

Klasik Atıksu Arıtma Tesislerinde ve Membran Biyoreaktör (MBR) Sistemlerinde Endokrin Bozucu Maddelerin (EBM) Arıtımı ve Toptan EBM Parametresi Geliştirilme Projesi

Proje No: 108Y272

Proje Yürütücüsü: Prof.Dr. Celal Ferdi GÖKÇAY

Araştırmacılar

Prof. Dr. İbrahim Yaşar ÖZGÖK

Dr. Gökhan Hadi KOMESLİ

Doç. Dr. Sezgin BAKIRDERE

Projede Görev Alan Öğrenciler

Okan Tarık Komesli (Ph.D)

Melis Muz (M.Sc)

Selcen Sönmez (M.Sc)

ŞUBAT 2012

ANKARA

ÖNSÖZ

Bu araştırmada son yıllarda fark edilen ve bu nedenle yükselen kirleticiler “emerging pollutants” olarak nitelendirilen iz organiklerin ülkemizdeki atıksu arıtma tesislerinde arıtılma durumları incelenmiştir. Maddelerin ng/l seviyelerinde olmaları ve atıksuyun getirdiği matriks etkileri ölçümlerde büyük zorluklar çıkarmış olmakla beraber geliştirilen rutin analiz yöntemleri ve kalite kontrol sistematığı sayesinde projenin başarıyla bitirilebilmesi mümkün olmuştur. Proje çalışmalarının bir kısmı İspanya’da bir laboratuarda yürütülürken deney hayvanları ile yapılan çalışmalar GATA laboratuvarlarında yürütülmüştür.

Bu proje sayesinde 2 Y. Lisans çalışması ve 1 doktora çalışması tamamlanmış ve üç öğrenci burs alarak eğitim çalışmalarını sürdürmüşlerdir. Yine çalışmanın ürünü olarak halen 3 adet makale SCI de taranan dergilerde basılmış olup diğer makaleler de en kısa zamanda basıma gönderilecektir.

TEŞEKKÜR

Öncelikle bu projenin gerçekleŐmesi için maddi ve manevi katkıda bulunan **TÜBİTAK-ÇAYDAG** grubu ve onun nezdinde tüm **TÜBİTAK** camiasına teşekkürü bir borç biliriz.

Yine bu projede rat(fare) alıŐmalarına destek olan, histopatolojik çalışmaları yürüten Etimesgut Askeri Hastanesi doktorlarından Sayın **Uzman Dr. Haldun Umudum'a** burada teşekkür ederiz. Kendisi esasen araŐtırmacı gibi çalıŐmış olup projeye sonradan dahil olmuş olduğu için ismi araştırmacılar arasında geçmemektedir.

Bize laboratuvarlarını açan Akdeniz Üniversite Çevre Mühendisliği Bölümü'ne ve onun öğretim üyeleri Prof. Dr. Habip Muhammedoğlu ve Prof..Dr. AyŐe Muhammedoğlu'na burada teşekkürü borç biliriz.

ODTÜ Teknopark iŐletmesine kampüste kurulu membran sistemlerine destek olmaları nedeniyle, EBİ iŐletmesinden Metin Arıkan'a da teknik destekleri nedeniyle burada teşekkür ederiz.

ODTÜ Çevre Mühendisliği Bölümü idaresine bu projeye laboratuvarlarını açtığı için teşekkür ederiz

ABSTRACT

Endocrine Disrupting Chemicals present at trace quantities in environmental samples need to be analyzed using sophisticated LC/MS/MS equipment due to their high solubility in aqueous medium. This requires high degree of QA/QC checks. In this study most frequently encountered EDCs in wastewater samples, namely Progesterone, 17 β -Estradiol (E2), Carbamazepine (CBZ), Estrone, ButylbenzylPhthalate (BBP), Acetaminophen, Diltiazem and bis-Phenol A (BPA), belonging to natural hormones, pharmaceuticals and polymer constituents, were studied. In addition to this list, treatment of some personal health products and antibiotics were also studied in lab-scale units. It was shown that the selected EDCs can effectively be treated in large utility treatment plants. Treatment in these plants was by way of biodegradation and accumulation in sludge. Even highly biodegradable EDCs, such as Estrone, Progesterone and Acetaminophen tended to accumulate in sludge. However this was not true for lab and pilot plants, where EDCs did not accumulate in sludge but biologically removed entirely to non-detectable levels. Synthetic drug ingredients such as Carbamazepine and Diltiazem were removed in utility treatment plants by way of sorption onto the sludge. In case of lab-scale plants no treatment or accumulation in sludge was noticeable. Superiority of membrane systems, as claimed earlier over conventional activated sludge, was not indicated in this study. Conversely, at high influent EDC concentrations MBRs displayed lower removals compared to conventional systems. Activated carbon at 1 g/l, added to the aeration tank, proved effective in EDC treatment. Anaerobic sludge digestion proved ineffective in removal of EDCs sorbed on to the sludge. Conversely ozone aided aerobic sludge digestion was very effective and cost efficient in EDCs removal.

Test rats, used as model system, were exposed to Progesterone, CBZ and BPA to observe their single and combined effects on mammals. Effects were analyzed by looking into blood hormonal levels and histopathological end points. Weights of liver, spleen, kidneys and testicles in test rats exposed to EDCs were found significantly different than the controls. The effects were more pronounced in rats exposed to combination of EDCs. A factorial analysis carried out in rat sera indicated that CBZ and BPA in combination affected negatively T4, Testosterone and F-

Testosterone levels in rats. Progesterone affected T3, T4 and F-Testosterone in positive manner. Progesterone, having positive effect on T3 and T4 levels, was found to affect T3 in negative manner when in combination with BPA. It was also demonstrated that effect on rats did not affect progeny.

ÖZET

Bu çalışmada ülkemiz atıksu arıtma tesislerinden ortaya çıkan Endokrin Bozucu Maddeler incelenmiştir. EBM'lerin çevre örneklerinde çok düşük konsantrasyonlarda bulunmaları ve yüksek suda çözünürlükleri nedeniyle kompleks LC/MS/MS cihazı ile ölçülmeleri gerekmektedir. Ölçümlerin güvenilirliği için çalışmalarda kalite kontrol rutinlerinin uygulanmasının gerekliliği gösterilmiştir.

Çalışmada atıksularda en sıklıkla rastlanan ilaç kalıntıları, doğal hormonlar ve polimer maddeleri olan Progesterone, Carbamezapine, Estrone, BütilBenzilFitalat, Acetoaminiphen, Diltiazem ve bis-PhenolA maddeleri incelenmiştir. Bunlara ilaveten bazı kişisel bakım ürünleri ve antibiyotikler de lab düzeydeki ünitelerinde incelenmiştir.

Seçilen EBM'lerin arıtılabilirlikleri değişik aktif çamur konfügurasyonlarına sahip sekiz adet kentsel atıksu arıtma tesisinde incelenmiştir. Ayrıca lab ölçeğinde bir adet AKR ünitesinde, bir adet AKR+MBR ünitesinde, bir adet pilot ölçekteki MBR tesisinde de bileşiklerin arıtımı incelenmiştir. Arıtma çamurlarında biriken EBM'lerin ozon destekli havasal çürütme ile arıtılabilirlikleri araştırılmıştır.

Araştırılan kentsel atıksu arıtma tesislerinde EBM'lerin önemli ölçüde arıtılabildikleri gösterilmiştir. Bu tesislerde göze çarpan bir olgu ise EBM'lerin çamurda birikmeleri olmuştur. Carbamazepine ve Diltiazem gibi sentetik ilaç kalıntılarının lab ölçekli ve pilot ünitelerde hiç arıtılmadan atıksuda çıktıkları gözlenmiştir. Kentsel tesislerin aksine bu maddeler çamurda da birikmemektedir.

EBM'lerin arıtımında iddia edildiği gibi membran sistemlerin bir üstünlüğü bu çalışmada ortaya çıkmamıştır. Ayrıca zaman zaman membranın arıtıma bir miktar ilave etkisi gösterilmişse de çoğu zaman membran arıtımda dengesizliğe neden olmuştur. Bu olgu özellikle biyolojik olarak arıtılmayan CBZ ve Diltiazem için geçerli olmuştur.

Lab ölçekli AKR+MBR çalışmalarında CBZ ve Diltiazem gibi biyolojik olarak parçalanmayan EBM'lerin arıtımında havalandırma tankına ilave edilen 1 g/l aktif karbon çok etkili olmuştur. Karbon tarafından bu maddelerin adsorplanarak çamura geçtiği gösterilmiştir. Havasız çamur çürütmenin çamurda birikmiş EBM'lerin arıtılmasında etkili

olmadığı gözlenmiştir. Buna karşın ozon destekli havasal çamur çürütmede etkin ve ekonomik biçimde EBM'lerin artırılacağı gösterilmiştir.

Biyolojik deney sistemi olarak kullanılan rat sistemine Progesteron, CBZ ve BPA maddelerinin ayrı ayrı ve birlikte etkileri serum hormon ölçümleri ve histopatolojik etkilere bakılarak takip edilmiştir. EBM'lerin serum hormon düzeylerine ve bazı organlara etki yaptığı istatistiksel olarak gösterilmiştir.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

| SAYFA | KISIM NO. | BASLIK |
|--------------|------------------|--|
| 1 | 1. | GİRİŞ |
| 3 | 1.1 | LİTERATÜR |
| 9 | 1.2 | BU PROJEDE ARAŞTIRILAN HORMON BOZUCU MADDELER, |
| 14 | 2. | GEREÇ VE YÖNTEMLER |
| 14 | 2.1 | ANALİTİK EKİPMANLAR VE KİMYASALLAR |
| 24 | 2.2 | SPE EKSTROKSİYON YÖNTEMİNİN OPTİMİZE EDİLMESİ |
| 36 | 2.3 | BİYOLOJİK ÇAMURLARDA SEÇİLEN EBM'LER İÇİN RUTİN TAYİN YÖNTEMİ GELİŞTİRİLMESİ |
| 41 | 2.4 | SEÇİLEN ARITMA TESİSLERİ VE ÖZELLİKLERİ |
| 66 | 2.5 | BİYOLOJİK ÇAMURDA OZON DESTEKLİ EBM ARITIMI DENEY DÜZENEĞİ |
| 67 | 3. | BULGULAR VE TARTIŞMA |
| 67 | 3.1 | KENTSEL ATIKSU ARITMA TESİSLERİNDE EBMLERİN ARITIMI |
| 89 | 3.2 | KONACIK MEMBRAN BİYOREAKTÖR ATIKSU ARITMA TESİSİNDE HORMON BOZUCULARIN ARITILMASI |
| 94 | 3.3 | LABORATUAR ÖLÇEKLİ ARDAŞIK KESİKLİ REAKTÖRDE (AKR) ENDOKRİN BOZUCU MADDELERİN ARITILMASI |

| SAYFA | KISIM NO. | BAŞLIK |
|--------------|------------------|--|
| 100 | <u>3.4</u> | <u>SEÇİLEN HORMON BOZUCU MADDELERİN CLEAR-BOX PİLOT MBR SİSTEMİ İLE ARTIMININ İNCELENMESİ</u> |
| 120 | <u>3.5</u> | <u>SEÇİLMİŞ HORMON BOZUCU MADDELERİN ARDAŞIK KESİKLİ REAKTÖR (AKR) + MEMBRAN FİLTASYONU İLE ARITILMASI</u> |
| 147 | <u>3.6</u> | <u>HORMON BOZUCU MADDELERİN VAKUM DÖNER MEMBRAN (VRM) SİSTEMİ İLE ARITILMALARI</u> |
| 156 | 3.7 | ARITMA ÇAMURLARINDA EBM'LERİN OZON DESTEKİ ARITIMI |
| 169 | 4. | ENDOKRİN BOZUCULARIN (EBM) DENEY FARELERİ ÜZERİNE ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI |
| 173 | 4.1 | RATLARDA HİSTOPATOLOJİK VE ORGAN ETKİ ÇALIŞMALARI |
| 190 | 4.2 | EBM'LERİN RAT SERUM PARAMETRELERİ ÜZERİNE BİRLİKTE VE AYRI AYRI ETKİLERİNİN İSTATİSTİKSEL FAKTÖRYEL ANALİZİ |
| 201 | 5. | SONUÇLAR |
| 203 | | KAYNAKLAR EKLER |

SEKİLLER LİSTESİ

| <u>SAYFA</u> | <u>ŞEKİL BAŞLIĞI</u> |
|--------------|---|
| 9 | Şekil 1.2.1 Estronun kimyasal yapısı |
| 9 | Şekil 1.2.2 Progesteronun kimyasal yapısı |
| 11 | Şekil 1.2.3. Carbamazepine kimyasal yapısı |
| 11 | Şekil 1.2.4 Acetanophenin kimyasal yapısı |
| 12 | Şekil 1.2.5 BBP' nin kimyasal yapısı |
| 12 | Şekil 1.2.6 Diltiazemin kimyasal formula |
| 13 | Şekil 2.1. HPLC(ESI)/MS/MS cihazına örnek fotoğraf |
| 16 | Şekil 2.2 Özel imal edilen katı faz ekstraksiyon manifold aparatı |
| 16 | Şekil 2.3. Agilent Technologies Vacuum Manifold |
| 21 | Şekil 2.4. Progesterone ait Konsantrasyon Eğrisi |
| 21 | Şekil 2.5.Estrone ait Konsantrasyon Eğrisi |
| 22 | Şekil1. 2.6. Carbamazepine ait Konsantrasyon Eğrisi |
| 22 | Şekil 2.7. BBP'ye ait Konsantrasyon Eğrisi |
| | Şekil 2.7. Diltiazeme ait Konsantrasyon Eğrisi |
| 23 | Şekil 2.8. Acetaminophene ait Konsantrasyon Eğrisi |
| 27 | Şekil 2.9 a ve b. pH 7'de maddelerin kartuş öncesi ve sonrası kromatogramları |
| 29 | Şekil 2.10 a. 40 ppb enjekte edilmiş numunenin madde kromatogramları |
| 29 | Şekil 2.10 b. %25 MeOH ile hazırlanmış 40 ppb konsantrasyonundaki mix kromatogramları |
| 32 | ŞEKİL 2.10 A-D. DİLTIAZEM |
| 34 | ŞEKİL 2.11 A-D. ACETAMİNOPHEN |
| 37 | Şekil 2.12. Liyofilize Edilmiş Çamur Analizi Sonuçları |
| 38 | Şekil 2.13. Çözücü olarak DCM ve Metanol Karşılaştırılması |
| 40 | Şekil 2.14. ULTRASONİK ÇAMUR EKSTRAKSİYON OPTİMİZASYON ÇALIŞMALARI |
| 42 | Şekil 2.15. Hurma tesisi giriş kompozit örnekleme cihazı |
| 42 | Şekil 2. 16. Hurma tesisi anoksik tankından kompozit örnekleme |

- 43 **Şekil 2.17.** Anoksik tank üzerinde kompozit örnekleme düzeneği
- 43 **Şekil 2.18.** Lara tesisinin dıştan görünüşü
- 44 **Şekil 2.19.** Lara tesisi anoksik havuzunda örnekleme noktasından bir görünüş
- 44 **Şekil 2.20.** Lara tesisi anoksik havuz kompozit örnekleme düzeneği
- 45 **Şekil 2.21.** Difüzör havalandırmalı Kemer 1 tesisi
- 46 **Şekil 2.22.** Kemer 1 tesisi son çöktürme tankı
- 46 **Şekil 2.23.** Kemer 1 tesisi son çöktürme tankı çıkışına kurulan kompozit örnekleme
- 47 **Şekil 2.24.** Son çöktürme tankına kompozit örnek kurulumu
- 47 **Şekil 2.25.** Kemer 2 Tesisi mekanik havalandırmalı Pasveer
- 49 **Şekil 2.26.** Konacık MBR Atıksu Arıtma tesisi akış diyagramı
- 50 **Şekil 2.27.** Konacık MBR Atıksu arıtma tesisi havalandırma tankı.
- 51 **Şekil 2.28.** Konacıkta kullanılan membranlardan bir görünüş
- 52 **Şekil 2.29.** VRM Membran ünitesinin çizimi, ODTÜ, Türkiye.
- 53 **Şekil 2.30.** VRM Membran ünitesinden bir görünüş
- 55 **Şekil 2.31.** VRM Atıksu Arıtma tesisi görünüş
- 55 **Şekil 2.32.** Arıtılmış atıksuların çim sulamada kullanılması
- 56 **Şekil 2.33.** Clear-Box MBR Arıtma tesisi akım şeması
- 57 **Şekil 2.34.** Depolama ve dengeleme tankı
- 58 **Şekil 2.35.** Havalandırma Tankı
- 58 **Şekil 2.36.** Clear-Box membran Modülü
- 59 **Şekil 2.37.** Clearbox- MBR Kontrol ünitesi
- 60 **Şekil 2.38.** AKR+MBR Akış diyagramı
- 63 **Şekil 2.39.** Lab AKR + Membran ünitesi
- 64 **Şekil 2.40a.** Lab Ölçekli AKR ünitesi-1
- 65 **Şekil 2.40b.** Lab Ölçekli AKR ünitesi-2
- 66 **Şekil 2.40.** Ozon kalibrasyon eğrisi
- 70 **Şekil 3.1 a-e.** Ankara Tatlar tesisinde ölçülen EBM değerleri
- 73 **Şekil 3.2 a-e.** Eskişehir arıtma tesisinde ölçülen EBM değerleri
- 75 **Şekil 3.3 a-e.** Antalya Hurma tesisi EBM ölçüm sonuçları

- 78 **Şekil 3.4 a-e.** Kemer arıtma tesislerinde ölçülen EBM değerleri
- 81 **Şekil 3.5 a-e.** Antalya Lara tesisinde atıksu ve çamurda ölçülen EBM değerleri
- 84 **Şekil 3.6.** Diltiazem maddesinin tesislerde arıtım yüzdeleri
- 84 **Şekil 3.7.** Progesterone maddesinin tesislerde arıtım yüzdeleri
- 86 **Şekil 3.8.** Estrone maddesinin tesislerde arıtım yüzdeleri
- 86 **Şekil 3.9.** Carbamazepine maddesinin tesislerde arıtım yüzdeleri
- 87 **Şekil 3.10.** Acetaminophen maddesinin tesislerde arıtım yüzdeleri
- 88 **Şekil 3.11.** Ankara Tatlar tesisi anaerobik çürütme ünitesinde giriş ve çıkış çamur değerleri
- 90 **Şekil 3.12** Konacık MBR Atıksu Arıtma Tesisindeki giriş ve çıkış sularında Diltiazem konsantrasyonları
- 91 **Şekil 3.13.** Konacık MBR Atıksu Tesisindeki giriş ve çıkış sularında CBZ konsantrasyonları
- 92 **Şekil 3.14.** Konacık MBR Atıksu Tesisindeki giriş ve çıkış sularında ölçülen Acetaminophen konsantrasyonları
- 93 **Şekil 3.15.** Konacık MBR Atıksu Tesisindeki çamur numunelerinde Acetaminophen konsantrasyonları
- 95 **Şekil 3.1 6.** Günlere göre toplam besi, çamur ve çıkış suyu Diltiazem konsantrasyonları
- 96 **Şekil 3.17.** Günlere göre toplam besi, çamur ve çıkış suyu Acetaminophen konsantrasyonları
- 96 **Şekil 3.18.** Günlere göre toplam besi, çamur ve çıkış suyu Progesterone konsantrasyonları
- 97 **Şekil 3.19.** Günlere göre toplam besi, çamur ve çıkış suyu Carbamazepine konsantrasyonları
- 97 **Şekil 3.20.** Günlere göre toplam besi, çamur ve çıkış suyu BBP konsantrasyonları
- 98 **Şekil 3.21.** Günlere göre toplam besi, çamur ve çıkış suyu Estrone konsantrasyonları
- 101 **Şekil 3.22.** Giriş, süzöntü ve membran çıkışında KOİ değerleri (Çamur Yaşı=10 gün)
- 102 **Şekil 3.23.** Giriş, süzöntü ve membran çıkış sularında diltiazem konsantrasyonu ($\Theta_c=10$ gün)
- 103 **Şekil 3.23b.** Giriş, süzöntü ve membran çıkış sularında ölçülen progesterone konsantrasyonları ($\Theta_c=10$ gün)
- 104 **Şekil 3.24.** Giriş, süzöntü membran çıkışında estrone konsantrasyonu ($\Theta_c=10$ gün)
- 104 **Şekil 3.25.** Giriş, süzöntü ve membran çıkışında CBZ konsantrasyonu ($\Theta_c=10$ gün)
- 105 **Şekil 3.26.** Giriş, süzöntü ve membran çıkışında acetaminophen konsantrasyonu ($\Theta_c=10$ gün)
- 106 **Şekil 3.27.** Giriş süzöntü ve membran çıkışındaki KOİ değerleri ($\Theta_c=15$ gün)

- 107 **Şekil 3.28.** Giriş, süzüntü (sup) ve membran çıkış sularında diltiazem konsantrasyonu ($\Theta_c=15$ gün)
- 108 **Şekil 3.29.** Giriş, süzüntü ve membran çıkış sularında progesterone konsantrasyonu ($\Theta_c=15$ gün)
- 109 **Şekil 3.30.** Giriş, süzüntü ve membran çıkış sularında estrone konsantrasyonu ($\Theta_c=15$ gün)
- 110 **Şekil 3.31.** Giriş, süzüntü ve membran çıkış sularında CBZ konsantrasyonu ($\Theta_c=15$ gün)
- 111 **Şekil 3.32.** Giriş, süzüntü ve membran çıkış sularında Acetaminophen konsantrasyonu ($\Theta_c=15$ gün)
- 112 **Şekil 3.33.** Giriş, süzüntü ve membran çıkışındaki KOİ değerleri (Çamur Yaşı=20 gün)
- 113 **Şekil 3.34.** Giriş, süzüntü ve membran çıkış sularında diltiazem konsantrasyonu ($\Theta_c=20$ gün)
- 114 **Şekil 3.35.** Giriş, süzüntü ve membran çıkış sularında progesterone konsantrasyonu ($\Theta_c=20$ gün)
- 115 **Şekil 3.36.** Giriş, süzüntü ve membran çıkış sularında CBZ konsantrasyonu ($\Theta_c=20$ gün)
- 115 **Şekil 3.37.** Giriş, süzüntü ve membran çıkış sularında acetaminophen konsantrasyonu ($\Theta_c=20$ gün)
- 117 **Şekil 3.38.** Giriş, süzüntü ve membran çıkış sularında diltiazem konsantrasyonu ($\Theta_c=25$ gün)
- 118 **Şekil 3.39.** Giriş, süzüntü ve membran çıkış sularında progesterone konsantrasyonu ($\Theta_c=25$ gün)
- 119 **Şekil 3.40.** Giriş, süzüntü ve membran çıkış sularında CBZ konsantrasyonu ($\Theta_c=25$ gün)
- 121 **Şekil 3.41.** AKR tankında MLSS ve MLVSS konsantrasyonları
- 122 **Şekil 3.42.** Membran tankında MLSS ve MLVSS konsantrasyonları
- 123 **Şekil 3.43.** Giriş, süzüntü suyu ve membran çıkışında KOİ konsantrasyonları
- 124 **Şekil 3.44.** Giriş, süzüntü suyu ve membran çıkışında $\text{NH}_4\text{-N}$ miktarları
- 124 **Şekil 3.45.** Giriş, süzüntü suyu ve membran çıkışında $\text{NO}_3\text{-N}$ miktarları
- 125 **Şekil 3.46.** Giriş, süzüntü suyu ve membran çıkışında $\text{PO}_4^{2-}\text{-P}$ ölçümleri
- 126 **Şekil 3.47.** AKR arıtım profili
- 127 **Şekil 3.48.** AKR $\text{PO}_4\text{-P}$ ve O_2 profili
- 128 **Şekil 3.49.** Giriş, süzüntü suyu ve membran çıkışında CEL konsantrasyonları
- 129 **Şekil 3.50.** Çamur numunelerinde CEL konsantrasyonları
- 130 **Şekil 3.51.** Giriş, süzüntü suyu ve membran çıkışında GLX konsantrasyonları
- 131 **Şekil 3.52.** Çamur numunelerinde GLX konsantrasyonları

- 131 **Şekil 3.53.** Giriş, süzüntü suyu ve membran çıkışında TON konsantrasyonları
- 132 **Şekil 3.54.** Çamur numunelerinde TON konsantrasyonları
- 133 **Şekil 3.55.** Giriş, süzüntü suyu ve membran çıkışında CBZ konsantrasyonları
- 134 **Şekil 3.56.** Giriş, süzüntü suyu ve membran çıkışında DZP konsantrasyonları
- 135 **Şekil 3.57.** Giriş, süzüntü suyu ve membran çıkışında IBP konsantrasyonları
- 135 **Şekil 3.58.** Çamur numunelerinde IBP konsantrasyonları
- 136 **Şekil 3.59.** Giriş, süzüntü suyu ve membran çıkışında NPX konsantrasyonları
- 137 **Şekil 3.60.** Çamur numunelerinde NPX konsantrasyonları
- 137 **Şekil 3.61.** Giriş, süzüntü suyu ve membran çıkışında DCF konsantrasyonları
- 138 **Şekil 3.62.** Çamur numunelerinde DCF konsantrasyonları
- 139 **Şekil 3.63.** Giriş, süzüntü suyu ve membran çıkışında ERY konsantrasyonları
- 139 **Şekil 3.64.** Çamur numunelerinde ERY konsantrasyonları
- 140 **Şekil 3.65.** Giriş, süzüntü suyu ve membran çıkışında ROX konsantrasyonları
- 141 **Şekil 3.66.** Çamur numunelerinde ROX konsantrasyonları
- 141 **Şekil 3.67.** Giriş, süzüntü suyu ve membran çıkışında SMX konsantrasyonları
- 142 **Şekil 3.68.** Çamur numunelerinde SMX konsantrasyonları
- 143 **Şekil 3.69.** Giriş, süzüntü suyu ve membran çıkışında TMP konsantrasyonları
- 143 **Şekil 3.70.** Çamur numunelerinde TMP konsantrasyonları
- 144 **Şekil 3.72.** Giriş, süzüntü suyu ve membran çıkışında FLX konsantrasyonları
- 145 **Şekil 3.73.** Çamur numunelerinde FLX konsantrasyonları
- 146 **Şekil 3.74.** Değişik zamanlardaki seçilen madde konsantrasyon değişiklikleri
- 147 **Şekil 3.75.** VRM giriş, süzüntü UV giriş ve UV çıkışındaki KOİ değerleri (Çamur Yaşı=10 gün)
- 148 **Şekil 3.76.** VRM Giriş, süzüntü UV giriş ve UV çıkışındaki diltiazem konsantrasyonu ($\Theta_c=10$ gün)
- 149 **Şekil 3.77.** VRM Giriş, süzüntü UV giriş ve UV çıkışındaki progesterone konsantrasyonu ($\Theta_c=10$ gün)
- 149 **Şekil 3.78.** VRM Giriş, süzüntü UV giriş ve UV çıkışındaki estrone konsantrasyonu ($\Theta_c=10$ gün)
- 150 **Şekil 3.79.** VRM giriş, süzüntü, UV giriş ve UV çıkışındaki CBZ konsantrasyonu ($\Theta_c=10$ gün)

- 151 **Şekil 3.80.** VRM giriş, süzüntü UV giriş ve UV çıkışındaki acetaminophen konsantrasyonu ($\Theta_c=10$ gün)
- 154 **Şekil 3.81.** KOİ değerlerinin kontrol grubuna göre karşılaştırması
- 155 **Şekil 3.82.** 2,3 ve 4 dakikalık numunelerin MLSS değerlerinin karşılaştırmalı grafiği
- 155 **Şekil 3.83.** Kümülatif ozon miktarının MLSS üzerindeki etkisi
- 156 **Şekil 3.84.** Kontrol ve 4,6 dakika ozonlanmış numunelerin KOİ değerlerinin karşılaştırılması
- 157 **Şekil 3.85.** Kontrol ve 4,6 dakika ozonlanmış numunelerin MLSS değerlerinin karşılaştırılması
- 157 **Şekil 3.86.** Kontrol ve 4,6 dakika ozonlanmış numunelerin MLVSS değerlerinin karşılaştırılması
- 161 **Şekil 3.87.** Son gün ozonlama sonrası 75 ve 150 dakika ozonlanan numuneler
- 167 **Şekil 4.1.** Rat deneyleri için oluşturulan bölümün görünüşü
- 175 **Şekil 4.2.** Karaciğer ağırlıklarının dağılımı (Box-Whisker plot)
- 177 **Şekil 4.3.** Dalak ağırlıklarının dağılımı (Box-Whisker plot)
- 178 **Şekil 4.4.** Böbrek ağırlıklarının dağılımı (Box-Whisker plot)
- 179 **Şekil 4.5.** Testis ağırlıklarının dağılımı (Box-Whisker plot)
- 181 **Şekil 4.6.** Karaciğer hasarlarının dağılımı
- 188 **Şekil 4.7.** Estradiol'a BPA ve CPZ etkisi
- 189 **Şekil 4.8.** Tiroid T4 Hormonuna BPA ve CPZ'nin etkileri
- 190 **Şekil 4.9.** Tiroid TSH Hormonuna BPA ve CPZ'nin etkileri
- 191 **Şekil 4.10.** Testesteron Hormonuna BPA ve CPZ'nin etkileri
- 191 **Şekil 4.11.** Serbest Testesteron Hormonuna BPA ve CPZ'nin etkileri
- 192 **Şekil 4.12.** Insulin Hormonuna BPA ve CPZ'nin etkileri
- 194 **Şekil 4.13.** Tiroid T4 Hormonuna BPA ve CPZ ve PROG etkileri
- 194 **Şekil 4.14.** Tiroid T3 Hormonuna BPA ve CPZ ve PROG etkileri
- 195 **Şekil 4.15.** Serbest Testesteron Hormonuna BPA ve CPZ ve PROG etkileri

TABLULAR LİSTESİ

| <u>SAYFA</u> | <u>TABLO</u> |
|--------------|---|
| 7 | Tablo 1.1. Endokrin Bozucu Maddelerin Sınıflandırılması (Spring, 2004) |
| 18 | Tablo 2.1 Analizleri yapılacak maddelerin moleküler ağırlıkları ve saflıkları |
| 19 | TABLO 2.2 OPTİMİZASYON SIRASINDA KULLANILAN DEĞİŞİK MOBİL FAZLAR |
| 20 | TABLO 2.3 ANALİZLERDE KULLANILAN BAŞLANGIÇ DEĞERLERİ |
| 20 | Tablo 2.4. Çalışmada kullanılan maddelerin analizi için ait optimum değerler |
| 25 | Tablo 2.4. pH Taraması sonucunda elde edilen geri kazanım değerleri |
| 35 | TABLO 2.5. LC(ESI)MS/MS OPTİMİZASYON SONUÇLARI |
| 39 | Tablo 2.6. Analizi Yapılan Maddelerin Geri Kazanım Yüzdeleri |
| 40 | TABLO 2.7 ATIK ÇAMURDA GERİ KAZANIM YÜZDELERİ |
| 48 | Tablo 2.7 Kemer Arıtma Tesisi giriş çıkış değerleri |
| 50 | Tablo 2.8. Konacık-Bodrum MBR Atıksu arıtma Tesisi Özellikleri |
| 56 | Tablo 2.9. VRM Arıtma Tesisi Genel Özellikleri |
| 59 | Tablo 2.10 Clear-Box MBR sistemi özellikleri |
| 60 | Tablo 2.11. Sentetik Atıksu Konsantresi içeriği |
| 60 | Tablo 2.12. Atıksu içerisinde bulunan iz elementlerin konsantrasyonları |
| 62 | Tablo 2.13. AKR tankının zaman döngüsü |
| 63 | Tablo 2.14. AKR+Membran sistemine ait özellikler |
| 68 | Tablo 3.1 Ankara Tatlar Merkezi Atıksu Arıtma Tesisi atıksu EBM analiz sonuçları. Tüm atıksu değerleri µg/l (ppb) şeklinde verilmiştir. |
| 72 | Tablo 3.1. Eskişehir Atıksu Arıtma Tesisi atıksu EBM analiz sonuçları |
| 74 | Tablo 2.3. Antalya Hurma Atıksu Arıtma Tesisi atıksu EBM analiz sonuçları |
| 76 | Tablo 3. 3. Kemer Atıksu Arıtma Tesisi atıksu EBM analiz sonuçları |
| 79 | Tablo 3.4. Antalya Lara Atıksu Arıtma Tesisi atıksu EBM analiz sonuçları |
| 82 | Tablo 3.5. Ankara Tatlar Arıtma Tesisi çamur EBM analiz sonuçları |
| 82 | Tablo 3.7. Eskişehir Atıksu Arıtma Tesisi çamur örneklerinde EBM analiz sonuçları |
| 83 | Tablo 3.8. Antalya Hurma Atıksu Arıtma Tesisi çamur örneklerinde EBM analiz sonuçları |
| 83 | Tablo 3.9. Kemer Arıtma Tesisi çamur örneklerinde EBM analiz sonuçları |
| 84 | Tablo 3.10 Antalya Lara Arıtma Tesisi çamur örneklerinde EBM analiz sonuçları |
| 89 | Tablo 3.11 Konacık MBR tesisi arıtma verimi |

- 94 **Tablo 3.12.** AKR endokrin bozucu madde konsantrasyonları ve arıtım yüzdeleri
- 99 **Tablo 3.** Kütle dengesine göre maddelerin deşredasyon sabitleri
- 99 **Tablo 3.13b.** Toplam besi ve çıkış suyu konsantrasyonlarına göre seçilen EBM'lerin arıtım yüzdeleri
- 152 **Tablo 3.14.** Biokütle başına düşen ozon dozu
- 153 **Tablo 3.15.** Ozonlanma süresine göre MLSS ve KOİ değerlerinin değişmesi
- 158 **Tablo 3.15** Günlere göre 4, 6 dakikalar ve kontrol grubunun oksijen kullanma hızları
- 162 **Tablo. 3.16.** Son gün farklı sürelerle ozonlanan çamurlardaki EBM arıtımları
- 162 **Tablo 3.17.** Son gün farklı sürelerle ozonlanan çamurlardaki EBM arıtım yüzdeleri
- 163 **Tablo 3.18.** Son gün farklı sürelerle ozonlanan çamurlardaki EBM arıtımları
- 163 **Tablo 3.19.** Son (4.) gün farklı sürelerle ozonlanan çamurlardaki EBM arıtım yüzdeleri
- 168 **Tablo 4.1.** Rat Deneylerinde Kullanılan Deneysel Matriks
- 168 **Tablo 4.2.** Ratların içtikleri sulardaki EBM maddelerinin alt ve üst değerleri
- 171 **Tablo 4.3.** Serum hormon parametrelerinin ikili olarak Kruskal-Wallis nonparemetrik testi sonuçları
- 174 **Tablo 4.4.** Grupların karaciğer ağırlıkları
- 176 **Tablo 4.5** . Grupların dalak ağırlıkları
- 179 **Tablo 4.6.** Karaciğerlerde gözlemlenen hasarlar
- 196 **Tablo 4.7.** EMB'lerin Serum hormonlarına etkileri

1. GİRİŞ

Dünyada bulunan temiz su rezervlerinin hızla tükenmekte olması, kullanılmış suların arıtılıp yeniden kullanımını cazip hale getirmektedir. Bu amaçla etkili bir geri kazanım yöntemi olan membran biyoreaktörlerin, MBR, kullanımı son 10 yılda hızla artmıştır (Visvanathan et al., 2000). Artan nüfus ve gelişen teknolojilerin kirlettiği (Tchobanoglous and Burton, 2003) sular temiz su kaynaklarını hızla azaltmaktadır. Bir yandan küresel ısınmadan dolayı yağışlarda beklenen azalmanın temiz su rezervlerini olumsuz etkileyeceği ortadadır. Artan su sıkıntısı ile birlikte ülkemizde kişi başına düşen temiz su miktarının 1450 m³ den 2020'lerde 1000 m³ 'lere düşmesi beklenmektedir. 2002 Yılında WHO ve Unicef tarafından yapılan bir araştırmaya göre o yıllarda yeryüzünde 1.1 milyar insan yeterince temiz su bulamamaktaydı. Günümüzde ise durumun daha da kötüleştiği açıktır. Bu rakamın 2025 yılında 2,5 milyara, yani dünya nüfusunun % 40'ına, ulaşacağı tahmin edilmektedir (Scharnagl et.al., 2000; Howell, 2004). Halen mevcut temiz su kaynaklarının %90'ı sulama ve endüstride, geriye kalan %10'luk kısmı ise içme suyu olarak kullanılmaktadır (Scharnagl et al. 2000).

Son 30 yıl içerisinde insan tarafından doğaya sokulan çeşitli antropojenik organik maddeler, örneğin; pestisitler (DDT, DDE, lindane, atrazine), PCB'ler, polycyclic hoş kokulu hidrokarbonlar (PAH'ler) ve dioxinler (PCDDler, PCDFler), üzerinde ve bunların doğadaki kalıntıları üzerinde binlerce araştırma yürütülmüştür (Birkett, 2003). Bu araştırmalar sonucunda pek çok kirletici kullanımdan kaldırılmıştır. Ancak son on yıl içerisinde doğaya karışan bu tür organik kirleticilerin yerini evsel ve sanayi atıksuları ile doğaya katılan başka bir grup antropojenik kirleticiler almıştır. Yükselen kirleticilerin, "emerging contaminants", doğal hayatta endokrin sistemlerini bozduğundan şüphe edilmekte olduğu için bunları endokrin bozucu maddeler "EBM'ler " şeklinde tanımlıyoruz. EBM'ler Doğrudan insan vücudu tarafından üretilip atılabildiği gibi yine insanlar tarafından kullanılan ilaç kalıntılarının idrar yoluyla atılmalarından veya sanayiden ve günlük kullanımdan kaynaklanan polimer artıklarından, veya deterjan artıklarından kaynaklanmaktadır (Glassmeyer, et al. 2005; Gross et al., 2004; Richardson et al., 2005; Sumpter and Johnson, 2005). Normal ev ve sanayi deşarjlarıyla çevreye giren eser oranda steroid estojenleri ve alkylphenol polyethoxylatlar gibi endokrin bozucu kimyasallar, sucul organizmaların feminizasyonuna yol açtığı bilinmektedir. Bunun sonucunda doğal hayat etkilenirken EBM'lerin su döngüsüne girerek insana kadar uzanmasından korkulmaktadır. İnsanda da kısırlık yapabilen bu maddelerin, hormon dengesini bozarak kansere sebebiyet vermesinden de korkulmaktadır. Bu bileşenlerin yeryüzü sularındaki varlığı öncelikle atıksu artıma çalışmalarındaki

tamamlanmamış arıtmaya ve deterjan formülasyonlarına giren alkylphenol ve kısa zincirli (1-3 ethoxy birimli) alkilfenoletoksilat bileşenlerinden kaynaklanan ayrışma ürünleri ile ilişkilendirilmiştir. Endokrin bozucu maddelerin etkiler kümülatif olabilmekle beraber muhtemelen yalnızca devam jenerasyonlarında ortaya çıkacaktır, bu nedenle etkiler geri döndürülemeyecek olup insanların sürdürülebilir gelişimini tehdit altında bırakacak boyutta olabilir

Günümüzde artan ilaç kullanımına bağlı olarak atıksu artma tesislerine gelen ilaç kalıntıları e diğer yükselen kirleticiler çok fazlalaşmıştır. Örneğin Amerika'da yılda 22 000 ton antibiyotik üretilmekte olup, 11 000 tonu terapide kullanılmaktadır (Levy, 1998; Soliman *et.al.*, 2004). Kullanılan bu ilaçlar insan vücudundan kanalizasyona atılmakta ve arıtma tesislerine girmektedir. Sentetik kimyasalların biyolojik bozulması hızlı olmadığı için arıtma tesislerinde yeterince arıtilamamakta ve alıcı ortama verilmektedir. Özellikle arıtılmadan nehir ve göllere verilen Endokrin Bozucu Maddeler, yani EBM'ler, hızla kirlenmeye neden olmakta ve insan ve çevre sağlığı açısından büyük sorunlar oluşturmaktadır. Araştırmalarda arıtma tesisi çıkış sularının döküldüğü yerlerdeki balıkların endokrin sistemlerinin bozulmakta olduğunu; erkek balıkların dişilik özellikleri göstermekte olduğunu vurgulamaktadır. Bu maddelerin insan hormonal yapısını bozarak zaman içinde hayati tehlike oluşturabileceği belirlenmiştir. Gerek geri kullanımda gerekse direk alıcı ortama verilmesinde EBM'lerin büyük sorun teşkil etmesi beklenmektedir. EBM'lerin Su döngüsüne girerek veya gıda zincirine katılarak sonuçta insanları etkilemesinden korkulmaktadır. Halen araştırma döneminde olduğu için bu konuda standartlar oluşmamıştır.

EBM'lerin arıtımında klasik yöntemler yetersiz kalmaktadır. Yaklaşık 87000 çeşitten fazla olduğu Amerika Çevre Ajansı tarafından tahmin edilen (Roberson and Asce,2003) EBM'lerin arıtımı MBR sistemlerinde ve hatta ters ozmos sistemlerde bile tamamen yapılamamaktadır. Bu projede EBM'lerin klasik teknolojiler, MBR teknolojisi ve MBR modifikasyonu teknolojiler ile artırılmaları araştırılmış ve canlılar üzerindeki etkileri incelenmiştir. Projede Ankara Tatlar, Ankara ODTÜ VRM Tesisi, Antalya Hurma ve Lara arıtma tesisleri, Kemer 1 ve 2 arıtma, Ankara Tatlar Çamur Çürütücüsü, Eskişehir arıtma tesisi ve Bodrum Konacık biyomembran tesisinden sezonluk kompozit giriş ve çıkış örnekleri alınarak ülke genelinde EBM'lerin arıtılma düzeyleri araştırılmıştır. Bu çalışmaların yanı sıra ileri arıtma prosesi olarak nitelendirilen biyomembran tesislerinde, MBR, EBM'lerin arıtılabilirliği bir pilot ve bir lab ölçekli birimde çalışılmıştır. Lab ölçekli birim standart MBR tesislerinden farklı olarak bir ardaşık kesikli reaktöre, AKR, bağlı bir membran ünitesi şeklindedir. Biyolojik proses

konfigürasyon skalasını tamamlamak için lab da kurulan bir AKR ünitesinde de EBM arıtımı incelenmiştir.

Son olarak kentlere hizmet veren büyük tesislerimizin çamur örneklerinde EBM'lerin biriktiği gözlenmiş ve buradan hareketle EBM'lerin çamurda arıtılmaları çalışılmıştır. EBM'lerin hidrofobik yapısı bu maddelerin arıtma sistemlerinde biyolojik çamura sorplanmalarına neden olmaktadır. Anaerobik çürütücülerde EBM'lerin arıtılmadığı gösterildikten sonra geliştirilen ozon destekli havasal çürütme ortamında EBM'lerin çamur ile birlikte arıtılmaları araştırılmıştır. Biyolojik çamurda EBM'lerin oksitlenmesi yoğun organik ortam yüzünden daha zordur. Hem diğer maddelerin varlığı hem de matris yoğunluğu sebebiyle kullanılacak ozon miktarı atıksuya ya da içme suyuna göre çok daha fazla olur. Başka bir deyişle maddelerin büyük bir bölümü çamurda konsantre şekilde bulunmakta bu da çamurların imhasında problem yaratmaktadır. Gübre olarak ya da toprağa serpilerek kullanılan çamurdaki EBM'ler yeraltı sularına karışabilmekte ya da direk olarak besin zincirine katılabilmektedir. Bu nedenle çamurda bulunan maddelerin arıtımı büyük önem taşımaktadır. Kesikli uygulama ile etkin ve ekonomik olarak çamur çürütülebileceği gibi EBM arıtımının da elde edilebileceği de bu projede araştırılmıştır.

1.1 LİTERATÜR

MBR Biyolojik arıtma sistemleri atıksu arıtımında gelinen son noktadır. MBR'ler çok yüksek arıtım performansları ile atıksuları temiz su haline getirebilmektedir. Bu arıtım sistemlerinin EBM'leri klasik arıtma teknolojilerinin üzerinde arıtılabildikleri öne sürülmektedir (Gonza'lez et. al., 2007).

Dünyada artan su talebini karşılamak için atıksuların arıtılarak geri kazanılmasının bir seçenek olmuştur (Kishino et.al, 1996). Ayrıca atıksuların geri kullanımı temiz su kaynaklarının kirlenmesini de önlemektedir. Arıtılmış atıksuların sulamada geri kullanımı ile ilgili dünyada ve ülkemizde standartlar mevcuttur, örneğin SKKY, Teknik Usuller Tebliği, (1991) Türkiye için hazırlanmış geri kullanım standardıdır. Atıksuların geri kazanılmasında klasik atıksu arıtma sistemleri yetersiz kalmaktadır (Gao et.al. 2004). Bunun için ya ileri arıtma sistemleri kullanılmalı ya da ikincil arıtımın üzerine üçüncül arıtım getirilmelidir. İleri arıtma sistemleri yüksek maliyet gerektirdiği için düşük maliyetli ileri arıtma proseslerinin araştırılması hızlanmıştır (Yoon, 2004). En önemli işletim maliyetleri işletme sırasında

uygulanan havalandırmadan ve ortaya çıkan atık çamurun arıtımından kaynaklanmaktadır. Bu yüzden atık çamur miktarını azaltacak ve havalandırma havuz alanını düşürecek sistemler araştırılmaktadır. İlk defa 1967 yılında Smith tarafından, membran filtre ünitesi aktif çamur sistemi ile birleştirilerek membran biyoreaktör (MBR) ortaya çıkmıştır (Manem, 1996, Gunder, 2004). Membran biyoreaktörlerin temel çalışma prensibi aktif çamur prosesi ile aynıdır sadece katı/sıvı faz ayırımı son çöktürme tankı yerine bir membran filtre ünitesinde yapılmaktadır (Visvanatan et.al.,2000; Yoon, 2003). MBR Prosesinin ayrıştırma performansı sistemde kullanılan membranın gözenek çapına bağlı olarak değişmektedir (Kalyandurg, 2003). MBR prosesinin klasik aktif çamura nazaran birçok avantajı bulunmaktadır. Örneğin, klasik aktif çamur arıtma sistemlerinde çökeltme sorunları nedeniyle çamur konsantrasyonu çok fazla artırılamadığı halde MBR'da bu mümkündür. Havalandırma tankında çamur konsantrasyonu arttıkça gerekli hacim düşmektedir. MBR prosesinde filtrasyon ile çamur konsantrasyonu klasik sistemlere göre 4-5 kat arttırılabilir. Bu suretle 10-15 g/l çamur konsantrasyonu elde etmek mümkündür. Yüksek filtrasyon performansına bağlı olarak MBR çıkış suyu kristal berraklığındadır. Kullanılan membran gözenek çapının 0,1 mikronun altında olması çıkış sularının sterile yakın şekilde çıkmasını sağlar.

Son yıllarda farkına varılan diğer bir tür kirlilik ise (emerging pollutants = yükselen kirleticiler) arıtma tesisleri çıkış sularında eser miktarlarda ölçülen antibiyotikler, hormon ilaçlar, deterjan kalıntıları, yapay ve doğal hormonlar, antidepresanlar ve diğer sentetik organiklerdir. Bu kirleticilerin bir kısmının arıtma tesislerinde bir miktar arıtılabildiği halde önemli kısmının arıtılmadığı gösterilmiştir. (Gao et.al., 2004). Arıtılmış veya arıtılmamış atıksular alıcı ortam olarak genellikle nehirlere ve göllere deşarj edilirler. Araştırmalar deşarj yapılan nehir ve göllerde bu organiklere bağlı olarak balıklarda biyoçeşitliliğin değiştiğini, erkek balık popülasyonunun hızla azaldığını ve dişi balıklara ait bazı hormonların sentezlenmeye başladığını göstermiştir (Purdom et.al., 1994; AwwaRF, 2005; Snyder et.al., 2005, Wintgens et. al., 2002). Tüm bu etkilerin ise ortamda bulunan canlıların endokrin sistemlerindeki bozulmadan kaynaklandığı anlaşılmıştır. Endokrin sistem metabolizmayı regüle eden hormonların meydana getirdiği bir denge düzenidir. Endokrin sistemin herhangi bir yolla etkilenmesi, örneğin hormonların analogları tarafından bloke edilmesi, canlıda bu tür olumsuz değişiklikleri meydana getirmektedir. Canlının kendisinin veya yavrusunun hormonal yapısını bozan yapay veya doğal bu tür maddelere Endokrin Bozucu Maddeler (EBM) denilmektedir. Çevre mühendisliği açısından EBM'lerin önemi ise bu tür sentetik maddelerin alıcı ortamda yaşayan balıklar ve su döngüsü içerisinde EBM'lerin içme sularına

karişabileceği olgusundan kaynaklanmaktadır. İnsanlarda da yukarıdakine benzer etkiler yapan EBM'lerin vücutta birikerek kansere neden olabileceği de bildirilmektedir. (Snyder et.al., 2005). Mikro ve ultrafiltrasyonun EBS arıtımında çok fazla etkili olmadığı fakat nanofiltrasyonun ters ozmos ile birleştirildiği sistemlerin arıtmada etkili olduğu, örneğin bisfenol A ve bazı EBM'lerin %99 oranında arıtıldığı gösterilmiştir (Kimura et. al., 2003).

Mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon ve ters ozmosun kullanıldığı aynı çalışmada bisfenol A arıtımı, sırasıyla, % 48, % 58 ve %90 civarındadır (Gomez et. al., 2007). Bu çalışmada sadece mikro ve ultrafiltrasyonun pek çok EBM arıtımında yetersiz kaldığı anlaşılmaktadır. Bu üç membran sistemine ek olarak sadece nanofiltrasyonun kullanıldığı başka bir sistemde arıtım oranları estrone için % 63, mestranol için %100 olduğu yapılan araştırmada gösterilmiştir (Bodzek ve Dudziak, 2006). Ancak nanofiltrasyon ve ters ozmos sistemleri atıksuların bozucu ortamlarında kullanılamazlar. Ayrıca içme sularında kullanımlarını sınırlayan en önemli faktörler ilk yatırım maliyetlerinin ve işletim maliyetlerinin çok yüksek olması ve bazı EBM'leri, bu maddelerin hidrofobik karakterleri nedeniyle tutamamalarıdır. Bu sebepten hızla gelişmekte olan membran biyoreaktör teknolojisi ile EBM arıtımı konusunda çalışmalara hız verilmiştir. Yapılan araştırmalarda, klasik arıtma tesislerinde de EBM'lerin bir kısmının arıtılabildiği belirlenmiştir (Gonza'lez et. al., 2007). Bu arıtım aktif çamur tesislerinde EBM'ler için ortalama %50 civarındadır. MBR Sistemlerde ise bu oran %90'lara kadar çıkmaktadır. Ancak diğer EBM'lerle bu oranda arıtım sağlanamamıştır. Bazı sonuçlar aktif çamur içerisine adsorplanan EBM'lerin tekrar desorpsiyona uğrayarak çıkışta yüksek seyrettiğini göstermektedir. Bu nedenle MBR sistemlerinin modifiye edilerek arıtım verimliliğinin artırılması çalışmalarına ağırlık verilmektedir (Snyder et.al., 2007).

1980 Yılına kadar EBM'nin üreme üzerinde herhangi bir etkisinin olup olmadığı tam olarak belirlenememişti. Ancak 1981 yılında Fry ve Toone tarafından Science Dergisinde yayımlanan çalışmada, DDT ile kirlenmiş alanlarda yaşıyan martıların üreme organlarında bozukluklar görüldüğü bildirilmiştir. Bu çalışma çevre kirleticilerinin hormonal olarak üremeye etkisini gösteren ilk çalışmalardan birisidir (Snyder et.al., 2005). Aynı şekilde meme, prostat ve testis kanserindeki artışın sebebi olarak ta EBM'ler ileri sürülmektedir (Snyder et.al., 2005). Uzun yıllar yapılan çalışmalardan sonra EBM'in insan sağlığı açısından büyük bir risk oluşturduğunu gösteren asıl etkiyi 1996 yılında Theo Calborn tarafından yazılan "Our Stolen Future" isimli kitap yapmıştır. Bu kitaptan sonra Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (USEPA) tarafından bir alt ajans kurularak bu konuda çalışmalar yapılmaya başlanmıştır. Yapılan araştırmalar sırasında toplam 87000'den fazla yapay ve doğal EBM

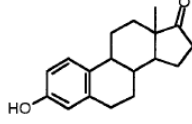
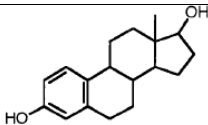
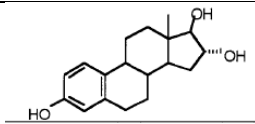
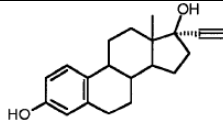
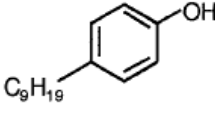
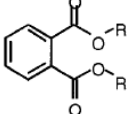
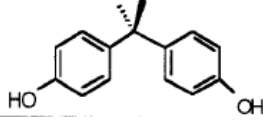
bulunduğu tespit edilmiştir (AwwaRF, 2005). Bu kadar çok eşitin bulunduğu EBM'in asıl kaynağının atıksular olduğu belirlenmiştir (Wren and Siegrist, 2001). Araştırmalar sonucunda EBM içeren atıksuların evsel kaynaklı olabileceği gibi endüstriyel kaynaklı da olabileceği anlaşılmıştır (Verstraten, 2003). Atıksularda en fazla rastlanan EBM'ler; fenollü bileşikler ve derivatifleri (nonylphenols (NP), octylphenols (OP), bisphenol A, alkylphenolyethoxylate (APEO)), doğal ve yapay estrojenler (estrodial ve ethinylestradiol) sayılabilirler (Holdbrook et. al., 2002; Wintgens et. al., 2002).

EBM bileşiklerinin varlığının ve miktarlarının ortamda tespit edilmesi, canlılar üzerindeki etkileri ve biyolojik birikebilirlikleri, doğaya en az zarar verecek şekilde ortamdan uzaklaştırılmaları hakkında yeterli ve kesin bilgi yoktur. Bu konulardaki çalışmalar hızla artmaktadır. Yapılan araştırmalardan doğrudan mikro ve ultrafiltrasyonun arıtmada çok fazla etkili olmadığı ancak MBR'larda arıtmanın klasik arıtma sistemlerine nazaran daha yüksek olduğu (Gao et.al., 2004); en etkin arıtmanın ise ters ozmos sistemleri ile elde edilebileceği anlaşılmaktadır. Ters ozmos sisteminin gerek ilk yatırım maliyeti gerekse işletim maliyetinin çok yüksek olması ve atıksuların artımında kullanılamaması bu seçeneği ortadan kaldırmaktadır. Anlaşılan odur ki atıksu arıtma sistemlerinin EBM'leri arıtabilecek şekilde modifiye edilmesi veya geliştirilmesi tek uygulanabilir seçenektir.

Atıksularda bulunabilecek bazı EBM'ler Tablo 1.1'de gösterilmiştir.

Yapılan alışmalar sırasında EBM'lerin arıtma tesisi giriş ve çıkış konsantrasyonlarının 1 $\mu\text{g}/\text{lt}$ ' den daha az oldu ve bunun sadece gaz kromatografisi ile tespit edilemediği anlaşılmıştır. Yapılan araştırmalarda sıvı kromatografisinin kütle spektrometresi (LC-MS) ile birleştirilmesi, çok düşük konsantrasyondaki EBM miktarının belirlemek için uygun bir yöntemdir (Thomaidis et. al., 2007). Fakat LC-MS sisteminin kendisine ait bir kütüphanesinin olmaması ve fiyatının ykseklieği bu tekniğin yaygınlaşmasında sınırlayıcı faktör olmuştur.

Tablo 1.1. Endokrin Bozucu Maddelerin Sınıflandırılması (Spring, 2004)

| Sınıf | EBM | Yapı | Kullanıldığı Yer |
|------------------|--|---|--------------------------|
| Doğal Hormonlar | Estrone (E ₁) |  | Medikal |
| | 17B-Estradiol (E ₂) |  | Medikal |
| | Estriol (E ₃) |  | Medikal |
| Sentetik Hormon | 17- Etil Estradiol (EE ₂) |  | İlaçlar |
| Alkilfenol | Nonilfenol (NF) Oktilfenol (OF) |  | Deterjanlar |
| Fitalatlar | Butilbenzil Fitalat |  | Pilastikler |
| Diğer Bileşikler | Bispenol A (BPA) |  | Yiyecek ve içecek Paketi |

Daha da önemlisi GC'nin, LC'ye göre hassasiyeti çok daha yüksektir (Ternes et. al., 1998). Bu nedenle, gaz kromatografi / kütle spektrometresi (GS-MS) EBM 'lerin analizinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Yapılan araştırmalarda GS-MS metodunun ortamdaki östrojen seviyesini belirlemede çok yüksek hassasiyette olduğu ve µg/l altındaki konsantrasyonları dahi ölçebildiği anlaşılmaktadır (Thomaidis et. al., 2007). Ternes et. al., 1999; Rodgers-Gray et. al., 2000; Fawer et. al., 2001; Bruchet et. al., 2002; arıtma tesisi giriş ve çıkışında estrone ve Estradiol'a GS-MS, ve GS-MS-MS kullanmışlardır. Bruchet et. al., 2002 Sistem çıkış

suyunda Estriol'un belirlenmesinde GS-MS kullanmışlardır. Ancak GC-MS uygulamalarındaki en önemli dezavantaj bu maddelerin, en azından önemli bir kısmının, suda çözünebilen oldukça hidrofilik maddeler oluşudur. Bu maddelerin GC-MS ile analizi için önce hidrofobik derivatiflerine çevrilmeleri gerekmektedir. Derivatizasyon ise çok zaman alıcı ön işlemler gerektirdiği için analiz verimliliğini önemli oranda etkileyen bir unsurdur.

Biyolojik arıtma, en yaygın kullanılan arıtma tekniklerinden biri olmasına karşın süreç sonunda atık çamur üretimi tesisler için büyük bir ekonomik yük teşkil etmektedir. Yaklaşık olarak evsel atıksu arıtma tesisi işletim maliyetinin yarısı çamur arıtımı ve bertarafına harcanmaktadır. Atık çamurun kullanımı ve depolanması üzerine düzenlenen yönetmeliklerin gittikçe sıkılaşmasından dolayı odak noktası çamurun hacmini azaltmaya yönelmiştir. Örneğin: termal, mekanik, kimyasal ve oksidasyon önarıtımı bunlardan bazılarıdır. Ozon güçlü bir oksidan olarak, hem çamurun arıtılmasında hem de hacminin azaltılmasında ön plana çıkmaktadır (Park et.al. 2004) .Ozonla çürütme iki mekanizmayla gerçekleşir: birincisi bakterilerin hücre duvarlarının parçalanması ikincisi ise hücre içi maddelerin mineralize olması . 'e göre ozonlama yöntemini diğer ayrıştırma yöntemlerinden daha üstün yapan ozonun uygun maliyeti ve yüksek derecede ayrıştırma kapasitesidir. Böylece, atık çamurun ozonla arıtılması tüm dünyada popülerlik kazanmakta ve çevre mühendisleri için yeni bir araştırma alanı oluşturmaktadır. Şimdiye kadar bu konuda pek çok araştırma yapılmış olup bu çalışmalarda sürekli ozonlamanın arıtma tesislerinin biyolojik reaktör, çamur supernatantı, aktif çamur geri dönüşüm hattı ve çamur arıtma ünitesi gibi farklı noktalarında çöktürülebilirlik, susuzlaştırılabilirlik, atık çamur azaltımı, pH, nitrifikasyon ve denitrifikasyon proseslerine etkileri, flok boyutu ve su kalitesi üzerine etkileri incelenmiştir. Bütün bu çalışmaların ortak noktası numunelerin devamlı olarak ozonlanmasıdır. Ancak ozon pahalı bir madde olduğu için uygulamasının optimize edilmesi gereklidir. Bu amaçla ekonomik açıdan daha makul olan, aynı zamanda sürekli uygulama kadar verimli olan, yeni bir patentli uygulama biçimi geliştirilmiştir (PCT/TR2010/000213).

İleri arıtım tekniklerini klorlama, mangan oksit, fotoliz reaksiyonları ve ozonlamanın da dahil olduğu ileri oksidasyon tekniklerinden oluşmaktadır. İleri oksidasyon teknikleri hidroksil radikallerinin oluşmasıyla tanımlanmaktadır. Hidroksil radikali florun haricindeki bilinen en etkili oksidanttır. Bu sebeple neredeyse her türlü molekülün hidroksil radikali tarafından oksitlenmesi ve mineralizasyonu mümkündür.

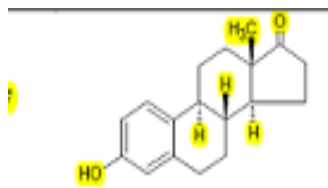
Bu teknikler arasında en yaygın olarak kullanılan ve en olumlu sonuçları veren ise ozonlamadır. Çıkış suyunda bulunan yedi farklı grup farmasötik 5-15 mg O₃/L ozon dozuyla %78 ve üzeri arıtım göstermiştir. İçme suyu için bu oran %90 ın üzerine çıkmıştır . Başka bir çalışmada ise atıksuda içlerinde carbamazepine, acetaminophen ve estrone un da bulunduğu 22 farklı madde 2.5 mg/L O₃ kullanılarak ölçülebilirlik seviyesinin altına düşürülmüştür. Daha yüksek bir ozon dozuyla progesterone da %95 arıtılmıştır.

1.2 BU PROJEDE ARAŞTIRILAN HORMON BOZUCU MADDELER,

Bu projede incelenecek olan EBM'lerin (estrone, progesterone, carbamazepine, diltiazem, acetoaminopen, benzil bütül fitalat, bisphenol A) özellikleri aşağıda verilmektedir.

ESTRONE

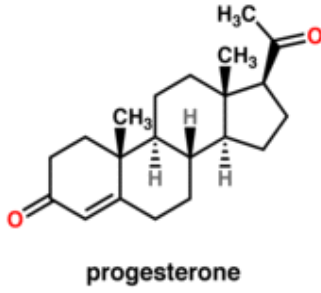
Doğal ve sentetik östrojenlerin en çok bilinenleri estrone(E1), β 7 -estradiol (E2) ve 17 α -ethinylestradiol (EE2)' dir ve bunlar en güçlü östrojenik etkileri gösteren maddelerdir. Baskın boşaltım yolu bileşenleri şeklinde olup, ya glucuronide ya da sülfat olarak ürinle atılan kalıntı estronun sülfat bileşiğidir. Sentetik steroidler bağımsız östrojenlerin içinde en yüksek oranda oktanol-su bölüm katsayısına (log Kow= 2.81-4.15) sahiplerdir. Bütün steroidler çok düşük buhar basıncına ve göreceli olarak yüksek pKa değerlerine (10'un üzerinde) sahip oldukları için zayıf asitlerdir. Bu nedenle steroid östrojenlerin uçucu olmayıp, fazlasıyla lipofilik kimyasallar olarak çevresel matrislerde katılara adsorplanması beklenmektedir. Çalışma sırasında sadece estronun, E1, seçilmesinin asıl nedeni, Estradiol,E2 standardının çok pahalı ve teminin güç olması ve ayrıca E2'nin LC/MS/MS cihazında analiz şartlarının optimizasyonunda karşılaşılan sorunlardır. Bu nedenle madde çalışmadan çıkartılmıştır. E1'e ait kimyasal yapı Şekil 1.2.1'de verilmektedir.



Şekil 1.2.1 Estronun kimyasal yapısı

PROGESTERONE

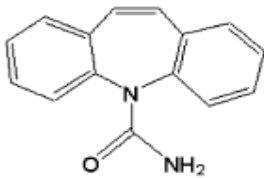
Östrojenler ve progestajenler değişik görevlere sahip dişilik hormonlarıdır. Östrojenler (estradiol, estriol, equilin, equilenine) dişi ikincil cinsiyet karakteristiklerinden ve üremenin düzenlenmesinden sorumludurlar. Östrojenler hamileliğe ve emzirme için göğüsleri hazırlarlar. Progesterone adet döngüsünde oluşan değişiklikleri düzenlemeye ve hamilelik sırasında cenine ait membranların ve memeli bezlerinin gelişiminin oluşmasına yardımcı olur. Progesterone globulin transkortinine bağılı olarak taşınır. Östrojenlerin ve progestajenlerin metabolizasyonu çoğunlukla karaciğerde gerçekleşir. Progesteronun kimyasal yapısı aşağıda verilmektedir.



Şekil 1.2.2 Progesteronun kimyasal yapısı

CARBAMAZEPİNE

Carbamazepine (Şekil 1.2.3) en çok yazılan antiepileptik ilaçlardan biri olmakla birlikte ayrıca başta bipolar depresyon olmak üzere psikolojik bozuklukların tedavisinde kullanılmaktadır. (E.Spina et. al., 1996)

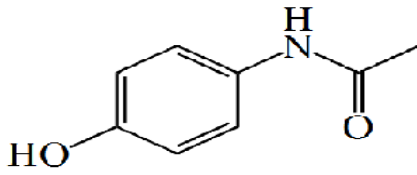


Şekil 1.2.3. Carbamazepine kimyasal yapısı

ACETAMİNOPHEN

Baş ağrısı, kas ağrıları, eklem iltihapları, sırt ağrıları, diş ağrıları, nezle ve ateş gibi pek çok durumun tedavisinde kullanılan Acetaminophen bir ağrı kesici ve ateş düşürücü olarak kullanılmaktadır (Acetaminophen Information from Drugs, 2009).

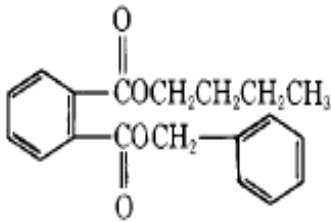
Klorla dezenfeksiyonda en az ikisi toksik olmak üzere 11 yeni bileşen oluşturduğunu gözlemlenen acetaminophenin, (Studying the fate of drugs in wastewater, 2005), molekül formülü Şekil 1.2.4 de verilmektedir.



Şekil 1.2.4 Acetanophenin kimyasal yapısı

BENZİL BÜTİL FİTALAT (BBP)

Kimyasal formülü Şekil 1.2.5 da verilmiş olan BBP, endokrin bozucu özelliği kanıtlanmış, yaygın olarak kullanılan ve çok miktarda üretilen bir kimyasaldır (Gray et. al., 2000; Gledhill et. al., 1980).



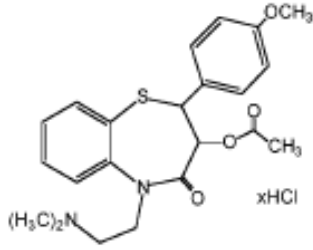
Şekil 1.2.5 BBP' nin kimyasal yapısı

“Östrojen” veya “xenoöstrojen” olarak bilinen bu madde, plastik üretiminde akışkanlaştırıcı faktör olarak kullanılmaktadır. PVC üretimi ve yer kaplamaları için çok yüksek miktarlarda üretilen BBP, suda düşük çözünürlüğe sahip olduğu için akvatik ortamda sedimana,

toprağa veya biyotaya geçme özelliği gösterir (Gledhill et. al., 1980). Buna ek olarak, BBP'nin akuvatik ortamda ve atıksuda hızlı bir şekilde biyolojik olarak ayrıştırılabilir olduğu tespit edilmiştir (Mitani et. al., 2003).

DİLTİAZEM

Diltiazem tansiyon düşürücü olarak kullanıldığı için (Şekil 1.2.6) çok fazla tüketilmektedir.



Şekil 1.2.6 Diltiazemin kimyasal formülü

Seçilen EBM'erin Doğada Ölçülen Konsantrasyonları ve Görülme Sıklıkları

| Maddeler | Atıksularda bulunan EBM konsantrasyonları (ppb) | Referans | Atık çamurlarda bulunan EBM konsantrasyonları ($\mu\text{g/g TS dw}$) | Referans |
|---------------|---|------------------------|---|--|
| Acetaminophen | 0.009 | Kolpin et. Al., 2002 | 4.02-419 | A. Nieto et. al., 2010 J. Radjenović et al., 2009 |
| BBP | 33.5 | Petrasek et. Al., 1983 | 100x103 | Birkett and Lester, 2002 |
| Carbamazepine | 0.75-1.75 | Clara et. Al., 2004 | 12-42 | A. Nieto et al., 2010 |
| Diltiazem | 0.0012 | Kolpin et. Al., 2002 | 61-201 | Final Report – Field Sampling Program CCME Project , 2010 |
| Estrone | 0.005 | Kolpin et. Al., 2002 | 53-137 | A. Nieto et al., 2010 |
| Progesterone | 0.005 | Kolpin et. Al., 2002 | -- | -- |

2. GEREÇ VE YÖNTEMLER

2.1 ANALİTİK EKİPMANLAR VE KİMYASALLAR

KULLANILAN KİMYASALLAR VE ÇÖZELTİ HAZIRLAMA

Deneylerde kullanılan bütün kimyasallar analitik saflıkta temin edilmiştir. Seçilen maddelerden estrone (>99%), diltiazem (>99%) ve progesterone (>99%) Sigma'dan, Benzyl Butyl Phthalate (BBP) (>98%) Aldrich'ten, carbamazepine (>99%) ve acetaminophen (>99%) ise Sigma Aldrich'ten satın alınmıştır. LC-MS saflığındaki metanol, mobil fazlarda kullanılan formik asit ve amonya ve pH ayarlamalarında kullanılan sülfürik asir MERCK'ten (Darmstadt, Germany) sağlanmıştır. Ön temizleme ve ön şartlama için kullanılan Oasis HLB ekstraksiyon kartuşları Waters (Milford, MA, USA) den temin edilmiştir. Cam yünü filtreler (glass fiber) (0.7 µm gözenek boyutu, 47 mm çapı) PAL Life Sciences (Mexico) dan alınmıştır. Deneyler sırasında kullanılan ultra saf su Milli-Q su pürifikasyon sistemi tarafından temin edilmiştir (Millipore, USA). Tüm seyreltmelerde ve numune hazırlama işlerinde ultra saf su kullanılmıştır.

Bütün standartlar günlük olarak methanol içinde çözülmüş 1000 mg/L konsantrasyona sahip stoklar kullanılarak hazırlanmış ve 4 °C de saklanmıştır.

Cam malzemeler laboratuvar kullanımı için tasarlanmış Alconox toz deterjan ile yıkanmış daha sonra prosedüre uygun olarak 150 °C de fırınlanmış ve soğutulularak deneylere uygun hale getirilmiştir.

LC/MS/MS CİHAZI, DESTEK EKİPMANI, İŞLETME ŞARTLARI

Deneylerde kullanılan LC(ESI) MS/MS cihazı Şekil 2.1'de gösterilen Triple Quadrupole serisinde bulunan 6410 tipidir. LC-MS/MS tekniğinde yüksek basınçlı sıvı kromatografisinde fizikokimyasal özelliklerine göre ayrılan moleküller kütle dedektörü ile analiz edilmektedir. Birinci kuadrupol filtrede m/z (kütle/yük) oranına göre ayrılan moleküller collision gas adı verilen yüksek saflıkta azot gazı ile parçalanmaya tabi tutulmaktadır. İkinci kuadrupol filtrede parçalanma sonucu oluşan iyonların (daughter veya product ion) üzerinden teşhis ve miktar tayini yapılmaktadır. Aynı m/z oranına sahip pek çok molekülün mevcut olmasına karşın aynı parçalanma iyonlarına sahip molekül sayısı doğada 1/10000 dür. Bu nedenle LC-MS/MS tekniği

kesin bir test olmasının yanı sıra çok düşük konsantrasyonlarda maddenin miktar tayininin yapılabilmesini mümkün kılmaktadır. Standart HPLC tekniğinde madde sadece retansiyon zamanı ile teşhis edilir iken LC-MS/MS teknolojisi ile retansiyon zamanına ek olarak “precursor ve product” iyonlar ile değerlendirilmektedir.

Agilent 6410A LC/MS/MS cihazı quadropole MS detektörü, autosampler, gaz giderici (degazör) ve ikili(binary) pompayla donatılmış olup Elektrosprey İyonizasyon bağlı çift kütle spektrometrelili bir Likit Kromatografi cihazıdır. Yüksek hassasiyet elde edebilmek için tüm MS/MS parametreleri cihazın yazılım programıyla optimize edilmiştir. Agilent, Zorbax, SB-C8 (100 x 2.1 mm x 3.5 µm) tip kolon ters faz olarak kullanılmıştır. Kütle spektrometresi pozitif modda ve analizlerde Çoklu Reaksiyon İzleme (multiple reaction monitoring-MRM) kullanılarak çalıştırılmıştır.



Şekil 2.1. HPLC(ESI)/MS/MS cihazına örnek fotoğraf

Ölçümlerde kullanılan diğer parametreler şöyle sıralanabilir: Nebulizatör basıncı 50 psi, emv 400 V, kurutma gazı (N₂) sıcaklığı ve hacmi 350 °C, 11.0 L/min ve enjeksiyon hacmi 20 µL.

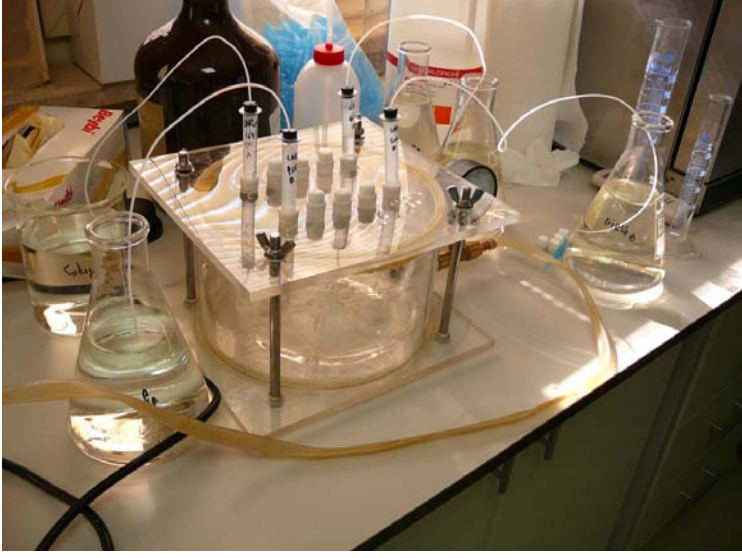
Cihazın işletme parametreleri şöyledir;

| Parametre | HPLC |
|--------------------|--|
| Mobil Faz Programı | i) 0-0.3 min 90% of 0.1% Formic Acid + 5.0 mM Ammonium Format in ultra pure H ₂ O (Mobile Phase A) 10% of 0.1% Formic Acid + 5.0 mM Ammonium Format in CH ₃ OH (Mobile Phase B) ii) 0.3-1.0 min 90-5.0% of Mobile Phase A 10-95% of Mobile Phase B iii) 1-5 min 5% of Mobile Phase A 95% of Mobile Phase B iv) 5-5.1 min 5-90% of Mobile Phase A 95-10% of Mobile Phase B v) 5.1-10 min 90% of Mobile Phase A 10% of Mobile Phase B |
| Akış Hızı, mL/min | 0.5 |
| Loop Hacmi, µL | 20.0 |

KATI FAZ EKSTRAKSİYON (SPE) EKİPMANI

Atıksulardaki EBM konsantrasyonlarının düşük olması sebebiyle katı faz ekstraksiyonu hem konsantrasyonları arttırmak hem de kirletici geri plan piklerini baskılayarak ortadan kaldırılması, diğer bir deyişle örneği temizlemek için, kullanılmıştır. Cihazla analiz etmeden önce numuneler vakum altında Oasis HLB kartuşlardan (3cc-6cc) geçirilmiştir. Kullanılan ekstraksiyon aparatı ilk başta Şekil 2.2'de gösterilen manifold olup özel olarak imal ettirilmiştir. Daha sonra malzeme

yıpranmasından ötürü zaman kaybına sebebiyet vermesi üzerine deneylere Şekil 2.3 'de gösterilen Agilent vakum manifolduyla devam edilmiştir.



Şekil 2.2 Özel imal edilen katı faz ekstraksiyon manifold aparatı



Şekil 2.3. Agilent Technologies Vacuum Manifold

EBM'LERİN ATIKSULARDA VE ARITILMIŞ SULARDA ANALİZİ İÇİN YÖNTEM GELİŞTİRME

Ağustos 2009 sonunda alınan HPLC-ESI-MS-MS cihazı 2009 Eylül ayı içerisinde laboratuvar bünyesine kurulmuş ve eğitimlere başlanmıştır. Eğitimler tamamlandıktan sonra standartların hazırlanması tamamlanmış, optimizasyonlar yapılmış ve kalibrasyon eğrileri çizilmiştir. Yapılan çalışmalarla ilgili bilgiler ayrıntılı olarak verilmiştir.

EBM STANDARTLARININ HAZIRLANMASI

Bu projede araştırılması kararlaştırılan ve atıksularda en fazla rastlanan hormonlar (estrone, estriol, progesterone), ilaç kalıntıları (diltiazem, carbamazepine Sigma-Aldrich ve Fluco firmalarından satın alınmıştır. Satın alınan kimyasallara ait molekül ağırlıkları ve kimyasalların saflıkları Tablo 2.1 'de verilmektedir.

Tablo 2.1 Analizleri yapılacak maddelerin moleküler ağırlıkları ve saflıkları

| Kimyasal | Moleküler Ağırlık (g/mol) | Saflık (%) |
|---------------------------|---------------------------|------------|
| Estrone (E ₁) | 270.4 | +99 |
| Carbamazepine | 236.27 | +98 |
| Progesterone | 314.47 | +99 |
| Betil benzil fitalat | 312.37 | +99 |
| Acetaminophen | 151.17 | +99 |
| Diltiazem | 414.53 | +99 |

Tablo 2.1'de verilen kimyasallar hassas terazide tartılarak metanol içerisinde 1000 ppm'lik stok çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan stok çözeltiler ilk önce 100 ppb'ye kadar metanol ile daha sonra 1 ppt' ye kadar Q-d.su ile seyreltilerek hazırlanmış ve optimizasyon çalışmasına hazır hale getirilmiştir.

ANALİZİ YAPILACAK OLAN EBM'LERİN DEĞİŞİK MOBİL FAZLARLA OPTİMİZASYONU

HPLC-MS-MS cihazının GC-MS-MS cihazından en büyük farkı, maddelerin derivatizasyon yapılmadan doğrudan analizlerinin yapılmasıdır. Atıksularda ve arıtılmış sularda analizleri yapılacak olan maddelerin ölçüm optimizasyonlarının yapılabilmesi için hazırlanan stok çözeltilerinden 10 ppm'lik standartlar hazırlanmıştır. Analizler sırasında en uygun mobil fazın belirlenebilmesi için Tablo 2.2' de verilen değişik mobil fazlar kullanılmıştır.

Tablo 2.2 Optimizasyon sırasında kullanılan değişik mobil fazlar

| No | Mobil Faz-A | Mobil Faz-B |
|----|-------------------------------|--------------------------------|
| 1 | Saf su+ %0,1 F.A. | Metanol+ %0,1 F.A. |
| 2 | Saf su+ 26 mM A.F. | Metanol+ 26 mM A.F. |
| 3 | Saf su+ %0,1 F.A. + 5 mM A.F. | Metanol+ %0,1 F.A. + 5 mM A.F. |

F.A.= Formik Asit, A.F.= Amonyum Format

Tablo 2.2' de görüldüğü gibi HPLC-MS-MS cihazında iki adet mobil faz kullanılmaktadır. Mobil Faz-A saf su içerisinde, Mobil Faz-B ise metanol içerisinde hazırlanmıştır. Her iki fazın değişik karışımları mobil faz olarak denenmiş ve optimize edilmiştir.

Seçilen bütün maddelerin optimizasyonu sırasında Tablo 2.2' de yer alan mobil fazlar denenmiş ve en uygun olarak %0,1 F.A. + 5 mM A.F. içeren mobil fazlar tespit edilmiştir.

Uygulanan mobil fazların karşılaştırılmasına örnek olarak Carbamazepine ve progesterone optimizasyonları EK-1 verilmiştir. BPA hariç bütün seçilen maddelerin polariteleri pozitif çıkmıştır. Optimizasyon başlangıcında bütün maddeler için Tablo 2.3 'de gösterilen metod parametreleri kullanılmış daha sonra

bu parametrelerin üzerinde değişiklikler yapılarak parametre optimizasyonları tamamlanmıştır. Bulunan optimum analiz ayarları Tablo 2.4’de verilmektedir.

Tablo 2.3 Analizlerde Kullanılan Başlangıç Değerleri

| Parametre | Değeri |
|-------------|------------|
| Akış Hızı | 0.4 ml/dak |
| Mobil Faz A | %95 |
| Mobil Faz B | %5 |
| Nebulizer | 50 |
| emv | 400 |

Tablo 2.4. Çalışmada kullanılan maddelerin analizi için ait optimum değerler

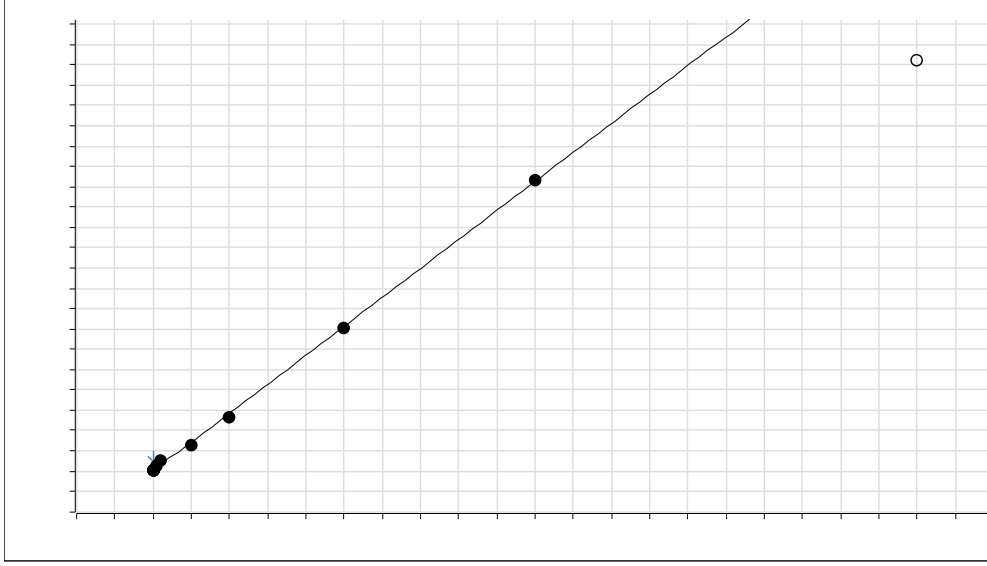
| No | Aktif mad. adı | MW | Q1 | Q3 (Quant) | Q3 (Qual) | Frag | CE | Polarite |
|----|----------------|--------|-------|------------|-----------|------|-------|----------|
| 1 | Progesteron | 314,47 | 315,1 | 109 | 97 | 120 | 30-23 | pos |
| 2 | Carbamezapine | 236,27 | 237 | 194 | 192 | 120 | 18-22 | pos |
| 3 | Estrone | 270,4 | 271,1 | 253 | 159 | 110 | 9-20 | pos |
| 4 | BBP | 312,37 | 313 | 91 | 148.9 | 70 | 20-9 | pos |
| 5 | Acetoaminiphen | 151,17 | 152 | 110 | 93.1 | 90 | 14-22 | pos |
| 6 | Diltiazem | 414,53 | 415,1 | 177.9 | 309.9 | 130 | 24-30 | pos |
| 7 | BPA | 228,29 | 227 | 212.3 | 132.8 | 110 | 12-18 | neg |

Bütün maddelere ait sinyallerin gösterildiği değişik fazlardaki grafikler **EK-1**de sırası ile verilmiştir.

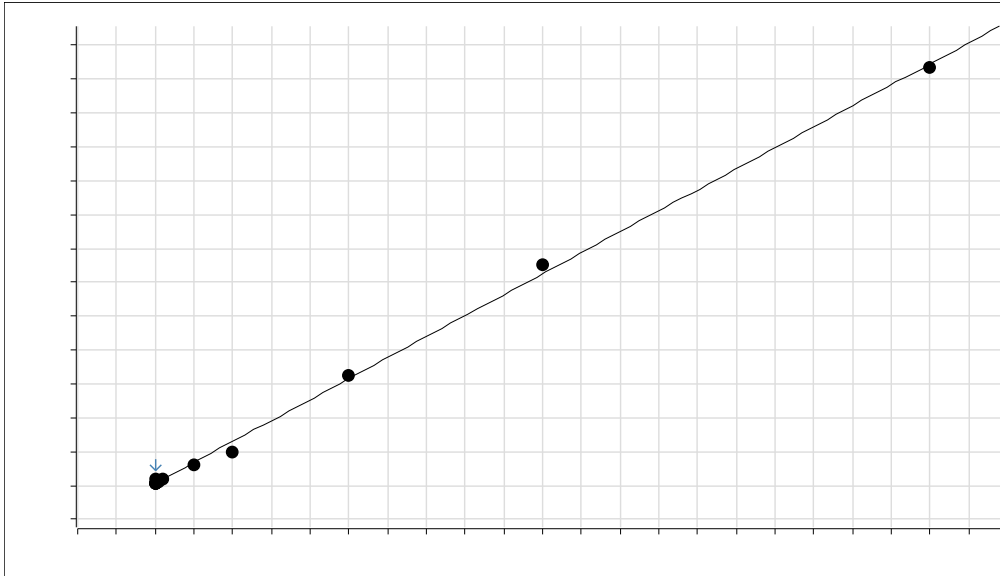
ANALİZİ YAPILACAK OLAN EBM’LERİN KALİBRASYON EĞRİLERİ

Bütün seçilen EBM’lere ait optimizasyonlar bittikten sonra, atıksularda bulunan madde konsantrasyonlarının hesaplanabilmesi için konsantrasyonlara ait grafiklerin çizilmesi gerekmektedir. Bunun için elde mevcut olan EBM stoklarından 100 ml’lik balon jöjeler

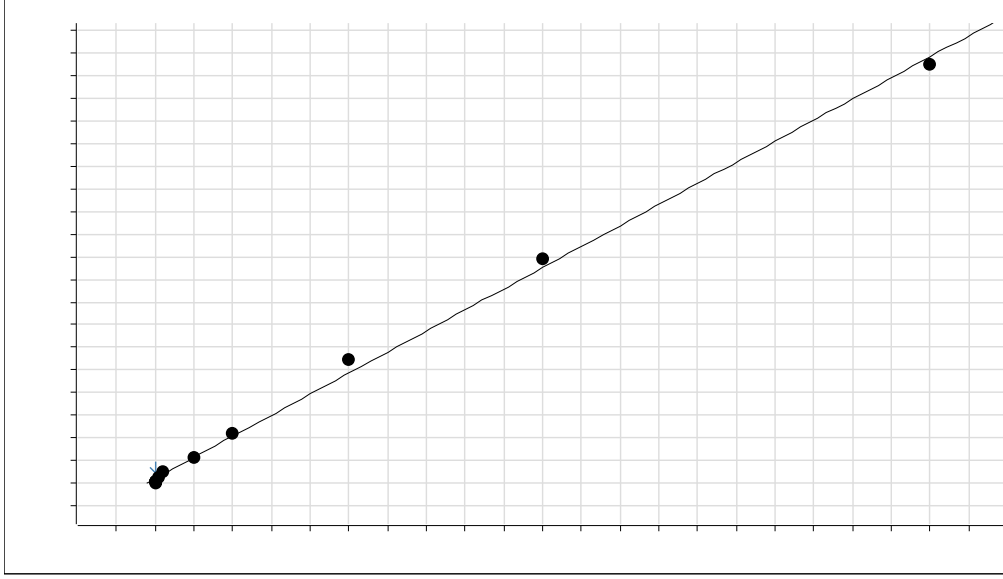
içerisine 100, 50, 25, 10, 5, 1, 0.5, 0.1, 0.05, 0.025, 0.01, 0.005, 0.001 ppb'lik mix çözeltileri hazırlanmış ve bunlara ait konsantrasyon grafikleri sıra ile çizilmiştir. Carbamazepine, estrone, progesterone, BBP, diltiazem ve Acetaminophene ait konsantrasyon grafikleri aşağıda sırasıyla Şekil 2.3-2.8'de verilmektedir.



