



**T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**



DOKTORA TEZİ

**HASTANE ATIKSULARININ TOZ AKTİF KARBON İLAVESİYLE MEMBRAN
BİYOREAKTÖRDE ARITIMI**

İnci KARAKAŞ

**DANIŞMAN
Prof. Dr. Gülsüm YILMAZ**

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Mühendisliği Programı

Ocak, 2023

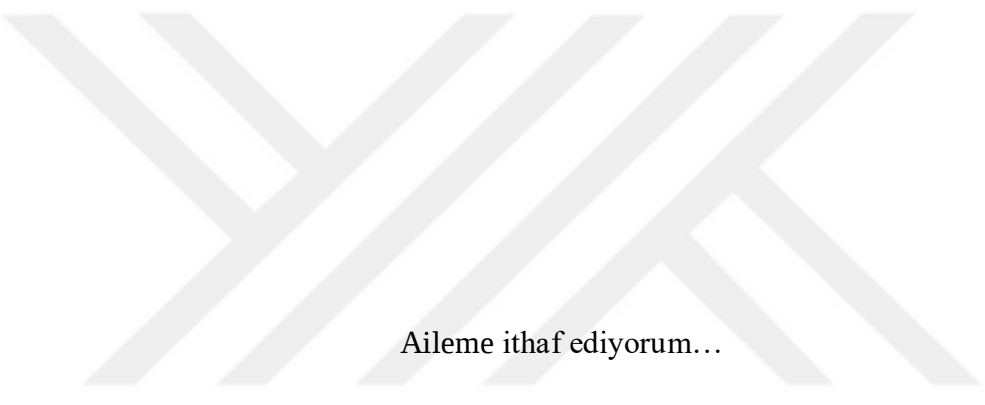
TEZ KABUL VE ONAYI

İnci KARAKAŞ tarafından, **Prof. Dr. Gülsüm YILMAZ** danışmanlığında hazırlanan "**HASTANE ATIKSULARININ TOZ AKTİF KARBON İLAVESİYLE MEMBRAN BİYOREAKTÖRDE ARITIMI**" başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından **02/01/2023** tarihinde yapılan sınav sonucunda **oy birliği** ile başarılı bulunarak **Doktora Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

	İmza	Sonuç
DANIŞMAN	Prof. Dr. Gülsüm YILMAZ İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı	☒ Kabul ☐ Ret
ÜYE	Prof. Dr. Yasemin KAYA İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı	☒ Kabul ☐ Ret
ÜYE	Prof. Dr. Özgür AKTAŞ İstanbul Medeniyet Üniversitesi Biyomühendislik Anabilim Dalı	☒ Kabul ☐ Ret
ÜYE	Prof. Dr. Zeren Beril ÖZÇELEP İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı	☒ Kabul ☐ Ret
ÜYE	Doç. Dr. Derya Yüksel İMER İstanbul Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı	☒ Kabul ☐ Ret





Aileme ithaf ediyorum...

BÜTÇE DESTEKLERİ

HASTANE ATIKSULARININ TOZ AKTİF KARBON İLAVESİYLE MEMBRAN BİYOREAKTÖRDE ARITIMI

Bu çalışma İstanbul Üniversitesi - Cerrahpaşa Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir. Proje numarası: FDK-2019-34246

Bu tez çalışması, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'nun (TÜBİTAK) 114Y192 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans ve doktora tez çalışmam boyunca yaklaşık 10 yıldır bilgi ve tecrübesiyle her zaman her konuda desteğini sonuna kadar hissettiğim, hayatımda önemli bir yeri olan çok kıymet verdiğim Sayın Hocam Prof. Dr. Gülsüm YILMAZ'a içtenlikle minnetlerimi ve sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam boyunca her konuda bana destek olan, bilgi ve tecrübesini sabırla aktaran değerli hocam Prof. Dr. Yasemin KAYA'ya, destek ve yardımlarını esirgemeyen değerli hocalarım Prof. Dr. İlda VERGİLİ ve Prof. Dr. Z. Beril ÖZÇELEP hocalarıma teşekkürlerimi sunarım.

Birçok konuda bana destek olan çok sevdiğim dostum Gökhan BALCIOĞLU'na teşekkür ederim. Beni yetiştiren canım aileme sonsuz şükranlarımı sunar, canımın içi kardeşim Barış KAHRAMAN'a teşekkür ederim.

Son olarak, bıkmadan usanmadan beni dinleyen, hep inanan, cesaretlendiren ve destekleyen, her zaman hayatımı kolaylaştıran en yakın arkadaşım ve hayat arkadaşım, canım eşim Emre KARAKAŞ'a yürekten teşekkür ederim.

Aralık 2022

İnci KARAKAŞ

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEZ KABUL VE ONAYI	ii
BEYAN	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
BÜTÇE DESTEKLERİ.....	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ŞEKİL LİSTESİ	ix
TABLO LİSTESİ	xiii
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ	xv
ÖZET	xvii
ABSTRACT	xix
1. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Amaç ve Kapsamı	3
2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE	5
2.1. MİKROKİRLETİCİLER VE YÖNETİMİ.....	5
2.2. HASTANE ATIKSULARI	8
2.2.1. Oluşumu ve Çevrede Bulunuşu	8
2.2.2. Hastane Atıksularının Özellikleri.....	17
2.2.3. Hastane Atıksularının Yönetimi	21
2.2.4. Mikrokirleticilerin Giderim Mekanizmaları	29
2.2.5. Hastane Atıksularının Arıtım Yöntemleri	33
2.2.6. Hastane Atıksularının Aerobik MBR Sistemleriyle Arıtımı Üzerine Yapılmış Çalışmalar	44
3. YÖNTEM	48
3.1. HASTANE ATIKSUYUNUN KARAKTERİZASYONU	48
3.2. AEROBİK MEMBRAN BİYOREAKTÖR (MBR) SİSTEMİ.....	49
3.3. ÇALIŞMADA KULLANILAN TOZ AKTİF KARBONUN (TAK) ÖZELLİKLERİ	51
3.4. ANALİZ YÖNTEMLERİ	52
3.4.1. Konvansiyonel Parametreler	52
3.4.2. Mikrokirleticilerin Ölçümü.....	55

3.4.3. Mikrobiyal Topluluk Analizleri	56
3.5. SRT’NİN ADSORPSİYONA ETKİSİ	58
3.5.1. Sentetik Hastane Atıksuyunun Hazırlanması	58
3.5.2. Abiyotik Degredasyonda Kullanılan Karbamazepin Karakterizasyonu	59
3.5.3. Çalışmada Kullanılan TAK’ın Şartlandırılması	60
3.5.4. Deney Düzeneği	60
4. BULGULAR	62
4.1. HASTANE ATIKSUYUNUN KARAKTERİZASYONU	62
4.1.1. Kollektif Parametreler	62
4.2. HASTANE ATIKSUYUNDA MİKROKİRLETİCİ KONSANTRASYONLARI	69
4.3. Hastane Atıksularının MBR Sisteminde Arıtımı	85
4.3.1. İşletmeye Alma	85
4.3.2. Arıtılabilirlik Çalışmaları	88
4.3.3. Mikrobiyal Topluluk Analizleri	167
4.4. SRT’NİN ADSORPSİYONA ETKİSİ	173
4.4.1. Karbamazepin Farklı Çamur Yaşı Değerlerinde Abiyotik Adsorpsiyonu	175
4.4.2. Karbamazepin Giderim Mekanizmasının Değerlendirilmesi	176
4.4.3. Karbamazepin Gerçek Hastane Atıksuyu ve Sentetik Atıksuyla Giderim Verimlerinin Karşılaştırılması	177
5. TARTIŞMA	181
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	190
KAYNAKLAR	197
EKLER	242
İNTİHAL RAPORU İLK SAYFASI	243
ETİK KURUL İZİN YAZISI	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
KURUM İZNİ YAZILARI	246
ÖZGEÇMİŞ	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Hastanelerde kullanılan suların faaliyetlere göre dağılımı (D'Alessandro ve diğ., 2016).	9
Şekil 2.2: Tıbbi bileşiklerin çevrede ortaya çıkış biçimleri ve etkilediği alanlar (Odabaşı ve diğ., 2020).	11
Şekil 3.1: CTF Hastanesi haritası ve numune alma bacası.	49
Şekil 3.2: Aerobik MBR sisteminin fotoğrafı.	50
Şekil 3.3: Aerobik MBR sisteminin şematik gösterimi.	50
Şekil 3.4: SRT'nin adsorpsiyona etkisi deney düzeneği.	61
Şekil 4.1: Ham hastane atıksuyundaki biyokütlenin ve UAKM/AKM oranlarının yaz mevsiminde aylara göre değişimi.	63
Şekil 4.2: Ham hastane atıksuyundaki biyokütlenin ve UAKM/AKM oranlarının kış mevsiminde aylara göre değişimi.	63
Şekil 4.3: Ham atıksuda yaz (a) ve kış (b) mevsiminde KOI_{top} ve $KOI_{öz}$ konsantrasyonları.	65
Şekil 4.4: Ham atıksuda yaz (a) ve kış (b) mevsiminde NH_4-N ve TKN konsantrasyonları.	66
Şekil 4.5: Ham atıksuda yaz (a) ve kış (b) mevsiminde PO_4-P ve TP konsantrasyonları.	67
Şekil 4.6: Aklimasyon aşamasında reaktördeki biyokütlenin ve F/M oranının zamana göre değişimi.	86
Şekil 4.7: Aklimasyon aşamasında akı grafiği.	86
Şekil 4.8: Aklimasyon aşamasında reaktörde ölçülen (a) SMP ve (b) EPS'de PS ve PN değişimi.	87
Şekil 4.9: Aklimasyon aşamasında KOI , NH_4-N ve PO_4-P giderim verimleri.	88
Şekil 4.10: R1 (a) ve R2 (b)'de sabit basınç ve düşük sabit akıda akı-zaman grafiği.	90
Şekil 4.11: Sabit basınç ve düşük sabit akıda işletilen (a) R1 ve (b) R2'de AKM, UAKM ve OLR'nin zamana göre değişimi.	91
Şekil 4.12: Sabit basınç ve düşük sabit akıda işletilen R1 (a) ve R2 (b)'de SMP'de ölçülen PN ve PS değişimi.	93

Şekil 4.13: Sabit basınç ve düşük sabit akıda işletilen R1 (a) ve R2 (b)'de EPS'de ölçülen PN ve PS değişimi.	93
Şekil 4.14: Sabit basınç ve düşük sabit akıda işletilen R1 ve R2'de SMP'de ölçülen PN/PS oranı.	94
Şekil 4.15: Sabit basınç ve düşük sabit akıda işletilen R1 (a) ve R2'de (b) KOİ konsantrasyonları ve giderim verimleri.	96
Şekil 4.16: Sabit basınç ve düşük sabit akıda işletilen R1 (a) ve R2'de (b) NH ₄ -N ve NO ₃ -N konsantrasyonları ve giderim verimleri.	97
Şekil 4.17: Sabit basınç ve düşük sabit akıda işletilen R1 (a) ve R2'de (b) PO ₄ -P konsantrasyonları ve giderim verimleri.	98
Şekil 4.18: Sabit akıda MBR'de üç farklı çamur yaşında R1 (a) ve R2 (b)'de akı-zaman grafiği.	100
Şekil 4.19: MBR'de üç farklı çamur yaşında R1 ve R2'de HRT değerlerinin zamana göre değişimi.	101
Şekil 4.20: MBR'de üç farklı çamur yaşında R1 ve R2'de OLR değerlerinin zamana göre değişimi.	102
Şekil 4.21: MBR'de üç farklı çamur yaşında R1 (a) ve R2'de (b) biyokütlenin ve UAKM/AKM oranlarının zamana göre değişimi.	104
Şekil 4.22: Çamur Yaşı 10, 30 ve 60 gün'de işletilen (a) R1 ve (b) R2'de AKM, UAKM ve OLR'nin zamana göre değişimi.	108
Şekil 4.23: Çamur yaşı 10, 30 ve 60 gün'de işletilen R1 (a) ve R2 (b)'de SMP'de ölçülen PN ve PS değişimi.	109
Şekil 4.24: Çamur yaşı 10, 30 ve 60 gün'de işletilen R1 (a) ve R2 (b)'de EPS'de ölçülen PN ve PS değişimi.	110
Şekil 4.25: Çamur yaşı 10, 30 ve 60 gün'de işletilen R1 ve R2'de SMP'de PN/PS oranı. ...	111
Şekil 4.26: Çamur yaşı 10, 30 ve 60 gün'de işletilen R1 (a) ve R2 (b)'de boyut dağılımı. ...	113
Şekil 4.27: MBR'de üç farklı çamur yaşında R1 ve R2'de KOİ giriş ve çıkış konsantrasyonları (a) ve R1 ve R2'de KOİ giderim verimlerinin (b) zamana göre değişimi.	115
Şekil 4.28: MBR'de üç farklı çamur yaşında R1 ve R2'de NH ₄ -N giriş ve çıkış ve NO ₃ -N çıkış konsantrasyonları (a) ve R1 ve R2'de NH ₄ -N giderim verimlerinin (b) zamana göre değişimi.	117
Şekil 4.29: MBR'de üç farklı çamur yaşında R1 ve R2'de PO ₄ -P giriş ve çıkış konsantrasyonları (a) ve R1 ve R2'de PO ₄ -P giderim verimlerinin (b) zamana göre değişimi.	118

Şekil 4.30: MBR’de üç farklı çamur yaşında R1 (a) ve R2 (b)’de giderim verimlerinin zamana göre değişimi.	120
Şekil 4.31: R1 ve R2’de 10 gün çamur yaşında antibiyotik giderim verimleri: (a) yüksek giderim verimine sahip olanlar, (b) negatif giderim verimine sahip olanlar.	125
Şekil 4.32: R1 ve R2’de 30 gün çamur yaşında antibiyotik giderim verimleri: (a) yüksek giderim verimine sahip olanlar, (b) negatif giderim verimine sahip olanlar.	127
Şekil 4.33: R1 ve R2’de 60 gün çamur yaşında antibiyotik giderim verimleri: (a) yüksek giderim verimine sahip olanlar, (b) negatif giderim verimine sahip olanlar.	129
Şekil 4.34: R1 ve R2’de 10 gün çamur yaşında analjezik ve antiinflamatuvar giderim verimleri.	133
Şekil 4.35: R1 ve R2’de 30 gün çamur yaşında analjezik ve antiinflamatuvar giderim verimleri.	134
Şekil 4.36: R1 ve R2’de 60 gün çamur yaşında analjezik ve antiinflamatuvar giderim verimleri.	135
Şekil 4.37: R1 ve R2’de 10 gün çamur yaşında β bloker giderim verimleri.	138
Şekil 4.38: R1 ve R2’de 30 gün çamur yaşında β bloker giderim verimleri.	139
Şekil 4.39: R1 ve R2’de 60 gün çamur yaşında β bloker giderim verimleri.	139
Şekil 4.40: R1 ve R2’de 10 gün çamur yaşında kontrast madde giderim verimleri.	142
Şekil 4.41: R1 ve R2’de 30 gün çamur yaşında kontrast madde giderim verimleri.	143
Şekil 4.42: R1 ve R2’de 60 gün çamur yaşında kontrast madde giderim verimleri.	144
Şekil 4.43: R1 ve R2’de 10 gün çamur yaşında hormon ve endokrin bozucu giderim verimleri.	146
Şekil 4.44: R1 ve R2’de 30 gün çamur yaşında hormon ve endokrin bozucu giderim verimleri.	147
Şekil 4.45: R1 ve R2’de 60 gün çamur yaşında hormon ve endokrin bozucu giderim verimleri.	148
Şekil 4.46: R1 ve R2’de 10 gün çamur yaşında sitostatik madde giderim verimleri.	151
Şekil 4.47: R1 ve R2’de 30 gün çamur yaşında sitostatik madde giderim verimleri.	152
Şekil 4.48: R1 ve R2’de 60 gün çamur yaşında sitostatik madde giderim verimleri.	153
Şekil 4.49: R1 ve R2’de 10 gün çamur yaşında psikiyatrik madde giderim verimleri.	155
Şekil 4.50: R1 ve R2’de 30 gün çamur yaşında psikiyatrik madde giderim verimleri.	156

Şekil 4.51: R1 ve R2’de 60 gün çamur yaşında psikiyatrik madde giderim verimleri.	157
Şekil 4.52: R1 ve R2’de 10 gün çamur yaşında Benzatriazol giderim verimleri.	159
Şekil 4.53: R1 ve R2’de 30 gün çamur yaşında Benzatriazol giderim verimleri.	160
Şekil 4.54: R1 ve R2’de 60 gün çamur yaşında Benzatriazol giderim verimleri.	160
Şekil 4.55: R1 ve R2’de 10 gün çamur yaşında pestisit giderim verimleri.....	162
Şekil 4.56: R1 ve R2’de 30 gün çamur yaşında pestisit giderim verimleri.....	163
Şekil 4.57: R1 ve R2’de 60 gün çamur yaşında pestisit giderim verimleri.....	164
Şekil 4.58: R1 ve R2’de 10 gün çamur yaşında lipit regülatör giderim verimleri.....	165
Şekil 4.59: R1 ve R2’de 30 gün çamur yaşında lipit regülatör giderim verimleri.....	166
Şekil 4.60: R1 ve R2’de 60 gün çamur yaşında lipit regülatör giderim verimleri.....	166
Şekil 4.61: 10 gün çamur yaşında R1’de bakteriyel değişim.....	168
Şekil 4.62: 10 gün çamur yaşında R2’de bakteriyel değişim.....	168
Şekil 4.63: 30 gün çamur yaşında R1’de bakteriyel değişim.....	169
Şekil 4.64: 30 gün çamur yaşında R2’de bakteriyel değişim.....	169
Şekil 4.65: 60 gün çamur yaşında R1’de bakteriyel değişim.....	170
Şekil 4.66: 60 gün çamur yaşında R2’de bakteriyel değişim.....	170
Şekil 4.67: Abiyotik ortamda 10 gün çamur yaşında (a), 30 gün çamur yaşında (b), 60 gün çamur yaşında (c) Karbamazepin giderim verimleri.....	179
Şekil 4.68: MBR’de 10 gün, 30 gün ve 60 gün çamur yaşında R1 ve R2’de Karbamazepin giderim verimleri.	180

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: Kentsel atıksularda ve yüzey sularında bulunan mikrokirleticiler (Goswami ve diğ., 2018).....	12
Tablo 2.2: Hastane atıksuları ile evsel/kentsel atıksuların karşılaştırılması.	18
Tablo 2.3: Hastane atıksularındaki bazı mikrokirleticiler ve konsantrasyonları.	20
Tablo 2.4: Çeşitli ülkeler tarafından hastane atıksularının yönetiminde uygulanan yöntemler (Verlicchi ve diğ., 2018; Khan ve diğ., 2021).	28
Tablo 2.5: Hastane atıksuyunun aerobik MBR’da arıtımı üzerine yapılan çalışmalar.	46
Tablo 3.1: Flat-sheet membranın teknik özellikleri.	51
Tablo 3.2: Çalışmada kullanılan TAK’ın fiziksel ve kimyasal özellikleri.	52
Tablo 3.3: Çalışmada kullanılan PBS çözeltisi içeriği.....	54
Tablo 3.4: Sentetik atıksu kompozisyonu (C/N/P:500:50:8).	58
Tablo 3.5: İz element çözeltisi kompozisyonu.	59
Tablo 3.6: Karbamazepin özellikleri.....	59
Tablo 3.7: Çalışmada kullanılan TAK’ın BET analiz sonuçları.	60
Tablo 4.1: Ham hastane atıksuyunun karakterizasyonu.	62
Tablo 4.2: Ham hastane atıksuyunda analjezik-antiinflatuar konsantrasyonları.....	70
Tablo 4.3: Ham hastane atıksuyunda antibiyotik konsantrasyonları.	71
Tablo 4.4: Ham hastane atıksuyunda lipit regülatör konsantrasyonları.....	74
Tablo 4.5: Ham hastane atıksuyunda kontrast maddelerin konsantrasyonları.	75
Tablo 4.6: Ham hastane atıksuyunda hormon ve endokrin bozucu konsantrasyonları.....	77
Tablo 4.7: Ham hastane atıksuyunda β bloker konsantrasyonları.....	79
Tablo 4.8: Ham hastane atıksuyunda sitostatik ilaç aktif madde konsantrasyonları.....	81
Tablo 4.9: Hastane atıksuyunda psikiyatrik aktif madde konsantrasyonları.	82

Tablo 4.10: Ham hastane atıksuyunda pestisit konsantrasyonları.....	84
Tablo 4.11: Ham hastane atıksuyunda benzotriazol konsantrasyonları.....	85
Tablo 4.12: R1 ve R2’de 10, 30 ve 60 gün çamur yaşlarında biyokütle ve UAKM/AKM oranları değişimi.....	105
Tablo 4.13: Yüksek sabit akı ve farklı çamur yaşlarında işletilen reaktörlerin işletme parametreleri.....	121
Tablo 4.14: 10 gün, 30 gün ve 60 gün çamur yaşına ait hastane atıksuyu antibiyotik giriş konsantrasyonu.....	123
Tablo 4.15: 10 gün, 30 gün ve 60 gün çamur yaşına ait hastane atıksuyu analjezik ve antiinflamatuvar giriş konsantrasyonu.....	132
Tablo 4.16: 10 gün, 30 gün ve 60 gün çamur yaşına ait hastane atıksuyu β bloker giriş konsantrasyonu.....	137
Tablo 4.17: 10 gün, 30 gün ve 60 gün çamur yaşına ait hastane atıksuyu kontrast madde giriş konsantrasyonu.....	141
Tablo 4.18: 10 gün, 30 gün ve 60 gün çamur yaşına ait hastane atıksuyu hormon ve endokrin bozucu giriş konsantrasyonu.....	145
Tablo 4.19: 10 gün, 30 gün ve 60 gün çamur yaşına ait hastane atıksuyu sitostatik madde giriş konsantrasyonu.....	150
Tablo 4.20: 10 gün, 30 gün ve 60 gün çamur yaşına ait hastane atıksuyu psikiyatrik madde giriş konsantrasyonu.....	154
Tablo 4.21: 10 gün, 30 gün ve 60 gün çamur yaşına ait hastane atıksuyu benzotriazol giriş konsantrasyonu.....	159
Tablo 4.22: 10 gün, 30 gün ve 60 gün çamur yaşına ait hastane atıksuyu pestisit giriş konsantrasyonu.....	161
Tablo 4.23: 10 gün, 30 gün ve 60 gün çamur yaşına ait hastane atıksuyu lipit regülatör giriş konsantrasyonu.....	165
Tablo 4.24: R1 ve R2’ye ait bakteriyel komünite oranlarının şube bazında karşılaştırılması.....	171
Tablo 4.25: 6 gün boyunca 10, 30 ve 60 gün çamur yaşlarında karbamazepin giderim verimleri.....	175

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
K_{biol}	: Biyolojik bozunma hızı
EC_{50}	: Etkin konsantrasyon
LC_{50}	: Letal konsantrasyon
K_{ow}	: Oktanol-su ayrışma katsayısı
K_d	: Çamura adsorpsiyon katsayı
$\log D$	: Suda çözünebilme katsayısı
Kısaltmalar	Açıklama
AB	: Avrupa Birliği
AKM	: Askıda Katı Madde
AKR	: Ardışık Kesikli Reaktör
AnAKR	: Anaerobik Ardışık Kesikli Reaktör
AnMBR	: Anaerobik Membran Biyoreaktörler
AOX	: Adsorblanabilen Organik Halojenler
AYY	: Atık Yönetimi Yönetmeliği
BAF	: Biyolojik Havalandırılmalı Filtre Sistemi
BCF	: Biyokonsantrasyon Faktörü
BES	: Biyoelektrokimyasal Yöntemler
BOI_5	: Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı
BT	: Bilgisayarlı Tomografi
CTF	: Cerrahpaşa Tıp Fakültesi
DSİ	: Devlet Su İşleri
DSÖ	: Dünya Sağlık Örgütü
EPS	: Hücre Dışı Polimerik Madde
FDA	: ABD Gıda ve İlaç Dairesi
FISH	: Floresan In Situ Hibridizasyon
GAK	: Granüler Aktif Karbon
HRT	: Hidrolik Bekletme Süresi
MBR	: Membran Biyoreaktörü

MF	: Mikrofiltrasyon
NGS	: Yeni Nesil Dizileme
NOEC	: Hiçbir Etkinin Görülmediği Konsantrasyon
OUT	: Operasyonel Taksonomik Birim
PES	: Polietersülfon
PET	: Positron Emisyon Tomografisi
PPCP	: Kişisel Bakım Ürünleri
RO	: Ters Osmoz
SÇD	: Su Çerçeve Direktifi
SKKY	: Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği
SMP	: Çözünmüş Mikrobiyal Ürün
SRT	: Çamur Yaşı
TAK	: Toz Aktif Karbon
TKN	: Toplam Kjeldahl Azotu
TOK	: Toplam Organik Karbon
TSS	: Toplam Askıda Katı Madde
UAKM	: Uçucu Askıda Katı Madde
UASB	: Yukarı Akışlı Çamur Yataklı Anaerobik Reaktör Sistemi
UF	: Ultrafiltrasyon
USEPA	: ABD Çevre Koruma Ajansı
UYA	: Uçucu Yağ Asitleri

ÖZET

[DOKTORA TEZİ]

[HASTANE ATIKSULARININ TOZ AKTİF KARBON İLAVESİYLE MEMBRAN BİYOREAKTÖRDE ARITIMI]

[İnci KARAKAŞ]

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Mühendisliği Programı

[Danışman : Prof. Dr. Gülsüm YILMAZ]

[Mikrokirleticiler çevrede yaygın olarak bulunabilen ve içme sularında, yüzeysel sularda, yer altı sularında, toprakta ve sedimentlerde ng/L ve µg/L arasında değişen konsantrasyonlarda tespit edilebilen bileşenlerdir. Konvansiyonel biyolojik atıksu arıtma proseslerinde, mikrokirleticiler yüksek verimlilikle giderilemediğinden, bu bileşenlerin giderilebilmesi için ileri arıtma teknolojilerine ihtiyaç duyulmaktadır. Literatürde, membran biyoreaktör (MBR)’de gerçek hastane atıksuyu kullanılarak mikrokirleticilerin giderim verimlerinin incelendiği çalışmalar yetersizdir. Mikrokirletici gideriminde üç farklı çamur yaşında 780 gün gibi uzun periyotlarda çok sayıda ve farklı birçok grupta mikrokirletici giderimlerinin incelendiği çalışma bulunmamaktadır. Aynı zamanda, MBR’de farklı gruplarda ve çok sayıda mikrokirletici giderimi üzerine toz aktif karbon (TAK) etkisinin uzun periyotda incelendiği çalışma mevcut değildir.

Bu çalışmanın amacı, hastane atıksularından MBR’de mikrokirleticilerin giderimine farklı çamur yaşlarının ve TAK ilavesinin etkisinin incelenmesidir. Bu amaçla çalışma kapsamında, İstanbul Üniversitesi- Cerrahpaşa, Cerrahpaşa Tıp Fakültesi (CTF) Hastanesi’nden alınan hastane atıksuyunun kollektif parametrelerinin net olarak ortaya konabilmesi için, AKM, UAKM, KOİ, TKN, NH₄-N, TP, PO₄-P, NO₃-N, NO₂-N, adsorblanabilen organik halojenler (AOX) ve uçucu yağ asidi (UYA) parametreleri 2 yıl boyunca 48 numunede analiz edilerek, ortalama konsantrasyonları tespit edilmiştir. Atıksuyun, ilaç aktif maddeleri (8 analjezik ve antiinflamatuvar, 24 antibiyotik ve metaboliti ve 5 psikiyatrik ilaç), 4 lipid regülatör, 6 kontrast

maddesi, 10 hormon, 7 β bloker, 5 sitostatik madde, 3 benzotriazol ve 6 pestisit içeren mikrokirletici karakterizasyonu 8 adet numunede incelenmiştir. Hastane atıksularının 10, 30 ve 60 gün çamur yaşlarında TAK ilavesiz ve ilaveli olarak işletilen laboratuvar ölçekli MBR sistemleri 780 gün boyunca işletilmiştir. Sistemlerde mikrokirletici giderim verimleri ve mikrobiyal topluluk değişimleri karşılaştırılmış ve çamur yaşının ve TAK ilavesinin mikrokrokirletici giderimi ve mikrobiyal topluluk üzerine etkileri araştırılmıştır.

Tüm çamur yaşlarında ve her iki reaktörde KOİ ve NH₄-N giderim verimleri %95-98 arasında; PO₄-P giderim verimleri ise TAK ilavesiz MBR’de %62-79, TAK ilaveli MBR’de ise %62-88 bulunmuştur. PO₄-P giderim verimlerinin TAK ilavesinden olumlu etkilendiği görülmüştür. Ayrıca, TAK ilavesiz MBR’nin tek başına hastane atıksuyundaki bazı mikrokirleticilerin giderimi için yeterli olamadığı görülmüş; TAK ilaveli reaktörde ise, birçok mikrokirleticinin etkin bir şekilde giderilebildiği tespit edilmiştir. Çamur yaşından bağımsız olarak TAK ilavesiz MBR’de giderilemeyen ya da daha düşük oranda giderilen Siprofloksasin, Karbamazepin, Metoprolol, Diklofenak, Tramadol, Amidotrizoik Asit, Siklofosfamid, Venlafaksin gibi farklı gruplardaki bileşenlerin TAK etkisiyle %83 ve üstü giderim verimiyle giderilebildiği görülmüştür. Ayrıca, hastane atıksuyundaki Norfloksasin, 4N-Asetil-Sülfamerazin, Sefazolin, Sülfadimetoksin, Azitromisin, Kapesitabin, Ampisilin, Metkonazol hariç tüm mikrokirleticilerin 30 gün çamur yaşında TAK ilaveli MBR’de %50-100 oranında giderildiği bulunmuştur. Mikrobiyal topluluk analiz sonuçları değerlendirildiğinde, organik maddelerin gideriminden sorumlu olan birçok tür tespit edilmiştir. En baskın birinci şube *Proteobacteria* şubesi olmuş; *Actinobacteria*, *Firmicutes*, *Bacteroidetes* ve *Chloroflexi* şubelerine de rastlanmıştır.

Çevre ve insan sağlığını koruyarak iyileştirmek için, hastanelerin ve sağlık kuruluşlarının zararlı etkilerinin azaltılması ve sağlığa olan zararın engellenmesi gerekmektedir. Ülkemizde hastane atıksularıyla ilgili herhangi bir yönetmelik bulunmamakla birlikte, hastane atıksularının yönetimiyle ilgili çalışmalar yapılarak mevzuattaki eksiklikler giderilmelidir.]

Aralık 2022 , [267] sayfa.

Anahtar kelimeler: [Hastane atıksuyu, mikrokirleticiler, çamur yaşı, membran biyoreaktör, toz aktif karbon, mikrobiyal topluluk

ABSTRACT

[Ph.D. THESIS]

**[TREATMENT OF HOSPITAL WASTEWATER IN MEMBRANE BIOREACTOR
BY POWDERED ACTIVATED CARBON ADDITION]**

[İnci KARAKAŞ]

İstanbul University-Cerrahpaşa

Institute of Graduate Studies

Department of Environmental Engineering

Environmental Engineering Programme

[Supervisor : Prof. Dr. Gülsüm YILMAZ]

[Micropollutants are compounds that can be widely found in the environment and detected in drinking water, surface water, groundwater, soil and sediments at the concentrations ranging from ng/L to µg/L. Since micropollutants cannot be removed with high efficiency in conventional biological wastewater treatment processes, advanced treatment technologies are needed to remove these compounds. In the literature, the researches examining the removal efficiencies of micropollutants by using real hospital wastewater in membrane bioreactor (MBR) are insufficient. In micropollutant removal, there are no studies examining the removal of micropollutants in many different groups in long periods such as 780 days at three different sludge ages. At the same time, there is no study examining the long-term effect of powdered activated carbon (PAC) on the removal of many micropollutants in different groups in MBR.

The aim of this study is to examine the effect of different sludge ages and PAC addition on the removal of micropollutants in MBR from hospital wastewater. In this context, within the scope of this study; SS, VSS, COD, TKN, NH₄-N, TP, PO₄-P, NO₃-N, NO₂-N, adsorbable organic halogens (AOX) and volatile fatty acid (VFA) parameters were analyzed in 48 samples taken from Istanbul University-Cerrahpaşa, Cerrahpaşa Faculty of Medicine for 2 years, and their average concentrations were determined. Micropollutant characterization of the wastewater containing pharmaceutical active compounds (8 analgesic and anti-inflammatory, 24 antibiotics and their metabolites and 5 psychiatric), 4 lipid regulators, 6 contrast agents, 10 hormones, 7 β-blockers, 5 cytostatic agents, 3 benzotriazoles and 6 pesticides were analyzed in 8 samples. The lab-scale MBR systems operated with and without PAC addition at the sludge ages of 10, 30

and 60 days were operated for 780 days. Micropollutant removal efficiencies and microbial community changes in the systems were compared and the effects of sludge age and PAC addition on micropollutant removal and microbial community were investigated.

In all sludge ages in both reactors, the COD and $\text{NH}_4\text{-N}$ removal efficiencies were between 95-98%; the $\text{PO}_4\text{-P}$ removal efficiencies were found to be 62-79% in the MBR without PAC addition and 62-88% in the MBR with PAC addition. It was observed that the $\text{PO}_4\text{-P}$ removal efficiencies were positively affected by the addition of PAC. In addition, it was observed that the MBR without PAC addition was not sufficient for the removal of some micropollutants in the hospital wastewater whereas many micropollutants could be effectively removed in the MBR with PAC addition. Regardless of the sludge age some compounds from different groups such as Ciprofloxacin, Carbamazepine, Metoprolol, Diclofenac, Tramadol, Amidotrizoic Acid, Cyclophosphamide, Venlafaxine which could not be removed or removed in low rate in MBR without PAC addition, could be removed by adding PAC with the removal efficiency of 83% and above. In addition, it was found that all micropollutants in hospital wastewater except for Norfloxacin, 4N-Acetyl-Sulphamerazine, Cefazolin, Sulfadimethoxine, Azithromycin, Capecitabine, Ampicillin and Metconazole were removed up to 50-100% at 30 days sludge age in MBR with PAC addition. When the microbial community analysis results were evaluated, many species being responsible for the removal of organic matter were identified. The most dominant phylum was the *Proteobacteria* phylum; phyla of *Actinobacteria*, *Firmicutes*, *Bacteroidetes* and *Chloroflexi* were also found.

In order to protect and improve the environment and human health, the harmful effects of hospitals and health institutions should be reduced. Although there is no regulation on hospital wastewater in our country, studies on the management of hospital wastewater should be carried out and deficiencies in the legislation should be eliminated.]

December 2022, [267] pages.

Keywords: [Hospital wastewater, micropollutants, sludge age, membrane bioreactor, powdered activated carbon, microbial community]

1. GİRİŞ

Hastanede gerçekleşen faaliyetler sonucunda, genellikle arıtılmadan çevreye salınan kirleticiler içerisinde çeşitli inorganik, organik ve mikrobiyal bileşenler mevcuttur. Çevreye bırakılan bu atıklar, insanlar ve diğer canlılar üzerinde zararlı etkiler yaratan toksik kirleticiler barındırmakta ve önemli bir endişe kaynağı halini almaktadır (Ajala ve diğ., 2022). Hastanede bulunan mutfak, çamaşırhane gibi birimlerin sayısı ve tipi, ayaktan tedavi gören ve yatan hasta sayısı, tesisin yaşı, yatak sayısı ve bakım prosedürleri, mevsim, hastanenin kurumsal yönetim uygulamaları, coğrafi konumu ve hizmet süresi gibi etkenler hastanelerde üretilen atıksu hacmini etkilemektedir (Verlicchi ve diğ., 2018). Hastanelerdeki su tüketiminin günde yatak başına 200-1200 L arasında olduğu, en yüksek değerlerin (800-1200 L/yatak/gün) gelişmiş ülkelerden ve en düşük değerlerin gelişmekte olan ülkelere (200-400 L/yatak/gün) kaynaklandığı bilinmektedir. Sanayileşmiş ülkelerde, toplam hastane atıksu çıkışı günde 250-570 m³ arasında değişmekte ve hastane atıksuyunun %0,2-65'i kentsel atıksu arıtma tesislerinde verilmektedir (Zhang ve diğ., 2020).

Hastane atıksuları evsel atıksulara içerik olarak benzerlik göstermesiyle birlikte; içeriğinde bulunan mikrokirleticiler, laboratuvarlarda kullanılan farklı kimyasallar ve çeşitli dezenfektanlar nedeniyle evsel atıksulardan daha tehlikeli atıksulardır (Karakas ve diğ., 2022). Hastane atıksuyunda antiinflamatuvar, antidiyabetik, antiepileptik, pestisit kalıntısı, endüstriyel kimyasallar, yüzey aktif maddeler, kişisel bakım ürünleri, analjezikler, antibiyotikler, hormonlar, radyoaktif bileşenler ve ağır metaller gibi kirleticiler bulunmaktadır (Khan ve diğ., 2020). Bu kirleticilerden bazıları tespit edilen miktarlarına göre mikrokirleticiler (10^{-6} - 10^{-3} mg/L) veya makrokirleticiler ($>10^{-3}$ mg/L) olarak sınıflandırılmaktadır (Majumder ve diğ., 2020). Çevrede rutin olarak izlenmeyen mikrokirleticiler doğal veya sentetik maddeler olup, farklı sağlık sorunları oluşturma potansiyeline sahiptir. Bu kimyasallar ekosisteme arıtılmamış atıksuların deşarjı, son kullanma tarihi geçmiş ürünlerin uygunsuz bertarafı, kimyasalların üretim aşamasındaki süreçler ve kısmen mineralize olan ilaçların, vücuttan kanalizasyon sistemine atılması gibi farklı noktasal ve noktasal olmayan kaynaklardan girmektedir (Solis-Casados ve diğ., 2018). Aktif içerikli ilaçlar, kullanımdan sonra metabolize edilmekte ve metabolize olmayan aktif maddeler, değişmemiş bileşiklerle veya bir deaktive edici ajan veya

moleküle bağılı metabolitlerin bir kombinasyonu ile konjuge olarak atılmaktadır (Ram ve diğ., 2020). İdrar, metabolize edilmemiş toplam aktif bileşenlerin %55-80'ini oluşturmaktadır (Kraupner ve diğ., 2020) ve kısmen feçeste de bu bileşenlere rastlanmaktadır (Ajala ve diğ., 2022). Böylece bu bileşenler su döngüsüne girebilmektedir. Laboratuvarından, teşhis ünitesinden ve ameliyathaneden hastalar aracılığıyla üretilen atıklar, hastaneleri bu çok çeşitli mikrokirleticilerin ana sağlayıcıları haline getirmektedir (Verlicchi ve diğ., 2018).

Hastaneler tespit edilen mikrokirleticilerin tek kaynağı değildir (Majumder ve diğ., 2020). Hastane atıksuları, kanalizasyona giden atıksularla aynı kirlilik yüküne sahip olarak sınıflandırılarak, kanalizasyon sistemlerine gönderilmekte ve arıtma tesisinde kentsel atıksu olarak alınmakta ve arıtılmaktadır. Kentsel atıksu arıtma tesisleri karbon, fosfor ve azot molekülleri gibi biyolojik olarak parçalanabilen bileşiklerin yanı sıra mikroorganizmaların giderilmesi için tasarlanmakta ve kimyasallarla mikrokirleticilerin giderimini sağlayamamaktadır (Ram ve diğ., 2020). Son yıllarda yapılan çalışmalarla, mikrokirleticilerin atıksu arıtma tesislerinin çıkış suları ile yüzey sularında farklı konsantrasyonlarda tespit edildiği vurgulanmaktadır. Mikrokirleticilerin, özellikle antibiyotiklerin su ve atıksularda sıklıkla tespit edilmesine rağmen, doğal ve sucül ekosistemlerdeki hareketliliği, çevreye yayılımları ve atıksuda oluşturduğu değişim, dönüşüm ve zararları hakkında bilgiler yeterli seviyede değildir. Ayrıca, birçok ülkede ilaç aktif madde konsantrasyonlarına ilişkin yasal mevzuat bulunmamaktadır. Araştırmacılar, ilaç aktif maddelerinin gideriminde kullanılan biyolojik arıtma proseslerinin yetersiz olduğunu belirtmekte ve biyolojik sistemle ileri arıtma teknolojilerinin birlikte kullanılmasını önermektedir. Bu teknolojiler; ozonlama, ultrafiltrasyon (UF)-ters osmoz (RO) gibi yüksek basınçlı membran sistemleriyle, adsorpsiyon ve fiziko-kimyasal proseslerdir (Ternes ve diğ., 2002; Della-Flora ve diğ., 2021; Ajala ve diğ., 2022).

Konvansiyonel biyolojik atıksu arıtma proseslerinin, mikrokirletici gideriminde yetersiz olması nedeniyle, performansı daha yüksek arıtma teknolojilerine ihtiyaç duyulmuştur. Biyolojik proseslerle membran proseslerinin kombinasyonu olan Membran Biyoreaktörler (MBR) son yıllarda evsel ve endüstriyel atıksularla hastane atıksuları gibi birçok tipte atıksuların arıtılmasında başvurulan bir arıtma teknolojisi olmuştur. MBR'ler, yüksek askıda katı madde konsantrasyonu ve yüksek çamur yaşı ile işletilebildiğinden dayanıklı mikrokirleticiler bozunabilmektedir (Karakas ve diğ., 2022). Ayrıca, uzun çamur yaşıyla mikrobiyal çeşitliliğin artmakta ve çamurun metabolizmasıyla degradasyon kapasitesini yükselmektedir. Bununla

birlikte uzun hidrolik bekletme süresiyle biyokütle ve suyun temas süresi de artmakta ve mikrokirleticiler bozunabilmektedir (Tahar ve diğ., 2017).

MBR ile giderilemeyen bazı mikrokirleticilerin giderilebilmesi için ise, çeşitli kombinasyon ve stratejiler kullanılmaktadır. Bu amaçla, çeşitli ileri arıtma teknikleriyle MBR'ye toz aktif karbon (TAK) eklenmesiyle daha yüksek giderim verimine ulaşılabilir. Hibrit TAK-MBR prosesiyle, biyolojik olarak parçalanamayan, toksik ve inhibitör özellik gösteren organik maddeleri adsorbe ederek giderim verimini arttırmaktadır (Kaya ve diğ., 2016). TAK ilaveli MBR'de mikrokirleticilerin kalış süreleri TAK'a adsorplanmayla artacağından, MBR'lerin uzun çamur yaşıyla işletilebilmesinin de etkisiyle biyolojik olarak parçalanabilmektedir (Jia ve diğ., 2014).

1.1. Çalışmanın Amaç ve Kapsamı

Bu tez çalışmasının amacı, gerçek hastane atıksuyunun özelliklerinin ayrıntılı olarak ortaya konması, mikrokirleticilerin varlığının detaylı olarak araştırılması ve bu atıksular için farklı arıtma alternatiflerinin farklı çamur yaşlarında incelenip, karşılaştırılmasıdır. Öncelikle bu amaçla, hastane atıksuyunda yer alan mikrokirleticilerin (ilaç aktif maddeler, hormonlar, kişisel bakım ürünleri vb.) ve kollektif parametrelerin değişimi izlenmiş, mikrobiyal topluluk analizleri gerçekleştirilmiştir. Hastane atıksuyunun özelliklerinin kapsamlı olarak araştırılması için kirletici parametrelerin 780 gün boyunca değişimi izlenmiştir.

Mikrokirleticilerin gerçek hastane atıksuyu kullanılarak MBR'de arıtımının araştırıldığı çalışmalar yetersizdir. Literatürde mevcut olan çalışmalar genellikle sentetik atıksu kullanılarak gerçekleştirilmiş ve gerçek atıksu kullanılarak yapılan çalışmalarda mikrokirletici grupları ve sayıları sınırlı kalmış, çalışmalar kısa süreli olarak izlenmiştir. Çalışmamızda gerçek hastane atıksuyunun tam karakterizasyonu yapılmış ve hastane atıksuyundan makro ve mikrokirleticilerin gideriminin araştırılması amacıyla, laboratuvar ölçekli TAK ilavesiz ve TAK ilaveli iki adet aerobik MBR birlikte işletilerek, çamur yaşı etkisini ortaya koyabilmek amacıyla üç farklı çamur yaşında çalışmamız gerçekleştirilmiştir. MBR'da giderilemeyen kararlı mikrokirleticilerin TAK ilavesi sayesinde arıtılabilirliği incelenerek, R1 ve R2'de arıtma performansları karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar literatür ile karşılaştırılıp, sistem performansı üzerine değerlendirmeler yapılmıştır. Yüksek çamur yaşlarında işletilen MBR'lerde, mikrobiyal çeşitlilik ve çamurun metabolizması yükselmekte ve degradasyon

kapasitesi de gelişebilmektedir. Ayrıca, MBR ile giderilemeyen hidrofilik ve biyolojik olarak zor parçalanan maddelerin (Karbamazepin gibi) TAK etkisiyle giderilebildiği bilinmektedir. Farklı çamur yaşlarında değişen mikrobiyal yapının arıtma verimine etkisi moleküler teknikler kullanılarak incelenmiştir. Hastane atıksuyunda tespit edilen baskın şubeler makrokirleticilerin ve İbuprofen gibi mikrokirleticilerin yüksek verimle giderimini desteklemiştir.



2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE

2.1. MİKROKİRLETİCİLER VE YÖNETİMİ

Yaşamın temel parçası olan kimyasallar sanayi devriminden beri kullanılmaktadır. İnsanlar, çeşitli ihtiyaçlarını karşılayabilmek amacıyla, birçok kimyasal üretmiş ve farklı proseslerde bu kimyasalları kullanmıştır (Global Chemical Outlook, 2013). Kimyasalların yararlı kullanımlarının yanı sıra, çevre ve insan sağlığı üzerinde istenmeyen etkileri de olabilmektedir. Yüksek dozlarda maruziyet sonucunda sinir, sindirim, bağışıklık, solunum sistemleriyle, kardiyovasküler sistemde çeşitli hasarlara sebep olmaktadır (ATSDR, 2015). Ayrıca birçok kimyasalın endokrin bozucu ve kanserojen etkisi de bulunmaktadır (ACS, 2015; Şiltu, 2015). Kimyasalların insan ve çevre sağlığı açısından etkilerinin belirlenmesinde, doğada uzun süre stabil kalmayı ifade eden kalıcılık; organizmaya çeşitli yollarla alınan ve besin zincirinde birikmeyi ifade eden biyobirikim ve canlılar üzerindeki zehirleyici, hastalık yapıcı ve öldürücü etkisinin ifade edildiği toksisite kavramları kullanılmaktadır (Mackay, 2001). Besin zincirinde meydana gelen birikme, biyokonsantrasyon faktörü (BCF) ile ifade edilmekte ve hidrofobik maddelerde daha yüksek oranda BCF değerleriyle karşılaşılmaktadır. Toksisite ise, akut ve kronik olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Akut toksisite, aniden ortaya çıkan ve organizmanın bir kimyasala kısa süreli maruziyetiyle oluşan etkidir. EC_{50} (Etkin konsantrasyon) yada LC_{50} (Letal konsantrasyon) değerleri ile ifade edilir. Uzun süreli maruziyeti belirten kronik toksisite ise, organizmanın bir kimyasala sürekli veya tekrarlayan aralıklarla maruziyetini ifade etmektedir. Kronik toksisite NOEC (Hiçbir etkinin görülmediği konsantrasyon) değeri ile ifade edilir. Akut ve kronik toksisiteyle birlikte, mutajen, kanserojen ve üreme üzerindeki toksik etkiler de kimyasalların değerlendirilmesinde etkili olmaktadır. Ayrıca, kimyasallar sebebiyle oluşan risklerin belirlenebilmesi amacıyla "öncelikli kirletici", "tehlikeli madde" ve "zehirli madde" gibi kavramlar ortaya çıkmıştır.

ABD'de su kaynaklarında tespit edilen kimyasalların kontrolü amacıyla yapılan çalışmalarla "zehirli kirleticiler listesi" oluşturulmuş ve ABD'de 1978 yılında ulusal mevzuata eklenmiştir (EPA, 2014). AB'de ise 1976'da risk oluşturan tehlikeli maddelerle ilgili düzenlemelerin yer aldığı "Tehlikeli Maddeler Direktifi" (76/464/EEC) yürürlüğe girmiştir. 2000 yılında ise Su Çerçeve Direktifi yayınlanarak öncelikli maddeler belirlenmiştir.

Ülkemizde de, çevre ve insan sağlığı üzerine risk oluşturan kimyasalların tespit edilmesi ve sınıflandırılması açısından “Tehlikeli Madde” tanımı kullanılmış ve 2008 yılında "Tehlikeli Maddelerin ve Müstahzarların Sınıflandırılması, Ambalajlanması ve Etiketlenmesi Hakkında Yönetmelik" yürürlüğe girmiştir (Şiltu, 2015). Yürürlüğe giren bu yönetmelikle birlikte, "Patlayıcı, oksitleyici, çok kolay alevlenir, kolay alevlenir, alevlenir, çok toksik, toksik, zararlı, aşındırıcı, tahriş edici, hassaslaştırıcı, kanserojen, mutajen, üreme sistemine toksik ve çevre için tehlikeli özelliklerden en az birine sahip maddeler ve müstahzarlar" tehlikeli madde sınıfına dahil edilmiştir. ABD’de ve AB’de olduğu gibi Türkiye’de de kimyasallarla ilgili benzer tanımlar yapılmıştır. "Yerüstü Su Kalitesi Yönetmeliği" ile tehlikeli maddeler için; "Su çevresi için önemli risk teşkil eden zehirlilik, kalıcılık ve biyolojik birikme özelliğinde olan madde ve madde grupları" tanımlaması yer almaktadır. Yerüstü su kaynakları (nehirler, göller, kıyı ve geçiş suları) için 250 farklı kimyasal bileşeni içeren kirleticiler verilmiş ve çevresel kalite standartları oluşturulmuştur. Ayrıca, yerüstü su kaynakları için 45 öncelikli maddenin verildiği ve çevresel kalite standartları içeren sınıflandırma da yönetmelikte verilmiştir.

Tüm bu yönetmeliklerden yola çıkılarak mikrokirleticilerin, genellikle pestisitler, ilaç aktif maddeler ve kişisel bakım ürünleri, organofosfat esterler, psikoaktif maddeler, endüstriyel kimyasallar ve ortaya çıkan diğer birçok kimyasalı içeren ve giderek daha da yaygınlaşan antropojenik ve doğal maddelerden oluştuğu vurgulanmıştır. Mikrokirleticiler, kalıcılık, toksisite ve/veya biyobirikim kavramlarıyla ilişkilendirilebilen kirleticilerdir (Chen ve diğ., 2022). Yüzeysel sular, yeraltı suları ve içme suları gibi hayati öneme sahip su kaynaklarında ng/L ve µg/L arasında değişen konsantrasyonlarda mikrokirleticiler bulunmaktadır. Birçok araştırmacı tarafından su kaynaklarında bulunan mikrokirletici varlığının endişe verici olduğu belirtilmektedir (da Silva ve diğ., 2012; Bu ve diğ., 2013; da Silva ve diğ., 2013; Liu ve Wong, 2013; Li, 2014; Sima ve diğ., 2014; Zhang ve diğ., 2014a; Li ve diğ., 2015; Barbosa ve diğ., 2016). Mikrokirleticiler; pestisitler, endüstriyel faaliyetler sonucunda ortaya çıkan bileşikler, farmasötikler, kişisel bakım ürünleri, steroid hormonları gibi doğal veya antropojenik kökenli maddelerdir. Başta hastane atıksuları olmak üzere, endüstriyel atıksular, evsel atıksular ve sızıntı sularıyla tarım, hayvancılık ve su ürünlerinden kaynaklanan atıksuların içeriğinde mikrokirleticiler tespit edilebilmektedir (Barbosa ve diğ., 2016). İlaç üretim endüstrisiyle birlikte, tarımda verimliliği artırmak için kullanılan pestisitler, hayvancılıkta kullanılan steroid hormonu ve antibiyotikler mikrokirleticilerin en önemli kaynağını oluşturmaktadır (Birkett ve Lester, 2002; Song ve diğ., 2007; Barbosa ve diğ., 2016). Ayrıca, arıtılmış suların tarımda

kullanılmasıyla mikrokirleticiler ve ara ürünleri toprağa ve yer altı sularına karışabilmektedir. Yüzeysel suların infiltrasyonu, yer altı sularının arıtılmış atıksuyla beslenmesi, sızıntı yapan kanalizasyon sistemleri sebebiyle mikrokirleticiler yer altı sularında tespit edilebilmektedir (Warner ve diğ., 2019). Yer altı suları içme suyu kaynaklarından biri olması sebebiyle, arıtılmış atıksuların bu alanlara girişi çok büyük bir problem olarak nitelendirilmektedir (Hillebrand ve diğ., 2012a; Reh ve diğ., 2013, 2014, 2015). Klasik atıksu arıtma tesislerinde evsel ve endüstriyel atıksularla, hastane atıksuları arıtılmakta ve çıkış sularının sucul ortama deşarj edilmesi sebebiyle birçok mikrokirleticinin alıcı ortama karıştığı belirtilmektedir (Tijani ve diğ., 2013). Toprağın yapısını iyileştirmek ve toprağa besin sağlamak için arıtma çamurlarının tarımda gübre olarak kullanılmasıyla mikrokirleticiler, ağır metaller, patojenler ve organik kirleticilerin konsantrasyonları toprakta artmaktadır. İnsan sağlığını korumak amacıyla, arıtma çamurlarının anaerobik çürütme ve kompostlaştırma gibi tekniklerle zararsız hale getirilebilmesi amaçlanmaktadır (Zhang ve diğ., 2014b).

Mikrokirleticiler arasında bulunan Estriol, Estron ve Estradiol gibi steroid hormonları, insanlardan salgılanan doğal bir östrojendir. Ancak, 17- α -Etinilestradiolün en çok kullanılan oral kontraseptif olduğu ve çevreye atıldığı bilinmektedir. 17- α -Etinilestradiolün erkek balıkların dişileşmesi, DNA'da bozulmalarla bağışıklık sistemlerinde zayıflamalara neden olduğu belirtilmiştir (Li, 2014; Barbosa ve diğ., 2016). Klaritromisin, Azitromisin ve Eritromisin gibi makrolid grubu antibiyotikler, pnömokok, stafilokok ve streptokokların neden olduğu ciddi enfeksiyonları önlemek veya tedavi etmek amacıyla kullanılmaktadır. Ayrıca, veteriner hekimliğiyle birlikte su ürünleri yetiştiriciliğinde de yaygın olarak kullanıldığı bilinmektedir (Lange ve diğ., 2006; Xekoukoulotakis ve diğ., 2010). Tüm dünyada nehir sularında tespit edilen 200'den fazla farklı ilaç arasında, antibiyotik grubundan olan Siprofloksazin'in en yüksek konsantrasyonu oluşturduğu (6,5 mg/L) ifade edilmektedir. Bu yüksek konsantrasyonun sebebi olarak; bulaşıcı hastalıkların hızla yayıldığı ilkbahar ve kış aylarında antibiyotik tüketiminin artması ve sucul ortamlara deşarjın temel etken olduğu belirtilmektedir (Zheng ve diğ., 2019; Pathak ve diğ., 2020).

Tarımsal ürünlere zarar veren böceklere karşı, üretimi artırmak amacıyla kullanılan pestisitler, ürünlerin hasat kalitesini artırmakta ve gıdanın korunmasında önemli bir rol oynamaktadır. Pestisitler ve bunların bozunma ürünleri yüzey ve yeraltı sularına karışarak, su kaynaklarını kirletmektedir (Herrero-Hernandez ve diğ., 2013). Pestisitlerin insan sağlığı üzerindeki etkilerinin kanser vakalarındaki artış, doğum kusurları, genetik mutasyonlar, karaciğerde veya

merkezi sinir sisteminde hasarlar gibi olumsuzluklara sebep olduğu ifade edilmektedir (Dabrowski ve diğ., 2014).

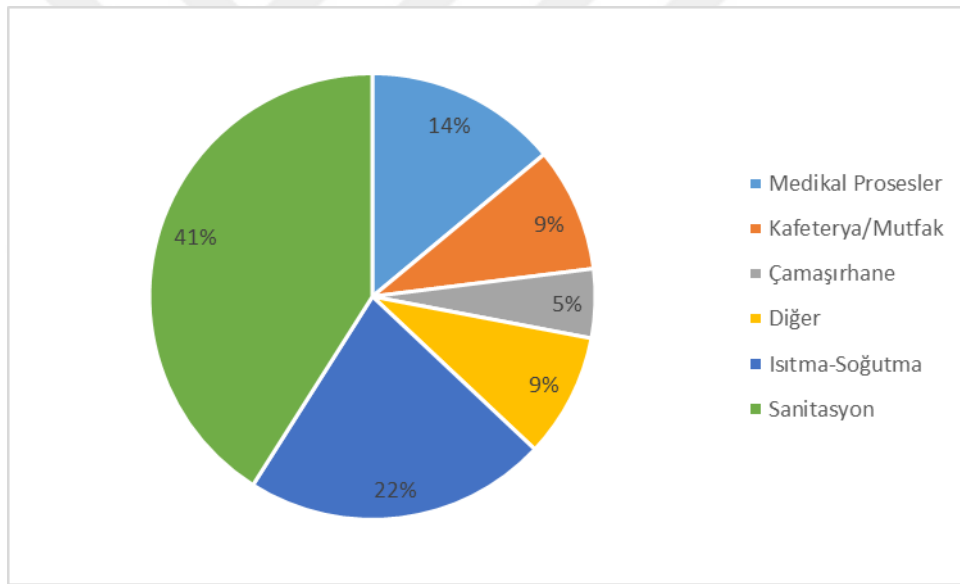
2.2. HASTANE ATIKSULARI

2.2.1. Oluşumu ve Çevrede Bulunuşu

Hastanelerde, yapısındaki faaliyetlere bağlı olarak yıkama, sanitasyon, mutfak ve kafeteryalar (içme ve yemek hazırlama), temizlik, sterilizasyon, yıkama, ısıtma, soğutma, su filtreleme ve yumuşatma uygulamaları ile bahçe sulama gibi alanlarda su kullanılmaktadır (VEH, 2009; Verlicchi ve diğ., 2010). Hastanelerde kullanılan suların yüzdesel dağılımları Şekil 2.1’de gösterilmektedir. En yüksek su tüketiminin %41 ile temizlikte kullanıldığı görülmektedir. Günlük tüketilen su miktarının yatak başına 200-1200 L arasında değiştiği, gelişmekte olan ülkelerde ise 200-400 L aralığında olduğu ifade edilmektedir (Verlicchi ve diğ., 2010). İran, İtalya ve İspanya gibi ülkelerde hastanelerin yatak başına 400-1200 L/gün arasında su tükettiği ve 1000 yataklı bir hastanenin ürettiği atık miktarıyla 10.000 nüfusu olan bir şehrin ürettiği atık miktarlarının yakın olduğu belirtilmektedir (Hartemann ve diğ., 2005; Mesdaghinia ve diğ., 2009; Verlicchi ve diğ., 2010). Trabzon’da yapılan bir çalışmaya göre, 22 farklı hastanede aylık ortalama olarak 1962 m³ su tüketildiği; Sivas’ta ise yatak başına tüketilen su miktarının 480-839 L/gün olduğu belirtilmektedir (Altın ve diğ., 2003; Topbaş ve diğ., 2016). Hastanelerde yıl içerisinde tüketilen su miktarlarının mevsimsel olarak değişkenlik gösterdiği bilinmektedir. 600 yataklı eğitim ve araştırma hastanesinde tüketilen su miktarlarının kış aylarında 410 m³/gün olduğu ancak, yaz aylarında ise 523 m³/gün’e çıktığı ifade edilmektedir. Yaz aylarında yaşanan bu artışın temel sebebinin sulama faaliyetlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Hastanelerde poliklinik hastalarının tedavilerinin yapıldığı ve laboratuvar analizlerinin tamamlandığı saatlerde (özellikle 8:00-11:00 arası ile 16:00-19:00 arası) su tüketiminin fazla olduğu belirlenmiştir (Altın ve diğ., 1999). Hastanelerde tüketilen su miktarları gün içinde değişiklik göstererek sabah 8:00-16:00 arasında yaklaşık %20 artarmakta ve 1:00-8:00 arasında ise, yaklaşık %30 azalmaktadır (Joss ve diğ., 2005; Mohee, 2005; Boillot ve diğ., 2008; Verlicchi ve diğ., 2008).

Kullanılan su miktarı üzerinde en büyük etkilerin yatak sayısı, yatışı yapılan hastaların olduğu toplam servis sayısı ve türü, hastane yaşı, suya erişim olanağı, hastanede verilen genel hizmetler, kurumsal yönetim politikalarına bağlı olduğu görülmektedir (D’Alessandro ve diğ., 2016). Hastanelerde kullanılan su miktarının sınırlandırılabilmesi amacına yönelik,

ameliyathanelerde uygun armatürlerin seçilmesiyle büyük ölçüde su tasarrufu sağlanmaktadır (Altın ve diğ., 2017). Farklı bölümlerden gelen atıksuların birçoğunda tüm kirleticiler bulunmayabilir. Diyaliz ünitelerinden ters osmoz (RO) ile su üretilirken meydana gelen atıksular bakteriyolojik özellikler bakımından risksiz olup; pH, bulanıklık ve elektrolitik özellikler açısından ise evsel ve endüstriyel atıksulardan farklı olduğu ifade edilmektedir. Bu sular, sulama faaliyetleri ve sifonlarda gri su olarak kullanılabilir (Tarrass ve diğ., 2008; Agar, 2010). Bu nedenle, atıksuların ayrı toplandığı hastanelerde farklı bölümlerden gelen atıksular direkt olarak ya da yıkama, sifon ve sulama gibi faaliyetlerde kısmi arıtma teknolojileriyle birlikte kullanılabilir. Ancak, hastanelerde suların yeniden kullanımının desteklenmesine rağmen gri suların, enfekte materyal içirme ve enfeksiyon sayılarında artış olabileceği ihtimali üzerinde durulmakta ya da içme suyuna karışabileceği düşünülmektedir (D'Alessandro ve diğ., 2016).

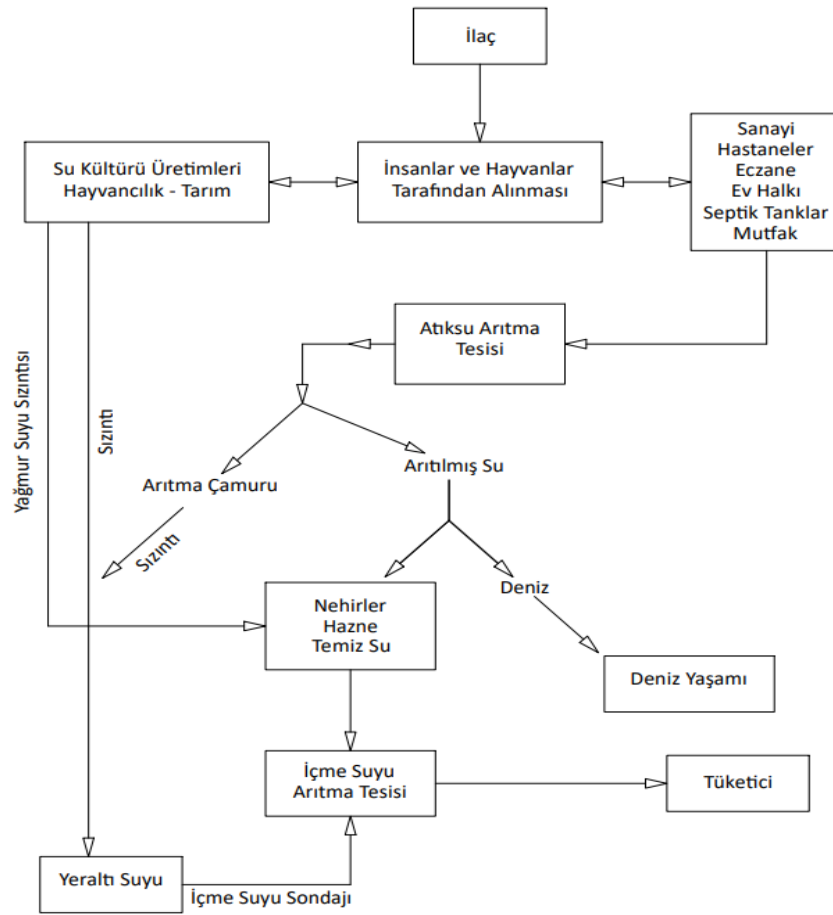


Şekil 2.1: Hastanelerde kullanılan suların faaliyetlere göre dağılımı (D'Alessandro ve diğ., 2016).

Sağlık hizmetlerinin sağlanıp devam ettirilebilmesi; uygun teşhis, tedavi ve dezenfeksiyon işlemlerinin gerçekleştirilebilmesi için hastanelerde çeşitli kimyasallar kullanılmaktadır (Williams ve diğ., 2018). Bu kimyasallar; araştırmalar, cerrahi müdahaleler, ilaçlar ve görüntüleme teknikleri gibi sağlık hizmetlerinin yürütülebilmesi amacıyla gerekli olan prosedürler için kullanılan aktif bileşikler ve hastane enfeksiyonlarını kontrol etmek için kullanılan kimyasallar (dezenfektanlar) olarak sınıflandırılmaktadır. Hastane atıksuları, farklı türlerde kirleticileri içermekte ve iki ana kategoride incelenebilmektedir. Bunlar, evsel atıksu özelliği gösteren mutfak, çamaşırhane gibi birimlerde oluşan atıksular ve hastanelere özgü

atıksular olarak sıralanabilmektedir (Luo ve diğ., 2014; Galindo-Miranda ve diğ., 2019). Patolojik laboratuvarlardan ve enfeksiyon birimleri gibi hastane birimlerinden kaynaklanan hastane atıksuları patojenik mikroorganizmaları, farmasötikleri (idrarla atılan ilaç kalıntıları), insan metabolitlerini (kan, vücut sıvıları), dezenfeksiyon amacıyla kullanılan kimyasalları, biyolojik dokuları, kültürleri, radyoaktif elementleri, ağır metalleri ve toksinleri içermektedir (Khan ve diğ., 2019b; Gholipour ve diğ., 2020). Hastane atıksularının içeriğinde makro ve mikrokirleticiler bulunmaktadır. Makro kirleticiler; fiziko-kimyasal (pH, redoks potansiyeli, iletkenlik, kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ₅), toplam organik karbon (TOK), askıda katı madde (AKM), amonyum (NH₄⁺), klorür (Cl⁻) ve serbest klor (ClO⁻) ile mikrobiyolojik makro kirleticiler (*Koliform*, *Enterokok*, *Stafilokok*, *Şigella*, *Salmonella* gibi bakteriler ve virüsler) şeklinde tanımlanmaktadır (Yaşar ve diğ., 2013). Mikrokirleticiler ise; farmasötikler, kişisel bakım ürünleri (PPCP), antibiyotikler, anestezipler, analjezikler ve anti-enflamatuarlar, sitostatikler, β bokerler, kanser önleyici ilaçlar, antiepileptik ilaçlar, kandaki yağı düzenleyici ilaçlar, endokrin sistemi ilaçları, radyoaktif maddeler ve Adsorblanabilen Organik Halojenler (AOX)’ler (klor veren reaktifler, AOX ve iyotlu röntgen kontrast maddeleri), dezenfektanlar (sodyum hipoklorit, aldehytler, alkoller, klorofenoller vb.), metaller ve ağır metaller (Rb, Li, Sr gibi metaller, gadolinyum (Gd), indiyum (In) ve osmiyum (Os) gibi doğada nadir bulunan elementler, Zn, Co, Pb, Fe, Cr, Ni), endokrin bozucular (fitalatlar, bisfenol A, PVC, triklosan, tris (2-Kloretil) fosfat, 4-nonilfenol, poliklorlu bifeniller (PCB)’ler, dioksin, furan, alkilfenoller) olarak belirlenmiştir (Yaşar ve diğ., 2013). Hastane atıksularının içinde bulunan bileşikler, hem ham formlarında hem de metabolitleri veya konjugantları olarak hastaların vücutlarından idrar ve dışkı yoluyla atılmakta ve kanalizasyon sistemlerine karışmaktadır (Kanama ve diğ., 2018). Arıtılmamış hastane atıksularının, mikrobiyal direnç, kalıcılık, DNA hasarı (Felis ve diğ., 2019), toksik etkiler, ekotoksosite (Mubedi, ve diğ., 2013), biyobirikim (Klinck ve diğ., 2016) gibi potansiyel olumsuz sağlık etkilerinin mevcut olduğu bilinmektedir. Hastane atıksularındaki kirleticiler polarite, suda çözünabilirlik, mikrobiyal direnç ve kalıcılık gibi fizikokimyasal özellikleri sebebiyle biyolojik olarak besin zincirinde birikebilmektedir (Kanama ve diğ., 2018). Hastane atıksularının kanalizasyon sistemlerine ulaşmasıyla, atıksuyun içeriğindeki bakterisitler ve dezenfektanların arıtım esnasında biyolojik süreçleri önleme potansiyeline sahip olduğu bilinmektedir (Kovalova ve diğ., 2012).

Sağlık kuruluşlarından kaynaklanan ilaç kullanımının, toplam ilaç kullanımının yaklaşık %20-25'ini oluşturduğu ve büyük ölçekli hastanelerde yılda tonlarca ilaç kullandığı göz önüne alındığında; çevresel riskin ne kadar büyük olduğu tahmin edilebilmektedir. Debisi düşük olan bazı kanalizasyon sistemlerinde hastane atıksularının, mikrokirletici ve kişisel bakım ürünleri açısından %80'inden daha fazlasını oluşturduğu görülmektedir (Oliveira ve diğ., 2018). Şekil 2.2'de tıbbi bileşenlerin ortaya çıkış biçimleri ve etkilediği çevresel alanlar gösterilmiştir.



Şekil 2.2: Tıbbi bileşiklerin çevrede ortaya çıkış biçimleri ve etkilediği alanlar (Odabaşı ve diğ., 2020).

Çevre üzerindeki olumsuz etkilerini en aza indirmek için hastane atıksularının uygun şekilde arıtılmasının kritik öneme sahip olduğu ifade edilmektedir (Aydın ve diğ., 2019). Bu kirleticilerin halk sağlığı üzerindeki etkisini araştırmak ve mikrokirleticiler için düzenleyici standartlar oluşturmak için daha fazla araştırmaya ihtiyaç vardır. Mikrokirleticilerin varlığı, halk sağlığı ve çevresel sürdürülebilirlik açısından bazı zorluklar ortaya çıkarmaktadır. Bu

nedenle, deşarj edilen atıksuların yönetimi için atıksu arıtma tesislerinin verimliliğini artırmak önem arz etmektedir (Rasheed ve diğ., 2019).

Çok ihtisaslı hastaneler, birden fazla hastalığın tedavisini gerçekleştirebilmek için farklı tıp ve cerrahi branşlarını tek çatı altında toplayan hastanelerdir. Bu hastanelerden üretilen atıklar, tıbbi tedavinin uygulama şekline göre değişiklik göstermektedir. Farklı tıbbi tedavi süreçleri sırasında, karıştırılarak oluşturulmuş ilaçlardan kaynaklanan atıklar kompleks yapıları sebebiyle ekosistem üzerinde daha büyük risk unsuru oluşturmaktadır (Verlicchi ve diğ., 2010). Hastanelerde aynı zamanda radyoloji faaliyetleri esnasında X ışınlarına ihtiyaç duyulmaktadır ve acil servisler, ayakta tedavinin yapıldığı hasta klinikleri, dış tedavisinin yapıldığı birimlerde X ışınları kullanılmaktadır. Tanı ve tedavi esnasında kullanılan radyoaktif maddeler, pozitron emisyon tomografisi (PET), bilgisayarlı tomografi (BT) gibi çekimler sonucunda ya da kanser tedavisi sırasında kullanılan radyo nükleitlerle hastaların idrar ve/veya dışkıları ile atıksuya karışmaktadır. Bu atıksuların ayrı toplanıp, kullanılan radyoaktif maddenin yarılanma ömrü bitene kadar özel alanlarda bekletilmeliyken; birçok sağlık kuruluşunda bu işlemin uygulanmadığı bilinmektedir (Dabrowski ve diğ., 2014). Bunun sonucunda hastane atıksuyundaki radyoaktif maddeler, kanalizasyon sistemine verilmektedir. Dış tedavisinin yapıldığı birimlerde kullanılan amalgamın içeriğinde bulunan civa, hastane atıksularında bulunabilmekte ve atıksu arıtma tesislerinde giderilememektedir. Civa, biyolojik olarak kullanılabilen formu metil civaya dönüşerek besin zincirinde de birikmekte ve arıtma çamurlarında bulunabilmektedir. Arıtma çamurlarının yakılarak bertarafı sonucunda da atmosfere karışabilmektedir. Hastanelerde çeşitli ekipmanların dezenfeksiyonu esnasında da çeşitli kimyasallar kullanılmaktadır (Top ve diğ., 2012). Teşhis ve tedavi amacıyla hastanelerde kullanılan ilaçların miktarını tespit etmek mümkün olabilse de, reçetelendirilerek evlerde kullanılan ilaçların miktarını belirlemek oldukça zordur. Kentsel atıksularda ve yüzeysel sularda bulunan mikrokirleticilerin ortalama konsantrasyonları ve kullanımları Tablo 2.1’de verilmektedir. Atıksudaki ortalama en yüksek konsantrasyonlar gıda katkı maddesi ve ilaçlarda tespit edilmiştir.

Tablo 2.1: Kentsel atıksularda ve yüzey sularında bulunan mikrokirleticiler (Goswami ve diğ., 2018).

Kategori	Mikrokirleticiler	Kullanım şekli	Yüzey Sularındaki Ortalama Konsantrasyon (ng/L)	Atıksudaki Ortalama Konsantrasyon (ng/L)
	Atenolol	β-bloker	205	843
	Azitromisin	Antibiyotik	12	175

Tablo 2.1 (devam): Kentsel atıksularda ve yüzey sularında bulunan mikrokirleticiler (Goswami ve diğ., 2018).

Dezenfektanlar, ilaç aktif madde	Karbamazepin	Antiepileptik	13	482
	Klaritromisin	Antibiyotik	30	276
	Diklofenak	Analjezik	65	647
	Eritromisin	Antibiyotik	25	42
	İbuprofen	Analjezik	35	394
	İyopamidol	Kontrast madde	92	377
	İyomeprol	Kontrast madde	275	380
	İyopromit	Kontrast madde	96	876
	Mefenamik Asit	Nonsteroidal Anti-enflamatuvar	7	870
	Metformin	Antidiyabetik	713	10.347
	Metoprolol	β -bloker	20	166
	Naproksen	Analjezik	37	462
	Sotalol	β -bloker	63	435
	Sülfametaksazol	Antibiyotik	26	238
	Trimetoprim	Antibiyotik	13	100
	İrbesartan	Antihipertansif	-	476,5
	Tramadol	Analjezik	-	255,8
	Venlafaksin	Antidepresan	-	118,9
	Flukonazol	Antifungal	-	108,2
	Repaglinid	Antidiyabetik	-	3,1
	Bisoprolol	β -bloker	-	41,6
	Bupropiyon	Antidepresan	-	1
	Ciprofloksazin	Antibiyotik	-	96,3
	Haloperidol	Psikiyatri ilacı	-	32,2
	Sitalopram	Antidepresan	-	33,8
	Feksofenadin	Antihistaminik	-	165
	Fluoksetin	Antidepresan	-	2,1
	Klindamisin	Antibiyotik	-	70,4
	Telmisartan	Antihipertansif	-	368
Deterjanlar, Kişisel Bakım Ürünleri, Gıda Ürünleri	Loperamit	Kişisel bakım ürünü	-	29,3
	Gadolinyum	Kişisel bakım ürünü	-	115
	Buprenorphin	Kişisel bakım ürünü	-	3,9
	Maprotilin	Kişisel bakım ürünü	-	0,4
	Duloksetin	Kişisel bakım ürünü	-	0,1
	Mikonazol	Kişisel bakım ürünü	-	0,2

Tablo 2.1 (devam): Kentsel atıksularda ve yüzey sularında bulunan mikrokirleticiler (Goswami ve diğ., 2018).

Deterjanlar, Kişisel Bakım Ürünleri, Gıda Ürünleri	DEET, N, N' - Dietil-toluamid	Kişisel bakım ürünü	-	678,1
	Flutamid	Kişisel bakım ürünü	-	0,1
	Kafein	Gıda Katkı Maddesi	-	191,1
	Asesülfam	Gıda Katkı Maddesi	4010	22.500
	Sukraloz	Gıda Katkı Maddesi	540	4.600
Pestisitler	Diazinon	Böcek ilacı	15	173
	Dietil-toluamid (DEET)	Böcek ilacı	135	593
	Dimetoat	Böcek ilacı	22	-
	MCPA	Böcek ilacı	-	149,9
	Karbaril	Böcek ilacı	-	1,6
Biyositler	2, 4-D	Herbisit	67	13
	Karbendazim	Fungusit	16	81
	Diuron	Herbisit	54	201
	Isoproturon	Herbisit	315	12
	Cybutryne Irgarol	Herbisit	3	30
	MCPA	Herbisit	40	25
	Mecoprop	Herbisit	45	424
	Triklosan	Mikrobiyosit	20	116
	Terbutylazin	Herbisit	-	90,6
	Atrazin	Herbisit	-	4,2
	Terbutylazin-desethyl	Herbisit	-	68,8
	Bentazon	Herbisit	-	9,6
	Metolaklor	Herbisit	-	12,4
	Diklorprop	Herbisit	-	9,6
	Simazin	Herbisit	-	26,3
	Atrazine desetil	Herbisit	-	13,8
	Klortoluron	Herbisit	-	3,2
	Heksazinon	Herbisit	-	0,8
	Linuron	Herbisit	-	40,1
	2, 4, 5 T	Herbisit	-	0,3
Hormon ve Endokrin Bozucular	Bisfenol A (BPA)	Katkı maddesi	840	331
	Estradiol	Doğal östrojen	2	3
	Estron	Doğal östrojen	2	15
	Nonilfenol	Katkı maddesi	441	267

Ham atıksular, yüzeysel sular ve arıtılmış atıksularda 80'in üzerinde mikrokirletici türünün yüksek konsantrasyonlarda olduğu bulunurken; mikrokirleticilerin içme sularında ise düşük konsantrasyonlarda olduğu tespit edilmiştir (Jiang ve diğ., 2013; Odabaşı ve diğ., 2020). Sucul ekosistemde ilaç aktif maddelerinin var olduğunun belirtilmesi 1970 yıllarına rastlamaktadır (Tabak ve Brunch, 1970; Kümmerer, 2001). 1980 yıllarında da Birleşik Krallık'ta atıksu arıtma tesislerinin çıkış sularında ilaç kalıntıları bulunurken; küçük derelerle Ren, Elbe, Neckar, Tuna ve Po nehirleri gibi büyük nehirlerde de bu bileşenlere rastlanmıştır (Aherne ve diğ., 1990; Ternes, 1998; Kümmerer, 2001). Ardından Konstanz gölü, İsviçre gölleri (Poiger ve diğ., 2001), yer altı suları (Scheytt ve diğ., 2000) ve Kuzey Denizi ile Adriyatik Denizi'nde de ilaç kalıntıları bulunmuştur (Kümmerer, 2001; Zuccato ve diğ., 2000). Mikrokirleticilerin atıksu arıtma tesislerinde tam olarak giderilemeyerek yüzeysel sulara ve içme suyu arıtma tesislerine karıştığı bilinmektedir. Atıksu arıtma tesislerine ulaşan bu kirleticiler biyolojik aktiviteyi de inhibe etmektedir (Akin ve diğ., 2016). Atık suda bulunan bileşikler bozunarak ve/veya ortamdaki diğer bileşiklerle reaksiyona girerek orijinal bileşiklerden daha yüksek toksisiteye sahip bileşiklere dönüşebilmektedirler. Bu bileşiklerin eser miktarda olmaları sebebiyle, dönüşüm ürünlerinin çevrede oluşturabileceği toksisitesinin belirlenmesi büyük bir zorluktur. Atıksu arıtma tesislerinden alıcı ortamlara ulaşan mikrokirleticilerin oluşturabileceği risklerin, atık suyun hacmi, atık sudaki bileşiklerin konsantrasyonu, alıcı ortamın akış hızı, hava koşullarıyla seyreltme ve/veya bozulma yoluyla dağılımını etkileyen birçok faktöre bağlı olduğu vurgulanmıştır (Blum ve diğ., 2017; Gros ve diğ., 2017). Araştırmalar değişen iklim şartlarıyla, mikrokirleticilerin çevrede çeşitli konsantrasyonlarda var olabileceğini göstermektedir (Kolpin ve diğ., 2004). Atıksu arıtma tesislerinin çıkış sularında, en yüksek konsantrasyonlara sahip bileşiklerin antidepresan grubundan Sitalopram, antiepileptik grubundan Gabapentin, antiinflamatuvar grubundan Tramadol ve Diklofenak ile Lamivudin, Zidovudin, Efavirenz ve Darunavir gibi antiretroviral ilaç aktif maddeler olduğu vurgulanmıştır. Dipiron'un metaboliti olan *N-Asetil-4-aminoantipirinin*, atıksuda 25,03 µg/L gibi yüksek bir konsantrasyonda bulunurken; yapay tatlandırıcılardan olan Asesülfam ve Sukralozun da sırasıyla; 22,50 µg/L ve 18,80 µg/L olduğu tespit edilmiştir (Das ve diğ., 2017; Tolouei ve diğ., 2019). Mikrokirleticilerin çevrede oluşabilecek potansiyel tehlike ihtimaline göre bir sıralama yapıldığında α -Etinilestradiol, 17 β Estradiol, Estron, Diklofenak, Eritromisin, Klaritromisin ve Azitromisinin yüksek etkiye sahip olduğu görülmektedir (Benedetti ve diğ., 2012). Ayrıca, İopamidol, İopromide, İomeprol gibi kontrast maddelerin de hastane atıksularında yüksek konsantrasyonlarda bulunup, atıksu arıtma tesislerinde giderilemediği

belirlenmektedir (Santos ve diğ., 2010). Korozyon önleyiciler, bulaşık makinesi deterjanları ve antifrizler gibi çok çeşitli ticari ve endüstriyel uygulamalarda kullanılan 1H-Benzotriazol ve 4-Metil-1H-Benzotriazol gibi endüstriyel kimyasalların da sırasıyla 22,1 µg/L ve 24,3 µg/L'lik yüksek konsantrasyonlarda çevrede bulunduğu ifade edilmiştir (Deeb ve diğ., 2017). Çevrede en fazla bulunan mikrokirleticilerin başında en sık reçete edilmeleri sebebiyle Siprofloksasin, Doksisisiklin, Norfloksasin, Trimetoprim ve Sulfametoksazol gibi antibiyotiklerle İbuprofen, Naproksen ve Diklofenak gibi analjezik/antiinflamatuvar grubundan olan mikrokirleticilerin varlığı dikkat çekmektedir (Deblonde ve diğ., 2011). Atıksu arıtma tesislerinde birleşik kanalizasyon sistemi kullanıldığında yağmur suyunun, atıksudaki akış düzenini etkilemesi sebebiyle kanalizasyon içindeki mikrokirleticilerin konsantrasyonlarını seyrelteceği düşünülmektedir. Çoğu mikrokirletici, atıksu arıtma tesislerinde 0,1 ile 10 µg/L aralığında değişebilen konsantrasyonlarda bulunmaktayken; bazı mikrokirleticiler (analjezik grubunda olan Asetaminofen, anti-inflamatuvar grubunda olan İbuprofen, Naproksen ve bitkisel hormonlar grubunda olan Salisilik Asit), biyosit (Triklosan), noniyonik yüzey aktif madde (Nonilfenol ve Nonilfenol Etoksilat) nispeten daha yüksek konsantrasyonlarda bulunmaktadır.

Östrojenik kirleticilere uzun süreli maruz kalan balıklarda karaciğer büyümesi görülmüştür. Son yıllarda yapılan epidemiyolojik çalışmalarda içme sularında yapılan genotoksisite test sonuçlarına göre, risk unsuru oluşturan suları tüketen insanlarda kanser vakalarında artış olduğu belirtilmektedir (Kocak ve diğ., 2015). İlaç üreten bir tesisin, çöpleri depoladığı alanda emisyonlar tespit edilmiştir (Holm ve diğ., 1995). Çevrede en fazla tespit edilen bileşenler; hormonlar, ağrı kesiciler, antibiyotikler, kanser ilaçları, antiepileptik (antikonvülzan) ilaçlarla antihipertansiflerdir (Ayscough ve diğ., 2000). Tetrasiklinin tarımda en fazla kullanılan antibiyotiklerin başında olduğu ve üst toprak tabakasında 20 mg/kg kadar yüksek konsantrasyonlarda bulunabildiği belirtilmiştir (Hamscher ve diğ., 2000). Ayrıca arıtılmış çamurun tarımda kullanılması neticesinde de ilaç kalıntıları gıda zinciri yoluyla taşınarak sağlığı tehdit etmekte ve salgın hastalıklarda artışa neden olabilmektedir. Sucul ekosisteme karışan kirleticiler gelişmemiş ülkelerde bulaşıcı salgınların temelini oluştururken; ilaç aktif maddeleri ve diğer kimyasallardan kaynaklanan kirlilik ise, gelişmekte olan ve gelişmiş ülkelerdeki insanlar için temel sağlık riski olmaya devam etmektedir. Hastane atıksularının, cilt veya bağırsak hastalıklarına neden olabildiği de ifade edilmektedir (Koopaei ve diğ., 2017).

2.2.2. Hastane Atıksularının Özellikleri

Hastaneler; ilaç kalıntıları, kimyasal maddeler, dezenfektanlar, deterjanlar gibi maddeleri içeren ve patojenik mikroorganizmaları barındıran yüksek miktarlarda atıksu üretmektedirler. Bu atıksular, herhangi bir arıtma prosesi olmaksızın kanalizasyon sistemine iletilmektedir. Yapılan çalışmalar neticesinde, bu atıksuların evsel atıksulardan yaklaşık 15 kat daha fazla toksik olduğu ve içeriğindeki toksisite sebebiyle atıksu arıtma tesislerinde inhibisyona sebep olabileceği belirtilmektedir (Boillot ve diğ., 2008). İçeriğindeki mikrokirleticilerin, toksik ve radyoaktif bileşenlerin alıcı ortama ulaşması sonucunda ekosistemde kirlilik yükü artmaktadır. Escher ve diğ. (2011) tarafından İsviçre’de psikiyatri hastanesinin atıksularında mavi-yeşil alg, su piresi ve balık kullanılarak yapılan toksisite deneyinde, en yüksek toksik özelliği bulunan ilaç etken maddelerin Ritonavir, Kotrimazol ve Diklofenak olduğu tespit edilmiştir.

Hastane atıksularının fizikokimyasal özelliklerinden KOİ, BOİ₅, toplam askıda katı madde (TSS), toplam kjeldahl azotu (TKN) gibi evsel atıksuyun da içeriğinde bulunan parametrelerle; deşarj edilen bileşenlerin türleri, deşarj edilen hacimler, bileşenlerin toksisitesi ve mikrobiyolojik özellikleri gibi spesifik karakterizasyonların da dikkate alınması gerekmektedir. Hastane atıksularının içeriğinde yüksek oranda klor bileşenleri ve ağır metallerin bulunduğu görülmektedir. Civalı termometrelerin kullanımdan kaldırılması ve radyoloji birimlerinde dijital görüntüleme tekniklerine geçilmesiyle birlikte civa ve gümüş gibi metalik bileşenlerin varlığının azaldığı görülmektedir (Gautam ve diğ., 2007).

Hastane atıksularında AOX gibi aktif karbona absorbe olabilen organohalojenik bileşenlerin olduğu belirtilmektedir. Almanya’da bir üniversite hastanesinin çıkış suyunda ölçülen bu bileşenlerin konsantrasyonu 10 mg/L olarak ölçülmüştür (Kümmerer ve diğ., 1998). Hastane atıksularının içeriğinde bulunan iyotlu X ışını kontrast maddelerinin varlığının AOX oluşumuna sebep olduğu belirtilmektedir (Kümmerer ve diğ., 1998; Steger-Hartmann ve diğ., 1999). Hastanelerde kullanılan dezenfektanlara bakıldığında ise, hastanenin büyüklüğüne ve dezenfektan tüketimine göre konsantrasyon değişse de, ortalama 2-200 mg/L arasında olduğu belirtilmektedir. Ayrıca, hastanelerde 0,50-3,72 mg/L arasında değişebilen glutaraldehit konsantrasyonlarıyla, anormal derecede yüksek deterjan konsantrasyonlarının bulunduğu yapılan çalışmalarla ortaya konmuştur (Leprat, 1998; Manssotte ve diğ., 2000). 1000 yataklı bir hastanede yıllık kostik tüketiminin 12 ton olduğu, kullanılan bileşenlerden sabunun 7 ile 10 m³ arasında, glutaraldehit 2 ton, parasetik asit 4,8 ton ve klorun ise 800 kg olduğu tahmin edilmektedir (Hartemann ve diğ., 2005). Tablo 2.2’de hastane atıksularıyla evsel/kentsel

atıksuların konvansiyonel karakterizasyonlarının karşılaştırıldığı literatür çalışması özetlenmektedir.

Tablo 2.2: Hastane atıksuları ile evsel/kentsel atıksuların karşılaştırılması.

Parametre	Birim	Hastane Atıksuyu (Konsantrasyon)	Kaynak	Evsel/Kentsel Atıksu (Konsantrasyon)	Kaynak
pH	-	6,8 7,8 5,6-7,2	Meo ve diğ., 2014; Kosma ve diğ., 2010; Hocaoglu ve diğ., 2021	7,3 8,3	Kosma ve diğ., 2010; Yarımtepe ve diğ., 2019
Yağ-Gres	mg/L	9	Hocaoglu ve diğ., 2021	55	Yarımtepe ve diğ., 2019
Renk	Pt/Co	98 464	Hocaoglu ve diğ., 2021; Perini ve diğ., 2018;	28 28	Perini ve diğ., 2018; Yarımtepe ve diğ., 2019
AOX	µg/L	775-2.200 550-10.000 3.200-32.000	Gönder ve diğ., 2021; Verlicchi ve diğ., 2015; Hocaoglu ve diğ., 2021	100	Wiest ve diğ., 2018
SS ²	mg/L	1.023 339	Kosma ve diğ., 2010; Perini ve diğ., 2018	2364 105	Kosma ve diğ., 2010; Yarımtepe ve diğ., 2019
KOİ	mg/L	280 633-1.012	Meo ve diğ., 2014; Mir-Tutusaus ve diğ., 2017;	2441 699 180	Kosma ve diğ., 2010; Varela ve diğ., 2014; Carraro ve diğ., 2016
		180-920 441±99 414	Gönder ve diğ., 2021; Ouarda ve diğ., 2019; Kosma ve diğ., 2010;		
BOİ ₅	mg/L	120 1636 118	Meo ve diğ., 2014; Kosma ve diğ., 2010; Perini ve diğ., 2018	488 120	Varela ve diğ., 2014; Yarımtepe ve diğ., 2019
NH ₄ -N ⁺	mg/L	16,7 21-58 3-11,2	Meo ve diğ., 2014; Gönder ve diğ., 2021; Nguyen ve diğ., 2017	28,2 26 47	Muela ve diğ., 2011; Galletti ve diğ., 2011; Wiest ve diğ., 2018
TKN	mg/L	38-105 11,4-32,5 35-90	Hocaoglu ve diğ., 2021; Nguyen ve diğ., 2017; Gönder ve diğ., 2021	20-70 64	Verlicchi ve diğ., 2010; Wiest ve diğ., 2018
TP ¹	mg/L	3,8-10 6 8,3	Gönder ve diğ., 2021; Galletti ve diğ., 2011; Carraro ve diğ., 2016	3 4-10	Galletti ve diğ., 2011; Verlicchi ve diğ., 2012
Formaldehit	mg/L	0,07 0,4	Boillot ve diğ., 2008; Hocaoglu ve diğ., 2021	-	-

¹TP: toplam fosfor, ²SS: askıda katı madde.

Hastane atıksularının mikrobiyolojik özelliklerine bakıldığında ise; kentsel atıksulardan daha az mikrobiyal yük içerdiği, antibiyotiğe karşı direnç gösteren (*Proteus vulgaris*, *Mycobacteria*) mikroorganizmaların ya da hastanelere özgü *Enterobacter sakazakii* gibi belirli suşların bulunması sebebiyle ise ciddi ve daha büyük tehlike barındırdığı belirtilmektedir (Leprat, 1998; Schwartz ve diğ., 2003; Emmanuel ve diğ., 2005; Hartemann ve diğ., 2005). Atıksuda en fazla rastlanan *Enterococci* türü, *Enterococcus faecium* ve *Enterococcus faecalis*'tir ve insan ile

hayvan feçesinde bulunmaktadır (Blanch ve diğ., 2003). Schwartz ve diğ. (2003) tarafından hastane atıksularındaki biyofilmin incelendiği bir çalışmada, *Enterococci vankomomizin*-direnç geni *vanA*, *Staphylococci methisilin*-direnç geni *mecA* ve *Enterobacteria* β -laktam- direnç geni *ampC*' yı desteklediği ve direnç oluşturduğu gözlenmiştir. Ruiz ve diğ. (2004) tarafından yapılan çalışmada, *Pseudomonas aeruginosa*'nın yüksek antibiyotik duyarlılığına sahip olduğu tespit edilmiştir. Gönder ve diğ. (2021) tarafından yapılan hastane atıksularında yapılan bir çalışmada, yaz ve kış mevsimlerinde Enterobakter ailesinden olan oksidaz negatif bakteriler (*Klebsiella spp.*, *E. coli*, *Enterobacter spp.*, *Salmonella spp.*), oksidaz pozitif ve gram negatif bakteriler (*P. aeruginosa*, *Vibrio cholera*), Enterobakter ailesinden olmayan ve oksidaz negatif (*Acinetobacter baumannii*) ve gram pozitif bakterilerin varlığı (*S. aureus*, *Enterococcus spp.*) araştırılmıştır. Yaz ve kış mevsimlerinde suşların çoğunun idrar yolu enfeksiyonları, pnömoni, kan dolaşımı ve karın içi enfeksiyonların önemli bir nedeni olan Enterobakter ailesine ait olduğu görülmüştür (Lin ve Biyela 2005). Her iki mevsimde de Enterobakter suşlarında Trimetoprim/Sulfametoksazol direnci benzerlik göstermişken; yaz mevsiminde, Enterobakterlerin Siprofloksasine dirençli suşlarının sayısının daha yüksek olduğu vurgulanmıştır. Ayrıca birçok suшта, çoklu antibiyotik direncinin olduğu görülmüştür. Suda çoklu antibiyotik kullanımına karşı dirençli bakterilerin varlığı, bu mikroorganizmaların oluşturduğu enfeksiyonlarda antibiyotik tedavisinde yaşanabilecek olumsuzluklar sebebiyle ölüm oranlarında artış oluşturabileceği için çok önemlidir. Yüksek direnç oranlarının, Trimetoprim, Sulfametoksazol ve Siprofloksasin gibi geniş spektrumlu antibiyotiklere karşı, Enterobakter kaynaklı enfeksiyonlarda tedavi seçeneklerini azaltabileceği ifade edilmiştir (Gönder ve diğ., 2021). Hastane atıksularındaki radyoaktif içeriğin tıpta in vivo ve in vitro tanılamadan kaynaklandığı görülmektedir (Fremery ve Rigaud, 2001). Örneğin, iyodin¹³¹ bileşeni tiroit kanseri ve hipertiroidizmi tedavi etmek için kullanılmakta ve oral yoldan verilen dozun %60 ila %70'i hastaların idrarıyla atıldığı belirtilmektedir (Dremont ve Hadjali, 1997). Hastane atıksularında tespit edilebilen bazı mikrokirlleticiler ve konsantrasyonları Tablo 2.3'te verilmiştir. Hastane atıksularında sıklıkla karşılaşılan ilaç türleri; analjezikler, antibiyotikler, anti-epileptikler, β blokerler ve antikanser ilaçlardır (Kümmerer, 2001; Heberer, 2002; Ferrari ve diğ., 2003). Tablo 2.3'ten de görüldüğü üzere, en yüksek konsantrasyonlara kontrast maddelerde rastlanmaktadır. İlaç aktif maddelerinin genellikle kalıcı ve lipofilik bileşenler olduğu, organizma tarafından ilaçların tam olarak emilemediği ve metabolize olmayan ilaçların oranının hastaya, ilaca ve ilacın verildiği günün saatine göre değiştiği belirtilmektedir (Kümmerer ve diğ., 1998).

Tablo 2.3: Hastane atıksularındaki bazı mikrokirleticiler ve konsantrasyonları.

Parametre	Konsantrasyon (µg/L)	Kaynak
Atenolol	1,361	Mendoza ve diğ., 2015
Bezafibrat	0,126	Huschek ve diğ., 2004
Parasetamol	7,4-65 41-210 5470	Yilmaz ve diğ., 2017 Gönder ve diğ., 2021 Vieira ve diğ., 2021
Diklofenak	0,614 0,62-2,3 0,16 ± 0,05 10,59 0,1-11 19,82	Mendoza ve diğ., 2015 Yilmaz ve diğ., 2017 Ouarda ve diğ., 2019 Prasertkulsak ve diğ., 2019 Gönder ve diğ., 2021 Vieira ve diğ., 2021
İbuprofen	0,6 20 ± 3 43,28 8	Yilmaz ve diğ., 2017 Ouarda ve diğ., 2019 Prasertkulsak ve diğ., 2019 Gönder ve diğ., 2021
Sulfametaksazol	8,5 0,0015-0,373 3 ± 3 6,7-35	Yilmaz ve diğ., 2017 Aydin ve diğ., 2019 Ouarda ve diğ., 2019 Gönder ve diğ., 2021
Klaritromisin	0,243 0,1-15 0,0015-2,07 0,06 ± 0,05 1,8-8,4	Mendoza ve diğ., 2015 Yilmaz ve diğ., 2017 Aydin ve diğ., 2019 Ouarda ve diğ., 2019 Gönder ve diğ., 2021
Karbamazepin	0,1-1,2 0,62 ± 0,80 0,54-2,5 375,94-476,59	Yilmaz ve diğ., 2017 Ouarda ve diğ., 2019 Gönder ve diğ., 2021 Prasertkulsak ve diğ., 2019
Bisfenol A	0,9-3,4 14	Cruz-Morato ve diğ., 2014 Gönder ve diğ., 2021
17-α-Estradiol	0,031	Gönder ve diğ., 2021
17-α-Ethinylestradiol	0,03-0,4 0,68	Lin ve Tsai, 2009 Gönder ve diğ., 2021
17β -Estradiol	0,03-2 0,14	Lin ve Tsai, 2009 Gönder ve diğ., 2021
İyohekzol	<20-1700 1,9-1000	Weissbrodt ve diğ., 2009 Gönder ve diğ., 2021
İyopamidol	<10-1120 0,6-64	Weissbrodt ve diğ., 2009 Gönder ve diğ., 2021
İyomeprol	1,139	Mendoza ve diğ., 2015
İyopromit	<5-1390 37-3000	Weissbrodt ve diğ., 2009 Gönder ve diğ., 2021
Benzatriazol	143	Vieira ve diğ., 2021

2.2.3. Hastane Atıksularının Yönetimi

Ülkemizde sürdürülebilir su yönetimi için, ulusal politikaları belirlemek ve kurumlar arası işbirliğini sağlamak; su yönetimine ilişkin olarak, kamu kurum ve kuruluşlarınca yapılan uygulamaları değerlendirerek uygulamada tespit edilen aksaklıkların giderilmesi için gerekli kararları almak ve ilgili kurum ve kuruluşlara bildirilmesini sağlamak; kurul kararlarının uygulama süreçlerini izlemek, değerlendirmek; havzalar arasında su aktarımı konusunda karar almak amacıyla Tarım ve Orman Bakanlığı tarafından yürürlüğe giren Su Kanunu Tasarısı oluşturulmuş ve Su yönetimi yüksek kurulunun görev ve yetkileri belirlenmiştir. Ayrıca, su yapılarına ve ekosistemlerine zarar vermek, su kaynaklarını ve doğal mineralli suları, su tahsis belgesine aykırı şekilde kullanmak; su kaynaklarına ve doğal mineralli sulara izinsiz olarak veya deşarj standartlarının üzerinde atık su deşarj etmek; her türlü kirletici madde atmak veya boşaltmak; alıcı ortamın çevresel hedeflerini bozacak şekilde her türlü atık ve artığı boşaltmak ve boşaltılmasına yol açmak; Devlet Su İşleri (DSİ)'nin izni olmadan drenaj kanallarına, arıtılmış dahi olsa su deşarj etmenin yasak olduğu açıkça belirtilmiştir.

Türkiye'de Orman ve Su İşleri Bakanlığı tarafından, Su Çerçeve Direktifi (SÇD) gereğince spesifik kirleticilerin tespit edilmesini amaçlayan "Tehlikeli Madde Kirliliğinin Kontrolüne İlişkin Proje (TMKK)", "Ülkemiz Kıyı ve Geçiş Sularında Tehlikeli Maddelerin Tespiti ve Ekolojik Kıyı Dinamiği Projesi (KIYITEMA)" ve "Bitki Koruma Ürünlerinin Kullanımı Neticesinde Meydana Gelen Su Kirliliğinin Tespiti ve Madde veya Madde Grubu Bazında Çevresel Kalite Standartlarının Belirlenmesi Projesi (BİKOP)" isimli 3 proje yürütülmüştür. Türkiye'de noktasal ve yayılı kaynaklarla ilgili; yerüstü, kıyı ve geçiş sularına etki etme ihtimali bulunan kirleticilerle ilgili araştırma faaliyetleri yürütülmüştür. Yürütülen projelerin sonunda ulusal mevzuatta olması düşünülen spesifik kirleticiler belirlenmiştir. Bu amaçla, önceliklendirme yöntemiyle (birleşik izleme bazlı ve modelleme bazlı önceliklendirme yöntemi (COMMPS); yeni çevresel maddelerin izlenmesi ve biyo-izlenmesi için referans laboratuvarlar ve ilgili kuruluşlar ağı (NORMAN) ve toplam tehlike skoru yöntemi (TTS)) literatürdeki çalışmalar incelenmiş ve örnek uygulamalar gerçekleştirilmiştir. Önceliklendirme çalışmasının sonuçlarını değerlendirebilmek amacıyla "ağırlık faktörü" ve "sınır değer" yaklaşımları üzerinde durulmuştur. Ağırlık faktörü ile önceliği en yüksek olan maddeler; Triklosan, Bifenil ve 2-Kloronaftalin olurken, sınır değer yaklaşımıyla ise; Bifenil, İmidakloprid, Stiren, Vinilbenzen, Triklosan, Diazinon gibi bileşenler olduğu belirlenmiştir (Şiltu, 2015).

2017 yılında Çevre ve Şehircilik Bakanlığı tarafından desteklenen ve TÜBİTAK MAM tarafından yürütülen Sağlık Kuruluşlarından Kaynaklanan Atıksuların Arıtımı ve Bertarafı projesi hazırlanmıştır. Projede, ayrı toplanması önerilen sıvı atıkların yönetimi, Atık Yönetimi Yönetmeliği'ne (AYY) göre gerçekleştirilmesi gerektiği belirtilmiştir. Ayrı toplanması ve sıvı atık olarak bertaraf edilmesi gereken sıvılar ayrıldıktan sonra, sağlık kuruluşlarında oluşan atıksuların, (kanalizasyona bağlantı noktası öncesinde) deşarj kriterleri açısından takip edilmesi gerektiği belirtilmiştir. Atıksu yönetiminin Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'ne (SKKY) uygun olarak gerçekleştirilmesi gerekmektedir. Sağlık kuruluşlarından kaynaklanan atıksuları alıcı ortama deşarj eden sağlık kuruluşlarının, arıtma ünitesi kurmakla ve arıtmayı gerçekleştirmekle yükümlü olduğu ve arıtılmış suların SKKY deşarj limitlerini sağlaması gerektiği belirtilmiştir. Arıtma tesisi çıkış suları, alıcı ortama deşarj edilmeden önce, uygun bir dezenfeksiyon sistemi ile dezenfekte edilmesi gerektiği vurgulanmıştır. Yeni kurulacak sağlık kuruluşlarında, özellikle şehir hastaneleri planlanırken, kanalizasyon sistemi varlığı ve kanalizasyonun arıtma ile sonlanıp sonlanmadığı dikkate alınması gerekmektedir. Bununla birlikte, teknolojinin gelişmesine bağlı olarak önümüzdeki yıllarda ileri arıtma seçeneklerinin ekonomik ve teknik açıdan uygulanabilir seviyeye gelmesi beklenmektedir. Bu nedenle, yeni kurulacak sağlık kuruluşlarında ve şehir hastanelerinde, laboratuvar atıksuları, ameliyathaneden kaynaklanan atıksular ve sterilizasyon sonrasında oluşan atıksuların ayrı bir hat ile taşınması gerektiği vurgulanmıştır. Suyun bütüncül havza yönetimi anlayışı çerçevesinde etkili yönetimi için üst düzeyde koordinasyonu ve işbirliğini sağlamak üzere Su Yönetimi Yüksek Kurulu kurulmuştur. Son yıllarda Avrupa Birliği (AB)'ndeki ülkeler ve AB uyum çerçevesinde ülkemizde hastane atıksularının yönetimi ile ilgili çalışmalar başlatılmıştır. Çalışmaların amacı, hastane atıksularının özelliklerinin belirlenmesi, gerekli arıtım proseslerinin uygulanıp deşarj edilmesidir.

