tetrasiklin giderim verimi (HRT= 18 st, P= 2 psi, TC Konsantrasyonu= 0,5 ppm)

İşletim sürecinin 178. günü, reaktör HRT değeri 15 st’e düşürülerek farklı H₂ basınçlarının (sırasıyla 2,4,6 psi) reaktör sistemi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Bu çalışma periyodu 109 gün sürmüştür. Şekil 4.9, bu çalışma periyoduna ait denitrifikasyon sürecini göstermektedir. Şekil 4.10 ve 4.11 ise bu sürece ait TC giriş-çıkış konsantrasyonlarını ve giderim verimi değerlerini göstermektedir.

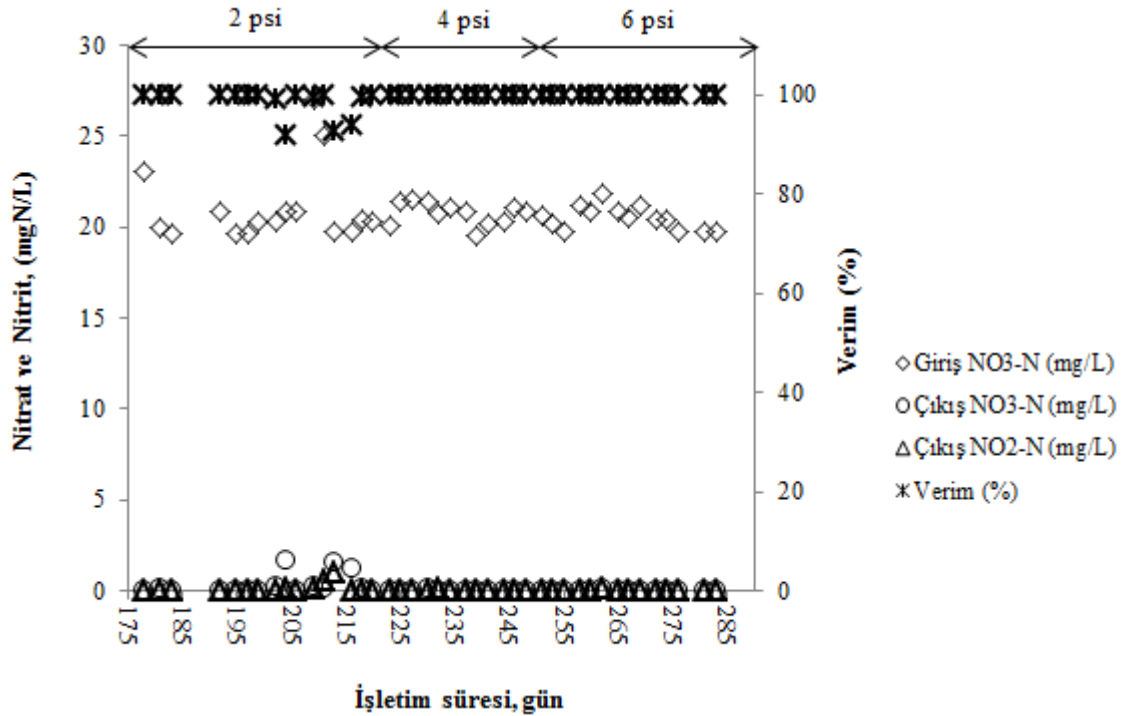
H₂-MBfR, 178-223. işletim günleri aralığında 15 st HRT değeri, 2 psi H₂ basıncı ve 0,5 ppm TC konsantrasyonunda çalıştırılmıştır. Bu süreç boyunca denitrifikasyon verimi değişmeyerek % 95’in üzerinde seyrederken TC giderimi düşük seviyelerde gerçekleşmiştir. Görüldüğü üzere HRT değerinin düşürülmesiyle artan nitrat yükü denitrifikasyon sürecini etkilememiştir (Şekil 4.9). HRT değeri 18 st iken % 65-70 aralığında seyreden TC giderimi, bu periyotta ortalama olarak % 50’ye düşmüştür (Şekil 4.10 ve 4.11).

Düşük TC gideriminden dolayı çalışmanın 224. günü 28 gün süreyle diğer parametreler sabit tutularak H₂ gaz basıncı 2 psi değerinden 4 psi’ya yükseltilmiştir. Bu işletim periyodunda gaz basıncının arttırılmasıyla, denitrifikasyon süreci daha stabil bir şekilde gerçekleşmiştir. Şekil 4.9’den görüldüğü üzere denitrifikasyon verimi % 99-100

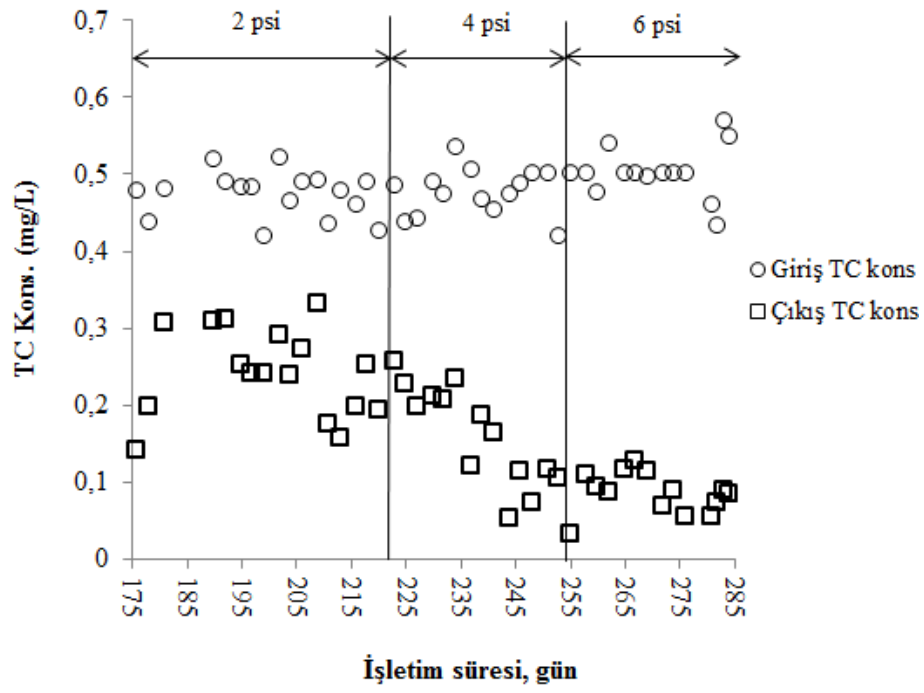
aralığında seyretmiştir. Reaktörde nitrit birikimi yoktur. 2 psi H₂ basıncındaki sonuçlara kıyasla bu süreçteki TC giderim veriminde iyileşme görülmüştür. Şartların sonuna doğru TC giderim verim değerleri % 70'lere ulaşmıştır (Şekil 4.10 ve 4.11).

İşletim sürecinin 252. günü diğer işletim parametreleri sabit tutularak H₂ gaz basıncı 6 psi değerine yükseltilmiştir. Bu süreç yaklaşık 34 gün sürmüştür. Bu işletme periyodunda denitrifikasyon veriminde değişim olmadığı belirlenmiş ve denitrifikasyon veriminin % 99-100 aralığında seyrettiği tespit edilmiştir. Reaktörde nitrit birikimi yok denecek seviyededir. Sonuçlardan görüldüğü üzere denitrifikasyon süreci için gaz basınç değeri 6 psi'ya çıkarıldığında sonuçlarda değişiklik olmadığından dolayı 4 psi H₂ gazı basıncının yeterli olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.9). Buna karşılık, bu süreçte TC giderim verimi belirgin ölçüde artış göstermiştir. Tetrasiklin indirgenmesi, bu süreç için 15 st HRT değeri ve 6 psi H₂ gaz basıncında maksimum değerine ulaşmış ve bu değer ortalama olarak % 85 olarak tespit edilmiştir (Şekil 4.10 ve 4.11).

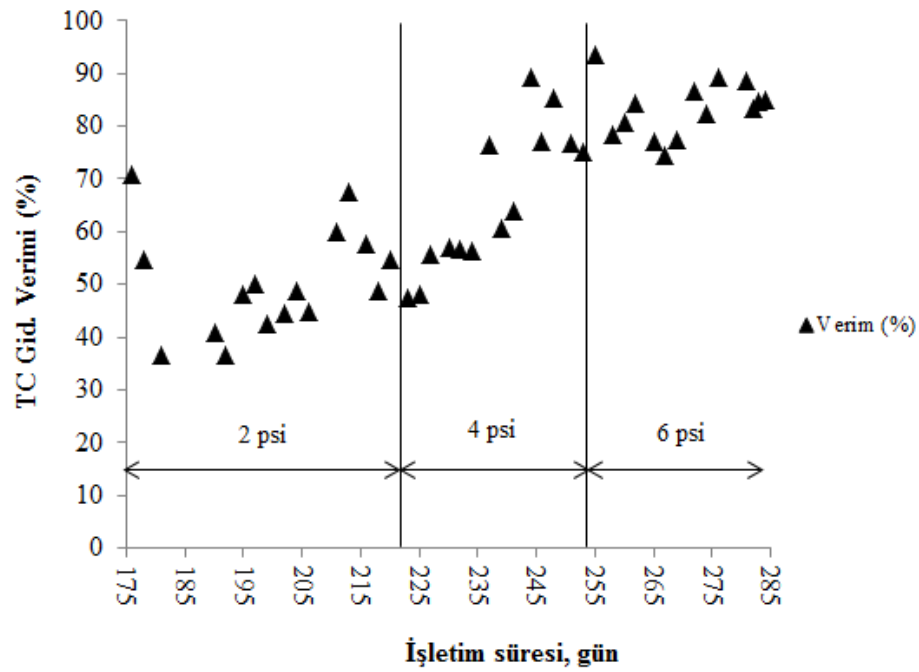
Nihayetinde, 0,4-0,5 ppm TC konsantrasyonu ve 15 st HRT değerinde farklı gaz basınçları için reaktörün işletimi 109 günde sonuçlanmıştır. Şekilden görüldüğü üzere, H₂ gaz basıncının 2 psi'dan 6 psi'ya çıkarılması denitrifikasyon sürecini pek etkilememiştir (Şekil 4.9). Fakat, gaz basıncının 6 psi'ya çıkarılması ile TC giderim verimi belirgin ölçüde artmıştır (Şekil 4.10 ve 4.11).



Şekil 4.9. H₂-MBfR'de nitrat, nitrit ve denitrifikasyon verim değişimleri (HRT= 15 st, TC Konsantrasyonu= 0,5 ppm)



Şekil 4.10. Reaktör giriş ve çıkışında tetrasiklin değişimi (HRT= 15 st, TC Konsantrasyonu= 0,5 ppm)



Şekil 4.11. H₂-MBfR’de tetrasiklin giderim verimi (HRT= 15 st, TC Konsantrasyonu= 0,5 ppm)

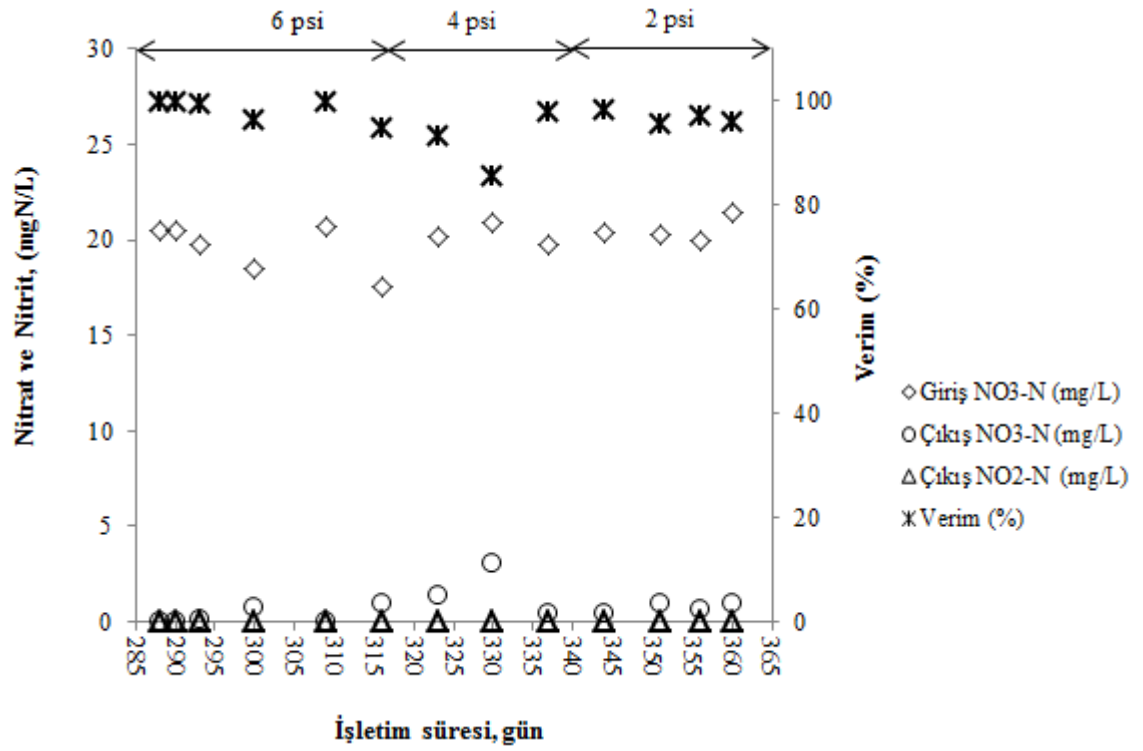
Çalışmanın 287. günü diğer işletim parametreleri sabit tutularak reaktör HRT değeri 10 st'e düşürülmüş ve farklı H₂ basınçlarının (sırasıyla 6, 4, 2 psi) reaktör üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Bu çalışma periyodu 73 gün sürmüştür. Şekil 4.12, bu çalışma periyoduna ait denitrifikasyon sürecini göstermektedir. Şekil 4.13 ve 4.14 ise bu sürece ait TC giriş-çıkış konsantrasyonlarını ve giderim verimi değerlerini göstermektedir.

6 psi H₂ gaz basıncı ve TC konsantrasyonu sabit tutularak reaktörün HRT değeri 10 st'e düşürülmüş ve 29 gün boyunca bu şartlarda çalışılmıştır. Bu periyotta da denitrifikasyon süreci HRT değerinin düşürülmesinden etkilenmemiş, % 99-100 aralığında denitrifikasyon verimi elde edilmiştir (Şekil 4.12). Tetrasiklin giderimi ise maksimum % 100 olarak tespit edilirken, ortalama olarak % 85-90 aralığında TC giderimi gözlenmiştir (Şekil 4.13 ve 4.14). Elde edilen sonuçlar, TC giderim veriminin maksimum değere ulaştığı basınç değerinin 6 psi olduğunu göstermektedir.