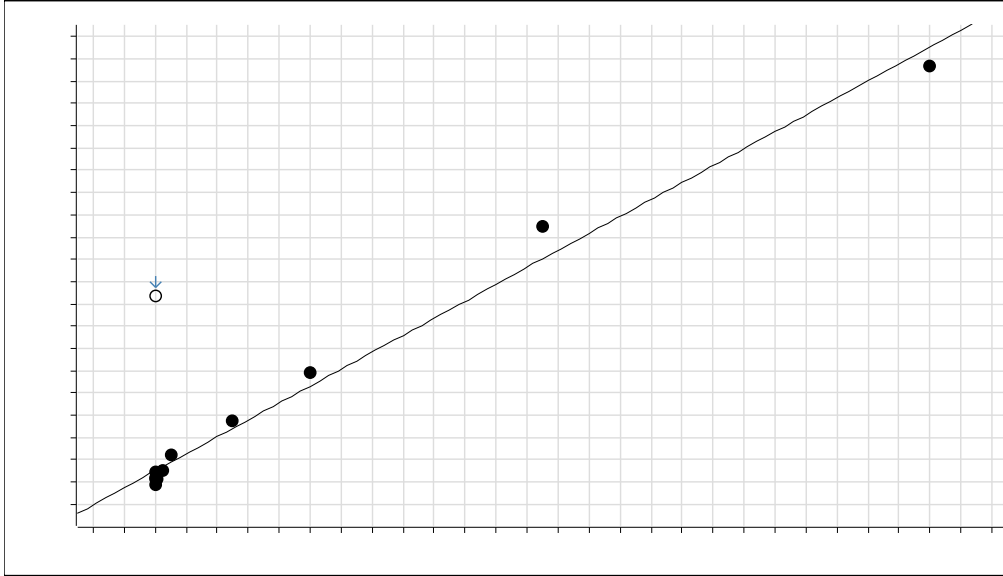
Şekil 2.4. Progesterone ait Konsantrasyon Eğrisi



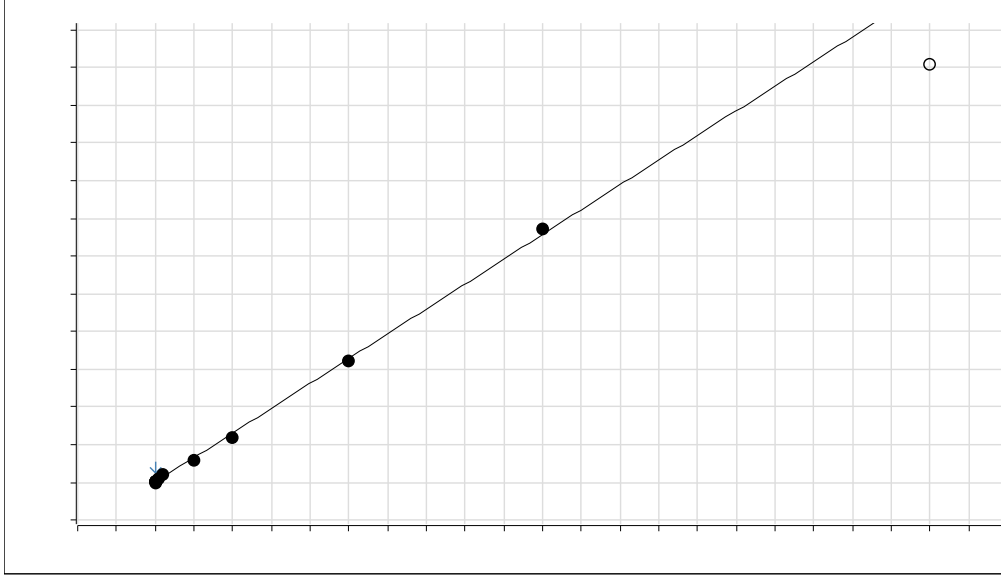
Şekil 2.5. Estrone ait Konsantrasyon Eğrisi



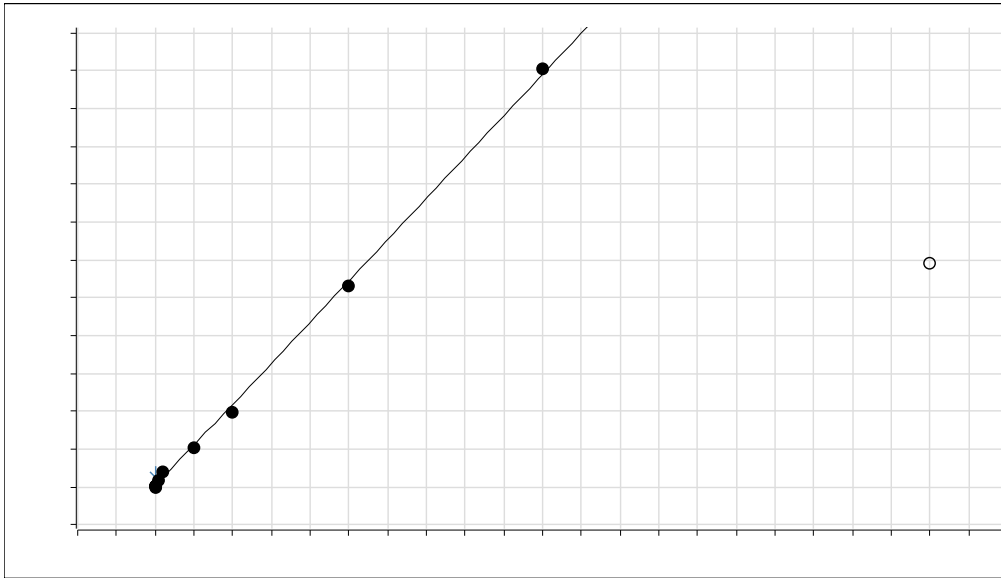
Şekil 2.5. Carbamazepine ait Konsantrasyon Eğrisi



Şekil 2.6. BBP'ye ait Konsantrasyon Eğrisi



Şekil 2.7. Diltiazeme ait Konsantrasyon Eğrisi



Şekil 2.8. Acetaminophene ait Konsantrasyon Eğrisi

ÖRNEKLERİN ALINMA VE SAKLAMA KOŞULLARI

Proje kapsamında Kısım 1.1’de isimleri verilen atıksu arıtma tesislerinden düzenli olarak numuneler alınmış ve üzerlerinde EBM analizleri yapılmıştır. Bu numuneler tesislerden 24 saatlik kompozit örnekleme yöntemiyle alınmış olup, analiz öncesi işlemlerden önce +4 derecelik buzdolaplarında bekletilmiştir.

Böylelikle, içindeki analiz edilecek maddelerin sıcaklık etkisiyle bozulmaları engellenmiştir.

Örnekleme çalışmaları genellikle tesislerde bulunan kompozit örnekleme cihazları ile 24 saatlik kompozit numune şeklinde alınmıştır. Ancak bu örnekleme cihazları genellikle tesislerin sadece giriş kısımlarında bulunmaktadır. Tesislerden çıkış numunesi de alınması gerektiğinden, örnekleme zaman rölesine bağlı peristaltik pompalar kullanılarak proje personeli tarafından yapılmıştır.

Antalya ve çevresinden alınan numunelerin ön işlemleri Antalya Akdeniz Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Araştırma Laboratuvarında yapılmıştır. Bu sayede, atıksu içerisinde bulunan EBM'lerin bozulması engellenmiştir. Bu laboratuvarında katı-faz ekstraksiyonları yapılan atıksu örnekleri sonradan soğuk şartlarda Ankara'ya taşınmış ve burada LC-MS/MS analizleri yapılmıştır.

Ankara Tatlar, Eskişehir, Bodrum (Konacık) ve ODTÜ-VRM tesislerinden alınan 24 saatlik numunelerin aynı gün içerisinde okutmaları yapılmıştır. Alındıkları gün içerisinde cihazda okutulmayan numunelerin ise aynı gün içerisinde katı faz ekstraksiyonları yapılmış, örnek kartuşları -22°C 'de en fazla 45 gün süre ile bekletildikten sonra cihazda okumaları tamamlanmıştır.

2.2 SPE EKSTROKSİYON YÖNTEMİNİN OPTİMİZE EDİLMESİ

Atıksulardan EBM'lerin ekstraksiyonu Katı Faz Ekstraksiyon yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Bu metod için gerekli olan SPE (Solid Phase Extraction) kartuş metodundan yüksek verim elde edilebilmesi için metodun optimize edilmesi gerekmiştir. Optimize edilen metodlarla örnekler 1000 kat civarında konsantre edilmiştir.

pH OPTİMİZASYONU

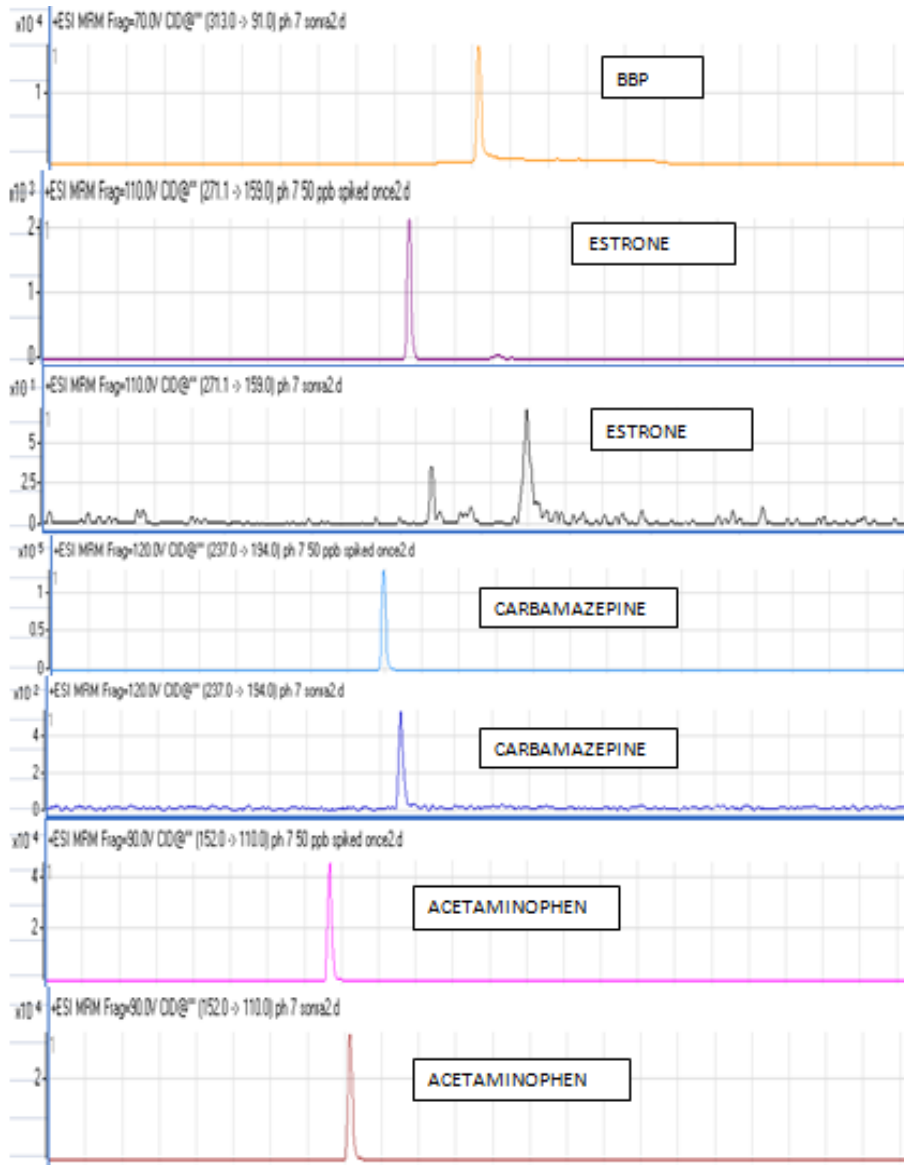
Kartuşların optimum çalışma koşulunu bulmak için pH taraması yapılmıştır. 2, 2.5, 3, 3.5, 4, 4.5, 5, 7, 8, 9 ve 10 pH a getirilen atıksu numunelerine 50 ppb madde ilave edildikten sonra ekstraksiyon metodu uygulanmış ve örnekler

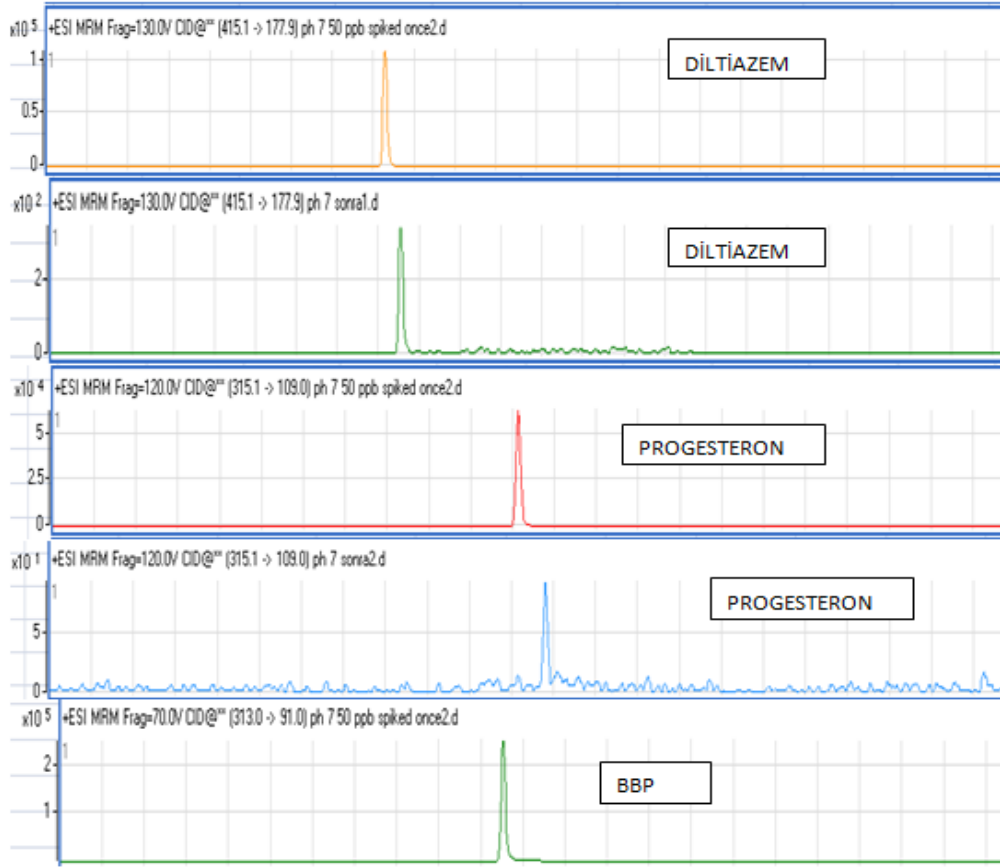
kartuştan geçirilerek geri kazanımlara bakılmıştır. Tablo 2.4’de sunulan sonuçlardan da görüleceği üzere optimum pH olarak 7 bulunmuştur. Bundan sonraki analizlerde bu pH kullanılmıştır.

pH 7’de Kartuşlardan geçirilen maddeleın geçirilmedem ve geçirildikten sonra elde edilen komatogramları Şekil 2.9 a ve b’de sunulmaktadır.

Tablo 2.4. pH Taraması sonucunda elde edilen geri kazanım değerleri

| G | Diltiazem | Progesterone | BBP | Estrone | Cbz | Acetaminophen | <i>pH</i> |
|-----|-----------|--------------|-------|---------|------|---------------|-----------|
| E | 68,5 | 100 | 90,35 | 100 | 87,8 | -3,53 | 2 |
| R | 71,7 | 99,02 | 86,9 | 100 | 83,5 | -20,3 | 2.5 |
| İ | 84,02 | 100 | 87,7 | 100 | 52,7 | -0,49 | 3 |
| | 36,3 | 100 | 87,7 | 100 | 96,1 | 2,67 | 3.5 |
| K | 71,7 | 100 | 85,3 | 85,06 | 93,9 | 3,67 | 4 |
| A | 99,8 | 100 | 88,3 | 81,8 | 97,8 | 1,94 | 4.5 |
| Z | 99,7 | 99,9 | 90,4 | 100 | 57,4 | 8,02 | 5 |
| A | 99,6 | 99,8 | 92,3 | 100 | 99,6 | 30,0 | 7 |
| N | 99,2 | 98,7 | 86,9 | 87,9 | 99,2 | -1,49 | 8 |
| I | 99,2 | 99,5 | 81,1 | 100 | 99,4 | 31,6 | 9 |
| M | 0 | 99,3 | 71,2 | 86,2 | 99,6 | 15,1 | 10 |
| (%) | | | | | | | |





Şekil 2.9 a ve b. pH 7’de maddelerin kartuş öncesi ve sonrası kromatogramları

MEOH ETKİSİ

Kartuşların yıkanmasında geçirilecek olan metanol miktarı metotlarda genelde 10 ml olarak verilmiş olmasına rağmen 10,15,20,25 ve 30 ml metanol geçirilerek maddeler toplanmış ve optimum metanol miktarı 25 ml olarak tespit edilmiştir

ÖRNEK SON HACİM

Projenin başlarında kartuşta tutulan maddeler MeOH ile çözülmüş/sürüklenmiş daha sonra MeOH N₂ gazı ile uçurularak son hacim olarak 1 ml ye getirilmeye çalışılmıştır; ancak her zaman için kesin olarak 1 ml’ye ulaşamadığı görülmüş ve tam kurutma yapıldıktan sonra 1ml %25 metanol-su ilave edilerek 1 ml’lik son hacme ulaşılmıştır.

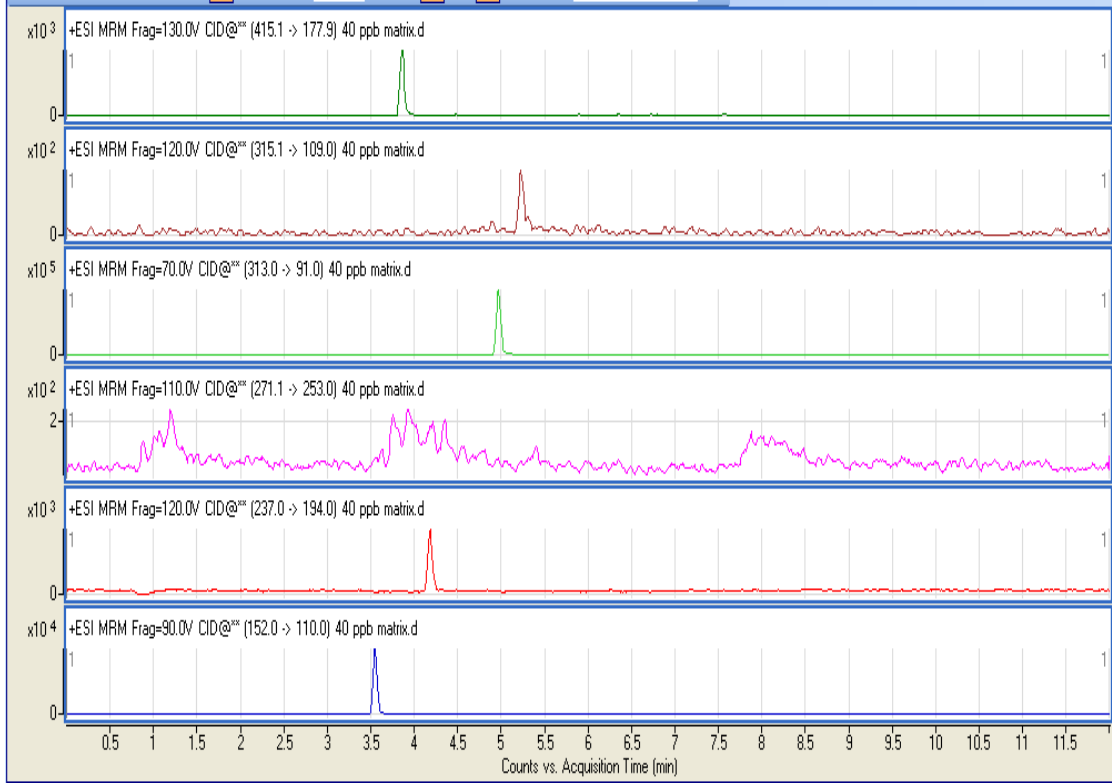
EKSTRAKSİYON METODU GERİ KAZANMA DENEMELERİ

pH optimizasyonundan da anlaşılacağı gibi pH 7’de madde geri kazanımları acetaminophen dışında %90’ın üzerinde bulunmuştur. Metodun tamamının geri

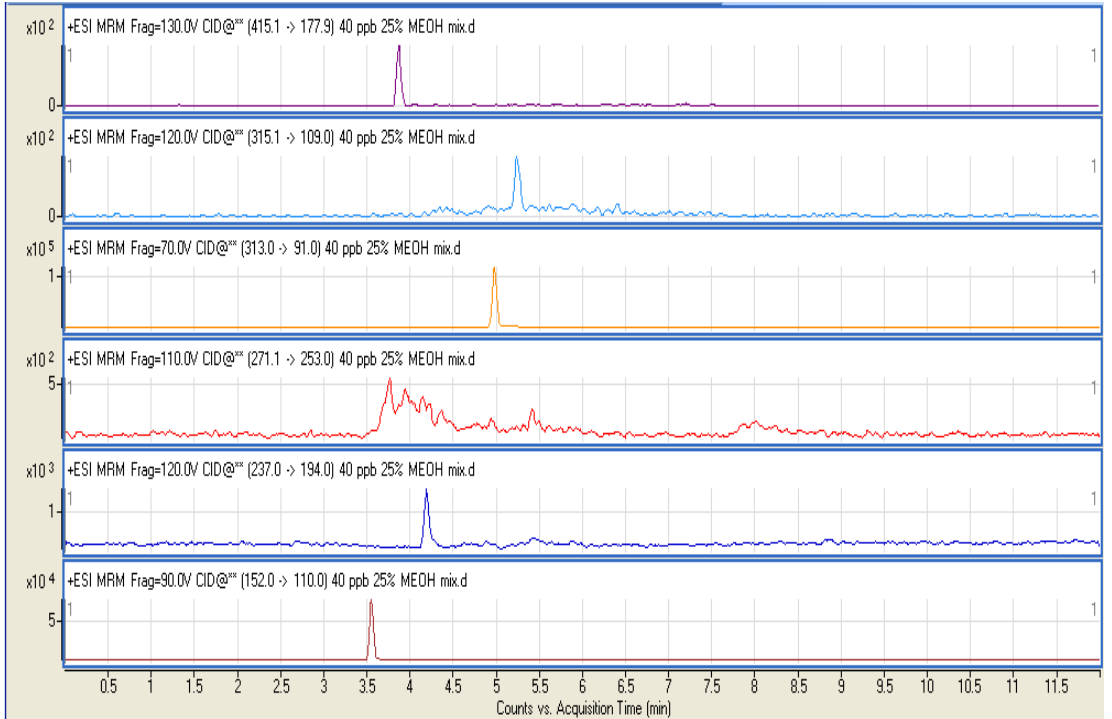
kazanımını hesaplamak için se şöyle bir yöntem izlenmiştir: Cam fiber filtreden geçirilmiş 1 litrelik atıksu numunesine metanol içindeki maddelerimizden oluşan 20 ppb'lik mix standart enjekte edilmiştir. Daha sonra bu numune ikiye bölünmüş birinci kısım direk cihaza verilerek okutulmuş, diğeri ise kartuştan geçirilmiş ve altta kalan hacimden 1 ml vialle alınmıştır. Daha sonra metod uygulanmaya devam edilmiş ve kartuş 25 ml metanolla yıkandıktan sonra azot gazıyla uçurulmuş ve son hacim olarak 1 ml % 25 MeOH'da toplanmış ve baştaki 500 ml'nin içine tekrar enjekte edilmiştir. Altta kalan hacim cihazda okutulmuş ve kartuşta maddelerin nerdeyse tamamının tutulduğu görülmüştür. 500 ml'den alınan örnekle direk okutulan örnek arasında kromotogram alanı karşılaştırılması yapılmış ve metod geri kazanımı Tablo 2.4'den de görüleceği üzere acetaminophen dışında %90'nın üzerinde bulunmuştur.

NUMUNE VE KALIBRASYON STANDARTLARI MATRIS EŞLEŞTİRME ÇALIŞMALARI

Proje başlangıcında hazırlanan kalibrasyon standartları su içinde hazırlanmaktaydı; ancak numuneler tamamen metanol içinde çözülerek cihaza verilmekteydi. Standartlarla numunelerin matrisleri eşleşmediğinden sonuçlar eldeki kalibrasyona göre yanıltıcı olabilmekteydi. Bu nedenle öncelikle kalibrasyon standartlarını da %100 metanol içerisinde hazırlama yoluna gidildi. Fakat kromotogram piklerinin temiz sonuç vermemesi nedeniyle hem standartlar hem de numuneler %25 v/v metanol/Q-su içerisinde hazırlanmaya başlandı. % 15 Metanon/su içerisinde 40 bbp Madde bulunan örneklerin kromatogramları Şekil 2.10 a ve b de gösterilmektedir.



Şekil 2.10 a. 40 ppb enjekte edilmiş numunenin madde kromatogramları (%25 MeOH olarak vialle alınmıştır)

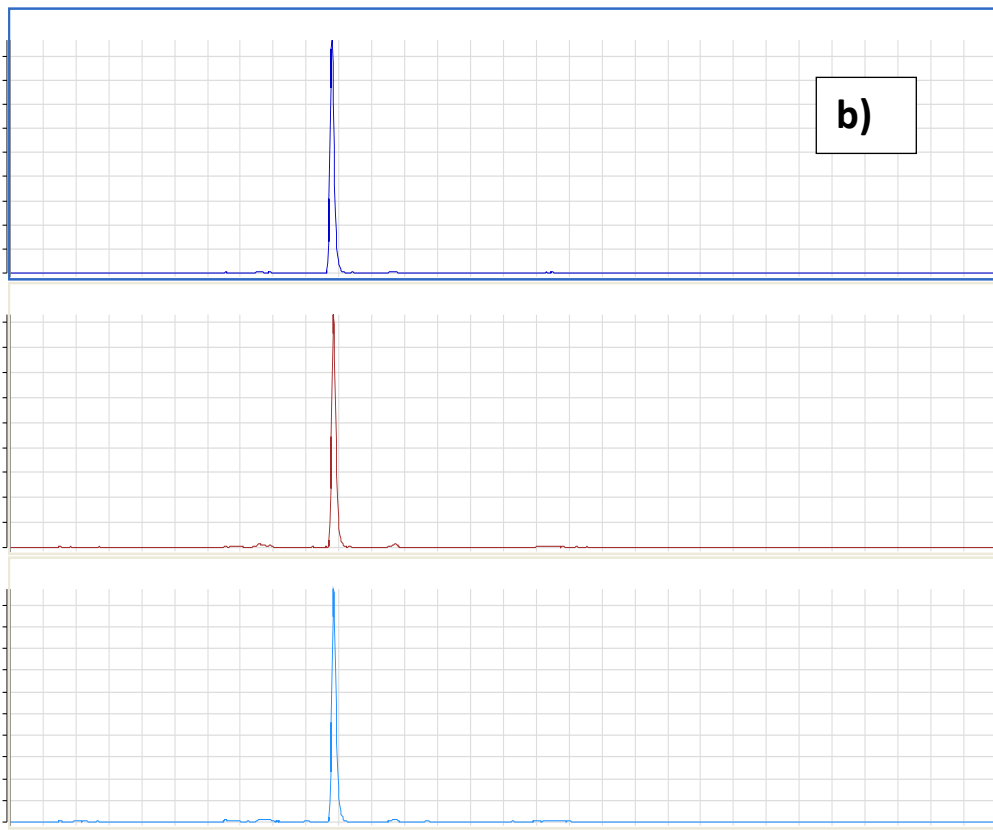
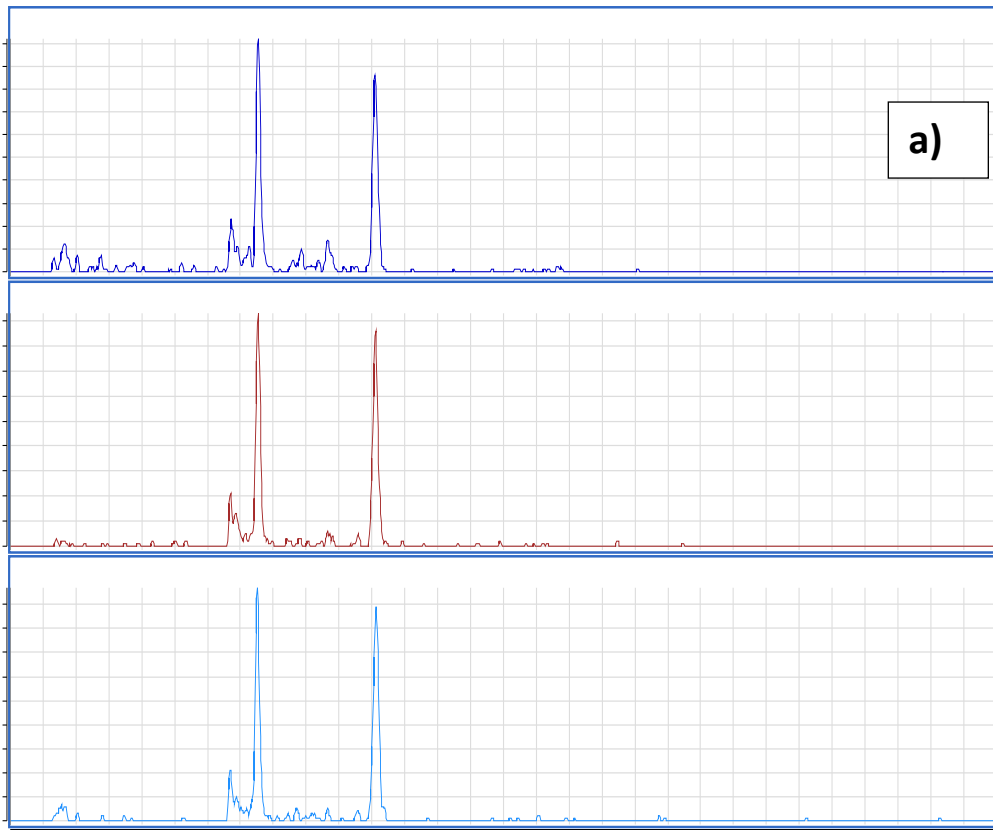


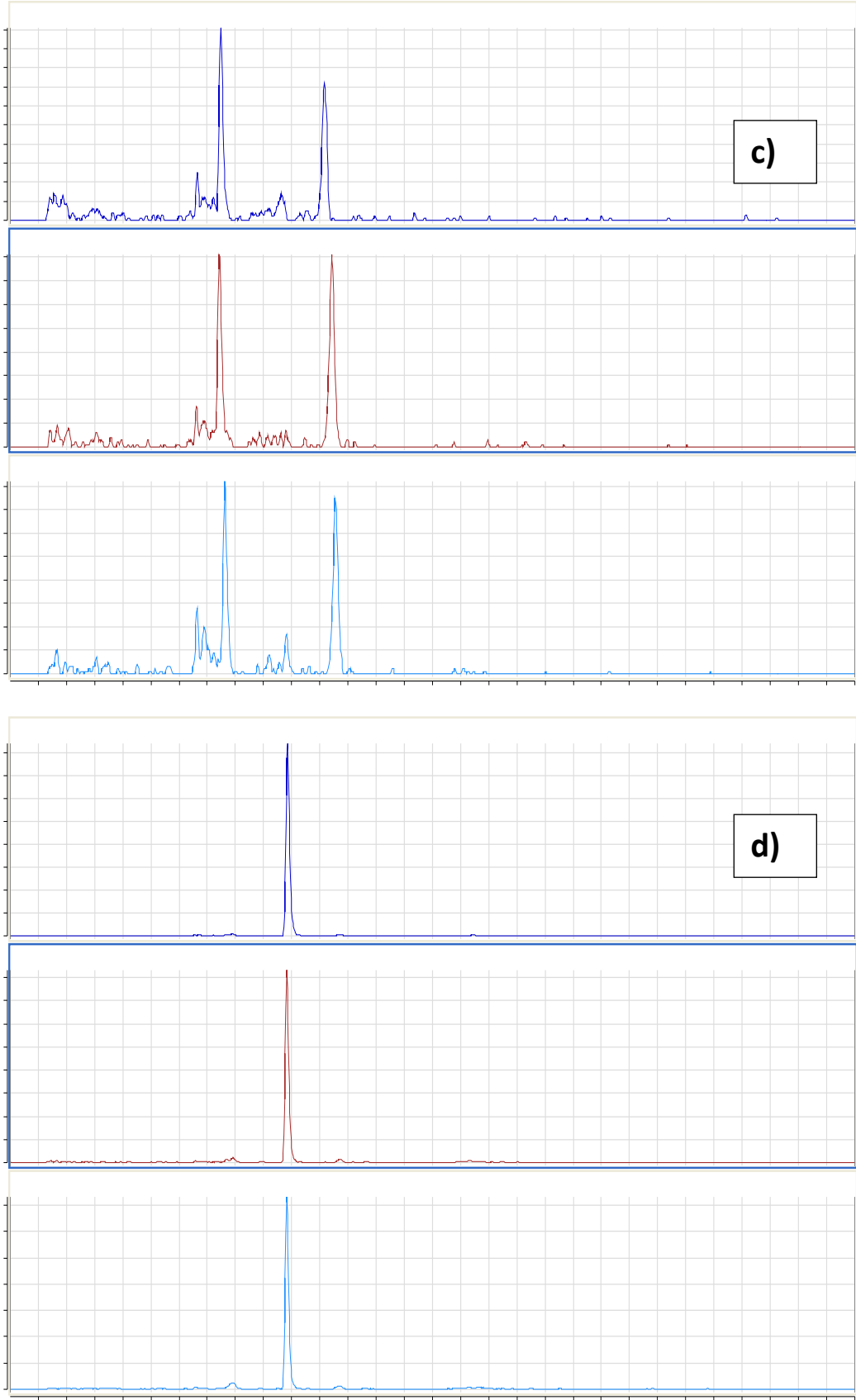
Şekil 2.10 b. %25 MeOH ile hazırlanmış 40 ppb konsantrasyonundaki mix kromatogramları

ÖLÇÜMLERE ARKAPLAN (MATRİKS) ETKİSİ

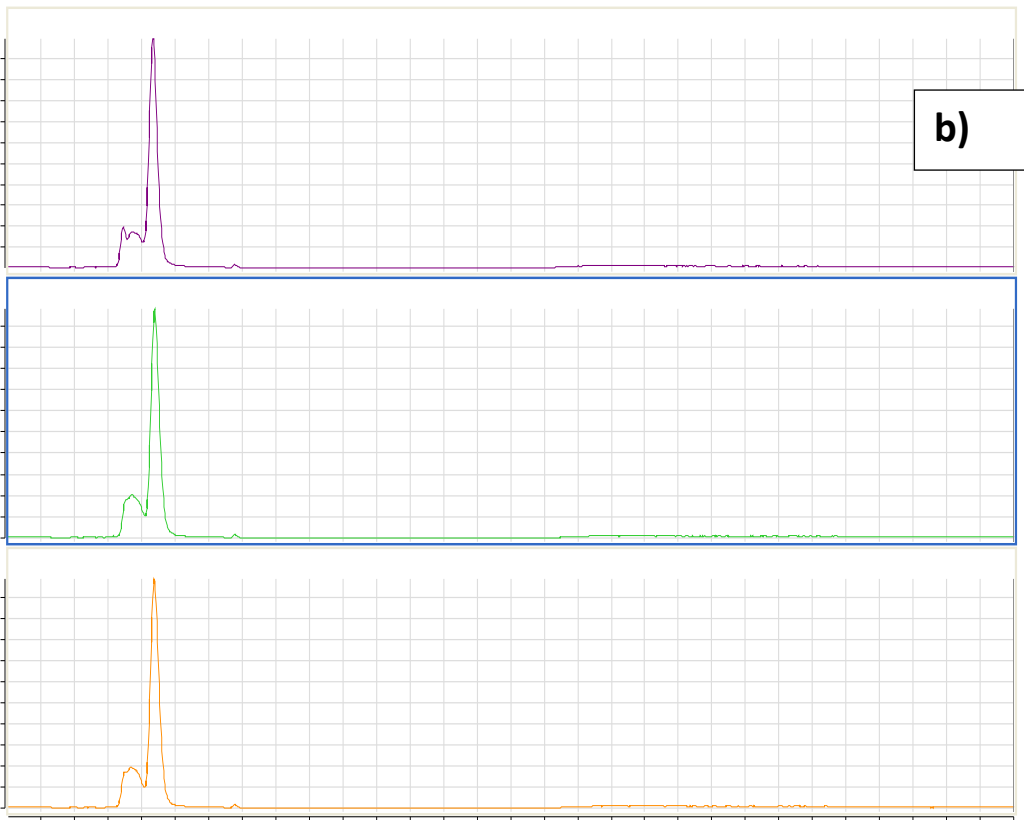
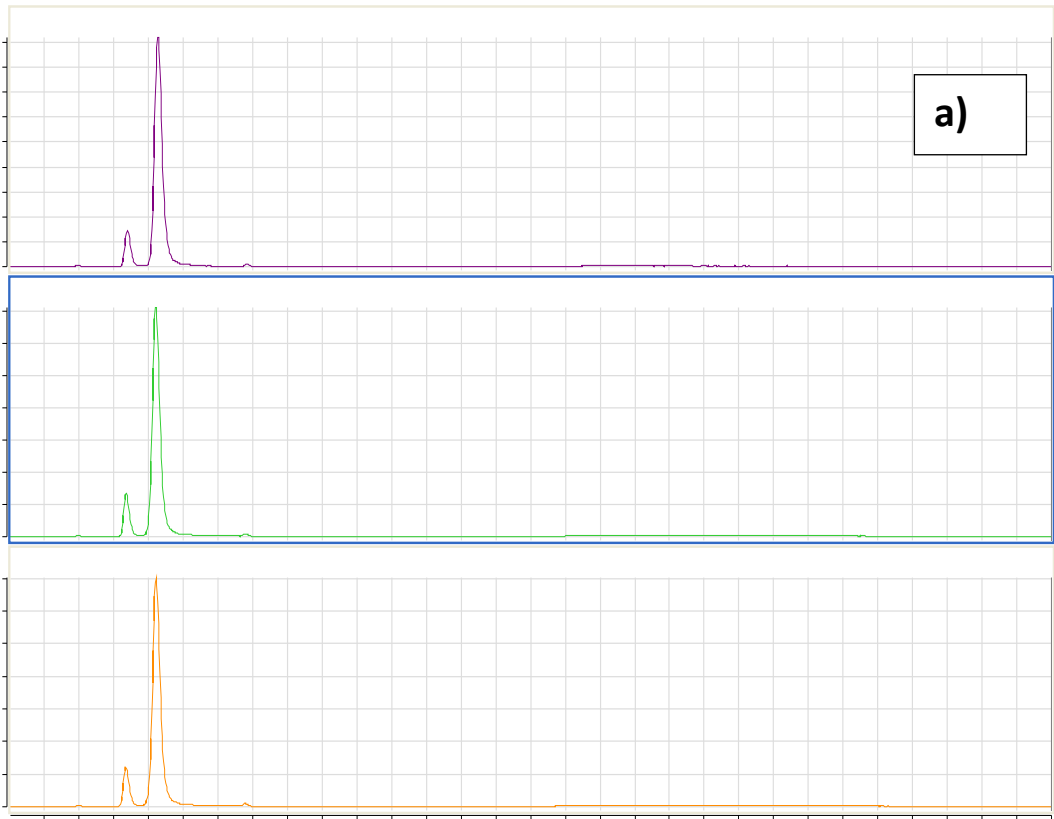
Proje kapsamında çalışılan ODTÜ-VRM membran atıksu arıtma tesisinde devamlı olarak giriş atıksu numunelerinde EBM konsantrasyonlarının çıkış numunelerinden daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu sorun öncelikle 24 saatlik kompozit numune alınmamasına bağlandı. Ancak, kompozit numune alınmasından sonra da aynı sorun devam etti. Bunun üzerine sorunun farklı bir kaynağının olduğu düşünülmüştür. Sözü geçen tesise gelen atıksu akışı proje kapsamındaki diğer tesislerden daha düşük olduğu için, gelen atık yükünün daha yoğun olduğu bilinmektedir. Diğer atıksu arıtma tesisleri daha yoğun bir nüfusa hizmet ettiği ve su kullanımının daha fazla olmasından dolayı ekstraksiyon verimini etkileyen faktörlerin başında gelen AKM konsantrasyonu büyük tesislerde ODTÜ-VRM tesisine göre daha düşük kalmaktadır. Dolayısıyla, katı-faz ekstraksiyonu sırasında hem numune konsantre etmek için hem de arkaplan temizlemek için kullanılan Waters OASİS markalı 3cc'lik kartuşların EBM tutma kapasitelerinin giriş numuneleri için yetersiz kaldığı düşünüldü. Bu nedenle, aynı kartuş markasının 6cc'lik kartuşlarının denenmesine karar verildi. Buna ek olarak, giriş-çıkış numunelerindeki EBM konsantrasyonundaki tutarsızlıkların arkaplanda gelen başka maddelerin müdahalesinden de kaynaklanabileceği düşünülmüş ve önlem olarak katı-faz ekstraksiyonundan sonra Florisil kartuşlarında arkaplanın temizlenmesinin denenmesine karar verilmiştir.

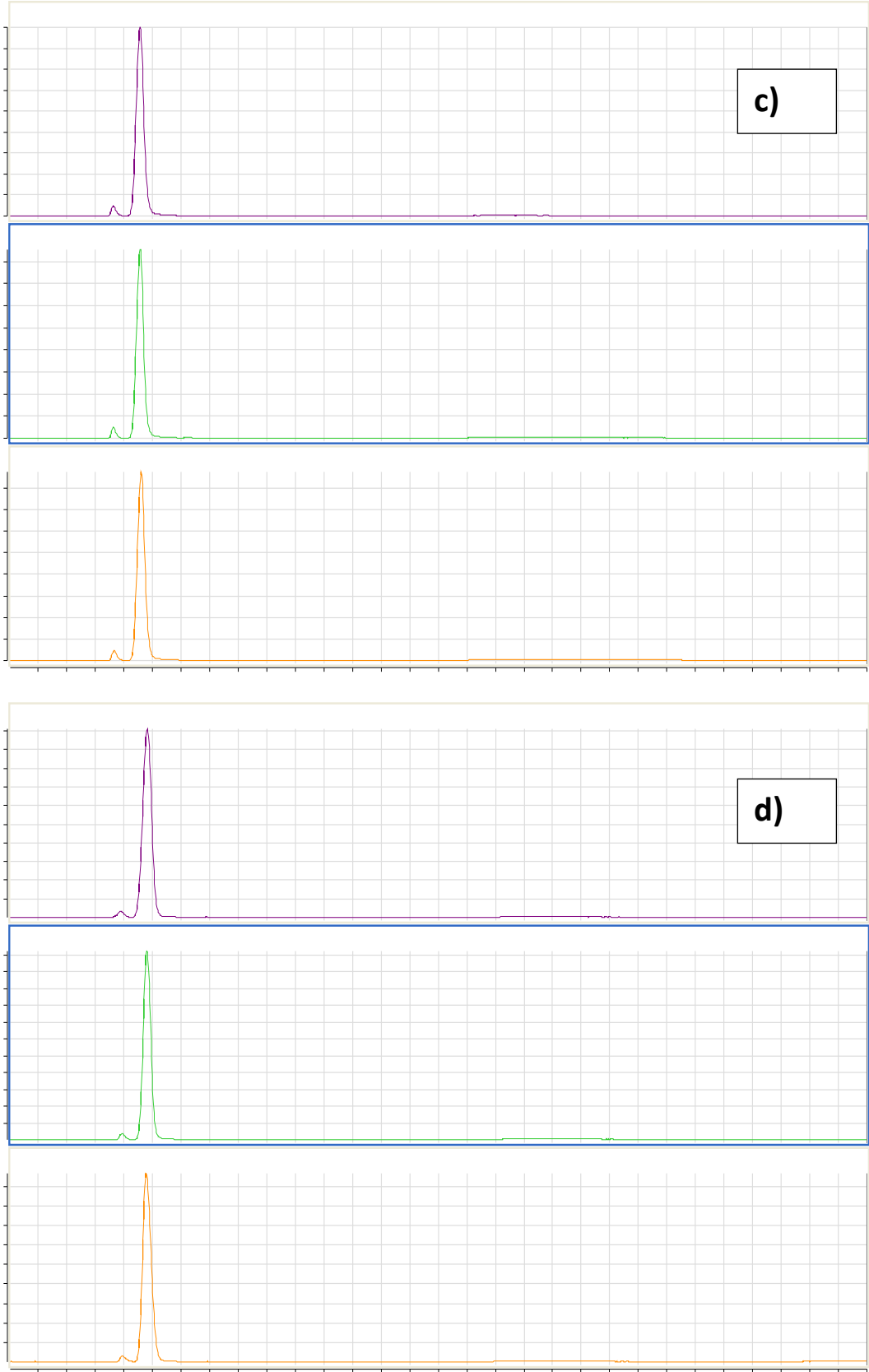
Katı-faz ekstraksiyon prosedürü, ODTÜ-VRM tesisinden alınan giriş numunesine 3 ve 6cc'lik kartuşlar için aynı şekilde ve replikalı uygulanmış ve 3 ve 6cc'lik kartuşların replikalarından birer tanesi elüsyondan sonra Florisil kartuşlarından geçirilmiştir. Cihazda yapılan analizden sonra elde edilen sonuçlardan sadece diltiazem ve acetaminophen maddeleri örnek olarak Şekil 2.10 a-d ve 2.11 a-d'de verilmiştir.





Şekil 2.10 a-d. Diltiazem için a) 3cc kartuş+florisil, b) sadece 3cc kartuş, c) 6cc kartuş+florisil, d) sadece 6cc kartuş





Şekil 2.11 a–d. Acetaminophen için a) 3cc kartuş+florisil, b) sadece 3cc kartuş, c) 6cc kartuş+florisil, d) sadece 6cc kartuş

Yukarıda verilen sonuçlar sadece diltiazem ve acetaminophen için olsa da bütün maddeler için 6cc'lik kartuş kullanılmasının daha doğru sonuçlar verdiğini göstermektedir. Diltiazem örneği üzerinden açıklamak gerekirse, numuneleri ayrıca florisil kartuşlarından geçirmek pikleri dağıtmış ve düzgün ve sağlıklı bir okuma elde etmeyi engellemiştir. Dolayısıyla florisil kartuşlarının kullanılmasına proje kapsamında analizi yapılan maddeler için doğru sonuçlar vermeyeceği düşünülerek vazgeçilmiştir.

Acetaminophen örneğinde görüldüğü üzere, 6cc'lik kartuşlar 3cc'lik kartuşlardan sadece sinyal olarak daha yüksek olmayıp, ayrıca maddeden önce gelen 'hayalet pik' olarak da adlandırılan daha zayıf pikin görülmesini de engellemiştir. Böylece giriş numuneleri için 6cc'lik kartuş kullanımının daha düzgün sonuçlar verdiği göz önüne alınarak bu kartuşun bundan sonraki giriş numune analizlerinde kullanılmasına başlanmıştır. Daha temiz olan "çıkış" örneklerinde ise 3cc'lik kartuş kullanılmasına devam edilmiş ve florisil kartuş kullanımından tamamiyle vazgeçilmiştir.

SEÇİLEN EBM'LERİN TAYİNİNDE KULLANILAN KANTİTATİF VE KALİTATİF PİK POZİSYONLARI

Yukarıda detaylı bir biçimde anlatılan optimizasyon çalışmalarının özeti Tablo 2.5'de verilmektedir.

Tablo 2.5. LC(ESI)MS/MS optimizasyon sonuçları

| Madde | MW | Q1 | Q3 (Quant) | Q3 (Qual) | Frag | CE | polarity |
|----------------------|-------|-----|------------|-----------|------|-------|----------|
| Progesterone | 314,5 | 315 | 109 | 97 | 120 | 30-23 | pos |
| Carbamazepine | 236,3 | 237 | 194 | 192 | 120 | 18-22 | pos |
| Estrone | 270,4 | 271 | 253 | 159 | 110 | 9-20 | pos |
| BBP | 312,4 | 313 | 91 | 148.9 | 70 | 20-9 | pos |
| Acetaminophen | 151,2 | 152 | 110 | 93.1 | 90 | 14-22 | pos |
| Diltiazem | 414,5 | 415 | 177.9 | 309.9 | 130 | 24-30 | pos |

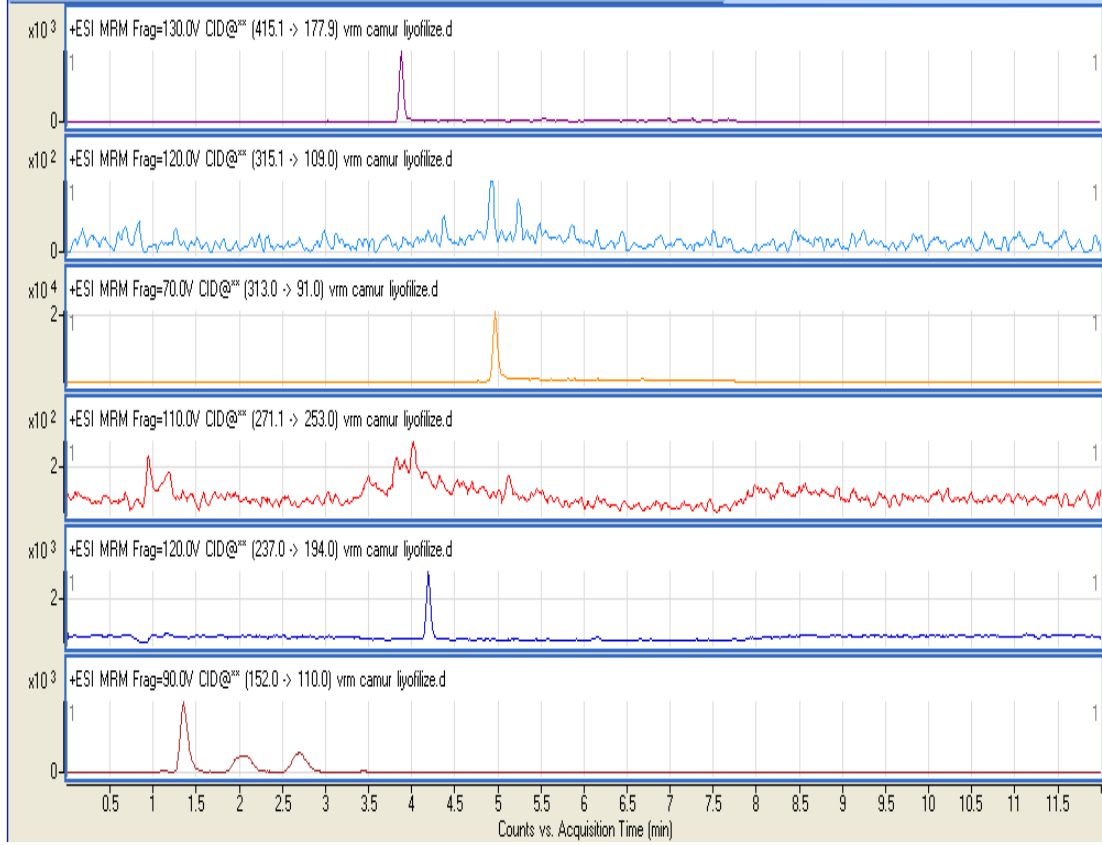
2.3 BİYOLOJİK ÇAMURLARDA SEÇİLEN EBM'LER İÇİN RUTİN TAYİN YÖNTEMİ GELİŞTİRİLMESİ

BİYOLOJİK ÇAMURLARIN ÖRNEKLENMESİ

Antalya civarındaki tesislerden alınan çamur örnekleri Antalya'da Akdeniz Üniversitesi Çevre Mühendisliği laboratuvarında 105⁰C'de kurutulmuş ve hızla Ankara'daki laboratuvara intikal ettirilmiştir. Diğer tesislerden getirilen çamur numuneleri ise aynı gün kurutulmuş ve analiz yapılacağı güne kadar kuru ortamda muhafaza edilmiştir. Atık çamur örneklerinin saklama koşulları yine de irdelenmiştir

BİYOLOJİK ÇAMURLARIN SAKLANMASI İÇİN UYGUN ÖN İŞLEMLERİN ARAŞTIRILMASI

Yukarıda da belirtildiği gibi proje kapsamında tayin edilecek EBM'lerin çamur içerisinde kurutuldukları takdirde hiçbir zarara uğramadıklarının gösterilmesi gerekmektedir. Dolayısıyla, ODTÜ VRM tesisinden alınan çamur numunesi ikiye ayrılmış bir kısmı 105⁰C'de sabit tartıma getirilmiş diğer kısmı ise liyofilize yöntemiyle kurutulmuştur. Analiz sonuçları iki yöntemin arasında gözle görülür bir farkın olmadığını ortaya koymuştur. Kolay uygulanır olması nedeniyle 105 °C sabit sıcaklık uygulaması ile devam edilmiştir. Liyofilize edilen çamur örneklerinden elde edilen kromatogramlar Şekil 2.12'de sunulmuştur.



Şekil 2.12. Liyofilize Edilmiş Çamur Analizi Sonuçları

BİYOLOJİK ÇAMURLARDAN EBM EKSTRAKSİYON YÖNTEMLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

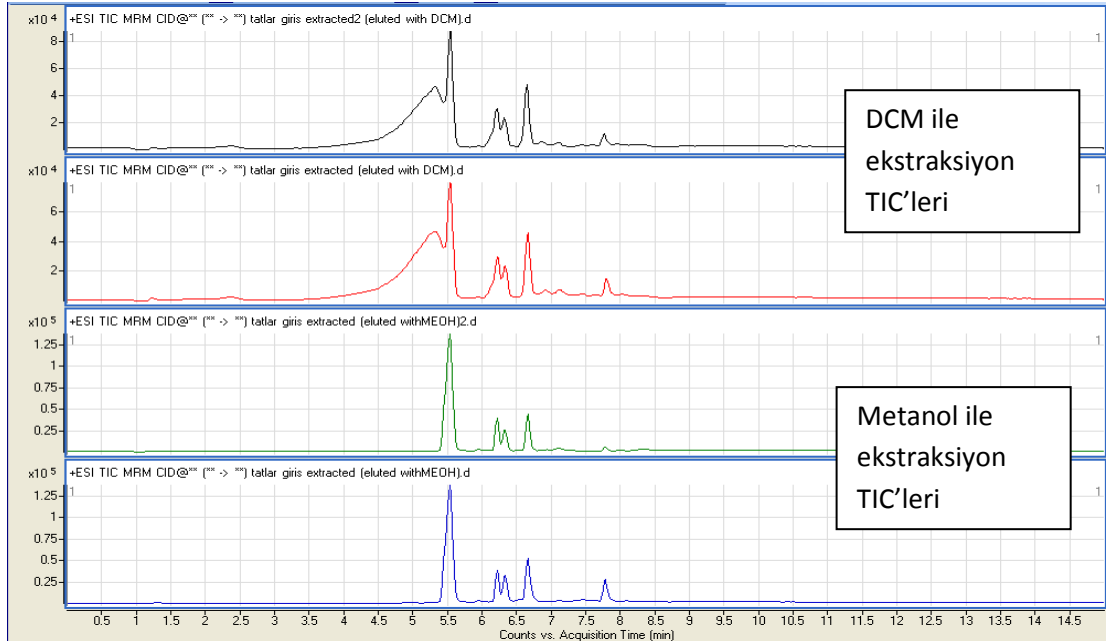
Projenin ilerleyişi ile birlikte çamur analiz yöntemleri de geliştirilmiştir. Son olarak oturtulan çamur ekstraksiyon metodu “Ardışık Ultrasonik Çamur Ekstraksiyonu” (Sequential Ultrasound aided Sludge Extraction) olarak adlandırılmıştır. Kullanılan yöntemde kurutulmuş çamur 100 ml metanol içerisine alınıp 30 dakika ultrason banyosunda tutulmakta, sonrasında 3400 rpm’de 10 dakika santrifüj edilmekte üstte kalan sıvı bir kap içine toplanmakta, kalan çamura tekrar 100 ml metanol eklenerek aynı işlem 3 kere uygulanmaktadır. Toplamda 300 ml metanol içerisinde analizi yapılacak maddelerin bulunduğu ekstark elde edilmektedir. Daha sonra 300ml MeOH uçurlarak 1 ml’ye getirilmiş ve burada analiz yapılmıştır. Bu şekilde 300 kat konsantrasyon elde edilebilmiştir.

BİYOLOJİK ÇAMURDA GERİ KAZANIM ÇALIŞMALARI

Çamurda geri kazanım oranlarının hesaplanabilmesi için konsantrasyonu bilinen standart mix ıslak çamura enjekte edilmiş ve 2 saat 75 rpm'deki çalkalayıcıda tutulmuştur. Başlangıçta 2 saat sonunda sıvıdan alınan örnekler mix'in çamur tarafından sorplanmadığını göstermiş, daha sonra 2 gün sonunda da örnekleme yapılmış ancak gözle görülür bir değişim saptanmamıştır. Bunun üzerine içeriği bilinen çamur hazırlamak için önceden EBM konsantrasyonu bilinen kurutulmuş çamur içine, tam üstüne gelecek şekilde, bilinen bir konsantrasyonda metanol içindeki mix damlatılmış ve metanol uçup maddelerin çamurla bağ kurması için kurutulmaya bırakılmıştır. Daha sonra standart çamur ekstraksiyon metodu uygulanmış ve alınan örnekle enjekte edilen standardın pik alanları karşılaştırılmıştır. Bu okuma sonucunda çamur ekstraksiyon metodunun her madde için geri kazanım oranı hesaplanmıştır. Geri kazanım oranları Tablo 2.6 ve 2.7'de sunulmuştur

ÇÖZÜCÜ OPTİMİZASYON ÇALIŞMALARI

Ekstraksiyon için metanol ile diklorometan karşılaştırması yapılmış ve Şekil 2.13'de de görüldüğü gibi metanol ile çok daha iyi pikler elde edilmiştir..



Şekil 2.13. Çözücü olarak DCM ve Metanol Karşılaştırılması

ULTRASONLA ÇAMUR EKSTRAKSİYONU OPTİMİZASYON ÇALIŞMALARI

Proje kapsamında belirtilen tesislerden alınan çamur numuneleri ardışık ultrasonik çamur ekstraksiyonu adı verilen bir metotla analiz öncesi işlenmiş ve böylece analize hazır hale getirilmiştir. Çamur ekstraksiyonu 0.5 g kurutulmuş çamurun ile ultrasonik banyoda 30'ar dakikalık 100 ml metanol içerisinde 3 kez muamele edilmesidir. En son elde edilen toplamda 300 ml'lik metanol çözeltisi tamamen kurutulmuş daha sonra kalan EBMLer 3 ml'lik %25 metanol-su karışımında toplanarak cihazda analizi yapılmıştır.

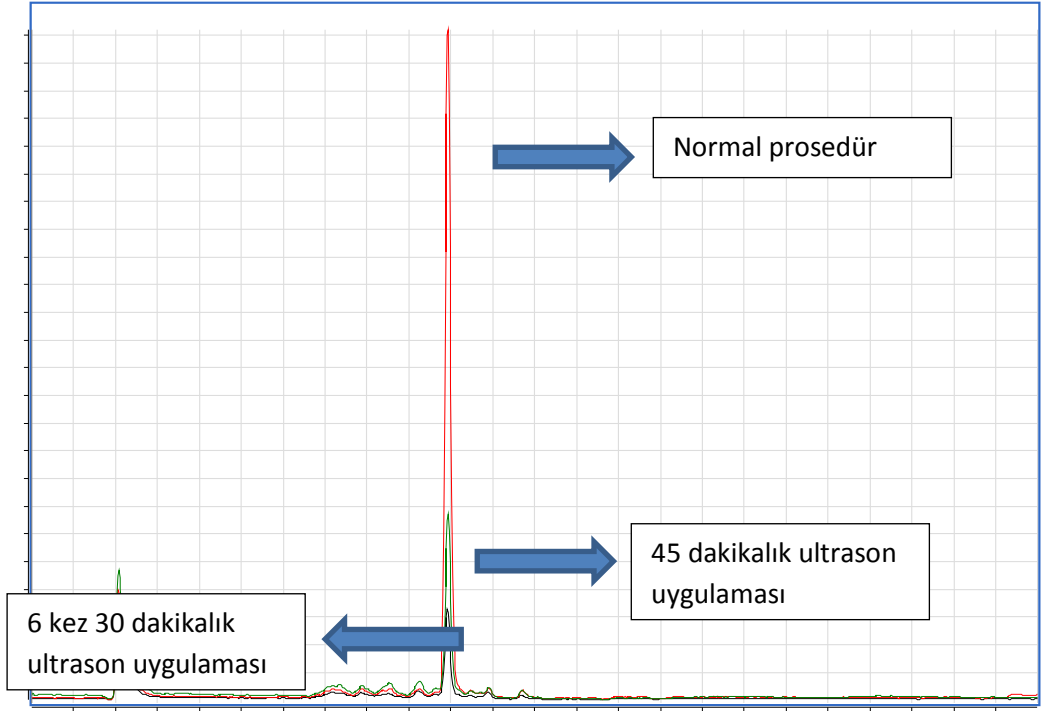
Metod sırasında kullanılan ultrasonik banyo ekstraksiyon süresi ve kaç kere uygulanacağı iki ayrı deneyle araştırılmıştır. İlkinde ultrason süresi 30 dakika yerine 45 dakika olarak uygulanmış diğer deneyde ise çözücü miktarı 100 ml yerine 50 ml olarak seçilmiş ancak toplamda 300 ml'e ulaşabilmek için 3 yerine 6 kez metod tatbik edilmiştir. Aşağıdaki tabloda bu çalışmaların sonucunda elde edilen geri kazanım yüzdeleri verilmektedir.

Tablo 2.6. Analizi Yapılan Maddelerin Geri Kazanım Yüzdeleri

| MADDELER | GERİ KAZANIM (%) |
|---------------|------------------|
| BBP | 52.8 |
| Carbamezapine | 61.5 |
| Diltiazem | 48.9 |
| Estrone | 53.6 |
| Acetaminophen | 41.2 |
| Progesteron | 56.3 |

Tablo 2.6'dan da anlaşılacağı üzere elde edilen geri kazanım yüzdeleri düşük kalmaktadır. Bu sebeple, uygulanan prosedür üzerinde birkaç değişiklik yapılarak bu yüzdeleri artırma yoluna gidilmiştir. Geri kazanım yüzdelerini artırmak amacıyla en son işlem olarak ekstraksiyon sonunda toplanan metanol cam fiber filtreden geçirilmektedir. Böylece, numunede bulunan askıda katı maddeyi büyük oranda elemine etmek mümkün olmuştur. Aşağıda verilen TİK (Toplam İyon Kromatogram) grafiğinden de anlaşılacağı üzere ekstraksiyonun son etabındaki

filtrasyon işlemi çok iyi neticeler vermiştir. Bundan sonra proje boyunca kullanılacak çamur ekstraksiyon yöntemi ile elde edilen geri kazanım yüzdeleri Tablo 2.7’de verilmektedir.



Şekil 2.14. Ultrasonik çamur ekstraksiyon optimizasyon çalışmaları sonuçlarının karşılaştırılması

Tablo 2.7 Atık çamurda geri kazanım yüzdeleri

| Maddeler | Geri Kazanım Yüzdeleri (%) |
|---------------|----------------------------|
| Diltiazem | 93 |
| Progesterone | 96 |
| BBP | 92 |
| Carbamazepine | 94 |
| Acetaminophen | 96 |

2.4 SEÇİLEN ARITMA TESİSLERİ VE ÖZELLİKLERİ

HURMA TESİSİ ARITMA TESİSİ

Şehrin batısında kurulmuş olan 75 000 m³/gün kapasiteli Hurma arıtma tesisi (Şekil.2. 14) Bardenpho tipi nutriyent arıtan bir ileri aktif çamur tesisidir. Tesise gelen atıksular kaba ve ince ızgaralardan ve kum tutucudan geçirildikten sonra 4400 m³ hacimli anaerobik Bio-P tankına girmektedir. Buradaki hidrolik bekleme süresi 1.4 saattir. Daha sonra atıksular anoksik ve havalandırılmalı tanklardan geçerek son çöktürücülere gelmektedir. Anoksik ve havalandırılmalı tankların toplam hacmi 46140 m³ olup atıksuyun burada bekleme süresi 30 saattir. Tesisin giriş, çıkış ve anoksik tankından kompozit atıksu örnekleri alınmıştır. Örnekleme noktaları Şekil 2. 14 üzerinde gösterilmiştir. Giriş ve çıkış kompozit örneği tesisin kendi soğutulmuş örnekleme cihazı tarafından alınırken (Şekil 2.15) anoksik tank için tarafımızdan bir düzenek hazırlanmıştır (Şekil 2. 16; 2. 17). Zaman rölesi yardımıyla gün içersinde kesikli olarak alınan atıksu örnekleri buz içersinde muhafaza edilmiş ve 24 saat sonunda vakit kaybedilmeden Akdeniz Üniversitesi Çevre Müh. Böl. Laboratuvarında katı faz ekstraksiyonları yapılmıştır. Tesisin atık çamuru özel kurutucuda %92 kuru maddeye getirilmektedir. Atık çamur örnekleri kurutucudan alınmıştır.



Şekil 2.14. Hurma Tesisinin Görünümü ve Örnekleme Noktaları



Şekil 2.15. Hurma tesisi giriş kompozit örnekleme cihazı



Şekil 2. 16. Hurma tesisi anoksik tankından kompozit örnekleme yapabilmek için tarafımızdan kurulan örnekleme cihazı



Şekil 2. 17. Anoksik tank üzerinde kompozit örnekleme düzeneği

LARA TESİSİ

Lara atıksu arıtma tesisi Antalya şehrinin Doğu yakasında kurulmuş $31\ 200\ m^3$ /gün kapasiteli Bardenpho türü nutriyent arıtan bir tesistir. Örneklemenin yapıldığı sırada tesisin kapasitesinin altında, $21\ 000\ m^3$ /gün debi ile, çalışmakta olduğu ifade edilmiştir. Tesisin dış görünüşü Şekil 2.18’de verilmektedir. Tankların üzeri kapalı olduğu için örnekleme noktaları bu şekil üzerinde gösterilememiştir. Şekil 2.19 anoksik tanktan bir kesiti göstermektedir. Bu kesitten kompozit örnekleme yapmak üzere hazırlanan düzenek Şekil 1.2.10’da gösterilmektedir.



Şekil 2.18. Lara tesisinin dıştan görünüşü



Şekil 2.19. Lara tesisi anoksik havuzunda örnekleme noktasından bir görünüş



Şekil 2.20. Lara tesisi anoksik havuz kompozit örnekleme düzeneği

KEMER 1 VE 2 TESİSLERİ

GATAB Belediyeler birliği tarafından işletilmekte olan Kemer Atıksu Arıtma Tesisinde paralel işletilmekte olan iki arıtma tesisi araştırmalar için seçilmiştir. Kemer 1 olarak burada adlandırdığımız tesis diffüzör havalandırmalı, dikdörtgen şeklinde havalandırma tankı bulunan (şekil 2.21) bir konvansiyonel aktif çamur tesisidir. Bu tesisin son çöktürme tankları da dörtgen şeklinde (şekil 2.22) hidrolik bekletme süresi 16 saat ve tank hacmi 8640 m³'dür. Bu tesisin çıkışında kompozit örnekleme düzeneği bulunmadığı için kendi düzeneğimizi kurduk (şekil 2.23-2.24).

Pasveer türü oksidasyon hendeği olan Kemer 2 tesisinin son çöktürme tankları dairesel olup (şekil 2.25) tank hacmi 6616 m³'dür. Bu tesiste hidrolik alıkonma süresi 16 saat civarındadır. Tesisin havalandırması mekanik yüzey havalandırma şeklinde (şekil 2.26) dir. Her iki tesiste çamur yaşı 16-17 gündür. Örnekleme tarihinde tesis idaresi tarafından ölçülen arıtım değerleri Tablo 2.7 de sunulmuştur. Bu değerler iki tesis için ortak değerlerdir.

Giriş örneği her iki tesis için ortak olmasına karşın çıkışlarda kompozit örnekleme düzeneği olmadığı görölmüştür. Bu bakımdan her iki çıkış için ayrı ayrı örnekleme cihazları konulmuştur. Atık amur yoğunlaştırıcıdan geçirilerek belt preslerde susuzlaştırılarak kek haline getirilmektedir. Çamur keklerinden de örnek alınmıştır.



şekil 2.21. Difüzör havalandırmalı Kemer 1 tesisi



Şekil 2.22. Kemer 1 tesisi son çöktürme tankı



Şekil 2.23. Kemer 1 tesisi son çöktürme tankı çıkışına kurulan kompozit örnekleme düzeneği



Şekil 2.24. Son çöktürme tankına kompozit örnek kurulumu



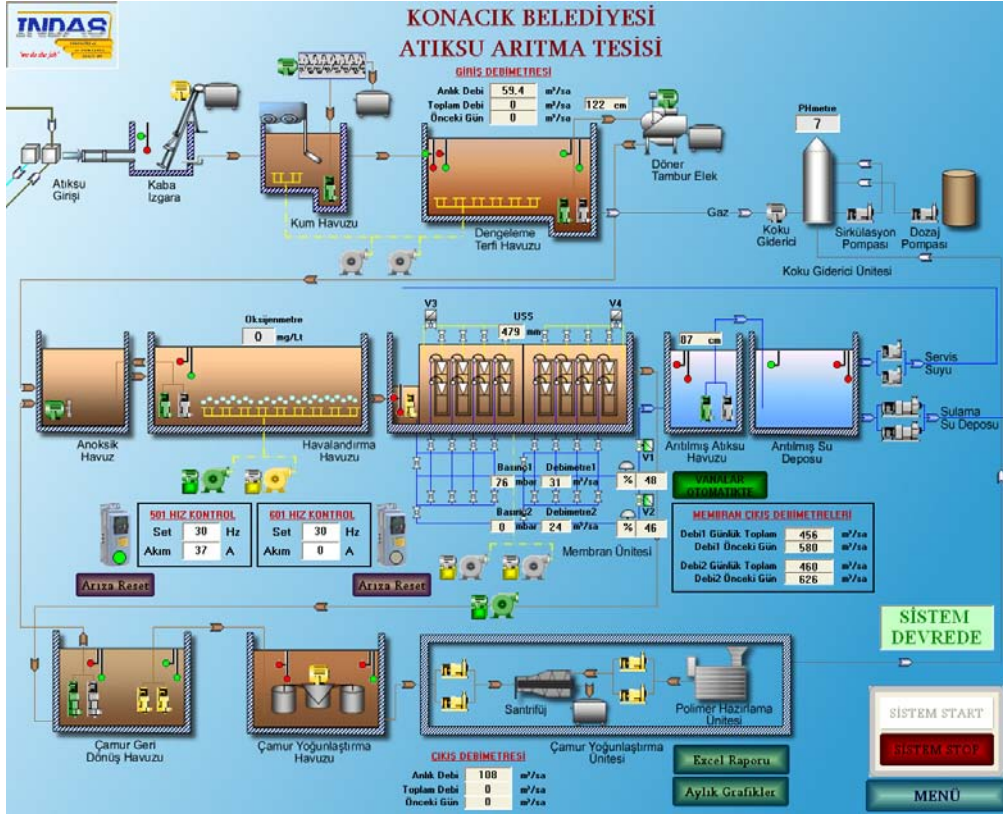
Şekil 2.25. Kemer 2 Tesisi mekanik havalandırmalı Pasveer türü oksidasyon hendeği ve ortada daire kesitli son çöktürme tankı

Tablo 2.7 Kemer Arıtma Tesisi giriş çıkış değerleri

| 21.06.2010 | | |
|--------------------------------|--------------|--------------|
| Parametre | GİRİŞ | ÇIKIŞ |
| KOİ mg/L | 549 | 30 |
| AKM mg/L | 296 | 7.3 |
| Debi m ³ /gün | 13400 | |
| E.O. mg/l Diffizörlü (Kemer 1) | | 6.1 |
| E.O. mg/L Mekanik(Kemer 2) | | 1.7 |
| 24.06.2010 | | |
| Parametre | GİRİŞ | ÇIKIŞ |
| KOİ mg/L | 620 | 45 |
| AKM mg/L | 287 | 7 |
| Debi m ³ /gün | 13700 | |
| E.O. mg/l Difizörlü (Kemer 1) | | 3.3 |
| E.O. mg/L Mekanik(Kemer 2) | | 1.66 |

KONACIK MEMBRANE BİYOREAKTÖR ATIKSU ARITMA TESİSİ

Çalışma sırasında örnek alınan üçüncü membran arıtma tesisi Muğla, Bodrum, Konacık'da bulunan ve Kubota tarafından imal edilen plaka şeklindeki membranları kullanan MBR sistemidir. Bu arıtma sistemi 2007 yılında devreye alınmış olup Konacık Belediyesi tarafından işletilmektedir. Arıtma tesisine gelen atıksuyun toplam debisi günlük yaklaşık 1000 m³ olup tamamen evsel kaynaklıdır. Arıtma tesisine ait akış diyagramı Şekil 2.26'da verilmektedir.



Şekil 2.26. Konacik MBR Atıksu Arıtma tesisi akış diyagramı

Şekil 2.26'daki akış diyagramından görüldüğü gibi sistem dengeleme, anoksik, aerobik ve membran havuzlarından oluşmaktadır. Atıksu arıtma tesisinin girişinde bir adet kaba ızgara ve kum tutucu yer almaktadır. Dengeleme tankının hacmi yaklaşık olarak 115 m^3 olup ani gelen şok yüklemeleri önlemek için inşa edilmiştir. Ayrıca membran plakalarını korumak için atıksu arıtma tesisi girişine bir adet ince ızgara koyulmuştur. Şekil 2.27'de Konacik MBR sistemi havalandırma tankı gösterilmektedir.



Şekil 2.27. Konacık MBR Atıksu arıtma tesisi havalandırma tankı.

Konacık MBR atıksu arıtma tesisi tamamen otomatik olarak kontrol edilmektedir. Arıtma tesisine ait özellikler Tablo 2.8’ de verilmiştir.

Tablo 2.8. Konacık-Bodrum MBR Atıksu arıtma Tesisi Özellikleri

| | |
|-------------------------------|---------------------------|
| Dengeleme Havuzu | 115 m ³ |
| Anoksik Havuzu | 180 m ³ |
| Aerobik Havuzu | 600 m ³ |
| Membran Havuzu | 64*2 = 128 m ³ |
| Membran Şekli | plaka |
| Toplam Membran Alanı | 2560 m ² |
| Membran Gözenek Çapı | 0.04 µm |
| Hidrolik Bekleme Süresi (HRT) | 16-20 saat |
| Çamur Yaşı (SRT) | 25 gün |
| Akısı | 18 L/h-m ² |

Konacık MBR arıtma tesisinin bütün kirlilik analizleri akredite edilmiş Konacık Belediyesi Analiz Laboratuvarında standart metotlar kullanılarak yapılmıştır.

Konacık Atıksu arıtma tesisi membran biyoreaötör olup plaka şeklinde membranlar kullanılmıştır (Şekil 2.28).



Şekil 2.28. Konacıkta kullanılan membranlardan bir görünüş

Konacık arıtma tesisi dengeleme (115 m³), anoksik (180 m³), havalandırma (600 m³), ve membran havuzu (128 m³) olmak 4 kısımdan oluşmaktadır.

ESKİŞEHİR ATIKSU ARITMA TESİSİ

Eskişehir Atıksu arıtma tesisinden de 24 saatlik kompozit örnek toplanmıştır. 65000 m³/gün kapasiteli tesis aşağıda verilen ünitelerden oluşmaktadır:

Fiziksel Arıtma Üniteleri;

- Kaba ızgara
- Terfi Pompası
- Mekanik temizlemeli İnce Izgara
- Havalandırmalı Kum ve Yağ Tutucu

Biyolojik Arıtma Üniteleri

- Ön Çöktürme Havuzları

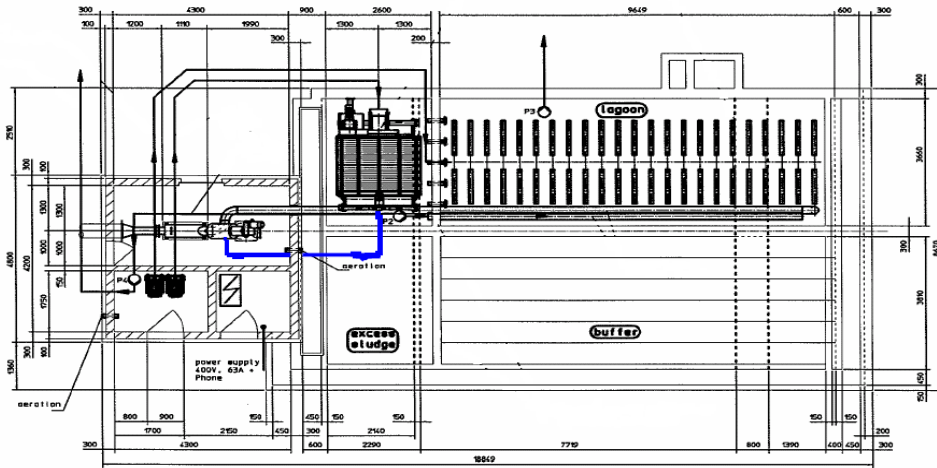
- o Havalandırma Havuzları
- o Son Çökeltme Havuzları
- o Debi Ölçüm ve Deşarj Kanalı
- o Geri Devir ve Fazla Çamur Pompa İstasyonu

Çamur Arıtma Üniteleri

- o Çamur Karıştırma Tankı
- o Çamur Yoğunlaştırma Tankı
- o Çamur Susuzlaştırma Ekipmanı (Belt-Pres)

ODTÜ VRM ATIKSU ARITMA TESİSİ

Proje sırasında 4 adet (2 adet gerçek boyutta, 2 adet pilot ölçekli) membran biyoreaktör arıtma tesisinden toplanan veriler kullanılmıştır. Kullanılan arıtma tesislerinin birincisi Orta Doğu Teknik Üniversitesi Kampusu içerisinde yer alan Döner Vakumlu Membran (VRM) biyoreaktör ünitesidir. VRM arıtma tesisinin plan kesidi Şekil 2.29' da gösterilmiştir.



Şekil 2.29. VRM Membran ünitesinin plan kesit çizimi, ODTÜ, Türkiye.

Şekil 2.29'dan görüldüğü gibi VRM membran biyoreaktör atıksu arıtma tesisi iki adet ardışık bölümden oluşmaktadır. Birinci bölümde havalandırma havuzu ikinci bölümde ise membran ünitesi bulunmaktadır. Bu iki havuz tabandan birbirlerine 25 cm çaplı 5 adet vana ile bağlantılı olup vanalar manuel olarak kontrol edilmektedir. Havalandırma ve membran havuzlarının kullanılan hacimleri sırasıyla yaklaşık olarak 85 ve 23 m³'dür.

VRM arıtma tesisinde kullanılan atıksu ODTÜ lojmanlarından ve yurtlarından gelmekte olup tamamen evsel niteliklidir. Arıtma tesisine gelen kanalizasyon hattına akademik bölümler bağlı olmadığı için laboratuarlardan atıksular sisteme girmemektedir. Gelen atıksular önce 4 cm aralıklı kaba ızgaradan geçtikten sonra yaklaşık 10 m³ hacimli ön depolama tankında biriktirilmekte ve buradan dalgıç pompa yardımıyla 15 m yükseklikteki ve 50 m uzaktaki arıtma tesisine pompalanmaktadır. Pompalanan atıksu havalandırma tankına girmeden önce 3 mm delik çaplı Huber A.G. tarafından üretilen Rotomat-R09 ince ızgaradan geçerek havalandırma havuzuna girmektedir. Havalandırma havuzu tabandan 26 adet tüp şeklindeki Magnum marka difüzörler yardımıyla havalandırılmaktadır. Havalandırma havuzu seviyesi ultrasonik seviye sensorü ile kontrol edilmekte olup seviye belirtilen seviyeye geldiğinde besleme pompası durdurulmaktadır. Yine seviye ikinci seviyenin altına düştüğünde besleme pompası devreye girmektedir.

Sistemden fazla çamur havalandırma havuzunun tabanından bir dalgıç pompa yardımı ile atılmaktadır. Sistemin oksijen konsantrasyonu havuza daldırılmış prob yardımıyla Jumo dTrans O₂-01 marka oksijen-metre ile ölçülmektedir. Otomatik modda havalandırma blower ünitesine plc yardımıyla bu oksijen metre ile kumanda edilmektedir. Havalandırma tankını terk eden atıksu 5 adet vanadan geçerek membran havuzuna gelmektedir. Membran havuzunda toplam 540 m² polietersülfon malzemedен yapılmış plaka tipi membran takımı bulunmaktadır. Membranların gözenek çapları 0,038µm olup bu haliyle ultrafiltrasyon sınıfına girmektedir. Şekil 2.30'da membran havuzunda yer alan ve üzerinde 540 m² membran bulunan döner vakum membran ünitesi görülmektedir.



Şekil 2.30. VRM Membran ünitesinden bir görünüş

VRM Ünitesinde çapraz akım membran tutucu tamburun ortasına yerleştirilmiş iki adet diffüzörden sağlanan kaba havalandırma ile sağlanmaktadır. Kaba havalandırma membran yüzeyine paralel büyük habbeli hava akımı yaratarak tıkanmayı geciktirmektedir. Membran tamburu üzerine oturtulan membran plakaları kaba havalandırma diffüzörlerinin etrafında sürekli döndürülerek çapraz akım sağlanmaktadır. Dönüş hızı yaklaşık olarak 2.5 rpm' dir. Rietschle SAH 275/ 5,5 kW marka bir adet blower VRM ünitesinin ortasında bulunan diffüzörlere hava beslemektedir. Vakum pompası 10 dakikalık devinimler halinde çalıştırılmakta olup 9 dakika vakum yapılmakta 1 dakika vakum susmakta ve membranlar dönme hareketi ve kaba havalandırma ile birlikte temizlenmektedir. Vakum altında membranlardan süzülen arıtılmış su, VRM tamburu üzerindeki borularla toplanarak toplama tanklarına pompalanmaktadır. 700 m³ Kapalı 15000 m³ açık depolama tanklarında toplanan arıtılmış su çevre sulamada kullanılmaktadır. VRM Atıksu arıtma tesisi Şekil 2.31'de gösterilmektedir. Arıtılmış suyun sulamada kullanılışı Şekil 2.32'de gösterilmektedir.



Şekil 2.31. VRM Atıksu Arıtma tesisi görünüş



Şekil 2.32. Arıtılmış atıksuların çim sulamada kullanılması

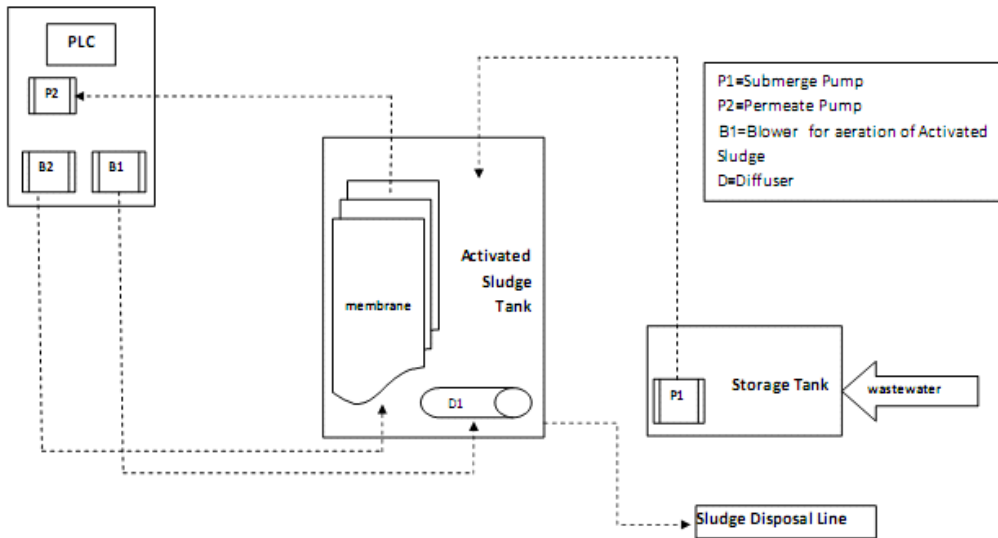
Tüm VRM arıtma tesisi PLC ile kontrol edilmektedir. Arıtma tesisine ait özellikler Tablo 2.9’da özetlenmiştir.