Hastanelerin birçoğunda atık yönetimi üzerinde çalışmaların arttığı görülmektedir. Özellikle katı atık, tehlikeli atık ve radyoaktif atıklarla ilgili atıkların toplanması ve bertarafı ile ilgili uygulamalar, yönetmeliklerin hükümlerine uygun olarak yürütülmektedir. Ancak, hastanede oluşan sıvı atıklar ve/veya atıksular için aynı durum söz konusu olmamaktadır. Hem yönetmeliklerin yetersiz olması hem de mevcut alt yapıların uygun olmaması doğru uygulamaların yapılmasını engellemektedir. Sıvı atıkların içerdiği radyoaktif ve tehlikeli atıklar için birçok sağlık kuruluşu gerekli işlemleri yaparken, oluşan diğer sıvı atıklar için doğru bertaraf işlemleri yapılamamaktadır. Bunun en önemli nedenlerinden birinin bilgi eksikliği

olduğu belirtilmektedir (Top, 2016). Bazı Avrupa yasalarında tehlikeli atıkların nasıl yönetilmesi gerektiğini tanımlanırken; hastanelerden kaynaklanan sıvı atık, tıbbi ürün, ilaç, temizlik amacıyla kullanılan sabun ve solvent gibi maddeler, yasalarla hastane kaynaklı tehlikeli atıklar olarak sınıflandırılmaktadır (Carraro ve diğ., 2017; Khan ve diğ., 2021). Avrupa'daki hastanelerin çıkış sularını klasik atıksu arıtma tesislerine deşarj etmeden önce, İspanya'da olduğu gibi bir ön işlem gerektiği yasalarla belirtilmiştir. Bazı durumlarda da hastane atıksuları için herhangi bir ön işlem gerekmediği belirtilmektedir (Verlicci ve diğ., 2018).

Hastane atıksularının verimli bir şekilde yönetimini sağlamak için, bilimsel verilerin devlet yetkilileri tarafından kullanıldığı, ilaç endüstrileri ve bilimsel kurumlar ile işbirliği içerisinde çalışılması gerektiği ifade edilmektedir (Gavrilescu ve diğ., 2015). Finans kurumlarının; tipik olarak Dünya Sağlık Örgütü (DSÖ) kılavuzlarında sunulan, çok yönlü bir halk sağlığı risk azaltma planında atıksu arıtma tesislerini ve arıtma tesislerinin altyapısını destekleyebileceği belirtilmektedir (Bahri ve diğ., 2009). Bu yaklaşımın en zorlu yanı; kamu ve özel sektör kuruluşlarında farkındalığın artırılabilmesi, yasa ve yönetmeliklerin doğru biçimde uygulanmasıdır (Koopaei ve diğ., 2017).

Hastane atıksularında ortaya çıkan kirleticilerle ilişkili olarak, sağlık ve ekolojik açıdan riskleri değerlendirmek ve azaltmak için altı aşamalı genel bir çerçeve olması gerekmektedir. Bu çerçevenin içerisinde; tehlikenin belirlenmesi, risklerin analiz edilmesi, risklerin değerlendirilmesi/derecelendirilmesi, olası müdahalelerin belirlenmesi ve değerlendirilmesi; bir etki azaltma programının uygulanması ve program performansının izlenmesi ve değerlendirilmesi olarak sınıflandırılmaktadır. Su ortamında ortaya çıkan tüm kirleticilerin; benzer şekilde hareket edebildiği, sinerjik veya bağımlılık etkileri olan ve tekil bileşiklerle karşılaştırıldığında daha yüksek toksisite gösteren iki veya daha fazla bileşik içerdiği ifade edilmektedir (Verlicchi ve diğ., 2018). Geniş bir spektrumda ortaya çıkan tüm kirleticilerin yıkıcı etkileri göz önüne alındığında, hastane atıksularını yönetmenin zor olduğu belirtilmekte ve bu bileşiklerin önleyici tedbirlerinin, ancak toksisitesi ve konsantrasyonları bilindiğinde alınabileceği vurgulanmaktadır. Hastane atıksularındaki bazı bileşiklerin (Ofloksasin, 17 α -Etinilestradiol, Eritromisin ve Sulfametoksazol), diğerlerine kıyasla daha verimli bir şekilde giderilmesi gerekmektedir (Aukidy ve diğ., 2014).

AB'deki sıvı atık uygulamalarına bakıldığında; tıbbi sıvı atıkların diğer atıksular gibi SÇD bünyesindeki temel prensipler kapsamında etkisiz hale getirildiği görülmektedir. SÇD AB'deki atık kontrolüne ilişkin genel prensipleri belirleyerek, atık işleme operasyonları ile atık deşarjlarına ilişkin düzenlemeleri ek yönetmeliklerle bildirmektedir. Tıbbi sıvı atıklarla ilgili herhangi bir husus ayrı bir yönetmelikle belirtilmemiştir. SÇD'de yer alan kararlara göre, hastanelerden kaynaklanan sıvı atıklar, tıbbi ürünler, ilaçlar, solvent ve sabun gibi maddeler tehlikeli atıklar olarak sınıflandırılmıştır (Carraro ve diğ., 2017). Klasik atıksu arıtma tesisleri, hastane atıksularının içeriğinde yer alan mikrokirleticilerin giderimi amacıyla tasarlanmamış ve oluşabilecek emisyonların önlenmesi için herhangi bir standart ve yönergeye sahip değildir. Avrupa Parlamentosu 2008/105/EC sayılı Direktif aracılığıyla düşük konsantrasyonlarda çevrede bulunabilen Bisfenol-A, Diüron ve Nonilfenol gibi mikrokirleticiler için çevresel kalite standartları düzenlemiştir. Benzer şekilde, Nonilfenol Etoksilatlar ve Nonilfenoller, Kanada hükümeti tarafından toksik maddeler olarak kabul edilmiştir (Bennie ve diğ., 1999; Priac ve diğ., 2017). İlaç aktif maddeler, kişisel bakım ürünleri ve steroid hormonları dahil olmak üzere; hastane atıksularının içeriğindeki diğer mikrokirleticiler bu listeden hariç tutulmuştur (Koopaei ve diğ., 2017).

ABD Çevre Koruma Ajansı (USEPA) tarafından, 2008 yılında perflorooktansülfonik asit ve bazı alev geciktiriciler dahil olmak üzere çeşitli endo-kannabinoid bileşikleriyle, estron ve organoflorin bileşiklerini içeren Kirletici Aday Listesi yayımlanmıştır (USEPA 2021; Khan ve diğ., 2021). Ancak, bu kirleticilerin kabul edilebilir maksimum oranlarını belirleyen düzenlemeler henüz getirilmemiştir. İlaç aktif maddelerin deniz ortamlarında ekolojik olarak test edilmesi, konsantrasyonlarının 1 µg/L'yi geçmediği sürece ABD Gıda ve İlaç Dairesi (FDA) tarafından gerekli görülmemektedir (Snyder ve diğ., 2007). FDA ayrıca, endokrin bozucu bileşiklerin insanlar ve vahşi yaşam üzerindeki zararlı etkilerini izlemek için bir plan oluştursa da (FDA, 2021); ABD'de içme suyunun ve atıksuyun çevre üzerindeki etkilerini izleyebilecek mevcut yasalar bulunmamaktadır (EUROPEAN COMMISSION, 1999). Sucul ekosistemde çevresel etkileri henüz bilinmeyen birçok kirletici madde bulunduğu için, hastane atıksularıyla ilgili mevzuatın oluşturulabilmesi kurumlar için büyük bir sorun haline dönüşmüştür. Kirleticilerin kaynakları ve alıcı ortama deşarjlarıyla ilgili daha fazla araştırma yapılmasıyla, hükümetlerin düzenlemeleri daha verimli tasarlaması ve uygulamasıyla kirleticilerin çevreye salınımları sınırlandırılabilir (Khan ve diğ., 2021).

Dünyadaki ülkelerin çoğunda, hastanelerden ve kentsel alanlardan kaynaklanan atıksular arasında belirli bir sınırlama yapılmamıştır. Bu atıklarda olan potansiyel tehlikeli yükler, herhangi bir toksisite kaynağı olarak tanımlanmadan genellikle direkt olarak kanalizasyon şebekesine boşaltılmaktadır (Santaro ve diğ., 2015). Örneğin, DSÖ (DSÖ, 2013) ve Avrupa Direktifleri (European Directive, 1991; European Directive, 2010) hastane atıksu arıtma tesislerinden yapılan deşarjda civayı, %5'e kadar izin verilen limit ile tehlikeli maddeler listesinde listelemiştir. Ancak, Birleşik Krallık ve Avrupa'daki hastaneler, diş amalgamlarından gelen toplam civa, gümüş, kalay, bakır ve çinkonun %50'sinden fazlasını oluşturmaktadır (Casas ve diğ., 2015; Biobooster ve diğ., 2016).

Danimarka, Yunanistan, İtalya, İran, Tayvan, Kore, Etiyopya, Suudi Arabistan, Hindistan, Nepal ve Vietnam gibi ülkelerin çoğunda hastane atıksularının arıtımını araştıran çalışmalar sınırlıdır (Iweriebor ve diğ., 2014; Rudraswamy ve diğ., 2014; Bertone ve diğ., 2018). Çin ve Japonya gibi ülkeler yüksek oranda kanser vakaları ve enterik salgınlar yaşadığından, patojenlere bağlı salgınları önlemek için hastane atıksularının kanalizasyon sistemine deşarj edilmeden önce, yerinde ön arıtma yapmaktadır (Kovalova ve diğ., 2012; Iweriebor ve diğ., 2014). Avrupa ülkeleri tarafından, hastane atıksularında var olan büyük risk nedeniyle atıksuların arıtılması gerektiği benimsenmiştir. (Boillot ve diğ., 2008; Carraro ve diğ., 2016; USEPA, 2016; Rodriguez-mozaz ve diğ., 2017).

Amerika Birleşik Devletleri'nde, yüzey suyu kütlelerine atıksu deşarjını konu alan en önemli yasa, Temiz Su Yasası (1972) ve bu yasanın 2002'deki güncellenmiş versiyonudur. Söz konusu kanuna özel düzenlemeler ve hastane atıksuyunun arıtılması için deşarj izinleri yayınlanmış ve uygulanmıştır. Hastane atıksularının yüzey suyuna veya kentsel atıksu arıtma tesislerine deşarjından önce, kontrol edilmesi veya atıksu deşarj kurallarına uyması tavsiye edilmektedir (Marfil-vega ve diğ., 2017; Wiest ve diğ., 2018). USEPA tarafından, bir antibiyotik "Eritromisin" ve beş sentetik hormon içeren toksik ve zararlı nitelikteki kirleticilerin listesi oluşturulmuştur (USEPA, 2015). Amerika Birleşik Devletleri Ticari Servisi, şiddetli akut solunum sendromunun (SARS) patlak vermesinin ardından, bakteri ve virüsleri daha etkin gidermesi nedeniyle şirketlerine, membran biyoreaktörü (MBR) teknolojisinin Çin hastanelerinde kullanılması talimatını vermiştir. (Liu ve diğ., 2010; Sarra ve diğ., 2016).

New York'ta bir atıksu arıtma tesisinde psikoaktif ve antihipertansif ilaç aktif maddelerin giderimi incelenmiştir. Arıtma tesisinde atıksu birincil arıtmanın ardından, organik kirleticinin

giderildiği konvansiyonel biyolojik arıtmaya geçmektedir. Ardından atıksu, klor kullanılarak dezenfekte edilmekte ve çevreye deşarj edilmektedir. 27 psikoaktif ilaç aktif madde, arıtma tesisinin çıkış suyunda ve çamurunda tespit edilmiştir. Atıksu ve çamurdaki psikoaktif bileşenlerin konsantrasyonu sırasıyla 0,98-1220 ng/L ve 0,26-1490 ng/L olarak bulunmuştur. Bununla birlikte, Karbamazepin, Lorazepam, Norsertralin, Propranolol, Klopidoğrel, karboksilik asit ve asetik asit gibi bileşenlerin giderilemeyip negatif değerde olduğu tespit edilmiştir (Subedi ve diğ., 2015).

Birleşik Krallık'ta ise, her yıl büyük hacimli ilaç üretimi, tüketimi ve israfına rağmen; hastane atıksuyundaki mikrokirleticilerin varlığı ve dağılımı, diğer ülkelerle karşılaştırıldığında daha az belirgin sonuçlara sahiptir. Ülke 2000 yılında, yılda 100 tondan fazla ilaç tüketimine sahiptir (European Directive, 2010; DSÖ, 2013). Birleşik Krallık'ta atılan ilaçlar, Kontrollü Atık Düzenlemeleri (1992) tarafından izlenmektedir (European Directive, 1991). Ayrıca, klinik atıklar Özel Atık Yönetmelikleri (1996) tarafından da izlenmektedir (DSÖ, 2013). Söz konusu mevzuatta, tehlikeli çamurların depolandığı sahalarla ilgili esaslara da yer verilmiştir. Hastane atıksuyu çamuru, düzenli depolama sahasına verildiğinde, biyolojik bozunma süreçlerinden geçmekte; ancak sızıntı suyunun yeraltı suyuna sızma riski de olmaktadır (Rodriguez-mozaz ve diğ., 2017).

1990'dan önce Avrupa ülkelerinde, hastane atıksuları kentsel atıksular sınıfına dahil edildiğinden, hastane atıksuyunun yönetimini içeren herhangi bir kılavuz mevcut değildi (European Directive, 2010). Bu nedenle, Avrupa birliğine üye ülkeler, hastane atıksuyunu karakterize etmek ve arıtmak için kendi yasalarını oluşturmuştur. 1991 yılında Avrupa Birliği SÇD, havzalara deşarj edilen atıksuyun kalitesini iyileştirmek ve havzaları korumak için endüstriyel atıksuların evsel atıksuların olduğu bölgeye deşarjı için ön izin talep etmiştir (European Directive, 1991). Her 10.000 nüfusta yaklaşık 2,6 hastane vardır ve hastane başına yaklaşık 530 yatak (İspanya'da en düşük 320 ve Almanya'da en yüksek 800 civarında) mevcuttur. Avrupa'da hastane atıksularının deşarj edildiği miktar günde yatak başına yaklaşık 0,3-0,7 m³ tür (Kumar ve diğ., 2007; Verlicchi ve diğ., 2015). Antibiyotik tüketimi ise, yaklaşık 10.000 ton/yıl olmakla birlikte; bunun büyük bir kısmı idrar ve dışkı yoluyla atıksulara karışmaktadır (Uhrbrand ve diğ., 2017). Günümüzde ise, Avrupa'da atıklar üretim noktasında ayrıştırılmakta ve zehirli maddeler kaynağında yakılmaktadır. Avrupa PILLS proje raporlarına (2010-2012) göre, hastane atıksuyundaki ilaç aktif maddelerin giderimi çeşitli uzaklaştırma teknolojileri ile birlikte MBR kullanılarak yapılabilmektedir (Chonova ve diğ., 2018). Bu

teknolojilerden en yaygın olanı, İsviçre'deki toz aktif karbon (TAK) ilaveli MBR; Lüksemburg'taki Ozon/UV/RO/H₂O₂'nin yer aldığı MBR ile Hollanda'da ozon ve granüler aktif karbon (GAK)'un bir arada kullanıldığı MBR'dir (USEPA, 2016).

AB'deki bazı ülkeler, büyük bir eksiklik olan hastane atıksularının yönetimi ile ilgili proje çalışmaları başlatmışlardır (PILLS Project, 2014). Birkaç hastanede pilot ölçekli arıtma tesisleri kurularak hastane atıksuyu kontrolü ve arıtımı hakkında veri toplanıp, hem yönetmelik hem de pratikte uygulamalar için altyapı oluşturulması hedeflenmektedir (Top, 2016; Khan ve diğ., 2021). Avrupa Birliği, hastane atıksuyunda bulunan antiinflamatuvar, Diklofenak ve üç antibiyotikten (Eritromisin, Klaritromisin ve Azitromisin) oluşan bir "izleme listesi" oluşturmuştur (Santos ve diğ., 2013; MoEF, 2016). Ancak, şu anda bu kuralların hiçbiri Danimarka, Kopenhag'daki Herlev Hastanesinde uygulanmamaktadır. Bu hastanede yer alan atıksu arıtma tesisinde; biyolojik arıtma, filtrasyon ve aktif karbon ile ozonun yer aldığı modüler bir sistem kullanılmaktadır. Danimarka'da 2013 yılında, hastane atıksularının arıtılması için ilk tam ölçekli atıksu arıtma tesisi inşa edilmiştir (MoEF, 2016). Atıksu arıtma tesisi, yaklaşık yılda 150.000 m³'lük kapasiteye sahip ve 2020 yılı itibarıyla 200.000 m³ atıksuyu arıtmak üzere tasarlanmıştır. Herlev hastanesinin onkoloji bölümü, radyoloji bölümü, kardiyoloji bölümü, kanser tedavi bölümü gibi çeşitli bölümleri bulunmakta ve hastanede yaklaşık 850 ilaç aktif madde kullanılmaktadır. Hastane, denize yılda yaklaşık 700 kg tehlikeli ilaç deşarj eden ana nokta kaynağı olarak kabul edilmektedir (Casas ve diğ., 2015). Herlev hastanesinden gelen atıksuyun arıtıldığı tesiste ikincil arıtmaya ek olarak; MBR, GAK, ozonlama ve UV kullanılmıştır. İkincil arıtma olarak biyolojik prosesin kullanıldığı tesiste, KOİ'nin %97'si giderilebilmiş ve MBR prosesinin ardından ozonlama, GAK ve UV kullanılmış ve arıtılmış sudaki kalıntı KOİ konsantrasyonu 5-10 mg/L arasında değişmiştir. Ayrıca, ikincil arıtmadan sonra, TN ve TP giderim verimleri sırasıyla %85 ve %95 olmuş ve üçüncül arıtma TN ve TP giderim verimlerini etkilememiştir. Hastane atıksuyunda konsantrasyonu en yüksek bileşenler, İyomeprol (2,9 mg/L) ve Parasetamol (0,35 mg/L) olmuştur. MBR'yle, 122 ilaç aktif madde ve metabolitin %95'i uzaklaştırılmış; ancak kontrast maddelerin giderilemediği görülmüştür. MBR sonrasında, yani ozon, GAK, ve UV kullanıldığında tüm ilaç aktif maddelerin %99'u giderilmiştir (Biobooster ve diğ., 2016).

Avustralya'da ise, hastanelerden kaynaklanan atıksu miktarı yaklaşık 750 L/yatak/gün'dür. Hastane atıksuları, kentsel atıksularla birlikte doğrudan kanalizasyona deşarj edilmektedir. Bu uygulama birlikte arıtma olarak adlandırılmıştır (Aukidy ve diğ., 2018). Bununla birlikte,

Avustralya'nın hastane atıksuyu yönetiminde uyguladığı politika, doğal ekosisteme yayılan olası kirleticilerden çevrenin korunmasını sağlamak için yerinde arıtma yapılmasıdır (European Directive, 2010).

Gelişmekte olan ülkelere bakıldığında, Hindistan'da hastanelerden gelen atıksular genellikle herhangi bir arıtma işlemi yapılmadan kanalizasyona deşarj edilmektedir (Mubedi ve diğ., 2013). Bu doğrudan deşarjlarla, arıtma tesislerinde ilaç aktif maddeler giderilemediğinden, sucul ortamda ağır kesicilerle hormonları içeren aktif maddelerin çok yüksek konsantrasyonlarına rastlanmaktadır. Bu nedenle, beyaz köpekbalıklarının tamamen yok olmasına yol açmıştır (Sharma ve diğ., 2015). Birleşmiş Milletler Kalkınma Programı'na göre, Afrika'da tıbbi atık yönetimi için kılavuz ilkeler bulunmamaktadır (UNDP, 2013). Hastane atıksuları doğrudan kentsel atıksularla birlikte kanalizasyona deşarj edilmektedir (NSPRC, 1998). Bu süreç birlikte arıtma olarak adlandırılmaktadır. Bu uygulama Avustralya, İran, Mısır, Hindistan ve Japonya'da da yaygındır (DSÖ, 2013; Sharma ve diğ., 2015). Lesotho, Erit ve Gana'da ise, hastane atıksularının arıtma ve bertarafı için herhangi bir kılavuz mevcut değilken; Nijerya, Gambiya ve Kenya'da ise 2009 Stockholm sözleşmesinin kurallarına uyulmaktadır (UNDP, 2013). Güney Afrikada, hastanelerden kaynaklanan A Sınıfı çamurun arıtılması için genellikle, tarımda herhangi bir ilave izleme olmaksızın sınırsız olarak kullanılan USEPA düzenlemeleri benimsenmiştir. Ulusal atık deşarj standartları gereğince çamur, havayla kurutma, kompostlaştırma ve uzun süreli depolama aşamalarından geçmektedir (UNDP, 2013; Aukidy ve diğ., 2018). Tablo 2.4'te hastane atıksularının yönetiminde çeşitli ülkelerin uyguladığı yöntemlere yer verilmiştir.

Tablo 2.4: Çeşitli ülkeler tarafından hastane atıksularının yönetiminde uygulanan yöntemler (Verlicchi ve diğ., 2018; Khan ve diğ., 2021).

Ülke	Arıtma/Bertaraf
Çin	Özel Arıtma
Avustralya	Birlikte Arıtma
Hindistan	Çevreye direkt olarak deşarj etme/Özel arıtma/Birlikte arıtma
Pakistan	Çevreye direkt olarak deşarj etme
Bangladeş	Çevreye direkt olarak deşarj etme
Endonezya	Çevreye direkt olarak deşarj etme/ Özel arıtma
İran	Özel arıtma/Birlikte arıtma
Irak	Özel arıtma
Japonya	Birlikte arıtma
Kore	Özel arıtma
Afrika	Birlikte arıtma
Vietnam	Çevreye direkt olarak deşarj etme
Tayland	Birlikte arıtma
Tayvan	Çevreye direkt olarak deşarj etme
Nepal	Çevreye direkt olarak deşarj etme
Etiyopya	Çevreye direkt olarak deşarj etme
Mısır	Birlikte arıtma ²

Tablo 2.4 (devam): Çeşitli ülkeler tarafından hastane atıksularının yönetiminde uygulanan yöntemler (Verlicchi ve diğ., 2018; Khan ve diğ., 2021).

Kongo	Çevreye direkt olarak deşarj etme
Cezayir	Çevreye direkt olarak deşarj etme
Kanada	Çevreye direkt olarak deşarj etme
Almanya	Çevreye direkt olarak deşarj etme
İspanya	Çevreye direkt olarak deşarj etme
İtalya	Çevreye direkt olarak deşarj etme
USA	Özel arıtma ¹
Avrupa	Özel arıtma ¹

¹Özel arıtma: hastane atıksuyunun arıtımı; ²birlikte arıtma: hastane atıksuyunun kentsel atıksularla birlikte arıtımı.

2.2.4. Mikrokirleticilerin Giderim Mekanizmaları

Mikrokirleticilerin atıksulardan giderimi üzerine yapılan çalışmalarda, giderim mekanizmalarının farklı olabileceği belirtilmiştir. Atıksu arıtma tesislerinde, klasik aktif çamur ve MBR gibi biyolojik sistemlerde, mikrokirleticilerin 3 farklı giderim mekanizması olduğu belirtilmiştir. Bu mekanizmaların sorpsiyon, biyolojik degradasyon ve buharlaşma olarak ifade edilirken, buharlaşma oranının ihmal edilebilir düzeyde olduğu vurgulanmıştır (Blair ve diğ., 2015). Ayrıca, membran yüzeyinde tutunma ile de giderimin olabileceğinden bahsedilmektedir. Buharlaşmada olduğu gibi, kirleticilerin membran yüzeyinde tutunmasının, mikrokirleticilerin moleküler boyutlarının membran gözeneginden küçük olması sebebiyle düşük öneme sahip olduğu belirtilmiştir (Besha ve diğ., 2017).

2.2.4.1. Sorpsiyon Mekanizması

Kirleticilerin sorpsiyonunun değerlendirilmesinde adsorpsiyon (pozitif yüklü mikrokirletici gruplarının, negatif yüklü mikroorganizmaların yüzeyi ile elektrostatik etkileşimi) ve absorpsiyon (mikroorganizmaların lipofilik hücre zarı ve çamurun lipid fraksiyonları ile kirleticilerin hidrofobik etkileşimi) olmak üzere iki temel faktörün olduğu bilinmektedir (Cirja ve diğ., 2008; Sipma ve diğ., 2010).

Bir maddenin hidrofobisitesi, o maddenin oktanol-su ayrışma katsayısı (K_{ow}) ile belirtilmektedir. Oktanolün bir organik madde olduğu ve bitkilerin salgısında, yağ dokuda, toprakta ve sedimanda bulunabilen doğal organiklerin yapısına çok yakın bir yapıda olduğu belirtilmektedir. Bileşenlerin organik maddelere tutunabilme kapasitesinin belirlenmesinde K_{ow} 'den yararlanılmaktadır (Mackay, 2001). Bununla birlikte, çamura adsorbe olan mikrokirleticilerin afinitesini gösteren çamur adsorpsiyon katsayısı (K_d)'nın artmasıyla, mikrokirleticilerin adsorpsiyonu da artmaktadır (Oberoi ve diğ., 2019). K_d , denge koşullarında olan bir maddenin katı ve sıvı fazdaki konsantrasyon oranını ifade etmektedir (Partal ve diğ., 2020).

MBR’de sorpsiyon, mikrokirleticilerin birikmesiyle ilave ikincil tabakanın oluşumuna bağlı olarak gerçekleşmektedir (Liv ve diğ., 2011). MBR’de sorpsiyonun gerçekleşebilmesinde kirleticilerin türlerinin de önemli bir faktör olduğu belirtilmektedir. Hidrofobik (apolar) kirleticilerin gideriminde, aktif çamur üzerinde öncelikle biyosorpsiyon, ardından biyodegradasyon gerçekleşmektedir. Hidrofilik (polar) kirleticilerin gideriminde ise; öncelikli prosesin biyolojik bozunma olduğu ve sorpsiyonun sınırlı olduğu görülmektedir (Bo ve diğ., 2009).

Prasertkulsak ve diğ. (2019) tarafından yapılan bir çalışmada, Sulfametoksazol, Trimetoprim, Karbamazepin, Tramadol, Naproksen, Propanolol, 17 β -Estradiol ve Triklosan giderimlerinin esas olarak adsorpsiyonla gerçekleştiği; Diklofenak, İbuprofen ve Gemfibrozil giderimlerinin ise esas olarak biyolojik bozunma yoluyla gerçekleştiği vurgulanmaktadır. Hidrolik bekletme süresi (HRT)’nin 3 saatten az olduğu çalışmalarda hidrofobik bileşenlerin çoğunun çamura ya da kolloidal partiküller üzerine adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırıldığı ifade edilmektedir. Orta derecede hidrofobik bir bileşik olan Karbamazepin’in kolloidal partiküller üzerine adsorbe olduğu belirtilmektedir (Alvarino ve diğ., 2014). Diklofenak, Naproksen, İbuprofen ve Gemfibrozil gibi negatif yüklü bileşiklerin, Sulfametoksazol ve Trimetoprim gibi nötr bileşiklerden daha iyi uzaklaştırıldığı; ancak bu bileşiklerin gideriminden sorumlu ana mekanizmanın farklı olabileceği vurgulanmaktadır (Stevens-Garmon ve diğ., 2011; Prasertkulsak ve diğ., 2019). Ayrıca, Diklofenak adsorpsiyon yoluyla kısmen uzaklaştırılabilmekte (%25,8), büyük çoğunluğunun ise biyolojik bozunma yoluyla (%49) giderildiği belirtilmektedir (Stevens-Garmon ve diğ., 2011). Gemfibrozil giderimi üzerine yapılan bir çalışmada, adsorpsiyon (%29) ve biyodegradasyon (%34) mekanizmaları ile bu bileşenin toplam %63 giderim verimiyle uzaklaştırıldığı görülmektedir. Aynı çalışmada Naproksen’in %28 adsorpsiyon ve %15 biyodegradasyon olmak üzere %43 giderim verimiyle giderildiği görülmektedir (Prasertkulsak ve diğ., 2019).

Hastane atıksularında bulunan antibiyotiklerin giderimi açısından bakıldığında adsorpsiyonun, çamur özelliklerinden ve arıtma teknolojisinin işletme parametrelerinden etkilendiği görülmektedir. Bazı antibiyotiklerin pozitif değerlikli iyonik polar bileşikler olması sebebiyle, antibiyotikler moleküller arasındaki kuvvetler tarafından çamurun yüzeyine adsorbe edilebilmektedir. K_d , çamur üzerinde adsorbe edilen antibiyotiklerin afinitesini temsil etmektedir (Oberoi ve diğ., 2019). K_d değeri arttıkça, antibiyotiklerin çamura adsorpsiyonu da aynı oranda artmaktadır. Her antibiyotiğin farklı adsorpsiyon kapasitesi mevcuttur. Aktif

çamurda, Sülfonamid grubunda yer alan bileşiklerin K_d değerinin 8,3 ile 100,5 L/kg arasında değiştiği, Tetrasiklin grubundaki bileşiklerin ise, K_d değerinin 999 ile 22,170 L/kg arasında değiştiği ifade edilmektedir (Oberoi ve diğ., 2019).

Ayrıca, antibiyotik ve çamur arasındaki adsorpsiyon kapasitesinin elektrostatik etkileşimler ve hidrofobik etkileşimlere bağlı olduğu vurgulanmaktadır (Yang ve diğ., 2012). Antibiyotikler, çözeltilerin pH durumuna göre pozitif, nötr ve negatif formlarda bulunmaktadır. Sulfametoksazolün (pK_{a1} : 1.85, pK_{a2} : 5.7), pH 1.85 ile 5.7 arasında nötr bir bileşik gibi davranmaktadır. Çözeltinin pH'ı 5.7'nin üzerine çıktığında ise (pK_{a2} = 5.7) anyonik bir forma geçmektedir. Sulfametoksazol negatif forma döndüğünde çamurda elektrostatik itmeye neden olmakta ve bu nedenle Sulfametoksazolün adsorpsiyonunda azalma meydana gelmektedir. Çözeltinin pH'ının, antibiyotikler ve yüklü biyosorbentler arasındaki elektrostatik etkileşim için kritik öneme sahip olduğu vurgulanmaktadır. Sülfonilamid grubunda yer alan üç antibiyotik için Sülfadimethoksin (SDM), Sülfadimethoksin (SMM) ve Sülfametoksazol giderim verimleri kıyaslandığında; pH 6.8'de çamura adsorpsiyon yoluyla SDM'nin giderim veriminin SMM'den (%11) ve Sulfametoksazolden (%6.5) daha yüksek ve %19 olduğu belirtilmektedir. SDM nötr fraksiyonun SMM ve Sulfametoksazolden daha yüksek olduğu; SDM, SMM ve Sulfametoksazolün nötr fraksiyonlarının sırasıyla %24 (pK_{a2} = 6.3), %14 (pK_{a2} = 5.86) ve %9 (pK_{a2} = 5.7) olduğu ifade edilmektedir (Yang ve diğ., 2012). Luo ve diğ. (2014) tarafından yapılan bir çalışmada, log K_{ow} değerleri 2,5'tan küçük olan Tetrasiklinler, Aminoglikozit, Sülfonamidler; 2,5 ile 4 arasında β Laktam ve Makrolid'ler; 4'ten yüksek olan Glikopeptidler'in adsorpsiyon kapasitelerinin sırasıyla düşük, orta ve yüksek olduğu ifade edilmektedir. Makrolid grubunda olan antibiyotiklerden Eritromisin, Klaritromisin ve Azitromisin'in adsorpsiyonlarının esas olarak elektrostatik ve hidrofobik etkileşimlere dayandığı ve nispeten yüksek log K_{ow} (3,06-4,02) değerlerine sahip oldukları belirtilmektedir (Ngoc Han ve diğ., 2016).

Atıksu arıtma tesislerinde pH 6,5-7,5 aralığında zwitter iyonunun etkisiyle Florokinolonların adsorpsiyon kapasitesinin %74-98 arasında değiştiği vurgulanmıştır (Ferreira ve diğ., 2016). Tetrasiklinlerin çamur üzerindeki adsorpsiyonunda, çamurun negatif yüklü yüzeyi ile zwitter iyonik türler arasındaki elektrostatik etkileşimlerden kaynaklandığı ifade edilmektedir (Song ve diğ., 2014). Ayrıca, Tetrasiklinlerin bir kısmının Ca^{2+} ve Mg^{2+} ile birleşip çökelti oluşturarak giderilebildiği gibi; antibiyotiklerin çevresel maddelerle reaksiyona girerek

kompleksler veya şelatlar oluşturabildiği belirtilmektedir. Bu nedenle çevrede antibiyotik birikmesi meydana gelmektedir (Oberoi ve diğ., 2019).

Antibiyotiklerin adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesinde bir diğer önemli faktör de çamur yaşı (SRT)'dır (Cheng ve diğ., 2018b). Daha uzun bir SRT'nin, daha yüksek biyokütle konsantrasyonu oluşturacağı ve adsorpsiyonun artacağı belirtilmektedir. Ayrıca, antibiyotiklerin moleküler boyutunun adsorpsiyonu etkilediği vurgulanmaktadır (Wunder ve diğ., 2011). Eritromisinin Siprofloksasine göre daha büyük moleküler ağırlığının olması sebebiyle, biyofilmin içerisine kütle transferi (difüzyon) sınırlanmaktadır. Çamurun özelliklerinin de, antibiyotiklerin adsorpsiyon kapasitesini etkileyebileceği görülmüştür. Askıda çoğalan aktif çamur sistemleriyle aerobik granüler çamur karşılaştırıldığında, aerobik granüler çamur yüzeyindeki karboksil, hidroksil, amin, amid, sülfhidril ve aldehit gibi birçok fonksiyonel grup sebebiyle Tetrasiklinlerin adsorpsiyonla daha iyi giderilebildiği görülmüştür (Li ve Zhang, 2013; Song ve diğ., 2014).

2.2.4.2. Biyolojik Degredasyon

Atıksu ortamında çözünmüş formdaki mikrokirleticilerin biyolojik arıtma ile degradasyonu önemli olmakla birlikte, HRT ve SRT ile ilişkili olduğu belirtilmektedir. Bununla birlikte farklı mikrokirleticilerin degradasyon sürelerinde de farklılık olduğu vurgulanmaktadır (Dökmeci, 2009).

K_{biol} , bir bileşenin biyolojik bozunabilme eğilimini gösteren bir katsayıdır (Park ve diğ., 2017b). Joss ve diğ. (2006) tarafından yapılan bir çalışmada, K_{biol} değerleri ve kometabolik bozunmayla kirleticilerin uzaklaştırılma derecesi ilişkilendirilmiştir. Yüksek giderim verimlerinin (>80%) görüldüğü bileşenlerde (Atenolol, Fenoprofen) yüksek kometabolik bozunma oranları ($K_{biol} > 1$ L/g uçucu askıda katı madde (UAKM).gün) tespit edilmiştir. Orta düzeyde giderim veriminin (%40-80) görüldüğü bileşenlerde (Ketoprofen, Propranolol, Metoprolol, Naproksen, Bezafibrat) orta düzeyde kometabolik bozunma oranları ($0,1 < K_{biol} < 1$ L/g UAKM.gün) tespit edilmiştir. Bu bileşiklerin gideriminde hem amonyak oksitleyen bakterilerin (AOB's) büyümesine bağlı olarak kometabolik bozunmanın gerçekleştiği, hem de büyümenin olmaması durumunda mikroorganizmaların endojen solunumu ile ilişkili olduğu tespit edilmiştir. Zayıf uzaklaştırma verimine (<%40) sahip bileşenlerde ise, (Sülfonamid, Mefenamik asit ve Trimetoprim) düşük kometabolik bozunma oranları ($K_{biol} < 0,1$ L/g UAKM.gün) tespit edilmiştir (Park ve diğ., 2017b).

Florokinolonların, biyolojik atıksu arıtma proseslerinde ana giderim mekanizmasının adsorpsiyon olduğu ve adsorpsiyon yoluyla giderimlerinin %80 ve %91 arasında değiştiği ifade edilirken; biyodegradasyon yoluyla gideriminin %9 ve %20 arasında olduğu belirtilmektedir (Oberoi ve diğ., 2019). Tetrasiklinlerin de birincil uzaklaştırma yöntemi adsorpsiyon olmakla birlikte; karmaşık kimyasal yapıları nedeniyle özellikle nitrifikasyon sırasında biyolojik bozunma hızlarının oldukça düşük olduğu vurgulanmaktadır (Sheng ve diğ., 2018). Makrolidlerin ana giderim mekanizmasının adsorpsiyon olduğu, ancak biyolojik olarak bozunabilirlikleri ve olası biyotransformasyon ürünleri hakkında bilinmeyen birçok unsur olduğu ifade edilmektedir. Bununla birlikte, Sülfonamid grubunda yer alan antibiyotiklerden Sülfadiazin, Sulfametoksazol ve Trimetoprimin temel olarak biyolojik bozunma yoluyla giderildiği vurgulanmaktadır (Oberoi ve diğ., 2019). Zheng ve diğ. (2017) tarafından yapılan bir çalışmada, ardışık kesikli reaktör (AKR) kullanılarak Sulfametoksazol gideriminin %96,2 olduğu görülmüştür. Sülfonamid grubundaki antibiyotiklerin, çamura adsorpsiyon ve ardından biyodegradasyonu içeren iki aşamalı bir süreçle giderildiği belirtilmiştir (Yang ve diğ., 2012). Antibiyotiklerin biyodegradasyonla, kimyasal ve yapısal özellikleri değişmekte, antibiyotiklerin asimilasyonu yoluyla da çevreye zararsız küçük moleküller (H_2O ve CO_2) oluşmaktadır. Bu nedenle, antibiyotik direncine sahip bakterilerin, antibiyotiklerin biyodegradasyonu açısından çok önemli olduğu ifade edilmektedir.

2.2.5. Hastane Atıksularının Arıtım Yöntemleri

Günümüzde, hastane atıksuları konvansiyonel atıksu arıtma tesislerinde kentsel atıksularla birlikte arıtılmaktadır. Hastane atıksularıyla ilgili uygulanan senaryolara bakıldığında; alıcı ortama direkt deşarj, evsel atıksu arıtma tesislerinde birlikte arıtım, yerinde arıtmayla birlikte çıkış suyunun alıcı ortama deşarjı ve yerinde arıtımın ardından kentsel atıksu arıtma tesisinde arıtma olarak uygulanan farklı senaryolar mevcuttur (Pauwels ve Verstraete, 2006).

Hastane atıksuyunun alıcı ortama direkt deşarj edilmesiyle kirleticiler yüzeysel sulara, içme sularına ulaşabilmekte ve tehlike oluşturabilmektedir. Hastane atıksularının kentsel atıksu arıtma tesislerinde arıtılmasıyla, seyrelerek daha az risk potansiyeli oluşturmaktadır. Bu durumun en temel sebebi, çevreye direkt deşarj edilmemesidir. Yerinde arıtmayla birlikte çıkış suyunun alıcı ortama deşarjıyla, çevresel risk aza indirilerek ve yüksek verimlilik sağlanmakta ancak, ciddi bir proses kontrolü gerekmektedir. Diğer bir senaryo ise; tehlikesi en az olan arıtım yöntemidir (Pauwels ve Verstraete, 2006). Hastane atıksularının kentsel atıksularla birlikte arıtılmamaları önerilmektedir. Organik kirleticilerden farklı olarak hastane atıksularında

bulunan mikrokirleticilerin birçoğunun biyolojik olarak arıtımı yetersiz kalmakta ve mikrokirleticilerin uzaklaştırılabilmesi amacıyla membran teknolojileri, adsorpsiyon, ileri oksidasyon gibi ileri arıtım teknolojilerine ihtiyaç duyulmaktadır (Pauwels ve Verstraete, 2006; Escher ve diğ., 2011). Hastane atıksularının kentsel atıksulardan farklı olarak içerdiği mikrokirleticiler, absorplanabilir organohalojenler, dezanfektanlar gibi maddelerin varlığı sebebiyle arıtılabilirliğiyle ilgili çalışmalar son yıllarda büyük önem kazanmıştır. Hastane atıksularının kentsel atıksularla karıştırılmaması ve ayrı arıtılması gerektiği vurgulanmaktadır. Yapılan çalışmalara bakıldığında, hastane atıksularının içerdiği toksik kirleticilerin klasik atıksu arıtma sistemleri ile giderilemediği görülmektedir. Bu nedenle, en uygun arıtma yönteminin tespit edilebilmesi amacıyla farklı arıtma prosesleri uygulanmaya başlanmıştır. Hastane atıksuları ve/veya mikrokirleticilerin giderilmesi için yapılan çalışmalarda çoğunlukla membran prosesleri (mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve RO), MBR'ler ve ileri oksidasyon yöntemleri kullanılmıştır. Ayrıca, hastane atıksularıyla mikrokirleticilerin giderimiyle ilgili farklı arıtım metotlarının da denendiği görülmektedir. Farklı arıtım metotları; fizikokimyasal arıtma, koagülasyon-flokülasyon, adsorpsiyon, iyon değiştirme, biyolojik arıtma, ileri oksidasyon prosesleri, membran prosesleri ve hibrit prosesler olarak sıralanabilir.

İlaç aktif maddelerin yapıları sebebiyle kentsel arıtma tesislerinde %10-90 arasında değişen aralıklarda arıtıldığı görülmektedir (Verlicchi ve diğ., 2010). Bu nedenle, hastane atıksularının arıtımında koagülasyon-flokülasyon (Altın ve diğ., 1998, Altın ve diğ., 2003), adsorpsiyon (Taoufik ve diğ., 2019; Alvarino ve diğ., 2020; Rodrigues ve diğ., 2020; Karoui ve diğ., 2021), MBR, (Nguyen ve diğ., 2017; Alsalhya ve diğ., 2018; Ji ve diğ., 2020; Morabet ve diğ., 2020; Dang ve diğ., 2021; Tiwari ve diğ., 2021), RO (Watkinson ve diğ., 2007), nanofiltrasyon (NF) (Bolong ve diğ., 2009), ileri oksidasyon prosesleri (Lofrano ve diğ., 2021; Bilal ve diğ., 2022) gibi teknolojilerin kullanılması gerekmektedir.

2.2.5.1. Fizikokimyasal Arıtma

Fizikokimyasal arıtma fiziksel ve kimyasal arıtmanın birlikte yapıldığı arıtma sistemleridir. Kimyasal çöktürme, koagülasyon-flokülasyon, yüzdürme, iyon değiştirme, elektrokimyasal arıtma, adsorpsiyon gibi arıtma teknikleri en yaygın kullanılan fizikokimyasal proseslerdir (Kurniawan ve diğ., 2006). Koagülasyon-flokülasyon prosesi, hastane atıksularının arıtımında uygulanabilecek etkili bir arıtma yöntemi olarak görülmemektedir (Nas ve diğ., 2017). Bu prosesle, hastane atıksuyunun içeriğindeki mikrokirleticilerin yalnızca faz değiştirerek, sıvı fazdan katı faza geçtiği vurgulanmaktadır.

Sostar-Turk ve diğ. (2005) tarafından yapılan bir çalışmada, çöktürme/pıhtılaşma, GAK üzerinde adsorpsiyon ile flokülasyon, ultrafiltrasyon (UF) ve RO kullanılarak çamaşırhaneden kaynaklı hastane atıksularının arıtılabilirliği araştırılmıştır. BOI_5/KOI oranı atıksuların biyolojik olarak parçalanabilirliğini değerlendirmek amacıyla kullanılmaktadır. Bu oran $\geq 0,5$ olduğunda, atıksuların kolayca bozunabildiği bilinirken, çalışmada kullanılan atıksuda BOI_5/KOI oranının 0,7 olduğu ve iyi bir parçalanabilirliğe sahip olduğu görülmüştür. Koagülasyon prosesiyle, KOI ve BOI_5 giderim verimleri sırasıyla %36 ve %51 olarak bulunurken; GAK kullanılarak yapılan filtrasyonun KOI ve BOI_5 giderim verimleri üzerinde sırasıyla %93 ve %95 olduğu görülmüştür. Her iki proseste pH'ta ve TP değerlerinde azalma olduğu belirtilmiştir. UF membranı kullanılarak yapılan çalışmanın sonucuna göre, TP giderimi %95'in üzerinde olmasına rağmen, KOI ve BOI_5 parametrelerinde ciddi bir giderim elde edilememiştir. RO ile yapılan çalışmada ise, TP, KOI ve BOI_5 giderim verimlerinin sırasıyla %98,5, %98,9 ve %99,2 olduğu ve en iyi sonuçların RO kullanılarak elde edildiği ifade edilmiştir.

Suarez ve diğ. (2009) tarafından yapılan bir çalışmada, koagülasyon-flokülasyon prosesiyle hastane atıksuyundan 13 adet kişisel bakım ürününün giderimine yönelik bir ön arıtma uygulanmıştır. Çalışmada, toplam askıda katı madde giderim verimi %92 olarak bulunurken; Diklofenak, Naproksen ve İbuprofen gibi ilaç aktif maddelerin giderim verimleri sırasıyla; %46, %42 ve %23 olarak bulunmuştur. Koagülasyon-flokülasyon prosesinin, hastane atıksuyunun arıtımında uygun bir ön arıtma prosesi olabileceği belirtilmiştir.

Gautam ve diğ. (2007) tarafından yapılan bir çalışmada, koagülasyon, hızlı filtrasyon ve dezenfeksiyon prosesleriyle hastane atıksularının arıtılabilirliği araştırılmıştır. Ön çöktürme öncesinde atıksuya eklenen 200 mg/L'lik optimum koagülant dozuyla %73 oranında KOI giderimi sağlanmıştır. İki saat çöktürmenin ardından suya demir klorür ilavesiyle %98 oranında KOI giderimine ulaşıldığı görülmüştür.

Ashfaq ve diğ. (2017) tarafından yapılan bir çalışmada, UF ve iki aşamalı UF-NF sistemini kullanarak Doha Hastanesinden gelen atıksuların arıtılabilirliği araştırılmıştır. Ham hastane atıksuyunun KOI değerinin 1100 mg/L'den daha yüksek olduğunu ve içeriğindeki detarjanlar sebebiyle atıksuların alkali özellikte olduğu belirtilmiştir. Her iki arıtma prosedürü uygulanarak KOI giderim verimlerinin %90-97 arasında olduğu ve elde edilen değerlerin İtalya ve Çin'de atıksuların yeniden kullanılabilirliğiyle ilgili yönetmeliklere uygun olduğu vurgulanmıştır.

Zotesso ve diğ. (2017) tarafından yapılan başka bir çalışmada, çamaşırhaneden gelen hastane atıksularının koagülasyon/flokülasyon prosesini takiben antrasitle filtrasyonu araştırılmıştır. Çalışmada farklı pH'larda, TAK ve alüminyum sülfatın farklı konsantrasyonları kullanılarak koagülasyon/flokülasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Sırasıyla, 3 ve 15 dakikalık sürelerde 120 rpm'lik hızlı karıştırma ve 15 rpm'lik yavaş karıştırma hızı ile bir Jar-Testi uygulanmıştır. İkinci adımda ise; atıksu yaklaşık 495 g antrasit içeren 20 cm yüksekliğindeki bir antrasit yatağında filtreden geçirilmiştir. Tüm farklı pH ve konsantrasyonlarda renk ve bulanıklık giderimleri iyi olmasına rağmen, kullanılan koagülantların hiçbirinin etkin KOİ giderimi (< %30) sağlayamadığı ve antrasit kullanılarak yapılan filtrasyon sonrasında %29 ile %50 arasında değişen KOİ giderimlerinin elde edildiği belirtilmiştir.

Ashfaq ve Hazim (2018) tarafından yapılan bir çalışmada, Katar'da bulunan çamaşırhane kaynaklı hastane atıksuyunu arıtmak için tekli UF polietersülfon (PES) membranı kullanılarak değişen basınç, akış hızı ve sıcaklıkta çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda, organik yük (KOİ 360-580 mg/L), pH ve TSS dikkate alındığında, ham atıksuların Katar ve Uluslararası Emisyon yönetmeliğine uygun olmadığı vurgulanmıştır. Atıksuların arıtımlarının ardından; Çin, Amerika, İtalya ve Katar Emisyon yönetmeliklerine tam olarak uymakla beraber, basınç ve sıcaklıktaki artışların KOİ giderimlerini olumsuz etkilediği, daha yüksek bir akış hızının ise daha yüksek KOİ giderimi sağlayacağı belirtilmiştir.

2.2.5.2. Aerobik Arıtma

Hastane atıksularının arıtımında kullanılan yöntemlerden olan klasik aktif çamur prosesiyle mikrokirleticilerin giderimleri uzun yıllardır araştırılmaktadır. Hastane atıksularının içeriğinde bulunan antibiyotiklerin gideriminde %90'a kadar giderim verimi elde edilmektedir. Antibiyotiklerin giderim mekanizmalarının klasik aktif çamurda biyodegradasyona kıyasla adsorpsiyon olduğu belirtilmektedir. Bu nedenle, aktif çamur prosesiyle büyük miktarda üretilen çamurda antibiyotiklerin adsorbe olabileceği belirtilmektedir. Adsorpsiyon kapasitesinin, antibiyotiklerin kimyasal yapısı, bileşiklerin hidrofobikliği ve aktif çamurun özellikleri ile ilgili olduğu bilinmektedir (Suto ve diğ., 2017). 100 mg/L'lik Siprofloksazin içeren atıksuyun klasik aktif çamur prosesinde adsorpsiyon vasıtasıyla gideriminin %90'ın üzerinde olduğu vurgulanmıştır. Makrolid antibiyotik grubunda olan Eritromisin, Linkomisin, Azitromisin ve Klaritromisin gibi antibiyotiklerin çamura adsorpsiyonuyla ilgili temel giderim mekanizmasının hidrofobik etkileşimler olduğu vurgulanmaktadır. Makrolidlerin klasik arıtma tesislerinde adsorpsiyon üzerinden giderim veriminin %71-99 arasında olduğu görülmüştür.

Antibiyotiklerin adsorpsiyonla giderimini, çamurun askıda çamur ya da biyofilmli oluşu gibi aktif çamurun özelliğine göre değiştiği ve çamurun antibiyotiklerle ve mikroorganizmalar arasındaki kütle transferini etkilediği belirtilmiştir.

Torresi ve diğ. (2016) tarafından yapılan bir çalışmada ilaç aktif maddelerin adsorpsiyon katsayıları araştırılmıştır. Makrolidlerin klasik aktif çamurla biyofilm tabakasındaki miktarları kıyaslandığında, biyofilm tabakasındaki konsantrasyonların daha yüksek olduğu görülmüştür. Artan biyofilm kalınlığı ve gözenekliliği ile çamura adsorpsiyonun arttığı belirtilmektedir.

Aktif çamur prosesinde, HRT ve SRT iki temel işletme faktörü olduğu vurgulanmaktadır. Huang ve diğ. (2012) tarafından yapılan bir çalışmada, HRT'nin artışıyla Sulfametoksazol giderim veriminin %45'ten %80'e yükseldiği görülmüştür.

Golet ve diğ. (2002) tarafından yapılan bir çalışmada, klasik aktif çamur prosesinde 20 günlük bir SRT'de Trimetoprim ve Klaritrimisin gideriminin %10'dan daha düşük olduğu, SRT'nin 50 güne çıkarılmasıyla giderim verimlerinin %90'ın üzerinde olduğu belirtilmiştir. Benzer şekilde Batt ve diğ. (2006) tarafından yapılan bir çalışmada, 20 günlük bir SRT ile işletilen klasik aktif çamur prosesinde Trimetoprim'nin giderilemediği, SRT'nin 49 güne çıkartılmasının ardından, Trimetoprim gideriminin %69'a yükseldiği görülmüştür. SRT artışının çamurda bulunan flok yapısının fiziksel karakterini etkilediği de ifade edilmiştir.

AKR ve klasik aktif çamur prosesi karşılaştırıldığında, AKR'nin basit yapıları ve esnek işletme şartları gibi birçok avantajı vardır. Ayrıca, az yer kaplaması sebebiyle işletme maliyeti azalmakta ve ek çamur geri devrine ihtiyaç duyulmamaktadır (Joss, 2005). Yang ve diğ. (2011) tarafından yapılan bir çalışmada, SRT'nin 15 günden fazla olduğu ve HRT'nin 4-6 saat aralığında işletildiği bir AKR'de Sülfonamidlerin verimli bir şekilde giderilebildiği belirtilmiştir. Daha uzun HRT ile işletilen proseslerde, mikroorganizmalar ve antibiyotikler arasındaki temas süresinin artması sebebiyle daha yüksek giderim verimlerinin görüldüğü vurgulanmıştır. Neyestani ve diğ. (2017) tarafından yapılan bir çalışmada, SRT'nin Trimetoprim giderimi üzerindeki etkisini incelemiş ve SRT'nin 2 günden 20 güne çıkarılmasıyla Trimetoprim gideriminin %19'dan %71'e yükseldiğini görülmüştür. AKR'de antibiyotiklerin gideriminin antibiyotiklerin özelliklerine, HRT, SRT, redoks koşulları ve sıcaklığa bağlı olduğu belirtilmiştir.

2.2.5.3. Anaerobik Arıtma

Anaerobik çürütme prosesi, 1500 mg/L'nin üzerinde KOİ ve büyük miktarda antibiyotik içeren atıksuların arıtımında yaygın olarak kullanılmaktadır (Shi ve diğ., 2017). Anaerobik çürütme prosesi, klasik aktif çamur prosesine kıyasla antibiyotikleri etkili bir şekilde giderebilmektedir. Martin ve diğ. (2015) tarafından yapılan bir çalışmaya göre, Sulfametaksazol ve Sülfadiazinin %99 giderim verimiyle arıtılabildiği belirtilmiştir. Anaerobik çürütme prosesinde adsorpsiyonun, tetrasiklinler ve florokinolonlar için birincil uzaklaştırma yolu olduğu vurgulanmıştır (Cheng ve diğ., 2018b). Anaerobik çürütme prosesinde en önemli işletme parametrelerinden olan sıcaklığın artmasıyla, sülfonamidler ve florokinolonlar da kış aylarına göre daha yüksek bir giderim verimi gözlemlendiği ve yaz aylarında sırasıyla %66,2 ve >%97'lik bir arıtma performansı ile arıtıldığı belirtilmiştir (Liu ve diğ., 2020b).

Antibiyotiklerin varlığı, anaerobik çürütme prosesinin KOİ giderimi ve metan (CH_4) üretim performansını etkileyebilmektedir. Veterinerlikte kullanılan bir antibiyotik olan Tylosinin atıksuda 130 mg/L'lik konsantrasyonlarda bulunuşu sonucunda metan üretimi %10 oranında azaldığı ifade edilmektedir (Mitchell ve diğ., 2013). Bu sorunun temel sebebinin propiyonat ve bütirat oksitleyici bakterilerin baskılanması olduğundan; metan üretimi esnasında antibiyotiklerin yol açtığı inhibisyonu azaltarak antibiyotiklerin giderimini arttırmak amacıyla demir oksit ile birleştirilmiş iki aşamalı anaerobik çürütme üzerinde çalışılmaktadır (Yin ve diğ., 2018). Bu prosesle antibiyotiklerin, metanojenik arkeler üzerindeki inhibitör etkisini azalttığı vurgulanmıştır. Fe_3O_4 ve 5 g/L'lik Fe_3O_4 ilavesi ile Tetrasiklin gideriminde ve CH_4 üretiminde sırasıyla %7,3 ve %40,4 oranında bir iyileşme sağlayarak *Desulfovibrio* ve *Methanobacterium*, *Azonexus* ve *Methanobacterium* arasında sintrofik metabolizmanın oluşturulduğu belirtilmiştir (Zhao ve diğ., 2020b).

Hastane atıksularından antibiyotiklerin gideriminde çok sayıda biyoreaktör tasarımları üzerinde çalışılmıştır. Bunlardan en yaygın olanı ise, anaerobik AKR(AnAKR)'dir. Cetecioglu ve diğ. (2013) tarafından yapılan bir çalışmada, AnAKR'de değişen konsantrasyonlarda (1,65, 5,7 ve 8,5 mg/L) Tetrasiklinin giderimi araştırılmıştır. Biyodegradasyonun, tetrasiklin gideriminde gözlemlenen ana mekanizma olduğu ve giderim veriminin %67-92 ve KOİ gideriminin %96 oranında olduğu belirtilmiştir. Cetecioglu ve diğ. (2015) tarafından yapılan başka bir çalışmada, ASBR kullanılarak Sulfametoksazol ve KOİ giderimi araştırılmış ve giderim verimlerinin %90'ın üzerinde olduğu gözlemlenmiştir.

Liu ve diğ. (2018) tarafından yapılan bir çalışmada, Azitromisinin, ASBR'de etkili bir şekilde arıtıldığı belirtilmiştir. Çalışmada reaktöre flokülen ve granül çamur aşlanarak reaktörlerin performansı karşılaştırılmıştır. Ortalama KOİ giderimi ve reaktör performansı her iki reaktörde benzer olmasına rağmen, granül çamur ile aşlanmış ASBR'de maksimum oranda KOİ ve Azitromisin gideriminin meydana geldiği vurgulanmıştır. Azitromisinin uzaklaştırılmasında baskın mekanizmanın biyodegradasyon olduğu ve granül çamurun toksik maddeleri klasik çamurdan daha iyi tolere ettiği bilinmektedir.

Angenent ve diğ. (2008) tarafından yapılan bir çalışmada, ASBR'de Tylosinin parçalanabilirliği (makrolid-linkosamid-streptogramin B (MLS_B)) ve direnci incelenmiştir. Çalışmanın ilk aşamalarında MLS_B konsantrasyonunda artış yaşanmış, ilerleyen aşamalarda direnç seviyesi stabilize olarak yedi ay boyunca ortalama %45 civarında kaldığı belirtilmiştir.

Yukarı akışlı çamur yataklı anaerobik reaktör sistemi (UASB), hastane atıksularının arıtımında kullanılan en yaygın ikinci teknolojidir. Alvarino ve diğ. (2014) yaptıkları çalışmada, farklı mikrokirleticilerin giderimini araştırmak için UASB reaktörü kullanarak %90'dan fazla organik maddenin giderimini ve metanın %65-75 aralığında üretimini sağlayarak 20-22°C'de reaktörün kararlı bir performans sergilediğini belirtmişlerdir. Sistemden Karbamazepin, Diazepam, Diklofenak, Fluoksetin ve İbuprofen gibi bileşiklerin etkin bir şekilde uzaklaştırılamadığı belirtilirken; anaerobik çürütmeyle Sulfametoksazol, Trimetoprim ve Naproksen gibi bileşiklerin kimyasal yapıları nedeniyle yüksek bir azalma gözlenmiştir. Ayrıca farmasötiklerin biyolojik bozunmasının, metanojenik aktivite ile ilişkili olduğu ifade edilirken; sistemin tüm işletim aşamalarında, Floresan in situ hibridizasyon (FISH) analiziyle *Methanosaeta* türlerinin baskın olduğu doğrulanmıştır.

Sponza ve Demirden (2007) tarafından yapılan bir çalışmada, Sülfamerazin giriş konsantrasyonunun 10-90 mg/L olduğu bir UASB reaktöründe %95'in üzerinde yüksek bir giderim verimiyle giderilebildiği ifade edilmiştir. Güney ve Sponza (2016) tarafından yapılan bir çalışmada, Siprofloksasin içeren gerçek hastane atıksularının arıtılmasında UASB reaktörünün performansı değerlendirilmiştir. 0,19 kg KOİ/m³.gün'lük bir organik yükleme hızında (OLR) %68 KOİ ve %41 Siprofloksasin giderimi sağlanmıştır. Anaerobik çamurda çok düşük konsantrasyonlarda Siprofloksasin bulunmuş ve bileşiğin ana giderim mekanizmasının biyolojik bozunma olduğu vurgulanmıştır.

Yi ve diğ. (2017) tarafından yapılan bir çalışmada, Oksitetrasiklin içeren farmasötik atıksuyun uzaklaştırılmasında pilot ölçekli bir UASB reaktörünün performansı değerlendirilmiştir. Oksitetrasiklinin giderim verimi %99 iken, KOİ gideriminin %69 ile %83 arasında değiştiği görülmüştür.

Chen ve diğ. (2011) tarafından yapılan bir çalışmada, Amoksisilin ve 6-aminopenisilanik asit içeren bir UASB reaktöründe Amoksisilin ve 6-aminopenisilanik asit konsantrasyonlarının sırasıyla ortalama 92 mg/L ve 192 mg/L olduğu belirtilmiştir. UASB reaktörünün, yüksek OLR'de (12,6-21,02 kg/m³.gün) KOİ, 6-Aminopenisilanik asit ve Amoksisilin giderimlerinin sırasıyla; %52, %26 ve %22 olarak bulunduğu ifade edilmiştir.

Geniştirilmiş granüler çamur yataklı (EGSB) reaktörü, hastane atıksularının arıtımında kullanılan UASB reaktörünün bir modifikasyonu olarak kullanılmaktadır. Meng ve diğ. (2015) tarafından yapılan bir çalışmada, Amoksisilin içeren atıksuyu arıtmak amacıyla bir EGSB reaktöründe giriş antibiyotik konsantrasyonu kademeli olarak 19,2 mg/L'den 241,7 mg/L'ye yükseltilmiş ve sistem performansı izlenmiştir. Anaerobik sistemden elde edilen maksimum KOİ ve Amoksisilin giderim verimlerinin sırasıyla %89 ve %90 olduğu belirtilmiştir.

Li ve diğ. (2019) tarafından yapılan bir çalışmada pilot ölçekli bir EGSB reaktöründe, Sefalosporin içeren atıksuyun değişen OLR değerlerinde (5,7-9,96 kg KOİ/m³.gün) KOİ giderimleri ve metan oluşumları değerlendirilmiştir. 9,96 kg KOİ/m³.gün'lük OLR'de, ortalama KOİ giderimi yaklaşık %72 olurken; oluşan metan miktarının farklı OLR'lerde sabit olduğu ve çalışma boyunca metan içeriğinin ortalama %82 olduğu görülmüştür. Ayrıca, her OLR'de gözlemlenen ana metan üreten metanojenlerin *Methanobacterium* ve *Methanomassiliicoccus* olduğu ifade edilmiştir.

2.2.5.4. Anaerobik Membran Biyoreaktörler (AnMBR)

Son zamanlarda anaerobik membran biyoreaktörler (AnMBR), hastane atıksularının arıtımında kullanılan en iyi teknoloji olarak ortaya çıkmıştır. Hastane atıksularının içeriğinde bulunan antibiyotikler esas olarak sorpsiyon, biyodegradasyon ve membran ayırma yoluyla uzaklaştırılmaktadır. Ayrıca, giderim hızı; elektron alan, elektron veren veya hem elektron alan hem de veren grupların varlığına bağlıdır. Güçlü elektron veren gruplara sahip antibiyotiklerin, AnMBR'lerde giderilme olasılığının daha yüksek olduğu belirtilmektedir. Hem elektron çeken hem de elektron veren gruba sahip bileşikler arasında yer alan Sulfametoksazolün, biyolojik

olarak parçalanabilirliğinin elektron alma ve verme potansiyeline bağlı olduğu belirtilmiştir (Lin ve diğ., 2013; Guo ve diğ., 2020).

Huerta ve diğ. (2016) tarafından yapılan çalışmada, anaerobik çürütme esnasında sentetik hastane atıksuyu kullanılarak işletilen laboratuvar ölçekli bir AnMBR'de Sulfametoksazolün transformasyon ürünleri araştırılmıştır. Çalışmada, Benzen Sülfonamid B-Bütül, Sülfanilamid, Sülfizomidin, 4-Aminotiyofenol, Anilin, 4-Pirimidinamin, 2,6-Dimetil ve Asetamid, N-(4-Merkaptofenil) olmak üzere farklı dönüşüm ürünleri tanımlanmış ve oluşan dönüşüm ürünlerinin ana bileşikten daha az toksik özellikte olduğu görülmüştür.

Huang ve diğ. (2018) tarafından yapılan bir çalışmada, pilot ölçekli bir AnMBR kullanılarak gerçek hastane atıksuyundan β -laktam grubunda yer alan antibiyotiklerin (Amoksisilin, Seftriakson, Sefoperazon ve Ampisilin) giderimi araştırılmıştır. Çalışmada OLR ve antibiyotik yükleme oranlarının; 2,37'den 4,46 kg KOİ/m³.gün'e ve 19,06'dan 37,91 g BLA/m³.gün'e yükseltilmesinin ardından KOİ, Amoksisilin, Seftriakson, Sefoperazon ve Ampisilin maksimum giderim verimlerinin sırasıyla; %94, %80,5, %52,9, %86,9 ve %42,9 olduğu görülmüştür.

Zarei-Baygi ve diğ. (2020) tarafından yapılan bir çalışmada, Eritromisin, Sulfametoksazol ve Ampisilin gibi antibiyotiklerin her birinden 250 µg/L içeren evsel atıksulardan, AnMBR kullanılarak sistemin performansı araştırılmıştır. Ampisilin, Sulfametoksazol ve Eritromisinin giderim verimlerinin sırasıyla; %89-98, %69-78 ve %40-58 aralığında olduğu belirtilmiştir.

Zarei-Baygi ve diğ. (2019) tarafından yapılan bir çalışmada, AnMBR kullanılarak değişen konsantrasyonlarda (10-250 µg/L) antibiyotiklerin (Sulfametoksazol, Eritromisin ve Ampisilin) giderimi araştırılmıştır. Sulfametoksazol, Eritromisin ve Ampisilin giderim oranlarının sırasıyla; %85, %88 ve %94 olduğu görülmüştür.

2.2.5.5. İleri (Üçüncül) Arıtma

Biyolojik havalandırılmalı filtre sistemi (BAF); yüksek organik yüklemelerde işletilebilirliği, düşük maliyeti ve düşük enerji tüketimi nedeniyle hastane atıksularının arıtılabilmesi için tercih edilmektedir (Chen ve diğ., 2017). Çalışmada, BAF sisteminde Sülfonamid ve Florokinolonların başlangıç konsantrasyonlarının sırasıyla; 0,095 µg/L ve 0,024 µg/L olduğu ve giderim verimlerinin sırasıyla; %51 ve %20 olduğu görülmüştür. BAF'ta yer alan filtre ortamının, mikroorganizmaların büyümesi için destek sağladığı belirtilmiştir.

Siprofloksazin kullanılarak BAF ile yapılan başka bir çalışmada, 1 mg/L'lik başlangıç konsantrasyonunda %95'in üzerinde giderim veriminin olduğu belirtilmektedir (Chen ve diğ., 2017). HRT'nin artışı, antibiyotikler ve mikrobiyal biyokütle arasındaki temas süresini desteklediğinden HRT'nin 10 saatten 5 saate düşmesiyle Siprofloksazin'in giderim veriminin, %95'ten %79'a düştüğü belirtilmiştir (Chen ve diğ., 2017).

Biyoelektrokimyasal yöntemler (BES), mikrobiyal yakıt hücresi ve mikrobiyal elektroliz hücre kavramlarını içeren, organik kirleticilerin giderilmesi ve enerji geri kazanımı için uygulanan gelişmekte olan bir teknolojidir (Yan ve diğ., 2019). BES termodinamik olarak gerçekleşemeyen reaksiyonları uyardığı gibi, hidrojenin yüksek verimlilikle (%80-100) üretimini sağlar. BES ile, katot ve harici güç girişinde ek indirgeyici olmadan yüksek antibiyotik giderimi görülmektedir. Klasik aktif çamur sistemlerinde Oksitetrasiklinin %58,3 oranında giderildiği; BES kullanılarak mikrobiyal yakıt hücresi anodunda Oksitetrasiklinin giderim veriminin %99'un üzerinde olduğu gözlenmiştir (Yan ve diğ., 2018). BES ile biyokatotlarda reaksiyon sırasında oluşabilecek toksik yan ürünlerin üretimi engellenmektedir. Wang ve diğ. (2016) tarafından yapılan bir çalışmada, Sulfametoksazolün giderimi esnasında ortaya çıkan ve toksik bir ara ürün olan 3-Amino-5-Metilizoksazolün BES ile etkin bir şekilde giderildiği belirtilmiştir.

BES ile antibiyotiklerin giderimi esnasında ilk basamakta, elektron donörü olarak kullanılan antibiyotikler, biyolojik anotta antibiyotiği parçalayan bakteriler tarafından mineralize edilebilmektedir. Elektron alıcısı olarak kullanılan oksijen veya potasyum ferrisiyanür, abiyotik katotta elektrik üretimini harekete geçirmektedir. Verilen elektrik enerjisiyle mikrobiyal metabolizma uyarılmaktadır. Wang ve diğ. (2016) tarafından yapılan bir çalışmada, Sulfametoksazolün enzim salgılayan mikroorganizmalar tarafından hızla metabolize edilebileceği belirtilmiştir. İkinci basamakta elektron alıcısı olarak kullanılan antibiyotikler, antibiyotiklerin indirgeme potansiyelinin daha yüksek olduğu mikrobiyal elektroliz hücre biyokatodunda tutulmaktadır. Antibiyotiklerin bozunma mekanizması temel olarak mikrobiyal elektroliz hücrede biyolojik bozunmayı ve elektrokimyasal indirgemeyi içermektedir. Antibiyotikler elektronları, fonksiyonel bakteriler tarafından elektrokimyasal indirgeme yoluyla üretilen veya indirgenen karbon kaynaklarından sağlamaktadır.

Kong ve diğ. (2017) tarafından yapılan bir çalışmada, Nitrofurazon biyoelektro-bozunma derecesinin, biyokatotlarda zenginleştirilmiş spesifik topluluklar tarafından farklı katot

potansiyelleriyle ilişkili olduğu sonucuna varmıştır. Son basamakta ise, radikal türlerin modifiye katot yoluyla antibiyotikleri parçaladığı bilinmektedir. Foto ve elektrokimyasal kataliz malzemeleri tarafından modifiye edilen katot, görünür ışık altında biyoanottan üretilen OH radikalleri ile tetrasiklinleri etkili bir şekilde giderebilmektedir (Jiang ve diğ., 2016).

BES'te antibiyotiklerin elektrokimyasal özellikleri, elektrot malzemeleri ve karbon kaynakları gibi birçok işletme şartından etkilendiği belirtilmektedir (Yan ve diğ., 2019). Antibiyotiklerin elektrokimyasal özellikleri, BES'in anot veya katodunda antibiyotiklerin uzaklaştırılması için potansiyel değer sağlamaktadır. Kong ve diğ. (2017) tarafından yapılan bir çalışmada, Nitrofurazonun farklı katot potansiyellerinde giderilebileceği belirtilmiştir. Farklı katot potansiyellerinde 0,2 V, 0,5 V ve 0,8 V'larda Nitrofurazonun giderim verimlerinin 0,2 ve 0,5 V değerlerinde benzer olmakla birlikte %42,3 olduğu; 0,8 V'ta ise %70,6 olduğu görülmüştür.

Hastane atıksularının arıtımında kullanılan bir diğer teknoloji ileri oksidasyon prosesleridir. Kern ve diğ. (2013) tarafından, hastane kaynaklı çamaşırhane atıksularının arıtılması için fotokatalitik ozonlamaya (O_3 , UV, UV/O_3 ve $UV/O_3/Fe^{2+}$) dayalı farklı ileri oksidasyon prosesleri araştırılmıştır. Deneyler, reaktörün merkezine yerleştirilmiş 254 nm dalga boyuna sahip 15 Wolt'luk lamba içeren dikdörtgen kolon tipi akrilik reaktör kullanılarak gerçekleştirilmiştir. O_3 , maksimum 2000 mg/h ozon üretme kapasitesine sahip bir RADAST 2C OzoOxi ozonizer kullanılarak üretilmiştir. Gaz, bir hava kompresörü ile reaktöre aktarılmış ve tabana yerleştirilen dört havalandırma taşı ile reaktöre verilmiştir. Analiz sonucunda atıksuların yüksek organik yük içerdiği ve ötrofik özellikte olduğu belirtilmiştir. Karakterizasyon sonuçlarına göre, BOI_5/KOI oranına bakıldığında 0,57 olduğu ve bu nedenle ham atıkların “biyolojik olarak kolay bozunabilir” olduğu belirtilmiştir. $UV/O_3/Fe^{2+}$ yönteminin, KOI , BOI_5 ve TKN giderim verimleri açısından en etkili uzaklaştırma yöntemi olduğu ve giderim verimlerinin sırasıyla; %59,1, %50,3 ve %86,8 olarak bulunduğu belirtilmiştir. Ayrıca, ham atıksuların içerdiği yüksek mikrobiyolojik yüke rağmen (termolerant koliformlar: $2,8 \times 10^7$ ve E. Coli: $2,1 \times 10^7$), tüm arıtma proseslerinin verimli olması ve çıkış sularının dezenfeksiyonunun tümüyle sağlanmış olması dikkat çekici olarak nitelendirilmiştir.

Zotesso ve diğ. (2017) tarafından yapılan bir çalışmada, üç fotokatalitik yöntemin (UV/H_2O_2 , UV/TiO_2 ve UV/ZnO) performansı araştırılmıştır. UV/H_2O_2 deneyleri, bir kuvars silindir tarafından korunan UV-C 10 watt'lık düşük basınçlı cıva buharlı lamba ile donatılmış silindirik bir tüpten oluşan reaktör kullanılarak 120 dakika boyunca gerçekleştirilmiştir. 500 mL'lik çıkış

suyu farklı H_2O_2 konsantrasyonlarında incelenmiştir. UV/ TiO_2 ve UV/ ZnO 'da kullanılan çamur tipi reaktör ise, sürekli su sirkülasyonunun olduğu bir termostatik banyoya daldırılan 2 L'lik bir beherden oluşmuştur. Katalizörü süspansiyon halinde tutabilmek için manyetik karıştırma da kullanılmıştır. 4 adet UV-C ve 15 watt'lık lamba, atıksuyun üzerine yatay olarak yerleştirilmiş ve UV/ TiO_2 ve UV/ ZnO deneyleri, asidik bir pH aralığına (2,5) ve her iki katalizörün konsantrasyonları değiştirilerek 180 dakika boyunca çalıştırılmıştır. Atıksuyun karakterizasyon sonucuna göre, KOI ve BOI_5 değerlerinin sırasıyla 400 mg/L ve 200 mg/L olduğu ve ham atıksuların biyolojik olarak bozunabilir nitelikte olduğu belirtilmiştir. UV/ H_2O_2 deneylerinden önce, ham atıksular Tanfloc SG koagülantı (pH:6, 120 mg/L) kullanılarak bir ön işleme tabi tutulmuştur. Elde edilen sonuçlara göre, optimize edilmiş koşulda (pH: 9 ve H_2O_2/KOI : 2) 120 dakika sonra KOI gideriminin yaklaşık %100 olduğu belirtilmiştir. Ayrıca reaksiyonlar sırasında neredeyse tüm hidrojenin tüketildiği (%93-97) gözlemlenmiş ve bu nedenle yüksek KOI giderimlerinin H_2O_2 'nin fotolitik bozunmasıyla oluşan OH^- radikallerine bağlanmıştır. Yarı iletkenler (TiO_2 , TiO_2 -P25 ve ZnO) kullanılarak yapılan fotokatalitik deneylerde, kullanılan katalizör konsantrasyonları değişse bile (50-200 mg/L), KOI giderimlerinde elde edilen sonuçlarda bir farklılık görülmemiştir. Bu nedenle araştırmanın diğer aşamalarında UV/ H_2O_2 prosesi tercih edilmiştir.

2.2.6. Hastane Atıksularının Aerobik MBR Sistemleriyle Arıtımı Üzerine Yapılmış Çalışmalar

MBR, kentsel ve endüstriyel atıksuların arıtımında kullanılmasının yanı sıra, hastane atıksularının arıtımında da kullanılan bir teknolojidir. MBR'ler, klasik atıksu arıtma tesislerindeki arıtılmış suyun biyokütleden ayrılmasının son çöktürme tankı yerine membran sistemleriyle gerçekleştirdiği bir modifikasyonudur (Cicek ve diğ., 1999). Son yirmi yılda, MBR teknolojilerinin kullanımı, daha düşük çevresel etki, daha iyi atıksu kalitesi ve daha iyi proses kontrolü gibi klasik atıksu arıtma proseslerine göre sundukları avantajlar nedeniyle giderek artmıştır (Kimura ve diğ., 2019; Du ve diğ., 2022). Biyolojik bozunma ve biyokütle adsorpsiyonunu içeren MBR'lerin mikrokirleticileri uzaklaştırmadaki etkinliği; daha yüksek çamur yaşı ve yüksek biyokütle konsantrasyonu gibi işletme koşullarında işletilebilmesiyle bağlantılıdır. Yüksek çamur yaşında işletilebilen MBR'lerin yavaş büyüyen bakterilerin ve daha geniş fizyolojik yeteneklere sahip çeşitli mikrobiyal toplulukların gelişimini desteklemekte ve bu toplulukların belirli organik bileşikleri parçalamak için adaptasyonuna olanak sağlamaktadır (Sipma ve diğ., 2010). Tablo 2.5'te aerobik MBR kullanılarak yapılan çalışmalar özetlenmiştir.

Tambosi ve diğ. (2010) tarafından hastane atıksuyu kullanılarak yapılan bir çalışmada, SRT 15 gün ve 9 saat HRT’de işletilen MBR’de bazı ilaç aktif maddelerin giderimleri araştırılmıştır. 4 hafta boyunca işletilen sistemde Asetaminofen, Ketaprofen, Trimetoprim gibi maddelerin yüksek verimle giderildiği görülmüştür. Roksitromisin ve Sulfametoksazol gibi maddelerin ise giderim verimlerinin sırasıyla; %57 ve %55 olduğu ve yüksek verimlilikle giderilemediği görülmüştür.

Seira ve diğ. (2016) tarafından yarı sentetik hastane atıksuyu kullanılarak yapılan bir çalışmada, 20 gün SRT ve 36 saat HRT’de 153 gün boyunca işletilen bir MBR’de Siklofosfamid, KOİ ve toplam azot giderim verimleri sırasıyla; %97, %98 ve %94 olarak tespit edilmiştir. Nguyen ve diğ. (2017) tarafından yapılan bir çalışmada, hastane atıksuyu kullanılarak yapılan bir çalışmada 20 gün SRT’de ilaç aktif maddelerin arıtılabilirliği araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda, Tetrasiklin ve Norfloksazin’in giderim verimlerinin çok yüksek olduğu bulunurken, Ofloksazin ve Siprofloksasinin giderim verimleri sırasıyla, %73-93; %76-93 aralığında bulunmuştur.

Gurung ve diğ. (2019) tarafından içeriğinde mikrokirleticiler bulunan kentsel atıksu ile yapılan bir çalışmada, iki farklı SRT’de (21 gün ve 60 gün) işletilen bir MBR’de KOİ, NH₄-N ve TP giderimleriyle bazı ilaç aktif maddelerin giderimleri araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlarla, SRT’deki artışın KOİ, NH₄-N ve TP giderimleri üzerinde etkisi olmadığı ve her iki çamur yaşında da makrokirleticilerin giderimlerinin çok yüksek olduğu bulunmuştur. Aynı çalışmada, bazı ilaç aktif maddelerin giderimlerinin çamur yaşından bağımsız olduğu (Atenolol ve Bisoprolol) ve Metoprololde çamur yaşının artışıyla giderim veriminin arttığı belirtilmiştir.

Rezaei ve diğ. (2020) tarafından yapılan bir diğer çalışmada ise, sentetik hastane atıksuyu ile işletilen bir MBR’de, farklı ilaç aktif madde dozlarının KOİ ve ilaç aktif madde giderimleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Çalışmada, sentetik atıksuya ilave edilen ilaç aktif madde konsantrasyonlarının artışıyla KOİ giderim verimleri üzerinde ciddi bir farklılık görülmemiştir. MBR’ye ilave edilen 5 mg/L, 10 mg/L, ve 20 mg/L konsantrasyonlarında Amoksisilinin giderim verimleri %95 olarak tespit edilmişken; 40 mg/L, 70 mg/L ve 100 mg/L konsantrasyonlarındaki Amoksisilinin giderim verimlerinin düştüğü ve sırasıyla, %72, %62,85 ve %61 olduğu bulunmuştur.

Tiwari ve diğ. (2021) tarafından yapılan bir çalışmada, gerçek hastane atıksuyun içerisine farklı oranlarda sentetik atıksu eklenerek KOİ, NH₄-N ve PO₄-P giderimleriyle bazı ilaç aktif

maddelerin giderimleri araştırılmıştır. Gerçek hastane atıksuyuna sentetik hastane atıksuyunun üç kat daha fazla miktarda ilave edilmesiyle oluşturulan ilk fazda; KOİ, NH₄-N, İbuprofen ve Sulfametoksazol giderim verimlerinin yüksek olduğu, PO₄-P, Venlafaksin ve Karbamazepinin giderim verimlerinin ise daha düşük olduğu görülmektedir. Gerçek hastane atıksuyuyla sentetik hastane atıksuyunun yarı yarıya karıştırılmasıyla oluşturulan ikinci ve üçüncü fazda ise, İbuprofen hariç KOİ, NH₄-N, PO₄-P, Venlafaksin, Karbamazepin ve Sulfametoksazolün giderim verimlerinde ciddi azalmalar tespit edilmiştir.

Tablo 2.5: Hastane atıksuyunun aerobik MBR’da arıtımı üzerine yapılan çalışmalar.

Reaktör Tipi	Atıksu Türü	İşletme Süresi	Çamur Yaşı (gün)	HRT (saat)	Giderim Verimi (%)	Kaynak
MBR	Hastane Atıksuyu	4 hafta	15	9	Asetaminofen: 100 Ketaprofen: 98 Noprosen: 86 Roksitromisin: 57 Sulfametoksazol: 55 Trimetoprim: 86	Tambosi ve diğ., 2010
MBR	Hastane Atıksuyu	4 hafta	30	13	Ketaprofen: 100 Noprosen: 89 Roksitromisin: 81 Sulfametoksazol: 64 Trimetoprim: 94	
MBR	Hastane Atıksuyu	76 gün	27	3	KOİ: 66-72 Sulfametoksazol: 78.5, İbuprofen: 100	Prasertkulsak ve diğ., 2016
MBR	Yarı Sentetik Hastane Atıksuyu KOİ: 1750 mg/L, TN: 125 mg/L, TP: 25 mg/L	153 gün	20	36	KOİ: 98 TN: 94 Siklofosfamid: 97	Seira ve diğ., 2016
MBR	Mikrokirletici İçeren Endüstriyel Atıksu	180 gün	40	24	KOİ: 92 PAH ³ (metilnaftalin, fluoren, benzoapiren): <50	Özcan, 2017
MBR (FS MBR)	Hastane Atıksuyu KOİ: 155-405 mg/L NH ₄ -N: 3-11,2 mg/L TKN: 11,4-32,5 mg/L TP: 1-3 mg/L	-	20	-	Norfloksasin: 93-99 Ofloksasin: 73-93 Siprofloksasin: 76-93 Tetrasiklin: 100 Trimetoprim: 60-97 Eritromisin: 67-78	Nguyen ve diğ., 2017
sMBR ¹ / eMBR ²	Hastane Atıksuyu-Onkoloji Birimi Atıksuyu	160/180 gün	-	1-2	KOİ: >90 NH ₄ -N: 100 Kodein: ort.72, Siklofosfamid: ort.60, İfosfamid: ort.49, Sulfametoksazol: ort.75	Hamon ve diğ., 2018
MBR	Hastane Atıksuyu KOİ: 700-1100 mg/L NH ₄ -N: 150-160 mg/L	63 gün	25	4-8	KOİ: 73,6 NH ₄ -N: 84,9	Alsahya ve diğ., 2018
MBR+Elektro kimyasal ileri oksidasyon (EO)	Sentetik Hastane Atıksuyu KOİ: 2000 mg/L	140 gün	140	18	Karbamazepin: <5 Venlafaksin: >10 İbuprofen: >97 Estradiol: >97	Ouarda ve diğ., 2018

Tablo 2.5 (devam): Hastane atıksuyunun aerobik MBR’da arıtımı üzerine yapılan çalışmalar.

MBR	Organik mikrokirlletici (antibiyotik, β - bloker, analjezik, antiepileptik, antikoagölant) ve steroid hormonu içeren kentsel atıksu	4 hafta	21 - 60	42,13	Çamur Yaşı: 21	Çamur Yaşı: 60	Gurung ve diğ., 2019
					KOİ: 93,03 NH ₄ -N: >99,96 TP: 87,40 Atenolol-Bisoprolol:92-97 Metoprolol:50-60 Diklofenak: 45	KOİ: 92,43 NH ₄ -N:>99,96 TP: 88,12 Atenolol-Bisoprolol: 92-97 Metoprolol:82-84 Diklofenak:38	
MBR	Hastane Atıksuyu	45 gün	-	24	Dahili MBR	Uzun Havalandırmalı MBR	Morabet ve diğ., 2020
MBR	Amoksisilin içeren sentetik atıksu	73 gün	-	12	KOİ: 72 BOİ ₅ : 78	KOİ: 85 BOİ ₅ : 91	
					5 mg/L amoksisilin	%95 amoksisilin; >%95 KOİ	Rezaei ve diğ., 2020
					10 mg/L amoksisilin	%95 amoksisilin; >%95 KOİ	
					20 mg/L amoksisilin	%95 amoksisilin; >%95 KOİ	
					40 mg/L amoksisilin	%72 amoksisilin; >%95 KOİ	
					70 mg/L amoksisilin	%62.85 amoksisilin; %94 KOİ	
MBR	Sentetik ve Gerçek Hastane Atıksuyu (SHA ve GHA) KOİ: 200-350 mgO ₂ /L NH ₄ -N: 24,48 mgN/L PO ₄ -P: 3,9 mgP/L	40 gün	100	18	100 mg/L amoksisilin	%61 amoksisilin; %92 KOİ	Tiwari ve diğ., 2021
					Faz:1 (SHA:GHA) (75:25) v/v KOİ:90,9 NH ₄ -N: 88,9 PO ₄ -P: 20,2 Sülfametaksazol: 86,2 Venlafaksin: 55,2 İbuprofen:>99 Karbamazepin: 45,4	Faz:2 (SHA:GHA) (50:50) v/v KOİ:80,9 NH ₄ -N: 86,4 PO ₄ -P: 19,2 Sülfametaksazol: 54 Venlafaksin: 34 İbuprofen: 99,9 Karbamazepin: 28,4	
MBR	Mikrokirlletici içeren kentsel atıksu	55 gün	200	21	KOİ:>91 Sülfametaksazol: >68,3 Trimetoprim: >61,1 Siprofloksazin:>71,4 Kafein:>99,6 Asetaminofen:>99,7		Isik ve diğ., 2022

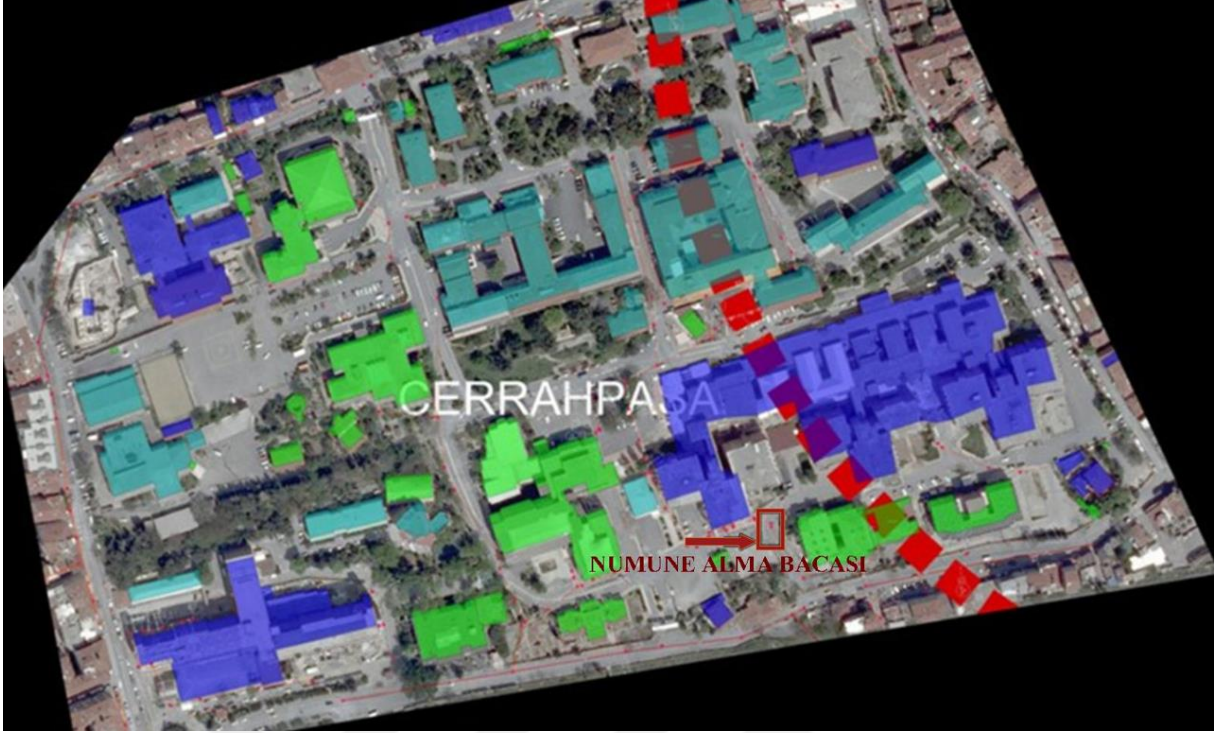
¹sMBR: batık MBR, ²eMBR: harici MBR, ³PAH: Polisiklik aromatik hidrokarbonlar.

3. YÖNTEM

3.1. HASTANE ATIKSUYUNUN KARAKTERİZASYONU

Bu tez çalışmasında, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Cerrahpaşa Tıp Fakültesi (CTF) Hastanesinden alınan atıksular kullanılmıştır. CTF Hastanesi, 1358 yataklı, 45.000 m³/ay su kullanımı, Temel Tıp Bilimleri, Dahili Tıp Bilimleri, Cerrahi Tıp Bilimleri ve Tıbbi Biyolojik Bilimleri bünyesinde bulunduran İstanbul'un en büyük tıp fakültesi hastanelerinden biridir.

CTF'nin kanalizasyon şebekesini gösteren harita Şekil 3.1'de verilmiştir. Bu çalışmada kullanılan atıksu haritada gösterilen bacadan alınmaktadır. Çalışmada hastanenin birçok biriminin (Göğüs Hastalıkları, Acil-Ortopedi Binası, Kadın Hastalıkları ve Doğum-Çocuk Binası, Jinekolojik Onkoloji Binası, İşitme Konuşma Rehabilitasyon Merkezi Binası, Fizik Tedavi-Nöroloji Binası, Radyasyon Onkoloji Binası, İngilizce Tıp Binası, Monoblok A1-A2-A3-B1-B2-B3 Bloklar, Monoblok E1, E2 Bloklar) atıksuyunu toplayan baca seçilmiştir. Atıksu, soğutmalı WaterSam marka bir otomatik numune alıcıyla toplanmıştır. Numuneler 2-3 haftada bir, salı günü 08.00-20.00 saatleri arasında alınmıştır. Numuneler, her 5 dakikada 330 mL olmak üzere, toplamda yaklaşık 50 L kompozit numune şeklinde alınmıştır. Hastane atıksuyu Avcılar Kampüsündeki Çevre Mühendisliği Laboratuvarına getirildikten sonra, reaktöre besleninceye kadar +4°C'de depolanmıştır. Atıksuyun kollektif parametrelerinin analizi, atıksuyun geldiği gün ve 7-14 gün sonra yapılmıştır. Böylece, reaktöre beslenen atıksuyun depolama süresince karakterizasyonundaki değişim de izlenmiştir.



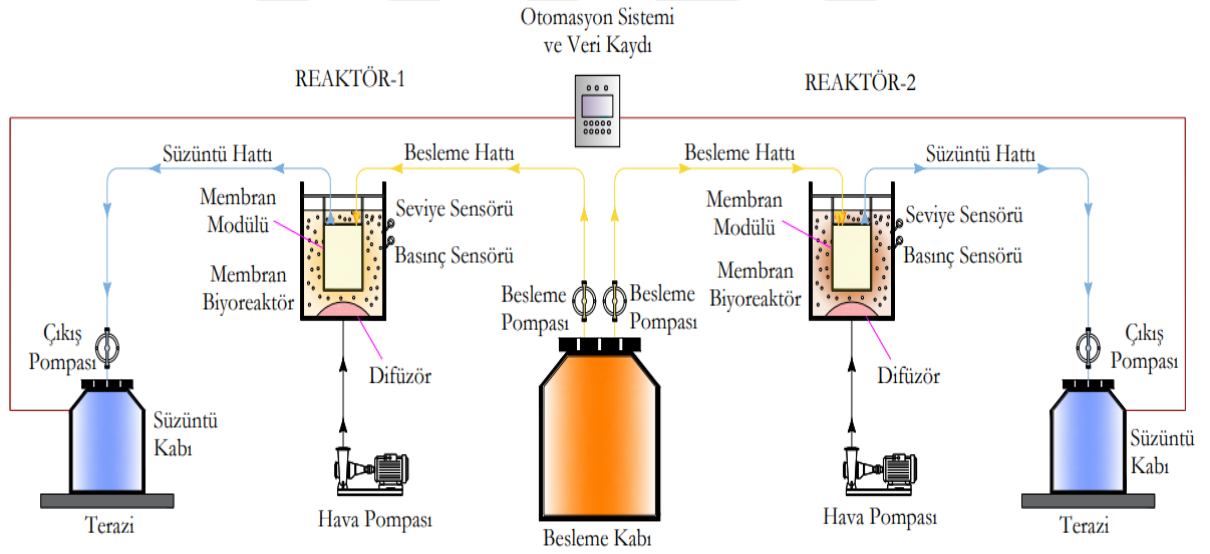
Şekil 3.1: CTF Hastanesi haritası ve numune alma bacası.

3.2. AEROBİK MEMBRAN BİYOREAKTÖR (MBR) SİSTEMİ

Tez çalışmasında kullanılan aerobik MBR sistemleri, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Avcılar Yerleşkesinde bulunan konteyner tipi laboratuvara kurularak işletmeye alınmıştır. Aerobik MBR sisteminin fotoğrafı Şekil 3.2’de, şematik gösterimi ise Şekil 3.3’te verilmiştir. İç çapı 18 cm ve boyu 50 cm olan iki adet reaktör kullanılmıştır. Reaktörler pleksiglass malzemeden yapılmıştır. Reaktörlerin toplam hacmi 12 L’dir. Reaktörlere besleme, hat üzerindeki pompalarla gerçekleştirilmiştir. Arıtılmış atıksuyun (Baykon BCS21) terazi üzerine çıkışı 2 adet (Watson Marlow SCI 323) vakum pompası ile sağlanmıştır. Arıtılmış atıksu hat üzerinden geçirilip, debimetreye ulaştıktan sonra terazi üzerindeki beherde toplanmaktadır. Sistemde reaktörler sabit akı modunda çalıştırılmıştır. Sistemde besleme hattı üzerinde basınç sensörü ve 2 adet havalandırma pompasına bağlı difüzör bulunmaktadır. Reaktörde difüzörler sistemde karıştırma ve havalandırmayı sağlamaktadır. Reaktörlerde numune alma musluğu, sıcaklık probu ve atıksu seviyesini izleyen seviye sensörü bulunmaktadır. Sistemde sabit akı, basınç ve sıcaklık değerlerinin otomatik olarak aktarıldığı Tesla kontrol ünitesi (Scada otomasyon ünitesi) bulunmaktadır. Tesla kontrol ünitesi ile atıksuyun reaktöre beslenmesi ve membranın hava ile geri yıkanması sağlanmıştır. Reaktörlerde membran geri yıkama süresi 15 saniye olarak ayarlanmıştır.



Şekil 3.2: Aerobik MBR sisteminin fotoğrafı.



Şekil 3.3: Aerobik MBR sisteminin şematik gösterimi.

Kullanılan aşı çamuru Ataköy İleri Biyolojik Atıksu Arıtma tesisinden alınmıştır. Aşı çamurunun hastane atıksuyuna aklime edilebilmesi için, 4 L'lik etkili hacme sahip tek bir MBR sistemi 109 gün boyunca işletilmiştir. Çamur yaşı 20 gün ve F/M oranı ortalama 0,1 kg KOİ/kgUAKM gün'e ayarlanmıştır. Aklımasyon aşamasında reaktör, aşı çamurunun hastane atıksuyuna adaptasyonu ve sistemde yaşanan aksaklıkların giderilmesi amacıyla 109 gün işletilmiştir. Aklımasyon aşamasında sistemde gelişen durumlara göre 3 aşamaya ayrılmıştır.

İlk aşamada reaktöre membran yüzey alanı 74 cm² olan tek bir modül daldırılmış ve aklimasyonun ilk 10 gününde sistemde bazı aksaklıklar meydana gelmiştir. 10. günden sonra ise, akı 6-7 L/m² saat aralığında seyretmiştir. 6-7 L/m² saat aralığında, F/M oranı düşük kalarak, en düşük ve en yüksek değerler sırasıyla; 0,007 ve 0,1 kgKOİ/kgUAKM gün olarak tespit edilmiştir.

İkinci aşamada F/M oranını yükseltebilmek için, 30. günden itibaren reaktöre 84 cm² yüzey alanına sahip 2 adet modül daldırılmış ve akı 15-16 L/m² saat; debi 6-6,5 L/gün'de sabitlenmiştir. Bu aşamada aklimasyonun sonuna kadar $F/M \leq 0,1$ kgKOİ/kgUAKM gün olarak bulunmuştur.

Son aşamada ise 85. günde debimetrede oluşan arıza sebebiyle, 109. güne kadar sistem sabit basınçta çalıştırılmıştır. Aklimasyon aşamasından sonra reaktör hacmi ikiye ayrılarak, toz aktif karbon (TAK) ilavesiz MBR (R1-kontrol reaktörü) ve TAK ilaveli (3 g/L) MBR (R2) olarak işletmeye alınmıştır. Reaktörlerde her biri 84 cm² yüzey alanına sahip kestamit malzemeden yapılmış plaka tipi mikrofiltrasyon (MF) membranları kullanılmıştır. MF membranına ait özellikler Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1: Flat-sheet membranın teknik özellikleri.

Ticari İsmi	FM MP005
Membran malzemesi	Hidrofilik polietersülfon (PES)
Saf su akısı¹	170L/m ² .saat
Nominal por çapı	0.05 µm
pH aralığı	0-14
Maks. Sıcaklık	95°C

¹Saf su akısı 66 cm² membran yüzey alanına sahip membran modülünde 35 °C' de tespit edilmiştir.

3.3. ÇALIŞMADA KULLANILAN TOZ AKTİF KARBONUN (TAK) ÖZELLİKLERİ

Çalışmada kullanılan TAK, Eurocarb Products Ltd'den temin edilmiştir. TAK adsorpsiyon deneylerinde kullanılmadan önce saf su ile birçok kez yıkanmış, daha sonra 3 saat kaynatılmıştır. 120 °C'de 4 saat kurutulan TAK kullanılıncaya kadar desikatörde tutulmuştur. TAK'ın fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 3.2'de verilmiştir.

Tablo 3.2: Çalışmada kullanılan TAK'ın fiziksel ve kimyasal özellikleri.

Ticari ismi	Partikül Boyutu	Yoğunluk	Kül Miktarı	pH	Elektrik Yükü
WAC i600 M200	%20 max+ 200 ASTM +0.075mm %80 min-200 ASTM- 0.075mm	550kg/m ³	%18 max	7-11	pH 2-10 negatif yükü

3.4. ANALİZ YÖNTEMLERİ

Makrokirleticilerin ve mikrokirleticilerin çalışma boyunca izlenmesi amacıyla konvansiyonel parametrelerin ve mikrokirleticilerin ölçümleri yapılmıştır.

3.4.1. Konvansiyonel Parametreler

AKM, UAKM, PO₄-P, TP, NH₄-N, TKN, NO₃-N, KOİ tayinleri standard metodlarda belirtildiği şekilde yapılmıştır (APHA, 1995). KOİ analizleri, Standart Metot 5220-D (APHA, AWWA, WEF, 1998) da belirtilen closed reflux metoduna göre yapılmıştır. Bu tez çalışmasında, Merck firmasının 114541 kodlu KOİ Spectroquant® hücre test kitleri kullanılmıştır. Amonyak azotu (NH₃-N) ölçümleri Standart Metot 4500-C (APHA, AWWA, WEF, 1998)'ye göre yapılmış ve titrimetrik metot kullanılmıştır. Nitrat (NO₃-N) tayini, Fotometrik DMP Metodu kullanılarak, 1097130001 ürün kodlu Merck kiti ile yapılmıştır. Kitlerin ölçüm aralığı 0,10-25 mg/L NO₃-N'dir. Ortofosfat ölçümleri Standart Metot 4500-P (APHA, AWWA, WEF, 1998)'ye göre yapılmış ve kolorimetrik yöntem kullanılmıştır.

AKM analizi, 2540-A (APHA-AWWA-WEF, 1995)'da yer alan standart yönteme; UAKM analizi ise, Standart Metot 2540-E (APHA-AWWA-WEF, 1998)'de yer alan standart yönteme göre gerçekleştirilmiştir. TKN ölçümleri Standart Metot 4500-Norg-B (APHA-AWWA-WEF, 1998)'de yer alan standart yönteme göre yapılmıştır. TP ölçümleri, Standart Metot 4500-P D (APHA-AWWA-WEF, 1998)'de yer alan standart yönteme göre yapılmıştır. Tüm kolorimetrik analizlerde PG Instruments T80 UV/VIS Model spektrofotometre kullanılmıştır. AOX analizi, APHA 1995'te yer alan standart metotlara göre gerçekleştirilmiştir. (Uzun ismini genel kısımlarda vermiştim hocam)

Uçucu yağ asitleri (UYA) analizleri Gaz Kromatografisi metoduyla yapılmıştır -Standart Metot 5560-D (APHA, AWWA, WEF, 1998). Bu analiz için Agilent Technologies firmasının gaz kromatografi (GC) cihazı kullanılmıştır. Gaz kromatografi; karışımlardaki maddeleri kalitatif ve kantitatif olarak analiz etmeye yarayan bir ayırma yöntemidir. Bu yöntemle 0-300°C

arasında parçalanmadan buharlaşabilen ya da bir ön türevlendirme ile buharlaşabilir maddeye dönüştürülebilen maddelerin analizleri hızlı ve duyarlı bir şekilde yapılmaktadır. UYA ölçümlerinde 3 farklı gaz kullanılmıştır. Hidrojen ve kuru hava dedektör gazı olarak, azot ise taşıyıcı gaz olarak kullanılmıştır. Analitik hassasiyet için kullanılan bütün gazlar yüksek saflıktadır. Gaz tüpleri arkada bulunan gaz enjeksiyon kısımlarından bağlanmıştır. Tüplerin basıncı 80 Bar'ın altına düştüğünde oluşabilecek dengesizlik ve basınç farklarının oluşmaması için tüpler değiştirilmektedir. Numuneler önce 0,45 µm'lik filtreden süzölmüş, sonra aynı şekilde bir de 0,22 µm'lik filtrelerden geçirilmiştir. Gerekli seyreltme yapıldıktan sonra numuneden 1 mL alınarak şişelere koyulmaktadır. Instrument Online programı yardımıyla uygulanmak istenilen metot seçimi yapıldıktan sonra işlem başlatılmaktadır. 15 dk süren farklı sıcaklıklarda yakma işleminden sonra, bilgisayarda elde edilen farklı asit türlerine ait pikler kalibrasyon pikleri ile karşılaştırılarak, numunede yer alan UYA miktarı belirlenmektedir.