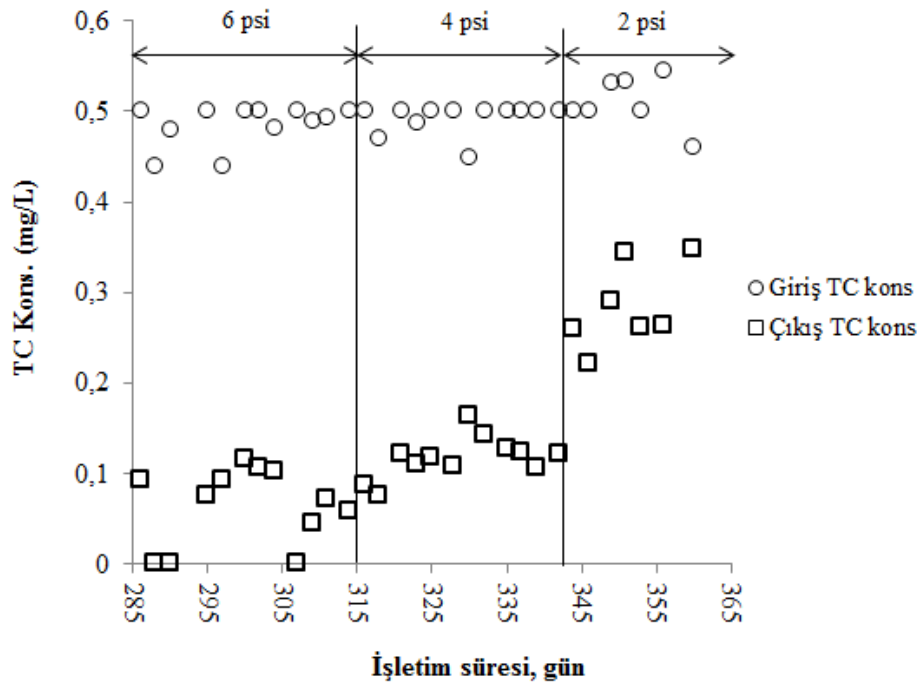
İşletme periyodunun 316. günü HRT değeri ve TC konsantrasyonu sabit tutularak gaz basıncı 4 psi'ya düşürülmüştür. Bu işletim periyodunda, denitrifikasyon sürecinde sapmalar görülmekle birlikte, verim değeri düşmüştür (Şekil 4.12). Denitrifikasyon verimindeki düşüşe paralel olarak TC giderim verimi ortalama % 80 değerinden %70 değerine düşmüştür. Bu işletim periyodunda reaktördeki giriş-çıkış TC konsantrasyonu değişimleri ve giderim veriminde tespit edilen düşüşler, Şekil 4.13 ve 4.14'den görülmektedir.

Çalışmanın 342. günü diğer parametreler sabit tutularak H₂ gaz basıncı 2 psi'ya düşürülmüştür. Bu işletim periyodunda denitrifikasyon sürecinde önemli değişiklikler olmamakla birlikte (Şekil 4.12), TC giderim verimi % 35 seviyelerine kadar düşmüştür (Şekil 4.13 ve 4.14). Elde edilen sonuçlar, bu işletme periyodunun TC giderim verimi için uygun olmadığını göstermektedir.

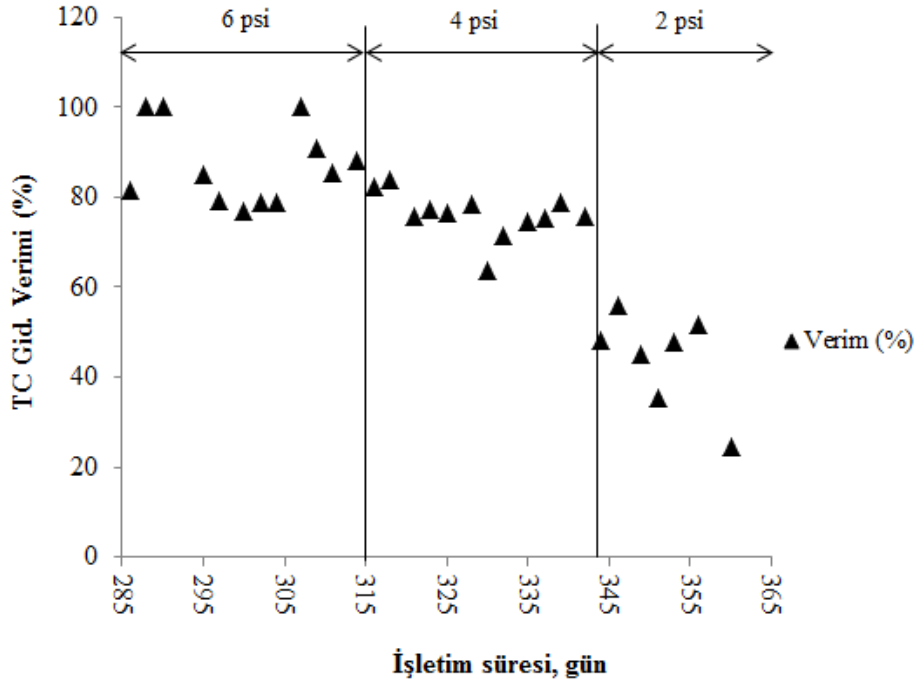
Nihayetinde, 0,4-0,5 ppm TC konsantrasyonu ve 10 st HRT değerinde farklı gaz basınçları için reaktörün işletimi 73 gün sürmüştür. Şekilden görüldüğü üzere, H₂ gaz basıncının 6 psi'dan 2 psi'ya düşürülmesi denitrifikasyon sürecini pek etkilememiştir (Şekil 4.12). Fakat, gaz basıncının 2 psi'ya düşürülmesi ile TC giderim verimi belirgin bir şekilde azalarak % 85-90 seviyelerinden % 35'lere düşmüştür (Şekil 4.13 ve 4.14).



Şekil 4.12. H₂-MBfR'de nitrat, nitrit ve denitrifikasyon verim değişimleri (HRT= 10 st, TC Konsantrasyonu= 0,5 ppm)



Şekil 4.13. Reaktör giriş ve çıkışında tetrasiklin değişimi (HRT= 10 st, TC Konsantrasyonu= 0,5 ppm)



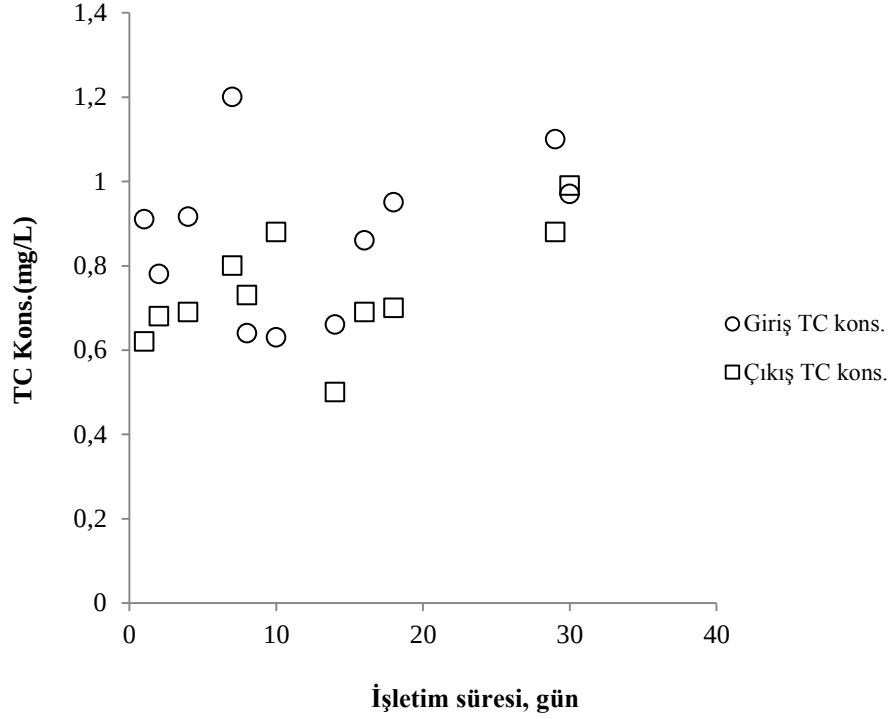
Şekil 4.14. H₂-MBfR’de tetrasiklin giderim verimi (HRT= 10 st, TC Konsantrasyonu= 0,5 ppm)

4.2. Oksijen Esaslı Membran Biyofilm Reaktör (O₂-MBfR) Sonuçları

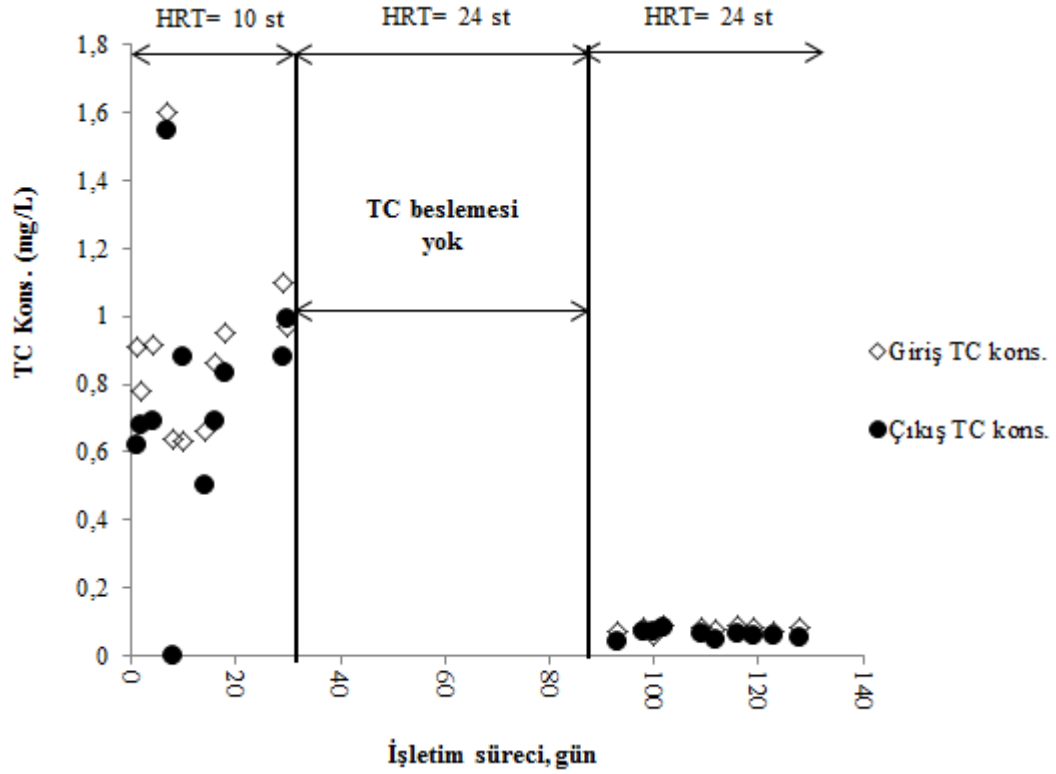
Yapılan çalışmanın ilk 30 günlük sürecinde 2 psi O₂ basıncı, 10 st HRT değeri ve 0,8-1 mg/L TC konsantrasyonunda reaktör işleme alınmıştır. İşletim süresi boyunca reaktör pH değeri 6,5-7,5 aralığında tutulmuştur. Reaktör pH değerindeki tutarsızlıklar gerektiğinde tampon çözelti ilavesiyle giderilmiştir. O₂-MBfR’nde, işletim süresince giriş amonyum konsantrasyonu 20-25 mg/L aralığında tutulmuştur. Bu süreçte, çıkış amonyum konsantrasyonu ve nitrat/nitrit değerlerinde belirgin ölçüde bir değişiklik gözlenmemiştir. Herhangi bir nitrifikasyon belirtisi görülmediğinden dolayı, reaktörlere yeniden aşılama yapılmış ve işletim şartları değiştirilmiştir. Reaktörlere verilen aşı, tam karışımli kesikli aktif çamur reaktöründen alınmıştır.

Şekil 4.15, ilk 30 günlük süreçte reaktöre giriş-çıkış TC konsantrasyonlarını göstermektedir. Şekilden görüldüğü üzere, giriş ve çıkış TC konsantrasyonları arasında tutarsızlıklar olmuştur. Bazı durumlarda çıkış suyu TC konsantrasyonu giriş konsantrasyonundan daha yüksek çıkmıştır. İlk 30 günlük süreçte TC reaktörlere besleme suyu ile birlikte verilmiştir. Fakat bu aşamada, reaktöre TC verilmesinin doğru olmamasından dolayı işletim sürecinin 31. günü TC beslemesi durdurulmuştur. Şekil

4.16'dan görüldüğü üzere, 31. işletim gününden itibaren 2 ay süreyle reaktöre verilen TC beslemesi kesilmiştir. Bu 30 günlük süreçte; giriş ve çıkış amonyum, nitrat, nitrit konsantrasyonları da reaktörün tam olarak oturmadığını göstermiştir. Tetrasiklin beslemesi kesildiği gün, reaktör HRT değeri 24 st'e yükseltilmiştir.



Şekil 4.15. İşletim süresinin ilk 30 günü boyunca reaktöre tetrasiklin giriş-çıkış konsantrasyonundaki değişim (HRT= 10 st, P= 2 psi, TC Konsantrasyonu= 0,8-1 ppm)

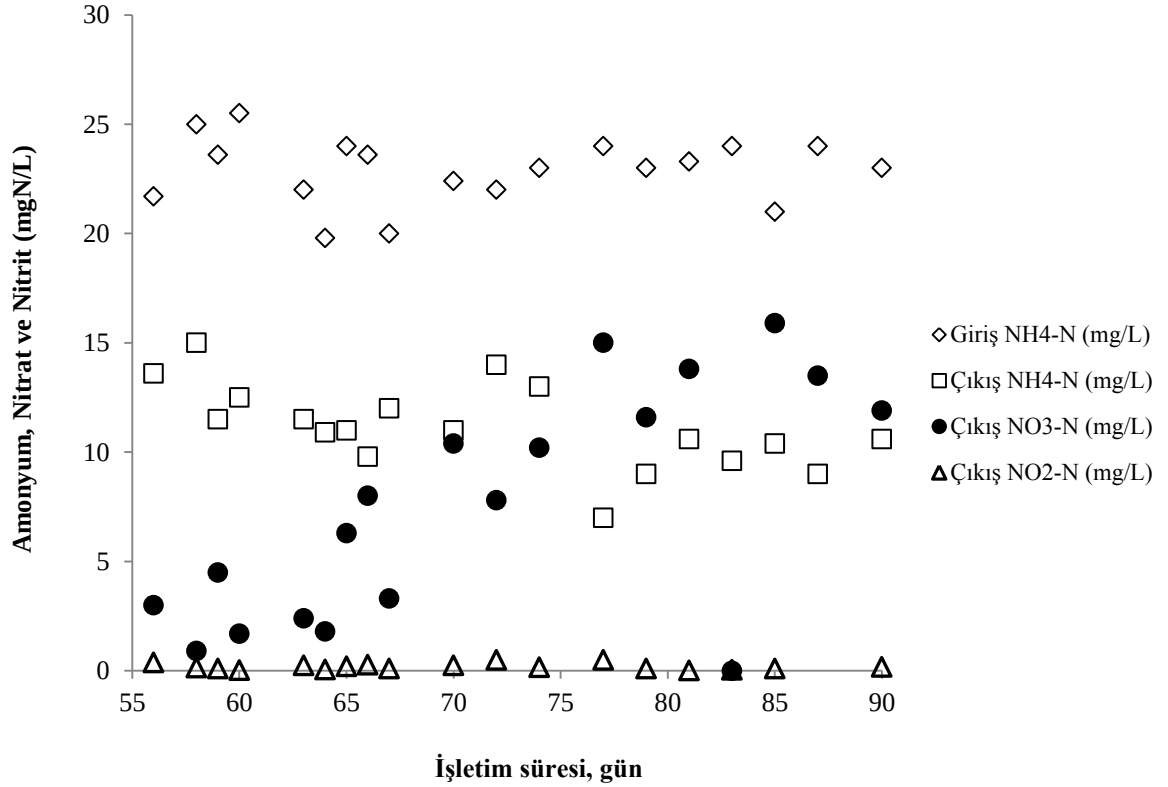


Şekil 4.16. İlk 4 ay boyunca reaktöre giriş-çıkışta tetrasiklin değişimi (2 psi)

İşletim süresinin 30. gününden sonra, reaktördeki O_2 basıncı 2 psi değerinde tutularak HRT değeri 24 st'e yükseltilmiş ve bu süreçte reaktöre TC beslemesi yapılmamıştır. Bu şartlarda reaktör 15 gün boyunca çalıştırılmıştır. İşletim sürecinin 45. günü çıkış suyundaki nitrat konsantrasyonunda 1 mg/L civarında artış görülmüştür. Bu artış sürekli olarak devam etmiştir. Bunun sonucunda nitrifikasyonda ciddi bir iyileşme görülmüştür. Ortamdaki hetetrofik mikroorganizmaların popülasyonunu belirli ölçüde arttırarak TC'i giderebilmek için O_2 'li MBfR reaktörüne asetat beslemesi yapılmıştır. Ancak bir süre sonra, hetetrofik mikroorganizmaların baskın hale gelmesinden dolayı nitrifikasyon mikroorganizmaları zarar görmesin diye asetat beslemesi kısa süre sonra kesilmiştir. Bu süreçte, çıkış suyundaki amonyum değişimi zamanla azalma eğilimi, nitrat değişimi ise artma eğilimi göstermiştir. Yaklaşık olarak 1 ay boyunca reaktör bu şartlarda işletilmiştir.