Tablo 2.9. VRM Arıtma Tesisi Genel Özellikleri

| | |
|-------------------------|--|
| Havalandırma Hacmi | 85 m ³ |
| Membran Havuzu Hacmi | 23 m ³ |
| Membran Türü | plaka |
| Toplam membran alanı | 540 m ² |
| Membran gözenek çapı | 0.038 µm |
| Hidrolik bekleme süresi | 15-24 h |
| Çamur yaşı | 10 gün |
| Akı | 8.3-13 L/h-m ² |
| Çamur geri devir oranı | 3.0 (membran tankından havalandırmaya) |

PİLOT ÖLÇEKLİ CLEAR-BOX MEMBRAN BİYOREAKTÖR TESİSİ

Araştırma sırasında kullanılan ikinci sistem pilot ölçekli bir ünite olup ODTÜ' VRM sisteminin hemen yanında yer almaktadır. Clear-Box membran biyoreaktöre ait akım şeması Şekil 2.33.'de verilmektedir.



Şekil 2.33. Clear-Box MBR Arıtma tesisi akım şeması

Clear-Box membran biyoreaktör arıtma tesisi üç bölümden oluşmaktadır. Birinci kısım atıksuyun toplandığı dengeleme tankıdır. VRM tesisi ile aynı giriş suyunu kullanan bu arıtma tesisi için Rotomat Ro-9 ince ızgaradan geçen atıksu Şekil 2.34'de gösterilen ünitenin 500 L hacimli kendi depolama tankında depolanmaktadır.



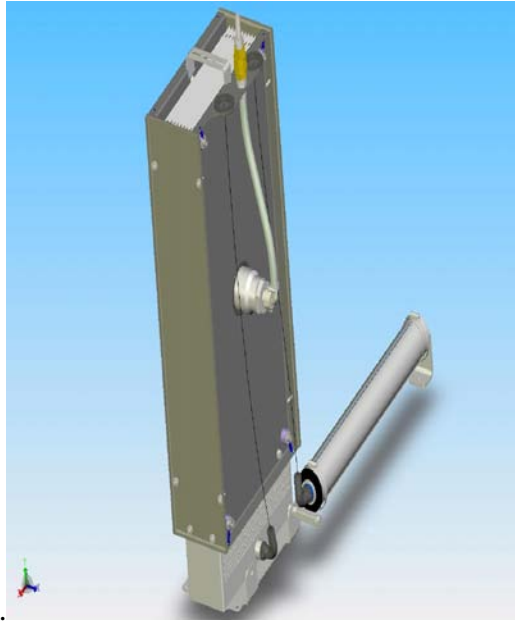
Şekil 2.34. Depolama ve dengeleme tankı

Tankın içerisinde bir adet dalgıç pompa bulunmaktadır. Pompa üniteye atıksu beslemek için kullanılmaktadır. Dalgıç pompa, biri havalandırma tankı içerisinde diğeri de dengeleme tankında bulunan iki adet seviye flatörü tarafından kontrol edilmektedir. Dengeleme tankının içerisindeki seviye sensörü pompanın çok düşük seviyelerde kuru kalıp yanmasını önlemek için kullanılmaktadır. Havalandırma tankının içerisindeki seviye sensörü ise tankın taşmasını engellemektedir.

Şekil 2.35'de Gösterilen pilot arıtma tesisinin ikinci kısmını membran biyoreaktör tankı oluşturmaktadır . Bu tankın hacmi yaklaşık 750 L olup plaka türü membran modülü bu tankın içerisine yerleştirilmiştir. Burada kullanılan membranlar VRM tesisi ile aynı özellikleri taşımaktadır. VRM tesisi ile tek fark buradaki membran modülünün dönme hareketini yapmamasıdır. Kullanılan membran modülündeki toplam membran alanı 3 m² olup günlük 600- 1600 L arasında atıksuyu filtre edebilmektedir. Membran modülüne Şekil 2.36'da gösterilmektedir



Şekil 2.35. Havalandırma Tankı



Şekil 2.36. Clear-Box membran Modülü

Membran modülünden toplanan arıtılmış atıksu modülün ortasında bulunan bir hortum ile çekilmektedir. Membran plakalar modülü oluşturan çelik kutu içerisine yerleştirilerek korunmuştur. Membranların altından kaba havalandırma yapılarak çapraz-akış sağlanmaktadır. Havalandırma havuzu ayrı bir diffüzörle havalandırılmaktadır. Membran modülü bir kontrol paneline bağlı olup bütün sistem

PLC ile yönetilmektedir. Sistemin işletilmesi VRM tesisine benzer şekilde 5 dakikalık döngüler şeklinde yapılmaktadır. Tesis 4.5 dakika vakum yapmakta, ardından 0.5 dakika vakumsuz rahatlama süreci takip etmektedir. Havalandırma tankının altında bulunan vana yardımı ile fazla çamur sistemden manuel olarak atılmakta ve böylece istenilen çamur yaşı ayarlanmaktadır. Şekil 2.37'de Pilot arıtma tesisinin kontrol paneli görülmektedir. Kontrol ünitesinde iki adet küçük blower ünitesi(membran yüzeyini temizlemek ve havalandırma tankını havalandırmak için), bir adet vakum pompası, birer adet basınç-ölçer ve debi-ölçer bulunmaktadır. Ayrıca sistemi kontrol eden bir adet PLC de pano içerisinde yer almaktadır. Clear-Box MBR atıksu arıtma tesisine ait özellikler Tablo 2.10' da verilmiştir



Şekil 2.37. Clearbox- MBR Kontrol ünitesi

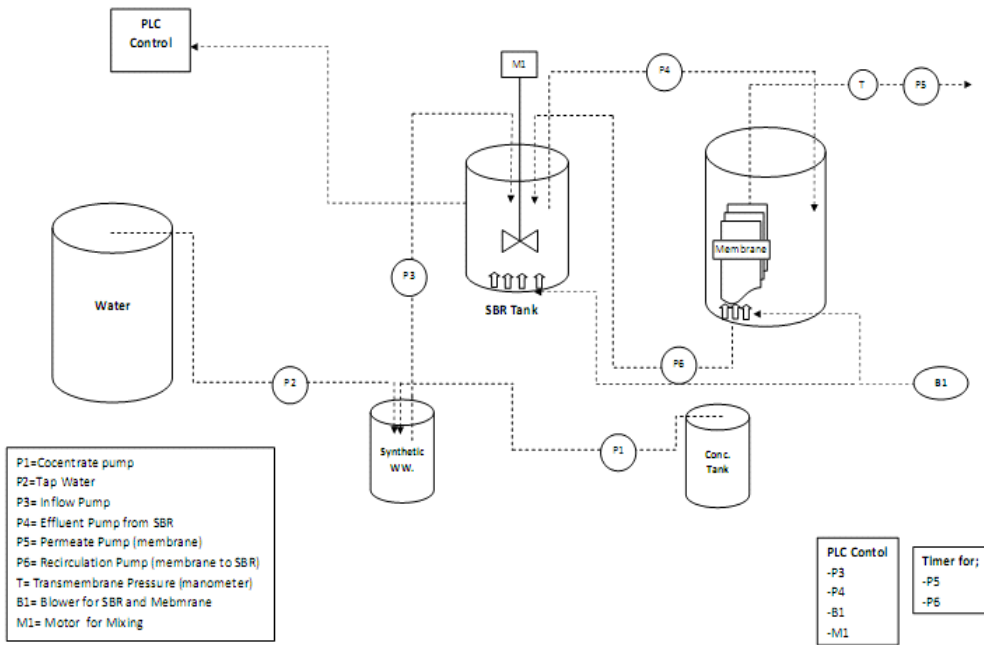
Tablo 2.10 Clear-Box MBR sistemi özellikleri

| | |
|-------------------------------|---------------------------|
| Depolama Tankı Hacmi | 350 L |
| MBR tankı hacmi | 750 L |
| Membran Tipi | plaka |
| Toplam Membran Alanı | 3 m ² |
| Membran gözenek çapı | 0.038 µm |
| Hidrolik Bekleme Süresi (HRT) | 10-24 h |
| Çamur Yaşı (SRT) | 10-25 days |
| Akı | 8.3-13 L/h-m ² |

AKR+ MEMBRAN PILOT ÖLÇEKLI ATIKSU ARITMA TESİSİ, İSPANYA

Çalışma sırasında kullanılan son membran biyoreaktör atıksu arıtma tesisi AKR şeklinde işletilen bir kesikli arıtma tesisiyle birleştirilmiş membran biyoreaktör sistemidir. Çalışmanın son kısmı İspanya'da bulunan Santiago de Compostela Üniversitesi laboratuvarında yürütülmüştür.

Sisteme ait akış diyagramı Şekil 2.38'de verilmiştir.



Şekil 2.38. AKR+MBR Akış diyagramı

Şekil 2.38'deki akış diyagramında görüldüğü gibi sistem üç kısımdan oluşmaktadır. Birinci kısım sentetik atıksunun hazırlanması için kullanılan tank, ikinci kısım AKR tankı ve son kısım ise membran tankından meydana gelmektedir.

Sistemde kullanılan sentetik atıksuyun hazırlanması için üç adet tank mevcuttur. Bunların birincisi konsantre atıksuyun bulunduğu 20 L'lik alüminyum tanktır. Konsantre atıksuyun içeriği Tablo 2.11'de verilmektedir.

Tablo 2.11. Sentetik Atıksu Konsantresi içeriği

| <u>Kullanılan Madde</u> | <u>miktar (g/L)</u> |
|---|---------------------|
| CH ₃ COONa.3H ₂ O | 22.86 |
| NH ₄ Cl | 3.34 |
| KH ₂ PO ₄ | 0.39 |
| NaHCO ₃ | 4.45 |

Tablo 2.11'deki içeriğe ek olarak iz elementler ayrıca hazırlanıp son karışıma ilave edilmektedir. Tablo 2.12'de kullanılan iz element konsantresinin kompozisyonu verilmektedir.

Tablo 2.12. Atıksu içerisinde bulunan iz elementlerin konsantrasyonları

| <u>Kullanılan Madde</u> | <u>C(g/L)</u> |
|--------------------------------------|---------------|
| FeCl ₂ .6H ₂ O | 1,5 |
| H ₃ BO ₃ | 0,15 |
| CuSO ₄ .5H ₂ O | 0,03 |
| KI | 0,03 |
| ZnSO ₄ .7H ₂ O | 0,12 |
| CoCl ₂ .6H ₂ O | 0,15 |
| MnCl ₂ .4H ₂ O | 0,12 |

Konsantre atıksu bir adet peristatik pompa ile 1.89 mL/dakika debi ile atıksuyun hazırlandığı karıştırma tankına pompalanmaktadır. Buraya bir taraftan da 19 ml/dakika debi ile musluk suyu gelmektedir. Tankta konsantre atıksu seyrelerek beslenmeye hazır hale gelmektedir. Bu şekilde hazırlanan atıksu bir adet peristatik pompa ile her döngüde 535 mL/dakika olacak şekilde AKR tankına verilmektedir. Atıksuyun sisteme verildiği pompa PLC ile kontrol edilmektedir.

Pilot tesisin ikinci kısmını AKR tankı oluşturmaktadır. AKR tankı bir günde her biri 6 saatten oluşan 4 döngü ile çalışmaktadır. Her döngüde besleme, anoksik, aerobik, çöktürme ve membran tesisine besleme devirleri mevcuttur. Her bir döngü Tablo 2.13 'deki şekilde zamanlanmıştır.

Tablo 2.13. AKR tankının zaman döngüsü

| | |
|------------------------------|----------|
| Besleme pompası | 14 dak. |
| Anoksik (havasız karıştırma) | 70 dak. |
| Havalandırma | 210 dak. |
| Çöktürme | 42 dak. |
| Çıkış süresi | 14 dak. |

AKR sistemine atıksu geldikten sonra hızı yaklaşık olarak 100 rpm olan karıştırıcı ile sistem havalandırmasız 70 dakika karıştırılmaktadır. Bu anoksik devri 210 dakika havalandırma izlemektedir. Sistem havalandırılırken karıştırma devam etmektedir. Bu sırada organiklerin oksidasyonunun yanı sıra nitrifikasyon da oluşmaktadır. Bu devri 42 dakika çöktürme zamanı takip etmektedir. Çöktürme zamanında havalandırma ve karıştırma durmaktadır. Sistem klasik AKR sistemlerinden farklıdır. Normal AKR sistemlerinde genellikle MLSS konsantrasyonu 2-4 g/L olup çöktürme zamanı kısadır. Kararlı durumda klasik AKR sistemlerinde sistemden sabit miktarda çamur atışı olur. Çalışma sırasında kullanılan AKR sisteminde MLSS konsantrasyonu 7-8 g/L olup sistemden çamur atılmamakta idi, diğer bir deyişle sistemin çamur yaşı operasyon süresine eşitti ve sistem kararlı durumda değildi. Çöktürme süresi içerisinde çamurun çökerek ayrılması gözlenmiş; ayrılmayan çamurun ise membran ünitesinden süzülerek ayrılması sağlanmıştır.

Sistemin üçüncü kısmını oluşturan MBR tankı yaklaşık 18 L olup içerisinde 0,2 m² yüzey alana sahip iki adet Kubota membran plaka, , bulunmaktaydı. Membranların gözenek çapı 0,4 µm olup mikrofiltrasyon sınıfına girmektedir. Sistem bir adet zamanlayıcı ile kontrol edilmektedir. Sistemdeki vakum süresi 6,25 dakika rahatlama süresi 1,25 dakikadır. Sistemin altına yerleştirilmiş olan bir adet peristatik pompa ile bu tanktan AKR tankına 0,5Q çamur geri devri yapılmaktaydı. AKR + membran sistemine ait özellikler Tablo 2.14' de verilmiştir. Sistemin genel görünümü Şekil 3.29'da verilmektedir.

Tablo 2.14. AKR+Membran sistemine ait özellikler

| | |
|-------------------------------|-------------------------|
| AKR Tankı | 30 L |
| Membrane Tankı | 18 L |
| Membrane Tipi | plaka |
| Toplam Membran Alanı | 0,2 m ² |
| Membran gözenek çapı | 0.4 µm |
| Hidrolik Bekleme süresi (HRT) | 24 h |
| Çamur Yaşı (SRT) | operasyon süresi |
| Akı | 6.25 L/h-m ² |



Şekil 2.39. Lab AKR + Membran ünitesi

LAB -AKR UNİTESİ

Kontrollü bir kütle dengesi hesabı geliştirebilmek ve halihazırda numune alınan tesis konfigürasyonlarına ilave olmak üzere 4 L hacminde lab ölçekli bir Kesikli Ardışık Reaktör (Sequential Batch Reactor- AKR) kurulmuş ve işleme alınmıştır. Ardışık kesikli reaktörler, aktif çamur prosesin bir modifikasyonu olup doldur-boşalt prensibine göre çalışmaktadırlar. Reaktör ODTÜ-VRM tesisinden alınan çamurla aşılanmış ve aynı tesisin giriş suyuyla beslenmeye devam edilmiştir. Reaktörün 1 döngüsü 12 saat olup bu sürenin 1 saati anaerobik ve 7 saati aerobik periyot olarak ayarlanmıştır. Ünite de hidrolik bekleme süresi 19 saattir. Reaktörün beslenmesi anaerobik periyot başlamadan önce karıştırma olmadan yapılmaktadır. Fazla çamur ise aerobik zamanın son yarım saatinde havalandırma ve karışma aktifken çekilmektedir. Tanktaki MLSS konsantrasyonu 2.2-2.5 g/l civarında sabitlenmiştir. Çıkan arıtılmış suyun SS değeri 20mg/L ya da daha az olup, çöktürme aşamasından sonra yaklaşık 4L/gün arıtılmış su ve 700 ml / gün çamur tesisten çıkmaktadır. Sistemin çamur yaşı fosfor arıtımını arttırmak ve nitrifikasyonu engellemek için 5 gün olarak ayarlanmıştır. Sistemin KOİ arıtımı % 85-90 dir. Fosfor arıtımı ise % 70-80 civarındadır. Sistemin bir fotoğrafı Şekil 2.40.a ve b'de verilmiştir.



Şekil 2.40a. Lab Ölçekli AKR ünitesi-1



Şekil 2.40b. Lab Ölçekli AKR ünitesi-2

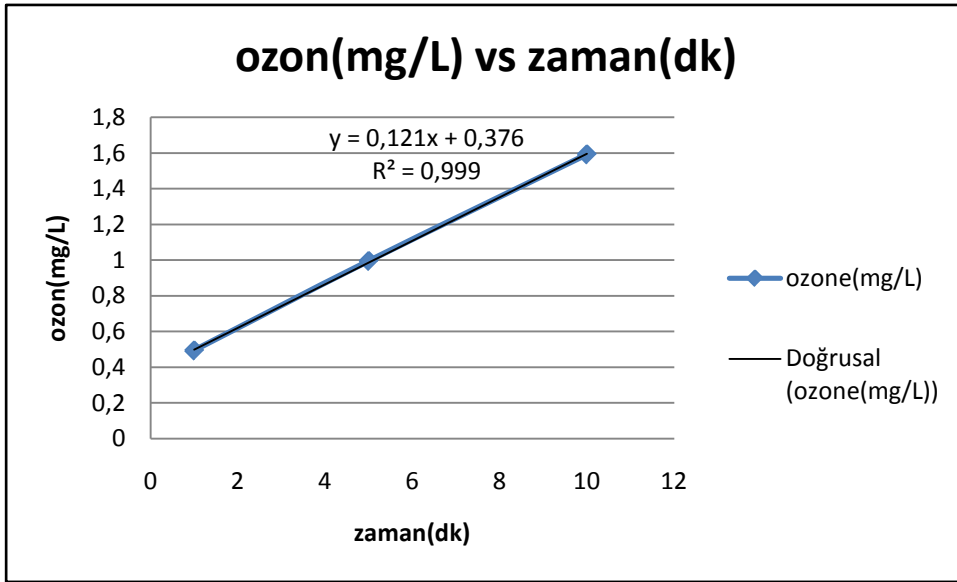
2.5 BİYOLOJİK ÇAMURDA OZON DESTEKLİ EBM ARITIMI DENEY DÜZENEGİ

Ozonla çamur çürütme deneylerinde kullanılan atık çamur örnekleri Ankara Tatlar Atıksu Arıtma Tesisi'nin havalandırma tankının geri dönüşüm hattından alınmıştır. Kullanılan çamurun MLSS değeri 2.3g/L'ye su ilave edilerek ayarlanmıştır. Bu çamurun MLVSS değeri 1.9g/L olarak tespit saptanmıştır. Tatlar tesisi bir konvansiyonel aktif çamur tesisi olup genellikle çok kısa çamur yaşında işletilmektedir. Tasarım ve tipik çamur yaşı 2-4 gündür. Fazla çamur havasız arıtma ile bertaraf edilmektedir.

Deneylere başlanmadan önce ortamdaki çözülmüş KOİ girişimini engellemek amacıyla çamur pH 7 fosfat tampon çözeltisiyle (0.013M $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4$) yıkanmıştır.

Böylece ozonlamayı takiben ortaya çıkacak KOİ'nin sadece ortamdaki biokütleden kaynaklanıyor olması amaçlanmıştır. Çamur iki kez fosfat tamponu ile santrifüj edilerek yıkanmıştır. Santrifüj edilen çamurların supernatantları atılarak peletlere tampon çözeltisi eklenerek 300ml'e tamamlanmıştır. Bu prosedür kontrol ve paralel gruplarına da aynen uygulanmıştır.

Deneylerde WEDECO ITT INDUSTRIES (2007) yapımı OSC-Modular 4HC laboratuvar tipi ozon jeneratörü kullanılmıştır. Cihazın işletim basıncı 5 bar, gaz akış hızı 10-140 L/sa, kapasitesi 4gr/saattir. Zaman bazında suya geçirilen ozon miktarı, Standart Methods 8021 (DPD klor ayracı) metodu ile, kalibrasyon eğrisi çizilerek spektrofotometrik yolla ölçülmüştür. (25ml numune için). Ozon kalibrasyon eğrisi Şekil 2.40'da sunulmaktadır.



Şekil 2.40. Ozon kalibrasyon eğrisi

OKSİJEN TÜKETİM HIZI (OTH) ÖLÇÜMÜ

2.3 g MLSS/ L biyokütleyle sahip çamur numunelerinin ozonla tatbik edildikleri deney süresi boyunca oksijen tüketim hızları takip edilmiştir. Numuneler 500 ml'lik Erlen şişelerine konduktan sonra şişeler boyunlarına kadar saf su ile tamamlanmıştır. Eklenen saf suyla seyreltme miktarı sonuçlar raporlanırken hesaba katılmıştır. Şişeler oda sıcaklığında manyetik karıştırıcının üstüne yerleştirilmiştir. Oksijen konsantrasyonları 5700 serisi çözünmüş oksijen (Ç.O) probuna sahip YSI

model 51B çözünmüş oksijen metre kullanılarak ölçülmüştür. Ç.O emtre her deneyden önce elektronik olarak kalibre edilmiştir. Ölçümlere başlamadan önce şişeler oksijenle satüre hale gelmesi ve oda sıcaklığına ulaşması için 3-4 dakika manyetik karıştırıcıya konmuştur. Sonrasında teflonla kaplı Ç.O probu hava kabarcığı oluşmayacak şekilde karıştırıcı açık vaziyetteyken şişeye daldırılmıştır. Ç.O konsantrasyonu zaman aralıklarıyla direk olarak göstergeden okunmuştur. Daha sonra Ç.O konsantrasyonuna zaman grafiği çizilmiş ve eğimi OTH değerlerini vermiştir.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

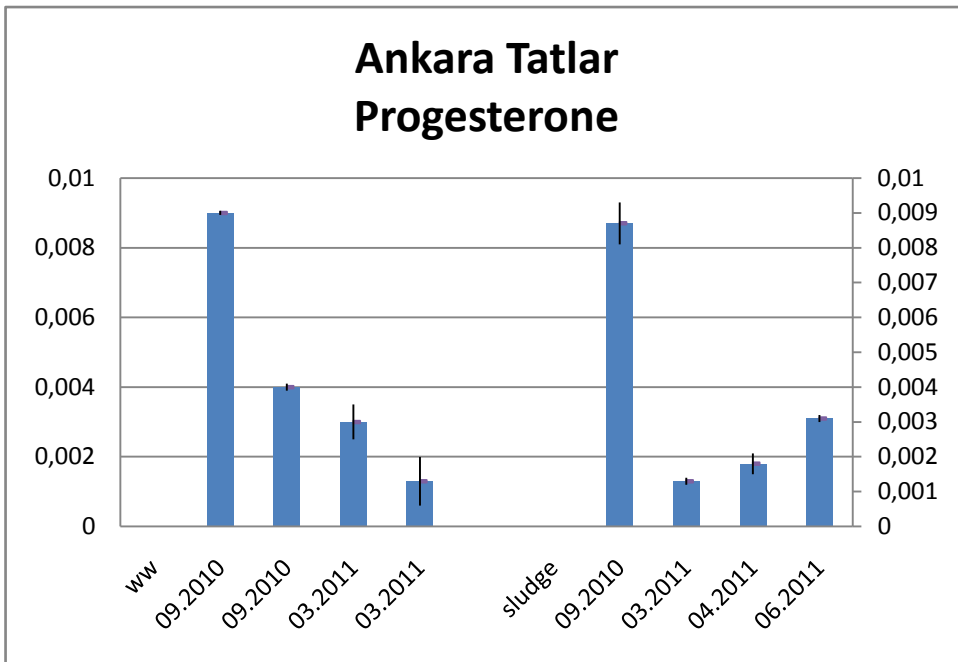
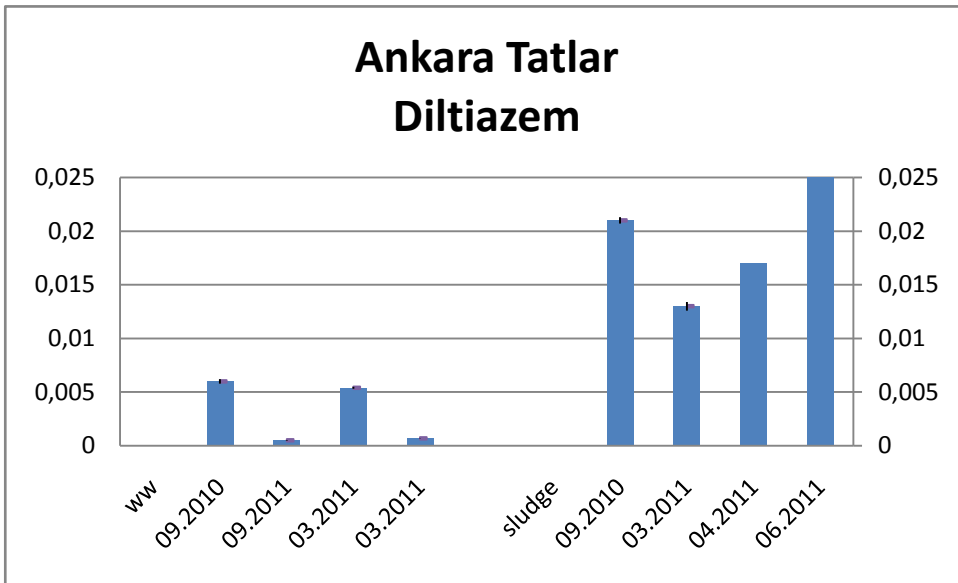
3.1 KENTSEL ATIKSU ARITMA TESİSLERİNDE EBMLERİN ARITIMI

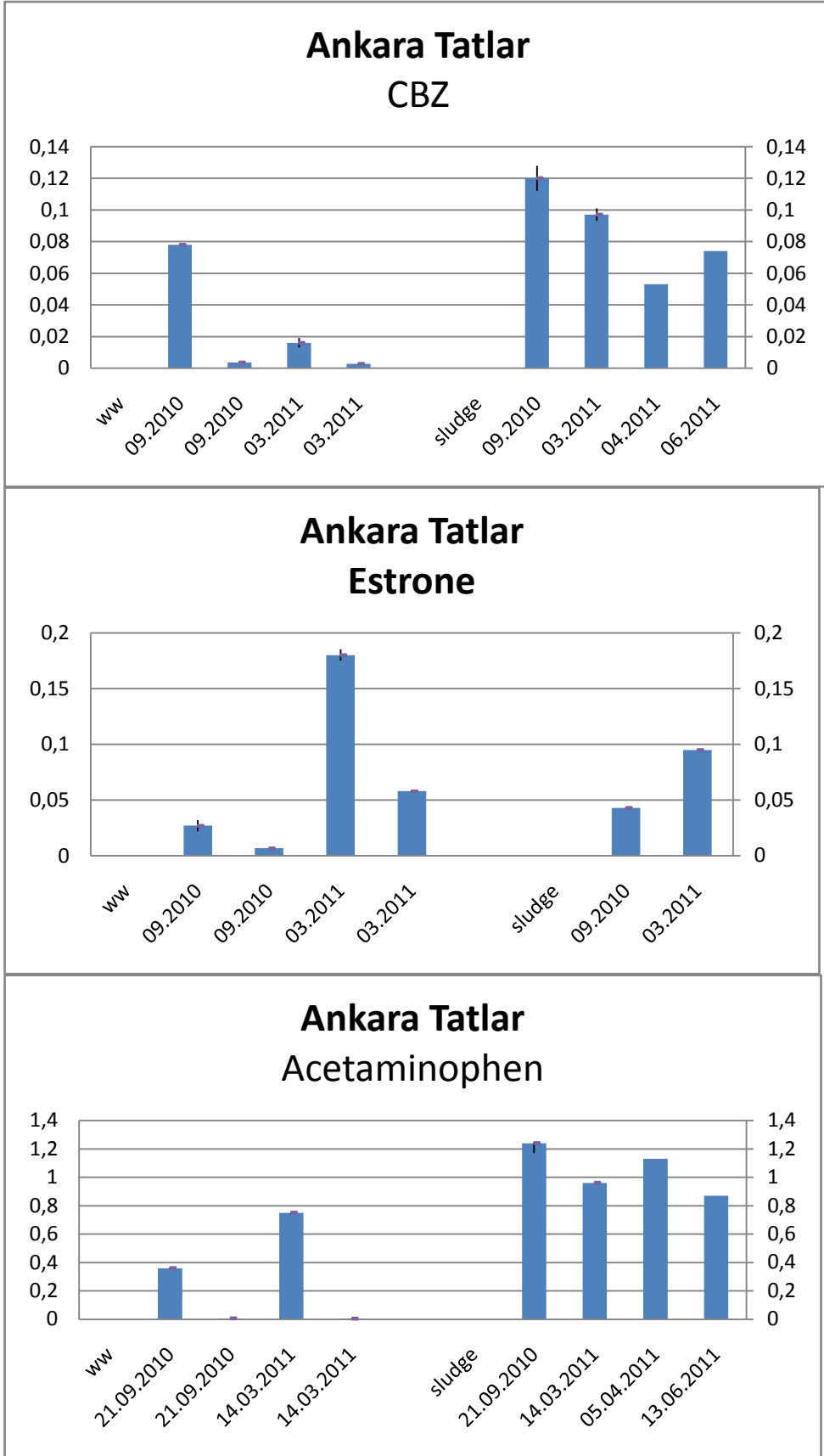
ANKARA TATLAR ATIKSU ARITMA TESİSİ

Ankara Tatlar Atıksu Arıtma Tesisi giriş ve çıkış noktalarından alınan atıksu numunelerinin sonuçları Tablo 3.1’de verilmiştir. Atıksu değerleri Şekil 3.41 a- e’ de grafiksel olarak sunulmaktadır. Aynı şekillerde,kolaylık olması bakımından, çamur değerleri de verilmiştir. Çamur değerlerinin birimi $\mu\text{g/Kg}$ (ppb) dir.

Tablo 3.1 Ankara Tatlar Merkezi Atıksu Arıtma Tesisi atıksu EBM analiz sonuçları.
Tüm atıksu değerleri µg/l (ppb) şeklinde verilmiştir.

| Madde ler | Diltiaz em | Progeste rone | BBP | Estro ne | Carbamaze pine | Acetami nophen |
|------------------------------------|-----------------------|--------------------------|------------|---------------------|---------------------------|---------------------------|
| giriş- eylül 2010 | 0,006 | 0,009 | <LOD | 0,027 | 0,078 | 0,357 |
| çıkış- eylül 2010 | 0,0005 | 0,004 | <LOD | 0,007 | 0,004 | 0,007 |
| giriş- mart 2011 | 0,0054 | <LOD | <LOD | 0,187 | 0,016 | 0,747 |
| çıkış- mart 2011 | 0,0007 | <LOD | <LOD | 0,058 | 0,003 | 0,005 |
| giriş- nisan 2011 | 0,005 | 0,020 | <LOD | 0,067 | 0,095 | 0,300 |
| çıkış- nisan 2011 | <LOD | 0,008 | <LOD | 0,043 | 0,075 | 0,006 |
| giriş- haziran 2011 | 0,011 | 0,016 | <LOD | 0,054 | 0,014 | 0,575 |
| çıkış- haziran 2011 | <LOD | 0,007 | <LOD | 0,009 | 0,004 | 0,005 |





Şekil 3.1 A-E. Ankara Tatlar tesisinde ölçülen EBM değerleri, ppb.

ESKİŞEHİR ATIKSU ARITMA TESİSİ

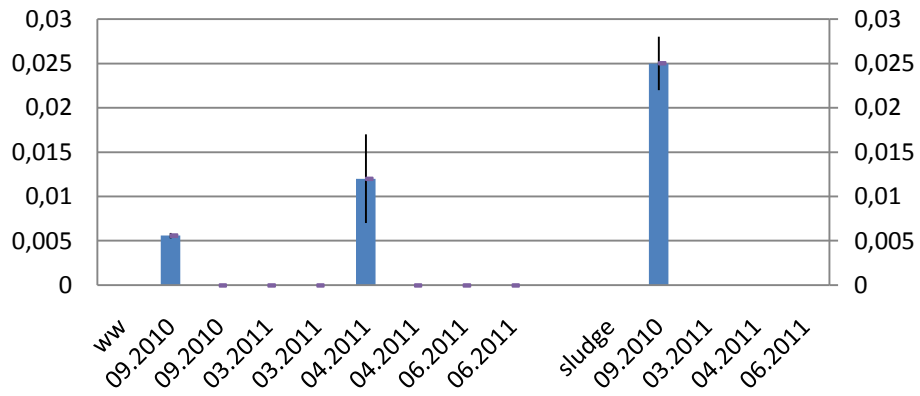
Bu tesisten alınan numunelerde yapılan EBM ölçümleri Tablo 3.2’de verilmiştir.

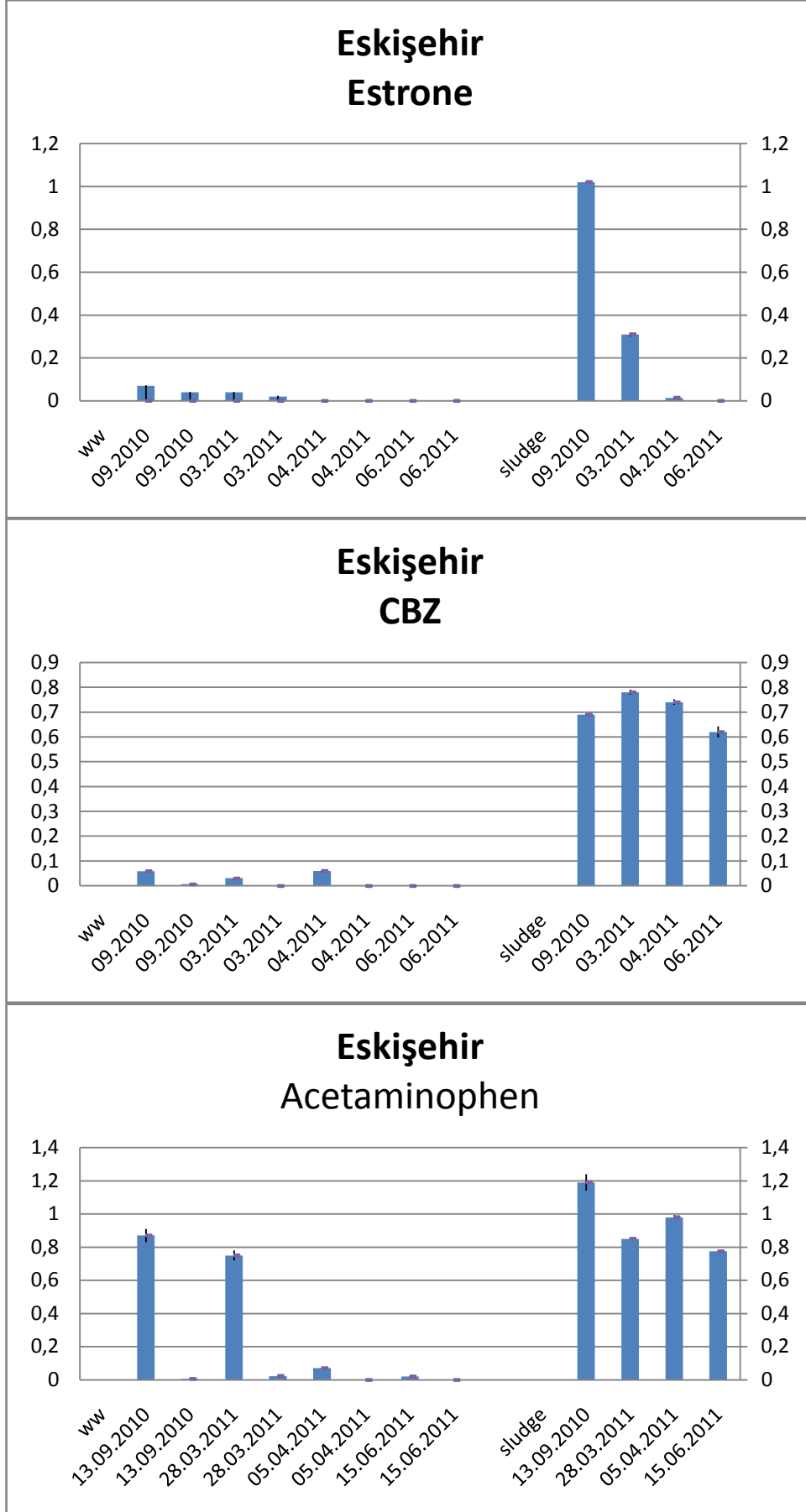
Atıksu değerleri Şekil 3.2 a-e’de grafiksel olarak da sunulmaktadır. Aynı şekillerde, kolaylık olması bakımından, çamur değerleri de birlikte verilmiştir. Çamur değerleri $\mu\text{g}/\text{Kg}$ (ppb) şeklinde verilmiştir.

Tablo 3.1. Eskişehir Atıksu Arıtma Tesisi atıksu EBM analiz sonuçları. Tüm atıksu değerleri $\mu\text{g}/\text{l}$ (ppb) şeklinde verilmiştir.

| Maddeler | Diltiazem | Progesterone | BBP | Estrone | Carbama zepine | Acetaminophen |
|--------------------|-----------|--------------|------|---------|----------------|---------------|
| giriş-eylül 2010 | 0,006 | 0,005 | <LOD | 0,071 | 0,059 | 0,874 |
| çıkış-eylül 2010 | <LOD | <LOD | <LOD | 0,040 | 0,006 | 0,006 |
| giriş-mart 2011 | 0,001 | 0,004 | <LOD | 0,041 | 0,030 | 0,748 |
| çıkış-mart 2011 | <LOD | <LOD | <LOD | 0,020 | 0,002 | 0,002 |
| giriş-nisan 2011 | 0,012 | 0,003 | <LOD | <LOD | 0,061 | 0,071 |
| çıkış-nisan 2011 | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD |
| giriş-haziran 2011 | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | 0,021 |
| çıkış-haziran 2011 | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD |

Eskişehir Diltiazem





Şekil 3.2 a-e. Eskişehir arıtma tesisinde ölçülen EBM değerleri

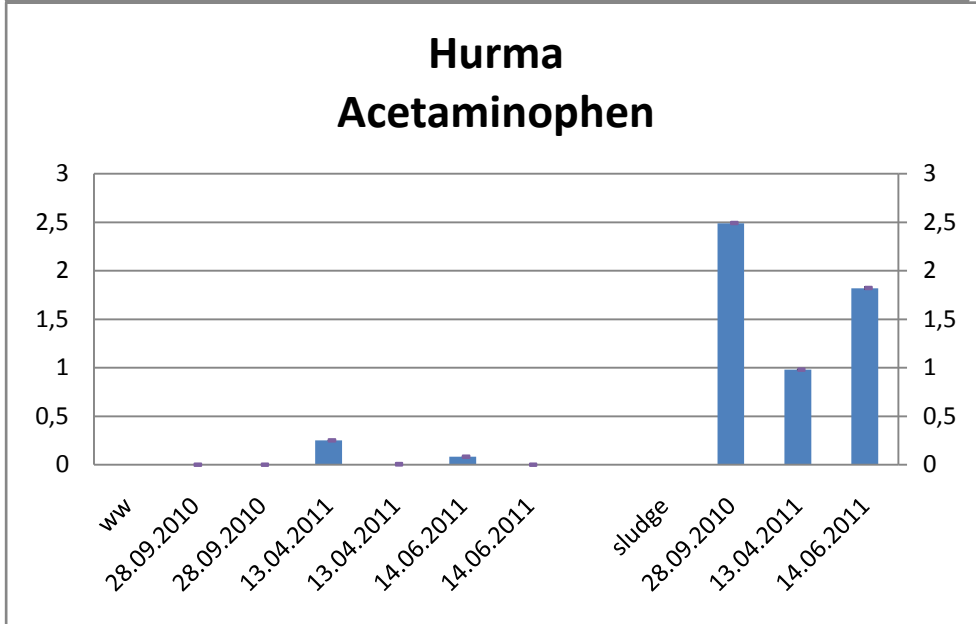
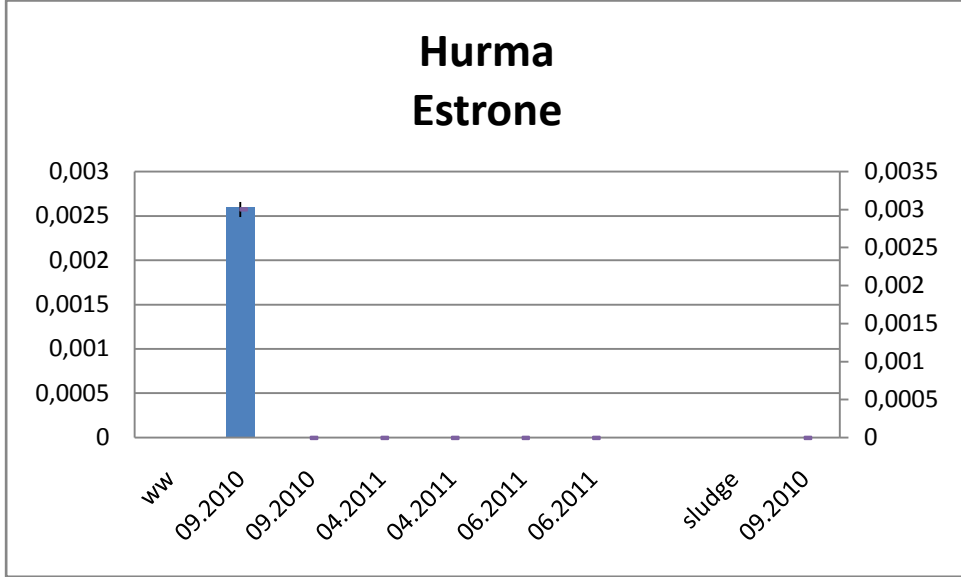
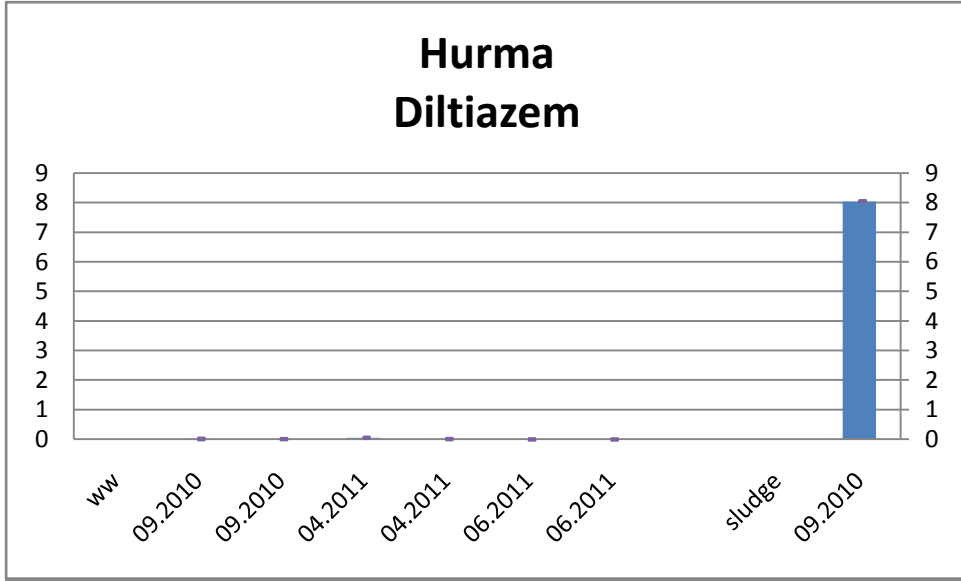
ANTALYA HURMA ATIKSU ARITMA TESİSİ

Antalya Hurma Atıksu arıtma tesisinden alınan numunelerle yapılan analizlerin sonuçları Tablo 3.3’de verilmiştir.

Tablo 2.3. Antalya Hurma Atıksu Arıtma Tesisi atıksu EBM analiz sonuçları. Tüm atıksu değerleri µg/l (ppb) şeklinde verilmiştir.

| Maddeler | Diltiazem | Progesterone | BBP | Estrone | Carbamazepine | Acetaminophen |
|--------------------|-----------|--------------|------|---------|---------------|---------------|
| giriş-eylül 2010 | 0,015 | 0,005 | <LOD | 0,026 | 0,011 | <LOD |
| çıkış-eylül 2010 | 0,008 | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD |
| giriş-nisan 2011 | <LOD | 0,003 | <LOD | <LOD | <LOD | 0,081 |
| çıkış-nisan 2011 | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD |
| giriş-haziran 2011 | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | 0,107 |
| çıkış-haziran 2011 | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD |

Atıksu ölçüm değerleri ve çamur EBM değerleri Şekil 3.3 a-e ‘de grafiksel olarak sunulmuştur. Ölçüm birimleri ppb’dir.



Şekil 3.3 a-e. Antalya Hurma tesisi EBM ölçüm sonuçları

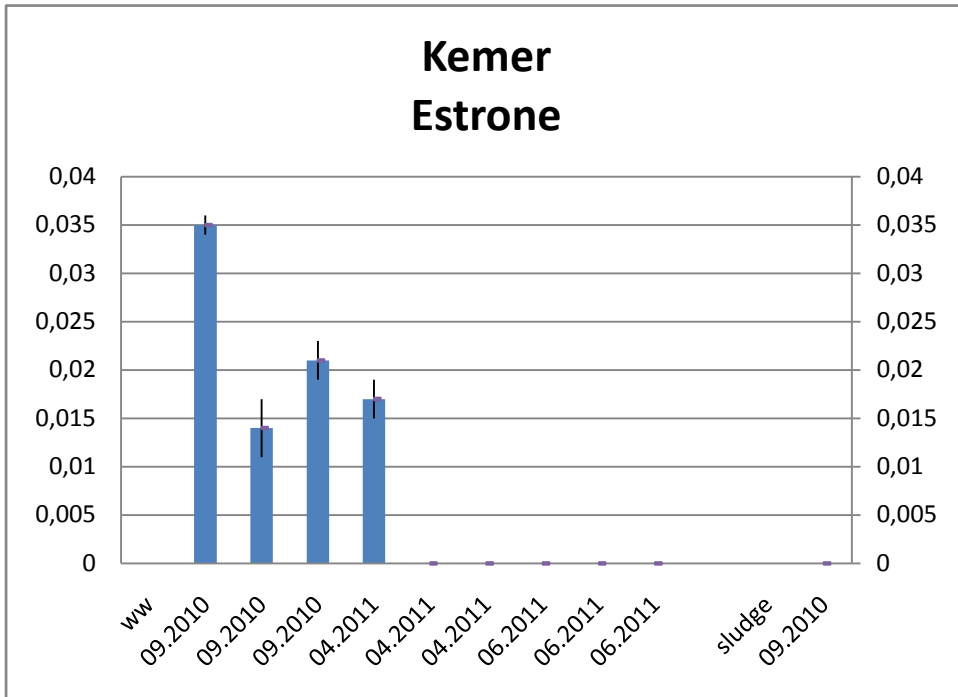
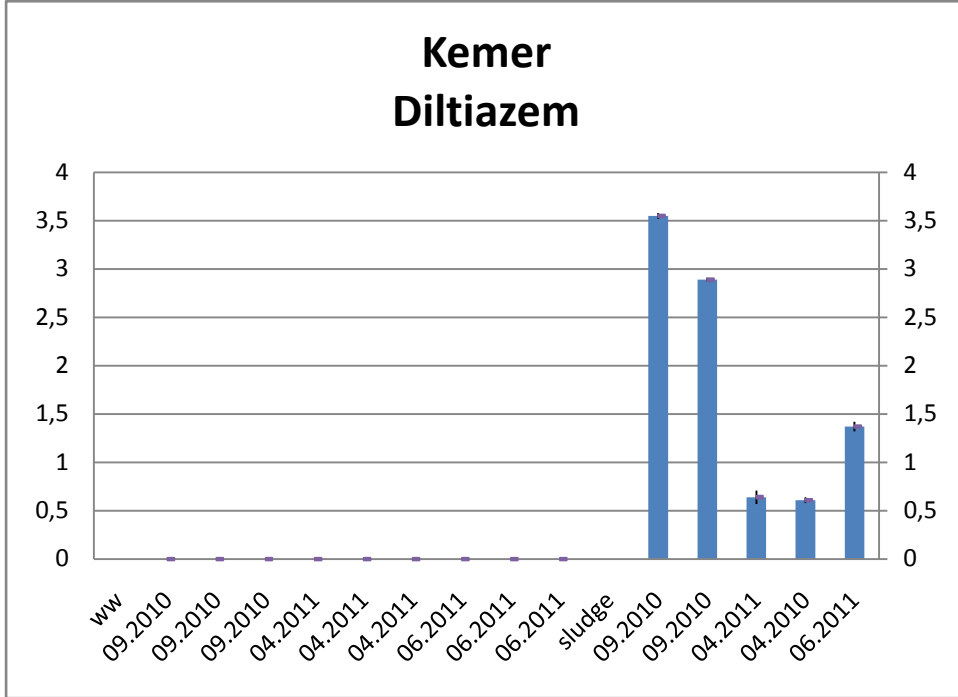
KEMER ATIKSU ARITMA TESİSİ

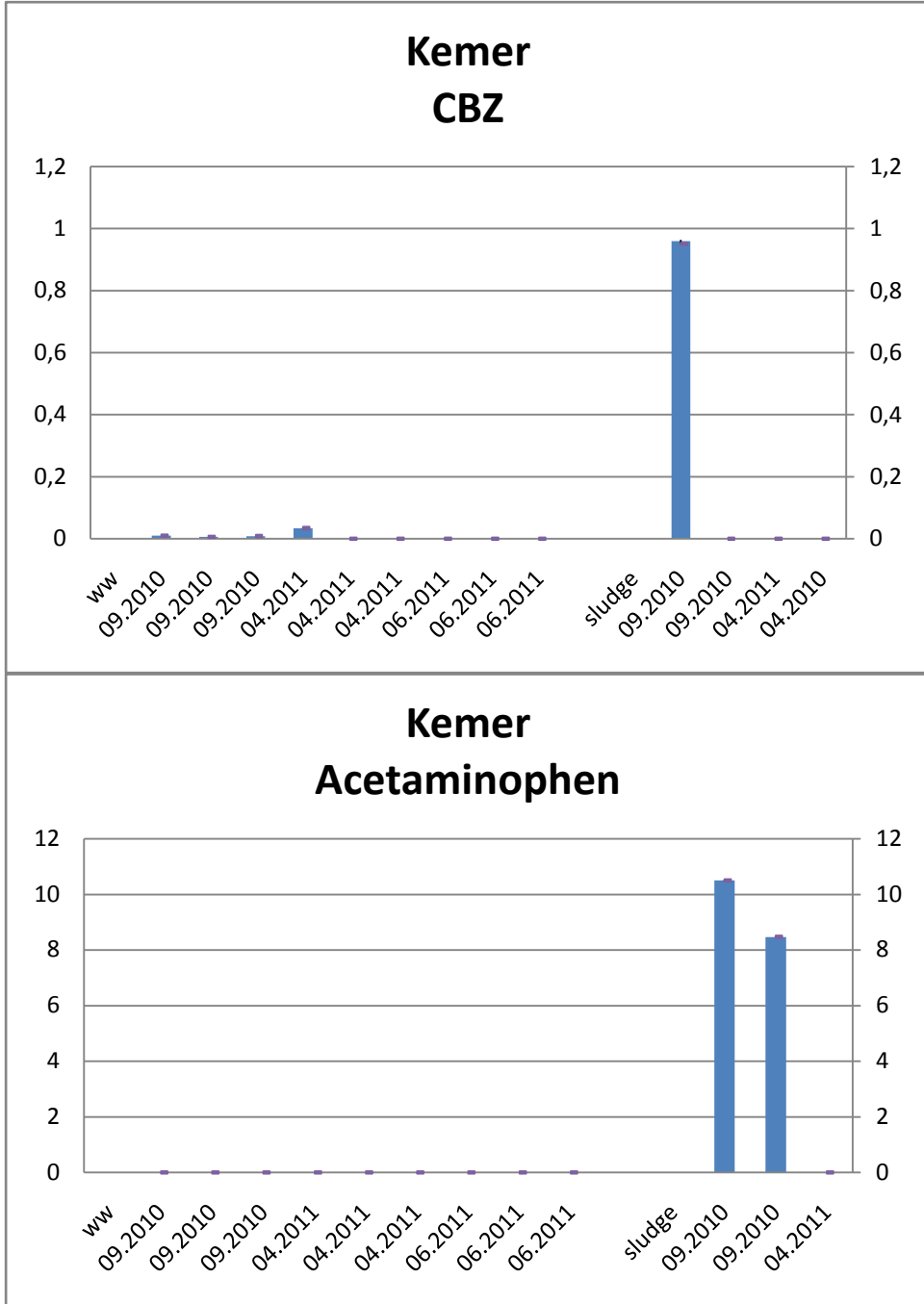
Antalya Kemer Atıksu arıtma tesisinden alınan numunelerde yapılan EBM analizlerinin sonuçları Tablo 3.4’de sunulmaktadır.

Tablo 3. 3. Kemer Atıksu Arıtma Tesisi atıksu EBM analiz sonuçları. Tüm atıksu değerleri µg/l (ppb) şeklinde verilmiştir.

| Maddeler | Diltiazem | Progesterone | BBP | Estrone | Carbamazepine | Acetaminophen |
|--|-----------|--------------|------|---------|---------------|---------------|
| giriş-eylül 2010 | <LOD | 0,005 | <LOD | 0,035 | 0,010 | <LOD |
| Difüzörlü çıkış-eylül 2010 | <LOD | <LOD | <LOD | | | <LOD |
| Yüzey havalandırma lı çıkış-eylül 2010 | <LOD | <LOD | <LOD | 0,021 | 0,006 | <LOD |
| giriş- nisan 2011 | <LOD | 0,005 | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD |
| Difüzörlü çıkış-eylül 2010 | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD |
| çıkış-nisan 2011 | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD |
| giriş- haziran 2011 | <LOD | 0,005 | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD |
| Difüzörlü çıkış-eylül 2010 | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD |
| çıkış-haziran 2011 | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD |

Bu arıtma tesisinde ölçülen atıksu EBM değerleri, çamur değerleri ile birlikte Şekil 3.4 a-e’de grafiksel olarak sunulmuştur





Şekil 3.4 a-e. Kemer arıtma tesislerinde ölçülen EBM değerleri

Şekilde aynı tarihli görülen 2 değer 1. ve 2. Ünitelere ait çıkış değerleridir. Giriş değerleri her iki tesis için ortaktır.

ANTALYA LARA ATIKSU ARITMA TESİSİ

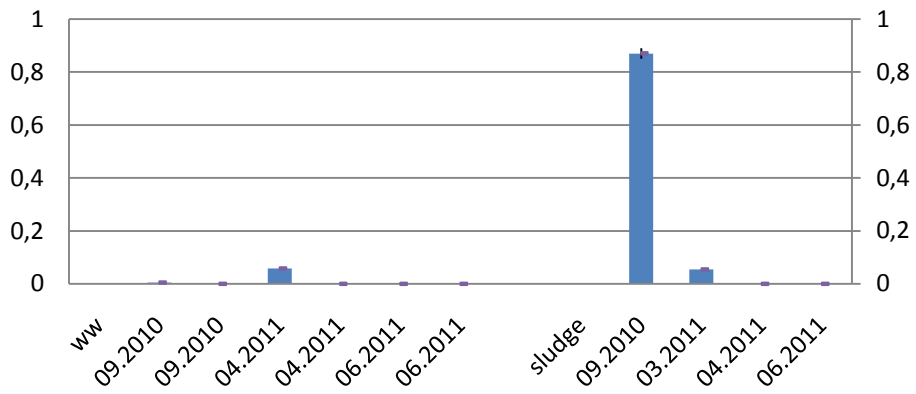
Antalya Lara Atıksu Arıtma tesisinde yapılan örnekleme ve EBM ölçüm sonuçları Tablo 3.5’de verilmiştir.

Tablo 3.4. Antalya Lara Atıksu Arıtma Tesisi atıksu EBM analiz sonuçları. Tüm atıksu değerleri µg/l (ppb) şeklinde verilmiştir.

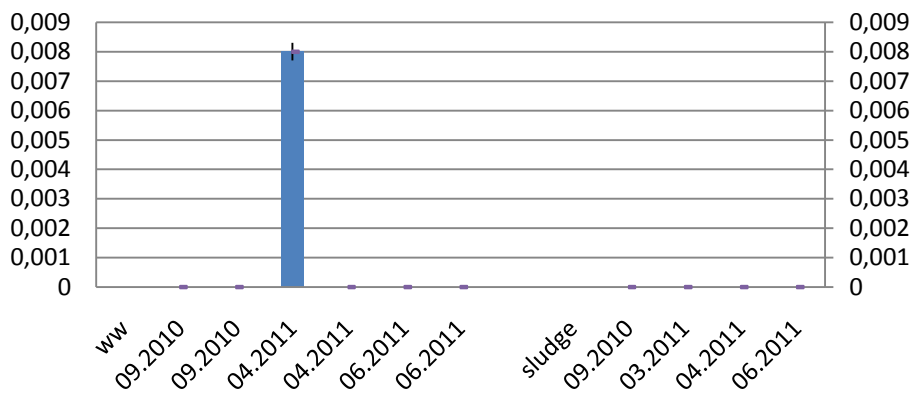
| Maddeler | Diltiazem | Progeste rone | BBP | Estrone | Carbama zepine | Acetami nophen |
|---------------------------|-----------|------------------|-------|---------|-------------------|-------------------|
| giriş-eylül 2010 | <LOD | <LOD | <LOD | 0,031 | 0,008 | 0,021 |
| çıkış-eylül 2010 | <LOD | <LOD | <LOD | 0,023 | <LOD | <LOD |
| giriş- nisan 2011 | <LOD | <LOD | 0,004 | <LOD | <LOD | 0,047 |
| çıkış-nisan 2011 | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD |
| giriş- haziran 2011 | <LOD | <LOD | 0,004 | <LOD | <LOD | 0,034 |
| çıkış- haziran 2011 | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD |

Atıksu değerleri çamur EBM değerleri ile birlikte Şekil 3.5 a-e ‘de grafiksel olarak da sunulmaktadır. Çamur değerleri µg/Kg (ppb) şeklinde verilmiştir.

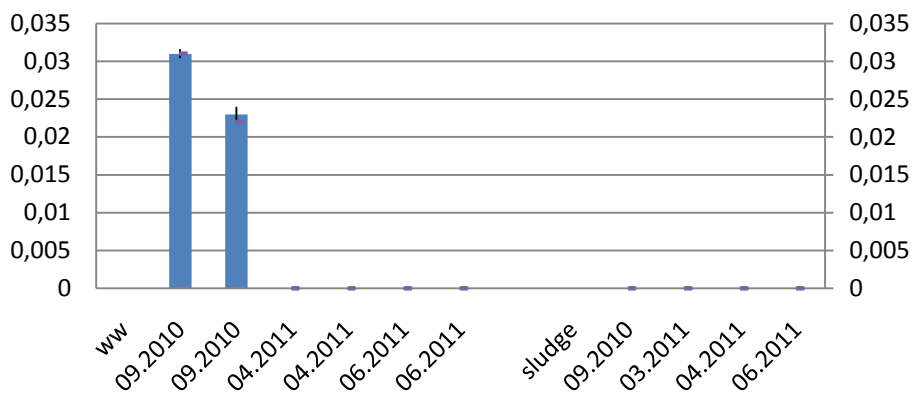
Lara Diltiazem

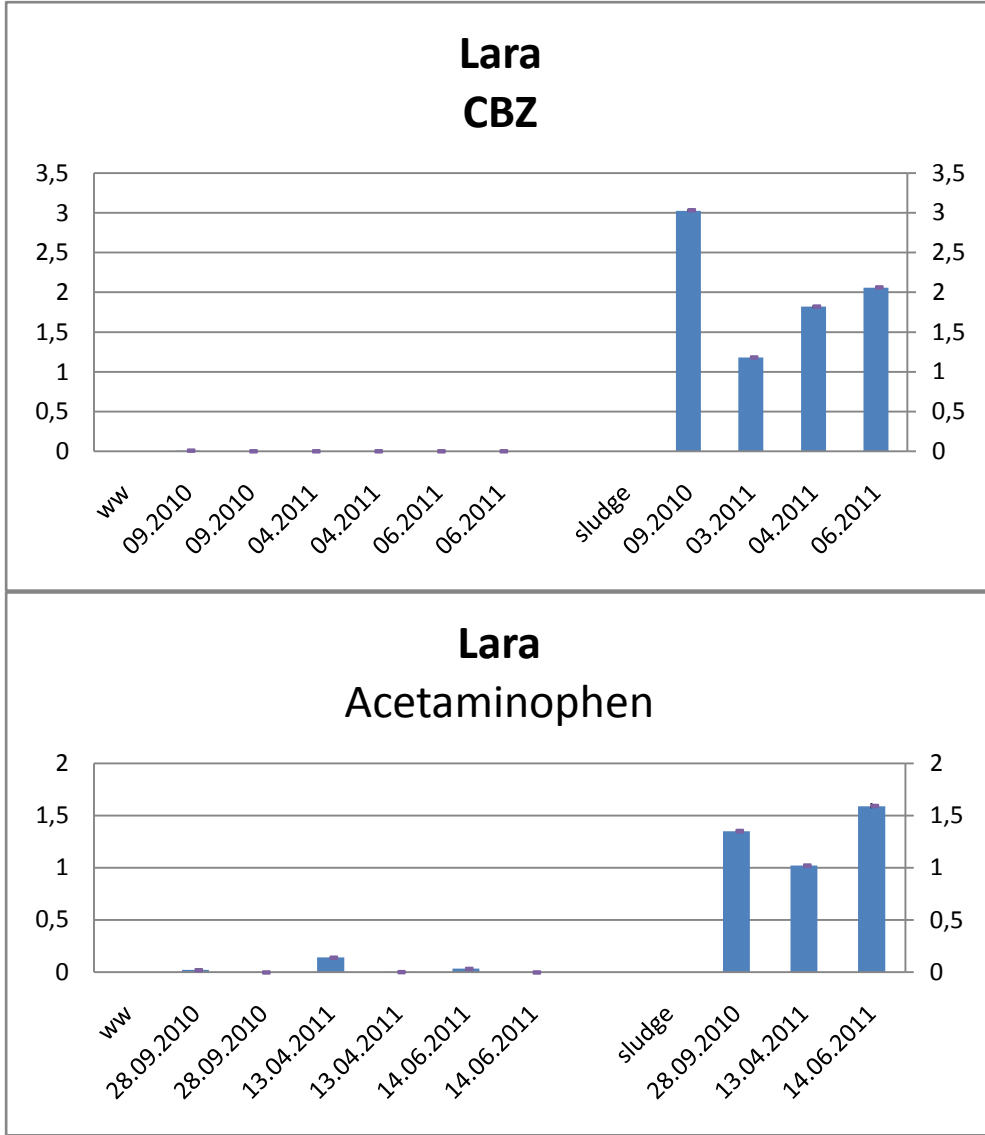


Lara Progesterone



Lara Estrone





Şekil 3.5 a-e. Antalya Lara tesisinde atıksu ve çamurda ölçülen EBM değerleri

KENTSEL ARITMA ÇAMURLARINDA ÖLÇÜLEN EBM DEĞERLERİ

ANKARA TATLAR ATIKSU ARITMA TESİSİ

Tablo 3.5. Ankara Tatlar Arıtma Tesisi çamur EBM analiz sonuçları

| Maddele r | Diltiazem | Progester one | BBP | Estrone | Carbam azepine | Acetami nophen |
|-----------------|-----------|------------------|------------|---------|-------------------|-------------------|
| Eylül 2010 | 0,021 | 0,009 | 0,008 7 | 0,043 | 0,12 | 1,24 |
| Mart 2011 | 0,013 | 0,004 | 0,001 3 | 0,095 | 0,097 | 0,96 |
| Nisan 2011 | 0,017 | 0,003 | 0,001 8 | <LOD | 0,053 | 1,13 |
| Haziran 2011 | 0,048 | 0,0013 | 0,003 1 | <LOD | 0,074 | 0,87 |

Bu tesis çamurlarında ölçülen EBM değerleri görsel olarak atıksu değerleri ile birlikte Şekil 3.1’de sunulmuştur.

ESKİŞEHİR ATIKSU ARITMA TESİSİ

Tablo 3.7. Eskişehir Atıksu Arıtma Tesisi çmaur örneklerinde EBM analiz sonuçları

| Maddeler | Diltiazem | Progeste rone | BBP | Estrone | Carbam azepine | Acetami nophen |
|-----------------|-----------|------------------|------|---------|-------------------|-------------------|
| Eylül 2010 | 0,025 | <LOD | <LOD | 1,02 | 0,69 | 1,19 |
| Mart 2011 | <LOD | <LOD | <LOD | 0,31 | 0,78 | 0,85 |
| Nisan 2011 | <LOD | <LOD | <LOD | 0,014 | 0,74 | 0,98 |
| Haziran 2011 | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | 0,62 | 0,775 |

Bu tesis çamurlarında ölçülen EBM değerleri görsel olarak atıksu değerleri ile birlikte Şekil 3.2’de sunulmuştur.

ANTALYA HURMA ATIKSU ARITMA TESİSİ

Tablo 3.8. Antalya Hurma Atıksu Arıtma Tesisi çamur örneklerinde EBM analiz sonuçları

| Maddeler | Diltiazem | Progest erone | BBP | Estrone | Carbamaz epine | Acetamino phen |
|-----------------|-----------|------------------|------|---------|-------------------|-------------------|
| Eylül 2010 | 8,04 | <LOD | <LOD | <LOD | 1,09 | 2,49 |
| Mart 2011 | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | 0,47 | 0,98 |
| Nisan 2011 | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | 0,53 | <LOD |
| Haziran 2011 | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | 1,63 | 1,82 |

Bu tesis çamurlarında ölçülen EBM değerleri görsel olarak atıksu değerleri ile birlikte Şekil 3.3’de sunulmuştur.

KEMER ATIKSU ARITMA TESİSİ

Tablo 3.9. Kemer Arıtma Tesisi çamur örneklerinde EBM analiz sonuçları

| Maddeler | Diltiazem | Progest erone | BBP | Estrone | Carbama zepine | Acetam inophen |
|-----------------|-----------|------------------|------|---------|-------------------|-------------------|
| Eylül 2010 | 3,55 | <LOD | <LOD | <LOD | 0,96 | 10,5 |
| Mart 2011 | 1,02 | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD |
| Nisan 2011 | 0,64 | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD |
| Haziran 2011 | 1,37 | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD |

Bu tesis çamurlarında ölçülen EBM değerleri görsel olarak atıksu değerleri ile birlikte Şekil 3.4’de sunulmuştur.

ANTALYA LARA ATIKSU ARITMA TESİSİ

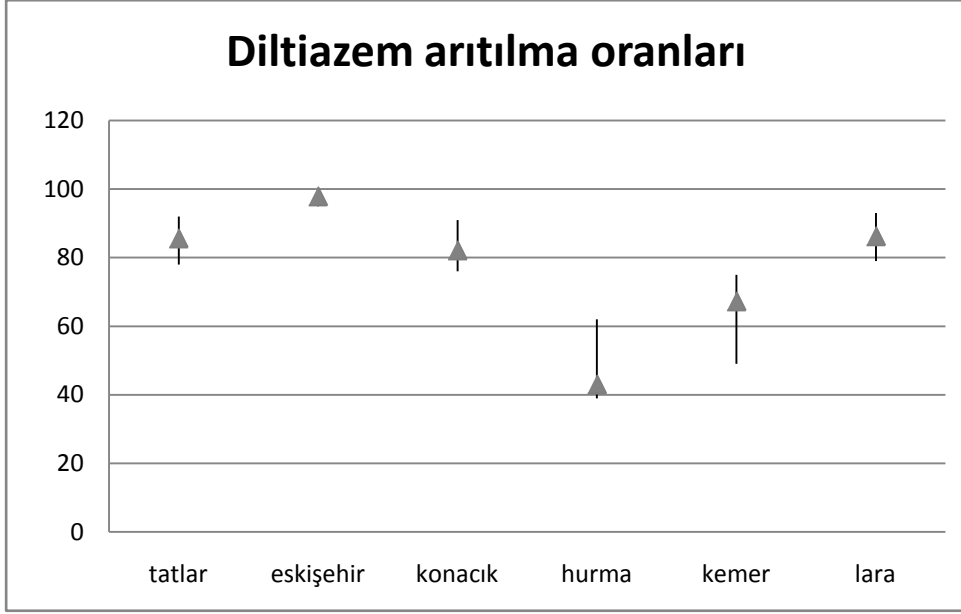
Tablo 3.10 Antalya Lara Arıtma Tesisi çamur örneklerinde EBM analiz sonuçları

| Maddeler | Diltiazem | Progesterone | BBP | Estrone | Carbamazepine | Acetaminophen |
|--------------|-----------|--------------|------|---------|---------------|---------------|
| Eylül 2010 | 0,87 | <LOD | <LOD | <LOD | 3,03 | 1,35 |
| Mart 2011 | 0,054 | <LOD | <LOD | <LOD | 1,18 | 1,02 |
| Nisan 2011 | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | 1,82 | 1,59 |
| Haziran 2011 | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | 2,06 | <LOD |

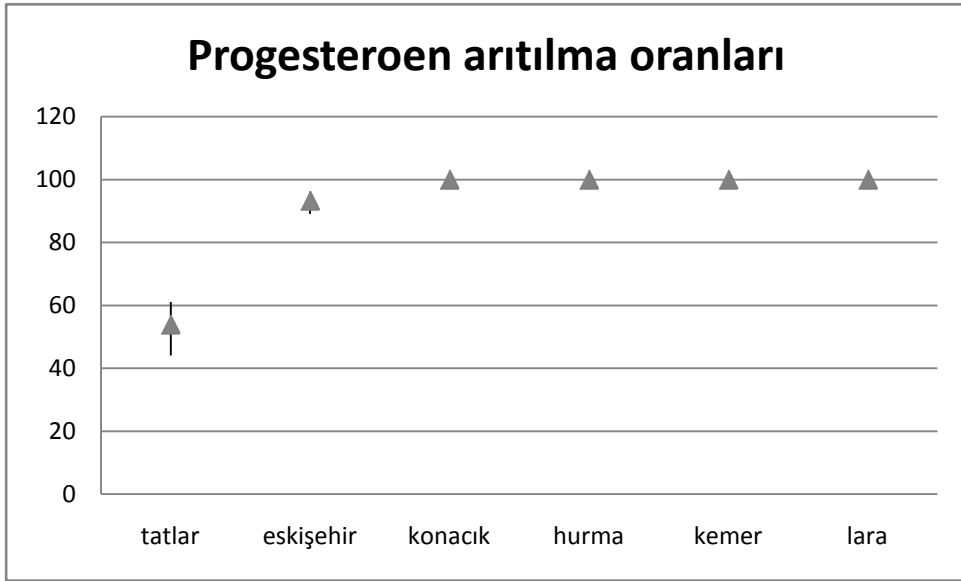
Bu tesis çamurlarında ölçülen EBM değerleri görsel olarak atıksu değerleri ile birlikte Şekil 3.5’de sunulmuştur.

ATIKSULARDA EBM ARITIMININ DEĞERLENDİRİLMESİ

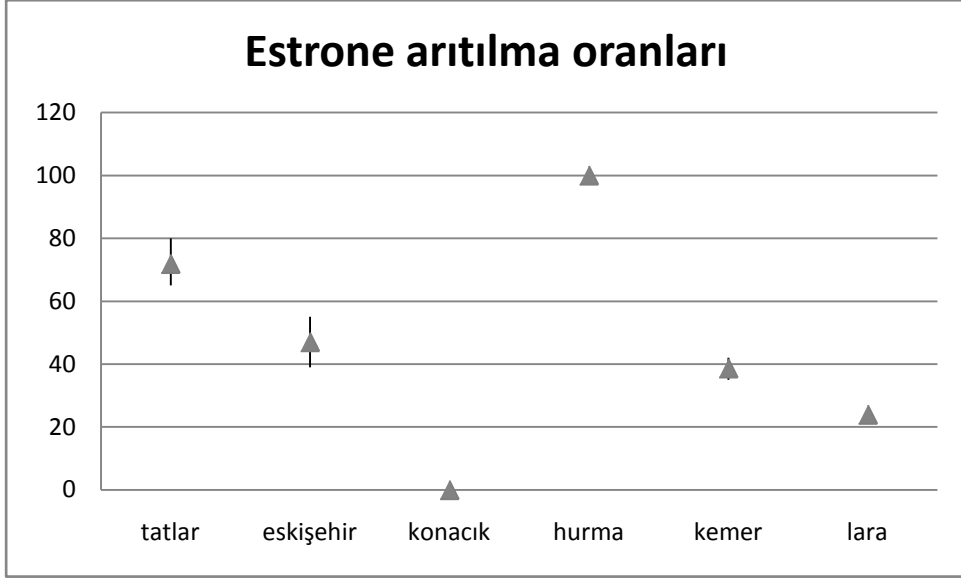
Atıksularda EBM’lerin ölçümünden elde edilen sonuçlar topluca, her EBM için ayrı olmak üzere Şekil 3.6 - 3.10’da özetlenmiştir.



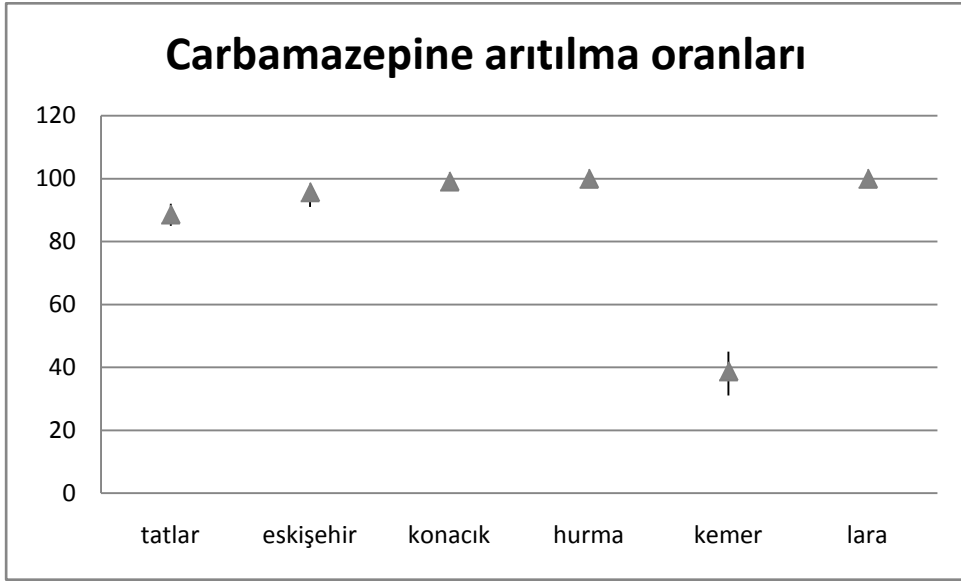
Şekil 3.6. Diltiazem maddesinin tesislerde arıtım yüzdeleri



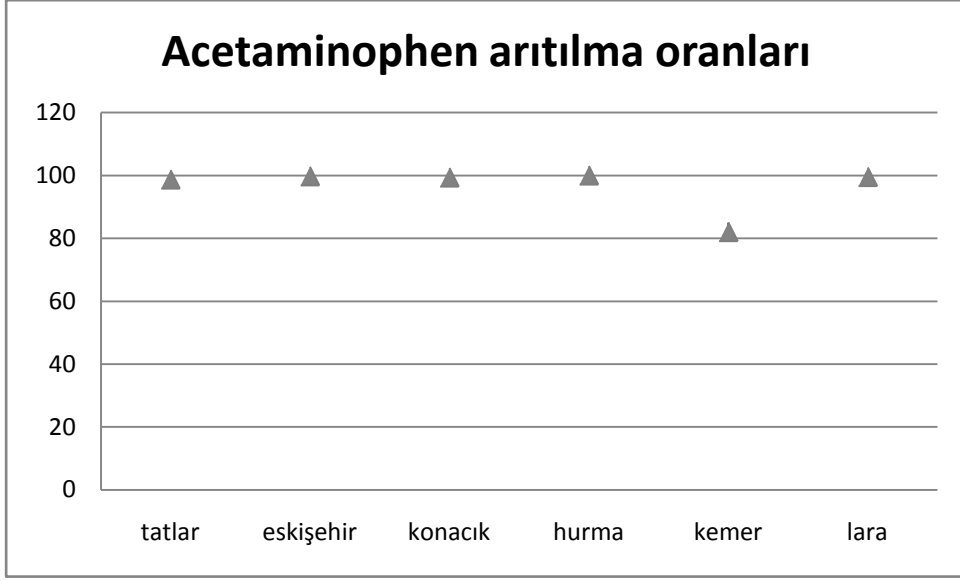
Şekil 3.7. Progesterone maddesinin tesislerde arıtım yüzdeleri



Şekil 3.8. Estrone maddesinin tesislerde arıtım yüzdeleri



Şekil 3.9. Carbamazepine maddesinin tesislerde arıtım yüzdeleri



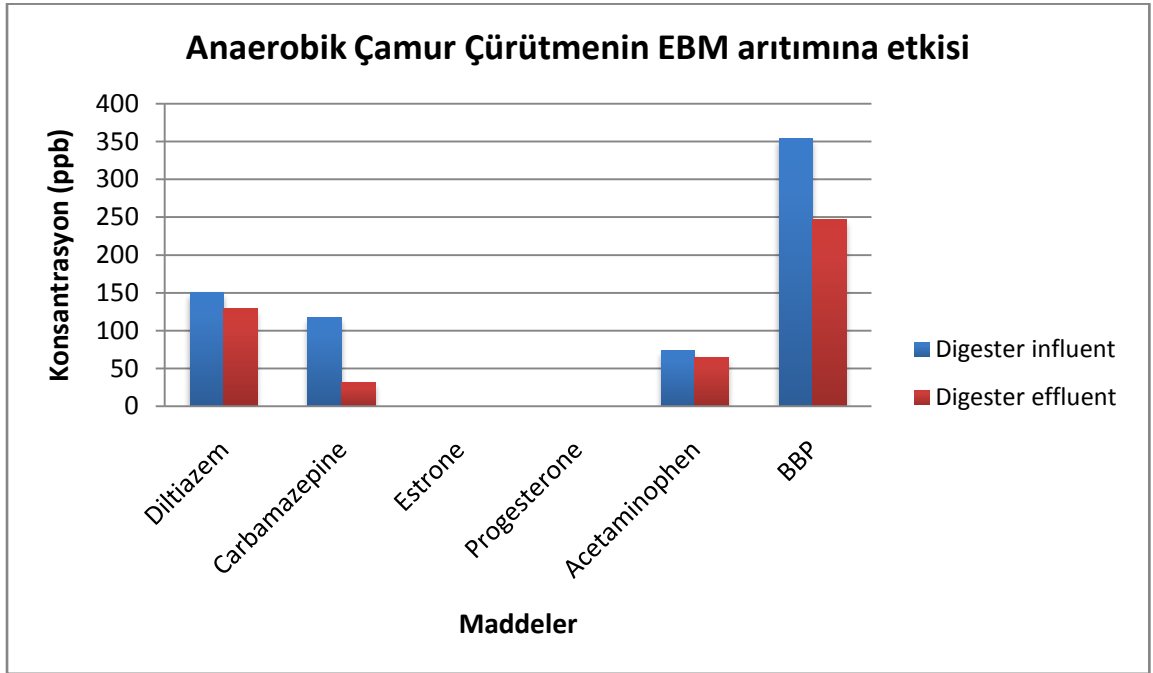
Şekil 3.10. Acetaminophen maddesinin tesislerde arıtım yüzdeleri

Kentsel atıksu arıtma tesislerinde yapılan EBM analiz sonuçlarından göze çarpan sonuçlar şu şekilde özetlenebilir:

- Hemen tüm atıksu arıtma tesislerinde EBM'ler önemli ölçüde arıtılabilmektedir.
- Bu tesislerde, biyolojik olarak parçalanabilen EBM'ler de dahil olmak üzere, EBM'lerin çamurda biriktikleri gözlemlenmiştir.
- Bu gözlem ilerde tartışılacak olan lab ölçekli ve pilot ölçekli deneysel sonuçların aksi görünüm ortaya çıkarmaktadır.
- EBM'lerin Kentsel arıtma tesislerinde çamurda birikmesi arıtma çamurlarında bu maddelerin arıtımını ön plana çıkarmaktadır.
- Biyolojik olarak parçalanmayan olarak bilinen CBZ tesislerde (Kemer hariç) önemli oranda arıtılmaktadır.
- Diğer parçalanması zor bir bileşik olan Diltiazem ise tesislerde (Hurma hariç) orta düzeyde arıtılmaktadır.
- Kolaylıkla parçalanabilen tabii hormon Estrone arıtımının tesislerde oldukça düşük gerçekleştiği gözlemlenmiştir.

ANAEROBİK ÇAMUR ÇÜRÜTMEDE EBM ARITIMI

Proje kapsamında analizleri yapılan maddeler için ayrıca anaerobik çamurda da ölçüm yapılmıştır. Çamur numuneleri Ankara Tatlar Atıksu Arıtma Tesisi'nin havasız çürütücü giriş ve çıkış noktalarından temin edilen çamur numuneleridir. Alınan numuneler kurutulup tartıldıktan sonra ultrasonik çamur ekstraksiyon yöntemiyle ekstre edilip LC/MS/MS cihazında EBM konsantrasyonları ölçülmüştür. Şekil 3.11'de verilen sonuçlardan anlaşılacağı üzere anaerobik çürütme EBM arıtımı açısından yetersiz kalmaktadır. Ancak estrone ve progesterone gibi doğal hormonlar biyolojik olarak parçalanabildikleri için giriş ve dolayısıyla çıkış çamur örneklerinde bulunamamıştır. Diğer örneklerde gözlenen düşüşler cüzdür.



Şekil 3.11. Ankara Tatlar tesisi anaerobik çürütme ünitesinde giriş ve çıkış çamur değerleri

3.2 KONACIK MEMBRAN BİYOREAKTÖR ATIKSU ARITMA TESİSİNDE HORMON BOZUCULARIN ARITILMASI

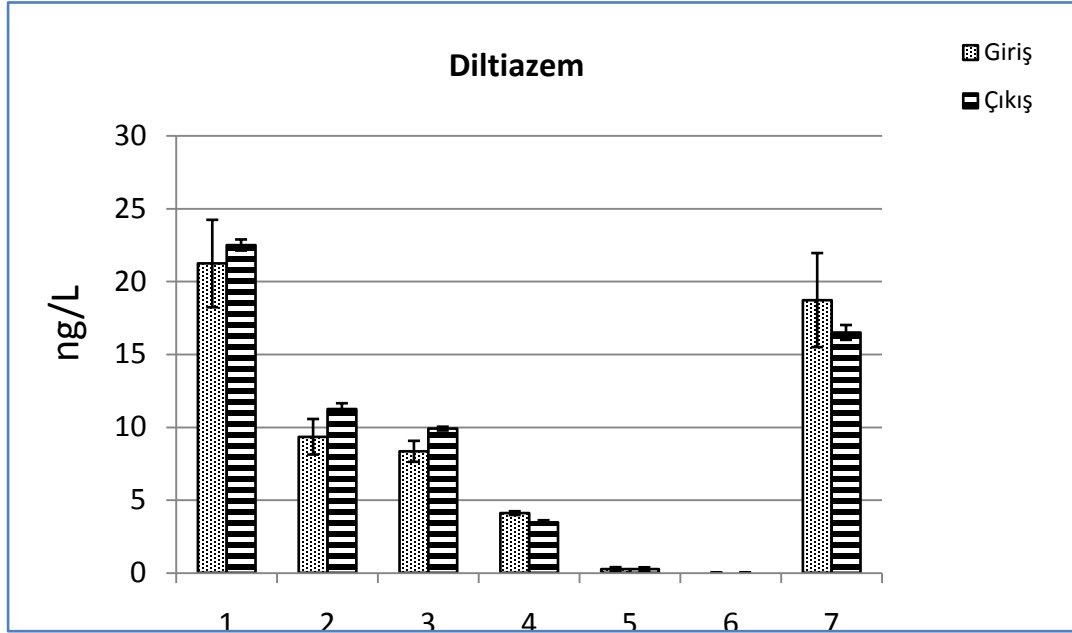
Çalışma sırasında örneklenen bir tesis de Konacık MBR tesisi olmuştur. Bu tesisin diğer arıtma tesislerinden farklı proses kullanması nedeniyle ayrı olarak ele alınmıştır. Konacık Beldesi turistik bölge olup içerisinde hiçbir endüstri bulunmamaktadır. Bu yüzden tesise gelen bütün atıksular evsel niteliklidir. Sistem Konacık Belediyesinden alınan veriler ölçüsünde değerlendirilmiştir. Arıtma tesisindeki çamur yaşı yaklaşık olarak 25 gün olup MLSS konsantrasyonu 11-12 g/L civarındadır. Arıtma tesisinin genel parametreleri Konacık Belediyesi tarafından analiz edilmiş olup proje kapsamında sadece hormon bozucu maddeler incelenmiştir. Belediyeden alınan tipik veriler Tablo 3.11’de verilmektedir.

Tablo 3.11 Konacık MBR tesisi arıtma verimi

| Parametre | Giriş (mg/L) | Çıkış (mg/L) | Arıtım (%) |
|-------------------|--------------|--------------|------------|
| KOİ | 340 | < 25 | >90 |
| Askıda katı Madde | 185 | <10 | >95 |
| BOD ₅ | 220 | < 25 | >90 |
| Toplam Azot | 65 | < 15 | >75 |

Tablo 3.11’deki değerlerden de görüldüğü gibi atıksu arıtma sistemi çok iyi performansla çalışmaktadır. Sistemde belirlenen hormon bozucu maddelerin arıtımını incelemek üzere sistem giriş ve çıkışına yerleştirilen pompalar yardımıyla kompozit numuneler alınmıştır. Alınan kompozit numuneler ODTÜ laboratuvarlarına ulaştırılmış ve burada analizleri yapılmıştır. Giriş numunelerinden 250-500 ml, çıkış numunelerinden ise 1000 ml örnek OASIS HLB kartuşlarından geçirilerek konsantre edilmiştir. Çalışma sırasında toplam 7 kez numune getirilmiş ve ölçülen sonuçlar Şekil 12’de verilmiştir.