3.4.1.1. Hücre Dışı Polimerik Madde (EPS)'lerin Ekstraksiyonu

EPS ekstraksiyonunda Frolund ve diğ. (1996) tarafından önerilen protokol kullanılmıştır. Protokol Dülekürgen (2006) tarafından belirttiği şekilde orijinal prosedürde küçük değişiklikler yapılarak uygulanmıştır. Prosedürde EPS'i ekstrakte edebilmek için DOWEX 50x8 katyon değiştirici reçine (Sigma Aldrich, kuvvetli asidik, Na⁺ form, 20-50 mesh size) kullanılmıştır. Deney sonuçlarının karşılaştırılabilir olması için tüm deneylerde aynı ekipman kullanılmıştır. Tüm deneyler soğukta (erlen ve tüpler buz dolu bir kapta bekletilerek) gerçekleştirilmiştir. 0,5 g UAKM sağlayacak gerekli hacimdeki numune 50 ml falkon tübünde 9000 rpm'de Universal 320R santrifüj cihazıyla santrifüjü yapılmıştır. Süpernatant çözönmüş mikrobiyal ürün (SMP) olarak ayrılmıştır. Süpernatant protein ve polisakkarid analizleri yapılabilmek için -20°C'de saklanmıştır. Pelet 30 mL PBS (Phosphate Buffer Saline) çözeltisinde vorteks kullanılarak süspanse edilmiştir. Bu adım yıkama adımıdır. Pelet süspanse edildikten sonra 9000 rpm'de 15 dakika santrifüj edilmiştir. Süpernatant dökölmüş hacim PBS ile 25 mL'ye tamamlanmıştır. 25 mL'ye tamamlanan numune IKA T25 model ultra-turrax kullanılarak homojenize edilmiştir. Ultra-turrax hızı 1.seviyede tutulmuş homojenizasyon süresi 4 dakika seçilmiştir. Homojenizasyon sonrası numune içinde 35 gram yıkanmış, filtre edilmiş katyon değiştirici reçine bulunan 250 mL hacmindeki erlene aktarılmıştır. Erlenindeki son hacim PBS ile 100 mL'ye tamamlanmış ve erlen alüminyum folyo ile kaplanarak, buz dolu bir beher içinde magnetik karıştırıcı üzerine yerleştirilmiş ve ekstraksiyon başlatılmıştır. Ekstraksiyon süresi 4 saattir. Manyetik karıştırıcı 750 rpm'e ayarlanmıştır. 4 saat süresince buz miktarı kontrol edilmiş ve eridikçe takviye yapılmıştır. 4 saat sonunda erlen muhtevası 50 mL

hacminde falkonlara aktarılmış 15 dakika 9000 rpm’de santrifüj edilmiştir. Bu santrifüj reçine-biyokütle karışımının uzaklaştırılması içindir. Bu santrifüj sonrası protein ve polisakkarid analizleri için gerekli miktarda süpernatant toplanmış; örnekler protein ve karbonhidrat analizine kadar -20°C’de saklanmıştır. Tablo 3.3’de PBS çözeltisi içeriği verilmiştir.

Tablo 3.3: Çalışmada kullanılan PBS çözeltisi içeriği.

Bileşen ¹	Konsantrasyon (g/L)
Na ₃ PO ₄ .12H ₂ O	0.328
NaH ₂ PO ₄ .H ₂ O	0.552
NaCl	0.526
KCl	0.0746

¹Bileşenler 1 L destile suda çözülerek, pH değeri 7’ye ayarlanmıştır.

3.4.1.2. Protein Analizi

Tüm çalışmalarda protein miktarı en yaygın olarak kullanılan Lowry yöntemiyle ölçülmüştür. Standard olarak sığır serum albumini kullanılmıştır (Lowry, 1951). Reaktifler, solüsyon A, B ve C, 2 N NaOH, 1 N Folin reaktifidir. Solüsyon A, B ve C destile suda sırasıyla %2 (w/v) Na₂CO₃, %1 (w/v) CuSO₄.5H₂O ve %2 (w/v) sodyum potasyum tartarat içerir. Analiz esnasında solüsyon A, B ve C 100:1:1 (A:B:C) oranında karıştırılarak taze olarak kompleks reaktif hazırlanır. 1 N Folin reaktifi 1:1 oranında destile su ile hazırlanır. Standard eğri çiziminde kullanılmak üzere destile su ile 2 mg/mL protein (BSA, sığır serum albumini) içeren stok çözelti hazırlanır. Stok çözelti -20°C’de saklanabilir. Standartlar, stok çözeltiyi destile suyla seyrelterek hazırlanır.

Protein konsantrasyonunu ölçmek için 0,1 mL numuneye 0,1 mL 2 N NaOH eklenip blok ısıtıcıda 100°C’de 10 dakika hidroliz edilir. Hidrolizat oda sıcaklığına soğutulduktan sonra 1 mL taze olarak hazırlanan kompleks reaktif eklenerek oda sıcaklığında 10 dakika bekletilir. Sonrasında 0,1 mL Folin reaktifi eklenip, karışım vorteks yardımıyla karıştırılır. Karışım oda sıcaklığında 30–60 dakika bekletilir. Bekletme süresinin 60 dakikayı geçmemesi önemlidir. Bekleme sonrası oluşan rengin absorbansı 750 nm’de spektrofotometre ile ölçülür. Standartların konsantrasyonları absise, absorbansları ordinata yerleştirilerek standart eğri çizilir ve bilinmeyen protein konsantrasyonlarını tayin etmede kullanılır.

3.4.1.3. Karbonhidrat Analizi

Karbonhidrat konsantrasyonu Dubois vd. (1956) tarafından geliştirilen fenol-sülfirik asit yöntemiyle tayin edilmiştir. Standard olarak alginat kullanılmıştır. Analizde gerekli reaktifler %80 (w/w) fenol çözeltisi ve derişik sülfirik asittir. %80 (w/w) fenol çözeltisi hazırlamak için 80 g fenol tartılır üzerinde 20 mL destile su ilave edilir. Fenol kanserojen bir madde olduğundan bu çözelti hazırlanırken çeker ocak altında çalışılmalıdır. Fenol çözeltisinin hazırlandığı şişe ya da cam malzeme ışıktan korunmalı, bu nedenle etrafı alüminyum folyo ile sarılmalıdır. Çözeltinin çözünmesi 3-4 saat aldığından bir gün önceden hazırlanması tavsiye edilir. Karbonhidrat konsantrasyonu tayin edilecek numuneden 2 mL numune test tübüne aktarılır. Tübe 50 µL %80 (w/w) fenol çözeltisi ve 5 mL derişik sülfirik asit ilave edilir. Numune 10 dakika oda sıcaklığında bekletilir. Bekletme sonrası vorteks ile karıştırılır ve 30°C inkübatörde 15 dakika bekletilir. Oluşan sarı-turuncu renk bu yöntemin özelliğidir. Oluşan rengin absorbansı 480 nm'de spektrofotometre ile ölçülür. Numunenin karbonhidrat miktarının hesaplanması önceden hazırlanmış Standard kalibrasyon eğrisiyle sağlanır.

3.4.2. Mikrokirleticilerin Ölçümü

Tüm mikrokirleticilerin analizi Institut für Energie-und Umwelttechnik'te (Duisburg-Almanya) yaptırılmıştır. Hormonların ve diğer mikro-kirleticilerin analizi, sırasıyla gaz kromatografisi (GC) - kütle spektrometresi (MS) (API 3000) ve yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) (Agilent 1100) - kütle spektrometresi (MS) (API 3000) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Analitik standartlar, hidroklorik asit (HCl) ve sodyum hidroksit (NaOH) Sigma-Aldrich firmasından (St. Louis, MO) temin edilmiştir. Deiyonize su ve metanol, Th Geyer firmasından (Renningen, Almanya) satın alınmıştır. Örneklerin pH'ı, seyreltilmiş HCl kullanılarak 3'e ayarlanmıştır. Örneklerin filtrasyonu 1 µm cam yünü filtre (Macerey-Nagel, Düren, Almanya) ile gerçekleştirilmiştir.

Numune zenginleştirme, Strata XL kartuşları (200 mg, 6 mL, Phenomenex, Aschaffenburg, Almanya) ile gerçekleştirilmiştir. Kartuşun şartlandırılması, pH 3'te 5 mL metanol ve 5 mL su kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kartuşa 500 mL numune yüklenmiş ve elüsyon, 3 mL metanol ile üç kez yapılmıştır. Ekstraktlar bir nitrojen gazı akımı altında kurutulmuştur ve % 0,1 formik asit içeren 1 mL deiyonize su ile LC-MS/MS analizi için yeniden oluşturulmuştur. Veriler Analyst™ 1,5 (Sciex, Darmstadt, Almanya) kullanılarak değerlendirilmiştir. Ayırma işlemi 150x2 mm Synergi 4 µ Polar RP kolonunda (Phenomenex, Aschaffenburg, Almanya) suda % 0,1 formik asit (v/v) (mobil faz A) ve saf ACN de % 0,1 formik asit (v/v) (mobil faz B) içeren

bir su-ACN gradyanı ile 30°C'de 0,35 mL/dakika akış hızıyla gerçekleştirilmiştir. Enjeksiyon hacmi 20 µL dir. Kuantifikasyon, pozitif elektrosprey iyonizasyonunun kullanıldığı çoklu reaksiyon izleme (MRM) modu ile yapılmıştır. Tanımlama ve doğrulama için iki iyon geçişi izlenmiştir.

3.4.3. Mikrobiyal Topluluk Analizleri

Bu tez çalışmasında, TAK ilavesiz ve TAK ilaveli MBR sisteminin üç farklı çamur yaşında işletimi esnasında hastane atıksuyundaki giderim verimlerinin daha net anlaşılabilmesi amacıyla “Yeni nesil dizileme” (NGS) analizi gerçekleştirilmiştir.

3.4.3.1. DNA İzolasyonu

200 mg örnek içerisinde 0,1 mm çaplı cam boncuk ve 400 µL parçalama çözeltisi (CTAB-hexadecyltrimethylammonium bromide-, TrisHCl pH 8, EDTA, NaCl) bulunan tüplere transfer edilmiş ve 1 dk 6000 rpm’de homojenize edilmiştir. Yeni bir tüpe transfer edilen numunenin üzerine 400 µL bağlama çözeltisi (Guanidine thiocyanate, Tris-HCl, pH 8) eklenmiş, 10 dk 95 °C’de inkübe edilmiş, 400 µL 2-propanol eklenmiş ve silika kolona yüklenmiştir. 10000 g’de 1 dk santrifüj ile kolondan geçirilen numunedeki DNA’lar silika kolonda tutulmuş, daha sonra iki defa yıkama çözeltisi (NaCl, Tris-HCl, pH 8; Etanol) ile yıkanmıştır. Silika kolon santrifügasyonla kurutulmuştur. Silika kolonda tutulan DNA’lar 100 µL nükleaz içermeyen, steril, deiyonize su (pH 7) ile kolondan alınmış ve analize kadar -20 °C’de saklanmıştır.

DNA izolasyonu tamamlanmış örneklerdeki DNA’nın miktarı ve kalitesi spektrofotometrik yöntemlerle ölçülerek sonraki basamaklara uygunluğu test edilmiştir. OD260/OD280 oranı 1,8-2,0, OD260/OD230 oranı 2,0-2,2 aralığında ve en az 10 ng/ul (tercihen 50-300 ng/µL) konsantrasyonuna sahip DNA’lar ile diğer moleküler işlemler gerçekleştirilmiştir.

3.4.3.2. Yüksek Çözünürlüklü Erime (HRM) Analizi

HRM öncesi 16S rDNA bölgelerinin çoğaltımı PCR ile gerçekleştirilmiştir. 16S rDNA bölgesi Bact342f (5'-CCTACGGGAGGCAGCAG-3') ve Bact534r (5'-ATTACCGCGGCTGCTGG-3') primer çifti ile hedeflenmiştir (Muyzer, 1993). PCR 1 döngü 3 dakika 95°C; 40 döngü 20 saniye 95°C, 20 saniye 53°C ve 30 saniye 72°C koşullarında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonlar Biospeedy® HRM Master Mix (Bioeksen, Türkiye) kullanılarak Biorad CFX Connect Sistemi’nde (Bio-Rad, ABD) gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonlar, 1,5 mM MgCl₂, 0,2 mM dNTP karışımı, 1x reaksiyon tamponu, 0,1U “Proof Reading” Rekombinant Taq DNA Polimeraz, 1x EvaGreen, 5ng DNA örneği ve her bir primerden 0,5 µM içermiştir.

PCR sonrasında yapılan standart HRM analizinde sıcaklık 65°C'den 95°C'ye 0,05°C/sn hızla çıkartılmış, bu sırada sürekli floresan okunmuştur. Elde edilen sıcaklık-floresan şiddeti ham verileri, Reja ve diğ. (2010) tarafından tanımlanan istatistiksel yaklaşımı temel alan Biospeedy® HRM Analiz Yazılımı (Bioeksen Ar Ge Teknolojileri Ltd. Şti., Türkiye) kullanılarak analiz edilmiştir. HRM yazılımı sıcaklık-floresan şiddeti ham verilerini sıcaklık - % floresan değişimi olacak şekilde normalize etmiştir. Elde edilen normalize erime eğrisi profillerinin, örneklerden birinin DNAsından elde edilen erime eğrisi profilinden farkları alınarak farklılık profilleri elde edilmiştir.

3.4.3.3. Yeni Nesil Dizileme

HRM analizleri sonucunda belirlenen gruplar, her grubun DNA'ları kendi içerisinde birleştirilerek analiz edilmiştir. Amplikon kütüphanelerinin oluşturulması için kullanılacak primer çifti 16S rRNA geninin V3-V4 bölgesini kapsayan yaklaşık 460 bp'lik bir bölgeyi hedeflemiştir (Klindworth ve diğ., 2013). Hedef spesifik primer çiftlerinin 5' ucuna, oluşturulan kütüphanenin Illumina indeks ve sekans adaptörleri ile uyumluluğu için, konnektör DNA dizileri eklenmiştir. 16S rRNA'ya özgü hedef spesifik primer-konnektör sekansları ileri primer için 5'TCGTCGGCAGCGTCAGATGTGTATAAGAGACAG-CCTACGGGNGGCWGCAG-3' ve geri primer için 5'-GTCTCGTGGGCTCGGAGATGTGTATAAGAGACAG-GACTACHVGGGTATCTAATCC-3' şeklindedir. İlk PCR "Biospeedy® Proof Reading DNA Polymerase 2x Reaction Mix" ve her bir primerden 200 nm kullanılarak uygulanmıştır. Biorad CFX Connect Cihazında şu ısıl döngü programı izlenmiştir: 95°C'de 3 dakika; 25 döngü 95°C'de 30 saniye, 55°C'de 30 saniye ve 72°C'de 30 saniye; 72°C'de 5 dakika. PCR ürünü agaroz jelde yürütülerek boyutu (~550 bp) doğrulanmış ve "Biospeedy® PCR Product Purification Kit" kullanılarak saflaştırılmıştır.

Saflaştırılmış ilk PCR örneğine ikinci PCR basamağı ile ikili indeks ve Illumina sekanslama adaptörleri Nextera XT Index Kit'i (Illumina, ABD) kullanılarak eklenmiş ve şu ısıl döngü programı kullanılmıştır: 95°C'de 3 dakika; 8 döngü 95°C'de 30 saniye, 55°C'de 30 saniye ve 72°C'de 30 saniye; 72°C'de 5 dakika. PCR ürünü, "Biospeedy® PCR Product Purification Kit" (Bioeksen, Türkiye) kullanılarak saflaştırılmıştır. Son kütüphane, Bioanalyzer DNA 1000 çipi kullanılarak boyut (~630 bp) doğrulanması yapılmıştır. Son kütüphane 10 mM Tris pH 8,5 kullanılarak 4 nM'e seyreltilmiş ve 5 µl'lik alikotlar kütüphane havuzu oluşturmak için karıştırılmıştır. Küme oluşturma ve sekanslama hazırlığı için, havuzlanan kütüphaneler NaOH

ile denatüre edilmiş, hibridizasyon tamponu (HT1) ile seyreltilip, MiSeq sekanslamasından önce sıcaklık ile denatüre edilmiştir. Yürütmelerde Illumina MiSeq v3 reaksiyon kitleri kullanılmıştır. Her bir reaksiyona dahili kontrol olarak minimum %5 PhiX eklenmiştir.

İşlenmemiş sekans verisi (ileri ve geri sekans okumaları birleştirilmiş olan) Mothur 1.36.1 versiyonu (www.mothur.org) kullanılarak ayıklanmış, indirgenmiş ve analiz edilmiştir. İlk olarak indeks ve primer sekansları kırılmış ve sonrasında özgün sekanslar tanımlanmıştır. Kırılan özgün sekanslar RDP veritabanı sekansları (<https://rdp.cme.msu.edu/>) ve blastn algoritması kullanılarak hizalanmıştır. Bu adımdan önce RDP veritabanı sekansları kırılarak yalnızca V3-V4 bölgesini içermesi sağlanmıştır. Sekansların her iki ucunda bulunan hizalanmamış diziler filtreleme yöntemi ile uzaklaştırılmış ve hata denetimi yapılmıştır. Ön kümeleme yapılarak kirlilik engellenmiştir. Kimera elemesi için yerleşik UCHIME (Edgar ve diğ., 2011) kodu kullanılmıştır. Sekanslar, Mothur'a yerleşik Bayesian sınıflandırıcısı kullanılarak sınıflandırılmıştır. Referans ve taksonomi dosyaları RDP veritabanından elde edilmiştir. Operasyonel taksonomik birim (OTU) seçildikten ve RDP veritabanına göre taksonomik tayini yapıldıktan sonra OTU'lar filotiplerine göre gruplandırılmıştır.

3.5. SRT'NİN ADSORPSİYONA ETKİSİ

Bu tez çalışmasında, SRT'nin sadece adsorpsiyon mekanizmasıyla mikrokirletici giderimine etkisinin net olarak ortaya konabilmesi için abiyotik adsorpsiyon çalışması yapılmıştır. Mikrokirletici olarak hastane atıksuyunda bulunan ve biyolojik proseslerle gideriminin sınırlı olduğu bilinen Karbamazepin seçilmiştir.

3.5.1. Sentetik Hastane Atıksuyunun Hazırlanması

Çalışmada kullanılan sentetik atıksu ve iz element çözeltisinin kompozisyonu Tablo 3.4 ve 3.5'te verilmiştir.

Tablo 3.4: Sentetik atıksu kompozisyonu (C/N/P:500:50:8).

Bileşen	Konsantrasyon (mg/L)
Glikoz ($C_6H_{12}O_6.H_2O$)	500
NH_4Cl	191
K_2HPO_4	31,5

Tablo 3.5 (devam): Sentetik atıksu kompozisyonu (C/N/P:500:50:8).

KH_2PO_4	10,5
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	6
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	5
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	5
İz element çözeltisi	0,3 mL/L

Tablo 3.6: İz element çözeltisi kompozisyonu.

Bileşen	Konsantrasyon (g/L)
$\text{EDTAH}_2\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	55,2
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	2,2
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3,11
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,21
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1,57
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1,61

3.5.2. Abiyotik Degredasyonda Kullanılan Karbamazepin Karakterizasyonu

Nöbetleri kontrol etmek, nevraljinin hafifletilmesi ve zihinsel bozukluklar için kullanılan analjezik ve anti-epileptik bir ilaç olan Karbamazepinin özellikleri Tablo 3.6’da verilmiştir. Karbamazepin ilaç aktif maddesi tayini için, 0,1-20 mg/L konsantrasyon aralığında 284 nm dalga boyunda absorbanslar ölçülerek konsantrasyon-absorbans grafiği çizilmiştir.

Tablo 3.7: Karbamazepin özellikleri.

İlaç Aktif Maddesi	Kimyasal Formül	Molekül Ağırlığı	Çözünürlük	logKow	pKa	Moleküler Formül
Karbamazepin 5H-Dibenz(b,f)azepine-5carboxamide	$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$	236,3 g/mol	179mg/L (25°C)	2,45	2,3 13,96	

3.5.3. Çalışmada Kullanılan TAK'ın Şartlandırılması

TAK adsorpsiyon deneylerinde kullanılmadan önce saf su ile birçok kez yıkanmış, daha sonra 3 saat kaynatılmıştır. 120 °C'de 4 saat kurutulan TAK desikatörde saklanmıştır. TAK'ın BET analiz sonuçları Tablo 3.7'de verilmiştir.

Tablo 3.8: Çalışmada kullanılan TAK'ın BET analiz sonuçları.

Toplam yüzey alanı (m ² /g)	Mikrogözenek yüzey alanı (m ² /g)	Mezogözenek yüzey alanı (m ² /g)	Mikrogözenek por hacmi (cm ³ /g)	Mezogözenek por hacmi (cm ³ /g)	Toplam por hacmi (<50nm) (cm ³ /g)
675	517	115	0,2	0,1	0,4

3.5.4. Deney Düzenegi

Abiyotik sistemde çamur yaşının Karbamazepin giderimine etkisi, 1 g/L'lik TAK ilavesiyle 100 mL'lik hacimlerde 3 farklı erlen de araştırılmıştır. 150 mg/L Karbamazepin eklenerek hazırlanmış sentetik atıksuyla beslenen ve 1 g/L TAK içeren erlenler 10, 30 ve 60 gün çamur yaşlarında işletilmiştir. Deney düzenegi Şekil 3.4'te verilmiştir. Erlenler atıksu ve TAK ilavesinden sonra 1 gün boyunca karıştırılarak, buharlaşmaya karşı erlenler kapatılmıştır. Reaksiyon sonunda çamur yaşına karşılık gelen miktar tam karışımdan atılmıştır. Ardından erlenler 1 saat çökmeye bırakılıp, analiz için üst fazdan şırıngayla numune alınmıştır. Numuneler 0,45 µm membran filtreden süzülerek analiz edilinceye kadar +4 °C'de saklanmıştır. Arıtılmış duru faz boşaltılıp sentetik atıksu ilavesinden sonra aynı işlemler tekrar edilmiştir.

Deneyler, tüm çamur yaşlarında kararlı hal gözleninceye kadar devam ettirilmiştir. Erlenlerin 3 farklı çamur yaşında işletilebilmesi için, 10, 30 ve 60 gün çamur yaşlarında tam karışımdan sırasıyla her gün 10 mL, 3,3 mL ve 1,66 mL numune atılmıştır. Sistemden atılan toz aktif karbon her gün ilave edilmiştir. Sisteme ilave edilen toz aktif karbon miktarı sırasıyla 0,01 g, 0,003 g ve 0,0016 g'dır.



Şekil 3.4: SRT'nin adsorpsiyona etkisi deney düzeneği.

4. BULGULAR

4.1. HASTANE ATIKSUYUNUN KARAKTERİZASYONU

Hastane atıksuyunun karakterizasyonu, 780 gün boyunca alınan atıksu numunelerinde gerçekleştirilmiştir. Atıksu karakterizasyonu, kollektif parametreler (KOİ, AKM, UAKM, TKN, NH₄-N, TP, PO₄-P, UYA, AOX) ve mikrokirleticiler (ilaç aktif maddeleri, benzotriazoller, pestisitler, röntgen kontrast maddeleri, hormonlar) esas alınarak aşağıda ilgili başlıklar altında verilmiştir.

4.1.1. Kollektif Parametreler

Atıksudaki kollektif parametrelerin analizi, ayda ortalama bir kez numune alınarak toplam 41 numunede gerçekleştirilmiştir. Kollektif parametrelerden UYA analizleri toplam 13 numunede gerçekleştirilmiştir. Ham hastane atıksuyunda kollektif parametrelerin maksimum minimum değerleri ve standart sapması Tablo 4.1’de verilmiştir.

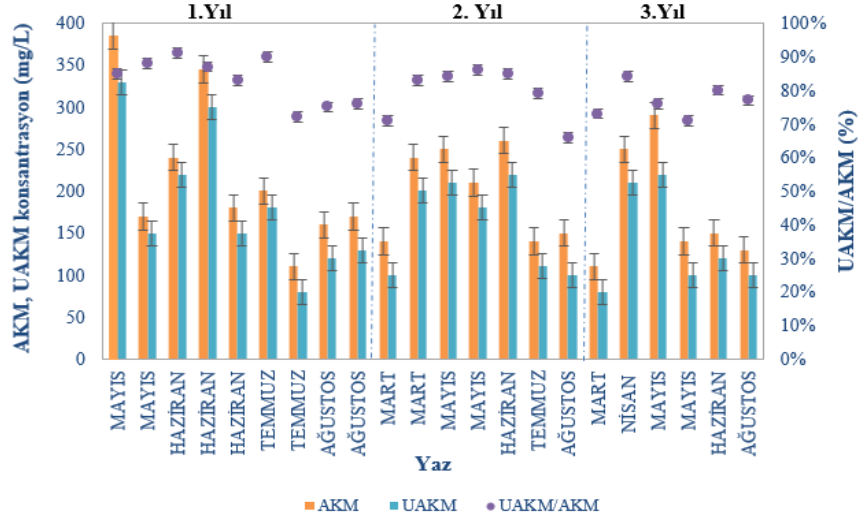
Tablo 4.1: Ham hastane atıksuyunun karakterizasyonu.

Parametre	Birim	Minimum-Maksimum	Ortalama ve Standart Sapma*
AKM	mg/L	200-400	200±80
UAKM	mg/L	80-370	160±90
UAKM/AKM	%	%66-%91	%80±%5
KOİ	mg/L	200-960	470±60
NH ₄ -N	mg/L	21-58	38±9
TKN	mg/L	35-90	53±12
PO ₄ -P	mg/L	3-7,1	4,8±1
TP	mg/L	3,8-10	6,9±1,3
NO ₂ -N	mg/L	-	-
NO ₃ -N	mg/L	-	-
AOX	µg/L	775-2200	1275±657

*Numune sayısı (AOX hariç): 41.

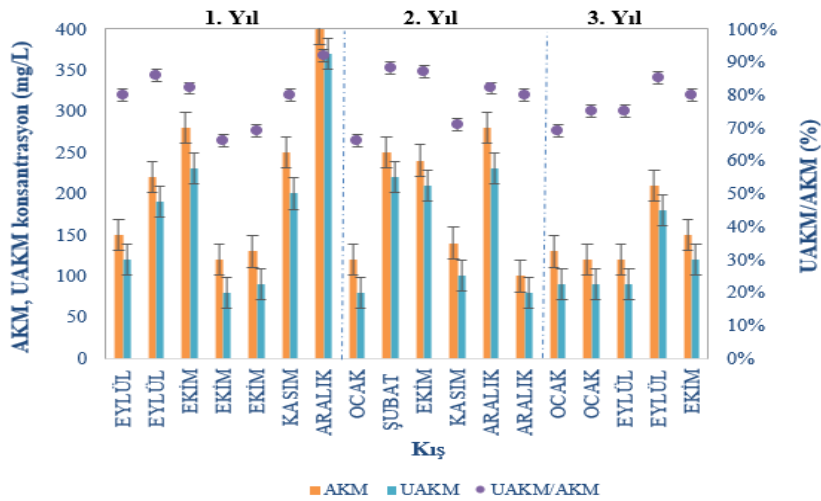
AKM ve UAKM konsantrasyonları ile UAKM/AKM oranlarının aylar bazında yaz ve kış mevsimlerine göre değişimi sırasıyla Şekil 4.1 ve Şekil 4.2’de verilmiştir. Yaz mevsimindeki ortalama AKM konsantrasyonları 1, 2, ve 3.yılda sırasıyla 220 (±90,7) mg/L, 200 (±53,9) mg/L

ve 180 ($\pm 73,3$) mg/L olarak bulunmuştur. Yaz mevsimindeki ortalama UAKM konsantrasyonlarının ise 1, 2, ve 3.yılda sırasıyla 185 ($\pm 83,8$) mg/L, 160 (± 54) mg/L ve 140 ($\pm 60,8$) mg/L olduğu görülmüştür. Yaz mevsimi boyunca 1, 2, ve 3.yılda ortalama UAKM/AKM oranlarına bakıldığında sırasıyla, %83, %79 ve %77'dir.



Şekil 4.1: Ham hastane atıksuyundaki biyokütlenin ve UAKM/AKM oranlarının yaz mevsiminde aylara göre değişimi.

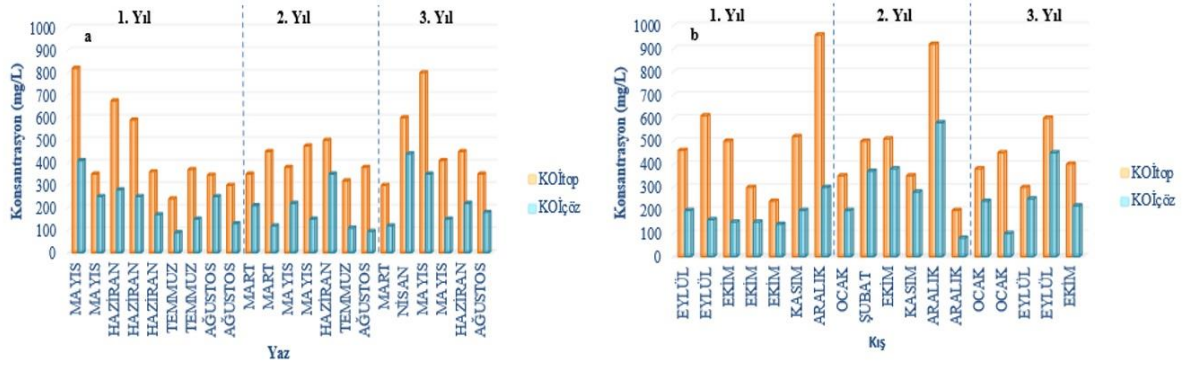
AKM konsantrasyonları incelendiğinde en yüksek ortalama değerin ilk yılda tespit edildiği ve bu değerin Mayıs ayında ve 385 mg/L olduğu görülmektedir. Bu dönemde hastanede suyun daha az kullanıldığı ya da hasta sayısının daha az olduğu ve böylece AKM konsantrasyonunun arttığı düşünülmektedir.



Şekil 4.2: Ham hastane atıksuyundaki biyokütlenin ve UAKM/AKM oranlarının kış mevsiminde aylara göre değişimi.

Kış mevsimindeki ortalama AKM konsantrasyonları 1, 2, ve 3.yılda sırasıyla 220 ($\pm 99,9$) mg/L, 190 (± 77) mg/L ve 146 ($\pm 37,8$) mg/L olarak bulunmuştur. Kış mevsimindeki ortalama UAKM konsantrasyonlarının ise 1, 2, ve 3.yılda sırasıyla 180 ($\pm 100,6$) mg/L, 150 ($\pm 73,6$) mg/L ve 115 ($\pm 39,1$) mg/L olduğu görülmüştür. Kış mevsimi boyunca 1, 2, ve 3.yılda ortalama UAKM/AKM oranlarına bakıldığında sırasıyla, %79, %79 ve %77'dir. Kış mevsiminde aylık bazda AKM konsantrasyonlarında ciddi değişimlerin olduğu görülmektedir. Bu durumun meydana gelişinde hastanedeki su tüketimi ve yağışların etkili olduğu düşünülmektedir. Üç yıllık işletme süresince yaz ve kış mevsimi karşılaştırıldığında, ortalama UAKM/AKM oranlarında ciddi bir farklılık görülmemiştir.

Gelişmiş ülkelerde ortalama AKM konsantrasyonu 554 mg/L olarak bulunurken; gelişmekte olan ülkelerde ortalama 292 mg/L ile 390 mg/L değerlerinde bulunmuştur (Parida ve diğ., 2022). Hastane atıksularının içeriğindeki AKM miktarının 150-160 mg/L aralığında değişkenlik gösterdiği ifade edilmektedir (Kumari ve diğ., 2020). Kist ve diğ. (2008) tarafından yapılan bir çalışmada AKM miktarının 60-200 mg/L aralığında bulunduğu görülmüştür. Hastane atıksularının kollektif parametrelerini araştıran birçok araştırmacı AKM konsantrasyonlarının geniş bir perspektife yayıldığını ifade etmiştir. Bu araştırmacılara göre, AKM konsantrasyonları 120-3.300 mg/L aralığında değişmiştir (Kümmerer ve diğ., 2009; Ogri ve diğ., 2016; Verlicchi ve diğ., 2016). Çalışmamızda elde ettiğimiz ortalama AKM konsantrasyonları araştırmacıların bulunduğu aralıkla uyumaktadır. Hastane atıksuyuyla Emmanuel ve diğ. (2004) tarafından yapılan başka bir çalışmada ise, AKM konsantrasyonu 155-298 mg/L aralığında olduğu tespit edilmiştir. Boillot ve diğ. (2008) tarafından yapılan bir çalışmada, AKM konsantrasyonu ile ekotoksikite seviyesi arasında ilişki olduğu tespit edilmiştir. Yapılan çalışmada yüksek akut toksisite gözlenen atıksu örneklerinde AKM konsantrasyonlarının da daha yüksek olduğu belirlenmiştir. AKM konsantrasyonlarının; ülkeler, şehirler ve bölgeler bazında değişebildiği ve hastanelerdeki aktivitelere bağlı olarak gün içinde de önemli değişimlere uğradığı vurgulanmıştır. Bu değişimler; temizlik ve bakım, ameliyathane temizliği, vardiya değişimi, gece faaliyetleri gibi hastane aktiviteleriyle ilişkilidir (Yaşar ve diğ., 2013). KOI_{top} ve $KOI_{öz}$ konsantrasyonlarının mevsimlere göre değişimleri Şekil 4.3'te verilmiştir. Grafik incelendiğinde; yaz mevsiminde ortalama 1, 2, ve 3. yılda KOI_{top} ile $KOI_{öz}$ konsantrasyonları sırasıyla 450 (± 196) mg/L, 410 (± 68) mg/L ile 485 (± 185) mg/L ve 220 (± 97) mg/L, 180 (± 90) mg/L ve 240 (± 125) mg/L olarak tespit edilmiştir.



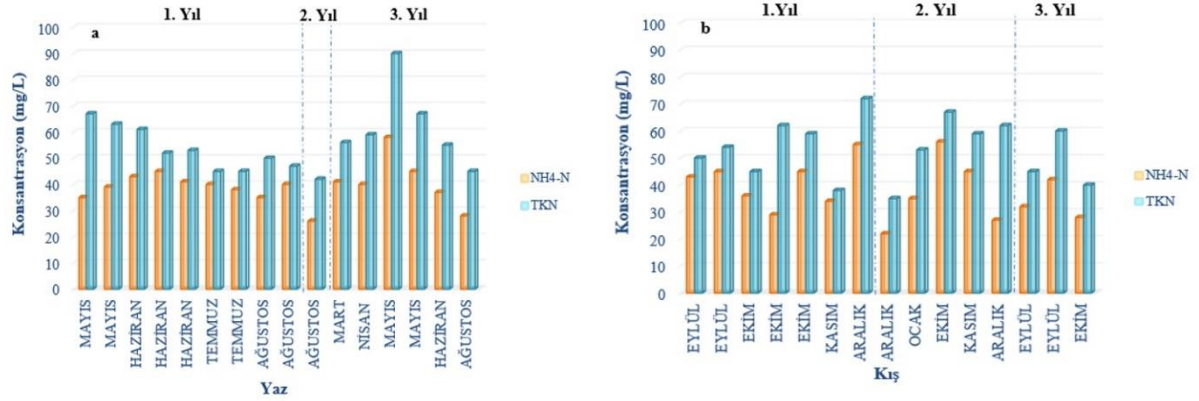
Şekil 4.3: Ham atıksuda yaz (a) ve kış (b) mevsiminde KOİ_{top} ve KOİ_{çöz} konsantrasyonları.

Kış mevsiminde ise 1, 2, ve 3. yılda ortalama KOİ_{top} ile KOİ_{çöz} konsantrasyonları sırasıyla 510 (± 235) mg/L, 470 (± 247) mg/L ve 426 (± 111) mg/L ile 185 (± 55) mg/L, 315 (± 170) mg/L ve 252 (± 125) mg/L olarak bulunmuştur. Kış mevsimindeki en yüksek KOİ_{top} ve KOİ_{çöz} konsantrasyonlarının Aralık ve Ekim aylarında ve sırasıyla 960 mg/L ve 580 mg/L olduğu görülmektedir. En yüksek toplam KOİ konsantrasyonu kış mevsiminde ve Aralık ayında görülmüştür. Yaz mevsimi incelendiğinde, en yüksek ortalama toplam KOİ konsantrasyonu birinci yılda görülmüştür. Şekil 4.3 (a)'ya bakıldığında ortalama değerin üzerinde KOİ_{top} konsantrasyonlarına rastlanmıştır. Mayıs ayındaki bu konsantrasyon değerlerinin, yaz mevsiminde görülen en yüksek ortalama konsantrasyon değerleri (sırasıyla 820 ve 800 mg/L) olduğu dikkat çekmektedir.

Hocaoglu ve diğ. (2021) tarafından yapılan bir çalışmada, hastane atıksuyunun ortalama KOİ konsantrasyonunun 785 mg/L olduğunu ve KOİ değerinin 263-2.325 mg/L aralığında olduğu tespit edilmiştir. Literatürde tespit edilen minimum ve maksimum KOİ konsantrasyonlarına bakıldığında, KOİ konsantrasyonlarının 180 mg/L ile 3.344 mg/L aralığında olduğu belirlenmiştir (Levine ve diğ., 1985; Wisniewski ve diğ., 1998; Kümmerer ve diğ., 2001; Dulekgurgen ve diğ., 2006; Karahan ve diğ., 2008; Galletti ve diğ., 2011; Verlicchi ve diğ., 2012; Adamcza ve diğ., 2012; Hocaoglu ve diğ., 2013; Kusuma ve diğ., 2013; Top ve diğ., 2014; Cao ve diğ., 2015; Chonova ve diğ., 2016; Gönder ve diğ., 2021). Çalışmamızda bulunan KOİ değerleri literatürdeki verilerle uyumaktadır.

Evsel atıksudaki KOİ değerlerine bakıldığında ise; 180 mg/L ve 1.698 mg/L aralığında değiştiği belirtilmiştir (Hocaoglu ve diğ., 2021). Evsel atıksuda KOİ konsantrasyonları zayıf, orta ve kuvvetli olmak üzere sınıflandırıldığında konsantrasyonlar sırasıyla 250 mg/L, 500 mg/L ve

1000 mg/L'dir (Metcalf & Eddy, 2004). Tez çalışmasındaki hastane atıksuyunun ortalama KOİ değerine bakıldığında, 470 (± 60) mg/L olduğu tespit edilerek orta kuvvette evsel atıksu özelliğindedir ve en düşük KOİ değerleri yaz mevsiminde görülmüştür. Yaz mevsimindeki bu düşüşün hasta sayısının azalması, uygulanan tedavi yöntemlerinin ve hastane faaliyetlerinin azalması sebebiyle gerçekleştiği düşünülmektedir.



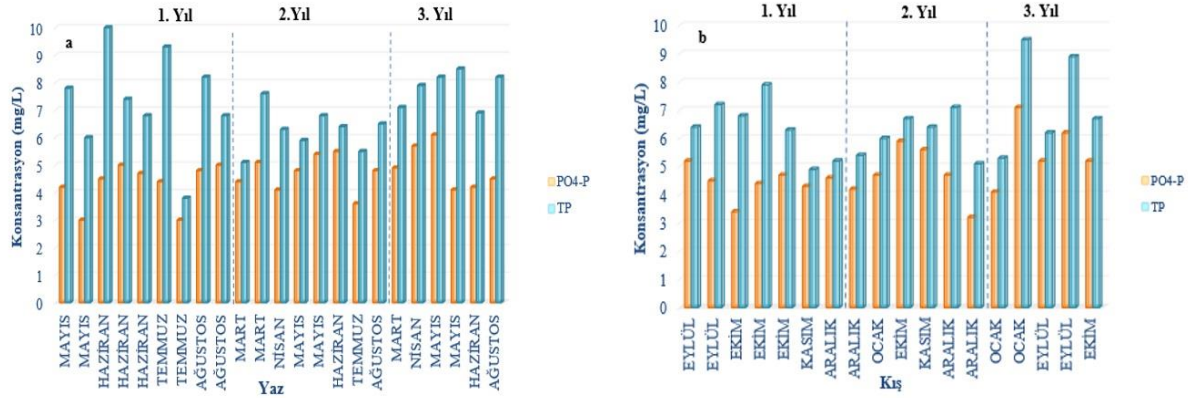
Şekil 4.4: Ham atıksuda yaz (a) ve kış (b) mevsiminde NH₄-N ve TKN konsantrasyonları.

Ham atıksuda yaz (a) ve kış (b) mevsiminde NH₄-N ve TKN konsantrasyonları Şekil 4.4'te verilmiştir. Yaz mevsimine bakıldığında, 1.yıl, 2. yıl ve 3. yıla ait ortalama NH₄-N konsantrasyonları sırasıyla 40 ($\pm 3,32$) mg/L, 26 mg/L ve 42 ($\pm 9,89$) mg/L olarak tespit edilmiştir. İlk ve son yıl arasında NH₄-N konsantrasyonunda ciddi bir farklılık görülmemiştir. Kış mevsimine bakıldığında, 1.yıl, 2. yıl ve 3. yıla ait ortalama NH₄-N konsantrasyonları sırasıyla 41 ($\pm 8,66$) mg/L, 37 ($\pm 13,73$) mg/L ve 34 ($\pm 7,21$) mg/L olarak bulunmuştur. TKN konsantrasyonlarına bakıldığında, yaz mevsiminde 1.yıl, 2. yıl ve 3. yıla ait ortalama konsantrasyonların sırasıyla 54 (± 8) mg/L, 42 mg/L ve 62 ($\pm 15,4$) mg/L olduğu görülmektedir. Kış mevsiminde ise 1.yıl, 2. yıl ve 3. yılda TKN konsantrasyonları sırasıyla 54 ($\pm 11,29$) mg/L, 55 ($\pm 12,38$) mg/L ve 48 ($\pm 10,41$) mg/L olarak tespit edilmiştir. Ortalama TKN konsantrasyonunun en yüksek olduğu mevsim yaz mevsiminde ve 3.yılda görülmüştür. Şekil 4.4 (a) incelendiğinde, TKN ve NH₄-N konsantrasyonlarının Mayıs ayında hastane faaliyetine bağlı olarak en yüksek olduğu ve sırasıyla 90 mg/L ile 58 mg/L olduğu görülmektedir. Atıksuyun olduğu kaynakla alındığı noktanın çok yakın olması nedeniyle, NO₂-N ve NO₃-N çalışma boyunca tespit edilmemiştir (Tablo 4.1).

Ham atıksuda yaz (a) ve kış (b) mevsiminde PO₄-P ve TP konsantrasyonları Şekil 4.5'te verilmiştir. Yaz mevsiminde üç yıla ait ortalama PO₄-P konsantrasyonları sırasıyla 4,3 ($\pm 0,8$)

mg/L, 4,7 ($\pm 0,7$) mg/L ve 4,9 ($\pm 0,8$) mg/L olarak tespit edilmiştir. Üç yıl boyunca yaz mevsiminde PO₄-P konsantrasyonları arasında ciddi bir fark görülmemiştir. Kış mevsimine bakıldığında ise 1.yıl, 2. yıl ve 3. yıla ait ortalama PO₄-P konsantrasyonları sırasıyla 4,5 ($\pm 0,54$) mg/L, 5 ($\pm 0,7$) mg/L ve 6 ($\pm 1,14$) mg/L olarak bulunmuştur.

Şekil 4.5 (a) ve (b) incelendiğinde, en yüksek TP ve PO₄-P konsantrasyonlarına Haziran ve Ocak aylarında rastlanmıştır. Yaz mevsiminde üç yıla ait ortalama TP konsantrasyonlarına bakıldığında sırasıyla 7 ($\pm 1,8$) mg/L, 6 ($\pm 0,8$) mg/L ve 7,8 ($\pm 0,7$) mg/L olarak tespit edilmiştir. Kış mevsiminde bulunan ortalama TP konsantrasyonları ise sırasıyla 6,5 ($\pm 1,06$) mg/L, 6 ($\pm 0,65$) mg/L ve 7 ($\pm 1,8$) mg/L'dir. Ham hastane atıksuyunda yaz ve kış mevsimlerinde üç yıl boyunca benzer TP konsantrasyonlarına rastlanmıştır.



Şekil 4.5: Ham atıksuda yaz (a) ve kış (b) mevsiminde PO₄-P ve TP konsantrasyonları.

Atıksudaki klorlu dezenfektanlar organik maddelerle reaksiyona girerek, suda yaşayan organizmalar için toksik ve kalıcı çevresel kirleticiler olan AOX (adsorbe olabilen halojenli organik bileşikler) - organik klor bileşiklerine yol açmaktadır. Hastane atıksularındaki AOX konsantrasyonu kentsel atıksularla karşılaştırıldığında, hastane atıksularındaki zayıf biyolojik bozunabilirliğe ve adsorpsiyon davranışına sahip olan (Emmanuel ve diğ., 2004) AOX konsantrasyonunun 7-15 kat daha yüksek olduğu görülmektedir (Gönder ve diğ., 2021). Hastanelerin radyoloji bölümlerinden salınan iyotlu X-ışını kontrast maddeler sebebiyle hastane atıksularında 10 mg/L'ye kadar AOX tespit edilebilmektedir (Emmanuel ve diğ., 2004). Wiest ve diğ. (2018) tarafından yapılan bir çalışmada, hastane atıksuyunda 200-1.700 µg/L aralığında AOX tespit edilirken; Verlicchi ve diğ. (2015) tarafından yapılan başka bir çalışmada ise, 550-10.000 µg/L aralığında AOX bulunmuştur. Bu tez çalışmasında, tespit edilen 1.275 (± 657) µg/L AOX konsantrasyonunun literatürle uyum sağladığı görülmektedir. Ayrıca, tüm

kollektif parametrelerin verildiği Tablo 4.1'den elde edilen sonuçlarla, AOX parametresi hariç hastane atıksuyu orta kuvvetteki evsel atıksu özelliği göstermektedir.

Üç yıllık periyot ve tüm mevsimler göz önüne alındığında; ham hastane atıksuyunda, TKN konsantrasyonunun en düşük olduğu dönem, 2. yılın Aralık ayındadır. İlk yılının Kasım ayında da bu değere yakın bir konsantrasyon tespit edilmiştir. PO_4 -P değerleri son yılın Ocak ayı haricinde, aylara göre ciddi bir değişim tespit edilmemiştir. 3. yılın Ocak ayında ise, PO_4 -P konsantrasyonu 7,1 mg/L ile en yüksek değere ulaşmıştır.

Verlicchi ve diğ. (2010) tarafından, hastane atıksuyu ile yapılan çalışmada, hastane atıksuyunun TKN konsantrasyonunun 5-80 mg/L aralığında değiştiği ve ortalama 33 mg/L olduğu belirlenmiştir. Khan ve diğ. (2020) tarafından yapılan farklı bir çalışmada ise; ham hastane atıksuyunda NH_4 -N konsantrasyonlarının 15-70 mg/L aralığında değiştiği belirtilmiştir. Literatürde evsel atıksulardaki TKN konsantrasyonunun 20-102 mg/L olduğu, NH_4 -N konsantrasyonunun ise 23-86 mg/L olduğu belirtilmiştir (Verlicchi ve diğ., 2010; Al-Hashimia ve diğ., 2013; Hawamdeh ve diğ., 2013; Verlicchi ve diğ., 2013; Cruz-Morato ve diğ., 2014; Carraro ve diğ., 2016; Chonova ve diğ., 2016). Çalışmamızda ise TKN ve NH_4 -N konsantrasyonlarının sırasıyla; ortalama 55 mg/L ve 40 mg/L olduğu ve literatürle uyumlu olduğu görülmektedir.

Ham hastane atıksuyunda TP konsantrasyonu 7,3-104 mg/L ve evsel atıksularda TP konsantrasyonu 4-18 mg/L olduğu belirtilmiştir (Beyene ve diğ., 2011; Top ve diğ., 2014; Carraro ve diğ., 2016). Literatürde hastane atıksuyundaki ve evsel atıksudaki TP miktarı kıyaslandığında, hastane atıksuyunun çok daha yüksek konsantrasyonda TP içerdiği görülmektedir. Bu tez çalışmasında, ortalama TP konsantrasyonu 6,9 mg/L olarak bulunmuş ve çalışmamızda tespit edilen konsantrasyonun evsel atıksuya benzer nitelikte olduğu görülmüştür. Ayrıca, çalışmamızdaki TP konsantrasyonunun literatürdeki 7,3-104 mg/L'lik konsantrasyon aralığında olmadığı görülmektedir. Bu durum, CTF hastanesinde fosfor içermeyen deterjanların kullanımıyla ilişkilendirilmektedir. Hastane atıksuyunun genel bir değerlendirmesi yapıldığında, yaz ve kış mevsimleri arasında TKN, NH_4 -N, PO_4 -P ve TP değerlerinde ciddi bir değişim görülmemiştir. Bu tez çalışmasından elde edilen sonuçlara benzer olarak, hastane atıksuyu kullanılarak yapılan bir çalışmada, TKN, NH_4 -N ve PO_4 -P konsantrasyonları mevsimsel olarak incelenmiş ve konsantrasyonlarda büyük bir değişim olmadığı görülmüştür (Top, 2016).

Ham hastane atıksuyunda bulunan kollektif parametreler, hastanedeki birimlerin çeşidine, yoğunluğuna, tanı ve tedavi çeşitliliğine ve sıklığına göre farklılık göstermektedir. Aynı zamanda bu özelliklerin aylar ve mevsimlere göre de değişkenlik gösterdiği görülmüştür. Ayrıca literatürde; hastane atıksuyunun değişimine, hastanenin yaşı, hasta, yatak ve laboratuvar sayısı, ameliyat sıklığı, klinik ve poliklinik hizmetleri, coğrafi bölge, kültür, iklim şartları gibi birçok faktör etki ettiği rapor edilmiştir.

Elde edilen değerlerle orta kuvvette evsel atıksu verileri kıyaslandığında; AKM ve UAKM konsantrasyonlarının evsel atıksuda sırasıyla 220 mg/L ve 165 mg/L olarak tespit edilmiştir. Orta kuvvetteki evsel atıksuda azot konsantrasyonunun 40 mg/L, organik azot konsantrasyonunun 15 mg/L, toplam fosfor konsantrasyonunun 8 mg/L ve organik fosfor konsantrasyonunun 3 mg/L olduğu görülmektedir.

4.2. HASTANE ATIKSUYUNDA MİKROKİRLETİCİ KONSANTRASYONLARI

Cerrahpaşa Tıp Fakültesi (CTF) Hastanesinde çok çeşitli birimler ve poliklinikler olması nedeniyle gelen hastalar çeşitlilik göstermektedir. Bu nedenle, tedavi yöntemleri ve kullanılan ilaçlar farklılık göstermekte ve hastane atıksuyunda tespit edilen mikrokirleticiler de farklılaşmaktadır. Mikrokirletici konsantrasyonları iki yıl boyunca belirli aylarda (Ocak, Nisan, Haziran, Eylül ve Ekim) toplam 8 adet atıksu numunesinde izlenmiştir. Numunelerde; ilaç aktif maddeleri, benzotriazoller, pestisitler, röntgen kontrast maddeleri ve hormonları içeren mikrokirletici analizleri yapılmıştır. Mikrokirleticilere ait ortalama konsantrasyonlar hesaplanırken, ölçüm limitlerinin altındaki ölçüm sonuçları için literatürde belirtilen yöntemle göre, sonuçların yarısı alınarak hesaba dahil edilmiştir (Croghan ve Egeghy, 2003). Bu tez çalışmasında, 8 analjezik ve antiinflamatuvar, 24 antibiyotik ve metaboliti, 4 lipit regülatör, 6 kontrast maddesi, 10 hormon, 7 β bloker, 5 sitostatik madde, 5 psikiyatrik, 3 benzotriazol ve 6 pestisit analiz edilmiştir.

Analjezik-antiinflamatuvar farklı hastalıkların tedavisi için kullanılan büyük bir ilaç aktif madde grubudur. Bu bileşenlerle tedavi edilen hastalıkların yaygınlığının çok yüksek olması nedeniyle, İspanya'da en yaygın kullanılan terapötik gruplarından biri olmuştur. Ağrıyı gidermek için genellikle analjezikler kullanılmaktadır (Mendoza ve diğ., 2015). Sucul toksisite açısından ele alındığında, yüzey sularında bulunan ve analjezik-antiinflamatuvar grubuna dahil olan Diklofenak kalıntılarının, kahverengi alabalıkta çeşitli dokuları olumsuz etkilediği

belirtilmiştir (Hoeger ve diğ., 2005). Hastane atık suyunda yapılan çevresel risk değerlendirme çalışmasıyla, Analjezik-antiinflatuar grubundaki bazı bileşenler yüksek verimlilikle giderilmezse, suda yaşayan organizmalar için büyük risk oluşturabileceği gösterilmiştir. Bu bileşiklerin başında ise; Diklofenak, İbuprofen ve Naproksen gelmektedir (Mendoza ve diğ., 2015). Hastane atıksularında yüksek oranda tespit edilen ilaç aktif maddelere bakıldığında; analjezikler (%22-46), antidiyabetikler (%12-31), antiepileptikler (%7-15), antiinflatuarlar (%4-10), diüretikler (%3-8) ve psikanaleptikler (%10-28) olduğu belirtilmiştir (Oliveira ve diğ., 2015).

Hastane atıksuyundaki Analjezik-antiinflatuar konsantrasyon aralıkları ve ortalama konsantrasyonları ise Tablo 4.2’de verilmiştir. Bir ağrı kesici ve ateş düşürücü etken maddesi olan Parasetamolün; yan etkilerinin az olması, çok yaygın ve sürekli tüketilebilir olması, hatta gebelerin bile kullanabildiği bir bileşen olması sebebiyle hastane atıksuyunda konsantrasyonun çok yüksek olduğu düşünülmektedir. Ayrıca, her yaş grubu tüketebildiği için, birçok ilaç firması Parasetamol aktif maddeli ilacı sıklıkla üretmektedir. Parasetamol çalışmamızda 41.000-210.000 ng/L konsantrasyon aralığında tespit edilmiştir. Parasetamolün yaygın kullanımı nedeniyle atıksularda yüksek konsantrasyonlarda bulunduğu belirtilmiştir (Al Qarni ve diğ., 2016).

Tablo 4.2: Ham hastane atıksuyunda analjezik-antiinflatuar konsantrasyonları.

Grup	Etken Madde	Aralık (ng/L)	Ortalama Konsantrasyon (ng/L)	Standart Sapma
Analjezik-Antiinflammatuar	Diklofenak	620-1.600	1.290	541
	İbuprofen	5-8.000	3.116	3.424
	Mefenamik Asit	48-580	285	259
	Naproksen	2600-30.000	12.272	9.582
	Parasetamol	41.000-210.000	110.143	60.889
	Fenazon	10-170	85	60
	Propifenazon	11-43	23	12
	Tramadol	5-3.900	1.299	1.242

*Numune sayısı:8.

Parasetamolden sonra en yüksek ortalama konsantrasyon; Naproksen (12.272 ng/L), İbuprofen (3.116 ng/L), Diklofenak (1.290 ng/L) ve Tramadolde (1.299 ng/L) tespit edilmiştir. Atıksu

arıtma tesisleri giriş konsantrasyonlarında, Diklofenak 1.800-3.500 ng/L ve Naproksen 3.800-7.900 ng/L aralığında tespit edilmiştir (Leiviskä ve diğ., 2022). Çalışmamızda Diklofenak konsantrasyon aralığı (620-1.600 ng/L) daha düşük olmasına rağmen; Naproksen konsantrasyon aralığının (2.600-30.000 ng/L) çok daha yüksek olduğu görülmektedir. Vieira ve diğ. (2021) tarafından hastane atıksuyu kullanılarak Brezilya’da yapılan bir çalışmada, Diklofenak konsantrasyonu 19,82 mg/L, İbuprofen 15,43 mg/L, Parasetamol 5,47 mg/L olarak tespit edilmiştir.

Çalışmamızda, bu üç aktif maddenin çok daha düşük konsantrasyonlarda tespit edildiği görülmektedir. Kullanılan ilaç miktarları, hastanede yatan hasta profili ve sayısı, numunelerin alındığı zaman dilimi gibi faktörler sebebiyle ilaç aktif maddelerin konsantrasyonları ülkeler arasında farklılık gösterdiği düşünülmektedir.

Bu tez çalışmasında, mikrokirleticiler içerisinde en sık rastlanan ve en fazla sayıda tespit edilen aktif bileşikler antibiyotiklerdir. Hastane atıksuyunda tespit edilen 24 antibiyotiğin, konsantrasyon aralıkları ve ortalama konsantrasyonları Tablo 4.3’te verilmiştir.

Tablo 4.3: Ham hastane atıksuyunda antibiyotik konsantrasyonları.

Grup	Aktif Madde	Aralık (ng/L)	Ortalama Konsantrasyon (ng/L)	Standart Sapma
Antibiyotik	4N-Asetil-Sülfadiazin	5-460	238	194
	4N-Asetil-Sülfamerazin	5-10	6	2
	4N-Asetil-Sülfametazin	5-94	23	33
	4N-Asetil-Sulfametoksazol	12.000-43.000	26.286	10.782
	Ampisilin	5-3.200	466	1.206
	Azitromisin	10-670	333	330
	Sefazolin	5-140	26	50
	Sefotaksim	5-25	9	7
	Silastatin	1.200-13.000	4.671	4.410
	Siprofloksasin	5-8.600	3.229	2.844
	Klaritromisin	1.800-8.400	5.486	2.502
	Klindamisin	10-130	56	51
	Eritromisin	5-840	248	361
	Metronidazol	10-1.800	842	648
	Norfloksasin	5-440	78	161

Tablo 4.3 (devam): Ham hastane atıksuyunda antibiyotik konsantrasyonları.

Ofloksasin	83-1.900	937	759
Roksitromisin	11-260	145	107
Sülfadiazin	5-1100	273	396
Sülfadimetoksin	5-10	6	2,4
Sülfametazin	5-10	8	2,7
Sulfametoksazol	6.700-35.000	15.914	9.779
Sülfapiridin	690-4.300	2.084	1.249
Trimetoprim	2300-6.400	3.671	1.532
Sefaleksine	5-100	29	36

*Numune sayısı:8.

Antibiyotik grubu içinde, en yüksek ortalama konsantrasyonun 26.286 (± 10.782) ng/L olarak Sulfametoksazolinin metaboliti olan 4N-Asetil-Sulfametoksazolinde tespit edilmiştir. Ardından en yüksek konsantrasyon, Sulfametoksazolinde görülmüştür. Hastane atıksuyunda tespit edilen en düşük konsantrasyonlar Sefazolin, Sefotaksim, Sülfadimetoksin, Sülfametazin ve Sefaleksinde görülmüştür. Avrupa izleme listesinde yer alan antibiyotiklerden Azitromisin, Siprofloksasin, Klaritromisin ve Eritromisin (EU Commission, 2018) çalışmamızda da tespit edildiği ve en yüksek ortalama konsantrasyonların Siprofloksasin ve Klaritromisinde sırasıyla 3.229 (± 2.844) ng/L ve 5.486 (± 2.502) ng/L olduğu görülmüştür. Siprofloksasin, üst solunum yolu enfeksiyonları ve grip gibi hastalıkların tedavisinde kullanılan geniş spektrumlu bir antibiyotiktir.

İspanya’da yapılan bir çalışmada, atıksu arıtma tesisi giriş ve çıkışında en yüksek konsantrasyonun Azitromisine ait olduğu görülmüştür (Gusmaroli ve diğ., 2019). Çalışmamızda ise, Azitromisin yüksek konsantrasyonlarda (10-670 ng/L aralığında) tespit edilmemiştir. Rodriguez-Mozaz ve diğ. (2020) tarafından yapılan bir çalışmada, 7 Avrupa ülkesinin atıksu arıtma tesislerinden alınan numunelerde Azitromisin, Siprofloksasin, Klindamisin, Klaritromisin, Metronidazol ve Sülfametoksazolin en yüksek giriş ve çıkış değerleri İspanya’dan alınan numunelerde bulunmuştur (Bijlsma ve diğ., 2021).

Antibiyotikler kendi içerisinde sınıflandırılmaktadır. Antibiyotik gruplarından bazılarını bakıldığında makrolid grubu antibiyotikler arasında; Eritromisin, Roksitromisin, Klaritromisin ve Azitromisin; Sülfonamid grubu arasında Sülfadiazin, Sulfametoksazol, Sulfamerazin ve Trimetoprim; florokinolonlar arasında ise Norfloksasin, Ofloksasin ve Siprofloksasin bulunmaktadır. Dünya çapında antibiyotik tüketiminin 100.000-200.000 ton arasında olduğu

tahmin edilmektedir (Topal ve diğ., 2015). Çin’de yapılan bir çalışmada, toplam antibiyotik kullanımının yılda yaklaşık 170.000 ton olduğu ve toplam kullanım açısından sülfonamidler, florokinolonlar ve makrolidlerin sırasıyla %5, %17 ve %26 oranında tüketildiği belirtilmiştir (Zhang ve diğ., 2015). Sülfonamid ve makrolidlerin, hastanelere kıyasla evlerde daha çok kullanıldığı vurgulanmıştır (Kümmerer, 2003; Malintan ve Mohd, 2006). Çalışmamızda ise en fazla kullanılan antibiyotik grubunun Sülfonamidler olduğu görülmektedir.

Cai ve diğ. (2022) tarafından hastane atıksuyu kullanılarak yapılan bir çalışmada, Sulfametoksazol konsantrasyonu 297.000 ng/L ve Trimetoprim konsantrasyonu 192.000 ng/L olarak tespit edilmiştir. Çalışmamızda elde edilen Sulfametoksazol konsantrasyonunun 6.700-35.000 ng/L aralığında olduğu ve çalışmada tespit edilen 297.000 ng/L’den daha az olduğu görülmektedir. Çalışmamızdaki Trimetoprim konsantrasyonunun da, tespit edilen 192.000 ng/L’nin çok altında olduğu görülmektedir. Bu durumun sebebinin, yatarak tedavi gören hastaların tükettiği ilaç miktarına bağlı olduğu düşünülmektedir. Ayrıca, çalışmamızda konsantrasyonu yüksek çıkan antibiyotiklerin tercih edilme sıklığının daha yüksek olduğu ve aktif olarak tüketilmelerinin bir sonucu olduğu söylenebilir.

Zuccato ve diğ. (2008) tarafından belirtilen ve kanalizasyon şebekesi, terfi merkezi ve atıksu arıtma tesisinde atıksuyun izlenerek, spesifik enfeksiyonların olup olmadığını belirlemek için kullanılan atıksu bazlı epidemiyoloji kriterlerine göre, atıksuda antibiyotik metabolitlerinin tespitiyle, ilaçların tüketiminde metabolitlerin uygun bir biyobelirteç olabileceği düşünülmektedir (Gracia-Lor ve diğ., 2017). Bu sayede de reçete edilen ilaçlar kontrol edilebilecek ve reçetelendirme dışındaki diğer yollar ortadan kaldırılabilir. Çalışmamızda atıksuda yüksek konsantrasyonda (12.000-43.000 ng/L) 4N-Asetil-Sulfametoksazol tespit edilmiştir. Sulfametoksazolün vücuda alımıyla metabolizma sonucunda, yaklaşık %50’sinin ana metaboliti olan 4N-Asetil- Sulfametoksazole dönüşebildiği vurgulanmıştır (Höltge ve Kreuzig, 2007). Leiviskä ve diğ. (2022) tarafından yapılan bir çalışmada, 3 farklı hastane atıksuyunda Sülfadiazin, konsantrasyonu ortalama 697 ng/L, çalışmamızda ise 8 numunede 273 ($\pm$ 396) ng/L olarak tespit edilmiştir. Aynı çalışmada, 5 farklı hastane atıksuyundan alınan numunede Klaritromisin konsantrasyonunun 33-220 ng/L; konvansiyonel atıksu arıtma tesisinde ise 54-130 ng/L olduğu görülmüştür. Çalışmamızda ise, Klaritromisin konsantrasyonunun çok daha yüksek olduğu ve 1.800-8.400 ng/L aralığında tespit edildiği görülmektedir.

Lipit regülatörler, nüfusun artması ve sağlık hizmetlerinin iyileştirilmesiyle daha fazla tüketilmektedir (OECD, 2013). Hastane atıksuyunda incelenen lipit regülatörlere bakıldığında, Atorvastatin, Bezafibrat, Rosuvastatin ve Simvastatin yer almaktadır. Lipit regülatörlerin konsantrasyon aralıkları ve ortalama konsantrasyonları Tablo 4.4'te verilmiştir.

Tablo 4.4: Ham hastane atıksuyunda lipit regülatör konsantrasyonları.

Grup	Etken Madde	Aralık (ng/L)	Ortalama Konsantrasyon (ng/L)	Standart Sapma
Lipit Regülatör	Atorvastatin	320-2.400	1.014	742
	Bezafibrat	5-10	7,9	2,7
	Rosuvastatin	200-640	370	138
	Simvastatin	1.000-24.000	8.150	10.750

*Numune sayısı:8.

Lipit regülatörler arasında en yüksek ortalama konsantrasyon (8.150 ± 10.750 ng/L) Simvastatinde tespit edilmiştir. Golovko ve diğ. (2014) tarafından yapılan bir çalışmada, atıksu arıtma tesisindeki giriş Rosuvastatin ve Atorvastatin konsantrasyonları incelenmiştir. Rosuvastatin ve Atorvastatin konsantrasyonları sırasıyla 190 ng/L ve 300 ng/L olarak tespit edilmiştir. Çalışmamızdaki veriler bu değerlerle karşılaştırıldığında, çalışmamızda tespit edilen değerlerin çok daha yüksek olduğu bulunmuştur.

Rosuvastatin ve Atorvastatin, yüksek kolesterol ve kolesterolle ilgili olumsuzlukları tedavi etmek ve kardiyovasküler hastalıkları önlemek amacıyla kullanılan Statin ilaç sınıfının üyeleridir. Bu nedenle, kış aylarında bu maddelerin yüksek konsantrasyonda tespit edilmesi, hastaların kanındaki lipitlerin kış aylarında arttığını göstermektedir (Ockene ve diğ., 2004). Amerika Birleşik Devletlerinde yapılan çalışmada, bir atıksu arıtma tesisinin Atorvastatin ve Simvastatin ortalama giriş konsantrasyonları sırasıyla 1.560 ng/L ve 1.230 ng/L olarak tespit edilmiştir (Ottmar ve diğ., 2012). Çalışmamızda tespit edilen Simvastatin konsantrasyonunun daha yüksek (8.150 ng/L) olduğu bulunmuştur. En düşük konsantrasyonun Bezafibrata ait olduğu çalışmamızda, gelişmiş ülkelerde sıklıkla kullanılan bir lipit regülatör olduğu belirtilmektedir. Bu nedenle, atıksu arıtma tesislerinin giriş ve çıkışlarıyla birlikte sucul sistemlerde de tespit edilebilmektedir. Bezafibratın sinerjik ve toksik etkileri sebebiyle, biyoakümülyasyon sonucunda alıcı ortam için çok zararlı olabilmektedir (Li ve diğ., 2014).

İyotlu kontrast maddeler, (İyoheksol, İyomeprol, İyopamidol, İyopromit, İyoversol) hastalıkların teşhisi sırasında iç organların, kan damarlarının ve yumuşak dokuların görüntülerini büyütmek için kullanılan iyot içeren bir bileşik sınıftır. Bu bileşikler, hastanelerde en sık kullanılan ilaçlar (Hirsch ve diğ., 2000) ve en yaygın olarak intravasküler uygulama yoluyla kullanılan ilaçlar olarak tanımlanmıştır (Buseti ve diğ., 2008). Dünya çapında iyotlu kontrast madde tüketiminin yılda $3,5 \times 10^6$ kg olduğu tahmin edilmektedir. 200 g'a kadar uygulanan iyotlu kontrast maddede, 100 g iyodin mevcuttur. İyotlu kontrast maddelerin bu yüksek dozları, insanda metabolize edilememekte ve konvansiyonel atıksu arıtma tesislerinde zayıf olarak giderilmektedir (Pérez ve Barceló, 2007). Bu bileşenler konvansiyonel atıksu arıtma tesislerinde tamamen giderilemediğinden ve arıtma tesisi çıkış sularında büyük miktarlarda bulunduğundan alıcı ortamlara karışmaktadır (Ternes ve diğ., 2005).

Kontrast maddelerin konsatrasyon aralıkları ve ortalama konsatrasyonları Tablo 4.5'te verilmiştir. Kontrast maddeler arasında en yüksek ortalama konsatrasyon (797.285 ± 939.730 ng/L) İyopromitte tespit edilmiştir. Ham hastane atıksuyunda ölçülen en düşük konsatrasyonun 663 ng/L ile İyomeprole ait olduğu görülmektedir. Danimarka'da hastane atıksuları kullanılarak yapılan bir çalışmada ise, İyomeprolün konsantrasyonunun 2.900 ng/L olduğu ve biyolojik arıtma boyunca kontrast maddelerin giderilemediği vurgulanmıştır (Kumari ve diğ., 2020). Çalışmamızda, kontrast maddeler arasında en yüksek konsatrasyonun İyopromide ait olduğu görülmektedir.

Tablo 4.5: Ham hastane atıksuyunda kontrast maddelerin konsatrasyonları.

Grup	Etken Madde	Aralık (ng/L)	Ortalama Konsantrasyon (ng/L)	Standart Sapma
Kontrast Madde	Amidotrizoik Asit	550-120.000	51.720	44.130
	İyoheksol	1.900-1.000.000	299.500	361.000
	İyomeprol	2,5-2300	663	1.540
	İyopamidol	550-64.000	13.930	22.820
	İyopromit	37.000-3.000.000	797.285	939.730
	İyoversol	1.900-260.000	121.100	129.425

*Numune sayısı:8.

Mendoza ve diğ. (2015) tarafından hastane atıksularının incelendiği bir çalışmada, İyomeprolün, ortalama konsantrasyonu 1.139×10^6 ng/L ve maksimum konsantrasyonu 2.093×10^6 ng/L olarak tespit edilmiştir. İsviçre'de 415 yataklı bir hastaneden çıkan atıksular incelendiğinde İyomeprolün, 28×10^6 ve 2.400×10^6 ng/L aralığında değişen konsantrasyonlarda olduğu belirtilmiştir. Tespit edilen bu konsantrasyon, analiz edilen diğer iyotlu kontrast maddelerden (İyoheksol, İyopromit, İyopamidol) daha fazla olduğu görülmüştür (Weissbrodt ve diğ., 2009). Bu nedenle, İyomeprol temsili iyotlu kontrast madde olarak seçilmiştir. Çalışmamızda ise, İyomeprol iyotlu kontrast maddeler arasında en düşük konsantrasyonlarda tespit edilen bileşen olmuştur.

Almanya'da yapılan bir çalışmada, bir atıksu arıtma tesisinin girişinde İyopromit konsantrasyonunun 1.600 ng/L olduğu tespit edilmiştir (Ternes ve Hirsch 2000). Hastane atıksuyu kullanılarak yapılan bir çalışmada, iyotlu kontrast maddelerin konsantrasyonları araştırılmış ve İyopromit 5.000 ng/L; İyopamidol 10.000 ng/L; İyomeprol 10.000 ng/L; İyoheksol 20.000 ng/L'lik konsantrasyonlarda tespit edilmiştir (Weissbrodt ve diğ., 2009). Çalışmamızdaki konsantrasyonlar, küçükten büyüğe sıralandığında İyomeprol < İyopamidol < İyoheksol < İyopromit olmuş ve literatürle uyuşmadığı görülmüştür. Cerrahpaşa Tıp Fakültesi Hastanesinde bilgisayarlı tomografi, manyetik rezonans ve ultrasonografi gibi çok çeşitli teşhis, tedavi yöntem ve cihazları bulunduğundan kontrast maddeler çok yüksek oranda tespit edilmiştir.

Hormonlar; hayvancılık, su ürünleri yetiştiriciliği ve klinik tedavide yaygın olarak kullanıldıklarından su ve toprak dahil olmak üzere çevrede yaygın olarak tespit edilmektedir. Hormonların insanlarla birlikte kuşlar, memeliler ve balıklar gibi, diğer organizmalar üzerinde de büyük etkileri vardır. Hormonların, insanlar üzerindeki en büyük etkisi endokrin sistem üzerindeki bozukluk, sinir ve üreme sistemi bozukluklarıyla, doğurganlık bozulması olarak tanımlanmaktadır (Zhang ve diğ., 2020b). Hormonların diğer organizmalar üzerinde de benzer etkileri görülmektedir. Atıksu arıtma tesislerinde yeterince giderilemeyen hormonların alıcı ortama ulaşmasıyla, erkek balıklarda dişilik hormonu artışı gözlenmiştir (Bolong ve diğ., 2009; Goswami ve diğ., 2017). Genel olarak, hormonların insanlar ve diğer organizmalar üzerindeki etkileri; sinir sistemi, üreme sistemi ve bağışıklık sistemi üzerinde olmaktadır (Zhang ve diğ., 2020b). Çeşitli tüketici ürünlerinde bulunabilen Bisfenol türlerinin en yaygın kullanılabileni Bisfenol A'dır. Ayrıca Amerika Birleşik Devletleri ve Avrupa Birliği'nde endokrin bozucu

etkisiyle büyük endişe uyandıran bileşenin kullanımına ilişkin bazı düzenlemeler de bulunmaktadır (USEPA, 2010; ESFA, 2015).

Hastane atıksuyundaki hormon ve endokrin bozucuların konsatrasyon aralıkları ve ortalama konsatrasyonları Tablo 4.6’da verilmiştir. En yüksek konsatrasyonun diğer bileşenlere kıyasla, ciddi bir farkla Bisfenol Aya ait olduğu görülmektedir. Literatürde, hastane atıksularının toplam Bisfenol konsantrasyonları 122-1040 ng/L arasında değişmekte olup Bisfenol A oranının %93-98 arasında olduğu vurgulanmıştır. Bu da Bisfenol Anın en yaygın kullanılan bisfenol türü olduğunu ve diğer Bisfenollerin hastanelerde kullanımının daha az olduğu vurgulanmıştır (Huang ve diğ., 2021). Çalışmamızla karşılaştırıldığında, tespit ettiğimiz en düşük Bisfenol A konsatrasyonun (2.800 ng/L) literatüre göre yüksek olduğu görülmektedir. Ayrıca, aynı çalışmada dört farklı hastaneden alınan numunede Bisfenol Anın ortalama konsantrasyonu 357 ng/L olmakla beraber, çalışmamızda ortalama konsatrasyon 8.750 ng/L olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.6: Ham hastane atıksuyunda hormon ve endokrin bozucu konsatrasyonları.

Grup	Etken Madde	Aralık (ng/L)	Ortalama Konsantrasyon (ng/L)	Standart Sapma
Hormon ve Endokrin Bozucu	Bisfenol A	2.800-14.000	8.750	4.425
	17 α -Estradiol	5-31	12	9
	17 α -Etinilestradiol	0,025-680	231	293
	17 β -Estradiol	5-70	46,3	24
	Estriol	5-2.200	1.022	756
	Estron	5-200	85	68
	Kortizon	130-4.400	1.278	2.083
	Hidrokortizon	5-320	81	123
	Prednisolon	5-450	83	166

*Numune sayısı:8.

Tran ve diğ. (2015) tarafından Fransa’da yapılan bir çalışmada, Bisfenol Anın atıksu arıtma tesislerinde ortalama konsantrasyonu 4.000 ng/L'nin üzerinde olduğu ve atıksu arıtma tesisine giren atıksuyun %40'ının hastane atıksuyundan oluştuğu belirtilmiştir. Çalışmamızda, Bisfenol Adan sonra en yüksek konsantrasyona Kortizonda (4.400 ng/L) rastlanmıştır.

Çalışmamızda Estron konsantrasyonunun 5-200 ng/L aralığında, literatürde ise 22-52 ng/L aralığında değiştiği görülmektedir (Petrovic ve diğ., 2002; Joss ve diğ., 2004; Behera ve diğ., 2011; Yu ve diğ., 2011). Atıksu arıtma tesislerinin girişlerinde 17 β -Estradiolün daha az sıklıkta tespit edildiği (Joss ve diğ., 2004; Yu ve diğ., 2011), ancak konsantrasyonların 150 ng/L (Vethaak ve diğ., 2005) ve 199 ng/L gibi yüksek olduğu belirtilmiştir (Manickum ve John, 2014). Çalışmamızda 17 β Estradiol konsantrasyonunun daha düşük olduğu ve 5-70 ng/L arasında değiştiği görülmektedir.

Vethaak ve diğ. (2005) tarafından yapılan bir çalışmada, Hollanda'daki bir atıksu arıtma tesisinde 17 α -Estradiol konsantrasyonlarının giriş suyu numunelerinde <0,7-15 ng/L aralığında olduğunu belirtilmiştir. Çalışmamızda 17 α -Estradiol konsantrasyonu 5-31 ng/L arasında değişmiştir. 17 α -Estradiol ve 17 α -Ethinilestradiol konsantrasyonlarının ise; atıksu arıtma tesisleri girişinde yüksek çeşitlilik gösterdiği vurgulanmış; (Vymazal ve diğ., 2015) Estriol konsantrasyonlarının ise 12 ile 44 ng/L arasında olduğu belirtilmiştir (Petrovic ve diğ., 2002).

İran, Kore, Belçika ve Norveç'in hastane atıksularında Estriol ve Estronun 0,1-0,9 μ g/L aralığında tespit edilmiştir (Pauwels ve diğ., 2008; Sim ve diğ., 2011). Bu veriler çalışmamızla kıyaslandığında, konsantrasyonu yüksek olan hormonlar arasındaki Estriolün 5-2200 ng/L arasında çeşitlilik gösterdiği görülmektedir.

Oliveira ve diğ. (2015) tarafından yapılan bir çalışmada, Hidrokortizon konsantrasyonu 150 ng/L, Prednisolon konsantrasyonu ise 120 ng/L olarak tespit edilmiştir. Çalışmamızla karşılaştırıldığında, Hidrokortizon ve Prednisolonun (sırasıyla 5-320 ng/L ve 5-450 ng/L) konsantrasyon aralıklarıyla uyumlu olduğu görülmüştür.

β Blokerlar, hipertansiyonu düşürmek, göğüs ağrısını hafifletmek ve kalp krizlerini önlemeye yardımcı olmak için kalp ve dolaşım sistemi üzerinde etkili olan ve tüm dünyada en çok reçete edilen ilaç grubunda yer alır. İspanya'da, 2006 yılında antihipertansif ilaçların %8,4'ü β bloker olduğu ve en çok tüketilen maddenin her 1000 kişide günde 7,63 tanımlanmış günlük doz ile Atenolol olduğu belirtilmiştir (AEMPS, 2006).

Ayrıca, hem Atenolol hem de Sotalol tüketildikten sonra %70'in üzerinde ana bileşik olarak atıldığı belirtilmiştir. Sucul ortamdaki toksisiteye bakıldığında, Propranololün zooplankton ve bentik organizmalar üzerinde olumsuz etkileri olduğu bildirilmiştir (Fent ve diğ., 2006).

Hastane atıksuyundaki β Bloker konsantrasyon aralıkları ve ortalama konsantrasyonları ise Tablo 4.7’de verilmiştir.

Tablo 4.7: Ham hastane atıksuyunda β bloker konsantrasyonları.

Grup	Aktif Madde	Arahk (ng/L)	Ortalama Konsantrasyon (ng/L)	Standart Sapma
β Bloker	Amilorit	5-20	10	6
	Atenolol	270-1.500	773	417
	Bisoprolol	22-85	53	22
	Enalapril	5-240	78	77
	Metoprolol	700-2.200	1.163	507
	Propranolol	5-260	85	91,5
	Sotalol	90-640	243	231

*Numune sayısı:8.

Çalışmamızda Metoprolol en yüksek konsantrasyon aralığında (700-2.200 ng/L) ölçülmüştür. Leiviskä ve diğ. (2022) tarafından yapılan bir çalışmada, analiz edilen β blokerler arasında Bisoprolol ve Metoprolol sıklıkla tespit edilmiştir. Atıksu arıtma tesislerinin girişinde Metoprolol konsantrasyonu ölçülmüş ve değerlerin 490-990 ng/L arasında değiştiği görülmüştür. Atenolol konsantrasyonunun, 4 farklı atıksu numunesinde 82-280 ng/L arasında değiştiği belirtilmiştir. Çalışmamızda Atenolol konsantrasyon aralığının da daha yüksek olduğu ve 270-1.500 ng/L aralığında değiştiği görülmektedir. Sotalol konsantrasyonu ise atıksu arıtma tesislerinin girişinde 36-110 ng/L aralığında tespit edilmiştir. Çalışmamızda ölçülen Sotalol konsantrasyonun da, Metoprolol ve Atenolol konsantrasyonları gibi çok daha yüksek (90-640 ng/L) olduğu görülmüştür.

Bijlsma ve diğ. (2021) tarafından atıksu arıtma tesisleri giriş konsantrasyonlarının incelendiği bir çalışmada, Enalapril konsantrasyonunun ortalama 40 ng/L olduğu, Metoprolol konsantrasyonunun ise ölçülemediği belirtilmiştir. Çalışmamızda ise Enalapril konsantrasyonunun ortalama 78 ng/L olarak ölçüldüğü ve Metoprolol konsantrasyonunun ise hastane atıksuyunda β bloker konsantrasyonları içinde en yüksek olduğu görülmüştür. Ayrıca; İspanya (Gómez ve diğ., 2006), Tayvan (Lin ve diğ., 2008; Lin ve Tsai, 2009), Norveç (Langford ve Thomas, 2009), İtalya (Verlicchi ve diğ., 2012b), Fransa (Perrodin ve diğ., 2013), Portekiz (Santos ve diğ., 2013) gibi ülkelerde β Bloker konsantrasyonları incelenmiş ve hakim

bileşimin Atenolol olduğu ifade edilmiştir. İtalya’da yapılan bir çalışmada, Atenolol ve Sotalolün günde yatak başına $7,3 \times 10^6$ ng tüketildiği belirtilmiştir (Verlicchi ve diğ., 2012b).

Mendoza ve diğ. (2015) tarafından hastane atıksuyu kullanılarak yapılan bir çalışmada, en yüksek konsantrasyonun 1.361 ng/L ile Atenolol olduğu ve en düşük konsantrasyonun 46 ng/L ile Metoprolol olduğu belirtilmiştir. Çalışmamızda ise, en yüksek ortalama konsantrasyonun Metoprolol (1.163 ng/L), en düşük ortalama konsantrasyonun ise Amilorite (10 ng/L) tespit edildiği görülmüştür. Atenolol ise en yüksek ikinci konsantrasyon olarak ölçülmüştür.

Sitostatik grubu, kanser hastalığının tedavisinde uygulanan kemoterapi işlemiyle vücuda alınan ilaç aktif maddelerini oluşturur. Kanser vakaları önemli ölçüde artış gösterdiğinden, sitostatik ilaçlara olan talebin önümüzdeki 10 yıl içinde iki katından fazla artması beklenmektedir (Ribes ve diğ., 2008; Nussbaumer ve diğ., 2011). Sitostatik maddeler; sitotoksik, genotoksik, mutajenik, kanserojen veya teratojenik etkiler göstermektedir (Kümmerer ve diğ., 2000). Bazı araştırmalar, sitostatik maddelerin hastane atıksularının genotoksitesinin dolaylı bir belirtici olduğunu göstermektedir (Giuliani ve diğ., 1996; Jolibois ve diğ., 2003; Ferk ve diğ., 2009). Hastane atıksuları kanalizasyon sistemine deşarj edilmeden önce, çoğunlukla ayrı bir ön arıtma işlemi uygulanmamakta ve hastanelerin onkoloji servislerinin sitostatik maddelerin ana yayılım kaynağı olacağı ifade edilmektedir. (Santos ve diğ., 2013; Zhang ve diğ., 2013). Ayrıca, onkoloji servislerinde kemoterapi alan hastaların yaklaşık %75’i evlerine gitmekte ve uygulanan ilaçların önemli miktarları kanalizasyon vasıtasıyla kentsel atıksu arıtma tesislerine ulaşmaktadır (Kosjek ve Heath, 2011).

Bu bileşiklerin ve/veya metabolitlerinin ve transformasyon ürünlerinin, alıcı su ortamındaki varlığının insanlar ve canlı organizmalar üzerinde olumsuz sonuçları olacağı düşünülmektedir (Johnson ve diğ., 2008). Buerge ve diğ. (2006) tarafından, İsviçre’de bulunan göl ve nehirlerde 0,05-0,17 ng/L arasında değişen seviyelerde sitostatik maddeler tespit edilmiştir.

Hastane atıksuyundaki Sitostatik ilaç aktif madde konsantrasyon aralıkları ve ortalama konsantrasyonları ise Tablo 4.8’de verilmiştir. En düşük konsantrasyon aralıkları Bikalutamid ve Tamoksifende görülmüş ve sırasıyla 10-67 ng/L ve 5-68 ng/L olarak tespit edilmiştir. En yüksek ortalama konsantrasyonlar İfosfamid ve Siklofosfamitte görülmüş ve sırasıyla 1.399 ng/L ve 2.060 ng/L olarak ölçülmüştür.

Tablo 4.8: Ham hastane atıksuyunda sitostatik ilaç aktif madde konsantrasyonları.

Grup	Aktif Madde	Arahık (ng/L)	Ortalama Konsantrasyon (ng/L)	Standart Sapma
Sitostatik İlaç Aktif Madde	Bikalutamid	10-67	32	28
	Kapesitabin	5-280	47	103
	Siklofosfamid	170-5.700	1.399	1.958
	İfosfamid	110-10.000	2.060	3.591
	Tamoksifen	5-68	19	25

*Numune sayısı:8.

Siklofosfamid ve İfosfamid atıksularda da, µg/L ile ng/L arasında değişen konsantrasyonlarda tespit edilebilmektedir (Steger-Hartmann ve diğ., 1996; Castiglioni ve diğ., 2005; Buerge ve diğ., 2006; Yin ve diğ., 2010; Gómez-Canela ve diğ., 2012; Ferrando-Climent ve diğ., 2013; Gómez-Canela ve diğ., 2014). İspanya’da bir atıksu arıtma tesisinde Siklofosfamite rastlanmazken; Kapesitabin konsantrasyonunun 8,2-27 ng/L arasında değiştiği belirtilmiştir (Negreira ve diğ., 2013a).

En sık rastlanan sitostatik aktif maddeleri Siklofosfamid ve İfosfamid olmakla birlikte; Almanya’da bulunan bir hastanede 7-146 ng/L (Steger-Hartmann ve diğ., 1996), Portekiz’deki bir hastanede ise 43-201 ng/L arasında değişen konsantrasyonlarda Siklofosfamid ve İfosfamid bulunmuştur (Ferrando-Climent ve diğ., 2013). Yin ve diğ., (2010) tarafından Pekin’de Siklofosfamid ve İfosfamid konsantrasyonları 6-2.000 ng/L aralığında tespit edilmiştir. İspanya’da yapılan bir çalışmada ise; İfosfamid konsantrasyonu 86.200 ng/L’ye kadar ölçülmüştür (Gómez-Canela ve diğ., 2014). Çalışmamızda ise, İfosfamidin ölçülen en düşük ve en yüksek konsantrasyonu 110-10.000 ng/L arasında değiştiği görülmüş ve İspanya’da ölçülen konsantrasyonun çalışmamızdakine oranla daha yüksek olduğu dikkat çekmiştir.

Psikiyatrik aktif maddeler arasında yer alan antipsikotikler, dünyada 21 milyondan fazla insanı etkileyen ve en yaygın ikinci akıl hastalığı olan şizofreni ve bipolar bozukluk ile; şiddetli depresyon, otizm ve akut anksiyete tedavisinde de kullanılmaktadır (López García ve diğ., 2017; Trawiński ve Skibiński, 2017). 2000 yılından bu yana antidepresan kullanımı, Türkiye’nin de içinde olduğu OECD ülkelerinde önemli ölçüde artış göstermiştir. Ülkeler arasında, depresyonun ilaç tedavisine yönelik yaklaşımları farklılık göstermekte ve her ülkede psikiyatristler arasında reçete yazma davranışlarında büyük farklılıklar bulunmaktadır. Daha

yüksek ilaç dozları ve tedavi süreleri, ülkeler arasında antidepresan tüketimindeki genel artışa katkıda bulunan faktörlerden bazılarıdır. Ayrıca, antidepresan kullanımındaki artışın, ekonomik krizin yarattığı kaygıyla da bağlantılı olabileceği düşünülmektedir. Portekiz ve İspanya'da antidepresan tüketiminin 2007 ile 2011 yılları arasında %20'den fazla artış göstererek, her iki ülkede de OECD ülkeleri ortalamasından daha yüksek miktarda antidepresan kullanımı tespit edilmiştir (OECD, 2013).

Hastane atıksuyundaki psikiyatrik aktif madde konsantrasyon aralıkları ve ortalama konsantrasyonları ise Tablo 4.9'da verilmiştir. Psikiyatrik ilaçlar arasında en yüksek konsantrasyon Karbamazepinde 1.205 ng/L olarak bulunmuştur. Tayvan, İtalya, Brezilya ve Fransa'da hastane atıksularında psikiyatrik maddelerin araştırıldığı çalışmalarda, en yüksek konsantrasyona Karbamazepinde rastlandığı belirtilmiştir (Gómez ve diğ., 2006; Lin ve diğ., 2008; Verlicchi ve diğ., 2012b; Almeida ve diğ., 2013; Perrodin ve diğ., 2013; Santos ve diğ., 2013). Atıksuda en yüksek ortalama ikinci konsantrasyon, Venlafaksinde bulunmuştur. Ortalama konsantrasyonu en düşük olan bileşik, Karbamazepinin metaboliti olan 10,11-dihidrokarbamazepin de (14 ± 16) tespit edilmiştir.

Tablo 4.9: Hastane atıksuyunda psikiyatrik aktif madde konsantrasyonları.

Grup	Aktif Madde	Aralık (ng/L)	Ortalama Konsantrasyon (ng/L)	Standart Sapma
Psikiyatrik Aktif Madde	Karbamazepin	540-2.500	1.205	637
	10,11-dihidrokarbamazepin	5-45	14	16
	Sitalopram	5-200	123	64
	Venlafaksin	5-380	234	118
	Mirtazapin	15-790	180	341

*Numune sayısı:8.

İtalya ve Portekiz'de yapılan çalışmalarda, kronik hastalıkların (belirli tipte nöbetler, trigeminal nevralji, mani ve depresyon epizodları) tedavisinde kullanılan Karbamazepinin (Mohapatra ve diğ., 2014) hastanede günde yatak başına 0,65-0,8 mg arasında tüketildiği belirtilmiştir (Verlicchi ve diğ., 2012b; Almeida ve diğ., 2013; Santos ve diğ., 2013). Atıksu arıtma tesislerinin girişinde, Karbamazepin konsantrasyonu ortalama 460 ng/L olarak ölçülmüş ve Karbamazepinin minimum ve maksimum konsantrasyonları 210 ve 710 ng/L olarak bulunmuştur (Golovko ve diğ., 2014). Çalışmamızda ise, Karbamazepin konsantrasyonunun

ortalama 1205 ng/L; minimum ve maksimum konsantrasyonlarının ise, 540 ng/L ve 2.500 ng/L olduğu tespit edilmiştir. Atıksu arıtma tesisi girişinden alınan 7 farklı numunede ortalama Karbamazepin konsantrasyonunun 221 ng/L olduğu ifade edilmiştir (Leiviskä ve diğ., 2022). Thiebault ve diğ. (2017) tarafından yapılan başka bir çalışmada ise, atıksu arıtma tesisine gelen 13 farklı numunede ortalama Karbamazepin konsantrasyonu 215 ng/L olarak bulunmuştur.

Yuan ve diğ. (2013) tarafından psikiyatri hastanesinden alınan beş farklı numunede Sitalopram konsantrasyonu 67 ng/L (± 5), Karbamazepin konsantrasyonu ise 88 ng/L (± 16) olarak ölçülmüştür. Çalışmamızda ölçülen Karbamazepin ve Sitalopram konsantrasyonunun çok daha yüksek olduğu görülmüş ve Sitalopram ortalama konsantrasyonu 122,57 ng/L olarak tayin edilmiştir.

Pestisitler; sanayi, tıp ve tarım gibi günlük yaşamının birçok alanında son yıllarda yoğun olarak kullanılan bileşiklerin başında gelmektedir. Konvansiyonel atıksu arıtma tesisleriyle etkin şekilde giderilemediklerinden çevrede artan konsantrasyonlarda bulunabilmektedir. İçme suyunda bile tespit edilebilen pestisitler, fizikokimyasal özelliklerinden dolayı konvansiyonel yöntemlerle giderilememektedir (Snyder, 2008). Pestisitler çok düşük konsantrasyonlarda bile, yüzey ve yeraltı suları ile içme suyu kaynakları için tehlike oluşturabilmektedir. Farklı konsantrasyonlardaki pestisitlerin belirli organizmalar üzerindeki zararlı etkilerini değerlendiren çalışmalar mevcuttur (Verlicchi ve diğ., 2014; Wang ve Wang, 2016). Birçok farklı çalışmadan elde edilen verilerle pestisitlerin, yüzeysel sularda ve yeraltı sularında ng/L-mg/L; sediment ve toprakta mg/kg arasında değişen konsantrasyonlarda ölçülebildiği belirtilmiştir (Wu ve diğ., 2015; Roberts ve diğ., 2016; Wang ve Wang, 2016). Pestisitlerin kontrolsüz kullanımıyla sucul çevrede de tespit edilebilmesi ve kirliliğin antropojenik kaynaklı olması, su kıtlığı açısından en büyük sorunu oluşturmaktadır. Bu nedenle pestisitler, DSÖ ve Birleşmiş Milletler tarafından, içme suyu kalitesi öncelikler listesinin en başına alınmıştır (DSÖ, 2013; İstatistikler). Klimbazol; losyonlar, şampuanlar ve saç kremleri gibi kişisel bakım ürünlerinde kepek önleyici aktif bileşen olarak kullanılan bir mantar ilacıdır (Adamus ve diğ., 2017). Çin'de Klimbazol kullanımının yılda yaklaşık 345 ton olduğu belirtilmiştir. Arıttımdan sonra ise, yaklaşık %93'ü sucul çevrede, %7'si ise toprakta olmak üzere, çevrede yaklaşık 245 ton pestisit kalıntısına rastlanmaktadır. Ayrıca, Çin'deki Pearl ve Yangtze Nehirlerinde, balıkların kas ve karaciğer dokularında (> %50) yüksek oranda Klimbazol olduğu belirtilmiştir (Yao ve diğ., 2018).

Hastane atıksuyundaki pestisit konsantrasyon aralıkları ve ortalama konsantrasyonları ise Tablo 4.10'da verilmiştir. Ortalama konsantrasyonu en yüksek olan pestisit Klimbazol olmuş ve 247 ng/L olarak ölçülmüştür. En düşük ortalama konsantrasyonlar ise, Terbutrin ve Metkonazolde görülmüştür. Çin'de bulunan nehirlerde yüksek düzeyde Klimbazol (0,20-367 ng/L) tespit edilmiştir (Zhang ve diğ., 2015). Çalışmamızdaki tespit edilen Klimbazol konsantrasyon aralığının ise, 5-450 ng/L olduğu görülmektedir.

Tablo 4.10: Ham hastane atıksuyunda pestisit konsantrasyonları.

Grup	Etken Madde	Aralık (ng/L)	Ortalama Konsantrasyon (ng/L)	Standart Sapma
Pestisit	Klimbazol	5-450	247	160,2
	Diuron	5-200	39	71,2
	İsoprotron	5-25	11	7,3
	Terbutrin	5-15	7,8	4
	Kinoksifen	5-65	23	22
	Metkonazol	5-17	10	5

*Numune sayısı:8.

Benzotriazoller, bulaşık makinesi deterjanlarında, buz çözücü/buzlanma önleyici sıvılarda, korozyon önleyicilerde, herbisitler, algisitler, fungusitlerde ve kemoterapötiklerde kullanılmaktadır. (De Wever ve Verachtert, 1997; Cornell ve diğ., 2000; Céspedes ve diğ., 2006; Jia ve diğ., 2007; Farré ve diğ., 2008; Choro ve diğ., 2009; Van Leerdam ve diğ., 2009; Vigan, 2011; Liu ve diğ., 2012). Ayrıca, ultraviyole filtrelerde, UV-A ve UV-B (280-400 nm) olarak adlandırılan iki tür zararlı UV ışınına maruziyet sonucunda cilt kanseri riskini azaltmak için güneş kremleri ve cilt bakım ürünleri gibi kozmetik ürünlerde de yaygın olarak kullanılmaktadır (Balmer ve diğ., 2005; Diaz-Cruz ve diğ., 2008). Atıksu arıtma tesislerinde bu bileşikler etkin şekilde giderilemediğinden atıksu ve diğer alıcı su kütlelerinde Benzotriazollere rastlanmaktadır (Asimakopoulou ve diğ., 2013).

Hastane atıksuyundaki benzotriazol konsantrasyon aralıkları ve ortalama konsantrasyonları Tablo 4.11'de verilmiştir.

Tablo 4.11: Ham hastane atıksuyunda benzotriazol konsantrasyonları.

Grup	Etken Madde	Aralık (ng/L)	Ortalama Konsantrasyon (ng/L)	Standart Sapma
Benzotriazol	1H-Benzotriazol	6.200-26.000	17171	6812
	4, 5 metil benzotriazol	30-2600	730	856
	Dimetil benzotriazol	10-1300	381	465

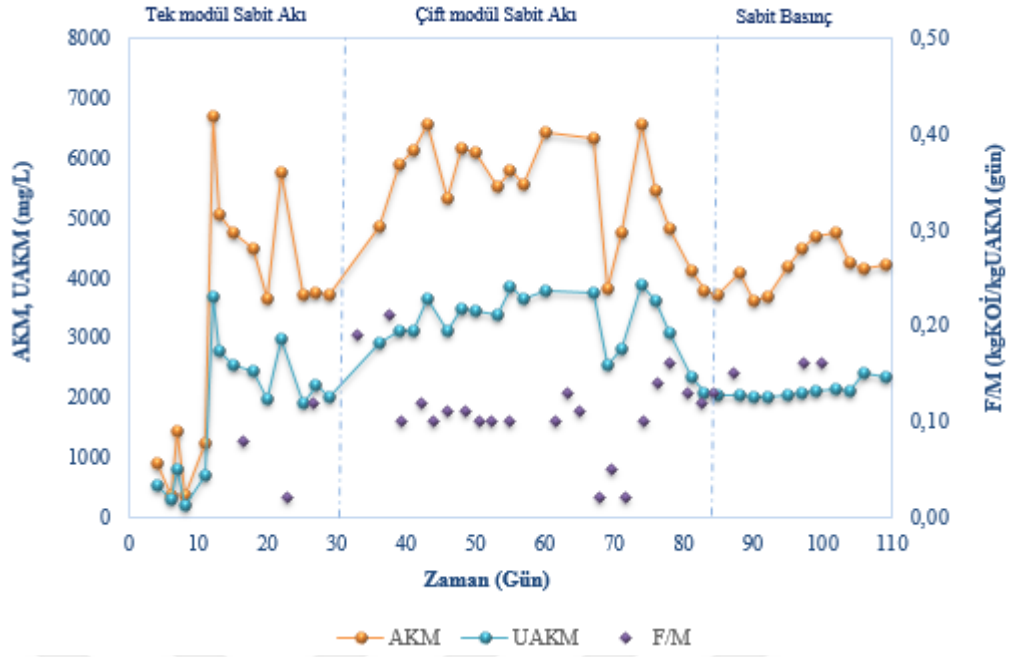
*Numune sayısı:8.

En yüksek konsantrasyon 1H-Benzotriazolde 6.200-26.000 ng/L aralığında tespit edilmiştir. Asimakopoulos ve diğ. (2013) tarafından yapılan bir çalışmada, atıksu arıtma tesisi girişinde 1H-Benzotriazol konsantrasyonu 154-587 ng/L olarak ölçülmüştür. Tespit edilen en düşük konsantrasyona ise, Dimetil benzotriazolde rastlanmıştır. Çalışmamızda hastane atıksuyunda ölçülen yüksek Benzotriazol konsantrasyonlarının, yemekhanede kullanılan bulaşık makinesi deterjanlarından, kanser hastalarının tedavisinde kullanılan antitümör ilaçlarından ve sterilizasyon sırasında kullanılan; içeriğinde korozyon önleyici madde olan kimyasallardan kaynaklandığı düşünülmektedir (Kowalska ve diğ., 2019).

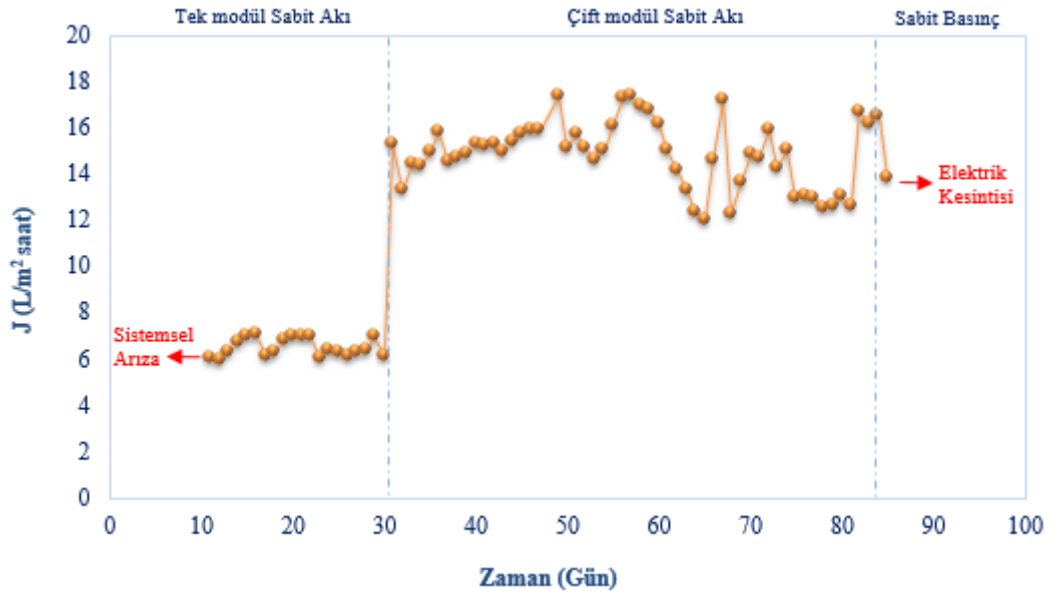
4.3. Hastane Atıksularının MBR Sisteminde Arıtımı

4.3.1. İşletmeye Alma

Şekil 4.6'da aklımasyon aşamasında reaktördeki biyokütle ve F/M oranının zamana göre değişimi verilmiştir. İlk 30 gün süren periyot boyunca sistem sabit akıda ve tek modülle işletilmiş, 30. gün ve 85. gün arasında, çift modül takılarak sabit akıda işletmeye devam edilmiştir. Debimetrede oluşan arıza nedeniyle, 85. günden sonra 109. günün sonuna kadar sistem sabit basınçla işletilmiştir. Difüzörde zaman zaman meydana gelen tıkanmalar sebebiyle tam karışım olmayıp çamur çökmektedir. Sisteme 10. günde 1 litre çamur ilave edilerek, difüzör değiştirilip tam karışım sağlandığından AKM ve UAKM miktarında 10.günden sonra ciddi bir artış görülmüştür.