Daha sonra O_2 -MBfR'nde işletim sürecinin 72. günü diğer işletim parametreleri sabit tutularak oksijen basıncı 1 psi'ya düşürülmüştür. Bu süreç boyunca, reaktörde nitrit birikimi görülmemekle birlikte amonyum konsantrasyonundaki azalmaya bağlı olarak nitrat konsantrasyonundaki artma eğilimi devam etmiştir (Şekil 4.17). Yaklaşık olarak 15

gün sonra reaktördeki biyofilmin siyahlaşmaya başlaması sonucu O_2 basıncı tekrar 2 psi değerine yükseltilerek reaktör çalıştırılmıştır.



Şekil 4.17. Reaktördeki amonyum, nitrat, nitrit değişimi (HRT= 24 st, P= 2 psi, TC Konsantrasyonu= 0)

Nitrifikasyon süreci istenilen seviyeye ulaştığında reaktöre tekrar düşük konsantrasyonlarda TC verilmeye başlanmıştır. Bu süreçte, düşük TC giderim verimine karşılık nitrat konsantrasyonundaki artış devam etmiştir. Reaktör 0,1 ppm TC konsantrasyonunda ve 24 st HRT değerinde 3,5 ay süreyle işletilmiştir. İşletim sürecinin 120. günü çıkış suyu amonyum ve nitrat konsantrasyonlarının toplamı giriş suyu amonyum konsantrasyonuna sürekli olarak yaklaşmıştır. Sonuç itibarı ile bu durum biyofilmin kararlı hale geldiğini göstermiştir (Şekil 4.18).

O_2 -MBfR, daha güçlü bir biyofilm elde etmek amacıyla 24 st hidrolik bekleme süresinde işletilmeye devam edilmiştir. Şekil 4.18'de işletim sürecinin 90-287. günleri arasında tayin edilen amonyum, nitrit ve nitrat değerleri görülmektedir. Görüldüğü üzere çıkış suyu amonyum konsantrasyonu ile oluşan nitrat konsantrasyonunun toplamı giriş amonyum konsantrasyonuna yakındır ve reaktörde nitrit birikimi tespit edilmemiştir. Şekil

4.19 ise işletim sürecinin 90-287. günleri arasında reaktör giriş ve çıkışındaki TC değişimini göstermektedir. İşletim sürecinin 160. gününe kadar TC giderim verimi belirgin bir şekilde artış göstererek, % 60'ın üzerine çıkmıştır (Şekil 4.20).

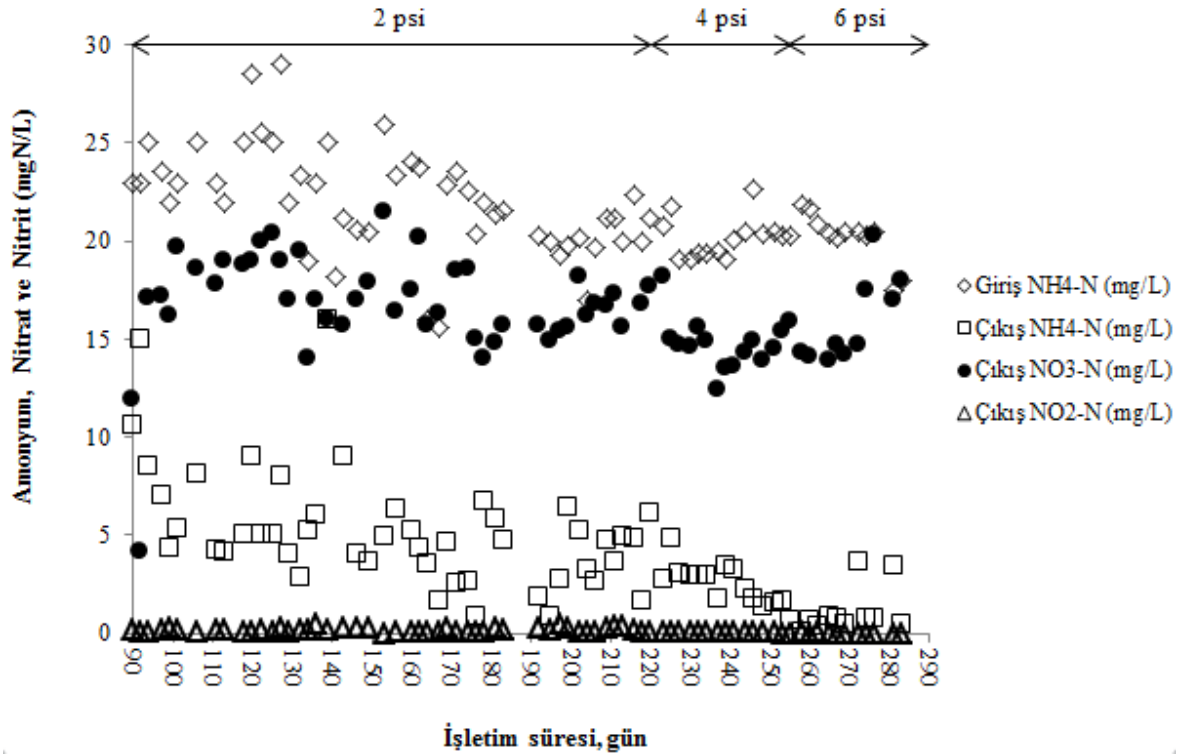
Bu durum, ortamda nitrifikasyon yapan mikroorganizmaların TC'i kullanan hetetrofik mikroorganizmalara kıyasla daha baskın olduğunu göstermektedir. Ortamda hetetrofik mikroorganizma konsantrasyonunu artırmak için O₂'li reaktöre düşük konsantrasyonlarda asetat beslenmiştir. İşletim sürecinin 192. günü reaktöre 25 ppm asetat beslemesi yapılmış ve reaktöre beslenen TC konsantrasyonu 0,1 ppm'den 0,2 ppm'e çıkarılmıştır. İşletim sürecinin 192. gününden itibaren nitrifikasyon süreci daha stabil bir şekilde gerçekleşmiştir. Bu süreçte, TC giderimi başlangıçta yavaş bir şekilde artarken belirli bir noktadan sonra tekrar azalış göstermiştir. Bunun sebebi, reaktöre verilen TC konsantrasyonunun artışı ve/veya ortamdaki nitrifikasyon yapan mikroorganizmaların TC'i kullanan hetetrofik mikroorganizmalara nazaran baskın olmasıdır. Reaktöre verilen asetat konsantrasyonu hetetrofik mikroorganizmaların nitrifikasyon mikroorganizmalarına kıyasla baskın olmaması için 25 ppm değerinden 10 ppm'e düşürülmüş ve reaktör 0,2 ppm TC konsantrasyonu ve 24 st HRT değerinde işletilmeye devam etmiştir. 190-225. işletim günleri arasında ortalama TC giderim verimi % 35, nitrifikasyon verimi ise % 80 olarak tespit edilmiştir (Şekil 4.19 ve 4.20).

2 aylık çalışma süresinin sonunda, 224. işletim günü tüm parametreler sabit tutularak O₂ basıncı 4 psi'ya yükseltilmiştir ve 28 gün boyunca bu şartlarda çalışılmıştır. O₂ basıncı 4 psi'ya çıkarılınca sonuçlarda iyileşme görülmüştür. Bu süreçte nitrifikasyon verimi % 85'e çıkmıştır. Şekil 4.18'den görüldüğü üzere, basınç değeri 2 psi'dan 4 psi'ya çıkarılınca çıkış suyu NH₄-N konsantrasyonu azalmaya başlamıştır. Bu süreçte, TC gideriminde belirgin bir artış olmuştur. Bu periyodun sonuna doğru TC giderim verimi % 60'lara ulaşmıştır (Şekil 4.19 ve 4.20).

Çalışmanın 252. günü diğer işletim parametreleri sabit tutularak O₂ basıncı 4 psi'dan 6 psi'ya yükseltilmiştir. Reaktör 34 gün boyunca bu şartlarda çalıştırılmıştır. Bu süreçte nitrifikasyon verimi ciddi bir artış göstererek % 95'lere ulaşırken elde edilen maksimum TC giderim verimi % 60 olarak tespit edilmiştir. Şekil 4.18'den görüldüğü üzere nitrifikasyon sürecinde önemli ölçüde iyileşme gözlenmekle beraber şartların sonuna doğru giriş amonyum konsantrasyonu, çıkış nitrat ve amonyum konsantrasyonlarının toplamına eşitlenmiştir. Reaktörde nitrit birikimi yoktur. Ek olarak, O₂ gaz basıncı 6 psi'ya çıkarılınca TC giderim veriminde kısa süreliğine düşüş görülmüştür, fakat sistem adapte

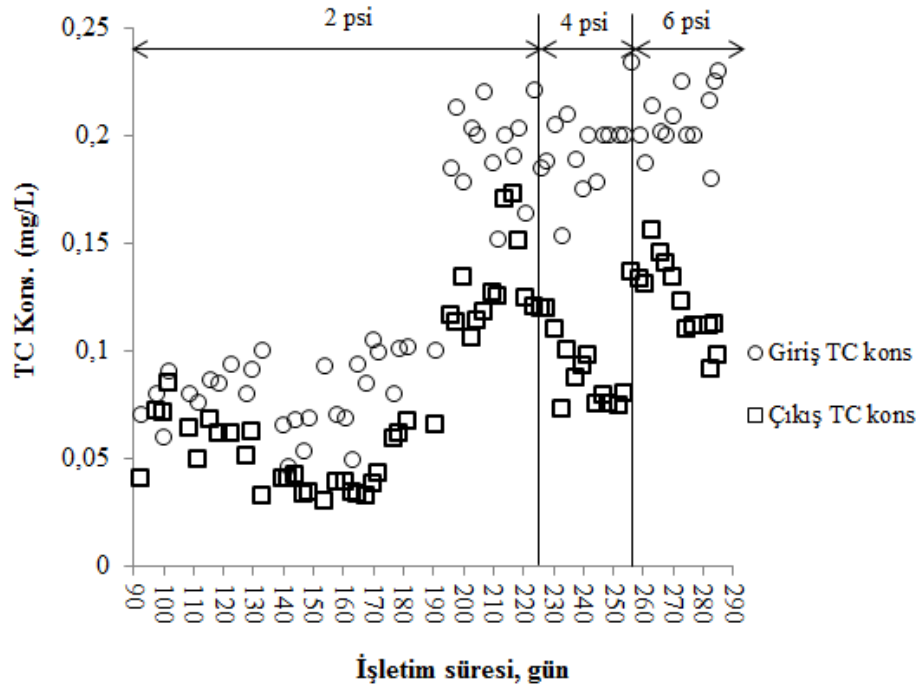
olduktan sonra giderim veriminde gözle görülür ciddi bir artış meydana gelmiştir (Şekil 4.19 ve 4.20).

Nihayetinde, 0,1-0,2 ppm TC konsantrasyonu ve 24 st HRT değerinde farklı gaz basınçları için (sırasıyla 2, 4, 6 psi) reaktörün işletimi 197 gün sürmüştür. Şekilden görüldüğü üzere, O₂ gaz basıncının 2 psi'dan 6 psi'ya çıkarılması ile nitrifikasyon süreci daha etkin bir şekilde gerçekleşmiştir (Şekil 4.18). Diğer gaz basınçlarına kıyasla 6 psi O₂ gaz basıncında, çıkış amonyum konsantrasyonu 0'a yaklaşmıştır. Bununla birlikte, gaz basıncının 6 psi'ya çıkarılması ile TC giderim verimi keskin bir şekilde artmıştır (Şekil 4.19 ve 4.20).

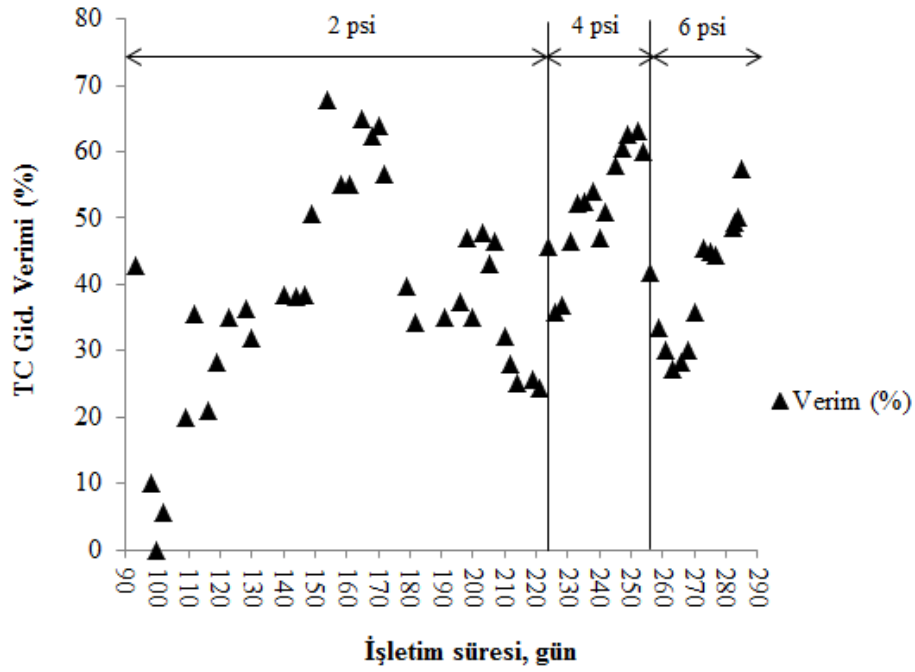


Şekil 4.18. Reaktördeki amonyum, nitrat, nitrit değişimi (HRT= 24 st, TC Konsantrasyonu= 0,1-0,2

ppm)



Şekil 4.19. Reaktör giriş ve çıkışında tetrasiklin değişimi (HRT= 24 st, TC Konsantrasyonu= 0,1-0,2 ppm)



Şekil 4.20. Reaktördeki tetrasiklin giderim verimi (HRT= 24 st, TC Konsantrasyonu= 0,1-0,2 ppm)

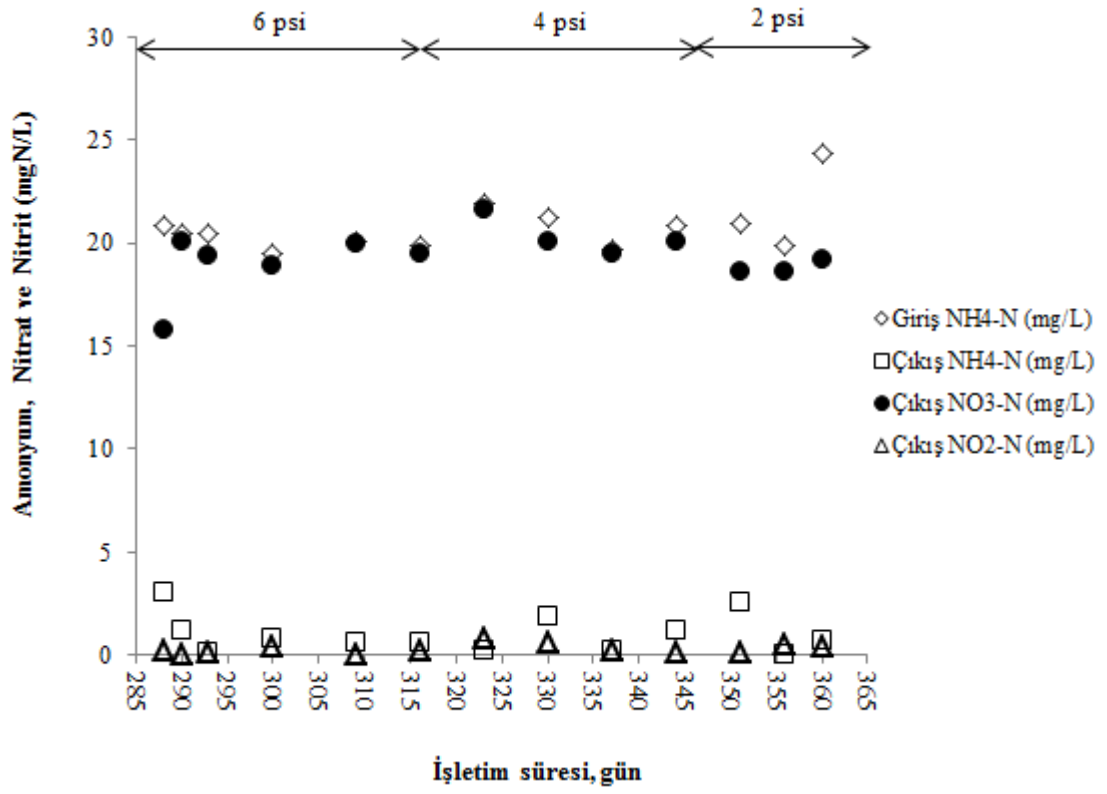
Çalışmanın 287-360. günleri arası reaktöre verilen TC konsantrasyonu 0,2 mg/L'den 0,4 mg/L'ye yükseltilmiştir. Bu periyotta, 18 st HRT değerinde farklı O₂ gaz basınçlarının (sırasıyla 6, 4, 2) reaktör üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Bu işletim süreci 73 gün sürmüştür.