Çalışma sırasında incelenen ilk madde diltiazemdir. Diltiazem çalışma sırasında alınan bütün KONACIK numunelerinde değişik konsantrasyonlarda ölçülmüştür. Diltiazem konsantrasyonu hesaplanırken daha önceki deneylerde bulunan geri kazanım değerleri göz önüne alınmış, sonuçlar buna göre düzeltilmiştir. Giriş numunelerinde ölçülen diltiazem konsantrasyonu 0,26 ile 21 ng/L arasında, çıkış konsantrasyonu ise 0,25 ile 22 ng/L arasında değişmektedir. Bazen çıkış konsantrasyonları girişlerden yüksek çıkmıştır. Bunun nedeni olarak kartuşlarla 1000 kat konsantre edilmesi sırasında deneysel hatanın da aynı şekilde artmış olmasına bağlanmıştır. LC/MS/MS cihazı ile ölçülen değerler Şekil 1’de sunulmuştur. Bu şekilden giriş ve çıkış arasında önemli farkların olmadığı ve Diltiazem’in bu tesiste pek de artılmadığını göstermektedir. Tesis çamur örneklerinde diltiazem maddesi ölçülemeyecek kadar düşük seviyede olduğu için burada gösterilmemiştir.



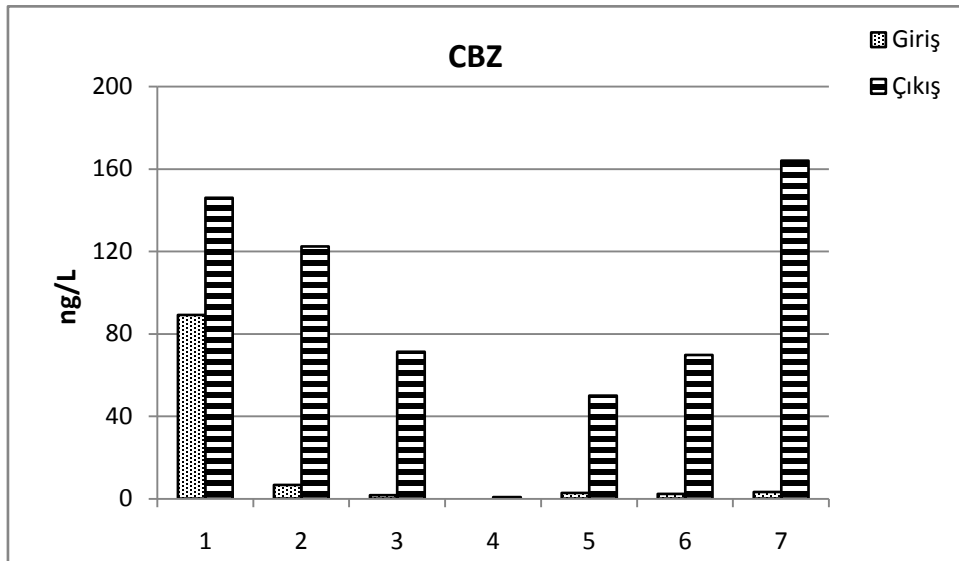
Şekil 3.12 Konacık MBR Atıksu Arıtma Tesisindeki giriş ve çıkış sularında Diltiazem konsantrasyonları

Konacık MBR arıtma tesisinde araştırılan ikinci madde doğal bir hormon olan progesterondur. Progesterone kadınlardaki menapoz döngüsünün temel hormonlarından olup özellikle hamile bayanlarda doğum sırasına kadar çok yoğun olarak salgılanmaktadır. Amerika’ da toplam 139 arıtma tesisinden % 4,3 ‘ünde bu hormona rastlanmıştır. Konacık arıtma tesissinden alınan bütün numunelerde progesteron konsantrasyonu OASIS kartuşla zenginleştirme yapıldıktan sonra bile

hissedilebilen değerlerin altındadır. Bu yüzden Konacık MBR arıtma tesisinde progesterone rastlanamamıştır. Ayrıca progesteron biyolojik olarak parçalanabilen bir madde olduğu için çamur numunelerinde de bu maddeye rastlanamamıştır.

Diğer bir tabii hormon olan estrone (E_1)' da çalışma sırasında incelenmiştir. Fakat alınan bütün numunelerde E_1 konsantrasyonu ölçülebilen değerlerin altında çıkmıştır. Ayrıca çamur numunelerinde de E_1 ' e rastlanmamıştır.

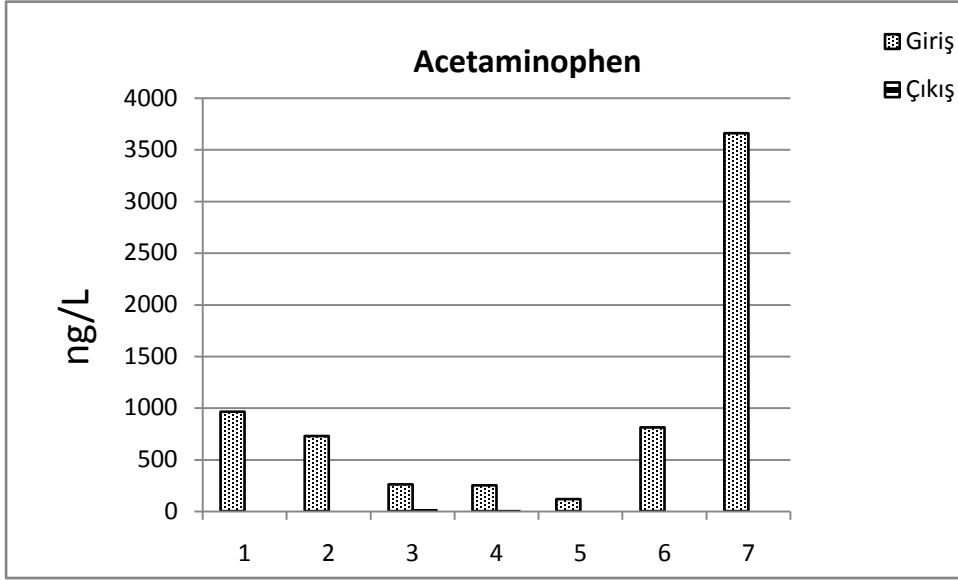
Epilepsi tedavisinde kullanılan carbamazepine (CBZ) çalışma sırasında araştırılan başka bir maddedir. Bu analizlerde, Şekil 3.13'den anlaşılacağı gibi, giriş suyunda CBZ konsantrasyonu çıkış suyundan daha az çıkmıştır. Bunun giriş suyunda bulunan aşırı kirlilikten kaynaklandığı sanılmaktadır. Çıkış suyunda organik matriksin arıtılarak ortadan kalkması sonucunda CBZ maddesi kolaylıkla OASIS kartuşları tarafından yakalanabilmekte ve konsantre edilmektedir. Oysa giriş suyundaki aşırı kirlilik kartuşun aktif bölgelerini tıkayarak CBZ'nin tutunması için yer bırakmadığı düşünülmektedir. Bu hususun düzeltilmesi için giriş örnekleri fluorocil kolonlardan geçirilerek ön temizleme gerçekleştirildikten sonra OASIS kartuşlardan süzülmüştür. Diğer bir yaklaşım olarak giriş atıksu örnekleri 3 ml yerine 6 ml OASIS kartuşlardan süzülmüştür. Bu uygulamanın durumu düzelttiği görülmüştür. Ancak Konacık örnekleri bu düzeltmeden önce analiz edilmiş oldukları için giriş değerleri çıkışın altında kalmıştır.



Şekil 3.13. Konacık MBR Atıksu Tesisindeki giriş ve çıkış sularında CBZ konsantrasyonları

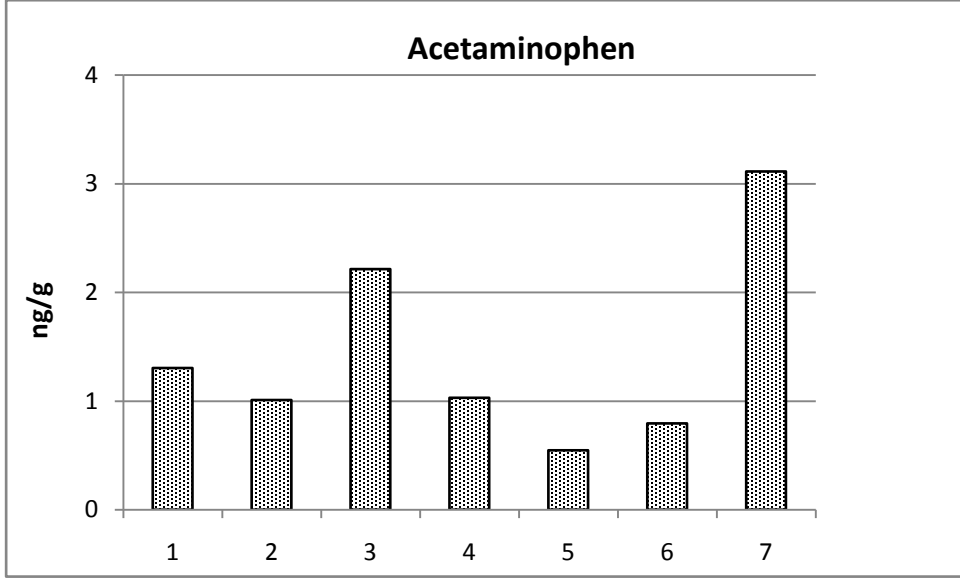
CBZ' nin biyolojik olarak parçalanabilirliği ve çamur içerisindeki absorpsiyonu çok düşük olduğu için giriş suyu konsantrasyonu ile çıkış suyu konsantrasyonu arasında bir fark olmamaktadır. Çamur numunelerinde CBZ konsantrasyonu ölçülemediği için grafiğe ilave edilmemiştir. Anlaşılan odur ki çıkış suları girişle aynıdır.

Arıtma tesisinde araştırılan başka bir madde acetaminophendir. Acetaminophen



Şekil 3.14. Konacık MBR Atıksu Tesisindeki giriş ve çıkış sularında ölçülen Acetaminophen konsantrasyonları

çalışma sırasında alınan bütün numunelerde girişte ölçülebilmıştır. Şekil 3.14'de görüldüğü gibi acetaminophen konsantrasyonu giriş suyunda 115 ile 3500 ng/L arasında değişmektedir. Sistemde %99 üzerinde acetaminophen in arıtıldığı anlaşılmaktadır. Çıkış suyunda ölçülemediği. Analizler sırasında çamur numuneleri de analiz edilmiş olup sonuçlar Şekil 3.15'de grafik olarak verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi acetaminophen ölçülebilmesine rağmen çamurda çok düşük düzeyde çıkmıştır. Buradan anlaşılacağı gibi acetaminophenin arıtma tesisinde büyük ölçüde biyolojik olarak arıtılabilmektedir.



Şekil 3.15. Konacık MBR Atıksu Tesisindeki çamur numunelerinde Acetaminophen konsantrasyonları

Konacık MBR atıksu arıtma tesisinden alınan bütün numunelerde doğal hormon olan progesterone ve estrone'a rastlanmamıştır. Fakat alınan bütün numunelerde giriş sularında Diltiazem, CBZ ve Acetaminophen belirlenmiştir. Diltiazem atıksu ve membran çıkış suyunda aynı konsantrasyonda olup arıtılmamaktadır. Ayrıca çamur içerisinde de ölçülememiştir. CBZ Maddesi ile ilgili olarak analiz hatası sonucunda giriş sularında çıkış sularına oranla be madde daha az çıkmaktadır. Ancak, bu maddenin çamurda bulunamaması ve çıkış suyunda yüksek konsantrasyonlarda ölçülmüş olması, bu maddenin de arıtma tesisinde arıtılmadan çıktığını düşündürmektedir. Acetaminophen ise giriş suyunda yüksek miktarda çıkmasına karşın çıkış suyunda rastlanamamıştır. Ayrıca çamur numunelerinde de çok düşük konsantrasyonda rastlanması arıtımın biyolojik parçalanma yolu ile yapıldığına işaret etmektedir.

3.3 LABORATUAR ÖLÇEKLİ ARDAŞIK KESİKLİ REAKTÖRDE (AKR) ENDOKRİN BOZUCU MADDELERİN ARITILMASI

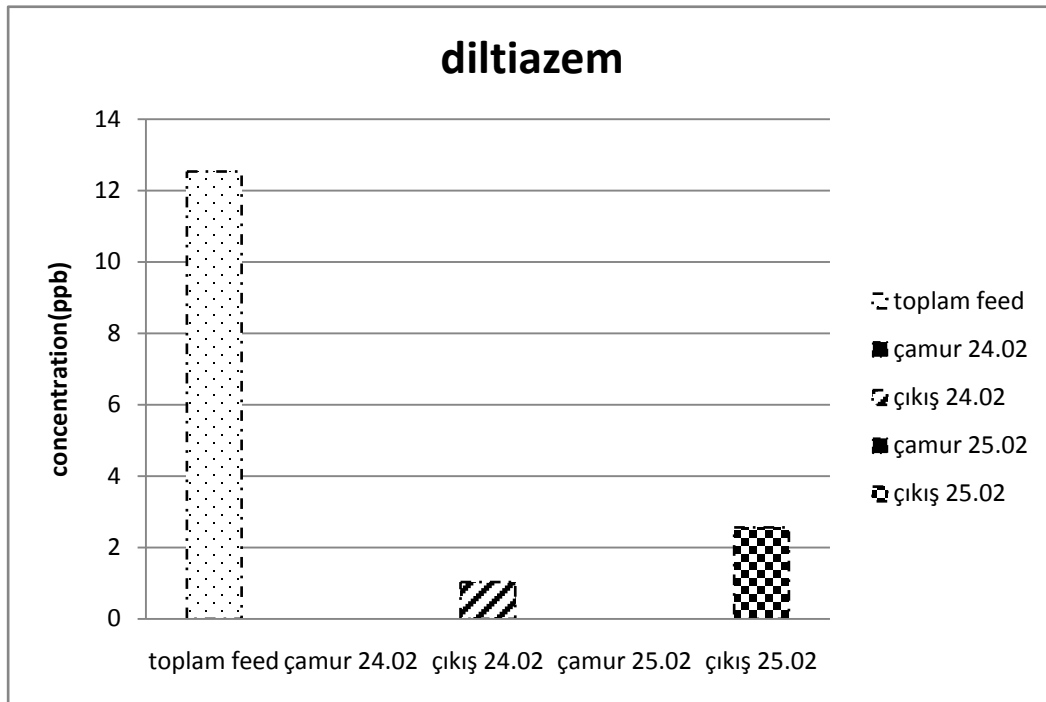
Sistemin SRT değeri 5 gün olarak hesaplandıktan sonra reaktörün giriş suyuna çalışılan EBM karışımı enjekte edilmiş ve reaktör 7 gün boyunca bu şekilde beslenmiştir. 7 gün süresince reaktör aynı şekilde çalışmaya devam etmiş hiçbir EBM örneklermesi yapılmamıştır. 7. Günün sonunda (24.02) çamur ve çıkış suyu numuneleri toplanmış ve önceden oturtulan metotla ultrason yardımıyla çamur ekstraksiyonu ve katı faz ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir. Aynı işlemler 8. Gün de uygulanmıştır (25.02). Sonuçlar Tablo 3.12'de verilmektedir.

Tablo 3.12. AKR endokrin bozucu madde konsantrasyonları ve arıtım yüzdeleri

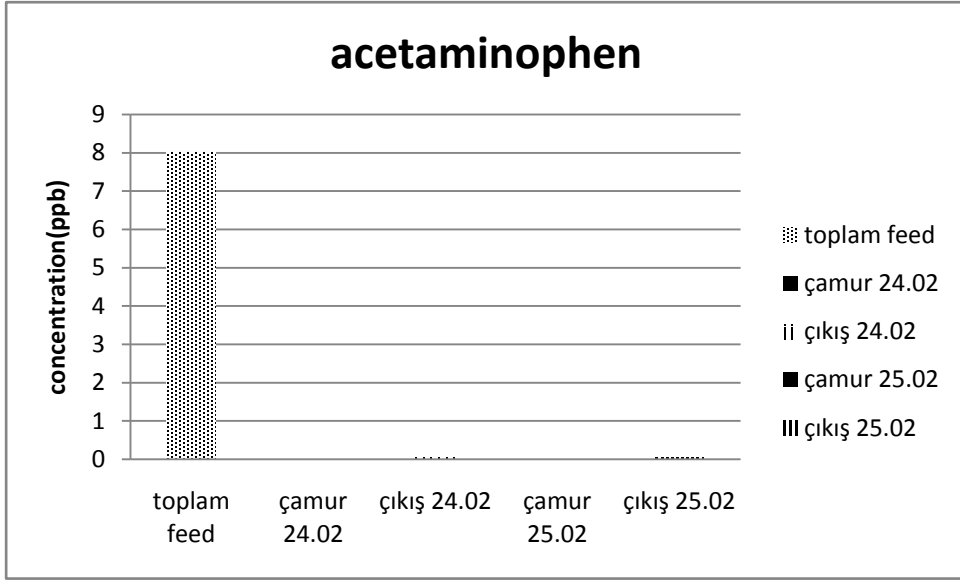
| Konsantrasyon ppb | diltiazem ppb | progesterone ppb | bbp ppb | estrone ppb | cbz ppb | atp |
|--------------------------|-----------------|------------------|---------------|-----------------|--------------------|-----------------|
| Toplam besi(besleme) | 12,53± 0,030 | 9,79± 0,10 | 6,49± 0,08 | 101,66± 2,06 | 8,81± 0,11 | 8,0035± 0,26 |
| Çamur(24.02) | n.d | 0,55± 0,10 | n.d | 20,37± 1,52 | 44,59± 0,676292 | n.d |
| Çıkış suyu (24.02) | 1,03± 0,01 | 0,003± 0,0003 | n.d | 9,92± 0,36 | 1,98± 0,075 | n.d |
| Çamur(25.02) | n.d | 0,01± 0,004 | n.d | 5,39± 1,50 | 64,49± 0,38 | n.d |

| | | | | | | |
|---------------------------------|---------------|----------------------|--------------------|-------------------|-------------------|-------|
| Çıkış suyu (25.02) | 2,56± 0,02 | 0,015 ± 0,0003 | 0,01 ± 0,003 | 9,98 ± 0,47 | 1,26 ± 0,03 | n.d |
| 24.02 Arıtım yüzdesi (%) | 91,76 | 99,97 | 99,38 | 90,25 | 77,53 | 99,38 |
| 25.02 Arıtım yüzdesi (%) | 79,55 | 99,85 | 99,84 | 90,18 | 85,68 | 99,38 |

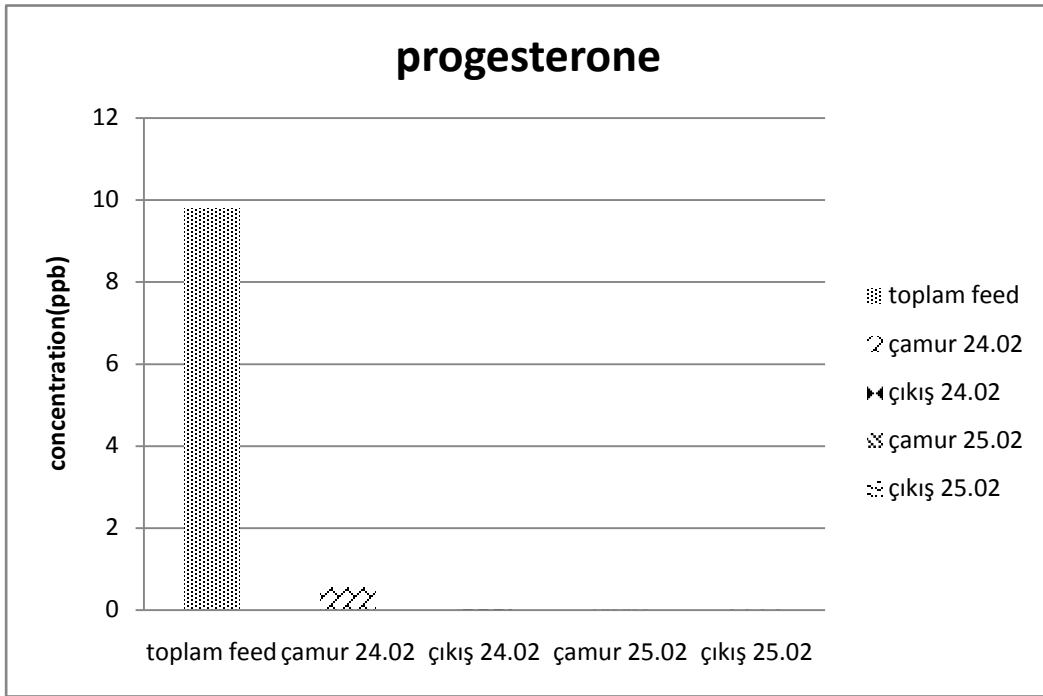
Sonuçlar Şekil 3.16-3.21' de özetlenmiştir.



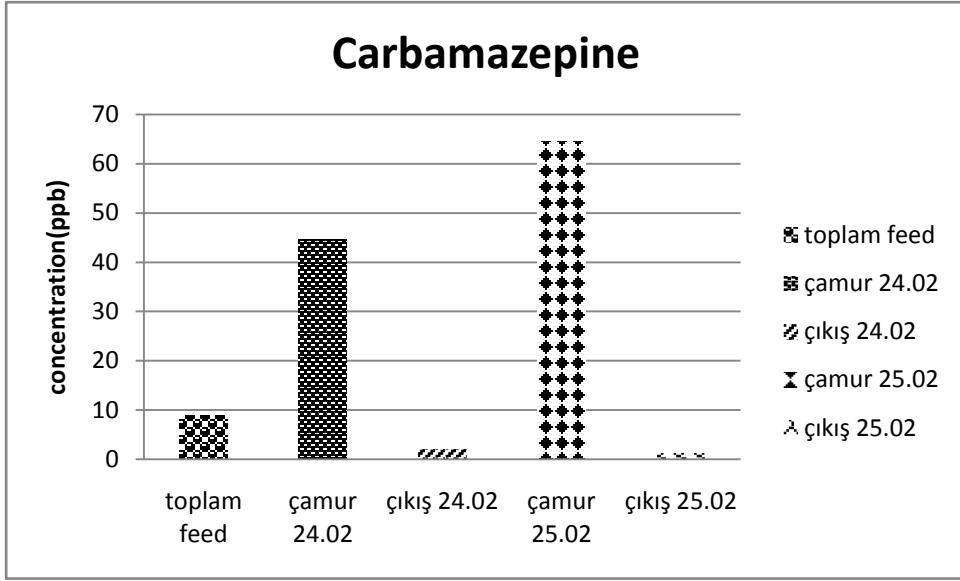
Şekil 3.1 6. Günlere göre toplam besi, çamur ve çıkış suyu Diltiazem konsantrasyonları



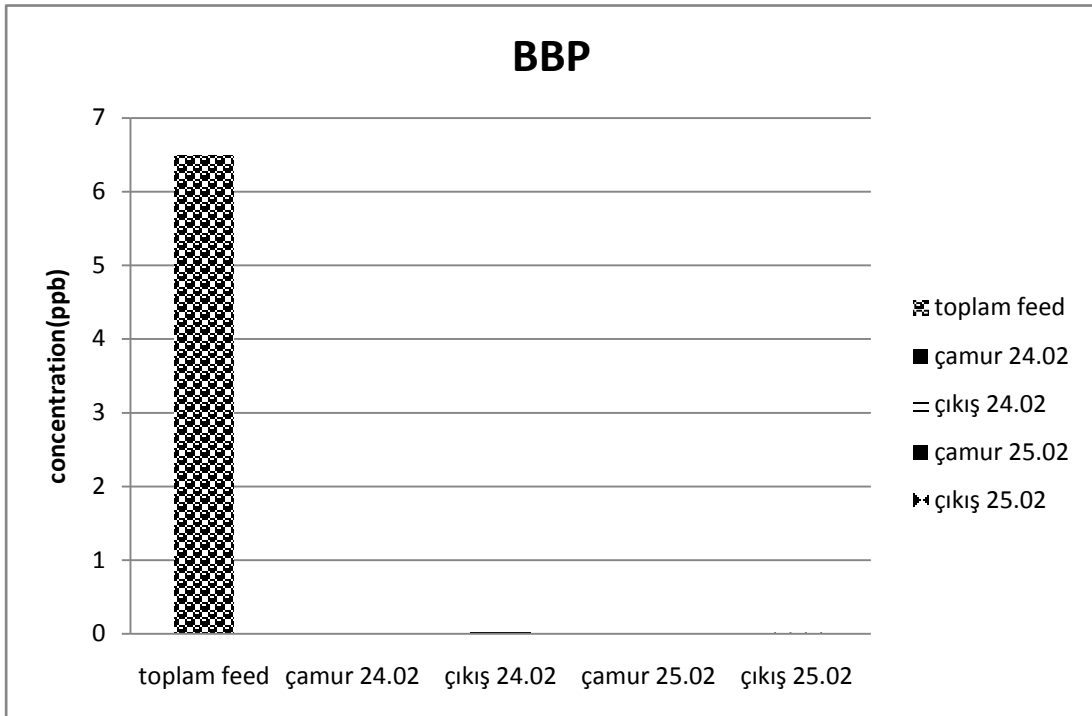
Şekil 3.17. Günlere göre toplam besi, çamur ve çıkış suyu Acetaminophen konsantrasyonları



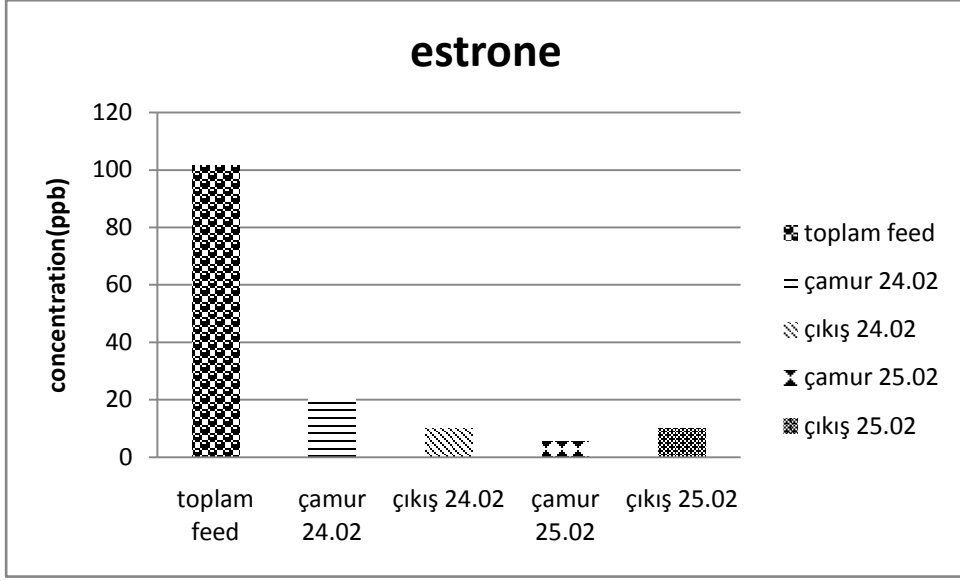
Şekil 3.18. Günlere göre toplam besi, çamur ve çıkış suyu Progesterone konsantrasyonları



Şekil 3.19. Günlere göre toplam besi, çamur ve çıkış suyu Carbamazepine konsantrasyonları



Şekil 3.20. Günlere göre toplam besi, çamur ve çıkış suyu BBP konsantrasyonları



Şekil 3.21. Günlere göre toplam besi, çamur ve çıkış suyu Estrone konsantrasyonları

Reaktöre giren EBM'lerin çıkışta çok yüksek oranda arıtıldıkları görülmektedir. Buradaki gözlemler dayandırılarak reaktörde bir kütle dengesi kurulmaya çalışılmış ve bu dengeden biyolojik gedradasyon sabiti çıkartılmaya çalışılmıştır. Biyolojik degradasyonun madde konsantrasyonlarına göre 1. dereceden bir denklemle ifade edilmesi düşünülmüştür. Esasen biyolojik reaksiyonlar için en sıklıkla kullanılan substrat alım modeli Monod modelidir. Monod modelinde $C \ll K_s$ olduğunda paydadaki C toplama halinde olduğu için ihmal edilebilir. Bu takdirde sabitlerden oluşan q_{max}/K_s tek bir k değeri ile ifade edilebilir.

$$q = \frac{q_{max} \cdot C}{K_s + C} \quad \text{----->} \quad q = kC$$

Buradan hareketle Maddelerin degradasyon sabitleri aşağıdaki kütle denkleğinden hesaplanmıştır;

$$Q_f C_f - Q_w C - Q_s C_s - kXCV = V(dC/dt) = 0 \text{ (kararlı durum)}$$

Q_f = besi suyu debisi

C_f =besi suyu konsantrasyonu

Q_w =çıkış suyu debisi

C= Reaktör içi konsantrasyonu

Qs= çamur debisi

Cs= çamur konsantrasyonu

K=degradasyon sabiti

X= biokütle

V=reaktör hacmi

Tablo 3.13 Kütle dengesine göre maddelerin degradasyon sabitleri

| (l/g-day) | diltiazem | progesterone | bbp | estrone | cbz | atp |
|-----------|-----------|--------------|----------|----------|----------|---------|
| k (24.02) | 4,124877 | 1152,646 | 59,13721 | 3,34277 | 0,296045 | 58,3299 |
| k (25.02) | 1,470168 | 246,4542 | 223,9647 | 3,386477 | -0,06207 | 58,3299 |

Sonuçlardan anlaşılacağı üzere diltiazem ve estrone diğer maddelere nazaran daha az degradasyona uğramaktadır. Tam tersi ise progesterone, bbp ve acetaminophen için geçerlidir. Bu maddelerin degradasyonlarının daha hızlı olduğu görülmektedir. Carbamazepine ise hiç degede olmamakla birlikte neredeyse tamamen çamurda tutulmaktadır. Çıkış sularındaki madde konsantrasyonları ise düşük bir seyir göstermekte ve maddelerin çoğu %90 'ın üzerinde olmakla birlikte, tamamı %77 in üzerinde arıtılmaktadır.

Tablo 3.13b. Toplam besi ve çıkış suyu konsantrasyonlarına göre seçilen EBM'lerin arıtım yüzdeleri

| Arıtım (%) | Diltiazem | Progesterone | BBP | Estrone | Cbz | Acetaminophen |
|------------|-----------|--------------|-------|---------|-------|---------------|
| 24.02 | 91,76 | 99,97 | 99,38 | 90,25 | 77,53 | 99,38 |
| 25.02 | 79,55 | 99,85 | 99,84 | 90,18 | 85,68 | 99,38 |

3.4 SEÇİLEN HORMON BOZUCU MADDELERİN CLEAR-BOX PİLOT MBR SİSTEMİ İLE ARTIMININ İNCELENMESİ

Çalışma sırasında EBM'lerin arıtma verimi incelenen diğer bir membran biyoreaktör sistemi de pilot ölçekli Clear-Box MBR'dır. Bu pilot sistemle çamur yaşının ve trans membran basıncının (TMP) veya akının EBM arıtımına etkisi incelenmiştir. Pilot MBR' da toplam 3 m² yüzey alanına sahip membran bulunmaktadır. Tesise gelen atıksu VRM arıtma tesisine gelen ile ortaktır. Pilot tesise gelen atıksu VRM'da olduğu gibi 3 mm' lik ince ızgaradan geçirilip 500 L hacimli bir depoda biriktirildikten sonra bir dalgıç pompa yardımıyla sisteme verilmektedir. Uygulanan çamur yaşları sırası ile 10, 15, 20 ve 25 gün olarak ayarlanmıştır. Çamur yaşı 10 güne ayarlandıktan sonra atıksuda seçilen EBM'lerin analizine başlanmış ancak gelen ham atıksuda seçilen EBM'lerin bulunmadığı gözlenerek sonraki çamur yaşlarında atıksuyun içersine seçilen EBM'ler dışarıdan ilave edilmeye başlanmıştır. Tesis işletme döngüsü 5 dakikadır. Bu sürenin 4.5 dakikasında vakum uygulanmakta, 0.5 dakika vakum uygulanmadan sadece kaba havalandırma sürmektedir (rahatlama). Daha sonra yeni döngü başlamaktadır.

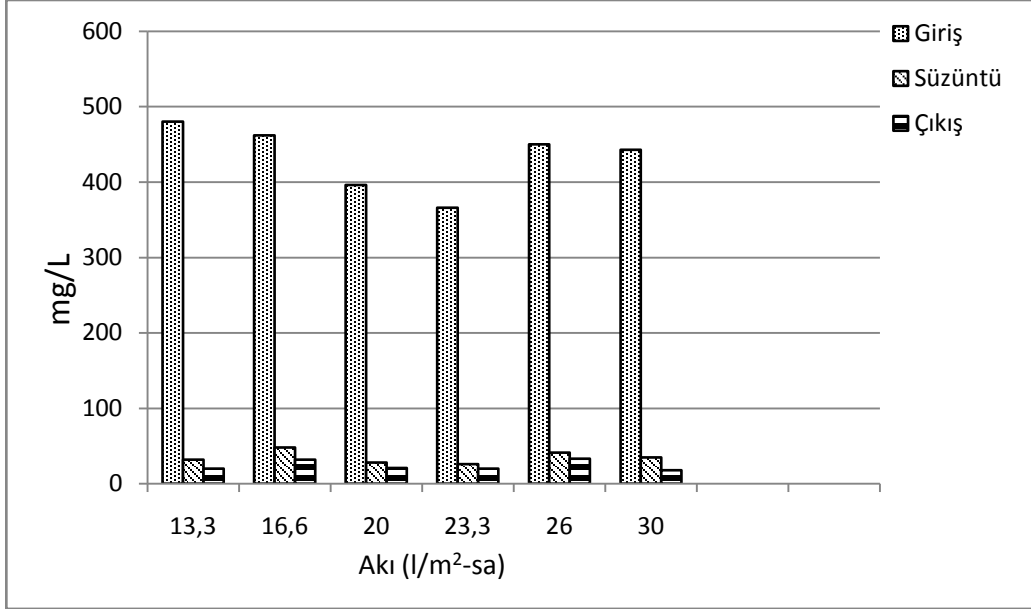
İlk olarak çamur yaşı 10 güne göre analizler yapılmış ve sonuçlar aşağıda verilmiştir.

10 Gün Çamur Yaşı

Çalışma sırasında ilk çamur yaşı 10 gün olarak belirlenmiştir. Arıtma tesisindeki havalandırma tankının hacmi 750 L olduğu için sistemden günlük 75 L çamur atılmıştır. Sistem kararlı şartlara geldiğinde çamur konsantrasyonu 8 g/L' de sabit olmuştur. Sistemde çamur yaşının etkisinin yanında seçilen maddelerin arıtılmasında akının etkisi de araştırılmıştır. Akı sırasıyla ile 13, 16.6, 20, 23, ve 26 L/m²-sa olarak ayarlanmıştır.

Analizler sırasında her analiz için birbirini takip eden iki gün komposit numune alınmıştır. Ayrıca MBR tankının süzüntü suyundan da numune alınmıştır. Havalandırma tankındaki oksijen konsantrasyonu 1 mg/L' nin üzerinde olup genelde 2 mg/L

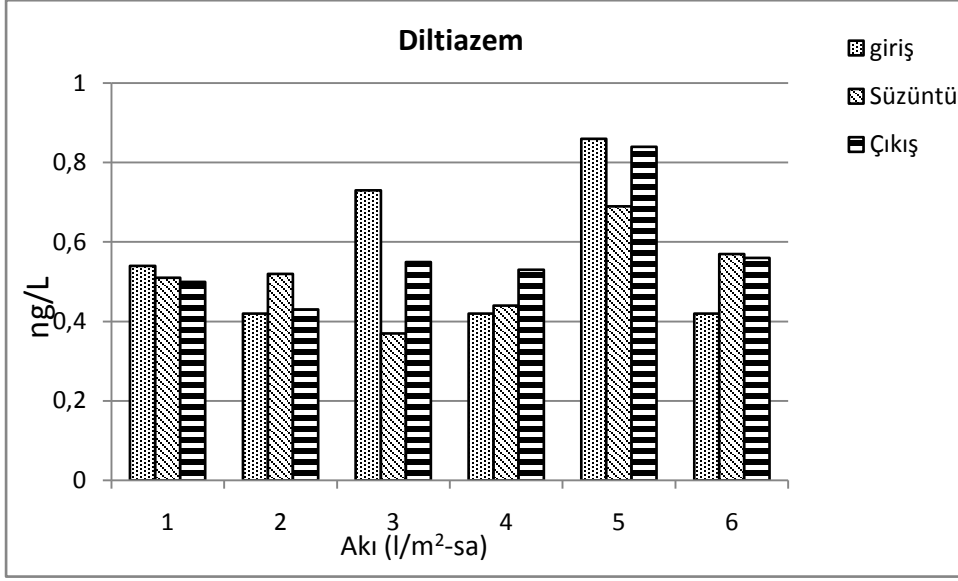
seviyesinde seyretmiştir. Ayrıca havalandırma tankının pH'ı 7.5 ile 8 arasındadır. Atıksu girişinde bulanıklık 95 ile 140 NTU arasında ölçülmüş çıkış suyunda sürekli 1 NTU' nun altındadır. Ayrıca membran çıkışındaki numunelerde fekal koliforma rastlanmamıştır. Sistemin arıtma verimini incelemek için değişik akılarda numuneler alınarak KOİ arıtım verimleri incelenmiş ve bulunan değerler Şekil 3.22'de verilmiştir..



Şekil 3.22. Giriş, süzüntü ve membran çıkışında KOİ değerleri (Çamur Yaşı=10 gün)

Şekil 3.22'de görüldüğü gibi giriş suyundaki KOİ değeri 350 ile 550 mg/L arasında değişmektedir. Çıkış sularında ise bu değer 12 ile 40 mg/L arasında değişmekteydi. Tesiste %90 üzerinde gerçekleştiği görüldükten sonra sistemde seçilen hormon bozucu maddelerin arıtımı incelenmeye başlanmıştır. Ölçülebilir limitler göz önünde bulundurularak giriş numuneleri OASIS HLB kartuşlardan 500-1000 mL, çıkış sularından ise 1000-1500 mL geçirilerek konsantre edilmişlerdir. Elde edilen sonuçlar aşağıda sırası ile verilmektedir.

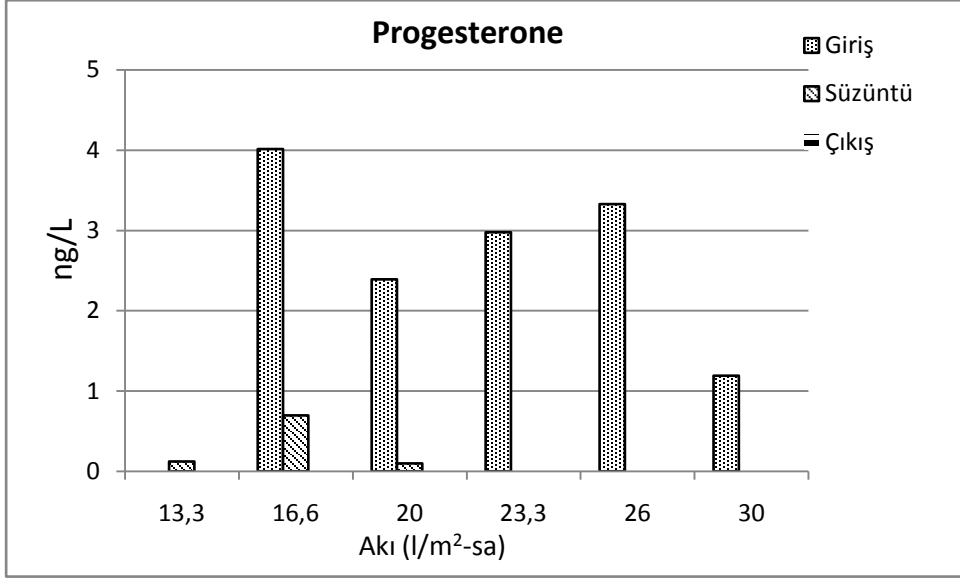
Diltiazem' in ODTÜ atıksuyunda bulunması nedeniyle dışarıdan ilave edilmemiştir. Çamur yaşı 10 gün olduğu sırada Clear-Box ile arıtımı incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 3.23'de verilmiştir.



Şekil 3.23. Giriş, süzüntü ve membran çıkış sularında diltiazem konsantrasyonu ($\Theta_c=10$ gün)

Şekil-2 de görüldüğü gibi giriş suyunda tüm akılarda diltiazem ölçülmüştür (0,42 ile 0,86 ng/L arasında). Ancak numunelerin kompozit olarak alınmasına karşın membran tesisinde bir arıtım olmadığı anlaşılmaktadır. Bazı çıkış sularında giriş sularının üzerinde değer gözlemlenmesi yüksek konsantrasyon faktöründen dolayı meydana gelen analiz hatasının da amplifiye edilmesinden kaynaklandığı anlaşılmaktadır. Süzüntü ve çıkış suları anlık ölçümler, giriş suyu kompozit örnekleme olmasına karşın genel olarak giriş ve çıkış suları arasında dikkate değer bir fark olmadığı görülmektedir. Akının diltiazem arıtımı üzerine bir etkisi olmadığı görülmektedir.

Çalışma sırasında araştırılan ikinci madde progesterondur. Özellikle hamile olan bayanlardan çok fazla kaynaklanan progesteronun konsantrasyonu atıksu içerisinde oldukça az olup bazen hiç bulunmamaktadır. Giriş atıksuyundaki progesteron konsantrasyonunun, seyreltme faktörleri ile çarpıldıktan sonra, 0.29 ile 4.01 ng/L arasında değiştiği gözlemlenmiştir. Membran çıkış sularında ise konsantrasyon ölçülebilir değer altında olmuştur. Anlık numune alındığı için süzüntü sularında bazen 0.12 ile 0.70 ng/L arasındadır (Şekil 3.23b).

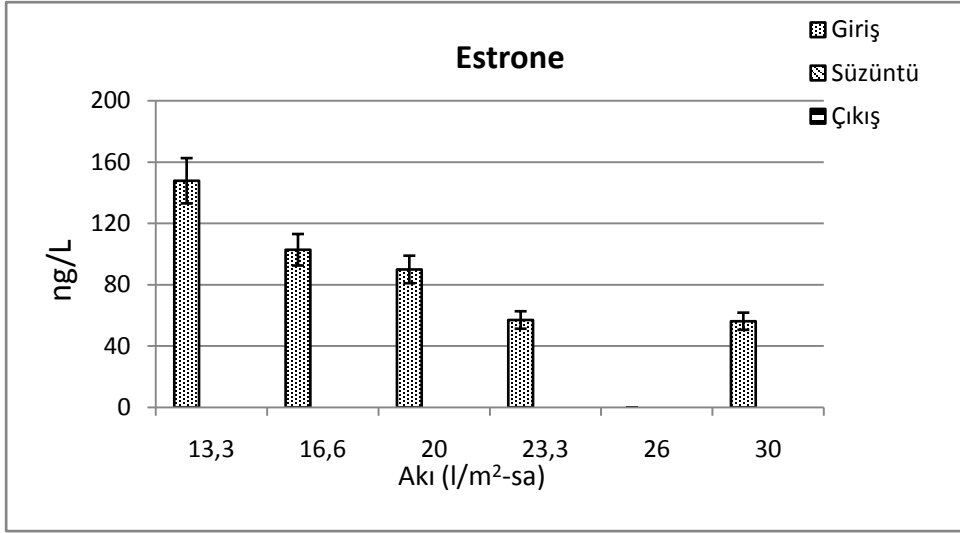


Şekil 3.23b. Giriş, süzüntü ve membran çıkış sularında ölçülen progesterone konsantrasyonları ($\Theta_c=10$ gün)

Şekil 3.23b’de de görüldüğü gibi Clear-Box süzüntü suyunda progesteron arıtımı %80’ in üzerindedir. Bütün akı numunelerinde membran çıkış suyundaki progesteron konsantrasyonu ölçülebilir değerin altında seyrettiği için akının etkisi anlaşılamamıştır. Progesteron biyolojik olarak parçalanabildiği için çamur numunelerinde birikmemiş ve ölçülememiştir.

Araştırma sırasında arıtımı incelenen başka bir madde BBP’dür. Fakat bütün numunelerdeki konsantrasyon ölçülebilir değerlerin altında olduğu için ölçülememiştir.

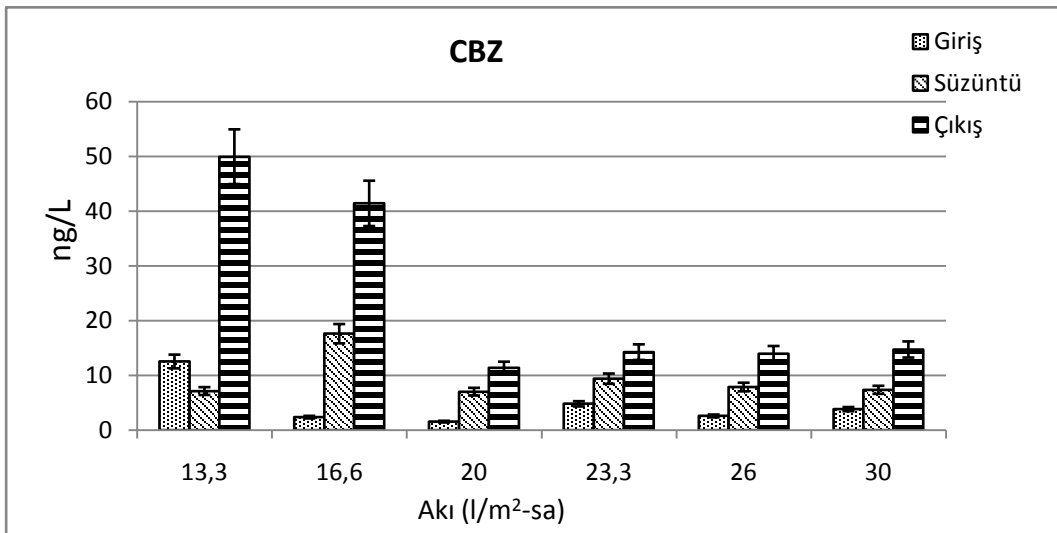
Zayıf bir hormon olan estrone özellikle kadınların menapoz döneminde çok fazla salgılanarak atıksuya karışmaktadır. Çalışma sırasında giriş, süzüntü ve membran çıkış sularındaki estrone konsantrasyonları incelenmiş ve sonuçlar Şekil 3.24’de verilmiştir.



Şekil 3.24. Giriş, süzüntü membran çıkışında estrone konsantrasyonu ($\Theta_c=10$ gün)

Şekil 3.24'de de görüldüğü gibi estrone konsantrasyonu 52 ile 810 ng/L arasında değişmekteydi. Estronun biyolojik parçalanma katsayısı çok yüksek olup, $k_{biol} = 200 - 300 \text{ ng.g}^{-1} \text{ SS.day}^{-1}$ civarındadır. Atıksudaki estronun tamamının sistemde biyolojik olarak parçalandığı anlaşılmaktadır. Bu nedenle çıkış suyunda rastlanamamıştır.

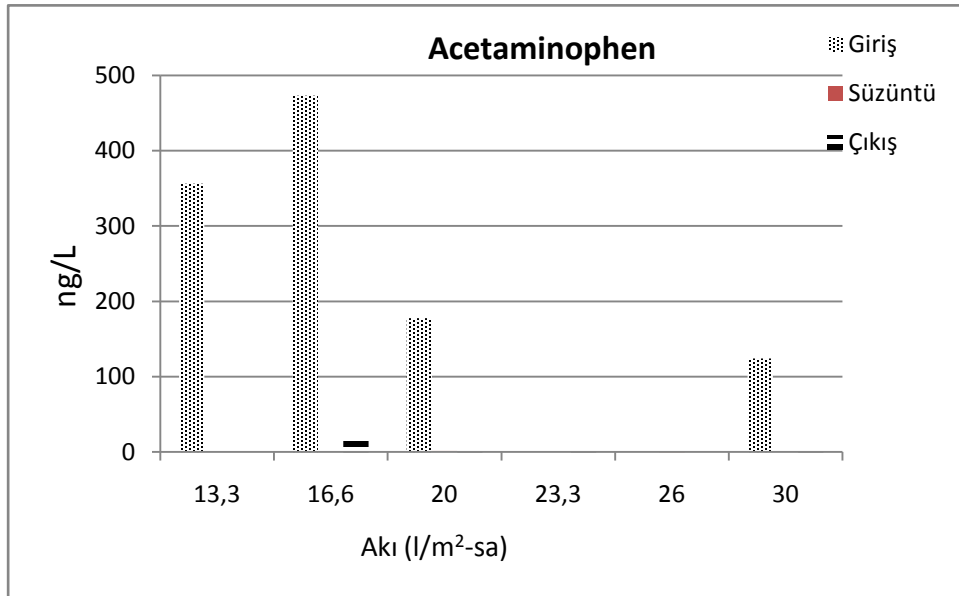
Anti- epileptik olarak kullanılan carbamazepine çalışma sırasında arıtım araştırılan diğer bir maddedir. CBZ atıksu içerisinde en çok bulunan ilaç kalıntılarından birisidir. Giriş, süzüntü ve membran çıkış sularındaki ölçülen CBZ konsantrasyonları Şekil 3.25' de verilmektedir.



Şekil 3.25. Giriş, süzüntü ve membran çıkışında CBZ konsantrasyonu ($\Theta_c=10$ gün)

CBZ maddesinin $\log k_d$ ve k_{biol} sabitleri çok düşük olup arıtımı biyolojik ve çamura absorpsiyon şeklinde olmamaktadır. Başka bir deyişle giriş suyundaki CBZ konsantrasyonu ile çıkış suyundaki CBZ konsantrasyonu aynı kalmaktadır. Fakat Şekil 5'de görüldüğü üzere giriş suyundaki konsantrasyonu çıkış suyunun çok altında çıkmıştır. Süzüntü suyundaki konsantrasyon membran çıkışından dahi düşük çıkmıştır. Buradaki tuhaf sonuçların analizler sırasında giriş suyunda ve süzüntüde bulunan arka plan organiklerin analiz metodu ile girişim yapmasından kaynaklanmakta olduğu düşünülmektedir. Membran çıkışında CBZ'nin yüksek ölçülmesi arka plan organiklerin arıtılarak ortamdaki uzaklaşması sonucunda ölçüm metoduna yapılan girişimin ortadan kalkmasına bağlanmaktadır. CBZ maddesine çamur numunelerinde rastlanamamıştır.

Arıtımı incelenen sonuncu EBM ağı kesici olarak kullanılan acetaminophendir. Çamur yaşı 10 güne ayarlandığı zaman değişik akılardaki elde edilen acetaminophen arıtımı Şekil 3.26'da verilmiştir.



Şekil 3.26. Giriş, süzüntü ve membran çıkışında acetaminophen konsantrasyonu ($\Theta_c=10$ gün)

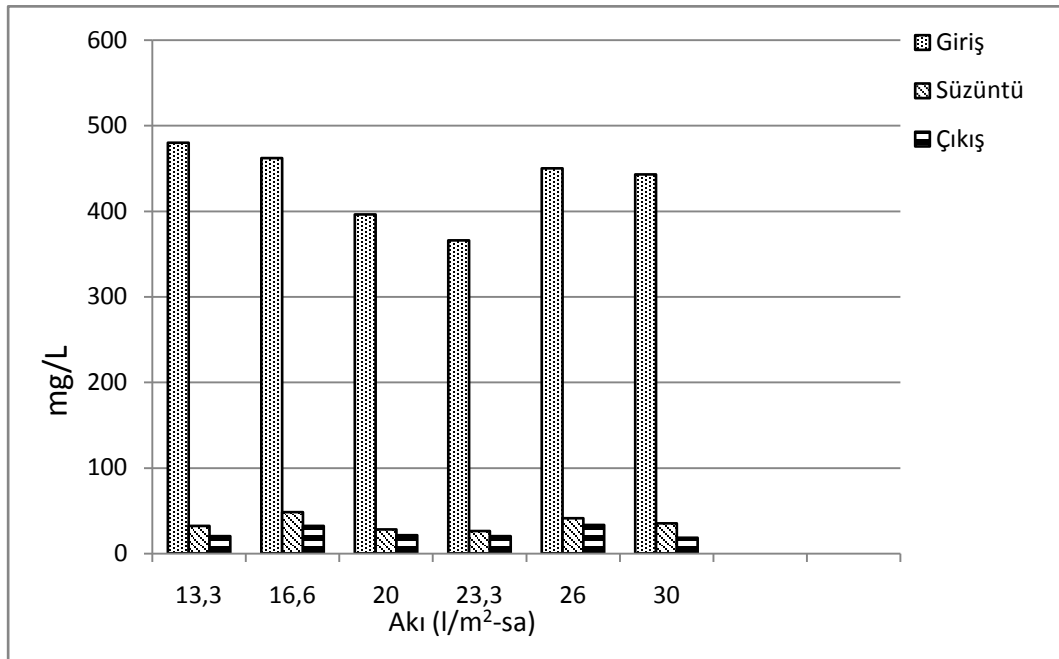
Atıksuya acetaminophen eklenmediği halde atıksu girişinde yapılan analizlerde acetaminophen konsantrasyonunun belirli zamanlarda 100 ng/L' nin üzerinde seyrettiği, hatta 450 ng/L'yi geçtiği görülmektedir. Aktif çamur süzüntü suyundan anlık olarak alınan numunelerde acetaminophen ölçülemediği olup membran çıkış suyunda ölçülen değer 2,1 ile 20,2 ng/L arasında değişmektedir. Birkaç uygulamada Membran çıkış suyunda elde edilen ölçümün süzüntüdekinden yüksek olması bu maddenin membran

üzerinde zaman zaman tutularak vakum sırasında anlık olarak salıverilmesi ile açıklanabilir.

Çalışmanın ilk kısmında çamur yaşı 10 gün olarak ayarlanmış ve giriş suyuna dışarıdan EBM maddeleri ilave edilmemiştir. Ancak bu uygulama sırasında atıksudaki konsantrasyonun değişkenliği ve çıkış suyunda maddelerin görülememesi giriş suyunun dışardan EBM'ler ilave edilerek zenginleştirilmesini gerektirmiştir. Bundan sonraki ayarlanan çamur yaşlarında atıksu girişine seçilmiş EBM ler eklenmiştir.

15 Gün Çamur Yaşı

Çamur yaşının artıma etkisi incelenmek için çamur yaşı 15 güne ayarlanmıştır. Ayarlanan yeni çamur yaşında sistemin kararlı duruma gelmesi için 30 gün (2 çamur yaşı) beklenmiştir. Bu sırada sistemdeki çamur konsantrasyonu 7,5 g/L'ye düşmüştür. Sistemdeki oksijen konsantrasyonu değişmeyip 2 mg/L seviyesinde seyretmekteydi. Ayarlanan ikinci çamur yaşında ve sonraki çamur yaşlarında arıtımı incelenecek olan madde konsantrasyonlarındaki oynamaların önüne geçmek için atıksuya analizi yapılacak olan maddeler eklenmiştir. Sistemden 5 hidrolik bekleme süresi kadar atıksu geçtikten sonra numuneler alınmaya başlanmış ve KOİ analizleri yapılmıştır. KOİ sonuçları Şekil 3.27'de verilmektedir. Bu şekilden membranın KOİ üzerindeki ilave arıtım etkisi görülmektedir. KOİ Arıtımı tüm akı değerlerinde % 95 üzerindedir.

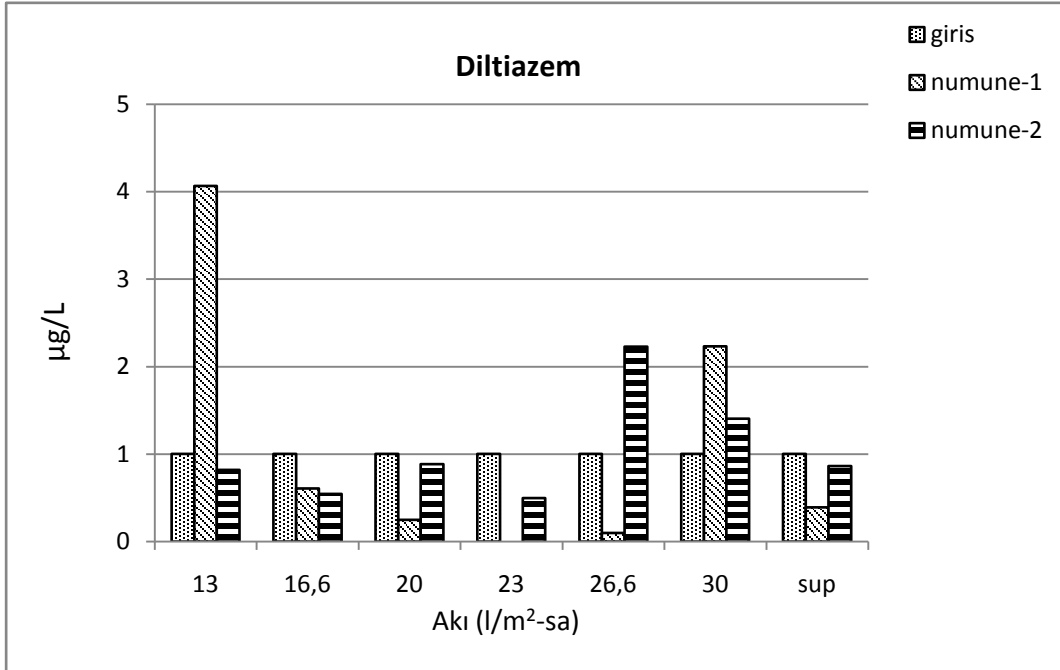


Şekil 3.27. Giriş süzüntü ve membran çıkışındaki KOİ değerleri ($\Theta_c=15$ gün)

Bu grup deneylerde atıksuya belirli miktarda EBM ilave edilmiştir. Bu şekilde yapay olarak konsantrasyonu yükseltileen atıksuların analizleri sırasında numuneler 100' er mL alınıp OASIS HLB kartuştan 25 ml metanolle süzölmüştür. Çok zaman aldığı için (3gün) kartuş süzöntüsü metanolun tamamen uçurulması yerine bu süzöntü üzerine Q-distile su ilave edilerek hacim 100 mL'e getirilmişt ve analiz bu karışımında yapılmıştır. Örnekler temizlenmek için kartuşlardan geçirilmiştir. Bu uygulama sırasında EBM Standartları da %25 (v/v) metanol+Q-d.su içersinde hazırlanmış olduğu için örnek matriksleri uyuşmuştur.

Alınan numunelerde sırası ile hormon bozucu maddeler incelenmiştir. İncelemeler sırasında membran çıkışından ve süzöntüden ikişer ayrı örnek alınmış olup sonuçlar aşağıda tartışılmıştır.

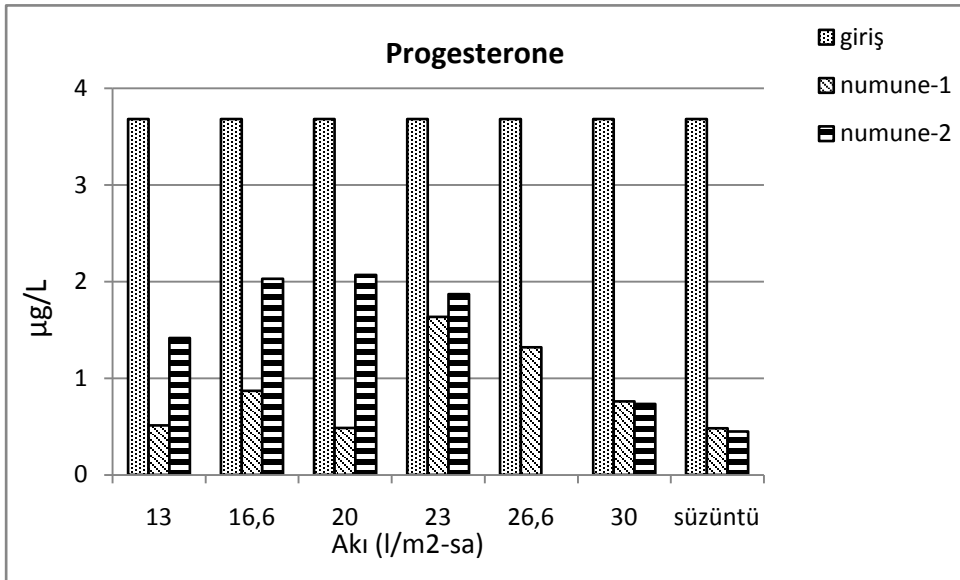
Arıtımı incelenen ilk madde diltiazem olup değişik akılardaki membran çıkış değeri konsantrasyonları Şekil 3.28' de verilmiştir.



Şekil 3.28. Giriş, süzöntü (sup) ve membran çıkış sularında diltiazem konsantrasyonu ($\Theta_c=15$ gün)

Şekil 3.28’de görüldüğü gibi giriş suyunda diltiazem konsantrasyonu ile çıkış suyundaki konsantrasyonlar arasında bazen hiçbir fark bulunmamakta bazen de büyük farklılıklar bulunmaktadır. Yine aynı akıda alınan membran çıkış örnekleri arasında da önemli farklar vardır. Ancak membran çıkış değerlerine bakıldığında akının yükselmesi (dolayısıyla TMP nin de artması) arıtımı olumsuz etkilemektedir. Ölçümlerin ortalaması alındığında çamur yaşı 15 gün olduğu zaman diltiazemin arıtılmadığı görülmektedir.

İncelenen ikinci madde progesterondur. Giriş suyundaki progesterone konsantrasyonu 3,7 µg/L olup değişik akılardaki çıkış sularında ölçülen konsantrasyonlar Şekil 3.29da verilmiştir.



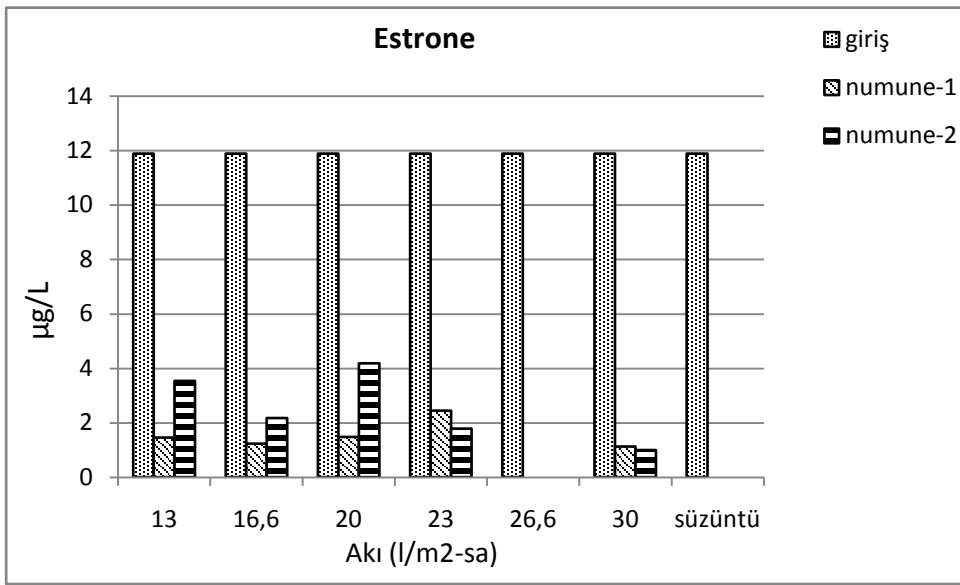
Şekil 3.29. Giriş, süzüntü ve membran çıkış sularında progesterone konsantrasyonu ($\Theta_c=15$ gün)

Şekil 3.29’da görüldüğü gibi ayrı zamanlarda alınan numuneler içersindeki çıkış progesterone konsantrasyonlarında büyük miktarda farklılıklar vardır. Örneğin akı 13 L/m²-sa olarak ayarlanan iki numune için birisinde progesterone arıtımı %86 iken diğesinde %60 civarındadır. Aynı durum diğer akı değerleri için de geçerlidir. Ancak bu oynama süzüntüde göze çarpmamaktadır. Membran çıkışında gözlemlenen farklı değerler membran üzerinde sorplanan maddelerin sistemin dinamik işleyişi sırasında sorplanıp de-sorplanmasından kaynaklanabilir. Membran yüzeyi incelendiğinde burada gerçekleşen olayların son derece dinamik olduğu ortadadır. Örneğin 4,5 dak vakumlama

sırasında membran yüzeyinde çamurdan bir film oluşmaktadır. Daha sonra vakumun durduğu kaba havalandırmanın sürdüğü 1 dakika boyunca çamur filmi ayrılarak membran tekrar açığa çıkmaktadır.

Akı artışı ile birlikte progesterone arıtımının düştüğü gözlemlenmiştir. En yüksek arıtımın ise süzöntü suyunda olduğu belirlenmiştir.

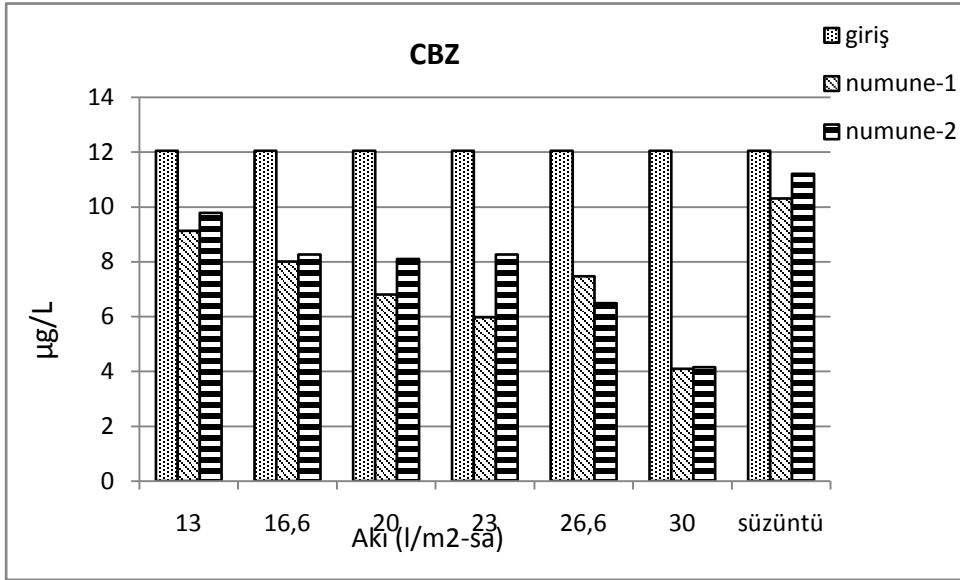
Arıtımı araştırılan bir diğer madde de estronedir. Estrone'a ait arıtım değerleri Şekil 3.30'da verilmiştir.



Şekil 3.30. Giriş, süzöntü ve membran çıkış sularında estrone konsantrasyonu ($\Theta_c=15$ gün)

Yukarıdaki şekilde görüldüğü gibi giriş suyundaki estrone konsantrasyonu $11.8 \mu\text{g/L}$ 'dir. Değişik akılarda numuneler alınmış ve arıtım verileri incelenmiştir. Akı düşük olduğu zaman arıtımında daha düşük olduğu akı arttıkça arıtımın artışı Şekil 3.30'da açıkça görülmektedir. Ayrıca diğer incelenen maddelerde de olduğu gibi estrone için de farklı membran çıkış örnek çiftleri arasında %50'nin üzerinde farklılıklar olduğu açıkça görülmektedir. Örneğin, akı $13 \text{ L/m}^2\text{-sa}$ olarak ayarlanan iki numune için birisinde estrone arıtımı %87 iken diğerinde %70'dir. Bunun, daha önce de tartışıldığı gibi, membran yüzeyinde gerçekleşen dinamik olaylardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Süzöntüde ise estrone ölçülememiştir.

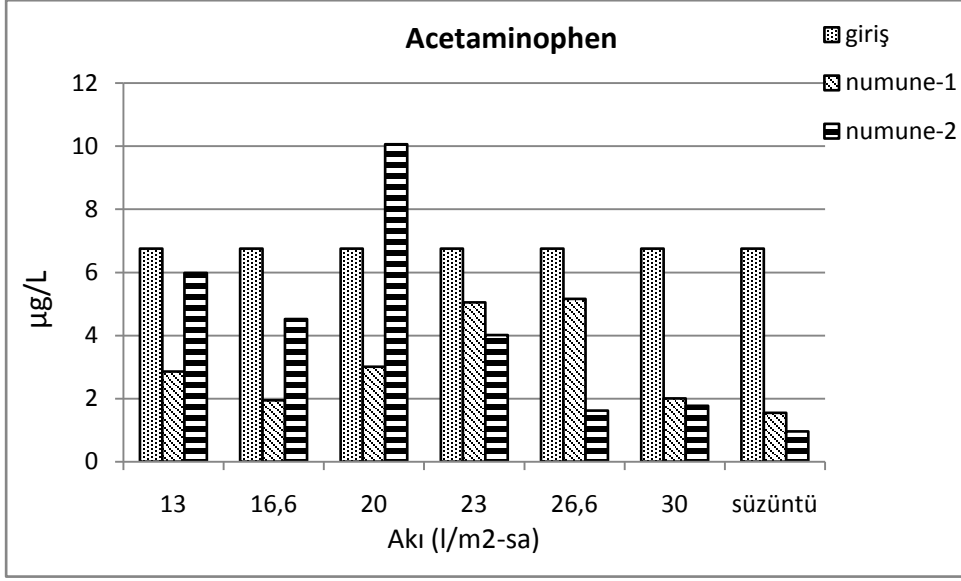
Arıtımı incelenen diğer bir madde atıksu arıtma tesislerinde en fazla sıklıkla görülen CBZ'dir. CBZ'nin $\Theta_c=15$ gün ayarlandığı zaman değişik akılardaki arıtımı Şekil 3.31'de verilmektedir.



Şekil 3.31. Giriş, süzüntü ve membran çıkış sularında CBZ konsantrasyonu ($\Theta_c=15$ gün)

Şekilde 3.31'de CBZ arıtımı gösterilmektedir. Süzüntü suyundaki CBZ konsantrasyonu ile giriş suyundaki CBZ konsantrasyonu arasında hemen hemen hiç fark olmadığı görülmektedir. Buradan CBZ'nin biyolojik olarak arıtılmadığı sonucu çıkartılabilir. Buna rağmen arıtımda membranın etkisi açıktır. Değişik akılarda alınan numunelerde ise akı arttıkça arıtım veriminin de arttığı gözlemlenmiştir. En fazla arıtım akı 30 L/m²-sa olduğunda %60 olarak gözlemlenmiştir. Çift numuneler arasındaki farklılık bu madde için daha azdır. Başka bir ifadeyle, akı 13 L/m²-sa olarak ayarlanan iki numune için birisinde CBZ arıtımı %24 iken diğerinde %18'dir.

Arıtımı incelenen son madde ise acetaminophen olup arıtım verimi Şekil 3.32' de verilmektedir.

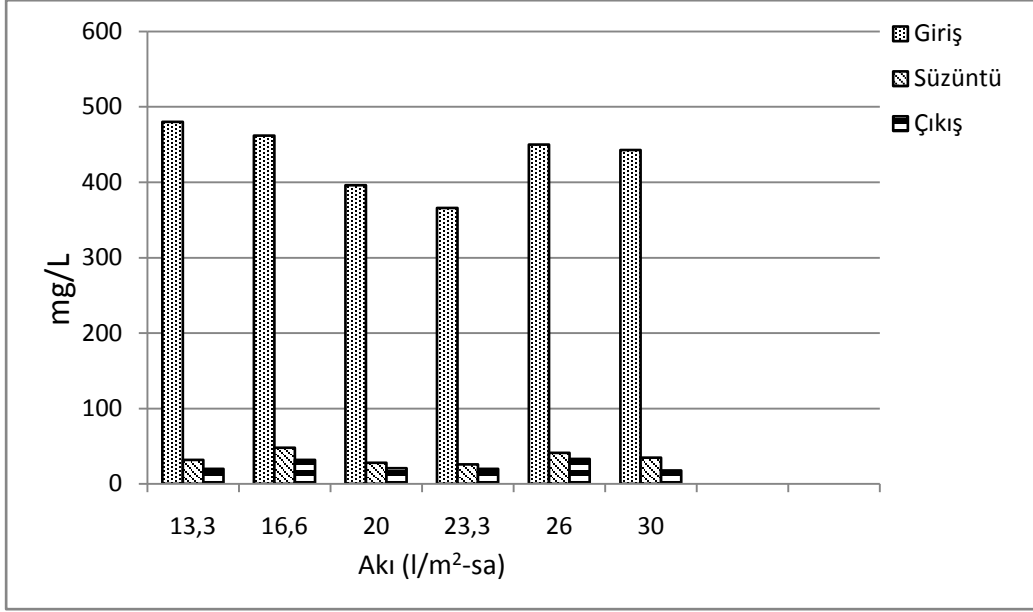


Şekil 3.32. Giriş, süzüntü ve membran çıkış sularında Acetaminophen konsantrasyonu ($\Theta_c=15$ gün)

Şekil 3.32' de giriş atıksuyundaki acetaminohen konsantrasyonu 6,5 µg/L ölçülmüştür. Daha sonra membran yüzeyinden saatte geçen arıtılmış su miktarı değiştirilerek akının etkisi araştırılmıştır. Akı 30 L/m²-sa olduğu durum hariç diğer durumlarda akı arttıkça çıkış suyundaki acetaminophen konsantrasyonu da artmaktadır. Diğer araştırılan maddelerde olduğu gibi (CBZ hariç) ikinci numunelerdeki konsantrasyonlar birinci numunelerdeki konsantrasyonlardan çok fazla çıkmıştır. Membran çıkışındaki acetaminophen arıtımı en fazla %76 olup en az %30 civarındadır. Fakat süzüntü suyundaki acetaminophen konsantrasyonu bütün akılardaki membran çıkış suyundan daha az çıkmıştır.

20 Gün Çamur Yaşı

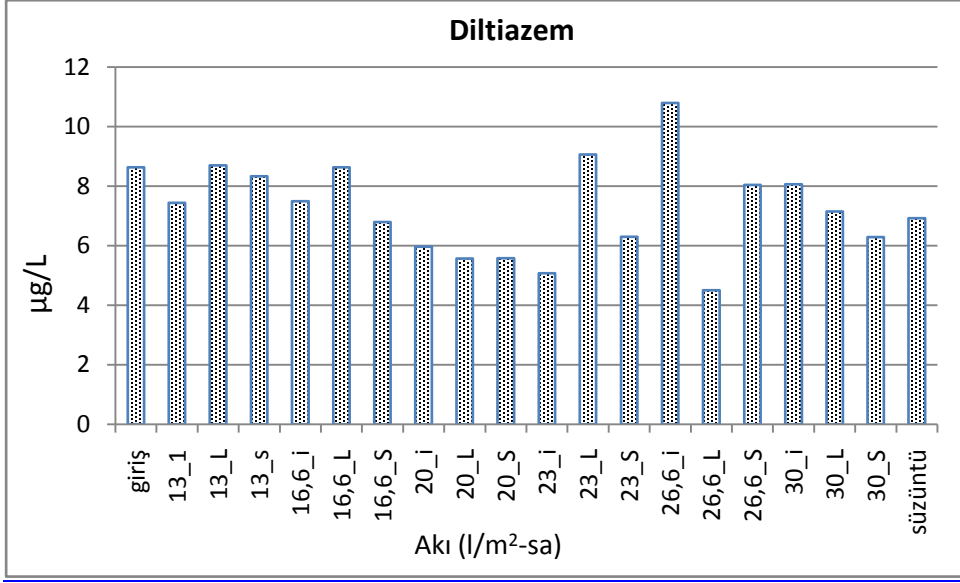
Arıtma sırasında çamur yaşı 20 güne ayarlanıp etkisi incelenmiştir. Çamur yaşı ayarlandıktan sonra 40 gün sistemin dengeye gelmesi için beklenmiştir. Sistem dengeye geldikten sonra çamur konsantrasyonunda bir artış gözlemlenmemiş 7,5 g/L seviyesinde kaldığı gözlemlenmiştir. Sistemdeki KOİ arıtımı incelenmiş ve Şekil 3.33'den görüleceği üzere bir değişim gözlemlenmemiştir.



Şekil 3.33. Giriş, süzüntü ve membran çıkışındaki KOİ değerleri (Çamur Yaşı=20 gün)

Sistemin dengede olduğu anlaşıldıktan sonra arıtımı incelenecek maddelerin analizleri için numuneler alınmıştır. Numunelerin alındığı anlarda oluşabilecek farklılıklar göz önüne alınarak vakumun ilk dakikası (0-1 dak.) son dakikası (3.5-4.5 dak.) ve 4.5 dakikalık tüm vakum periyodu süresince (t_i ; t_L ; t_s) numuneler alınmış ve bu numunelerde yapılan ölçüm sonuçları karşılaştırılmıştır.

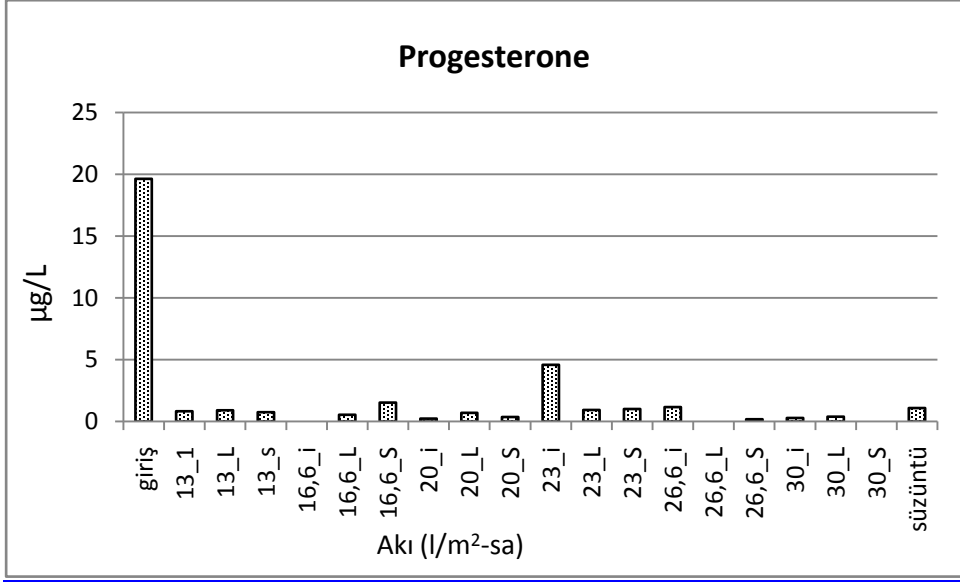
Çalışma sırasında ilk araştırılan madde diltiazem olup giriş suyundaki ve değişik akılardaki ölçülen konsantrasyonlar Şekil 3.34'de verilmiştir.



Şekil 3.34. Giriş, süzüntü ve membran çıkış sularında diltiazem konsantrasyonu ($\Theta_c=20$ gün)

Şekil 3.34’de görüldüğü gibi giriş diltiazem konsantrasyonu 8.5 µg/L olarak ölçülmüştür. Vakum sırasında alınan numunelerdeki diltiazem konsantrasyonunun vakum süresi içerisinde değişik olduğu kanıtlanmıştır. Vakum süresi içerisinde gözlenen değişikli akı arttıkça daha bariz hale gelmektedir. Diğer çamur yaşlarında olduğu gibi dikkate değer diltiazem artımı olmamıştır.

Arıtımı incelenen ikinci madde progesterone olup arıtım değerleri Şekil 3.35’de verilmektedir.

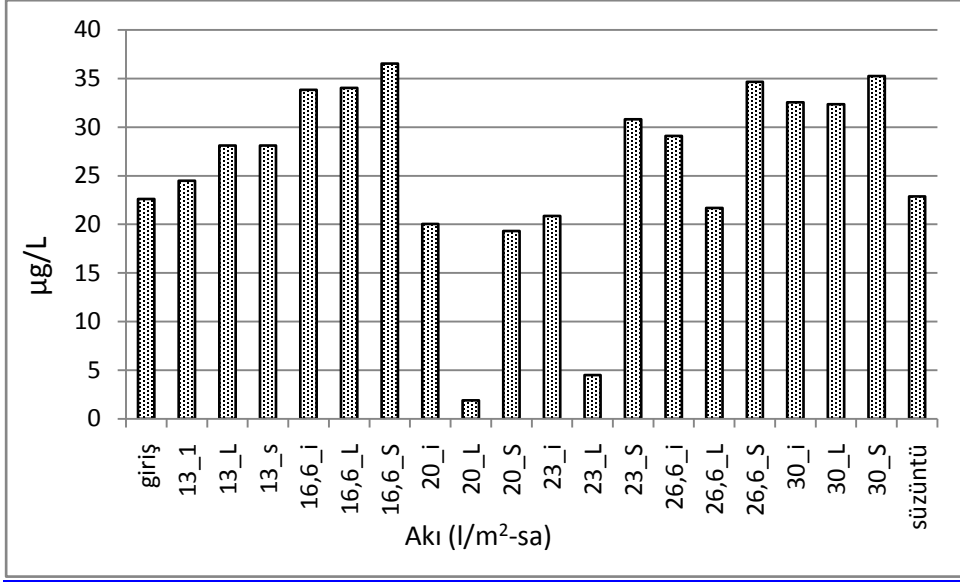


Şekil 3.35. Giriş, süzüntü ve membran çıkış sularında progesterone konsantrasyonu ($\Theta_c=20$ gün)

Progesterone atıksu girişinde $19.5 \mu\text{g/L}$ olarak ölçülmüş hemen hemen bütün numunelerde %95' in üzerinde bir arıtımı gözlenmiştir. Süzüntü suyundaki konsantrasyonla membran çıkış sularındaki konsantrasyonlar arasında bir fark olmadığı gözlenmiş ve böylece membranın progesterone arıtımına ekstra bir arıtım etkisinin olmadığı anlaşılmıştır. Ayrıca gerek akının gerekse numune alma zamanının çamur yaşı 20 gün iken progesterone arıtımına bir etkisi olmadığı görülmüştür.

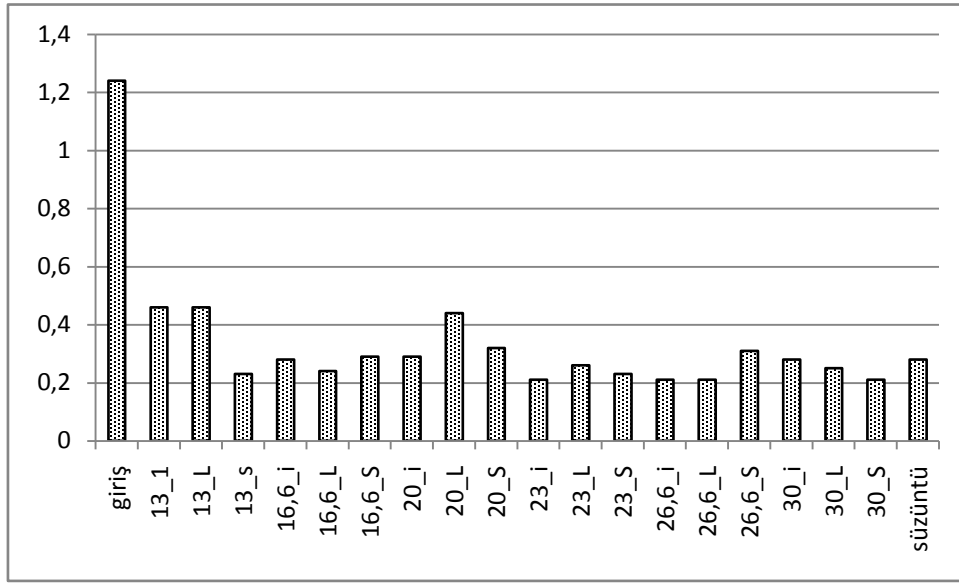
Arıtımı incelenen başka bir hormon da estrone'dur. Fakat hem giriş suyunda hem çıkış sularında estrone konsantrasyonları ölçülebilir değerlerin altında olduğu için grafiği çizilememiştir.

Çamur yaşı 20 gün olduğu zaman arıtımı incelenen başka bir madde CBZ' dir. Şekil 3.36'da bu maddenein arıtımı gösterilmektedir.



Şekil 3.36. Giriş, süzöntü ve membran çıkış sularında CBZ konsantrasyonu ($\Theta_c=20$ gün)

Önceki örneklerde olduğu gibi girişteki CBZ konsantrasyonu çoğu çıkış suyundan daha az çıkmıştır. Süzöntü suyundaki konsantrasyon ise giriş suyundaki konsantrasyon ile aynı çıkmıştır. Oluşan artışın, maddenin membranda sorplanmasından ve desorplanmasından ortaya çıktığı açıktır. Örneğin Akı 20 ve 23 L/m²-sa iken ilk dakikada alınan numunelerdeki konsantrasyon düşük çıkmıştır. Anlaşılan bu sırada membran sorplayarak maddeyi uzaklaştırmaktadır.



Şekil 3.37. Giriş, süzöntü ve membran çıkış sularında acetaminophen konsantrasyonu ($\Theta_c=20$ gün)

Şekil 3.37’de Acetaminophen arıtım verimi sunulmaktadır. Acetaminophen vakumun ilk dakikasında alınan numunelerde daha düşük çıkmıştır. Fakat hem süzöntü suyunda hem de membran çıkışında konsantrasyonlar aynı çıkmış olup membranın bir etkisi olmadığı gözlemlenmiştir.