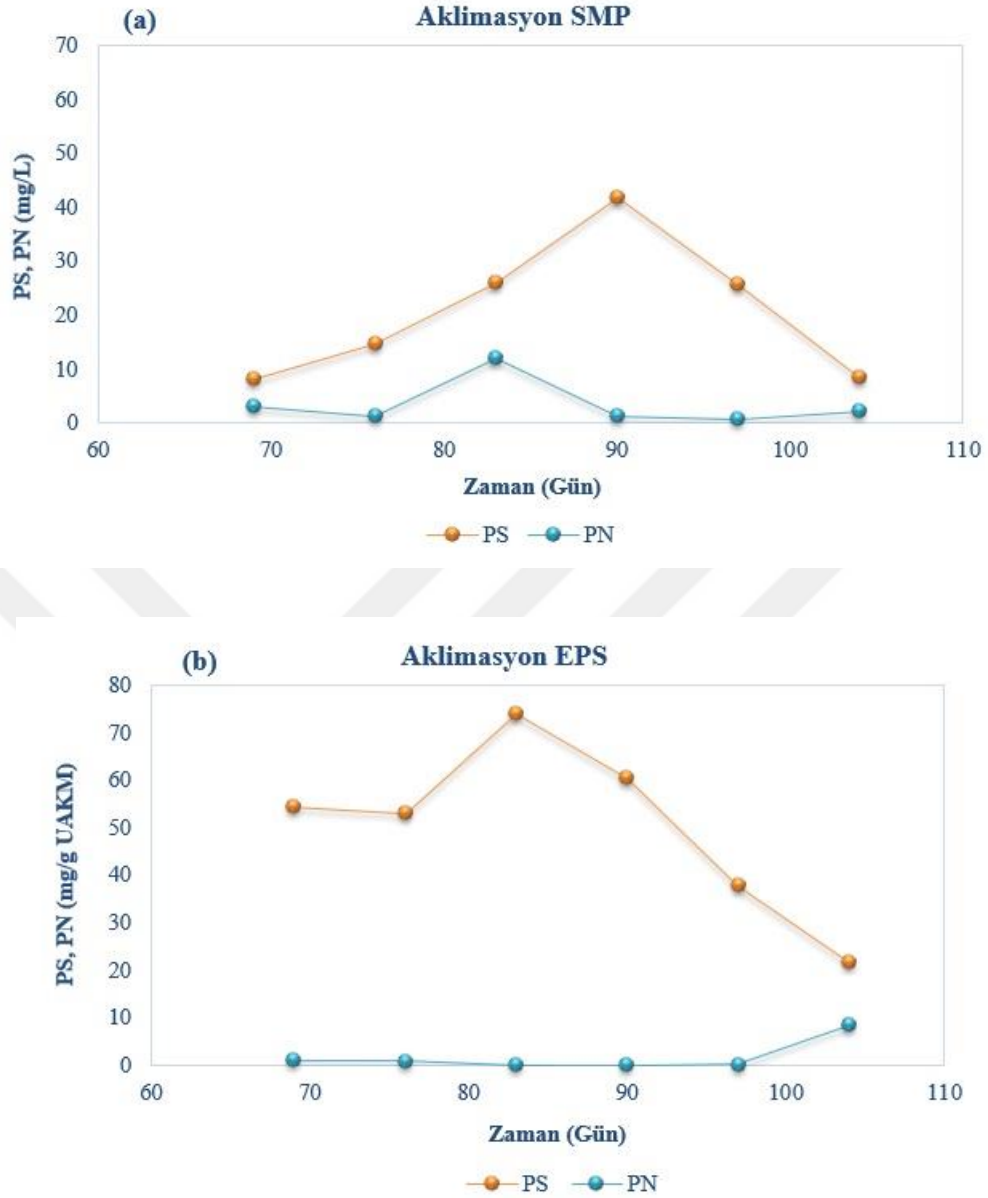


Şekil 4.6 Aklımasyon aşamasında reaktördeki biyokütlenin ve F/M oranının zamana göre değişimi.



Şekil 4.7: Aklımasyon aşamasında akı grafiği.

Şekil 4.7’de sistemde aklımasyon aşamasındaki akı değişimi ve Şekil 4.8 (a) ve (b)’de SMP ve EPS’deki karbonhidrat (PS) ve protein (PN)’nin zamana göre değişimi verilmiştir.

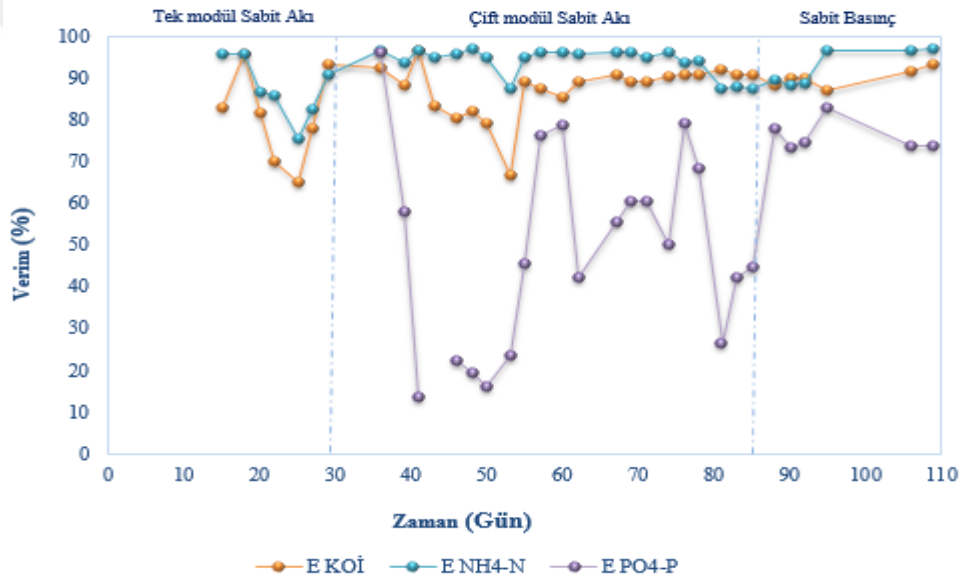


Şekil 4.8: Aklımasyon aşamasında reaktörde ölçülen (a) SMP ve (b) EPS’de PS ve PN değişimi.

Aklımasyon aşaması 109 gün sürmüş ve hastane atıksuyuna aklime olmuş bir çamur elde edilmiştir. Aklımasyon aşamasının sonunda çamurun AKM konsantrasyonunun 4500 mgAKM/L ve UAKM/AKM oranının da %55 olduğu bulunmuştur. Aklımasyon süreci boyunca sistemde debimetre arızası, membran tıkanması, modül değişimi ve difüzörlerin tıkanması gibi problemler nedeniyle UAKM/AKM oranı önemli ölçüde arttırılamamıştır. Aklımasyon aşamasında EPS’deki PS ve PN konsantrasyonları sırasıyla; 22-75 mg/g UAKM ve 0,1-8 mg/g UAKM arasında değişmiştir. SMP’deki PS ve PN konsantrasyonları ise sırasıyla; 8-40 mg/L ve 1-12 mg/L arasında değişmiştir. SMP ve EPS, MBR’lerde ana kirletici olarak kabul edilmekte, mikroorganizmaların metabolik aktiviteleri nedeniyle oluşan ve

mikroorganizmalardan salınan çeşitli organik bileşikler olarak tanımlanmaktadır (Barker ve diğ., 1999; Kimura ve diğ., 2009).

Şekil 4.9’da aklımasyon aşamasındaki KOİ, NH₄-N ve PO₄-P giderim verimleri verilmiştir. Aklımasyon aşamasında elde edilen ortalama KOİ, NH₄-N ve PO₄-P giderim verimleri sırasıyla; %90 (±1), %93 (±4) ve %62 (±17) olarak bulunmuştur. Giriş TP konsantrasyonlarının salınım göstermesi ve PO₄-P gideriminin sadece biyoasimilasyonla gerçekleşmesi nedeniyle, 20 gün çamur yaşında işletilen sistemde PO₄-P giderim verimi düşük kalmıştır. Sistem yalnızca havalandırma modunda çalıştığından denitrifikasyon ve biyolojik aşırı fosfor giderimi gerçekleşmemektedir. Aklımasyon aşamasının sonunda ise, çıkış NO₃-N konsantrasyonu yükselerek 30 mg NO₃-N/L’ye ulaşmış olup, çamurun nitrifikasyon kapasitesi gelişmiştir.



Şekil 4.9: Aklımasyon aşamasında KOİ, NH₄-N ve PO₄-P giderim verimleri.

4.3.2. Arıtılabilirlik Çalışmaları

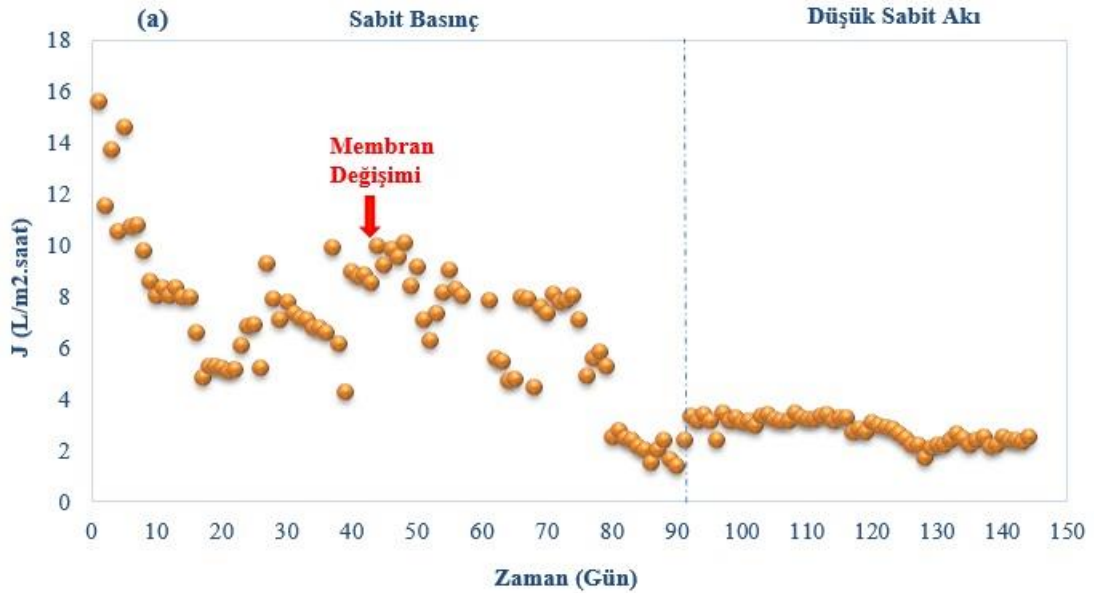
Arıtılabilirlik çalışmalarında, hastane atıksuyuna alıştırılmış biyokütle kullanılarak, TAK ilavesiz MBR (R1) ve TAK ilaveli MBR (R2) olarak işletmeye alınmıştır. Arıtılabilirlik çalışmalarında çamur yaşı 10 gün, 30 gün ve 60 gün olarak belirlenmiştir. Reaktörler, 10 gün çamur yaşında sabit basınç (91 gün), düşük sabit akı (52 gün) ve yüksek akı (184 gün) olmak üzere üç aşamada toplamda 327 gün; yüksek akı değerlerinde çamur yaşı 30 günde 197 gün ve çamur yaşı 60 günde 258 gün işletilmiştir.

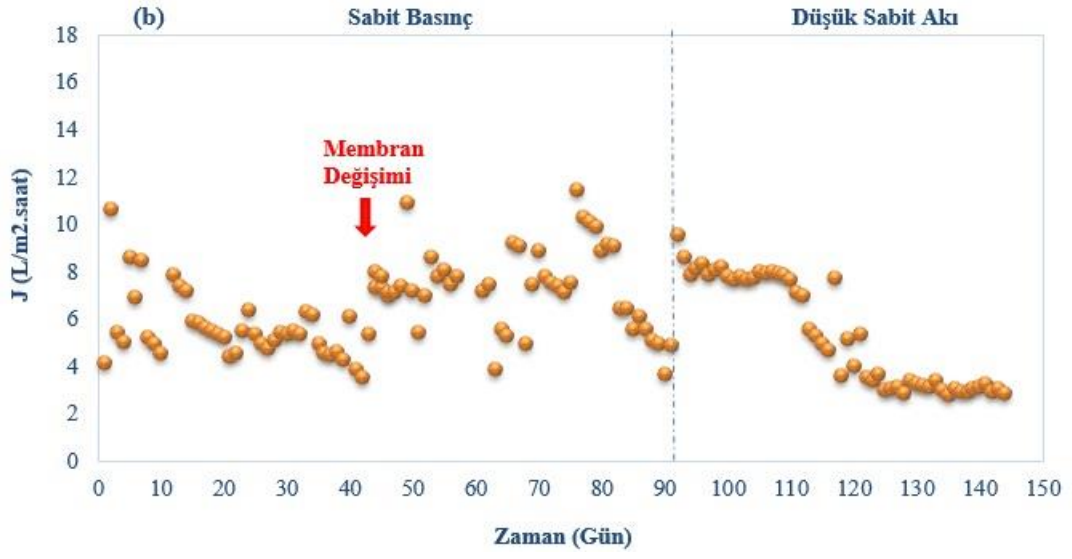
4.3.2.1. Çamur Yaşı 10 Günde Sabit Basınç ve Düşük Akıda TAK İlavesiz ve TAK İlaveli MBR Sistemleri

Şekil 4.10'da R1 ve R2'de sabit basınç ve düşük sabit akıda akı-zaman grafiği verilmiştir. Sistemin sabit basınç ve düşük sabit akıda işletildiği süre boyunca reaktörlerde meydana gelen AKM, UAKM ve OLR'deki değişim Şekil 4.11'de verilmiştir.

Membranda meydana gelen kirlenme sebebiyle, R1 ve R2'de akı değerlerinde azalma meydana gelmiştir. İlk 45 günlük periyotta, R1 ve R2'de akı değerleri sırasıyla; 8 L/m².saat ($\pm 2,5$) ve 6 L/m².saat ($\pm 1,8$) olarak tespit edilmiştir. Sistem 45. günden sonra, yeni membranlar takılarak sabit basınç değerlerinde işletilmiştir. 92. güne kadar akı R2'de daha fazla salınım göstermiş ve R1 ve R2'de akı sırasıyla 6 L/m².saat (± 3) ve 7 L/m².saat (± 2) olarak bulunmuştur. Reaktörler, düşük sabit akıda ise, 53 gün boyunca yaklaşık 3-5 L/m².saat ve çamur yaşı 10 gün'de işletilmişlerdir.

Sistem düşük sabit akı periyodunda da, membranda meydana gelen kirlenmeye bağlı olarak akıda salınımlar gözlenmiştir. Akıda meydana gelen salınımlara bağlı olarak OLR değerinde de değişim gözlenmiştir. İşletme süresince OLR yaklaşık 0,2 ($\pm 0,1$) kgKOİ/m³.gün olarak bulunmuştur. R2'de de akıda meydana gelen salınımlara bağlı olarak OLR değerinde değişim gözlenmiştir (0,4 ($\pm 0,2$) kgKOİ/m³.gün).





Şekil 4.10: R1 (a) ve R2 (b)'de sabit basınç ve düşük sabit akıda akı-zaman grafiği.





Şekil 4.11: Sabit basınç ve düşük sabit akıda işletilen (a) R1 ve (b) R2’de AKM, UAKM ve OLR’nin zamana göre değişimi.

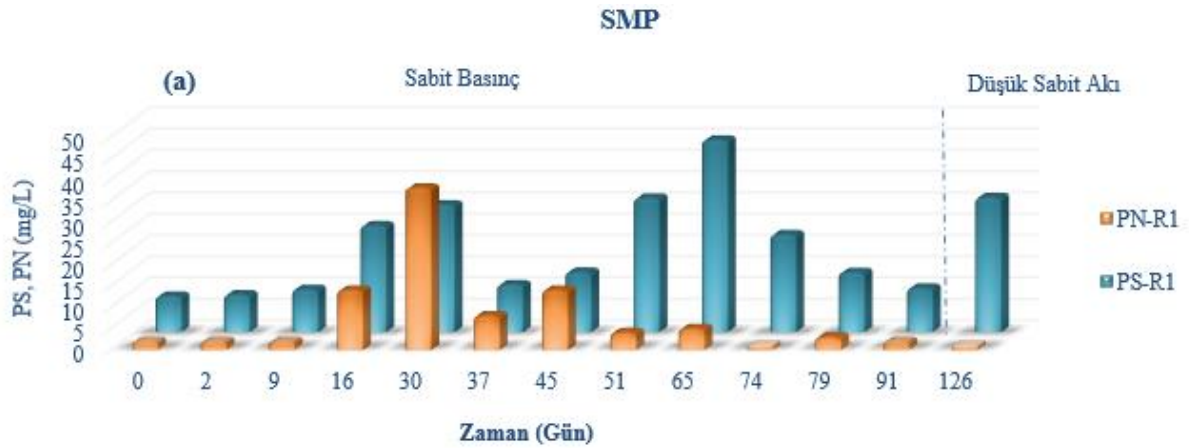
Ataköy İleri Biyolojik Atıksu Arıtma Tesisinin geri devir hattından alınan çamurun AKM ve UAKM konsantrasyonları sırasıyla; 9280 mg/L ve 4880 mg/L’dir. R1’de ilk 14 gün AKM’de artış meydana gelmiş ve sonrasında sistem kararlı hale ulaşmıştır. AKM ve UAKM konsantrasyonları sırasıyla; 1558 (± 705) mg/L ve 960 (± 355) mg/L olarak tespit edilmiştir. İşletme sonunda ise, UAKM/AKM oranı %71 olarak bulunmuştur.

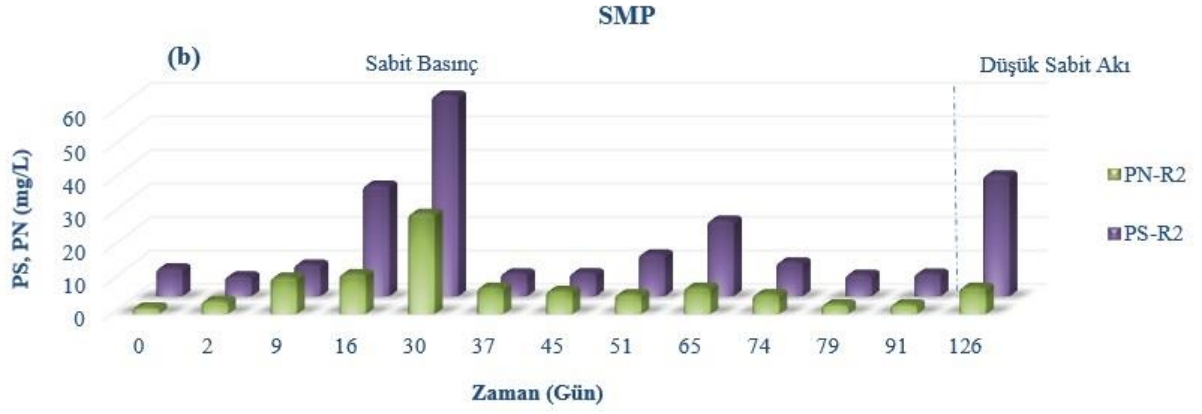
MBR’lerde karıştırma ve havalandırma difüzörlerle sağlanmaktadır. R2’de oluşan AKM salınımları difüzörlerden kaynaklanmaktadır. Difüzörlerde meydana gelen tıkanmadan dolayı, sistem zaman zaman etkin şekilde havalandırılmamış, eklenen TAK ve biyokütle reaktörün tabanına ve duvarına yapışmıştır. Bu nedenle, AKM’de salınımlar gözlenmiştir. R2 işletmeye alındığında 4640 mg/L AKM aşırı çamurundan ve 3000 mg/L TAK olmak üzere 7640 mg/L AKM konsantrasyonu ile başlanmış fakat difüzörlerde oluşan tıkanmadan dolayı daha düşük AKM konsantrasyonu tespit edilmiştir. İşletme süresince AKM ve UAKM konsantrasyonları sırasıyla, 4117 (± 2329) mg/L ve 3300 (± 1949) mg/L olarak bulunmuştur. İşletme sonunda UAKM/AKM oranı %81 olarak tespit edilmiştir. R2’ye eklenen 3 g/L TAK ilavesinin AKM ve UAKM’ye katkısı sırasıyla 3 g/L ve 2,25 g/L’dir. R2’de TAK etkisi göz ardı edildiğinde, sistemdeki biyokütle miktarının R1’e göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu nedenle, atıksuda inhibitör/toksik madde varlığında TAK ilavesinin bu maddeleri adsorbe ederek inhibisyon etkisinin azalarak biyokütle artışında olumlu etkiye sahip olduğu söylenebilir.

Düşük sabit akıda R1’de AKM ve UAKM’de zamanla artış meydana geldiği söylenebilir. İşletme süresince AKM 933 (± 166) mg/L ve UAKM 596 (± 110) mg/L olarak elde edilmiştir. İşletme sonunda UAKM/AKM oranı %61 olarak bulunmuştur. R2’de ise AKM ve UAKM’de ilk 8 gün azalma gözlenmiştir. İşletmenin geri kalan kalan zamanında ise salınımlar olsa da AKM ve UAKM’de artış gözlenmiştir. İşletme süresince AKM 5530 (± 667) mg/L ve UAKM 4465 (± 577) mg/L olarak elde edilmiştir. İşletme sonunda UAKM/AKM oranı %82 olarak bulunmuştur. TAK ilavesinin AKM ve UAKM’ye katkısı göz önüne alındığında, sistemdeki biyokütlenin miktarı R1’e göre daha fazladır.

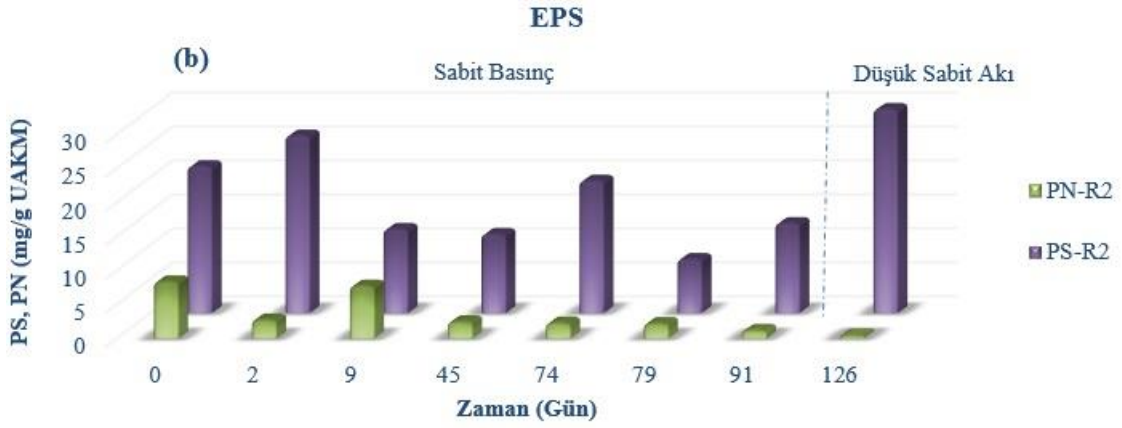
Düşük akı (3 L/m².saat) ve 10 gün çamur yaşında işletilen R1 ve R2 sistemlerine ait sonuçlar değerlendirildiğinde, akı değerinin arttırılmasına karar verilmiştir. Akının 3-10 L/m².saat aralığında değişim gösterdiği sabit basınçta işletilen R1’de, AKM ve UAKM değerleri 1558 (± 705) mg/L ve 960 (± 355) mg/L arasında değişim göstermiştir. 3 L/m².saat sabit akıda işletilen R1’de ise, AKM ve UAKM sırasıyla 933 (± 166) mg/L ve UAKM 596 (± 110) mg/L’dir. Sabit basınç ve sabit akı altında işletilen reaktörlerde AKM ve UAKM değerleri göz önüne alındığında, akı değerinin önemli bir etkiye sahip olduğu söylenebilir. Sabit basınç ve düşük sabit akıda işletilen R2’de ise UAKM/AKM oranı birbirine yakın değerlerde (%81-82) bulunmuş, akı değeri biyokütle miktarını çok fazla etkilememiştir.

Şekil 4.12’de sabit basınç ve düşük sabit akıda işletilen R1 (a) ve R2 (b)’de SMP’de ölçülen PN ve PS değişimi; Şekil 4.13’te ise, sabit basınç ve düşük sabit akıda işletilen R1 (a) ve R2 (b)’de EPS’de ölçülen PN ve PS değişimi verilmiştir.

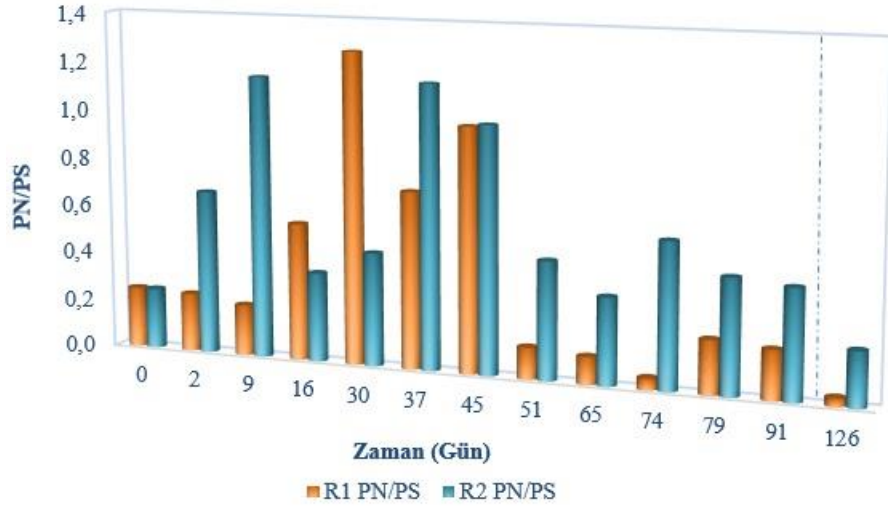




Şekil 4.12: Sabit basınç ve düşük sabit akıda işletilen R1 (a) ve R2 (b)'de SMP'de ölçülen PN ve PS değişimi.



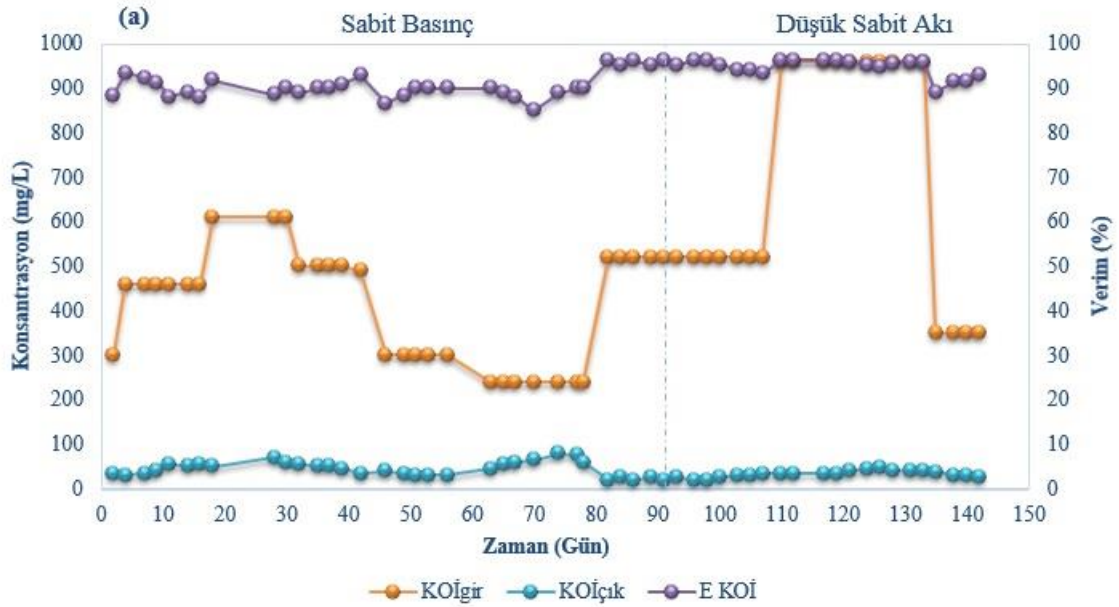
Şekil 4.13: Sabit basınç ve düşük sabit akıda işletilen R1 (a) ve R2 (b)'de EPS'de ölçülen PN ve PS değişimi.

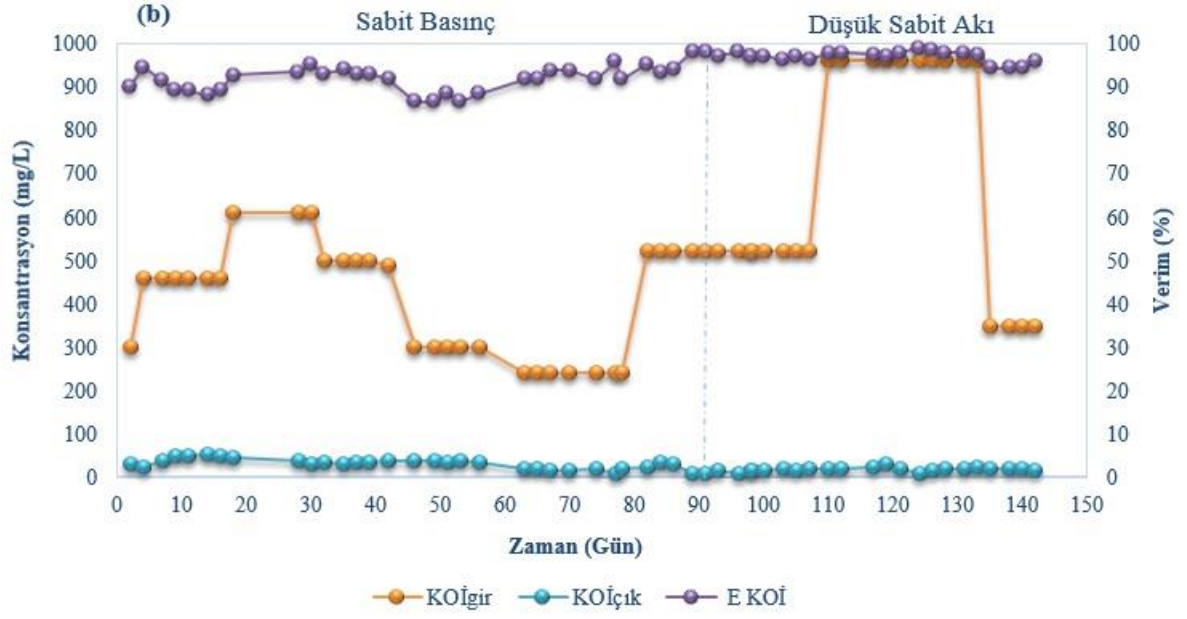


Şekil 4.14: Sabit basınç ve düşük sabit akıda işletilen R1 ve R2’de SMP’de ölçülen PN/PS oranı.

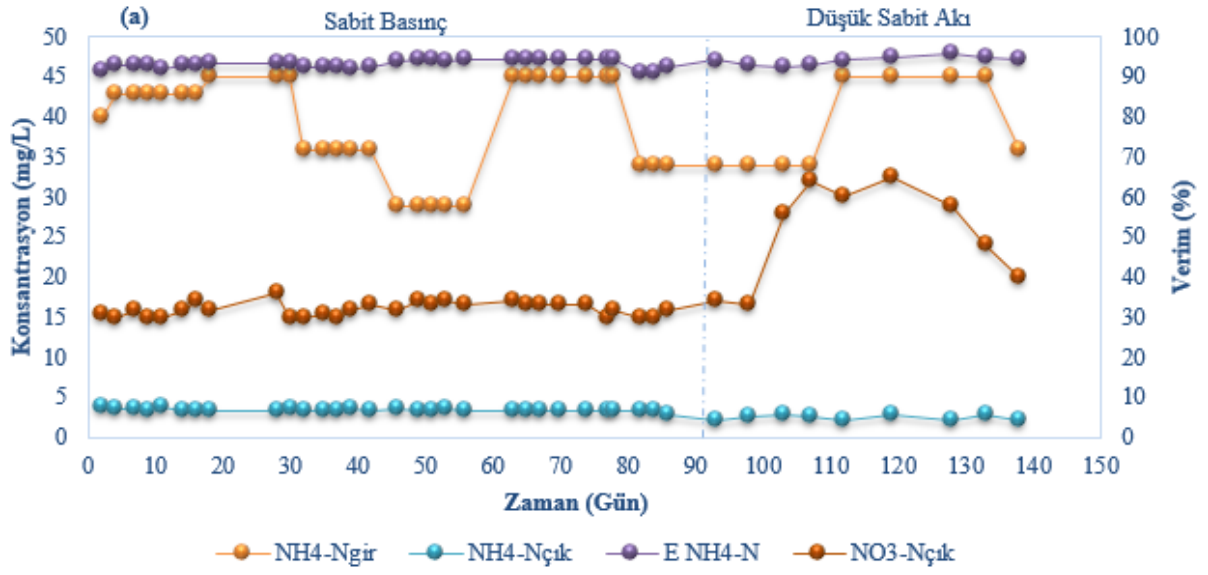
R1’de 45 günlük işletme süresince SMP’deki PS ve PN değerleri sırasıyla, 8,5-30 mg/L ve 2-38 mg/L arasında değişmiştir. R2’de ise PS ve PN değerleri sırasıyla, 7-65 mg/L ve 2-30 mg/L’dir. 45. günden sonra R1’de PS 10-45 mg/L aralığında ve PN ise 1-14 mg/L aralığında bulunmuştur. R2’de ise PS 6-22 mg/L ve PN 3-8 mg/L olarak bulunmuştur. 45. günden son güne kadar R1 ve R2’de PN’ye oranla PS daha fazla salınım göstermiştir. Sabit basınç ve düşük sabit akıda işletilme süresince her iki reaktöre ait SMP’de bulunan PN/PS oranları Şekil 4.14’te verilmiştir. Genellikle R2’de PN/PS oranlarının R1’e kıyasla, daha yüksek olduğu görülmektedir. Satyawali ve diğ. (2009) tarafından yapılan bir çalışmada, 2 g/L TAK ilave edilen MBR’de PN/PS oranının TAK’sız olana kıyasla daha yüksek olduğu belirtilmiştir. Yüksek PN/PS oranının proteinin hidrofobik yapısından dolayı çamurun çökme eğilimini de olumlu yönde etkileyebileceği düşünülmüştür. Ayrıca çalışmamızda, R2’deki PS konsantrasyonlarının R1’e kıyasla nispeten daha düşük olduğu görülmektedir. Bu tez çalışmasında elde edilen verilerle benzer şekilde MBR’ye 2 g/L TAK ilave edilen bir çalışmada, SMP’deki PS konsantrasyonu TAK ilavesiz MBR ile karşılaştırılmış ve TAK ilaveli MBR’de PS konsantrasyonunun daha düşük olduğu bulunmuş ve PS’nin TAK üzerine adsorbe edildiği, biyokütlenin de TAK üzerinde büyüdüğü ifade edilmiştir (Zhang ve diğ., 2019). Yapılan birçok çalışmada, SMP’deki polisakkaritlerin proteinlere göre membran kirlenmesi üzerinde daha etkili olduğu ve PS’nin geri dönüşümsüz kirlenmeye sebep olacağı belirtilmektedir (Chang ve diğ., 2001; Wentzel ve diğ., 2002; Guo ve diğ., 2008; Satyawali ve diğ., 2009; Remy ve diğ., 2010; Nguyen ve diğ., 2014; Fan ve diğ., 2015).

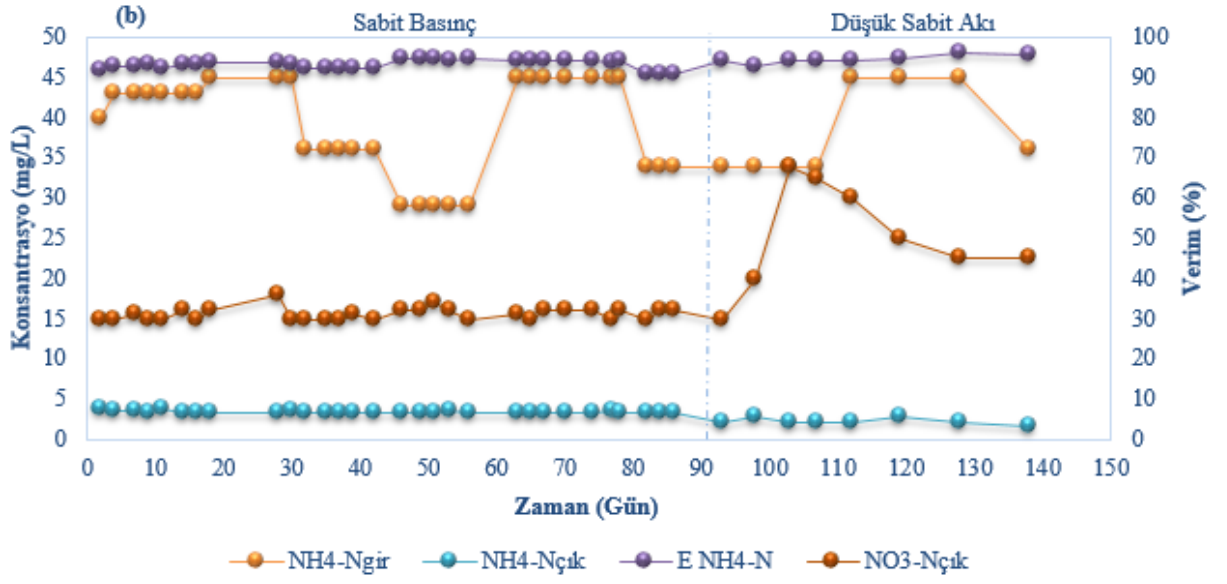
İşletme süresince TAK ilavesiz R1’de EPS’deki PS, TAK ilaveli R2’de EPS’deki PS’ye göre daha yüksek değerlerdedir. R2’de EPS’deki PS’in kontrol reaktörüne (R1) göre daha düşük konsantrasyonda seyretmesi, TAK ilavesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. MBR’ye TAK ilavesinin membran kirlenmesinin kontrolünde avantajları olsa da EPS ve SMP miktarı azalabilmektedir (Kim ve diğ., 1998). MBR’ye eklenen TAK’ın membran kirliliği ve membran değişiminde sistemin işletme ve bakım maliyetlerini yaklaşık %25 oranında azaltabildiği belirtilmiştir (Yang ve diğ., 2010). Eklenen TAK’a EPS ve SMP’nin adsorbe olduğu ve bu şekilde giderilebildiği belirtilmiştir (Remy ve diğ., 2009; Jamal ve diğ., 2012; Khan ve diğ., 2013). Şekil 4.15’te sabit basınç ve düşük sabit akıda işletilen R1 ve R2’de KOİ konsantrasyonları ve giderim verimleri verilmiştir.



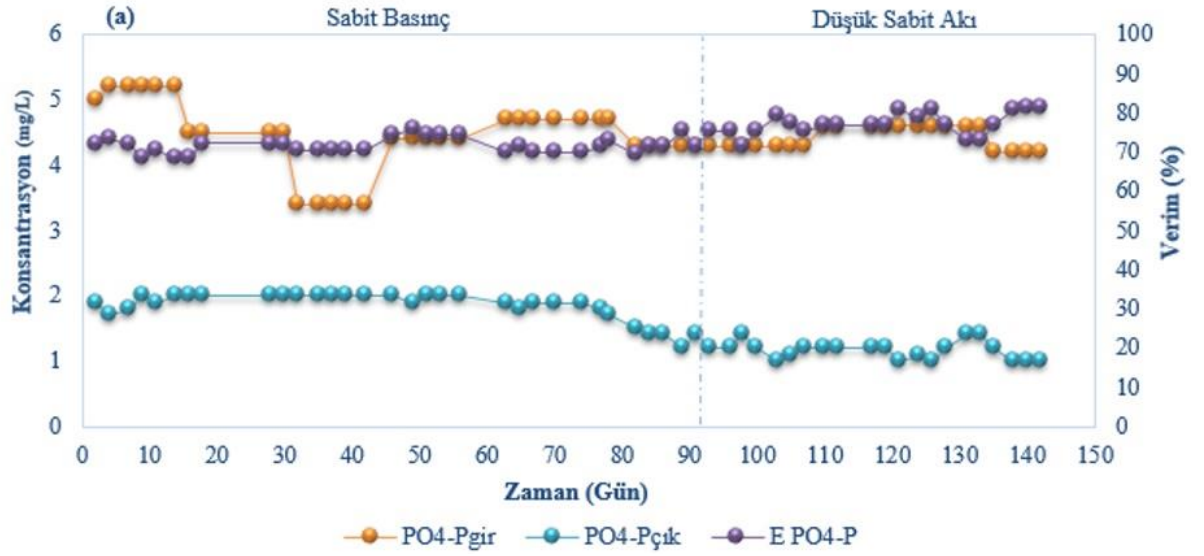


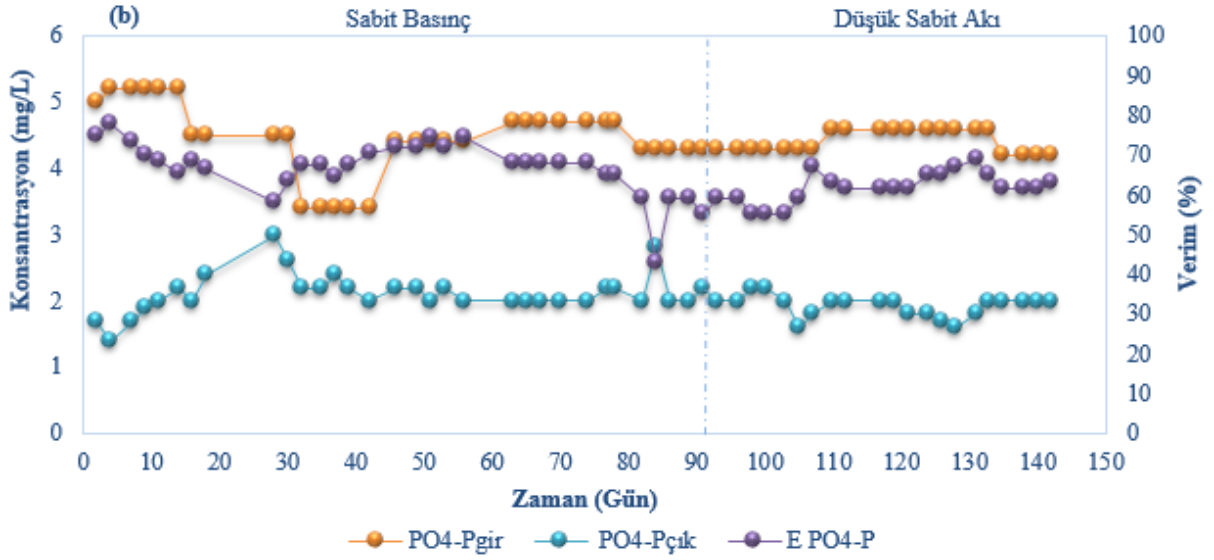
Şekil 4.15: Sabit basınç ve düşük sabit akıda işletilen R1 (a) ve R2’de (b) KOİ konsantrasyonları ve giderim verimleri.





Şekil 4.16: Sabit basınç ve düşük sabit akıda işletilen R1 (a) ve R2’de (b) NH₄-N ve NO₃-N konsantrasyonları ve giderim verimleri.





Şekil 4.17: Sabit basınç ve düşük sabit akıda işletilen R1 (a) ve R2'de (b) PO₄-P konsantrasyonları ve giderim verimleri.

Şekil 4.16'da sabit basınç ve düşük sabit akıda işletilen R1 ve R2'de NH₄-N ve NO₃-N konsantrasyon değişimleri ve giderim verimleri verilmiştir. Şekil 4.17'de Sabit basınç ve düşük sabit akıda işletilen R1 ve R2'de PO₄-P konsantrasyon değişimleri ve giderim verimleri verilmiştir. R1'de sabit basınçta %91 (±2,8) KOİ, %94 (±1,9) NH₄-N ve %72 (±2) PO₄-P giderimi; düşük sabit akıda ise, %95 (±2) KOİ, %96 (±1,9) NH₄-N ve %77 (±2,8) PO₄-P giderimi sağlanmıştır. R1'de sabit basınçta işletilen sistemde ortalama NO₃-N çıkış konsantrasyonu 32 (±1,6) mg/L; düşük sabit akıda ise, ortalama NO₃-N çıkış konsantrasyonu ise, 50 (±12,9) mg/L olarak tespit edilmiştir.

R2'de sabit basınçta %92 (±3,1) KOİ, %93 (±1,1) NH₄-N ve %67 (±6,9) PO₄-P giderimi; düşük sabit akıda ise, %97 (±1,3) KOİ, %95 (±1,2) NH₄-N ve %62 (±4) PO₄-P giderimi sağlanmıştır. R2'de sabit basınçta işletilen sistemde ortalama NO₃-N çıkış konsantrasyonu 31 (±1,4) mg/L; düşük sabit akıda ise, ortalama NO₃-N çıkış konsantrasyonu 49 (±13,4) mg/L olarak tespit edilmiştir.

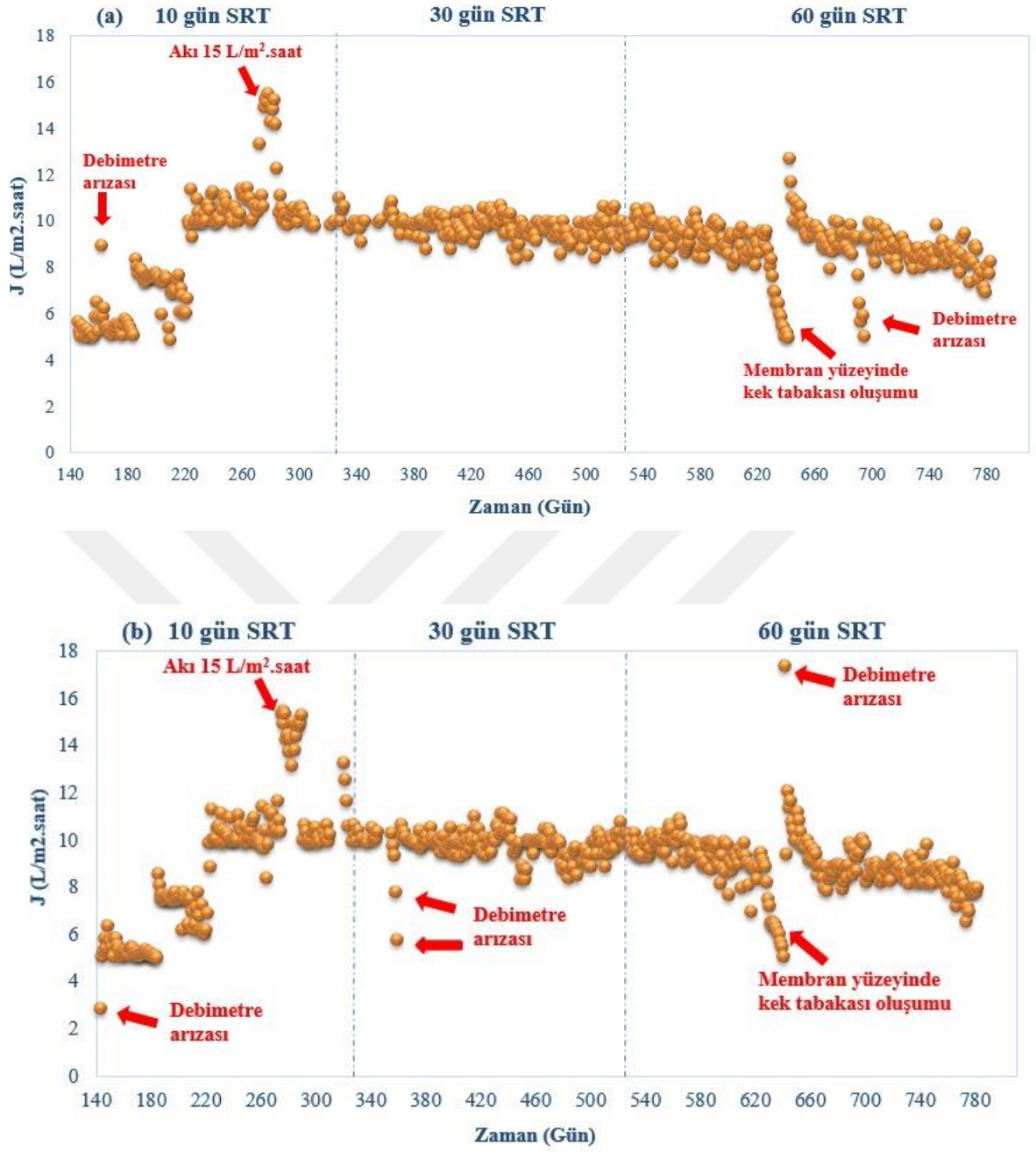
Sabit basınç ve düşük sabit akıda işletilen R1 ve R2'de KOİ giderimlerinin %90'ın üzerinde olduğu görülmüştür. Hastane atıksuyu kullanılarak işletilen bir MBR'de, KOİ giderimlerinin %85'in üzerinde olduğu bulunmuştur (Alvarino ve diğ., 2020). Her iki reaktörde NH₄-N giderimleri incelendiğinde, giderim verimlerinin %93'ün üzerinde olduğu ve sistemimizde tespit edilen NO₃-N çıkış konsantrasyonları (R1: 32-50 mg/L; R2: 31-49 mg/L) sebebiyle nitrifikasyonun gerçekleştiği görülmüştür. MBR kullanılarak yapılan bir çalışmada, NH₄-N

giderim verimlerinin yüksek (>%91) olduğu belirtilmiştir (Yang ve diğ., 2010; Li ve diğ., 2011). Sistemde KOİ ve NH₄-N giderim verimlerinin literatürle uyduğu görülmektedir. Çalışmamızda KOİ ve NH₄-N giderim verimlerine oranla PO₄-P giderimlerinin daha düşük olduğu görülmektedir. Literatür incelendiğinde, uzun çamur yaşlarının fosfor giderimlerini yükseltebileceği vurgulanmıştır (Wang ve diğ., 2015; Nadeema ve diğ., 2022). Çalışmamızın farklı çamur yaşlarıyla işletildiği bölümde giderim verimleri detaylı olarak tartışılmıştır.

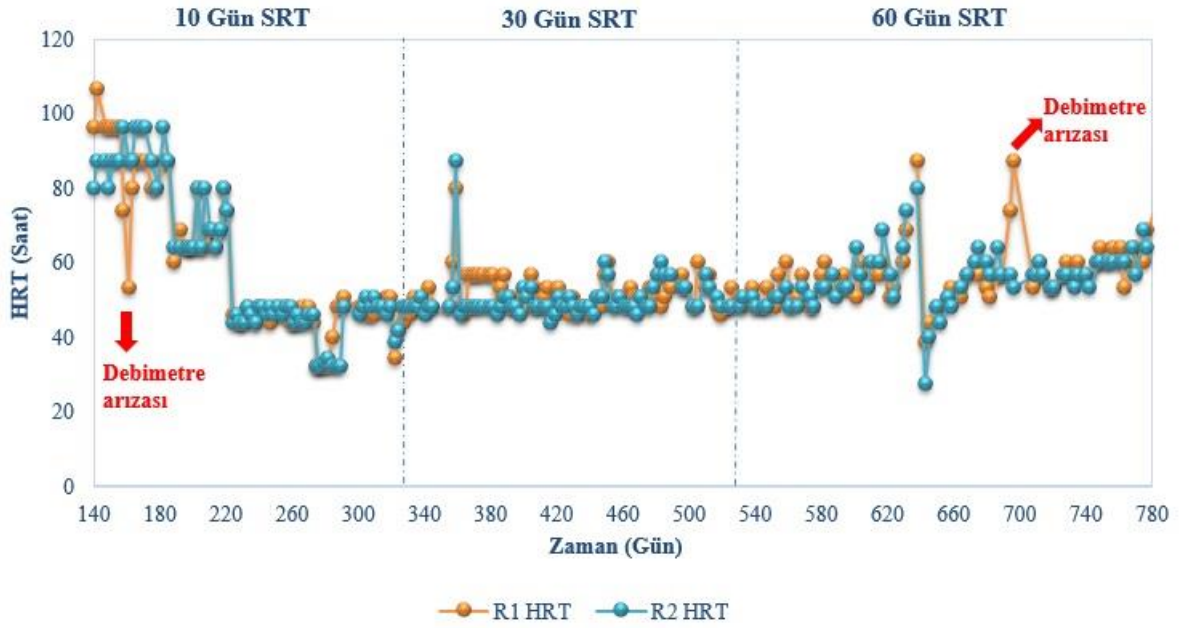
4.3.2.2. Yüksek Sabit Akıda ve Farklı Çamur Yaşlarında (10, 30 ve 60 Gün) İşletilen TAK İlavesiz ve TAK İlaveli MBR Sistemine Ait Sonuçlar

Sistemler yüksek sabit akıda ve üç farklı çamur yaşında (10, 30 ve 60 gün) toplam 638 gün boyunca işletilmişlerdir (çamur yaşı 10 gün: 184 gün; çamur yaşı 30 gün: 197 gün ve çamur yaşı 60 gün: 257 gün). Çamur yaşı değişimlerinde, sistemlerdeki membranlar da değiştirilmiş ve yeni membran kullanılmıştır. Çamur yaşı 10 gün'de akı kademeli olarak arttırılmış (5, 7,5, 10 ve 15 L/m².saat) ve yaklaşık 10 (±1,0) L/m².saat sabit akı ile işletmeye devam edilmiştir. 30 ve 60 gün çamur yaşında da akı değeri 10 L/m².saat (±1,0) olarak sabit alınmıştır.

Şekil 4.18'de MBR'de üç farklı çamur yaşında ve sabit akıda işletilen sistemin her iki reaktörde akı zaman grafiği verilmiştir. MBR'nin optimum şartlarda çalışabilmesi için SRT, HRT, akı ve AKM önemli parametrelerdir (Mutamim ve diğ., 2012). SRT'nin artması tıkanmayı azaltmakta, HRT'nin düşük olması ise, MBR üzerindeki organik yükü artırarak sistem performansını azaltmaktadır (Özkan ve diğ., 2017). Bu tez çalışmasında, membrandaki tıkanmayı önlemek amacıyla sistem her yarım saatte, bir kez havayla geri yıkanmıştır. R1'de akı değerlerinde azalma meydana gelmiştir. Sabit akıda işletilen süre boyunca 10 gün, 30 gün ve 60 gün çamur yaşlarında, R1'de ortalama akı değerleri sırasıyla; 8,7 L/m².saat (±2,7), 9,7 L/m².saat (±0,5) ve 8,9 L/m².saat (±1,1) olarak tespit edilmiştir. R2'deyse üç farklı çamur yaşında ortalama akı değerleri sırasıyla; 8,9 L/m².saat (±2,8), 9,8 L/m².saat (±0,6) ve 9 L/m².saat (±1,2) olduğu bulunmuştur. İşletme süresince, her iki reaktörde de akı değerleri benzerdir.



Şekil 4.18: Sabit akıda MBR’de üç farklı çamur yaşında R1 (a) ve R2 (b)’de akı-zaman grafiği.

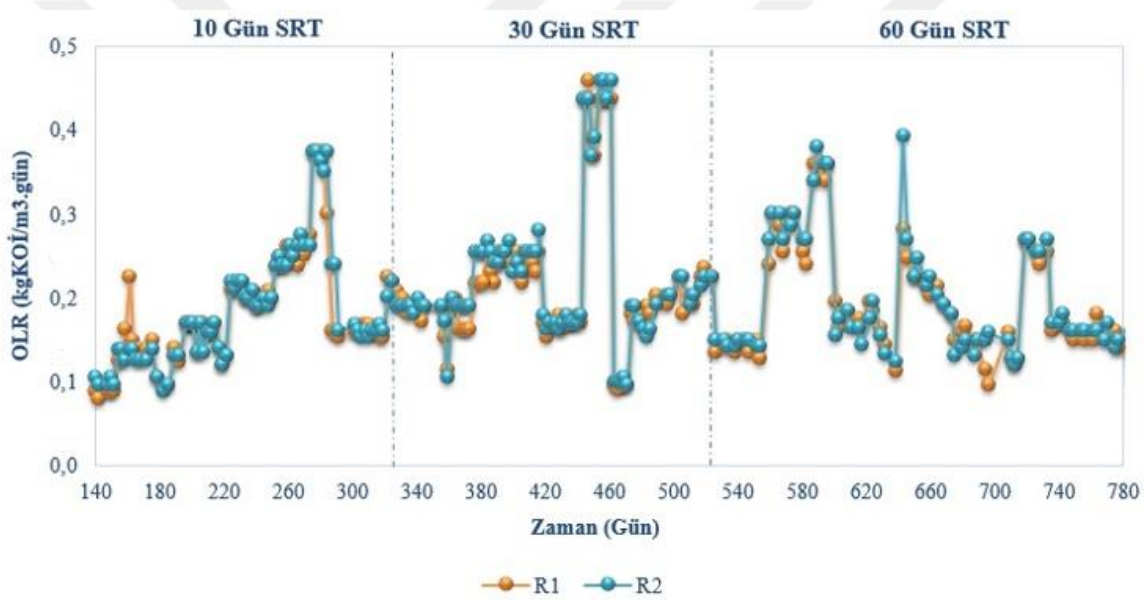


Şekil 4.19: MBR’de üç farklı çamur yaşında R1 ve R2’de HRT değerlerinin zamana göre değişimi.

Çalışmamız boyunca R1 ve R2’de HRT’nin zamanla değişim grafiği Şekil 4.19’da verilmiştir. Görüldüğü üzere, 10 gün SRT’de işletilen her iki reaktörde işletmenin başında zaman zaman salınımlar meydana gelmiş ve HRT değerlerinin R1 ve R2’de farklı olduğu görülmüştür. Bu değişimin temel sebebi, sistemde meydana gelen debimetre arızasından dolayı çıkış suyu miktarlarının değişkenlik göstermesidir. Sistem bu aşamada arıza sebebiyle debimetreye işletilememiş, farklı modda çalıştırılarak basınca dayalı olarak işletilmiştir. Sistemlerin 30 gün ve 60 gün çamur yaşında işletilmesi esnasında, HRT’de ciddi salınımlar oluşmamış ve sistemde benzer HRT değerlerine ulaşılmıştır. R1’de 10 gün, 30 gün ve 60 gün çamur yaşlarında ortalama HRT değerleri sırasıyla; 57,82 ($\pm 18,4$) saat, 51,48 ($\pm 5,1$) saat ve 56,28 (± 8) saat olarak bulunmuştur. R2’de ise 10 gün, 30 gün ve 60 gün çamur yaşlarında ortalama HRT değerleri sırasıyla; 59 ($\pm 19,6$) saat, 49,97 ($\pm 5,5$) saat ve 55,3 ($\pm 7,6$) saat olarak bulunmuştur. R2’deki HRT değerlerinin eklenen toz aktif karbon sebebiyle daha stabil olduğu görülmektedir. TAK ilavesiyle karışık sıvının filtrasyon özellikleri gelişmekte, biyokütle kek direnci azalmakta ve toplam partikül dağılımı artmaktadır. Ayrıca, TAK membran yüzeyinden kek tabakasını gidermede etkin rol oynamaktadır (Judd, 2011).

MBR için optimum şartların elde edilmesinde; SRT, HRT ve AKM’nin kontrol altında tutulması gerektiği belirtilmiştir. Düşük HRT’de MBR’nin organik yükünü arttırarak, performansını düşürmektedir. Düşük HRT değerleri, yüksek organik yükleme oranlarına sebep olmaktadır. Bu durum istenilen arıtım performansına ulaşmak için gerekli olan reaktör hacmini

azaltmaktadır. Başka bir açıdan bakıldığında, yüksek HRT değerleri daha iyi bir arıtım performansı sağlamaktadır. Qin ve diğ. (2007) tarafından yapılan bir çalışmada, batık MBR sistemi kullanılarak HRT değerlerinin 13-19 saat aralığında olmasının, istenilen arıtma verimini sağladığı ifade edilmiştir. Chang ve diğ. (2006) tarafından yapılan bir çalışmada ise, bir endüstriyel atıksuyun arıtımında kullanılan MBR'nin 12-30 saat'lik HRT ile işletilmesinde, arıtım performansının değişmediği belirtilmiştir. Visvanathan ve diğ. (2005) tarafından yapılan bir çalışmada, sentetik atıksu ile işletilen bir MBR'de HRT değerinin 12-24 saat aralığında tutulmasıyla, KOİ ve organik madde gideriminin benzer olduğu bulunmuştur. Azalan HRT değerlerinin MBR'lerde artan membran kirlenmesine sebep olduğu, bu durumun dolaylı olarak MBR performansını azalttığı literatürde belirtilmiştir (Judd, 2011).



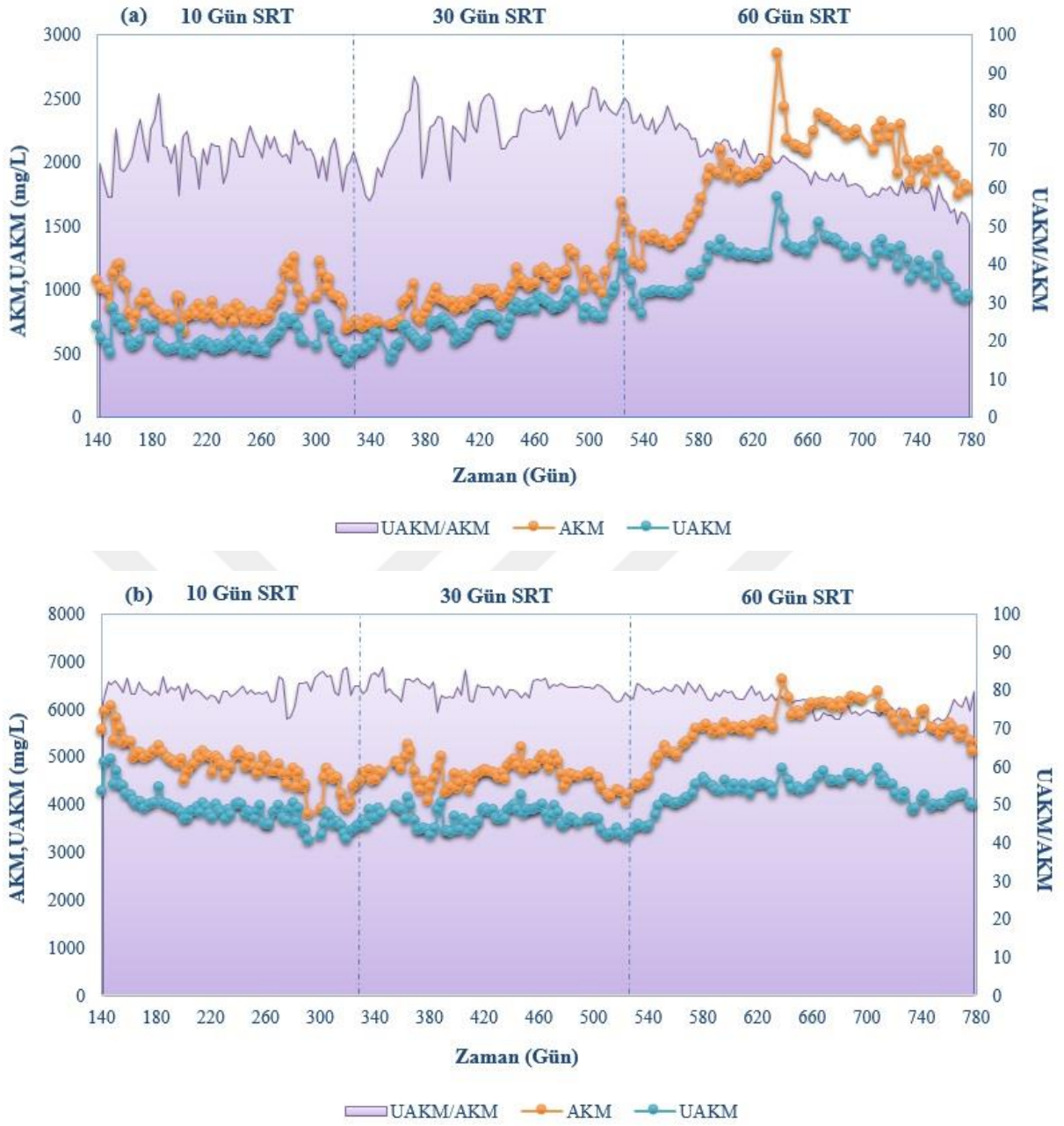
Şekil 4.20: MBR'de üç farklı çamur yaşında R1 ve R2'de OLR değerlerinin zamana göre değişimi.

Çalışmamız boyunca R1 ve R2'de OLR'nin zamana bağlı değişim grafiği Şekil 4.20'de verilmiştir. Grafik incelendiğinde, HRT grafiğinde olduğu gibi yaklaşık ilk 200 gün boyunca akı miktarına bağlı olarak OLR'de de salınımlar meydana gelmiştir. Sistemde meydana gelen debimetre arızası, membran modüllerindeki problemler sebebiyle akı miktarlarında farklılıklar oluşmuş ve HRT ile OLR etkilenmiştir. R1'de 10 gün, 30 gün ve 60 gün çamur yaşlarında ortalama OLR değerleri sırasıyla; 0,19 ($\pm 0,21$) kgKOİ/m³.gün, 0,21 ($\pm 0,08$) kgKOİ/m³.gün ve 0,19 ($\pm 0,06$) kgKOİ/m³.gün olarak bulunmuştur. R2' de ise 10 gün, 30 gün ve 60 gün çamur yaşlarında ortalama OLR değerleri sırasıyla; 0,19 ($\pm 0,12$) kgKOİ/m³.gün, 0,22 ($\pm 0,08$) kgKOİ/m³.gün ve 0,19 ($\pm 0,06$) kgKOİ/m³.gün olarak bulunmuştur.

Artan organik yükleme oranı, MBR'lerdeki filtre edilebilirliği azaltmaktadır. Kornboonraksa ve Lee (2009) tarafından yapılan bir çalışmada; giriş KOİ, BOİ ve NH₄-N'nin değerlerini sırasıyla 1150'den 2050 mg/L'ye, 683'den 1198 mg/L'ye ve 154'den 248 mg/L'ye çıkardıklarında arıtma verimlerinin azaldığını belirtmişlerdir. Khoshfetrat ve diğ. (2011) tarafından yapılan bir çalışmada, organik yükleme oranının 1'den 2,5 kg KOİ/m³.gün'e çıkarılmasının KOİ giderme verimini %90'dan %74'e indirdiği bulunmuştur. MBR'ler klasik aktif çamur sistemlerine göre daha düşük F/M oranlarında işletilmektedirler. Bunun nedeni, hem membran kirlenmesini azaltmak hem de yüksek oksijen transfer verimini sağlamaktır. Genellikle MBR'lerde F/M oranı klasik aktif çamur sistemlerinde değerin üçte biri olarak seçilmektedir (0,1-0,3gKOİ/UAKM.gün veya 0,05-0,15 gBOİ/gUAKM.gün) (Yoon, 2015).

R1'de 10 gün, 30 gün ve 60 gün çamur yaşlarında ortalama F/M oranları sırasıyla; 0,3 (±0,11) kgKOİ/kgUAKM.gün, 0,29 (±0,1) kgKOİ/kgUAKM.gün ve 0,16 (±0,05) kgKOİ/kgUAKM.gün olarak bulunmuştur. R2' de ise 10 gün, 30 gün ve 60 gün çamur yaşlarında ortalama F/M oranları sırasıyla; 0,12 (±0,05) kgKOİ/kgUAKM.gün, 0,15 (±0,05) kgKOİ/kgUAKM.gün ve 0,1 (±0,03) kgKOİ/kgUAKM.gün olarak bulunmuştur. MBR'lerde önemli işletme parametrelerinden olan F/M oranının 0,1-0,3 kgKOİ/kgUAKM.gün olarak belirlendiği, aktif çamur prosesinde ise bu oranın 0,4-0,6 kgKOİ/kgUAKM.gün olarak seçildiği görülmüştür (Yoon, 2015). Tüm çamur yaşlarında her iki reaktörde F/M oranının literatürde belirtilen aralıklarda olduğu görülmektedir.

Reaktörlerin AKM ve UAKM değerleri haftada 3 gün ölçülmüştür. Şekil 4.21'de MBR'de üç farklı çamur yaşında her iki reaktörde biyokütlenin ve UAKM/AKM oranlarının zamana göre değişimi verilmiştir. 10 gün çamur yaşında 184 gün boyunca işletilen R1 ve R2'de, AKM konsantrasyonları sırasıyla ortalama 892 (±140) mg/L ve ortalama 1921 (±337) mg/L olarak tespit edilmiştir. 30 gün çamur yaşında 197 gün boyunca işletilen R1 ve R2'de, AKM konsantrasyonları sırasıyla ortalama 974 (±174) mg/L ve ortalama 4637 (±253) mg/L olarak tespit edilmiştir. 60 gün çamur yaşında 257 gün boyunca işletilen R1 ve R2'de, AKM konsantrasyonlarının sırasıyla ortalama 1921 (±337) mg/L ve 5627 (±489) mg/L olduğu bulunmuştur.



Şekil 4.21: MBR’de üç farklı çamur yaşında R1 (a) ve R2’de (b) biyokütlenin ve UAKM/AKM oranlarının zamana göre değişimi.

R1’de daha belirgin olmak üzere, her iki reaktörde 560. ve 600. günler arasında AKM ve UAKM konsantrasyonları gelen atıksudaki KOİ konsantrasyonunun artmasına bağlı olarak yükselmiştir. 60 gün çamur yaşında her iki reaktörün AKM konsantrasyonlarının en yüksek değere ulaştığı görülmektedir. Ayrıca, MBR’lerde yüksek çamur yaşı (25-3500 gün) ve düşük F/M oranına neden olan yüksek AKM konsantrasyonunun sağlanması mümkün olmaktadır. Çamur yaşı artışıyla, daha yüksek seviyedeki mikroorganizmaların çoğalmasına olanak yaratılıp, besin zincirinde yer alan diğer bakteriyel hücrelerin tüketilerek aşırı biyokütle artışı

engellenmektedir. Çamur yaşının arttırıldığı sistemlerde, düşük F/M oranı ve yüksek AKM konsantrasyonuyla, içsel solunum nedeniyle, daha az çamur üretimi sağlanmaktadır (Demir ve diğ., 2012).

UAKM konsantrasyonlarına bakıldığında, 10 gün çamur yaşında R1 ve R2’de UAKM konsantrasyonları sırasıyla ortalama 607 (± 91) mg/L ve ortalama 3856 (± 304) mg/L olarak tespit edilmiştir. 30 gün çamur yaşında R1 ve R2’de, UAKM konsantrasyonları sırasıyla ortalama 755 (± 146) mg/L ve ortalama 3713 (± 205) mg/L olarak tespit edilmiştir. 60 gün çamur yaşında R1 ve R2’de ise, UAKM konsantrasyonlarının sırasıyla ortalama 1208 (± 177) mg/L ve 4247 (± 489) mg/L olduğu bulunmuştur. Tek başına AKM konsantrasyonları değerlendirilerek, bakteriyel artışın olduğu yargısına varılamamaktadır. Organik kısmı inceleyebilmek açısından UAKM konsantrasyonlarının da değerlendirilmesi gerekmektedir. Biyolojik sistemlerde UAKM/AKM oranı, çamurdaki canlılık oranının bir göstergesi olarak kullanılmaktadır (Zhu ve diğ., 2017). Aktif çamur proseslerinde UAKM/AKM oranının %75 olması gerektiği ifade edilmiştir (Toprak ve diğ., 2015). 10 gün çamur yaşında R1 ve R2’de, UAKM/AKM oranının sırasıyla ortalama %68 (± 6) ve ortalama %80 (± 3) olarak tespit edilmiştir. 30 gün çamur yaşında R1 ve R2’de, UAKM/AKM oranının sırasıyla ortalama %77 (± 5) ve ortalama %80 (± 2) olarak tespit edilmiştir. 60 gün çamur yaşında R1 ve R2’de, UAKM/AKM oranının sırasıyla ortalama %63 (± 6) ve %76 (± 3) olduğu bulunmuştur. Tablo 4.12’de her iki reaktörde ve üç farklı çamur yaşında biyokütle (mg/L) ve UAKM/AKM oranları değişimi verilmiştir.

Tablo 4.12: R1 ve R2’de 10, 30 ve 60 gün çamur yaşlarında biyokütle ve UAKM/AKM oranları değişimi.

Parametre	Birim	R1			R2		
		10 Gün	30 Gün	60 Gün	10 Gün	30 Gün	60 Gün
		SRT	SRT	SRT	SRT	SRT	SRT
AKM _{MORT}	mg/L	892 (± 140)	974 (± 174)	1921 (± 337)	4809 (± 401)	4637 (± 253)	5627 (± 489)
UAKM _{MORT}	mg/L	607 (± 91)	755 (± 146)	1208 (± 176)	3856 (± 304)	3713 (± 205)	4247 (± 489)
UAKM/AKM _{MORT}	%	68	77	63	80	80	76

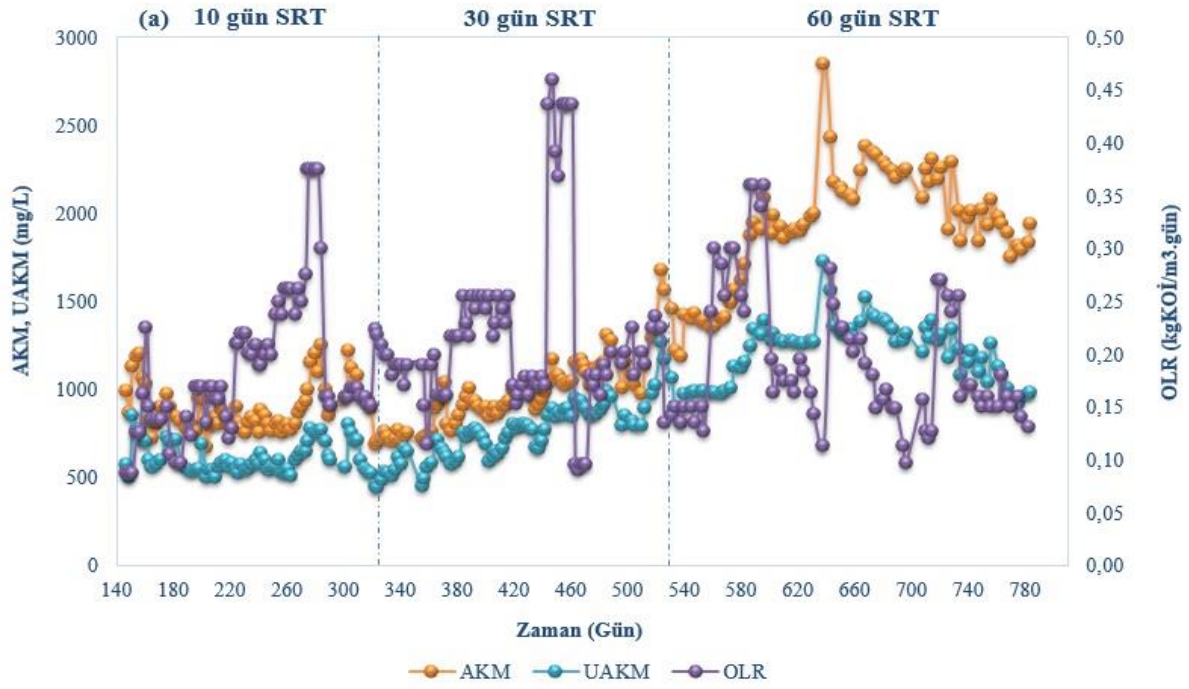
R1’e bakıldığında UAKM/AKM oranının 30 gün çamur yaşında en iyi olduğu göze çarpmaktadır. R2’deyse bu oranın üç farklı çamur yaşında aktif çamur prosesinde belirtilen %75’in üzerinde olduğu görülmektedir. UAKM/AKM oranı dikkate alındığında sistemin

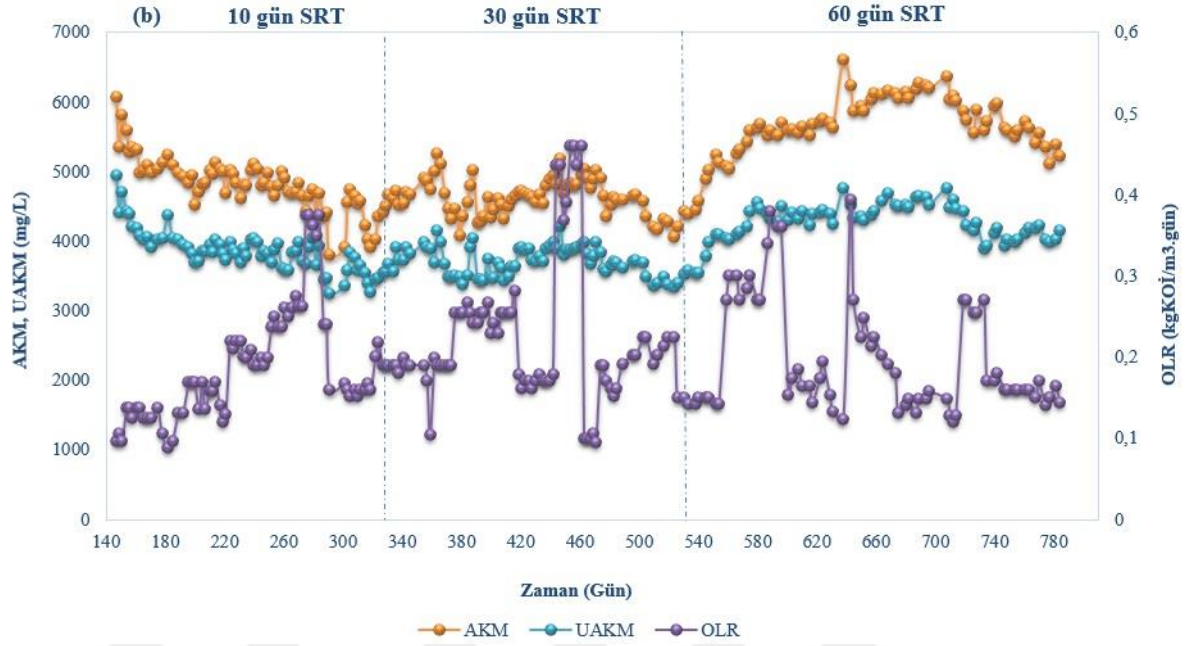
biyolojik aktivitesinin iyi olduğu düşünülmektedir. R1 ve R2 kıyaslandığında, AKM konsantrasyonlarının R2’de çok daha yüksek olduğu göze çarpmaktadır. R2’de AKM konsantrasyonlarındaki ciddi artışın, eklenen TAK’ın mikroorganizmaların çoğalmasını desteklediği tahmin edilmektedir. R1’de UAKM/AKM oranına bakıldığında en yüksek değere (%77) 30 gün çamur yaşında işletilme esnasında rastlanmıştır. Her iki reaktör karşılaştırıldığında, R2’nin 10 gün ve 30 gün çamur yaşlarında %77’den daha yüksek UAKM/AKM oranına sahip olduğu görülmektedir. TAK’ın sahip olduğu yüzey alanı sayesinde mikrobiyal büyümeye yardımcı olduğu ve hastane atıksuyunda bulunan mikrokirleticilerin adsorpsiyonla tutularak atıksuyun inhibisyon etkisinin azaltılmasının biyokütle artışında etkili olduğu düşünülmektedir. 3 g/L TAK ilavesinin AKM ve UAKM’ye katkısı 3 ve 2,25 g/L’dir. TAK ilavesinin katkısı çıkarıldığında, sistemdeki biyokütlenin miktarı R1’e göre daha fazladır. Bu da, toksik olabilecek madde varlığında TAK ilavesinin biyokütle miktarına olumlu etkisini göstermektedir. Çalışmamızda, biyokütlenin en fazla canlılığa sahip olduğu çamur yaşı değeri R1’de 30 gün iken, R2’de 10 ve 30 gün çamur yaşı değerleri olduğu görülmektedir.

Xue ve diğ. (2016) tarafından MBR kullanılarak yapılan bir çalışmada, UAKM/AKM oranının zaman zaman %60’a kadar düşebileceğini ve oranın yükselmesiyle çamurdaki inert maddelere daha düşük miktarlarda rastlanabileceği vurgulanmıştır. Aynı çalışmada, UAKM/AKM oranının artmasıyla giderim verimlerinin de artabileceği ifade edilmiştir. Buradan hareketle, çalışmamızda R2’ye eklenen TAK sayesinde, UAKM/AKM oranı artmış ve fosfor giderimine de katkı sağladığı düşünülmüştür. Zhang ve diğ. (2019) tarafından yapılan bir çalışmada, farklı TAK konsantrasyonlarının (0 g/L, 1 g/L, 2 g/L ve 4 g/L) çamur özelliklerine etkisi incelenmiştir. Reaktörlerde en yüksek AKM konsantrasyonunun 4 g/L’lik TAK ilaveli reaktörde gerçekleştiği ve TAK miktarı arttıkça mikrobiyal üremenin de arttığı belirtilmiştir. Çalışmamızda R2’ye eklenen TAK miktarı sabit ve 3 g/L olarak belirlenmiş ve R2’de tüm çamur yaşlarında AKM konsantrasyonlarının R1’e kıyasla çok daha yüksek olduğu bulunmuştur.

Çalışmamızda ölçülen çamur hacim indeksi (SVI) değerlerine bakıldığında, tüm çamur yaşlarında her iki reaktörde de SVI değerinin 100 mL/g’ın altında olduğu bulunmuş (R1: 53-40 mL/g ve R2: 30-12 mL/g) ve R1’e kıyasla R2’nin, daha düşük değerde olduğu görülmüştür. Bu noktadan hareketle, TAK ilavesinin güçlü çamur yumakları oluşturarak çamurda çökeltme özelliğini iyileştirebileceği düşünülmektedir. TAK ilavesinin kolloid ve küçük partikülleri, daha büyük partiküllere çevirmesiyle çökebilirliği teşvik ettiği vurgulanmaktadır (Hasan ve diğ., 2012). Ayrıca, AKM konsantrasyonu 3500 mg/L’den düşük olan klasik aktif çamur

tesisleri için optimum SVI değerinin 50-150 mL/g olduğu ve $SVI > 150$ olduğunda çamurun kötü çökme özelliğinde olduğu vurgulanmaktadır (Samsunlu, 2015). R1’de AKM konsantrasyonunun 3500 mg/L’nin altında ve SVI değerinin 53 mL/g olması sebebiyle çamurun çökebilme özelliğinin çok iyi olduğu düşünülmektedir. Farklı konsantrasyonlarda eklenen TAK ilavesinin çamur özelliklerine etkisinin incelendiği çalışmada, TAK ilavesiyle işletilen reaktörlerde (1 g/L, 2 g/L ve 4 g/L) TAK ilavesiz reaktöre kıyasla, daha düşük SVI değerlerine rastlanmıştır. 4 g/L’lik TAK konsantrasyonuyla işletilen reaktörün SVI değerinin 120 mL/g’dan daha düşük olduğu vurgulanmıştır (Zhang ve diğ., 2019). Uzun çamur yaşıyla işletilen MBR’lerde yüksek biyokütle konsantrasyonları bakteriyel büyümeyi sınırlandırmakta ve biyokütle büyüme oranlarının düşük olmasına yol açmaktadır. TAK ilavesiyle, uzun SRT’lerde mikroorganizmanın canlılığının arttığı vurgulanmaktadır (Pollice ve diğ., 2007; Zhang ve diğ., 2019). Şekil 4.22’de AKM, UAKM ve OLR’de meydana gelen değişim verilmiştir.





Şekil 4.22: Çamur Yaşı 10, 30 ve 60 gün’de işletilen (a) R1 ve (b) R2’de AKM, UAKM ve OLR’nin zamana göre değişimi.

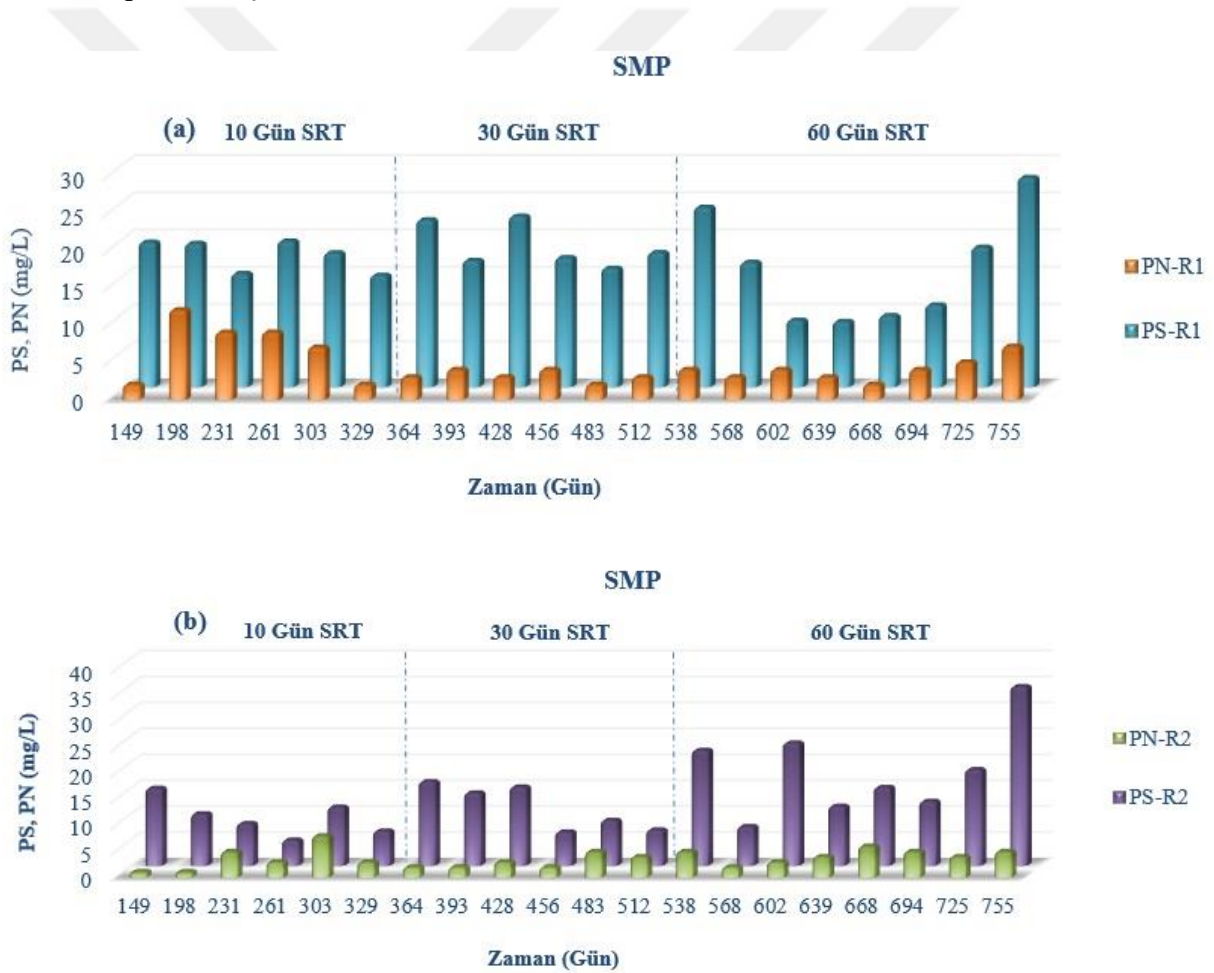
Şekil 4.22 (a)’da görüldüğü gibi, R1’de çamur yaşı arttığında AKM ve UAKM’de artış gözlenmiştir. 60 gün çamur yaşında ise işletme süresince AKM ve UAKM’de daha fazla artış gözlenmiştir. Sistemde 10 gün, 30 gün ve 60 gün çamur yaşlarında OLR değerleri sırasıyla 0,19 ($\pm 0,07$) kgKOİ/m³.gün, 0,22 ($\pm 0,08$) kgKOİ/m³.gün ve 0,19 ($\pm 0,07$) kgKOİ/m³.gün olarak bulunmuştur. 10, 30 ve 60 gün çamur yaşında işletme sonunda UAKM/AKM oranları sırasıyla %68, %77 ve %63’tür.

R2’de 10 gün çamur yaşında akının kademeli artışına bağlı olarak AKM ve UAKM’de salınımlar gözlenmiştir. Çamur yaşı 30 günde AKM ve UAKM değişimi daha stabil hal almıştır. Çamur yaşı 60 günde işletme süresince AKM ve UAKM’de artış gözlenmiş ve AKM ve UAKM sırasıyla 5627 (± 489) mg/L ve 4247 (± 489) mg/L olarak bulunmuştur. R2’de 10 gün, 30 gün ve 60 gün çamur yaşlarında OLR değerleri sırasıyla 0,19 ($\pm 0,07$) kgKOİ/m³.gün, 0,22 ($\pm 0,09$) kgKOİ/m³.gün ve 0,20 ($\pm 0,07$) kgKOİ/m³.gün olarak bulunmuştur.

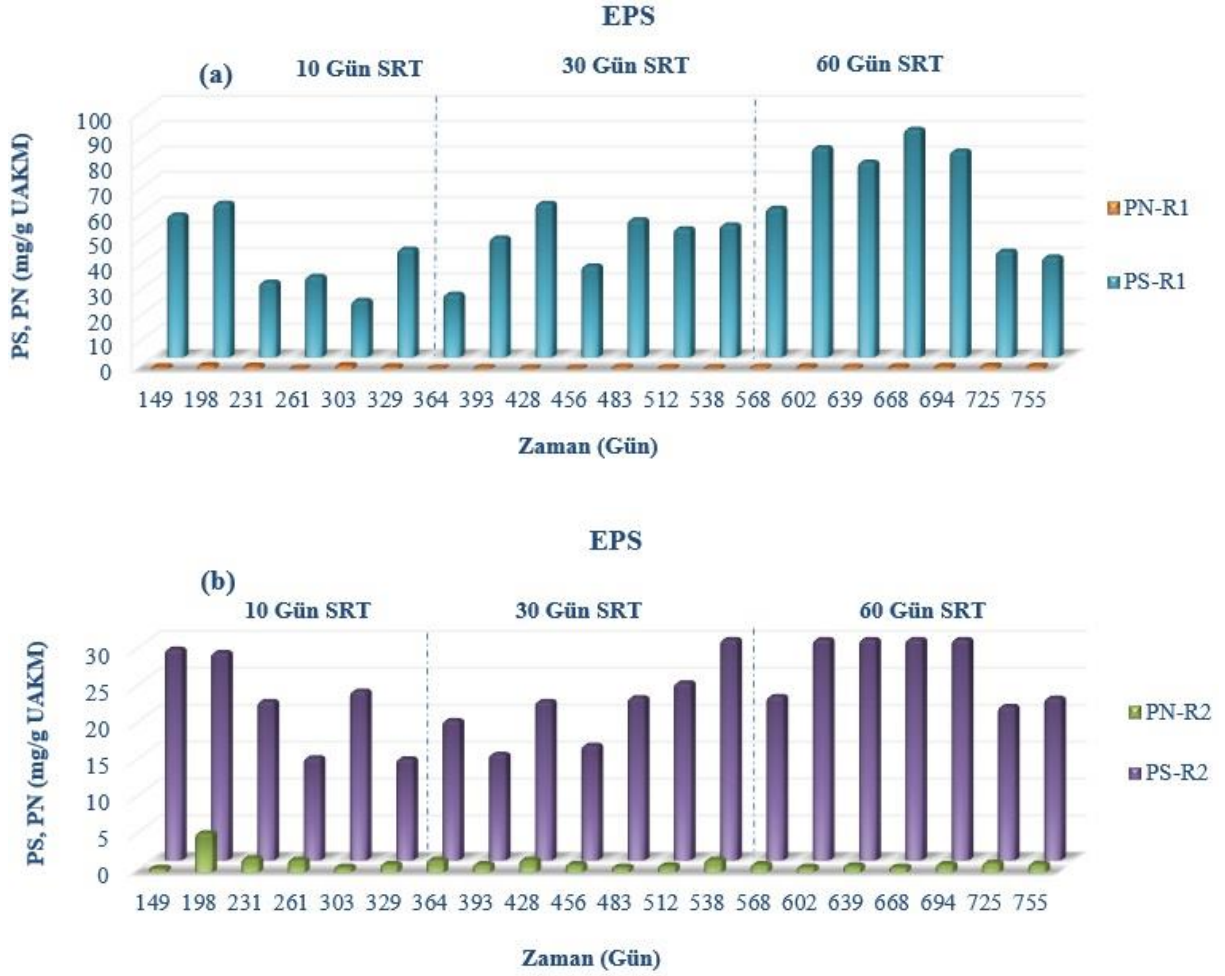
10 ve 30 gün çamur yaşında işletme sonunda UAKM/AKM oranları %80-82 olarak yakın değerlerde bulunurken, 60 gün çamur yaşında %76’ya düşmüştür. Diğer işletmelerde de olduğu gibi, TAK ilavesinin AKM ve UAKM’ye katkısı göz önüne alındığında, sistemdeki biyokütlenin miktarı R1’e göre daha fazladır.

Şekil 4.23'te sabit akı ve 3 farklı çamur yaşında işletilen R1 ve R2'de SMP ve Şekil 4.24'te ise, EPS değişimi verilmiştir. İşletme süresince her iki reaktörde 10 gün çamur yaşında SMP'deki PS ve PN değişimleri benzerdir. R1'de SMP'deki PS 15-19 mg/L ve PN 2-12 mg/L aralığında; R2'de ise, PS 5-15 mg/L ve PN 1-8 mg/L aralığındadır.

10 gün çamur yaşına benzer olarak 30 gün çamur yaşında da, her iki reaktörde SMP'deki PS ve PN değişimleri birbirine yakındır (R1: PS 15-22 mg/L ve PN 2-4 mg/L; R2: PS 6-16 mg/L ve PN 2-5 mg/L). 60 gün çamur yaşında ise, R1 ve R2'deki PS konsantrasyonları sırasıyla 10-28 mg/L ve 8-35 mg/L'dir. PN konsantrasyonları ise, iki reaktörde de 10 gün ve 30 gün çamur yaşına göre çok fazla değişim göstermeyerek R1 ve R2'de sırasıyla 2-7 mg/L ve 2-5 mg/L olarak tespit edilmiştir.

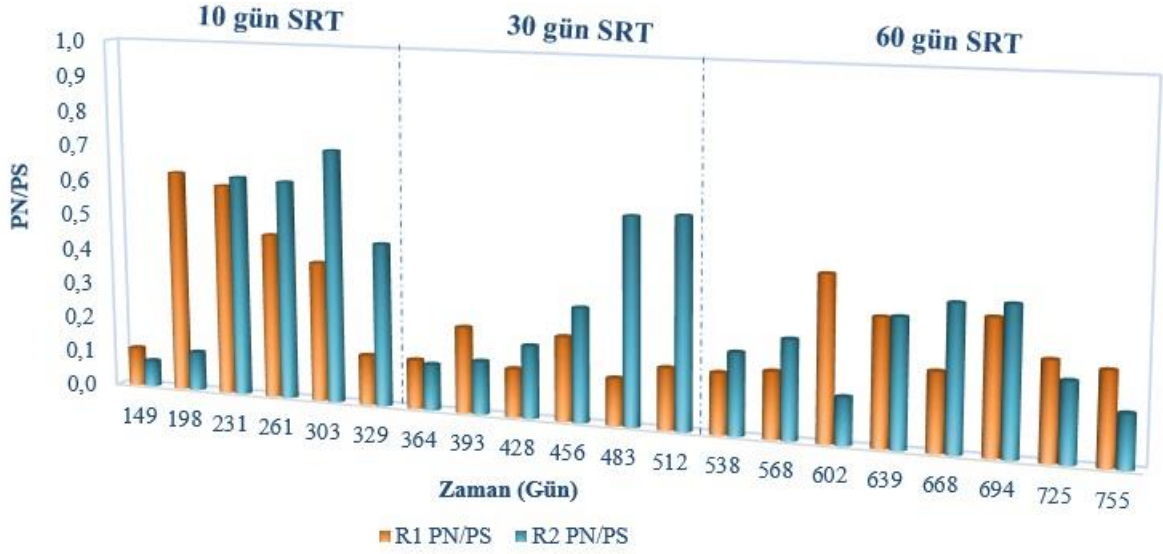


Şekil 4.23: Çamur yaşı 10, 30 ve 60 gün'de işletilen R1 (a) ve R2 (b)'de SMP'de ölçülen PN ve PS değişimi.



Şekil 4.24: Çamur yaşı 10, 30 ve 60 gün’de işletilen R1 (a) ve R2 (b)’de EPS’de  l len PN ve PS değişimi.

EPS’deki PS, 10 gün çamur yaşında işletme boyunca R1 ve R2’de sırasıyla 23-61 mg/gUAKM ve 14-29 mg/gUAKM’dir. Çamur yaşı 30 günde EPS’deki PS artmış ve işletme boyunca R1’de 25-61 mg/gUAKM, R2’de 14-24 mg/gUAKM olarak bulunmuştur. Çamur yaşı 60 günde EPS’deki PS, R1 ve R2’de sırasıyla 40-90 mg/gUAKM ve 19-48 mg/gUAKM’dir. R1’de EPS’deki PS 90 mg/gUAKM’ye yükselse de, işletme sonunda 40 mg/gUAKM olmuştur. R2’de işletme sonunda PS 22 mg/gUAKM olarak bulunmuştur. EPS’deki PN’de ise her iki reaktörde de üç farklı çamur yaşında 0,6-1,4 mg/gUAKM olarak bulunmuş ve ciddi bir değişim gözlenmemiştir. İki reaktörde çamur yaşı 60 günde EPS’deki PS’de zamanla artış gözlenirse de, işletme sonunda diğer çamur ya larına yakın ya da daha düşük değerlere d   m  tur.

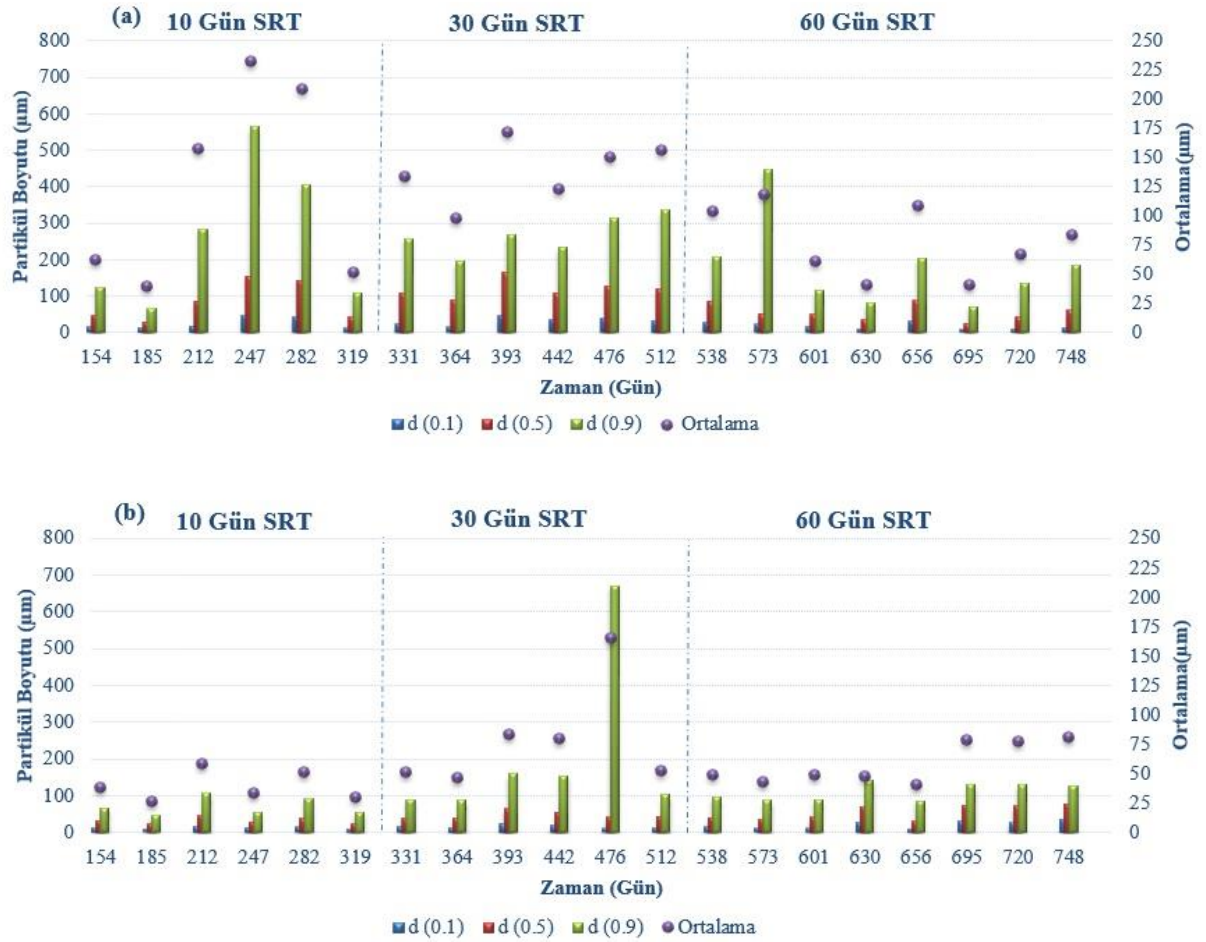


Şekil 4.25: Çamur yaşı 10, 30 ve 60 gün’de işletilen R1 ve R2’de SMP’de PN/PS oranı.

Genel olarak polisakkaritler, belirli bir işlev için sentezlenen hücre dışı bileşenlerdir. Proteinler de, hücre içi proteinlerin/enzimlerin atılımıyla veya hücrenin otolizi sonucunda hücre dışı polimerlerin içeriğinde bulunabilmektedir (Ying ve Ping, 2006). Şekil 4.25’te üç farklı çamur yaşında işletilen reaktörlerin SMP’lerinde hesaplanan PN/PS oranları yer almaktadır. R1’de 10 gün, 30 gün ve 60 gün çamur yaşlarında hesaplanan ortalama PN/PS oranları sırasıyla 0,39, 0,17 ve 0,28; R2’de ise, ortalama PN/PS oranları üç farklı çamur yaşında sırasıyla 0,43, 0,35 ve 0,27 olarak bulunmuştur. Satyawali ve diğ. (2009) tarafından yapılan bir çalışmada, protein/polisakkarit oranının TAK ilaveli MBR’de TAK ilavesiz MBR’ye göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Çalışmamızda da 60 gün çamur yaşı hariç 10 gün ve 30 gün çamur yaşlarında R2’deki ortalama PN/PS oranının daha yüksek olduğu dikkat çekmektedir. Ayrıca, flokların hidrofobikliği üzerinde proteinin güçlü bir etkiye sahip olduğu, polisakkaritin ise, önemli bir etkisinin olmadığı tespit edilmiştir (Lee ve diğ., 2003). Yüksek protein/polisakkarit oranı, proteinin hidrofobik yapısı nedeniyle çamurun daha iyi çökmesini sağlamaktadır (Satyawali ve diğ., 2009). Buradan hareketle, R1 ve R2’deki SVI değerleri incelendiğinde R2’deki değerlerin daha düşük olduğu dikkat çekmektedir. 10 gün, 30 gün ve 60 gün çamur yaşlarında R1’de SVI değerleri 53-40 mL/g; R2’de ise, 30-12 mL/g aralığında tespit edilmiştir. Daha yüksek SRT’lerin (40-80 gün) çamurun susuzlaştırılabilirliğini, filtrelenebilirliğini ve çökebilirliğini iyileştirdiği vurgulanmıştır (Liao ve diğ., 2001; Pollice ve diğ., 2007b). TAK ilavesinin çamurun çökme özelliğini olumlu etkilediği görülmektedir. TAK ilaveli bir MBR’de yapılan SVI analizi sonuçlarına göre, SVI değerinin 6-16 mL/g arasında değişen aralıklarda olduğu görülmüştür (Satyawali ve diğ., 2009).

Chao ve Keinath (1979) tarafından yapılan çalışmayla, SMP'deki karbonhidrat içeriğinin SRT'deki artışla yükseldiği ifade edilmiştir. Çalışmamızda her iki reaktörde ve üç farklı çamur yaşında SMP'deki ortalama karbonhidrat konsantrasyonları hesaplandığında R2'deki artışın daha belirgin olduğu görülmektedir. R1'de 10 gün, 30 gün ve 60 gün çamur yaşlarında hesaplanan ortalama karbonhidrat konsantrasyonları sırasıyla 18 ($\pm 2,1$) mg/L, 19 (± 3) mg/L ve 16 ($\pm 7,4$) mg/L; R2'de ise, ortalama karbonhidrat konsantrasyonları üç farklı çamur yaşında sırasıyla 9 ($\pm 3,6$) mg/L, 11 ($\pm 4,4$) mg/L ve 18 ($\pm 8,6$) mg/L olarak bulunmuştur. Ayrıca, SMP'deki polisakkarit konsantrasyonlarının yüksek oluşu membran kirlenmesini de tetiklemektedir (Rosenberger ve diğ., 2006). Çalışmamızdan elde edilen sonuçlara göre, R2'deki SMP konsantrasyonlarının daha düşük olması, TAK ilaveli reaktörün daha düşük kirlenme potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir. Satyawali ve diğ. (2009) tarafından yapılan bir çalışmada, SRT etkisinden ayrı olarak TAK ilaveli MBR'de daha düşük polisakkarit içeriği, biyokütlenin TAK üzerinde büyümesiyle ve polisakkaritin TAK üzerinde adsorbe oluşuyla açıklanmıştır. Lesage ve diğ. (2007) tarafından yapılan ve sentetik atıksuyun MBR ile arıtımının araştırıldığı bir çalışmada, TAK ilavesinden sonra EPS'teki protein ve polisakarit konsantrasyonlarında azalma olduğu vurgulanmıştır. Çalışmamızda da R1 ve R2 karşılaştırıldığında, R2'de EPS konsantrasyonlarının daha düşük olduğu dikkat çekmektedir.