İşletim sürecinin 287-31. günleri arası reaktör 6 psi O₂ gaz basıncında çalıştırılmıştır. Bu çalışma periyodunda, nitrifikasyon süreci yapılan değişikliklerden etkilenmemekle beraber nitrat oluşumu daha stabil bir hal almıştır (Şekil 4.21). Çıkış amonyum ve nitrat konsantrasyonlarının toplamı giriş amonyum konsantrasyonuna yakındır. Bu süreçte TC giderimi, Şekil 4.22 ve 4.23'den görüldüğü üzere oldukça stabil bir hal almıştır. TC giderimi ortalama olarak % 55-60 civarındadır. Sonuçlar göstermiştir ki arttırılan TC konsantrasyonu, nitrifikasyon süreci ve TC giderim verimini pek etkilememiştir.

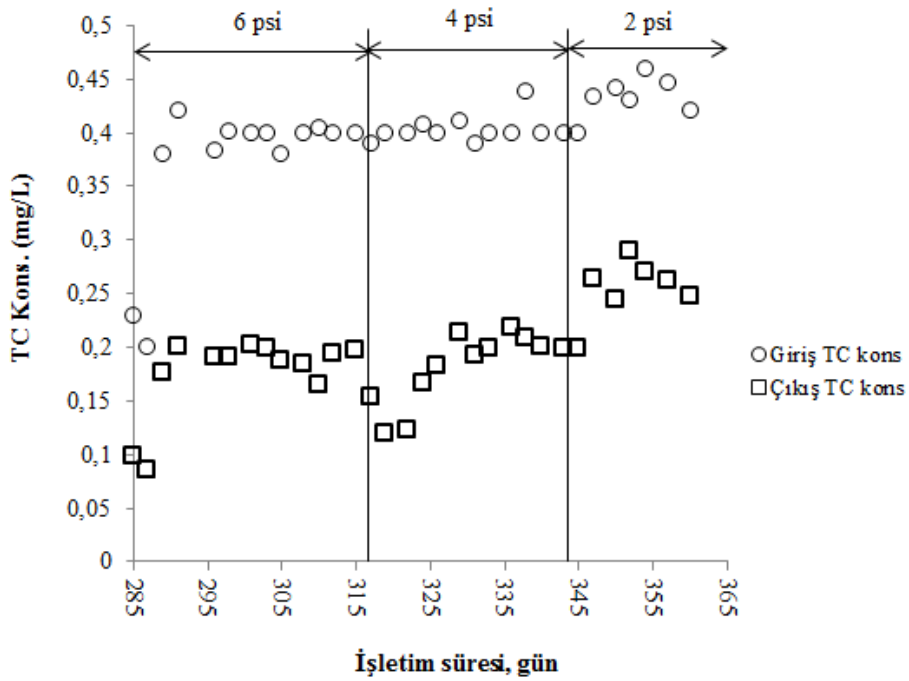
İşletim sürecinin 316. günü HRT değeri ve TC konsantrasyonu sabit tutularak O₂ basıncı 6 psi'dan 4 psi'ya düşürülmüştür. Reaktör 28 gün bu şartlarda çalıştırılmıştır. Bu çalışma periyodunda, nitrifikasyon sürecinde belirgin bir değişiklik görülmemiştir. Reaktöre verilen amonyum konsantrasyonu, çıkış nitrat ve amonyum konsantrasyonlarının toplamına eşittir (Şekil 4.21). Tetrasiklin giderimi O₂ basıncının düşürülmesiyle reaktör adapte olduktan sonra % 50-55 arasında seyretmiştir (Şekil 4.22 ve 4.23). Bu süreçte, 6 psi O₂ basıncına kıyasla TC gideriminde daha belirgin bir düşüş gözlenmiştir.

İşletim sürecinin 342. günü, diğer parametreler sabit tutularak O₂ basıncı 2 psi'ya düşürülmüştür. Bu işletim periyodunda nitrifikasyon verimi % 95'lerden % 80 seviyelerine düşmüştür (Şekil 4.21). Tetrasiklin giderimi ise % 50'den % 40'lara düşmüştür (Şekil 4.22 ve 4.23).

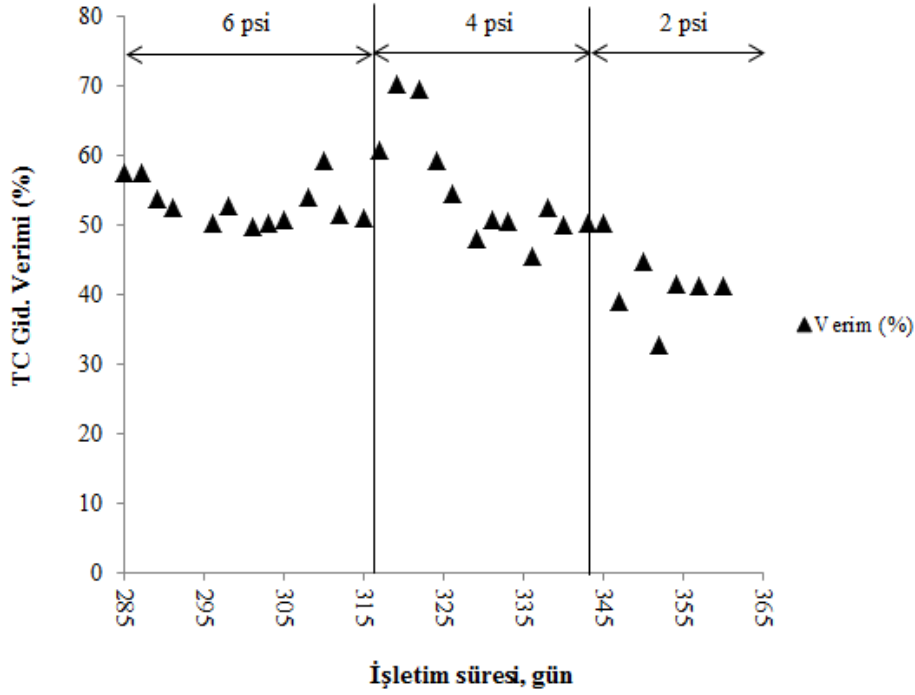
73 gün süren bu çalışma periyodunda, 18 st HRT değeri ve 0,4 mg/L TC konsantrasyonunda farklı O₂ gaz basınçlarının etkisi araştırılmıştır. Sonuçlar göstermiştir ki, O₂ basıncının zamanla düşürülmesi ile nitrifikasyon sürecinde gözle görülür bir değişiklik olmamıştır (Şekil 4.21). Fakat, TC giderimi gaz basıncının düşürülmesi ile belirgin bir şekilde düşmüştür (Şekil 4.22 ve 4.23).



Şekil 4.21. Reaktördeki amonyum, nitrat, nitrit değişimi (HRT= 18 st, TC Konsantrasyonu= 0,4 ppm)



Şekil 4.22. Reaktör giriş ve çıkışındaki tetrasiklin değişimi (HRT= 18 st, TC Konsantrasyonu= 0,4 ppm)



Şekil 4.23. Reaktördeki tetrasiklin giderim verimi (HRT= 18 st, TC Konsantrasyonu= 0,4 ppm)

4.3. Akı Sonuçları

4.3.1. Hidrojene Dayalı MBfR’da Tetrasiklin ve Nitrat Akıları

H₂-MBfR alıştırma evresinde HRT değeri 10 st, H₂ basıncı 2 psi, giriş TC konsantrasyonu 0,8-1,0 ppm aralığındadır. Bu periyotta elde edilen akı değerleri aşağıdaki şekilde verilmiştir. Bu periyotta reaktör aklamasyon evresinde olduğundan dolayı hesaplanan akı değerlerinde kararlılık gözlenmemiştir. Bu işletim sürecinde reaktördeki TC akısı 10,05-6,50 mg/m².gün aralığındadır.

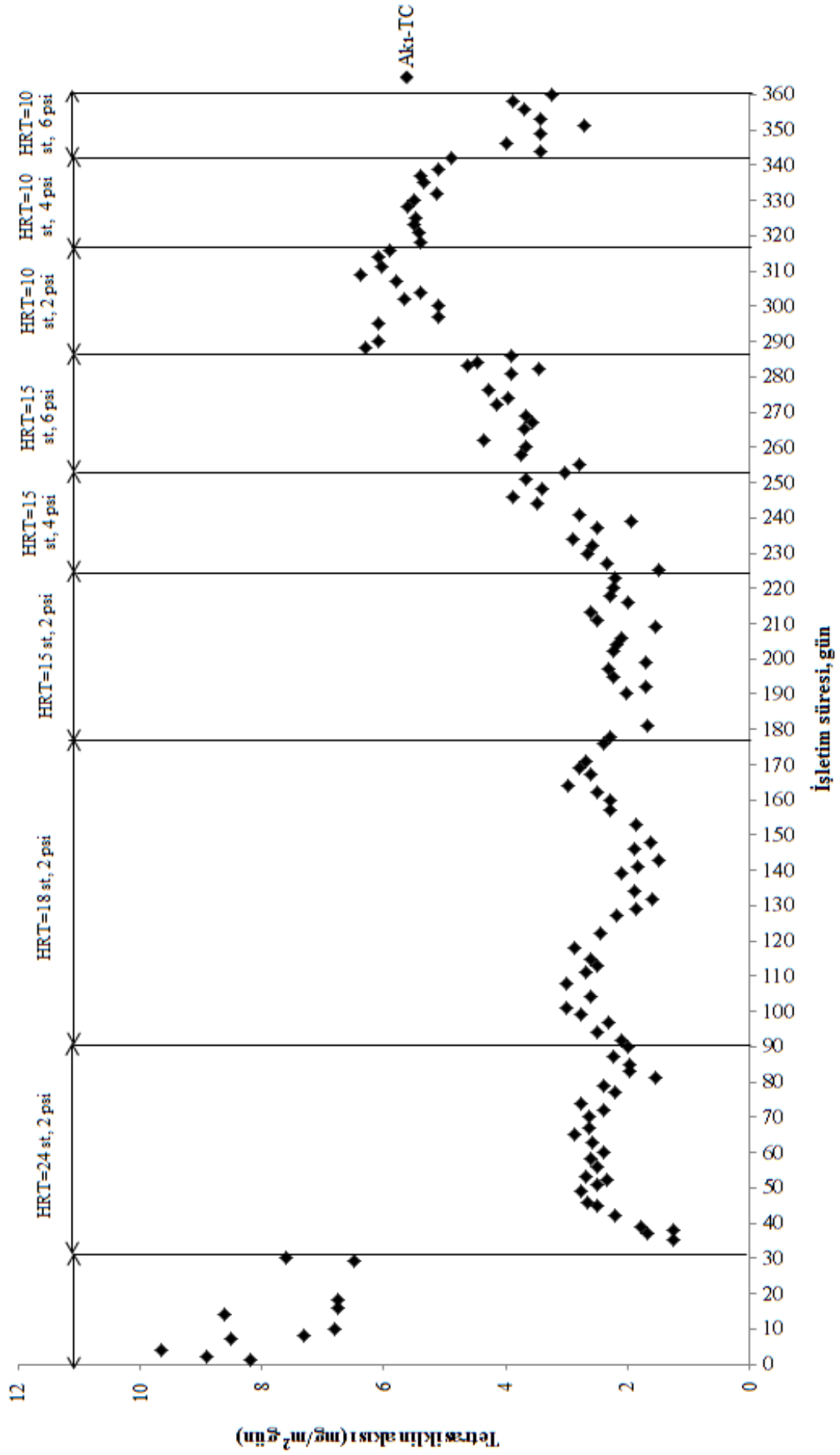
İşletim sürecinin 30-90 gün olduğu periyotta, reaktör 0,5 ppm TC konsantrasyonu, 2 psi H₂ basıncı ve 24 st HRT değerinde işletilmiştir. Tetrasiklin konsantrasyonunun düşürülmesi ve TC yükünün azalmasına paralel olarak akı değerlerinde de düşüş görülmüştür. Bu periyotta elde edilen TC akısı 1,26-2,88 mg/m².gün aralığındadır. Reaktördeki nitrat akısı TC akısına kıyasla daha stabildir. Bu işletim sürecinde nitrat akı değerleri 111-142,2 mg/m².gün aralığında tespit edilmiştir.