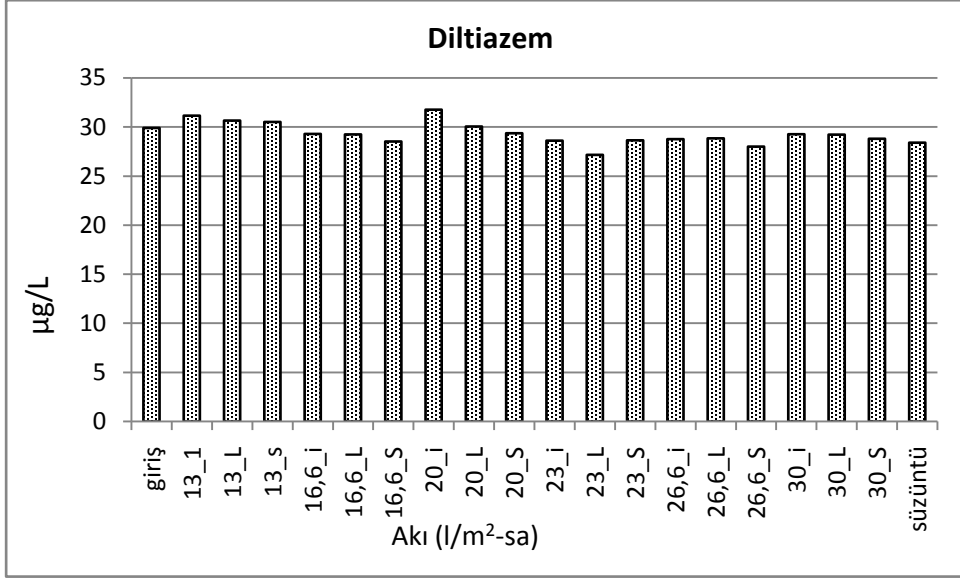
25 Gün Çamur Yaşı

Çalışma sırasında son çamur yaşı 25 gün olarak ayarlanmıştır. Çamur yaşı ayarlandıktan sonra çamur konsantrasyonunun sabitleşmesi için yaklaşık 2 çamur yaşı (50 gün) beklenmiştir. 50 gün sonunda sistemde bulunan çamur konsantrasyonu 6,5 g/L civarındadır. Çalışma sırasındaki oksijen konsantrasyonu 2 mg/L seviyesindeydi. Arıtma döngüsü bu çamur yaşında 4,5 dakika vakum 45 saniye vakum yapmadan sadece hava verme (rahatlama) şeklinde değiştirilmiştir. Sistemdeki çamur konsantrasyonu sabit olduktan sonra sistemin arıtım verimi belirlenmiş ve KOİ arıtımının daha önceki değerlere yakın seyrettiği gözlenerek kararlı şartlarda deneylere başlanmıştır..

Arıtım verimlerinden de anlaşıldığı gibi atıksu girişindeki KOİ değeri 550 mg/L olup çıkış sularında bu parametre %90’ ın üzerinde bir arıtılmaktadır. Gerek membran yüzeyinde vakumdan dolayı oluşabilen filmin etkisini gerekse akının arıtım üzerine etkisini görebilmek için değişik akılarda her döngünün ilk bir dakikası; döngünün son bir dakikası (3,5-4,5 dak) ve bir kere de 4,5 dakikalık vakum süresi boyunca membran çıkışından öenke alınmış ve numunelerde EBM’ler ölçülmüştür

İncelenecek hormon bozucu maddeler atıksu girişine eklenerek tesis 4 gün boyunca bu şekilde çalıştırılıp 4 gün sonunda numunelerin alınmasına başlanmıştır.

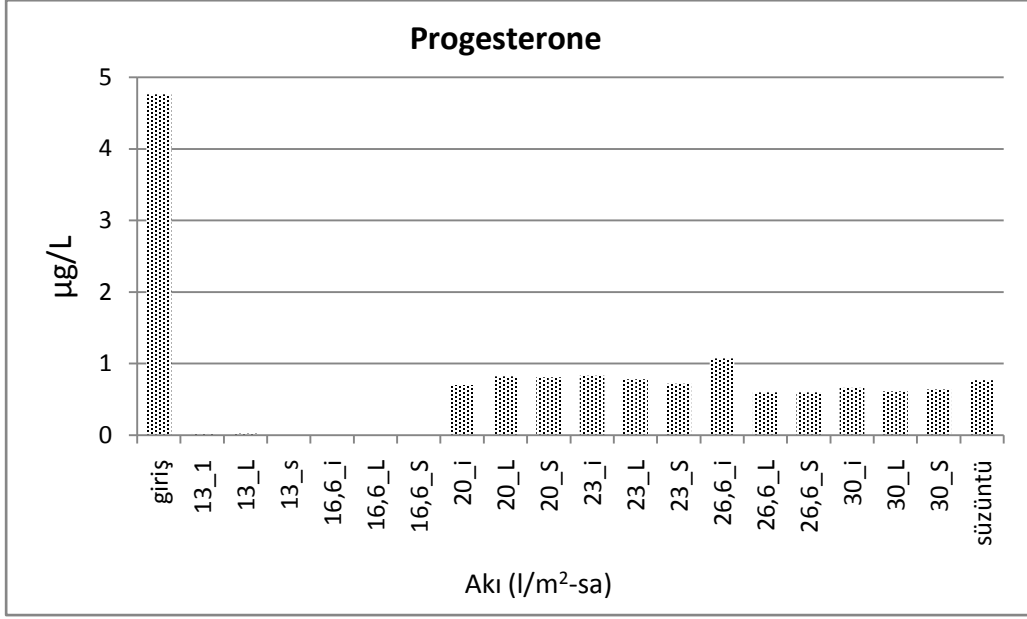
Clear-Box MBR Arıtma tesisinde arıtımı incelenen ilk madde diltiazemdir. Giriş atıksuyuna diltiazem eklendiği için bütün numunelerde ölçülebilir değerlerin üzerindedir. Diltiazeme ait arıtım grafiği Şekil 3.39’de verilmektedir.



Şekil 3.38. Giriş, süzüntü ve membran çıkış sularında diltiazem konsantrasyonu ($\Theta_c=25$ gün)

Şekil 3.38'den görüldüğü üzere çamur yaşı 25 gün olduğu zaman giriş suyundaki diltiazem konsantrasyonu ile çıkış sularındaki konsantrasyonlar arasında bir değişim gözlemlenmemiştir. Ancak burada uygulanan kısa arıtım döngüsü (5dk) ve uygulanan yüksek başlangıç numune konsantrasyonu önceden görülen dalgalı arıtım görünümünü azaltmıştır. Ancak yine de numunenin alındığı ilk dakikada konsantrasyon son dakikada alınan örneklere göre daha yüksek olmuştur. Bu durum membran yüzeyinde vakum dolayısıyla oluşan bakteri filminin arıtıma katkısı ile açıklanabilir.

Arıtımı incelenen ikinci hormon bozucu madde progesterone olup bulunan sonuçlar Şekil 3.39'da verilmiştir.

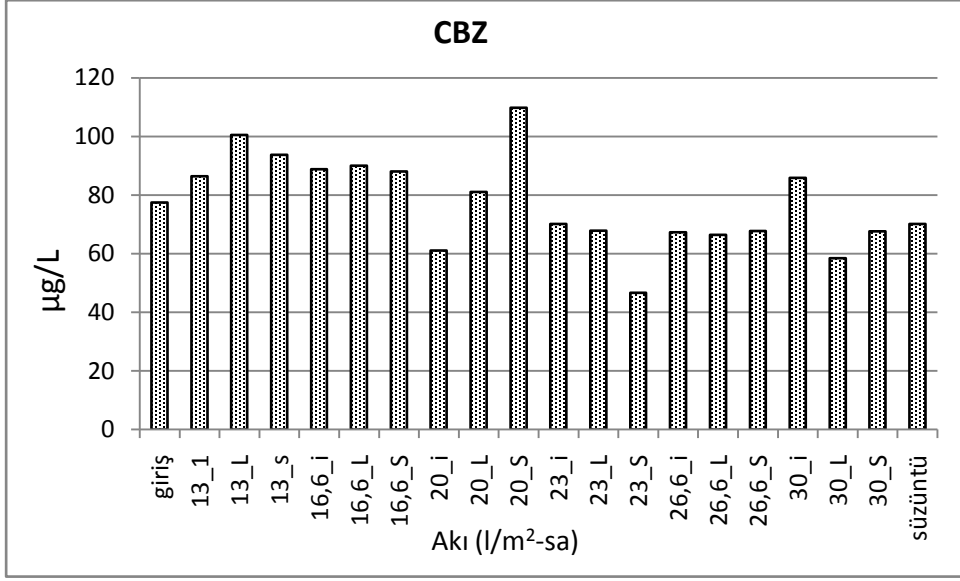


Şekil 3.39. Giriş, süzüntü ve membran çıkış sularında progesterone konsantrasyonu ($\Theta_c=25$ gün)

Şekil 3.39’da görüldüğü gibi giriş suyundaki progesteron konsantrasyonu 5 µg/L olarak ölçülmüştür. Daha sonra sırası ile değişik akılardaki arıtım verimleri incelenmiştir. Akı 13 ve 16,6 L/m²-sa olarak ayarlandığı zaman arıtım verimi %99 ‘un üzerinde olup membran çıkışında progesterone ölçülemediği görülmüştür. Fakat akı arttıkça progesterone arıtım verimi %75’ e kadar düşmüştür. İlk dakikada alınan numunelerdeki arıtım verimi % 75-80 civarında iken son dakikada alınan numunelerde verim % 85’in üstüne çıkmaktadır.

Arıtım verimi incelen diğer bir madde ise doğal bir hormon olan estrondur. Giriş suyuna estrone eklendiği için konsantrasyonu 11 µg/L ölçülmüş olup alınan bütün çıkış suyu numunelerde konsantrasyon ölçülebilir değerlerin altındadır.

CBZ arıtım verimi ayrıca incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 3.40’da verilmiştir.



Şekil 3.40. Giriş, süzüntü ve membran çıkış sularında CBZ konsantrasyonu ($\Theta_c=25$ gün)

Şekil 3.40’da görüldüğü gibi giriş suyundaki CBZ miktarı 80 µg/L seviyesindedir. CBZ nin biyolojik olarak bakteriler tarafından parçalanabilirliğinin düşük olması ayrıca çamur yüzeyine de yapışmamasından dolayı çok fazla bir artım gözlemlenmemiştir. Membran akısı düşük olduğu zaman CBZ konsantrasyonu giriş değerinden yüksek çıkmaktadır. Daha yüksek akılarda CBZ konsantrasyonu düşmüş ve %10-15 civarında bir artım gözlemlenmiştir. Ayrıca süzüntü suyunda da düşük akılara göre daha düşük konsantrasyonda ölçülmüştür.

Arıtımı incelenen son madde ise acetaminophendir. Arıtma tesisinde giriş atıksuyunda ölçülen acetaminphen konsantrasyonu gerekli düzeltmeler yapıldıktan sonra 14’µg/L’ dir. Membran çıkış sularında ve süzüntü suyunda acetaminohen konsantrasyonu ölçülebilir değerlerin altında çıkmıştır.

3.5 SEÇİLMİŞ HORMON BOZUCU MADDELERİN ARDAŞIK KESİKLİ REAKTÖR (AKR) +MEMBRAN FİLTASYONU İLE ARITILMASI

Bu kısımda sunulanlar proje ekibinden doktora öğrencisi Okan Tarık Komesli'nin kısa süreli İspanya Santiago de Compostella Üniversitesini Ziyareti sırasında yapmış olduğu hormon bozucuların arıtımı ile ilgili çalışmaları kapsamaktadır. Bu çalışmalarda proje teklifinde taahhüt edilen EBM'lerin yerine, elde gerekli elipmanın bulunmaması nedeniyle, farklı EBM'ler incelenmiştir. Bu çalışmada GC/MS cihazı ile ölçülebilen daha hidrofobik hormon bozucular çalışılmıştır.

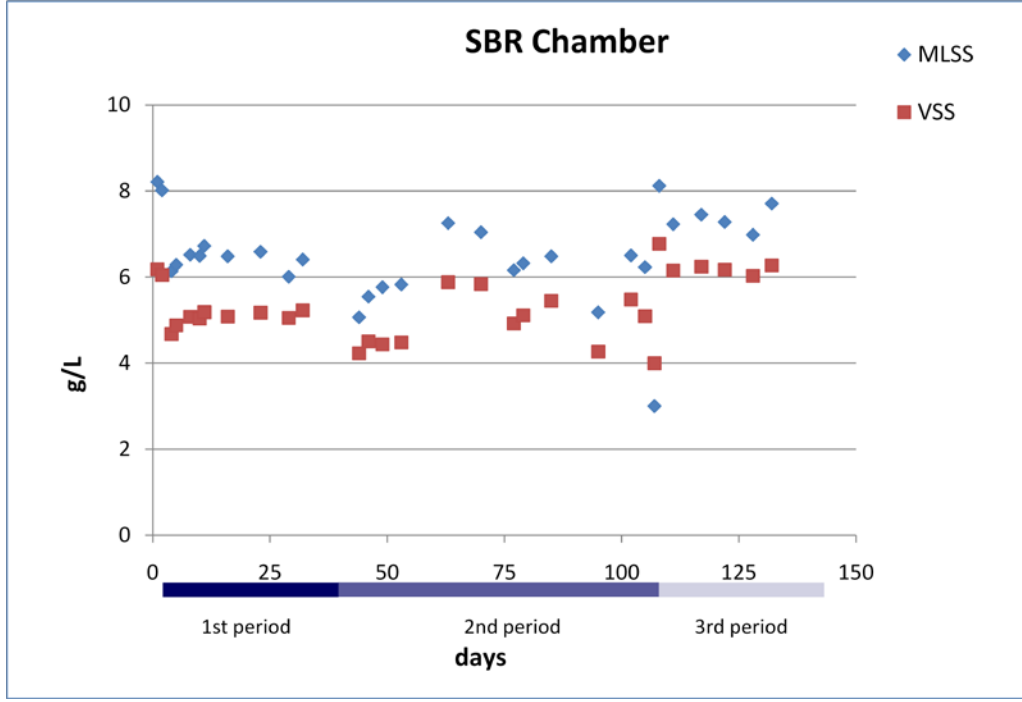
Çalışmada kullanılan membran biyoreaktör laboratuvar atıksu arıtma tesisi bir tür ardışık kesikli reaktörün membran filtrasyonu (AKR+membran) ile birleştirilmesinden meydana gelmektedir. AKR+membran tesisi işletmeye alınmadan önce pompaları kontrol eden zamanlayıcılar ayarlanmıştır. Daha sonra sistem temiz su ile bir hafta çalıştırılarak kontrol edilmiştir. Bir haftanın sonunda sistemde herhangi bir problem çıkmadığı gözlemlenmiş ve bunun sonucunda Santiago de Compostela şehrinde bulunan *Calo e o Milladoiro*, arıtma tesisinden 100 L aktif çamur getirilerek sistem devreye alınmıştır. Sistemin MLSS konsantrasyonu 8-8,5 g/L' ye ayarlanmış ve sistem yaklaşık olarak 140 gün boyunca yapay atıksu beslenerek çalıştırılmıştır. Toplam 140 günlük çalışma süresi 3 zaman aralığına ayrılmıştır. Birinci zaman aralığı yaklaşık 32 gün sürmüş ve sadece genel kirleticilerin arıtımı incelenmiştir. 32 Gün sonra ikinci zaman aralığı başlatılmış ve bu günden çalışmanın son gününe kadar sisteme belirlenen konsantrasyonlarda sürekli hazırlanmış sentetik atıksuyla birlikte hormon bozucu maddeler beslenmiştir. Çalışmanın son zaman aralığının başladığı 108. günde havalandırma tankına 1 g/L aktif karbon eklenerek aktif karbonun bu maddelerin arıtımı üzereni etkisi araştırılmıştır. Çalışma sırasında sistemden çamur atılmadığı için çamur yaşı sistemin işletme zamanı olarak (140 gün) belirlenmiştir

Genel kirlilik Parametrelerinin Arıtımının İncelenmesi

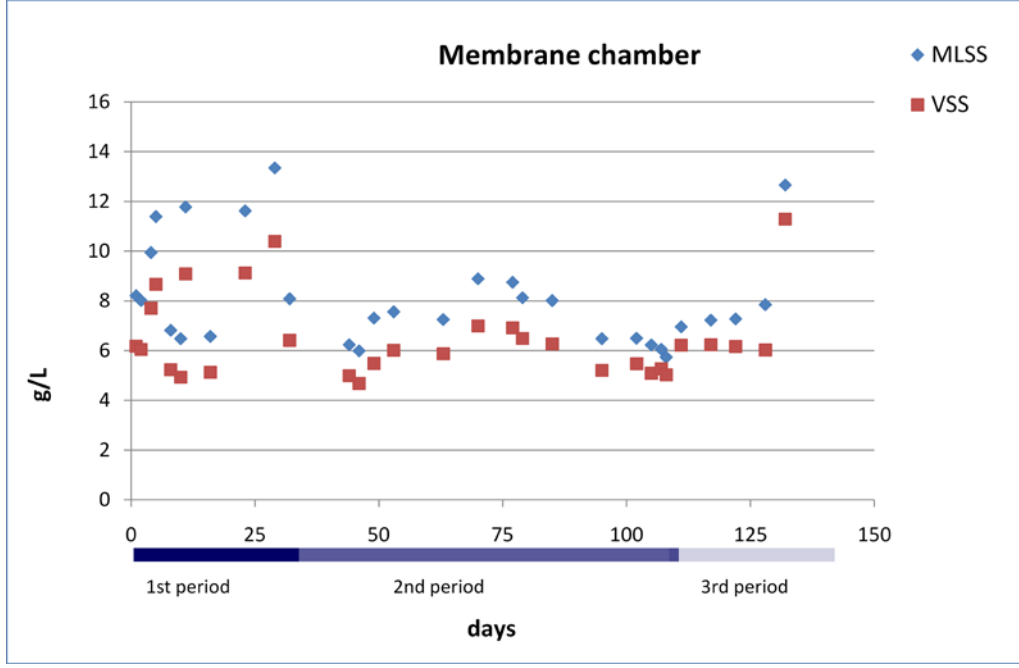
Çalışma sırasında MLSS, MLVSS, O₂, sıcaklık ve pH parametreleri AKR tankı ve membran tankında olmak üzere haftada ortalama iki kez ölçülmüştür. Ayrıca sentetik

atıksu da, AKR tankından alınan filtratta ve membran çıkışında $KOİ$, NH_4^+-N , $NO_2^- -N$, $NO_3^- -N$ ve $PO_4^{2-} -P$ ölçülmüştür.

AKR ve membran tanklarında ölçülen MLSS ve MLVSS konsantrasyonları Şekil 3.41 ve Şekil 3.42 de gösterilmiştir.



Şekil 3.41. AKR tankında MLSS ve MLVSS konsantrasyonları



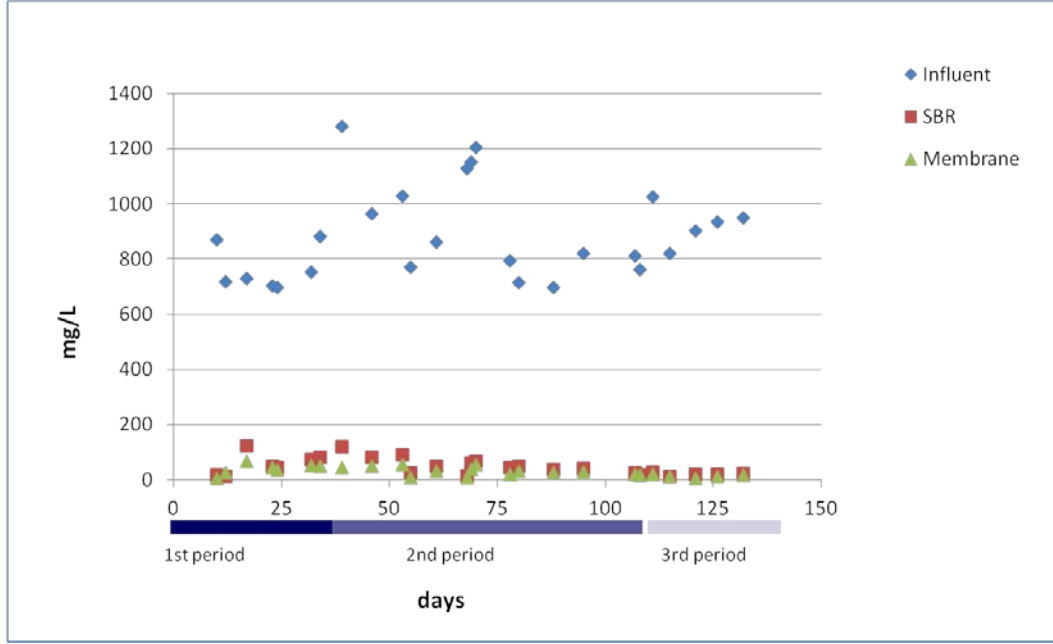
Şekil 3.42. Membran tankında MLSS ve MLVSS konsantrasyonları

Şekil 3.41’ de görüldüğü gibi çalışmanın yapıldığı süre içerisinde VSS de bir artış görülmemiştir. Sisteme aktif karbonun eklendiği 108. Günden sonra aktif karbondan dolayı 1 g/L civarında bir artış görülmüştür.

Şekil 3.42’ de membran tankındaki MLSS ve VSS değişimi görülmektedir. Membran tankındaki MLSS konsantrasyonu 6 dan 13 mg/L ye kadar değişmektedir. Bu değişimin sebebi AKR tankında arıtılmış suyun membran tankına gelmesi ve membran tankında sürekli vakum ile süzme yapılmasıdır. AKR tankında biyolojik olarak arıtılan su membran tankına aktarıldığı zaman membran tankındaki çamur konsantrasyonu 6 g/L seviyesinde olmaktadır. Arıtım döngüsünün sonuna doğru bu konsantrasyon 13 g/L ye kadar çıkmaktadır.

Çalışma sırasında sıcaklık, oksijen ve pH her iki tankta da ölçülmüştür. Arıtma sistemi bina içerisinde bulunduğundan dolayı sıcaklıkta bir değişim olmamakta her iki tankta da sıcaklık 19-20 °C civarında sabit kalmaktadır. pH AKR tankında 8,3 ile 8,7 arasında değişmektedir. Membran tankında bu değer 8,6 civarındadır. Oksijen konsantrasyonu membran tankında 7 g/L olarak ölçülmektedir. AKR tankında ise bu değer anoksik fazda 1 g/L’ye düşmekte havalandırma fazında ise ortalama 2 g/L’ dir.

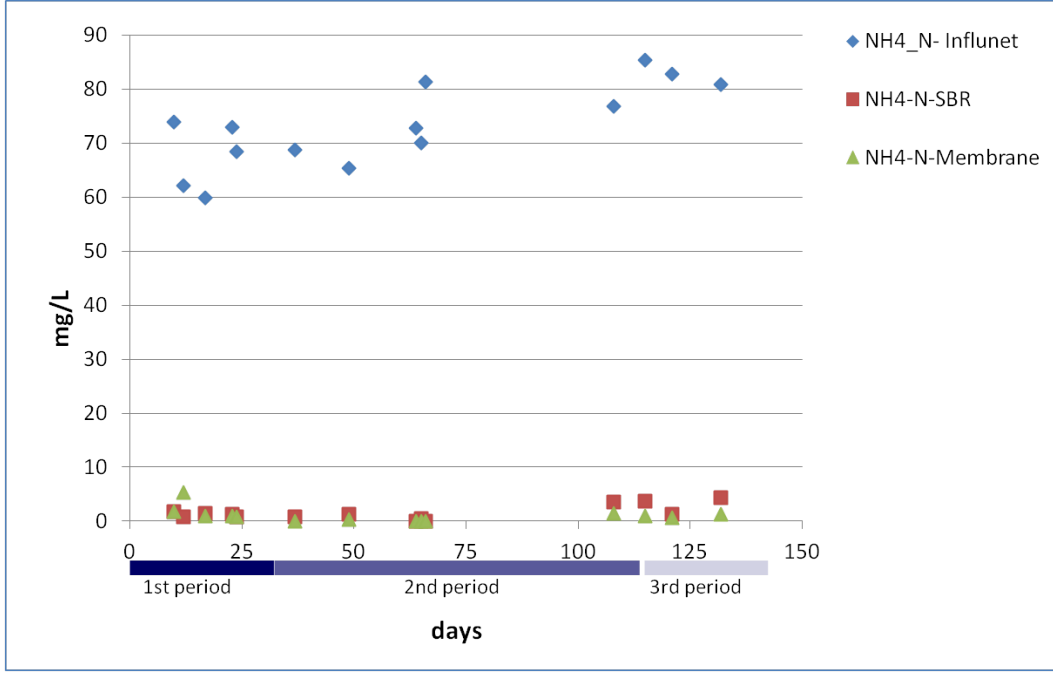
KOİ parametresinin çalışma süresince değişimi Şekil 3.43' de özöetlenmiştir.



Şekil 3.43. Giriş, süzüntü suyu ve membran çıkışında KOİ konsantrasyonları

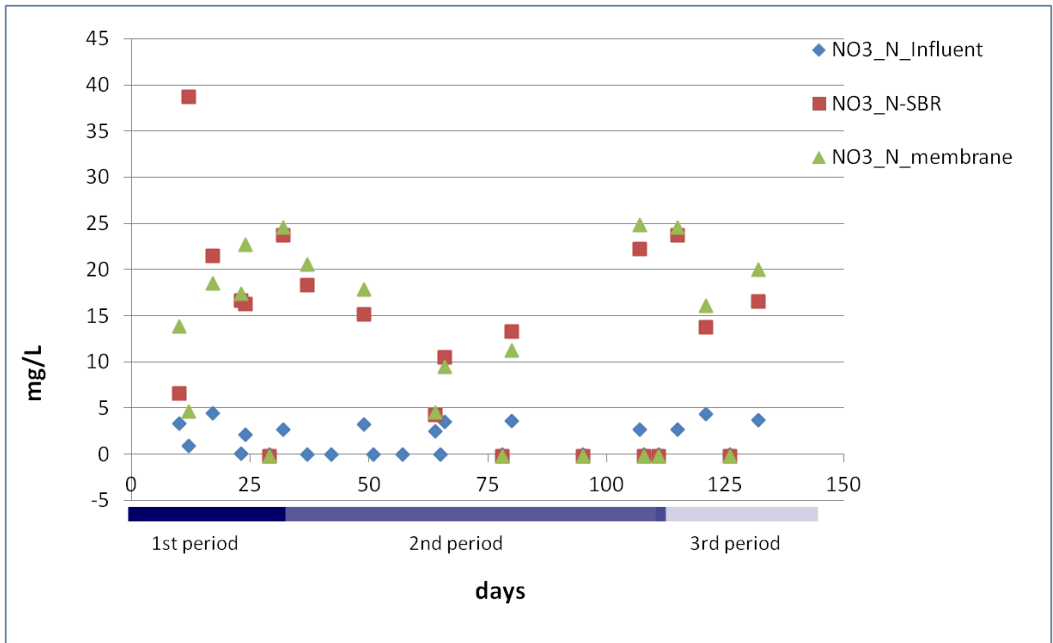
Şekil 3'de görüldüğü gibi giriş suyundaki KOİ konsantrasyonu 700 mg/L seviyesindedir. AKR tankında %90'ın üzerinde arıtım olmakta, membran filtrayonundan sonra ortalama %3 civarında ek bir arıtma olmaktadır. Sisteme seçilen EBM maddelerinin eklenmesi sırasında bu maddeler etano laseton ve etanol içerisinde çözüldükleri için 100 mg/L civarında KOİ artışı gözlemlenmiştir. 108. Günde sisteme aktif karbon eklendikten sonra arıtma verimi %98' in üzerine çıkmıştır.

Çalışma sırasında girişte $\text{NH}_4^+\text{-N}$ konsantrasyonu değişimi Şekil 3.44' de verilmektedir.



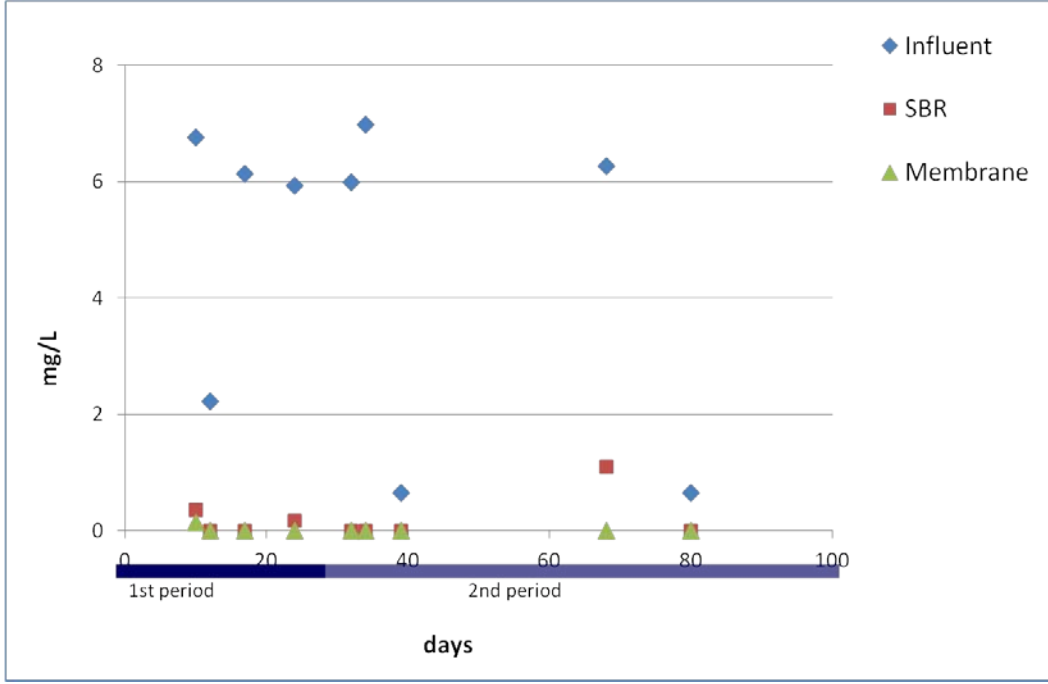
Şekil 3.44. Giriş, süzüntü suyu ve membran çıkışında $\text{NH}_4\text{-N}$ miktarları

Sistemdeki $\text{NO}_2\text{-N}$ konsantrasyonu bütün numunelerde 0,2 mg/L den düşük olduğu için ölçülememiştir. Sistemde $\text{NO}_3\text{-N}$ konsantrasyonu değişimi Şekil 3.45’ de verilmektedir. Sistemin zaman zaman iyi N arımadığı görülmektedir.



Şekil 3.45. Giriş, süzüntü suyu ve membran çıkışında $\text{NO}_3\text{-N}$ miktarları

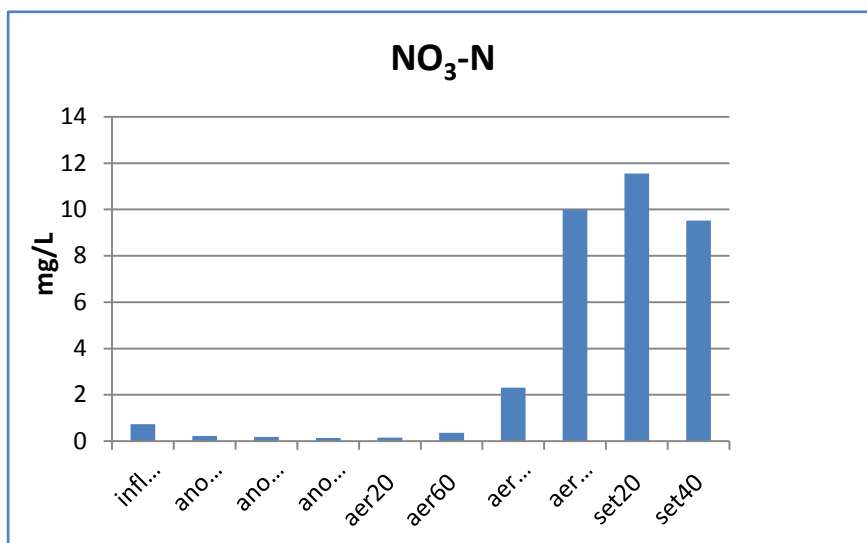
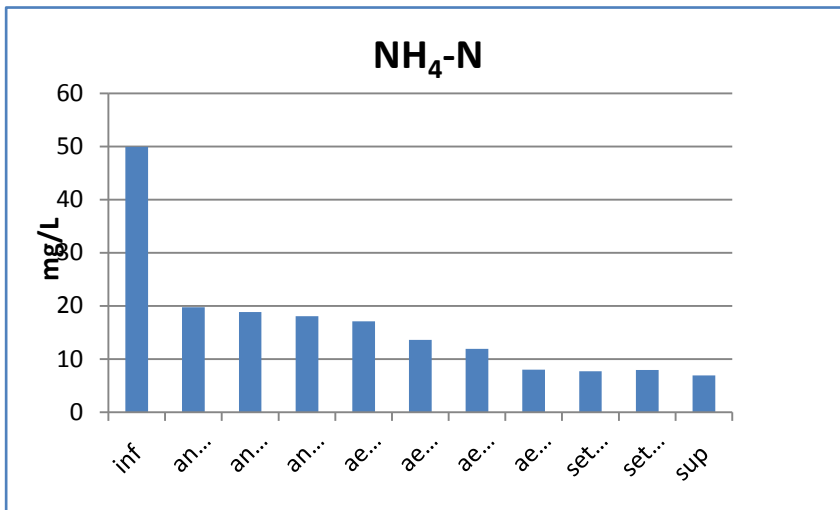
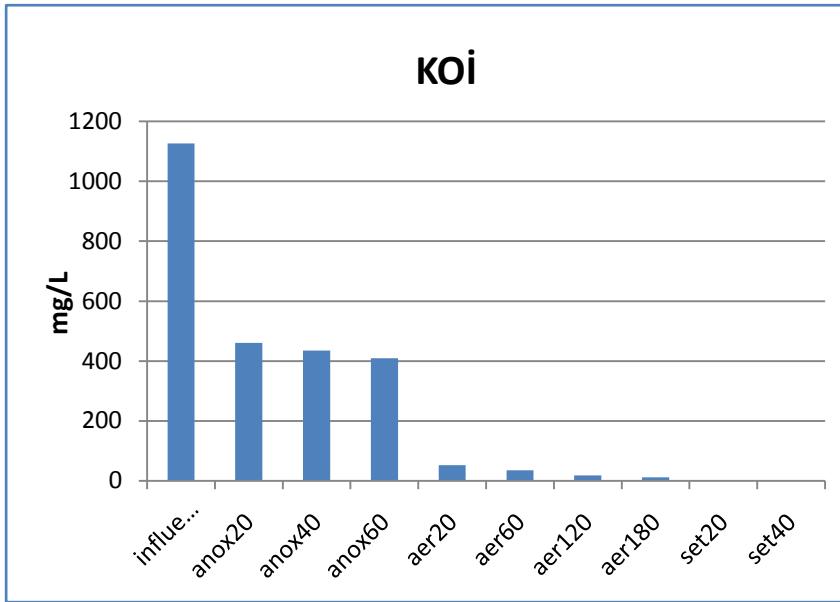
Çalışma sırasında elde edilen $PO_4^{2-}P$ ölçüm sonuçları Şekil 3.46'da verilmektedir. Bu şekilden de anlaşılacağı gibi sistem etkin olarak P arıtmaktadır.



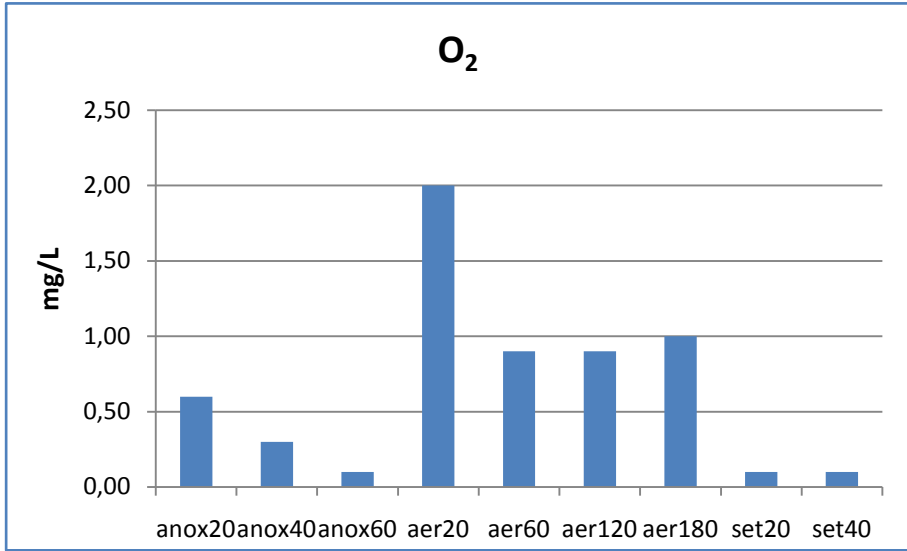
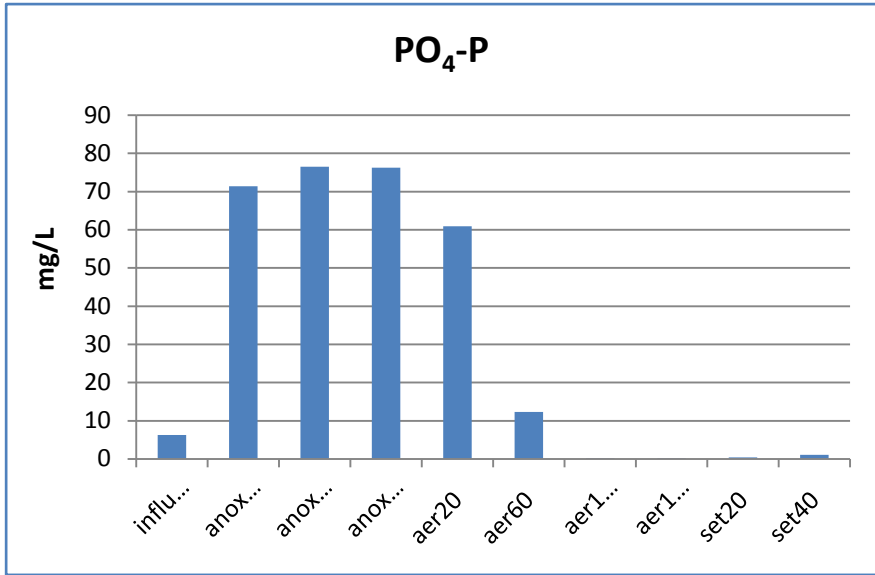
Şekil 3.46. Giriş, süzüntü suyu ve membran çıkışında $PO_4^{2-}P$ ölçümleri

Genel Kirlilik Parametrelerinin AKR Tankında Arıtılma Profili

AKR tankının arıtım profilini çıkarmak için tanktan değişik zamanlarda numuneler alınarak incelenmiştir. Arıtmanın ilk kısmını oluşturan beslemeden sonra anoksik fazdan 3 numune, aerobik fazdan 4 numune ve çökme fazından iki numune alınmıştır. AKRDe elde edilen arıtım profilleri Şekil 3.47-3.48'de verilmektedir



Şekil 3.47. AKR arıtım profili

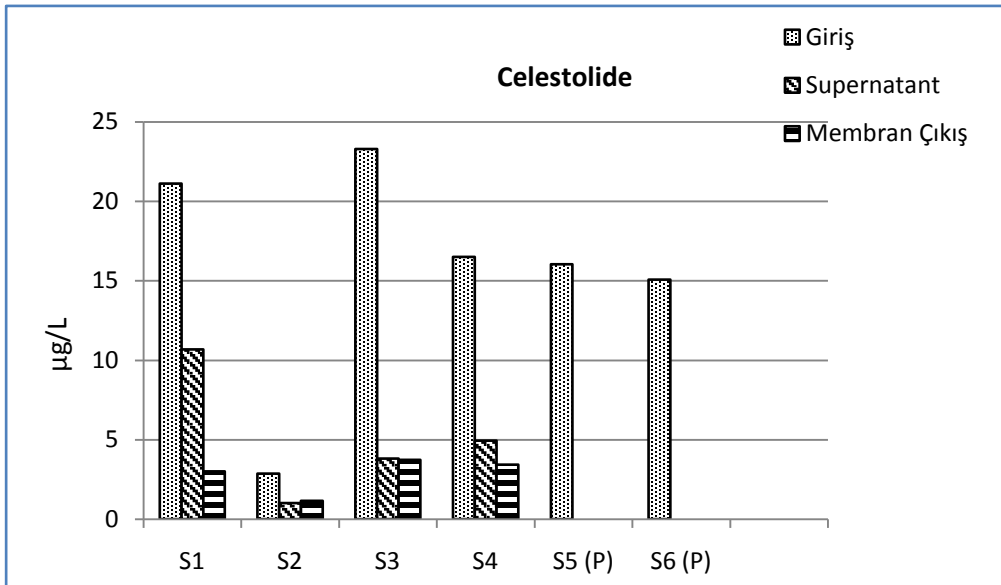


Şekil 3.48. AKR PO₄-P ve O₂ profili

SEÇİLEN EBM'LERİN AKR+MEMBRAN ATIRMA TESİSİNDE ARITIMI

Arıtma sisteminin çalıştırıldığı ilk zaman aralığından sonra sentetik atıksu içerisine daha önceden belirlenen EBM maddeleri çalışmanın bittiği 140. Güne kadar sürekli eklenmiştir. İlk bölümü izleyen ikinci bölümde sadece belirlenen maddeler ilave edilmiş son bölümde ise arıtma veriminin artırılması için sistem içerisine toz aktif karbon eklenmiştir. Sistemdeki arıtma verimini incelemek için giriş, AKR süzöntü suyu ve membran çıkışından sıvı örnekler; AKR tankı, membran tankı, geri dönüş hattı ve eğer oluşmuş ise membran yüzeyinden çamur numuneleri alınmıştır. Ayrıca çamurdaki arka plan konsantrasyonu belirlemek için arıtma tesisinden transver edilen çamurda EBM konsantrasyonlarına bakılmıştır.

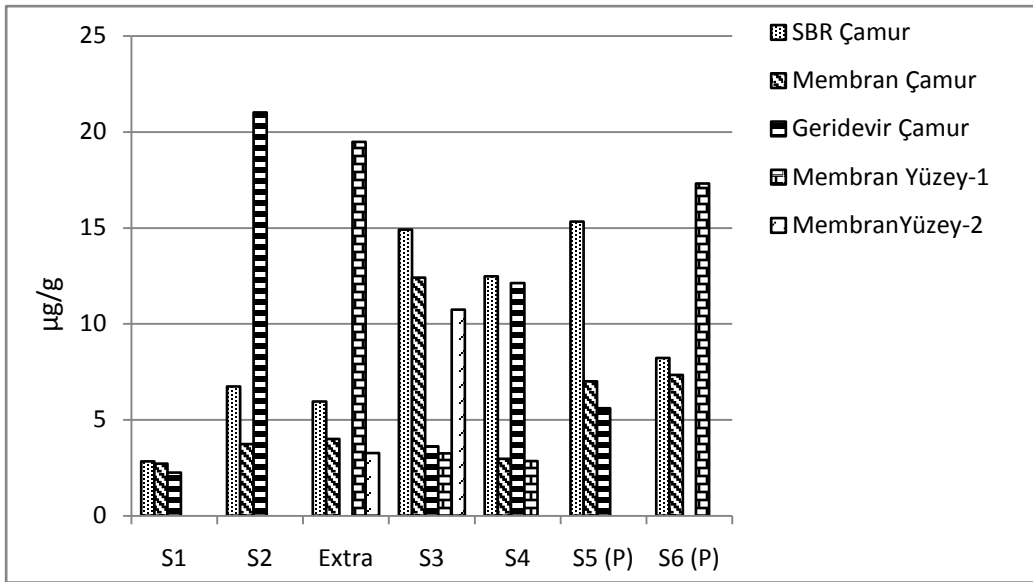
AKR+membran sisteminin arıtma veriminin incelendiği maddelerin analizini yapmak için GC/MS veya LC/MS cihazları kullanılmaktadır. Arıtma verimi incelenen ilk madde bir kişisel bakım ürünü olan celestolide (CEL)' dir. CEL' in analizi için GC/MS cihazı kullanılmaktadır. Giriş, AKR süzöntü suyu ve membran çıkışına ait analiz sonuçları Şekil 349' da verilmektedir.



Şekil 3.49. Giriş, süzöntü suyu ve membran çıkışında CEL konsantrasyonları

Şekil 3.49’da görüleceği üzere giriş suyundaki CEL konsantrasyonu ikinci numune hariç 11 ile 23 µg/L arasında değişmekteydi. İlk dört numune sırasında arıtma tesisine aktif karbon eklenmemiş olup son iki analiz aktif karbon eklendikten sonra yapılmıştır. Aktif karbondan önce sadece AKR tankında %50 arıtım gözlemlenmiş buna ek olarak %30 arıtım membran sonrasında görülmüştür. Sisteme aktif karbon eklendikten sonra sistem çıkışında CEL konsantrasyonu ölçülebilen değerlerin altında çıkmıştır.

Arıtma sırasında arıtılması istenilen mikrokirleticilerin akibetini belirleyebilmek için sistem içerisinde değişik noktalardan aktif çamur örnekleri alınmış ve analizleri yapılmıştır. Sisteme maddeler katılmadan önce aşılana çamur içerisindeki konsantrasyon ölçülmüş ve çamurdaki konsantrasyonu 0,597 µg/g olarak ölçülmüştür. Değişik çamur numuneleri içerisindeki CEL konsantrasyonları Şekil 3.50’ de verilmiştir.

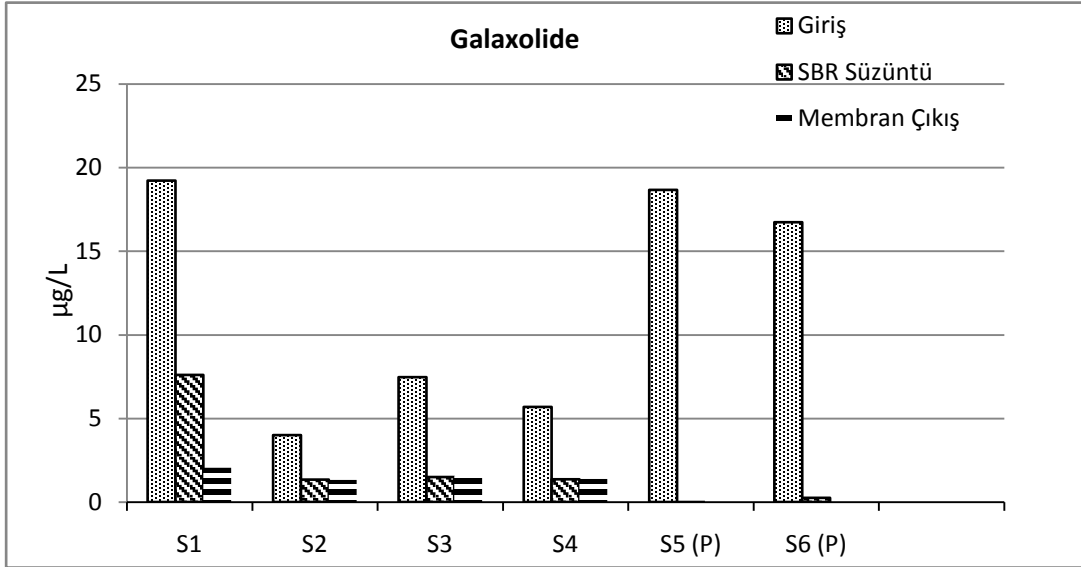


Şekil 3.50. Çamur numunelerinde CEL konsantrasyonları

Yukarıdaki şekilde görüldüğü gibi çamur numunelerindeki CEL konsantrasyonu giriş suyuna eklendikten sonra hızlı bir şekilde birikerek artmaya başlamıştır. Bazen membran yüzeyinde çamur keki oluştuğu için membran yüzeyinden de numune alınarak CEL konsantrasyonuna bakılmıştır. Arıtma sisteminde iki ayrı membran plaka bulunduğu için bazen her ikisinden bazen sadece birinden numune alınmıştır. Yukarıdaki şekilde de açıkça görüldüğü gibi AKR tankındaki CEL konsantrasyonu membran tankından daha yüksek kalmaktadır. Bu durum membran yüzeyinde biriken çamur kekinin koparak tankın altına çökmesi ve daha sonra bunu geri devir hattı ile

AKR tankına gönredilmesi ile açıklanabilir. Geri dönüş hattındaki yüksek konsantrasyon da aynı şekilde açıklanabilir. Yapılan analizlere ek olarak sistemin çalışmadığı ekstra bir durumda çamur numunesi alınmış ve bu numunede de AKR tankında bulunan aktif çamur içerisindeki CEL konsantrasyonu membran tankındakinden yüksek çıkmıştır. Sisteme aktif karbon katıldıktan sonra aktif karbon bütün CEL konsantrasyonunu absorbe ettiği için çamurdaki CEL konsantrasyonu artmıştır.

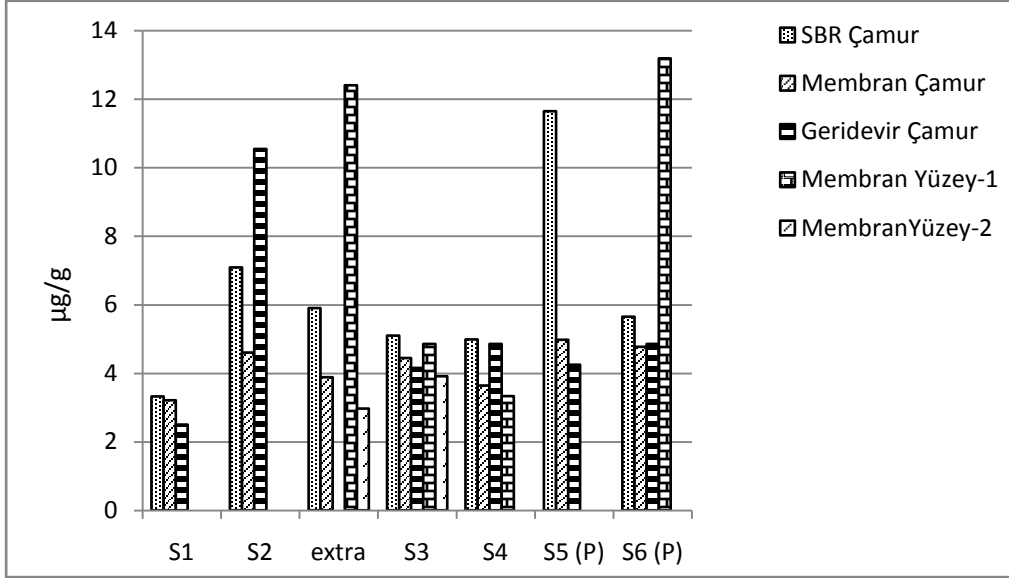
Çalışma sırasında incelenen başka bir kişisel bakım ürünü galaxolide (GLX) dir. CEL' de olduğu gibi GLX de GC/MS ile analiz edilmektedir. GLX in değişik numunelerdeki ölçülen konsantrasyonları Şekil 3.51'de verilmiştir.



Şekil 3.51. Giriş, süzöntü suyu ve membran çıkışında GLX konsantrasyonları

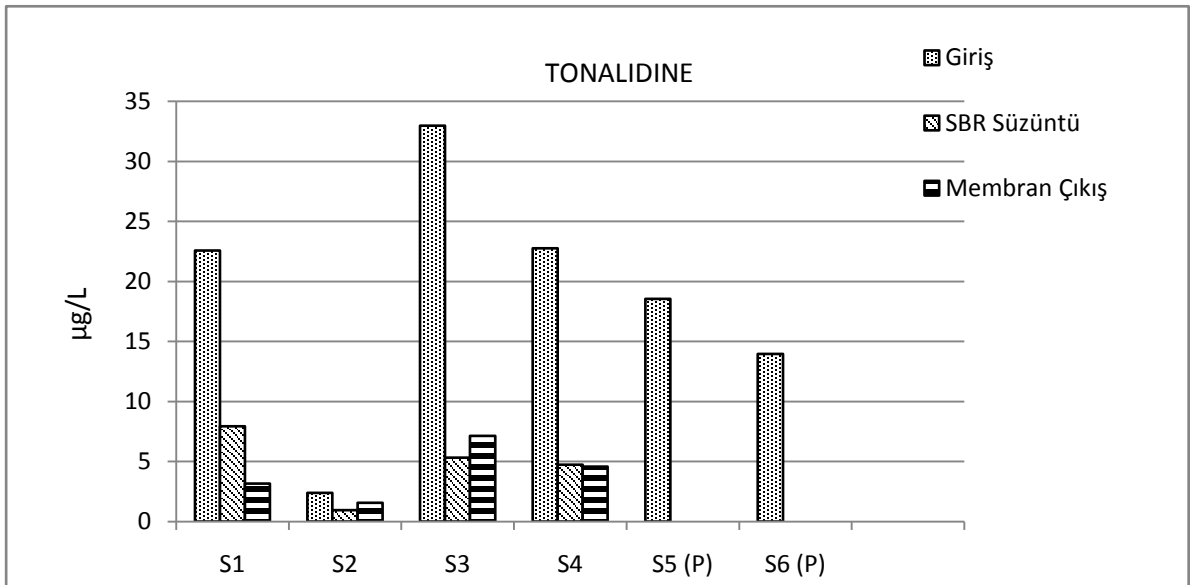
Şekil 3.51' den anlaşılacağı gibi GLX maddesi dozlanmaya başlandığı ilk S1 örneğinde membran çıkışında AKR tankına göre daha düşük görülmektedir. Daha sonra ise iki örnek arasındaki fark ortadan kalkmaktadır. Bu davranış S1 örneğinde membranın da ilave olarak GLX maddesini adsorplayarak uzaklaştırdığını düşündürmektedir. Daha sonra membran yüzeyi doyunluğa erişmiş ve bu etki ortadan kalkmıştır. Aktif karbon ise bu maddenin tamamen uzaklaştırılmasını sağlamıştır (S5, S6).

Çamur numunelerindeki GLX konsantrasyonu çalışma sırasında ölçülmüştür. Atıksuya GLX eklenmeden önce transfer edilen çamurdaki konsantrasyonu 0,837 µg/g olarak ölçülmüştür. Giriş suyuna GLX eklendikten sonra çamur numunelerindeki konsantrasyonları artmış olup sonuçlar Şekil 3.52’deki grafikte verilmektedir.



Şekil 3.52. Çamur numunelerinde GLX konsantrasyonları

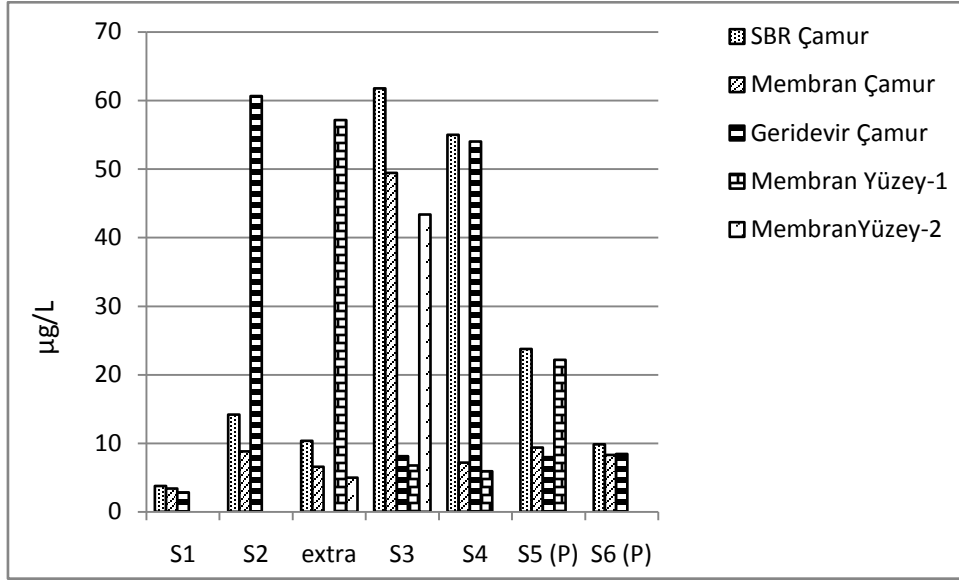
Aritma verimi incelenen son kişisel bakım ürünü tonalide (TON)’dur. TON’ a ait konsantrasyonlar Şekil 3.53’ de verilmektedir. Burada da GLX’e benzer bir davranış söz



Şekil 3.53. Giriş, süzütü suyu ve membran çıkışında TON konsantrasyonları

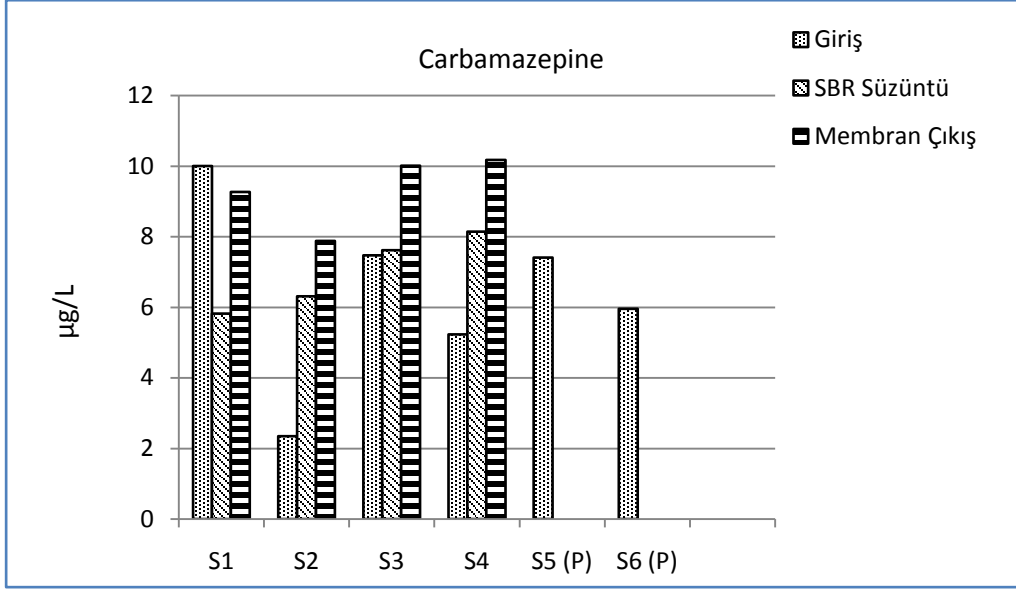
Konusudur. S1’de AKR süzüntü suyu membran çıkışı arasında fark varken daha sonra membran yüzeyinin doyuluğa ulaşmasıyla birlikte fark ortadan kalkmıştır. Aktif karbonlu örneklerde arıtımın % 100 civarında olduğu görülmektedir. Çamur numulerlerinde ölçülen değerler Şekil-3.54’ de verilmiştir. Çamurlarda ölçülen başlangıçtaki düşük madde konsantrasyonları dozlamamanın yeni başlaması ile ilgilidir. Sistemden çamur atılmadığı için çamur değerleri giderek artmaktadır.

Ancak Şekil 3.54’de aktif karbon deneylerinde gözlenen husus (SP5 SP6) Şekil 3.52 de gösterilen aktif karbonlu çamurda gözlenen GLX birikiminden oldukça farklıdır. Şekil 3.52’de çamurda GLX birikiminin aktif karbonla birlikte de arttığını göstermektedir. Oysa Şekil 3.54’de tam tersi olmaktadır. Bu şekilde aktif karbon kullanılan SP5 ve SP6 örneklerinde çamurda TON maddesinin giderek azaldığı anlaşılmaktadır. Görünen odur ki bakteriler aktif karbondaki tutulan maddeyi burada tüketmekte ve karbonu rejene etmektedir.



Şekil 3.54. Çamur numunelerinde TON konsantrasyonları

Anti-epileptik olarak kullanılan carbamazepine (CBZ)’ nin AKR+ membran sisteminde arıtımı incelenmiş ve sonuçlar Şekil 3.55’ de verilmiştir.

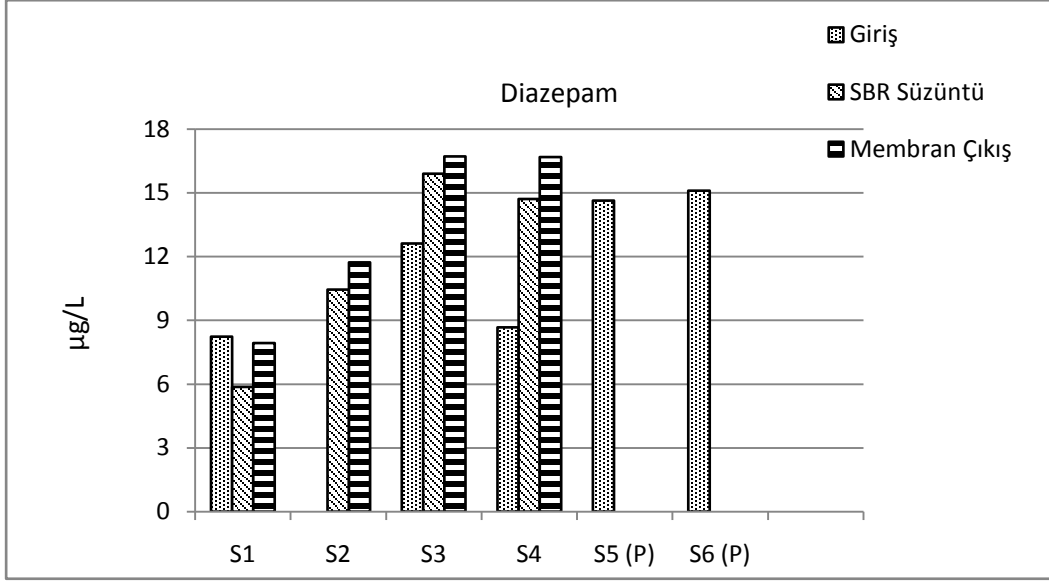


Şekil 3.55. Giriş, süzöntü suyu ve membran çıkışında CBZ konsantrasyonları

Şekil 3.55’den görüldüğü gibi bazen çıkış suyundaki CBZ konsantrasyonları giriş suyundaki konsantrasyonlardan fazla çıkmaktadır. Bu durum giriş suyunu analiz ederken analiz hatası olarak açıklanabilir. Buna ek olarak çamur numunelerinden hiç birikme olmamaktadır. Sistemdeki CBZ’yi arıtmak için sisteme aktif karbon eklenmiştir ve çıkış suyunda CBZ’ye rastlanmamıştır.

Aktif çamur eklenmeden önce ve sonra çamur numunelerinde CBZ ölçülebilen değerlerin altında olduğu için grafik çizilmemiştir.

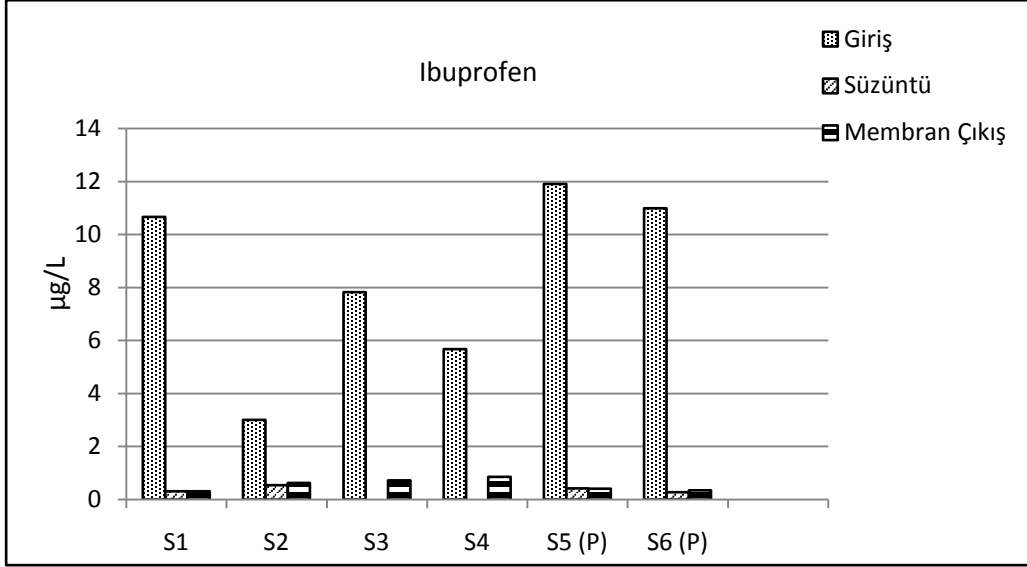
Çalışma sırasında incelenen diğer bir madde de sakinleştirici olarak kullanılan diezepam (DZP)’dir. CBZ gibi DZP’de kullanılan arıtma sisteminde arıtılmamış olup bazı giriş numunelerinde analitik hatalardan dolayı çıkış numunesinin üzerinde çıkmıştır. Sisteme aktif karbon eklendikten sonra DZP’ nin tamamı arıtılarak çıkış sularındaki konsantrasyon ölçülebilir değerlerin altında kaldığı Şekil 3.56’den anlaşılmaktadır.



Şekil 3.56. Giriş, süzöntü suyu ve membran çıkışında DZP konsantrasyonları

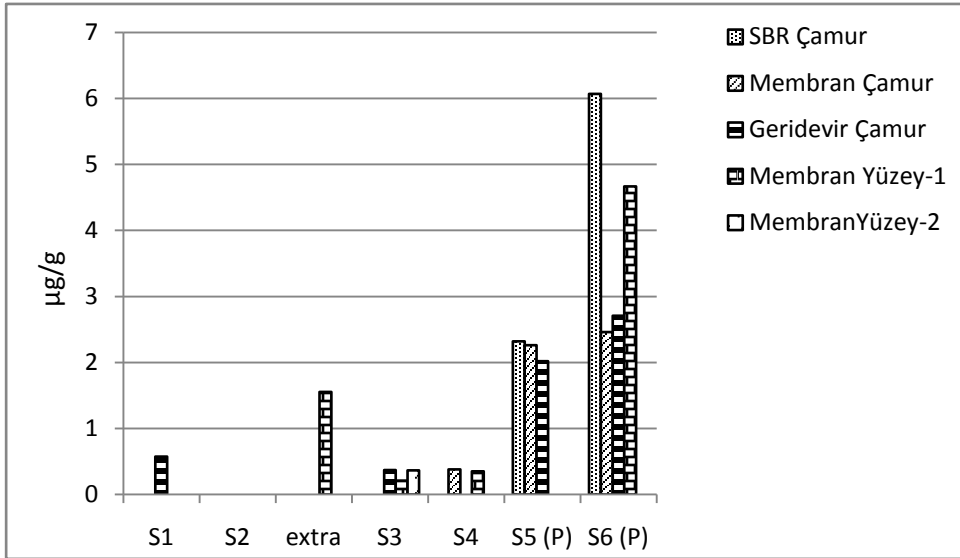
DZP'nin çamur numunelerindeki konsantrasyonunu ve birikmesini incelemek için sıvı numuneler alınırken değişik noktalardaki çamurdan numunler alınmıştır. Sisteme transfer edilen aktif çamurda DZP ölçülemediği gibi sistemem DZP eklenmeye başlandıktan sonra alınan çamur numunelerinde de DZP ölçülemediği. Sisteme aktif karbon eklendikten sonraki bir numunede membran yüzeyindeki çamur içerisinde 14, 84 µg/g olarak ölçülmüştür

Çalışma sırasında iltihap sökücü (anti- enflamatuvar) olarak kullanılan ibuprofen (IBP), naproxen (NPX) ve diclofenac (DCF) maddelerinin de AKR+ membran sistemi ile arıtmaları araştırılmıştır. İncelenen ilk iltihap sökücü IBP olup giriş, süzöntü ve membran çıkış sularındaki konsantrasyonları Şekil 3.57'de verilmiştir.



Şekil 3.57. Giriş, süzüntü suyu ve membran çıkışında IBP konsantrasyonları

AKR süzüntü suyunda ve membran çıkış suyunda çok fazla bir fark olmayıp arıtım verimi % 80-90 arasındadır. Sisteme aktif karbon eklendikten sonra arıtma verimi % 99'un üzerine çıkmıştır. Sistemden ıvı numuneler alınırken çamur numuneleri de alınmış ve sonuçlar Şekil 3.58' de verilmiştir.

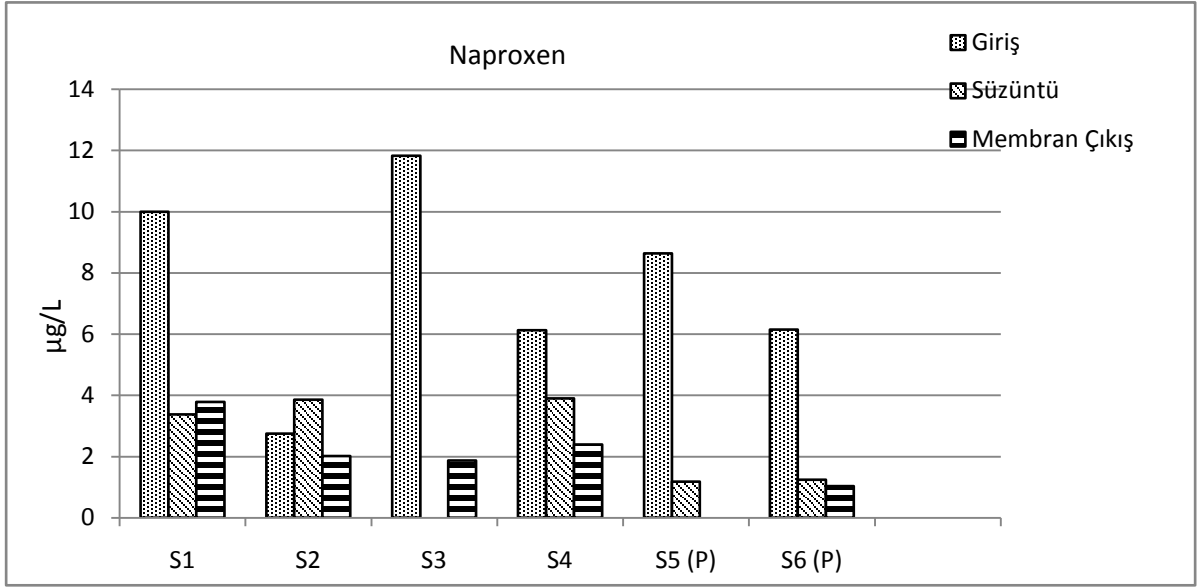


Şekil 3.58. Çamur numunelerinde IBP konsantrasyonları

Şekil 3.58'den anlaşılacağı üzere IBP maddesi çamurda birikmemektedir. Ancak aktif karbon ilave edilen örneklerin çamurlarında maddenin konsantre olduğu gözlenmiştir. Anlaşılan odur ki eklenen aktif karbon öncelikle maddeyi sudan adsorbe ederek

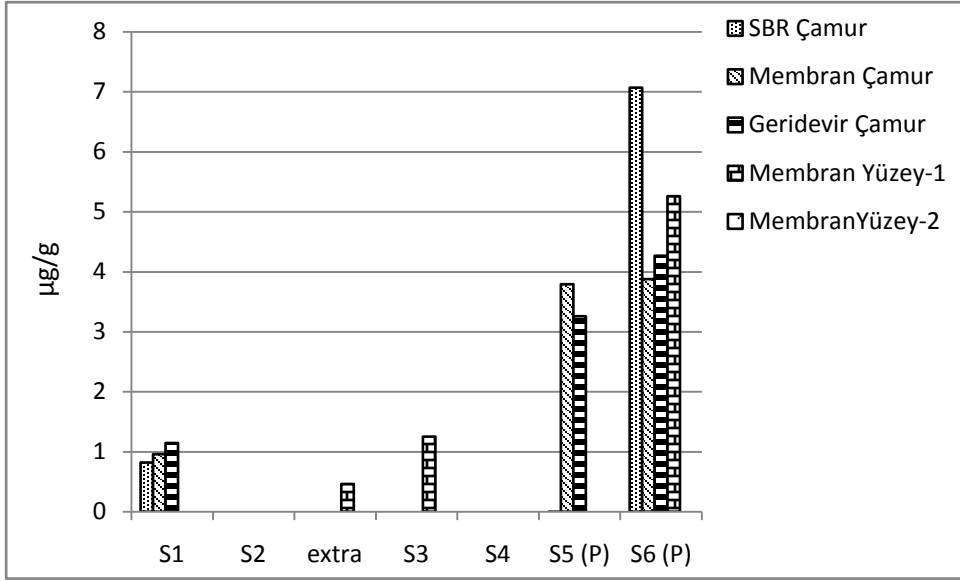
ortamdan uzaklaştırmakta ve madde bakteriler tarafından parçalanmamaktadır. Bu nedenle aktif karbon uygulamasının yararlılığı tartışmalı hale gelmektedir.

Arıtımı incelenen diğer iltihap sökücü NPX olup araştırmadan çıkan sonuçlar Şekil 3.59’ da verilmiştir.



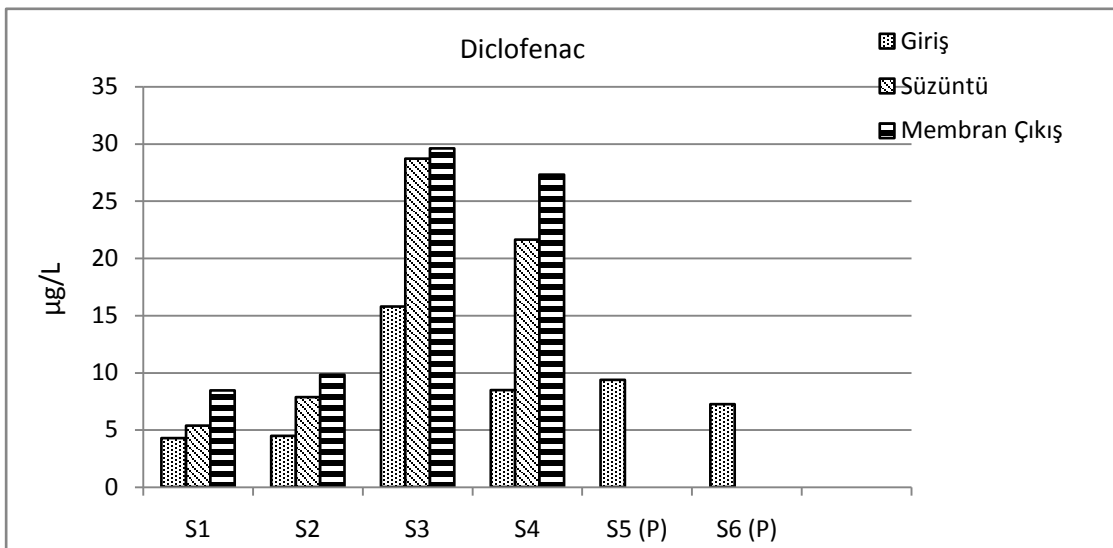
Şekil 3.59. Giriş, süzüntü suyu ve membran çıkışında NPX konsantrasyonları

Giriş atıksudaki numunelerde NPX konsantrasyonu. İkinci giriş suyundaki numunede sorun olduğu için diğer bütün maddelerde düşük ölçülen konsantrasyon NPX’ de de gözlemlenmiştir. Arıtma sisteminde arıtılan NPX miktarı %60 -80 arasında değişmektedir. Sisteme aktif karbon eklendikten sonra bu değer %85’ in üzerine çıkmıştır. Diğer incelenen maddelerin aksine aktif karbon bütün NPX’i absorbe edememiştir. Sıvı örneklerle ek olarak NPX çamur numunelerinde de incelenmişve sonuçlar Şekil 3.60’da verilmiştir.



Atıksu atırma tesisinden transfer edilerek aşılama yapılan aktif çamur içerisindeki NPX konsantrasyonu 0,824 µg/g olarak ölçülmüştür. Giriş suyuna NPX eklendikten sonraki çamur numunelerinde bir artış gözlemlenmemiştir. Arıtımın ağırlıklı biyolojik parçalanma yolu ile olduğu anlaşılmaktadır. Diğer taraftan NPX ‘de olduğu gibi aktif karbon uygulanmış örneklerin çamurlarında maddenin biriktiği gözlenmiştir. Aynı şekilde aktif karbon uygulamasının sağladığı fayda tartışmalı hale gelmektedir.

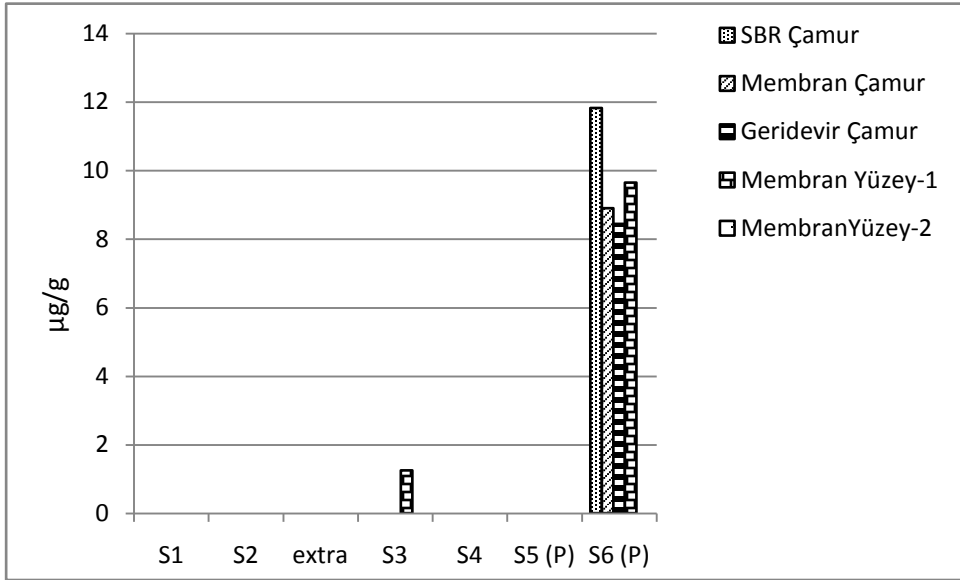
Araştırmada kullanılan son iltihap sökücü madde Diclofenac (DCF)’ dir. Sistem girişinde, süzüntü suyunda ve membran çıkışındaki DCF konsantrasyonları Şekil 3.61’ de verilmiştir.



Şekil 3.61. Giriş, süzüntü suyu ve membran çıkışında DCF konsantrasyonları

Bu şekilden görüldüğü gibi giriş suyundaki DCF konsantrasyonları analizsel hatadan dolayı çıkış sularından daha az olmaktadır. Sisteme aktif karbon eklendikten sonra sistemdeki bütün DCF, aktif karbon ile absoblanmış ve çıkış suyunda gözlemlenmemiştir.

DCF aynı zamanda çamur numunelerinde de incelenmiş ve incelemelerden elde edilen

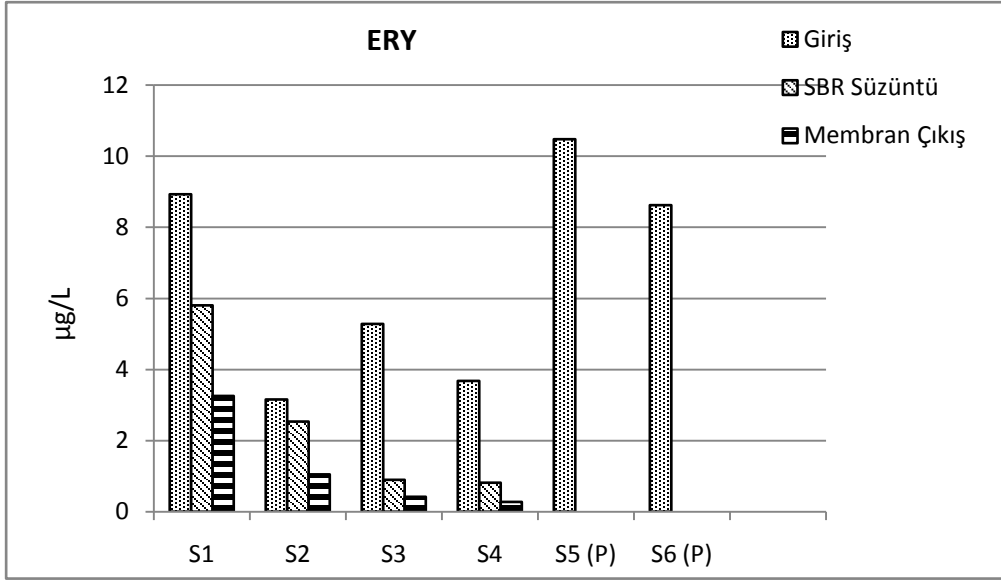


Şekil 3.62. Çamur numunelerinde DCF konsantrasyonları

sonuçlar Şekil 3.62’de verilmiştir. Bu şekilden anlaşılacağı gibi DCF maddesi artırılmadan çıkmakta, aktif karbon uygulaması sırasında ise tamamıyla çamurda birikime neden olmaktadır.

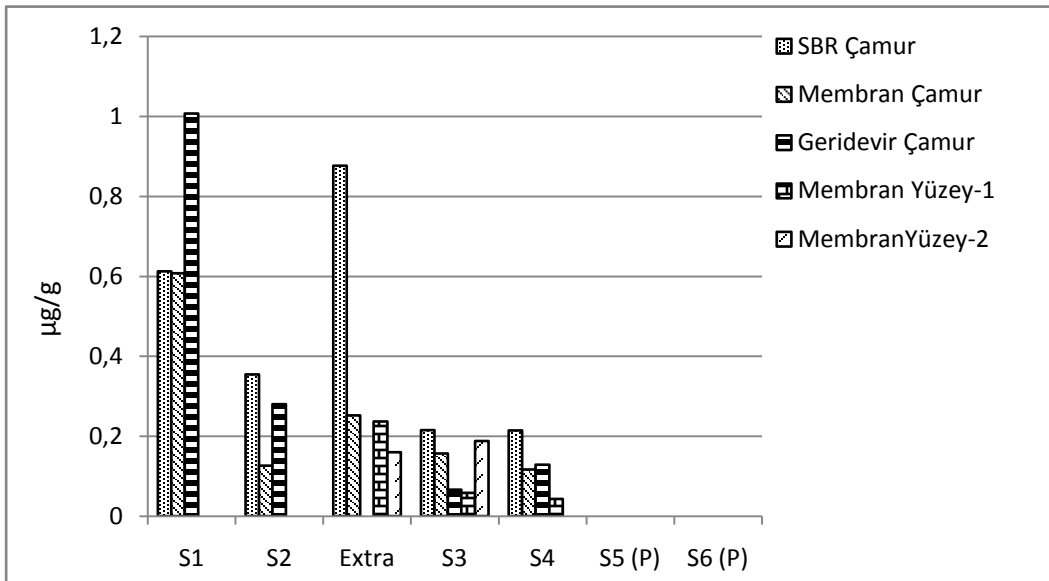
Giriş suyuna DCF eklenmeden önce aşılana çamurdan analiz yapılmış ve analiz sonucunda DCF gözlemlenmemiştir. Daha sonraki numunelerde yine DCF ölçülebilen değerlerin altında çıkmıştır. Sisteme aktif karbon eklendikten sonra alınan bütün numunelerde DCF 8 µg/g’ ın üzerinde bulunmuştur.

Yukarıdaki maddelere ek olarak 4 adet antibiyotiğin de AKR+membran tesisinde artırılabilirliği incelenmiştir. Belirlenen antibiyotiklerin analizleri LC/MS’ ile yapılmıştır. Çalışma sırasında incelenen ilk antibiyotik Erythromycin (ERY)’ dir. ERY’ ye ait giriş, süzüntü ve membran çıkış suyu değerleri Şekil 3.63’de verilmiştir.



Şekil 3.63. Giriş, süzöntü suyu ve membran çıkışında ERY konsantrasyonları

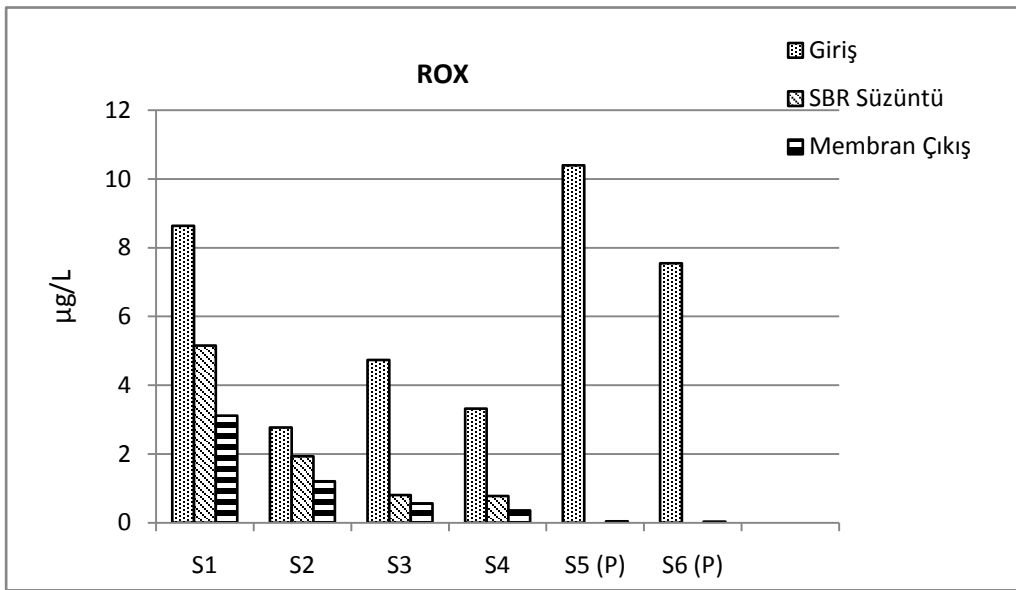
Bu şekilden görüldüğü gibi ERY önemli ölçüde (%63 - %92) sistem tarafından arıtılabilmektedir. Tüm örneklerde AKR süzöntü suyu ile membran çıkışı arasında gözlenen fark membranın arıtıma ilave etkisi olduğunu göstermektedir. Şekil 3.64'de gösterilen çamur değerleri de bu görüşü destekler mahiyettedir. Şekil 3.64'den arıtımın ağırlıklı çamura sorpsiyon şeklinde olduğunu göstermektedir. Sisteme aktif karbon eklendikten sonra çıkış suyunda ERY konsantrasyonu ölçülebilir değerlerin altında olmuştur.



Şekil 3.64. Çamur numunelerinde ERY konsantrasyonları

Arıtma tesisinden transfer edilen çamurdaki ERY konsantrasyonu 0,256 µg/g olarak ölçülmüştür. Hazırlanan giriş suyuna ERY eklendikten sonra çamur numunelerindeki ERY konsantrasyonları 0,2 µg/g ölçülmüş ve bir artış gözlemlenmemiştir. Üstelik sisteme aktif karbon eklendikten sonra çamur numunelerindeki ERY konsantrasyonu ölçülebilir değerlerin altında olmuştur. Çamur numunelerinden de anlaşıldığı gibi aktif karbon tarafından sorplanan ERY biyolojik olarak bakteriler tarafından parçalanmış ve çamurda birikmemiştir.

Arıtma verimi incelenen başka bir antibiyotik Roxithromycin (ROX)'dir. Arıtma tesisi giriş, süzöntüsü ve membran çıkışı konsantrasyonları Şekil 3.65'de verilmiştir.