Zhang ve diğ. (2019) tarafından yapılan bir çalışmada, MBR'ye sırasıyla 1, 2 ve 4 g/L TAK ilave edilmiş ve MBR'lerde SMP sırasıyla %62,2, %69,4 ve %50,65 oranında azalmıştır. En iyi sonucun 2 g/L'lik TAK ilavesinde görüldüğü vurgulanmıştır. Damayanti ve diğ. (2011) tarafından yapılan bir çalışmada, MBR'ye 4 g/L TAK ilave edildiğinde %58 oranında SMP'nin giderildiği vurgulanmıştır. Bu sonuçlar, TAK ilavesinin SMP giderimini etkileyebileceğini göstermektedir. TAK'ın daha fazla sayıda bakteriyi adsorbe ederek MBR-TAK sisteminde biyolojik bozunmanın geliştiği belirtilmektedir (Khan ve diğ., 2011; 2013). TAK ilavesiyle birlikte, bakterilerin TAK yüzeyinde toplanmış olduğu ve EPS üreterek daha büyük flok oluşturmayı seçmediği düşünülmektedir. Böylece SMP'de olduğu gibi EPS'te de, PS üretimini azalmıştır. Şekil 4.26'da üç farklı çamur yaşında işletilen R1 ve R2'de boyut dağılımı verilmiştir.



Şekil 4.26: Çamur yaşı 10, 30 ve 60 gün'de işletilen R1 (a) ve R2 (b)'de boyut dağılımı.

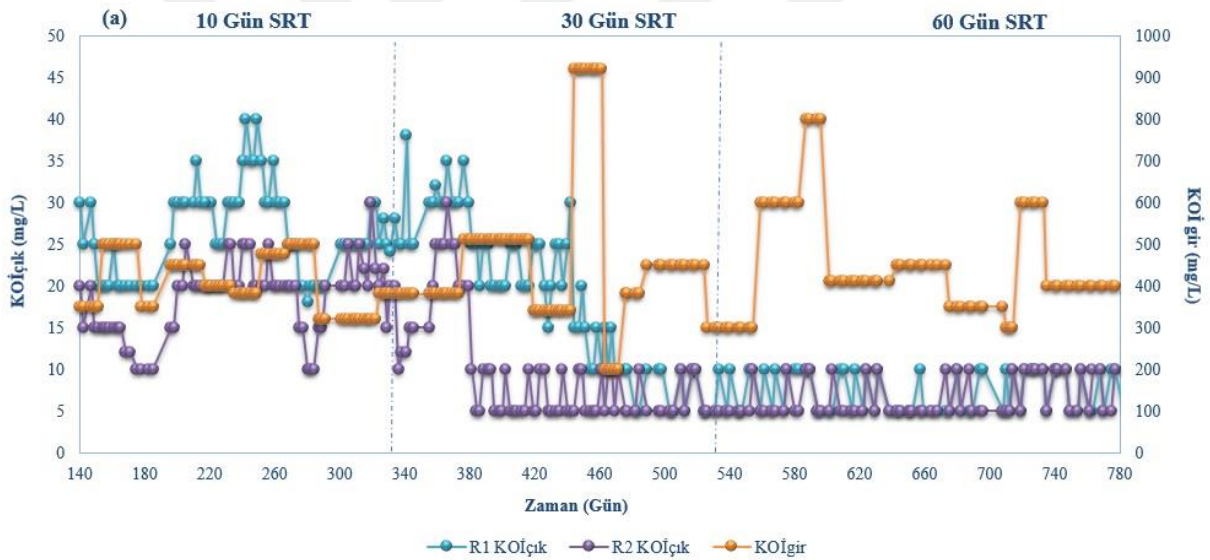
Şekil 4.26 (a) ve (b) karşılaştırıldığında, R2'nin ortalama boyut dağılımının daha düşük olduğu dikkat çekmektedir. R1 ve R2'nin ortalama boyut dağılımlarının üç farklı çamur yaşında da ortalamaları hesaplanmıştır. R1'de 10 gün, 30 gün ve 60 gün çamur yaşlarında ortalama boyut dağılımları sırasıyla 125,6 µm, 138,7 µm ve 77,9 µm; R2'de ise, 39,7 µm, 80 µm ve 58,6 µm olarak bulunmuştur. Çalışmamızda R2'nin boyut dağılımlarının R1'den çok daha düşük olduğu görülmektedir. Çalışmamıza benzer olarak, TAK ilaveli MBR'nin çamurunda ölçülen boyut dağılımları 31,9 µm; TAK ilavesiz MBR'nin çamurunda ise, 98,6 µm olarak tespit edilmiştir (Satyawali ve diğ., 2009).

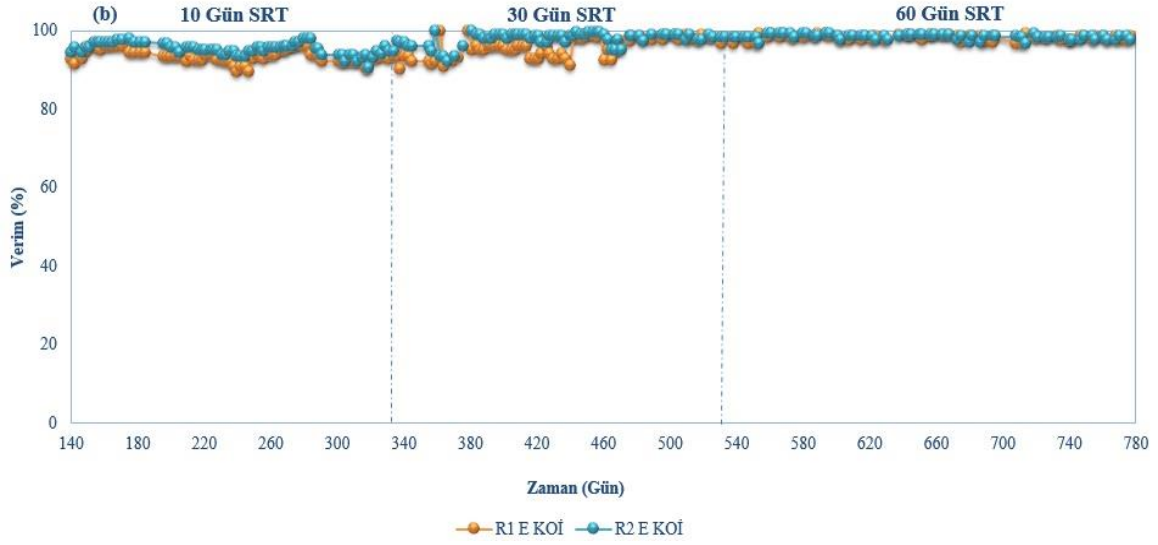
Mikroorganizmalar, TAK'ı biyofilm büyümesi için destek olarak kullanmaktadır. Reaktöre eklenen düşük TAK konsantrasyonunda, askıda büyüme baskın hale geçmekte ve çamurda partikül boyutu artmaktadır. Buna karşılık, daha yüksek TAK konsantrasyonlarında, bağlı büyüme baskın hale geçmekte ve daha düşük değerlerde çamurda ortalama parçacık boyutuna rastlanmaktadır (Satyawali ve diğ., 2009). Ng ve diğ. (2006) tarafından yapılan bir çalışmada,

çamur partikül boyutunun 1 g/L'lik TAK ilavesinde arttığı, ancak 3 ve 5 g/L'lik konsantrasyonlarda azaldığı belirtilmiştir.

4.3.2.3. Farklı Çamur Yaşı Değerlerinde TAK İlaveli ve TAK İlavesiz Olarak İşletilen MBR Sisteminin Arıtma Performansının Değerlendirilmesi

Tez çalışmasında, CTF'den alınan gerçek hastane atıksuyunun MBR ile arıtılabilirliği araştırılmıştır. Hastane atıksuyu ortalama iki haftalık periyotlarda alınmış ve alınan atıksu +4°C'de saklanmıştır. R1 ve R2'nin çıkışlarından haftada üç kez olmak üzere; KOİ, NH₄-N, PO₄-P analizleri yapılmıştır. Reaktörlerin KOİ, NH₄-N, PO₄-P, TKN ve TP giriş konsantrasyonları gelen hastane atıksuyunun içeriğine göre farklılık göstermektedir. Reaktörlerin giriş KOİ konsantrasyonu 200-960 mg/L aralığında tespit edilmiştir. Şekil 4.27'de MBR'de üç farklı çamur yaşında R1 ve R2'de KOİ giriş ve çıkış konsantrasyonları (a) ve R1 ve R2'de KOİ giderim verimlerinin (b) zamana göre değişimi verilmiştir.





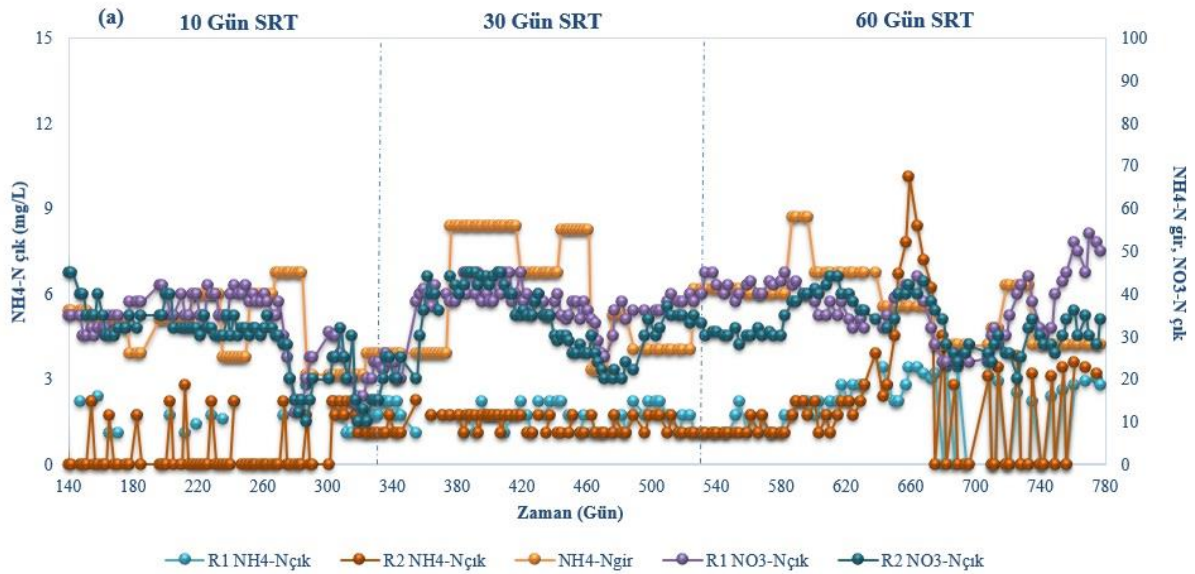
Şekil 4.27: MBR’de üç farklı çamur yaşında R1 ve R2’de KOİ giriş ve çıkış konsantrasyonları (a) ve R1 ve R2’de KOİ giderim verimlerinin (b) zamana göre değişimi.

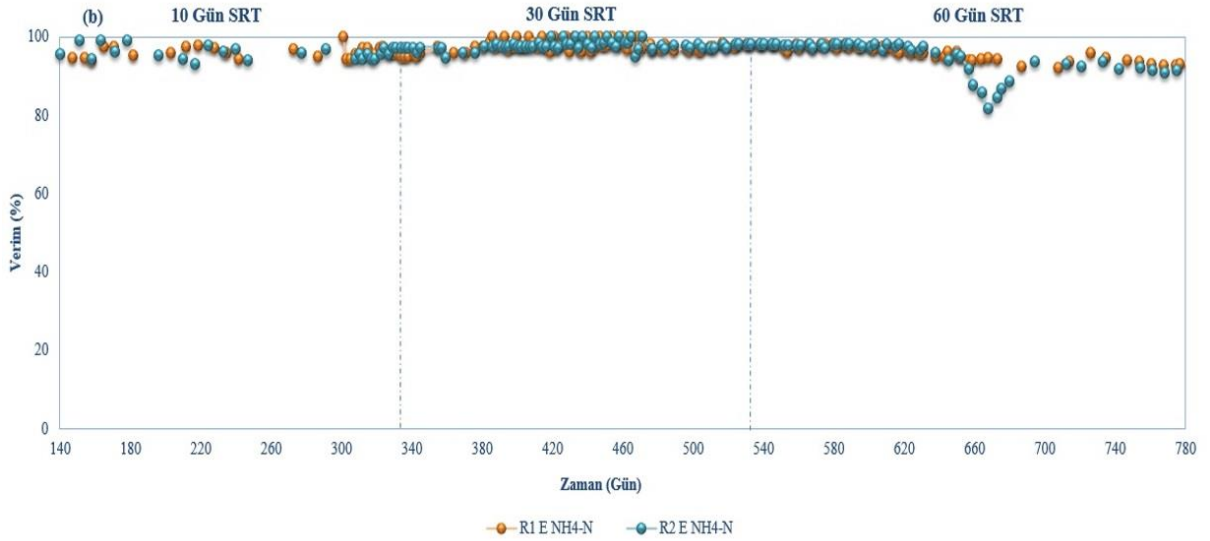
MBR’lerin işletmeye alındığı zamandan itibaren her iki reaktörde ve 10 gün, 30 gün ve 60 gün çamur yaşlarında çıkış konsantrasyonları 45 mg/L’nin altında olduğu tespit edilmiştir. 10 gün çamur yaşında 184 gün boyunca işletilen R1 ve R2’de, KOİ giderim verimleri sırasıyla ortalama %93 ($\pm 5,2$) ve ortalama %95 ($\pm 2,7$) olarak tespit edilmiştir. 30 gün çamur yaşında 197 gün boyunca işletilen R1 ve R2’de, KOİ giderim verimleri sırasıyla ortalama %95 ($\pm 2,6$) ve ortalama %98 ($\pm 1,8$) olarak tespit edilmiştir. 60 gün çamur yaşında 259 gün boyunca işletilen R1 ve R2’de, KOİ giderim verimlerinin her iki reaktörde de aynı ve ortalama %98 ($\pm 0,7$) olduğu bulunmuştur. Hastane atıksuyunda yer alan partiküler ve çözünmüş organik maddelerin bir kısmı membranda tutulmuş, bir kısmı mikroorganizmalar tarafından parçalanmış ve bir kısmı da çok düşük konsantrasyonlarda çıkış suyunda tespit edilmiştir. 780 gün boyunca işletilen MBR’de üç farklı çamur yaşında çamur yaşı yükseldikçe KOİ giderimlerinde çok ciddi farklılıklar görülmemekle birlikte; giderim verimlerinde her iki reaktörde de bir miktar artış meydana gelmiştir. MBR’lerde çamur üretiminin bir göstergesi olan AKM konsantrasyonlarının, organik bileşenlerin parçalanabilirliği üzerinde herhangi bir etki oluşturmadığı belirtilmiştir (Yoon ve diğ., 2003).

R1 ve R2, KOİ giderimleri açısından karşılaştırıldığında; TAK ilavesiz R1’in 60 gün çamur yaşında ulaştığı %98 oranındaki maksimum giderim verimine, TAK ilaveli R2’nin 30 gün çamur yaşında ulaşabildiği görülmektedir. 60 gün çamur yaşında KOİ giderimlerinin her iki reaktörde aynı olmasıyla, yüksek çamur yaşlarında işletilen TAK ilaveli MBR’lerde, KOİ giderimlerinin TAK ilavesinden bağımsız olduğu ve KOİ giderimleri üzerinde bir etki

oluşturmadığı düşünülmektedir. Zhang ve diğ. (2019) tarafından yapılan bir çalışmada, TAK ilavesiz işletmeye alınan bir MBR'nin KOİ giderim verimleri araştırılmış ve aynı reaktöre eklenen TAK ilavesinden sonra KOİ giderim verimleri karşılaştırılmıştır. Çalışma sonucunda, TAK ilavesinin ardından KOİ giderimlerinde ciddi bir değişiklik olmadığı vurgulanmıştır. Ayrıca, mikrofiltrasyon membranı kullanılarak işletilen TAK ilaveli bir MBR'de, KOİ giderim verimlerinin çok yüksek (%87-98) olduğu tespit edilmiştir (Baumgarten ve diğ., 2007; Yang ve diğ., 2010; Li ve diğ., 2011). Elde edilen sonuç, çalışmamızla da paralellik göstermektedir.

Sistemin giriş $\text{NH}_4\text{-N}$ konsantrasyonu 21-58 mg/L aralığında tespit edilmiştir. Şekil 4.28'de MBR'de üç farklı çamur yaşında her iki reaktörde $\text{NH}_4\text{-N}$ giriş ve çıkış konsantrasyonları ile $\text{NO}_3\text{-N}$ çıkış konsantrasyonları ve R1 ve R2'de $\text{NH}_4\text{-N}$ giderim verimlerinin zamana göre değişimi verilmiştir.





Şekil 4.28: MBR’de üç farklı çamur yaşında R1 ve R2’de $\text{NH}_4\text{-N}$ giriş ve çıkış ve $\text{NO}_3\text{-N}$ çıkış konsantrasyonları (a) ve R1 ve R2’de $\text{NH}_4\text{-N}$ giderim verimlerinin (b) zamana göre değişimi.

MBR’lerin işletmeye alındığı zamandan itibaren her iki reaktörde ve 10 gün, 30 gün ve 60 gün çamur yaşlarında çıkış konsantrasyonları 4 mg/L’nin altında olduğu tespit edilmiştir. 10 gün çamur yaşında işletilen R1 ve R2’de, $\text{NH}_4\text{-N}$ giderim verimleri sırasıyla ortalama %96 ($\pm 2,4$) ve ortalama %95 ($\pm 1,5$) olarak tespit edilmiştir. 30 gün çamur yaşında 197 gün boyunca işletilen R1 ve R2’de, $\text{NH}_4\text{-N}$ giderim verimleri sırasıyla ortalama %98 ($\pm 1,5$) ve ortalama %98 ($\pm 1,1$) olarak tespit edilmiştir. 60 gün çamur yaşında 259 gün boyunca işletilen R1 ve R2’de, $\text{NH}_4\text{-N}$ giderim verimlerinin sırasıyla ortalama %96 ($\pm 1,9$) ve ortalama %95 ($\pm 4,1$) olduğu bulunmuştur. Ayrıca, çıkış suyundaki $\text{NH}_4\text{-N}$ konsantrasyonları ciddi oranda azalmış ve $\text{NO}_2\text{-N}$ konsantrasyonları çok düşük değerlerde (0,1-0,2 mg/L) tespit edilmiştir. Buna karşılık çalışma boyunca R1 ve R2’de, $\text{NO}_3\text{-N}$ konsantrasyonları sırasıyla, 36 mg/L ($\pm 8,7$) ve 33 mg/L ($\pm 9,1$) olarak bulunmuştur. Tüm bu veriler dikkate alındığında, sistemimizin de aerobik MBR olması sebebiyle nitrifikasyonun yüksek olduğu görülmektedir. 780 gün boyunca işletilen reaktörlerde nadiren $\text{NO}_3\text{-N}$ konsantrasyonlarının 15 mg/L’ye düştüğü görülmüştür. Bu durum, atıksuyun içerisindeki farklı özellikteki toksik kimyasalların varlığı ile açıklanabilir. Nitrifikasyon prosesi çok hassastır ve çamur yaşı, sıcaklık, pH, F/M oranı, çözünmüş oksijen konsantrasyonları gibi birçok parametreden etkilenmektedir. Ayrıca, nitrifikasyon bakterilerinin heterotrofik bakterilere kıyasla büyüme hızları düşüktür. Nitrifikasyon bakterilerinin gelişebilmesi için uzun SRT’lere (>5 gün) ihtiyaç duyulmaktadır (Onnis-Hayden ve diğ., 2011). Sistemimizdeki nitrifikasyon veriminin çamur yaşından az etkilenmesi, işletme süresince reaktörlerin yüksek çamur yaşlarıyla çalıştırılmasından kaynaklanmaktadır. Üç farklı

çamur yaşı içerisinde en yüksek $\text{NH}_4\text{-N}$ giderim verimi, her iki reaktörde de TAK ilavesinden bağımsız olarak 30 gün çamur yaşında elde edilmiştir.

Sistemin giriş $\text{PO}_4\text{-P}$ konsantrasyonu 3-7,1 mg/L aralığında tespit edilmiştir. MBR’de üç farklı çamur yaşında R1 ve R2’de $\text{PO}_4\text{-P}$ giriş ve çıkış konsantrasyonları ve her iki reaktörde $\text{PO}_4\text{-P}$ giderim verimlerinin zamana göre değişimi Şekil 4.29’da verilmiştir.

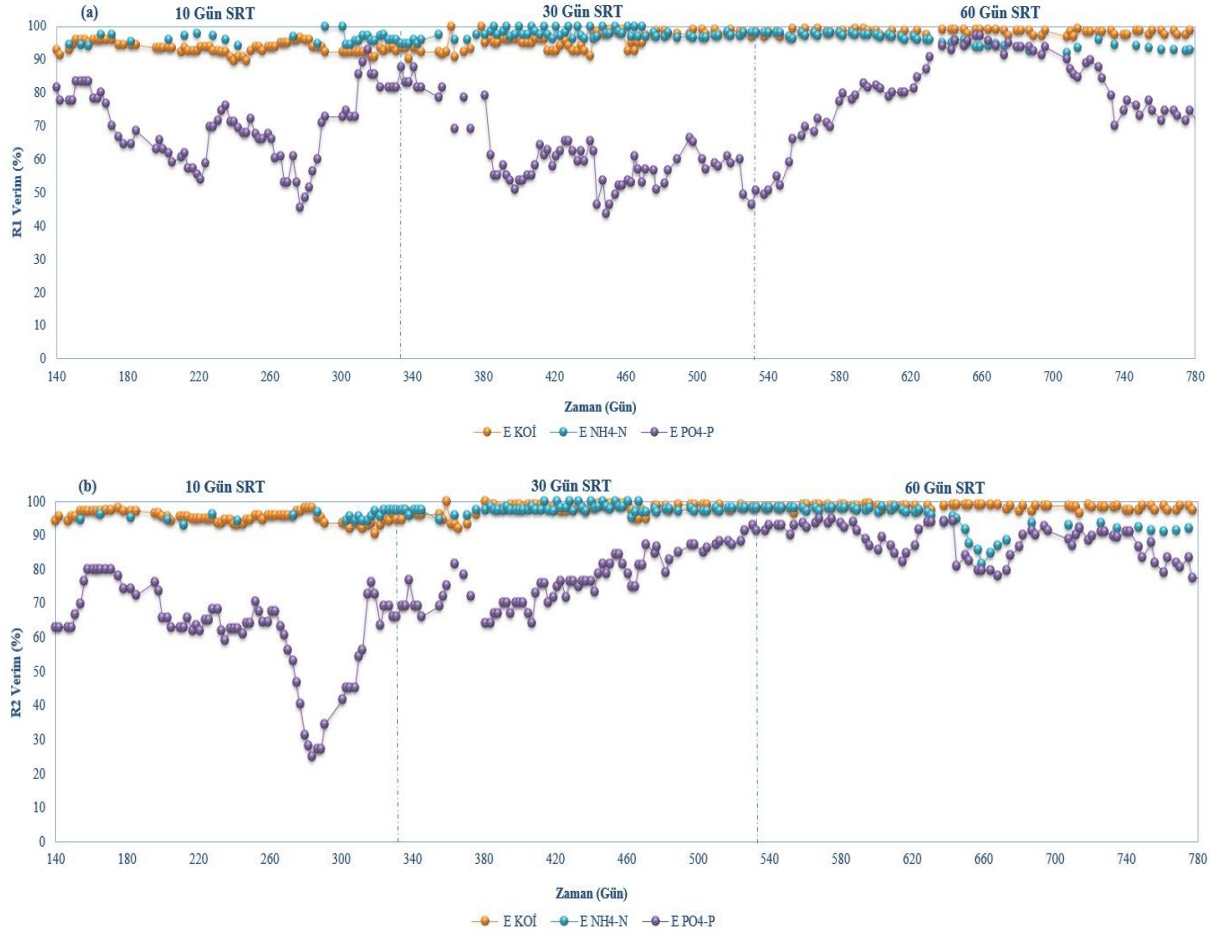


Şekil 4.29: MBR’de üç farklı çamur yaşında R1 ve R2’de $\text{PO}_4\text{-P}$ giriş ve çıkış konsantrasyonları (a) ve R1 ve R2’de $\text{PO}_4\text{-P}$ giderim verimlerinin (b) zamana göre değişimi.

MBR’lerin işletmeye alındığı zamandan itibaren 10 gün, 30 gün ve 60 gün çamur yaşlarında R1 ve R2’de en yüksek çıkış konsantrasyonları sırasıyla; 4,1 mg/L ve 4,8 mg/L olduğu tespit edilmiştir. 10 gün çamur yaşında 184 gün boyunca işletilen R1 ve R2’de, $\text{PO}_4\text{-P}$ giderim verimleri sırasıyla ortalama %69 ($\pm 10,8$) ve ortalama %62 ($\pm 13,9$) olarak tespit edilmiştir. 30

gün çamur yaşında 197 gün boyunca işletilen R1 ve R2’de, $\text{PO}_4\text{-P}$ giderim verimleri sırasıyla ortalama %62 ($\pm 10,8$) ve ortalama %76 ($\pm 7,3$) olarak tespit edilmiştir. 60 gün çamur yaşında 259 gün boyunca işletilen R1 ve R2’de, $\text{PO}_4\text{-P}$ giderim verimlerinin sırasıyla ortalama %79 ($\pm 13,2$) ve ortalama %88 ($\pm 4,9$) olduğu bulunmuştur. Sistemde işletme süresi boyunca $\text{PO}_4\text{-P}$ çıkış konsantrasyonları her iki reaktör için de salınım göstermiştir. 10 gün çamur yaşına kıyasla, 30 gün çamur yaşında R1’de $\text{PO}_4\text{-P}$ giderim verimlerinin azaldığı görülmüştür. R1’de en yüksek giderim verimi, çamur yaşının 60 gün’e çıkarılmasıyla elde edilmiştir. R2’deyse $\text{PO}_4\text{-P}$ giderim verimlerinin, çamur yaşının artışıyla yükseldiği görülmüştür.

Yapılan çalışmalarla MBR’lerde, fosfor giderimlerinin çamur yaşındaki değişimlere karşı duyarlı olduğu ve çamur yaşının artışıyla fosfor giderim verimlerinin yükseldiği tespit edilmiştir (Tchobanoglous ve diğ., 2002; Mulkerrins ve diğ., 2004; Wang ve diğ., 2015; Nadeema ve diğ., 2022). R1 ve R2 karşılaştırıldığında 10 gün çamur yaşı hariç diğer iki çamur yaşlarında, R2’de $\text{PO}_4\text{-P}$ giderim verimlerinin TAK etkisiyle daha yüksek olduğu görülmüştür. TAK ilavesiyle çamurdaki canlılığın arttığı ve fosfor giderimine de katkı sağladığı düşünülmektedir. Ayrıca, 780 gün boyunca giderim verimlerindeki salınımların daha az olduğu ve R2’deki giderim verimlerinin de daha stabil olduğu görülmektedir. Yapılan çalışmalarda, MBR’lerde TAK ilavesiyle adsorban yüzeyi üzerinde bir biyofilm tabakasının oluştuğu ve anoksik bölgelerin oluşumuna katkı sağladığı bulunmuştur (Serrano ve diğ., 2011; Alvarino ve diğ., 2016; Echevarría ve diğ., 2019). Batık membranlar kullanılarak işletilen bir MBR’de, sistemin performansını artırmak amacıyla TAK ilave edilmiş ve daha yüksek $\text{PO}_4\text{-P}$ giderimi tespit edilmiştir (Guo ve diğ., 2008). TAK’ın MBR’lere eklenmesiyle, yüzeyde biyofilm tabakasının oluştuğu ve bu tabakada anoksik bölgelerin geliştiği düşünülmektedir. Anoksik bölgelerde de gelişebilen bazı fosfor depolayabilen türler vasıtasıyla R2’de $\text{PO}_4\text{-P}$ giderim verimlerinin daha yüksek olduğu söylenebilir. Yapılan çalışmalarda, aerobik ortamda fosfor depolayan mikroorganizmalara ek olarak, anoksik ortamda gelişebilen denitrifiye edici fosfor depolayan bakterilerin fosfor giderimine ciddi oranda katkısının olduğu vurgulanmıştır (Kishida ve diğ., 2006; Nadeema ve diğ., 2022). Şekil 4.30’da üç farklı çamur yaşında R1 ve R2’de KOİ , $\text{NH}_4\text{-N}$ ve $\text{PO}_4\text{-P}$ ’nin giderim verimlerinin zamana göre değişimi verilmiştir.



Şekil 4.30: MBR’de üç farklı çamur yaşında R1 (a) ve R2 (b)’de giderim verimlerinin zamana göre değişimi.

Şekil 4.30 (b)’de görüldüğü üzere, 250 gün-300 gün aralığında özellikle R2’de meydana gelen PO_4-P giderim verimlerindeki ani düşüşün OLR’de oluşan artıştan kaynaklandığı düşünülmektedir. Ashadullah ve diğ. (2021) tarafından yapılan bir çalışmada, çalışmamıza benzer şekilde OLR’nin yükselmesiyle fosfor giderim verimlerinde azalma olduğu bulunmuştur. Ayrıca bu dönemde R2’de HRT değerinde azalma meydana gelerek PO_4-P giderim veriminin de düştüğü görülmektedir. Gao ve diğ. (2018) tarafından yapılan bir çalışmada HRT’nin azalmasıyla giderim verimlerinin düştüğü ifade edilmiştir. Ayrıca reaktörlerde değişen AKM konsantrasyonlarının fosfor giderimi üzerine etkisinin olmadığı düşünülmektedir. Yapılan çalışmalar sonucunda, yüksek AKM konsantrasyonlarının fosfor giderimi üzerinde çok az etkisinin olduğu ya da hiç etkisinin olmadığı vurgulanmıştır (Adam ve diğ., 2003; Holakoo ve diğ., 2005; Parco ve diğ., 2007). Hastane atıksuyu kullanılarak 150 gün boyunca işletilen TAK ilaveli bir MBR’de, çıkış PO_4-P konsantrasyonlarının 8-16 mg/L aralığında ve PO_4-P giderimlerinin %58 civarında olduğu bulunmuştur (Alvarino ve diğ., 2020). Çalışmamızda, işletim süresince her iki reaktörde çıkış PO_4-P konsantrasyonlarının

5mg/L'nin altında olduğu ve PO₄-P giderim verimlerinin daha yüksek olduğu görülmektedir. Tablo 4.13'te yüksek sabit akı ve üç farklı çamur yaşlarında işletilen reaktörlerin işletme parametreleri özet olarak verilmiştir.

Tablo 4.13: Yüksek sabit akı ve farklı çamur yaşlarında işletilen reaktörlerin işletme parametreleri.

Parametre	R1			R2		
	10 gün SRT	30 gün SRT	60 gün SRT	10 gün SRT	30 gün SRT	60 gün SRT
AKM (mg/L)	892±140	974±174	1921±337	4809±401	4637±253	5627±489
UAKM(mg/L)	607±91	755±146	1208±176	3856±304	3713±205	4247±489
UAKM/AKM (%)	68	77	63	80	80	76
SMP-PS(mg/L)	15-19	15-22	28	5-15	6-16	35
EPS-PS (mg/gUAKM)	42	51	90	14	24	40
E KOİ (%)	93	95	98	95	98	98
E NH ₄ -N (%)	96	98	96	95	98	95
E PO ₄ -P (%)	69	62	79	62	76	88
E AOX (%)	-	-	25	-	-	63
OLR (kgKOİ/m ³ gün)	0,19±0,07	0,22±0,08	0,19±0,07	0,19±0,07	0,22±0,09	0,20±0,07

TAK etkisi en net PO₄-P gideriminde görülmektedir. Her iki reaktör de makrokirleticilerin gideriminde benzer performansları sergilemiştir. R2'ye eklenen TAK etkisiyle fosfor giderim verimleri daha yüksek bulunmuştur. Ayrıca, çalışmamızda çamur yaşı değişiminin bakteriyel popülasyon üzerindeki etkisi de incelenmiş ve 4.3.3. Mikrobiyal Topluluk Analizleri bölümünde detaylı olarak tartışılmıştır.

Giderim verimleriyle mikrobiyal topluluk analiz sonuçları değerlendirildiğinde, en baskın birinci şube *Proteobacteria* şubesi olarak bulunmuştur. Tespit edilen diğer şubelere bakıldığında, *Actinobacteria* şubesi, *Firmicutes* şubesi, *Bacteroidetes* şubesi ve *Chloroflexi* şubesine rastlanmıştır. Bu türler genel olarak, organik maddelerin gideriminden sorumludur. Ayrıca, *Proteobacteria* şubesi, *Actinobacteria* şubesi, *Firmicutes* şubesi ve *Chloroflexi* şubesinin azot giderimine de katkı sağladığı bilinmektedir. Çalışmamızda üç çamur yaşında da yüksek KOİ ve NH₄-N giderimi tespit edilen türlerin organik madde giderimi üzerindeki

etkisiyle açıklanabilmektedir. Sistemimiz devamlı olarak havalandırma modunda çalıştırıldığından ileri biyolojik fosfor giderimi gerçekleşmemiş ve fosfor giderimi KOİ ve $\text{NH}_4\text{-N}$ giderimine göre sınırlı kalmıştır.

4.3.2.4. Farklı Çamur Yaşlarında Mikroirletici Giderimi

Mikroirleticilerin biyolojik olarak gideriminde, çamurun ve mikroirleticilerin hidrofobisitesi ile yüzey yükü gibi fizikokimyasal özelliklerinin önemli olduğu belirtilmiştir (Asif ve diğ., 2019). Hidrofobik mikroirleticilerin biyodegradasyon aşamasında, irleticiler mikroorganizmalarla iletişimini güçlendirmek amacıyla biyokütle üzerine kolayca adsorbe olmaktadır. Bu nedenle, tipik olarak $\log D_{\text{pH}=7}$ değerleri 3.2'nin üzerinde olan mikroirleticilerin, aerobik MBR ile %85'in üzerinde ve anaerobik MBR ile %70'in üzerinde bir giderim verimi ile etkin bir şekilde uzaklaştırıldığı belirtilmiştir. Buna karşılık, hidrofilik mikroirleticilerin uzaklaştırılması, biyolojik olarak parçalanabilirliklerinin farklılığı nedeniyle önemli ölçüde değişmektedir (Chtourou ve diğ., 2018; Wang ve diğ., 2020). Phan ve diğ. (2016) tarafından MBR kullanılarak yapılan çalışmada, çoğu hidrofobik bileşik ($\log D_{\text{pH}=6} > 3$) ve elektron veren gruplar içeren hidrofilik bileşiklerin %90'dan fazla verimle giderilebildiği belirtilmiştir.

MBR'de mikroirleticilerin giderim verimini etkileyen en önemli işletme faktörleri sıcaklık, HRT, SRT ve proses konfigürasyonu gibi işletme şartlarına bağlı olduğu belirtilmiştir (Thomas ve Foster, 2004; Nakada ve diğ., 2006). Yüksek bir HRT dayanıklı bileşiklerin giderim verimini arttırabilmekte; yüksek SRT ise, mikroorganizmaların tür açısından çeşitlenmesini sağlayabilmektedir (Barbosa ve diğ., 2016; Morosini ve diğ., 2017). MBR'lerde daha uzun SRT'lerde nitrifikasyon bakterileri gelişerek, Ofloksasin, Sulfamethoksazol, Trimetoprim, Roksitromisin gibi antibiyotiklerin degradasyonu artmaktadır (Tran ve diğ., 2016).

MBR'lere TAK ilavesiyle organik bileşenlerin adsorpsiyonu kolaylaşmakta, mikrobiyal metabolizma açısından da avantajlı ortam sağlamaktadır. MBR'ye TAK ilavesiyle hidrofobik ve biyolojik olarak zor parçalanan maddelerin giderim verimlerinin %95'e ulaştığı görülmüştür. Çözünür irleticilerin TAK ilaveli aktif çamura tutunması, yavaş parçalanan bileşiklerin degradasyonunu artırabileceği ileri sürülmüştür (Hai ve diğ., 2008; Serrano ve diğ., 2011). MBR ve TAK hibrit prosesi, tek bir adımda adsorpsiyon ve biyolojik bozunmayla mikroirleticilerin etkili bir şekilde giderimini sağlamaktadır (Asif ve diğ., 2020). Eklenen TAK membran kirlenmesini azaltmakta; TAK yenilenmezse kirlenmenin azalması yerine, membran filtrasyon performansı bozulmaktadır (Remy ve diğ., 2010; Dickhout ve diğ., 2016).

Çalışmamızda bu durumun gerçekleşmemesi açısından atılan çamur kadar, her gün taze TAK ilavesi yapılmıştır. Taze TAK ilavesi; çamurun verimini, çamurun (flok boyutu ve EPS gibi) fizikokimyasal özelliklerini geliştirmekte, mikrobiyal aktiviteyi yükseltmekte, biyolojik reaksiyon hızını ve organik maddenin adsorpsiyonunu arttırmaktadır (Hu ve diğ., 2015; Zhang ve diğ., 2019). Ayrıca, hastane atıksularının en iyi arıtım metodunun MBR+TAK hibrit prosesi olduğu ve iyotlu kontrast maddeler hariç, araştırılan mikrokirleticilerde %99 giderim verimi elde edildiği vurgulanmıştır (Verlicchi ve diğ., 2015).

Ayrıca, TAK bakterilerle biyofilm oluşturarak adsorpsiyon, degradasyon ve biyorejenerasyonun eş zamanlı gerçekleşmesini sağlamaktadır. MBR'lere TAK ilavesiyle enzimler, mikrobiyal hücreler ve organik bileşenlerin adsorpsiyonuna olanak sağlayarak, mikrobiyal metabolizmanın gelişimini teşvik etmektedir. Mikroorganizmalardan salgılanan hücre dışı enzimlerin TAK gözeneklerine ulaşmasıyla kirleticilerin biyodegradasyonunun ardından TAK'ta biyorejenerasyon gerçekleşmektedir (Xiaojian ve diğ., 1991; Orshansky ve diğ., 1997). Literatüre göre biyolojik sistemlere eklenen TAK; ototrofik ve heterotrofik mikroorganizmalar şok yüklemeye karşı dayanıklılık kazandırmakta, bazı yavaş gelişen mikroorganizmaların çoğalmasını sağlamakta, enzim aktivitesini artırarak aktif karbonun biyorejenerasyonu ve çamurun çökebilirliğini teşvik etmektedir (Satyawali ve Balakrishnan, 2009; Skouteris ve diğ., 2015). Biyorejenerasyon, aktif karbonun doyumluğa ulaşmasının ardından TAK gözeneklerine adsorplanan kirleticilerin mikroorganizmalardan salınan hücre dışı enzimler ve konsantrasyon gradyanı sayesinde desorplanarak mikroorganizmalar vasıtasıyla kometabolik (kolay parçalanabilir maddelerle beraber) olarak giderilmesidir (Gamal ve diğ., 2017). Mikroorganizmalardan sentezlenen hücre dışı enzimler, aktif karbonun mezoporları ile makroporlarına ulaşarak parçalanabilmektedir (Benedek ve diğ., 1980). Besleme atıksuyuna ait üç farklı çamur yaşında antibiyotik konsantrasyonları Tablo 4.14'te verilmiştir.

Tablo 4.14: 10 gün, 30 gün ve 60 gün çamur yaşına ait hastane atıksuyu antibiyotik giriş konsantrasyonu.

Antibiyotik	SRT 10 Gün Giriş (ng/L)	SRT 30 Gün Giriş (ng/L)	SRT 60 Gün Giriş (ng/L)
4N-Asetil-Sülfadiazin	160	460	430
4N-Asetil-Sülfamerazin	10	5	5
4N-Asetil-Sülfametazin	10	29	5
4N-Asetil-Sulfametoksazol	32.000	34.000	43.000

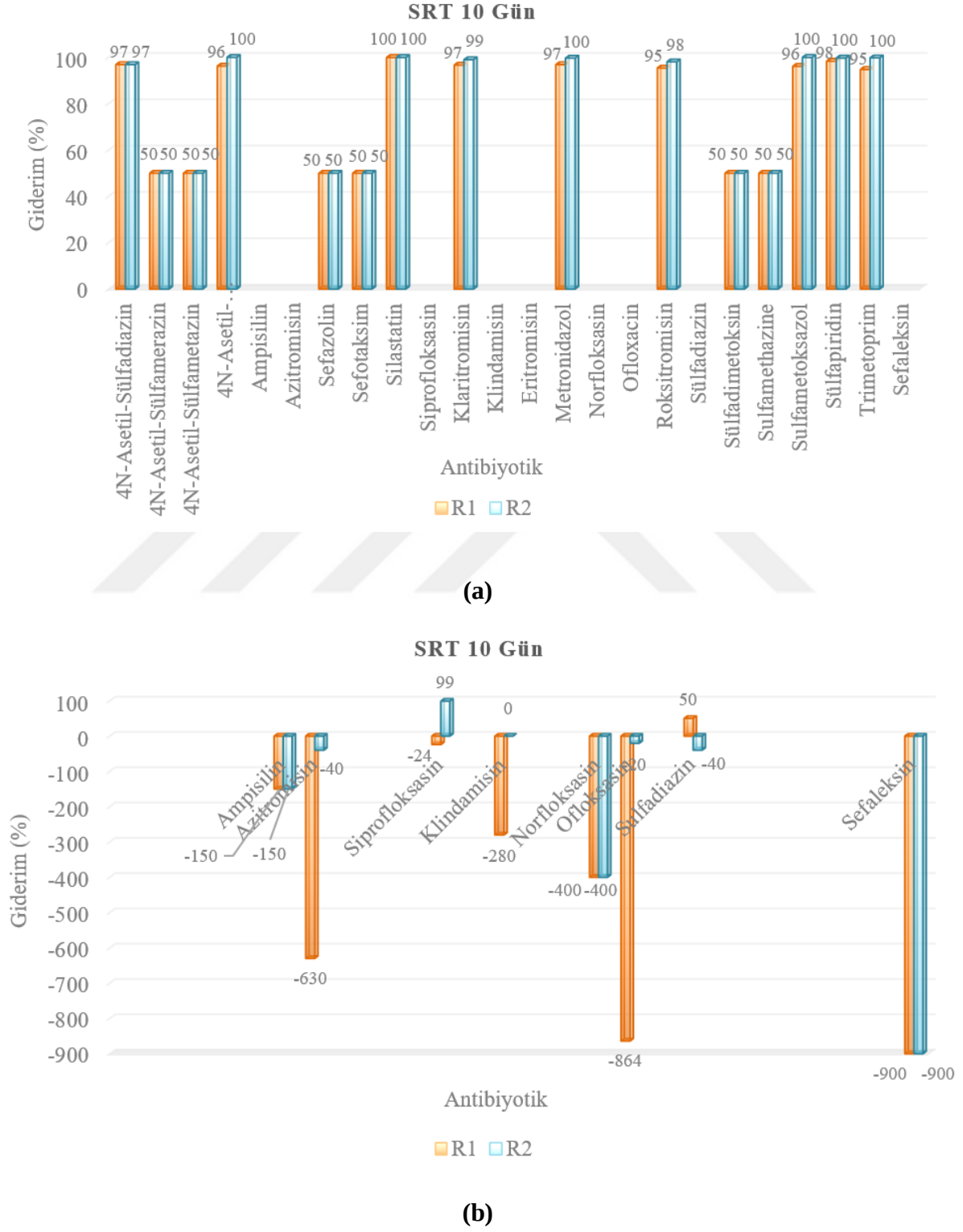
Tablo 4.14 (devam): 10 gün, 30 gün ve 60 gün çamur yaşına ait hastane atıksuyu antibiyotik giriş konsantrasyonu.

Ampisilin	10	10	5
Azitromisin	10	-	-
Sefazolin	10	5	5
Sefotaksim	10	10	5
Silastatin	13.000	8.600	3.000
Siprofloksasin	2.500	4.900	1.200
Klaritromisin	2.500	7.700	8.400
Klindamisin	10	67	56
Eritromisin	-	840	-
Metronidazol	1.500	10	400
Norfloksasin	10	25	5
Ofloksasin	83	1.900	1.800
Roksitromisin	260	100	11
Sülfadiazin	10	290	1.100
Sülfadimetoksin	10	5	5
Sulfamethazin	10	10	5
Sulfametoksazol	14.000	20.000	35.000
Sülfapiridin	1.700	4.300	2.100
Trimetoprim	2.300	4.200	6.400
Sefalekssin	10	10	-

Tablodan da görüldüğü gibi üç farklı çamur yaşında, en yüksek giriş konsantrasyonunun Sulfametoksazol ve metaboliti 4N-Asetil-Sulfametoksazolde tespit edilmiştir. Yüksek konsantrasyonlu diğer maddeler arasında ise; Silastatin, Siprofloksasin, Klaritromisin, Sülfapiridin, Trimetoprim gibi antibiyotikler yer almaktadır.

R1 ve R2’de 10 gün çamur yaşında yüksek giderim verimine sahip olan ve negatif giderim verimine sahip olan antibiyotiklerin giderim verimleri Şekil 4.31’de; 30 gün çamur yaşında yüksek giderim verimine sahip olan ve negatif giderim verimine sahip olan antibiyotiklerin

giderim verimleri Şekil 4.32’de ve 60 gün çamur yaşında yüksek giderim verimine sahip olan ve negatif giderim verimine sahip olan antibiyotiklerin giderim verimleri Şekil 4.33’te verilmiştir.

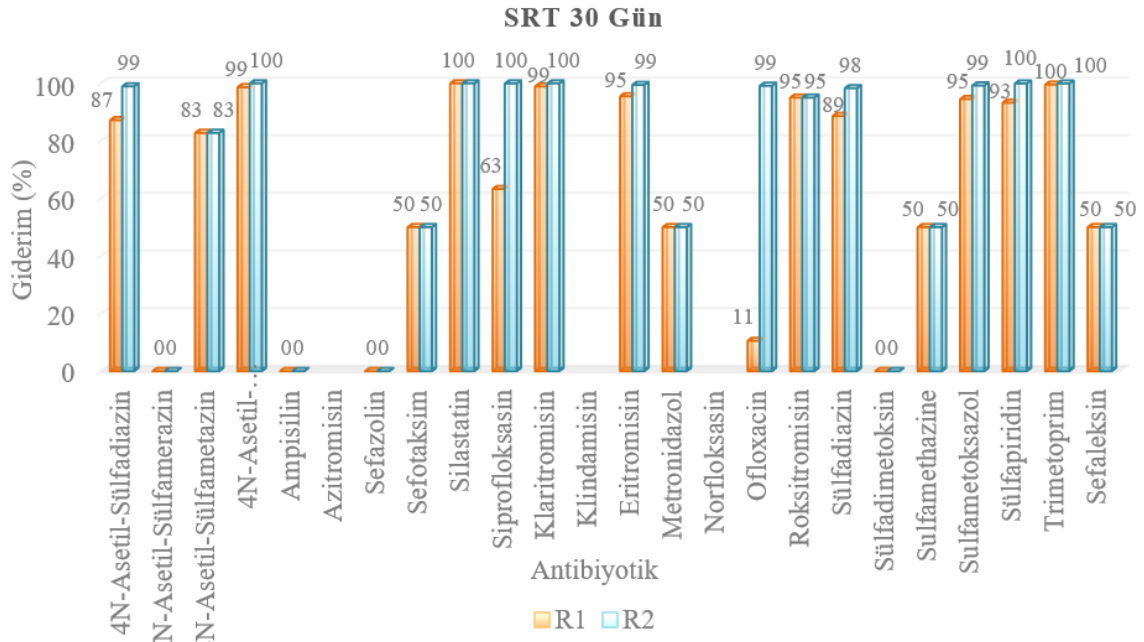


Şekil 4.31: R1 ve R2’de 10 gün çamur yaşında antibiyotik giderim verimleri: (a) yüksek giderim verimine sahip olanlar, (b) negatif giderim verimine sahip olanlar.

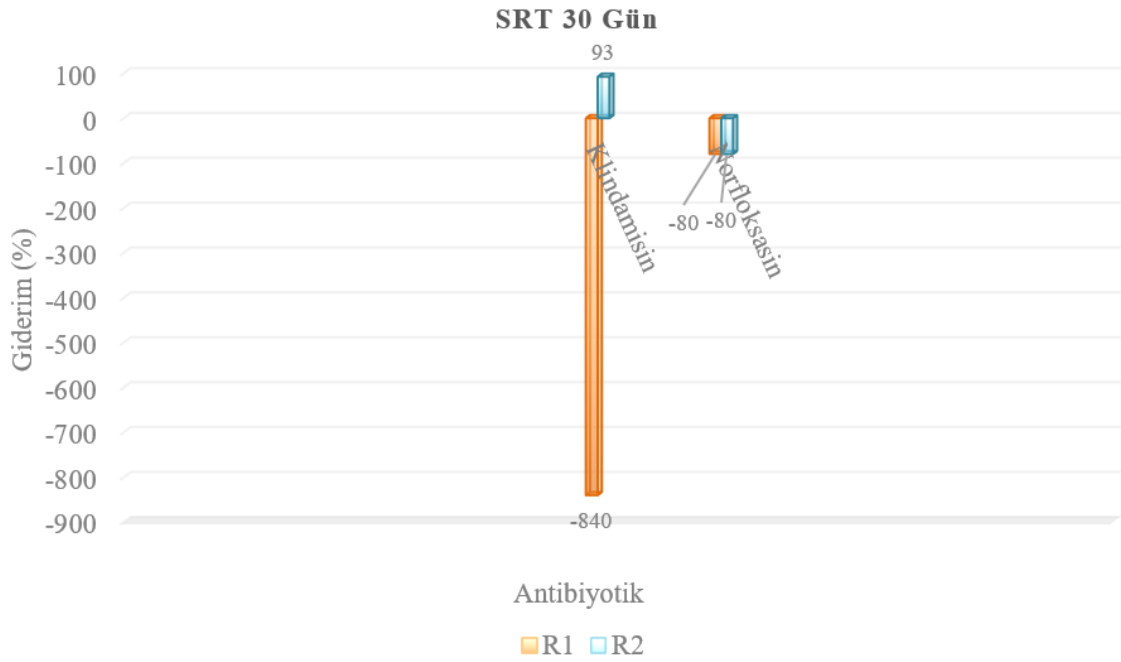
Her iki reaktörde 10 gün çamur yaşında giderim verimlerinin çok yüksek (%95-100 arasında) olduğu antibiyotikler arasında; 4N-Asetil-Sülfadiazin, 4N-Asetil-Sulfametoksazol, Silastatin, Klaritromisin, Metronidazol, Roksitromisin, Sulfametoksazol, Sülfapiridin ve Trimetoprim bulunmaktadır. Bu maddelerin giderim verimlerinin her iki reaktörde de yüksek olması, bu ilaç aktif maddelerinin biyolojik bozunmayla giderildiğini, R2’de %5 oranında artışın da TAK ile adsorpsiyona bağlanabileceği söylenebilir. Antibiyotik aktif maddelerinin giderim verimleri her iki reaktörde %50 bulunmuştur. Bu aktif maddeler de biyolojik bozunma ile giderilmektedir. Şekil 4.32 (b)’de R1 ve R2’de 10 gün çamur yaşında bazı antibiyotiklerde giderim verimlerinin negatif olduğu görülmektedir. Her iki reaktörde giderimin olmadığı antibiyotikler arasında ise; Ampisilin, Azitromisin, Klindamisin, Norfloksasin, Ofloksasin ve Sefaleksim bulunmaktadır. Bu bileşenlerin 10 gün çamur yaşında, çamura adsorbe olup ardından salındığı ve bu nedenle giderilemediği düşünülmektedir. Literatürde negatif değerler, metabilize edilemeyen konjuge bileşiklerin varlığı, biyolojik arıtma boyunca ana bileşiklerine çevrilebilen metabolitler ve safla ya da dışkı içindeki antibiyotiklerin salınması ile ilişkilendirilmiştir (Göbel ve diğ., 2007; Jelic ve diğ., 2011). İlaç aktif maddeler, atıksudaki fekal parçalara hapsolabilir. Arıtma prosesleri sırasında, ilaç aktif maddelerin adsorbe edilen fazdan salınabileceği ve sıvı fazda yüksek konsantrasyonlarda bulunabileceği ifade edilmiştir (Göbel ve diğ., 2007).

10 gün çamur yaşında TAK etkisi, Siprofloksasin, Azitromisin, Klindamisin ve Ofloksasinde net olarak görülmektedir. Bu bileşenler arasında, R2’de giderimi gerçekleşen ve çok yüksek giderim verimiyle (%99) giderilen tek bileşen Siprofloksasin olmuştur. Negatif giderim verimine sahip olan bileşenlere bakıldığında, Sülfadiazinin R1’de %50 oranında giderildiği R2’de ise, giderimin olmadığı (%-40) dikkat çekmektedir. Bu durum, Sülfonamid grubundaki Sülfadiazinin zayıf sorpsiyon özelliklerine sahip olması ve suda yüksek oranda çözünürlük göstermesiyle ilişkilendirilmiştir (Chen ve diğ., 2020).

Ayrıca, 4N-Asetil-Sülfamerazin, 4N-Asetil, Sülfametazin, Sefazolin, Sefotaksim, Sülfadimetoksin ve Sulfamethazinin R1 ve R2’de giderim verimlerinin aynı olduğu (%50) bu nedenle giderimlerinin TAK etkisinden bağımsız olduğu düşünülmektedir.



(a)



(b)

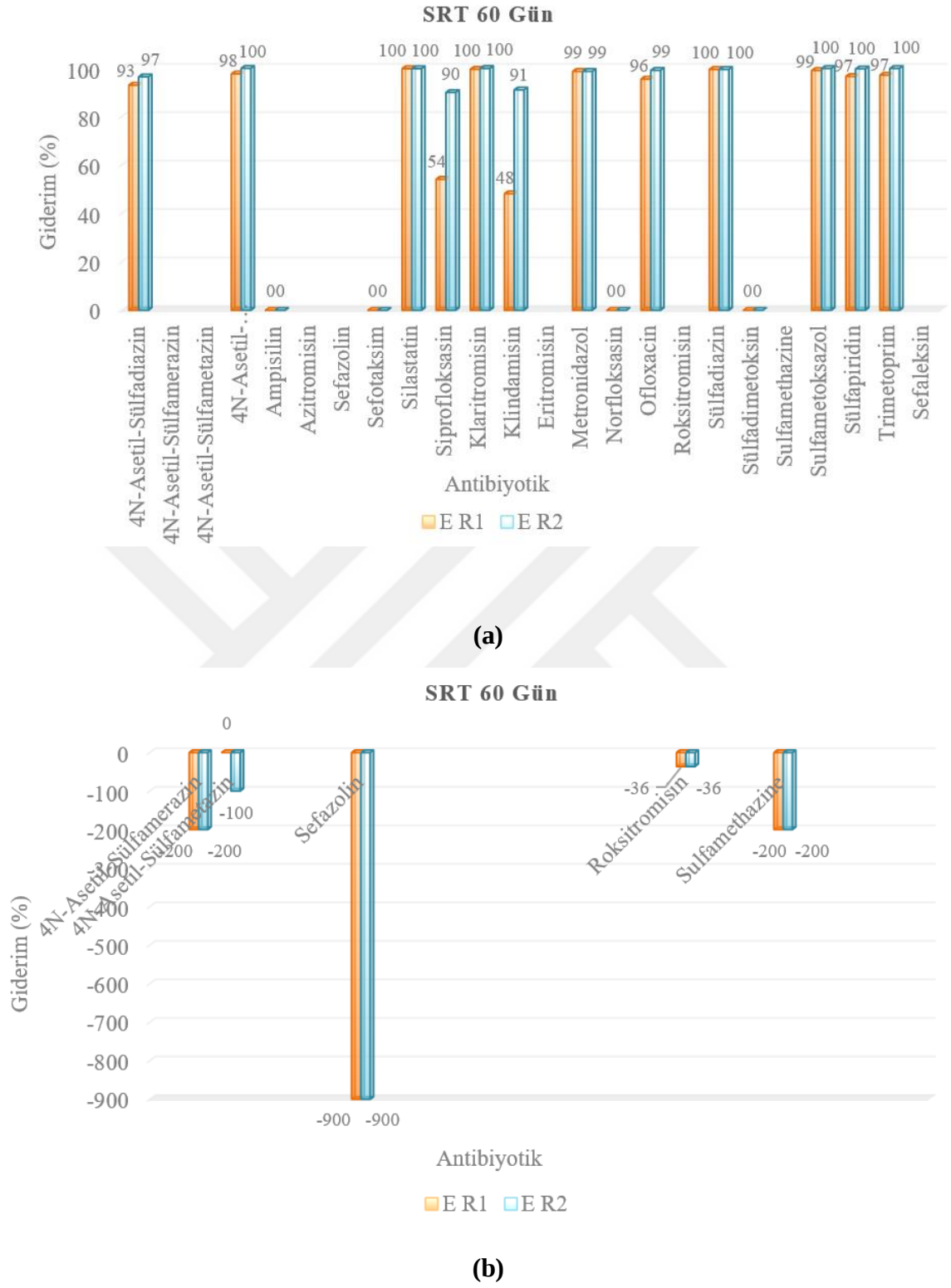
Şekil 4.32: R1 ve R2’de 30 gün çamur yaşında antibiyotik giderim verimleri: (a) yüksek giderim verimine sahip olanlar, (b) negatif giderim verimine sahip olanlar.

30 gün çamur yaşında giderim verimlerinin yüksek (%87-100 arasında) olduğu antibiyotikler arasında; 4N-Asetil-Sülfadiazin, 4N-Asetil-Sulfametoksazol, Silastatin, Klaritromisin, Eritromisin, Roksitromisin, Sülfadiazin, Sulfametoksazol, Sülfapiridin ve Trimetoprim

bulunmaktadır. R1 ve R2’de çamur yaşı artışıyla 4N-Asetil-Sülfametazin gideriminde %50’den %83’e ve R1’de Siprofloksasin gideriminde %-24’ten ve %63’e artış meydana gelmiştir. Ayrıca, reaktörlerin 10 gün ve 60 gün çamur yaşında işletilmesi esnasında beslenen atıksuyun içerisinde tespit edilemeyen Eritromisin, 30 gün çamur yaşında R1 ve R2’de sırasıyla %95 ve %99 oranında yüksek giderim verimiyle uzaklaştırılabilmiştir. 10 gün çamur yaşında giderilemeyen Siprofloksasin, Ofloksasin, Sülfadiazin ve Sefalekssin gibi antibiyotiklerin SRT’nin 30 gün’e çıkarılmasıyla giderilebildiği görülmüş ve giderim verimlerinin R1 ve R2’de sırasıyla; %63 ve %100, %11 ve %99, %89 ve %98, %50 ve %50 olduğu tespit edilmiştir.

TAK etkisinin en net görüldüğü bileşenin Ofloksasin olduğu dikkat çekmiştir. 30 gün çamur yaşında R1’de Ofloksasinin giderim verimi %11 olarak bulunurken; R2’de ise %99 gibi çok yüksek verimlilikle uzaklaştırılabilirdiği görülmektedir. Çalışmamızda ise, Florokinolon grubunda yer alan Ofloksasinin 10 gün çamur yaşında R1 ve R2’de giderilemediği (sırasıyla %-864 ve %-20), 30 gün çamur yaşında R1 ve R2’de giderimlerinin sırasıyla %11 ve %99 olduğu ve 60 gün çamur yaşında ise %96 ve %99 olduğu görülmektedir. Buradan hareketle, Ofloksasinin uzun çamur yaşlarında giderilebildiği görülmüştür.

Sefaleksinde ise giderimin; çamur yaşının artışıyla her iki reaktörde de aynı oranda (%50) olması sebebiyle TAK ilavesinden etkilenmediği düşünülmektedir. Ayrıca, 4N-Asetil-Sülfamerazin, Sefazolin ve Sülfadimetoksinin 10 gün çamur yaşında her iki reaktörde %50 oranında giderilebilmekteyken; 30 gün çamur yaşında bu maddelerin her iki reaktörde de giderilemediği (%0) görülmüştür.



Şekil 4.33: R1 ve R2’de 60 gün çamur yaşında antibiyotik giderim verimleri: (a) yüksek giderim verimine sahip olanlar, (b) negatif giderim verimine sahip olanlar.

60 gün çamur yaşında çok yüksek verimlilikle giderilen (%93-100 arasında) antibiyotikler arasında; 4N-Asetil-Sülfadiazin, 4N-Asetil-Sulfametoksazol, Silastatin, Klaritromisin,

Metronidazol, Ofloksasin, Sülfadiazin, Sulfametoksazol, Sülfapiridin ve Trimetoprim bulunmaktadır.

10 gün, 30 gün ve 60 gün çamur yaşlarında Sulfametoksazol gideriminde TAK kullanılarak biyorejenerasyon çalışmaları yapılmış, konsantrasyon gradyanı ve enzim etkisinden kaynaklanan biyorejenerasyonun daha net ortaya konabilmesi hedeflenmiştir. Çalışma sonucunda, 10 gün çamur yaşında biyorejenerasyon hesaplanamamış (Akgün, 2019), 30 gün çamur yaşında ise, Sulfametoksazolün %96,4'ü enzim etkisinden kaynaklanarak giderilebildiği, konsantrasyon gradyanı etkisinin çok düşük (%3,6) olduğu vurgulanmıştır. 60 gün çamur yaşında ise, Sulfametoksazolün %98,4'ü enzim etkisiyle giderilmiş; %1,6'sı ise, konsantrasyon gradyanı etkisiyle giderilmiştir (Aslım, 2019). Yapılan çalışmada, en yüksek enzim aktivitesine 60 gün çamur yaşında rastlanmış ve bu tez çalışmasında da en iyi giderim 60 gün çamur yaşında sağlanmıştır. Buradan hareketle, artan çamur yaşında mikroorganizmaların daha fazla hücre dışı enzim ürettiği söylenebilir.

Alvarino ve diğ. (2014) tarafından, Trimetoprimin anaerobik koşullar altında biyolojik olarak kolayca parçalanabildiği belirtilse de; çalışmamızda aerobik şartlarda üç çamur yaşında da yüksek verimlilikle giderilebildiği görülmektedir. Aerobik MBR'lerin genel olarak mikrokirleticilerin gideriminde çok daha yüksek oranda verim sağladığı ve aerobik koşullar altında mikrobiyal metabolizmanın yüksek olması ve organik maddelerin kolay biyodegradasyonu sebebiyle anaerobik MBR'lerden daha avantajlı olduğu vurgulanmıştır (Lei ve diğ., 2018). Aerobik bakterilerin, özellikle elektron veren fonksiyonel gruplara sahip bileşikler üzerinde elektrofilik saldırıyı indükleyerek, mikrokirleticileri parçalayabilmek için hızla hidroksilaz ve oksijenaz salgıladığı belirtilmiştir (Harb ve diğ., 2016). Ayrıca aerobik çamurun anaerobik çamura kıyasla, kütle difüzyonunu kolaylaştırmak için daha küçük toprak boyutuna sahip olması, mikrokirleticilerin daha fazla uzaklaştırılmasını sağlamaktadır (Monsalvo ve diğ., 2014). Golet ve diğ. (2002) tarafından yapılan başka bir çalışmada ise, klasik aktif çamur prosesinde 20 günlük bir SRT'de Trimetoprim ve Klaritrimisin gideriminin %10'dan daha düşük olduğu, SRT'nin 50 güne çıkarılmasıyla giderim verimlerinin %90'a yükseldiği belirtilmiştir.

60 gün SRT'de giderilemeyen ve negatif değerde olan antibiyotiklere bakıldığında; 4N-Asetil-Sülfamerazin, 4N-Asetil Sülfametazin, Sefazolin, Roksitromisin ve Sulfamethazin yer almaktadır. 60 gün çamur yaşında giderimi %0 olarak tespit edilen bileşenler; Ampisilin,

Sefotaksim, Norfloksasin ve Sülfadimetoksindir. Çamur yaşı artışından, TAK ilavesinden etkilenmeyen ve giderimi negatif ya da %0 olan bileşenler arasında; Ampisilin ve Norfloksasin yer almaktadır. Florokinolon grubundaki Norfloksasinin MBR’de zayıf bir giderim sergilediği belirtilmektedir (Wang ve diğ., 2021). Çalışmamızda üç farklı çamur yaşına ve TAK ilavesine rağmen, Norfloksasinin MBR’de giderilemediği görülmektedir.

Sülfonamid grubundaki antibiyotiklerin, çamura adsorpsiyon ve ardından biyodegradasyonu içeren iki aşamalı bir süreçle giderildiği belirtilmiştir (Yang ve diğ., 2012). Ayrıca, adsorpsiyon kapasitesi çamur özelliklerine göre değişebilmektedir. Çamur yükü negatif ve pH değeri 3-10 arasında olduğunda, Sülfonamidlerin negatif formlarında elektrostatik itme kuvveti nedeniyle adsorpsiyon kapasitesi azalmaktadır (Ben ve diğ., 2014). Atıksuyun pH durumuna göre de antibiyotiklerin değerlikleri değişebilmekte; pozitif, nötr ve negatif formlara dönüşebilmektedir. Örneğin, çözeltinin pH’ı 5,7’nin üzerine çıktığında anyonik bir forma geçen Sulfametoksazol çamurda elektrostatik itmeye neden olarak, adsorpsiyonunda azalma meydana gelmektedir (Yang ve diğ., 2012). Bu nedenle, sistem pH’ı nötr değerde olduğundan Sulfametoksazolün çalışmamızda biyodegradasyonla giderildiği düşünülmektedir. Ferreira ve diğ. (2016) tarafından yapılan bir çalışmada ise, nötr pH değerlerinde zwitter iyonunun etkisiyle Florokinolon grubundaki antibiyotiklerin (Norfloksasin, Ofloksasin ve Siprofloksasin) adsorpsiyon kapasitelerinin %74-98 arasında değiştiği vurgulanmıştır. Florokinolonların, biyolojik atıksu arıtma proseslerinde ana giderim mekanizmasının adsorpsiyon olduğu ve adsorpsiyonla giderimlerinin %80 ve %91 arasında değiştiği ifade edilirken; biyodegradasyon yoluyla gideriminin %9 ve %20 arasında olduğu belirtilmektedir (Oberoi ve diğ., 2019). MBR’de biyodegradasyon ve sorpsiyon kapasitesinin gelişimi, yüksek biyokütle konsantrasyonu ve uzun çamur yaşı sayesinde gerçekleşmektedir (Kimura ve diğ., 2007; Sabri ve diğ., 2020). Sulfametoksazolün MBR’de yüksek verimlilikle giderildiği ve esas giderim mekanizmasının biyodegradasyon olduğu belirtilirken (Tran ve diğ., 2016; Le ve diğ., 2018); farklı bir çalışmada, Sulfametoksazolün temel giderim mekanizmasının adsorpsiyon olduğu ifade edilmiştir (Prasertkulsak ve diğ., 2016; Son ve diğ., 2021).

Prasertkulsak ve diğ. (2016) tarafından yapılan çalışmada, bir bileşiğin suda çözünbilme özelliğini gösteren log D’nin Sulfametoksazolde -0,22 olduğu belirtilmiş ve Sulfametoksazolün oldukça hidrofilik bir bileşen olduğu vurgulanmıştır. Bu nedenle, Sulfametoksazolün adsorpsiyonu sınırlı olacağı belirtilse de, temel giderim mekanizmasının adsorpsiyon olduğu vurgulanmıştır. Aynı zamanda, bileşenlerde bulunan elektriksel yükün de giderim verimini

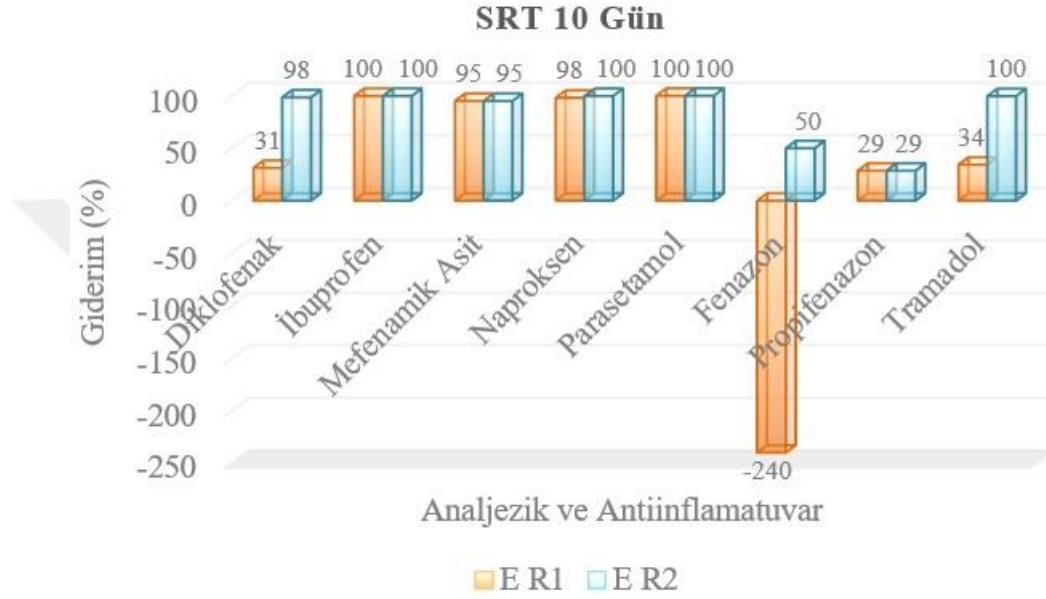
ciddi oranda etkilediği vurgulanmıştır. Farklı bir çalışmada ise; Sulfametoksazolün, sülfonil grubu gibi elektron çeken grupların varlığından dolayı oksijensiz koşullar altında yüksek oranda giderilebileceğini ve bu nedenle aerobik koşullar altında biyodegradasyonun sınırlı olacağı vurgulanmıştır (Alvarino ve diğ., 2014). Çalışmamızda ise aerobik koşullar altında her iki reaktörde de Sulfametoksazolün çok yüksek verimle giderildiği görülmüştür.

Bu tez çalışmasında, her iki reaktörde Klaritromisin ve Eritromisinin giderim verimlerinin %95-100 aralığında olduğu bulunmuştur. Literatürde, Makrolid grubunda olan antibiyotiklerden Eritromisin, Klaritromisin ve Azitromisinin adsorpsiyonlarının elektrostatik ve hidrofobik etkileşimlere dayandığı ve nispeten yüksek log K_{ow} (3.06-4.02) değerlerine sahip olduklarından adsorpsiyon kapasitelerinin de yüksek olduğu belirtilmektedir (Ngoc Han ve diğ., 2016). Prasertkulsak ve diğ., (2019) tarafından yapılan bir çalışmada, Trimetoprim gideriminin esas olarak adsorpsiyonla gerçekleştiği vurgulanmıştır. Trimetoprimum güçlü elektron çeken fonksiyonel gruplara sahip hidrofilik bir bileşik olduğu ve biyolojik bozunmaya karşı direçli olup %20'den daha az giderim verimi tespit edildiği belirtilmiştir (Tadkaew ve diğ. 2011). Çalışmamızda ise, yüksek verimlilikle (%95-100) Trimetoprimum giderildiği görülmüştür. Ayrıca, mikrokirleticilerin gideriminde K_{ow} değeriyle birlikte, maddenin moleküler boyutunun da önemli olduğu vurgulanmıştır (Khan ve diğ., 2020). Besleme atıksuyuna ait üç farklı çamur yaşında analjezik ve antiinflatuvar giriş konsantrasyonları Tablo 4.15'te verilmiştir.

Tablo 4.15: 10 gün, 30 gün ve 60 gün çamur yaşına ait hastane atıksuyu analjezik ve antiinflatuvar giriş konsantrasyonu.

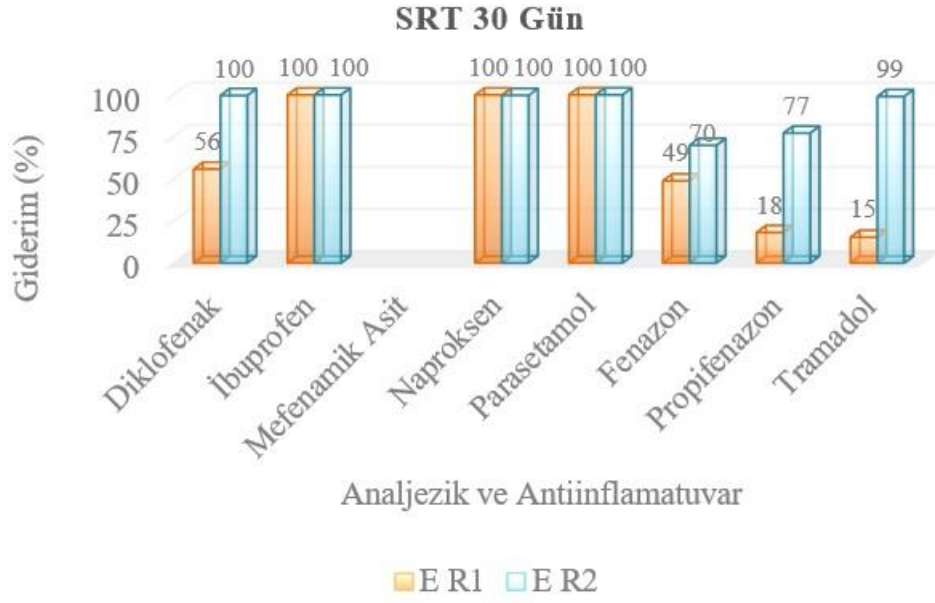
Analjezik ve Antiinflatuvar	SRT 10 Gün Giriş (ng/L)	SRT 30 Gün	SRT 60 Gün
		Giriş (ng/L)	Giriş (ng/L)
Diklofenak	1.600	1.200	1.300
İbuprofen	3300	8.000	7.700
Mefenamik Asit	99	580	580
Naproksen	11.000	14.000	30.000
Parasetamol	100.000	116.000	170.000
Fenazon	10	45	170
Propifenazon	14	22	38
Tramadol	1.400	1.300	1.000

Tablo 4.15’de görüldüğü gibi, üç farklı çamur yaşında, en yüksek giriş konsantrasyonu Parasetamolde tespit edilmiştir. Yüksek konsantrasyonlu diğer maddeler arasında; Naproksen, İbuprofen, Diklofenak ve Tramadol gibi bileşenler yer almaktadır. R1 ve R2’de 10 gün çamur yaşında analjezik ve antiinflamatuvar giderim verimleri Şekil 4.34’te; 30 gün çamur yaşında analjezik ve antiinflamatuvar giderim verimleri Şekil 4.35’te; ve 60 gün çamur yaşında analjezik ve antiinflamatuvar giderim verimleri ise Şekil 4.36’da verilmiştir.



Şekil 4.34: R1 ve R2’de 10 gün çamur yaşında analjezik ve antiinflamatuvar giderim verimleri.

10 gün çamur yaşında R1 ve R2’de çok yüksek verimlilikle giderilen (%95-100 arasında) analjezik ve antiinflamatuvarlar arasında; İbuprofen, Mefenamik Asit, Naproksen ve Parasetamol bulunmaktadır. Diklofenak ve Tramadol’un ise, yalnızca R2’de çok yüksek giderim verimiyle (sırasıyla %98 ve %100) giderilebildiği, R1’de giderimlerinin düşük (%31-34) olduğu görülmektedir. Bu nedenle, bu iki aktif maddenin biyolojik bozunmasının sınırlı olmasına rağmen, TAK’a adsorpsiyonla giderildiği söylenebilir. Prasertkulsak ve diğ., (2019) tarafından yapılan bir çalışmada, Tramadol, Naproksen giderimlerinin adsorpsiyonla gerçekleştiği; İbuprofen gideriminin ise biyolojik bozunma yoluyla gerçekleştiği vurgulanmaktadır. Literatürden hareketle, İbuprofenin her iki reaktörde yüksek verimle giderilebilmesi sonucunda biyodegradasyonla uzaklaştırıldığı ve Tramadol’un yalnızca R2’de yüksek oranda giderilebilmesiyle de gideriminde etkili olan mekanizmanın TAK’a adsorpsiyon olduğu düşünülmüştür. Fenazonun ise R1’de giderilemediği (%-240), R2’de ise %50 oranında giderilebildiği görülmektedir.



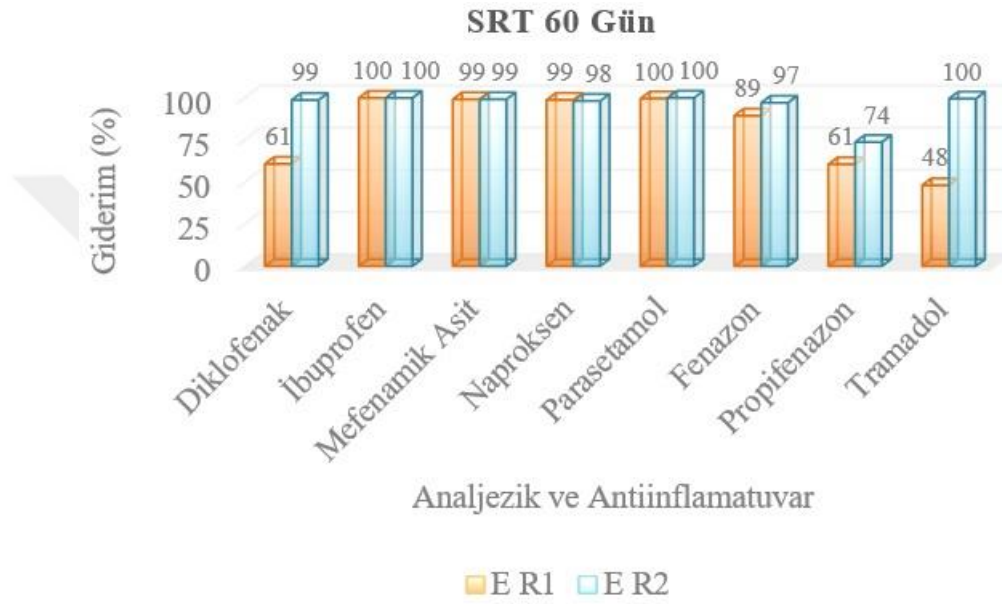
Şekil 4.35: R1 ve R2’de 30 gün çamur yaşında analjezik ve antiinflamatuvar giderim verimleri.

30 gün çamur yaşında R1 ve R2’de İbuprofen ve Naproksen tümüyle giderilmiş (%100), Mefenamik Asit ve Parasetamol ise, %100 oranında giderilmiştir. Diklofenak ve Tramadolün R2’de çok yüksek giderim verimiyle (sırasıyla %100 ve %99) giderilebildiği, R1’de ise; Diklofenak gideriminin %31’den %56’ya yükseldiği görülmektedir. Konsantrasyon gradyanı ve enzim etkisinden kaynaklanan biyorejenerasyonun daha net ortaya konabilmesi için yapılan iki ayrı çalışmada, Diklofenak kullanılarak 10 gün, 30 gün ve 60 gün çamur yaşında TAK’ın biyorejenerasyonu araştırılmıştır. Gerçekleştirilen biyorejenerasyon sonucunda, 10 gün çamur yaşında Diklofenak bileşiğinin %96,1’i enzim etkisinden kaynaklanarak giderilebildiği, konsantrasyon gradyanı etkisinin ise, çok düşük (%3,9) olduğu ortaya konmuştur (Akgün, 2019). 30 gün çamur yaşında ise, bileşiğin %95,4’ü enzim etkisinden kaynaklanarak giderilebildiği, konsantrasyon gradyanı etkisinin çok düşük (%4,6) olduğu vurgulanmıştır. 60 gün çamur yaşında, biyorejenerasyon hesaplanamamıştır (Aslım, 2019). Bu çalışmadan hareketle, Diklofenak bileşiğinin gideriminde enzim etkisinin çok önemli görülmektedir.

Propifenazona bakıldığında, 10 gün ve 30 gün çamur yaşında R1’de giderimleri sırasıyla %29 ve %18 olduğu görülmektedir. Propifenazonun 30 gün çamur yaşında R2’de gideriminin %29’dan %77’ye yükseldiği görülmüştür. TAK ilavesiyle Propifenazonda adsorpsiyon kapasitesinin ve biyodegradasyonun yükseldiği düşünülmektedir. Propifenazonun gideriminde çamur yaşının 30 gün’e çıkartılmasının tek başına yeterli olmadığı, fakat artan çamur yaşı ve

ilave edilen TAK'la birlikte adsorpsiyon kapasitesinin ve biyodegradasyonun bir miktar gelişebildiği düşünülmektedir.

Fenazonun ise çamur yaşı artışından etkilenen bir bileşen olduğu ve 30 gün çamur yaşında R1'de gideriminin %-240'tan %49'a yükseldiği, R2'de ise %70 giderim verimiyle giderildiği görülmüştür.



Şekil 4.36: R1 ve R2'de 60 gün çamur yaşında analjezik ve antiinflamatuvar giderim verimleri.

60 gün çamur yaşında R1 ve R2'de yüksek verimlilikle giderilen (%89-100 arasında) analjezik ve antiinflamatuvarlar arasında; İbuprofen, Mefenamik Asit, Naproksen, Parasetamol ve Fenazon bulunmaktadır.

Parasetamol gideriminde çamur yaşı 10 gün, 30 gün ve 60 gün olan biyokütle ile konsantrasyon gradyanı ve enzim etkisi ile gerçekleşen TAK'ın biyorejenerasyonu araştırılmıştır. Çalışma sonucunda, 10 gün çamur yaşında Parasetamolün %6'sının enzim etkisinden kaynaklanarak giderilebildiği, konsantrasyon gradyanı etkisinin ise, %11,3 olduğu tespit edilmiştir. 30 gün çamur yaşında ise, enzim etkisiyle gideriminin artarak %15,4 olduğu; konsantrasyon gradyanı etkisinin ise, %11,4 olduğu vurgulanmıştır. 60 gün çamur yaşında, enzim etkisiyle gideriminin azaldığı (%8,7), konsantrasyon gradyanı etkisinin (%11,4) değişmediği belirtilmiştir (Yalimai, 2018). Bu çalışmadan hareketle, Parasetamol gideriminde enzim etkisinin 30 gün çamur yaşında en yüksek olduğu net olarak görülmektedir.

Mikroorganizmalar farklı kirleticilerle karşılaştığında, adaptasyon sürecine girmekte ve substrata bağlı olarak enzim sentezi yapmaktadır. 10 gün çamur yaşının, mikroorganizmaların üremesi ve gerekli enzimleri sentezleyebilmesi için yeterli olmadığı düşünülmektedir. Adaptasyon sürecinin ardından çamur yaşı arttıkça, mikroorganizmalar maksimum hızla bölünmekte, tümünün dinamik ve canlı olduğu düşünülmektedir. Çamur yaşı 30 gün olan biyokütle ile yapılan biyorejenerasyon çalışmasında, mikroorganizmanın logaritmik çoğalma evresinde olduğu ve bu nedenle, salgıladığı enzimlerin de yüksek olduğu tahmin edilmiştir (Yalimai, 2018). Logaritmik çoğalma evresinden sonra ise, ortamda besin maddesi azalmakta ve metabolik atıkların birikmesi sonucunda toksik bazı bileşenler ortaya çıkabilmektedir. Bu nedenle, mikroorganizmalar çoğalmayı azaltarak, sonlandırır ve yalnızca metabolik faaliyetlerini devam ettirirken, sadece ihtiyaç duyduğu kadar enzim üretirler. Bu sayede, çamur yaşı 60 gün için enzim aktivitesinin daha az, biyokütleinin daha yaşlı olduğu düşünülmekte ve en iyi giderimin çamur yaşı 30 günde sağlandığı görülmektedir.

Antiinflatuar ilaçların K_d değerlerinin genellikle düşük olduğu ve Mefenamik asidin adsorpsiyonla gideriminin gerçekleşebileceği belirtilmiştir (Radjenovic ve diğ., 2009). Ayrıca, atıksu arıtma tesislerinde Mefenamik asidin verimli şekilde giderilemediği gözlenmiştir. MBR ile yapılan çalışmalarda, Mefenamik asidin %35-41 aralığında giderildiği görülmüş ve konvansiyonel atıksu arıtma tesislerinde literatürde gideriminin %29-70 arasında değiştiği vurgulanmıştır. MBR'nin uzun çamur yaşlarıyla (60 gün) işletilmesi sonucunda Mefenamik asit gideriminin %40 oranında iyileşme göstereceği belirtilmiştir (Radjenovic ve diğ., 2007; Kimura ve diğ., 2007). Çalışmamızda ise, Mefenamik asidin yüksek verimlilikle çamur yaşıdan bağımsız olarak giderilebildiği görülmektedir. Ayrıca yapılan çalışmalarla, Fenazon'un etkin şekilde MBR'lerde giderilemediği belirtilse de (Beier ve diğ., 2011; Kohler ve diğ., 2012; Nielsen ve diğ., 2013); çalışmamızda çamur yaşıyla giderim verimlerinin ciddi oranda ($\geq$ %89) yükseldiği görülmektedir.

Literatürde İbuprofenin atıksu arıtma tesislerinde yüksek verimlilikle giderilebildiği görülmekte (Ternes, 1998; Buser ve diğ., 1999; Alvarino ve diğ., 2014); ve düşük K_d değerleri nedeniyle gideriminin biyolojik bozunmaya dayalı olduğu belirtilmektedir (Ternes ve diğ., 2004). Çalışmamızda İbuprofen, Naproksen ve Parasetamolün üç SRT'de de yüksek verimlilikle ($>$ %98) giderilebildiği, bu nedenle çamur yaşıdan etkilenmediği düşünülmektedir. Çalışmamıza paralel olarak Maeng ve diğ. (2013) tarafından yapılan bir çalışmada, 8 günlük kısa SRT'de İbuprofenin %80-90 aralığında giderilebildiği belirtilmiştir.

Li ve diğ. (2015) tarafından yapılan başka bir çalışmada da, artan SRT'nin İbuprofen ve Naproksen gibi bazı bileşiklerin uzaklaştırılması üzerinde önemli bir etkisi olmadığı belirtilmiştir.

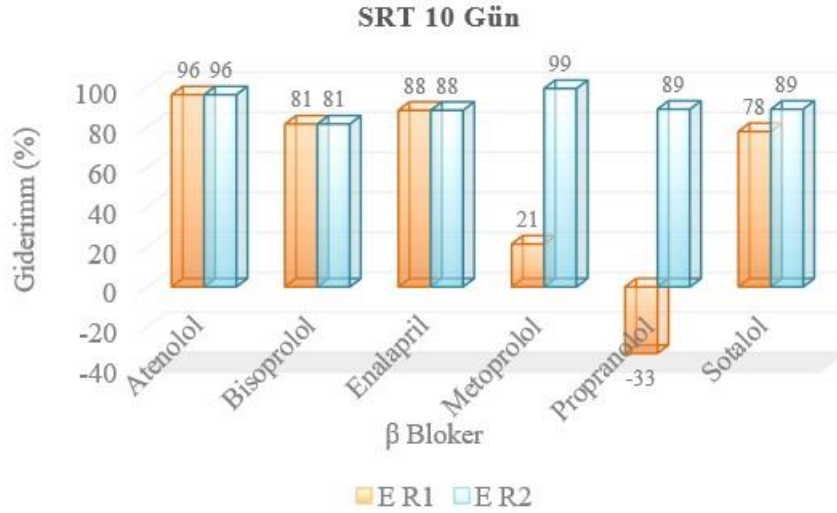
Propifenazonun R1'de çamur yaşının 60 gün'e çıkartılmasıyla giderimlerinin %18'den %61'e yükseldiği görülmektedir. SRT'nin 10 günden 60 güne çıkartılmasıyla, Diklofenak gideriminin %31'den %61'e yükseldiği görülmektedir. Diklofenak gideriminde, çamur yaşının bir miktar etkisinin olduğu ve eklenen TAK sebebiyle bileşiğin biyodegradasyonunun gelişerek, gideriminde etkili olan temel mekanizmanın mikroorganizmalardan salgılanan enzimler olduğu düşünülmektedir. Çalışmamıza benzer şekilde Bernhard ve diğ. (2006) tarafından yapılan bir çalışmada, SRT'nin 20 günden 62 güne çıkartılarak, Diklofenak gideriminin %8'den %59'a çıktığını belirtilmiştir.

Besleme atıksuyuna ait üç farklı çamur yaşında β bloker giriş konsantrasyonları Tablo 4.16'da verilmiştir.

Tablo 4.16: 10 gün, 30 gün ve 60 gün çamur yaşına ait hastane atıksuyu β bloker giriş konsantrasyonu.

β Bloker	SRT 10 Gün Giriş (ng/L)	SRT 30 Gün Giriş (ng/L)	SRT 60 Gün Giriş (ng/L)
Atenolol	650	810	1500
Bisoprolol	54	85	50
Enalapril	43	92	240
Metoprolol	700	1100	1400
Propranolol	45	140	100
Sotalol	90	640	510

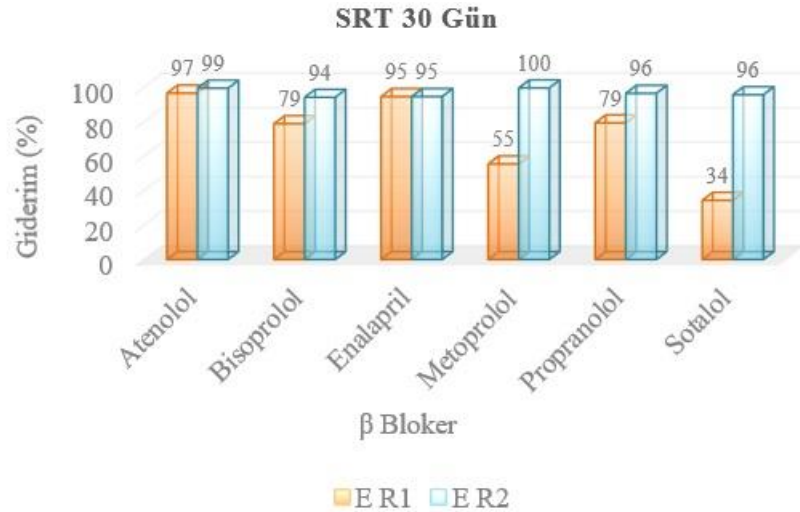
Tablo 4.16'dan da görüldüğü gibi, üç farklı çamur yaşının çalışıldığı dönemde en yüksek giriş konsantrasyonu Atenolol ve Metoprololde tespit edilmiştir. En düşük konsantrasyonlu bileşiğin Bisoprolol olduğu ve 10 gün, 30 gün ve 60 gün çamur yaşlarında konsantrasyonun sırasıyla 54 ng/L, 85 ng/L ve 50 ng/L olduğu görülmektedir. R1 ve R2'de 10 gün çamur yaşında β Bloker giderim verimleri Şekil 4.37'de; 30 gün çamur yaşında β bloker giderim verimleri Şekil 4.38'de; ve 60 gün çamur yaşında β bloker giderim verimleri ise Şekil 4.39'da verilmiştir.



Şekil 4.37: R1 ve R2’de 10 gün çamur yaşında β bloker giderim verimleri.

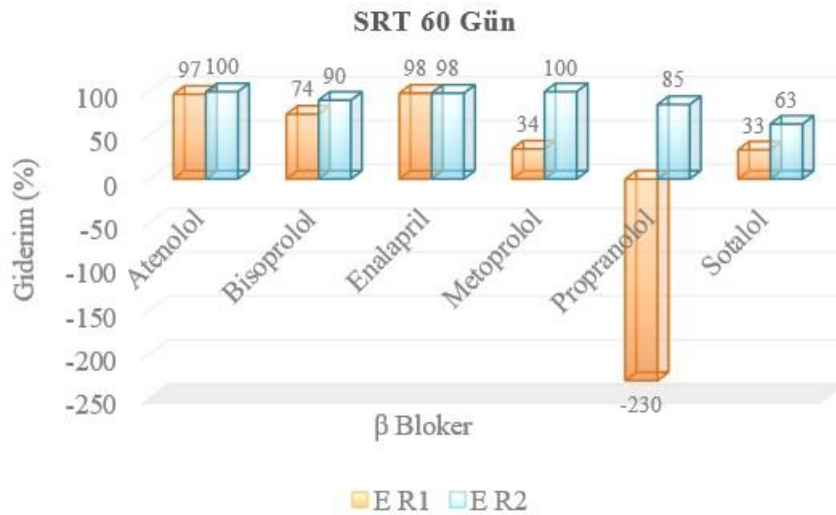
10 gün çamur yaşında R1 ve R2’de yüksek verimlilikle giderilen (%81-96 arasında) β Blokerlar arasında; başta Atenolol olmak üzere, Bisoprolol ve Enalapril bulunmaktadır. Bu üç bileşiğin gideriminin R1 ve R2’deki giderim verimlerinin aynı olmasından dolayı TAK ilavesinden bağımsız olduğu düşünülmektedir. Metoprololün R1’de %21 gibi düşük verimle giderildiği, R2’de ise TAK etkisiyle %99 oranında giderildiği görülmektedir. Propranololün ise yalnızca R2’de yüksek giderim verimiyle (%89) giderilebildiği, R1’de gideriminin gerçekleşmediği (%-33) görülmektedir. Sotalolün ise R1 ve R2’de giderimlerinin yakın ve sırasıyla; %78 ve %89 olduğu görülmektedir.

Bijlsma ve diğ. (2021) tarafından atıksu arıtma tesisinde yapılan bir çalışmada, Enalaprilin giderim veriminin %75’in üzerinde olduğu, Metoprololün ise giderilemediği belirtilmiştir. Çalışmamızda Enalapril giderimi yüksek verimlilikle gerçekleşmişken, R1’de Metoprolol gideriminin sınırlı olduğu görülmektedir. Metoprololle yapılan çalışmalarda, Metoprololün biyodegradasyona duyarlı olduğu ve %80-90 aralığında giderilebildiği belirtilirken; Almanya ve İsveç’te yapılan çalışmalarda, zayıf bir şekilde giderildiği belirtilmiştir. Literatürdeki bu farklılık, arıtma prosesindeki işletme parametrelerinin farklılığından kaynaklanmaktadır (Miège ve diğ., 2009; Thiebault ve diğ., 2017; Velázquez ve diğ., 2017). Ayrıca BOI_5 ve NO_2 giderimi gibi oksijene ihtiyaç duyulan proseslerin Metoprolol giderimiyle ilişkili olduğu bulunmuştur (Thiebault ve diğ., 2017).



Şekil 4.38: R1 ve R2’de 30 gün çamur yaşında β bloker giderim verimleri.

30 gün çamur yaşında R1 ve R2’de Atenolol ve Enalaprilin yüksek verimlilikle giderildiği (%95-99) Bisoprololün R1’de (%81’den %79’a) az miktarda giderim verimi düşse de, R2’de (%81’den %94’e) giderim veriminin yükseldiği görülmüştür. Metoprolol ve Propranololün SRT artışıyla R1’de giderim veriminin yükseldiği görülmektedir. Sotalolün ise R1’de giderim veriminin %78’den %34’e düştüğü ve R2’de gideriminin %89’dan ve %96’ya yükseldiği görülmektedir.



Şekil 4.39: R1 ve R2’de 60 gün çamur yaşında β bloker giderim verimleri.

60 gün çamur yaşında R1 ve R2’de Atenolol ve Enalaprilin yüksek verimlilikle giderildiği (%97-100); Bisoprololün R1’de (%79’dan %74’e) ve R2’de (%94’ten %90’a) giderim verimlerinin bir miktar düştüğü görülmüştür. Metoprololde R1’de giderim verimi düşerek %34 olarak tespit edilmiş ve Propranolol çamur yaşı artışına rağmen R1’de giderilemeyerek en etkin

giderildiği çamur yaşı 30 gün çamur yaşı olmuştur. 30 gün çamur yaşı içinde mikroorganizmaların en aktif olduğu ve enzim aktivitesinin de en yüksek olduğu bilindiğinden en yüksek giderim verimine bu süreçte rastlanmıştır. Sotalolde giderim verimi R1 ve R2’de sırasıyla, %33 ve %63 olarak bulunmuş ve giderimin bir miktar düştüğü tespit edilmiştir.

Propranololün çamur yaşı artışına rağmen; gideriminin %-230 gibi bir değerde olmasıyla temel giderim mekanizmasının adsorpsiyon olduğu ve çamur yaşı yükseldikçe, çamurdan bileşiği salındığı düşünülmektedir. Bununla birlikte, Propranolol ve Sotalolün MBR’lerde giderilemediği belirtilmiştir (Beier ve diğ., 2011; Kohler ve diğ., 2012; Nielsen ve diğ., 2013).

Yapılan çalışmalarda, atıksu arıtma tesisinde β Bloker giderimlerinin (Propranolol hariç) biyolojik bozunma yoluyla gerçekleştiği düşünülmektedir (Nikolai ve diğ., 2006; Maurer ve diğ., 2007). Maurer ve diğ. (2007) tarafından yapılan çalışmada ise, β blokerlerin MBR’de biyolojik bozunmasının daha hızlı olduğu; Propranolol için ise, olası uzaklaştırma yolunun sorpsiyon olduğu belirtilmiş ve bileşiğin biyolojik bozunmaya dirençli olduğu vurgulanmıştır (Lin ve diğ., 2010; Kruglova ve diğ., 2014). Propranolol gideriminin atıksu arıtma tesislerinde gerçekleşemediği belirtilmiş ve negatif değerler tespit edilmiştir. Negatif değerler, ilaçların konjuge formlarının mikrobiyal dönüşümü sonucunda ya da atıksudaki ana bileşenin kalıntı seviyelerinin artması sonucunda görülmüştür (Calisto ve Esteves, 2009).

Atıksu arıtma tesislerinde yapılan çalışmalarda; Atenolol, Metoprolol, Propranolol ve Sotalolün, giderim verimleri sırasıyla; %<10-46, %<10-83, %0-96 ve %15-36 aralığında bulunmuştur (Ternes, 1998; Paxéus, 2004; Alder ve diğ., 2005; Castiglioni ve diğ., 2006; Lee ve diğ., 2007; Radjenovic ve diğ., 2007; Radjenovic ve diğ., 2009). Çalışmamız boyunca farklı çamur yaşlarında ve her iki reaktörde bu değerlerden daha yüksek verimlilikle bileşenlerin giderildiği (Propranolol hariç) tespit edilmiştir. Atenolol, Metoprolol ve Sotalolün giderim verimlerinin en düşük ve en yüksek değerleri sırasıyla; %96-100, %21-100 ve %33-96 olarak bulunmuştur.

Iancu ve diğ. (2019) tarafından yapılan bir çalışmada, Romanya'daki üç farklı atıksu arıtma tesisinde Bisoprololün yaklaşık %50'sinin giderildiği; Almanya’da bulunan bir arıtma tesisinde de Bisoprolol ve Metoprololün düşük oranda giderildiği belirtilmiştir (Wick ve diğ., 2009). Atenololün sorpsiyon kapasitesinin ($\log K_d$: 1.21-1.73) düşük olduğu vurgulanmıştır. Atenololün çamura adsorbe olma kapasitesinin %11’den az olduğu ve Propranololün %50’sinin adsorbe olabildiği vurgulanmıştır (Subedi ve diğ., 2015). Atıksu arıtma tesisinde Atenolol ve

Propranololün, yaklaşık %60 giderim verimiyle giderilebildiği; Sotalol ve Metoprololün ise giderilemediği belirtilmiştir (Radjenovic ve diğ., 2009). Çalışmamızda Sotalol ve Metoprololün TAK ilavesiyle etkin şekilde giderilebildiği görülmektedir.

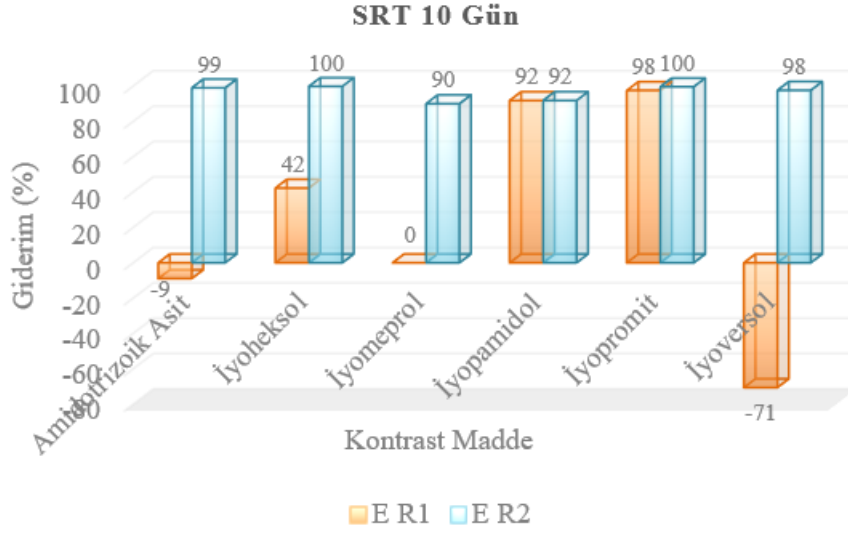
İnsan sağlığı üzerindeki olumsuz etkileri önlemek için iyotlu kontrast maddeler inert ve hidrofilik olacak şekilde üretilmiş; bu nedenle de biyolojik arıtma proseslerinde giderilemediği vurgulanmıştır (Chan ve diğ., 2010; Kovalova ve diğ., 2012; Echeverría ve diğ., 2013). İyotlu kontrast maddeler oldukça hidrofilik ve polar bileşiklerdir. İyonik olmayan kontrast maddelerin log K_{ow} değeri -3 ile -2,1 arasında olduğu ve bu nedenle sorpsiyon kapasitelerinin zayıf olduğu vurgulanmıştır. Yapılan bazı çalışmalarda, iyotlu kontrast maddeler negatif değerlerde tespit edilmiş ve giderilemediği görülmüştür (Clara ve diğ., 2005; Ryu ve diğ., 2014; Anumol ve diğ., 2016; Azuma ve diğ., 2019a). Çalışmamızda besleme atıksuyuna ait üç farklı çamur yaşında kontrast madde giriş konsantrasyonları Tablo 4.17’de verilmiştir.

Tablo 4.17: 10 gün, 30 gün ve 60 gün çamur yaşına ait hastane atıksuyu kontrast madde giriş konsantrasyonu.

Kontrast Madde	SRT 10 Gün Giriş (ng/L)	SRT 30 Gün Giriş (ng/L)	SRT 60 Gün Giriş (ng/L)
Amidotrizoik Asit	56.000	50.000	44.000
İyoheksol	350.000	46.600	1.000.000
İyomeprol	100	50	25
İyopamidol	550	2.300	3.500
İyopromit	720.000	56.5000	410.000
İyoversol	17.000	75.600	250.000

Tablo 4.17’den den görüldüğü üzere, üç farklı çamur yaşında, en yüksek giriş konsantrasyonları İyoheksol ve İyopromitte tespit edilirken; Amidotrizoik Asit ve İyoversolün de konsantrasyonlarının da yüksek olduğu görülmektedir. En yüksek konsantrasyon ise, 60 gün SRT’de İyoheksolde 1.000.000 ng/L olarak tespit edilmiştir. Kontrast maddelerin içerisinde en düşük konsantrasyona İyomeprolde rastlandığı ve 10 gün, 30 gün ve 60 gün çamur yaşı ölçümlerine karşılık gelen dönemlerde konsantrasyonun sırasıyla 100 ng/L, 50 ng/L ve 25 ng/L olduğu görülmektedir. R1 ve R2’de 10 gün çamur yaşında kontrast madde giderim verimleri

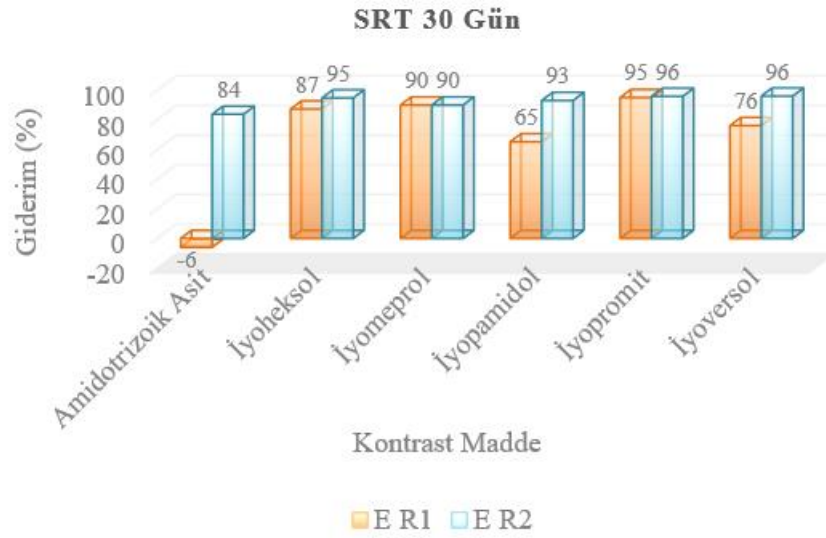
Şekil 4.40'ta; 30 gün çamur yaşında kontrast madde giderim verimleri Şekil 4.41'de; ve 60 gün çamur yaşında kontrast madde giderim verimleri ise Şekil 4.42'de verilmiştir.