İşletim sürecinin 90. gününden sonraki süreçte H₂ basıncı ve TC konsantrasyonu sabit tutularak HRT değeri 18 st’e düşürülmüş ve yaklaşık olarak 3 ay boyunca bu şartlarda çalışılmıştır. TC giderim veriminde gözlenen düşüşe paralel olarak akı

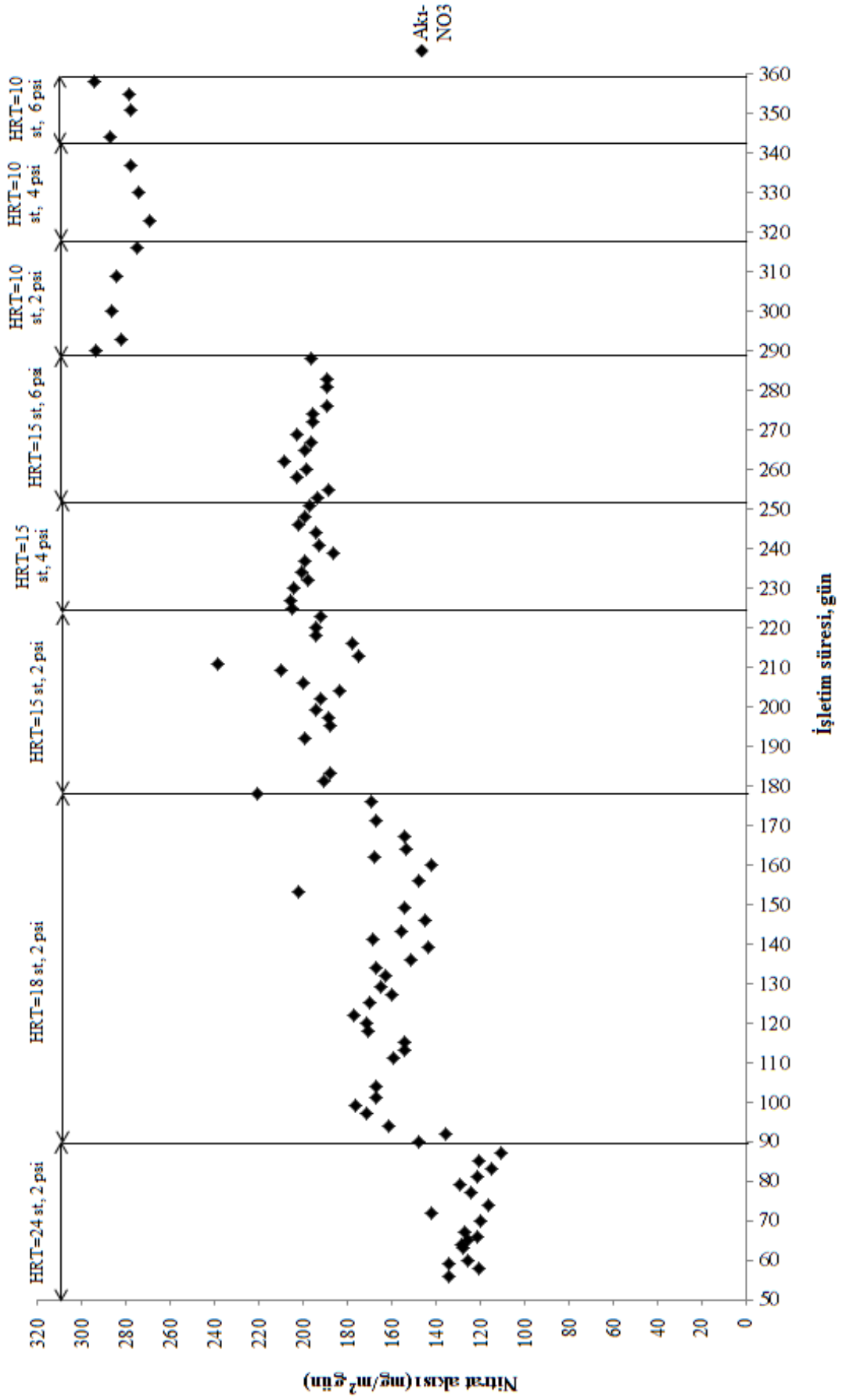
değerlerinde de düşüş görülmektedir. TC akı değerleri ortalama olarak 2,333 mg/m².gün'dür. Bu süreçte nitrat akı değerleri giriş nitrat yükünün artmasına bağlı olarak artış göstermiştir. Nitrat akı değerleri 136-202,4 mg/m².gün aralığında tespit edilmiştir.

İşletim sürecinin 178. günü diğer işletme parametreleri sabit tutularak reaktör HRT değeri 15 st'e düşürülmüş ve sirkülasyon hızları 10 rpm'e alınmıştır. Bu çalışma periyodu 3,5 ay sürmüş ve bu süreçte farklı H₂ basınçları (sırasıyla 2, 4, 6 psi) denenmiştir. Aşağıdaki şekilden görüldüğü üzere, TC yükünün artması ve H₂ basıncının kademeli olarak artırılması ile TC akısında belirgin bir artış görülmüştür. H₂ basıncı 6 psi'ya çıkarıldığında TC akısı maksimum değerine ulaşmıştır. TC akısı 1,37-4,63 mg/m².gün aralığındadır. Bu süreçte denitrifikasyon verimi stabil ve % 99 civarındadır. Nitrat akısı ise giriş nitrat yükünün artışına bağlı olarak artmıştır. Nitrat akısı 175,2-239,136 mg/m².gün aralığında tespit edilmiştir.

Çalışmanın 287. günü, 6 psi H₂ gaz basıncı ve TC konsantrasyonu sabit tutularak reaktörün HRT değeri 10 st'e düşürülmüştür. Bu çalışma periyodu 2 ay sürmüş ve bu süreçte farklı H₂ basınçları (sırasıyla 6, 4, 2 psi) denenmiştir. Bu süreçte, TC akı değerleri zamanla azalmıştır. Tetrasiklin akı değerlerinin azalmasının sebebi, hidrojen basıncının kademeli bir şekilde düşürülmesine bağlı olarak membran yüzeyinden difüze olan H₂ miktarının azalması ve mikroorganizmaların ortamda TC'yi biyolojik olarak indirgeyebilmek için yeteri kadar H₂ bulamamasıdır. Tetrasiklin akı değerleri 2,71-6,39 mg/m².gün aralığında tespit edilmiştir. Bu işletim periyodunda denitrifikasyon veriminin stabilitesi zamana bağlı olarak H₂ basıncının düşürülmesiyle bozulmuş, verim değeri % 80'lere kadar düşmüştür. Nitrat akısı ise giriş nitrat yükünün artırılmasıyla artış göstermiştir. Bu süreçte nitrat akısı 238,376-296,68 mg/m².gün aralığında tespit edilmiştir. Şekil 4.24, işletim süresi boyunca H₂-MBfR'deki TC akı değerlerini göstermektedir. Şekil 4.25 ise aynı şekilde reaktördeki nitrat akı değerlerini göstermektedir.



Şekil 4.24. H₂-MBfR'ndeki TC akısı



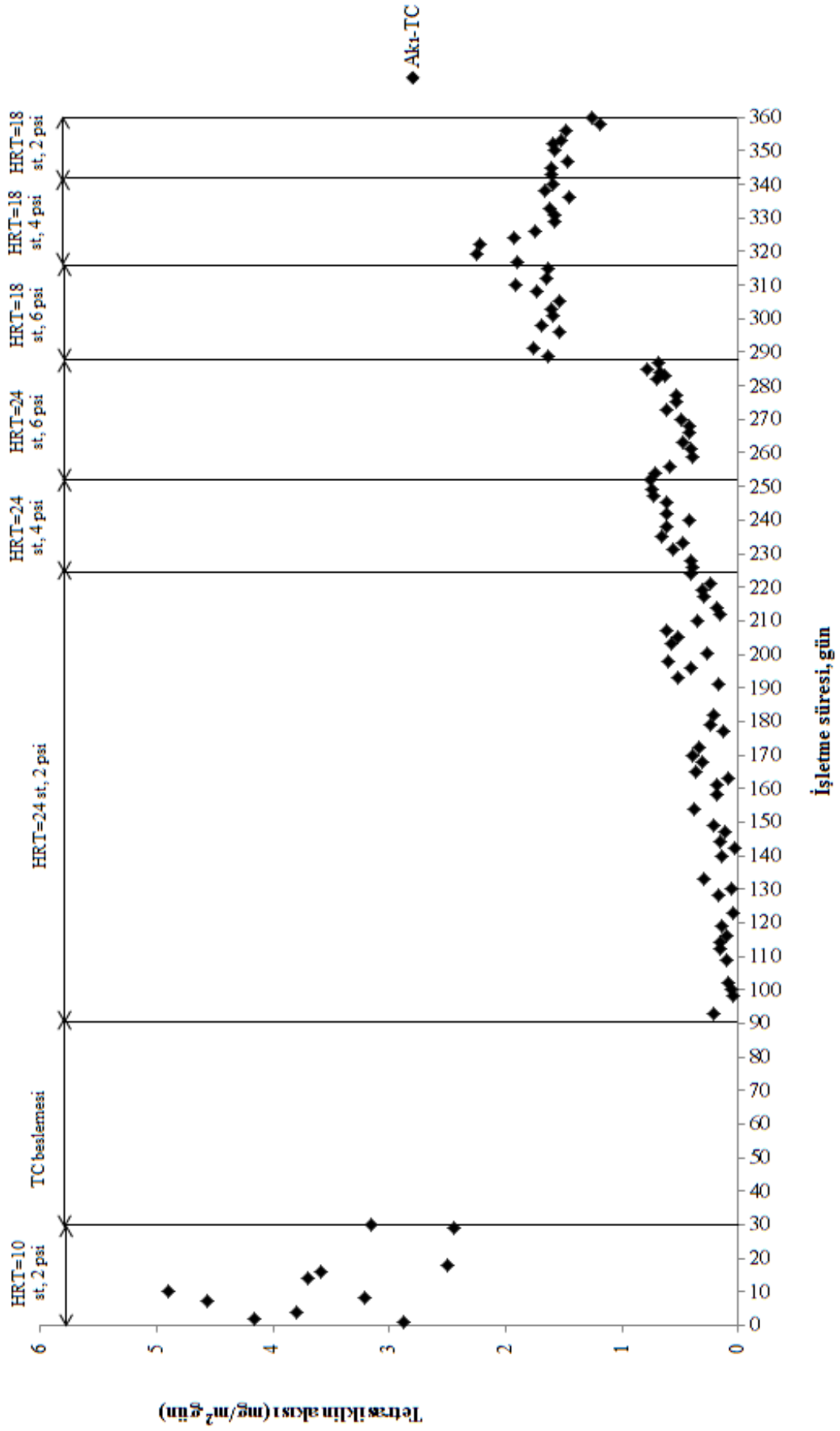
Şekil 4.25. H₂-MBR'ndeki NO₃-N akısı

4.3.2. Oksijene Dayalı MBfR'da Tetrasiklin ve Amonyum Akıları

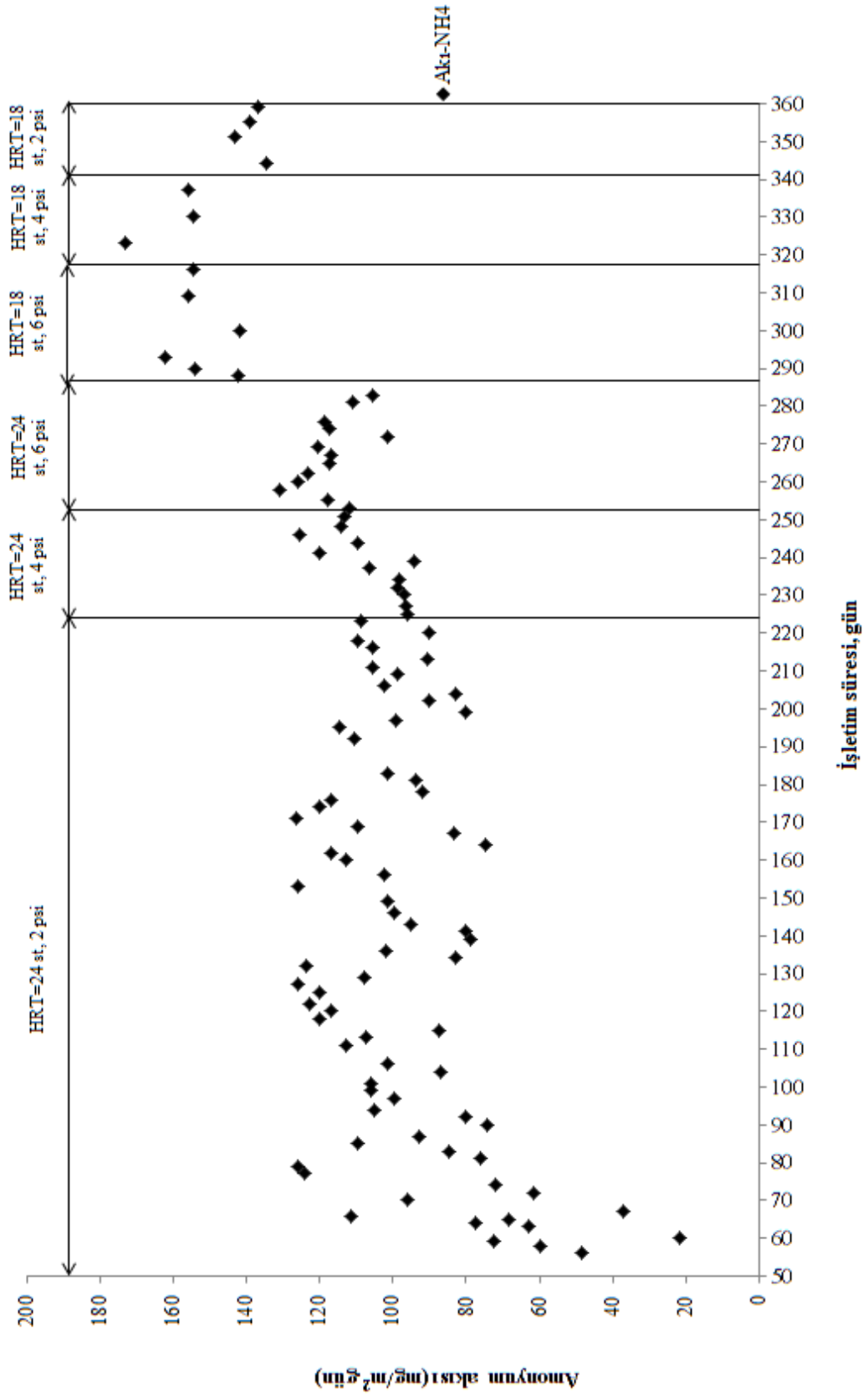
O₂-MBfR, alıştırma evresinde; HRT değeri 10 st, O₂ basıncı 2 psi, giriş TC konsantrasyonu 0,8-1,0 ppm aralığında tutularak çalıştırılmaya başlanmıştır. Fakat, giriş ve çıkış TC konsantrasyonları ve akı değerlerinde tutarsızlıklar görülmüştür. Bu işletim sürecinde reaktördeki TC akısı 2,44-4,9 mg/m².gün aralığındadır.

İşletim sürecinin 30. gününden sonra membran yüzeyinde yeterli biyofilm oluşmadığından dolayı TC adsorplanması olmasın diye 2 ay süreyle reaktöre verilen TC beslemesi durdurulmuş ve HRT değeri 24 st'e yükseltilmiştir. Nitrifikasyon sürecinde iyileşme görüldükten sonra 91. işletim günü reaktöre 0,08-0,1 ppm aralığında TC beslemesi yapılmaya başlanmış ve yaklaşık 3,5 ay boyunca bu konsantrasyon aralığında çalışılmıştır. 190. işletim günü HRT değeri sabit tutularak TC konsantrasyonu 0,2 mg/L değerine çıkarılmış ve bu şartlarda farklı O₂ basınçlarının (sırasıyla 2, 4, 6 psi) etkisi araştırılmıştır. Bu periyotta elde edilen TC akısı 0,036-0,792 mg/m².gün aralığındadır. Aynı HRT değerinde en yüksek TC akısı O₂ basıncının en yüksek olduğu değerde (6 psi) elde edilmiştir. Bu işletim periyodunda amonyum akısı nitrifikasyon verimi ile paralel olarak artış göstermiştir. Tespit edilen amonyum akı değerleri 21,6-131,06 mg/m².gün aralığındadır.

Çalışmanın 287. günü reaktöre verilen giriş TC konsantrasyonu 0,4 ppm değerine yükseltilmiş, HRT değeri ise 18 st'e düşürülmüştür. Reaktör bu şartlarda yaklaşık 2,5 ay süreyle çalıştırılmış ve farklı O₂ basınçlarının (sırasıyla 6, 4, 2 psi) etkisi araştırılmıştır. Bu süreçte TC akısı, TC yükü ve konsantrasyonunun artışına bağlı olarak yükselmiştir. Tespit edilen TC akı değerleri 1,456-2,248 mg/m².gün aralığındadır. Bu süreçte, en düşük TC akı değeri O₂ basıncının 2 psi değerine düşürüldüğü süreçte elde edilmiştir. Amonyum akısı ise amonyum yükünün artışı ile artmıştır. Bu süreçte amonyum akı değerleri 134,4-173,12 mg/m².gün aralığında tespit edilmiştir. Şekil 4.26 çalışma boyunca O₂-MBfR'ndeki TC akısını göstermektedir. Şekil 4.27 ise reaktördeki çalışma şartlarına bağlı olarak amonyum akı değişimlerini göstermektedir.