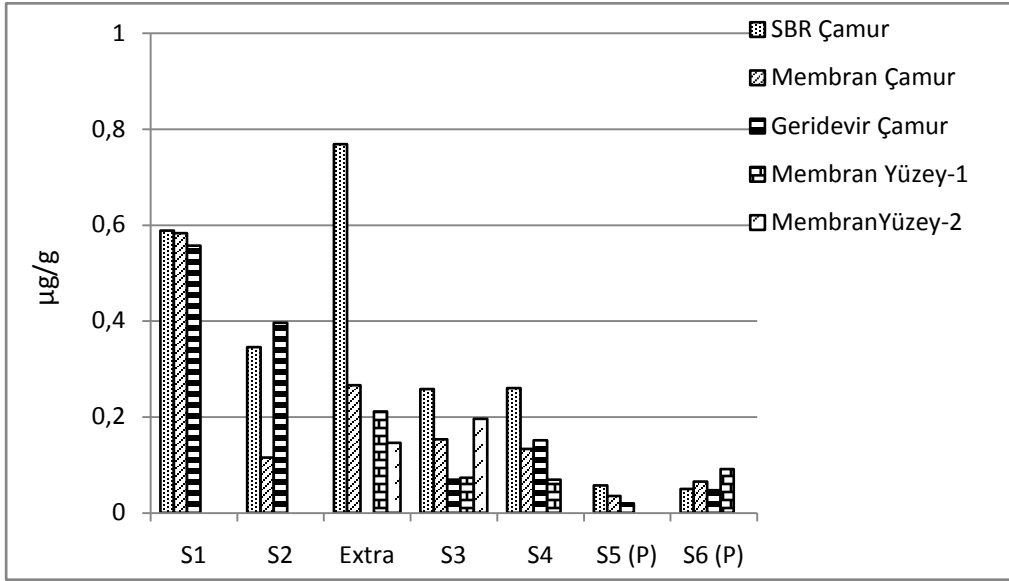


Şekil 3.65. Giriş, süzöntü suyu ve membran çıkışında ROX konsantrasyonları

Şekil-65' den maddenin membranda AKR tankındaki ilave olarak bir miktar daha artıldığı ve sonuçta AKR tankında % 30 ile 80 arasında arıtım elde edildiği gibi bu arıtıma ek olarak membranda %10-20 arasında ekstra arıtım olmaktadır. Sisteme aktif karbon eklendikten sonra arıtım verimi %99' nu üzerinde olmaktadır.

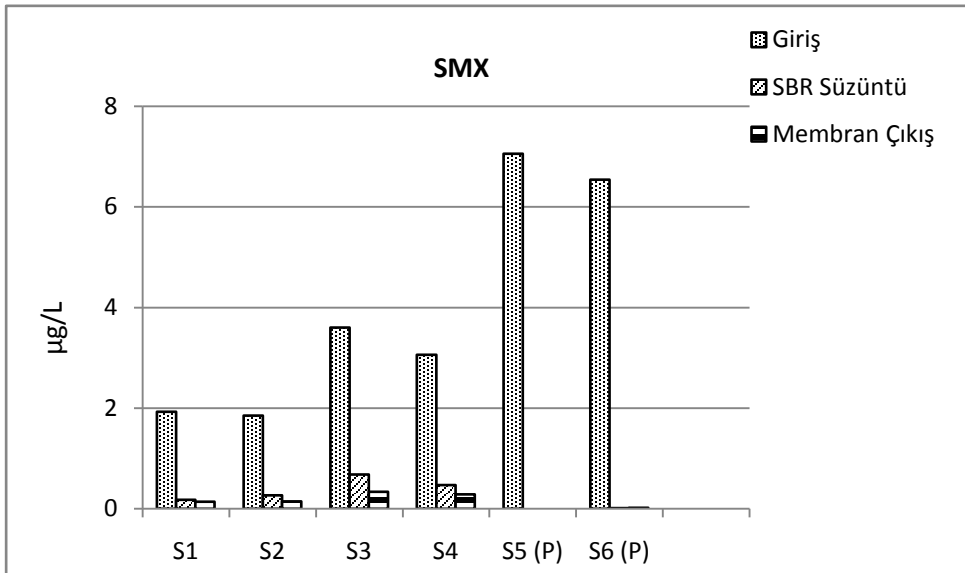
ROX kimyasalının çamur içerisindeki konsantrasyonunda incelenmiş ve elde edilen bulgular aşağıdaki Şekil 3.66'da verilmiştir. Giriş atıksuyuna ROX eklenmeden önce transfer edilen çamurdaki ROX konsantrasyonu 0,213 µg/g olarak ölçülmüştür. Atıksu girişine eklendikten sonra çamur numunelerinin çok az arttığı gözlemlenmiştir. Sisteme aktif karbon eklendikten sonra çamur içerisinde ROX konsantrasyonunun daha da

düştüğü görülmüştür. Biyolojik olarak parçalanabile ROX maddesi, aktif karbon tarafından sorularak bakteriler tarafından daha kolay parçalanabildiği anlaşılmıştır.



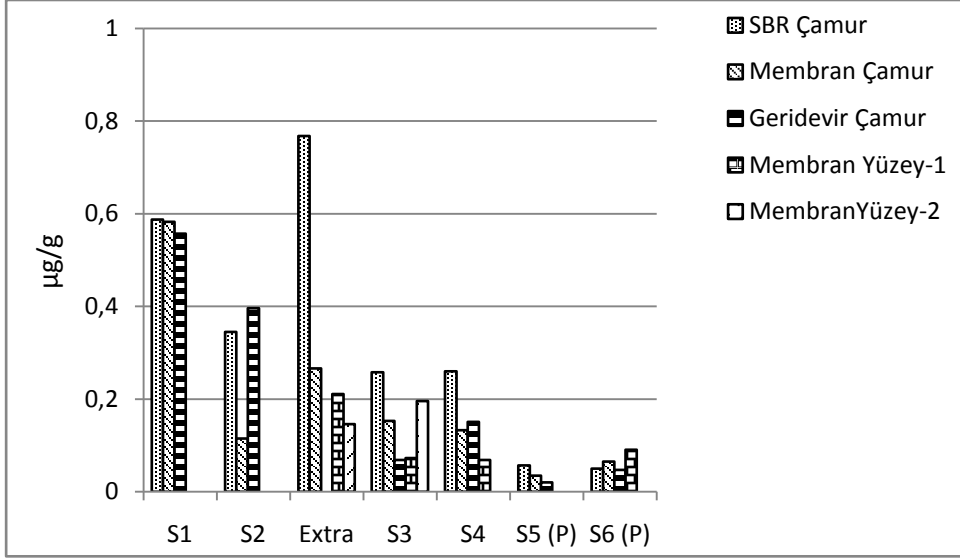
Şekil 3.66. Çamur numunelerinde ROX konsantrasyonları

AKR+membran ile arıtılması incelenen başka bir antibiyotik olan Sulfamethoxazol (SMX)'dir. Giriş, süzöntü ve membran çıkış sularındaki konsantrasyonları Şekil 3.67' de verilmiştir.



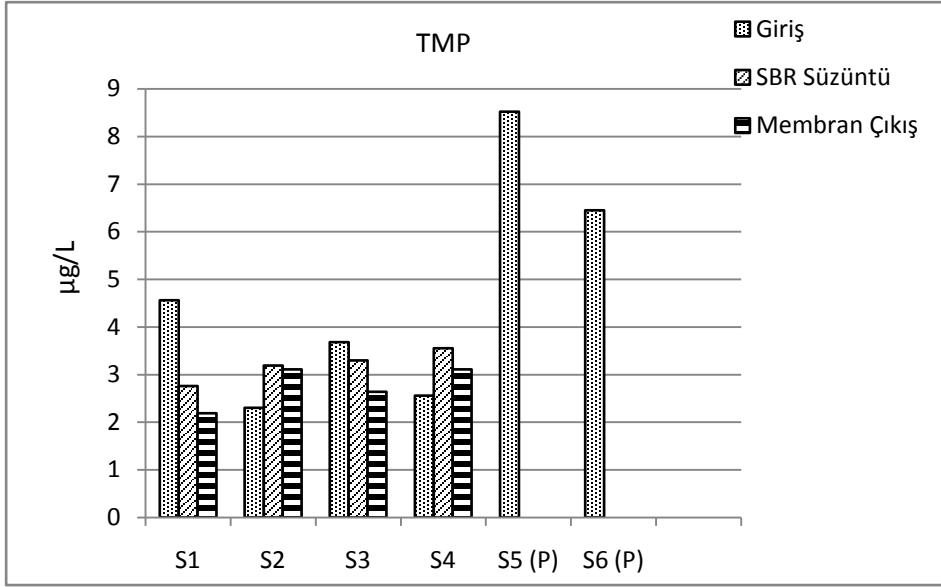
Şekil 3.67. Giriş, süzöntü suyu ve membran çıkışında SMX konsantrasyonları

Şekil 3.67’de görüldüğü gibi %80 oranında SMX AKR ile arıtılmaktadır. Buna ek olarak %5 ekstra artıma membran tankında gerçekleşmektedir. Sisteme aktif karbon eklendikten sonra çıkış suyunda SMX ölçülememiştir. Şekil 3.68’den Aktif karbonun, diğer bazı maddelerde olduğu gibi, SMX’ in çamurda de parçalanmasında hızlandırıcı etkisi olduğu anlaşılmaktadır.

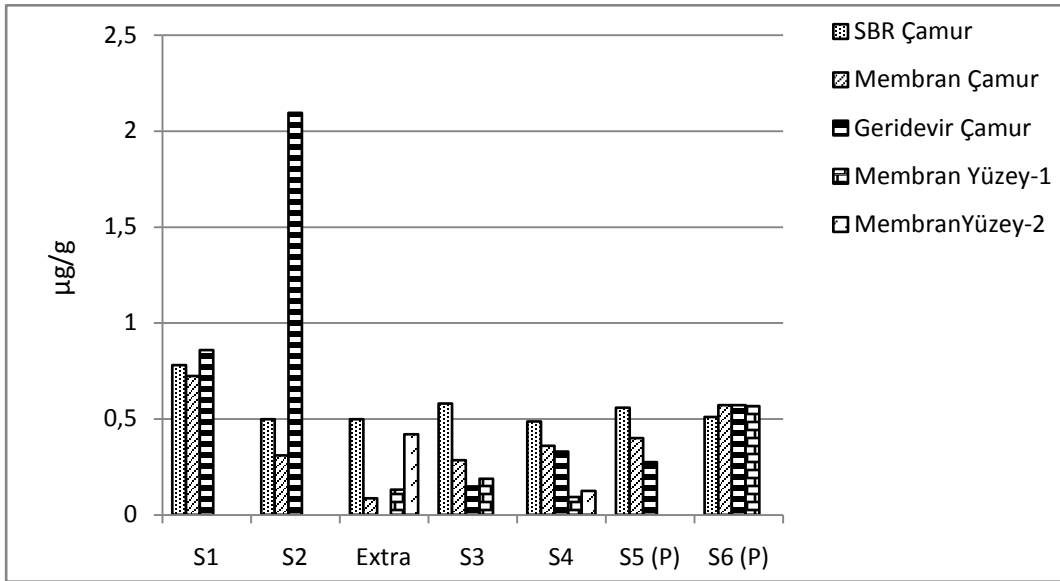


Şekil 3.68. Çamur numunelerinde SMX konsantrasyonları

Arıtması incelenen son antibiyotik trimethoprim (TMP)’dir. TRM ‘nin AKR+membran sisteminde arıtılması Şekil 3.69’de özetlenmektedir. Şekilden açıkça görüldüğü gibi diğer antibiyotiklerin aksine TMP AKR+membran arıtma sistemi ile arıtılamamaktadır. Fakat membran çıkış suyundaki konsantrasyonu AKR süzöntü suyundan bir miktar daha az ölçülmüştür. Arıtma sistemine aktif karbon eklendikten sonra, aktif karbon tüm TMP’ yi absorblamış ve çıkış suyundaki TMP konsantrasyonu ölçülebilir değerlerin altına inmiştir. Şekil 3.70’de sunulan çamur değerlerine bakıldığında Atıksu arıtma tesisinden alınıp aşılama yapılan çamur içerisindeki TMP konsantrasyonu 0,551 µg/golarak ölçülmüştür. Atıksu girişine TMP eklendikten sonra çamur numunelerinde birikme olmamış ve konsantrasyonu artmamıştır. Hem sıvı numune analizlerinden hem de çamur analizlerinden anlaşılacağı gibi TMP’ nin biyodegradasyonu ve çamur içerisindeki absorsiyonu çok az olup arıtımısadeceaktif karbon eklendikten sonra gerçekleşmektedir

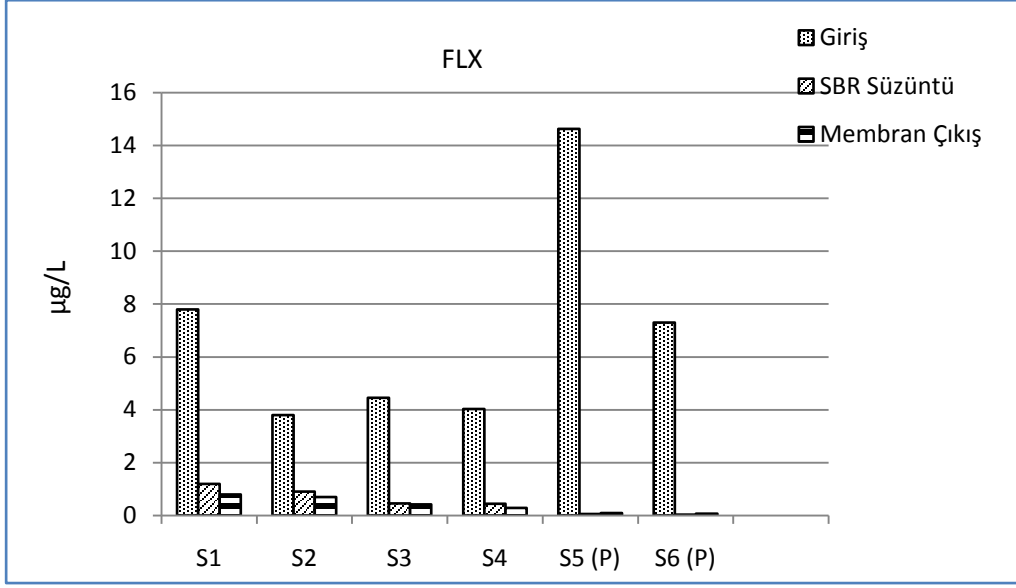


Şekil 3.69. Giriş, süzöntü suyu ve membran çıkışında TMP konsantrasyonları



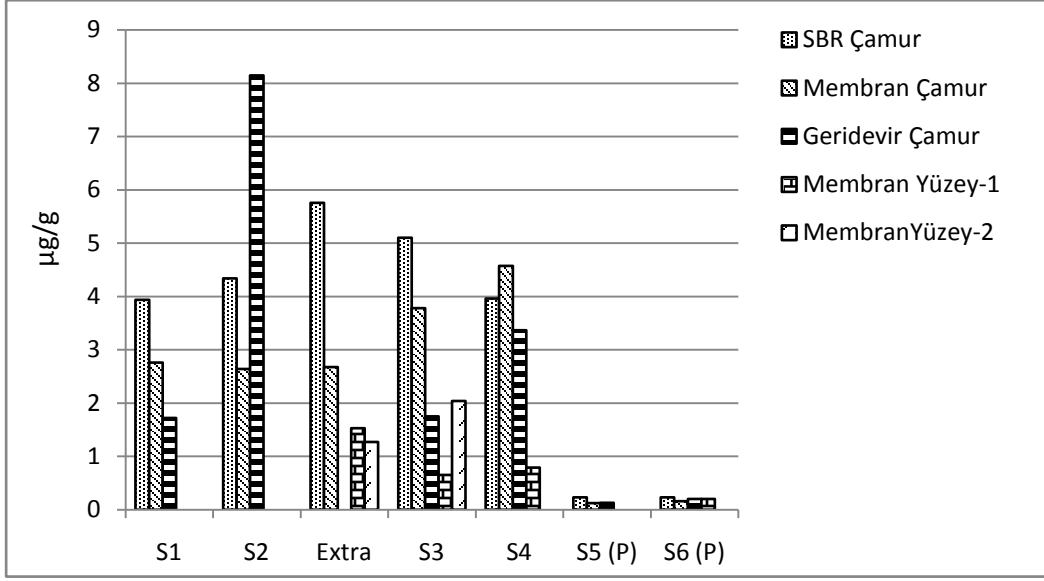
Şekil 3.70. Çamur numunelerinde TMP konsantrasyonları

.Çalışma sırasında artırılabilirliği araştırılan başka bir madde antidepresant olarak kullanılan Fluoxetine (FLX)'dir. FLX'e ait arıtım verileri Şekil 3.71'de verilmektedir.



Şekil 3.72. Giriş, süzöntü suyu ve membran çıkışında FLX konsantrasyonları

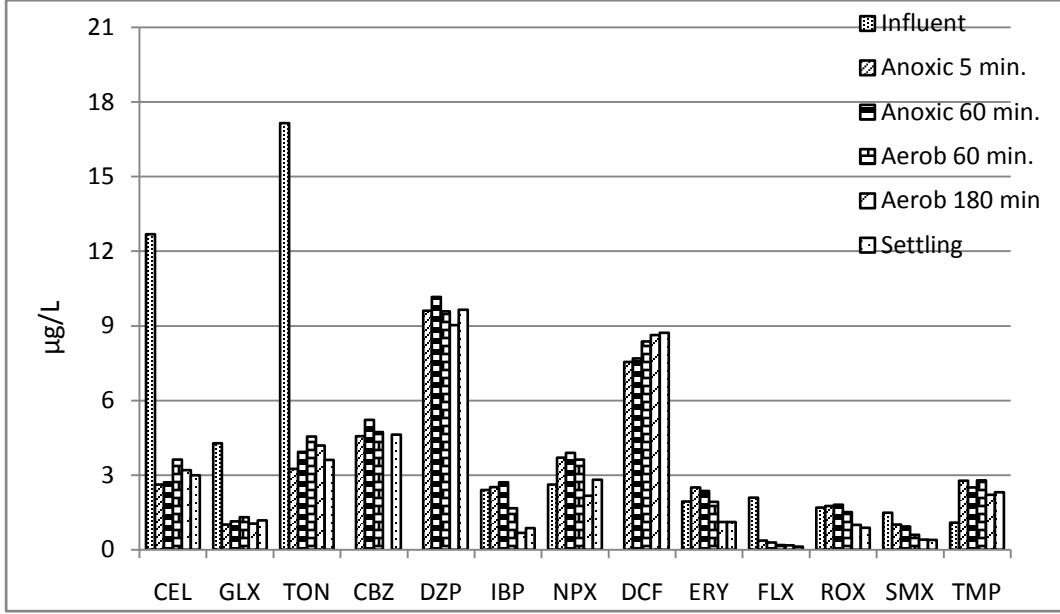
Şekil 3.72' de görüldüğü gibi, giriş suyundaki FLX konsantrasyonu 4 ile 14 µg/L arasında değişmektedir. AKR tankında %75 ile 90 arasında arıtım yapılarak bu değer 1 µg/L' nin altına inmiştir. Buna ek olarak membran tankında %10 luk ekstra arıtım olmuş ve %90 civarında AKR+membran tesisi ile toplam arıtım sağlanmıştır. FLX, sisteme aktif karbon eklenmesi ile tamamen absorbe olmuş ve çıkış suyunda ölçülememiştir. Şekil 3.73'de gösterilen çamur değerlerine bakıldığında sistemde arıtımın ağırlıklı çamura adsorpsiyon şeklinde olduğu anlaşılmaktadır. Sisteme aktif karbon eklendikten sonra ise çamurda konsantrasyonun çok azaldığı ve bakterilerin karbondaki tutulmuş maddeyi be halde tüketebildikleri anlaşılmaktadır.



Şekil 3.73. Çamur numunelerinde FLX konsantrasyonları

EBM'lerin AKR Tankında Arıtılma Profili

AKR tankındaki değişik fazların arıtma mekanizmasını incelemek için sisteme aktif karbon eklenmeden önce değişik zamanlarda numuneler alınarak analizleri yapılmıştır. İlk numune giriş suyundan alındıktan sonra ikinci numune giriş suyunun aktif çamur ile karışması olan ilk 5 dakika içerisindeki anoksik fazdan alınmıştır. Anoksik fazın bitiminde bir başka numune alınarak anoksik fazdaki arıtım incelenmiştir. Daha sonra aerobik fazdaki arıtımı incelemek için bu fazın 1. ve 3. Saatlerinde iki numune alınmıştır. Son olarak ta aktif çamurun çökmesi sırasında numune alınmış ve elde edilen bulgular Şekil 3.74' de verilmiştir.

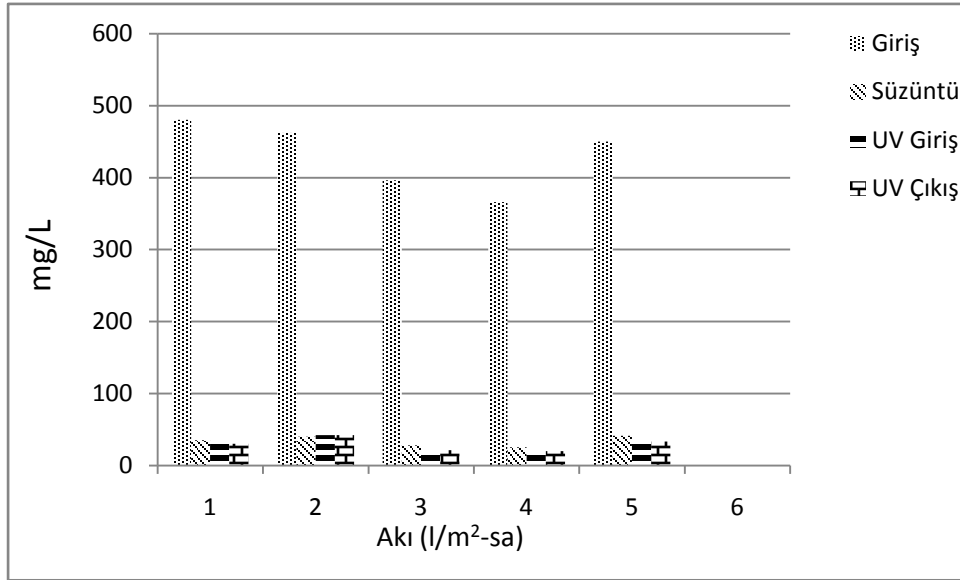


Şekil 3.74. Değişik zamanlardaki seçilen madde konsantrasyon değişiklikleri

Şekil 3.74’de görüldüğü gibi kişisel bakım ürünlerini oluşturan maddeler (CEL, GLX ve TON) hızlı şekilde anoksik fazda düşmektedir. Arıtımın sonunda herhangi bir ekstra arıtma gerçekleşmemiştir. CBZ ve DZP konsantrasyonları arıtma sırasında değişmemiştir. IBP konsantrasyonunda anoksik sırasında bir arıtım gözlemlenmezken aerobik fazda % 65 civarında bir arıtım olduğu gözlemlenmiştir. NPX ve DCF’ de herhangi bir değişimin olmadığı gözlemlenmiştir. Bir antibiyotik olan ERY, anoksik fazda arıtma uğramazken aerobik fazda %40’ ın üzerinde arıtıldığı gözlemlenmiştir. FLX maddesi büyük ölçüde anoksik fazda arıtılmış olup aerobik fazda % 5 ek arıtma gerçekleşmiştir. Toplan olarak %90 üzerinde bir arıtım gerçekleşmiştir. Başka bir antibiyotik olan ROX’ da ERY gibi anoksik fazda arıtımı gerçekleşmemiştir. Fakat aerobik fazda %40 civarında bir arıtım olmuştur. SMX arıtımı %40 oranında anoksik fazda gerçekleşmiş buna ek olarak aerobik fazda arıtımı devam etmiştir. Arıtım süresinin sonunda ise % 80 lik bir arıtma gerçekleşmiştir. İncelenen son madde olan TMP’ nin konsantrasyonunda bir değişme olmamıştır.

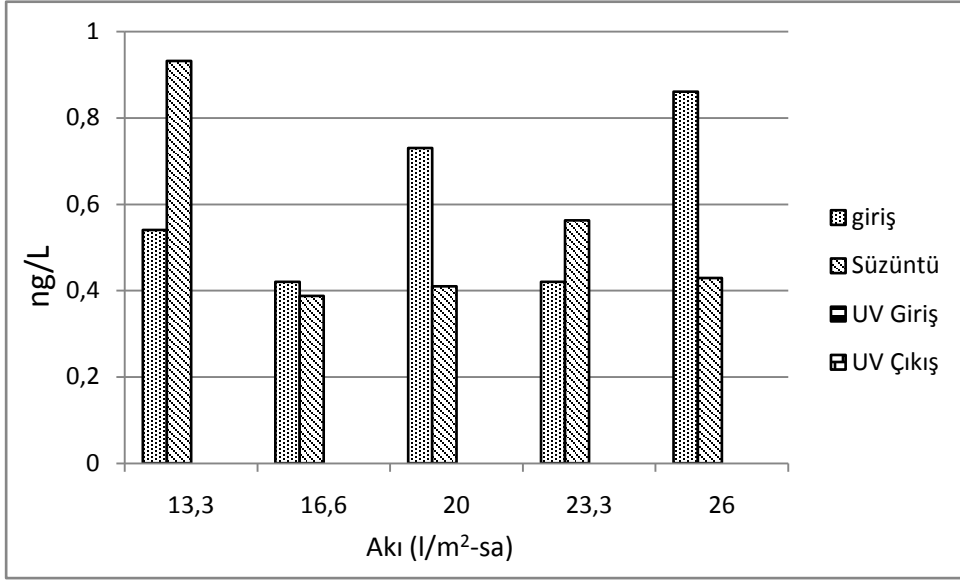
3.6 HORMON BOZUCU MADDELERİN VAKUM DÖNER MEMBRAN (VRM) SİSTEMİ İLE ARTILMALARI

Seçilen EBM'lerin arıtımının incelendiği diğer bir MBR sistemi de ODTÜ yerleşkesinde bulunan gerçek ölçekli vakum döner membran (VRM) biyoreaktördür. VRM atıksu girişi ile Clear-Box atıksu giriş aynı olup çamur yaşı hem Clear-Box'ta hem de VRM' de 10 gün olarak ayarlanmıştır. VRM arıtma sistemi Clear-Box' dan farklı olarak iki ayrı havuzdan oluşmaktadır. Havlandırma havuzundaki MLSS konsantrasyonu 4,5 g/L olup membran tankında katı-sıvı ayrımı olduğu için bu değer 7,5 g/L' ye kadar çıkmaktadır. VRM atıksu arıtma tesisi çıkış suyu ayrıca UV dezenfeksiyonundan geçmektedir. VRM tesisinde toplam 540 m² membran bulunup akı sırası ile 13, 16, 20 ve 23 ve 26 L/m²-sa ayarlanmıştır. Daha yüksek akı denemelerinde sistem arızaya geçtiği için bu akılar denememiştir. Şekil 3.75'de anlaşılacağı üzere VRM atıksu arıtma tesisinde KOİ giderimi % 90' ın üzerindedir. UV dezenfeksiyonunun KOİ giderimine bir etkisi olmamaktadır. Bu şekilde süzüntü olarak belirtilen örnek havalandırma tankından alınan örnek dinlendirildikten sonra üstte kalan sıvı kısımdır. UV Girişi ise membrandan geçmiş atıksuyu ifade eder.



Şekil 3.75. VRM girişi, süzüntü UV girişi ve UV çıkışındaki KOİ değerleri (Çamur Yaşı=10 gün)

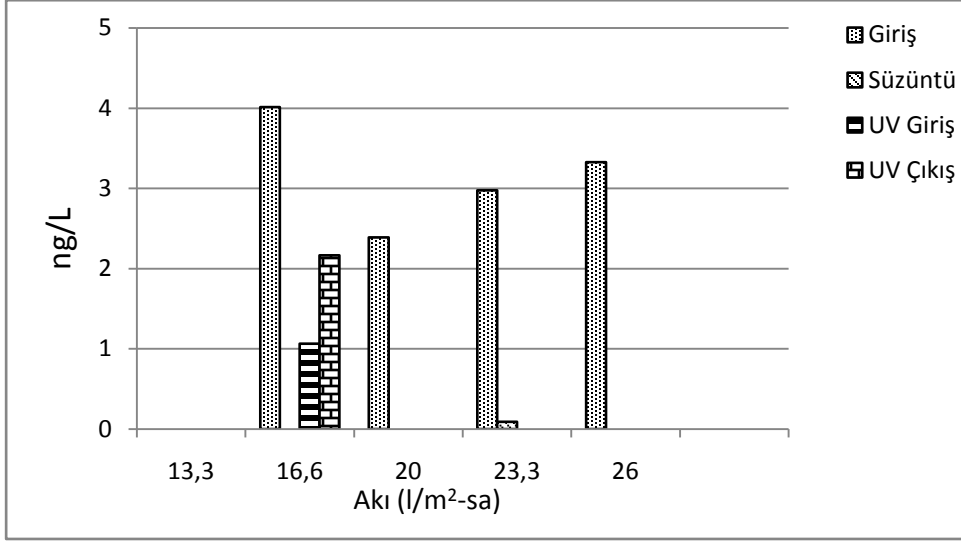
VRM numuneleri 4 °C' de kompozit olarak alınmıştır. Analizler yapılmadan önce 500 mL giriş, 1000 mL çıkış numuneleri OASIS HLB kartuştan geçirilerek konsantre edilmiştir. İlk incelenen madde diltiazem olup arıtma verimi Şekil 3.76'da verilmiştir.



Şekil 3.76. VRM Giriş, süzüntü UV giriş ve UV çıkışındaki diltiazem konsantrasyonu ($\Theta_c=10$ gün)

Giriş suyunda diltiazem konsantrasyonu süzüntü suyundaki konsantrasyon ile bazı akılarda aynı çıkmış bazı akılarda ise daha düşük çıkmıştır. Ancak membran sonrası diltiazem konsantrasyonu ölçülebilir değerlerin altında çıkmıştır. Farkın tamamen membran etkisinden kaynaklandığı ortadadır.

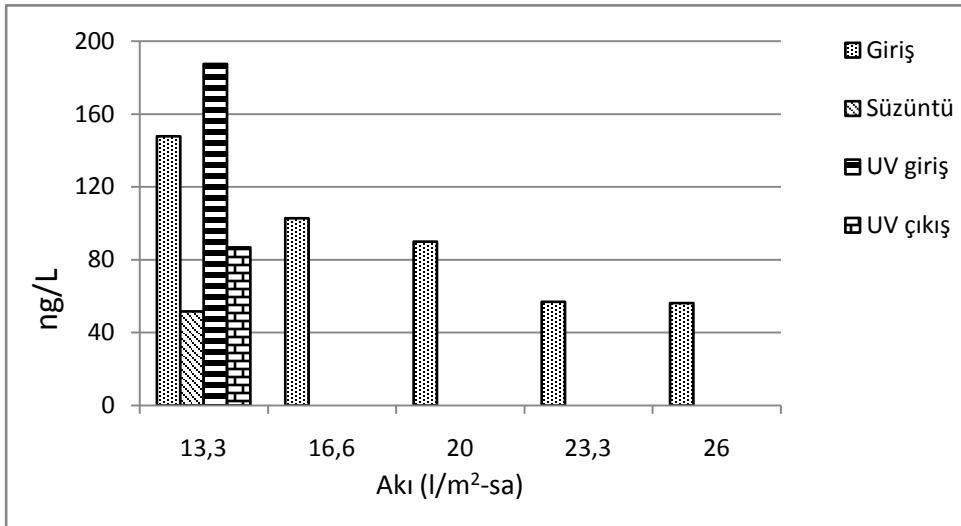
Arıtım verimi ikinci olarak incelen madde doğal bir hormon olan progesteronedur. Progesterone arıtımına ait veriler Şekil 3.77'de verilmiştir.



Şekil 3.77. VRM Giriş, süzüntü UV giriş ve UV çıkışındaki progesterone konsantrasyonu ($\Theta_c=10$ gün)

Şekil 3.77 'de görüldüğü gibi progesterone konsantrasyonu süzüntü, UV öncesi ve sonrası alınan örneklerde ölçülebilen değerlerin altındadır. EBM'nin süzüntü suyunda ölçülememiş olması da bu maddenin biyolojik olarak bakteriler tarafından parçalandığını ve arıtımda membranın bir etkisinin olmadığı görülmektedir.

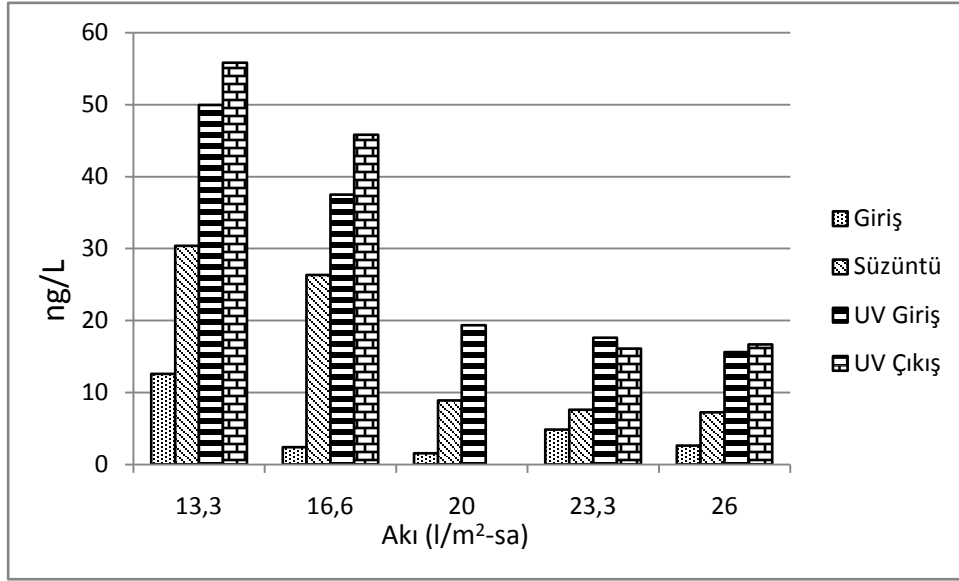
Arıtımı incelenen diğer bir hormon ise estronedir. Estrone' a ait ölçülen konsantrasyonlar Şekil 3.78'de verilmiştir.



Şekil 3.78 VRM Giriş, süzüntü UV giriş ve UV çıkışındaki estrone konsantrasyonu ($\Theta_c=10$ gün)

Akı 13.3 L/m²-sa iken çıkış suyu numunelerindeki konsantrasyonlar yüksek çıkmıştır. Diğer bütün akılarda alınan numunelerde bütün çıkış sularında estrone konsantrasyonu ölçülebilir değerlerin altında çıkmıştır.

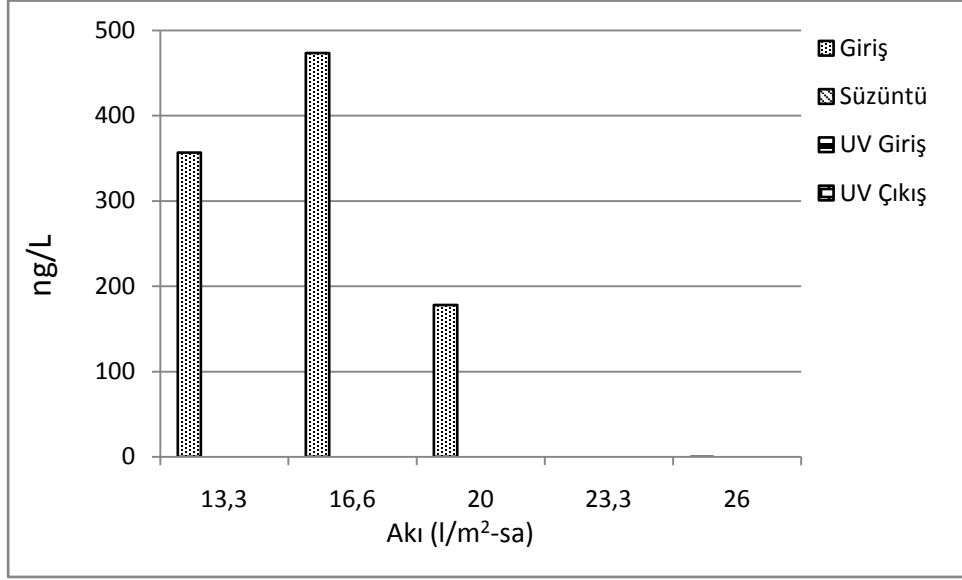
Arıtımı incelenen bir başka madde CBZ'dir. Şekil 5'de değişik akılardaki konsantrasyonları verilen CBZ için çıkış suyu konsantrasyonları giriş suyundan daha düşük çıkmıştır.



Şekil 3.79. VRM giriş, süzüntü, UV giriş ve UV çıkışındaki CBZ konsantrasyonu ($\Theta_c=10$ gün)

Süzüntü suyu konsantrasyonları gerek membrandan sonra UV öncesi, gerekse UV sonrasında daha düşük çıkmıştır. Diğer arıtma tesislerinde yapılan çalışmalarda da görüldüğü gibi CBZ membran sistemlerde arıtılmamaktadır. Zaman zaman membran yüzeyinde konsantrasyon olarak giriş suyundan dahi fazla çıkabildiği anlaşılmaktadır. UV öncesi ve sonrası çok az farkın olması dikkate değer değildir. Ancak UV' nin CBZ arıtımına bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Özellikle bu madde ile ilgili olarak giriş suyunun sürekli çıkıştan daha düşük çıkması spe kartuşlarında tutunmada atıksudaki arkaplan maddelerin kartuşlardaki adsorbana (C₁₈) karşı CBZ'den daha yüksek afinitileri olmasıyla izah edilebilir. Çıkış örneklerinde bu maddelerin arıtılarak ortamdaki uzaklaştırılması sonucunda CBZ'nin kartuşa tutunabildiği ve ölçüldüğü anlaşılmaktadır.

Arıtımı incelenen son madde ise acetaminophen'dir. Şekil 3.80 'de görüldüğü üzere acetaminophen konsantrasyonu giriş suyunda 180 ile 470 ng/L arasında değişmiş olup süzüntü ve membran çıkış sularında rastlanmamıştır



Şekil 3.80. VRM giriş, süzüntü UV giriş ve UV çıkışındaki acetaminophen konsantrasyonu ($\Theta_c=10$ gün)

MEMBRAN SONUÇLARININ TOPLUCA İRDELENMESİ.

| Madde | Biyodegradasyon | Adsorption | Çamur Yaşı | Düşünceler |
|-----------------|-----------------|------------|-------------|---|
| VRM | | | | |
| Diltiazem | + | - | 25 | Çok az çamura adsorpsiyon olmuştur. |
| Prog. | +++ | - | 25 | Tamamen biyolojik olarak arıtılmıştır. |
| Estrone | +++ | - | 25 | Tamamen biyolojik olarak arıtılmıştır. |
| CBZ | - | - | 25 | Arıtım gözlemlenmemiştir. |
| Acetaminop. | +++ | - | 25 | Tamamen biyolojik olarak arıtılmıştır. |
| Clearbox | | | | |
| Diltiazem | + | - | 10,15,20,25 | Çok az çamura adsorpsiyon olmuştur. |
| Prog. | +++ | - | 10,15,20,25 | Bütün çamur yaşlarında tamamen biyolojik olarak arıtılmıştır. |
| Estrone | +++ | - | 10,15,20,25 | Çamur yaşları 10,20 ve 25 gün olduğu zaman tamamen biyolojik olarak arıtılmıştır. Çamur yaşı 15 günde %75 olarak biyolojik olarak arıtılmıştır. |
| CBZ | - | - | 10,15,20,25 | Arıtım gözlemlenmemiştir. |
| Acetaminop. | ++ | - | 10,15,20,25 | Çamur yaşı arttığı zaman arıtım oranında artmaktadır. Çamur yaşı 25 gün olduğu zaman tamamen biyolojik olarak arıtılmıştır. |

| Madde | Biyodegradasyon | Adsorpsiyon | Çamur Yaşı | Düşünceler |
|--|-----------------|-------------|------------|---|
| Konacık | | | | |
| Diltiazem | - | - | 25 | Aritım gözlemlenmemiştir. |
| Prog. | - | - | 25 | LOD' nin altında kalmıştır. |
| Diltiazem | - | - | 25 | Aritım gözlemlenmemiştir. |
| Estrone | | | 25 | Numunelerde ölçülebilir değerin altında kalmıştır. |
| CBZ | | | 25 | Aritım gözlemlenmemiştir. |
| Acetaminop. | ++ | - | 25 | Biyolojik olarak tamamı arıtılmıştır. |
| SBR+MBR (+PAC) (SRT= Operasyon zamanı= 140 gün) | | | | |
| CEL | - | ++ | 140 | Çamur sorpsiyonu ile arıtım gözlemlenmiştir. PAC eklendikten sonra tamamı arıtılmıştır. |
| GLX | - | ++ | 140 | Çamur sorpsiyonu ile arıtım gözlemlenmiştir. PAC eklendikten sonra tamamı arıtılmıştır. |
| TON | - | ++ | 140 | Çamur sorpsiyonu ile arıtım gözlemlenmiştir. PAC eklendikten sonra tamamı arıtılmıştır. |
| CBZ | - | - | 140 | PAC eklenmeden önce arıtım gözlemlenmemiştir. PAC eklendikten sonra tamamı arıtılmıştır. |
| DZP | - | - | 140 | PAC eklenmeden önce arıtım gözlemlenmemiştir. PAC eklendikten sonra tamamı arıtılmıştır. |
| IBP | ++ | - | 140 | Yüksek miktarda biyolojik parçalanma ile arıtılmıştır. PAC eklendikten sonra tamamı arıtılmıştır. |
| NPX | + | - | 140 | Yaklaşık olarak yarısı biyolojik olarak parçalanmıştır. PAC eklendikten sonra arıtım verimi %85' e çıkmıştır. |
| DCF | - | - | 140 | PAC eklenmeden önce arıtım gözlemlenmemiştir. PAC eklendikten sonra |

| Madde | Biyodegradasyon | Adsorpsiyon | Çamur Yaşı | Düşünceler |
|-------|-----------------|-------------|------------|---|
| | | | | tamamı arıtılmıştır. |
| ERY | ++ | - | 140 | Yüksek miktarda biyolojik olarak parçalanmıştır. PAC eklendikten sonra tamamen PAC içerisine sorplanarak arıtılmıştır. PAC içerisine konsantre olan ERY, bakteriler tarafından biyolojik olarak parçalanarak çamur içerisindeki konsantrasyonunda azalmıştır. |
| ROX | ++ | - | 140 | Yüksek miktarda biyolojik olarak parçalanmıştır. PAC eklendikten sonra tamamen PAC içerisine sorplanarak arıtılmıştır. PAC içerisine konsantre olan ERY, bakteriler tarafından biyolojik olarak parçalanarak çamur içerisindeki konsantrasyonunda azalmıştır. |
| SMX | ++ | - | 140 | Yüksek miktarda biyolojik olarak parçalanmıştır. PAC eklendikten sonra tamamen PAC içerisine sorplanarak arıtılmıştır. PAC içerisine konsantre olan ERY, bakteriler tarafından biyolojik olarak parçalanarak çamur içerisindeki konsantrasyonunda azalmıştır. |
| TMP | - | - | 140 days | PAC eklenmeden önce arıtım gözlemlenmemiştir. PAC eklendikten sonra tamamı arıtılmıştır. |
| FLX | - | ++ | 140 days | Çamur sorpsiyonu ile arıtım gözlemlenmiştir. PAC eklendikten sonra tamamı arıtılmıştır. |

"-" = Arıtım gözlemlenmemiştir.

"+" = Arıtım oranı %50' nin altındadır.

"++" = Arıtım oranı %50-80 arasındadır.

"+++" = Arıtım oranı %80' nin üstündedir.

3.7 ARITMA ÇAMURLARINDA EBM'LERİN OZON DESTEKİ ARITIMI

Kentsel atırma tesislerinde EBM'lerin ağırlıkla çamurda birikmesi ve anaerobik çamur çürütmenin EBM arıtımında etkili olmadığı belirlenmesi sonrasında çamurda biriken EBM'lerin laboratuvarımızda geliştirilen ve uluslararası patenti alınan kesikli ozon destekli havasal çamur çürütme prosesiyle arıtılabilirliğinin araştırılmasına karar verildi. Bu proses ile birer gün arayla biyolojik çamura toplam 4 kez ozon vermek suretiyle çamurlar havalandırılmalı çürütme yoluyla 4 gün gibi kısa sürede % 80 üzerinde çürütülebilmektedir. Bu süre sonunda ortama P bırakılmazken çürütülen çamurlar ozon etkisi ile sterile yakın şekilde çıkmaktadır. Kullanılan ozonun maliyeti havalandırma maliyetinin % 0,03'ü dolayında kalmaktadır.

Bu araştırmada iki deney seti hazırlanmıştır. Her iki sette de çamur çürütmesi MLSS, MLVSS, bakılarak takip edilmiş, erlenlerdeki katı madde süzülerek süzüntü de KOİ bakılmıştır. İkinci sette bunlara ek olarak oksijen tüketim hızı, OTH, da ölçülmüştür. 4 ve 6 dakika süre ile test erlenlerinde elde edilen ozon miktarları Tablo 1'de verilmiştir. Ozon değerleri her bir erlene ilave edilen biokütleyle bölünerek g ozon/g biokütle değerleri hesaplanmıştır.

Tablo 3.14. Biokütle başına düşen ozon dozu

| Ozonlama süresi | Ozon miktarı (mg/L) | g ozon/g biokütle |
|-----------------|---------------------|-------------------|
| 4 dakika | 3.2141 | 0.0017 |
| 6 dakika | 4.0363 | 0.0021 |

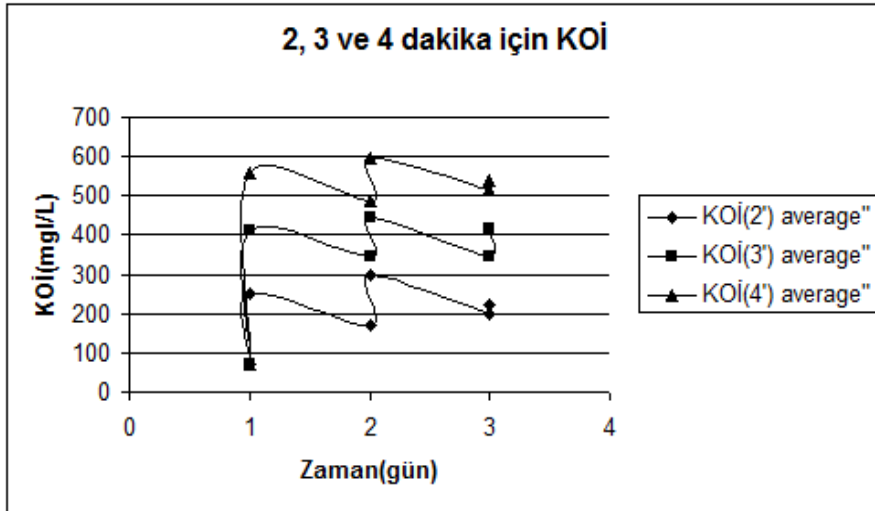
Deneylerde 0. günden itibaren ozonlama öncesi ve hemen ozonlama sonrasında TKM ve UKM ölçülmüş, filtratta ise sadece KOİ ölçümü yapılmıştır. Daha sonra 24 saat çalkalanmaya bırakılan çamurlar 4 gün boyunca orbital çalkalayıcıda 75 dev/dak hızla 25°C'de inkübe edilen örnekler her gün aynı saatlerde belirtilen süreyle ozonlanmış ve her defasında ozonlama öncesi ve sonrası aynı ölçümler yapılmıştır

Birinci set deneyler

İlk deney setinde numuneler 2, 3 ve 4 dakikalık ozonlama işlemine tabi tutulduktan sonra elde edilen sonuçlar Şekil 3.81’de sunulmaktadır. Bu deneyler sonucunda 2 ve 3 dakikalık ozonlamanın yetersiz olduğu gözlemlenmiştir. Buna ek olarak, 6 dakika ozonlanan numunede, takip eden günlerde ozonlamadan sonra dikkate değer miktarda KOİ ortaya çıkmadığı Şekil 2’den anlaşılmaktadır. İlk günlük ozonlamanın biyokütleyi tamamen öldürmüş olabileceği ve buna bağlı olarak bakteri gelişiminin sürmemesi sonucunda yeniden KOİ salınımının neredeyse sıfır olduğu düşünülmüştür. Birinci set deneylerde elde edilen numerik değerler Tablo 3.15’de verilmektedir.

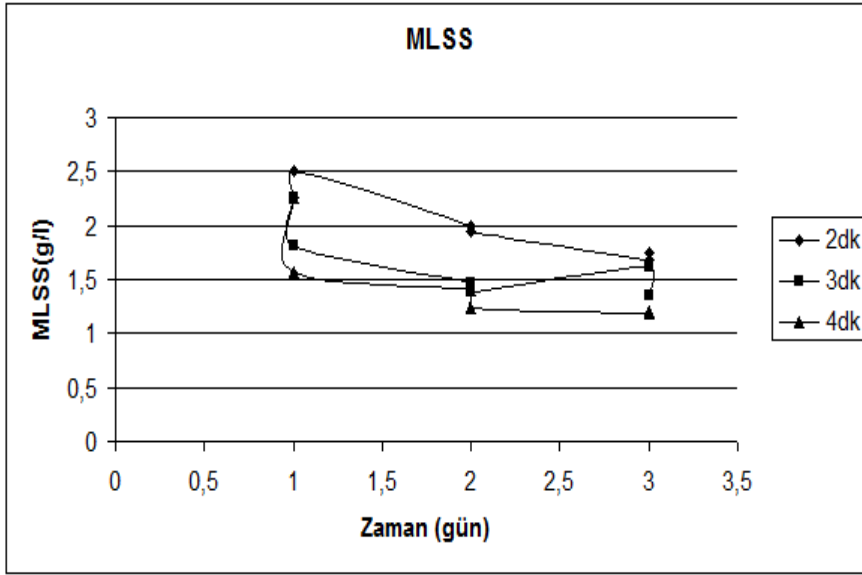
Tablo 3.15. Ozonlanma süresine göre MLSS ve KOİ değerlerinin değişmesi

| Parametre | 2 dakika | 3 dakika | 4 dakika |
|--------------------------|-------------|-------------|-------------|
| MLSS başlangıç (g/L) | 2.26 | 2.26 | 2.26 |
| MLSS son (g/L) | 1.75 | 1.35 | 1.2 |
| MLSS indirgenmesi (%) | 23 | 40 | 47 |
| KOİ başlangıç (mg/L) | 71 | 71 | 71 |
| KOİ son (mg/L) | 221 | 417 | 537 |



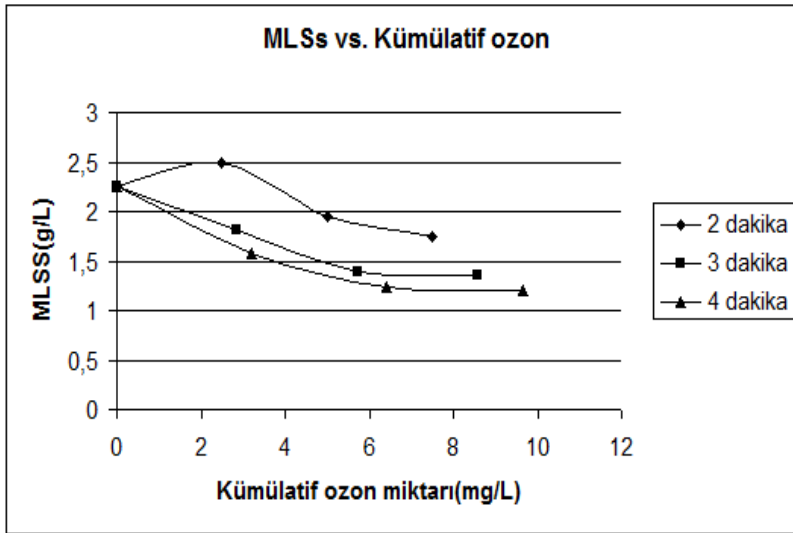
Şekil 3.81. KOİ değerlerinin kontrol grubuna göre karşılaştırması

Birinci deneylerden anlaşıldığı kadarıyla ortama ozon verildiğinde hücre duvarının parçalanarak hücre içi maddelerin ortama salındığı ve KOİ'yi arttırdığı anlaşılmaktadır. Daha sonra bu erlenlerin 24 saat inkübasyonu sonucunda KOİ'nin kullanılarak ortamdan uzaklaştırıldığı ve bunu takip eden ozonlama sırasında yeniden KOİ salınımı görüldüğü anlaşılmaktadır. MLSS-TKM Ölçümlerinin verildiği Şekil 3.82'den 2,3 ve 4 dakika ozon uygulanan erlenlerde verilen ozon miktarı ile doğru orantılı olarak MLSS'in düştüğü anlaşılmaktadır. Ozonlamadan sonra ortamda kalan biokütle çalkalama süresi boyunca ortaya çıkan KOİ'yi tüketmektedir. Giderek ortamdaki kalan biokütle miktarı azaldığı için deney boyunca devam eden biyokütle tarafından tüketilen KOİ'nin azaldığı ve her ozonlama ile birlikte giderek daha az KOİ'nin filtrata salındığı anlaşılmaktadır. 6 dakika uygulamasında ilk gündeki biyokütle parçalanmasından dolayı ortaya çıkan KOİ artışı çok yüksektir ancak daha sonra bu kadar yüksek bir artış gözlemlenmemiştir. Belirtildiği gibi bu davranış iki olasılığı akla getirmektedir. Buna göre ya ilk gün ozonlamasının biyokütleyi tamamen parçalaması ve filtrata KOİ salınımını sağlamaktadır ve bundan sonraki ozonlamanın KOİ salınımına katkısı bilinmemektedir, ya da yüksek ozon uygulaması biyokütleyi tamamiyle öldürmekte ve sonraki KOİ tüketimini engellemektedir.



Şekil 3.82. 2,3 ve 4 dakikalık numunelerin MLSS değerlerinin karşılaştırmalı grafiği

2, 3 ve 4 dakika uygulama yapılan erlenlerde 4. gün sonunda verilen toplam ozon miktarları ve elde edilen MLSS azalması Şekil 3.83’de sunulmaktadır. Burada 4 dakika uygulamasında MLSS azalmasının 6 mg/L toplam ozon uygulandığında sona erdiği görülmektedir. Bu ise 2.65 g ozon / g toplam kütle sarfiyatına karşılık gelmektedir.

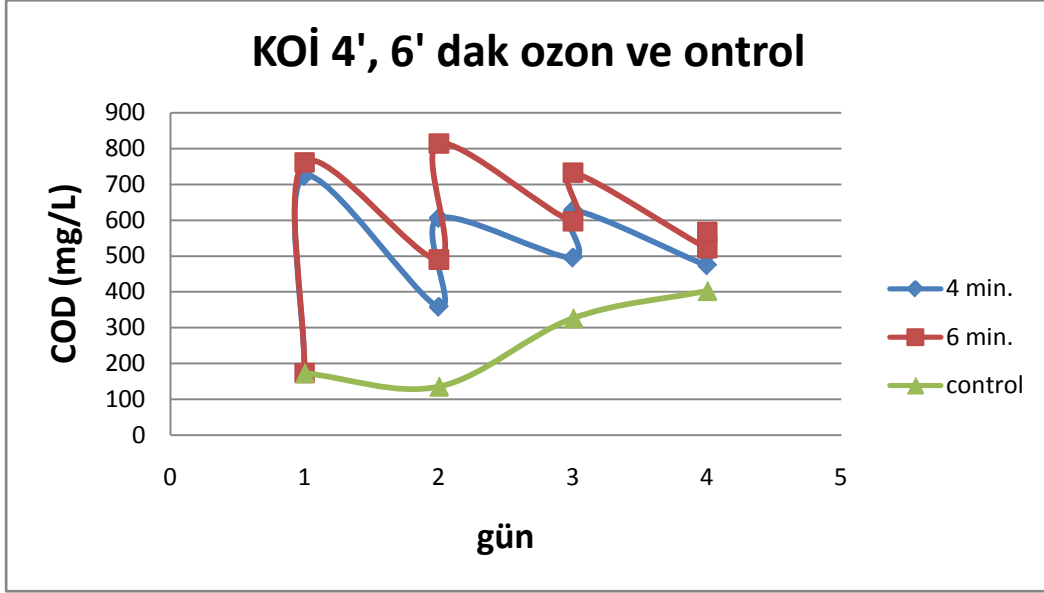


Şekil 3.83. Kümülatif ozon miktarının MLSS üzerindeki etkisi

İkinci Set Deneyler

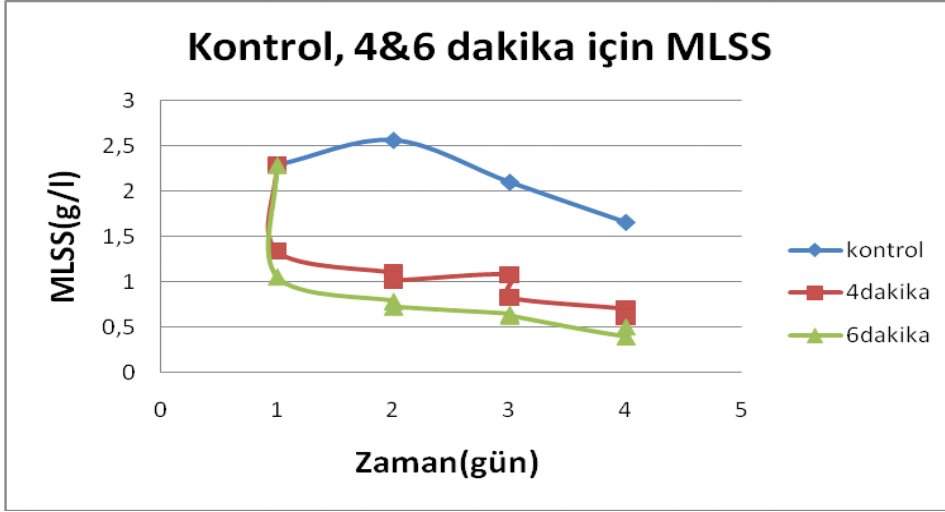
Bu deneyler birinci set deneyleri teyit ve eksik bulguları tamamlamak amacıyla sadece seçilen 6 ve 4 dakika uygulaması ile ilgili olarak yapılmıştır. Şekil 3.84’ten görüleceği

gibi 4 ve 6 dakika ozon uygulaması ilk gün KOİ salınımında önemli bir fark göstermemektedir. Ancak zaman içinde 6' uygulamasında KOİ salınımının yükseldiği anlaşılmaktadır. Bu ise 6' uygulamasının canlı biyokütleyi daha çok tahrip ettiğini göstermektedir. 4' uygulamasında kalan aktif biyokütle daha fazla olduğu için havalandırma sırasında daha yüksek KOİ tüketimi gözlemlenmiştir.

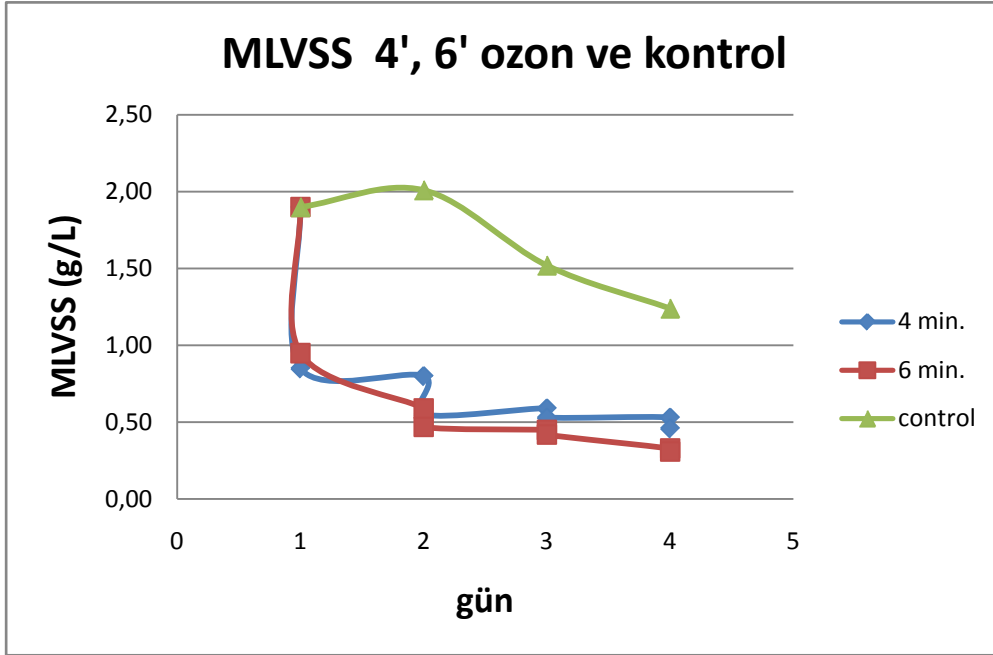


Şekil 3.84. Kontrol ve 4,6 dakika ozonlanmış numunelerin KOİ değerlerinin karşılaştırılması

Bu davranış Şekil 3.86'da gösterilen MLVSS ölçümlerinden de anlaşılmaktadır. 3. Gün sonunda 4' uygulamasında MLVSS azalımının durduğu 6' uygulamasında ise halen devam etmekte olduğu anlaşılmaktadır. Şekil 3.85'da gösterilen MLSS davranışı da bu gözlemleri teyit eder mahiyettedir. 3. gün sonunda 4' uygulamasında MLSS değişimi olmadığı halde 6' uygulamasında MLSS azalması devam etmiştir.



Şekil 3.85. Kontrol ve 4,6 dakika ozonlanmış numunelerin MLSS değerlerinin karşılaştırılması



Şekil 3.86. Kontrol ve 4,6 dakika ozonlanmış numunelerin MLVSS değerlerinin karşılaştırılması

4' ve 6' Uygulamasından geriye kalan biyokütlenin stabilize olma durumu OTH verilerine bakılarak değerlendirilmiştir ve bu veriler Tablo 3.15'te sunulmaktadır. Tablodan da görüldüğü gibi, deney boyunca oksijen kullanma hızı tüm erlenlerde düşmektedir. Deney erlenlerinde OTH kontrolden çok daha düşük seyretmiştir. Özellikle 6' erleninde deney sürecinin sonunda neredeyse hiç biokütle kalmadığı için en

fazla düşüş burada görülmüştür. Bu erlendeki ortama salınan KOİ'nin biyolojik olarak ayrıştırılıp ayrıştırılamayacağını anlamak için, oksijen kullanım hızı bilinen biokütle tohum olarak 4 gün süresince 6 dakikalık ozonlamaya tabi tutulan numuneye son ozonlamadan sonra eklenmiştir ve OTH'ye bakılmıştır. Aşı çamurunun dO/dt değeri -0,0004 ve aşılınmamış numunenin de dO/dt değeri -0,0006 olarak gözlemlendiği için, 6 dakika ozonlanmış bu numunenin ortama bıraktığı KOİ'nin biyolojik olarak ayrıştırılabilir olduğu sonucuna varılmıştır

Tablo 3.15 Günlere göre 4, 6 dakikalar ve kontrol grubunun oksijen kullanma hızları

| OTH (dO/dt) | kontrol | 4 dakika | 6 dakika |
|-----------------|-------------|-------------|-------------|
| Birinci gün | - 0.0008 | - 0.0008 | - 0.0008 |
| İkinci gün | - 0.0006 | - 0.0008 | - 0.0003 |
| Üçüncü gün | - 0.0005 | - 0.0003 | -2*10- 5 |
| Dördüncü gün | - 0.0004 | - 0.0002 | -5*10- 5 |
| | | | |

Havalı çürütme özellikle fosfor arıtan proseslerde uygulanan bir çamur bertaraf etme yöntemidir. Bu türlü çamurlar havasız ortamlara sokulmamalıdır ki çamurun almış olduğu fosfor geri bırakılmasın. Yapılan deneyler sonucunda fosfor açısından zengin çamur elde edilirse, bu çamurun ikincil amaçlar için de kullanılabilmesi mümkün olur. Deneyler sonunda ortama sadece KOİ değil fosfor da salınabileceği düşünülerek 6 dakika ozonlanan numunede toplam fosfor ve ortho-fosfor bakılmıştır. İlk gün çamurun toplam fosforu 11,36 mg/L, ozonlama sonrası ortho-fosfat ise 3,6 mg/L olarak

ölçülmüştür. Başlangıçta g biokütle başına 0,006 g fosfor düşerken ilk ozonlamadan sonra bu değerin 0,0082 'ye çıktığı gözlemlenmiştir. Buradan ozonlama deneylerinin ortama ciddi ölçüde fosfor bırakmadığı anlaşılmaktadır.

Yapılan deneyler sonucunda, hiç çürütülmemiş aktif çamurun kesikli ozonlama yöntemi ile 4 gün gibi kısa bir sürede hem çürütülmesi hem de stabilizasyonu sağlanmıştır. Bunun yanı sıra, elde edilen çamurun koli basili açısından dezenfekte edilmiş ve fosfor açısından da zenginleşmiş hale gelmiş olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca deneyler sonunda ortamda kalan KOİ'nin biyolojik olarak ayrıştırılabilir olduğu gösterildiği için sisteme geri dönüşünün mümkün olabileceği sonucuna varılmıştır.

Elde edilen sonuçların ışığında, ilk 3 gün için 4 ve 6 dakikalık ozonlamanın MLVSS, MLSS ve KOİ açısından birbirine çok yakın sonuçlar verdiği görülmüştür. Ancak stabilizasyon konusunda 6 dakika ozonlama daha verimli olduğu için, ilk üç gün 4 dakika ozonlamanın ardından dördüncü gün 6 dakikalık ozonlama yapılması burada önerilmektedir. Literatür değerlerine göre havalı çamur çürütme için atık çamur hidrolik bekleme süresi 10-15 gündür (20 °C) (Metcalf Eddy 1991). Bu süre sonunda elde edilmesi beklenen MLVSS azalması ise % 40-50 civarındadır. Bu çalışmada ozonlama ile birlikte elde edilen MLVSS azalması % 84 (6' için) ve gerekli temas süresi 4 gün olarak belirlenmiştir.

Bu sonuçların ışığında literatürdeki ozon dozlarına takriben 4. yani son günlük ozon dozunu arttırarak seçilen endokrin bozucu maddelerin arıtımı gözlemlenmesine karar verilmiştir.

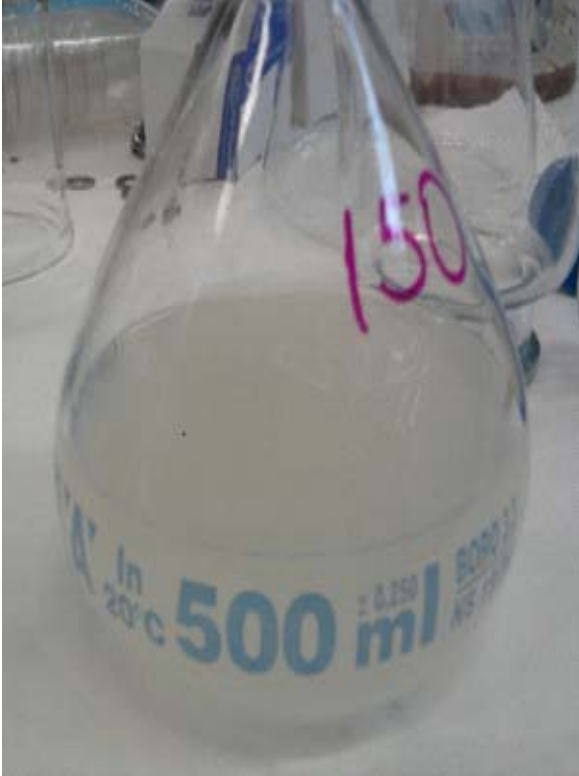
Ozon destekli çamur çürütme yöntemi ile EBM'lerin parçalanması ve optimizasyonu

İlk deney setinde son gün kullanılan ozon miktarının 50, 75, 100 ve 150 dakika olarak uygulanması kararlaştırılmıştır. Bunun için ODTÜ-VRM tesisinin havalandırma tankından alınan çamur numunesi içinde 200 ppb mix olacak şekilde standart dozlanmıştır ve maddelerin çamura iyice adsorblanması amacıyla bir gün süreyle 35-40°C de tutulmuştur. Ertesi gün bu çamurun üzeri toplamda 1200 ml olacak şekilde tamamlanmış (her bir erlen içinde 300 ml olacak şekilde) ultrasonik banyoya konularak spikeli çamurun homojen olarak bütün numuneye dağılması sağlanmıştır. Sonrasında 300 er ml ye ayrılarak 4 ayrı erlene alınmıştır. Bu 4 erlen üzerinde geliştirilen kesikli

ozonlama yöntemi 3 gün süresince aynen uygulanmış son gün ise sırasıyla 50,75,100 ve 150 dakika ozon tatbik edilmiştir (4'+4'+4'+50'/75'/100'/150).

4 Günün sonunda, Şekil 3.87'den görüleceği gibi, erlenlerde neredeyse hiç partikül kalmaması sebebiyle atıksulara uygulanan ekstraksiyon metodu uygulanarak numunelerdeki EBM konsantrasyonları LC/MS/MS cihazıyla ölçülmüştür.

Spikelanmadan önce çamurun içindeki konsantrasyonu bilmek için alınan çamur, ultrason destekli çamur ekstraksiyon metoduyla analiz edilmiş ve içindeki EBM konsantrasyonu tespit edilmiştir. Bu değer sonradan enjekte edilen 200 ppb nin üzerine eklenmiştir. Ozon uygulamasında önce ve sonra ölçülen EBM değerleri Tablo 3.16'da arıtım yüzdeleri Tablo 3.17'de sunulmuştur.



Şekil 3.87. Son gün ozonlama sonrası 75 ve 150 dakika ozonlanan numuneler

Tablo 3.16. Son gün farklı sürelerle ozonlanan çamurlardaki EBM artımları

| | Birim | Diltiaze | Progesterone | BBP | Estrone | Cbz | Acetaminophen |
|---------------------------|--------------|-----------------|---------------------|------------|----------------|------------|----------------------|
| VRM spike edilmemiş çamur | (ppb) | n.d | n.d | 1,04 | n.d | 0,729 | 4,183 |
| VRM spike edilmiş çamur | (ppb) | 200 | 200 | 201 | 200 | 200.73 | 204.2 |
| 50' ozon | (ppt) | 0,04 | 0,13 | 0,26 | 0,33 | 0,050 | n.d * |
| 75'ozon | (ppt) | 0,04 | 0,12 | 0,19 | 0,30 | 0,046 | n.d |
| 100'ozon | (ppt) | 0,04 | 0,12 | 0,25 | 0,29 | 0,045 | n.d |
| 150'ozon | (ppt) | 0,04 | 0,12 | 0,53 | 0,29 | 0,044 | n.d |

* n.d : ölçülebilirlik seviyesinin altında

Tablo 3.17. Son gün farklı sürelerle ozonlanan çamurlardaki EBM artım yüzdeleri

| | Diltiazem | Progesterone | BBP | Estrone | Cbz | Acetaminophen |
|-----------|------------------|---------------------|------------|----------------|------------|----------------------|
| 50' ozone | 99.99% | 99.993% | 99,99% | 99,99% | 99,99% | 100% |
| 75'ozone | 99.99% | 99.994% | 99,99% | 99,99% | 99,99% | 100% |
| 100'ozone | 99.99% | 99.994% | 99,99% | 99,99% | 99,99% | 100% |
| 150'ozone | 99.99% | 99.994% | 99,99% | 99,99% | 99,99% | 100% |

Sonuçlardan görüleceği üzere 50 dakika ozonlama maddelerin artırılması için yeterli ve büyük ihtimalle fazla olmuştur. Bu nedenle ozon dozunu optimize etmek amacıyla son günkü ozon dozları 6 ila 40 dakika arasında değişecek şekilde yeni bir set numune ozonlanmıştır.

Bu deney setinde aynı kesikli ozonlama methodu uygulanmış olup son günkü ozonlama süreleri 6, 10, 20, 30 ve 40 dakika olarak değiştirilmiştir. Çamur numuneleri ODTÜ-VRM tesisinden sağlanmıştır. Bu deneylerin sonucunda elde edilen EBM artımları Tablo 3.18’de özetlenmiştir. EBM Artırım yüzdeleri tablo 3.19’da verilmiştir.

Tablo 3.18. Son gün farklı sürelerle ozonlanan çamurlardaki EBM artımları

| | | Diltiazem | Progesterone | BBP | Estrone | Cbz | Acetaminophen |
|---------------------------|-------|-----------|--------------|-----|---------|-----|---------------|
| VRM spike edilmemiş çamur | (ppb) | 0,315 | n.d | n.d | 60,066 | n.d | 1,085 |
| VRM spike edilmiş çamur | (ppb) | 200,31 | 200 | 200 | 260,066 | 200 | 201,085 |
| 6’ ozon | (ppb) | 0,000 | 0,002 | n.d | 0,208 | n.d | n.d |
| 10’ozon | (ppb) | 0,009 | 0,002 | n.d | 0,140 | n.d | n.d |
| 20’ozon | (ppb) | 0,001 | 0,025 | n.d | 0,293 | n.d | n.d |
| 30’ozon | (ppb) | 0,004 | 0,024 | n.d | 0,474 | n.d | n.d |
| 40’ozon | (ppb) | 0,002 | 0,001 | n.d | 0,201 | n.d | n.d |

Tablo 3.19. Son (4.) gün farklı sürelerle ozonlanan çamurlardaki EBM artırım yüzdeleri

| | Diltiazem | Progesterone | BBP | Estrone | Cbz | Acetaminophen |
|---------|-----------|--------------|------|---------|------|---------------|
| 6’ ozon | 99.99% | 99.99% | 100% | 99,92% | 100% | 100% |
| 10’ozon | 99.99% | 99.99% | 100% | 99,95% | 100% | 100% |
| 20’ozon | 99.99% | 99.99% | 100% | 99,89% | 100% | 100% |
| 30’ozon | 99.99% | 99.99% | 100% | 99,82% | 100% | 100% |
| 40’ozon | 99.99% | 99.99% | 100% | 99,92% | 100% | 100% |

DEĞERLENDİRME

Son gün 6 ile 30 dakika ozonlanan numunelerde EBM artımının daha uzun süreyle ozonlanan numunelerden pek de farklı olmadığı görülmektedir. Son gün 6' ozonlanan örnekte gözlemlenen çok hafif artım oranındaki düşüş ise ozonun matriks organikleri tarafından az da olsa tüketilmesinden kaynaklanmış olabilir. Sonuçlardan anlaşılacağı üzere kesikli ozonlama metoduyla hem çamur minimizasyonu ve stabilizasyonu sağlanmış hem de seçilen endokrin bozucu maddelerin %99 üzerinde arıtılabildiği görülmüştür.

4. ENDOKRİN BOZUCULARIN (EBM) DENEY FARELERİ ÜZERİNE ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI

GİRİŞ

Bu kısımda atıksularda gösterilen EBM'lerden seçilen üç adedinin birlikte ve tek tek deney fareleri –rat'lar- üzerine etkileri incelenmiştir. Bu çalışmalar proje ekibinin tıp grubu tarafından GATA Askeri hastanesi laboratuvarında yürütülmüştür. Çalışmada kullanılan meteryaller ve metodlar buraya kadar anlatılanlardan tamamen farklı olması nedeniyle burada ayrı olarak sunulmuştur. Yine kaynakların da tamamen farklı disiplini içermesi nedeniyle başvuru kaynaklar da, esas kaynakçanın dışında bu kısım sonunda verilmiştir. Bu çalışmalardan elde edilen sonuçlar da yine bu kısımda ayrı olarak sunulmuş ve kendi içerisinde değerlendirilmiştir. Fare deneylerinde araştırılacak 3 değişik EBM'nin bir tanesi olarak doğada ve arıtma tesislerinde zor arıtılan/arıtılmayan sentetik ilaç ham maddesi olan Carbamazepine; CPZ, seçilmiştir. Diğer araştırılan EBM ise bir polimer ara maddesi olan Bisphenol A; BPA 'dır. Sonuncu seçilen EBM ise doğal bir hormon olan ve insanlar tarafından atıksularla doğaya atılan Progesterone, PROG, hormonudur. Bunların denenen konsantrasyonları atıksularda bulunan seviyelerdir. CBZ 500 ng/l, BPA 600 ng/l, PROG 70 ng/l olarak kullanılmıştır.

RAT DENEYLERİ İÇİN MATERYAL VE METOD

Günümüz teknolojisinin gereği olarak, tarımda ve endüstride kullanılan ancak çevre kirliliğine yol açan bazı maddelerin olumsuz etkilerini uygun bir hayvan modeliyle simüle (taklit) edip, hormonal sistem üzerindeki etkilerini ortaya koymak amacıyla yapılan bu deneysel çalışmada EBM'ye maruz kalan ratların hormonal fonksiyonlarının incelenmesi ve hormonal sistemin tepkileri değerlendirilmek istendi. Bu amaçla çalışma en sık karşılaşılan endokrin bozucu maddeler olan carbamazepine, bisphenol A ve progesterone ile yapılmaya başlandı. Çalışma için GATA etik kurul başkanlığından hayvan etik kurul onayı alındı ve çalışma için gerekli ratlar ve çalışma ortamı GATA

Araştırma-Geliştirme Deney Hayvanları Kısmı tarafından sağlandı. Gruplar 6'sı erkek 6'sı dişi olmak üzere toplam 12 adet yaklaşık olarak aynı ağırlıkta erkek Spraque Downey ratından oluşturuldu. Toplam 9 grup (96 rat) oluşturuldu. İlk grup kontrol grubu, sonraki 3 grup endokrin bozucuların tek tek etkilerinin değerlendirilmesi ve son 4 grup ise kombine etkilerinin değerlendirilmesi amacıyla gerçekleştirildi. Son bir grup ise endokrin bozucuların stok halde hazırlanmasında kullanılan metanolün etkisini değerlendirmek amacıyla oluşturuldu. Buna göre ratların gruplarına göre hangi endokrin bozucu maddelere hangi dozlarda maruz kalacağı tespit edildi (Tablo 1).

Grup 1: Kontrol grubu (Endokrin bozucu uygulanmayan grup)

Grup 2: Carbamazepine grubu

Grup 3: Bisphenol A grubu

Grup 4: Progesterone grubu

Grup 5: Carbamazepine + bisphenol A grubu

Grup 6: Carbamazepine + progesterone grubu

Grup 7: Bisphenol A + progesterone grubu

Grup 8: Carbamazepine + bisphenol A + progesterone grubu

Grup 9: Metanol grubu

Rat gruplarına içirilen suların EBM içerikleri, deneysel matriks, Tablo 4.1'de sunulmaktadır.

Uygulanan alt (-) ve üst (+) EBM seviyeleri Tablo 4.2'de verilmiştir. Çalışma için Şekil 4.1.'de gösterilen GATA Araştırma-Geliştirme Deney Hayvanları Kısmında hazırlanan özel bölüm oluşturuldu Ratlar süttten kesilmeyi takip eden 2nci günde gruplara ayrıldı (doğumdan sonraki 23ncü gün). Normal oda sıcaklığında ve standart yemle beslenmeye alınan ratlar gruplarına göre kafeslere ayrıldı. Birinci grupta ratlar arıtılmış su ile diğer gruplardaki ratlar ise gruplarına göre belirlenen endokrin bozucuları belirlenen dozlarda içeren su ile beslenmeye alındı. Endokrin bozucu maddelerin atık ve arıtılmış su doz konsantrasyonları tablo 2'de verilmiştir. Bu değerler literatür taramasından elde edilen tipik değerlerdir. Kullanılacak endokrin bozucu maddeler ODTÜ'de stok şeklinde

hazırlandı. Hayvanlara bu stoklar gündelik veya haftalık sulandırılarak vermeye başlandı. Gündelik/haftalık sulandırılmanın nedeni maddelerin düşük konsantrasyonlarda hızla stoklandıkları kapların duvarlarına yapışmalarından kaynaklanmaktadır. Bu nedenle konsantre stoklarda yapışma sorun teşkil etmezken sulandırılmış stoklarda sorun yaratmaktadır. Diğەر taraftan ratlara verilecek endokrin bozucular suda çok az çözündüklerinden madde stoklarının hazırlanmasında metanol kullanıldı. Bu nedenle son bir grup olarak ta (Grup 9) maddeleri çzmek için kullanılan miktardaki metanolun etkilerinin araştırılması planlandı ve bu gruba artırılmış su ile beraber 1 ml/l metanol vermeye başlandı.



Şekil 4.1. Rat deneyleri için oluşturulan bölümün görünüşü

Tablo 4.1. Rat Deneylelerinde Kullanılan Deneysel Matriks

| Gruplar | Carbamazapine | Bisphenol-A | Progesteron |
|---------------------|----------------------|--------------------|--------------------|
| Grup 1 | - | - | - |
| Grup 2 | + | - | - |
| Grup 3 | - | + | - |
| Grup 4 | - | - | + |
| Grup 5 | + | + | - |
| Grup 6 | + | - | + |
| Grup 7 | - | + | + |
| Grup 8 | + | + | + |
| Grup 9 (metanol) | - | - | - |

Not: Artı (+) olan gruplar üst seviyede maddeye maruz bırakıldı. Eksi (-) olan gruplar ise alt seviyedeki maddeye maruz bırakıldı.

Tablo 4.2. Ratların içtikleri sulardaki EBM maddelerinin alt ve üst değerleri

| Kod | EBM Maddesi | Üst seviye (+) | Alt seviye (-) |
|------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | | Atıksu ng/L | su ng/L |
| BPA X_1 | Bisphenol-A | 600 | 0 |
| CZP X_2 | Carbamazapine | 500 | 0 |
| PRG X_3 | Progesteron | 70 | 0 |

4.1 RATLARDA HİSTOPATOLOJİK VE ORGAN ETKİ ÇALIŞMALARI

Ratlarda İncelenen Parametreler

Hormonal Parametreler

Rat serumlarında incelenen hormonal parametreler şunlardır:

FSH, LH; T3, T4, serbest testesteron, insulin, estrojen ve prolaktin.

Makroskopik inceleme:

Sakrifiye edilen ratların organları makrodiseksiyon ile ayrıldı. Karaciğer, böbrekler, testisler, overler, uterusları, sürrenal bezleri ve prostatları makroskopik olarak incelendi. Her birinin ağırlığı hassas terazi ile tartıldı ve kaydedildi. Organlarda izenen makroskopik anormallikler tek tek kaydedildi.

Histopatolojik inceleme:

Makrodiseksiyon ile ayrılan organlar %10'luk tamponlu formol içinde fikse edildi. Her bir organdan 3 mm kalınlığında bir örnek histopatolojik inceleme için alındı.

Alınan örnekler %80' lik etil alkolde 3 saat, %96'lık etil alkolde 3 saat, doku berraklaştırıcı solüsyonda 2 saat ve 59 C derecede sıvı parafinde 2 saat sıralı olarak tutuldu. Dokular plastik polimer katkılı parafine gömüldü. Mikrotom yardımıyla 6 mikronluk kesitler alındı. Kesitler yüzdürme havuzu aracılığıyla cam lamalar üzerine alındı. 60 C sıcaklıkta etüv içinde 30 dakika bekletildi. Deparafinize edilen kesitler standart hemotoksilen eozin yöntemiyle boyandı. Kesitlerin üzeri lamel ile kapatıldı ve berraklığını kaybetmeyen yapıştırıcı ile yapıştırıldı. Kesitler standart ışık mikroskobu ile incelendi. Her bir organ spesifik anormalliklerin bulunup bulunmadığı kaydedildi.

Tüm olguların karaciğerleri önce ortak histolojik anormalliklerin tanınabilmesi için incelendi. Daha sonra tüm olgular bu parametrelerin bulunup bulunmadığına göre tekrar değerlendirildi. İlk inceleme sonucunda hepatik kollaps, hepatik ödem, perivenüler inflamasyon ve granülom formasyonu karaciğer hasarını değerlendirmek için parametre olarak seçildi.

İmmünohistokimya incelemesi:

Mikrotom ile kesit alındığı sırada 4 adet üzeri pozitif yüklü poly_l lysine ile örtülü lamlara kesitler alındı. Bu kesitler 60 C sıcaklıkta etüvde deparafinize edildi. İmmünohistokimyasal inceleme için GnRH, testesteron, TSH reseptörleri ve insulin primerleri kullanıldı. Dehidratasyon aşamasından sonra pH'ı 6 olan sitrat solüsyonu içinde mikrodalga uygulaması yapıldı. Kesitler, endojen peroksidaz aktivitesini önlemek için % 3'lük hidrojen peroksit içinde bekletildi. Normal serumu ile bloklama yapıldıktan sonra kesitler primer antikor ile inkübe edildi. Biotinle işaretlenmiş sekonder antikor aşamasından sonra tespit kiti işlem gören dokular, son olarak % 0.05'lik diaminobenzidin ile muamele edildi. Boyama işlemi sırasındaki tüm yıkamalar PBS ile yapıldı. PBS ile yıkanan lamlar aköz bazlı yapıştırıcı kullanılarak lam ile kapatıldı. Işık mikroskobu ile incelendi.

İstatistiksel inceleme

Ratlardan alınan kanlarda yapılan inceleme sonuçları Kruskal-wallis testleri ile değerlendirildi. Her bir organın ağırlığı gruplar arasındaki karşılaştırılması için nonparametrik testler kullanıldı. Histopatolojik incelemede ise elde edilen veriler nominal veya kategorik olarak sınıflandırıldı. Bu grup verilerin değerlendirilmesinde ise nonparametrik testler kullanıldı. Tüm incelemelerde “null” hipotez olarak grup parametrelerinin birbirleriyle aynı olduğu kabul edildi. Elde edilen “p” değeri 0.05'ten küçük olduğunda hipotez reddedildi.

RAT DENEY BULGULARI

Kan sonuçları:

Tüm örneklere ait serumlar ve grupların dağılımı tablo 1'de verilmiştir. Progesteron, CPZ+progesteron, BPA+CPZ+progesteron, ve metanol grubunda TSH; estrogen ve insulin rezistansı için yeterli serum elde edilememiştir. Progesteron, CPZ+progesteron ve BPA+CPZ+progesteron gruplarında bir ratta serum örneklerinde inceleme yapılamamıştır. Gruplar arasında yapılan Kruskal-Wallis test sonuçları Tablo 4.3'de verilmiştir.