Şekil 4.40: R1 ve R2'de 10 gün çamur yaşında kontrast madde giderim verimleri.

10 gün çamur yaşında R1 ve R2'de yüksek verimlilikle giderilen (%92-100 arasında) kontrast maddeler arasında; İyopamidol ve İyopromit bulunmaktadır. İyotlu kontrast maddelerin gideriminde elektron veren gruplara sahip bileşiklerin yüksek verimle biyolojik olarak giderilebildiği vurgulanmıştır. İyopamidolde, biyolojik bozunmayı zorlaştıran güçlü elektron çeken grupların ve dallı yan zincirlerin olduğu belirtilerek, giderilemediği vurgulanmıştır (Kormos ve diğ., 2011; Tran ve Gin, 2017). İyoheksolün sıvı fazda magnezyum iyonları ile kompleksler oluşturabildiği gözlenmiştir (Guo ve diğ., 2017). Biyolojik yollarla parçalanması zor olan İyopromitin, hem aerobik hem de anaerobik koşullar altında transformasyon ürünlerine dönüştürülebileceği belirtilmiştir (Schulz ve diğ., 2008; Redeker ve diğ., 2018). Son ve diğ. (2021) tarafından yapılan bir çalışmada, atıksu arıtma tesisinde yaklaşık %70 oranında giderim verimi sağlanmış; fakat İyopromitin, biyolojik bozunma veya adsorpsiyon yoluyla değil İyopromitin yarılanma süresi ile giderildiği belirtilmiştir. Kontrast maddeler içerisinde parçalanması en zor olan bileşiğin İyopamidol olduğu ve arıtma prosesi boyunca giderim veriminin %11,76 olduğu belirtilmiştir (Cheng ve diğ., 2022). Çalışmamızda ise İyopamidolün çok yüksek verimle giderildiği görülmüştür. Çalışmamıza paralel olarak, 12-16 günlük SRT'de işletilen atıksu arıtma tesisinde İyopromitin giderim veriminin çok yüksek olduğu vurgulanmıştır (Ternes ve diğ., 2007; Kormos ve diğ., 2011).

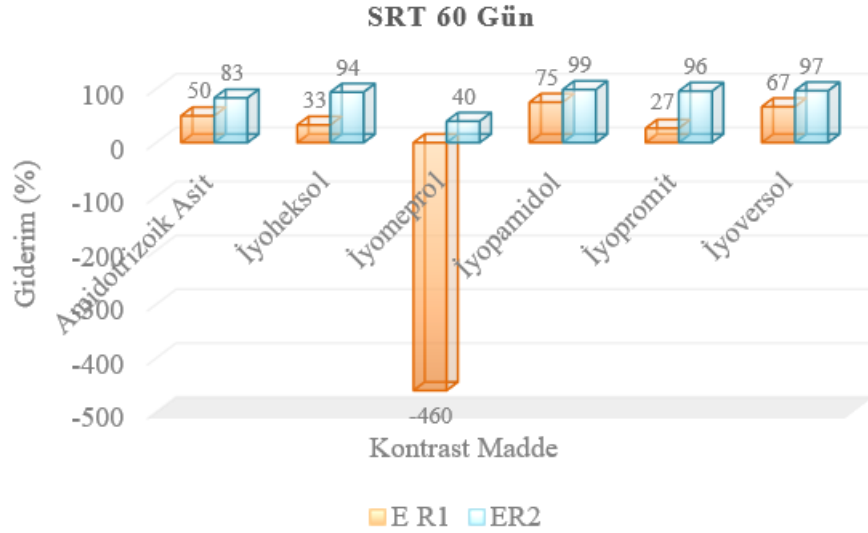
Amidotrizoik Asit ve İyoversolün R1’de giderilemediği, R2’de ise giderim verimlerinin çok yüksek ve sırasıyla; %99 ve %98 olduğu görülmektedir. İyoheksolün R1’de giderim veriminin %42 ile düşük olduğu, R2’de ise TAK etkisiyle tamamen giderildiği görülmektedir. İyomeprolün ise, R1’de giderilemediği fakat R2’de etkin şekilde giderildiği (%90) görülmektedir. Ternes ve diğ. (2007) ve Kormos ve diğ. (2011) tarafından yapılan bir çalışmada, 12-16 günlük SRT’de işletilen atıksu arıtma tesisinde İyomeprol ve İyoheksol etkin olarak uzaklaştırılırken; çalışmamızda 10 gün SRT’de İyomeprol ve İyoheksol verimli şekilde giderilememiştir.



Şekil 4.41: R1 ve R2’de 30 gün çamur yaşında kontrast madde giderim verimleri.

30 gün çamur yaşında R1 ve R2’de yüksek verimlilikle giderilen (%87-96 arasında) kontrast maddeler arasında; İyoheksol ve İyopromit bulunmaktadır. Joss ve diğ. (2006) tarafından yapılan bir çalışmada, 30-40 gün SRT ile işletilen bir MBR’de, çamurda İyopromit’e ait yüksek K_{biol} değerleri tespit edilmiştir (>1 L/g-d). Literatürde İyopromidin K_d değerlerinin düşük (0.011-0.014 L/g) olduğu belirtilmiştir (Ternes ve diğ., 2004; Joss ve diğ., 2006; Abegglen ve diğ., 2009). Elde edilen bu sonuçlarla, İyopromidin aktif çamur üzerinde zayıf olarak adsorbe olduğu ve temel mekanizmanın biyodegradasyon olduğu belirtilmiştir (Sengar ve diğ., 2021). SRT artışıyla, İyoheksol giderim verimi %42’den %87’ye yükselmiştir. İyoheksol elektron çeken gruplara sahip olmasına rağmen; biyodegradasyonu yüksektir. Bu durum, atıksuda bulunan iki değerlikli metalik iyonların hidroksil veya iyot grubu arasındaki reaksiyoyla açıklanmıştır (Sengar ve diğ., 2021). Çalışmamızda, 10 gün SRT’de R1’de giderilemeyen

İyoversol, çamur yaşı artışıyla giderim verimi %76'ya yükselmiştir. İyopamidolde ise R1'de giderim verimi %65'e düşmüş, R2'de, ise ciddi bir değişim görülmemiştir. Amidotrizoik Asitte ise, R1'de herhangi bir değişim gözlenmeyip giderim görülmezken; R2'de giderim verimi %99'dan %84'e düşmüştür.



Şekil 4.42: R1 ve R2'de 60 gün çamur yaşında kontrast madde giderim verimleri.

60 gün çamur yaşında R1'de İyoheksol, İyopromit ve İyoversolde giderim verimlerini düşüğü görülmüştür. Bu bileşenlerin R2'de TAK etkisiyle %94-97 aralığında yüksek verimlilikle giderildiği görülmektedir. 80 gün çamur yaşında İyopromidin K_{biol} değerinin düşük olduğu tespit edilmiştir (Falas ve diğ., 2016). 100 gün'ün üzerinde çamur yaşıyla işletilen bir MBR'de, düşük K_{biol} (0.08-0.12 L/g-d) değerlerine rastlanmıştır. Ayrıca, İyoheksol ve İyopromit nitrifikasyon varlığında daha iyi giderilmiş (Batt ve diğ., 2006; Margot ve diğ., 2016) ve İyopromidin bozunma hız sabiti, nitrifikasyonsuz ve nitrifikasyonlu arıtma proseslerinde sırasıyla 0.02/gün ve 0.035/gün olarak bulunmuştur (Batt ve diğ., 2006). Çalışmamız süresince nitrifikasyon her iki reaktörde de yüksek oranda bulunmuştur.

Çalışmamızda, İyomeprolde çamur yaşı artışıyla R1'de giderimin olmadığı ve negatif değerlerde olduğu, R2'deyse giderimin %90'dan %40'a düştüğü dikkat çekmektedir. Bunun sebebinin çamura ve TAK'a adsorbe olan bileşenin çamur yaşı artışıyla yeniden atıksu ortamına salınması olduğu düşünülmektedir. Atıksu arıtma tesislerinde yüksek SRT'ler ve nitrifikasyon varlığı kontrast maddelerin etkin şekilde giderimini sağlamaktadır (Batt ve diğ., 2006; Ternes ve diğ., 2007; Kormos ve diğ., 2011; Anumol ve diğ., 2016; Jones ve diğ., 2017). Yüksek SRT'lerin, yavaş büyüyen mikroorganizmaların gelişimini sağladığı ve mikrobiyal çeşitliliği

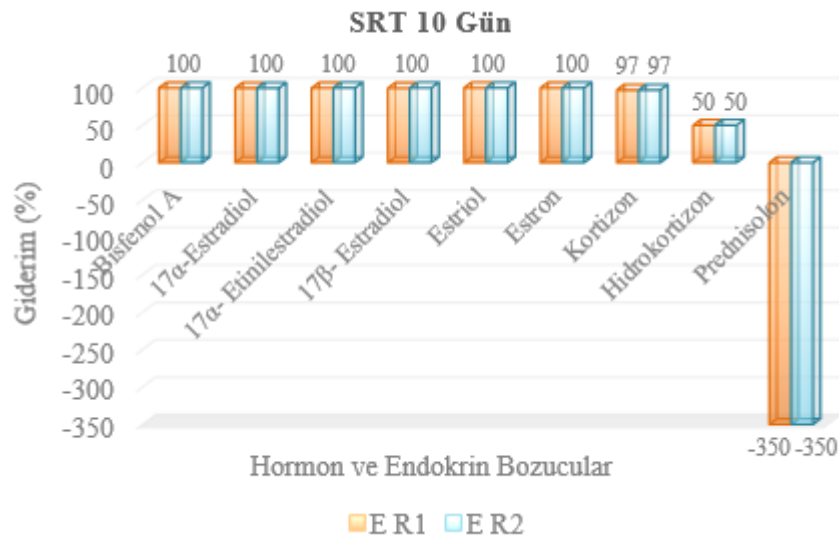
artırdığı belirtilmiştir. Bu sayede, farklı mikrobiyal türlerin enzimatik işlevleri önemli ölçüde değişmekte ve bazı türler, toksik bileşenleri diğerlerinden daha iyi parçalayabilmektedir. Aynı zamanda yüksek SRT'lerde, yüksek biyokütle konsantrasyonu nedeniyle oksijen konsantrasyonu azalmakta ve redoks koşullarını değiştirebilmektedir. Bu nedenle, kontrast maddelerin giderimi azalabilmektedir (Sengar ve diğ., 2021). Çalışmamızda 60 gün SRT'de R1'de, Amidotrizoik Asit ve İyopamidol hariç diğer bileşenlerin giderimlerinde ciddi bir azalma meydana gelmiştir. Bu durumun sebebinin, azalan oksijene bağlı olarak redoks koşullarının değişimi olduğu düşünülmektedir. R2'de, 60 gün SRT'de İyomeprol hariç tüm kontrast maddelerin giderimi (%83-99) etkin şekilde gerçekleşmiş fakat %100 verimle giderilen madde olmamıştır. Benzer şekilde; İyomeprol, İyopromid, İyoversol, İyoheksol ve Amidotrizoik asit gibi maddelerin atıksu arıtma tesisinde hiçbirinin tamamen giderilemediği vurgulanmıştır. Arıtma prosesi boyunca bileşenlerin giderim verimleri, İyomeprol %90,12; İyopromid %91,44; İyoversol %89,57; İyoheksol %73,12 ve Amidotrizoik asit %82,19 olarak tespit edilmiştir (Cheng ve diğ., 2022).

Besleme atıksuyuna ait üç farklı çamur yaşında hormon ve endokrin bozucu giriş konsantrasyonları Tablo 4.18'de verilmiştir.

Tablo 4.18: 10 gün, 30 gün ve 60 gün çamur yaşına ait hastane atıksuyu hormon ve endokrin bozucu giriş konsantrasyonu.

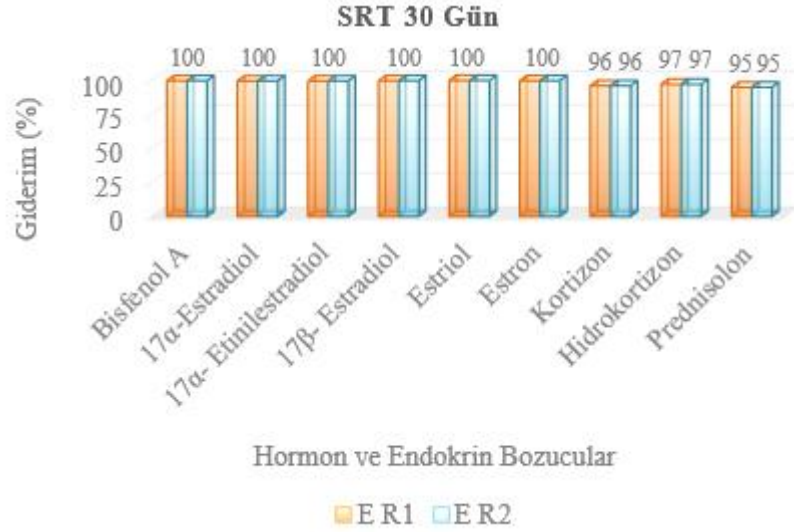
Hormon ve Endokrin Bozucu	SRT 10 Gün Giriş (ng/L)	SRT 30 Gün Giriş (ng/L)	SRT 60 Gün Giriş (ng/L)
Bisfenol A	14000	7800	14000
17α-Estradiol	10	9,3	13
17α- Etinilestradiol	450	9,1	680
17 β Estradiol	41	36	70
Estriol	1600	780	2200
Estron	200	18	130
Kortizon	340	130	-
Hidrokortizon	10	180	5
Prednisolon	10	100	5

Tablo 4.18’de üç farklı çamur yaşında, en yüksek giriş konsantrasyonu Bisfenol A ve Estriolde tespit edilmiştir. En yüksek giriş konsantrasyonu 10 gün ve 60 gün çamur yaşında R1 ve R2’de Bisfenol A ve 14000 ng/L olarak tespit edilmiştir. En düşük konsantrasyonun ise 60 gün SRT’de Hidrokortizon ve Prednisolonda tespit edilmiş ve her iki hormonun konsantrasyonunun 5 ng/L olduğu görülmüştür. 10 gün çamur yaşında hormon ve endokrin bozucu giderim verimleri Şekil 4.43’te; 30 gün çamur yaşında hormon ve endokrin bozucu giderim verimleri Şekil 4.44’te; ve 60 gün çamur yaşında hormon ve endokrin bozucu giderim verimleri ise Şekil 4.45’te verilmiştir.



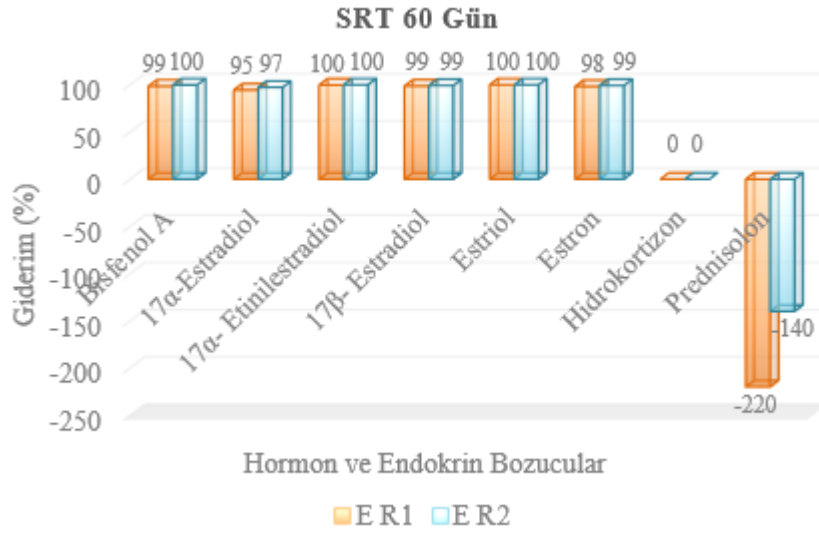
Şekil 4.43: R1 ve R2’de 10 gün çamur yaşında hormon ve endokrin bozucu giderim verimleri.

10 gün çamur yaşında R1 ve R2’de; Bisfenol A, 17α-Estradiol, 17α-Etinilestradiol, 17 β Estradiol, Estriol ve Estron hormonları tümüyle giderilmiş (%100) ve Kortizon %97 oranında çok yüksek verimlilikle giderildiği tespit edilmiştir. Hidrokortizonun her iki reaktörde de %50 oranında giderildiği görülürken; Prednisolon negatif değerde ölçülerek (%-350) giderilemediği dikkat çekmektedir. Suda çözünürlük özelliğini ifade eden log D, yüksek hidrofobik bileşik olan 17 β Estradiolde 4,15 olarak tespit edilerek, çamur ve koloidal partikül üzerine adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırıldığı belirtilmiştir (Prasertkulsak ve diğ., 2016).



Şekil 4.44: R1 ve R2’de 30 gün çamur yaşılda hormon ve endokrin bozucu giderim verimleri.

30 gün çamur yaşılda her iki reaktörde; Bisfenol A, 17α-Estradiol, 17α-Etinilestradiol, 17 β Estradiol, Estriol ve Estron hormonları tümüyle (%100) giderilmiştir. Behera ve diğ. (2011) tarafından yapılan bir çalışmada, Estron ve Estriol yüksek verimle giderilmiş ve giderim verimleri sırasıyla; %90 (± 11), %93 (± 14) ve %100 (±0) olarak tespit edilmiştir. Çalışmamızda Kortizon, Hidrokortizon ve Prednisolon çok yüksek oranda giderilirken giderim verimleri her iki reaktörde sırasıyla; %96, %97 ve %95 olarak tespit edilmiştir. 17α-Estradiol ve 17α-Etinilestradiol, arıtma tesisleri çıkışında her zaman limit sınır değerlerinin altında olduğu vurgulanmıştır. Vethaak ve diğ. (2005) tarafından yapılan bir çalışmada, Hollanda'daki bir atıksu arıtma tesisinde 17α-Estradiol konsantrasyonlarının çıkış sularında <0,4 ng/L olduğunu tespit edilmiştir. Estriolün ise, arıtma tesislerinin çıkışında ölçülemediği belirtilmiş ve literatürde tamamen giderildiği vurgulanmıştır (Behera ve diğ., 2011; Manickum ve John, 2014).



Şekil 4.45: R1 ve R2’de 60 gün çamur yaşımda hormon ve endokrin bozucu giderim verimleri.

60 gün çamur yaşımda her iki reaktörde; Bisfenol A, 17α-Estradiol, 17α-Etinilestradiol, 17 β Estradiol, Estriol ve Estron hormonları %95-100 aralığında çok yüksek verimle giderilmiştir. Üç farklı çamur yaşımda da çok yüksek verimle giderilen bu bileşenlerin çamur yaşımdan ve TAK ilavesinden etkilenmediği düşünülmektedir. Kortizon 60 gün SRT’de besleme atıksuyunda tespit edilememiştir. Hidrokortizon ve Prednisolonun ise optimum giderimi 30 gün çamur yaşımda görülürken, çamur yaşı arttığında bu iki maddenin giderilemediği ve Prednisolonun negatif değerlerde olduğu görülmektedir.

Hidrofobik etkileşimin biyosorpsiyonu kontrol eden kilit mekanizma olduğu ve bu nedenle hidrofobik bileşenlerin MBR’de giderilebildiği vurgulanmıştır (Cirja ve diğ., 2008). İyonik olmayan bileşikler için hidrofobisite; log K_{ow} değerleriyle ve iyonik bileşikler için de log D ile tanımlanmaktadır (Taheran ve diğ., 2016). Hidrofobik bir hormon olan Estronun (logD_{pH 7} >3,2) MBR’de ortalama %97 giderim verimiyle giderildiği görülmüştür (Suárez ve diğ., 2012; Gurung ve diğ., 2019). Literatüre paralel olarak çalışmamızda da, Estronun 10 gün ve 30 gün SRT’de tamamen giderildiği; 60 gün SRT’de ise, R1 ve R2’de sırasıyla; %98 ve %99 giderim verimiyle giderilebildiği görülmüştür. Hidrofobik bileşiklerin daha yüksek verimle giderilmesinin nedeni; ileri biyolojik bozunmayı kolaylaştıran çamura sorpsiyon mekanizması, bileşiğin oksidasyonu artıran elektron veren gruplara sahip olması (Tadkaew ve diğ., 2011), suda zayıf çözünürlükle birlikte, çamura sorpsiyon eğilimidir (Cirja ve diğ., 2008).

Estriol gibi hafif hidrofobik bileşikler %99’luk bir giderim verimiyle giderilebilmektedir (Tadkaew ve diğ., 2011). Literatüre paralel olarak çalışmamızda, Estriolün üç farklı çamur

yaşında ve her iki reaktörde tümüyle giderildiği görülmektedir. Hidrofilik bileşenlere bakıldığında ise, farklı moleküler yapılara ve fonksiyonel gruplara sahip olduklarından bu bileşenlerin giderim verimleri değişkenlik göstermektedir (Tadkaew ve diğ., 2011).

$\log D_{pH 7}$ değerleri 3'ten büyük olan Estron ve Estriol dahil steroid hormonları %90'ın üzerinde giderildiği belirtilmiştir (Trinh ve diğ., 2012a; Maeng ve diğ., 2013). 21 gün ve 60 gün SRT'de işletilen MBR'de Estriol, Estron gibi steroid hormonları yüksek oranda giderilmiş ve %98 giderim verimi elde edilmiştir (Gurung ve diğ., 2019). Estronun MBR çıkış konsantrasyonuyla ($<0,1-0,68$ ng/L) konvansiyonel atıksu arıtma tesislerinin çıkış konsantrasyonları karşılaştırıldığında ($1,1-12$ ng/L); MBR çıkış konsantrasyonunun, çok daha düşük olduğu fakat yine de Estronun tespit edilebildiği belirtilmektedir. Ayrıca, 17β Estradiol'ün parçalanma ürünü olan Estronun etkin olarak giderilemediği belirtilmektedir (Manickum ve John, 2014; Vymazal ve diğ., 2015; Leiviskä ve diğ., 2022).

$\log K_{ow}$ değeri 3,32 olan Bisfenol A, aerobik MBR'de %65 oranında giderilmiştir (Boonyaraj ve diğ., 2017). Sistemde nitrifikasyon varlığı Bisfenol Anın, biyolojik bozunma oranını %44 oranında arttırmıştır. Bu sayede özellikle hidrofilik bileşiklerde nitrifikasyon yoluyla sağlanan kometabolizmanın ilaç aktif maddeler üzerinde biyodegradasyonu arttırdığı belirtilmektedir (Vymazal ve diğ., 2015). Çalışmamızda ise Bisfenol A, 10 gün ve 30 gün SRT'de tümüyle (%100) giderilmiş; 60 gün SRT'de ise, R1'de %99 giderim verimiyle giderilerek, R2'de tümüyle giderilmiştir.

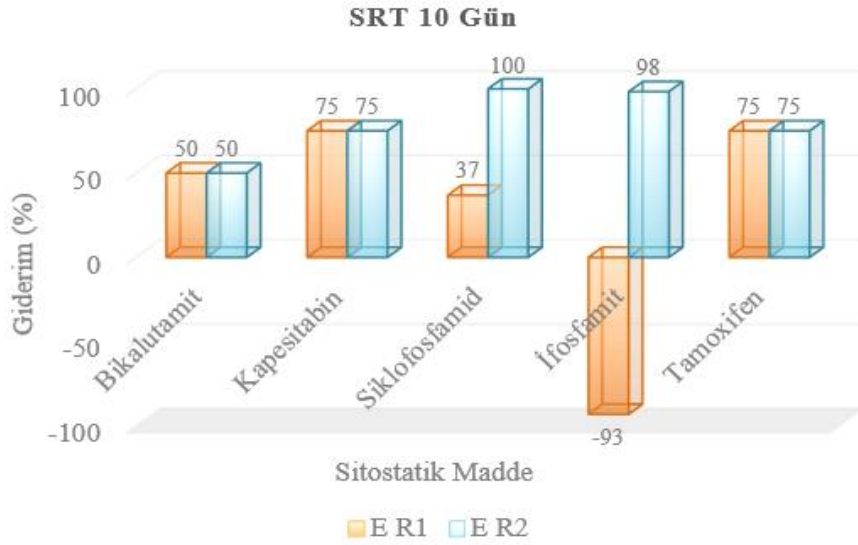
MBR ile atıksu arıtma tesisleri karşılaştırıldığında, MBR'de çok düşük konsantrasyonlarda Estron ($1,1-12$ ng/L) tespit edilmiştir. Literatürde 17β -Estradiolün parçalanma ürünü olan Estronun düşük verimle giderildiği birçok çalışmada vurgulanmıştır (Petrovic ve diğ., 2002; Joss ve diğ., 2004; Manickum ve John, 2014; Vymazal ve diğ., 2015). Çalışmamızda ise yapılan çalışmaların aksine, her iki reaktörde ve tüm çamur yaşlarında Estron %98-100 aralığında yüksek verimlilikle giderilebilmiştir. Bununla birlikte, farklı atıksu arıtma tesislerinde Estron konsantrasyonları düşük bir seviyede tespit edilmiştir (Vymazal ve diğ., 2015). 17β Estradiolün, aerobik koşullarda Estrona düşebildiği de ifade edilmiştir (Johnson ve Williams, 2004). Çalışmamızdan elde edilen verilere paralel olarak, birçok çalışmada 17β -Estradiolün tümüyle giderildiği ya da çok yüksek giderim oranlarıyla giderildiği belirtilmiştir (Petrovic ve diğ., 2002; Joss ve diğ., 2004; Vethaak ve diğ., 2005).

Besleme atıksuyuna ait üç farklı çamur yaşında sitostatik madde giriş konsantrasyonları Tablo 4.19’da verilmiştir.

Tablo 4.19: 10 gün, 30 gün ve 60 gün çamur yaşına ait hastane atıksuyu sitostatik madde giriş konsantrasyonu.

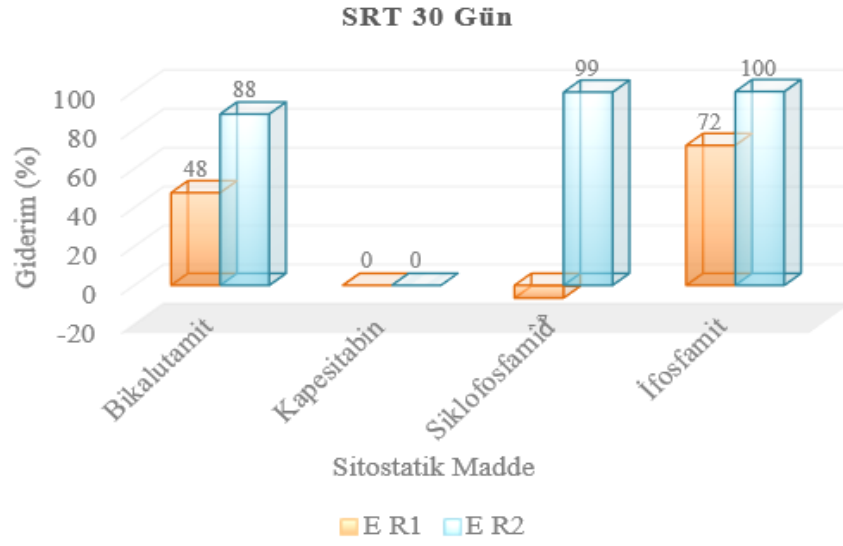
Sitostatik Madde	SRT 10 Gün Giriş (ng/L)	SRT 30 Gün Giriş (ng/L)	SRT 60 Gün Giriş (ng/L)
Bikalutamit	10	42	67
Kapesitabin	20	5	280
Siklofosfamid	5.700	760	1.700
İfosfamid	570	10.000	1.200
Tamoksifen	20	-	5

Tablo 4.19’da üç farklı çamur yaşında, en yüksek sitostatik madde giriş konsantrasyonu Siklofosfamid ve İfosfamitte tespit edilirken; 10 gün çamur yaşında en yüksek giriş konsantrasyonu 5.700 ng/L olarak Siklofosfamid, 30 gün çamur yaşında en yüksek giriş konsantrasyonu 10.000 ng/L olarak İfosfamid ve 60 gün çamur yaşında en yüksek giriş konsantrasyonu ise 1.700 ng/L olarak Siklofosfamitte ölçülmüştür. Sitostatik maddeler içinde en düşük konsantrasyonlar üç farklı çamur yaşında da, farklı maddelerde tespit edilmiş ve 10 gün, 30 gün ve 60 gün çamur yaşında sırasıyla; Bikalutamitte 10 ng/L, Kapesitabinde 5 ng/L ve Tamoksifende 5 ng/L olarak ölçülmüştür. 10 gün çamur yaşında sitostatik madde giderim verimleri Şekil 4.46’da; 30 gün çamur yaşında sitostatik madde giderim verimleri Şekil 4.47’de; ve 60 gün çamur yaşında sitostatik madde giderim verimleri ise Şekil 4.48’de verilmiştir.



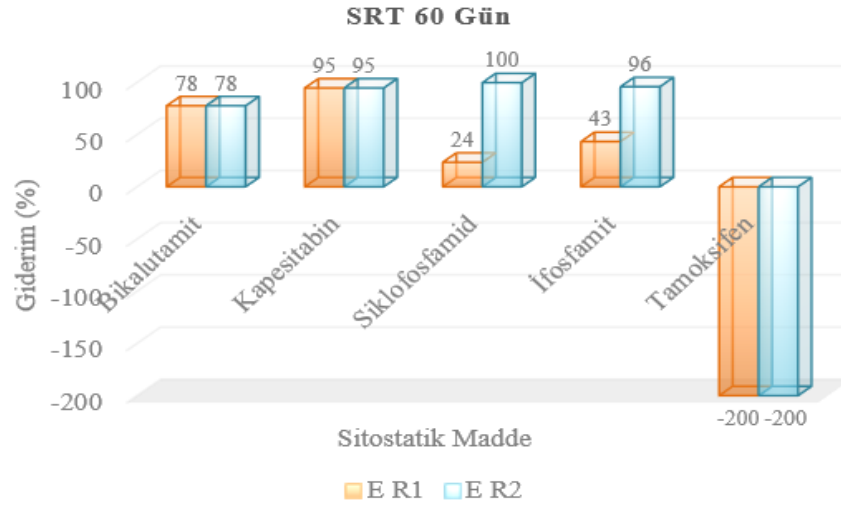
Şekil 4.46: R1 ve R2’de 10 gün çamur yaşında sitostatik madde giderim verimleri.

Sitostatik grubundan 10 gün çamur yaşında tümüyle giderilen tek maddenin R2’de ve Siklofosfamid olduğu görülmektedir. Siklofosfamidin R1’de yetersiz oranda (%32) giderildiği bulunmuştur. R2’de ve neredeyse tümüyle giderilen ikinci bileşenin, İfosfamid olduğu ve giderim veriminin %98 olduğu görülmektedir. İfosfamidin R1’de giderilemediği ve negatif değerde (%-93) olduğu görülmektedir. Bikalutamat, Kapesitabin ve Tamoksifenin R1 ve R2’de aynı oranda giderildiği ve giderim verimlerinin sırasıyla; %50, %75 ve %75 olduğu tespit edilmiştir. Literatüre bakıldığında, Kapesitabin ve Tamoksifenin, 24 saat’ten daha kısa sürede farklı derecelerde bozularak oldukça kararsız olduğu belirtilmiştir. Çalışmamızda İfosfamid ve Siklofosfamidin degradasyonunun zor ve kararlı bileşikler olmasından dolayı R1’de giderilemediği ve TAK etkisiyle $\geq$ %98 oranında giderilebildiği görülmektedir. Çalışmamızdan elde edilen sonuçlara paralel olarak literatürde, log K_{ow} değeri 1.5’ten daha düşük olan İfosfamid, Siklofosfamid ve Kapesitabin gibi bileşiklerin gideriminde sorpsiyonun önemli olduğu belirtilmiştir (Negreira ve diğ., 2014).



Şekil 4.47: R1 ve R2’de 30 gün çamur yaşında sitostatik madde giderim verimleri.

30 gün çamur yaşında Tamoksifen besleme atıksuyunda tespit edilememiştir. Bikalutamidin R1’de giderim veriminin neredeyse aynı olduğu (%48), R2’deyse çamur yaşı artışı ve TAK etkisinin yükselmesiyle giderim veriminin %50’den %88’e ulaştığı görülmektedir. 10 gün çamur yaşında %75 oranında giderilen Kapesitabinde çamur yaşı artışına rağmen giderimin gerçekleşmediği dikkat çekmiştir. Besleme atıksuyunda toksik madde olduğu ve yavaş gelişen mikroorganizmaları baskıladığı düşünülmektedir. Siklofosfamidte R2’de giderim veriminin neredeyse aynı olduğu (%99) fakat, 10 gün çamur yaşında sınırlı olsa da (%37) giderilen bileşenin R1’de giderilemediği ve negatif olduğu (%-7) görülmektedir. Literatürde İfosfamid, Siklofosfamid ve Kapesitabinin log K_{ow} değerleri sırasıyla; -0.69, 0.73 ve 1.04 olarak ölçülmüştür. Kapesitabin giderim verimleri değişkenlik göstermekteyken, İfosfamid ve Siklofosfamidin giderim verimlerine negatif değerlerde rastlanmıştır (Negreira ve diğ., 2014). Çalışmamızda da literatüre paralel olarak, Kapesitabin giderim verimleri büyük oranda değişmiş (%0-95), İfosfamid ve Siklofosfamidte ise, negatif değerler tespit edilmiştir. İfosfamidte, çamur yaşı artışıyla giderimin yükseldiği ve R1 ile R2’de giderim verimlerinin sırasıyla, %72 ve %100 olduğu görülmüştür.



Şekil 4.48: R1 ve R2’de 60 gün çamur yaşında sitostatik madde giderim verimleri.

60 gün çamur yaşında, R1 ve R2’de aynı olmak üzere giderimin en yüksek olduğu bileşen Kapesitabin olup, giderim verimi %95 olarak tespit edilmiştir. Bikalutamatte de R1 ve R2’de giderim verimleri eşit ve %78 olarak tespit edilmiştir. Siklofosfamidte R1’de giderimin sınırlı ve %24 oranında giderim verimi olduğu görülürken; R2’de ise, Siklofosfamid tümüyle giderilmiştir. İfosfamidte ise, R1’de giderim verimi %72’den %43’e düşmüş, R2’de ise TAK etkisiyle %96 olarak bulunup, ciddi bir değişim gözlenmemiştir.

Negreira ve diğ. (2014) tarafından yapılan bir çalışmada, Tamoksifenin kararsız bir bileşik olduğu belirtilmiştir. Ayrıca, Tamoksifenin adsorpsiyon kapasitesinin ($\log K_{ow}$: 7.88) iyi olduğu vurgulanmıştır. TAK’ın adsorpsiyon kapasitesine bakıldığında, Siklofosfamid ve Tamoksifen kıyaslandığında Tamoksifenin TAK ile daha etkin şekilde giderildiği belirtilmiştir (Chen ve diğ., 2008). Çalışmamızda literatürde belirtilenin aksine, R2’de tüm çamur yaşlarında Siklofosfamidin Tamoksifenden (%75-(-200)) daha yüksek verimle ve %99-100 aralığında giderildiği tespit edilmiştir. Ayrıca, 60 gün çamur yaşında giderilemeyen tek bileşenin Tamoksifen olduğu görülürken; giderimin adsorpsiyonla gerçekleştiği ve yüksek çamur yaşında bileşenin çamurdan salınıp, giderimin negatif çıktığı düşünülmektedir. Siklofosfamid ve Tamoksifenin atıksu arıtma tesislerinde etkin şekilde giderilemediği belirtilmektedir (Negreira ve diğ., 2014). Çalışmamızda, 10 gün SRT’de Tamoksifenin %75 giderim verimiyle giderildiği, 60 gün SRT’de ise giderilemediği görülmektedir.

Adsorpsiyon kapasitesi, büyük ölçüde çevresel koşullarla ilişkili olarak hedef moleküller ve adsorbe edici ortam arasındaki fizikokimyasal etkileşimlere bağlıdır. TAK kullanılarak

adsorpsiyonla giderimin etkinliği, özellikle hidrofobik türler için büyük ölçüde TAK dozuna ve K_{ow} katsayısına bağlıdır (Westerhoff ve diğ., 2005). Siklofosfaminin absorpsiyon kapasitesinin düşük olduğu ($\log K_{ow}$: 0.63) ancak, giderimin TAK dozuna bağlı olduğu belirtilmiştir (Chen ve diğ., 2008). Delgado ve diğ. (2009) tarafından yapılan bir çalışmada ise, 0-4,5 mgO₂/L aralığında değişen çözünmüş oksijen konsantrasyonlarında (aerobik ve anoksik koşullarda), HRT'nin 32 saat ve SRT'nin 70 gün olduğu laboratuvar ölçekli çapraz akışlı MBR sisteminde hem adsorpsiyon hem de degradasyon yoluyla Siklofosfaminin %80 oranında giderildiği görülmüştür. Çalışmamızda işletme süresi boyunca TAK etkisiyle literatürde verilen değerin de üzerinde Siklofosfaminin giderimi (%99-100) bulunmuştur.

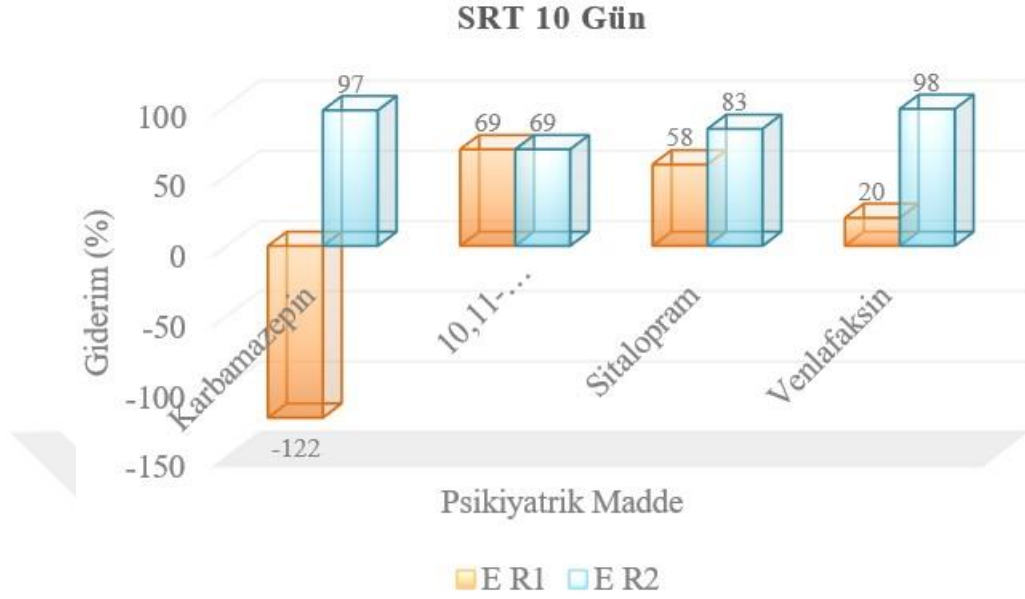
Besleme atıksuyuna ait üç farklı çamur yaşında psikiyatrik madde giriş konsantrasyonları Tablo 4.20'de verilmiştir.

Tablo 4.20: 10 gün, 30 gün ve 60 gün çamur yaşına ait hastane atıksuyu psikiyatrik madde giriş konsantrasyonu.

Psikiyatrik Madde	SRT 10 Gün Giriş (ng/L)	SRT 30 Gün Giriş (ng/L)	SRT 60 Gün Giriş (ng/L)
Karbamazepin	720	1100	540
10,11-dihidrokarbamazepin	16	45	5
Sitalopram	150	180	93
Venlafaksin	200	320	380
Mirtazapin	50	-	22

Psikiyatrik madde giderimleri bileşenler arasında farklılıklar göstermekte ve bileşenlerin geniş perspektifte giderim verimlerine rastlanmaktadır. Genel olarak, düşük giderim %0-20, orta derecede giderim %20-60 ve yüksek oranda giderim $\geq$ %70 olarak ifade edilmiştir (Kosma ve diğ., 2014). Tablo 4.20'de üç farklı çamur yaşında, en yüksek psikiyatrik madde giriş konsantrasyonu Karbamazepinde ve 10 gün, 30 gün ve 60 gün çamur yaşlarında sırasıyla; 720 ng/L, 1100 ng/L ve 540 ng/L olarak tespit edilmiştir. Besleme atıksuyunda konsantrasyonu yüksek diğer bileşenler arasında, Sitalopram ve Venlafaksin bulunmaktadır. En düşük konsantrasyonun ise, Karbamazepinin metaboliti 10,11-Dihidrokarbamazepinde olduğu görülmüştür. 10 gün çamur yaşında psikiyatrik madde giderim verimleri Şekil 4.49'da; 30 gün

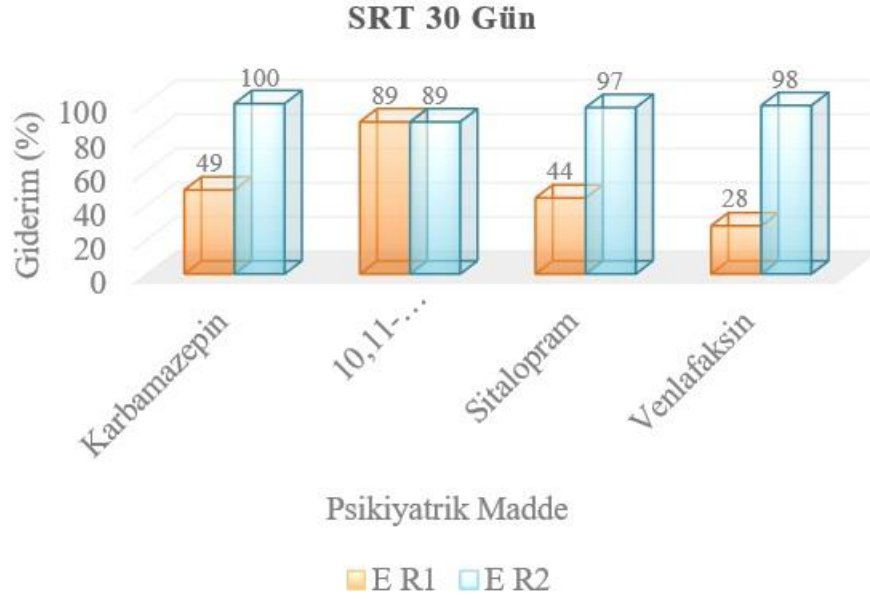
çamur yaşında psikiyatrik madde giderim verimleri Şekil 4.50’de; ve 60 gün çamur yaşında psikiyatrik madde giderim verimleri ise Şekil 4.51’de verilmiştir.



Şekil 4.49: R1 ve R2’de 10 gün çamur yaşında psikiyatrik madde giderim verimleri.

10 gün çamur yaşında R1’de Karbamazepinin giderilemediği ve negatif değerde (%-122) olduğu; R2’de ise, TAK etkisiyle giderim veriminin %97 olduğu dikkat çekmektedir. TAK etkisinin en net görüldüğü bileşen Karbamazepindir. Karbamazepin giderim verimi R2’de artarak, giderim verimiyle TAK ilavesi arasında doğrusal bir ilişki bulunmuştur.

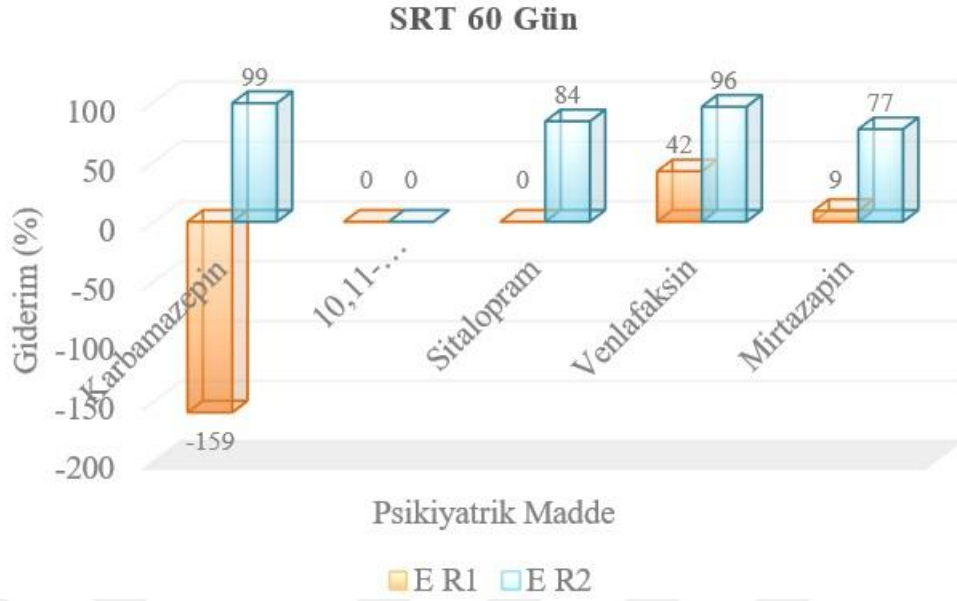
Çalışmamızda Karbamazepinin metaboliti olan 10,11-Dihidrokarbamazepinde ise, R1 ve R2’de giderim verimlerinin eşit ve %69 olduğu görülmektedir. Ayrıca 10,11-Dihidrokarbamazepinin TAK ilavesinden etkilenmediği görülmektedir. Sitalopram gideriminin R1’de %58 ve R2’de %83 olduğu görülmektedir. Venlafaksin ise, R1’de giderimi sınırlıyken ve %20 oranında giderim tespit edilmişken, R2’de TAK etkisiyle giderim veriminin %98’e ulaştığı görülmektedir.



Şekil 4.50: R1 ve R2’de 30 gün çamur yaşında psikiyatrik madde giderim verimleri.

30 gün çamur yaşında R1’de Karbamazepin giderimi %-122’den %49’a yükselmiş ve R2’deyse tümüyle giderilmiştir. İnataçı bir bileşik olan Karbamazepinin, su ortamında kalıcılığı nedeniyle antropojenik bir belirteç olarak kullanılabileceği belirtilmiştir (Clara ve diğ., 2005; Radjenovic ve diğ. 2009). 3g/L TAK ilavesiyle sorpsiyon kesikli deneyinde Karbamazepin ile Trimetoprim kıyaslanmış ve Trimetoprimin daha yüksek giderim verimi sergilediği görülmüştür. Doyma hızındaki farkın, bileşiklerin yükü ile ilgili olabileceği belirtilmiş ve doyma hızı büyükten küçüğe sıralandığında; negatif bileşenler, nötr bileşenler (Karbamazepin gibi) ve pozitif yüklü bileşenler (Trimetoprim gibi) olarak sıralanmıştır (Nguyen ve diğ., 2014). Hidrofobik özellik gösteren bileşiklerle Karbamazepinin çamur ve koloidal partiküllere adsorbe olarak giderildiği belirtilmiştir (Alvarino ve diğ., 2020).

Çalışmamızda, 10,11-Dihidrokarbamazepinin R1 ve R2’de gideriminin %89’a yükseldiği görülmüştür. Sitalopramın R1’de gideriminin azalmasıyla giderim veriminin %44 olarak tespit edildiği, R2’deyse %97’ye yükseldiği görülmüştür. Çamur yaşı artışına rağmen Venlafaksinın gideriminde ciddi bir değişim gözlenmeyerek, R1 ve R2’de sırasıyla, %28 ve %98 olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.51: R1 ve R2’de 60 gün çamur yaşında psikiyatrik madde giderim verimleri.

60 gün çamur yaşında R1’de Karbamazepin giderimi ciddi oranda düşerek, bileşiğin giderilemediği görülmüştür. 60 gün çamur yaşında, mikroorganizmalar çoğalma evresini tamamlamıştır. Ortamdaki besin elementleri azaldığı ve toksik etki yaratabilecek bazı metabolik ürünlerin oluştuğu düşünülmektedir. Ortam koşulları mikroorganizmanın aleyhine olduğundan, hücre bölünmesi sonlanmakta, mikroorganizma yalnızca metabolik faaliyetlerini devam ettirmekte ve ihtiyacı kadar enzim üretmektedir. Bu nedenle, mikroorganizmaların aktiviteleri daha düşüktür. R2’deyse ciddi bir değişiklik olmayarak TAK sayesinde, Karbamazepinin %99 gibi yüksek bir verimle giderildiği görülmüştür. Karbamazepin gideriminin araştırıldığı bir çalışmada, çamur yaşı 10 gün, 30 gün ve 60 gün olan biyokütle ile konsantrasyon gradyanı ve enzim etkisi ile gerçekleşen TAK’ın biyorejenerasyonu araştırılmıştır. Çalışma sonucunda, tüm çamur yaşlarında konsantrasyon gradyanı etkisiyle giderimleri %0,5 olarak bulunmuştur. Enzim etkisiyle giderimleri ise, 10 gün, 30 gün ve 60 gün çamur yaşlarında sırasıyla %11, %28,8 ve %25,7 olarak belirtilmiştir (Yalimai, 2018). En iyi enzim aktivitesinin 30 gün çamur yaşında görüldüğü dikkat çekmektedir. Çalışmamızda da, en iyi giderimin 30 gün çamur yaşında olduğu görülmektedir.

10,11-Dihidrokarbamazepinin R1 ve R2’de gideriminin olmadığı, Sitalopramın da R1’de gideriminin olmadığı tespit edilmiştir. Sitalopramın R2’de, giderim verimi bir miktar düşerek %84 olarak tespit edilmiştir. Venlafaksin çamur yaşı artışından az da olsa etkilendiği ve R1’de giderim veriminin %42’ye yükseldiği ve R2’de de ciddi bir değişime uğramayarak giderim veriminin %96 olduğu görülmüştür.

Literatürde Venlafaksin ile ilgili çok çeşitli giderim verimlerine rastlanmıştır. Atıksu arıtma tesislerinde Venlafaksin giderim veriminin %-100 ile %99,4 arasında değiştiği tespit edilmiştir (Golovko ve diğ., 2014; Gurke ve diğ., 2015; Schlüsener ve diğ., 2015; Subedi ve diğ., 2017). Hindistandaki atıksu arıtma tesisinde Venlafaksin giderim veriminin %36 ile sınırlı kaldığı belirtilmiştir (Subedi ve diğ., 2015). Konvansiyonel arıtma tesisinde hastane atıksuyundan psikiyatrik madde gideriminin araştırıldığı bir çalışmada, Venlafaksin gideriminin gerçekleşemediği (%-100) tespit edilmiştir (Subedi ve diğ., 2015). Çalışmamızdaki bulgularla literatürdeki veriler karşılaştırıldığında, Venlafaksin R2’de TAK etkisiyle %96-98 aralığında giderilmiş fakat R1’de giderimi sınırlı (%20-42) kalmıştır.

Çalışmamızda 10 gün ve 30 gün çamur yaşlarında tespit edilemeyerek 60 gün çamur yaşında rastlanan Mirtazapinin, R1’de giderim veriminin çok düşük ve %9 olduğu; R2’deyse %77 oranında giderilebildiği görülmektedir. Literatürde de Mirtazapinin atıksu arıtma tesislerinde %-3,5 ile %84,6 arasında değişen giderim verimlerine rastlanmıştır (Subedi ve diğ., 2015). Çalışmamızda, Karbamazepin SRT artışından bir miktar etkilenmiş ve R1’de en iyi giderim 30 gün SRT’de tespit edilmiştir. Karbamazepinin temel giderim mekanizması adsorpsiyon olduğundan SRT artışıyla giderim artsa da; 60 gün çamur yaşında R1’de çamur üzerinden bileşiğin salınımı sebebiyle giderilemeyip negatif değerde olduğu dikkat çekmektedir. 60 gün çamur yaşında, Karbamazepinin adsorpsiyon kapasitesi doygunluğa ulaşmış ve adsorpsiyon etkin olmamıştır. Bu nedenle, Karbamazepin çıkış konsantrasyonları yükselmiştir. Karbamazepinin yalnızca TAK ilavesiyle giderilebildiği; TAK’ın doygunluk derecesinin belirlenmesi için önerilen referans bileşik te Karbamazepin olmuştur.

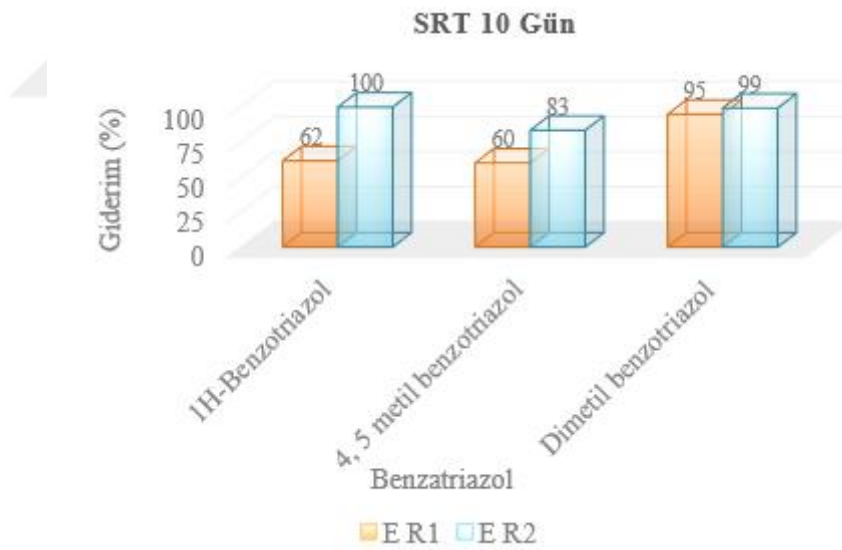
Genel olarak, psikiyatrik maddelerin giderimleri R1’de üç çamur yaşında da farklılık gösterse de, TAK ilaveli R2’de giderim verimlerinde ciddi bir değişim olmayarak (10,11-Dihidrokarbamazepin hariç) bileşenlerin yüksek oranda giderildiği görülmektedir.

Besleme atıksuyuna ait üç farklı çamur yaşında Benzotriazol giriş konsantrasyonları Tablo 4.21’de verilmiştir.

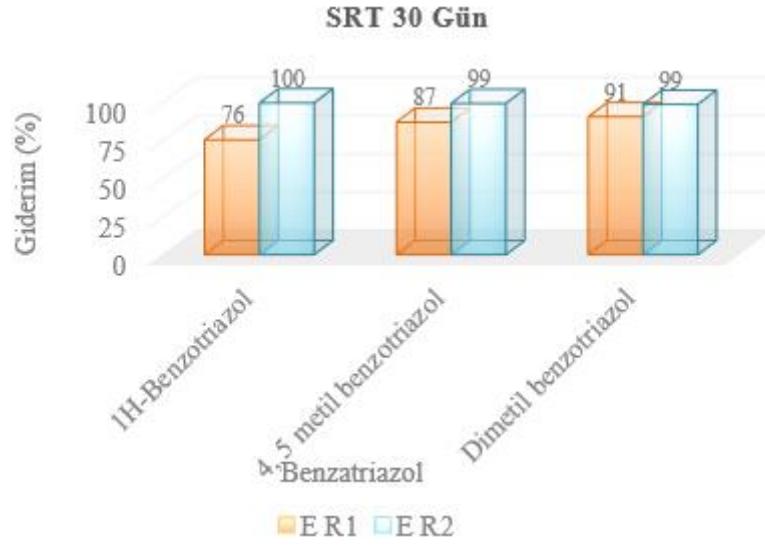
Tablo 4.21: 10 gün, 30 gün ve 60 gün çamur yaşına ait hastane atıksuyu benzotriazol giriş konsantrasyonu.

Benzotriazol	SRT 10 Gün Giriş (ng/L)	SRT 30 Gün Giriş (ng/L)	SRT 60 Gün Giriş (ng/L)
1H-Benzotriazol	13.000	20.000	6.200
4, 5 metil benzotriazol	30	700	2.600
Dimetil benzotriazol	630	360	1.300

Tablodan da görüldüğü gibi 10 gün, 30 gün ve 60 gün çamur yaşında en yüksek Benzatriazol giriş konsantrasyonunun 1H-Benzatriazol’de tespit edildiği ve sırasıyla; 13.000, 20.000 ve 6.200 ng/L olduğu görülmektedir. En düşük konsantrasyon 10 gün çamur yaşında ve 4-5 Metil Benzatriazolde 30 ng/L olarak tespit edilmiştir. 10 gün çamur yaşında Benzatriazol giderim verimleri Şekil 4.52’de; 30 gün çamur yaşında Benzatriazol giderim verimleri Şekil 4.53’te; ve 60 gün çamur yaşında Benzatriazol giderim verimleri ise Şekil 4.54’te verilmiştir.

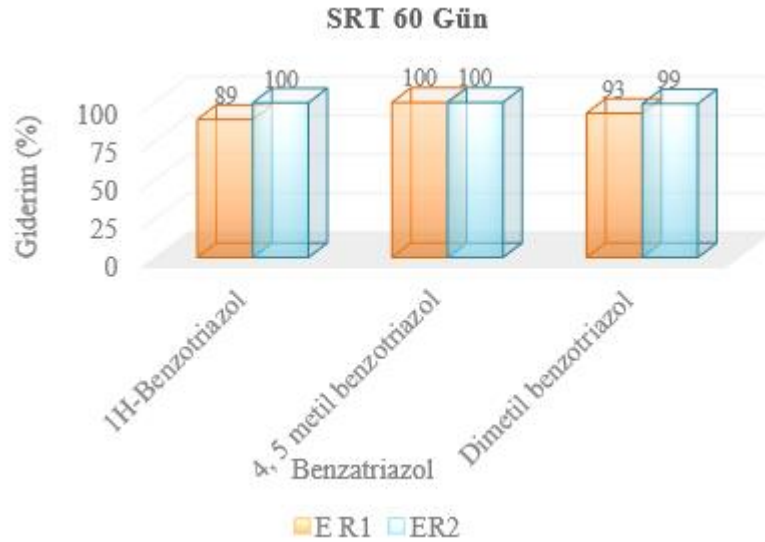
**Şekil 4.52:** R1 ve R2’de 10 gün çamur yaşında Benzatriazol giderim verimleri.

10 gün çamur yaşında R1 ve R2’de 1H-Benzatriazol, 4 ve 5 Metil Benzatriazol ve Dimetilbenzatriazolün giderim verimleri sırasıyla; %62 ve %100, %60 ve %83, %95 ve %99 olarak tespit edilmiştir. R2’de Benzatriazol giderim verimlerinin çok yüksek olduğu, R1’de ise 1H-Benzatriazol ile 4,5 Metil Benzatriazolde giderim verimlerinin sınırlı olduğu görülmektedir. Dimetilbenzatriazolün ise her iki reaktörde çok yüksek giderim oranları tespit edilerek TAK ilavesinden etkilenmediği düşünülmektedir.



Şekil 4.53: R1 ve R2’de 30 gün çamur yaşında Benzatriazol giderim verimleri.

30 gün çamur yaşında R1’de 1H-Benzatriazolün giderim veriminin %62’den %76’ya yükseldiği ve R2’de değişim olmayarak tümüyle giderildiği dikkat çekmektedir. 1H-Benzatriazolün aerobik koşullar altında biyobozunma ve biyotransformasyon yoluyla giderilmektedir (Liu ve diğ., 2011; Kowalska ve diğ., 2019). R1 ve R2’de 4, 5 Metil Benzatriazolde çamur yaşı artışıyla giderim verimlerinin artarak sırasıyla; %87 ve %99 olduğu görülmektedir. Dimetilbenzatriazolün giderim verimleri ise sırasıyla; %91 ve %99 olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.54: R1 ve R2’de 60 gün çamur yaşında Benzatriazol giderim verimleri.

60 gün çamur yaşında R1 ve R2’de 1H-Benzatriazol, 4 ve 5 Metil Benzatriazol ve Dimetilbenzatriazolün giderim verimleri sırasıyla; %89 ve %100, %100 ve %100, %93 ve %99

olarak tespit edilmiştir. 60 gün çamur yaşında tüm bileşenlerin R1’de giderim verimlerinin arttığı (%89-100), R2’deyse TAK etkisiyle giderim verimlerinin 30 gün çamur yaşında olduğu gibi çok yüksek olduğu görülmüştür. Bu nedenle Benzotriazol grubunun çamur yaşı artışına duyarlı olduğu ve biyodegradasyonla giderildiği düşünülmektedir. Literatürde, Benzotriazollerin biyolojik bozunma ile gideriminin %84 oranında olduğu, aktif çamurda sorpsiyon ile giderimin ise sadece %0,5 olduğu belirtilmiştir. 1H-Benzotriazolün etkin şekilde giderilebilmesi için, yavaş büyüyen mikroorganizmaların gelişmesini sağlayan uzun SRT’lere ihtiyaç olduğu ve böylece bozunabilirliği düşük olan kirleticilerin giderildiği belirtilmektedir (Kowalska ve diğ., 2019). Ayrıca uzun bir HRT, parçalanabilir organik maddelerin uzaklaştırılması üzerinde etkili olmaktadır (Weiss ve diğ., 2008). Literatüre paralel olarak çalışmamızda, 60 gün çamur yaşında R1’de ve R2’de tüm bileşenler yüksek verimle giderilmiştir.

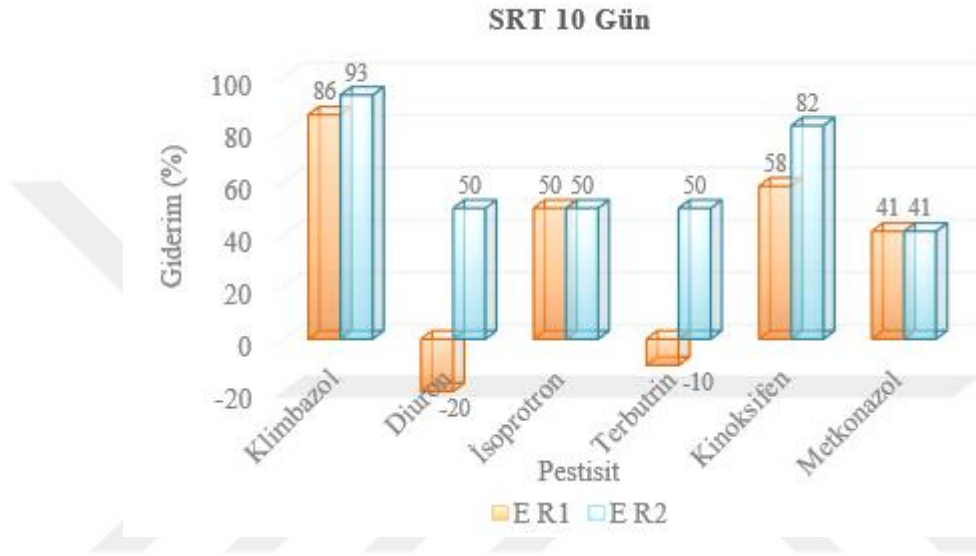
Yapılan çalışmalara bakıldığında, ardışık kesikli reaktörde 600 µg/L konsantrasyonunda 1H-Benzotriazol reaktöre eklenmiş ve havalandırma ve karıştırma fazında giderim verimi %40,48 olarak tespit edilmiştir (Struk-Sokołowska ve diğ., 2022). Atıksu arıtma tesislerinde yapılan bir çalışmada Benzotriazol giderim verimlerinin %13-62 aralığında olduğu belirtilmiştir (Liu ve diğ., 2012; Liang ve diğ., 2014).

Besleme atıksuyuna ait üç farklı çamur yaşında pestisit giriş konsantrasyonları Tablo 4.22’de verilmiştir.

Tablo 4.22: 10 gün, 30 gün ve 60 gün çamur yaşına ait hastane atıksuyu pestisit giriş konsantrasyonu.

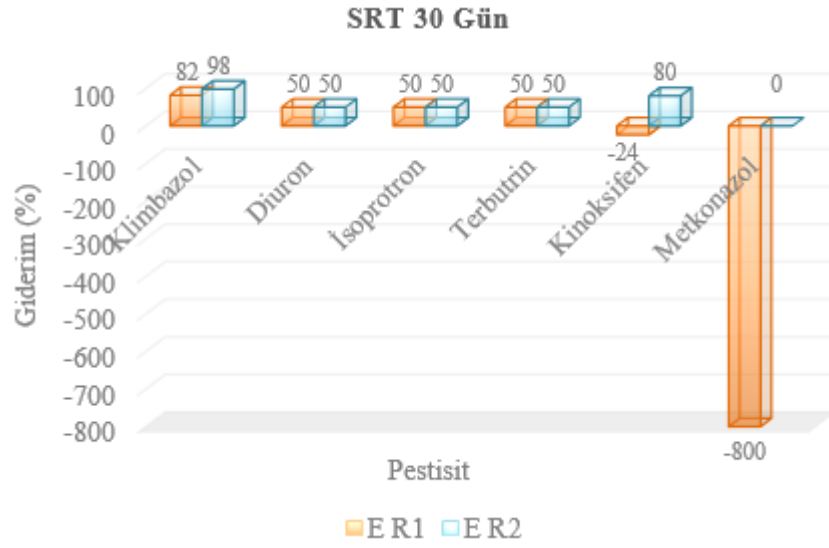
Pestisit	SRT 10 Gün Giriş (ng/L)	SRT 30 Gün Giriş (ng/L)	SRT 60 Gün Giriş (ng/L)
Klimbazol	370	250	450
Diuron	10	10	15
İsoprotron	10	10	15
Terbutrin	10	10	15
Kinoksifen	65	25	15
Metkonazol	17	5	-

Tablo 4.22’de görüldüğü üzere 10 gün, 30 gün ve 60 gün çamur yaşında en yüksek pestisit giriş konsantrasyonunun Klimbazolde tespit edildiği ve sırasıyla; 370, 250 ve 450 ng/L olduğu görülmektedir. Diuron, İsoptroton, Terbutrin, Kinoksifen ve Metkonazol gibi pestisitlerin ise, giriş konsantrasyonlarının birbirine yakın olduğu görülmektedir. 10 gün çamur yaşında pestisit giderim verimleri Şekil 4.55’te; 30 gün çamur yaşında pestisit giderim verimleri Şekil 4.56’da; ve 60 gün çamur yaşında pestisit giderim verimleri ise Şekil 4.57’de verilmiştir.



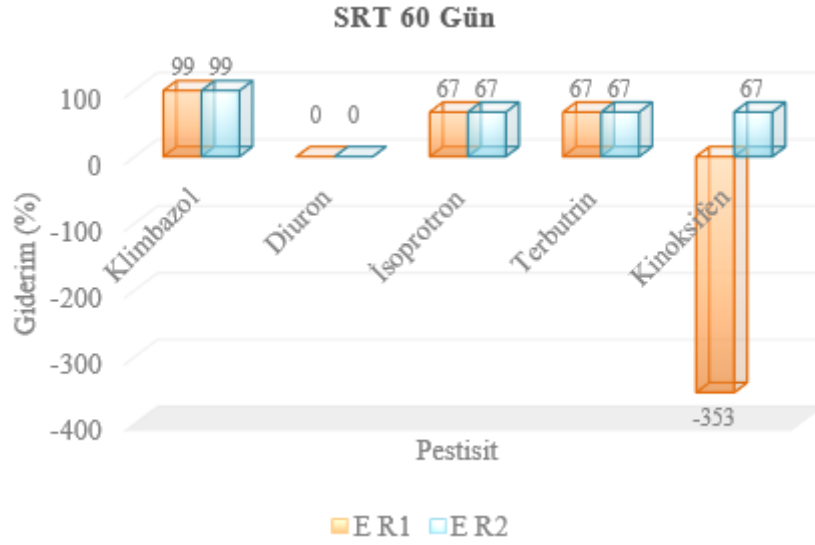
Şekil 4.55: R1 ve R2’de 10 gün çamur yaşında pestisit giderim verimleri.

10 gün çamur yaşında R1 ve R2’de en yüksek giderim verimleri Klimbazolde görülmüş ve sırasıyla; %86 ve %93 olarak tespit edilmiştir. R1 ve R2’de Kinoksifende giderim verimleri sırasıyla; %58 ve %82 olduğu ve Klimbazol’den sonra en yüksek giderim verimine sahip ikinci pestisit olduğu görülmektedir. Diuron ve Terbutrinin R1’de giderim veriminin negatif değerde olup giderilemediği ve R2’de de %50 olduğu görülmektedir. İsoptroton ve Metkonazolün, her iki reaktörde giderim verimlerinin eşit olduğu ve İsoptroton ve Metkonazolün giderim verimlerinin sırasıyla; %50 ve %41 olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.56: R1 ve R2’de 30 gün çamur yaşımda pestisit giderim verimleri.

30 gün çamur yaşımda R1 ve R2’de Klimbazol ve İsoptrotronda giderim verimlerinde ciddi değişimler gözlenmezken; R1’de Diuron ve Terbutrinin giderim verimleri artan çamur yaşı etkisiyle artarak %50’ye ulaşmış; R2’de de herhangi bir değişim olmayarak, %50 oranında giderim verimi tespit edilmiştir. Kinoksifen ve Metkonazolün R1’de giderilemeyerek negatif değerde olduğu görülmüştür. R2’deyse, Metkonazolde giderim olmazken, Kinoksifende %80’lik yüksek bir giderim verimi görülmüştür. Kinoksifenin çamura adsorbe olduğu ve çamur yaşı artışıyla çamurda tutulan Kinoksifenin tekrar atıksuya verildiği düşünülmektedir. Metkonazolde de temel giderim mekanizmasının adsorpsiyon olduğu düşünülmektedir. Çamura ve TAK’a adsorbe olan Metkonazolün salınmasıyla, giderim verimlerinde ciddi düşüşler ve negatif değerler görülmüştür.



Şekil 4.57: R1 ve R2’de 60 gün çamur yaşında pestisit giderim verimleri.

60 gün çamur yaşında R1 ve R2’de Diuron ve Kinoksifen hariç; Klimbazol, İsoptroton ve Terbutrinin giderim verimleri artarak her iki reaktörde de aynı olduğu görülmektedir. Klimbazol, İsoptroton ve Terbutrinin giderim verimleri sırasıyla; %99, %66 ve %66 olduğu görülmektedir. Her iki reaktörde Diuronda giderim olmazken, Kinoksifende giderim verimleri azalmıştır.

Çalışmamızda, Diuronun giderim verimlerinde farklılıklar olduğu görülmektedir. Literatürde de geniş perspektifte değişen giderim verimlerine rastlanmıştır. Bu farklılığın, Diuronun yapısındaki klor ve amid grubu sebebiyle gerçekleştiği vurgulanmaktadır (Martí-Calatayud ve diğ., 2020). Diuronun yapısında; hem elektron veren hem de elektron çeken gruplar olmakla birlikte, zayıf elektron çeken gruplardan olan aromatik halkalara bağlı klor bulunmaktadır. Ayrıca, tümü elektron verici özelliklere sahip bir amid grubu da mevcuttur (Martí-Calatayud ve diğ., 2020). Klorun varlığı, bileşiğin toksisitesini ve kalıcılığını arttırmaktadır.

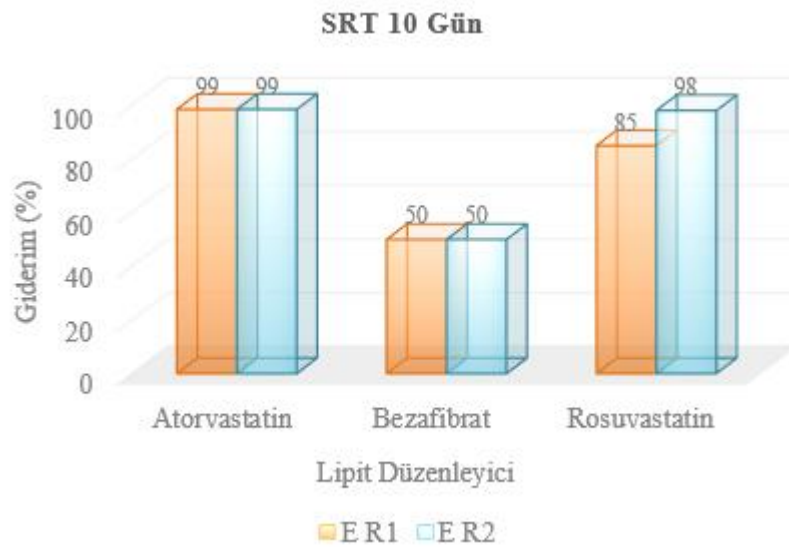
Martí-Calatayud ve diğ. (2020) tarafından yapılan çalışmada, MBR’de pestisit giderimi araştırılmıştır. İlave edilen TAK ile, pestisit çıkış konsantrasyonlarında ani bir düşüş gözlenmiş, fakat bazı pestisitlerde (2,4-D ve atrazin gibi) uzun süreli bir etki gözlenmemiştir. Diuron için ise, TAK ilavesiyle daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve biyodegradasyonda iyileşme sağlamıştır. Diuronun TAK ilaveli MBR’de %90 giderim verimiyle giderildiği belirtilmiştir. Çalışmamızda Diuronda R1 ve R2’de en yüksek giderim veriminin %50 olduğu ve literatürle uyuşmadığı görülmektedir.

Besleme atıksuyuna ait üç farklı çamur yaşında lipit regülatör giriş konsantrasyonları Tablo 4.23'te verilmiştir.

Tablo 4.23: 10 gün, 30 gün ve 60 gün çamur yaşına ait hastane atıksuyu lipit regülatör giriş konsantrasyonu.

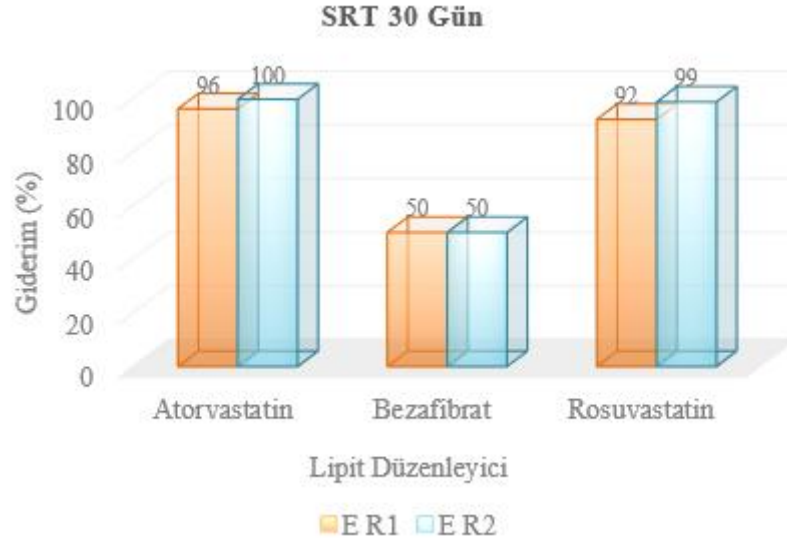
Lipit regülatör	SRT 10 Gün Giriş (ng/L)	SRT 30 Gün Giriş (ng/L)	SRT 60 Gün Giriş (ng/L)
Atorvastatin	680	1400	1300
Bezafibrat	10	10	5
Rosuvastatin	260	370	380
Simvastatin	24.000	-	-

10 gün çamur yaşında en yüksek giriş konsantrasyonu 24.000 ng/L ile Simvastatinde olduğu görülmektedir. Üç çamur yaşına bakıldığında, en yüksek konsantrasyonun Atorvastatinde ve 10 gün, 30 gün ve 60 gün çamur yaşlarında sırasıyla; 680 ng/L, 1400 ng/L ve 1300 ng/L olduğu görülmektedir. Atorvastatinden sonra en yüksek konsantrasyon Rosuvastatinde görülmüş ve 10 gün, 30 gün ve 60 gün çamur yaşlarında sırasıyla; 260 ng/L, 370 ng/L ve 380 ng/L olarak tespit edilmiştir. 10 gün çamur yaşında lipit regülatör giderim verimleri Şekil 4.58'de; 30 gün çamur yaşında lipit regülatör giderim verimleri Şekil 4.59'da; ve 60 gün çamur yaşında lipit regülatör giderim verimleri ise Şekil 4.60'ta verilmiştir.



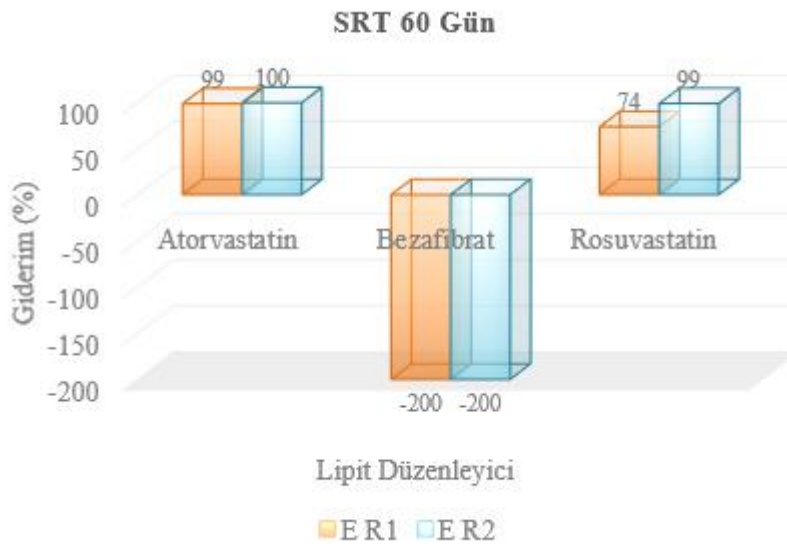
Şekil 4.58: R1 ve R2'de 10 gün çamur yaşında lipit regülatör giderim verimleri.

10 gün çamur yaşında en yüksek giderim verimleri Atorvastatinde görülmüş ve her iki reaktörde de %99 olarak tespit edilmiştir. R1 ve R2’de Rosuvastatinde giderim verimleri sırasıyla; %85 ve %98 olarak görülmektedir. Bezafibratta ise, her iki reaktörde giderim verimleri eşit ve %50 olduğu tespit edilmiştir. Simvastatin ise, çıkış suyunda ölçülemediği.



Şekil 4.59: R1 ve R2’de 30 gün çamur yaşında lipit regülatör giderim verimleri.

30 gün çamur yaşında Atorvastatin ve Rosuvastatinde giderim verimlerinin çok yüksek olduğu ve sırasıyla; R1’de %96, R2’de %100 ve R1’de %92, R2’de %99 olduğu tespit edilmiştir. Bezafibratta ise çamur yaşı artışına rağmen her iki reaktörde de değişiklik gözlenmemiştir.



Şekil 4.60: R1 ve R2’de 60 gün çamur yaşında lipit regülatör giderim verimleri.

60 gün çamur yaşında en yüksek giderim verimleri Atorvastatinde görülmüş ve R1 ve R2’de sırasıyla; %99 ve %100 olduğu görülmektedir. Atorvastatin gideriminin çamur yaşından ve TAK ilavesinden etkilenmeyerek yüksek verimlilikle MBR’de giderilebildiği görülmüştür. Çalışmamıza benzer olarak Golovko ve diğ. (2014) tarafından yapılan bir çalışmada, Atorvastatin giderim veriminin %93 olduğu görülmüştür. Atorvastatinin biyotransformasyon yoluyla yüksek oranda giderilebildiği ifade edilmiştir. (Trinh ve diğ., 2016). Atorvastatin dahil olmak üzere hidrofilik kimyasalların biyokütleyle adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılma yüzdesinin %4’ün altında olduğu belirtilmektedir. Yapılan birkaç çalışmada, MBR ile Ketoprofen, Parasetamol, Atorvastatin, Naproksen, İbuprofen ve Estriol gideriminde biyokütleyle adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılma yüzdesinin %0-4 arasında değiştiğini vurgulanmıştır (Kim ve diğ., 2014; Trinh ve diğ., 2016).

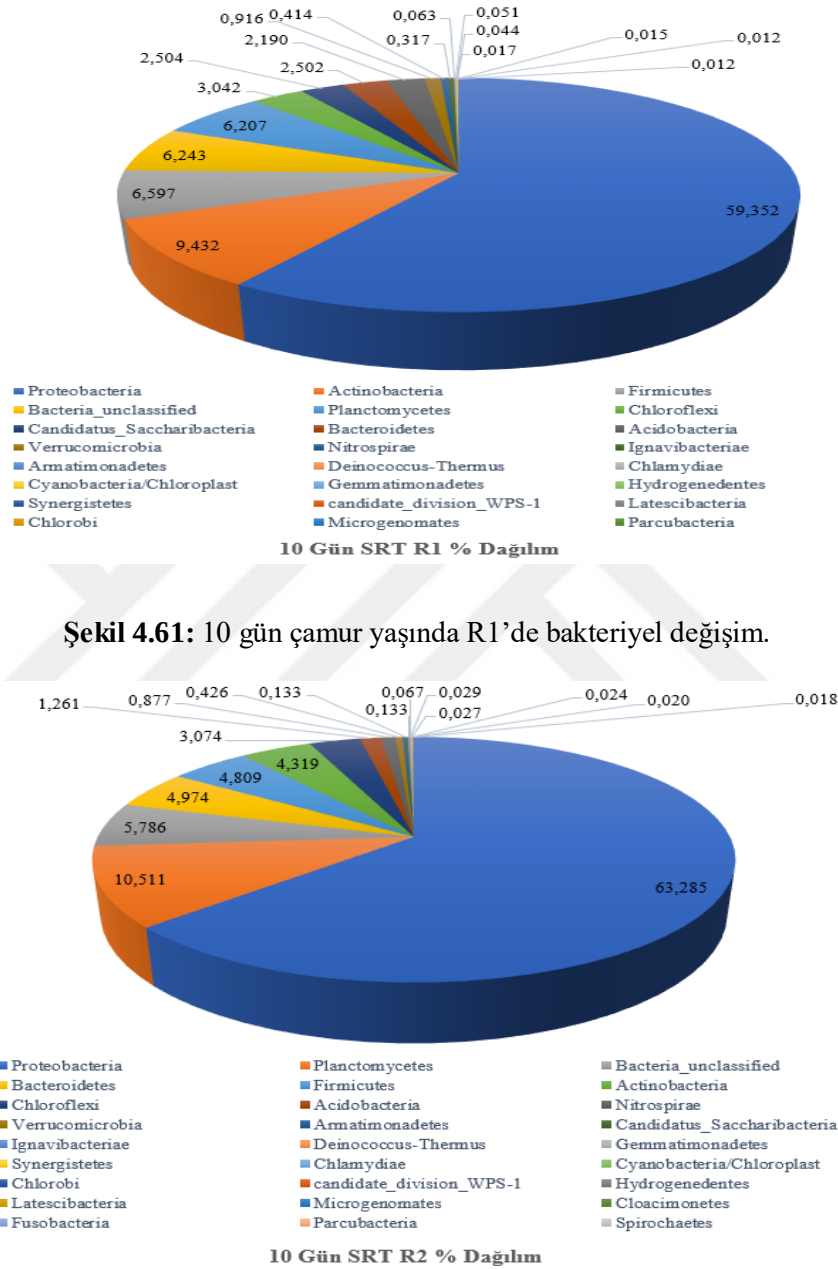
Çalışmamızda, Bezafibrat gideriminin ise sınırlı olduğu, çamur yaşı artışından ve TAK ilavesinden etkilenmediği ve her iki reaktörde de giderim verimlerinin aynı olması sebebiyle, çamura adsorpsiyon sonucunda giderilebildiği düşünülmektedir. 60 gün çamur yaşında çamurun adsorpsiyon kapasitesi aşıldığından, giderim verimleri negatif bir değer almıştır. Bu tez çalışmasından elde edilen sonucun aksine, Radjenovic ve diğ. (2009) tarafından MBR ile yapılan bir çalışmada, Bezafibratın giderim verimi %90 (± 10) olarak bulunmuştur.

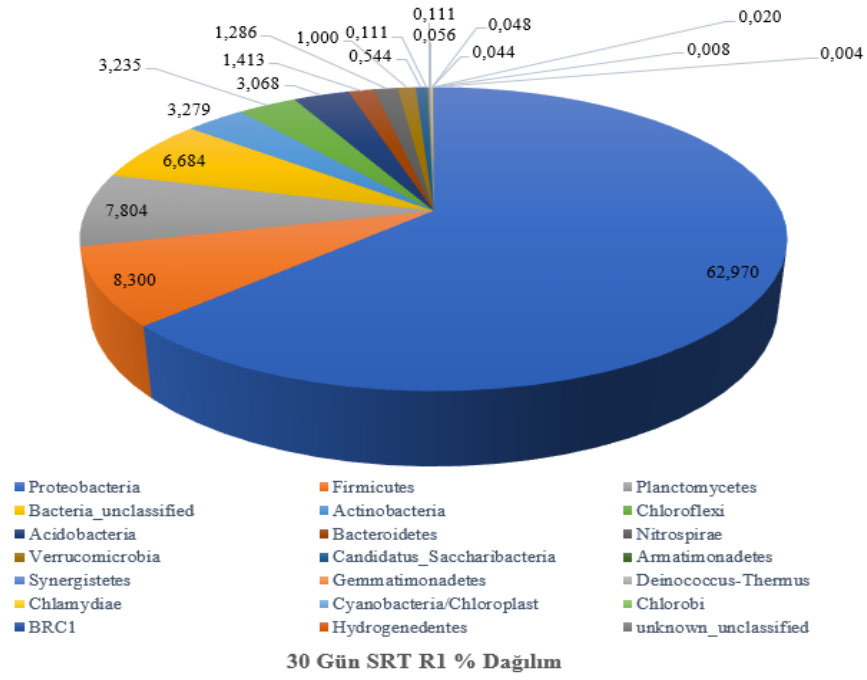
Çalışmamızda, Rosuvastatinde ise R1’de giderim verimi %74’e düşmüş, R2’de ise herhangi bir değişim olmayarak %99 oranında giderim verimi sağlanmıştır. Rosuvastatinin çamur yaşı artışından ve TAK ilavesinden bir miktar etkilendiği, R1’de giderim verimindeki azalmanın ise, işletme koşulları ya da besleme atıksuyundaki bazı toksik madde girişi sebebiyle olabileceği düşünülmektedir. MBR’lerdeki yüksek SRT ve AKM konsantrasyonlarına bağlı olarak bileşenlerin giderim oranları değişebilmektedir (Clara ve diğ., 2005; Chen ve diğ., 2008; Fernandez-Fontaina ve diğ., 2013). Atıksu arıtma tesisinde Golovko ve diğ. (2014) tarafından yapılan bir çalışmada, Rosuvastatin giderim veriminin %68 olduğu ve çalışmamızda daha etkin bir giderimin olduğu görülmüştür.

4.3.3. Mikrobiyal Topluluk Analizleri

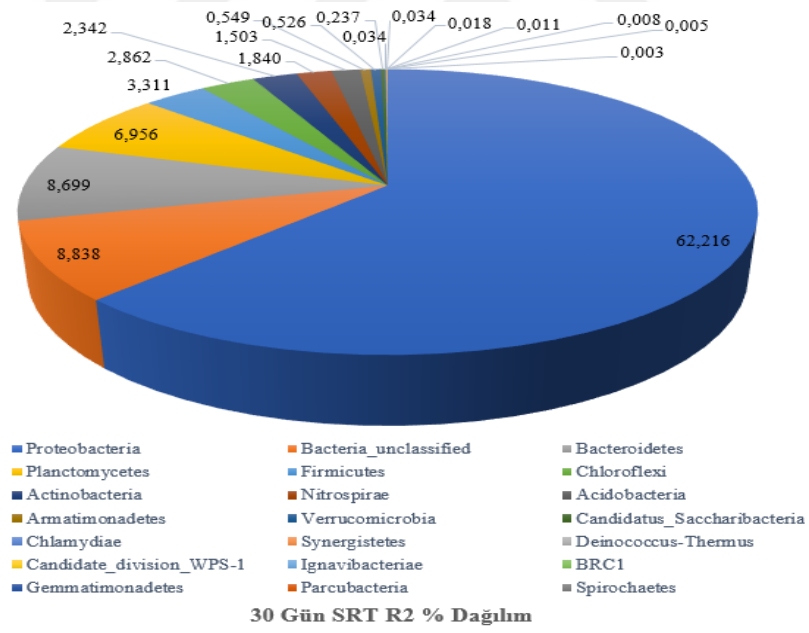
Bu tez çalışmasında, artan SRT değerlerinin ve TAK ilavesinin bakteriyel komünite değişimleri üzerindeki etkisini inceleyebilmek amacıyla NGS analizleri yapılmıştır. Şekil 4.61’de R1’de 10 gün SRT’de, Şekil 4.62’de R2’de 10 gün SRT’de taksonomik sınıflandırmayı içeren şube bazında komünite profili verilmiştir. Şekil 4.63’te R1’de 30 gün SRT’de, Şekil 4.64’te ise,

R2’de 30 gün SRT’de şube bazında komünite profili verilmiştir. Şekil 4.65’te R1’de 60 gün SRT’de, Şekil 4.66’da ise, R2’de 60 gün SRT’de şube bazında komünite profili değişimleri verilmiştir.

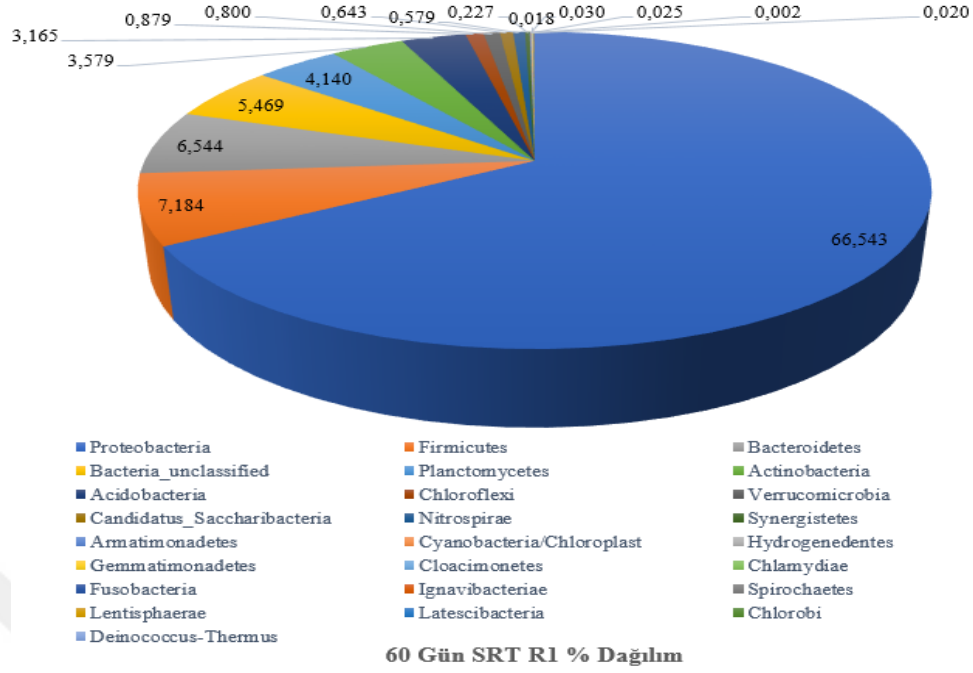




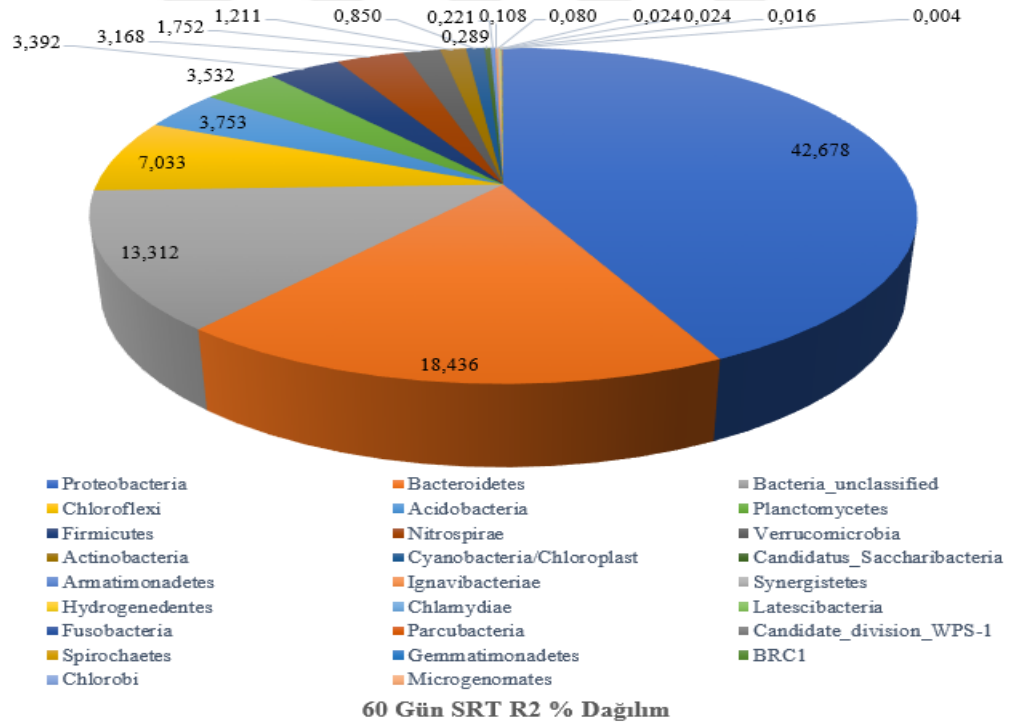
Şekil 4.63: 30 gün çamur yaşında R1’de bakteriyel değişim.



Şekil 4.64: 30 gün çamur yaşında R2’de bakteriyel değişim.



Şekil 4.65: 60 gün çamur yaşında R1’de bakteriyel değişim.



Şekil 4.66: 60 gün çamur yaşında R2’de bakteriyel değişim.

Tablo 4.24’te R1 ve R2’ye ait bakteriyel komünitenin şube bazında karşılaştırması yer almaktadır. Değerlendirme, %5 ve üzerinde olan değişimler göz önünde bulundurularak

yapılmış ve %5'ten düşük olan *Bacteroidetes* ile *Chloroflexi* şubesine de farklı SRT'lerde %5'in üzerine çıktığından Tablo 4.24'te yer verilmiştir.

Tablo 4.24: R1 ve R2'ye ait bakteriyel komünite oranlarının şube bazında karşılaştırılması.

	R1			R2		
	10 Gün SRT	30 Gün SRT	60 Gün SRT	10 Gün SRT	30 Gün SRT	60 Gün SRT
Şube	Oran (%)	Oran (%)	Oran (%)	Oran (%)	Oran (%)	Oran (%)
Proteobacteria	59,4	63	66,5	63,3	62,2	42,7
Actinobacteria	9,4	3,3	3,6	4,3	2,3	1,2
Firmicutes	6,6	8,3	7,2	4,8	3,3	3,4
Bacteria_unclassified	6,2	6,7	5,5	5,8	8,8	13,3
Planctomycetes	6,2	7,8	4,1	10,5	7,0	3,5
Bacteroidetes	2,5	1,4	6,5	5,0	8,7	18,4
Chloroflexi	3	3,2	0,9	3,1	2,9	7,0

Metagenomik analiz sonucunda R1'e ait 10 gün çamur yaşında toplam 24 şube, 61 sınıf, 109 takım, 208 familya ve 532 cins tespit edilmiştir. R1'e ait 30 gün çamur yaşında toplam 21 şube, 59 sınıf, 105 takım, 200 familya ve 474 cins tespit edilmiştir. R1'e ait 60 gün çamur yaşında toplam 25 şube, 60 sınıf, 113 takım, 223 familya ve 591 cins tespit edilmiştir. R2'de ise, 10 gün çamur yaşında toplam 27 şube, 64 sınıf, 111 takım, 213 familya ve 554 cins; 30 gün çamur yaşında toplam 21 şube, 57 sınıf, 105 takım, 201 familya ve 471 cins; 60 gün çamur yaşında ise toplam 26 şube, 64 sınıf, 121 takım, 220 familya ve 522 cins bulunmuştur. Bakteriyel şubeler arasındaki değişimler incelendiğinde, *Proteobacteria* şubesinin R1'de çamur yaşının artışıyla arttığı ve %59,4-66,5 aralığında olduğu; R2'de ise, 10 gün ve 30 gün SRT'de R1'e yakın değerde olduğu, 60 gün SRT'de ise oranın %42,7'ye düştüğü görülmüştür. Genel olarak, her iki reaktörde *Actinobacteria* şubesinin çamur yaşı artışından olumsuz etkilendiği ve R1'de 30 gün SRT'de en düşük değerde (%3,3) olduğu tespit edilmiştir.

Firmicutes şubesi SRT artışı ile her iki reaktörde önemli bir değişim geçirmemiş ve R1’de %6,6-8,3 aralığında kalarak, R2’ye göre daha yüksek oranda bulunmuştur. *Bacteria_unclassified* şubesinin R1’de %5,5-6,7 aralığında seyrettiği; R2’de ise, eklenen TAK sebebiyle toksisitenin azaldığı ve çamur yaşı artışıyla oranın yükselerek, SRT 60 günde en yüksek değere (%13,3) ulaştığı tespit edilmiştir. *Planctomycetes* şubesi R1’de ve SRT 30 günde %7,8’e yükseldiği, SRT 60 günde ise, %4,1 oranında seyrettiği görülmüştür. R2’de ise, çamur yaşı artışından olumsuz etkilenerek %10,5’ten sırasıyla %7 ve %3,5 değerlerine inmiştir. *Bacteroidetes* şubesinin ise, her iki reaktörde çamur yaşı artışından etkilenerek oranları yükseldiğinden yavaş büyüyen bir şube olduğu ve sınırlı besin ortamlarında daha dayanıklı olduğu düşünülmüştür. *Chloroflexi* şubesi ise, her iki reaktörde 10 gün ve 30 gün çamur yaşlarında benzer değerlerde (%2,9-3,2) tespit edilmiş, 60 gün çamur yaşında ise R1 ve R2’de ciddi bir değişim gözlenmiştir. R1’de 60 gün SRT’de %0,9 değeriyle en düşük oranda rastlanmış; R2’de ise, %7 değerlerine yükselmiştir.

Bakteriyel popülasyonlarda, aktif çamur prosesinde *Proteobacteria* şubesi en sık rastlanan ve en baskın şube olduğu belirtilmiştir (Hu ve diğ., 2012). Hastane atıksuyu ve sentetik atıksuyun belli hacimlerde (75:25 v/v; 50:50 v/v; 25:75 v/v) karıştırıldığı bir sistemde MBR kullanılarak atıksuyun arıtılabilirliği araştırılmış ve mikrobiyal topluluk analizleri yapılmıştır. Çalışmamıza paralel olarak en baskın şubenin *Proteobacteria* şubesinde (%69-81) olduğu vurgulanmış ve mikrokirleticilerin varlığında ortama adapte olup, hayatta kalabilen şube olduğu vurgulanmıştır (Tiwari ve diğ., 2021). Çalışmamızda *Proteobacteria* şubesinin baskın oluşu literatürdeki diğer çalışmalarla tutarlı olmakla birlikte; organik maddelerin gideriminde önemli bir role sahiptir (Cyzdik-Kwiatkowska ve Zielińska, 2016).

Proteobacteria şubesinde yer alan birkaç küçük ailenin, patojen ve azot giderimini sağlayan önemli türler içerdiği tespit edilmiştir (Leiviskä ve diğ., 2022). *Nitrosomonadaceae* familyası içinde, amonyak oksitleyici bir cins olan *Nitrosomonas* R1’de %0,03-0,4 aralığında; R2’de ise, %0,03-0,6 aralığında tespit edilmiştir. Ayrıca, nitrit oksitleyici bir tür olan *Nitrobacter* de R1 ve R2’de benzer aralıklarda (%0,05-0,09) rastlanmıştır. Çalışmamıza benzer olarak Leiviskä ve diğ. (2022) tarafından yapılan bir çalışmada, MBR ve atıksu arıtma tesisleri giriş ve çıkış atıksuyundaki mikrobiyal popülasyonlar incelenerek *Nitrosomonas* türlerinin MBR girişinde %0,27, arıtma tesisi girişinde %0,04-0,16 aralığında olduğu belirtilmiş, *Nitrobacter* türleri ise, tespit edilememiştir. Ayrıca, çalışmamız boyunca *Nitrospira* türleri R1’de %0,6-1,3; R2’de ise,

%0,9-3,2 aralığında tespit edilmiştir. *Nitrospira* türlerinin nitrifikasyonda etkin rol oynadığı vurgulanmıştır (Iorhemen ve diğ., 2019).

Literatürde, *Acinetobacter* cinsinden olan bakterilerin biyolojik fosfor gideriminde etkin rol oynadığı belirtilmiştir (Horan, 1991; Starkenburg ve diğ., 1993). R1’de %0,34-8,5 aralığında; R2’de ise, %0,07-10 aralığında tespit edilmiştir. *Acinetobacter* türleri, hücre sentezi için gerekli olan fosfor miktarından daha yüksek oranda fosfatı depolayabilmektedir. Sistemimizde *Acinetobacter* türleri, amonyak ve nitrit oksitleyici türlerden daha yüksek aralıkta tespit edilmesine rağmen, ileri biyolojik fosfor gideriminin gerçekleşmemesi sebebiyle PO_4 -P giderimi yüksek verimle sağlanamamıştır. Ayrıca, çalışmamızda *Pseudomonas* (R1: %0,14-0,25; R2: %0,03-0,57), *Moraxella* (R1: %0,24-4,7; R2: %0,15-2,9), *Mycobacterium* (R1: %0,15-0,27; R2: %0,03-0,13) gibi bakteriler de tespit edilmiştir. Bu bakterilerin, ağırlığının yaklaşık %1-3’ü aralığında fosfor depolayabileceği vurgulanmıştır (Doğan, 2010).

Sistemimizde *Rhizobium* türlerine R1’de %0,01-0,05 aralığında; R2’de ise, %0,02-0,04 aralığında rastlanmıştır. *Rhodopseudomonas* türlerine bakıldığında ise, R1’de %0,04-0,06 aralığında; R2’de ise, %0,01-0,06 aralığında tespit edilmiştir. Heterotrofik ve fakültatif aerob bakterilerden olan *Rhizobium* ve *Rhodopseudomonas* türlerinin denitrifikasyon yapabildiği de belirtilmiştir (Metcalf and Eddy 2004). Sistemimizde denitrifikasyon gerçekleşmediğinden bakteriler düşük aralıklarda tespit edilmiştir.

4.4. SRT’NİN ADSORPSİYONA ETKİSİ

Adsorpsiyon, çözünmüş kirleticilerin gözenekli yüzeye sahip olan katı bir adsorbanın yüzeyinde birikmesidir. Bu birikim adsorban ve adsorbatın arasındaki enerjisel çekme kuvveti neticesinde meydana gelmektedir.

Aktif karbon, karbon atomlarının hibritleşme ve bağ yapısı ile oluşturduğu, allotrop yapısına göre grafitik olmayan formda olup, yüksek karbon içeriğine sahip maddelerden aktivasyon prosesi ile elde edilen, gelişmiş gözenek yapısı ve geniş yüzey alanı ile adsorpsiyon uygulamalarında iyi bir adsorban malzeme olarak kullanılan amorf yapılı bir madde olarak tanımlanmaktadır (Dermanlı, 2006; Menderez-Diaz ve diğ., 2006; Akyıldız, 2007). Adsorpsiyon mekanizmasına bakıldığında, adsorban ve adsorbat arasındaki bağlara göre kimyasal veya fiziksel olarak iki farklı mekanizma aracılığıyla gerçekleştiği bilinmektedir. Fiziksel adsorpsiyonu gerçekleştiren Van der Waals kuvvetleri, kimyasal bağlar veya

elektrostatik etkileşimlere bağlı olmayan çözünenler ve aktif karbon yüzeyi arasında çekici veya itici güçlerdir. Van der Waals kuvvetleri zayıf olduklarından adsorpsiyon tersinir olarak gerçekleşmektedir. Fiziksel adsorpsiyonda çoğunlukla adsorpsiyon ve desorpsiyon bir denge halindedir. Kimyasal adsorpsiyonda ise, adsorban ve adsorbat arasında kimyasal bağlar oluşmakta ve güçlü çekici kuvvetlerinden dolayı adsorpsiyon geri dönüşsüz olarak gerçekleşmektedir. Kimyasal adsorpsiyonda kimyasal bağlanma nedeniyle adsorbat adsorbana tek bir tabakalı olarak adsorplanmaktadır. Fiziksel adsorpsiyonda ise; çok tabakalı adsorpsiyon görülmektedir (Schoutteten, 2012).