Şekil 4.26. O₂-MBR'ndeki TC akısı



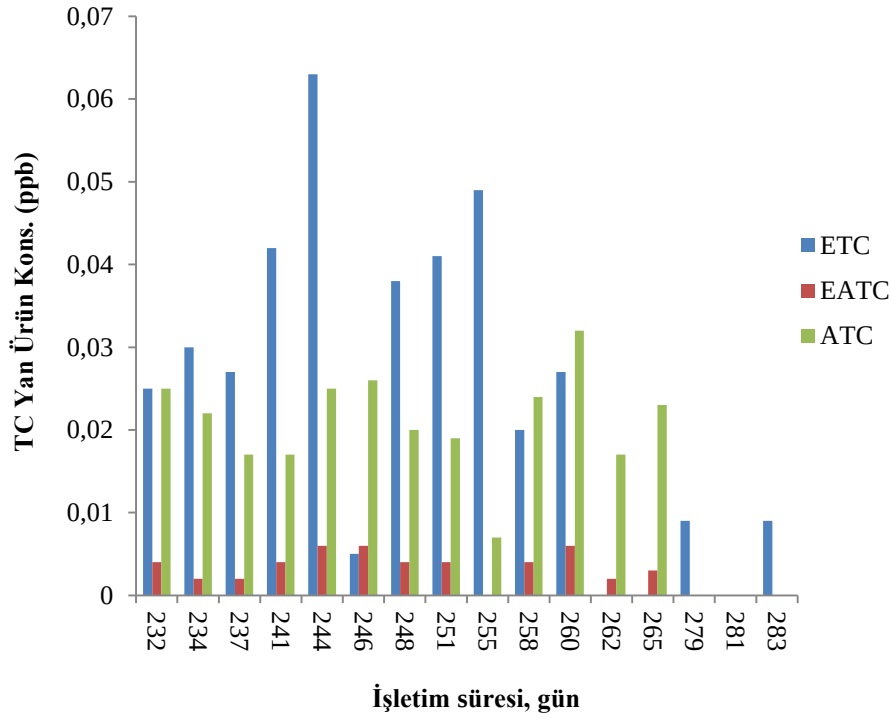
Şekil 4.27. O₂-MBfR'ndeki NH₄-N akışı

4.4. Tetrasiklin Parçalanma Ürünleri

4.4.1. Hidrojene dayalı MBfR’da TC Parçalanma Ürünleri

H₂-MBfR’nde TC bileşiğinin giderim mekanizmasını belirlemek için yapılan analiz sonuçları aşağıda verilmiştir. Bu analizler TC bileşiğinin giderim oranının yüksek olduğu süreçlerde gerçekleştirilmeye başlanmıştır. Sonuçlardan görüldüğü üzere TC ile beslenen H₂-MBfR çıkış suyunda tespit edilen en belirgin ara ürünler ETC (4-epi-tetrasiklin) ve ATC (anhidrotetrasiklin) bileşikleridir.

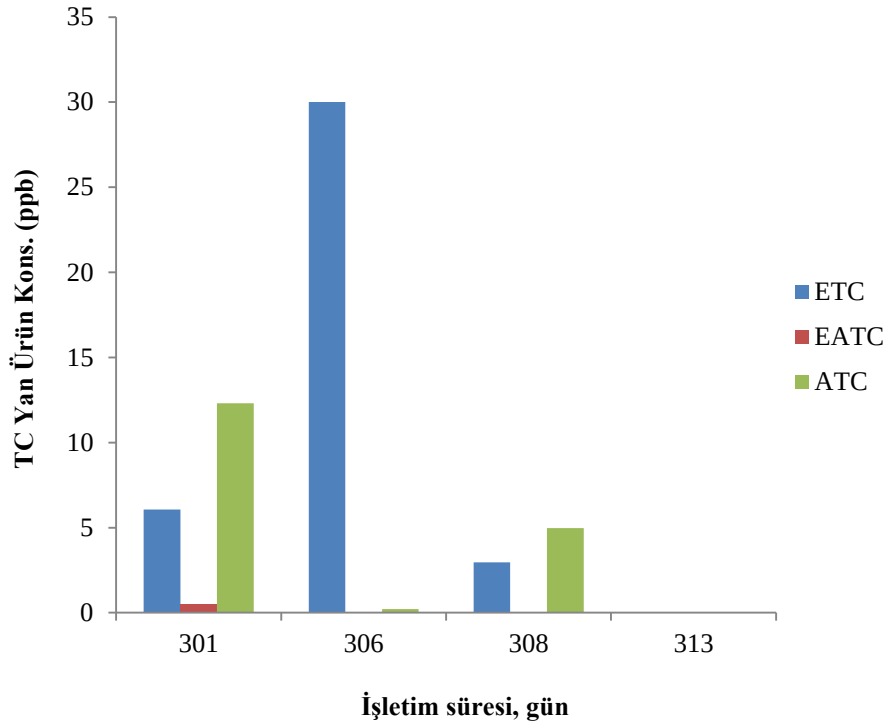
İşletim sürecinin 232-283. günlerinde çıkış suyunda TC konsantrasyonunun düşüşüne paralel olarak ara ürün konsantrasyonları da düşmüştür. Bu işletim periyodunda TC bileşiğinin en belirgin yan ürünü ETC’dir. ATC ara ürün konsantrasyonu EATC bileşiğine oranla daha fazladır (Şekil 4.28).



Şekil 4.28. H₂-MBfR reaktörü çıkış suyunda tespit edilen TC ara ürünleri

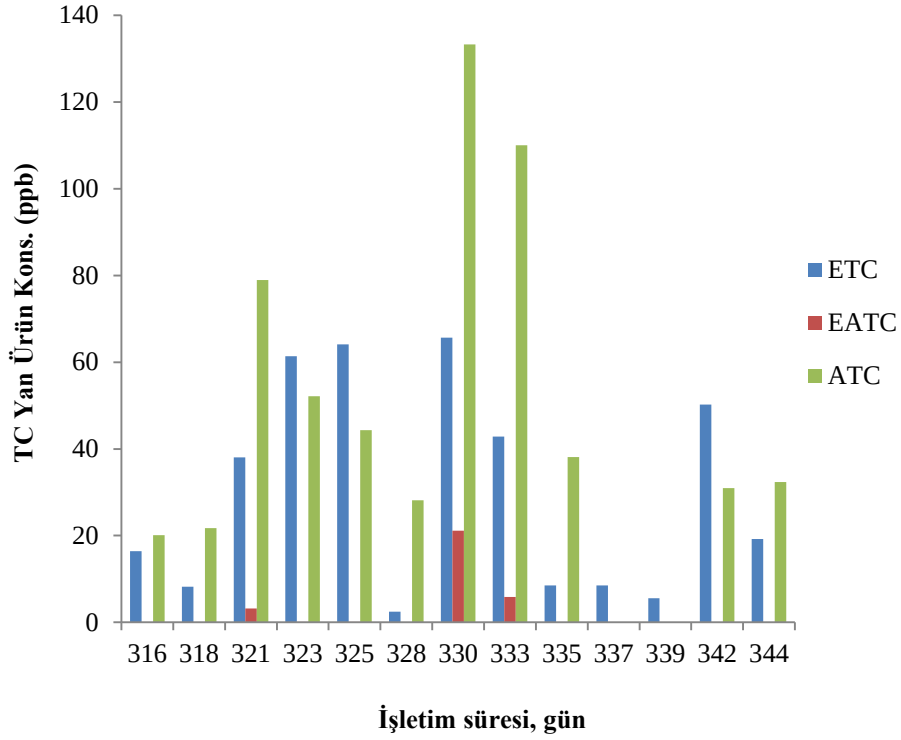
İşletim sürecinin 300-315. günleri arası reaktörde TC giderim verimi ortalama olarak % 85 olarak tespit edilmiştir. Bu süreçte çıkış suyu TC konsantrasyonunun düşüşüne paralel olarak ara ürün konsantrasyon değerlerinde artış gözlenmiştir. Örneğin, 306. İşletim günü çıkış suyu TC konsantrasyonu 0 ppm iken, ETC ara ürün konsantrasyonu

30 ppb olarak tespit edilmiştir. 308. İşletim günü ise çıkış suyu TC konsantrasyonu 0,045 ppm iken, ETC ara ürün konsantrasyonu 2,96 ppb olarak tespit edilmiştir (Şekil 4.29).



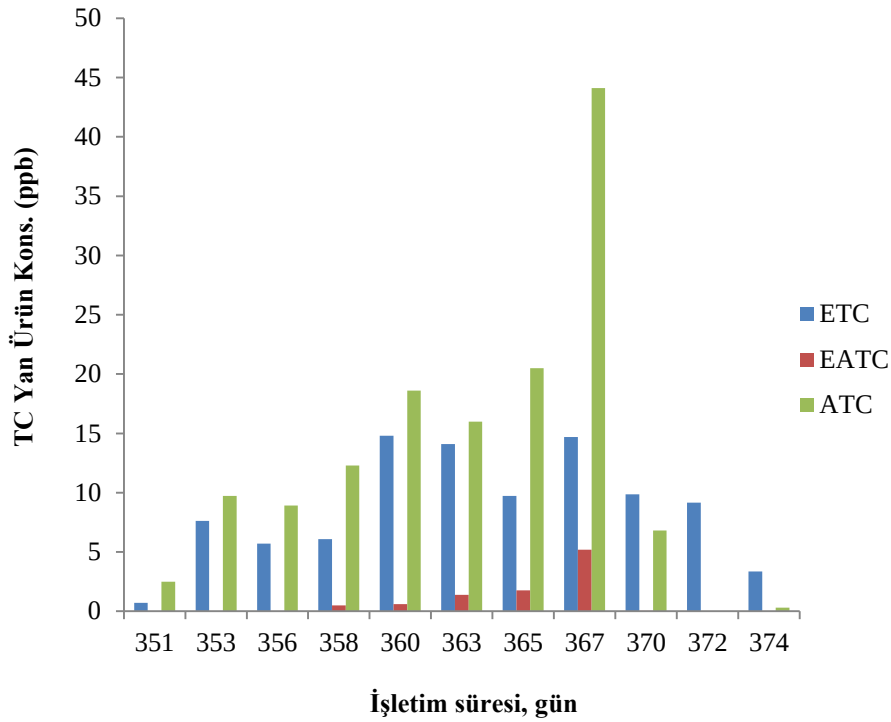
Şekil 4.29. H₂-MBfR reaktörü çıkış suyunda tespit edilen TC ara ürünleri

316-345. işletim günleri arasında LC/MS/MS cihazı ile tespit edilen ara ürün konsantrasyonları Şekil 4.30'da görülmektedir. H₂ basınç değerinin düşürülmesiyle reaktördeki TC gideriminde düşüş gözlenmiştir. Bu süreçte 333. İşletim günü reaktörde biyolojik olarak indirgenen TC bileşiğinin önemli bir kısmı ATC'ye dönüşmüştür. ATC ara ürün konsantrasyonu ortalama olarak 5 ppm değerinden 40 ppm değerine yükselmiştir. Bu işletim periyodunda tespit edilen ATC ara ürün konsantrasyon değerleri, ETC bileşiğine kıyasla daha yüksektir.



Şekil 4.30. H₂-MBfR reaktörü çıkış suyunda tespit edilen TC ara ürünleri

İşletim periyodunun 350 ile 375. günleri arası reaktörde TC giderim verimi H₂ basıncının 2 psi'ya indirilmesi ile düşmüştür. Çıkış suyunda artan TC konsantrasyona bağlı olarak tespit edilen ara ürün konsantrasyon değerleri azalmıştır (Şekil 4.31). Bu süreçte gözlenen en belirgin TC ara ürünü ATC bileşiğidir. ATC'den sonra konsantrasyonu EATC'ya göre daha yüksek olan bileşik ise ETC'dir.

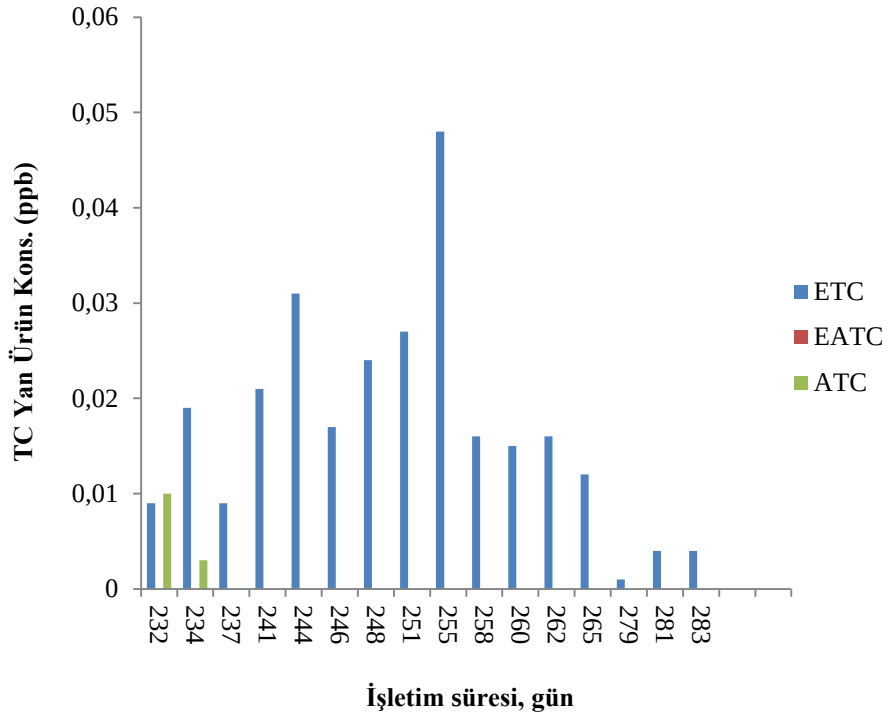


Şekil 4.31. H₂-MBfR reaktörü çıkış suyunda tespit edilen TC ara ürünleri

4.4.2. Oksijene dayalı MBfR’da TC Parçalanma Ürünleri

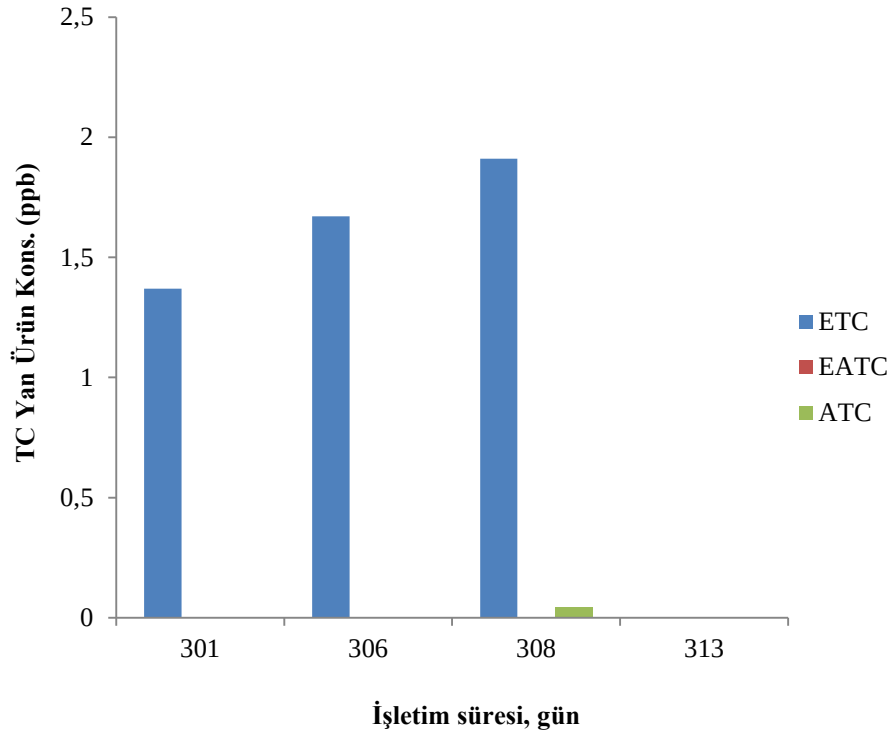
O₂-MBfR’nde TC bileşiğinin giderim mekanizmasını belirlemek için yapılan analiz sonuçları aşağıda verilmiştir. Bu analizler TC bileşiğinin giderim oranının yüksek olduğu süreçlerde gerçekleştirilmeye başlanmıştır. Sonuçlardan görüldüğü üzere TC ile beslenen O₂-MBfR çıkış suyunda tespit edilen en belirgin ara ürün ETC (4-epi-tetrasiklin) bileşiğidir. ETC’den sonra konsantrasyonu fazla olan ara ürün ise ATC (anhidrotetrasiklin)’dir.