Tiroid fonksiyon testleri olarak bilinen T3 ve T4 değerleri kontrol ve progesteron; BPA ve Progesteron; Progesteron ve BPA+CPZ grubunda istatiksels olarak belirgin farklılık göstermiştir.

T3 düzeylerinde kontrol grubu ile denekler karşılaştırıldığında 6 ile 8.grup dışında tüm gruplarda istatiksels olarak belirgin bir düşme bulunmaktadır.

T4 düzeylerinde kontrol grubu ile denek grupları karşılaştırıldığında ise 4,7, 8 ve 9. grupta belirgin fark mevcuttur.

Tablo 4.3. Serum hormon parametrelerinin ikili olarak Kruskal-Wallis nonparemetrik testi sonuçları. Test değeri <0.05 iki grup arasında anlamlı bir fark olduğunu göstermektedir.

| <u>Karşılaştırılan</u> | <u>grup</u> | <u>FSH</u> | <u>LH</u> | <u>ft3</u> | <u>ft4</u> | <u>Testosteron</u> |
|------------------------|-------------|------------|-----------|------------|------------|--------------------|
| 1 | 2 | 1 | 1 | 0,036 | 1 | 1 |
| 1 | 2 | 1 | 1 | <0,001 | 0,792 | 1.0 |
| 1 | 4 | 1 | 1 | 0,036 | 0,036 | 0,036 |
| 1 | 5 | 1 | 1 | 0,036 | 1 | 1 |
| 1 | 6 | 1 | 1 | 0,069 | 0,144 | 0,288 |
| 1 | 7 | 1 | 1 | <0,001 | 0,036 | <0,001 |
| 1 | 8 | 1 | 1 | 0,072 | 0,036 | 0,072 |
| 1 | 9 | 1 | 1 | <0,001 | <0,001 | <0,001 |
| 2 | 3 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 2 | 4 | 1 | 1 | <0,001 | <0,001 | <0,001 |
| 2 | 5 | 0,324 | 0,36 | 1 | 1 | 1 |
| 2 | 6 | 1 | 1 | 0,036 | 0,216 | 0,108 |
| 2 | 7 | 0,216 | 1 | 0,108 | <0,001 | <0,001 |
| 2 | 8 | 1 | 1 | 0,072 | <0,001 | <0,001 |

| | | | | | | |
|---|---|-------|--------|--------|--------|--------|
| 2 | 9 | 0,324 | 1 | <0,001 | <0,001 | <0,001 |
| 3 | 4 | 1 | 0,108 | 0,036 | <0,001 | <0,001 |
| 3 | 5 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 3 | 6 | 1 | 0,468 | 0,144 | 0,144 | 0,072 |
| 3 | 7 | 1 | 1 | 1 | <0,001 | <0,001 |
| 3 | 8 | 1 | 1 | 1 | <0,001 | <0,001 |
| 3 | 9 | 1 | 0,18 | 0,072 | <0,001 | <0,001 |
| 4 | 5 | 1 | <0,001 | 0,036 | <0,001 | <0,001 |
| 4 | 6 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 4 | 7 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 4 | 8 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 4 | 9 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 5 | 6 | 1 | 0,036 | 0,108 | 0,072 | 0,072 |
| 5 | 7 | 1 | 0,216 | 0,216 | <0,001 | <0,001 |
| 5 | 8 | 1 | 1 | 0,468 | <0,001 | <0,001 |
| 5 | 9 | 1 | <0,001 | <0,001 | <0,001 | <0,001 |
| 6 | 7 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 6 | 8 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 6 | 9 | 1 | 1 | 1 | 0,432 | 1 |
| 7 | 8 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 7 | 8 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 8 | 9 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |

BPA alan grupta (3.grup) T3 düzeyleri yalnızca 4. grup ile farklıdır. Ancak T4 düzeyleri 5. ve 6. grup dışında tüm gruplarda belirgin fark göstermektedir.

BPA'nın kombinasyon olarak verildiği gruplar (5, 7 ve 8) ile diğer gruplar T3 ve T4 yönünden karşılaştırıldığında , bu grupların kontrol grubuna göre düzeylerinde belirgin fark vardı.

FSH düzeyleri kontrol gruplarında ve grupların kendi aralarında farklı değildir

Patolojik inceleme:

Karaciğer ağırlıklarının karşılaştırılması:

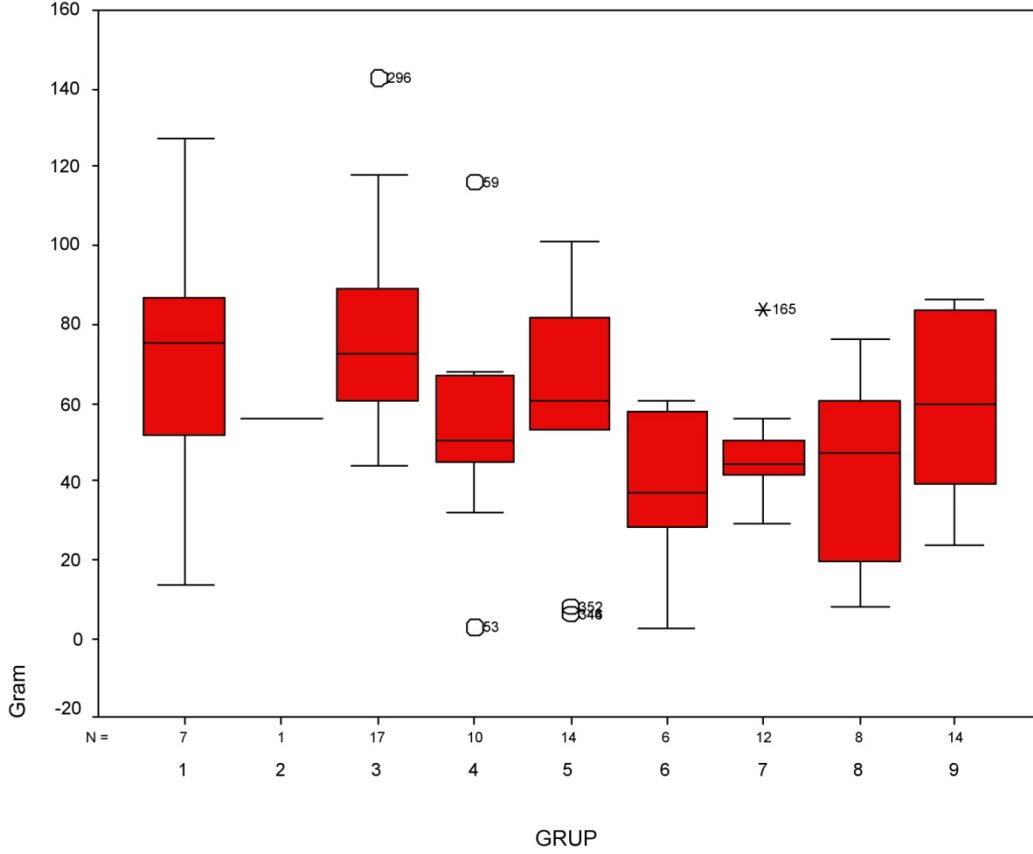
Grupların karaciğer ağırlıkları, ortalama ve Standard deviasyonları ile birlikte Tablo 4.4'de gösterilmektedir. Dağılımlar şekilsel olarak Şekil 4.2'de sunulmaktadır.

Kruskal wallis testinde Şekil 4.2'de gösterilen tüm grupların karaciğer ağırlıkları birbirinden anlamlı olarak farklı bulundu ($p<0,05$).

Yalnızca BPA alan ratların karaciğerlerin ağırlıkları BPA ile kombine CPZ ve PG alan ratlara göre anlamlı olarak düşüktü (nonparametrik test, $p=0.000$) . Ancak BPA+PG ve BPA+PG+CPZ grubunda belirgin farklılık saptanmadı.

Tablo 4.4. Grupların karaciğer ağırlıkları, ortalama ve Standard deviasyonları ile birlikte sunulmaktadır.

| GRUP | Mean | N | Std. Deviation | Minimum | Maximum |
|--------------|-------------|----------|---------------------------|----------------|----------------|
| 1 | 70,2857 | 7 | 35,8223 | 14 | 127 |
| 2 | 56 | 1 | , | 56 | 56 |
| 3 | 79,2941 | 17 | 26,3362 | 44 | 143 |
| 4 | 53,7 | 10 | 28,8446 | 3 | 116 |
| 5 | 57,1429 | 14 | 30,8442 | 6 | 101 |
| 6 | 37,3333 | 6 | 21,2666 | 3 | 61 |
| 7 | 47,25 | 12 | 13,5252 | 29 | 84 |
| 8 | 42,375 | 8 | 24,6805 | 8 | 76 |
| 9 | 59,6429 | 14 | 20,5711 | 24 | 86 |
| Total | 58,4045 | 89 | 27,7123 | 3 | 143 |



Şekil 4.2. Karaciğer ağırlıklarının dağılımı (Box-Whisker plot)

Dalak ağırlıklarının karşılaştırılması

Grupların dalak ağırlıkları, ortalama ve Standard deviasyonları ile birlikte Tablo 4.5’de gösterilmektedir. Dağılımlar şekilsel olarak Şekil 4.3’de sunulmaktadır.

Kruskal wallis testinde tüm grupların dalak ağırlıkları birbirinden anlamlı olarak farklı bulundu ($p<0,05$). (Grafik 2).

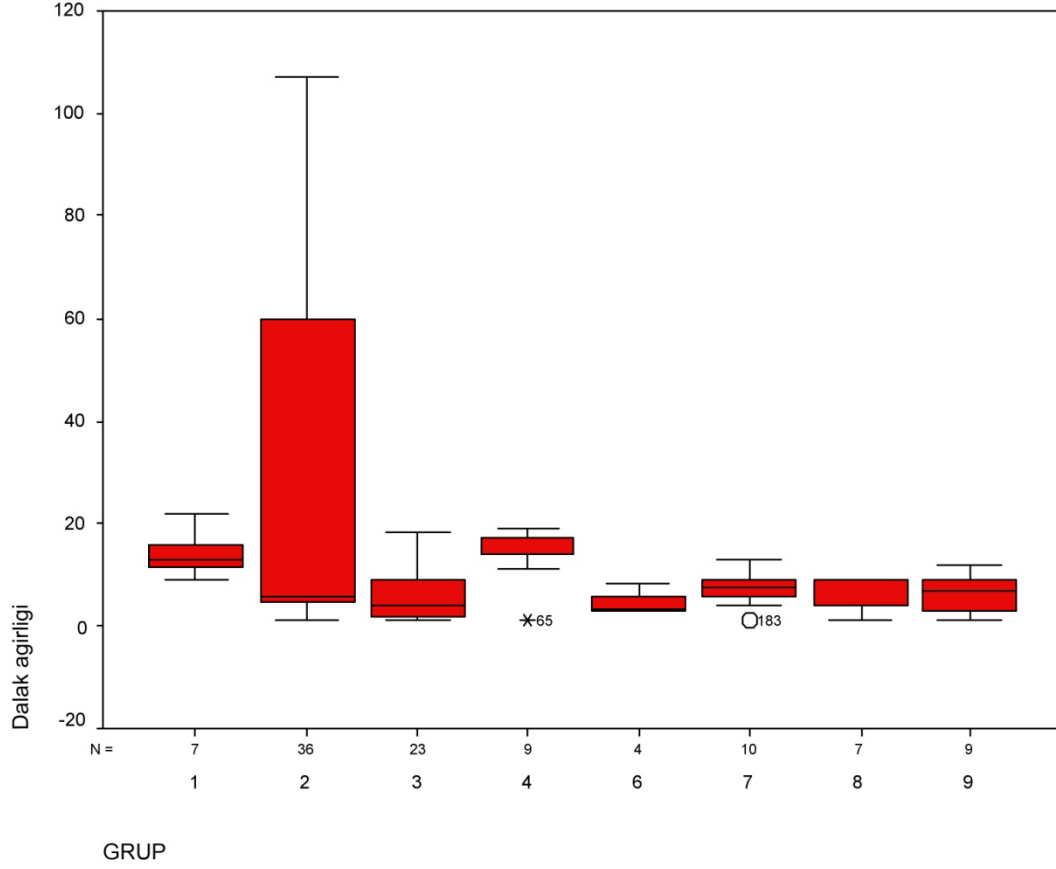
Kontrol grubunun dalak ağırlığı yalnızca CPZ ve Pg alan gruplar dışında tüm gruplara göre anlamlı olarak fazlaydı (non parametrik test, Mann Whitney-u). Progesteron +CPZ alan grup ile yalnızca CPZ alan grubun dalak ağırlıkları birbirinden farklı değildi.

BPA alan grup ile kombine olarak BPA+Pg, ve BPA+CPZ+Pg alan gruplar arasında da belirgin bir fark yoktu

Tablo 4.5 . Grupların dalak ağırlıkları, ortalama ve Standard deviasyonları ile birlikte verilmektedir.

Dalak ağırlıkları

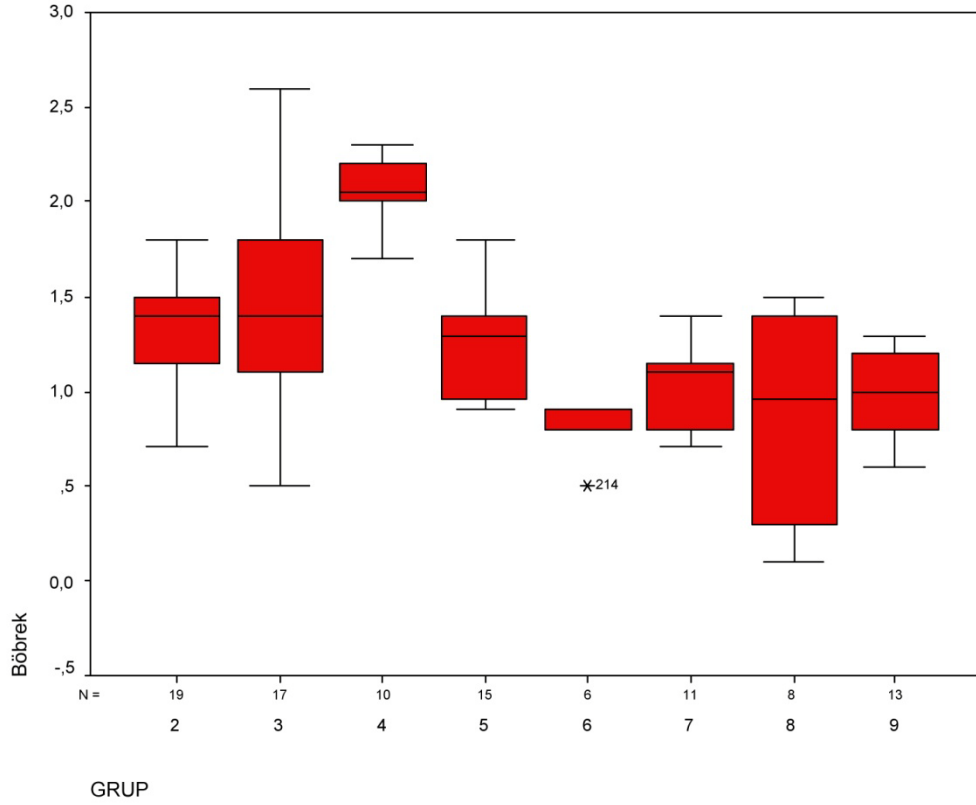
| GRUP | Mean | N | Std. Deviation | Minimum | Maximum |
|--------------|-------------|----------|-----------------------|----------------|----------------|
| 1 | 14,1429 | 7 | 4,4508 | 9 | 22 |
| 2 | 28,75 | 36 | 34,0331 | 1 | 107 |
| 3 | 5,7826 | 23 | 4,7382 | 1 | 18 |
| 4 | 13,6667 | 9 | 5,2915 | 1 | 19 |
| 6 | 4,5 | 4 | 2,3805 | 3 | 8 |
| 7 | 7,1 | 10 | 3,2128 | 1 | 13 |
| 8 | 6,4286 | 7 | 3,7796 | 1 | 9 |
| 9 | 6,5556 | 9 | 3,9087 | 1 | 12 |
| Total | 15,0762 | 105 | 22,5097 | 1 | 107 |



Şekil 4.3. Dalak ağırlıklarının dağılımı (Box-Whisker plot)

Böbrek ağırlıklarının karşılaştırılması

Böbrek ağırlıklarının gruplar arasında dağılımı Şekil 4.4’de özetlenmiştir.



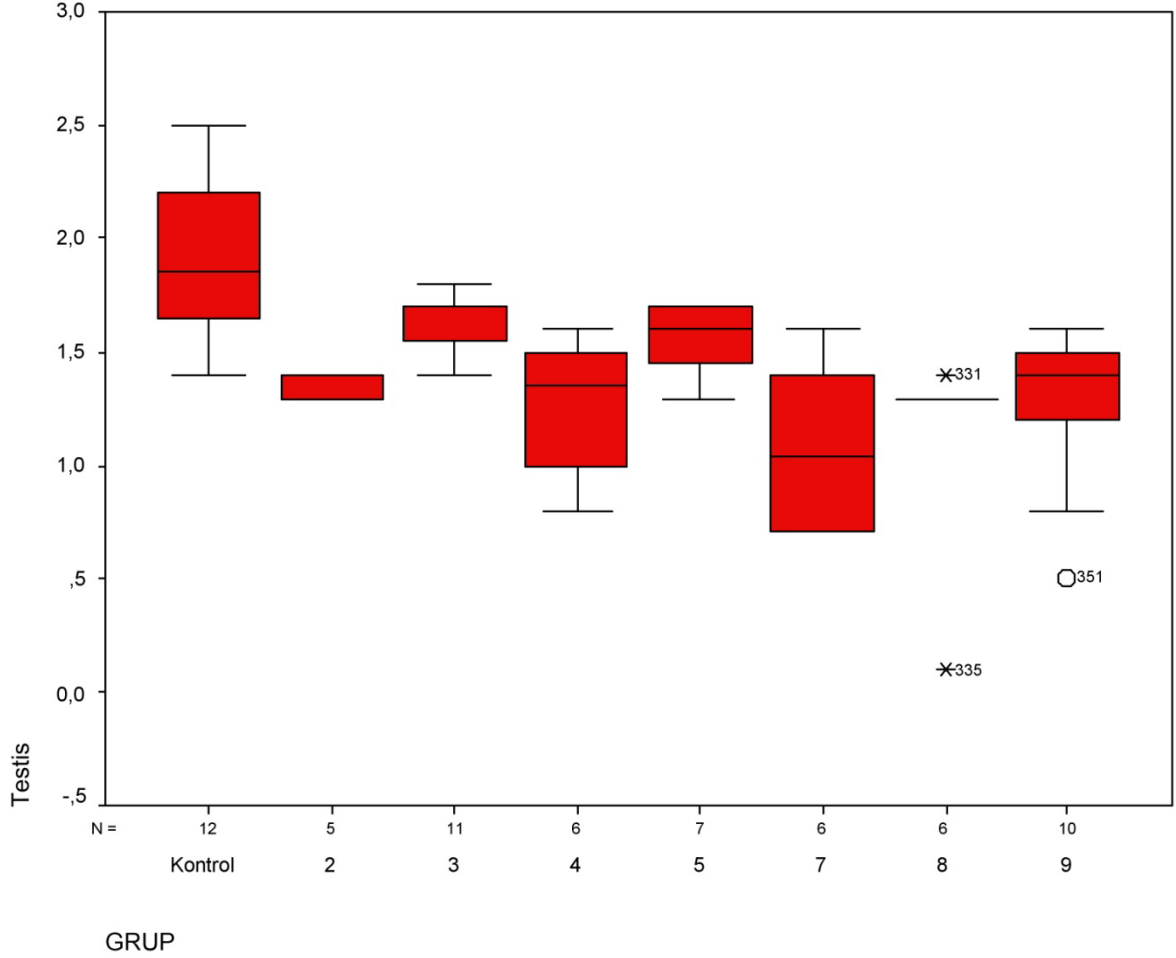
Şekil 4.4. Böbrek ağırlıklarının dağılımı (Box-Whisker plot)

Böbreklerin ağırlıkları tüm gruplar arasında belirgin olarak fark gösterdi (Kruskal-wallis testi, $p=0.000$; Şekil 4.4).

BPA alan grup ile BPA+CPZ alan grup arasında belirgin fark yoktu. Ancak BPA+Pg alan ratların böbrekleri, yalnızca BPA alan ratlara göre belirgin olarak düşüktü ($p=0.04$, Mann-Whitney-U testi). BPA+CPZ alan grup ile BPA alan grup arasında anlamlı bir fark yoktu.

Testis ağırlıklarının karşılaştırılması

Testis ağırlıklarının gruplar arasında dağılımı Şekil 4.5’de özetlenmiştir.



Şekil 4.5. Testis ağırlıklarının dağılımı (Box-Whisker plot)

Kontrol grubunun testislerinin ağırlığı tüm gruplara göre yüksekti (Nonparametrik testler, Mann-Whitney U). BPA+Pg alan grubun testis ağırlıkları, yalnızca BPA alana göre belirgin olarak azdı ($p=0.007$). BP+CPZ+Pg alan grubun testis ağırlığı ise yalnızca BPA alana göre çok belirgin olarak düşüktü ($p=0.000$). İlginç olarak yalnızca metanol alan ratların testis ağırlıkları da hem kontrol hem de BPA grubuna göre düşüktü. .

Prostat ağırlıklarının karşılaştırılması

Prostat ağırlıklarında anlamlı bir fark saptanmadı.

Adrenal glandların ağırlıklarının karşılaştırılması

Adrenal glandlar toplam 24 ratta iyi diseke edilebildi (6, grupta 5 rat, 7. grupta 2 rat ve 9. grupta 7 rat). Disekte edilebilen ratlarda adrenal gland ağırlıklarında anlamlı bir fark saptanmadı.

HSTOPATOLOJİK İNCELEME:

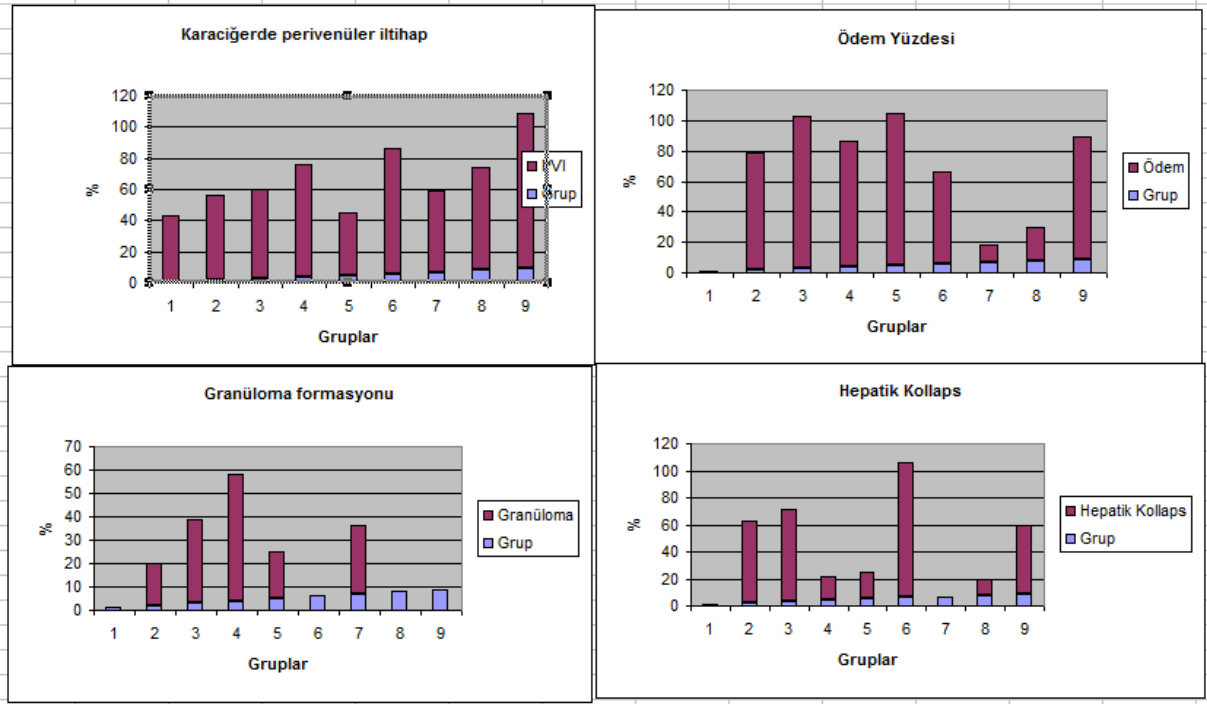
Karaciğer:

Ratların karaciğerlerinde Hepatik kollaps, ödem, perivenüler inflamasyon ve granüloma formasyonu değerlendirmesine istatistiksel olarak anlamlı fark olan parametreler Tablo 5'de verilmiştir. Yalnızca BPA alan grupta, kontrol grubuna göre hepatik ödem ve hepatik kollaps anlamlı olarak bulunmaktadır ($p=0.00$ ve $p=0.007$).

Tablo 4.6. Karaciğerlerde gözlemlenen hasarlar

| | Ödem | HK | PVI | Granüloma |
|------------------------------|--------|-------|------|-----------|
| Kontrol vs BPA | 0 | 0,007 | | |
| Kontrol vs PG | 0,003 | | | |
| Kontrol vs CPZ | 0,002 | 0,17 | | |
| Kontrol vs Metanol | 0,0005 | 0,008 | 0,05 | |
| BPA vs BPA_CPZ | | 0,015 | | |
| BPA vs BPA_PG | 0 | 0 | | |
| BPA vs BPA_CPZ_PG | 0 | 0,014 | | |
| BPA_CPZ_PG vs Metanol | 0,035 | | | |
| BPA_CPZ_PG vs CPZ_PG | | | | |

Karaciğerlerde gözlemlenen hasarların dağılımı Şekil 4.6'da sunulmaktadır.



Şekil 4.6. Karaciğer hasarlarının dağılımı

Hepatik kollaps yalnızca BPA alan grup ile kombine olarak BPA alan gruplar arasında anlamlı olarak farklıdır. Metanol verilen grup ile kontrol grubu arasında da tüm parametreler anlamlı olarak farklıdır.

Testisler

Testislerin incelenmesinde 3 adet spermatositik arrest saptanmıştır. Bunlar sırasıyla grup 8'te bir, grup 9'da bir ve grup 7'de bir olgudur. Kontrol grubunda arrest izlenmemiştir. Ancak spermatositik arrest bulunan olgular istatistik karşılaştırma yapmak için çok az sayıdadır.

Dalak, böbrek, prostatler ve adrenallerde histolojik bir anormallik izlenmemiştir.

Uterusların histolojik incelemesinde yalnızca progesteron alan grupta endometriyal glandlarda belirgin bir apoptosis bulunduğu görüldü. Diğer gruplarda belirgin bir histolojik değişiklik izlenmedi.

Kontrol grubunda bir adet dişi rat bulunuyordu. Diğer gruplarda Overlerde follikül sayısında belirgin bir artış izlenmedi.

Ratların üçünde gebelik mevcuttu. Bu olgulardan BPA grubundaki olgu in utero olarak nekrotik bir haldeydi (in utero demise). Diğer iki olgu sırasıyla 4. v 5. grupta bulunuyordu. Bu olgularda fetus histolojik olarak normal görünümdeydi.

5 ratta İnternal genital bölgede nonneoplastik kist formasyonu izlendi. Kistler histolojik olarak basit kist formundaydı. Bu kistlerden 2'si kontrol, diğerleri de sırasıyla 3, 5 ve 9. gruptalardı.

RAT DENEY SONUÇLARI DEĞERLENDİRİLMESİ

Tiroid fonksiyon testleri

T3 düzeylerinde kontrol grubu ile denekler karşılaştırıldığında 6 ile 8.grup dışında tüm gruplarda istatistiksel olarak belirgin bir düşme bulunmaktadır. Bu BPA'nın hem tek başına hem de diğer endokrin bozucu maddeler ve hormonlar ile kombine edildiğinde T3 düzeylerini etkileyebileceğini göstermektedir.

T4 düzeylerinde kontrol grubu ile denek grupları karşılaştırıldığında ise 4,7, 8 ve 9. grupta belirgin fark mevcuttur. T4 sonuçları ise BPA'nın diğer hormonlar veya endokrin bozucu maddeler ile kombine olduğunda T4 düzeylerini etkileyebileceğini göstermektedir. İn vivo ve invitro çalışmalarda BPA'nın tiroid hormonları düzeyleri ve etkilerinde beklenmeyen etkileri olabileceğini göstermiştir (1). Ratlarda gebelik sırasında verilen BPA'nın doğan ratların T4 düzeylerinde artışa yol açtığı gösterilmiştir (2) . Araştırmacılar bu etkinin daha çok TSH antagonisti olarak işlev görmesi sonucunda olabileceğini ileri sürmüştür (2). Bizim sonuçlarımızdaki T3 düzeylerindeki düşmenin BPA'nın TSH antagonisti olarak fonksiyon görmesinden kaynaklandığı ileri sürülebilir.

-
1. Zoeller, R. T., Bansal, R. and Parris, C. (2005) Bisphenol-A, an environmental contaminant that acts as a thyroid hormone receptor antagonist in vitro, increases serum thyroxine, and alters RC3/Neurogranin expression in the developing rat brain. *Endocrinology*, **146**, 607-612.
 2. Kitamura, S., Jinno, N., Ohta, S., Kuroki, H. and Fujimoto, N. (2002) Thyroid hormonal activity of the flame retardants tetrabromobisphenol A and tetrachlorobisphenol A. *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **293**, 554-559.
-

FSH ve LH

Zayıf bir estrojen olan BPA'nın FHS ve LH düzeylerine etkili olması beklenebilir. Ancak mevcut çalışmada ne tek başına ne de diğer endokrin bozucu maddeler ile kombine edildiğinde kontrol gruplarına göre bir fark görülmemiştir.

Karaciğer hasarı

Yalnızca BPA alan ratların karaciğerlerin ağırlıkları BPA ile kombine CPZ ve PG alan ratlara göre anlamlı olarak düşüktü (nonparametrik test, $p=0.000$) . Hepatik histolojik değişiklikler yalnızca BPA alan ve BPA'nın kombine olarak verildiği gruplar arasında da farklı olarak bulunmuştur. Bu BPA'nın diğer hormon bozucu maddeler ve hormonlar ile kombine edildiğinde karaciğerdeki ödemin ve kollapsın daha fazla olduğu ve sonuçla hepatomegaliye yol açabileceği olarak yorumlanabilir. BPA sindirim kanalıyla memeli organizmasına alındıktan sonra karaciğerde metabolize edilir, metabolitleri dolaşım yoluyla böbreğe gelir ve primer olarak böbrekten idrar yoluyla atılır. Bu süre yaklaşık ratlar, insanlar ve farelerde yapılan çalışmalarda yaklaşık 3 saattir (1). BPA'nın memeli karaciğerindeki temel hasar mekanizmasının oksidatif stres ve sitotoksik etki olduğu kabul edilir (2,3,4). Bugüne kadar BPA'nın karaciğer dokusuna histolojik olarak etkisini gösteren çalışmaların sayısı sınırlıdır ve çalışmaların çoğu hücre kültürlerini değerlendiren in vitro çalışmalardır (3,4). Bizim çalışmamızda BPA'nın hem karaciğerin ağırlığına hem de mikroskopik yapısında değişikliklere yol açabildiğini gösterdik. Literatür veritabanlarında yaptığımız araştırmalarda bu durumu rapor eden bir makaleye rastlamadık.

-
1. Pritchett JJ, Kuester RK, Sipes IG. Metabolism of bisphenol a in primary cultured hepatocytes from mice, rats, and humans. *Drug Metab Dispos.* 2002 Nov;30(11):1180-5.
 2. Bindhumol V, Chitra KC, Mathur PP Bisphenol A induces reactive oxygen species generation in the liver of male rats. *Toxicology* 188: 117–124. 2003
 3. Elsby R, Maggs JL, Ashby J, Park BK Comparison of the modulatory effects of human and rat liver microsomal metabolism on the estrogenicity of bisphenol A: Implications for extrapolation to humans. *Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics* 297: 103–113. 2001

4. Nakagawa Y, Tayama S (2000) Metabolism and cytotoxicity of bisphenol A and other bisphenols in isolated rat hepatocytes. Archives of Toxicology 74: 99–105.
-

Dalak

Kontrol grubunun dalak ağırlığı yalnızca CPZ ve Pg alan gruplar dışında tüm gruplara göre anlamlı olarak fazlaydı (non parametrik test, Mann Whitney-u). BPA alan gruplar ile diğer gruplar arasında anlamlı bir fark izlenmedi. Bizim sonuçlarımıza göre BPA'nın dalak histolojisine ve ağırlığına bir etkisi olmadığı düşünülebilir.

Böbrek :

Böbreklerin ağırlıkları tüm gruplar arasında belirgin olarak fark gösterdi (Kruskal-wallis testi, $p=0.000$; grafik 4).BPA alan grup ile BPA+CPZ alan grup arasında belirgin fark yoktu. Ancak BPA+Pg alan ratların böbreklerin ağırlığı , yalnızca BPA alan ratlara göre belirgin olarak düşüktü ($p=0.04$, Mann-Whitney-U testi). BPA+CPZ alan grup ile BPA alan grup arasında anlamlı bir fark yoktu. BPA'nın primer olarak böbreklerden ekskrete edildikten sonra üriner sistem ile vücuttan atılır. Histolojik olarak bir hasar görünmemesine rağmen böbrek ağırlıklarının BPA alan grupta daha düşük olması, kombinasyon olarak BPA alan grupta böbrek ödeminin daha belirgin olduğunu düşündürmektedir.

Testis:

Kontrol grubunun testislerinin ağırlığı tüm gruplara göre yüksekti (Nonparametrik testler, Mann-Whitney U). BPA+Pg alan grubun testis ağırlıkları, yalnızca BPA alana göre belirgin olarak azdı ($p=0.007$). BP+CPZ+Pg alan grubun testis ağırlığı ise yalnızca BPA alana göre çok belirgin olarak düşüktü ($p=0.000$). İlginç olarak yalnızca metanol alan ratların testis ağırlıkları da hem kontrol hem de BPA grubuna göre düşüktü. Bu çalışmanın sonuçları BPA'nın matür ratlarda testis ağırlığını azalttığını göstermektedir. Bu azalma BPA diğer endokrin bozucu maddelerle kombine edildiğinde daha fazla olmaktadır. Bu çalışmada testis histolojisinde belirgin bir değişim izlemedik. Üç olguda izlediğimiz spermatositik arrest oranı istatistik bir değerlendirme yapmak için sınırlıdır. Mevcut bulgular ile BPA'nın en belirgin etkisinin testisler üzerinde olduğunu söylemek mümkündür. BPA ve BPA türevlerinin testiküler fonksiyonlara etkileri yaygın olarak araştırılmaktadır. Bu araştırmaların çoğunda BPA'nın testiküler fonksiyonları bozduğu

ileri sürülmektedir. 2011'de sunulan bir araştırmada BPA'nın erkek fertilitesinde düşmeye yol açtığı bildirilmiştir. BPA'nın testiküler fonksiyonlar üzerindeki etkisinin temel yolağı zayıf bir estrogen olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bir hormon agonisti olarak testiküler sistem içindeki tüm hücrelerin fonksiyonlarını etkilemektedir. BPA'ya maruz kalma sonucunda testesteron düzeyi, sperm sayısı ve ergenlik gelişiminde gecikmeye yol açtığı bildirilmiştir. Bu çalışmanın bulguları dietinde BPA olan ratların testislerinin ağırlığının azaldığını göstermektedir. BPA'nın bu etkisi diğer endokrin bozucu maddeler ile kombine edildiğinde daha belirgin olmaktadır.

-
1. The Endocrine Society (2011, June 6). BPA lowers male fertility, mouse study finds. *ScienceDaily*. Retrieved April 17, 2012, from <http://www.sciencedaily.com/releases/2011/06/110606092740.htm>
 2. Ye L, Zhao B, Hu G, Chu Y, Ge RS. Inhibition of human and rat testicularsteroidogenic enzyme activities by bisphenol A. *Toxicol Lett*. 2011 Nov30;207(2):137-42. Epub 2011 Sep 8. PubMed PMID: 21925253.
 3. Takahashi O, Oishi S. Testicular toxicity of dietarily or parenterally administered bisphenol A in rats and mice. *Food Chem Toxicol*. 2003 Jul;41(7):1035-44. PubMed PMID: 12804662.

Bu çalışmada BPA'nın prostat histolojisi ve ağırlığı üzerine bir etkisi görülmemiştir.

YORUM:

Sonuçlarımıza göre BPA matür ratlarda karaciğerlerinde, testislerinde ve tiroid hormon düzeylerinde belirgin değişiklikler yapmaktadır. Bu değişiklikler karaciğerde mikroskopik ve ağırlık değişimi olarak izlenmektedir. Testisteki değişiklikler ise ağırlık azalması şeklindedir. Bu çalışmadan elde ettiğimiz sonuçlara göre BPA tek başına ratlardaki tiroid hormon düzeylerini etkilememektedir. **Ancak diğer hormonlar veya endokrin bozucu maddeler ile kombine olduğunda BPA ve kombine edilen maddenin kumulatif etkisi daha fazla olmaktadır.**

4.2 EBM'LERİN RAT SERUM PARAMETRELERİ ÜZERİNE BİRLİKTE VE AYRI AYRI ETKİLERİNİN İSTATİSTİKSEL FAKTÖRYEL ANALİZİ.

İKİ FAKTÖR ANALİZ

Bu analizlerde Tablo 4.1'de verilen deney matrisine göre su içirilen ratlarda ölçülen serum hormon parametreleri bir kez de parametrik metodlar kullanılarak etken EBM maddelerinin teker teker ve birlikte etkilerinin (faktör analizi) incelenmesinde kullanılmıştır. Veriler Statgraphics Centurion (16) istatistik paketi kullanılarak analiz edilmiştir.

Kontrol grubu ile Metanol grubunun karşılaştırılması

Öncelikle tüm deneylerde kullanılacak kontrol grubunun belirlenmesi amacıyla 1. (su içirilen) ve 9. grup (içme suyuna metanol katılan grup) arasında değişik serum parametreleri bakımından anlamlı farklılık olup olmadığı araştırılmıştır. İki grup arasında anlamlı fark bulunduğu takdirde faktöryel deneylerde uygun kontrol grubunun kullanılması gerekmektedir.

Tiroid Hormonu T3 Karşılaştırılması

Her iki grubun serum T3 parametreleri karşılaştırıldığında gruplar arasında hem ortalamanın dağılımı hem de varyans dağılımı açısından anlamlı fark bulunduğu gözlenmiştir. İkili analizin Statgraphix çıktıları Ek 2'de sunulmaktadır. Bu şekilde anlaşılacağı üzere ortalamaların karşılaştırıldığı t-testi p değeri 0.05 den azdır ve iki grubun arasında anlamlı bir fark olduğuna işaret eder. Aynı şekilde örnek varians oranları arasında yapılan F-testi p değeri 0,05'den küçüktür ve her iki varyans grubunun da farklı örneklerden geldiğine işaret eder. İki grup arasında anlamlı farklar bulunduğu takdirde faktöryel deneylerde uygun kontrol grubunun kullanılması gerekmektedir.

Tiroid Hormonu T4 Karşılaştırılması

Her iki grubun serum F-Tetesteron parametreleri karşılaştırıldığında gruplar arasında ortalamanın dağılımı açısından anlamlı fark bulunmadığı gözlenmiştir. İkili analizin Statgraphix çıktıları Ek 2'de sunulmaktadır. Bu şekilde anlaşılacağı üzere ortalamaların karşılaştırıldığı t-testi p değeri 0.05 den azdır ve iki grubun arasında anlamlı bir fark olmadığına işaret eder. Ancak varians oranları arasında yapılan F-testi

p değeri 0,05'den küçüktür fakat bu değere çok yakındır. F-testi açısından iki grubun aynı populyasyondan geldiğini söylemek zordur. Diğer taraftan t-testi çok daha sağlam bir test olması, F-testi p değerinin 0.05'e yakın olması ve dağılım frekans tablolarına bakıldığında kontrol grubundan bir ferдин genel dağılımın çok dışına düşmesi (outlier), bunun haricinde her iki grubun tüm fertlerinin aynı dağılımı göstermesi Kontrol ve Metanol grubu arasında bu parametre (T3) söz konusu olduğunda anlamlı bir farkın olmadığını düşündürmektedir.

F-Testesteron Hormonu Karşılaştırması

Her iki grubun serum T4 parametreleri karşılaştırıldığında gruplar arasında ortalama dağılımı açısından anlamlı fark bulunmadığı gözlenmiştir. İkili analizin Statgraphix çıktıları Ek 2'de sunulmaktadır. Bu şekilden anlaşılacağı üzere ortalamaların karşılaştırıldığı t-testi p değeri 0.05 den azdır ve iki grubun arasında anlamlı bir fark olmadığına işaret eder. Ancak varians oranları arasında yapılan F-testi p değeri 0,05'den küçüktür fakat bu değere çok yakındır. F-testi açısından iki grubun aynı populyasyondan geldiğini söylemek zordur. Diğer taraftan t-testi çok daha sağlam bir test olması, F-testi p değerinin 0.05'e yakın olması ve dağılım frekans tablolarına bakıldığında kontrol grubundan bir ferдин genel dağılımın çok dışına düşmesi (outlier), bunun haricinde her iki grubun tüm fertlerinin aynı dağılımı göstermesi Kontrol ve Metanol grubu arasında bu parametre (F-Tetstesteron) söz konusu olduğunda anlamlı bir farkın olmadığını düşündürmektedir.

Faktör Analizi Deneyleri

Multi faktör analizleri Lineer denklem takımları analiz edilerek gerçekleştirilmiştir.

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{123}X_1X_2X_3$$

Denklem takımlarını matris formatı ile:

$$IYI = IbI * IXI$$

Şeklinde yazabilir.

$$IbI = IYI * IXI^T \text{ şeklinde çözülebilir.}$$

IbI çözüldüğünde her bir serbest değişkenin ($X_1 \dots$) bağlı değişken (Y) üzerindeki etkisi hesaplanır. Burada Y değişkeni rat serumunda incelenen hormon parametrelerinden her biridir.

$b_0 - b_{123}$ katsayısı her bir parametrenin bağılı değişken üzerindeki etkisinin büyüklüğünü ve yönünü verir.

Ölçülen Y değerlerine etki eden faktörlerin (X_1, X_2, \dots) etkilerinin birbirlerinden ayrılabilmesi için ise varians analizi (ANOVA) yapılır. Anova değeri < 0.05 olan grupların arasında anlamlı bir farklılık var denilebilir.

Birlikte etkiler, örneğin X_1X_2 gibi, faktör kombinasyonlarının b_{12} gibi katsayılarının anlamlı oluşu varyans analizinden hesaplanmaktadır.

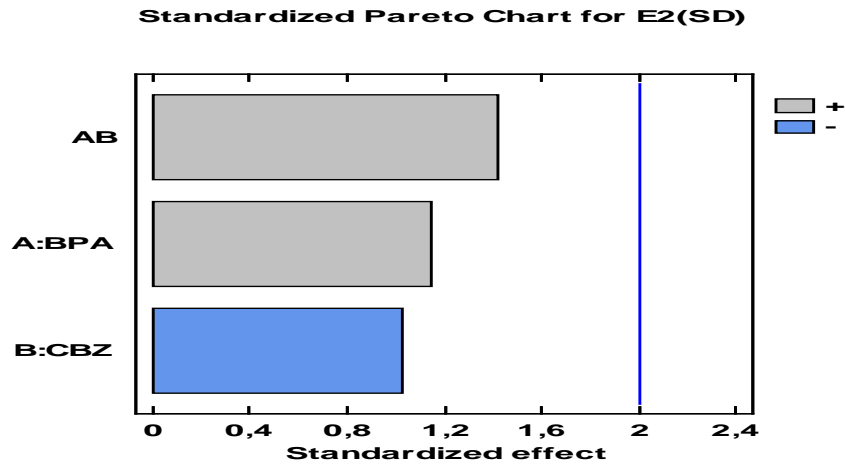
Faktöryel etkilerin analizinde Statgraphics Centurion (16) istatistik paketi kullanılmıştır.

BPA VE CPZ ‘NİN İKİ FAKTÖR ETKİLERİNİN ANALİZİ

Bu deneylerde toplam 76 adet rat kullanılmıştır. Ratlara içirilen sulara $0,6 \mu\text{g/L}$ BPA ve $0,5 \mu\text{g/L}$ CBZ maddeleri bulunmaktadır. Kontrol grubuna **normal su** içirilmiştir.

Deney tasarımı EK-2 ‘de özetlenmektedir. Deney analizlerinde standart deviasyonun, SD, minimize edilmesi hedeflenmiştir. Bu istatistik analizin özet çıktıları EK-2’de sunulmuştur.

E2 Estradiol

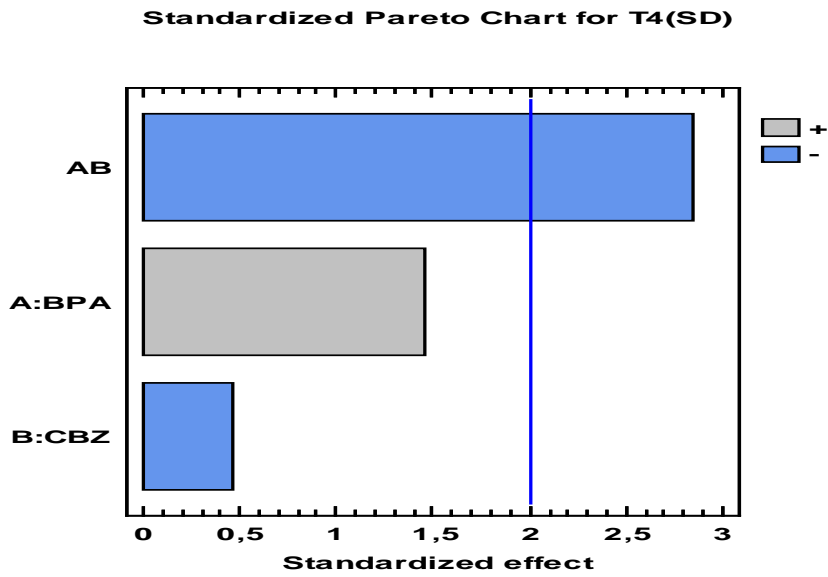


Şekil 4.7. Estradiol’a BPA ve CPZ etkisi

Bu parametre için Şekil 4.7’de verilen standart Pareto ANOVA çizelgesinden hiçbir etkinin % 0.05 sınırını geçemediği anlaşılmaktadır. Bu resimde % 0.05 sınırı olan anlamlılık sınırı standardize edilmiş etki değeri olan 2 noktasında çizilmiş çizgiyle gösterilmektedir. E2 için bu değer (2 değeri) hiçbir faktör tarafından aşılmamıştır. E2 Parametresi üzerinde BPA ve CBZ maddelerinin anlamlı bir etkisi olmadığını göstermektedir.

T4 Tetra İyodo Tiroksin

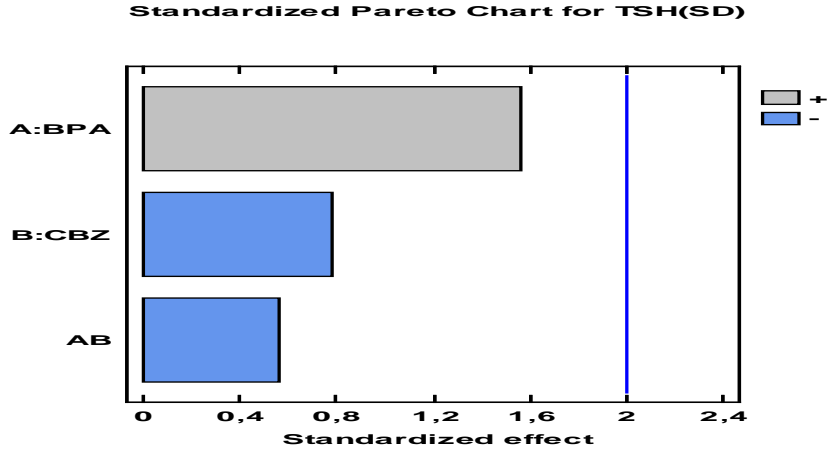
Şekil 4.8’de verilen Standart Pareto Çizelgesinden bu hormon üzerinde BPA ve CBZ’nin ayrı ayrı anlamlı etkisinin bulunmadığı, ancak *birlikte etkilerinin anlamlı* olduğu anlaşılmaktadır. Birlikte etki negatif, azaltıcı, yöndedir.



Şekil 4.8. Tiroid T4 Hormonuna BPA ve CPZ’nin etkileri

TSH Tiroid Stimulan Hormon

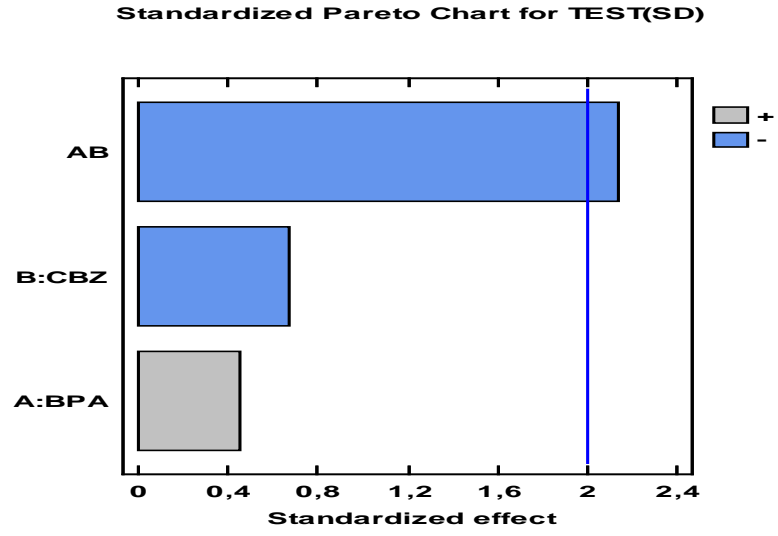
Şekil 2’de verilen Standart Pareto Çizelgesinden bu hormon üzerinde BPA ve CBZ’nin anlamlı etkisinin bulunmadığı, anlaşılmaktadır.



Şekil 4.9. Tiroid TSH Hormonuna BPA ve CPZ’nin etkileri

TEST-Testesteron

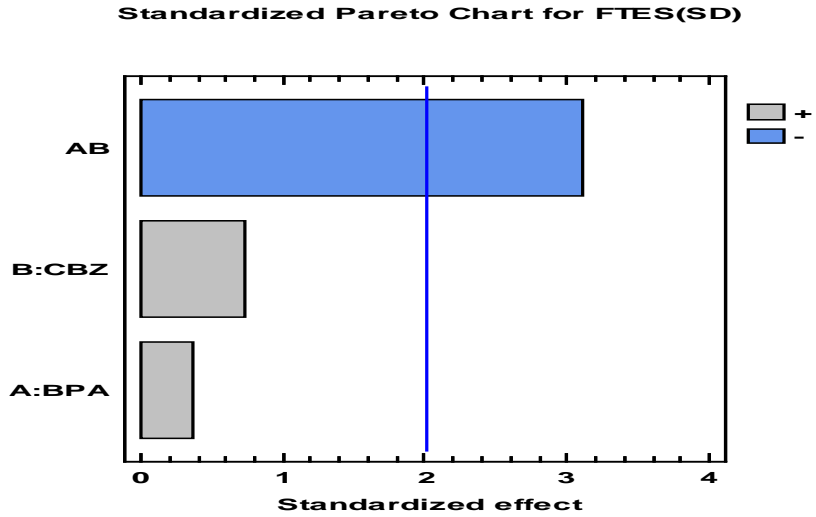
Şekil 4.10’da sunulan Standart Pareto Çizelgesinden bu hormon üzerinde BPA ve CBZ’nin ayrı ayrı anlamlı etkisinin bulunmadığı, ancak *birlikte etkilerinin anlamlı* olduğu anlaşılmaktadır. Birlikte etki negatif, azaltıcı, yöndedir.



Şekil 4.10. Testesteron Hormonuna BPA ve CPZ'nin etkileri

FTEST-Free Testeron

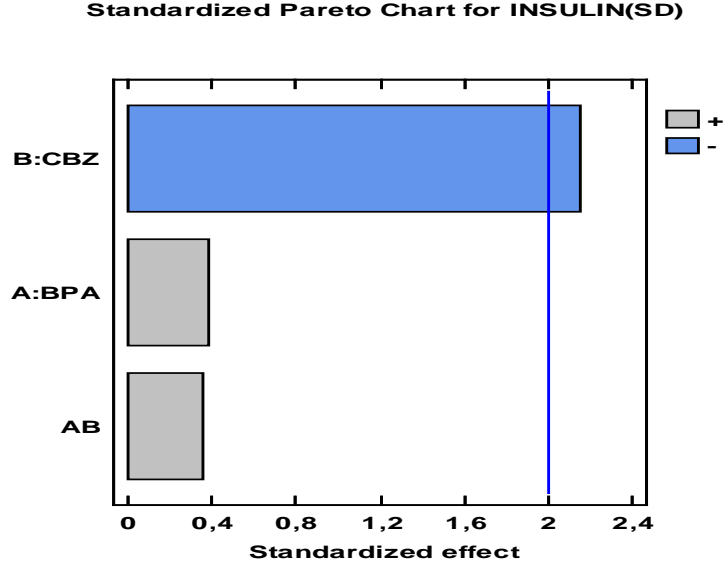
Şekil 4.11'de gösterilen Serbest Testesteron'un üzerinde de, aynı testeron da olduğu gibi, CBZ ve BPA'nın birlikte azaltıcı etkisi bulunmaktadır.



Şekil 4.11. Serbest Tetstesteron Hormonuna BPA ve CPZ'nin etkileri

INS-Insulin

Şekil 4.12’de verilen Standart Pareto Çizelgesinden bu hormon üzerinde sadece *CBZ’nin tek başına anlamlı azaltıcı etkisinin bulunduğu* anlaşılmaktadır. İki faktörün birlikte olması halinde anlamlı etki kaybolmaktadır.



Şekil 4.12. Insulin Hormonuna BPA ve CPZ’nin etkileri

FSH- Foikül Stimulan Hormon ve LH- Luteinizan Hormon

Her iki hormonla ilgili kayda değer etki gözlenmemiştir.

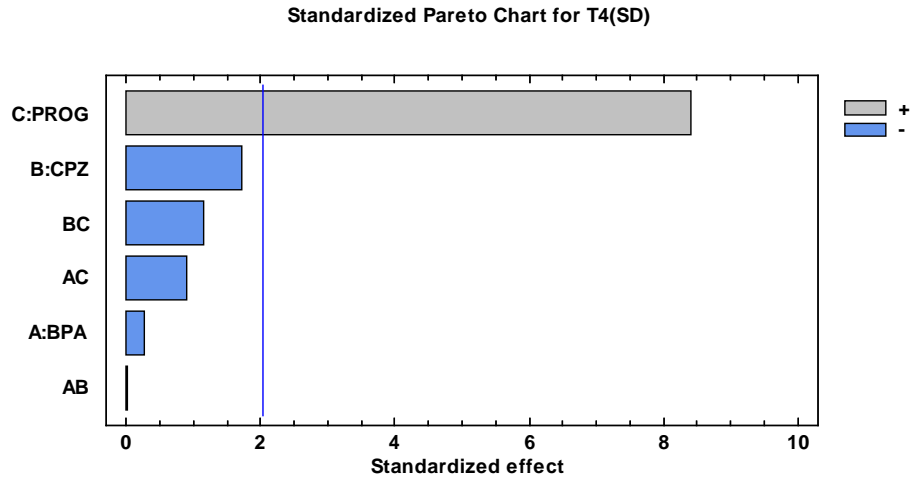
ÜÇ FAKTÖR ANALİZ

Bu analizlerde Tablo 4.1’de verilen deney matrisine göre su içirilen ratlarda ölçülen hormon parametreleri parametrik metodlar kullanılarak etken EBM maddelerinin teker teker ve birlikte etkilerinin (faktör analizi) incelenmesinde kullanılmıştır. Veriler Statgraphics Centurion (16) istatistik paketi kullanılarak analiz edilmiştir. Bu grup testlerde toplam 40 adet rat serum sonucu kullanılmıştır. Yukarıdakinden farklı olarak bu deneyde üç faktör ele alınmıştır. Bunlar Carbamezapin (CBZ), bis-pheno- A (BPA) ve tabii hormon olan progesterondur (PROG). Bu deneyde kullanılan test matrisinin detayı EK-2’de verilmiştir.

Ratlara içirilen sulara 0,6 µg/L BPA ve 0,5 µg/L CBZ ve 0.07 µg/L PROG maddeleri ilave edilmiştir. Kontrol grubuna ise bu grupta metanol ilave edilmiş (1 ml MeOH/L) su içirilmiştir. Bu deneylerin MeOH kontroluna karşı yapılmasının nedeni analiz edilen parametrelerin T3 parametresi dışındakilerinin MeOH dan etkilenmediklerinin ikili analizlerde gösterilmiş olmasıdır. T3 parametresinin ise etkilenmiş olduğu gösterilmiştir. Özellikle T3 parametresinde gözlenen MeOH etkisinin bu yolla ortadan kaldırılacağı düşünülmüştür. Deney analizlerinde standart deviasyonun, SD, minimize edilmesi hedeflenmiştir. Bu deneylerle ilgili istatistik analiz çıktıları (EK-2’de) sunulmuştur.

T4 Tetra İyodo Tiroksin

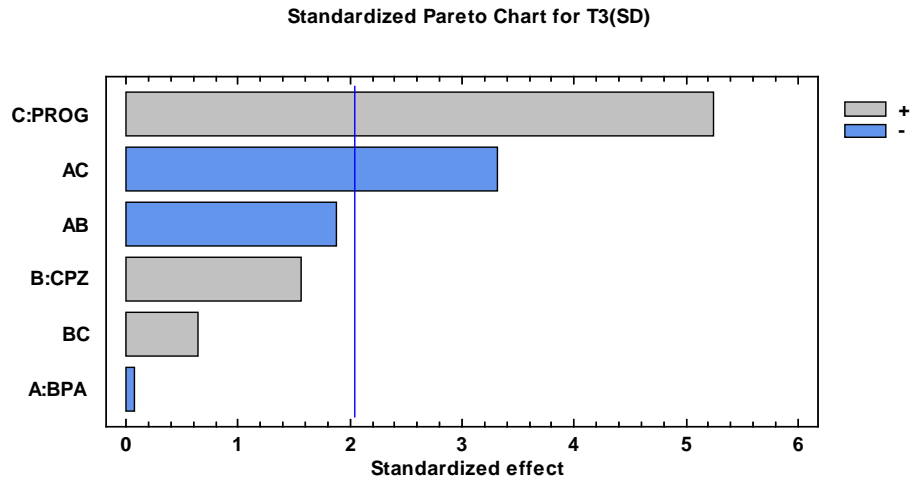
Bu deney setinde elde edilen Şekil 4.13’de gösterilen Pareto çizelgesinden Progesteron un T4 değerleri üzerinde kuvvetli Pozitif yönde etkisi olduğu ve etkinin anlamlı olduğu görülmektedir. ANOVA $p < 0.05$ (0.00) bulunmuştur. CPZ ‘nin negatif etkisi anlamlılık sınırının altındadır.



Şekil 4.13. Tiroid T4 Hormonuna BPA ve CPZ ve PROG etkileri

T3- Tri İyodo Tiroksin

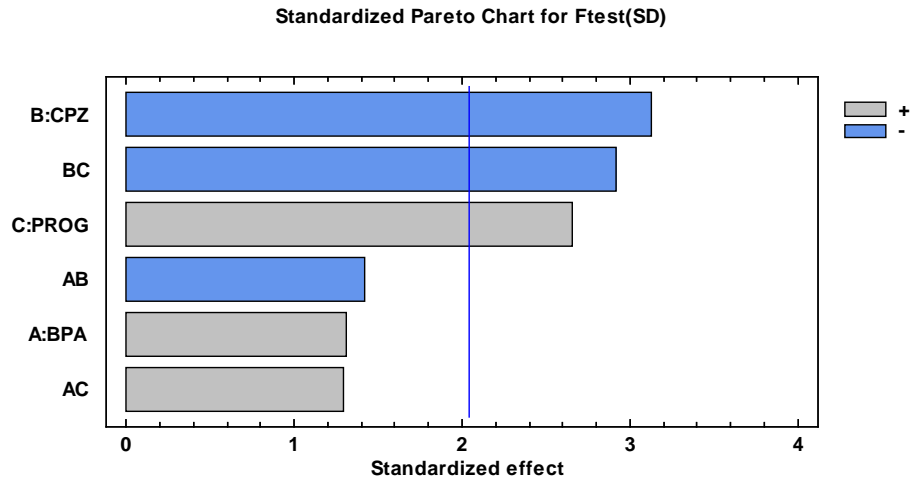
Bu deney setinde elde edilen ve Şekil 4.14’de gösterilen Pareto çizelgesinden Progesteronun T3 değeri üzerinde de kuvvetli pozitif etkisi olduğu anlaşılmaktadır. Diğer taraftan BPA ve PROG’un birlikte negatif etkilerinin anlamlı olduğu görülmektedir.



Şekil 4.14. Tiroid T3 Hormonuna BPA ve CPZ ve PROG etkileri

FTEST-Free Testeron

Şekil 4.15’de verilen Pareto çizelgesinden bu deney seti için CBZ’nin F-Testeron hormonunu azaltıcı etkisi anlamlıdır. Bu bulgu daha önce 76 rat ile yapılan deney sonucu ile uyumludur. Progesteronun bu hormon üzerinde anlamlı arttırıcı etkisi olduğu anlaşılmaktadır. Progesteron ve Carbamezapin birlikte etkisi ise negatif yönde ve anlamlıdır.



Şekil 4.15. Serbest Testesteron Hormonuna BPA ve CPZ ve PROG etkileri

FAKTÖR ANALIZİ ÇALIŞMALARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

Bu çalışmalar sonucunda ng/l seviyesinde EBM lerle kirletilmiş suları sürekli tüketen ratlarda önemli hormonal değişikliklerin geliştiği anlaşılmaktadır. EBM’lerin Serum hormon parametreleri üzerinde yaptıkları anlamlı etkiler Tablo 4.7’de özetlenmiştir.

Tablo 4.7. EMB'lerin Serum hormonlarına etkileri

| | T3 | T4 | INS | TEST | F-TEST |
|----------|-------------------|-------------------|----------------|----------------|----------------|
| CBZ | | | negatif | | negatif |
| BPA | | | | | |
| PROG | Pozitif ++ | Pozitif ++ | | | pozitif |
| CBZ+BPA | | negatif | | negatif | negatif |
| CBZ+PROG | | | | | negatif |
| BPA+PROG | negatif | | | | |

Denenen EBM'lerin en çok etkilediği serum hormonu TESTESTERON hormonudur. Diğer hassas hormonlar T3 ve T4 tiroid hormonlarıdır. Yine bu sonuçlarda birlikte etkilerin önemi vurgulanmaktadır. Örneğin BPA ve CBZ tek başlarına T3 ve T4 değerlerine etki yapmazken birlikte oldukları halde T4 değerini etkiledikleri. Aynı şekilde testesterona pozitif etkisi olan PROGESTERON'un etkisinin BPA ile birlikte olduğu zaman negatife döndüğü görülmektedir. Etkilenen diğer bir hormon da INSULIN hormonudur. Bu hormonu sadece CPZ maddesi negatif yönde etkilemiştir. PROGESTERON Testesterone, T3 ve T4 hormonlarını pozitif yönde etkilemektedir.

Deneylelerin istatistiksel analizi sırasında her 3 veya dördü ratlar birer blok olarak alınmış ve sonuçta bloklar arasında anlamlı bir farkın olup olmadığı incelenmiştir. Analizlerde bloklar arasında anlamlı farkların bulunmadığı bununla birlikte otokorelasyonun da bulunmadığı anlaşılmıştır. Buradan ratlara EBM'ler tarafında yapılan etkilerin nesillere aktarılmadığı görülmektedir. Ölçülen hormon değerleri EBM'lerin memeliler üzerine etkilerini gösteren jenerik bir parametre olarak kullanılmak istendiğinde bir kaç nesil beklemek gerekmeyecektir.

5. SONUÇLAR

Buraya kadar anlatılan bulgu ve tartışmalardan şu sonuçlar çıkartılabilir:

- Atıksularda ve yüzey sularında endokrin bozucu maddelerin, EBM'ler, incelenmesi, bu maddelerin çevre örneklerinde çok düşük konsantrasyonlarda bulunmaları ve yüksek miktarlarda suda çözünebilir olmaları nedeniyle kompleks LC/MS/MS cihazı kullanılarak yapılmaktadır. Eser seviyelerde yapılacak bu analizlerde çok dikkatli olunması ve kalite kontrol rutinlerinin sürekli uygulanmasının gerekliliği gösterilmiştir.
- Çalışmada atıksularda en sıklıkla rastlanan ilaç kalıntıları, doğal hormonlar ve polimer maddeleri olan Progesterone, Carbamezapine, Estrone, BütilBenzilFitalat, Acetoaminiphen, Diltiazem ve bis-PhenolA maddeleri ağırlıkla incelenmiştir. Bunlara ilaveten bazı kişisel bakım ürünleri ve antibiyotikler de lab düzeydeki ünitelerinde incelenmiştir.
- Seçilen EBM'lerin arıtılabilirlikleri değişik aktif çamur konfügürasyonlarına sahip sekiz adet kentsel atıksu arıtma tesisinde incelenmiştir. Bunlardan üç adedi konvansiyonal aktif çamur, üç adedi nutriyent artıran aktif çamur ve iki adedi de membran tesisinden (MBR) ibarettir. Ayrıca lab ölçeğinde bir adet AKR ünitesinde, bir adet AKR+MBR ünitesinde, bir adet pilot ölçekteki MBR tesisinde de bu bileşiklerin arıtımı incelenmiştir. Ayrıca arıtma çamurlarında biriken EBM'lerin ozon destekli havasal çürütme ile arıtılabilirlikleri araştırılmıştır.
- Seçilen EBM lerin atıslarda saptanan konsantrasyonlarının deney hayvanı olarak rat sistemlerinde etkileri incelenmiştir.
- Araştırılan kentsel atıksu arıtma tesislerinde seçilen EBM'lerin önemli ölçüde arıtılabildikleri gösterilmiştir.. Ancak bu tesislerde göze çarpan diğer bir olgu bu EBM'lerin çamurda birikmeleri olmuştur. Biyolojik olarak çok iyi parçalanan Estrone, Progesterone gibi tabii hormonlar ve ağrı esici Acetaminophen'in bu tesislerin çamurlarında biriktiği gözlenmiştir. Lab ölçekli ve pilot tesis çalışmalarında bu maddelerin çamurda birikmeyip tamamen biyolojik olarak parçalandıkları gözlenmiştir. Diğer taraftan Carbamazepine ve Diltiazem gibi sentetik ilaç kalıntılarının lab ölçekli ve pilot ünitelerde hiç arıtılmadan atıksuda çıktıkları gözlenmiştir. Kentsel tesislerin aksine bu maddeler çamurda da birikmemektedir.

- EBM'lerin arıtımında iddia edildiği gibi membran sistemlerin bir üstünlüğü bu çalışmada ortaya çıkmamıştır. Özellikle EBM konsantrasyonu yükseldiği zaman membran sistemlerin aktif çamura göre daha kötü arıtım gösterdiği gösterilmiştir. Ayrıca zaman zaman membranın arıtıma bir miktar ilave etkisi gösterilmişse de çoğu zaman membran arıtımda dengesizliğe neden olmuştur. Buna bağlı olarak zaman zaman çıkışta girişten daha yüksek EBM konsantrasyonlarına rastlanmıştır. Bu olgu özellikle biyolojik olarak arıtılmayan CBZ ve Diltiazem için geçerli olmuştur.
- Lab ölçekli AKR+MBR çalışmalarında CBZ ve Diltiazem gibi biyolojik olarak parçalanmayan EBM'lerin arıtımında havalandırma tankına ilave edilen 1 g/l aktif karbon çok etkili olmuştur. Karbon tarafından bu maddelerin adsorplanarak çamura geçtiği gösterilmiştir. Bazı parçalanabilen EBM'lerin ise karbon tarafından çamura geçirildikten sonra karbonun biyolojik olarak rejenere edilebildiği gösterilmiştir.
- Havasız çamur çürütmenin çamura sorplanmış EBM'lerin arıtılmasında etkili olmadığı gözlenmiştir. Buna karşın ozon destekli havasal çamur çürütmede çok kısa süre ve düşük ozon dozunda çamura bağlı EBM'lerin çok etkin olarak arıtıldıkları gösterilmiştir.
- Kısa çamur yaşında işletilen lab AKR düzeneğinde CBZ'nin ve Diltiazemin ağırlıklı çamurda biriktiği, estrone ve progesteron gibi oldukça kolay parçalanabilen doğal hormonların da çamurda tutulduğu gösterilmiştir.
- Membran tesislerinde uygulanan akının EBM'lerin arıtımına bir katkıda bulunmadığı gösterilmiştir.
- Biyolojik deney sistemi olarak kullanılan rat sistemine Progesteron, CBZ ve BPA maddelerinin ayrı ayrı ve birlikte etkileri serum hormon ölçümleri ve histopatolojik etkilere bakılarak takip edilmiştir. Bu çalışmalarda deneklerin karaciğer ağırlıklarının, dalak ağırlıklarının, böbrek ağırlıklarının ve testis ağırlıklarının kontrol gruplarına göre anlamlı bir biçimde farklı olduğu gösterilmiştir. Etkinin birden çok EBM'ye maruz bırakılan ratlarda daha da belirginleştiği gösterilmiştir.
- Rat kan serumlarında ölçülen hormon değerleri kullanılarak yapılan faktör analiz çalışmaları sonucunda CBZ ve BPA'nın birlikte T4 (Tiroid), Testesteron ve F-Testeron değerleri üzerine anlamlı ve negatif yönde etki yaptığı gösterilmiştir. Progesteronun ise T3, T4 ve F-Testesteron değerleri üzerinde anlamlı ve pozitif yönde etkisinin olduğu gösterilmiştir. CBZ'nin tek başına Insulin ve F-testesteron değerleri üzerinde anlamlı ve negatif yönde etki yaptığı anlaşılmıştır. Progesteron tek başına T3

ve T4 değerleri üzerinde kuvvetli pozitif etki yaptığı halde BPA ile birlikte T3 üzerinde negatif etki yapmıştır. Ratlara yapılan hormonal etkilerin nesillere aktarılmadığı anlaşılmıştır.

KAYNAKLAR

1. Albuquerque, J., Domingos, J., Jr, G. S., & Dezotti, M. (2008). Application of ozonation to reduce biological sludge production in an industrial wastewater treatment plant. *Water Science and Technology*, 1971-1976.
2. Andersen, H., Siegrist, H., Halling-Sørensen, B., & Ternes, T. A. (2003). Fate of estrogens in a municipal sewage treatment plant. *Environ Sci Tech* , 4021-4026.
3. Auriol, M., Filali-Meknassi, Y., Tyagi, R. D., Adams, C. D., & Surampalli, R. Y. (2006). Endocrine disrupting compounds removal from wastewater, a new challenge. *Process Biochemistry*, 525–539.
AWWA Research Fundation (AwwaRF), Featured Topics, EDC, PhACs, PCPs, May 26, 2005.
4. Barron E., Deborde M, Rabouan S., Mazellier P., Legube B. “Kinetic and mechanistic investigations of progesterone reaction with ozone” WATER RESEARCH 40 (2006) 2181–2189
5. Birkett, J., & Lester, J. N. (2003). Endocrine disrupters in wastewater and sludge treatment processes. *Lewis Publishers*.
6. Bodzek M., Dudziak M., Elimination of steroidal sex hormones by conventional water treatment and membrane processes *Desalination* 198 24–32, 2006.
7. Bolong, N., İsmail, A. F., Salim, M. R., & Matsuura, T. (2009). A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *Desalination*, 229-246.
8. Böhler, M., & Siegrist, H. (2004). Partial ozonation of acitvated sludge to reduce excess sludge, improve denitrification and control scumming and bulking. *Water Science and Technology*, 41-49.

9. Brindle K. and Stephenson T., 1996. Mini-Review The Application of Membrane Biological Reactors for the Treatment of Wastewaters, *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 49, pp. 601-610.
10. Bruchet A., Prompsy C., Filippi G., Souali A., A broad spectrum analytical scheme for the screening of endocrine disrupters (EDs), pharmaceuticals and personal care products in wastewaters and natural waters, *Water Science and Technology*, 46 (3), 97-104, 2002
11. Carballa, M., Manterola, G., Larrea, L., Ternes, T., Omil, F., & Lema, J. M. (2007). Influence of ozone pre-treatment on sludge anaerobic digestion: Removal of pharmaceutical and personal care products. *Chemosphere*, 1444–1452.
12. Dytczak, M. A. (2008). *Using Ozonation and Alternating Redox Potential To Increase Nitrogen and Estrogen Removal While Decreasing Waste Activated Sludge Production*. Canada: PhD thesis Environmental Engineering University of Manitoba.
13. Dytczak, M., Londry, K., Siegrist, H., & Oleszkiewicz, J. (2007). Ozonation reduces sludge production and improves denitrification. *Water Research*, 543-550.
14. Egemen, E., Corpening, J., & Nirmalakhandan, N. (2001). Evaluation of an ozonation system for reduced waste sludge generation. *Water Science and Technology*, 445-452.
15. Esplugas, S., Bila, D. M., Krause, L. G., & Dezotti, M. (2007). Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents. *Journal of Hazardous Materials*, 631–642.
16. Fawell J.K., Sheahan D., James H.A., Hurst M., Scott S., Oestrogwen and oestrogenic activity in raw and treated water in Severn Trent Water, *Water Research*, 35 (5), 1240-1244, 2001.
17. Gao M., Yang M., Li H., Yang Q., Zhang Y., Comparison between a submerged membrane bioreactor and a conventional activated sludge system on treating ammonia-bearing inorganic wastewater *Journal of Biotechnology* 108 (2004) 265–269
18. Goel, R., Takutomi, R., & Yasui, H. (2003). Anaerobic digestion of excess activated sludge with ozone pretreatment. *Water Science and Technology*, 207-214.
19. Gomez M., Garralon G., Plaza F., Vilchez R., Hontoria E., Gomez M.A., Rejection of endocrine disrupting compounds (bisphenol A, bisphenol F and triethyleneglycol dimethacrylate) by membrane technologies, *Desalination*, 212 79-91, 2007

20. Gonza´lez S., Petrovic M., Barcelo´ M., Removal of a broad range of surfactants from municipal wastewater – Comparison between membrane bioreactor and conventional activated sludge treatment, *Chemosphere* 67 335–343, 2007
21. Gunder B., 2004. *The Membrane Coupled Activated Sludge Process in Municipal Wastewater Treatment*, Technomiculishing Co.
22. Gürtekin, E. (2009). Ardışık Kesikli Reaktörde Aktif Çamurun Çökebilirliğine Sıcaklığın Etkisi. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 99 - 107.
23. Holdbrook R. D., Novak J.T., Grizzard J.T., Love N.G., Estrogen Receptor Agonist Fate during Wastewater and Biosolids Treatment Processes: A Mass Balance Analysis, *Environmental Science and Technology*, 36, 4533-4539, 2002
24. Howell J A., 2004. Future of membranes and membrane reactors in green technologies and for water reuse, *Desalination*, Vol. 162, pp 1-11
25. <http://www.worldwatercouncil.org/index.php?id=25>
26. Kalyandurg I.B., 2003. *Study of Reaction Kinetics of a Submerged Membrane Activated Sludge Process*. Ph. D. Thesis, King Faht University of Petroleum and Minerals, Dhahran, Saudi Arabia.
27. Kimura K., Amy G., Drewes J.E., Heberer T., Kim T., Watanabe J., Rejection of organic micropollutants (disinfection by-products endocrine disrupting compounds, and pharmaceutically active compounds) by NF/RO membranes *Journal of Membrane Science* 227 113–121, 2003.
28. Kishino H., Ishida H., Iwabu H. and Nakano I. ,Domestic wastewater reuse using a submerged membrane bioreactor, *Desalination*, Vol. 106, Issues 1-3, 115-119, 1996
29. Komesli O.T., Tescher K., Hegemann W., Gokcay C.F., Vacuum membrane applications in domestic wastewater reuse, *Desalination* 215 22–28, 2007.
30. Koplın, D.W., Furlong, E.T., Meyer, M.T., Michael Thurman, E.,Zaugg, S.D., Barber, L.B., Buxton, H.T., “Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999–2000: a National Reconnaissance.” *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002), 1202–1211.
31. Levy S.L., The Challenge of Antibiotic Resistance, *Scientific American*, March 1998
32. Liu, Y. (2003). Chemically reduced excess sludge production in the activated sludge process. *Chemosphere*, 1-7.
33. Manem J., Sanderson R.D., 1996. *Membrane bioreactors: Water Treatment Membrane Processes*, McGraw-Hill, New York, Ch.17.1-17.31
34. Mines, R., Northenor, C., & Murchison, M. (2008). Oxidation and ozonation of waste activated sludge. *Journal of Environmental Science and Health*, 610-618.

35. Muz, M., Sönmez, S., Komesli, O. T., Bakırdere, S., & C.F.Gökçay. (2012). Determination of Selected Natural Hormones and Endocrine Disrupting Compounds in Domestic Wastewater Treatment Plants by Liquid Chromatography Electrospray Ionization Tandem Mass Spectrometry after Solid Phase Extraction. *Analyst*.
36. Müller, J. (2002). Disintegration as a key step in sewage sludge treatment. *Water Science and Technology*, 123-130.
37. Park, K., Ahn, K.-H., Maeng, S., Hwang, J., & Kwon, J. (2002). Feasibility of sludge ozonation for stabilization and conditioning. *Ozone Science and Engineering*, 73-80.
38. Paul, E., & Debellefontaine, H. (2007). Reduction of excess sludge produced by biological treatment processes: effect of ozonation on biomass and on sludge. *Ozone: science and Engineering*, 415-427.
39. Purdom C.E., Hardiman P.A., Eno N.C., Tyler C.R., Sumpter J.P., Estrogen effects of effluents from sewage treatment works, *Chemical Ecology*, Vol. 8, 75,1994
40. Roberson J. A., P.E. Asce M., Endocrine Disrupters as a New Regulatory Endpoint, *Practice periodical of Hazardous, Toxic and Radioactive Waste Management*, pp 235-240, October, 2003.
41. Rodgers-Gray T.P., Jobling S., Morris S., Kelly C., Kirby S., Janbakhsc A., Harries E., Waldock M. J., Sumpter J. P., Tyler C. R., long-term temporal changes in the estrogenic composition of treated sewage effluent and its biological effects on fish. *Environmental Science and Technology*, 34 (8), 1521-1528, 2000.
42. Saby, S., Djafer, M., & Chen, G. (2002). Feasibility of using a chlorination step to reduce excess sludge in activated sludge process. *Water Research*, 656-666.
43. Scharnagl N., Bunse U., Peinemann K. V., Recycling of washing waters from bottle cleaning machines using membranes, *Desalination*, Vol. 131, pp 55-63, 2000
44. Snyder S.A., Adham S., Redding A.M., Cannon F. S., deCarolis J., Oppenheimer J., Wert E. C., Yoon Y., Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals, *desalination* 202, 156-181, 2007
45. Snyder S.A., Westerhoff P., Yoon Y., Sedlac D.L., Pharmaceuticals, Personal Care Products, and Endocrine Disruptors in Water: Implications for the Water Industry, *Environmental Engineering Science*, 20-5, 2003
46. Snyder, S. A., Wert, E. C., Rexing, D. J., & Zegers, R. E. (2006). Ozone Oxidation of Endocrine Disruptors and Pharmaceuticals in Surface Water and Wastewater. *Ozone: Science & Engineering*, 445-460.

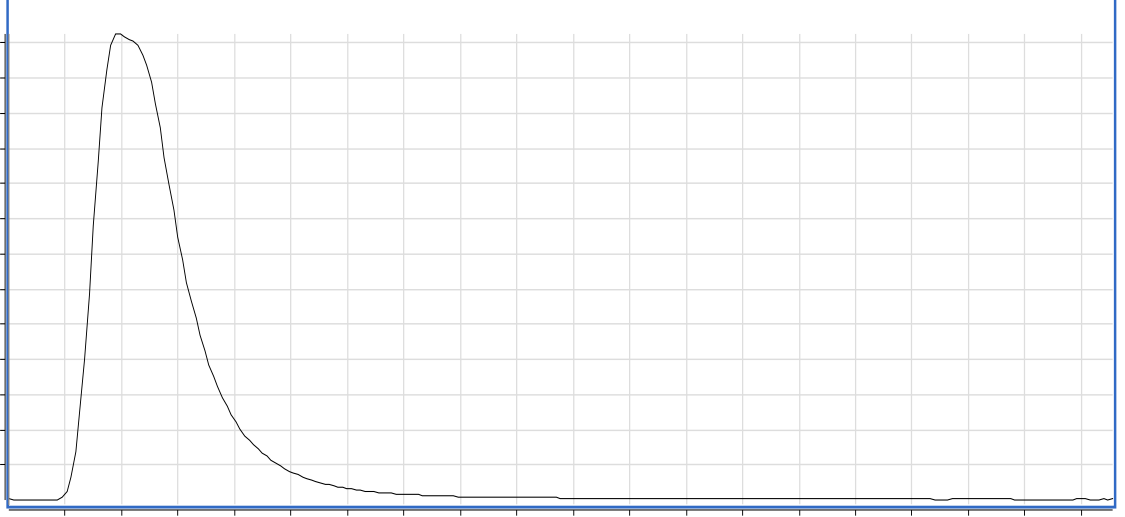
47. Soliman M.A., Pedersen J.A, Suffet I.H. (Mel), Rapid gas chromatography–mass spectrometry screening method for human pharmaceuticals, hormones, antioxidants and plasticizers in water, *Journal of Chromatography A*, 1029,223–237, 2004
48. Song, K., Choung, Y., Ahn, K., Cho, J., & Yun, H. (2003). Performance of membrane bioreactor system with sludge ozonation process for minimization of excess sludge production. *Desalination*, 353-359.
49. Souali A. M., Tamisier-Karolak S., Perdiz D., Cargouet M., Levi Y., Validation of a quantitative assay using GC/Ms for trace determination of free and conjugated estrogens in environmental water samples *J.Sep.Sci.*, 26,105–111, 2003.
50. Spring A.J., *Advanced Treatment Methods for Removal of Endocrine Disrupting Compounds from Municipal Wastewater*, Graduate Department of civil Engineering University of Toronto, 2004.
51. Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği Teknik Usuller Tebliği, 1991. 20748 sayılı Resmî Gazete
52. Tchobanoglous G., Burton F.L., 2003. *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse 4th Ed.*, Medcalf and Eddy, Inc. Singapore.
53. Ternes T.A., Hirsch R., Mueller J., Haberer K., Methods for the determination of neutral drugs as well as betablockers and beta(2)- sympathomimetics in aqueous matrices using GS/MS and LC/MS/MS, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 362(3), 329-340, 1998.
54. Ternes T.A., Stumpf M., Mueller J., Haberer K., Wiken R. D., Servos M., Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatmentplants- Investigations in Germany, Canada and Brazil. *Science of the Total Environment*, 225 (1-2), 81-90, 1999.
55. Thomaidis N.S., Gatidou G., Stasinakis A. S., Lekkas T.D., Simultaneous determination of the endocrine disrupting compounds nonylphenol, nonylphenoethoxylates, triclosan and bisphenol A in wastewater and sewage sludge by gas chromatography–mass spectrometry *Journal of Chromatography A*, 1138 32–41, 2007.
56. Verstraten I.M., Heberer T., Vogel J.R., Speth T. Zuelhlke S., Duennbier U., Occurrence of Endocrine Disrupting and Other Wastewater Compounds During water treatment with case studies from Lincoln, Nebraska and Berlin, Germany, *Practice Periodical of Hazardous, Toxic and Radioactive Waste Management*, ASCE, 253, October 2003.

57. Visvanathan, C., Aim B.R., and Parameshwaran K, Membrane Separation bioreactors for wastewater treatment, *Critical reviews in Environmental Engineering and Technology*, Vol. 30, No. 1, 1-4. (2000)
58. Weemaes, M., Grootaerd, H., Simoens, F., & Verstraete, W. (2000). Anaerobic digestion of ozonized biosolids. *Water Res.*, 2330-2336.
59. Wintgens T., Gallenkemper M., Melin T., Endocrine disrupter removal from wastewater using membrane bioreactor and nanofiltration technology, *Desalination*, 146, 387-391, 2002
60. Wren A., Siegrist R.L., "Occurrence and Fate of Endocrine Disruptors in Onsite Wastewater Systems", Summary Report, August 2001.
61. Yasui, H., & Shibata, M. (1994). An innovative approach to reduce excess sludge production in the activated sludge process. *Water Science and Technology*, 395-404.
62. Yoon S.H., Important operational parameters of membrane bioreactor-sludge disintegration (MBR-SD) system for zero excess sludge production, *Water Research*, Vol. 37, 1921–1931, (2003)
63. Yoona S., Kimb H., Yeomb I., The optimum operational condition of membrane bioreactor (MBR): cost estimation of aeration and sludge treatment, *Water Research*, 38 37–46, (2004)
64. Zafra A., Olmo M., Suarez B., Hontoria E., Navalon A., Vilchez J.L., Gas chromatographic–mass spectrometric method for the determination of bisphenol A and its chlorinated derivatives in urban wastewater *Water Research* 37 735–742, 2003

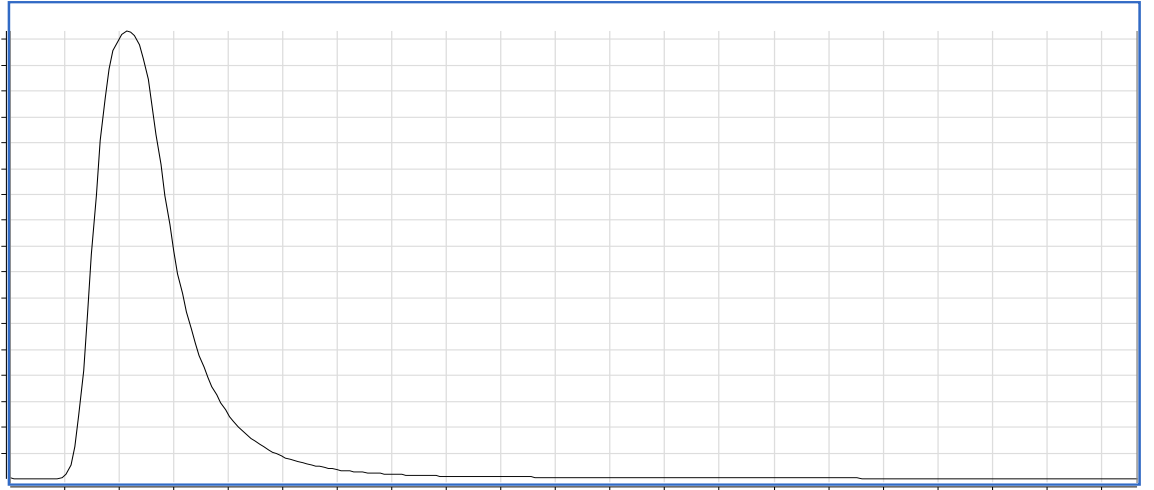
EK - 1

CARBAMAZEPİNE İÇİN OPTİMİZASYON YAPILMASI

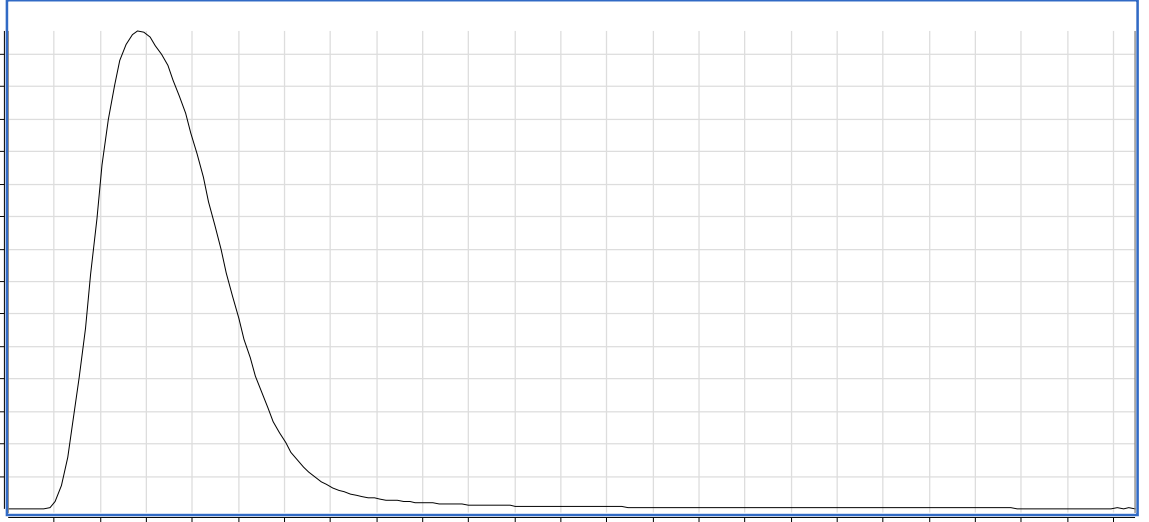
10 ppm'lik carbamazepine çözeltisinin görüntü sinyalinin belirlenmesi için Tablo 1.4.3 'de verilen metot uygulanmış ve cihaz çalıştırmaya başlanmıştır. İlk öne cihaz MS2 scan modunda çalıştırılmış ve carbamazepinin değişik mobil fazlardaki sinyalleri Şekil 1.4.1,1.4.2, ve 1.4.3' de verilmiştir.



Şekil ?? %0.1 F.A. içeren içeren mobil fazlara ait Carbamazepine için MS2 Scan sinyali

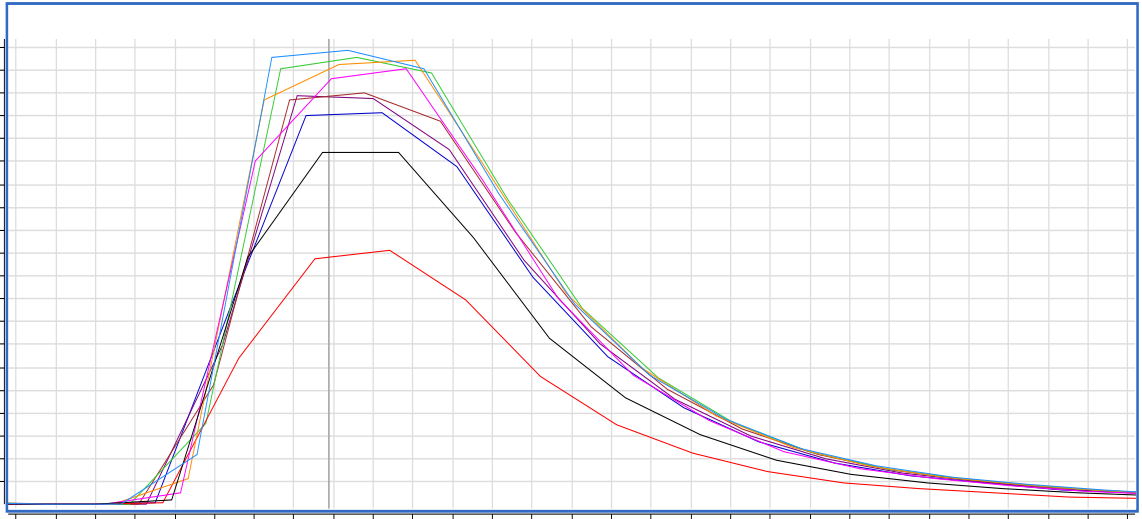


Şekil 1.4.2 26 mM A.F.içeren içeren mobil fazlara ait Carbamazepine için MS2 Scan sinyali

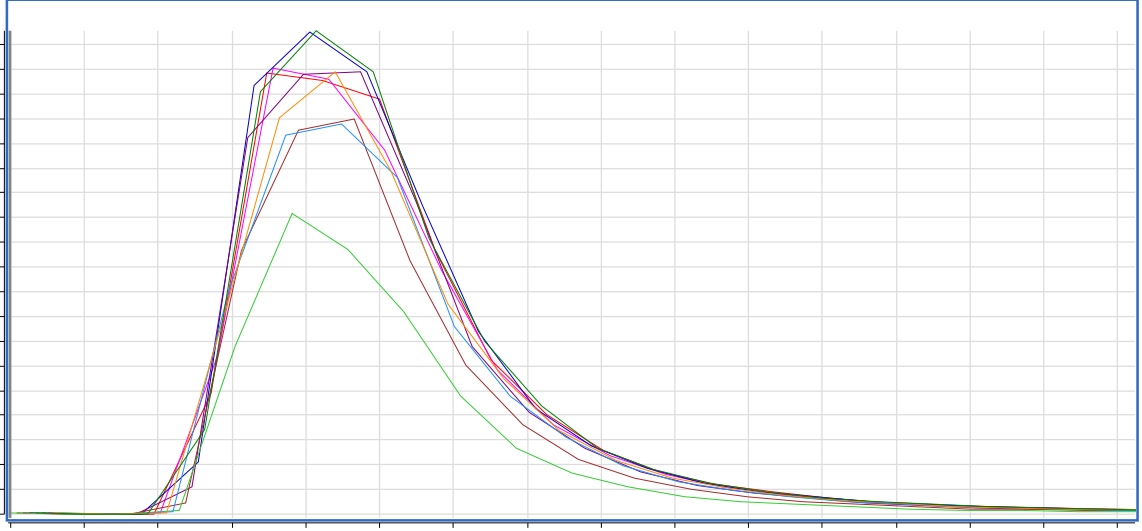


Şekil ?? %0,1 F.A. + 5 mM A.F. içeren mobil fazlara ait Carbamazepine için MS2 Scan sinyali

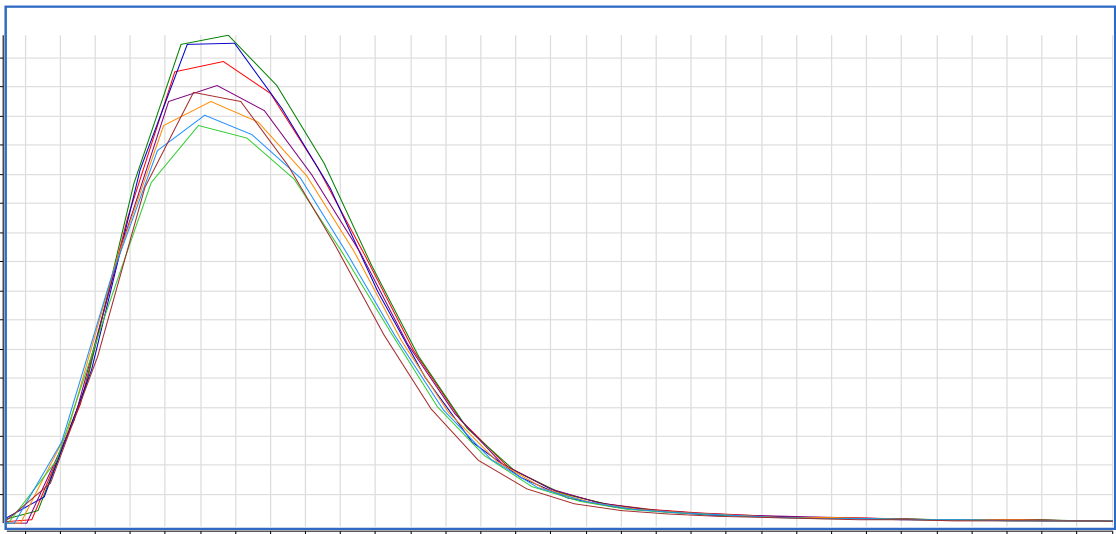
Yukarıdaki şekillerden de görüldüğü gibi değişik fazlardaki sinyaller birbirlerine çok yakın çıkmıştır. Bunun üzerine fazlar için belirlenen sinyallere 70'den 150 V'ye kadar artan fragmentör voltajları uygulanmış, elde edilen sonuçlar Şekil 1.4.4,1.4.5, ve 1.4.6' da gösterilmiştir.



Şekil 1.4.4. %0.1 F.A. içeren mobil fazlara ait Carbamazepine için fragmentör voltajlarının değiştirilerek optimizasyonu



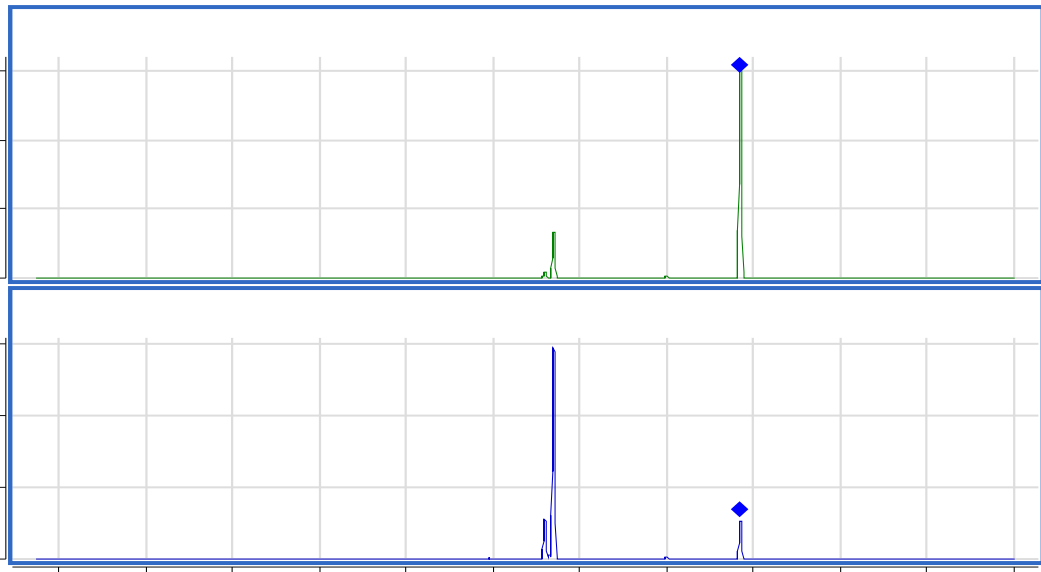
Şekil 1.4.5. 26 mM A.F. içeren mobil fazlara ait Carbamazepine için fragmentör voltajlarının değiştirilerek optimizasyonu



Şekil 1.4.6. %0,1 F.A. + 5 mM A.F. içeren mobil fazlara ait Carbamazepine için fragmentör voltajlarının değiştirilerek optimizasyonu

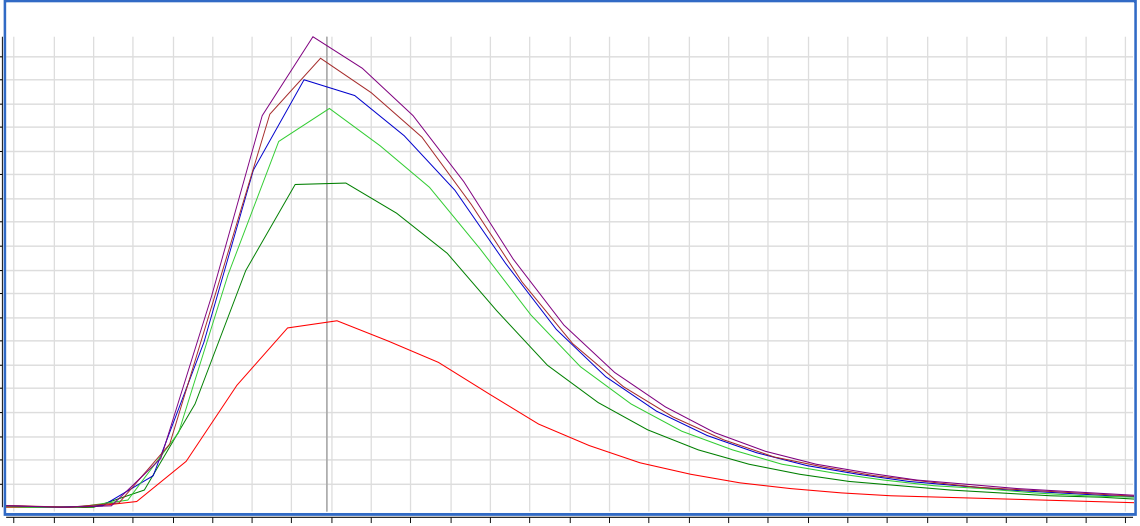
Şekil 1.3.4,1.3.5, ve 1.3.6' da görüldüğü gibi carbamazepine için en uygun mobil fazlar 26 mM A.F. ve %0,1 F.A. + 5 mM A.F. 'dir. Bunlara ait fragmentör voltajları, %0,1 F.A. + 5 mM A.F. içeren mobilfaz için 140 V, 26 mM A.F. içeren mobil faz içinse 110 V olarak bulunmuştur.

HPLC-MS-MS cihazında madde tayini yapılırken en az iki adet parçalanma ürününün görülmesi gerekmektedir. Carbamazepine için ana iyonumuzun molekül ağırlığı 237 g/mol'dür. Parçalanma ürünleri ise Şekil 1.4.7' de görüldüğü gibi 194 ve 192 g/mol olarak bulunmuştur.



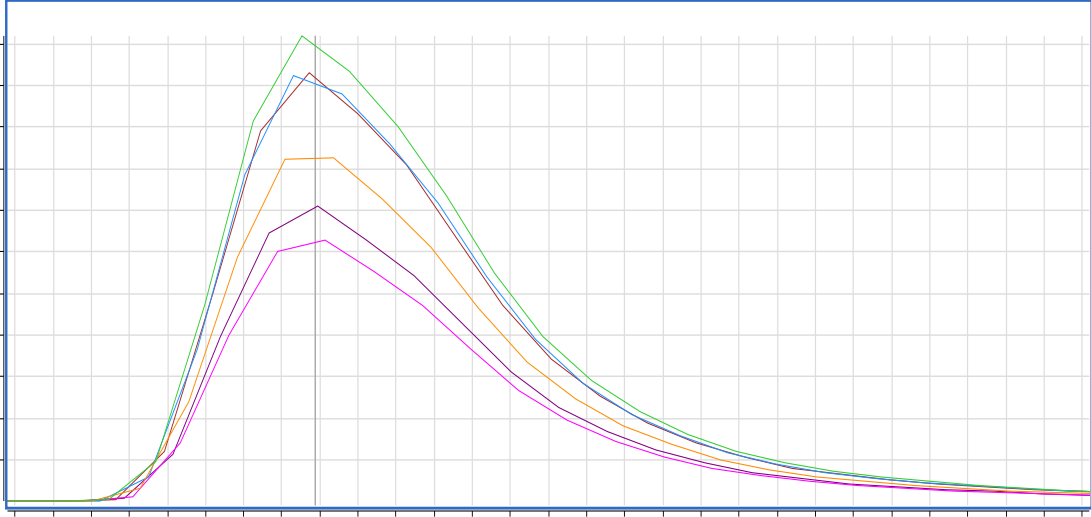
Şekil 1.4.7. Carbamazepine ait parçalanma ürünleri

Parçalanma ürünleri belirlendikten sonra optimizasyonun tamamlanması için her iki parçalanma ürünü için de parçalanma enerjileri değiştirilmiştir. 0,1 F.A. kullanılan mobil faz için uygulanan parçalanma enerjilerine ait elde edilen sonuçlar Şekil 1.4.8 ve 1.4.9 da gösterilmiştir.



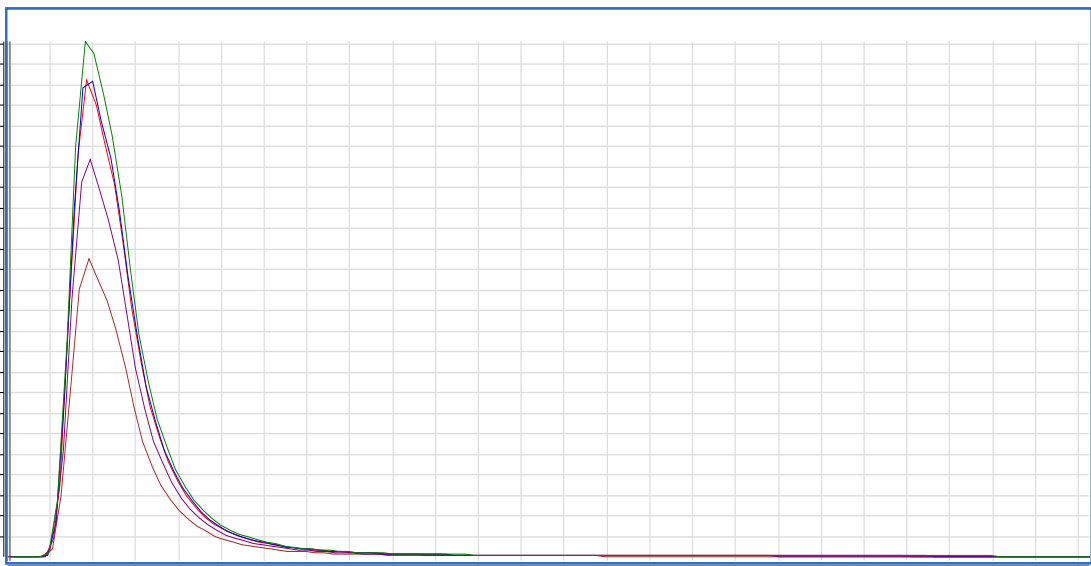
Şekil 1.4.8. %0.1 F.A. içeren mobil fazlara ait Carbamazepine 237-192 parçalanma ürününe ait farklı parçalanma enerjisi uygulamaları

Eğrilerin üzerine ne olduklarının işaretlenmesi gerekli. En yukardaki ve alttakini göstersek yetecek

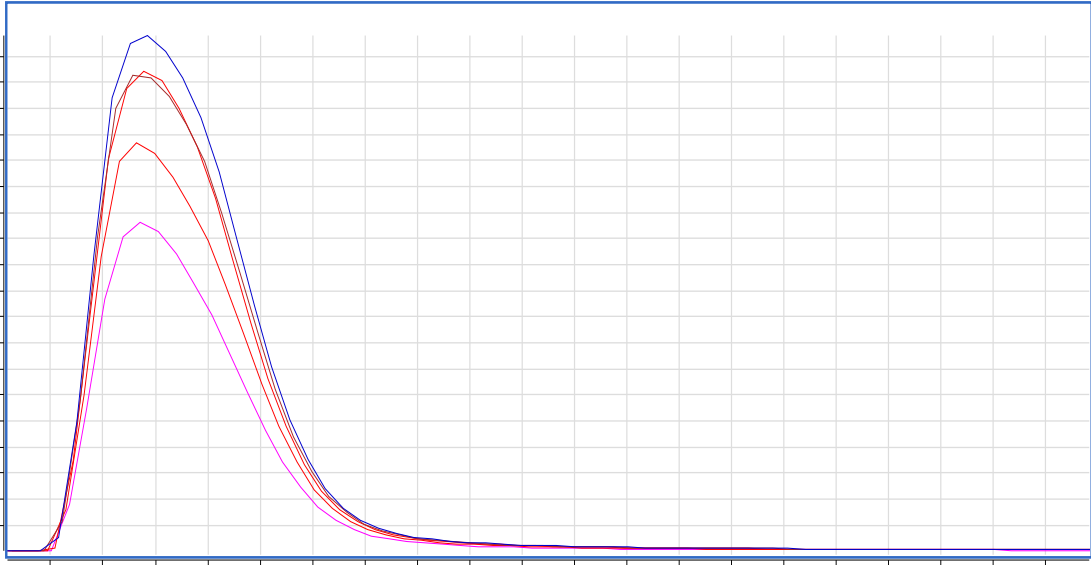


Şekil 1.4.9. %0.1 F.A. içeren mobil fazlara ait Carbamazepine 237-194 parçalanma ürününe ait farklı parçalanma enerjisi uygulamaları

Şekil 1.4.8 ve 1.4.9 da görüldüğü gibi iki farklı parçalanma ürünü içinde parçalanma enerjileri değiştirilmiş ve bütün mobil fazlarda 194 g/mol parçalanma enerji sinyalleri yüksek çıkmıştır. Daha sonra 237-194 parçalanma ürününe ait diğer mobil fazların parçalanma enerjileri karşılaştırılmıştır.



Şekil 1.4.10. 26 mM A.F. içeren mobil fazlara ait Carbamazepine 237-194 parçalanma ürününe ait farklı parçalanma enerjisi uygulamaları



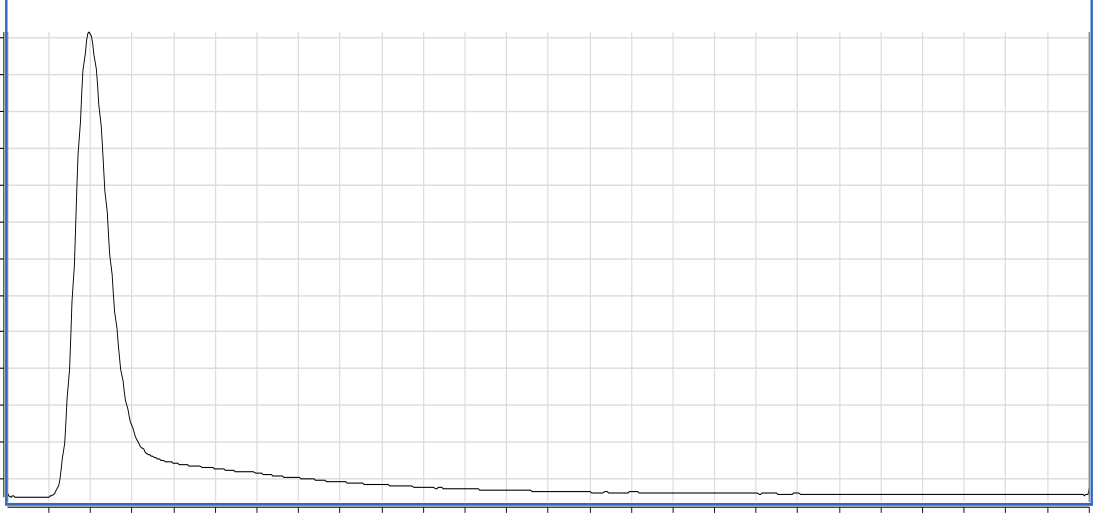
Şekil 1.4.11. %0,1 F.A. + 5 mM A.F. içeren mobil fazlara ait Carbamazepine 237-194 parçalanma ürününe ait farklı parçalanma enerjisi uygulamaları

Şekil 1.4.9, 1.4.10 ve 1.4.11' de görüldüğü gibi sırasıyla 14, 18, 22, 26, 30 mV parçalanma enerjileri uygulanmış ve bütün mobil fazlar için en yüksek sinyal 18 mV uygulanan parçalanma enerjisinde bulunmuştur.

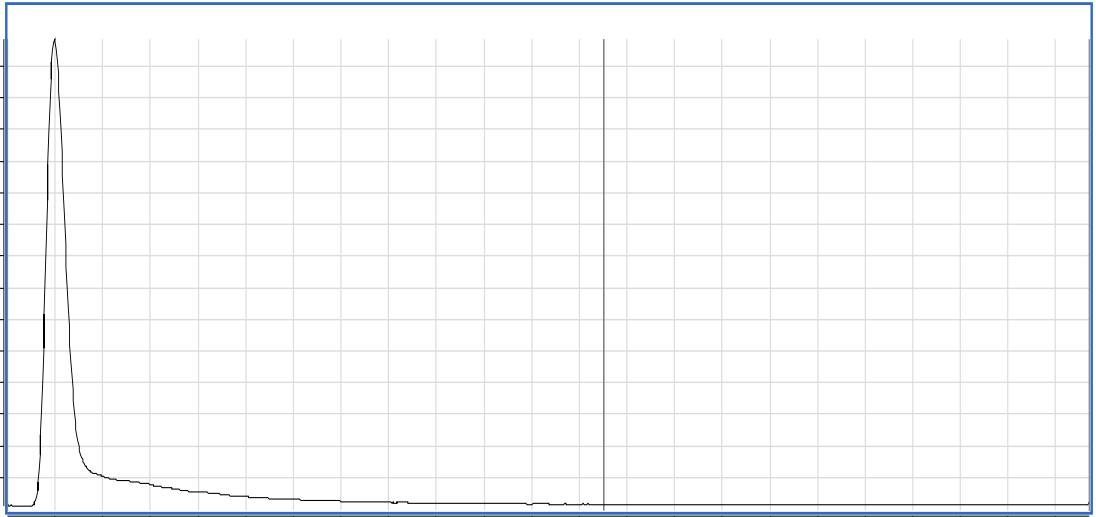
Ayrıca yukarıdaki şekillerde açıkça görüldüğü gibi 18 mV uygulanan %0.1 FA, 26 mM AF, %0,1 F.A. + 5 mM AF mobil fazlarda sinyal yükseklikleri sırasıyla 5.5 , 6.25 ve $9.5 \cdot 10^5$ olarak ölçülmüştür.

1.3.1.1.1 PROGESTERONE İÇİN OPTİMİZASYON YAPILMASI

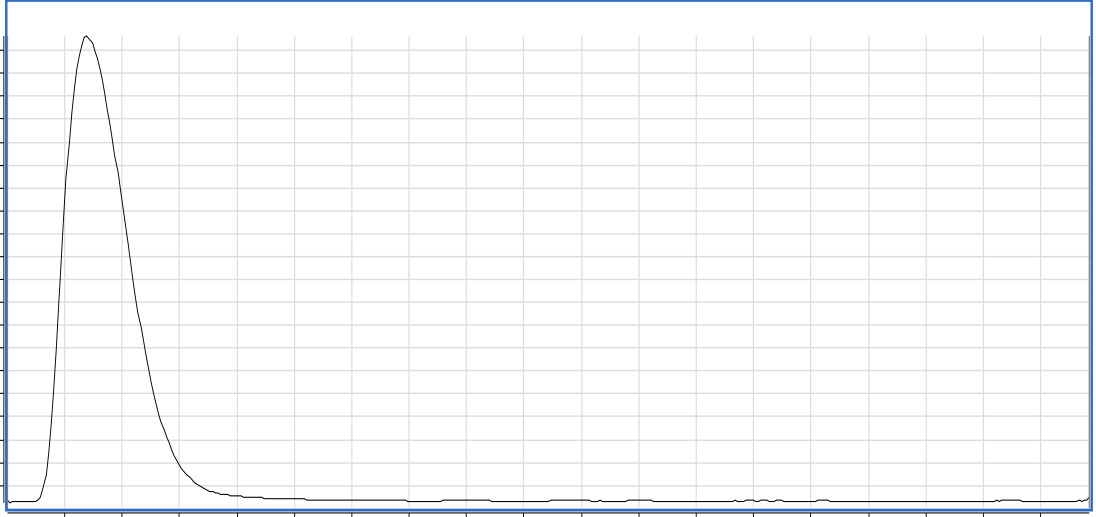
Progesterone için yapılan optimizasyonda Tablo 1.4.2' de ki fazlar ve Tablo 1.4.3' deki metod parametreleri kullanılmıştır. Bulunan sonuçlar aşağıdaki grafiklerde sıra ile verilmektedir.



Şekil 1.4.12 %0.1 F.A. içeren mobil fazlara ait progesterone için MS2 Scan sinyali



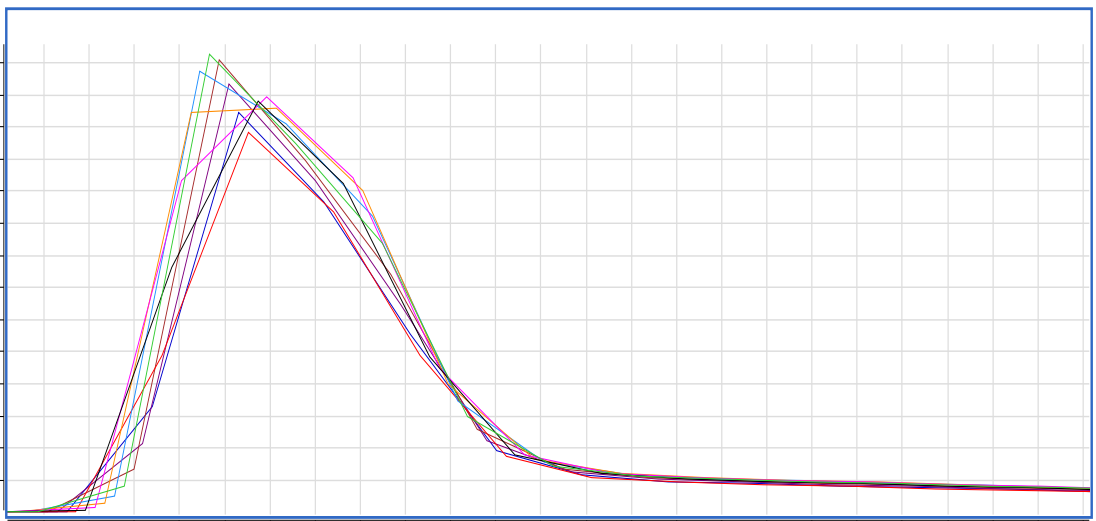
Şekil 1.4.13 26 mM A.F. içeren mobil fazlara ait progesterone için MS2 Scan sinyali



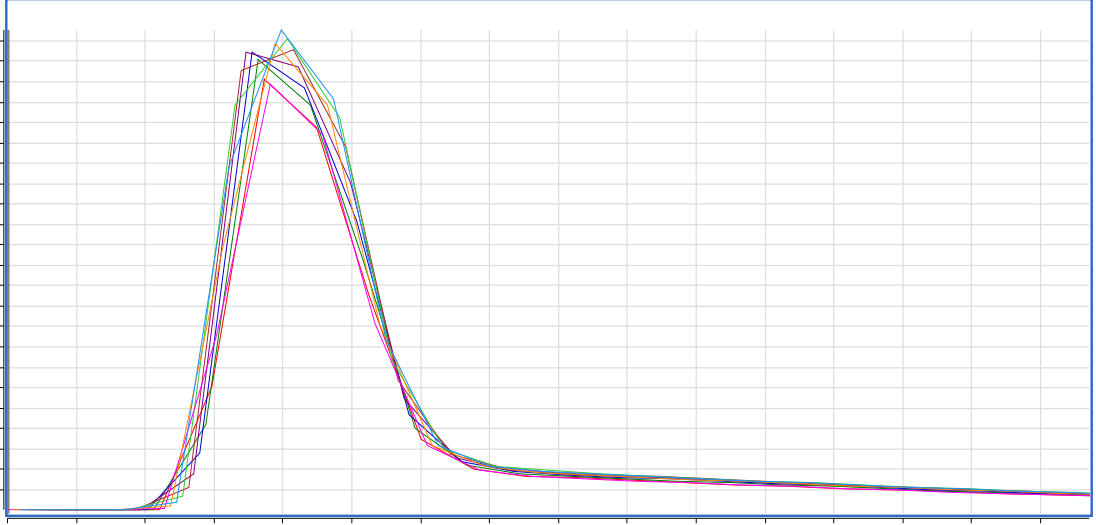
Şekil 1.4.14 %0,1 F.A. + 5 mM A.F. içeren mobil fazlara ait progesterone için MS2 Scan sinyali

Şekil 1.4.12, 1.4.13 ve 1.4.14' de görüldüğü gibi progesterone için değişik fazlardaki MS2 Scan sinyalleri 10^7 olup sinyaller birbirine çok yakın çıkmıştır. Fakat %0.1 F.A. ve 26 mM A.F. içeren fazlardaki sinyal/gürültü oranları düşük çıktığı için %0,1 F.A. + 5 mM A.F. içeren fazın daha uygun olacağı düşünülmüştür. Bunun için carbamazepine'deki gibi belirlenen bütün fazlar için optimizasyon sonuna kadar yapılmıştır.

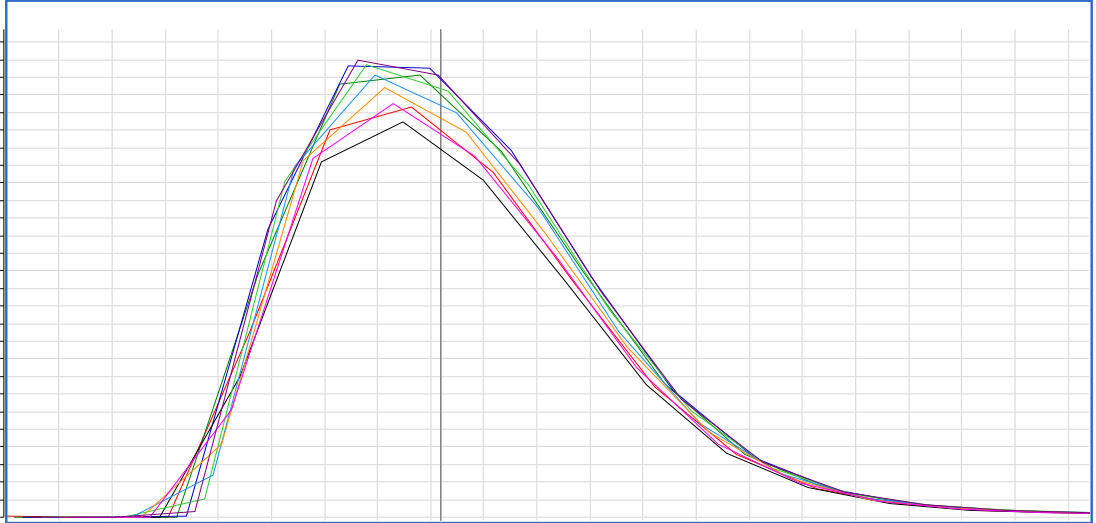
Daha sonra bütün mobil fazlar için 70 ile 150 V arasında fragmentör voltajı uygulanarak en uygun voltaj bulunmuştur.



Şekil 1.4.15. %0.1 F.A. içeren mobil fazlara ait Progesterone için fragmentör voltajlarının değiştirilerek optimizasyonu



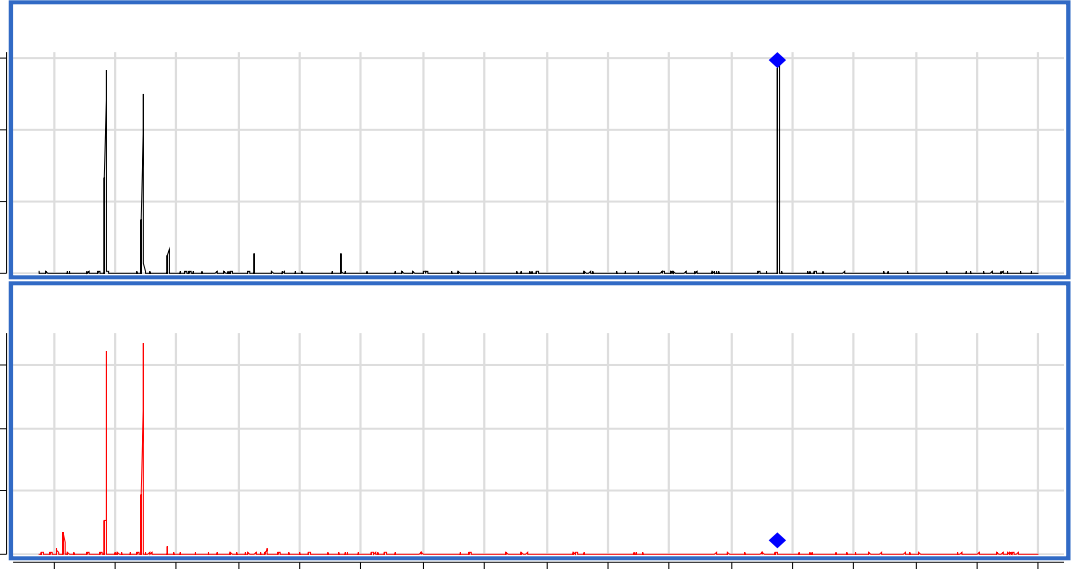
Şekil 1.4.15. 26 mM A.F. içeren mobil fazlara ait Progesterone için fragmentör voltajlarının değiştirilerek optimizasyonu



Şekil 1.4.17. %0,1 F.A. + 5 mM A.F içeren mobil fazlara ait Progesterone için fragmentör voltajlarının değiştirilerek optimizasyonu

Değişik mobil fazlarda sırasıyla değişik fragmentor voltajları bulunmuştur. %0.1 F.A. 26 mM A.F. ve %0,1 F.A. + 5 mM A.F için içeren mobil fazlar için sırasıyla 100, 130, 120 V olarak bulunmuştur. Bundan sonraki optimizasyonlarda bu voltajlar kullanılmıştır.

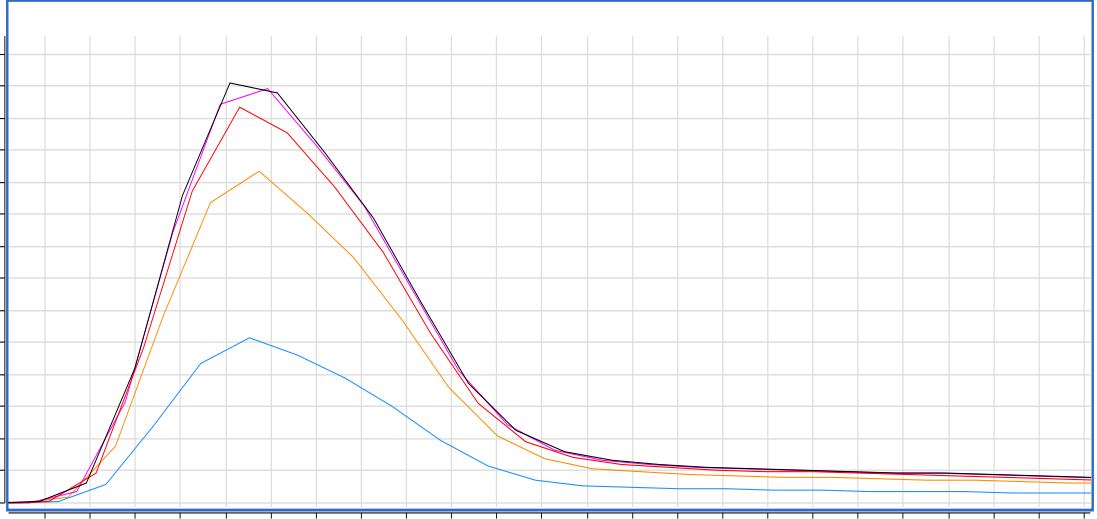
Daha sonra progesterone için PIC (product ion scan) yapılmış ve parçalanma ürünleri tespit edilmiştir (1.4.18).



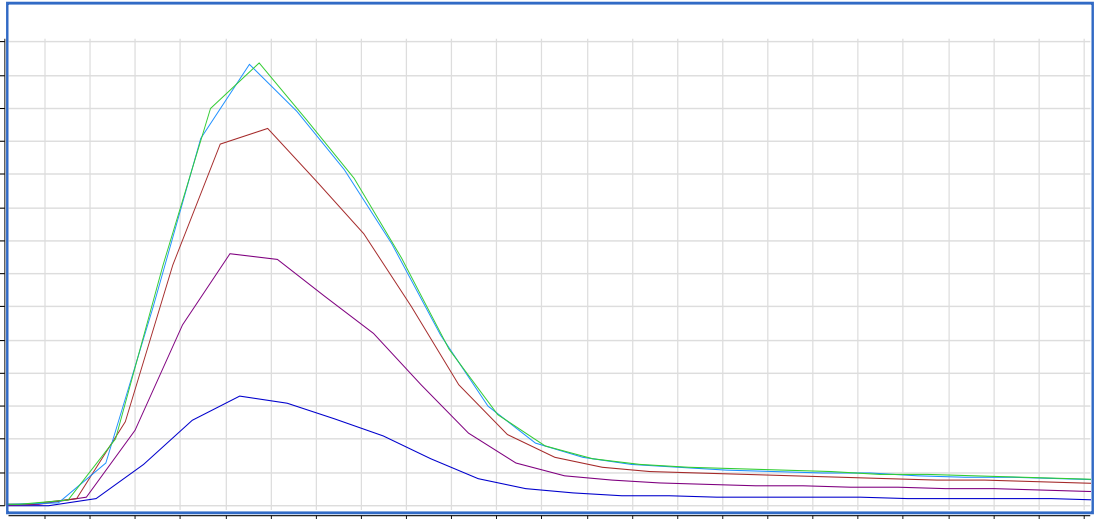
Şekil 1.4.18. Progesterone ait parçalanma ürünleri

Şekil 1.4.18' de görüldüğü gibi 315 g/mol molekül ağırlığına sahip progesterone için parçalanma ürünleri 109 ve 97 g/mol olarak tespit edilmiştir. Parçalanma ürünleri literatürle de karşılaştırılarak teyidi yapılmıştır.

Daha sonra carbamazepinedeki gibi en yüksek sinyalin görüleceği parçalanma ürününün tespiti, parçalanma enerjilerinin 5 ile 30 mV arasında değiştirilerek bulunmuştur ve 1.4.19 ve 1.4.20' de gösterilmiştir.

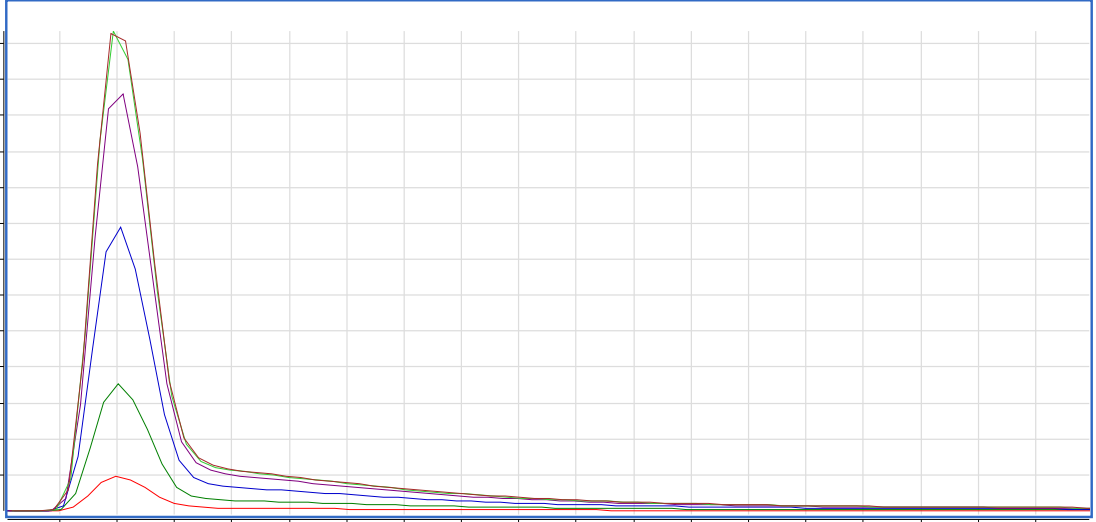


Şekil 1.4.19. %0.1 F.A. içeren mobil fazlara ait progesterone 315-97 parçalanma ürününe ait farklı parçalanma enerjisi uygulamaları

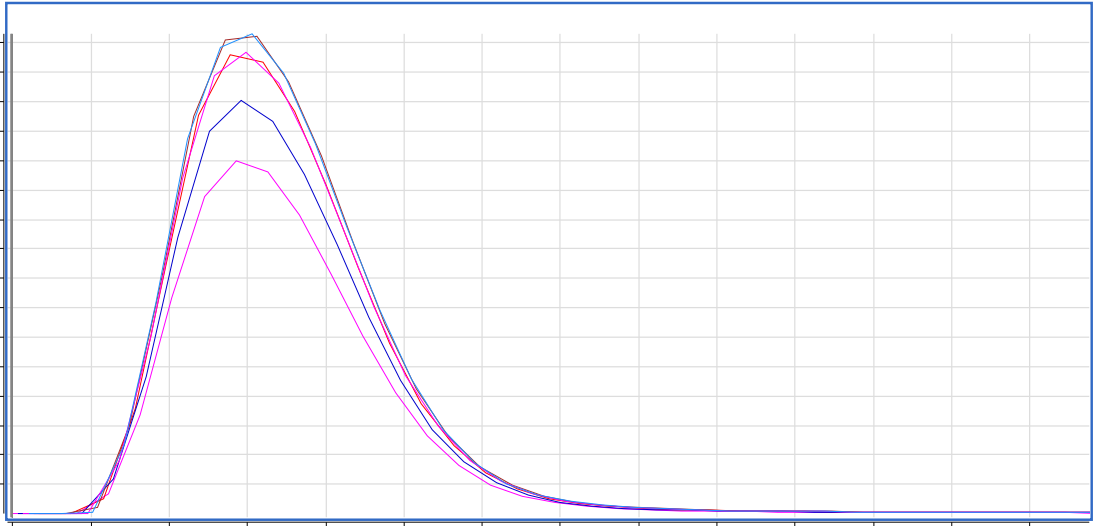


Şekil 1.4.20. %0.1 F.A. içeren mobil fazlara ait progesterone 315-109 parçalanma ürününe ait farklı parçalanma enerjisi uygulamaları

Yukarıdaki şekillerdede görüldüğü gibi 315-97 ve315-109 için parçalanma ürünlerine ait parçalanma enerji sinyalleri birbirine çok yakın çıkmış bundan dolayı 315-109 parçalanma ürünü seçilmiştir. 26 mM ve %0,1 F.A. + 5 mM A.F içeren mobil fazlara ait parçalanma enerjileri de 5 den 30 mV' a kadar denenmiş ve grafikleride Şekil 1.4.21 ve 1.4.22' de verilmiştir.



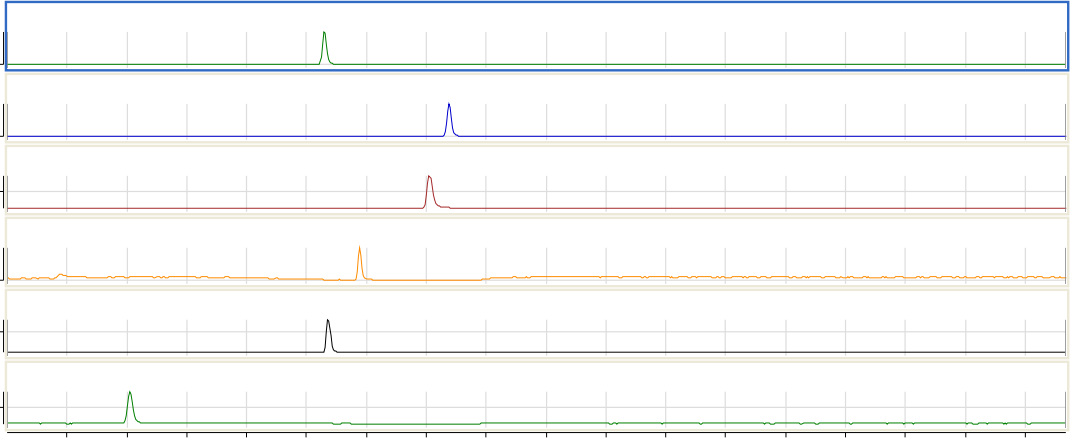
Şekil 1.4.21. 26 mM içeren mobil fazlara ait progesterone 315-109 parçalanma ürününe ait farklı parçalanma enerjisi uygulamaları



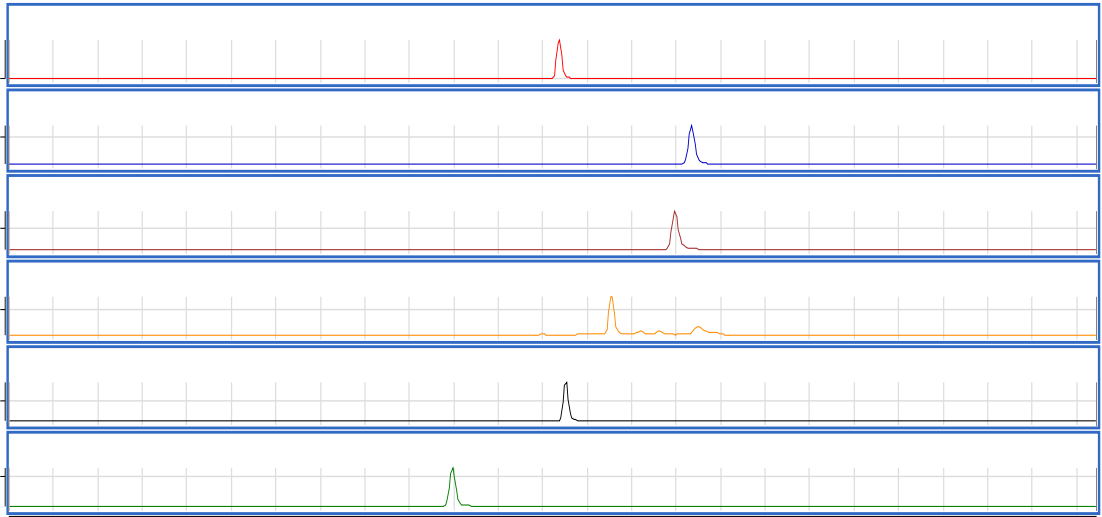
Şekil 1.4.22. %0,1 F.A. + 5 mM A.F içeren mobil fazlara ait progesterone 315-109 parçalanma ürününe ait farklı parçalanma enerjisi uygulamaları

Şekil 1.4.20,1.4.21. ve 1.4.22' de görüldüğü gibi parçalanma enerjileri 25 mV olarak bulunmuştur. Parçalanma enerjilerine ait sinyaller kullanılan mobil fazlara göre sırasıyla $6.5 \cdot 10^4$, $2.6 \cdot 10^5$ ve $3.2 \cdot 10^5$ olarak görülmüştür. %0,1 F.A. + 5 mM A.F içeren mobil fazda en iyi sinyaller görüldüğü için bu mobil faz tercih edilmiştir.

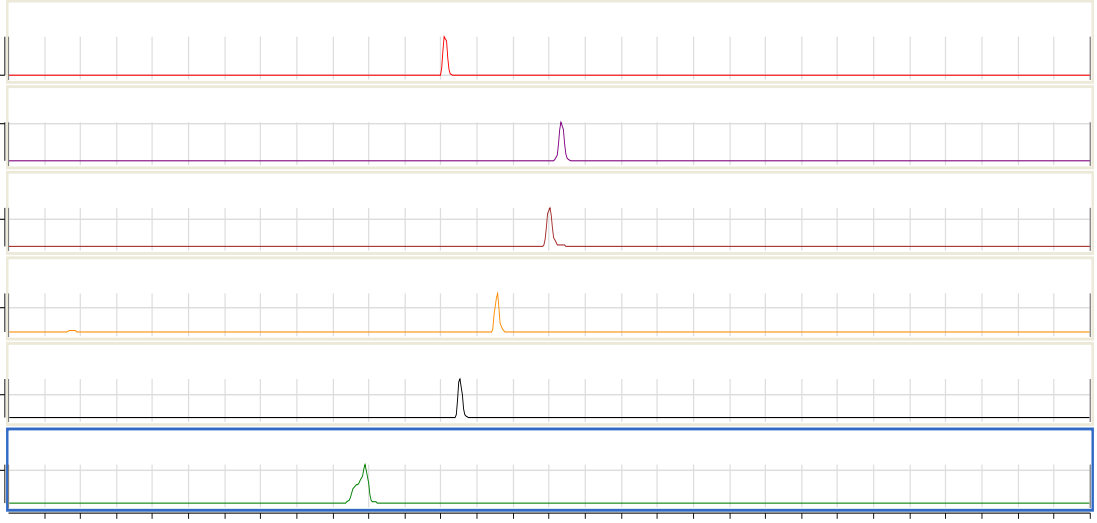
Diğer bütün maddelerin optimizasyonunda da sırasıyla değişik içeriklerdeki belirlenen mobil fazlar kullanılmış ve carbamazepine ve progesterone daki gibi en yüksek sinyaller %0,1 F.A. + 5 mM A.F içeren mobil fazda bulunmuştur. Çalışmada kullanılan kimyasallar için optimizasyon değerleri Tablo 1.4.4 de verilmiştir.



Şekil 1.4.23. %0,1 F.A. içeren mobil fazlara ait analizi yapılacak olan bütün maddelere ait sinyaller

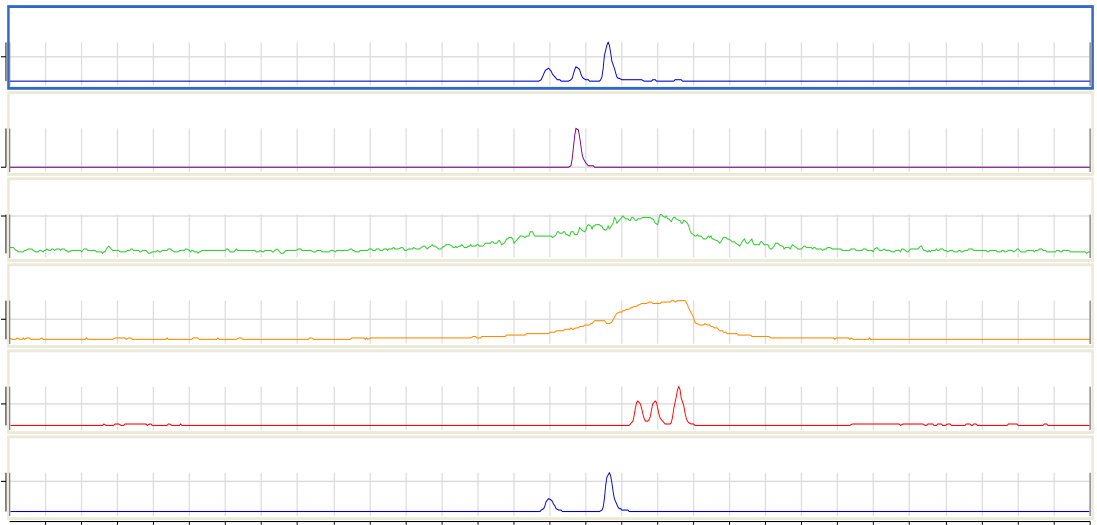


Şekil 1.4.24. 26 mM A.F içeren mobil fazlara ait analizi yapılacak olan bütün maddelere ait sinyaller

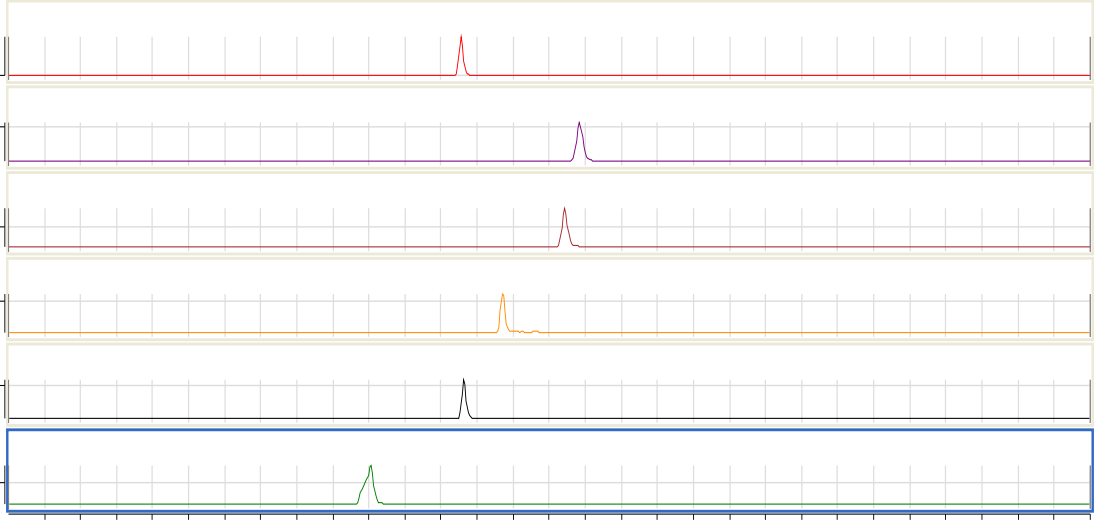


Şekil 1.4.25. %0,1 F.A. + 5 mM A.F içeren mobil fazlara ait analizi yapılacak olan bütün maddelere ait sinyaller

Şekil 1.4.23,1.4.24 ve 1.4.25' de açık olarak görüldüğü gibi %0,1 F.A. + 5 mM A.F içeren mobil fazlara ait sinyaller 10^5 olmasına rağmen 26 mM için 10^4 ve %0,1 F.A. için 10^3 civarındadır. Daha sonra belirlenen %0,1 F.A. + 5 mM A.F içeren mobil fazda kullanılacak olan A.F. miktarı yerine 2mM ve 10 mM A.F. olarak uygulanmış ve bunlar ile ilgili sinyaller aşağıda Şekil 1.4.26 ve 1.4.27' de verilmiştir.



Şekil 1.4.26. %0,1 F.A. + 2 mM A.F içeren mobil fazlara ait analizi yapılacak olan bütün maddelere ait sinyaller



Şekil 1.4.27. %0,1 F.A. + 10 mM A.F içeren mobil fazlara ait analizi yapılacak olan bütün maddelere ait sinyaller

Yukarıdaki şekillerde görüldüğü gibi 2 mM A.F. içeren mobil fazlarla elde edilen sinyaller çok kötü çıkmıştır. Ayrıca sinyal-gürültü oranları da çok düşük olduğu için bu mobil fazın kullanılması uygun değildir.

10 mM içeren fazda ise sinyaller 2 mM' a göre çok daha iyi çıkmıştır. Fakat 10 mM için sırasıyla maddeler incelenecek olursa 315-109 parçalanma ürününe sahip progesterone için sinyal yüksekliği $1 \cdot 10^4$ 'dür. Aynı maddenin 5 mM için sinyal yüksekliği $5 \cdot 10^4$ 'dür. Carbamazepine için bakılacak olursa 10 mM için sinyal yükseklikleri $1 \cdot 10^5$ 5 mM için ise $2 \cdot 10^5$ olarak bulunmuştur. Ayrıca sinyal-gürültü oranları 10 mM için daha düşüktür. Estrone için sinyal yüksekliği 10 mM içeren fazda $2 \cdot 10^3$ iken bu değer 5 mM içeren mobil fazda $2.5 \cdot 10^3$ olarak bulunmuştur. Diğer bütün maddeler için 5 mM içeren fazın sinyal oranları çok daha yüksek çıktığı şekillerde açıkça görülmektedir.

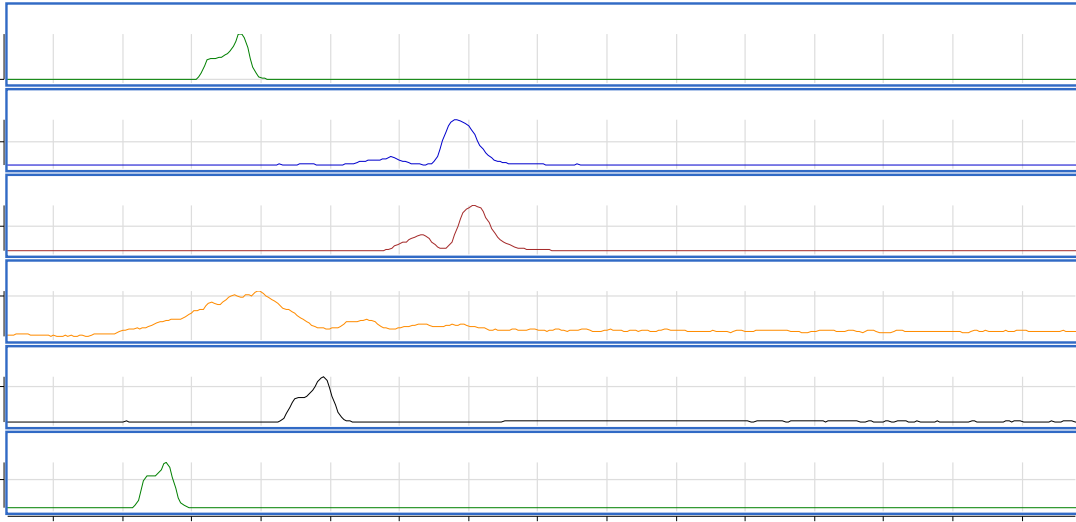
1.4.3 Analizi Yapılacak olan EBM'lerin Değişik Kolon Optimizasyonları

Maddelerin analizlerinin yapılabilmesi için 50 ppb'lik mix çözeltisi C-8 ve C-18 kolonlarından geçirilmiştir. Kolonlara ait özellikler Tablo 1.4.5' de verilmiştir.

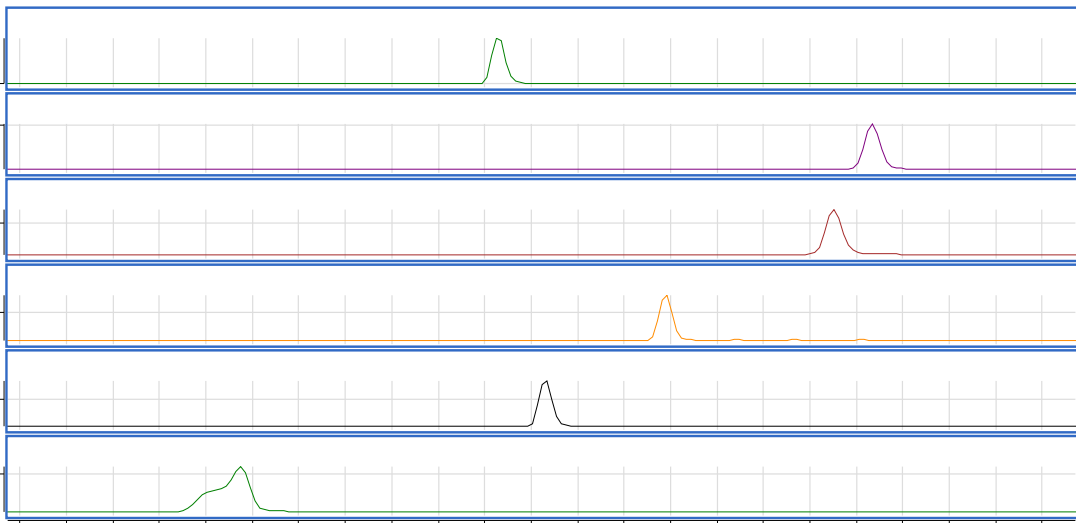
Tablo 1.4.5. Kullanılan kolonlar ve özellikleri

| No | Kolonun ismi | Uzunluğu (mm) | Çapı (mm) | Markası |
|----|--------------|---------------|-----------|---------|
| 1 | C-18 | 75 | 3 | Zorbax |
| 2 | C-8 | 150 | 4,4 | Altima |

Kolon optimizasyonunun yapılması ve en uygun kolonun belirlenmesi için eldeki mevcut kolonlar kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 1.4.28 ve 1.4.29' da verilmiş ve sinyallerin karşılaştırılması yapılmıştır.



Şekil 1.4.28 . Altima C-8 kolonu kullanılarak maddelerin birbirinden ayrılması



Şekil 1.4.29. Zorbax C-18 kolonu kullanılarak maddelerin birbirinden ayrılması

Yukarıdaki grafiklerde açıkça görüldüğü gibi Altima C-8 kolonundan geçen numunenin sinyalleri çok bozuk çıkmıştır. Ayrıca sinyal yükseklikleri ve sinyal gürültü oranları çok düşüktür. Bu nedenle Zorbax C-18 kullanılmasının daha uygun olacağına karar verilmiştir.

EK - 2

3 Faktör ve 40 Denek test sonuçları istatistiği (Kontrol Metanol)

Deney setleri

| <u>BLOCK</u> | <u>BPA</u> | <u>CPZ</u> | <u>PROG</u> | <u>BLOCK</u> | <u>BPA</u> | <u>CPZ</u> | <u>PROG</u> |
|--------------|------------|------------|-------------|--------------|------------|------------|-------------|
| 1 | 0 | 1 | 0 | 3 | 1 | 0 | 0 |
| 1 | 0 | 0 | 1 | 3 | 0 | 1 | 0 |
| 1 | 0 | 1 | 1 | 3 | 1 | 1 | 0 |
| 1 | 1 | 0 | 0 | 3 | 0 | 1 | 1 |
| 1 | 1 | 1 | 0 | 3 | 1 | 0 | 1 |
| 1 | 0 | 0 | 0 | 4 | 0 | 0 | 0 |
| 1 | 1 | 1 | 1 | 4 | 0 | 1 | 0 |
| 1 | 1 | 0 | 1 | 4 | 0 | 1 | 1 |
| 2 | 1 | 1 | 1 | 4 | 1 | 0 | 0 |
| 2 | 1 | 0 | 1 | 4 | 1 | 0 | 1 |
| 2 | 1 | 1 | 0 | 4 | 0 | 0 | 1 |
| 2 | 0 | 1 | 1 | 4 | 1 | 1 | 1 |
| 2 | 1 | 0 | 0 | 4 | 1 | 1 | 0 |
| 2 | 0 | 0 | 1 | 5 | 0 | 1 | 0 |
| 2 | 0 | 0 | 0 | 5 | 1 | 1 | 1 |
| 2 | 0 | 1 | 0 | 5 | 1 | 0 | 0 |
| 3 | 0 | 0 | 1 | 5 | 0 | 1 | 1 |
| 3 | 0 | 0 | 0 | 5 | 0 | 0 | 0 |
| 3 | 1 | 1 | 1 | 5 | 0 | 0 | 1 |
| | | | | 5 | 1 | 1 | 0 |
| | | | | 5 | 1 | 0 | 1 |

Model istatistiği

| <i>Model</i> | <i>T4(SD)</i> | <i>T3(SD)</i> | <i>Ftest(SD)</i> |
|----------------|---------------|---------------|------------------|
| Transformation | none | none | none |
| Model d.f. | 6 | 6 | 6 |
| P-value | 0,0000 | 0,0000 | 0,0007 |
| Error d.f. | 29 | 29 | 29 |
| Std. error | 0,382772 | 0,439621 | 4,05675 |
| R-squared | 74,38 | 61,96 | 53,13 |
| Adj. R-squared | 65,54 | 48,84 | 36,97 |

Step 1: Define the response variables to be measured

| <i>Name</i> | <i>Units</i> | <i>Analyze</i> | <i>Goal</i> | <i>Target</i> | <i>Impact</i> | <i>Sensitivity</i> | <i>Low</i> | <i>High</i> |
|-------------|--------------|----------------|-------------|---------------|---------------|--------------------|------------|-------------|
| T4(SD) | | Std. deviation | Minimize | | 3,0 | Medium | | |
| T3(SD) | | Std. deviation | Minimize | | 3,0 | Medium | | |
| Ftest(SD) | | Std. deviation | Minimize | | 3,0 | Medium | | |

| Name | Units | Type | Role | Low | High | Levels |
|--------|-------|------------|--------------|-----|------|--------|
| A:BPA | | Continuous | Controllable | 0,0 | 1,0 | |
| B:CPZ | | Continuous | Controllable | 0,0 | 1,0 | |
| C:PROG | | Continuous | Controllable | 0,0 | 1,0 | |

| Name | Units | Type | Role | Low | High | Levels |
|--------|-------|------------|--------------|-----|------|--------|
| A:BPA | | Continuous | Controllable | 0,0 | 1,0 | |
| B:CPZ | | Continuous | Controllable | 0,0 | 1,0 | |
| C:PROG | | Continuous | Controllable | 0,0 | 1,0 | |

Step 8: Analyze the experimental results

| Model | T4(SD) | T3(SD) | Ftest(SD) |
|----------------|----------|----------|-----------|
| Transformation | none | none | none |
| Model d.f. | 6 | 6 | 6 |
| P-value | 0,0000 | 0,0000 | 0,0007 |
| Error d.f. | 29 | 29 | 29 |
| Std. error | 0,382772 | 0,439621 | 4,05675 |
| R-squared | 74,38 | 61,96 | 53,13 |
| Adj. R-squared | 65,54 | 48,84 | 36,97 |

Analyze Experiment - T4(SD)

File name: C:\Users\user\Desktop\Rat Stat 5-9\3factor40step\3F40run.sgx

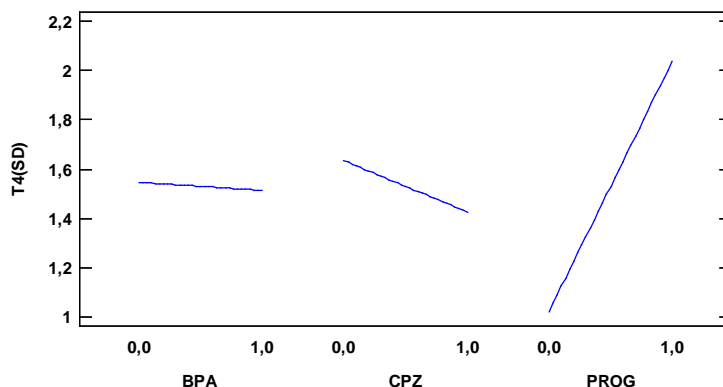
Estimated effects for T4(SD)

| Effect | Estimate | Std. Error | V.I.F. |
|---------|----------|------------|--------|
| average | 1,52975 | 0,0605216 | |
| A:BPA | -0,0325 | 0,121043 | 1,0 |
| B:CPZ | -0,2085 | 0,121043 | 1,0 |
| C:PROG | 1,0175 | 0,121043 | 1,0 |
| AB | 0,0015 | 0,121043 | 1,0 |
| AC | -0,1085 | 0,121043 | 1,0 |
| BC | -0,1405 | 0,121043 | 1,0 |
| block | -0,6495 | 0,242086 | 1,6 |
| block | 0,263 | 0,242086 | 1,6 |
| block | 0,293 | 0,242086 | 1,6 |
| block | -0,0745 | 0,242086 | 1,6 |

Analysis of Variance for T4(SD)

| Source | Sum of Squares | Df | Mean Square | F-Ratio | P-Value |
|---------------|----------------|----|-------------|---------|---------|
| A:BPA | 0,0105625 | 1 | 0,0105625 | 0,07 | 0,7902 |
| B:CPZ | 0,434723 | 1 | 0,434723 | 2,97 | 0,0956 |
| C:PROG | 10,3531 | 1 | 10,3531 | 70,66 | 0,0000 |
| AB | 0,0000225 | 1 | 0,0000225 | 0,00 | 0,9902 |
| AC | 0,117723 | 1 | 0,117723 | 0,80 | 0,3774 |
| BC | 0,197402 | 1 | 0,197402 | 1,35 | 0,2552 |
| blocks | 1,22129 | 4 | 0,305321 | 2,08 | 0,1087 |
| Total error | 4,24892 | 29 | 0,146514 | | |
| Total (corr.) | 16,5837 | 39 | | | |

Main Effects Plot for T4(SD)



Analyze Experiment - T3(SD)

File name: C:\Users\user\Desktop\Rat Stat 5-9\3factor40step\3F40run.sgx

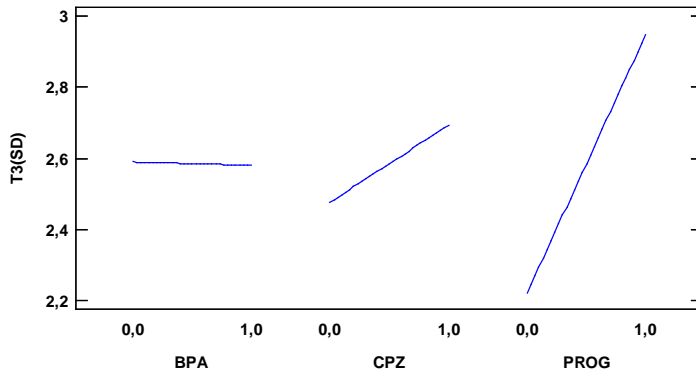
Estimated effects for T3(SD)

| Effect | Estimate | Std. Error | V.I.F. |
|---------|----------|------------|--------|
| average | 2,58475 | 0,0695102 | |
| A:BPA | -0,0095 | 0,13902 | 1,0 |
| B:CPZ | 0,2175 | 0,13902 | 1,0 |
| C:PROG | 0,7285 | 0,13902 | 1,0 |
| AB | -0,2615 | 0,13902 | 1,0 |
| AC | -0,4605 | 0,13902 | 1,0 |
| BC | 0,0885 | 0,13902 | 1,0 |
| block | -0,337 | 0,278041 | 1,6 |
| block | 0,088 | 0,278041 | 1,6 |
| block | -0,162 | 0,278041 | 1,6 |
| block | 0,1955 | 0,278041 | 1,6 |

Analysis of Variance for T3(SD)

| Source | Sum of Squares | Df | Mean Square | F-Ratio | P-Value |
|---------------|----------------|----|-------------|---------|---------|
| A:BPA | 0,0009025 | 1 | 0,0009025 | 0,00 | 0,9460 |
| B:CPZ | 0,473063 | 1 | 0,473063 | 2,45 | 0,1285 |
| C:PROG | 5,30712 | 1 | 5,30712 | 27,46 | 0,0000 |
| AB | 0,683822 | 1 | 0,683822 | 3,54 | 0,0700 |
| AC | 2,1206 | 1 | 2,1206 | 10,97 | 0,0025 |
| BC | 0,0783225 | 1 | 0,0783225 | 0,41 | 0,5294 |
| blocks | 0,464435 | 4 | 0,116109 | 0,60 | 0,6651 |
| Total error | 5,60473 | 29 | 0,193266 | | |
| Total (corr.) | 14,733 | 39 | | | |

Main Effects Plot for T3(SD)



Analyze Experiment - Ftest(SD)

File name: C:\Users\user\Desktop\Rat Stat 5-9\3factor40step\3F40run.sgx

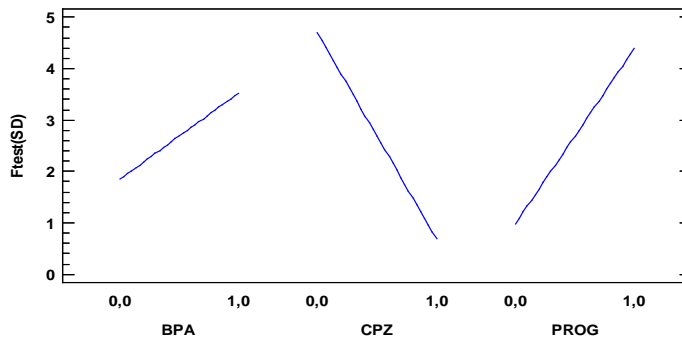
Estimated effects for Ftest(SD)

| Effect | Estimate | Std. Error | V.I.F. |
|---------|----------|------------|--------|
| average | 2,68775 | 0,641429 | |
| A:BPA | 1,6805 | 1,28286 | 1,0 |
| B:CPZ | -4,0085 | 1,28286 | 1,0 |
| C:PROG | 3,4105 | 1,28286 | 1,0 |
| AB | -1,8195 | 1,28286 | 1,0 |
| AC | 1,6635 | 1,28286 | 1,0 |
| BC | -3,7415 | 1,28286 | 1,0 |
| block | 1,422 | 2,56572 | 1,6 |
| block | -0,5705 | 2,56572 | 1,6 |
| block | -0,758 | 2,56572 | 1,6 |
| block | 2,657 | 2,56572 | 1,6 |

Analysis of Variance for Ftest(SD)

| Source | Sum of Squares | Df | Mean Square | F-Ratio | P-Value |
|---------------|----------------|----|-------------|---------|---------|
| A:BPA | 28,2408 | 1 | 28,2408 | 1,72 | 0,2005 |
| B:CPZ | 160,681 | 1 | 160,681 | 9,76 | 0,0040 |
| C:PROG | 116,315 | 1 | 116,315 | 7,07 | 0,0126 |
| AB | 33,1058 | 1 | 33,1058 | 2,01 | 0,1668 |
| AC | 27,6723 | 1 | 27,6723 | 1,68 | 0,2050 |
| BC | 139,988 | 1 | 139,988 | 8,51 | 0,0068 |
| blocks | 35,094 | 4 | 8,77351 | 0,53 | 0,7124 |
| Total error | 477,26 | 29 | 16,4573 | | |
| Total (corr.) | 1018,36 | 39 | | | |

Main Effects Plot for Ftest(SD)



2 Faktör Serum Hormon Deney TAsarımı

| <u>BLOCK</u> | <u>BPA</u> | <u>CBZ</u> | <u>BLOCK</u> | <u>BPA</u> | <u>CBZ</u> |
|--------------|------------|------------|--------------|------------|------------|
| 1 | 0 | 0 | 10 | 0 | 500 |
| 1 | 600 | 500 | 10 | 600 | 0 |
| 1 | 600 | 0 | 10 | 0 | 0 |
| 1 | 0 | 500 | 10 | 600 | 500 |
| 2 | 0 | 0 | 11 | 0 | 500 |
| 2 | 600 | 500 | 11 | 0 | 0 |
| 2 | 600 | 0 | 11 | 600 | 500 |
| 2 | 0 | 500 | 11 | 600 | 0 |
| 3 | 600 | 500 | 12 | 600 | 0 |
| 3 | 600 | 0 | 12 | 0 | 500 |
| 3 | 0 | 500 | 12 | 600 | 500 |
| 3 | 0 | 0 | 12 | 0 | 0 |
| 4 | 600 | 500 | 13 | 0 | 0 |
| 4 | 0 | 0 | 13 | 600 | 0 |
| 4 | 600 | 0 | 13 | 600 | 500 |
| 4 | 0 | 500 | 13 | 0 | 500 |
| 5 | 0 | 500 | 14 | 0 | 0 |
| 5 | 600 | 0 | 14 | 600 | 0 |
| 5 | 600 | 500 | 14 | 600 | 500 |
| 5 | 0 | 0 | 14 | 0 | 500 |
| 6 | 600 | 0 | 15 | 600 | 500 |
| 6 | 600 | 500 | 15 | 0 | 500 |
| 6 | 0 | 0 | 15 | 600 | 0 |
| 6 | 0 | 500 | 15 | 0 | 0 |
| 7 | 0 | 0 | 16 | 600 | 0 |
| 7 | 600 | 0 | 16 | 600 | 500 |
| 7 | 0 | 500 | 16 | 0 | 500 |
| 7 | 600 | 500 | 16 | 0 | 0 |
| 8 | 600 | 0 | 17 | 600 | 0 |
| 8 | 600 | 500 | 17 | 0 | 500 |
| 8 | 0 | 500 | 17 | 600 | 500 |
| 8 | 0 | 0 | 17 | 0 | 0 |
| 9 | 600 | 500 | 18 | 600 | 0 |
| 9 | 0 | 0 | 18 | 600 | 500 |
| 9 | 0 | 500 | 18 | 0 | 0 |
| 9 | 600 | 0 | 18 | 0 | 500 |
| | | | 19 | 600 | 500 |
| | | | 19 | 0 | 500 |
| | | | 19 | 600 | 0 |
| | | | 19 | 0 | 0 |

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

| | |
|---|--|
| Proje Yürütücüsü: | Prof. Dr. CELAL FERDİ GÖKÇAY |
| Proje No: | 108Y272 |
| Proje Başlığı: | Klasik Atıksu Arıtma Tesislerinde ve Membran Biyoreaktör (MBR) Sistemlerinde Endokrin Bozucu Maddelerin (EBM) Arıtımı ve Toptan EBM Parametresi Geliştirilme Projesi |
| Proje Türü: | Araştırma |
| Proje Süresi: | 30 |
| Araştırmacılar: | GÖKHAN HADİ KOMESLİ, İBRAHİM YAŞAR ÖZGÖK, SEZGİN BAKIRDERE |
| Danışmanlar: | BAYRAM YILMAZ |
| Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: | ORTA DOĞU TEKNİK Ü. MÜHENDİSLİK F. ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ B. |
| Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: | 01/03/2009 - 01/03/2012 |
| Onaylanan Bütçe: | 378900.0 |
| Harcanan Bütçe: | 348025.0 |
| Öz: | <p>Bu çalışmada ülkemiz atıksu arıtma tesislerinden ortaya çıkan Endokrin Bozucu Maddeler incelenmiştir. EBM?lerin çevre örneklerinde çok düşük konsantrasyonlarda bulunmaları ve yüksek suda çözünürlükleri nedeniyle kompleks LC/MS/MS cihazı ile ölçümleri gerekmektedir. Ölçümlerin güvenilirliği için çalışmalarda kalite kontrol rutinlerinin uygulanmasının gerekliliği gösterilmiştir.</p> <p>Çalışmada atıksularda en sıklıkla rastlanan ilaç kalıntıları, doğal hormonlar ve polimer maddeleri olan Progesterone, Carbamezapine, Estrone, BütilBenzilFitalat, Acetoaminiphen, Diltiazem ve bis-PhenolA maddeleri incelenmiştir. Bunlara ilaveten bazı kişisel bakım ürünleri ve antibiyotikler de lab düzeydeki ünitelerinde incelenmiştir.</p> <p>Seçilen EBM?lerin arıtılabilirlikleri değişik aktif çamur konfüğürasyonlarına sahip sekiz adet kentsel atıksu arıtma tesisinde incelenmiştir. Ayrıca lab ölçeğinde bir adet AKR ünitesinde, bir adet AKR+MBR ünitesinde, bir adet pilot ölçekteki MBR tesisinde de bileşiklerin arıtımı incelenmiştir. Arıtma çamurlarında biriken EBM?lerin ozon destekli havasal çürütme ile arıtılabilirlikleri araştırılmıştır.</p> <p>Araştırılan kentsel atıksu arıtma tesislerinde EBM?lerin önemli ölçüde arıtılabildikleri gösterilmiştir. Bu tesislerde göze çarpan bir olgu ise EBM?lerin çamurda birikmeleri olmuştur. Carbamazepine ve Diltiazem gibi sentetik ilaç kalıntılarının lab ölçekli ve pilot ünitelerde hiç arıtılmadan atıksuda çıktıkları gözlenmiştir. Kentsel tesislerin aksine bu maddeler çamurda da birikmemektedir.</p> <p>EBM?lerin arıtımında iddia edildiği gibi membran sistemlerin bir üstünlüğü bu çalışmada ortaya çıkmamıştır. Ayrıca zaman zaman membran arıtıma bir miktar ilave etkisi gösterilmişse de çoğu zaman membran arıtımda dengesizliğe neden olmuştur. Bu olgu özellikle biyolojik olarak arıtılmayan CBZ ve Diltiazem için geçerli olmuştur.</p> <p>Lab ölçekli AKR+MBR çalışmalarında CBZ ve Diltiazem gibi biyolojik olarak parçalanmayan EBM?lerin arıtımında havalandırma tankına ilave edilen 1 g/l aktif karbon çok etkili olmuştur. Karbon tarafından bu maddelerin adsorplanarak çamura geçtiği gösterilmiştir. Havasız çamur çürütmenin çamurda birikmiş EBM?lerin arıtılmasında etkili olmadığı gözlenmiştir. Buna karşın ozon destekli havasal çamur çürütmede etkin ve ekonomik biçimde EBM?lerin arıtılabileceği gösterilmiştir.</p> <p>Biyolojik deney sistemi olarak kullanılan rat sistemine Progesteron, CBZ ve BPA maddelerinin ayrı ayrı ve birlikte etkileri serum hormon ölçümleri ve histopatolojik etkilere bakılarak takip edilmiştir. EBM?lerin serum hormon düzeylerine ve bazı organlara etki yaptığı istatistiksel olarak gösterilmiştir.</p> |
| Anahtar Kelimeler: | Endokrin bozucular, aktif çamur, MBR, SBR, ozon, arıtma, ratlara etki, fare deneyleri |
| Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?: | Hayır |

| | |
|-------------------------|---|
| Proje Yapılan Yayınlar: | <p>1- Minimizing MBR Sludges by Pulse Ozonation (Bildiri),</p> <p>2- Treatment of Endocrine Disrupting Compounds in Domestic Wastewater Treatment Processes in Turkey (Bildiri),</p> <p>3- Evsel Atıksuların Membran Biyoreaktörlerle Arıtımı ve Tarımda Geri Kullanılmaları: ODTÜ Deneyimi (Bildiri),</p> <p>4- A New Patented Sludge Treatment Process: Simultaneous Treatment of Endocrine Disrupting Chemicals During Aerobic Ozone-Pulsed Sludge Stabilization (Bildiri),</p> <p>1- An Ultrasound Aided Sequential Extraction Method for the Determination of Selected Endocrine Disrupter Compounds... (Makale/Kitap/Kitapta Bölüm),</p> <p>2- Determination of selected natural hormones and endocrine disrupting compounds in domestic wastewater treatment plants by liquid chromatography ... (Makale/Kitap/Kitapta Bölüm),</p> <p>3- . Simultaneous determination of selected endocrine disrupter compounds in wastewater samples ... (Makale/Kitap/Kitapta Bölüm)</p> |
|-------------------------|---|

TÜBİTAK