Karbamazepin nöbetleri kontrol etmek için kullanılan analjezik, antiepileptik bir ilaçtır. Nevraljinin hafifletilmesi için ve çok çeşitli zihinsel bozukluklar için kullanılmaktadır (Zhang ve diğ., 2008). Adsorpsiyon, hem adsorbatın (K_{ow} , pK_a , moleküler boyutu, aromatiklik ile alifatiklik ve spesifik fonksiyonel grupların varlığı) ve adsorbanın (yüzey alanı, gözenek boyutu, yüzey kimyası ve mineral madde içeriği) özelliklerinden etkilenebilmektedir (Kovalova ve diğ., 2013). Mikrokirleticilerin giderilmesinde TAK performansına, TAK dozuna ve temas süresine, hedef bileşiğin moleküler yapısına ve davranışına, su/atıksu kompozisyonuna bağlıdır. Yüksek doz veya daha uzun temas süresi, mikrokirleticilerin daha fazla uzaklaştırılmasına neden olabileceği belirtilmektedir (Luo ve diğ., 2014). Adsorpsiyon bozunmaya karşı dirençli olan maddelerin veya bozunma sonrası ortaya çıkan toksik yan ürünlerinin elimine edilmesinde de etkin bir yöntemdir.

Karbamazepinin MBR ve/veya klasik aktif çamur sisteminde giderilemediği ve giderilemeyen mikrokirleticilerin arıtılabilmesi için de TAK ilavesinin büyük avantaj sağladığı belirtilmektedir (Bourgin ve diğ., 2017). Endokrin bozucu kimyasallar ve farmasotiklerin gideriminde kullanılan TAK'ın %90'dan daha fazla giderim sağladığı görülmektedir (Nguyen ve diğ., 2014). Karbamazepinin atıksu arıtma proseslerinde giderilemediği vurgulanmıştır (Heberer, 2002).

Aktif karbonun Karbamazepin gibi dayanıklı kirleticileri gidermede kullanıldığı, yüksek gözenekliliği ve yüksek spesifik yüzey alanı nedeniyle adsorpsiyonda en yaygın kullanılan adsorban olduğu belirtilmektedir (Akhtar ve diğ., 2016; Rodriguez-Narvaez ve diğ., 2017). Guilloso ve diğ. (2019) tarafından yapılan bir çalışmada biyolojik arıtımından sonra aktif karbon adsorpsiyonunu kullanarak Karbamazepinin giderimini araştırarak %80'in altında giderim verimlerinin elde edildiği, giderim verimlerinin aktif karbon konsantrasyonunu

arttırarak veya adsorpsiyonu biyolojik arıtma gibi başka bir teknoloji ile birleştirerek artırılabilir ifade edilmektedir.

4.4.1. Karbamazepinin Farklı Çamur Yaşı Değerlerinde Abiyotik Adsorpsiyonu

Karbamazepinin giderim mekanizmasının daha net anlaşılabilmesi amacıyla abiyotik ortamda üç farklı çamur yaşında adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. İlaç aktif maddesi (Karbamazepin:150 mg/L) eklenerek hazırlanmış sentetik atıksuyla beslenen ve 1 g/L TAK içeren erlenler 10, 30 ve 60 gün çamur yaşlarında işletilmiştir. Çözelti başlangıç derişimi ilaç aktif maddesi giderim yüzdesi değişimi Tablo 4.25'te verilmiştir.

Tablo 4.25: 6 gün boyunca 10, 30 ve 60 gün çamur yaşlarında karbamazepin giderim verimleri.

Süre (gün)	Giderim Verimi (%)		
	SRT: 10 gün	SRT: 30 gün	SRT: 60 gün
1	90,9	91	90,8
2	36,1	34	33,6
3	37,4	35,2	35
4	32,6	29,5	27,9
5	31,6	27,9	26
6	29,3	26,1	26,7

Abiyotik ortamda gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinde adsorban olarak toz aktif karbon kullanılmış ve Karbamazepinin birinci gün 24 saat'lik temas süresi sonunda 100 mL'lik erlenlere 1 g/L'lik TAK ilavesiyle adsorpsiyonu 10, 30 ve 60 gün çamur yaşlarında sırasıyla %90,9, %91 ve %90,8 oranında giderim verimiyle gerçekleşmiştir. Başlangıçta eklenen TAK miktarı'nın her üç çamur yaşında da aynı (0,1 g) olması sebebiyle giderim verimlerinin ilk gün sonunda aynı (%91) olduğu görülmektedir.

Li ve diğ. (2011) tarafından yapılan bir çalışmada, MBR ve TAK-MBR sistemindeki giderim verimleri incelenmiştir. MBR sistemine TAK ilavesiz ve düşük dozda (0,1 g/L) TAK ilave edildikten sonra, TAK dozunun yetersiz gelmesi sebebiyle giderilemediği, TAK dozunun 1 g/L'ye çıkarılması halinde ise, Karbamazepin giderim veriminin %92'ye yükseldiği

görülmüştür. Araştırmacı, bu sonuca göre, Karbamazepinin hidrofobik özelliğinin yüksek olması sebebiyle TAK'a daha fazla adsorbe olduğunu, TAK hem enzim hem kirletici adsorpladığı için TAK yüzeyinde degradasyonun da gerçekleştiğini dolayısıyla Karbamazepin gideriminin yüksek olduğu ifade edilmektedir. Çalışmamızda 1 g/L ile elde edilen %91 lik giderim, Li ve diğ (2011) çalışması ile (%92) örtüşmektedir.

İkinci günün sonunda, her üç çamur yaşı da giderim verimlerinin eklenen TAK miktarı (0,01 g, 0,003 g ve 0,0016 g) sebebiyle düştüğü ve sırasıyla %36,1, %34 ve %33,6 olduğu görülmektedir. Eklenen TAK miktarları açısından, giderim veriminin çamur yaşı 10 günde daha yüksek olduğu görülmektedir. Çamur atılmaya başlanmasını takip eden 5 günlük deney süresince eklenen TAK miktarları ile orantılı olarak çamur yaşı 10 gün için %29-37 aralığında giderim; çamur yaşı 30 gün ve 60 gün için %26-35 aralığında giderim elde edilmiştir. Çamur yaşı 30 gün ve 60 günde eklenen taze TAK miktarları çok düşük miktarda ve birbirine yakın olduğu için giderim yüzdesi aynı aralıkta kalmıştır. 100 mL'de 0,01 g eklenen TAK miktarı ile çamur yaşı 10 günde biraz daha yüksek giderim görülmüştür.

4.4.2. Karbamazepinin Giderim Mekanizmasının Değerlendirilmesi

Aktif çamur prosesinde mikroorganizmalar, ilaç aktif maddeleri inaktive eden enzimler ve diğer maddeleri üreterek bu maddelerin yapısını doğrudan veya dolaylı olarak değiştirebilmektedir (Liu ve diğ., 2019a). İlaç aktif maddelerin, mikroorganizmalar tarafından dönüştürülmesi ve bozunması esas olarak iki aşamadan meydana gelmektedir. Bu aşamalardan ilki, mikroorganizmaların bileşenleri ayrıştırıp veya kısmen dönüştürüp, karbon kaynağı olarak kullanmadığı kometabolizmadır. İkincisi ise, mikroorganizmaların bileşenleri tamamen mineralize ederek karbon ve enerji kaynağı olarak kullandığı karışık matris büyümesidir (Song ve diğ., 2010). Karbamazepin gibi kalıcı ilaç aktif maddelerinin, aktif çamur prosesinde arıtımı kısıtlı olduğundan giderilebilmeleri için aktif karbon ile adsorpsiyonun alternatif bir yöntem olduğu belirtilmektedir.

Karbamazepinin hidrofobik ($\log K_{ow}:2,3-2,5$) bir madde olması sebebiyle, sulu çözeltilerden katı maddelere adsorpsiyon daha kolay gerçekleşebilmektedir. Karbamazepinin pK_a değeri 7-13,9 aralığında olup, pH 5-6 aralığında nötrdür ($pK_a > pH$). Bu nedenle, Karbamazepin ile aktif karbon arasında elektrostatik bir etkileşim gerçekleşmemektedir. Çözünen maddenin adsorpsiyon hızı arttıkça, çözünen maddenin sıvı fazdaki çözünürlüğü azalmaktadır (Yalimai, 2018). Vergili (2006) tarafından yapılan bir çalışmada, çözünürlük arttıkça çözücü ve çözünen

arasındaki bağ kuvvetlendiği ve adsorpsiyon derecesinin azaldığı belirtilmiştir. Bu nedenle, çözünürlüğü düşük olan Karbamazepin yüksek oranda adsorplanmaktadır.

Hu ve diğ. (2014) tarafından yapılan bir çalışmada, Karbamazepinin çamur üzerine adsorpsiyonunun kimyasal ve fiziksel adsorpsiyonun bir kombinasyonu olduğunu belirlemek için Henry, Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izoterm denkleminin bir simülasyonunu kullanarak Karbamazepinin indirgenmesinin zor olduğunu tespit etmiştir. Scheytt ve diğ. (2005) tarafından yapılan bir çalışmada, hidrofobik sorpsiyonun Karbamazepin için ana sorpsiyon işlemi olduğu vurgulanmıştır. Karbamazepinin giderim mekanizmasının araştırıldığı bir çalışmada, %50'sinin biyolojik olarak parçalandığı ve önemli bir kısmının da adsorpsiyonla katı faza geçtiği belirtilmiştir (Ren ve diğ., 2022).

Alvarino ve diğ. (2020) tarafından TAK ekleden önce ve eklendikten sonra Karbamazepin giderim verimlerinin araştırıldığı bir çalışmada, Karbamazepinin %50 üzerinde bir giderim verimiyle giderilebilmesi için TAK'ın her 20 günde bir yeniden ilave edilmesi gerektiği vurgulanmıştır. Karbamazepinin adsorpsiyon oranının yüksek olduğu log D değeri (1,8) ile de desteklenmiş, Karbamazepin ve özellikle yüksek hidrofobik bileşiklerin çamur ve kolloidal partiküller üzerine adsorpsiyon yoluyla giderildiği vurgulanmıştır. Ayrıca, bileşiklerin oktanol su dağılım katsayısı ($\log K_{ow}$) ≥ 3 olduğunda çamur üzerine sorpsiyonla bileşenler giderilmektedir. Karbamazepinin TAK üzerine hızlı sorpsiyonu nedeniyle, giderimi ilk 14 dakikada gözlemlenirken, biyotransformasyona direnci nedeniyle konsantrasyonu 14 dakika sonrasında sabit kalmıştır. Literatürde de Karbamazepinin TAK üzerinde sorpsiyon eğiliminin yüksek olduğu ifade edilmiştir (Nguyen ve diğ., 2013; Mailler ve diğ., 2015b; Bonvin ve diğ., 2016).

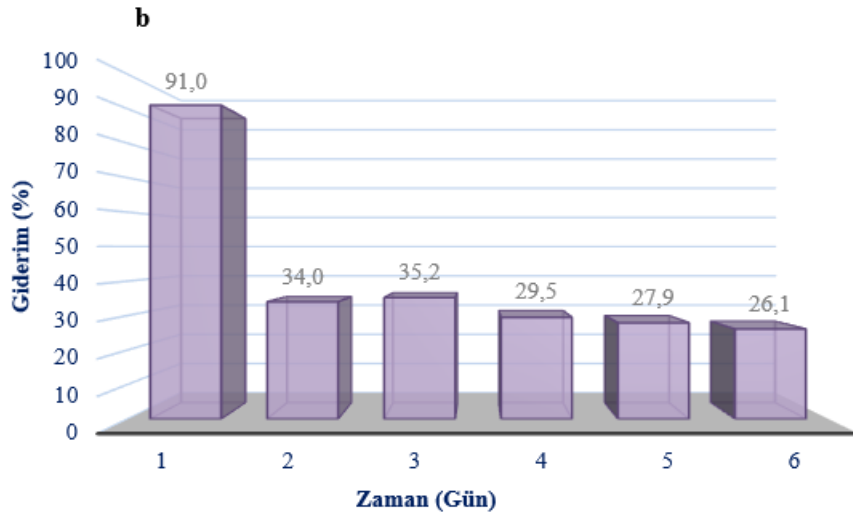
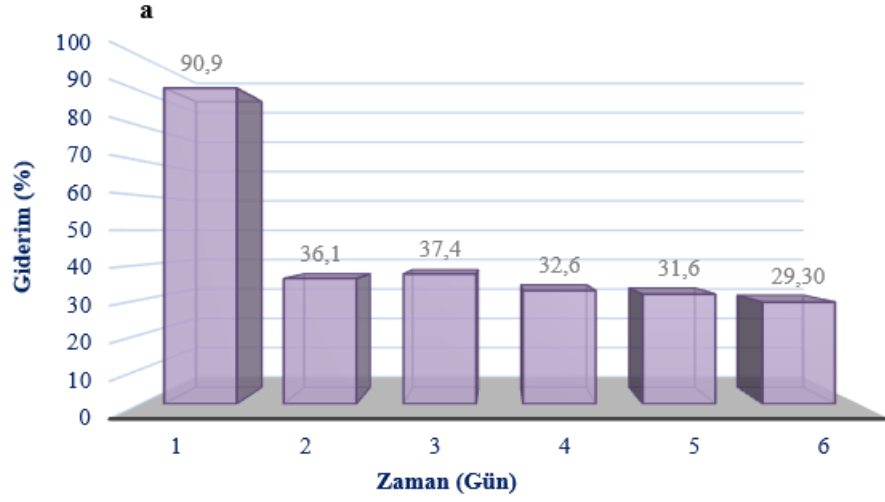
4.4.3. Karbamazepinin Gerçek Hastane Atıksuyu ve Sentetik Atıksuyla Giderim Verimlerinin Karşılaştırılması

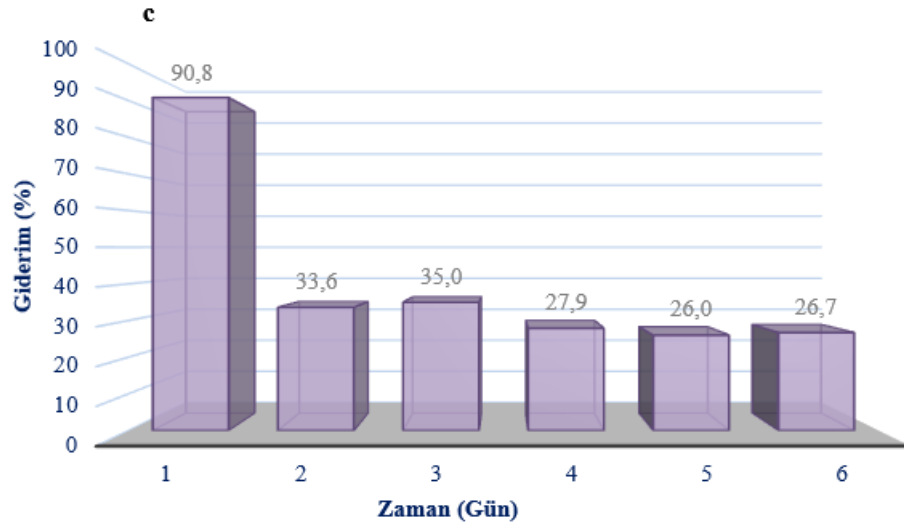
Karbamazepinin abiyotik ortamda üç farklı çamur yaşında gerçekleştirilen adsorpsiyon deneyleriyle, MBR'de üç farklı çamur yaşında Karbamazepin giderim verimleri karşılaştırılarak giderim mekanizması incelenmiştir.

4.4.3.1. Karbamazepinin 10 Gün, 30 Gün ve 60 Gün Çamur Yaşında Giderim Verimlerinin Karşılaştırılması

Şekil 4.67'de abiyotik ortamda 10 gün çamur yaşında (a), 30 gün çamur yaşında (b), 60 gün çamur yaşında (c) Karbamazepin giderim verimleri verilmiştir. Abiyotik ortamda üç farklı çamur yaşında da ilk gün aynı miktarda (1 g/L) TAK eklendiğinden 24 saatlik temas süresi

sonunda giderim verimleri neredeyse eşittir. Çamurun atıldığı 5 günlük süre boyunca eklenen TAK miktarları ile orantılı olarak çamur yaşı 10 gün için %29-37; çamur yaşı 30 gün ve 60 gün için %26-35 aralığında ve benzer giderim verimleri elde edilmiştir.





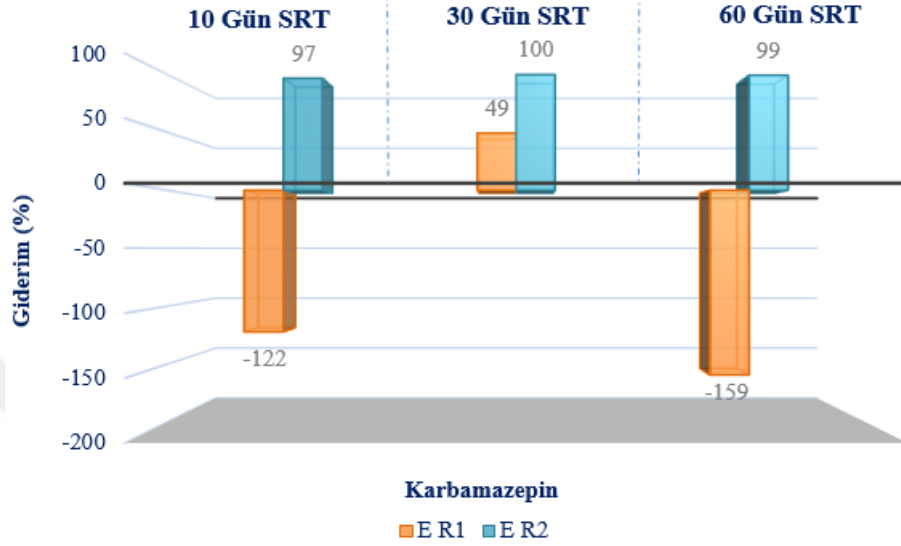
Şekil 4.67: Abiyotik ortamda 10 gün çamur yaşında (a), 30 gün çamur yaşında (b), 60 gün çamur yaşında (c) Karbamazepin giderim verimleri.

MBR’de 10 gün çamur yaşında R1’de Karbamazepinin giderilemediği ve negatif değerde (%-122) olduğu; R2’de ise, TAK etkisiyle giderim veriminin %97 olduğu dikkat çekmektedir. 30 gün çamur yaşında R1’de Karbamazepin giderimi %-122’den %49’a yükselmiş ve R2’deyse tümüyle giderilmiştir. R1’deki negatif giderim veya çıkış suyundaki daha yüksek konsantrasyon, arıtma prosesi sırasında konjuge metabolitlerin dekonjugasyonu ve arıtma prosesleri sırasında bileşiklerin partiküllere adsorpsiyon davranışlarındaki değişiklikten kaynaklandığı düşünülmektedir (Lindberg ve diğ., 2005). 60 gün çamur yaşında ise, R1’de Karbamazepin giderimi ciddi oranda düşerek, bileşiğin giderilemediği görülmüştür. R2’deyse ciddi bir değişiklik olmayarak TAK sayesinde, Karbamazepin’in %99 gibi yüksek bir verimle giderildiği görülmüştür.

Martín ve diğ. (2012) tarafından yapılan bir çalışmada, atıksu arıtma tesisinin ön arıtma ünitesinden çıkan çamurda Karbamazepin tespit edilememişken, ikincil arıtma çamurunda bir miktar Karbamazepin adsorplandığı ($\log K_d=3,45$) görülmüştür. Aynı kirleticinin farklı tipteki çamura adsorpsiyonunda, çamur kompozisyonuyla kirleticinin fizikokimyasal özelliklerinin etkili olduğu vurgulanmıştır. Bu nedenle, farklı adsorpsiyon davranışları görülmüştür.

Joss ve diğ. (2005) tarafından yapılan bir çalışmada, biyolojik atıksu arıtma tesislerinde Karbamazepinin <%10’luk bir giderim verimiyle zayıf bir şekilde giderildiği ifade edilmiştir. Atıksu arıtma tesislerinde mikrokirletici gideriminin araştırıldığı bir çalışmada, Karbamazepin giderim veriminin %19 (± 20) olduğu görülmüştür (Behera ve diğ., 2011). Karbamazepinin

giderim veriminin düşük olması, kirleticinin kalıcı özellikleri ve suda çözünür yapısı ile açıklanmıştır (Behera ve diğ., 2011). Karbamazepinin biyolojik bozunmaya oldukça direçli olduğu vurgulanmıştır (Quintana ve diğ., 2005). Şekil 4.68’de MBR’de 10 gün, 30 gün ve 60 gün çamur yaşında her iki reaktörde Karbamazepin giderim verimleri verilmiştir.



Şekil 4.68: MBR’de 10 gün, 30 gün ve 60 gün çamur yaşında R1 ve R2’de Karbamazepin giderim verimleri.

Karbamazepin giderimi SRT artışından etkilenmiş ve R1’de en iyi giderim 30 gün SRT’de tespit edilmiştir. Karbamazepinin temel giderim mekanizması adsorpsiyon olduğundan SRT artışıyla giderim artsa da; 60 gün çamur yaşında R1’de çamur üzerinden bileşiğin salınımı sebebiyle giderilemeyip negatif değerde olduğu dikkat çekmektedir. 60 gün çamur yaşında, Karbamazepinin adsorpsiyon kapasitesi doyumuna ulaşmış ve adsorpsiyon etkin olmadığı düşünülmüştür.

Çalışmanın en çarpıcı sonucu, SRT 30 günde işletilen MBR’de Karbamazepinin %49 oranında giderilmiş olmasıdır. Karbamazepin gideriminde, enzimatik faaliyetlerin en yüksek olduğu çamur yaşı 30 günde en iyi sonucun elde edildiği görülmektedir. Buna karşın, diğer çamur yaşlarında Karbamazepinin giderimi sadece TAK’a adsorpsiyonla olmaktadır. Abiyotik ortamda ise, çalışılan 10, 30 ve 60 gün çamur yaşları Karbamazepin gideriminde belirgin bir farklılığa neden olmamıştır. Sonuç olarak, Karbamazepin gibi adsorpsiyonu iyi olan mikrokirleticiler için, abiyotik şartlarda adsorpsiyonda kararlı halde 10 gün çamur yaşı diğer çamur yaşı değerlerine göre %3 gibi az oranda artış göstermektedir.

5. TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında, hastane atıksuyundan MBR’de mikrokirletici giderimine SRT’nin ve TAK ilavesinin etkisi araştırılmıştır.

Hastane atıksuyu kullanılarak işletilen TAK ilaveli MBR’de, KOİ çıkış konsantrasyonlarının 37-68 mg/L aralığında ve KOİ giderimlerinin %85’in üzerinde olduğu bulunmuştur (Alvarino ve diğ., 2020). KOİ giderimleri açısından elde ettiğimiz sonuçlar bu çalışmalarla uyumaktadır. Ayrıca, KOİ gideriminin çamur yaşı ve TAK ilavesinden bağımsız olduğu görülmüştür. İşletme süresince 10 gün, 30 gün ve 60 gün çamur yaşlarında R1 ve R2’de $\text{NH}_4\text{-N}$ giderim verimlerinin benzer konsantrasyonlarda olduğu tespit edilmiştir. MBR’lerin işletmeye alındığı zamandan itibaren her iki reaktörde ve 10 gün, 30 gün ve 60 gün çamur yaşlarında çıkış konsantrasyonları 4 mg/L’nin altında olduğu tespit edilmiştir. Tüm çamur yaşlarında ve her iki reaktörde $\text{NH}_4\text{-N}$ giderim verimleri %94-98 aralığında seyretmiştir.

Yapılan çalışmalar sonucunda TAK ilaveli mikrofiltrasyon membranı kullanılarak işletilen MBR’lerde, $\text{NH}_4\text{-N}$ giderim verimlerinin çok yüksek (%91-100) olduğu tespit edilmiştir (Yang ve diğ., 2010; Li ve diğ., 2011). Hastane atıksuyu kullanılarak işletilen TAK ilaveli bir MBR’de, çıkış $\text{NH}_4\text{-N}$ konsantrasyonlarının 1,5-4,5 mg/L aralığında ve $\text{NH}_4\text{-N}$ giderimlerinin %95 olduğu bulunmuştur (Alvarino ve diğ., 2020). $\text{NH}_4\text{-N}$ giderimleri açısından elde ettiğimiz sonuçlar bu çalışmalarla paralellik göstermektedir. $\text{PO}_4\text{-P}$ giderimine bakıldığında, her iki reaktörde 10 gün çamur yaşı hariç diğer iki çamur yaşında, R2’de $\text{PO}_4\text{-P}$ giderim verimlerinin TAK etkisiyle daha yüksek olduğu görülmüştür. MBR’ler uzun SRT’lerde işletildiğinde fosfor yüksek oranda giderilmektedir (Ersu ve diğ., 2010; Mannina ve diğ., 2020). Sistem performansını yükseltebilmek için TAK’ın eklendiği bir MBR’de, daha yüksek $\text{PO}_4\text{-P}$ giderimi tespit edilmiştir (Guo ve diğ., 2008). Literatüre paralel olarak bu tez çalışmasında, $\text{PO}_4\text{-P}$ giderimlerinin artan SRT ve TAK ilavesi ile yükseldiği görülmüştür.

TAK’ın ilaç aktif maddelerin uzaklaştırılması üzerine etkisine bakıldığında, elektrostatik etkileşimler, hidrojen bağı ve van-der-Waals kuvvetleri gibi hidrofobik olmayan etkileşimlerle giderimi gerçekleştirebilmektedir (de Ridder ve diğ., 2010; Löwenberg ve diğerleri, 2014).

Antibiyotik grubu aktif maddelerine bakıldığında, 4N-Asetil-Sülfadiazin, 4N-Asetil-Sulfametoksazol, Silastatin, Klaritromisin, Sulfametoksazol, Sülfapiridin ve Trimetoprim gibi antibiyotik aktif maddelerinin, TAK ilavesi ve artan çamur yaşından etkilenmeyerek, yüksek

verimlilikle (%87-100) giderilebildiği görülmektedir. Çalışmamızın aksine, Alvarino ve diğ. (2020) tarafından yapılan bir çalışmada, Trimetoprim gideriminin TAK ile gerçekleşebildiğini ve K_d değerinin 168 L/kg olarak tespit edilmesi sebebiyle gideriminde adsorpsiyonun etkili olduğu belirtilmiştir. Arıtma prosesleri sırasında antibiyotiklerin uzaklaştırılması için ana mekanizmanın biyodegradasyon ve sorpsiyon olduğu vurgulanmıştır (Yang ve diğ., 2011; Tran ve diğ., 2015). Çamur adsorpsiyon katsayısını gösteren K_d değeri, çamur üzerinde adsorbe edilen antibiyotiklerin afinitesini temsil etmektedir (Oberoi ve diğ., 2019). Antibiyotiklerin çamura adsorpsiyonu K_d değeri arttıkça artmaktadır. Adsorpsiyon kapasitesinin, elektrostatik etkileşimler ve hidrofobik etkileşimlere bağlı olmasının yanında (Yang ve diğ., 2012), çamur yaşına da bağlı olduğu vurgulanmakta ve daha uzun SRT'lerin, daha yüksek biyokütle konsantrasyonu oluşturması nedeniyle adsorpsiyonu arttıracak belirtilmektedir (Cheng ve diğ., 2018b).

Ayrıca bu tez çalışmasında, Sülfonamid grubundan olan Sulfametoksazol gideriminin, sistem pH'sının nötr olmasından dolayı biyodegradasyonla gerçekleştiği düşünülmektedir. Atıksudaki nötr pH'da Sulfametoksazolün elektriksel yükü nötr veya negatif olmakta, negatif yüklü çamur tarafından kolayca adsorbe edilememektedir (Son ve diğ., 2021). Sulfametoksazolün MBR'de çamur yaşı 27 günde giderim veriminin %78,5 olduğu (Prasertkulsak ve diğ., 2016); çalışmamızda ise çamur yaşından bağımsız olarak ve her iki reaktörde giderim veriminin %95'in üzerinde olduğu dikkat çekmektedir. Benzer şekilde Göbel ve diğ. (2007) tarafından, Sulfametoksazolün çamur yaşından bağımsız olarak yaklaşık %80'lik bir oranla uzaklaştırıldığı belirtilmiştir. Li ve diğ. (2011) tarafından, Sulfametaksazol kullanılarak yapılan farklı bir çalışmada, MBR ve TAK-MBR (0,1 g/L TAK) sistemindeki giderim verimi incelenmiştir. Her iki proseste de Sulfametaksazolün degradasyon özelliğinden dolayı giderim verimi %64 olarak tespit edilmiştir. Çalışmamızda literatürdeki giderim veriminin de üzerinde bir performansla Sulfametaksazol, çamur yaşı ve TAK ilavesinden bağımsız olarak %96-100 aralığında giderilmiştir.

Trimetoprimin gideriminin incelendiği bir çalışmada, anaerobik koşullar altında biyolojik olarak kolayca parçalanabildiği vurgulanmıştır (Alvarino ve diğ., 2014). Göbel ve diğ. (2007) tarafından yapılan bir çalışmada MBR'de Trimetoprim gideriminin araştırılmış, 16 gün ve 33 günlük SRT'lerde %30 giderim verimi, 60-80 gün SRT aralığında ise %87 giderim verimi elde edilmiştir. Giderim verimindeki artışın temel sebebinin, bileşiğin özelliklerine ve antibakteriyel kuvvetindeki azalmaya bağlı olduğu vurgulanmıştır. Biyolojik bozunmaya direçli olduğu

vurgulanan Trimetoprimin (Tadkaew ve diğ. 2011) çalışmamızda, çamur yaşından ve TAK ilavesinden bağımsız olarak yüksek verimlilikle (%95-100) giderilmiştir.

Analjezik ve antiinflamatuvar grubuna bakıldığında, Parasetamol ve Diklofenak gibi güçlü elektron çeken fonksiyonel gruplara sahip hidrofilik bileşiklerin genel olarak %20'den daha az verimle giderilebildiği ve biyolojik bozunmaya karşı direçli olduğu ifade edilmiştir (Tadkaew ve diğ., 2011). Diklofenak, Naproksen ve İbuprofen gibi negatif yüklü bileşiklerin nötr bileşiklerden daha iyi uzaklaştırıldığı belirtilmiştir (Stevens-Garmon ve diğ., 2011; Prasertkulsak ve diğ., 2019). Ayrıca, Naproksenin karmaşık bir kimyasal yapıya sahip hidrofilik bir bileşen olduğu belirtilmiştir (Phan ve diğ., 2014; Park ve diğ., 2017b). Çalışmamızda Naproksenin çamur yaşından bağımsız ve TAK ilavesinden etkilenmeden %98-100 arasında giderilebildiği görülmüştür.

Bir atıksu arıtma tesisinde bulunan İbuprofen, Fenazon ve Propifenazonun K_d değerlerinin araştırıldığı çalışmada, Fenazon ve Propifenazonun K_d değeri sınır değerlerin altında ve İbuprofenin K_d değeri ise, 20 L/kg'dan az olduğu bulunmuştur. Bu nedenle adsorpsiyonun bu bileşiklerin gideriminde etkili olmadığı belirtilmiştir (Ternes ve diğ., 2004). Alvarino ve diğ. (2020) tarafından yapılan bir çalışmada da, İbuprofenin K_d değerinin 12 L/kg olduğu görülmüştür. İbuprofenin K_d değerinin düşük olmasından dolayı gideriminin biyodegradasyonla gerçekleştiği tespit edilmiştir (Prasertkulsak ve diğ., 2016; Alvarino ve diğ., 2020). Ayrıca, nitrifikasyonun İbuprofen giderimini olumlu etkilediği belirtilmiştir (Tran ve diğ. 2009; Suárez ve diğ. 2010). Çalışmamızda işletme süresi boyunca nitrifikasyon gerçekleşmiş ve İbuprofen giderimleri her iki reaktörde ve tüm çamur yaşlarında %100 oranında giderilmiştir. Bu nedenle, İbuprofenin biyodegradasyonla giderildiği düşünülmektedir.

MBR'de düşük çamur yaşlarında Mefenamik asit gideriminin düşük olduğu ve %40 oranında giderim veriminde iyileşme olması için uzun çamur yaşlarına ihtiyaç duyulacağı vurgulanmıştır (Radjenovic ve diğ., 2007; Kimura ve diğ., 2007). Literatürde belirtilenin aksine çalışmamızda ise, Mefenamik asit yüksek verimlilikle çamur yaşı ve TAK ilavesinden bağımsız olarak giderilmiştir. Ayrıca, literatürde yapılan çalışmalarla, MBR'lerde Fenazonun yüksek verimle giderilemediği vurgulanmıştır (Beier ve diğ., 2011; Kohler ve diğ., 2012; Nielsen ve diğ., 2013). Ancak, çalışmamızda arıtılabilirlik çamur yaşının artışıyla ($\geq$ %89) artmıştır. Asif ve diğ. (2020) tarafından MBR kullanılarak yapılan bir çalışmada, Naproksen ve Parasetamolün giderim

verimlerinin sırasıyla %81 (± 7) ve %99 ($\pm 0,3$) olduğu; MBR'ye eklenen TAK ilavesiyle ise Naproksen gideriminin %98'e yükseldiği, Parasetamol gideriminde değişiklik olmadığı tespit edilmiştir. Çalışmamızda ise bu iki bileşenin her iki reaktörde de çamur yaşından bağımsız olarak yüksek verimlilikle giderildiği görülmektedir.

Çalışmamızda Diklofenak R2'de üç farklı çamur yaşında da %98-100 aralığında giderilmiş ve R1'de SRT'nin 10 günden 60 güne çıkartılmasıyla giderim %31'den %61'e yükselmiştir. Çalışmamızda Diklofenak gideriminin, yüksek oranda TAK'a adsorpsiyonla gerçekleştiği düşünülmektedir. Literatürde Diklofenak gideriminde ciddi bir tutarsızlık olduğu ifade edilmektedir (Alvarino ve diğ., 2014). Örneğin, Diklofenak bileşiğinin biyolojik bozunmaya karşı direçli olduğu (Lin ve diğ., 2010; Tadkaew ve diğ., 2011; Kruglova ve diğ., 2014); fotodegradasyona karşı hassas olduğu ifade edilirken (Yamamoto ve diğ., 2009; Zhang ve diğ., 2012); Prasertkulsak ve diğ. (2016; 2019) tarafından yapılan bir çalışmada, Diklofenak gideriminin esas olarak biyolojik bozunma yoluyla gerçekleştiği, adsorpsiyon yoluyla kısmen uzaklaştırılabildiği (%25,8), büyük çoğunluğunun ise biyolojik bozunma yoluyla (%49) giderildiği vurgulanmıştır (Stevens-Garmon ve diğ., 2011).

β Bloker grubuna bakıldığında, çalışmamız süresince R1 ve R2'de tüm çamur yaşlarında Atenolol, Metoprolol ve Sotalolün giderim verimlerinin en düşük ve en yüksek değerleri sırasıyla; %96-100, %21-100 ve %33-96 olarak bulunmuştur. 10 gün ve 60 gün çamur yaşlarında, TAK etkisinin en net görüldüğü bileşenlerin Metoprolol ve Propranolol olduğu dikkat çekmektedir. Çamur yaşı değişiminden ve TAK ilavesinden bağımsız olarak yüksek verimle (%97-100) giderilen tek bileşen Atenolol olmuştur.

Leiviskä ve diğ. (2022) tarafından yapılan bir çalışmada; Atenolol, Bisoprolol, Metoprolol ve Sotalol gibi bileşenlerin daha verimli bir şekilde uzaklaştırılması için konvansiyonel atıksu arıtma tesisleri ve/veya MBR'den sonra, tekrar bir arıtma prosesine ihtiyaç duyulacağı belirtilmiştir. Çalışmamızda ise Atenolol ve Bisoprololün giderimi için TAK ilavesi olmadan, üç çamur yaşında R1'de giderilebildiği (%74-97) dikkat çekmektedir. Metoprolol ve Sotalolün ise, yüksek verimlilikle giderilmesi için, TAK ilavesine ihtiyaç duyulduğu ve R2'de bu bileşenlerin (%89-100) giderilebildiği görülmektedir. Yalnızca 60 gün çamur yaşında adsorpsiyonun doygunluğa ulaşmasından dolayı giderimin %63'e düştüğü görülmüştür.

Çalışmamızda kontrast maddelere bakıldığında, İyomeprolde çamur yaşı artışıyla R1'de giderimin olmadığı ve negatif değerlerde olduğu, R2'deyse giderimin %90'dan %40'a düştüğü

dikkat çekmektedir. Bunun sebebinin çamura ve TAK'a adsorbe olan bileşenin çamur yaşı artışıyla yeniden atıksu ortamına salınması olduğu düşünülmektedir. Atıksu arıtma tesislerinde yüksek SRT'ler ve nitrifikasyon varlığı kontrast maddelerin etkin şekilde giderimini sağlamaktadır (Batt ve diğ., 2006; Ternes ve diğ., 2007; Kormos ve diğ., 2011; Anumol ve diğ., 2016; Jones ve diğ., 2017). MBR ile yapılan bir çalışmada, MBR+ozon prosesiyle, MBR+TAK arıtma prosesi karşılaştırılmış ve kontrast madde giderim verimleri MBR+TAK prosesinde %62'ye yükseldiği ve MBR+TAK arıtma prosesinin daha verimli olduğu görülmüştür (Kovalova ve diğ., 2013). Çalışmamızda TAK ilaveli reaktör olan R2'de tüm çamur yaşlarında (60 gün SRT'de İyomeprol hariç) çamur yaşı arttıkça giderim verimi azalsa da, giderim verimlerinin %83-100 arasında değişerek çok yüksek verimlilikle giderildiği görülmektedir.

Hormon giderimlerine bakıldığında, $\log D_{pH7}$ değerleri 3'ten büyük olan Estron ve Estriol dahil steroid hormonları %90'ın üzerinde giderildiği belirtilmiştir (Trinh ve diğ., 2012a; Maeng ve diğ., 2013). 21 gün ve 60 gün SRT'de işletilen MBR'de Estriol, Estron gibi steroid hormonları yüksek oranda giderilmiş ve %98 giderim verimi elde edilmiştir (Gurung ve diğ., 2019). MBR kullanılarak yapılan başka bir çalışmada, Estriol %90, Estrone %95, 17α -Etinilestradiol %90 ve 17β -Estradiol %99'un üzerinde giderim verimleri elde edilmiştir (Wijekoon ve diğ., 2013). Çalışmamızda; Bisfenol A, 17α -Estradiol, 17α -Etinilestradiol, 17β -Estradiol, Estriol ve Estron hormonlar %95-100 aralığında çok yüksek verimle giderilmiştir. Bu nedenle, çalışmamızda elde edilen sonuçlar literatürle de uyumludur.

Sitostatik madde gideriminde MBR'de, biyokütle konsantrasyonu, hidrolik bekletme süresi, atıksu giriş konsantrasyonu, redoks gibi işletme koşulları etkili olmaktadır (Kovalova ve diğ., 2012). Kovalova ve diğ. (2012) tarafından hastane atıksuyu kullanılarak yapılan bir çalışmada, HRT'nin 1,7 gün ve SRT'nin 30-50 gün arasında değiştiği pilot ölçekli bir MBR'de, Siklofosfamid giderimi sınırlı kalmış ve giderim veriminin %20 olduğu görülmüştür. Çalışmamıza bakıldığında, R1'de Siklofosfamid giderimi literatürle uyumlu olarak (%-7-37) düşük giderim verimiyle gerçekleşmiştir. Evsel atıksu kullanılarak yapılan farklı bir çalışmada ise, 48 saat'lik HRT ve 50 gün SRT'de işletilen pilot ölçekli bir MBR'de Siklofosfamid %80 giderim verimiyle giderilmiştir (Delgado ve diğ., 2011).

Literatürde İfosfamid, Siklofosfamid ve Kapesitabinin $\log K_{ow}$ değerleri sırasıyla; -0,69, 0,73 ve 1,04 olarak ölçülmüştür. Kapesitabin giderim verimleri değişkenlik göstermekteyken, İfosfamid ve Siklofosfamidin giderim verimlerine negatif değerlerde rastlanmıştır (Negreira ve diğ.,

2014). Çalışmamızda da literatüre paralel olarak, Kapesitabin giderim verimleri büyük oranda değişmiş (%0-95), İfosfamid ve Siklofosfamidte ise, negatif değerler tespit edilmiştir. R2’de TAK ilavesiyle bu iki bileşende giderim (%96-100) yükselmiştir. Ayrıca, İfosfamid ve Siklofosfamid 25°C’de 1 aydan fazla stabil kalabilme özelliğiyle, en kararlı bileşikler arasında olduğu vurgulanmıştır (Negreira ve diğ., 2014). GAK kullanılarak yüzey suyundan Siklofosfamid gideriminin araştırıldığı bir çalışmada, nötr olan Siklofosfamidin neredeyse tamamen giderildiği vurgulanmıştır (Verliefde ve diğ., 2007). Ayrıca, suda çözünen birçok sitostatik maddenin, nötr koşullarda kolaylıkla yükü değişebildiğinden TAK adsorpsiyonuyla, bileşenlerin etkin şekilde giderilemeyeceği de belirtilmiştir (Kimura ve diğ., 2013). Örneğin; Siklofosfamid ve İfosfamid gibi asidik oksazafosforinler, nötr ortam koşullarında kolaylıkla iyonik formlara ayrışabildiği belirtilmişken; sitostatik maddelerin MBR ile giderimi sınırlı olduğundan arıtılmış atıksuların üçüncül arıtma proseslerine de ihtiyaç duyacağı vurgulanmıştır (Zhang ve diğ., 2013). Literatüre paralel olarak, Biklutamid, Siklofosfamid ve İfosfamid gibi sitostatik maddelerin gideriminin R1’de sınırlı olduğu; bu bileşenlerin R2’de çok daha yüksek verimle giderilmiştir.

MBR kullanılarak Benzotriazolün arıtılabilirliğinin araştırıldığı bir çalışmada, Benzotriazol giderim veriminin %61 olduğu tespit edilmiştir (Weiss ve diğ., 2006). Çalışmamızda ise bu bileşenlerin çamur yaşı arttıkça giderimlerinin her iki reaktörde de yükseldiği ve tüm bileşenlerin (1H-Benzotriazol, 4 ve 5 Metil Benzotriazol ve Dimetilbenzotriazol) her iki reaktörde 60 gün çamur yaşında %89-100 aralığında giderildiği görülmüştür.

Endüstriyel bir atıksudan MBR kullanılarak pestisit gideriminin araştırıldığı bir çalışmada, Diuron ortalama 39 ± 7 ’lik bir giderim verimiyle giderilmiştir (Lopes ve diğ., 2020). Çalışmamıza paralel olarak Choubert ve diğ., (2011) tarafından yapılan çalışmada, pilot ölçekli bir MBR’de Diuronun ortalama %46 giderim verimiyle giderildiği tespit edilmiştir. Benzer şekilde, Phan ve diğ. (2015) tarafından yapılan bir çalışmada, pilot ölçekli ve gerçek ölçekli MBR’ler kullanılmış ve Diuron giderim verimleri sırasıyla %28 ve %98 olarak bulunmuştur. Gerçek ölçekli MBR’deki giderim veriminin yüksek oluşu, aerobik ve anoksik bölgeler arasındaki ilişkinin daha iyi olduğuyla açıklanmıştır. Bu tez çalışmasından elde edilen sonuçlara göre, her iki reaktörde Diuronun maksimum giderim verimi %50 olmuş ve literatürde gerçek ölçekli MBR’den elde edilen sonuçlara uymamakla birlikte; pilot ölçekli MBR’ye göre daha iyi sonuç elde edilmiştir.

Lipit regülatörlerde, tüm çamur yaşlarında R1 ve R2’de en yüksek giderime sahip (%96-100) Atorvastatin, ardından R1’de %74-92 ve R2’de %98-99 aralığıyla Rosuvastatin ve R1 ve R2’de en az giderim verimiyle Bezafibrat (%50-(-200)) gelmektedir. Radjenovic ve diğ. (2009) tarafından MBR ile yapılan bir çalışmada, Bezafibratın giderim verimi 90 ± 10 olarak bulunmuştur. Yapılan çalışmalarda MBR’de, Bezafibrat gideriminin ≥ 78 olduğu ve konvansiyonel atıksu arıtma tesisinde ise düşük verimlilikle (≤ 50) giderildiği vurgulanmıştır (Radjenovic ve diğ., 2007; Celiz ve diğ., 2009). İlaç aktif madde gideriminin araştırıldığı ve atıksu arıtma tesisleri ile MBR’nin karşılaştırıldığı bir çalışmada, atıksu arıtma tesislerinde Bezafibrat gideriminin ortalama 77 ± 26 ; MBR’deyse, 90 ± 8 olduğu belirtilmiştir (Sipma ve diğ., 2010). Besha ve diğ. (2017) tarafından MBR kullanılarak yapılan başka bir çalışmada ise, Bezafibrat %88,2-95,8 aralığında değişen giderim verimiyle giderilmiştir (Besha ve diğ., 2017). Leiviskä ve Risteel, (2022) tarafından yapılan başka bir çalışmada ise, Bezafibrat ve Atorvastatinin yüksek verimlilikle giderilebilmesi için MBR’den sonra bir ileri arıtma prosesine ihtiyaç duyulabileceği vurgulanmıştır. Çalışmamızda ise, Atorvastatinde her iki reaktörde yüksek giderim verimlerine ulaşılmış, Bezafibrat giderimi ise TAK ilavesine rağmen sınırlı kalmıştır.

Çamur yaşı değişiminin bakteriyel popülasyon üzerindeki etkisinin de incelendiği bu tez çalışmasında, en baskın birinci şube olan *Proteobacteria* şubesi, *Nitrosomonadaceae* familyası içinde, amonyak oksitleyici bir cins olan *Nitrosomonas* (R1’de %0,03-0,4; R2’de ise, %0,03-0,6 aralığında) ve nitrifikasyonda etkin rol oynayan *Nitrospira* türlerini (R1’de %0,6-1,3; R2’de ise, %0,9-3,2 aralığında) içererek; organik maddelerin uzaklaştırılmasında en etkin mikroorganizma olduğu ve anaerobik reaktörlerde de sıklıkla rastlanabilen fakültatif bir anaerob olduğu vurgulanmıştır (Jiang ve diğ., 2021). Çalışmamızda tüm çamur yaşlarında ve her iki reaktörde *Proteobacteria* şubesinin en baskın şube oluşu sebebiyle, 780 gün boyunca nitrifikasyonun etkin şekilde gerçekleşebildiği düşünülmektedir. Tetrasiklin, Ampisilin, Sulfametoksazol ve organik bileşenlerin MBR’de giderimi üzerine yapılan bir çalışmada, *Proteobacteria* şubesinin en baskın şube olduğu belirtilmiştir (Sotto ve diğ., 2022). Bu sonuç çalışmamızla da örtüşmektedir. Ayrıca, biyolojik nutrient gideriminin araştırıldığı sistemlerde baskın şubenin *Proteobacteria* şubesi olduğu ve organik madde gideriminde yer alan en yaygın mikroorganizmaları (amonyak oksitleyiciler ve denitrifikasyonu gerçekleştirenler) içerdiği vurgulanmıştır (Yu ve Zhang, 2012; Xu ve diğ., 2017; Blunt ve diğ., 2018).

Proteobacteria şubesi, gram negatif özellikli ve dış zarları başlıca lipopolisakkaritlerden oluşmaktadır. Bu nedenle literatürde, İbuprofen ve Estradiol gideriminin gram negatif bakterilerin varlığıyla ilişkisi olduğu ve bakteri hücre duvarının lipit çift tabakası boyunca lipofilik çözünenlerin taşınmasına yardımcı olan pasif difüzyon yoluyla geçişini kolaylaştırdığı ifade edilmiştir (Nikaido, 1993). İbuprofen ve Estradiol, yüksek logP değerlerine sahip lipofilik moleküllerdir (Stott ve diğ., 1998). Tiwari ve diğ. (2019) tarafından MBR kullanılarak yapılan bir çalışmada, 3 farklı HRT’de (6, 12 ve 18 saat) İbuprofen ve Estradiol gideriminin yüksek olmasını gram negatif bakterilerin yoğunluğuyla ilişkilendirmişlerdir. Çalışmamızda bakıldığında, İbuprofen gideriminin her iki reaktörde ve tüm çamur yaşlarında tümüyle giderilebildiği görülmektedir. *Proteobacteria* şubesinin tüm çamur yaşlarında ve her iki reaktörde baskın olması sonucunda İbuprofenin yüksek oranda giderilebildiği düşünülmüştür.

Çalışmamızda çamur yaşı 10 günde ve R1’deki en baskın ikinci şube olan *Actinobacteria* şubesinin, birçok azot giderici bakteri içerdiği ve organik bileşikleri giderebildiği gibi (Cki ve diğ., 2021); biyolojik olarak parçalanamayan organik maddeleri de giderebildiği belirtilmiştir (Maraki ve diğ., 2017). *Firmicutes* şubesi ise, organik madde ve azot giderimini sağlayabilmekte, anaerobik veya aerobik ortamda denitrifikasyon işlemini gerçekleştirebilmektedir (Kong ve diğ., 2018). Aynı zamanda, *Firmicutes* şubesi vitaminleri parçalama kabiliyetine sahiptir (Yan ve diğ., 2022). Çalışmamızda, üç farklı çamur yaşında R1 ve R2’de ciddi değişimler görülmezken, R1’de tespit edilen değerlerin R2’ye göre daha yüksek olduğu görülmüştür.

Bacteroidetes şubesi, atıksularda bulunan organik ve yüksek moleküler ağırlıklı maddelerin gideriminden sorumludur (Wang ve diğ., 2017; Huang ve diğ., 2020). Çalışmamızda her iki reaktörde 60 gün çamur yaşında *Bacteroidetes* şubesinde artış yaşanmıştır. *Bacteroidetes* şubesinin, yüksek akıda biyofilm üretiminden sorumlu baskın bir şube olduğu belirtilmiştir (Huang ve diğ., 2008). Amorim ve diğ. (2018) tarafından aerobik granüler çamur kullanılarak yapılan bir çalışmada, reaktöre mikrokirletici ilave edildiğinde *Bacteroidetes* şubesinde artış olduğu görülmüştür. Toksik madde varlığından bu şubenin biyofilm üreterek korunduğu düşünülmüştür.

Chloroflexi şubesi, ölü hücreler ve hücre dışı polisakkaritlerdeki polimerlerin ve karmaşık organik maddelerin daha basit organik moleküllere parçalanmasından sorumludur (Zhang ve diğ., 2017). Ayrıca, azot giderimine de katkı sağladığı (Li ve diğ., 2018) ve diğer

mikroorganizmalardan türetilen organik molekülleri giderdiği de belirtilmiştir (Sillanpaa ve diğ., 2018). Çalışmamızda, her iki reaktörde *Chloroflexi* şubesi, 10 gün ve 30 gün SRT’de benzer değerlerde (%2,9-3,2) seyretmiş, R1’de 60 gün çamur yaşında %0,9 değerine düşmüştür. R2’de ise, %7 değerine yükselmiştir. Çamur yaşı 60 günde meydana gelen bu değişimin SMP’den kaynaklandığı düşünülmektedir. R1’de çamur yaşı 60 günde SMP azalmış, R2’de ise 11,7 mg/L’den 19,2 mg/L’ye yükselmiştir. Çalışmamıza paralel olarak De Sotto ve diğ. (2018) tarafından yapılan bir çalışmada, azalan SMP üretiminin *Chloroflexi* için açlık durumuna neden olduğu ve *Chloroflexi* şubesinin gelişemediği belirtilmiştir.

Sentetik atıksuyla yapılan bir çalışmada, 4 farklı infiltrasyon kolonu kullanılmış ve kolonlara sırasıyla Sülfadiazin, Sulfametoksazol, Siprofloksasin ve Norfloksasin ilave edilerek mikrobiyal popülasyon incelenmiştir. Sülfadiazin, Sulfametoksazol, Siprofloksasin ve Norfloksasin infiltrasyon kolonlarında *Actinobacteria* şubesine yüksek oranlarda (sırasıyla %55,93, %49,93, %54,82 ve %38,52) rastlanmıştır. Dört infiltrasyon kolonunda *Proteobacteria* şubesi sırasıyla %24,28, %29,17, %29,39 ve %17,58 değerlerinde tespit edilmiştir. Kolonlarda rastlanan bir diğer tür ise, *Firmicutes* şubesi olmuş ve sırasıyla %0,60, %0,65, %0,48 ve %29,38 değerlerinde bulunmuştur. Bu çalışmayla *Actinobacteria* şubesinin sülfonamid kolonunda baskın olduğu ve antibiyotik varlığında diğer şubelere oranla daha iyi gelişebildiği bulunmuştur.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Hastane atıksularının gideriminde MBR'ler az yer kaplayan, yüksek giderim verimi sağlayan prosesler olup, bazı mikrokirleticilerin gideriminde tek başına yeterli olamamakta ve ilave yöntemlere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu tez çalışmasında, özellikleri iyi bilinmeyen hastane atıksuyunun TAK ilavesiz (R1) ve TAK ilaveli (R2) MBR'de arıtılabilirliğinin ve makro ve mikrokirleticilerin gideriminde çamur yaşı etkisinin araştırılması hedeflenmiştir. Ayrıca, çalışmada gerçek hastane atıksuyunun iki yıl süresince kollektif parametreler ile mikrokirletici karakterizasyonu yapılmıştır.

Hastane atıksuyu ile yapılan karakterizasyon çalışmalarıyla; atıksuda kollektif parametreler (KOİ, AKM, UAKM, TKN, NH₄-N, TP, PO₄-P), mikrokirleticiler (ilaç aktif maddeleri, benzotriazoller, pestisitler, röntgen kontrast maddeleri, hormonlar) belirlenmiştir. Ayrıca, kollektif parametrelerde mevsimsel konsantrasyon değişimleri iki yıl boyunca izlenerek, ortalama konsantrasyonları tespit edilmiştir. Gerçekleştirilen analizler sonucunda kollektif parametrelerin ortalama konsantrasyonları ve standart sapma değerleri; AKM: 200±80 mg/L, UAKM: 160±90 mg/L, KOİ: 470±60 mg/L, NH₄-N: 38±9 mg/L, TKN: 53±12 mg/L, PO₄-P: 4,8±1 mg/L, TP: 6,9±1,3 mg/L, AOX:1275±657 µg/L olarak tespit edilmiştir.

Kollektif parametreler incelendiğinde tespit edilen ortalama konsantrasyonlar tipik evsel atıksu niteliğindedir. Hastane atıksuyunda tespit edilen AOX konsantrasyonunun, evsel atıksulara göre çok yüksek olduğu görülmüştür. Bu nedenle, hastane atıksuyunun toksik özellik gösterdiği ve evsel atıksudan farklı bir işlem görmesi gerektiği sonucuna varılmaktadır. Hastane atıksuyunda araştırılan kollektif parametreler, hastanedeki bölümlerin ve faaliyetlerin çeşitliliğine ve sıklığına bağlı olmakla birlikte; yapılan laboratuvar tetkiklerine, günlere ve mevsimlere göre de farklılık gösterebilmektedir.

Hastane atıksuyunda mikrokirletici konsantrasyonları 780 gün boyunca 8 numunede izlenmiş ve ilaç aktif maddeleri, benzotriazoller, pestisitler, röntgen kontrast maddeler ve hormonların konsantrasyonları analiz edilmiştir. Bazı mikrokirleticilerin konsantrasyonları bazı numunelerde ya çok yüksek konsantrasyonlarda ölçülmüş ya da 6 numunede hiç (Azitromisin gibi) tespit edilmemiştir. En sık ve en fazla aktif bileşen içeren antibiyotik grubunda en yüksek

konsantrasyonlarda tespit edilen aktif madde, Sulfametoksazol ve metaboliti 4N-Asetil-Sulfametoksazol olmuştur. Parasetamol, analjezik ve antiinflamatuvar grubunda en sık ve yüksek konsantrasyonlu aktif maddedir. Hormon ve endokrin bozucu grubunda yer alan Bisfenol A ise, literatürle karşılaştırıldığında ve kendi grubunda en yüksek konsantrasyona sahiptir. Tüm mikrokirleticilerde ise, kontrast maddeleri grubu en yüksek konsantrasyonlarda tespit edilmiştir.

Antibiyotik grubundan en yüksek konsantrasyon aralığı (12.000-43.000 ng/L) 4N-Asetil-Sulfametoksazolde, lipid regülatörü grubundan en yüksek konsantrasyon aralığı (1000-24000 µg/L) Simvastatinde, kontrast maddeler arasında en yüksek konsantrasyon aralığı (37.000-3.000.000 µg/L) İyopromitte, hormon ve endokrin bozucular arasında en yüksek konsantrasyon aralığı (2800-14.000 µg/L) Bisfenol A, analjezik-antiinflamatuvar grubundan en yüksek konsantrasyon aralığı (41.000-210.000 µg/L) Parasetamolde, β bloker grubundan en yüksek konsantrasyon aralığı (700-2200 µg/L) Metoprololde, Sitostatik madde grubundan en yüksek konsantrasyon aralığı (110-10.000 µg/L) İfosfamitte, psikiyatrik madde grubundan en yüksek konsantrasyon aralığı (540-2500 µg/L) Karbamazepinde, benzotriazol grubundaki en yüksek konsantrasyon aralığı (6200-26000 µg/L) 1H-Benzotriazolde ve pestisit grubundaki en yüksek konsantrasyon aralığı (5-450 µg/L) Klimbazolde tespit edilmiştir. Hastane atıksuyunda en yüksek konsantrasyon ise, kontrast madde olan İyopromitte ölçülmüştür.

TAK ilavesiz (R1) ve TAK ilaveli (R2) aerobik MBR ile yapılan arıtma çalışmaları, sabit akıda 10 gün, 30 gün ve 60 gün çamur yaşında gerçek hastane atıksuyu kullanılarak işletilmiştir. Reaktörlerin işletme koşulları aynıdır. Sistemin otomasyona bağlı olarak besleme miktarı, süzüntü miktarları izlenmiş ve veriler günlük olarak kaydedilmiştir. Optimum işletme performansı ile sistemin çalıştırılabilmesi için çözünmüş oksijen, pH, sıcaklık, AKM, UAKM, OLR, HRT ve akı günlük olarak takip edilmiştir. MBR'lerde hastane atıksuyunda tespit edilen kolektif parametrelerin ve mikrokirleticilerin giderimleri izlenmiştir.

10 gün, 30 gün ve 60 gün çamur yaşında işletilen R1 ve R2'de performansın değerlendirilmesi;

R1 ve R2'de 3 farklı çamur yaşında işletme süresince KOİ ve NH₄-N giderimleri stabil ve tüm çamur yaşlarında giderim verimleri yakın değerlerde (%93-98) bulunmuştur. KOİ ve NH₄-N giderimlerinin incelenen aralıkta çamur yaşından bağımsız olduğu görülmüştür. Ayrıca, her iki reaktörde ve tüm çamur yaşlarında sistemin aerobik olmasından dolayı nitrifikasyon gerçekleşmiştir. PO₄-P giderimi ise R1 ve R2'de salınımlar göstermiş, en yüksek PO₄-P

giderimi R2’de 60 gün çamur yaşında sağlanmıştır. İşletme süresince 10 gün çamur yaşında R1 ve R2’de $\text{PO}_4\text{-P}$ giderimi sırasıyla %69 ($\pm 10,8$) ve %62 ($\pm 13,9$)’dur. R1’de 30 gün çamur yaşında ise $\text{PO}_4\text{-P}$ giderimi azalarak %62 ($\pm 10,8$) olarak bulunmuş ve 60 gün çamur yaşında tekrar yükselmiştir (%79 ($\pm 13,2$)). R2’ye bakıldığında ise, 30 ve 60 gün çamur yaşında $\text{PO}_4\text{-P}$ gideriminde artış gözlenmiş ve sırasıyla %76 ($\pm 7,3$) ve %88 ($\pm 4,9$) olarak tespit edilmiştir. R1’de en yüksek giderim verimi 60 gün çamur yaşında elde edilmiştir. R1 ve R2 karşılaştırıldığında, TAK ilavesinin $\text{PO}_4\text{-P}$ giderimi üzerinde etkili olduğu görülmektedir. $\text{PO}_4\text{-P}$ TAK’da adsorbe olabilmekte ve flokların içerisinde yer yer anoksik-anaerobik bölgeler oluşabilmektedir. Böylece R2’de $\text{PO}_4\text{-P}$ giderimi yükselmektedir. Ayrıca, sistem aerobik olduğundan biyolojik aşırı fosfor giderimi gerçekleşmemiş, $\text{PO}_4\text{-P}$ giderimi yalnızca biyoasimilasyonla olmuştur.

MBR’lerdeki biyokütle canlılık oranına bakıldığında, R1’de UAKM/AKM oranının en yüksek olduğu dönem reaktörün 30 gün çamur yaşıyla işletildiği dönemdir. R2’de, UAKM/AKM oranı 10 gün ve 30 gün çamur yaşlarında %80, 60 gün çamur yaşında ise %76 olduğu görülmüştür. 60 gün gibi yüksek bir çamur yaşında bile biyokütle canlılığının yüksek olduğu söylenebilir. İnhibitör etki yapabilecek mikrokirleticilerin TAK’da adsorplanmasıyla inhibisyon etkisinin azaldığı söylenebilir. Sistemde ölçülen EPS konsantrasyonlarına bakıldığında, en yüksek EPS konsantrasyonunun her iki reaktörde de 60 gün çamur yaşında ve sırasıyla 90 ve 40 mg/gUAKM olduğu; SMP konsantrasyonlarına bakıldığında ise, her iki reaktörde 60 gün çamur yaşında en yüksek SMP konsantrasyonlarına ulaşıldığı ve sırasıyla 28 ve 35 mg/gUAKM olduğu bulunmuştur. R2’de SMP-PS miktarlarının düşük olduğu görülmüştür. Bu durumun sebebinin TAK ilavesi olduğu ve bileşenlerin TAK üzerine adsorbe olduğu düşünülmektedir. EPS’teki PS konsantrasyonuna bakıldığında ise, EPS-PS’nin düşük olduğu ve biyokütlenin bir araya gelip flok oluşturması yerine TAK’ın üzerinde büyüdüğü ve bu nedenle, EPS-PS’in az üretildiği söylenebilir.

10 gün, 30 gün ve 60 gün çamur yaşında işletilen R1 ve R2’de mikrokirletici giderim performansının değerlendirilmesi;

Mikrokirletici giderimlerine bakıldığında, antibiyotik grubunda 10 gün çamur yaşında giderilemeyen Siprofloksasin, Ofloksasin, Sülfadiazin ve Sefaleksim gibi antibiyotikaktif maddelerinin SRT artışıyla 30 gün çamur yaşında giderilebildikleri görülmüş ve giderim verimlerinin R1 ve R2’de sırasıyla; %63 ve %100, %11 ve %99, %89 ve %98, %50 ve %50

olduğu tespit edilmiştir. Üç farklı çamur yaşında ve her iki reaktörde 4N-Asetil-Sülfadiazin, 4N-Asetil-Sulfametoksazol, Silastatin, Klaritromisin, Sulfametoksazol, Sülfapiridin ve Trimetoprim gibi antibiyotiklerin çamur yaşı ve TAK'tan bağımsız olarak çok yüksek verimlilikle giderildiği (%87-100) tespit edilmiştir. 60 gün SRT'de giderilemeyen ve negatif değerde olan antibiyotiklere bakıldığında; 4N-Asetil-Sülfamerazin, 4N-Asetil, Sülfametazin, Sefazolin, Roksitromisin ve Sulfamethazin yer almaktadır. Negatif değerler, metabolizma sonucunda tespit edilemeyen konjuge bileşenlerin varlığıyla, biyolojik arıtma boyunca ana bileşiklerine çevrilebilen metabolitlerle ya da safra içerisinde bulunan antibiyotiklerin tekrar salınmasıyla oluşmaktadır.

Analjezik ve antiinflamatuvar grubunda, her iki reaktörde ve tüm çamur yaşlarında çok yüksek verimlilikle (%98-100) İbuprofen ve Naproksen giderilmiştir. Parasetamol 30 gün çamur yaşında çıkışta tespit edilememesine rağmen, 10 gün ve 60 gün çamur yaşlarında R1 ve R2'de %100 oranında giderilmiştir. β Bloker grubuna bakıldığında, üç farklı çamur yaşında R1 ve R2'de Atenolol ve Enalapril yüksek verimlilikle (%88-100) giderilmiştir. Propranolol gideriminin atıksu arıtma tesislerinde gerçekleşemediği belirtilmiş ve negatif değerler tespit edilmiştir. 30 gün çamur yaşında R1'de %79 oranında giderim verimiyle giderilen Propranolol, çamur yaşının 60 güne çıkarılmasıyla R1'de giderim verimi negatif değerde (%-230) bulunmuştur. Çamura adsorpsiyon yoluyla giderildiği düşünülen bileşiğin çamur yaşı artışıyla adsorpsiyon kapasitesinin aşıldığı ve çamurdan tekrar salındığı düşünülmüştür.

Kontrast maddelere bakıldığında, her iki reaktörde yüksek verimle 10 gün çamur yaşında (%92-100) İyopamidol ve İyopromit; 30 gün çamur yaşında (%87-96) İyoheksol ve İyopromit giderilmiştir. 60 gün çamur yaşında ise, R1'de İyoheksol, İyopromit ve İyoversolde giderim veriminin düştüğü fakat R2'de TAK etkisiyle verimin artarak %94-97 aralığında seyretmiştir.

Hormon giderimine bakıldığında, tüm çamur yaşlarında her iki reaktörde Bisfenol A, 17 α -Estradiol, 17 α -Etinilestradiol, 17 β Estradiol, Estriol ve Estron hormonları %95-100 aralığında çok yüksek verimle giderilmiştir. Hidrokortizon ve Prednisolona bakıldığında, optimum giderimin 30 gün çamur yaşında, çamur yaşı 60 güne çıktığında bu bileşenlerin giderilemeyerek, Prednisolon giderimi negatiftir.

Çalışmamızda sitostatik madde giderimlerinde, R1'de giderimlerinin sınırlı kaldığı; R2'de ise Tamoksifen ve Kapesitabin hariç bileşenlerin iyi oranda giderilmiştir. Ayrıca, R2'de üç farklı

çamur yaşında %96-100 aralığında çok yüksek verimle giderilen maddelerin Siklofosfamid ve İfosfamid olduğu bulunmuştur.

İşletme süresince psikiyatrik maddelerin (10,11-Dihidrokarbamazepin hariç; Karbamazepin, Sitalopram, Venlafaksin, Mirtazapin) R2’de %77-100 aralığında giderilebildiği fakat R1’de giderimlerin sınırlı olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, psikiyatrik madde giderimi açısından değerlendirildiğinde; özellikle zor parçalanan bir bileşik olan, literatürde adsorpsiyonla giderilebildiği belirtilen ve hastane atıksuyunda da yüksek konsantrasyonda tespit edilen Karbamazepinin en iyi giderim verimine 30 gün çamur yaşında rastlanmıştır.

Benzatriazol grubu (1H-Benzatriazol, 4 ve 5 Metil Benzatriazol ve Dimetilbenzatriazol) çamur yaşı artışına duyarlıdır. Çamur yaşı artışıyla giderim verimi yükselmiş ve 60 gün çamur yaşında R1’de 1H-Benzatriazol, 4 ve 5 Metil Benzatriazol ve Dimetilbenzatriazol giderim verimi sırasıyla %89, %100 ve %93 olarak bulunmuştur. R2’deyse; 30 gün ve 60 gün çamur yaşlarında tüm bileşenler %99-100 aralığında giderilmiştir.

Pestisitler incelendiğinde, üç farklı çamur yaşında ve her iki reaktörde yüksek giderim verimiyle Klimbazolün giderildiği, Diuronun ise tüm çamur yaşlarında her iki reaktörde giderim verimlerinin düşük ($\leq$ %50) olduğu ya da giderilemediği görülmüştür. Lipit regülatörler arasından, tüm çamur yaşlarında R1 ve R2’de yüksek verimle (%96-100) ve TAK ilavesinden bağımsız olarak giderilen bileşen Atorvastatindir. Rosuvastatinde R2’de giderim yüksek (%98-99) olmakla birlikte; R1’de giderim (%74-92) daha düşüktür. Bezafibrat ise, 10 gün ve 30 gün çamur yaşında her iki reaktörde %50 oranında giderilmiş, çamur yaşı 60 günde giderim gerçekleşmeyerek negatif değer görülmüştür.

Mikrokirleticilerin bazılarında, çamur yaşının artmasıyla giderim verimlerinde azalmalar meydana gelmiştir. Aktif çamur üzerine adsorplanarak giderilen mikrokirleticilerde zamanla adsorpsiyon doygunluğa ulaşmakta ve mikrokirleticilerin giderim verimi düşmektedir. TAK üzerine adsorpsiyonla giderilen bileşenlerde de TAK, adsorpsiyon kapasitesini doldurarak TAK’tan salınımlar meydana gelmekte ve negatif değerler görülmektedir. Mikrokirleticilerin gideriminde bileşenlerin elektriksel yükü, bileşenlerin hidrofilik ya da hidrofobik oluşu, bileşikteki elektron veren gruplar, moleküler yapı gibi unsurlarla SRT ve HRT gibi işletme parametreleri etkili olmaktadır. Ayrıca, sistemde nitrifikasyonun varlığı, ortamın pH’sı, sıcaklık ve hücre dışı enzimler de giderim verimini etkilemektedir. Mikroorganizmalar adaptasyon

sürecini tamamlamasının ardından, en aktif oldukları logaritmik artış döneminde sentezledikleri enzimler artmaktadır. Bu nedenle, daha yüksek giderim verimleri görülebilmektedir.

Üç farklı çamur yaşında işletilen TAK ilavesiz ve TAK ilaveli MBR’de bakteriyel komünite değişimleri izlenmiş ve değişen çamur yaşının bakteri popülasyonunu etkilediği düşünülmüştür. Bakteri türlerinin hayatta kalmasına ve çoğalmasına yardımcı olan bir türden diğerine genetik bilginin aktarılma olasılığı bulunmaktadır (Tiwari ve diğ., 2021). Bu nedenle, mikrokirletici gideriminin araştırıldığı uzun süreli çalışmalarda, bakteri topluluğunun evrim mekanizmasının kapsamlı araştırılması gerekmektedir. Değişen çamur yaşlarında bakteri topluluğunun şube dağılımının incelendiği bu tez çalışmasında, bakteri topluluğunda farklılıklar oluşmuştur. Bu mikroorganizmaların antibiyotiklere ve ilaç aktif maddelere duyarlılığı, bileşiklerin proses içindeki akıbeti, etki mekanizması, işletme koşulları ve atıksudaki etkileşimi gibi çeşitli faktörlerden etkilenebildiği düşünülmektedir. Hastane atıksuyundaki mikrokirleticiler varlığında çoğalabilen ve toksik bileşiklere dayanıklı olan en baskın şubenin *Proteobacteria* olduğu görülmüştür. *Bacteroidetes* şubesinin tüm çamur yaşlarında TAK ilaveli R2’de, R1’den daha yüksek değerde olduğu dikkat çekmiştir.

Elde edilen sonuçlara göre, hastane atıksuyunun içeriğinde mikrokirleticiler ve AOX gibi bileşenler bulunması sebebiyle toksik etkiye sahip bir atıksu olarak sınıflandırılmaktadır. Kollektif parametreler açısından değerlendirildiğinde hastane atıksuları evsel atıksulara benzerlik gösterse de, içeriğindeki toksik bileşenler açısından ciddi farklılıklar göstermektedir. Bu nedenle, hastane atıksularının ayrı toplanarak doğrudan kanalizasyonuna verilmemesi, kanalizasyonuna verilmeden önce arıtılması ve hastanelerdeki mevcut altyapının değiştirilmesi gerekmektedir.

Ülkemizde hastane atıksularıyla ilgili herhangi bir yönetmelik bulunmamakla birlikte, hastane atıksularına ait genel bir kompozisyon oluşturulmalı ve hastane atıksularının yönetimiyle ilgili çalışmalar yapılarak mevzuattaki eksiklikler giderilmelidir. Ayrıca, hastane atıksuyundaki mikrokirleticiler yüzeysel sularda da tespit edilebilmekte ve bu durum çevre ve insan sağlığı açısından da ciddi bir risk oluşturmaktadır. Çevre ve insan sağlığını koruyarak iyileştirmek için, hastanelerin ve sağlık kuruluşlarının zararlı etkilerinin azaltılması ve sağlığa olan zararın engellenmesi gerekmektedir.

Bu tez çalışması ile, ülkemizde ilk defa gerçek hastane atıksuyu bu kadar uzun süre incelenerek atıksuyun detaylı karakterizasyonu yapılmıştır. Elde edilen veriler doğrultusunda çalışmamız,

hastane atıksularıyla ilgili yönetmeliklerin oluşturulmasına ışık tutacaktır. Ayrıca, arıtma alternatiflerinin bu kadar uzun süre incelendiği, üç farklı çamur yaşı ve TAK etkisinin ortaya konduğu ve bu kadar geniş mikrokirletici grubunun arıtılabilirliğini inceleyen başka bir çalışma da bulunmamaktadır. Bu nedenle, çalışmamız literatüre ciddi bir kaynak oluşturacaktır.



KAYNAKLAR

- Abegglen, C., Joss, A., McArdell, C. S., Fink, G., Schlüsener, M. P., Ternes, T. A., & Siegrist, H., 2009, The fate of selected micropollutants in a single-house MBR. *Water research*, 43(7), 2036-2046.
- Adam, C., Kraume, M., Gnirss, R., & Lesjean, B., 2003, Membrane bioreactor configurations for enhanced biological phosphorus removal. *Water Science and Technology: Water Supply*, 3(5-6), 237-244.
- Adamcza, K., Lyko, S., Nafo, I., Evenblij, H., Cornelissen, A., Igos, E., Klepiszewski, K., Venditti, S., Kovalova, L., McArdell, C., Helwig, K., Pahl, O., Barraud, O., Casellas, M., Dagot, C., Maftah, C., Ploy, M.C., Stalder, T., 2012, Pharmaceutical residues in the aquatic system—a challenge for the future.
- Adamus, J., Feng, L., Hawkins, S., Kalleberg, K., & Lee, J. M., 2017, Climbazole boosts activity of retinoids in skin. *International Journal of Cosmetic Science*, 39(4), 411-418.
- AEMPS, 2006, Uso de antihipertensivos en España (1992–2006). Available at (<http://www.aemps.gob.es>). Accessed in April 2014.
- Agar, J. W., 2010, Conserving water in and applying solar power to haemodialysis: ‘green dialysis’ through wiser resource utilization. *Nephrology*, 15(4), 448-453.
- Ajala, O. J., Tijani, J. O., Salau, R. B., Abdulkareem, A. S., & Aremu, O. S., 2022, A review of emerging micro-pollutants in hospital wastewater: Environmental fate and remediation options. *Results in Engineering*, 100671.
- Akgün, F., 2019, *Mikrokirleticilerle Yüklənmiş Aktif Karbonun Biyorejenerasyonu*, İstanbul Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü.
- Akhtar, J., Amin, N. A. S., & Shahzad, K., 2016, A review on removal of pharmaceuticals from water by adsorption. *Desalination and Water Treatment*, 57(27), 12842-12860.
- Akin, B. S., 2016, Contaminant properties of hospital clinical laboratory wastewater: a physiochemical and microbiological assessment. *Journal of Environmental Protection*, 7(05), 635.
- Akyıldız, H., 2007, *H3PO4 aktivasyonu ile zeytin çekirdeğinden aktif karbon üretimi* (Doctoral dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Al Aukidy, M., Verlicchi, P., & Voulvoulis, N., 2014, A framework for the assessment of the environmental risk posed by pharmaceuticals originating from hospital effluents. *Science of the Total Environment*, 493, 54-64.

- Al Aukidy, M., Al Chalabi, S., & Verlicchi, P., 2017, Hospital wastewater treatments adopted in Asia, Africa, and Australia. *Hospital wastewaters*, 171-188.
- Al Aukidy, M., Al Chalabi, S., & Verlicchi, P., 2017, Hospital wastewater treatments adopted in Asia, Africa, and Australia. *Hospital wastewaters*, 171-188.
- Al Qarni, H., Collier, P., O’Keeffe, J., & Akunna, J., 2016, Investigating the removal of some pharmaceutical compounds in hospital wastewater treatment plants operating in Saudi Arabia. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(13), 13003-13014.
- Alder, A. C., Richle, P., McArde, C. S., & Giger, W., 2005, Betablockers in Municipal Wastewaters in Switzerland. *SETAC. Lille, France: Poster presentation*.
- Al-Hashimia, M. A. I., Abbas, T. R., & Jasema, Y. I., 2013, Performance of sequencing anoxic/anaerobic membrane bioreactor (SAM) system in hospital wastewater treatment and reuse. *European Scientific Journal*, 9(15).
- Almeida, C. A. A., Brenner, C. G. B., Minetto, L., Mallmann, C. A., Martins, A. F., 2013, Determination of anti-anxiety and anti-epileptic drugs in hospital effluent and a preliminary risk assessment. *Chemosphere*, 93, 2349-2355.
- Alsahy, Q. F., Al-Ani, F. H., & Al-Najar, A. E., 2018, A new Sponge-GAC-Sponge membrane module for submerged membrane bioreactor use in hospital wastewater treatment. *Biochemical Engineering Journal*, 133, 130-139.
- Altın, A., Değirmenci, M., Altın, S., 1998, Hastane Atıksularının Arıtılması, Kayseri I. Atıksu Sempozyumu, 262-268.
- Altın, A., Altın, S., & Degirmenci, M., 2003, Characteristics and treatability of hospital(medical) wastewaters. *Fresenius Environmental Bulletin*, 12(9), 1098-1108.
- Altın, A., Altın, S., (2017). Hastanelerde Sürdürülebilir Su Ve Atıksu Yönetimi , Antalya II. Uluslararası Su ve Sağlık Kongresi, 624-627.
- Alvarino, T., Suarez, S., Lema, J. M., & Omil, F., 2014, Understanding the removal mechanisms of PPCPs and the influence of main technological parameters in anaerobic UASB and aerobic CAS reactors. *Journal of hazardous materials*, 278, 506-513.
- Alvarino, T., Nastold, P., Suarez, S., Omil, F., Corvini, P. F. X., & Bouju, H., 2016, Role of biotransformation, sorption and mineralization of ¹⁴C-labelled sulfamethoxazole under different redox conditions. *Science of the Total Environment*, 542, 706-715.
- Alvarino, T., García-Sandá, E., Gutiérrez-Prada, I., Lema, J., Omil, F., & Suárez, S., 2020, A new decentralized biological treatment process based on activated carbon targeting organic micropollutant removal from hospital wastewaters. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(2), 1214-1223.
- American Cancer Society (ACS). Known and Probable Human Carcinogens; Erişim tarihi: 28.06.2015

- Amorim, C. L., Alves, M., Castro, P. M., & Henriques, I., 2018, Bacterial community dynamics within an aerobic granular sludge reactor treating wastewater loaded with pharmaceuticals. *Ecotoxicology and environmental safety*, 147, 905-912.
- Angenent, L. T., Mau, M., George, U., Zahn, J. A., & Raskin, L., 2008, Effect of the presence of the antimicrobial tylosin in swine waste on anaerobic treatment. *Water Research*, 42(10-11), 2377-2384.
- Anumol, T., Vijayanandan, A., Park, M., Philip, L., & Snyder, S. A., 2016, Occurrence and fate of emerging trace organic chemicals in wastewater plants in Chennai, India. *Environment international*, 92, 33-42.
- Ashadullah, A. K. M., Shafiquzzaman, M., Haider, H., Alresheedi, M., Azam, M. S., & Ghumman, A. R., 2021, Wastewater treatment by microalgal membrane bioreactor: evaluating the effect of organic loading rate and hydraulic residence time. *Journal of Environmental Management*, 278, 111548.
- Ashfaq, M. Y., Wang, T., Qiblawey, H., Reesh, I. A., & Judd, S. 2017, Recycling of hospital laundry wastewater using membrane technology. *Desalination and Water Treatment*, 60, 122-128.
- Ashfaq, M. Y., & Qiblawey, H., 2018, Laundry wastewater treatment using ultrafiltration under different operating conditions. In AIP Conference Proceedings (Vol. 2022, No. 1, p. 020002). AIP Publishing LLC.
- Asif, M. B., Ansari, A. J., Chen, S. S., Nghiem, L. D., Price, W. E., & Hai, F. I., 2019, Understanding the mechanisms of trace organic contaminant removal by high retention membrane bioreactors: a critical review. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(33), 34085-34100.
- Asif, M. B., Ren, B., Li, C., Maqbool, T., Zhang, X., & Zhang, Z., 2020, Powdered activated carbon–membrane bioreactor (PAC-MBR): impacts of high PAC concentration on micropollutant removal and microbial communities. *Science of The Total Environment*, 745, 141090.
- Asimakopoulou, A. G., Ajibola, A., Kannan, K., & Thomaidis, N. S., 2013, Occurrence and removal efficiencies of benzotriazoles and benzothiazoles in a wastewater treatment plant in Greece. *Science of the total environment*, 452, 163-171.
- Aslım, İ., 2019. *İlaç aktif maddelerle yüklenmiş aktif karbonun biyorejenerasyonunda çamur yaşının etkisinin araştırılması*, İstanbul Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü.
- ATSDR. Health Effects of Chemical Exposure; Erişim tarihi: 28.06.2015. <http://www.atsdr.cdc.gov/emes/public/docs/Health%20Effects%20of%20Chemical%20Exposure%20FS.pdf>
- Aun Ng, C., Sun, D., & Fane, A. G., 2006, Operation of membrane bioreactor with powdered activated carbon addition. *Separation Science and Technology*, 41(7), 1447-1466.

- Aydin, S., Aydin, M. E., Ulvi, A., & Kilic, H., 2019, Antibiotics in hospital effluents: occurrence, contribution to urban wastewater, removal in a wastewater treatment plant, and environmental risk assessment. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(1), 544-558.
- Azuma, T., Otomo, K., Kunitou, M., Shimizu, M., Hosomaru, K., Mikata, S., Ishida, M., Hisamatsu, K., Yunoki, A., Mino, Y., 2019a, Environmental fate of pharmaceutical compounds and antimicrobial-resistant bacteria in hospital effluents, and contributions to pollutant loads in the surface waters in Japan. *Sci. Total Environ.* 657, 476–484.
- Bahri, A., Drechsel, P., Raschid-Sally, L., & Redwood, M. (Eds.), 2009, *Wastewater Irrigation and Health: assessing and mitigating risk in low-income countries*. Routledge.
- Balmer, M. E., Buser, H. R., Müller, M. D., & Poiger, T., 2005, Occurrence of some organic UV filters in wastewater, in surface waters, and in fish from Swiss lakes. *Environmental science & technology*, 39(4), 953-962.
- Barbosa, M. O., Moreira, N. F., Ribeiro, A. R., Pereira, M. F., & Silva, A. M., 2016, Occurrence and removal of organic micropollutants: An overview of the watch list of EU Decision 2015/495. *Water research*, 94, 257-279.
- Barker, D. J., & Stuckey, D. C., 1999, A review of soluble microbial products (SMP) in wastewater treatment systems. *Water research*, 33(14), 3063-3082.
- Batt, A. L., Kim, S., & Aga, D. S., 2006, Enhanced biodegradation of iopromide and trimethoprim in nitrifying activated sludge. *Environmental science & technology*, 40(23), 7367-7373.
- Baumgarten, S., Schröder, H. F., Charwath, C., Lange, M., Beier, S., & Pinnekamp, J., 2007, Evaluation of advanced treatment technologies for the elimination of pharmaceutical compounds. *Water science and technology*, 56(5), 1-8.
- Behera, S. K., Kim, H. W., Oh, J. E., & Park, H. S., 2011, Occurrence and removal of antibiotics, hormones and several other pharmaceuticals in wastewater treatment plants of the largest industrial city of Korea. *Science of the total environment*, 409(20), 4351-4360.
- Beier, S., Cramer, C., Köster, S., Mauer, C., Palmowski, L., Schröder, H. F., & Pinnekamp, J., 2011, Full scale membrane bioreactor treatment of hospital wastewater as forerunner for hot-spot wastewater treatment solutions in high density urban areas. *Water Science and Technology*, 63(1), 66-71.
- Benedek, A., 1980, Simultaneous biodegradation and activated carbon adsorption- a mechanistic look. In *Activated Carbon Adsorption of Organics from the Aqueous Phase*, Vol.2(eds I.H. Suffect and M.J. McGuire), *Ann Arbor Science Publishers, Inc., Michigan, USA*.
- Bennie, D. T., 1999, Review of the environmental occurrence of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates. *Water Quality Research Journal*, 34(1), 79-122.

- [Benoît Ferrari, Nicklas Paxéus, Roberto Lo Giudice, Antonino Pollio, Jeanne Garric, 2003, Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters: study of carbamazepine, clofibrac acid, and diclofenac, Ecotoxicology and Environmental Safety, 55\(3\),359-370.](#)
- Bernhard, M., Müller, J., & Knepper, T. P., 2006, Biodegradation of persistent polar pollutants in wastewater: Comparison of an optimised lab-scale membrane bioreactor and activated sludge treatment. *Water research*, 40(18), 3419-3428.
- Bertone, E., Stewart, R. A., Sahin, O., Alam, M., Zou, P. X., Buntine, C., & Marshall, C., 2018, Guidelines, barriers and strategies for energy and water retrofits of public buildings. *Journal of Cleaner Production*, 174, 1064-1078.
- Besha, A. T., Gebreyohannes, A. Y., Tufa, R. A., Bekele, D. N., Curcio, E., & Giorno, L., 2017, Removal of emerging micropollutants by activated sludge process and membrane bioreactors and the effects of micropollutants on membrane fouling: A review. *Journal of environmental chemical engineering*, 5(3), 2395-2414.
- Beyene, H., & Redaie, G., 2011, Assessment of waste stabilization ponds for the treatment of hospital wastewater: the case of Hawassa University Referral Hospital. *World Applied Sciences Journal*, 15(1), 142-150.
- Bijlsma, L., Pitarch, E., Fonseca, E., Ibanez, M., Botero, A. M., Claros, J., Pastor, L., Hernandez, F., 2021, Investigation of pharmaceuticals in a conventional wastewater treatment plant: Removal efficiency, seasonal variation and impact of a nearby hospital. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9, 105548.
- Bilal, M., Rizwan, K., Adeel, M., & Iqbal, H. M., 2022, Hydrogen-based catalyst-assisted advanced oxidation processes to mitigate emerging pharmaceutical contaminants. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(45), 19555-19569.
- Biobooster, G. (2016). Full scale advanced wastewater treatment at Herlev Hospital. *Report prepared by DHI*.
- Birkett, J.W., Lester, J.N., 2002. Endocrine Disrupters in Wastewater and Sludge Treatment Processes. Taylor & Francis.
- Blair, B., Nikolaus, A., Hedman, C., Klaper, R., & Grundl, T. (2015). Evaluating the degradation, sorption, and negative mass balances of pharmaceuticals and personal care products during wastewater treatment. *Chemosphere*, 134, 395-401.
- Blanch, A. R., Caplin, J. L., Iversen, A., Kühn, I., Manero, A., Taylor, H. D., & Vilanova, X., 2003, Comparison of enterococcal populations related to urban and hospital wastewater in various climatic and geographic European regions. *Journal of Applied Microbiology*, 94(6), 994-1002.
- Blum, K. M., Andersson, P. L., Renman, G., Ahrens, L., Gros, M., Wiberg, K., & Haglund, P., 2017, Non-target screening and prioritization of potentially persistent, bioaccumulating and toxic domestic wastewater contaminants and their removal in on-site and large-scale sewage treatment plants. *Science of the total environment*, 575, 265-275.

- Blunt, S. M., Sackett, J. D., Rosen, M. R., Benotti, M. J., Trenholm, R. A., Vanderford, B. J., Moser, D. P., 2018, Association between degradation of pharmaceuticals and endocrine-disrupting compounds and microbial communities along a treated wastewater effluent gradient in Lake Mead. *Science of the Total Environment*, 622, 1640-1648.
- Boillot, C., Bazin, C., Tissot-Guerraz, F., Droguet, J., Perraud, M., Cetre, J. C., Trepo, D., Perrodin, Y., 2008, Daily physicochemical, microbiological and ecotoxicological fluctuations of a hospital effluent according to technical and care activities. *Science of the total environment*, 403(1-3), 113-129.
- Bolong, N., Ismail, A. F., Salim, M. R., & Matsuura, T., 2009, A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *Desalination*, 239(1-3), 229-246.
- Bonvin, F., Jost, L., Randin, L., Bonvin, E., & Kohn, T., 2016, Super-fine powdered activated carbon (SPAC) for efficient removal of micropollutants from wastewater treatment plant effluent. *Water research*, 90, 90-99.
- Boonyaroj, V., Chiemchaisri, C., Chiemchaisri, W., & Yamamoto, K., 2017, Enhanced biodegradation of phenolic compounds in landfill leachate by enriched nitrifying membrane bioreactor sludge. *Journal of Hazardous Materials*, 323, 311-318.
- Bourgin, M., Beck, B., Boehler, M., Borowska, E., Fleiner, J., Salhi, E., Teichler, R., Von G. U., Siegrist, H., McArdell, C.S., 2017, Evaluation of a full-scale wastewater treatment plant upgraded with ozonation and biological post-treatments: abatement of micropollutants, formation of transformation products and oxidation by-products. *Water Research*. 129, 486–498
- Bu, Q., Wang, B., Huang, J., Deng, S., & Yu, G., 2013, Pharmaceuticals and personal care products in the aquatic environment in China: a review. *Journal of hazardous materials*, 262, 189-211.
- Buerge, I. J., Buser, H. R., Poiger, T., & Müller, M. D., 2006, Occurrence and fate of the cytostatic drugs cyclophosphamide and ifosfamide in wastewater and surface waters. *Environmental science & technology*, 40(23), 7242-7250.
- Buser, H. R., Poiger, T., & Müller, M. D., 1999, Occurrence and environmental behavior of the chiral pharmaceutical drug ibuprofen in surface waters and in wastewater. *Environmental science & technology*, 33(15), 2529-2535.
- Busetti, F., Linge, K. L., Blythe, J. W., & Heitz, A., 2008, Rapid analysis of iodinated X-ray contrast media in secondary and tertiary treated wastewater by direct injection liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1213(2), 200-208.
- Cai, M., Wang, Z., Gu, H., Dong, H., Zhang, X., Cui, N., Zhou, L., Chen, G., Zou, G., 2022, Occurrence and temporal variation of antibiotics and antibiotic resistance genes in hospital inpatient department wastewater: Impacts of daily schedule of inpatients and wastewater treatment process. *Chemosphere*, 292, 133405.

- Calisto, V., & Esteves, V. I., 2009, Psychiatric pharmaceuticals in the environment. *Chemosphere*, 77(10), 1257-1274.
- Cao, T. A., Van De Staey, G., & Smets, I. Y., 2015, Integrating activated sludge floc size information in MBR fouling modeling. *Water Science and Technology*, 71(7), 1073-1080.
- Carraro, E., Bonetta, S., Bertino, C., Lorenzi, E., Bonetta, S., Gilli, G., 2016, Hospital effluents management: chemical, physical, microbiological risks and legislation in different countries. *Journal of environmental management*, 168, 185-199.
- Carraro, E., Bonetta, S., & Bonetta, S., 2017, Hospital wastewater: existing regulations and current trends in management. *Hospital Wastewaters*, 1-16.
- Casas, M. E., Chhetri, R. K., Ooi, G., Hansen, K. M., Litty, K., Christensson, M., ... & Bester, K., 2015, Biodegradation of pharmaceuticals in hospital wastewater by staged Moving Bed Biofilm Reactors (MBBR). *Water research*, 83, 293-302.
- Castiglioni, S., Bagnati, R., Calamari, D., Fanelli, R., & Zuccato, E., 2005, A multiresidue analytical method using solid-phase extraction and high-pressure liquid chromatography tandem mass spectrometry to measure pharmaceuticals of different therapeutic classes in urban wastewaters. *Journal of Chromatography A*, 1092(2), 206-215.
- Castiglioni, S., Bagnati, R., Fanelli, R., Pomati, F., Calamari, D., & Zuccato, E., 2006, Removal of pharmaceuticals in sewage treatment plants in Italy. *Environmental science & technology*, 40(1), 357-363.
- Céspedes, R., Lacorte, S., Ginebreda, A., & Barceló, D., 2006, Chemical monitoring and occurrence of alkylphenols, alkylphenol ethoxylates, alcohol ethoxylates, phthalates and benzothiazoles in sewage treatment plants and receiving waters along the Ter River basin (Catalonia, NE Spain). *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 385(6), 992-1000.
- Cetecioglu, Z., Ince, B., Azman, S., Gokcek, N., Coskun, N., & Ince, O., 2013, Determination of anaerobic and anoxic biodegradation capacity of sulfamethoxazole and the effects on mixed microbial culture. *Biodegradation-Engineering and Technology*, 223-249.
- Cetecioglu, Z., Ince, B., Gros, M., Rodriguez-Mozaz, S., Barceló, D., Ince, O., Orhon, D., 2015, Biodegradation and reversible inhibitory impact of sulfamethoxazole on the utilization of volatile fatty acids during anaerobic treatment of pharmaceutical industry wastewater. *Science of the total environment*, 536, 667-674.
- Chang, I. S., Bag, S. O., & Lee, C. H., 2001, Effects of membrane fouling on solute rejection during membrane filtration of activated sludge. *Process Biochemistry*, 36(8-9), 855-860.
- Chang, M. C., Horng, R. Y., Shao, H., & Hu, Y. J., 2006, Performance and filtration characteristics of non-woven membranes used in a submerged membrane bioreactor for synthetic wastewater treatment. *Desalination*, 191(1-3), 8-15.
- Chan, T. W., Graham, N. J., & Chu, W., 2010, Degradation of iopromide by combined UV irradiation and peroxydisulfate. *Journal of hazardous materials*, 181(1-3), 508-513.

- Chao, A. C., & Keinath, T. M., 1979, Influence of process loading intensity on sludge clarification and thickening characteristics. *Water Research*, 13(12), 1213-1223.
- Chen, J., Liu, Y. S., Zhang, J. N., Yang, Y. Q., Hu, L. X., Yang, Y., Ying, G., 2017, Removal of antibiotics from piggery wastewater by biological aerated filter system: treatment efficiency and biodegradation kinetics. *Bioresource technology*, 238, 70-77.
- Chen, Z., Ren, N., Wang, A., Zhang, Z. P., & Shi, Y., 2008, A novel application of TPAD–MBR system to the pilot treatment of chemical synthesis-based pharmaceutical wastewater. *Water research*, 42(13), 3385-3392.
- Chen, Z., Wang, H., Chen, Z., Ren, N., Wang, A., Shi, Y., & Li, X., 2011, Performance and model of a full-scale up-flow anaerobic sludge blanket (UASB) to treat the pharmaceutical wastewater containing 6-APA and amoxicillin. *Journal of Hazardous Materials*, 185(2-3), 905-913.
- Cheng, D. L., Ngo, H. H., Guo, W. S., Liu, Y. W., Zhou, J. L., Chang, S. W., Zhang, X. B., 2018, Bioprocessing for elimination antibiotics and hormones from swine wastewater. *Science of the Total Environment*, 621, 1664-1682.
- Cheng, X., Ji, Q., Wang, X., Guo, J., Chen, X., He, H., Zhang, L., 2022, Determination of ten iodinated X-ray contrast media by solid-phase extraction and ultra-high performance liquid chromatography coupled with high-resolution orbitrap mass spectrometry. *Microchemical Journal*, 177, 107270.
- Chonova, T., Keck, F., Labanowski, J., Montuelle, B., Rimet, F., & Bouchez, A., 2016, Separate treatment of hospital and urban wastewaters: a real scale comparison of effluents and their effect on microbial communities. *Science of the Total Environment*, 542, 965-975.
- Chonova, T., Lecomte, V., Bertrand-Krajewski, J. L., Bouchez, A., Labanowski, J., Dagot, C., Sebastian, C., 2018, The sipibel project: treatment of hospital and urban wastewater in a conventional urban wastewater treatment plant. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(10), 9197-9206.
- Chorao, C., Charmantray, F., Besse-Hoggan, P., Sancelme, M., Cincilei, A., Traïkia, M., Delort, A. M., 2009, 2-Aminobenzothiazole degradation by free and Ca-alginate immobilized cells of *Rhodococcus rhodochrous*. *Chemosphere*, 75(1), 121-128.
- Choubert, J. M., Ruel, S. M., Esperanza, M., Budzinski, H., Miegé, C., Lagarrigue, C., Coquery, M., 2011, Limiting the emissions of micro-pollutants: what efficiency can we expect from wastewater treatment plants? *Water Science Technology*, 63, 57–65.
- Chtourou, M., Mallek, M., Dalmau, M., Mamo, J., Santos-Clotas, E., Salah, A.B., Walha, K., Salvado, V., Monclús, H., 2018, Triclosan, carbamazepine and caffeine removal by activated sludge system focusing on membrane bioreactor. *Process Safety and Environmental Protection*, 118, 1-9.
- Cicek, N., Dionysiou, D., Suidan, M. T., Ginestet, P., & Audic, J. M., 1999, Performance deterioration and structural changes of a ceramic membrane bioreactor due to inorganic abrasion. *Journal of membrane Science*, 163(1), 19-28.

- Clara, M., Strenn, B., Gans, O., Martinez, E., Kreuzinger, N., & Kroiss, H., 2005, Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants. *Water research*, 39(19), 4797-4807.
- Cornell, J. S., Pillard, D. A., & Hernandez, M. T., 2000, Comparative measures of the toxicity of component chemicals in aircraft deicing fluid. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, 19(6), 1465-1472.
- Cruz-Morató, C., Lucas, D., Llorca, M., Rodriguez-Mozaz, S., Gorga, M., Petrovic, M., Barceló, D., Vicent, T., Sarra, M., Marco-Urrea, E., 2014, Hospital wastewater treatment by fungal bioreactor: removal efficiency for pharmaceuticals and endocrine disruptor compounds. *Science of the Total Environment*, 493, 365-376.
- Cydzik-Kwiatkowska, A., Zielińska, M., Bernat, K., Bułkowska, K., & Wojnowska-Baryła, I., 2016, Microbial communities in aerobic granules treating municipal wastewater containing bisphenol a (BPA). *New Biotechnology*, (33), S146.
- D'Alessandro, D., Tedesco, P., Rebecchi, A., & Capolongo, S., 2016, Water use and water saving in Italian hospitals. A preliminary investigation.
- Da Silva, A. K., Amador, J., Cherchi, C., Miller, S. M., Morse, A. N., Pellegrin, M. L., & Wells, M. J., 2013, Emerging pollutants—part I: occurrence, fate and transport. *Water Environment Research*, 85(10), 1978-2021.
- Dabrowski, J. M., Shadung, J. M., & Wepener, V., 2014, Prioritizing agricultural pesticides used in South Africa based on their environmental mobility and potential human health effects. *Environment international*, 62, 31-40.
- Damayanti, A., Ujang, Z., & Salim, M. R., 2011, The influenced of PAC, zeolite, and Moringa oleifera as biofouling reducer (BFR) on hybrid membrane bioreactor of palm oil mill effluent (POME). *Bioresource technology*, 102(6), 4341-4346.
- Dang, B. T., Bui, X. T., Itayama, T., Ngo, H. H., Jahng, D., Lin, C., Chen, S. S., Lin, K. Y. A., Nguyen, T. T., Nguyen, D. D., Saunders, T., 2021, Microbial community response to ciprofloxacin toxicity in sponge membrane bioreactor. *Science of The Total Environment*, 773, 145041.
- De Almeida Lopes, T. S., Hessler, R., Bohner, C., Junior, G. B. A., & de Sena, R. F., 2020, Pesticides removal from industrial wastewater by a membrane bioreactor and post-treatment with either activated carbon, reverse osmosis or ozonation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(6), 104538.
- De Ridder, D. J., Villacorte, L., Verliefde, A. R., Verberk, J. Q., Heijman, S. G. J., Amy, G. L., & Van Dijk, J. C., 2010, Modeling equilibrium adsorption of organic micropollutants onto activated carbon. *Water research*, 44(10), 3077-3086.
- De Sotto, R., Ho, J., Lee, W., & Bae, S., 2018, Discriminating activated sludge flocs from biofilm microbial communities in a novel pilot-scale reciprocation MBR using high-throughput 16S rRNA gene sequencing. *Journal of environmental management*, 217, 268-277.

- De Sotto, R., Lee, X. J., & Bae, S., 2022, Acute exposure effects of tetracycline, ampicillin, sulfamethoxazole, and their mixture on nutrient removal and microbial communities in the activated sludge of air-scouring and reciprocation membrane bioreactors. *Journal of Environmental Management*, 304, 114165.
- De Wever H, Verachtert H., 1997, Biodegradation and toxicity of benzothiazoles. *Water Research*, 31, 2673-84
- Deblonde, T., Cossu-Leguille, C., & Hartemann, P., 2011, Emerging pollutants in wastewater: a review of the literature. *International journal of hygiene and environmental health*, 214(6), 442-448.
- Delgado, L. F., Dorandeu, C., Marion, B., Gonzalez, C., Faucet-Marquis, V., Schetrite, S., & Albasi, C., 2009, Removal of a cytostatic drug by a membrane bioreactor. *Desalination and Water Treatment*, 9(1-3), 112-118.
- Delgado, L. F., Faucet-Marquis, V., Pfohl-Leszkowicz, A., Dorandeu, C., Marion, B., Schetrite, S., & Albasi, C., 2011, Cytotoxicity micropollutant removal in a crossflow membrane bioreactor. *Bioresource technology*, 102(6), 4395-4401.
- Demir, Ö., Filibeli, A., 2012, Membran Biyoreaktörlerin (MBR) Çamur Minimizasyonundaki Rolü. *Su ve Çevre Teknolojileri*, 51, 69-76.
- Dermanlı, Y., 2006, Gıda fabrikasyon atıklarından aktif karbon üretimi ve soya yağını ağartma performansının incelenmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, Türkiye, 52 s.
- Díaz-Cruz, M. S., García-Galán, M. J., & Barceló, D., 2008, Highly sensitive simultaneous determination of sulfonamide antibiotics and one metabolite in environmental waters by liquid chromatography–quadrupole linear ion trap–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1193(1-2), 50-59.
- Dickhout, J. M., Moreno, J., Biesheuvel, P. M., Boels, L., Lammertink, R. G. H., & De, V. W. M., 2017, Produced water treatment by membranes: A review from a colloidal perspective. *Journal of colloid and interface science*, 487, 523-534.
- Doğan, F., 2010, Mevcut atıksu arıtma tesislerinin fosfor giderimi için rehabilitasyon seçeneklerin değerlendirilmesi. *Çevre ve Orman Bakanlığı Çevre Yönetimi Genel Müdürlüğü Su ve Toprak Yönetimi Dairesi Başkanlığı, Türkiye*, 163s.
- Dökmeci, A.H., 2009, Bazı Farmasötik İlaç Kalıntılarının Sulardaki Toksik Etkileri. Trakya Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü Toksikoloji Bilim Dalı, *Doktora Tezi*, 110s, Edirne.
- Dremont, C., Hadjali, R., 1997, La gestion des effluents liquides en milieu hospitalier. mémoire de DESS Technologies Médicales Hospitalières. *Compiègne: Université de Technologie de Compiègne*, 30p.
- Du, X., Shi, Y., Jegatheesan, V., sHaq, I. U., 2020, A review on the mechanism, impacts and control methods of membrane fouling in MBR system. *Membranes*, 10(2), 24.

- Dubois, M., Gilles, K. A., Hamilton, J. K., Rebers, P. T., & Smith, F., 1956, Colorimetric method for determination of sugars and related substances. *Analytical chemistry*, 28(3), 350-356.
- Dulekgurgen, E., Doğruel, S., Karahan, Ö., & Orhon, D. 2006, Size distribution of wastewater COD fractions as an index for biodegradability. *Water research*, 40(2), 273-282.
- Dulekgürge, E., 2006, Hydraulic and/or Metabolic-Selection Pressures Influenced Aerobic Granulation and Its Application in Enhanced Biological Phosphorus Removal (EBPR). Istanbul Technical University, Environmental Engineering Department, *PhD Thesis*, 429s, İstanbul.
- E C, Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008, on environmental quality standards in the field of water policy, amending and subsequently repealing Council Directives 82/176/EEC, 83/513/EEC, 84/156/EEC, 84/491/EEC, 86/280/EEC and amending Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council, Off. J. Eur. Union. L 348/84 (2008) 84–97.
- Echeverria, S., Borrull, F., Fontanals, N., & Pocurull, E., 2013, Determination of iodinated X-ray contrast media in sewage by solid-phase extraction and liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Talanta*, 116, 931-936.
- Echevarría, C., Valderrama, C., Cortina, J. L., Martín, I., Arnaldos, M., Bernat, X., ... & Castellví, E., 2019, Techno-economic evaluation and comparison of PAC-MBR and ozonation-UV revamping for organic micro-pollutants removal from urban reclaimed wastewater. *Science of the total environment*, 671, 288-298.
- Edgar, R. C., Haas, B. J., Clemente, J. C., Quince, C., & Knight, R., 2011, UCHIME improves sensitivity and speed of chimera detection. *Bioinformatics*, 27(16), 2194-2200.
- El Gamal, M., Mousa, H. A., El-Naas, M. H., Zacharia, R., & Judd, S., 2017, Bio-regeneration of activated carbon: A comprehensive review. *Separation and Purification Technology*, 197, 345-359.
- El-Ogri, F., Ouazzani, N., Boraâm, F., & Mandi, L., 2016, A survey of wastewaters generated by a hospital in Marrakech city and their characterization. *Desalination and Water Treatment*, 57(36), 17061-17074.
- Emmanuel, E., Keck, G., Blanchard, J. M., Vermande, P., & Perrodin, Y., 2004, Toxicological effects of disinfections using sodium hypochlorite on aquatic organisms and its contribution to AOX formation in hospital wastewater. *Environment international*, 30(7), 891-900.
- Emmanuel, E., Perrodin, Y., Keck, G., Blanchard, J. M., & Vermande, P., 2005, Ecotoxicological risk assessment of hospital wastewater: a proposed framework for raw effluents discharging into urban sewer network. *Journal of hazardous materials*, 117(1), 1-11.
- Ersu, C. B., Ong, S. K., Arslankaya, E., & Lee, Y. W., 2010, Impact of solids residence time on biological nutrient removal performance of membrane bioreactor. *Water research*, 44(10), 3192-3202.