İşletim sürecinin 232-283. günlerinde reaktörde tespit edilen ara ürün ETC bileşiğidir. Bu periyotta çıkış suyunda TC konsantrasyonu düştükçe oluşan ara ürün konsantrasyonu düşmektedir (Şekil 4.32). Bu periyotta ATC bileşiği tespit edilmiş, fakat EATC ara ürünü gözlenmemiştir.



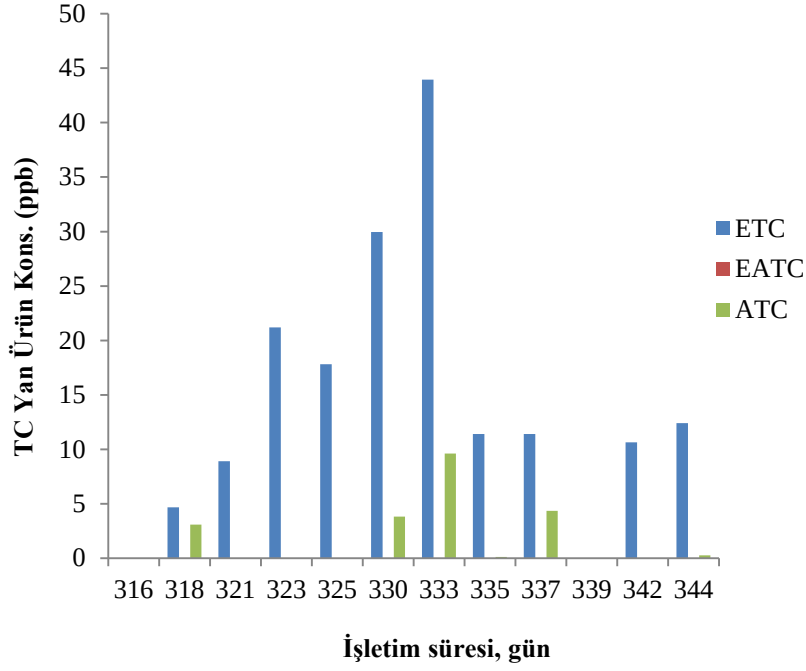
Şekil 4.32. O₂-MBfR reaktörü çıkış suyunda tespit edilen TC ara ürünleri

İşletim sürecinin 300-315. günlerinde periyodun başlangıcında yan ürün konsantrasyonlarının oldukça düşük seviyede olduğu belirlenmiştir. Bu süreçte reaktöre verilen TC konsantrasyonu 0,4 ppm'e yükseltilmiş O₂ basıncı ise 6 psi'dan 4 psi'ya düşürülmüştür. Bu süreçte TC giderim veriminde gözlenen iyileşmeye paralel olarak ETC ara ürün konsantrasyon değerleri ortalama olarak 0,03 ppb'den 2 ppb'e yükselmiştir (Şekil 4.33). Bu süreçte EATC ara ürünü tespit edilememiştir.



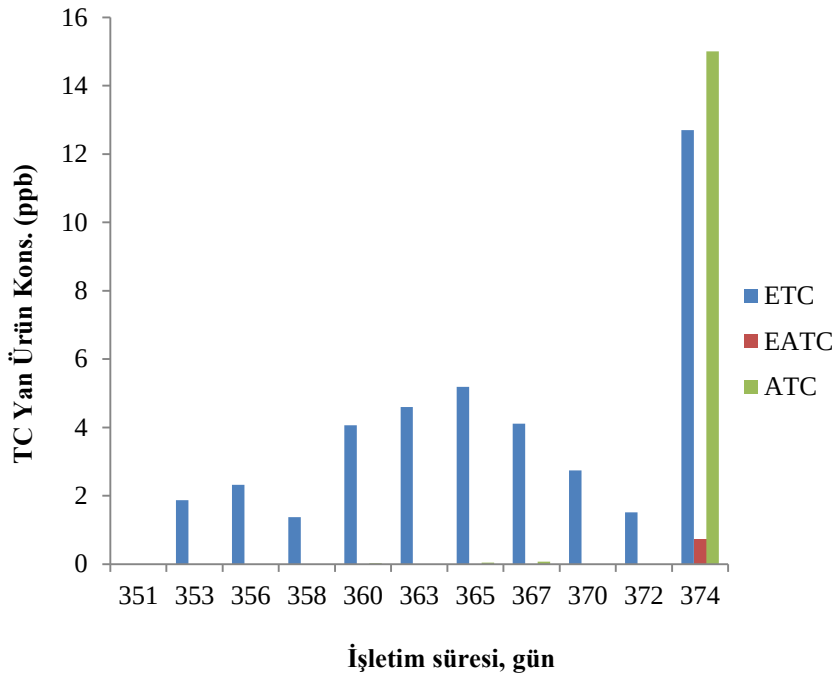
Şekil 4.33. O₂-MBfR reaktörü çıkış suyunda tespit edilen TC ara ürünleri

316-345. işletim günleri aralığında TC giderim verimi % 50-55 olarak belirlenmiştir. Bu süreçte de TC bileşiği diğerlerine oranla daha baskın bir şekilde ETC'ye dönüşmüştür. ETC konsantrasyonu ortalama olarak 2 ppb değerinden 25 ppb'ye yükselmiştir. Ayrıca, ATC ara ürün konsantrasyonunda da artış görülmektedir (Şekil 4.34). Bu süreçte EATC ara ürünü gözlenmemiştir.



Şekil 4.34. O₂-MBfR reaktörü çıkış suyunda tespit edilen TC ara ürünleri

İşletim periyodunun 351-374. günlerinde O₂ basıncının 2 psi'ya düşürülmesi ile TC giderim verimi önemli ölçüde düşmüştür. Ara ürünlerin konsantrasyonu çıkış suyundaki TC konsantrasyonunun artmasına bağlı olarak belirgin bir şekilde düşmüştür (Şekil 4.35).



Şekil 4.35. O₂-MBfR reaktörü çıkış suyunda tespit edilen TC ara ürünleri

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmanın amacı, zararları kısmen belirlenmiş ve biyolojik parçalanmaya dirençli olduğundan su kaynaklarının kirlenmesine neden olan TC bileşiğinin, ötotrof hidrojenik mikroorganizmalar ve ötotrof aerobik mikroorganizmalar ile giderim mekanizmalarının belirlenmesidir. Bu amaçla, yeni bir arıtma alternatifi olan gaz difüzyon membranları biyofilm reaktöründe kullanılmıştır. Reaktörlerin işletimi ile elde edilen sonuçlar ve öneriler sırasıyla aşağıda verilmiştir.

Hidrojene dayalı MBfR;

- ✓ Aklimasyon evresinde reaktör, 10 st HRT değeri, 0,8-1 mg/L TC konsantrasyonu ve 2 psi H₂ basıncında çalıştırılmıştır. Bu evrede biyofilm oluşumu devam etmiş, fakat reaktörde nitrit birikimi gözlenmiştir. Bu işletim periyodunda ortalama % 60 düzeyinde TC giderimi tespit edilmiştir.
- ✓ 24 st HRT değeri, 0,5 mg/L TC konsantrasyonu ve 2 psi H₂ basıncı şartları altında reaktörde aklimasyon çalışmaları devam etmiştir. Bundan sonraki süreçte giriş TC konsantrasyonu değiştirilmemiştir. Çıkış suyu nitrat ve nitrit konsantrasyonlarında düşüş olmuştur. Bu evrede denitrifikasyon verimi % 95'in üzerine çıkmış ve kararlı hale gelmiştir. Tetrasiklin gideriminde belirgin bir artış gözlenmiş ve ortalama TC giderim verimi % 70 olarak tespit edilmiştir. Şartların sonuna doğru TC giderim verimi % 80 seviyelerine ulaşmıştır.
- ✓ 18 st HRT değeri ve 2 psi H₂ basıncında işletilen reaktörde denitrifikasyon sürecinde belirgin bir değişiklik gözlenmemiş, verim değeri % 95'in üzerinde seyretmiştir. Bu süreçte, TC giderim verimi % 65 seviyelerine kadar düşmüştür. Bu düşüşün, HRT değerinin düşürülmesi ile ortamdaki mikroorganizma topluluğunun TC bileşiğini yeterince parçalayamamasından kaynaklandığı düşünülmektedir.
- ✓ 15 st HRT değerinde farklı H₂ basınçlarının reaktör üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla reaktör, sırasıyla 2,4 ve 6 psi H₂ basıncında reaktör işletilmiştir. Bu evrede denitrifikasyon veriminde belirgin değişiklik tespit edilmemiştir. Fakat 4 psi basınç değerinde verim % 100'e ulaştığından bu süreçte 4 psi'lik basınç değerinin denitrifikasyon verimi için yeterli olduğu

tespit edilmiştir. Tetrasiklin giderimi ise 6 psi H₂ basıncında maksimum değerine ulaşmış ve bu değer % 85 olarak kaydedilmiştir. Bu işletim periyodunda TC giderimi yüksek olduğundan dolayı LC/MS/MS cihazında TC ara ürünlerine bakılmıştır. Bu süreçte, en belirgin TC ara ürünü ETC olarak tespit edilmiştir.

- ✓ 10 st HRT değerinde farklı H₂ basınçlarının reaktör üzerindeki etkisi araştırılmıştır (sırasıyla 6, 4 ve 2 psi). Bu işletim periyodunda hem denitrifikasyon hem de TC gideriminin en yüksek olduğu basınç değerinin 6 psi olduğu tespit edilmiştir. Bu basınç değerinde denitrifikasyon verimi % 99-100 olarak kaydedilirken, TC giderim verimi % 85-90 olarak tespit edilmiştir. H₂ basıncının düşürülmesiyle denitrifikasyon verimi ve TC gideriminde belirgin bir düşüş olmuştur. 2 psi H₂ basıncında TC giderim verimi % 35'lere düşmüştür. LC/MS/MS cihazında yapılan analizlere göre bu süreçte en belirgin olarak gözlenen ara ürünler ETC ve ATC olarak tespit edilmiştir.

Oksijene dayalı MBfR;

- ✓ Aklimasyon evresinde reaktör, 10 st HRT değeri, 0,8-1 mg/L TC konsantrasyonu ve 2 psi O₂ basıncında çalıştırılmıştır. Bu süreçte reaktörde herhangi bir nitrifikasyon belirtisi görülmediğinden dolayı yeniden aşılama yapılmıştır. Giriş ve çıkış TC konsantrasyonları arasında tutarsızlıklar olmuştur. Bazı durumlarda çıkış suyu TC konsantrasyonu giriş suyundan yüksek çıkmıştır.
- ✓ 24 st HRT değeri ve 2 psi O₂ basıncında reaktöre verilen TC beslemesi kesilmiştir. Nitrifikasyon sürecinde ciddi bir iyileşme gözlenmeye başladıktan sonra reaktöre tekrar düşük konsantrasyonlarda (0,1 mg/L) TC verilmeye başlanmıştır. İşletim sürecinin 160. günü TC giderim verimi % 35'lere ulaşmıştır.
- ✓ 24 st HRT değeri, 0,2 mg/L TC konsantrasyonunda farklı O₂ basınçlarının etkisi incelenmiştir (sırasıyla 2, 4 ve 6 psi). 2 psi O₂ basıncında nitrifikasyon süreci daha stabil bir şekilde gerçekleşmiş ve verim değeri % 80 civarında seyretmiştir. Ortalama TC giderimi % 35 olarak tespit edilmiştir. Basınç değeri 4 psi'ya çıkarılınca TC giderim verimi % 60'lara ulaşırken, nitrifikasyon sürecinde önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. Oksijen basıncı 6 psi iken

nitrifikasyon verimi % 98'lere ulaşmıştır. Tetrasiklin giderimi ise % 60 olarak belirlenmiştir. TC gideriminin yüksek olduğu süreçte TC bileşiğinin ara ürünleri araştırılmıştır. Bu işletim periyodunda en belirgin TC ara ürünü ETC olarak tespit edilmiştir.

- ✓ 18 st HRT değeri, 0,4 mg/L TC konsantrasyonu için reaktör üzerinde farklı O₂ basınçlarının etkisi araştırılmıştır (sırasıyla 6, 4, 2 psi). Bu süreçte hem nitrifikasyon süreci hem de TC gideriminin en yüksek olduğu basınç değerinin 6 psi olduğu belirlenmiştir. Basınç değeri düşürüldükçe nitrifikasyon ve TC giderim verimlerinde düşüşler gözlenmiştir. 2 psi O₂ basıncında nitrifikasyon verimi % 80'lere, TC giderim verimi ise % 40'lara düşmüştür. LC/MS/MS sonuçlarına göre bu işletim periyodunda en belirgin olarak gözlenen TC ara ürünü ETC'dir. EATC ve ATC ara ürünleri yok denilecek seviyededir.

6. KAYNAKLAR

- [1]. Ahmed, T. and Semmens, M.J., 1992. Use of sealed end hollow fibers for bubbleless membrane aeration: experimental studies, *Journal of Membrane Science*. Volume 69, Issue 1–2, Pages 1-10.
- [2]. Appel, J. and Schulz, R., 1998. Hydrogen metabolism in organisms with oxygenic photosynthesis: hydrogenases as important regulatory devices for a proper redox poising, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. Volume 47, Issue 1, Pages 1–11.
- [3]. Bautitz, I.R., Raquel F. Pupo Nogueira, 2006. Degradation of tetracycline by photo-Fenton process—Solar irradiation and matrix effects, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. Volume 187, Pages 33–39.
- [4]. Cetecioglu, Z., Ince B., Gros M., Rodriguez-Mozaz S., Barcelo, D., Orhon, D., Ince, O., 2013. Chronic impact of tetracycline on the biodegradation of an organic substrate mixture under anaerobic conditions, *Science Direct*. Volume 47, Pages 2959-2969.
- [5]. Chatzitakis, A., Berberidou, C., Paspaltsis, I., Kyriakou, G., Sklaviadis, T., Poulis, I., 2008. Photocatalytic degradation and drug activity reduction of chloramphenicol, *Water Res.* Volume 42, Pages 386-394.
- [6]. Chen, H., Zhang, M., 2013. Effects of Advanced Treatment Systems on the Removal of Antibiotic Resistance Genes in Wastewater Treatment Plants from Hangzhou, China, *Environmental Science & Technology*. Volume 47, Pages 8157-8163.
- [7]. Chopra, I. and Roberts, M., 2001. Tetracycline Antibiotics: Mode of Action, Applications, Molecular Biology, and Epidemiology of Bacterial Resistance. Volume 65, Pages 232-260.
- [8]. Chopra, I., Hawkey, P.M., and Hinton, M., 1992. Tetracyclines, molecular and clinical aspects, *J. Antimicrob. Chemother.* Volume 29, Pages 245–277.
- [9]. Chung, J., Rittmann, B.E., 2008. Simultaneous bio-reduction of richloroethene, trichloroethane, and chloroform using a hydrogen-based membrane biofilm reactor, *Water Science and Technology*. Volume 58, Pages 495-501.