- Escher, B. I., Baumgartner, R., Koller, M., Treyer, K., Lienert, J., & McArdell, C. S., 2011, Environmental toxicology and risk assessment of pharmaceuticals from hospital wastewater. *Water research*, 45(1), 75-92.
- ESFA, 2015, Scientific opinion on the risks to public health related to the presence of bisphenol A (BPA) in foodstuffs. EFSA J. 13 (1), 3978.
- EU, Commission Implementing Decision (EU) 2018/840 of 5 June 2018, establishing a watch list of substances for Union-wide monitoring in the field of water policy pursuant to Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council and repealing Commission Implementing Decision (EU) 2015/495, Off. J. European Comm. L 141 (2018) 9–12
- EUROPEAN COMMISSION, 4th Report on the Implementation of the "Community Strategy for Endocrine Disruptors" a Range of Substances Suspected of Interfering With the Hormone Systems of Humans and Wildlife (COM (1999) 706), 2011. https://ec.europa.eu/environment/chemicals/endo_crine/pdf/sec_2011_1001.pdf.
- European Directive, Council directive of 21 May 1991 concerning urban waste water treatment, no. 91/271/EEC, 1991.
- European Directive, Industrial emissions integrated pollution prevention and control, Off. J. Eur. Union, 2010.
- Falas, P., Wick, A., Castronovo, S., Habermacher, J., Ternes, T. A., Joss, A., 2016, Tracing the limits of organic micropollutant removal in biological wastewater treatment. *Water research*, 95, 240-249.
- Fan, J., Ji, F., Xu, X., Wang, Y., Yan, D., Xu, X., He, Q., 2015, Prediction of the effect of fine grit on the MLVSS/MLSS ratio of activated sludge. *Bioresource technology*, 190, 51-56.
- Farré, M., Pérez, S., Kantiani, L., & Barceló, D., 2008, Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 27(11), 991-1007.
- Felis, E., Kalka, J., Sochacki, A., Kowalska, K., Bajkacz, S., Harnisz, M., & Korzeniewska, E., 2020, Antimicrobial pharmaceuticals in the aquatic environment-occurrence and environmental implications. *European Journal of Pharmacology*, 866, 172813.
- Fent, K., Weston, A. A., & Caminada, D., 2006, Erratum to “Ecotoxicology of human pharmaceuticals”[Aquatic Toxicology 76 (2006) 122–159]. *Aquatic Toxicology*, 2(78), 207.
- Ferk, F., Mišík, M., Grummt, T., Majer, B., Fuerhacker, M., Buchmann, C., Knasmüller, S., 2009, Genotoxic effects of wastewater from an oncological ward. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 672(2), 69-75.
- Fernandez-Fontaina, E., Pinho, I., Carballa, M., Omil, F., & Lema, J. M., 2013, Biodegradation kinetic constants and sorption coefficients of micropollutants in membrane bioreactors. *Biodegradation*, 24(2), 165-177.

- Ferrando-Climent, L., Rodriguez-Mozaz, S., Barceló, D., 2013, Development of a UPLC-MS/MS method for the determination of ten anticancer drugs in hospital and urban wastewaters, and its application for the screening of human metabolites assisted by information-dependent acquisition tool (IDA) in sewage samples. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 405(18), 5937-5952.
- Food and Drug Administration (FDA), Endocrine Disruptor Knowledge Base, 2019 (accessed on 15 February 2021), <https://www.fda.gov/science-research/bioinformatics-tools/endocrine-disruptor-knowledge-base>.
- Galindo-Miranda, J.M. Guízar-González, C. Becerril-Bravo, E.J. MoellerChavez, G. León-Becerril, E. Vallejo-Rodríguez, R., 2019, Occurrence of emerging contaminants in environmental surface waters and their analytical methodology—a review, *Journal of Water Supply: Research and Technology*, 19 1871–1884.
- Galletti, A., Verlicchi, P., Al Aukidy, M., Petrovic, M., & Barcelò, D., 2011, Hospital as a source of emerging contaminants (pharmaceutical): Results of an investigation on its final effluent chemical characteristics. In *Proceeding of the 12th International Conference of Environmental Science and Technology, Rhodes, Greece*.
- Gao, F., Peng, Y. Y., Li, C., Cui, W., Yang, Z. H., & Zeng, G. M., 2018, Coupled nutrient removal from secondary effluent and algal biomass production in membrane photobioreactor (MPBR): effect of HRT and long-term operation. *Chemical Engineering Journal*, 335, 169-175.
- Gautam, A. K., Kumar, S., & Sabumon, P. C., 2007, Preliminary study of physico-chemical treatment options for hospital wastewater. *Journal of environmental management*, 83(3), 298-306.
- Gavrilescu, M., Demnerová, K., Aamand, J., Agathos, S., Fava, F., 2015, Emerging pollutants in the environment: present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation. *New biotechnology*, 32(1), 147-156.
- Gholipour, S., Nikaeen, M., Farhadkhani, M., Nikmanesh, B., 2020, Survey of *Listeria monocytogenes* contamination of various environmental samples and associated health risks. *Food Control*, 108, 106843.
- Giuliani, F., Koller, T., Würgler, F. E., Widmer, R. M., 1996, Detection of genotoxic activity in native hospital waste water by the umuC test. *Mutation Research/Genetic Toxicology*, 368(1), 49-57.
- Golovko, O., Kumar, V., Fedorova, G., Randak, T., Grabic, R., 2014, Seasonal changes in antibiotics, antidepressants/psychiatric drugs, antihistamines and lipid regulators in a wastewater treatment plant. *Chemosphere*, 111, 418-426.
- Gómez, M. J., Petrović, M., Fernández-Alba, A. R., Barceló, D., 2006, Determination of pharmaceuticals of various therapeutic classes by solid-phase extraction and liquid chromatography–tandem mass spectrometry analysis in hospital effluent wastewaters. *Journal of Chromatography A*, 1114(2), 224-233.

- Gómez-Canela, C., Cortés-Francisco, N., Oliva, X., Pujol, C., Ventura, F., Lacorte, S., & Caixach, J., 2012, Occurrence of cyclophosphamide and epirubicin in wastewaters by direct injection analysis–liquid chromatography–high-resolution mass spectrometry. *Environmental Science and Pollution Research*, 19(8), 3210-3218.
- Gómez-Canela, C., Ventura, F., Caixach, J., & Lacorte, S., 2014, Occurrence of cytostatic compounds in hospital effluents and wastewaters, determined by liquid chromatography coupled to high-resolution mass spectrometry. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 406(16), 3801-3814.
- Goswami, L., Arul Manikandan, N., Pakshirajan, K., & Pugazhenth, G., 2017, Simultaneous heavy metal removal and anthracene biodegradation by the oleaginous bacteria *Rhodococcus opacus*. 3 *Biotech*, 7(1), 1-9.
- Goswami, L., Kumar, R. V., Borah, S. N., Manikandan, N. A., Pakshirajan, K., & Pugazhenth, G., 2018, Membrane bioreactor and integrated membrane bioreactor systems for micropollutant removal from wastewater: a review. *Journal of water process engineering*, 26, 314-328.
- Göbel, A., McArdell, C. S., Joss, A., Siegrist, H., & Giger, W., 2007, Fate of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in different wastewater treatment technologies. *Science of the total environment*, 372(2-3), 361-371.
- Gönder, Z. B., Kara, E. M., Celik, B. O., Vergili, I., Kaya, Y., Altinkum, S. M., Bagdatli, Y., Yilmaz, G., 2021, Detailed characterization, antibiotic resistance and seasonal variation of hospital wastewater. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(13), 16380-16393.
- Gracia-Lor, E., Castiglioni, S., Bade, R., Been, F., Castrignan`o, E., Covaci, A., Gonz`alez-Mari`no, I., Hapeshi, E., Kasprzyk-Hordern, B., Kinyua, J., Lai, F.Y., Letzel, T., Lopardo, L., Meyer, M.R., O'Brien, J., Ramin, P., Rousis, N.I., Rydevik, A., Ryu, Y., Santos, M.M., Senta, I., Thomaidis, N.S., Veloutsou, S., Yang, Z., Zuccato, E., Bijlsma, L., 2017, Measuring biomarkers in wastewater as a new source of epidemiological information: current state and future perspectives. *Environment International*, 99,131–150.
- Gros, M., Blum, K. M., Jernstedt, H., Renman, G., Rodríguez-Mozaz, S., Haglund, P., Andersson, P. L., Wiberk. K Ahrens, L. 2017, Screening and prioritization of micropollutants in wastewaters from on-site sewage treatment facilities. *Journal of hazardous materials*, 328, 37-45.
- Guillossou, R., Le Roux, J., Mailler, R., Vulliet, E., Morlay, C., Nauleau, F., Gasperi, J., Rocher, V., 2019, Organic micropollutants in a large wastewater treatment plant: what are the benefits of an advanced treatment by activated carbon adsorption in comparison to conventional treatment? *Chemosphere*. 218, 1050–1060.
- Guney, G., Sponza, D. T., 2016, Comparison of biological and advanced treatment processes for ciprofloxacin removal in a raw hospital wastewater. *Environmental technology*, 37(24), 3151-3167.

- Guo, M., Yin, D., Han, J., Li, X., Zhang, L., Du, Y., Tang, D., 2017, Investigation of the formation of the [2 (iohexol)+ Mg] 2^{+} complex and its fragmentation in electrospray ionization tandem mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 31(1), 9-15.
- Guo, W., Cheng, D., Ngo, H. H., Chang, S. W., Nguyen, D. D., Nguyen, D. P., Bui, X. T. 2020, Anaerobic membrane bioreactors for antibiotic wastewater treatment. In *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering* (pp. 219-239). Elsevier.
- Guo, W., Vigneswaran, S., Ngo, H. H., Xing, W., & Goteti, P., 2008, Comparison of the performance of submerged membrane bioreactor (SMBR) and submerged membrane adsorption bioreactor (SMABR). *Bioresource technology*, 99(5), 1012-1017.
- Gurke, R., Rößler, M., Marx, C., Diamond, S., Schubert, S., Oertel, R., & Fauler, J., 2015, Occurrence and removal of frequently prescribed pharmaceuticals and corresponding metabolites in wastewater of a sewage treatment plant. *Science of the Total Environment*, 532, 762-770.
- Gurung, K., Ncibi, M. C., & Sillanpää, M., 2019, Removal and fate of emerging organic micropollutants (EOMs) in municipal wastewater by a pilot-scale membrane bioreactor (MBR) treatment under varying solid retention times. *Science of The Total Environment*, 667, 671-680.
- Gusmaroli, L., Buttiglieri, G., & Petrovic, M., 2019, The EU watch list compounds in the Ebro delta region: Assessment of sources, river transport, and seasonal variations. *Environmental pollution*, 253, 606-615.
- Hai, F. I., Yamamoto, K., Nakajima, F., & Fukushi, K., 2008, Removal of structurally different dyes in submerged membrane fungi reactor—Biosorption/PAC-adsorption, membrane retention and biodegradation. *Journal of Membrane Science*, 325(1), 395-403.
- Hamon, P., Moulin, P., Ercolei, L., & Marrot, B., 2018, Oncological ward wastewater treatment by membrane bioreactor: Acclimation feasibility and pharmaceuticals removal performances. *Journal of Water Process Engineering*, 21, 9-26.
- Harb, M., Wei, C. H., Wang, N., Amy, G., & Hong, P. Y., 2016, Organic micropollutants in aerobic and anaerobic membrane bioreactors: Changes in microbial communities and gene expression. *Bioresource technology*, 218, 882-891.
- Hartemann, P., Hautemaniere, A., & Joyeux, M., 2005, La problématique des effluents liquides hospitaliers. *Hygiènes (Lyon)*, 13(5), 369-374.
- Hasan, S. W., Elektorowicz, M., & Oleszkiewicz, J. A., 2012, Correlations between trans-membrane pressure (TMP) and sludge properties in submerged membrane electro-bioreactor (SMEBR) and conventional membrane bioreactor (MBR). *Bioresource technology*, 120, 199-205.
- Hawamdeh, Z. M., & Al-Ajlouni, J. M., 2013, The clinical pattern of knee osteoarthritis in Jordan: a hospital based study. *International journal of medical sciences*, 10(6), 790.

- Heberer, T., 2002, Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicology letters*, 131(1-2), 5-17.
- Herrero-Hernández, E., Andrades, M. S., Álvarez-Martín, A., Pose-Juan, E., Rodríguez-Cruz, M. S., & Sánchez-Martín, M. J., 2013, Occurrence of pesticides and some of their degradation products in waters in a Spanish wine region. *Journal of Hydrology*, 486, 234-245.
- Hillebrand, O., Nödler, K., Licha, T., Sauter, M., & Geyer, T., 2012, Identification of the attenuation potential of a karst aquifer by an artificial dualtracer experiment with caffeine. *Water Research*, 46(16), 5381-5388.
- Hirsch, R., Ternes, T. A., Lindart, A., Haberer, K., & Wilken, R. D., 2000, A sensitive method for the determination of iodine containing diagnostic agents in aqueous matrices using LC-electrospray-tandem-MS detection. *Fresenius' journal of analytical chemistry*, 366(8), 835-841.
- Hocaoglu, S. M., & Orhon, D., 2013, Particle size distribution analysis of chemical oxygen demand fractions with different biodegradation characteristics in black water and gray water. *CLEAN-Soil, Air, Water*, 41(11), 1044-1051.
- Hocaoglu, S. M., Celebi, M. D., Basturk, I., & Partal, R., 2021, Treatment-based hospital wastewater characterization and fractionation of pollutants. *Journal of Water Process Engineering*, 43, 102205.
- Hoeger, B., Köllner, B., Dietrich, D. R., & Hitzfeld, B., 2005, Water-borne diclofenac affects kidney and gill integrity and selected immune parameters in brown trout (*Salmo trutta* f. *fario*). *Aquatic toxicology*, 75(1), 53-64.
- Holakoo, L., Nakhla, G., Yanful, E. K., & Bassi, A. S., 2005, Simultaneous nitrogen and phosphorus removal in a continuously fed and aerated membrane bioreactor. *Journal of Environmental Engineering*, 131(10), 1469-1472.
- Horan, N.J., 1991, Biological Wastewater Treatment Systems: Theory and Operation. John Wiley & Sons Ltd. England. 230–223.
- Höltge, S., & Kreuzig, R., 2007, Laboratory testing of sulfamethoxazole and its metabolite acetyl-sulfamethoxazole in soil. *CLEAN-Soil, Air, Water*, 35(1), 104-110.
- Hu, D., Zhou, Z., Shen, X., Wei, H., Jiang, L. M., & Lv, Y., 2015, Effects of alkalinity on membrane bioreactors for reject water treatment: performance improvement, fouling mitigation and microbial structures. *Bioresource Technology*, 197, 217-226.
- Hu, M., Wang, X., Wen, X., & Xia, Y., 2012, Microbial community structures in different wastewater treatment plants as revealed by 454-pyrosequencing analysis. *Bioresource technology*, 117, 72-79.
- Hu, Q. Y., Li, M., Wang, C., & Ji, M., 2015, Influence of powdered activated carbon addition on water quality, sludge properties, and microbial characteristics in the biological treatment of commingled industrial wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 295, 1-8.

- Huang, L. N., De Wever, H., & Diels, L., 2008, Diverse and distinct bacterial communities induced biofilm fouling in membrane bioreactors operated under different conditions. *Environmental science & technology*, 42(22), 8360-8366.
- Huang, B., Wang, H. C., Cui, D., Zhang, B., Chen, Z. B., & Wang, A. J., 2018, Treatment of pharmaceutical wastewater containing β -lactams antibiotics by a pilot-scale anaerobic membrane bioreactor (AnMBR). *Chemical Engineering Journal*, 341, 238-247.
- Huang, J., Zhou, Z., Zheng, Y., Sun, X., Yu, S., Zhao, X., Yang, A., Wu, C., & Wang, Z., 2020, Biological nutrient removal in the anaerobic side-stream reactor coupled membrane bioreactors for sludge reduction. *Bioresource Technology*, 295, 122241.
- Huang, Z., Zhao, J.L., Zhang, C. Y., Rao, W. L., Liang, G. H., Zhang, H., Liu, Y. H., Guan, Y. F., Zhang, H. Y., Ying, G. G., 2021, Profile and removal of bisphenol analogues in hospital wastewater, landfill leachate, and municipal wastewater in South China. *Science of the Total Environment*, 790, 148269.
- Huschek, G., Hansen, P. D., Maurer, H. H., Krengel, D., & Kayser, A., 2004, Environmental risk assessment of medicinal products for human use according to European Commission recommendations. *Environmental Toxicology: An International Journal*, 19(3), 226-240.
- Iancu, V. I., Radu, G. L., & Scutariu, R., 2019, A new analytical method for the determination of beta-blockers and one metabolite in the influents and effluents of three urban wastewater treatment plants. *Analytical Methods*, 11(36), 4668-4680.
- Iorhemen, O. T., Hamza, R. A., Sheng, Z., & Tay, J. H., 2019, Submerged aerobic granular sludge membrane bioreactor (AGMBR): Organics and nutrients (nitrogen and phosphorus) removal. *Bioresource Technology Reports*, 6, 260-267.
- Ishimoto, C. K., Aono, A. H., Nagai, J. S., Sousa, H., Miranda, A. R. L., Melo, V. M. M., Araujo, A. S. F., 2021, Microbial co-occurrence network and its key microorganisms in soil with permanent application of composted tannery sludge. *Science of The Total Environment*, 789, 147945.
- Isik, O., Erbil, M. C., Abdelrahman, A. M., Ersahin, M. E., Koyuncu, I., Ozgun, H., & Demir, I., 2022, Removal of micropollutants from municipal wastewater by membrane bioreactors: Conventional membrane versus dynamic membrane. *Journal of Environmental Management*, 303, 114233.
- Iweriebor, B. C., Gaqavu, S., Obi, L. C., Nwodo, U. U., & Okoh, A. I., 2015, Antibiotic susceptibilities of enterococcus species isolated from hospital and domestic wastewater effluents in Alice, eastern cape province of South Africa. *International journal of environmental research and public health*, 12(4), 4231-4246.
- Jia, Y., Aagaard, P., & Breedveld, G. D., 2007, Sorption of triazoles to soil and iron minerals. *Chemosphere*, 67(2), 250-258.
- Jia, S., Han, H., Hou, B., Zhuang, H., Fang, F., & Zhao, Q., 2014, Treatment of coal gasification wastewater by membrane bioreactor hybrid powdered activated carbon (MBR-PAC) system. *Chemosphere*, 117, 753-759.

- Jiang, J. Q., Zhou, Z., & Sharma, V. K., 2013, Occurrence, transportation, monitoring and treatment of emerging micro-pollutants in waste water—a review from global views. *Microchemical Journal*, 110, 292-300.
- Jiang, C., Liu, L., & Crittenden, J. C., 2016, An electrochemical process that uses an Fe₀/TiO₂ cathode to degrade typical dyes and antibiotics and a bio-anode that produces electricity. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 10(4), 1-8.
- Jiang, C., Peces, M., Andersen, M. H., Kucheryavskiy, S., Nierychlo, M., Yashiro, E., ... & Nielsen, P. H., 2021, Characterizing the growing microorganisms at species level in 46 anaerobic digesters at Danish wastewater treatment plants: A six-year survey on microbial community structure and key drivers. *Water Research*, 193, 116871.
- Johnson, A. C., Jürgens, M. D., Williams, R. J., Kümmerer, K., Kortenkamp, A., & Sumpter, J. P., 2008, Do cytotoxic chemotherapy drugs discharged into rivers pose a risk to the environment and human health? An overview and UK case study. *Journal of Hydrology*, 348(1-2), 167-175.
- Jolibois, B., Guerbet, M., & Vassal, S., 2003, Detection of hospital wastewater genotoxicity with the SOS chromotest and Ames fluctuation test. *Chemosphere*, 51(6), 539-543.
- Jones, S. M., Chowdhury, Z. K., & Watts, M. J., 2017, A taxonomy of chemicals of emerging concern based on observed fate at water resource recovery facilities. *Chemosphere*, 170, 153-160.
- Joss, A., Andersen, H., Ternes, T., Richle, P. R., & Siegrist, H., 2004, Removal of estrogens in municipal wastewater treatment under aerobic and anaerobic conditions: consequences for plant optimization. *Environmental science & technology*, 38(11), 3047-3055.
- Joss, A., Keller, E., Alder, A. C., Göbel, A., McArdell, C. S., Ternes, T., & Siegrist, H., 2005, Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment. *Water research*, 39(14), 3139-3152.
- Joss, A., Zabczynski, S., Göbel, A., Hoffmann, B., Löffler, D., McArdell, C. S., Siegrist, H., 2006, Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: proposing a classification scheme. *Water research*, 40(8), 1686-1696.
- Judd S., 2011, The MBR Book Principles and Applications of Membrane Bioreactors for Water and Wastewater Treatment, ISBN: 978-1856174817, Elsevier.
- Kanama, K. M., Daso, A. P., Mpenyana-Monyatsi, L., & Coetzee, M. A., 2018, Assessment of pharmaceuticals, personal care products, and hormones in wastewater treatment plants receiving inflows from health facilities in North West Province, South Africa. *Journal of toxicology*.
- Karahan, Ö., Dogruel, S., Dulekgurgen, E., & Orhon, D., 2008, COD fractionation of tannery wastewaters-particle size distribution, biodegradability and modeling. *Water Research*, 42(4-5), 1083-1092.

- Karakas, İ., Kaya, Y., Vergili, İ., Özçelep, Z. B., & Yılmaz, G. Hastane atıksularındaki mikrokirleticiler ve mikrokirleticilerin membran biyoreaktörlerde giderimi. *Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi*, 10(2), 722-739.
- Kaya, Y., Bacaksiz, A. M., Golebatmaz, U., Vergili, I., Gönder, Z. B., & Yilmaz, G., 2016, Improving the performance of an aerobic membrane bioreactor (MBR) treating pharmaceutical wastewater with powdered activated carbon (PAC) addition. *Bioprocess and biosystems engineering*, 39(4), 661-676.
- Kern, D. I., Schwaickhardt, R. D. O., Mohr, G., Lobo, E. A., Kist, L. T., & Machado, Ê. L., 2013, Toxicity and genotoxicity of hospital laundry wastewaters treated with photocatalytic ozonation. *Science of the total environment*, 443, 566-572.
- Khan, M. M. T., Takizawa, S., Lewandowski, Z., 2011, Membrane fouling due to dynamic particle size changes in the aerated hybrid PAC-MF system. *Journal of Membrane Science*, 371:99–107.
- Khan, M. M. T., Takizawa, S., Lewandowski, Z., Rahman, M. H., Komatsu, K., Nelson, S. E., Ohgaki, S., 2013, Combined effects of EPS and HRT enhanced biofouling on a submerged and hybrid PAC-MF membrane bioreactor. *Water research*, 47(2), 747-757.
- Khan, Nadeem A., Khan, S.U., Ahmed, S., Farooqi, I.H., Yousefi, M., Mohammadi, A.A., Changani, F., 2019b., Recent trends in disposal and treatment technologies of emerging-pollutants- A critical review. *TrAC Trends Anal. Chem.* (Reference Ed.) 122, 115744.
- Khan, F. A., Söderquist, B., & Jass, J., 2019b, Prevalence and diversity of antibiotic resistance genes in Swedish aquatic environments impacted by household and hospital wastewater. *Frontiers in microbiology*, 10, 688.
- Khan, N. A., Ahmed, S., Farooqi, I. H., Ali, I., Vambol, V., Changani, F., Khan, A. H., 2020, Occurrence, sources and conventional treatment techniques for various antibiotics present in hospital wastewaters: a critical review. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 129, 115921.
- Khan, M. T., Shah, I. A., Ihsanullah, I., Naushad, M., Ali, S., Shah, S. H. A., & Mohammad, A. W., 2021, Hospital wastewater as a source of environmental contamination: An overview of management practices, environmental risks, and treatment processes. *Journal of Water Process Engineering*, 41, 101990.
- Khoshfetrat, A. B., Nikakhtari, H., Sadeghifar, M., & Khatibi, M. S., 2011, Influence of organic loading and aeration rates on performance of a lab-scale upflow aerated submerged fixed-film bioreactor. *Process Safety and Environmental Protection*, 89(3), 193-197.
- Kim, J. S., Lee, C. H., & Chun, H. D., 1998, Comparison of ultrafiltration characteristics between activated sludge and BAC sludge. *Water Research*, 32(11), 3443-3451.
- Kim, H., Hwang, Y. S., & Sharma, V. K., 2014, Adsorption of antibiotics and iopromide onto single-walled and multi-walled carbon nanotubes. *Chemical engineering journal*, 255, 23-27.

- Kimura, K., Hara, H., & Watanabe, Y., 2007, Elimination of selected acidic pharmaceuticals from municipal wastewater by an activated sludge system and membrane bioreactors. *Environmental science & technology*, 41(10), 3708-3714.
- Kimura, K., Naruse, T., & Watanabe, Y., 2009, Changes in characteristics of soluble microbial products in membrane bioreactors associated with different solid retention times: Relation to membrane fouling. *Water Research*, 43(4), 1033-1039.
- Kimura, K., Kakuda, T., & Iwasaki, H., 2019, Membrane fouling caused by lipopolysaccharides: a suggestion for alternative model polysaccharides for MBR fouling research. *Separation and Purification Technology*, 223, 224-233.
- Kishida, N., Kim, J., Tsuneda, S., & Sudo, R., 2006, Anaerobic/oxic/anoxic granular sludge process as an effective nutrient removal process utilizing denitrifying polyphosphate-accumulating organisms. *Water Research*, 40(12), 2303-2310.
- Kist, L. T., Albrecht, C., & Machado, Ê. L., 2008, Hospital laundry wastewater disinfection with catalytic photoozonation. *CLEAN–Soil, Air, Water*, 36(9), 775-780.
- Klinck, J.S., King, L.E., Mcinnis, R., Struger, J., 2016, Chemosphere Bioaccumulation of Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Unionid Mussel *Lasmigona Costata* in a River Receiving Wastewater *Ef Fl Uent*, 146, 486-496.
- Klindworth, A., Pruesse, E., Schweer, T., Peplies, J., Quast, C., Horn, M., & Glöckner, F. O., 2013, Evaluation of general 16S ribosomal RNA gene PCR primers for classical and next-generation sequencing-based diversity studies. *Nucleic acids research*, 41(1), e1-e1.
- Kocak, E., 2015, Investigation of potential genotoxic activity using the SOS Chromotest for real paracetamol wastewater and the wastewater treated by the Fenton process. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 13(1), 1-5.
- Kolpin, D. W., Skopek, M., Meyer, M. T., Furlong, E. T., & Zaugg, S. D., 2004, Urban contribution of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants to streams during differing flow conditions. *Science of the Total Environment*, 328(1-3), 119-130.
- Kong, D., Yun, H., Cui, D., Qi, M., Shao, C., Cui, D., Ren, N., Liang, B., Wang, A., 2017, Response of antimicrobial nitrofurazone-degrading biocathode communities to different cathode potentials. *Bioresource Technology*, 241, 951-958.
- Kong, Z., Li, L., & Li, Y. Y., 2018, Characterization and variation of microbial community structure during the anaerobic treatment of N, N-dimethylformamide-containing wastewater by UASB with artificially mixed consortium. *Bioresource technology*, 268, 434-444.
- Kormos, J. L., Schulz, M., & Ternes, T. A., 2011, Occurrence of iodinated X-ray contrast media and their biotransformation products in the urban water cycle. *Environmental science & technology*, 45(20), 8723-8732.
- Kornboonraksa, T., & Lee, S. H., 2009, Factors affecting the performance of membrane bioreactor for piggery wastewater treatment. *Bioresource Technology*, 100(12), 2926-2932.

- Kosjek, T., & Heath, E., 2011, Occurrence, fate and determination of cytostatic pharmaceuticals in the environment. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 30(7), 1065-1087.
- Kosma, C. I., Lambropoulou, D. A., & Albanis, T. A., 2010, Occurrence and removal of PPCPs in municipal and hospital wastewaters in Greece. *Journal of hazardous materials*, 179(1-3), 804-817.
- Kosma, C. I., Lambropoulou, D. A., & Albanis, T. A., 2014, Investigation of PPCPs in wastewater treatment plants in Greece: occurrence, removal and environmental risk assessment. *Science of the Total Environment*, 466, 421-438.
- Kovalova, L., Siegrist, H., Singer, H., Wittmer, A., & McArdell, C. S., 2012, Hospital wastewater treatment by membrane bioreactor: performance and efficiency for organic micropollutant elimination. *Environmental science & technology*, 46(3), 1536-1545.
- Kovalova, L., Siegrist, H., Von Gunten, U., Eugster, J., Hagenbuch, M., Wittmer, A., ... & McArdell, C. S., 2013, Elimination of micropollutants during post-treatment of hospital wastewater with powdered activated carbon, ozone, and UV. *Environmental science & technology*, 47(14), 7899-7908.
- Kowalska, K., Felis, E., Sochacki, A., & Bajkacz, S., 2019, Removal and transformation pathways of benzothiazole and benzotriazole in membrane bioreactors treating synthetic municipal wastewater. *Chemosphere*, 227, 162-171.
- Köhler, C., Venditti, S., Igos, E., Klepiszewski, K., Benetto, E., & Cornelissen, A., 2012, Elimination of pharmaceutical residues in biologically pre-treated hospital wastewater using advanced UV irradiation technology: a comparative assessment. *Journal of hazardous materials*, 239, 70-77.
- Kraupner, N., Ebmeyer, S., Hutinel, M., Fick, J., Flach, C. F., & Larsson, D. J., 2020, Selective concentrations for trimethoprim resistance in aquatic environments. *Environment International*, 144, 106083.
- Kruglova, A., Ahlgren, P., Korhonen, N., Rantanen, P., Mikola, A., & Vahala, R., 2014, Biodegradation of ibuprofen, diclofenac and carbamazepine in nitrifying activated sludge under 12 C temperature conditions. *Science of the total environment*, 499, 394-401.
- Kumar, A. Kumar, S. Sabumon, P.C., 2007, Preliminary study of physico-chemical treatment options for hospital wastewater. *Journal of Environmental Management*, 83, 298-306.
- Kumari, A., Maurya, N. S., & Tiwari, B., 2020, Hospital wastewater treatment scenario around the globe. In *Current developments in Biotechnology and Bioengineering* (pp. 549-570). Elsevier.
- Kurniawan, T. A., Chan, G. Y., Lo, W. H., & Babel, S., 2006, Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. *Chemical engineering journal*, 118(1-2), 83-98.
- Kusuma, Z., Yanuwidi, B., Laksmono, R. W., 2013, Study of hospital wastewater characteristic in Malang City. *Research Inventory*, 2278-4721.

- Kümmerer, K., Erbe, T., Gartiser, S., & Brinker, L., 1998, AOX—Emissions from hospitals into municipal waste water. *Chemosphere*, 36(11), 2437-2445.
- Kümmerer, K., Al-Ahmad, A., Bertram, B., & Wießler, M., 2000, Biodegradability of antineoplastic compounds in screening tests: influence of glucosidation and of stereochemistry. *Chemosphere*, 40(7), 767-773.
- Kümmerer, K., 2001, Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources—a review. *Chemosphere*, 45(6-7), 957-969.
- Kümmerer, K., & Henninger, A., 2003, Promoting resistance by the emission of antibiotics from hospitals and households into effluent. *Clinical microbiology and infection*, 9(12), 1203-1214.
- Kümmerer, K., 2009, Antibiotics in the aquatic environment - a review - Part II, *Chemosphere* 75, 435-441.
- Lange, F., Cornelissen, S., Kubac, D., Sein, M. M., Von Sonntag, J., Hannich, C. B., Von Sonntag, C., 2006, Degradation of macrolide antibiotics by ozone: A mechanistic case study with clarithromycin. *Chemosphere*, 65(1), 17-23.
- Langford, K. H., & Thomas, K. V., 2009, Determination of pharmaceutical compounds in hospital effluents and their contribution to wastewater treatment works. *Environment international*, 35(5), 766-770.
- Le, T. H., Ng, C., Tran, N. H., Chen, H., & Gin, K. Y. H., 2018, Removal of antibiotic residues, antibiotic resistant bacteria and antibiotic resistance genes in municipal wastewater by membrane bioreactor systems. *Water research*, 145, 498-508.
- Lee, B. C., Bae, J. T., Pyo, H. B., Choe, T. B., Kim, S. W., Hwang, H. J., & Yun, J. W., 2003, Biological activities of the polysaccharides produced from submerged culture of the edible Basidiomycete *Grifola frondosa*. *Enzyme and Microbial Technology*, 32(5), 574-581.
- Lee, H. B., Sarafin, K., & Peart, T. E., 2007, Determination of β -blockers and β 2-agonists in sewage by solid-phase extraction and liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1148(2), 158-167.
- Lei, Z., Yang, S., Li, Y. Y., Wen, W., Wang, X. C., & Chen, R., 2018, Application of anaerobic membrane bioreactors to municipal wastewater treatment at ambient temperature: A review of achievements, challenges, and perspectives. *Bioresource Technology*, 267, 756-768.
- Leiviskä, T., & Risteele, S., 2022, Analysis of pharmaceuticals, hormones and bacterial communities in a municipal wastewater treatment plant—Comparison of parallel full-scale membrane bioreactor and activated sludge systems. *Environmental Pollution*, 292, 118433.
- Leprat, P., 1998, Les rejets liquides hospitaliers, quels agents et quelles solutions techniques. *Revue Techniques hospitalieres*, 632, 49-52.

- Lesage, N., Sperandio, M., & Cabassud, C., 2008, Study of a hybrid process: Adsorption on activated carbon/membrane bioreactor for the treatment of an industrial wastewater. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 47(3), 303-307.
- Levine, A. D., Tchobanoglous, G., & Asano, T., 1985, Characterization of the size distribution of contaminants in wastewater: treatment and reuse implications. *Journal (Water Pollution Control Federation)*, 805-816.
- Li, C., Cabassud, C., & Guigui, C., 2015, Evaluation of membrane bioreactor on removal of pharmaceutical micropollutants: a review. *Desalination and water treatment*, 55(4), 845-858.
- Li, H., Xu, B., Qi, F., Sun, D., & Chen, Z., 2014, Degradation of bezafibrate in wastewater by catalytic ozonation with cobalt doped red mud: efficiency, intermediates and toxicity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 152, 342-351.
- Li, H., Dong, Z., Weng, Q., Chang, C.C., Liu, B., 2015, Emerging pollutants - Part I: occurrence, fate and transport. *Water Environ. Res.* 87 (10), 1849-1872.
- Li, L., Dong, Y., Qian, G., Hu, X., & Ye, L., 2018, Performance and microbial community analysis of bio-electrocoagulation on simultaneous nitrification and denitrification in submerged membrane bioreactor at limited dissolved oxygen. *Bioresource technology*, 258, 168-176.
- Li, W., Ma, Y., Guo, C., Hu, W., Liu, K., Wang, Y., & Zhu, T., 2007, Occurrence and behavior of four of the most used sunscreen UV filters in a wastewater reclamation plant. *Water research*, 41(15), 3506-3512.
- Li, W. C., 2014, Occurrence, sources, and fate of pharmaceuticals in aquatic environment and soil. *Environmental pollution*, 187, 193-201.
- Li, X., Hai, F. I., & Nghiem, L. D., 2011, Simultaneous activated carbon adsorption within a membrane bioreactor for an enhanced micropollutant removal. *Bioresource technology*, 102(9), 5319-5324.
- Liang, X., Wang, M., Chen, X., Zha, J., Chen, H., Zhu, L., & Wang, Z., 2014, Endocrine disrupting effects of benzotriazole in rare minnow (*Gobiocypris rarus*) in a sex-dependent manner. *Chemosphere*, 112, 154-162.
- Liao, B. Q., Allen, D. G., Droppo, I. G., Leppard, G. G., & Liss, S. N., 2001, Surface properties of sludge and their role in bioflocculation and settleability. *Water research*, 35(2), 339-350.
- Lin, A. Y. C., Yu, T. H., & Lin, C. F., 2008, Pharmaceutical contamination in residential, industrial, and agricultural waste streams: risk to aqueous environments in Taiwan. *Chemosphere*, 74(1), 131-141.
- Lin, A. Y. C., & Tsai, Y. T., 2009 Occurrence of pharmaceuticals in Taiwan's surface waters: Impact of waste streams from hospitals and pharmaceutical production facilities. *Science of the Total Environment*, 407(12), 3793-3802.

- Lin, A. Y. C., Lin, C. A., Tung, H. H., & Chary, N. S., 2010, Potential for biodegradation and sorption of acetaminophen, caffeine, propranolol and acebutolol in lab-scale aqueous environments. *Journal of Hazardous Materials*, 183(1-3), 242-250.
- Lin, A. Y. C., Wang, X. H., & Lin, C. F., 2010, Impact of wastewaters and hospital effluents on the occurrence of controlled substances in surface waters. *Chemosphere*, 81(5), 562-570.
- Lin, H., Peng, W., Zhang, M., Chen, J., Hong, H., & Zhang, Y., 2013, A review on anaerobic membrane bioreactors: applications, membrane fouling and future perspectives. *Desalination*, 314, 169-188.
- Lindberg, R. H., Wennberg, P., Johansson, M. I., Tysklind, M., & Andersson, B. A., 2005, Screening of human antibiotic substances and determination of weekly mass flows in five sewage treatment plants in Sweden. *Environmental science & technology*, 39(10), 3421-3429.
- Liu, H.M., 2019a. Characteristics of PPCPs Migration and Biodegradation in Urban Sewer Systems. Xi'an University of architecture and technology, Xi'an, China.
- Liu, J. L., & Wong, M. H., 2013, Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs): a review on environmental contamination in China. *Environment international*, 59, 208-224.
- Liu, P. Y., Chen, J. R., Shao, L., Tan, J., & Chen, D. J., 2018, Responses of flocculent and granular sludge in anaerobic sequencing batch reactors (ASBRs) to azithromycin wastewater and its impact on microbial communities. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 93(8), 2341-2350.
- Liu, Q., Zhou, Y., Chen, L., & Zheng, X., 2010, Application of MBR for hospital wastewater treatment in China. *Desalination*, 250(2), 605-608.
- Liu, W., Song, X., Huda, N., Xie, M., Li, G., & Luo, W., 2020, Comparison between aerobic and anaerobic membrane bioreactors for trace organic contaminant removal in wastewater treatment. *Environmental Technology & Innovation*, 17, 100564.
- Liu, Y. S., Ying, G. G., Shareef, A., & Kookana, R. S., 2011, Biodegradation of three selected benzotriazoles under aerobic and anaerobic conditions. *water research*, 45(16), 5005-5014.
- Liu, Y. S., Ying, G. G., Shareef, A., & Kookana, R. S., 2012, Occurrence and removal of benzotriazoles and ultraviolet filters in a municipal wastewater treatment plant. *Environmental pollution*, 165, 225-232.
- Lofrano, G., Faiella, M., Carotenuto, M., Murgolo, S., Mascolo, G., Pucci, L., & Rizzo, L., 2021, Thirty contaminants of emerging concern identified in secondary treated hospital wastewater and their removal by solar Fenton (like) and sulphate radicals-based advanced oxidation processes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(6), 106614.

- López-García, E., Postigo, C., Zonja, B., Barceló, D., Alda, M.L. de, 2017, Psychoactive pharmaceuticals in wastewater and surface water: analysis of psychoactive pharmaceuticals in wastewater and surface water using LC-MS. *Comprehensive Analytical Chemistry*, xx 1-33.
- Löwenberg, J., Zenker, A., Baggenstos, M., Koch, G., Kazner, C., & Wintgens, T., 2014, Comparison of two PAC/UF processes for the removal of micropollutants from wastewater treatment plant effluent: Process performance and removal efficiency. *Water Research*, 56, 26-36.
- Luo, Y., Guo, W., Ngo, H. H., Nghiem, L. D., Hai, F. I., Zhang, J., Liang, S., Wang, X. C., 2014, A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of the total environment*, 473, 619-641.
- Maeng, S. K., Choi, B. G., Lee, K. T., & Song, K. G., 2013, Influences of solid retention time, nitrification and microbial activity on the attenuation of pharmaceuticals and estrogens in membrane bioreactors. *Water research*, 47(9), 3151-3162.
- Mailler, R., Gasperi, J., Coquet, Y., Deshayes, S., Zedek, S., Cren-Olivé, C., Cartiser, N., Eudes, V., Bressy, A., Caupos, E., Moilleron, R., Chebbo, G., Rocher, V., 2015, Study of a large scale powdered activated carbon pilot: Removals of a wide range of emerging and priority micropollutants from wastewater treatment plant effluents. *Water Research*, 72, 315-330.
- Majumder, A., Gupta, A. K., Ghosal, P. S., & Varma, M., 2021, A review on hospital wastewater treatment: A special emphasis on occurrence and removal of pharmaceutically active compounds, resistant microorganisms, and SARS-CoV-2. *Journal of environmental chemical engineering*, 9(2), 104812.
- Malintan, N. T., & Mohd, M. A., 2006, Determination of sulfonamides in selected Malaysian swine wastewater by high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography a*, 1127(1-2), 154-160.
- Manickum, T., John, W., 2014, Occurrence, fate and environmental risk assessment of endocrine disrupting compounds at the wastewater treatment works in Pietermaritzburg (South Africa). *Science of The Total Environment*, 468-469, 584-597.
- Mannina, G., Ni, B. J., Rebouças, T. F., Cosenza, A., & Olsson, G., 2020, Minimizing membrane bioreactor environmental footprint by multiple objective optimization. *Bioresource technology*, 302, 122824.
- Maraki, S., Evangelou, G., Stafylaki, D., & Scoulica, E., 2017, Actinotignum schaalii subcutaneous abscesses in a patient with hidradenitis suppurativa: Case report and literature review. *Anaerobe*, 43, 43-46.
- Margot, J., Lochmatter, S., Barry, D. A., & Holliger, C., 2016, Role of ammonia-oxidizing bacteria in micropollutant removal from wastewater with aerobic granular sludge. *Water Science and Technology*, 73(3), 564-575.

- Martí-Calatayud, M. C., Heßler, R., Schneider, S., Bohner, C., Yüce, S., Wessling, M., ... & Júnior, G. A., 2020, Transients of micropollutant removal from high-strength wastewaters in PAC-assisted MBR and MBR coupled with high-retention membranes. *Separation and Purification Technology*, 246, 116863.
- Martín, J., Camacho-Muñoz, D., Santos, J. L., Aparicio, I., & Alonso, E., 2012, Occurrence of pharmaceutical compounds in wastewater and sludge from wastewater treatment plants: removal and ecotoxicological impact of wastewater discharges and sludge disposal. *Journal of hazardous materials*, 239, 40-47.
- Martín, J., Santos, J. L., Aparicio, I., & Alonso, E., 2015, Pharmaceutically active compounds in sludge stabilization treatments: Anaerobic and aerobic digestion, wastewater stabilization ponds and composting. *Science of the Total Environment*, 503, 97-104.
- Massey, R., Jacobs, M., Gallagher, L.A., Geiser, K., Edwards, S. et al. (2013). *Global Chemical Outlook*, UNEP
- Maurer, M., Escher, B. I., Richle, P., Schaffner, C., & Alder, A. C., 2007, Elimination of β -blockers in sewage treatment plants. *Water research*, 41(7), 1614-1622.
- Mendoza, A., Aceña, J., Pérez, S., De Alda, M. L., Barceló, D., Gil, A., & Valcárcel, Y., 2015, Pharmaceuticals and iodinated contrast media in a hospital wastewater: a case study to analyse their presence and characterise their environmental risk and hazard. *Environmental research*, 140, 225-241.
- Menéndez-Díaz, J. A., & Martín-Gullón, I., 2006, Types of carbon adsorbents and their production. In *Interface science and technology* (Vol. 7, pp. 1-47). Elsevier.
- Meng, L. W., Li, X. K., Wang, K., Ma, K. L., & Zhang, J., 2015, Influence of the amoxicillin concentration on organics removal and microbial community structure in an anaerobic EGSB reactor treating with antibiotic wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 274, 94-101.
- Meo, M. I., Haydar, S., Nadeem, O., Hussain, G., & Rashid, H., 2014, Characterization of hospital wastewater, risk waste generation and management practices in Lahore. *Proceedings of the Pakistan Academy of Sciences*, 51(4), 317-329.
- Metcalf & Eddy. (2000 ve 2004). *Wastewater Treatment, Disposal and Reuse*, Mc Graw Hill Publishing.
- Miege, C., Choubert, J. M., Ribeiro, L., Eusèbe, M., & Coquery, M., 2009, Fate of pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment plants—conception of a database and first results. *Environmental Pollution*, 157(5), 1721-1726.
- Ministry Of Environment And Forests (MoEF), Bio-Medical Waste Management Rules, 2016, Vol. 1, 2016, pp. 1_37.
- Mir-Tutusaus, J. A., Parladé, E., Llorca, M., Villagrasa, M., Barceló, D., Rodríguez-Mozaz, S., Sarrà, M., 2017, Pharmaceuticals removal and microbial community assessment in a continuous fungal treatment of non-sterile real hospital wastewater after a coagulation-flocculation pretreatment. *Water research*, 116, 65-75.

- Mitchell, S. M., Ullman, J. L., Teel, A. L., Watts, R. J., & Frear, C., 2013, The effects of the antibiotics ampicillin, florfenicol, sulfamethazine, and tylosin on biogas production and their degradation efficiency during anaerobic digestion. *Bioresource technology*, 149, 244-252.
- Mohapatra, D. P., Brar, S. K., Tyagi, R. D., Picard, P., Surampalli, R. Y., 2014, Analysis and advanced oxidation treatment of a persistent pharmaceutical compound in wastewater and wastewater sludge-carbamazepine. *Science of the Total Environment*, 470, 58-75.
- Monsalvo, V. M., McDonald, J. A., Khan, S. J., & Le-Clech, P., 2014, Removal of trace organics by anaerobic membrane bioreactors. *Water research*, 49, 103-112.
- Morabet, R. E., Khan, R. A., Mallick, J., Khan, N. A., Ahmed, S., Dhingra, A., Khan, A. R., Alsubih, M., Alqadhi, S., Bindajam, A., 2020, Comparative study of submerged membrane bioreactor and extended aeration process coupled with tubesettler for hospital wastewater treatment. *Alexandria Engineering Journal*. 59, 4633-4641.
- Morosini, M. I., 2017, The endless increase of antibiotic resistance in Enterobacteriaceae and the activity of new compounds to face the challenge. *Enfermedades Infecciosas y Microbiologia Clinica*, 35(8), 477-479.
- Mubedi, J.I., Devarajan, N., Faucheur, S. Le, Mputu, J.K., Atibu, E.K., Sivalingam, P., Prabakar, K., Mpiana, P.T., Wildi, W., Pote, J., 2013, Effects of untreated hospital effluents on the accumulation of toxic metals in sediments of receiving system under tropical conditions: case of South India and Democratic Republic of Congo. *Chemosphere*, 93(6), 1070-1076.
- Muela, A., Orruno, M., Alonso, M.L., Pazos, M., Arana, I., Alonso, R.M., Jimenez, R.M., Garaizabal, I., Maguregui, M.I., Barcina, I., 2011, Microbiological parameters as an additional tool to improve wastewater treatment plant monitoring. *Ecological Indicators*, 11(2), 431-437.
- Mulkerrins, D. D. A. C. E., Dobson, A. D. W., & Colleran, E., 2004, Parameters affecting biological phosphate removal from wastewaters. *Environment international*, 30(2), 249-259.
- Mutamim, N. S. A., Noor, Z. Z., Hassan, M. A. A., & Olsson, G., 2012, Application of membrane bioreactor technology in treating high strength industrial wastewater: a performance review. *Desalination*, 305, 1-11
- Muyzer, G., De Waal, E. C., & Uitterlinden, A., 1993, Profiling of complex microbial populations by denaturing gradient gel electrophoresis analysis of polymerase chain reaction-amplified genes coding for 16S rRNA. *Applied and environmental microbiology*, 59(3), 695-700.
- Nadeem, K., Alliet, M., Plana, Q., Bernier, J., Azimi, S., Rocher, V., & Albasi, C., 2021, Modeling, simulation and control of biological and chemical P-removal processes for membrane bioreactors (MBRs) from lab to full-scale applications: State of the art. *Science of The Total Environment*, 151109.

- Nas, B., Dolu, T., Ateş, H., Argun, E. M., Yel, E., 2017, Treatment alternatives for micropollutant removal in wastewater. *Selçuk Üniversitesi Mühendislik, Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 5(2), 133-143.
- Nassiri Koopaei, N., & Abdollahi, M., 2017, Health risks associated with the pharmaceuticals in wastewater. *DARU Journal of Pharmaceutical sciences*, 25(1), 1-7.
- Negreira N, Lopez de Alda M, Barcelo D., 2013a, On-line solid phase extraction-liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the determination of 17 cytostatics and metabolites in waste, surface and ground water samples. *Journal of Chromatography A*, 1280:64–74.
- Negreira, N., de Alda, M. L., & Barceló, D., 2014, Cytostatic drugs and metabolites in municipal and hospital wastewaters in Spain: filtration, occurrence, and environmental risk. *Science of the total environment*, 497, 68-77.
- Neyestani, M., Dickenson, E., McLain, J., Robleto, E., Rock, C., & Gerrity, D., 2017, Impacts of solids retention time on trace organic compound attenuation and bacterial resistance to trimethoprim and sulfamethoxazole. *Chemosphere*, 182, 149-158.
- Nguyen, L.N., Hai, F.I., Kang, J., Nghiem, L.D., Price, W.E., Guo, W., Ngo, H.H., Tung, K.L., 2013, Comparison between sequential and simultaneous application of activated carbon with membrane bioreactor for trace organic contaminant removal, *Bioresource Technology*, 130:412-417.
- Nguyen, L. N., Hai, F. I., Nghiem, L. D., Kang, J., Price, W. E., Park, C., & Yamamoto, K., 2014, Enhancement of removal of trace organic contaminants by powdered activated carbon dosing into membrane bioreactors. *Journal of the Taiwan institute of chemical engineers*, 45(2), 571-578.
- Nguyen, T. T., Bui, X. T., Luu, V. P., Nguyen, P. D., Guo, W., & Ngo, H. H., 2017, Removal of antibiotics in sponge membrane bioreactors treating hospital wastewater: Comparison between hollow fiber and flat sheet membrane systems. *Bioresource technology*, 240, 42-49.
- Nielsen, U., Hastrup, C., Klausen, M. M., Pedersen, B. M., Kristensen, G. H., Jansen, J. L. C., Tuerk, J., 2013, Removal of APIs and bacteria from hospital wastewater by MBR plus O₃, O₃+ H₂O₂, PAC or ClO₂. *Water Science and Technology*, 67(4), 854-862.
- Nikaido, H., 1993, Transport across the bacterial outer membrane. *Journal of bioenergetics and biomembranes*, 25(6), 581-589.
- Nikolai, L. N., McClure, E. L., MacLeod, S. L., & Wong, C. S., 2006, Stereoisomer quantification of the β -blocker drugs atenolol, metoprolol, and propranolol in wastewaters by chiral high-performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1131(1-2), 103-109.
- NSPRC (National Standard of the People's Republic of China), Integrated Wastewater Discharge Standard GB, 1998, pp. 8978_8988.

- Nussbaumer, S., Bonnabry, P., Veuthey, J. L., & Fleury-Souverain, S., 2011, Analysis of anticancer drugs: a review. *Talanta*, 85(5), 2265-2289.
- Oberoi, A. S., Jia, Y., Zhang, H., Khanal, S. K., & Lu, H., 2019, Insights into the fate and removal of antibiotics in engineered biological treatment systems: a critical review. *Environmental Science & Technology*, 53(13), 7234-7264.
- Ockene, I. S., Chiriboga, D. E., Stanek III, E. J., Harmatz, M. G., Nicolosi, R., Saperia, G., Well, A.D., Freedson, P., Merriam, P.A., Reed, G., Ma, Y.S., Matthews, C.E., & Hebert, J. R., 2004, Seasonal variation in serum cholesterol levels: treatment implications and possible mechanisms. *Archives of internal medicine*, 164(8), 863-870.
- Odabaşı, Ü. S., Altın, H. S., Büyükgüngör, H., 2020, Sucul Ortamdaki Bazı Mikrokirleticilerin Oluşumu, Durumu Ve İleri Oksidasyon Prosesleri İle Giderilmesi. Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 9(1): 57-71.
- OECD, 2013. Health at a Glance 2013. OECD Publishing
- Oh, L., 1951, Rosebrough NJ, Farr AL, Randall RJ. Protein measurement with the Folin phenol reagent. *J Biol chem*, 193(1), 265-275.
- Oliveira, T. S., Murphy, M., Mendola, N., Wong, V., Carlson, D., & Waring, L., 2015, Characterization of pharmaceuticals and personal care products in hospital effluent and waste water influent/effluent by direct-injection LC-MS-MS. *Science of the total environment*, 518, 459-478.
- Onnis-Hayden, A., Majed, N., Schramm, A., & Gu, A. Z., 2011, Process optimization by decoupled control of key microbial populations: distribution of activity and abundance of polyphosphate-accumulating organisms and nitrifying populations in a full-scale IFAS-EBPR plant. *Water research*, 45(13), 3845-3854.
- Orshansky, F., & Narkis, N., 1997, Characteristics of organics removal by PACT simultaneous adsorption and biodegradation. *Water Research*, 31(3), 391-398.
- Ottmar, K. J., Colosi, L. M., & Smith, J. A., 2012, Fate and transport of atorvastatin and simvastatin drugs during conventional wastewater treatment. *Chemosphere*, 88(10), 1184-1189.
- Ouarda, Y., Tiwari, B., Azaïs, A., Vaudreuil, M. A., Ndiaye, S. D., Drogui, P., Tyagi, R. D., Sauve, S., Desrosiers, M., Buelna, G., Dube, R., 2018, Synthetic hospital wastewater treatment by coupling submerged membrane bioreactor and electrochemical advanced oxidation process: Kinetic study and toxicity assessment. *Chemosphere*, 193, 160-169.
- Ouarda, Y., Bouchard, F., Azaïs, A., Vaudreuil, M. A., Drogui, P., Tyagi, R. D., Sauvé, S., Buelna, G., Dubé, R., 2019, Electrochemical treatment of real hospital wastewaters and monitoring of pharmaceutical residues by using surrogate models. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(5), 103332.
- Özcan. Ö., Kayseri Organize Sanayi Bölgesi Atıksularında Mikrokirleticilerin Pilot Ölçekli Membran Biyoreaktör ve Ters Ozmoz Sistemleri ile Arıtılabilirliğinin İncelenmesi, 2017, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi.

- Özkan, O., Uyanık, İ., Rençber, M. M., Oğuz, M., Şahin, U., & Koyuncu, İ., 2017, Organize sanayi bölgesi atıksularının membran biyoreaktörlerle arıtılması: KOSB için ilk sonuçlar. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 23(9), 1059-1063.
- Parco, V., Du Toit, G., Wentzel, M., & Ekama, G., 2007, Biological nutrient removal in membrane bioreactors: denitrification and phosphorus removal kinetics. *Water Science and Technology*, 56(6), 125-134.
- Parida, V. K., Sikarwar, D., Majumder, A., & Gupta, A. K., 2022, An assessment of hospital wastewater and biomedical waste generation, existing legislations, risk assessment, treatment processes, and scenario during COVID-19. *Journal of environmental management*, 114609.
- Park, J., Yamashita, N., Wu, G., & Tanaka, H., 2017b, Removal of pharmaceuticals and personal care products by ammonia oxidizing bacteria acclimated in a membrane bioreactor: contributions of cometabolism and endogenous respiration. *Science of the Total Environment*, 605, 18-25.
- Parnis, J. M., & Mackay, D., 2020, *Multimedia environmental models: the fugacity approach*. CRC press.
- Pathak, N., Tran, V. H., Merenda, A., Johir, M. A. H., Phuntsho, S., & Shon, H., 2020, Removal of organic micro-pollutants by conventional membrane bioreactors and high-retention membrane bioreactors. *Applied Sciences*, 10(8), 2969.
- Pauwels, B., & Verstraete, W., 2006, The treatment of hospital wastewater: an appraisal. *Journal of water and health*, 4(4), 405-416.
- Pauwels, B., Noppe, H., De Brabander, H., & Verstraete, W., 2008, Comparison of steroid hormone concentrations in domestic and hospital wastewater treatment plants. *Journal of Environmental Engineering e ASCE*, 134(11).
- Paxeus, N., 2004, Removal of selected non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs), gemfibrozil, carbamazepine, b-blockers, trimethoprim and triclosan in conventional wastewater treatment plants in five EU countries and their discharge to the aquatic environment. *Water science and technology*, 50(5), 253-260.
- Pérez, S., & Barceló, D., 2007, Fate and occurrence of X-ray contrast media in the environment. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 387(4), 1235-1246.
- Perini, J. A. L., Tonetti, A. L., Vidal, C., Montagner, C. C., & Nogueira, R. F. P., 2018, Simultaneous degradation of ciprofloxacin, amoxicillin, sulfathiazole and sulfamethazine, and disinfection of hospital effluent after biological treatment via photo-Fenton process under ultraviolet germicidal irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 224, 761-771.
- Perrodin, Y., Bazin, C., Bony, S., Devaux, A., Bertrand-Krajewski, J.L., Cren-Olivé, C., 2013, A priori assessment of ecotoxicological risks linked to building a hospital. *Chemosphere*, 90, 1037–1046.

- Perrodin, Y., Bazin, C., Orias, F., Wigh, A., Bastide, T., Berlioz-Barbier, A., ... & Wiest, L., 2016, A posteriori assessment of ecotoxicological risks linked to building a hospital. *Chemosphere*, 144, 440-445.
- Petrovic, M., Solé, M., López D. A., M. J., & Barceló, D., 2002, Endocrine disruptors in sewage treatment plants, receiving river waters, and sediments: integration of chemical analysis and biological effects on feral carp. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, 21(10), 2146-2156.
- Phan, H. V., Hai, F. I., Kang, J., Dam, H. K., Zhang, R., Price, W. E. & Nghiem, L. D., 2014, Simultaneous nitrification/denitrification and trace organic contaminant (TrOC) removal by an anoxic-aerobic membrane bioreactor (MBR). *Bioresource technology*, 165, 96-104.
- Phan, H. V., Hai, F. I., McDonald, J. A., Khan, S. J., Zhang, R., Price, W. E., ... & Nghiem, L. D., 2015, Nutrient and trace organic contaminant removal from wastewater of a resort town: Comparison between a pilot and a full scale membrane bioreactor. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 102, 40-48.
- Phan, H. V., Hai, F. I., Zhang, R., Kang, J., Price, W. E., & Nghiem, L. D., 2016, Bacterial community dynamics in an anoxic-aerobic membrane bioreactor-impact on nutrient and trace organic contaminant removal. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 109, 61-72.
- PILLS Project, <http://www.pills-project.eu/>, 10 Mayıs 2014. YEŞİL RENKLİ YDI BULUNAMADI KIRMIZI YAPTIM.
- Pollice, A., Giordano, C., Laera, G., Saturno, D., & Mininni, G., 2007, Physical characteristics of the sludge in a complete retention membrane bioreactor. *Water Research*, 41(8), 1832-1840.
- Pollice, A., Laera, G., Giordano, C., Saturno, D., Mininni, G., & Masi, S., 2007, Biomass dewaterability, filterability and settleability in a membrane bioreactor operated with different sludge ages. *Water Practice and Technology*, 2(1).
- Prasertkulsak, S., Chiemchaisri, C., Chiemchaisri, W., & Yamamoto, K., 2019, Removals of pharmaceutical compounds at different sludge particle size fractions in membrane bioreactors operated under different solid retention times. *Journal of hazardous materials*, 368, 124-132.
- Prasertkulsak, S., Chiemchaisri, C., Chiemchaisri, W., Itonaga, T., & Yamamoto, K., 2016. Removals of pharmaceutical compounds from hospital wastewater in membrane bioreactor operated under short hydraulic retention time. *Chemosphere*, 150, 624-631.
- Priac, A., Morin-Crini, N., Druart, C., Gavoille, S., Bradu, C., Lagarrigue, C., Winterton, P., Crini, G., 2017, Alkylphenol and alkylphenol polyethoxylates in water and wastewater: a review of options for their elimination. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S3749-S3773.

- Qin, J. J., Oo, M. H., Tao, G., & Kekre, K. A., 2007, Feasibility study on petrochemical wastewater treatment and reuse using submerged MBR. *Journal of Membrane Science*, 293(1-2), 161-166.
- Quintana, J. B., Weiss, S., & Reemtsma, T., 2005, Pathways and metabolites of microbial degradation of selected acidic pharmaceutical and their occurrence in municipal wastewater treated by a membrane bioreactor. *Water research*, 39(12), 2654-2664.
- R. Marfil-vega, 2017, Hospital wastewater practices and constituents of emerging concern in water, in Emerging Contaminants Summit.
- Radjenovic, J., Petrovic, M., & Barceló, D., 2007, Analysis of pharmaceuticals in wastewater and removal using a membrane bioreactor. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 387(4), 1365-1377.
- Radjenović, J., Petrović, M., & Barceló, D., 2009, Fate and distribution of pharmaceuticals in wastewater and sewage sludge of the conventional activated sludge (CAS) and advanced membrane bioreactor (MBR) treatment. *Water research*, 43(3), 831-841.
- Ram, S. K., Panidepu, H., Cheernam, V., & Tyagi, R. D., 2020, Pharmaceutical metabolites and their by-products in hospital wastewater. In *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering* (pp. 43-78). Elsevier.
- Rasheed, T., Bilal, M., Nabeel, F., Adeel, M., & Iqbal, H. M., 2019, Environmentally-related contaminants of high concern: potential sources and analytical modalities for detection, quantification, and treatment. *Environment international*, 122, 52-66.
- Redeker, M., Wick, A., Meermann, B., & Ternes, T. A., 2018, Anaerobic transformation of the iodinated X-ray contrast medium iopromide, its aerobic transformation products, and transfer to further iodinated X-ray contrast media. *Environmental science & technology*, 52(15), 8309-8320.
- Reh, R., Licha, T., Geyer, T., Nödler, K., & Sauter, M., 2013, Occurrence and spatial distribution of organic micro-pollutants in a complex hydrogeological karst system during low flow and high flow periods, results of a two-year study. *Science of the Total Environment*, 443, 438-445.
- Reh, R., Hillebrand, O., Geyer, T., Nödler, K., Licha, T., & Sauter, M., 2014, Charakterisierung zweier Karstsysteme mithilfe organischer Spurenstoffe. *Grundwasser*, 19(4), 251-262.
- Reh, R., Licha, T., Nödler, K., Geyer, T., & Sauter, M., 2015, Evaluation and application of organic micro-pollutants (OMPs) as indicators in karst system characterization. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(6), 4631-4643.
- Reja, V., Kwok, A., Stone, G., Yang, L., Missel, A., Menzel, C., & Bassam, B., 2010, ScreenClust: Advanced statistical software for supervised and unsupervised high resolution melting (HRM) analysis. *Methods*, 50(4), S10-S14.
- Remy, M., Potier, V., Temmink, H., & Rulkens, W., 2010, Why low powdered activated carbon addition reduces membrane fouling in MBRs. *Water Research*, 44(3), 861-867.

- Remy, M., Van der Marel, P., Zwijnenburg, A., Rulkens, W., & Temmink, H., 2009, Low dose powdered activated carbon addition at high sludge retention times to reduce fouling in membrane bioreactors. *Water research*, 43(2), 345-350.
- Ren, X., Wang, Q., Chen, H., Dai, X., & He, Q., 2022, Removal effect and mechanism of typical pharmaceuticals and personal care products by AAO-MBR and UV/Chlorine in black water. *Journal of Cleaner Production*, 346, 131104.
- Rezaei, J., Bouteh, E., Torabian, A., & Ghulami, H., 2020, Evaluation of membrane bioreactor-hollow fiber (MBR-HF) pilot performance in the treatment of wastewater facing with different concentrations of amoxicillin (AMX) as shock loads. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(4), 103944.
- Ribes, J., Cleries, R., Buxo, M., Ameijide, A., Valls, J., & Gispert, R., 2008, Predictions of cancer incidence and mortality in Catalonia to 2015 by means of Bayesian models. *Medicina Clinica*, 131, 32-41.
- Roberts, J., Kumar, A., Du, J., Hepplewhite, C., Ellis, D. J., Christy, A. G., & Beavis, S. G., 2016, Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in Australia's largest inland sewage treatment plant, and its contribution to a major Australian river during high and low flow. *Science of the total environment*, 541, 1625-1637.
- Rodriguez-Mozaz, S., Lucas, D., & Barceló, D., 2017, Full-scale plants for dedicated treatment of hospital effluents. *Hospital Wastewaters*, 189-208.
- Rodriguez-Mozaz, S., Vaz-Moreira, I., Della Giustina, S. V., Llorca, M., Barceló, D., Schubert, S., Manaia, C. M., 2020, Antibiotic residues in final effluents of European wastewater treatment plants and their impact on the aquatic environment. *Environment international*, 140, 105733.
- Rodriguez-Narvaez, O. M., Peralta-Hernandez, J. M., Goonetilleke, A., & Bandala, E. R., 2017, Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review. *Chemical Engineering Journal*, 323, 361-380.
- Rosenberger, S., Laabs, C., Lesjean, B., Gnirss, R., Amy, G., Jekel, M., & Schrotter, J. C., 2006, Impact of colloidal and soluble organic material on membrane performance in membrane bioreactors for municipal wastewater treatment. *Water research*, 40(4), 710-720.
- Rudraswamy, S., Sampath, N., Doggalli, N., & Rudraswamy, D. S., 2013, Global scenario of hospital waste management. *International Journal of Environmental Biology*, 3(3), 143-146.
- [Ruiz, L., Dominguez, M.A., Ruiz, N. ve Vinas, M., 2004, "Relationship Between Clinical And Environmental Isolates Of Pseudomonas Aeruginosa In A Hospital Setting", Arch. Med. Res., 35:251-257.](#)
- Ryu, J., Oh, J., Snyder, S. A., & Yoon, Y., 2014, Determination of micropollutants in combined sewer overflows and their removal in a wastewater treatment plant (Seoul, South Korea). *Environmental monitoring and assessment*, 186(5), 3239-3251.

- Sabri, N. A., Van Holst, S., Schmitt, H., Van der Zaan, B. M., Gerritsen, H. W., Rijnaarts, H. H. M., & Langenhoff, A. A. M., 2020, Fate of antibiotics and antibiotic resistance genes during conventional and additional treatment technologies in wastewater treatment plants. *Science of the Total Environment*, 741, 140199.
- Samsunlu, A., 2015, Atıksu arıtımında şişkin çamur (kabarma) sorunu ve mikrobiyoloji. *Su ve Çevre Teknolojileri*, 87, 30-32.
- Sanchez Huerta, C., 2016, *Removal and Degradation Pathways of Sulfamethoxazole Present in Synthetic Municipal Wastewater via an Anaerobic Membrane Bioreactor* (Doctoral dissertation).
- Santos, L. H., Gros, M., Rodriguez-Mozaz, S., Delerue-Matos, C., Pena, A., Barceló, D., & Montenegro, M. C. B. 2013, Contribution of hospital effluents to the load of pharmaceuticals in urban wastewaters: identification of ecologically relevant pharmaceuticals. *Science of the Total Environment*, 461, 302-316.
- Sarra, M., & Caminal, G., 2016, Continuous treatment of non-sterile hospital wastewater by *Trametes versicolor*: how to increase fungal viability by means of operational strategies and pretreatments. *Journal of hazardous materials*, 318, 561-570.
- Satyawali, Y., & Balakrishnan, M., 2009, Effect of PAC addition on sludge properties in an MBR treating high strength wastewater. *Water Research*, 43(6), 1577-1588.
- Scheytt, T., Mersmann, P., Lindstädt, R., & Heberer, T., 2005, Determination of sorption coefficients of pharmaceutically active substances carbamazepine, diclofenac, and ibuprofen, in sandy sediments. *Chemosphere*, 60(2), 245-253.
- Schlüsener, M. P., Hardenbicker, P., Nilson, E., Schulz, M., Viergutz, C., & Ternes, T. A., 2015, Occurrence of venlafaxine, other antidepressants and selected metabolites in the Rhine catchment in the face of climate change. *Environmental Pollution*, 196, 247-256.
- Schoutteten, K., 2012, *Adsorption of Pharmaceuticals on Activated Carbon, Measurements, Mechanisms, and Modelling* (Doctoral dissertation, Master's thesis, Universiteit Gent).
- Schulz, M., Löffler, D., Wagner, M., & Ternes, T. A., 2008, Transformation of the X-ray contrast medium iopromide in soil and biological wastewater treatment. *Environmental science & technology*, 42(19), 7207-7217.
- Schwartz, T., Kohnen, W., Jansen, B., & Obst, U., 2003, Detection of antibiotic-resistant bacteria and their resistance genes in wastewater, surface water, and drinking water biofilms. *FEMS microbiology ecology*, 43(3), 325-335.
- Seira, J., Sablayrolles, C., Montréjaud-Vignoles, M., Albasi, C., & Joannis-Cassan, C., 2016, Elimination of an anticancer drug (cyclophosphamide) by a membrane bioreactor: Comprehensive study of mechanisms. *Biochemical Engineering Journal*, 114, 155-163.
- Sengar, A., & Vijayanandan, A., 2021, Comprehensive review on iodinated X-ray contrast media: Complete fate, occurrence, and formation of disinfection byproducts. *Science of The Total Environment*, 769, 144846.

- Serrano, D., Suárez, S., Lema, J. M., & Omil, F., 2011, Removal of persistent pharmaceutical micropollutants from sewage by addition of PAC in a sequential membrane bioreactor. *Water Research*, 45(16), 5323-5333.
- Sharma, P., Mathur, N., Singh, A., Sogani, M., Bhatnagar, P., Atri, R., & Pareek, S., 2015, Monitoring hospital wastewaters for their probable genotoxicity and mutagenicity. *Environmental monitoring and assessment*, 187(1), 1-9.
- Shi, X., Leong, K. Y., & Ng, H. Y., 2017, Anaerobic treatment of pharmaceutical wastewater: a critical review. *Bioresource Technology*, 245, 1238-1244.
- Sillanpää, M., Ncibi, M. C., Matilainen, A., & Vepsäläinen, M., 2018, Removal of natural organic matter in drinking water treatment by coagulation: A comprehensive review. *Chemosphere*, 190, 54-71.
- Sim, W. J., Lee, J. W., Lee, E. S., Shin, S. K., Hwang, S. R., & Oh, J. E., 2011, Occurrence and distribution of pharmaceuticals in wastewater from households, livestock farms, hospitals and pharmaceutical manufactures. *Chemosphere*, 82(2), 179-186.
- Sima, L., Amador, J., Da Silva, A.K., Miller, S.M., Morse, A.N., Pellegrin, M.-L., Rock, C., Wells, M.J.M., 2014, Emerging pollutants—part I: occurrence, fate and transport. *Water Environment Research*, 86(10), 1994-2035.
- Sipma, J., Osuna, B., Collado, N., Monclús, H., Ferrero, G., Comas, J., & Rodriguez-Roda, I., 2010, Comparison of removal of pharmaceuticals in MBR and activated sludge systems. *Desalination*, 250(2), 653-659.
- Skouteris, G., Saroj, D., Melidis, P., Hai, F. I., & Ouki, S., 2015, The effect of activated carbon addition on membrane bioreactor processes for wastewater treatment and reclamation—a critical review. *Bioresource technology*, 185, 399-410.
- Snyder, S. A., 2008, Occurrence, treatment, and toxicological relevance of EDCs and pharmaceuticals in water. *Ozone: Science and Engineering*, 30(1), 65-69.
- Snyder, S. A., Adham, S., Redding, A. M., Cannon, F. S., DeCarolis, J., Oppenheimer, J., Yoon, Y., 2007, Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. *Desalination*, 202(1-3), 156-181.
- Solis-Casados, D. A., Escobar-Alarcón, L. U. I. S., Natividad, R., & Romero, R., 2018, Advanced Oxidation Processes II: Removal of pharmaceuticals by photocatalysis. *Ecopharmacovigilance*, 143-155.
- Son, D. J., Kim, C. S., Park, J. W., Lee, S. H., Chung, H. M., & Jeong, D. H., 2021, Spatial variation of pharmaceuticals in the unit processes of full-scale municipal wastewater treatment plants in Korea. *Journal of Environmental Management*, 286, 112150.
- Song, W., Huang, M., Rumbelha, W., & Li, H., 2007, Determination of amprolium, carbadox, monensin, and tylosin in surface water by liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry: An International Journal Devoted to the Rapid Dissemination of Up-to-the-Minute Research in Mass Spectrometry*, 21(12), 1944-1950.

- Sostar-Turk, S., Petrini, I., Simoni, M., 2005, Laundry wastewater treatment using coagulation and membrane filtration. *Resources, Conservation and Recycling*, 44 (2), 185-196.
- Sponza, D. T., & Demirden, P., 2007, Treatability of sulfamerazine in sequential upflow anaerobic sludge blanket reactor (UASB)/completely stirred tank reactor (CSTR) processes. *Separation and Purification Technology*, 56(1), 108-117.
- Steger-Hartmann, T., Kümmerer, K., & Schecker, J., 1996, Trace analysis of the antineoplastics ifosfamide and cyclophosphamide in sewage water by twostep solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 726(1-2), 179-184.
- Steger-Hartmann, T., Länge, R., & Schweinfurth, H., 1999, Environmental risk assessment for the widely used iodinated X-ray contrast agent iopromide (Ultravist). *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 42(3), 274-281.
- Stott, P. W., Williams, A. C., & Barry, B. W., 1998, Transdermal delivery from eutectic systems: enhanced permeation of a model drug, ibuprofen. *Journal of controlled release*, 50(1-3), 297-308.
- Struk-Sokołowska, J., Kotowska, U., Piekutin, J., Laskowski, P., & Mielcarek, A., 2022, Analysis of 1H-benzotriazole removal efficiency from wastewater in individual process phases of a sequencing batch reactor SBR. *Water Resources and Industry*, 28, 100182.
- Suarez, S., Lema, J. M., & Omil, F., 2009, Pre-treatment of hospital wastewater by coagulation–flocculation and flotation. *Bioresource technology*, 100(7), 2138-2146.
- Suarez, S., Lema, J. M., & Omil, F., 2010, Removal of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) under nitrifying and denitrifying conditions. *Water research*, 44(10), 3214-3224.
- Suárez, S., Reif, R., Lema, J. M., & Omil, F., 2012, Mass balance of pharmaceutical and personal care products in a pilot-scale single-sludge system: influence of T, SRT and recirculation ratio. *Chemosphere*, 89(2), 164-171.
- Subedi, B., & Kannan, K., 2015, Occurrence and fate of select psychoactive pharmaceuticals and antihypertensives in two wastewater treatment plants in New York State, USA. *Science of the Total Environment*, 514, 273-280.
- Şiltu, E., 2015, *Su Ortamında Bulunabilecek Tehlikeli Maddelerin Önceliklendirilmesi Açısından Türkiye’de Uygulanabilecek Metodolojinin Belirlenmesi*. Uzmanlık Tezi, T.C. Orman ve Su İşleri Bakanlığı.
- T.S. Oliveira, 2018, Environmental contamination from health-care facilities. *Healty Care and Environmental Contamination*, 7–19.
- Tadkaew, N., Hai, F. I., McDonald, J. A., Khan, S. J., & Nghiem, L. D., 2011, Removal of trace organics by MBR treatment: the role of molecular properties. *Water research*, 45(8), 2439-2451.

- Tahar, A., Tiedeken, E. J., Clifford, E., Cummins, E., & Rowan, N., 2017, Development of a semi-quantitative risk assessment model for evaluating environmental threat posed by the three first EU watch-list pharmaceuticals to urban wastewater treatment plants: An Irish case study. *Science of The Total Environment*, 603, 627-638.
- Tambosi, J. L., de Sena, R. F., Favier, M., Gebhardt, W., José, H. J., Schröder, H. F., & Moreira, R. D. F. P. M., 2010, Removal of pharmaceutical compounds in membrane bioreactors (MBR) applying submerged membranes. *Desalination*, 261(1-2), 148-156.
- Tarrass, F., Benjelloun, M., & Benjelloun, O., 2008, Recycling wastewater after hemodialysis: an environmental analysis for alternative water sources in arid regions. *American Journal of Kidney Diseases*, 52(1), 154-158.
- Tchobanoglous, G., Burton, F.L., Stensel, H.D., 2002. Wastewater Engineering: Treatment and Reuse, International edition4, pp. 361–411 ISBN13 9780070418783.
- Ternes, T. A., 1998, Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water research*, 32(11), 3245-3260.
- Ternes, T. A., & Hirsch, R., 2000, Occurrence and behavior of X-ray contrast media in sewage facilities and the aquatic environment. *Environmental science & technology*, 34(13), 2741-2748.
- Ternes, T.A., Meisenheimer, M., McDowell, D., Sacher, F., Brauch, H.J., Haist-Gulde, B., Preuss, G., Wilme, U., Zulei-Seibert, N., 2002, Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment, *Environmental science & technology*, 36(17), 3855-3863.
- Ternes, T. A., Herrmann, N., Bonerz, M., Knacker, T., Siegrist, H., & Joss, A., 2004, A rapid method to measure the solid–water distribution coefficient (K_d) for pharmaceuticals and musk fragrances in sewage sludge. *Water research*, 38(19), 4075-4084.
- Ternes, T. A., Bonerz, M., Herrmann, N., Löffler, D., Keller, E., Lacida, B. B., & Alder, A. C., 2005, Determination of pharmaceuticals, iodinated contrast media and musk fragrances in sludge by LC tandem MS and GC/MS. *Journal of Chromatography A*, 1067(1-2), 213-223.
- Ternes, T. A., Bonerz, M., Herrmann, N., Teiser, B., & Andersen, H. R., 2007, Irrigation of treated wastewater in Braunschweig, Germany: an option to remove pharmaceuticals and musk fragrances. *Chemosphere*, 66(5), 894-904.
- Thiebault, T., Boussafir, M., & Le Milbeau, C., 2017, Occurrence and removal efficiency of pharmaceuticals in an urban wastewater treatment plant: mass balance, fate and consumption assessment. *Journal of environmental chemical engineering*, 5(3), 2894-2902.
- Tijani, J. O., Fatoba, O. O., & Petrik, L., 2013, A review of pharmaceuticals and endocrine-disrupting compounds: sources, effects, removal, and detections. *Water, Air, & Soil Pollution*, 224(11), 1-29.

- Tiwari, B., Sellamuthu, B., Piché-Choquette, S., Drogui, P., Tyagi, R. D., Vaudreuil, M. A., ... & Dubé, R., 2019, The bacterial community structure of submerged membrane bioreactor treating synthetic hospital wastewater. *Bioresource technology*, 286, 121362.
- Tiwari, B., Sellamuthu, B., Piché-Choquette, S., Drogui, P., Tyagi, R. D., Vaudreuil, M. A., ... & Dubé, R., 2021, Acclimatization of microbial community of submerged membrane bioreactor treating hospital wastewater. *Bioresource technology*, 319, 124223.
- Tolouei, S., Burnet, J. B., Autixier, L., Taghipour, M., Bonsteel, J., Duy, S. V., Sauve, S., Prevost M., Dorner, S., 2019, Temporal variability of parasites, bacterial indicators, and wastewater micropollutants in a water resource recovery facility under various weather conditions. *Water research*, 148, 446-458.
- Top, S. ve Bilgili, M.S., 2012, Hastane Atıksularının Özellikleri ve Yönetimi, 1.Ulusal Sağlık Kuruluşları Çevre Yönetimi Sempozyumu.
- Top, S. Bilgili, M.S. Hastane Atıksularının Fizikokimyasal ve Mikrobiyolojik Özellikleri, in: Y. Bağdatlı (Ed.), II. Ulusal Sağlık Kuruluşları Çevre Yönetimi Sempozyumu 22–23 Mayıs 2014, İstanbul, 2014, 175-180.
- Top, S., 2016. Hastane atıksularının karakterizasyonu ve arıtım alternatiflerinin incelenmesi. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, *Doktora Tezi*, 281s, İstanbul.
- Topal, M., Şenel, G. U., Topal, E. I. A., & Erdal, Ö. B. E. K., 2015, Antibiyotikler ve kullanım alanları. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fen Bilimleri Dergisi*, 31(3), 121-127.
- Toprak, H., Aktif Çamur Sürecinin Tasarımı, <https://www.google.com.tr/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&cad=rja&uact=8&ved=0ahUKEwjucTrnOLLAhWCsxQKHQQcDmgQFggaMAA&url=http%3A%2F%2Fweb.deu.edu.tr%2Ffatiksu%2Ffana58%2Faktifkurs.doc&usq=AFQjCNE7ly5nH4RsMlQ3AW4OmcBGtVujyQ>, 06 Nisan 2015. [05.10.2022].
- Tran, B. C., Teil, M. J., Blanchard, M., Alliot, F., & Chevreuil, M., 2015, BPA and phthalate fate in a sewage network and an elementary river of France. Influence of hydroclimatic conditions. *Chemosphere*, 119, 43-51.
- Tran, N.H., Gan, J., Nguyen, V.T., Chen, H., You, L., Duarah, A., Zhang, L., Gin, K.Y.H., 2015, Sorption and biodegradation of artificial sweeteners in activated sludge processes. *Bioresource Technology*, 197, 329-338.
- Tran, N. H., Chen, H., Reinhard, M., Mao, F., & Gin, K. Y. H., 2016, Occurrence and removal of multiple classes of antibiotics and antimicrobial agents in biological wastewater treatment processes. *Water Research*, 104, 461-472.
- Tran, N. H., & Gin, K. Y. H., 2017, Occurrence and removal of pharmaceuticals, hormones, personal care products, and endocrine disrupters in a full-scale water reclamation plant. *Science of the Total Environment*, 599, 1503-1516.
- Trawiński, J., & Skibiński, R., 2017, Studies on photodegradation process of psychotropic drugs: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(2), 1152-1199.

- Trinh, T., Van Den Akker, B., Stuetz, R. M., Coleman, H. M., Le-Clech, P., & Khan, S. J., 2012, Removal of trace organic chemical contaminants by a membrane bioreactor. *Water science and technology*, 66(9), 1856-1863.
- Uhrbrand, K., Schultz, A. C., Koivisto, A. J., Nielsen, U., & Madsen, A. M., 2017, Assessment of airborne bacteria and noroviruses in air emission from a new highly-advanced hospital wastewater treatment plant. *Water Research*, 112, 110-119.
- UNDP, Management of Healthcare Wastewater, Glob. Healthc. WASTE Proj., 2013.
- United States Environmental Protection Agency (USEPA), National pollutant discharge elimination system 40 CFR Parts 9, 122, 123, 124, 127, 403, 501, and 503 [EPA_HQ_OECA-70_OECA], Fed. Regist. 80 (2015) 1_96.
- United States Environmental Protection Agency (USEPA), Preliminary Effluent Guidelines Program Plan, U.S. Environ. Prot. Agency 1200, 20460, 2016.
- US EPA, Fact Sheet: Final Third Drinking Water Contaminant Candidate List (CCL3), 2009 (accessed on 15 February 2021), https://www.epa.gov/sites/prod/uction/files/2014-09/documents/fact_sheet_final_third_ccl.pdf.
- USEPA, 2014, Guide for estimating infiltration and inflow.
- USEPA, U., 2010, *Environmental Protection Agency Bisphenol A action plan*. CASRN 80-05-7.
- Van L. J. A., Hogenboom, A. C., van der Kooi, M. M., & de Voogt, P., 2009, Determination of polar 1H-benzotriazoles and benzothiazoles in water by solid-phase extraction and liquid chromatography LTQ FT Orbitrap mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry*, 282(3), 99-107.
- Van S. W., Rensink, J. H., & Rijs, G. B. J., 1993, Biological P-removal: State of the art in the Netherlands. *Water Science and Technology*, 27(5-6), 317-328.
- Varela, A. R., André, S., Nunes, O. C., & Manaia, C. M., 2014, Insights into the relationship between antimicrobial residues and bacterial populations in a hospital-urban wastewater treatment plant system. *Water research*, 54, 327-336.
- Velázquez, Y. F., & Nacheva, P. M., 2017, Biodegradability of fluoxetine, mefenamic acid, and metoprolol using different microbial consortiums. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(7), 6779-6793.
- Vergili, İ., 2006, Sulardan adsorpsiyonla organik madde gideriminin spektral absorpsiyon katsayısı (SAK254) parametresiyle izlenmesi, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Verlicchi, P., Galletti, A., & Masotti, L., 2008, Caratterizzazione e trattabilità di reflui ospedalieri: indagine sperimentale (con sistemi MBR) presso un ospedale dell'area ferrarese. In *Proceedings of Sidisa Conference Florence, Italy*.

- Verlicchi, P., Galletti, A., & Masotti, L., 2010, Management of hospital wastewaters: the case of the effluent of a large hospital situated in a small town. *Water Science and Technology*, 61(10), 2507-2519.
- Verlicchi, P., Al Aukidy, M., Galletti, A., Petrovic, M., & Barceló, D., 2012, Hospital effluent: investigation of the concentrations and distribution of pharmaceuticals and environmental risk assessment. *Science of the total environment*, 430, 109-118.
- Verlicchi, P., Al Aukidy, M., Galletti, A., Petrovic, M., Barceló, D., 2012b. Hospital Effluent: investigation of the concentration and distribution of pharmaceuticals and environmental risk assessment. *Sci. Total Environ.* 430, 109–118.
- Verlicchi, P., Al Aukidy, M., Jelic, A., Petrović, M., & Barceló, D., 2014, Comparison of measured and predicted concentrations of selected pharmaceuticals in wastewater and surface water: a case study of a catchment area in the Po Valley (Italy). *Science of the Total Environment*, 470, 844-854.
- Verlicchi, P., Al Aukidy, M., & Zambello, E., 2015, What have we learned from worldwide experiences on the management and treatment of hospital effluent? -An overview and a discussion on perspectives. *Science of the Total Environment*, 514, 467-491.
- Verlicchi, P., & Zambello, E., 2016, Predicted and measured concentrations of pharmaceuticals in hospital effluents. Examination of the strengths and weaknesses of the two approaches through the analysis of a case study. *Science of the Total Environment*, 565, 82-94.
- Verlicchi, P., 2018, Hospital Wastewaters. *Cham: Springer International Publishing*. 10, 978-3.
- Verliefde, A.R.D., Heijman, S.G.J., Cornelissen, E.R., Amy, G., Van der Bruggen, B., van Dijk, J.C., 2007, Influence of electrostatic interactions on the rejection with NF and assessment of the removal efficiency during NF/GAC treatment of pharmaceutically active compounds in surface water, *Water Research*, 41(15), 3227-3240.
- Vethaak, A. D., Lahr, J., Schrap, S. M., Belfroid, A. C., Rijs, G. B., Gerritsen, A., De, V. P., 2005, An integrated assessment of estrogenic contamination and biological effects in the aquatic environment of The Netherlands. *Chemosphere*, 59(4), 511-524.
- Vieira, Y., Pereira, H. A., Leichtweis, J., Mistura, C. M., Foletto, E. L., Oliveira, L. F., & Dotto, G. L., 2021, Effective treatment of hospital wastewater with high-concentration diclofenac and ibuprofen using a promising technology based on degradation reaction catalyzed by Fe0 under microwave irradiation. *Science of The Total Environment*, 783, 146991.
- Vigan, M., 2011, Agents de vulcanisation et conservateurs de la batterie standard: nouvelles sources d'allergène. *Revue Française d'Allergologie*, 51(3), 310-314.
- Visvanathan, C., Thu, L. N., Jegatheesan, V., & Anotai, J., 2005, Biodegradation of pentachlorophenol in a membrane bioreactor. *Desalination*, 183(1-3), 455-464.

- Vymazal, J., Březinová, T., & Koželuh, M., 2015, Occurrence and removal of estrogens, progesterone and testosterone in three constructed wetlands treating municipal sewage in the Czech Republic. *Science of the Total Environment*, 536, 625-631.
- Wang, J., & Wang, S., 2016, Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from wastewater: a review. *Journal of environmental management*, 182, 620-640.
- Wang, J., Gong, B., Huang, W., Wang, Y., & Zhou, J., 2017, Bacterial community structure in simultaneous nitrification, denitrification and organic matter removal process treating saline mustard tuber wastewater as revealed by 16S rRNA sequencing. *Bioresource technology*, 228, 31-38.
- Wang, K., Zhuang, T., Su, Z., Chi, M., & Wang, H., 2021, Antibiotic residues in wastewaters from sewage treatment plants and pharmaceutical industries: Occurrence, removal and environmental impacts. *Science of the Total Environment*, 788, 147811.
- Wang, S., Ma, X., Liu, Y., Yi, X., Du, G., & Li, J., 2020, Fate of antibiotics, antibiotic-resistant bacteria, and cell-free antibiotic-resistant genes in full-scale membrane bioreactor wastewater treatment plants. *Bioresource technology*, 302, 122825.
- Wang, Y. K., Pan, X. R., Geng, Y. K., & Sheng, G. P., 2015, Simultaneous effective carbon and nitrogen removals and phosphorus recovery in an intermittently aerated membrane bioreactor integrated system. *Scientific reports*, 5(1), 1-9.
- Warner, W., Licha, T., & Nödl, K., 2019, Qualitative and quantitative use of micropollutants as source and process indicators. A review. *Science of the total environment*, 686, 75-89.
- Watkinson, A. J., Murby, E. J., & Costanzo, S. D., 2007, Removal of antibiotics in conventional and advanced wastewater treatment: implications for environmental discharge and wastewater recycling. *Water research*, 41(18), 4164-4176.
- Weiss, S., Jakobs, J., & Reemtsma, T., 2006, Discharge of three benzotriazole corrosion inhibitors with municipal wastewater and improvements by membrane bioreactor treatment and ozonation. *Environmental science & technology*, 40(23), 7193-7199.
- Weiss, S., & Reemtsma, T., 2008, Membrane bioreactors for municipal wastewater treatment—a viable option to reduce the amount of polar pollutants discharged into surface waters?. *Water research*, 42(14), 3837-3847.
- Weissbrodt, D., Kovalova, L., Ort, C., Pazhepurackel, V., Moser, R., Hollender, J., McArdell, C. S., 2009, Mass flows of X-ray contrast media and cytostatics in hospital wastewater. *Environmental science & technology*, 43(13), 4810-4817.
- Wentzel, M. C., Ubisi, M. F., Lakay, M. T., & Ekama, G. A., 2002, Incorporation of inorganic material in anoxic/aerobic-activated sludge system mixed liquor. *Water research*, 36(20), 5074-5082.
- Westerhoff, P., Rodriguez-Hernandez, M., Baker, L., & Sommerfeld, M., 2005, Seasonal occurrence and degradation of 2-methylisoborneol in water supply reservoirs. *Water research*, 39(20), 4899-4912.

- Wick, A., Fink, G., Joss, A., Siegrist, H., & Ternes, T. A., 2009, Fate of beta blockers and psycho-active drugs in conventional wastewater treatment. *Water research*, 43(4), 1060-1074.
- Wiest, L., Chonova, T., Bergé, A., Baudot, R., Bessueille-Barbier, F., Ayouni-Derouiche, L., & Vulliet, E., 2018, Two-year survey of specific hospital wastewater treatment and its impact on pharmaceutical discharges. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(10), 9207-9218.
- Wijekoon, K. C., Hai, F. I., Kang, J., Price, W. E., Guo, W., Ngo, H. H., & Nghiem, L. D., 2013, The fate of pharmaceuticals, steroid hormones, phytoestrogens, UV-filters and pesticides during MBR treatment. *Bioresource technology*, 144, 247-254.
- Williams, M., & Kookana, R. S., 2018, Fate and behavior of environmental contaminants arising from health-care provision. In *Health Care and Environmental Contamination* (pp. 21-40). Elsevier.
- Wisniewski, C. Grasmick, A., 1998, Floc size distribution in a membrane bioreactor and consequences for membrane fouling, in: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Elsevier Science Publisher, 403-411.
- World Health Organisation (DSÖ), 2013, Safe management of wastes from health-care activities, DSÖ Library (2) 105_124.
- Wu, M., Xiang, J., Que, C., Chen, F., & Xu, G., 2015, Occurrence and fate of psychiatric pharmaceuticals in the urban water system of Shanghai, China. *Chemosphere*, 138, 486-493.
- Xekoukoulotakis, N. P., Xinidis, N., Chroni, M., Mantzavinos, D., Venieri, D., Hapeshi, E., & Fatta-Kassinos, D., 2010, UV-A/TiO₂ photocatalytic decomposition of erythromycin in water: Factors affecting mineralization and antibiotic activity. *Catalysis Today*, 151(1-2), 29-33.
- Xiaojian, Z., Zhansheng, W., & Xiasheng, G., 1991, Simple combination of biodegradation and carbon adsorption—the mechanism of the biological activated carbon process. *Water research*, 25(2), 165-172.
- Xu, D., Liu, S., Chen, Q., & Ni, J., 2017, Microbial community compositions in different functional zones of Carrousel oxidation ditch system for domestic wastewater treatment. *Amb Express*, 7(1), 1-13.
- Xue, J., Zhang, Y., Liu, Y., & El-Din, M. G., 2016, Treatment of oil sands process-affected water (OSPW) using a membrane bioreactor with a submerged flat-sheet ceramic microfiltration membrane. *Water research*, 88, 1-11.
- Yalimai, G., 2018, *İlaç Aktif Maddelerinin Abiyotik-Biyotik Adsorpsiyon Prosesleriyle Giderimi ve Biyorejenerasyonu*, İstanbul Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü.

- Yamamoto, H., Nakamura, Y., Moriguchi, S., Nakamura, Y., Honda, Y., Tamura, I., Sekizawa, J., 2009, Persistence and partitioning of eight selected pharmaceuticals in the aquatic environment: laboratory photolysis, biodegradation, and sorption experiments. *Water research*, 43(2), 351-362.
- Yan, L., Chen, W., Wang, C., Liu, S., Liu, C., Yu, L., Zheng, Y., Jiang, J., Zhang, Y., Xia, C., Lam, S. S., 2022, Tetracycline removal in granulation: Influence of extracellular polymers substances, structure, and metabolic function of microbial community. *Chemosphere*, 288, 132510.
- Yan, W., Guo, Y., Xiao, Y., Wang, S., Ding, R., Jiang, J., Zhao, F., 2018, The changes of bacterial communities and antibiotic resistance genes in microbial fuel cells during long-term oxytetracycline processing. *Water Research*, 142, 105-114.
- Yan, W., Xiao, Y., Yan, W., Ding, R., Wang, S., & Zhao, F., 2019, The effect of bioelectrochemical systems on antibiotics removal and antibiotic resistance genes: a review. *Chemical Engineering Journal*, 358, 1421-1437.
- Yang, S. F., Lin, C. F., Lin, A. Y. C., & Hong, P. K. A., 2011, Sorption and biodegradation of sulfonamide antibiotics by activated sludge: experimental assessment using batch data obtained under aerobic conditions. *Water research*, 45(11), 3389-3397.
- Yang, W., Paetkau, M., & Cicek, N., 2010, Improving the performance of membrane bioreactors by powdered activated carbon dosing with cost considerations. *Water Science and Technology*, 62(1), 172-179.
- Yao, L., Zhao, J. L., Liu, Y. S., Zhang, Q. Q., Jiang, Y. X., Liu, S., Ying, G. G., 2018, Personal care products in wild fish in two main Chinese rivers: bioaccumulation potential and human health risks. *Science of the Total Environment*, 621, 1093-1102.
- Yarımtepe, C. C., Türen, B., & Oz, N. A., 2019, Hydrogen production from municipal wastewaters via electrohydrolysis process. *Chemosphere*, 231, 168-172.
- Yaşar, A., Doğan, E. C., & Arslan, A., 2013, Hastane atıksularında makro ve mikro kirleticiler ve arıtma seçenekleri. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fen Bilimleri Dergisi*, 29(2), 144-158.
- Yilmaz, G., Kaya, Y., Vergili, I., Gönder, B. Z., Özhan, G., Celik, O. B., Altinkum, M. S., Bagdatli, Y., Boergers, A., Tuerk, J., 2017, Characterization and toxicity of hospital wastewaters in Turkey. *Environmental monitoring and assessment*, 189(2), 1-19.
- Yin, F., Dong, H., Zhang, W., Zhu, Z., & Shang, B., 2018, Antibiotic degradation and microbial community structures during acidification and methanogenesis of swine manure containing chlortetracycline or oxytetracycline. *Bioresource technology*, 250, 247-255.
- Yin, J., Shao, B., Zhang, J., & Li, K., 2010, A preliminary study on the occurrence of cytostatic drugs in hospital effluents in Beijing, China. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 84(1), 39-45.
- Ying, Z., & Ping, G., 2006, Effect of powdered activated carbon dosage on retarding membrane fouling in MBR. *Separation and purification technology*, 52(1), 154-160.

- Yoon, S. H., 2003, Important operational parameters of membrane bioreactor-sludge disintegration (MBR-SD) system for zero excess sludge production. *Water research*, 37(8), 1921-1931.
- Yoon, S. H., 2015, *Membrane bioreactor processes: principles and applications*. CRC press. ISBN-10: 1482255839.
- Yu, K., & Zhang, T., 2012, Metagenomic and metatranscriptomic analysis of microbial community structure and gene expression of activated sludge. *PloS one*, 7(5), e38183.
- Yuan, S., Jiang, X., Xia, X., Zhang, H., & Zheng, S., 2013, Detection, occurrence and fate of 22 psychiatric pharmaceuticals in psychiatric hospital and municipal wastewater treatment plants in Beijing, China. *Chemosphere*, 90(10), 2520-2525.
- Zarei-Baygi, A., Harb, M., Wang, P., Stadler, L. B., & Smith, A. L., 2020, Microbial community and antibiotic resistance profiles of biomass and effluent are distinctly affected by antibiotic addition to an anaerobic membrane bioreactor. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 6(3), 724-736.
- Zarei-Baygi, A., Harb, M., Wang, P., Stadler, L. B., & Smith, A. L., 2019, Evaluating antibiotic resistance gene correlations with antibiotic exposure conditions in anaerobic membrane bioreactors. *Environmental science & technology*, 53(7), 3599-3609.
- Zhang, B., Xu, X., & Zhu, L., 2017, Structure and function of the microbial consortia of activated sludge in typical municipal wastewater treatment plants in winter. *Scientific reports*, 7(1), 1-11.
- Zhang, D., Gersberg, R. M., Ng, W. J., & Tan, S. K., 2014, Removal of pharmaceuticals and personal care products in aquatic plant-based systems: a review. *Environmental Pollution*, 184, 620-639.
- Zhang, D. Q., Hua, T., Gersberg, R. M., Zhu, J., Ng, W. J., Tan, S. K., 2012, Fate of diclofenac in wetland mesocosms planted with *Scirpus validus*. *Ecological Engineering*, 49, 59-64.
- Zhang, L., Xu, C., Champagne, P., & Mabee, W., 2014b, Overview of current biological and thermo-chemical treatment technologies for sustainable sludge management. *Waste management & research*, 32(7), 586-600.
- Zhang, J., Chang, V. W., Giannis, A., & Wang, J. Y., 2013, Removal of cytostatic drugs from aquatic environment: a review. *Science of the Total Environment*, 445, 281-298.
- Zhang, Q. Q., Ying, G. G., Chen, Z. F., Liu, Y. S., Liu, W. R., & Zhao, J. L., 2015, Multimedia fate modeling and risk assessment of a commonly used azole fungicide climbazole at the river basin scale in China. *Science of the Total Environment*, 520, 39-48.
- Zhang, S., Xiong, J., Zuo, X., Liao, W., Ma, C., He, J., & Chen, Z., 2019, Characteristics of the sludge filterability and microbial composition in PAC hybrid MBR: effect of PAC replenishment ratio. *Biochemical Engineering Journal*, 145, 10-17.

- Zhang, S., Zuo, X., Xiong, J., Ma, C., & Hu, B., 2019, Effect of powdered activated carbon dosage on sludge properties and membrane bioreactor performance in a hybrid MBR-PAC system. *Environmental technology*, 40(9), 1156-1165.
- Zhang, S., Huang, J., Zhao, Z., Cao, Y., & Li, B., 2020, Hospital wastewater as a reservoir for antibiotic resistance genes: a meta-analysis. *Frontiers in Public Health*, 8, 574968.
- Zhang, X., Yan, S., Chen, J., Tyagi, R. D., & Li, J., 2020, Physical, chemical, and biological impact (hazard) of hospital wastewater on environment: presence of pharmaceuticals, pathogens, and antibiotic-resistance genes. In *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering* (pp. 79-102). Elsevier.
- Zhang, Y., Geißen, S. U., & Gal, C., 2008, Carbamazepine and diclofenac: removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies. *Chemosphere*, 73(8), 1151-1161.
- Zhao, Z., Zhang, G., Zhang, Y., Dou, M., & Li, Y., 2020, Fe₃O₄ accelerates tetracycline degradation during anaerobic digestion: Synergistic role of adsorption and microbial metabolism. *Water Research*, 185, 116225.
- Zheng, W., Wen, X., Zhang, B., & Qiu, Y., 2019, Selective effect and elimination of antibiotics in membrane bioreactor of urban wastewater treatment plant. *Science of the Total Environment*, 646, 1293-1303.
- Zhu, H., Han, Y., Ma, W., Han, H., & Ma, W., 2017, Removal of selected nitrogenous heterocyclic compounds in biologically pretreated coal gasification wastewater (BPCGW) using the catalytic ozonation process combined with the two-stage membrane bioreactor (MBR). *Bioresource technology*, 245, 786-793.
- Zotesso, J.P., 2017, Tratamento Avançado de Efluente de Lavanderia Hospitalar. State University of Maringa, Portuguese. Dissertation.
- Zuccato, E., Castiglioni, S., Bagnati, R., Chiabrando, C., Grassi, P., & Fanelli, R., 2008, Illicit drugs, a novel group of environmental contaminants. *Water research*, 42(4-5), 961-968.
- Zuccato, E., Calamari, D., Natangelo, M., & Fanelli, R., 2000, Presence of therapeutic drugs in the environment. *The lancet*, 355(9217), 1789-1790.

EKLER

İNTİHAL RAPORU İLK SAYFASI

2602160030-Inci KARAKAS

ORJİNALLİK RAPORU

% 14	% 13	% 1	% 3
BENZERLİK ENDEKSİ	İNTERNET KAYNAKLARI	YAYINLAR	ÖĞRENCİ ÖDEVLERİ

BİRİNCİL KAYNAKLAR

1	acikbilim.yok.gov.tr İnternet Kaynağı	% 8
2	dergipark.org.tr İnternet Kaynağı	% 1
3	Submitted to The Scientific & Technological Research Council of Turkey (TUBITAK) Öğrenci Ödevi	% 1
4	www.cevresehirkutuphanesi.com İnternet Kaynağı	% 1
5	nek.istanbul.edu.tr:4444 İnternet Kaynağı	<% 1
6	doczz.biz.tr İnternet Kaynağı	<% 1
7	acikerisim.akdeniz.edu.tr:8080 İnternet Kaynağı	<% 1
8	webdosya.csb.gov.tr İnternet Kaynağı	<% 1
9	polen.itu.edu.tr İnternet Kaynağı	<% 1





KURUM İZNİ YAZILARI

Uyarı: Canlı ve cansız deneklerle yapılan tüm çalışmalar için kurum izin belgelerinin eklenmesi zorunludur. Gizlilik ve mahremiyet içeren durumlarda kurum adı kapatılmalıdır.

- ☐ Kurum izni gerekmektedir.
- ☒ Kurum izni gerekmemektedir.

İnci KARAKAŞ
(İmza)