- [10]. Chung, J., Rittmann, B.E., 2007. Bio-reductive dechlorination of 1,1,1-trichloroethane and chloroform using a hydrogen-based membrane biofilm reactor, *Biotechnology and Bioengineering*. Volume 97, Pages 52–60.
- [11]. Chung, J., Nerenberg, R., Rittmann, B.E., 2007a. Simultaneous biological reduction of nitrate and perchlorate in brine water using the hydrogen-based membrane biofilm reactor, *Journal of Environmental Engineering*. Volume 133, Pages 157–164.
- [12]. Chung, J., Rittmann, B.E., Wright, W.F., Bowman, R.H., 2007b. Simultaneous bio-reduction of nitrate, perchlorate, selenate, chromate, arsenate, and dibromochloropropane using a hydrogen-based membrane biofilm reactor, *Biodegradation*. Volume 18, Pages 199–209.
- [13]. Chung, J., Nerenberg, R., Rittmann, B.E., 2006. Bio-reduction of selenate a hydrogen-based membrane biofilm reactor, *Environmental Science and Technology*. Volume 40, Pages 1664–1671.
- [14]. Gómez-Pacheco, C.V., Sánchez-Polo, M., Rivera-Utrilla, J., López-Peñalver, J., 2011. Tetracycline removal from waters by integrated technologies based on ozonation and biodegradation, *Chemical Engineering Journal*. Volume 178, Pages 115-121.
- [15]. Darlymple, O.K., Yeh, D.H., Trotz, M.A., 2007. Removing pharmaceuticals and endocrine-disrupting compounds from wastewater by photocatalysis, *J. Chem Technol Biotechnol*. Volume 82, Pages 121-134.
- [16]. de Mes, T. Z. D., Kujawa-Roeleveld, K., Zeeman, G., et al, 2007. Fate of oestrogens during anaerobic blackwater treatment with micro-aerobic post-treatment, *Water Science and Technology*. Volume 56, Pages 15-23.
- [17]. Dorival-Garcia, N., Zafra-Gomez, A., Navalon, A., et al, 2013. Removal and degradation characteristics of quinolone antibiotics in laboratory-scale activated sludge reactors under aerobic, nitrifying and anoxic conditions. *Journal of Environmental Management*, Volume 120, Pages 75-83.
- [18]. Dytczak, M. A., Londry, K. L., Oleszkiewicz, J. A., 2008. Biotransformation of estrogens in nitrifying activated sludge under aerobic and alternating anoxic/aerobic conditions. Volume 80, Pages 47-52.

- [19]. Ergas, S.J., Reuss, A.F., 2001. Hydrogenotrophic denitrification of drinking water using a hollow fibre membrane bioreactor, *Journal of Water Supply: Research and Technology AQUA*. Volume 50, Pages 161–171.
- [20]. Flaherty, C.M., Dodson, S.I., 2005. Effects of pharmaceuticals on *Daphnia* survival growth and reproduction, *Chemosphere*. Volume 61, Pages 200-207.
- [21]. Güven D., Sözen S., 2003. ANAMMOX Prosesi ile Amonyum Giderimi ve ANAMMOX Popülasyonunun Karakterizasyonu, *_TÜ Dergisi/d. Cilt: 2, Sayı:5, Sayfa 27-34.*
- [22]. Halling-Sørensen, B., Sengeløv, G., Tjørnelund, G., 2002. Toxicity of Tetracyclines and Tetracycline degradation products to environmental relevant bacteria including selected Tetracycline resistant bacteria, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* Volume 42, Pages 263-271.
- [23]. Hanay, Ö., Yıldız, B., Aslan, S., Hasar, H., 2013. Removal of tetracycline and oxytetracycline by microscale zerovalent iron and formation of transformation products, *Environmental Science and Pollution Research*. Volume 10, Pages 1007.
- [24]. Hanay, Ö., Türk, H., 2013. Comprehensive evaluation of adsorption and degradation of tetracycline and oxytetracycline by nanoscale zero-valent iron, *Desalination and Water Treatment*. Volume 10, Pages 1080.
- [25]. Hasar, H. and İpek, U., 2010. Gas Permeable-Membrane for Hydrogenotrophic Denitrification, *CLEAN:soil,air,water*. Volume 38, Pages 23-26.
- [26]. Hasar, H., 2009. Simultaneous removal of organic matter and nitrogen compounds by combining a membrane bioreactor and a membrane biofilm reactor, *Bioresource Technology*. Volume 100, Pages 2699-2705.
- [27]. Hasar, H., 2003. Çevre Mühendisliğinde Membran Prosesleri, Ders Notları, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı.
- [28]. Jeong, J., Song, W., Cooper, W.J., Jung, J., Greaves, J., 2009. Degradation of tetracycline antibiotics: Mechanisms and kinetic studies for advanced oxidation/reduction processes, *Chemosphere*. Volume 78, Pages 533-540.
- [29]. Jia, A., Xiao, Y., Hu J., Asami, M., Kunikane, S., 2009. Simultaneous determination of tetracyclines and their degradation products in environmental waters by liquid chromatography–electrospray tandem mass spectrometry, *J.Chromatography A*. Volume 1216, Pages 4655-4662

- [30]. Karthikeyan, K.G., Meyer, M.T., 2006. Occurrence of antibiotics in wastewater treatment facilities in Wisconsin, USA, *Sci. Total Environ.* Volume 361, Pages 196-207.
- [31]. Khin, T., Annachhatre, A.P., 2004. Novel Microbial Nitrogen Removal Processes, *Biotechnology Advances.* Volume 22, Pages 519-532.
- [32]. Klavarioti, M., Mantzavinos, D., Kassinos, D., 2009. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes, *Environ. Inter.* Volume 35, Pages 402-417.
- [33]. Kruse, B., Grinna, S. and Buch, C., 2002. Hydrogen. http://bellona.org/filearchive/fil_Hydrogen_6-2002.pdf, 01 Ocak 2011.
- [34]. Kuenen, J.G. and Robertson, L.A., 1994. Combined Nitrification-Denitrification Processes, *FEMS Microbiology Reviews.* Volume 15, Pages 109-117.
- [35]. Lee, K.C., Rittmann, B.E., 2003. Effect of pH and precipitation on autohydrogenotrophic denitrification using the hollow fiber membrane biofilm reactor, *Water Research.* Volume 37, Pages 1551–1556.
- [36]. Lee, K.C., Rittmann, B.E., 2002. Applying a novel autohydrogenotrophic hollow fiber membrane biofilm reactor for denitrification of drinking water, *Water Research.* Volume 36, Pages 2040–2052.
- [37]. Lee, K.C., Rittmann, B.E., 2000. A novel hollow fiber membrane biofilm reactor for autohydrogenotrophic denitrification of drinking water, *Water Science and Technology.* Volume 41, Pages 219–226.
- [38]. Mehta, K. R., Yang, C.Y., Montclare, J.K., 2011. Modulating substrate specificity of histone acetyltransferase with unnatural amino acids, *Molecular Biosystems.* Volume 7, Pages 3050-3055.
- [39]. Mitscher, L. A., 1978. The chemistry of the tetracycline antibiotics. Marcel Dekker, Inc., New York, N.Y.
- [40]. National Research Council, 2000. Natural Attenuation for Ground Water Remediation, National Academy Press, Washington, D.C.
- [41]. Nerenberg, R., 2005. Membrane Biofilm Reactors for Water and Wastewater Treatment, Borchardt conference : A Seminar on Advances in Water and wastewater Treatment, Ann Arbor, MI Conference Proceedings, February 23-25.

- [42]. Nerenberg, R. and Rittmann, B.E., 2004. Reduction of oxidized water contaminants with a hydrogen-based, hollow-fiber membrane biofilm reactor, *Water Science and Technology*. Volume 49, Pages 223-230.
- [43]. Nerenberg, R., Rittmann, B.E., Najm, I., 2002. Perchlorate reduction in a hydrogen-based membrane-biofilm reactor, *Journal of American Water Works Association*. Volume 94, Pages 103–114.
- [44]. NIER (2007). Development of Analytical Method and Study of Exposure of pharmaceuticals and Personal Care Products in Environment (II), National Institute of Environmental Research, Korea.
- [45]. Nikaido, H., and Thanassi, D.G., 1993. Penetration of lipophilic agents with multiple protonation sites into bacterial cells: Tetracyclines and fluoroquinolones as examples, *Antimicrob. Agents Chemother.* Volume 37, Pages 1393–1399.
- [46]. Oetken, M., Nentwig, M.A. D. Löffler, T. Ternes, J. Oehlmann., 2005. Effects of Pharmaceuticals on Aquatic Invertebrates, Part I. The Antiepileptic Drug Carbamazepine, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* Volume 49, Pages 353-361.
- [47]. Ontiveros-Valencia, A., İlhan, Z.E., et al., 2013. Phylogenetic analysis of nitrate- and sulfate-reducing bacteria in a hydrogen-fed biofilm, *FEMS Microbiol. Ecol.*
- [48]. Oturan, N., Wu, J., Zhang H., Sharma V.K., Oturan M.A., 2013. Electrocatalytic destruction of the antibiotic tetracycline in aqueous medium by electrochemical advanced oxidation processes: Effect of electrode materials, *Science Direct*. Volume 140-141, Pages 92-97.
- [49]. P.L. Brezonik, 1977. Denitrification in natural waters, *Prog. Wat. Tech.* Volume 8, Pages 373–392.
- [50]. Pellicer-Nàcher, C., Sun, S.P., Lackner, S., Terada, A., Schreiber, F., Zhou, Q., et al., 2010. Sequential aeration of membrane-aerated biofilm reactors for high-rate autotrophic nitrogen removal: experimental demonstration, *Environ Sci Technol.* Volume 44, Pages 7628–7634.
- [51]. Pena, A., Carmona, A., Barbosa, A., Lino, C., Silveira, I., Castillo, B., 1998. Determination of tetracycline and its major degradation products by liquid chromatography with fluorescence detection, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 18 (1998) 839–845.

- [52]. Radjenovic, J., Matosic, M., Mijatovic, Ć., Petrovic, M. and Barcelo, D., 2008. Membrane Bioreactor (MBR) as an Advanced Wastewater Treatment technology, *Hdb. Env.Chem.* Volume 5, Pages 37-101.
- [53]. Rittmann, B.E., 2007. The membrane biofilm reactor is a versatile platform for water and wastewater treatment, *Environmental Engineering Research.* Volume 12, Pages 157–175.
- [54]. Rittmann, B.E., 2006. The membrane biofilm reactor: the natural partnership of membranes and biofilm, *Water Science and Technology.* Volume 53, Pages 219–226.
- [55]. Rittmann, B. E., 2004. The new frontier of oxidized contaminants, *Proc. 4th Intl. Conf. Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds*, Battelle Press, Columbus, Ohio, CD-ROM.
- [56]. Rittmann, B.E., Nerenberg, R., Lee, K.C., Najm, I., Gillogy, T.E., Lehman, G.E., Adham, S.S., 2004. Hydrogen-based hollow-fiber membrane biofilm reactor (MBfR) for removing oxidized contaminants, *Water Supply.* Volume 4, Pages 127–133.
- [57]. Rittmann, B.E., 2002. Hydrogen-based membrane-biofilm reactor solves thorny problems of oxidized contaminants, *Membrane Technology.* Pages 6 – 10.
- [58]. Rittmann, B.E. and McCarty, P.L., 2001. *Environmental Biotechnology: Principles and Applications*, McGraw-Hill Book Co., New York.
- [59]. B.E. Rittmann and P.M. Huck, 1989. Biological treatment of public water supplies, *CRC Crit. Rev. Environ. Eng. Contr.* Volume 119, Pages 119–184.
- [60]. Ruiz, G., Jeison, D., Rubilar, O., Ciudad, G., Chamy, R. 2006. Nitrification-Denitrification via Nitrite Accumulation for Nitrogen Removal from Wastewaters, *Biotechnology Technology.* Volume 97, Pages 330-335.
- [61]. Sahinkaya, E., Hasar, H., Kaksonen, A.H., Rittmann, B.E., 2011. Performance of a Sulfide-Oxidizing, Sulfur-Producing Membrane Biofilm Reactor Treating Sulfide-Containing Bioreactor Effluent, *Env. Science and Technology.* Volume 45, Pages 4080-4087.
- [62]. Shin, J.H., Sang, B.I., Chung, Y.C., Choung, Y.K., 2005a. Feasibility study on the removal of nitrous compounds with a hollowmfiber membrane biofilm reactor, *Water Science and Technology.* Volume 51, Pages 365–371.

- [63]. Schmidt, I., Sliemers, O., Schmid, M., Bock, E., Fuerst, J., Kuenen, J.G., Jetten, M.S.M., Strous, M., 2003. New Concepts of Microbial Treatment Processes for the Nitrogen Removal in Wastewaters, *FEMS Microbiology Reviews*. Volume 27, Pages 481-492.
- [64]. Schnappinger, D., and Hillen, W., 1996. Tetracyclines: antibiotic action, uptake, and resistance mechanisms, *Arch. Microbiol.* Volume 165, Pages 359–369.
- [65]. Strous, M., Van Gevren, E., Kuenen, J.G., Jetten, M., 1997a. Effects of Aerobic and Microaerobic Conditions on Anaerobic Ammonium-Oxidizing (ANAMMOX) Sludge, *Applied and Environmental Microbiology*. Volume 63, Pages 2446-2448.
- [66]. Şahinkaya, E., 2012. Çevre Mikrobiyolojisi 2, Ders Notları. Harran Üniversitesi
- [67]. Terada, A., Kaku, S., Matsumoto, S., Tsuneda, S., 2006. Rapid autohydrogenotrophic denitrification by a membrane biofilm reactor equipped with a fibrous support around a gaspermeable membrane, *Biochemical Engineering Journal*. Volume 31, Pages 84–91.
- [68]. Terada, A., Lackner, S., Kristensen, K., and Smets, B.F., 2010. Inoculum effects on community composition and nitrification performance of autotrophic nitrifying biofilm reactors with counter-diffusion geometry, *Environ Microbiol.* Volume 12, 2858–2872.
- [69]. URL-1,
http://www.pearsonhighered.com/tortora10einfo/assets/pdf/TortoraFunkeCase10_eCH_05pdf, Microbial metabolism, 01 Nisan 2013.
- [70]. URL-2, http://www.ctf.edu.tr/farma/gokhanakkan/a05_tetrasiklinler.pdf, 14 Haziran 2013.
- [71]. V. Mateju, S. Cizinska, J. Kreici and T. Janoch, 1992. Biological water denitrification: a review, *Enzyme Microb. Tech.* Volume 14, Pages 170–183.
- [72]. Vignais, P.M. and Billoud, B., 2007. Occurrence, Classification, and Biological Function of Hydrogenases: An Overview, *Chemical Reviews*, American Chemical Society. Volume 107, Pages: 4206-4272.

- [73]. Winker, M., Faika, D., Gulyas, H., et al., 2008. A comparison of human pharmaceutical concentrations in raw municipal wastewater and yellowwater, *Science of the Total Environment*. Volume 399, Pages 96-104.
- [74]. X. Wei, B. Li, S. Zhao, C. Qiang, H. Zhang, S. Wang., 2012. COD and nitrogen removal in facilitated transfer membrane-aerated biofilm reactor (FT-MABR), *Journal of Membrane Science*. Volume 389, Pages 257–264.
- [75]. Xia, S., Zhang, Z., et al., 2011. High efficiency removal of 2-chlorophenol from drinking water by a hydrogen-based polyvinyl chloride membrane biofilm reactor, *J. Hazard. Mater.* Volume 186, Pages 1367-73.
- [76]. Yang, S., Calson, K., 2003. Evolution of antibiotic occurrence in a river through pristine, urban and agricultural landscapes, *Water Res.* Volume 37, Pages 4645-4656.
- [77]. Yang, M.C. and Cussler, E.L., 1986. Designing hollow-fiber contactors, *American Institute of Chemical Engineering Journal*. Volume 32, Pages 1910–1916.
- [78]. Zhang, L., Song, X., Liu, X., Yang, L., Pan, F., Lv J., 2011. Studies on the removal of tetracycline by multi-walled carbon nanotubes, *Chemical Engineering Journal*. Volume 178, Pages 26-33.

ÖZGEÇMİŞ

Banu TAŞKAN 1989 yılında ADANA’da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini MALATYA’da tamamlayan TAŞKAN, 2007 yılında Fırat Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü’ne başladı. 2011 yılında F.Ü. Mühendislik Fakültesi 1. olarak mezun oldu. 2012 yılından beri Fırat Üniversitesi Çevre Mühendisliği bölümünde araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır.