

**BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ARDIŞIK KESİKLİ REAKTÖRLERDE BİYOTAŞIYICI İLAVESİNİN TEKSTİL  
ATIK SUYUNDAN PENTAKLOROFENOL (PCP) VE Dİ(2 ETHİLHEKZİL)  
FİTALAT (DEHP) GİDERİM VERİMİ ÜZERİNE ETKİSİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Elif YAKAMERCAN**

**Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**

**TEMMUZ 2019**

**BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ARDIŞIK KESİKLİ REAKTÖRLERDE BİYOTAŞIYICI İLAVESİNİN  
TEKSTİL ATIK SUYUNDAN PENTAKLOROFENOL (PCP) VE Dİ( 2  
ETHİLHEKZİL) FİTALAT (DEHP) GİDERİM VERİMİ ÜZERİNE ETKİSİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Elif YAKAMERCAN  
(172278033001)**

**Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Ahmet AYGÜN**

**TEMMUZ 2019**



BTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 172278033001 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Elif YAKAMERCAN, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “ARDIŞIK KESİKLİ REAKTÖRLERDE BİYOTAŞIYICI İLAVESİNİN TEKSTİL ATIK SUYUNDAN PENTAKLOROFENOL (PCP) VE Dİ(2 ETHİLHEKZİL) FİTALAT (DEHP) GİDERİM VERİMİ ÜZERİNE ETKİSİ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

**Tez Danışmanı :** **Dr.Öğr. Üyesi Ahmet AYGÜN** .....

Bursa Teknik Üniversitesi

**Jüri Üyeleri :** **Prof. Dr. Mehmet İŞLEYEN** .....

Bursa Teknik Üniversitesi

**Prof Dr. Gökhan Ekrem ÜSTÜN** .....

Bursa Uludağ Üniversitesi

**Savunma Tarihi :** **08.07.2019**

**FBE Müdürü :** **Doç. Dr. Murat ERTAŞ** .....

Bursa Teknik Üniversitesi ...../...../.....

## İNTİHAL BEYANI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belgelediğimi, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

Öğrencinin Adı Soyadı: Elif YAKAMERCAN

İmzası :

YAKAMERCAN



*Aileme,*

## ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez döneminde önemli katkılarından ötürü tez danışmanım, değerli hocam Dr. Ögt. Üyesi Ahmet AYGÜN'e teşekkür ederim.

Demirtaş Organize Sanayi Bölgesi (DOSAB) Bölge Müdürü Sayın Serhat ŞENGÜL ve Endüstriyel Atıksu Arıtma Tesisi sorumlu yöneticisi Sayın Selen TUNÇMAN'a, deneysel çalışmalar boyunca kullanılan atıksuyun teminine verdikleri izin ve desteklerinden ötürü teşekkürü bir borç bilirim. Tez çalışmasında kullanılan biyotayıcı malzeme temini konusunda yardımcı olan Gebze Endüstriyel Atıksu Arıtma Tesisi yetkilisi Serkan DURAN'a, mikrokirletici analizleri için metot geliştirme konusunda bilgi birikim ve tecrübelerini paylaşan Sayın Volkan ACAY'a teşekkür ederim. Tez savunmamda katkılarından dolayı jüri üyelerim Prof. Dr. Gökhan Ekrem ÜSTÜN ve Prof. Dr. Mehmet İŞLEYEN hocalarıma çok teşekkür ederim.

Beni bu günlere getiren, hiçbir koşul altında desteğini esirgemeyen değerli aileme de tüm kalbimle teşekkür ederim.

Temmuz 2019

Elif YAKAMERCAN  
Çevre Mühendisi

## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER .....	vi
KISALTMALAR .....	viii
SEMBOLLER .....	x
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xii
ÖZET.....	xiii
SUMMARY .....	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ .....	3
2.1 Tekstil Endüstrisi.....	3
2.1.1 Tekstil endüstrisi üretim aşamaları ve kirleticiler.....	4
2.1.2 Tekstil endüstrisi atık su karakteri .....	8
2.2 Mikrokirleticilerin Tanımı.....	9
2.3 Mikrokirletici Kaynakları.....	10
2.4 Mikrokirleticilerin Olası Çevresel Etkileri.....	11
2.5 Yasal Mevzuat.....	11
2.5.1 Uluslararası direktifler .....	11
2.5.2 Ulusal yönetmelikler .....	12
2.6 Mikrokirleticilerin Taşınım ve Akıbeti .....	13
2.7 Mikrokirletici Giderim Mekanizmaları .....	14
2.7.1 Biyobozunum .....	14
2.7.2 Çamurda tutunma .....	16
2.7.3 Buharlaştırma.....	16
2.7.4 Abiyotik bozunum.....	17
2.8 Mikrokirletici Arıtma Yöntemleri .....	17
2.8.1 Fizikokimyasal arıtma yöntemleri .....	17
2.8.1.1 Koagülasyon –flokülasyon.....	18
2.8.1.2 Aktif karbon adsorpsiyonu .....	19
2.8.1.3 Klorlama.....	19
2.8.1.4 İleri oksidasyon prosesi (AOPs) .....	19
2.8.1.5 Membran prosesler .....	20
2.8.2 Biyolojik arıtma yöntemleri .....	21
2.8.2.1 Askıda büyüme sistemleri .....	22
2.8.2.2 Bağlı büyüme Sistemleri .....	24
2.8.2.3 Hibrit sistemler.....	25
2.9 Giderim Verimine İşletme Koşullarının Etkisi .....	27
2.9.1 Çözünmüş oksijen .....	27
2.9.2 Hidrolik bekleme süresi (HRT).....	27
2.9.3 Çamur yaşı (SRT) .....	28



2.9.4 Sıcaklık.....	29
2.9.5 pH.....	30
2.9.6 Oksidasyon redüksiyon potansiyeli (ORP).....	30
2.10 Tez Kapsamında İncelenecek Mikrokirleticiler .....	31
2.10.1 Pentaklorofenol (PCP) .....	31
2.10.2 Diethylhekzilfitalat (DEHP) .....	32
<b>3. MATERYEL-METOT .....</b>	<b>34</b>
3.1 Atıksu Özellikleri .....	34
3.2 Deney Düzenegi Kurulumu ve İşletilmesi .....	35
3.3 Proses Optimizasyonu .....	38
3.4 Analitik Yöntemler.....	40
3.4.1 Konvansiyonel parametreler .....	40
3.4.2 Mikrokirletici analizleri .....	40
3.5 Biyokütle Karakterizasyonu .....	41
3.5.1 SEM (Taramalı elektron mikroskobu) analizi .....	41
3.5.2 EDX (Enerji yayımlı X-Işını) .....	41
3.5.3 FTIR.....	41
3.5.4 Biyofilm, yoğunluk ve kalınlık tayini .....	42
3.6 Kütle Dengesi .....	43
<b>4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA .....</b>	<b>46</b>
4.1 Kararlı Konuma Erişim Sürecinin İzlenmesi .....	46
4.2 Anaerobik-Aerobik İşletim Şartlarının AKR ve AKBR Performansı Üzerine Etkisi.....	49
4.2.1 Organik madde ve nütrient giderimi .....	50
4.2.2 DEHP giderme verimi üzerine etkisi .....	52
4.2.3 PCP giderme verimine üzerine etkisi.....	54
4.3 Hidrolik Bekleme Süresinin AKBR ve AKR Performansı Üzerine Etkisi .....	55
4.3.1 Organik madde ve nütrient giderimi .....	56
4.3.2 DEHP giderme verimin üzerine etkisi .....	58
4.3.3 PCP giderme verimin üzerine etkisi.....	59
4.4 Çamur Yaşının AKBR ve AKR Sistemi Üzerinde Etkisi .....	61
4.4.1 Organik madde ve nütrient giderimi .....	62
4.4.2 Çamur yaşının DEHP giderme verimi üzerine etkisi.....	64
4.4.3 Çamur yaşının PCP giderime etkisi .....	65
4.5 Biyokütle Karakterizasyonu .....	68
4.5.1 SEM-EDX.....	68
4.5.2 FTIR analizi .....	69
4.5.3 Biyofilm karakterizasyonu .....	71
<b>5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....</b>	<b>73</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>77</b>
<b>EKLER.....</b>	<b>90</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>92</b>

## KISALTMALAR

<b>AAT</b>	: Atıksu Arıtma Tesisi
<b>AB</b>	: Avrupa Birliği
<b>ACE</b>	: Asetaminofen, parasetamol
<b>AKBR</b>	: Biyotaşıyıcı İlaveli Ardışık Kesikli Reaktör
<b>AKR</b>	: Ardışık Kesikli Reaktör
<b>BAC</b>	: Biyolojik Aktif Karbon
<b>BBP</b>	: Bütil Benzilfitalat
<b>BOİ</b>	: Biyolojik Oksijen İhtiyacı
<b>BPA</b>	: Bisfenol-A
<b>CAS</b>	: Chemical Abstract Service
<b>CFN</b>	: Kafein
<b>CSTR</b>	: Sürekli Karışım Tank Reaktör
<b>ÇHİ</b>	: Çamur Hacim İndeksi
<b>DBP</b>	: Dibütilfitalat
<b>DEP</b>	: Dietilfitalat
<b>DEHP</b>	: Dietilhekzilfitalat
<b>DMP</b>	: Dimetilfitalat
<b>DOP</b>	: Di-n-oktilfitalat
<b>DOSAB</b>	: Demirtaş Organize Sanayi Bölgesi
<b>DTÖ</b>	: Dünya Ticaret Örgütü
<b>EDC</b>	: Endokrin Bozucu Birleşik
<b>EDX</b>	: Enerji yayımlı X-Işını Analizi
<b>EPA</b>	: Amerika Çevre Koruma Birliği
<b>EQS</b>	: Çevre Kalite Standardı
<b>E1</b>	: Estrone
<b>E2</b>	: 17-b-estradiol
<b>FTIR</b>	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
<b>GAC</b>	: Granüler Aktif Karbon
<b>HRT</b>	: Hidrolik Bekleme Süresi
<b>IBP</b>	: Ibuprofen
<b>KAS (SRT)</b>	: Katı Alıkonma Süresi, Çamur Yaşı
<b>KOİ</b>	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
<b>LD<sub>50</sub></b>	: Test hayvanlarının yarısını öldürmek için gerekli doz
<b>LC<sub>50</sub></b>	: Test hayvanlarının yarısını öldürmek için gerekli konsantrasyon
<b>MAK-ÇKS</b>	: Maksimum İzin Verilebilir Çevresel Kalite Standardı
<b>MBR</b>	: Membran Biyoreaktör
<b>MBBR</b>	: Hareketli Yatak Biyofilm Reaktör
<b>MEHP</b>	: Mono (2-Etilhekzil) Fitalat
<b>NP</b>	: Nonilfeno
<b>NPX</b>	: Naproksen
<b>ORP</b>	: Yükseltgenme-İndirgenme Potansiyeli
<b>PAE</b>	: Fitalatik Asit Ester

<b>PAH</b>	: Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar
<b>PCB</b>	: Poliklorlu Bifenil
<b>PCP</b>	: Pentaklorofenol
<b>ppb</b>	: Milyarda bir (parts per billion)
<b>ppm</b>	: Milyonda bir (parts per million)
<b>PPCP</b>	: Farmasotik ve Kişisel Bakım Ürünleri
<b>SBBGR</b>	: Ardışık Kesikli Biyofilm Granüler Reaktör
<b>SÇD</b>	: Su Çerçeve Direktifi
<b>SEM</b>	: Taramalı Elektron Mikroskobu
<b>SMX</b>	: Sülfametaksazol
<b>SRT</b>	: Çamur yaşı
<b>TKN</b>	: Toplam Kjeldal Azotu
<b>TN</b>	: Toplam Azot
<b>TMP</b>	: Trimetoprim
<b>TOK</b>	: Toplam Organik Karbon
<b>TP</b>	: Toplam Fosfor
<b>UNEP</b>	: Birleşmiş Milletler Çevre Programı
<b>WHO</b>	: Dünya Sağlık Örgütü
<b>YAÇY</b>	: Yukarı Akışlı Çamur Yataklı Reaktör (UASB)
<b>YO-ÇKS</b>	: Yıllık Ortalama Çevresel Kalite Standardı

## SEMBOLLER

<b>A</b>	: Alan
<b>C</b>	: Konsantrasyon
<b>H</b>	: Henry sabiti
<b>H'</b>	: Boyutsuz Henry sabiti
<b>m</b>	: Ağırlık
<b>R</b>	: Gaz sabiti
<b>t</b>	: Zaman
<b>T</b>	: Sıcaklık
<b>Q</b>	: Debi
<b>V</b>	: Hacim
<b><math>\rho</math></b>	: Yoğunluk

## ÇİZELGE LİSTESİ

### Sayfa

<b>Çizelge 2.1</b> : Tekstil endüstrileri ham maddeye göre atıksu karakteri .....	<b>8</b>
<b>Çizelge 2.2</b> : Tekstil endüstrisi kaynaklı bazı mikrokirleticiler.....	<b>9</b>
<b>Çizelge 2.3</b> : Koagülasyon -flokülasyon proseleri ve koagülant dozuna karşılık belirli mikrokirleticiler için giderim oranları.....	<b>18</b>
<b>Çizelge 2.4</b> : ORP değerinin biyokimyasal reaksiyonlarla değişimi .....	<b>31</b>
<b>Çizelge 3.1</b> : Atıksu karakterizasyonu .....	<b>34</b>
<b>Çizelge 3.2</b> : Biyotaşırı malzemenin özellikleri.....	<b>36</b>
<b>Çizelge 3.3</b> : PCP ve DEHP'in fiziksel özellikleri.....	<b>36</b>
<b>Çizelge 3.4</b> : Reaktörlerin çalışma döngülerinin ve çalışma koşullarının şematik gösterimi.....	<b>37</b>
<b>Çizelge 3.5</b> : Konvansiyonel parametreler ve ölçüm yöntemleri .....	<b>40</b>
<b>Çizelge 4.1</b> : Anaerobik-Aerobik döngü sürelerindeki değişimlerin çıkış KOİ konsantrasyonu üzerine etkisi .....	<b>51</b>
<b>Çizelge 4.2</b> : Anaerobik-Aerobik döngü sürelerindeki değişimlerin çıkış TOK konsantrasyonu üzerine etkisi .....	<b>52</b>
<b>Çizelge 4.3</b> : HRT değişimlerinin çıkış KOİ konsantrasyonu üzerine etkisi.....	<b>56</b>
<b>Çizelge 4.4</b> : HRT değişimlerinin çıkış TOK konsantrasyonu üzerine etkisi.....	<b>57</b>
<b>Çizelge 4.5</b> : SRT değişimlerinin çıkış KOİ konsantrasyonu üzerine etkisi .....	<b>63</b>
<b>Çizelge 4.6</b> : SRT değişimlerinin çıkış TOK konsantrasyonu üzerine etkisi .....	<b>63</b>
<b>Çizelge A.1</b> : AKR ve AKBR sistemleri için makrokirletici konsantrasyonları ve giderim verimleri.....	<b>90</b>
<b>Çizelge A.2</b> : AKR ve AKBR için makrokirletici konsantrasyon ve giderim verimleri .....	<b>91</b>

## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 2.1 : Tekstil endüstrisi akım şeması ve atıklar .....	7
Şekil 2.2 : Mikrokirleticilerin kaynakları ve taşınım.....	10
Şekil 2.3 : PCP' nin biyolojik olarak bozunması.....	15
Şekil 2.4 : DEHP'in biyolojik olarak bozunması .....	15
Şekil 3.1 : AKR ve AKBR'nin şematik gösterimi .....	35
Şekil 3.2 : Deney düzeneğinin fotoğrafı (AKR ve AKBR).....	35
Şekil 3.3 : PCP ve DEHP'in moleküler yapısı .....	37
Şekil 3.4 : Operasyon döngüsünün şematik gösterimi .....	38
Şekil 3.5 : Reaktör çalıştırma SET leri (HRT: 36 sa; SRT: 15 gün) .....	39
Şekil 3.6 : Kütle dengesi akım şeması .....	43
Şekil 4.1 : Biyotaşyıcı üzerinde biyofilm gelişimi (a: aklimasyondan önce, b: aklimasyonda, c: aklimasyondan sonra) .....	46
Şekil 4.2 : Biyokütle gelişimi .....	47
Şekil 4.3 : AKBR prosesi adaptasyon sürecinde KOİ değişimi .....	48
Şekil 4.4 : Anaerobik-Aerobik döngü sürelerinin KOİ giderim verimi üzerine etkisi	51
Şekil 4.5 : Anaerobik-Aerobik döngü sürelerinin DEHP giderimine etkisi.....	53
Şekil 4.6 : Giderim mekanizmalarının değişken Anaerobik-Aerobik döngü sürelerine katkısı (DEHP).....	53
Şekil 4.7 : Anaerobik-Aerobik döngü sürelerinin PCP giderim verimi üzerine etkisi .....	54
Şekil 4.8 : Giderim mekanizmalarının değişken Anaerobik-Aerobik döngü sürelerine katkısı (PCP) .....	55
Şekil 4.9 : HRT değişimlerinin KOİ giderim verimi üzerine etkisi .....	57
Şekil 4.10 : HRT değişimlerinin DEHP giderim verimi üzerine etkisi .....	58
Şekil 4.11 : Giderim mekanizmalarının değişken HRT lerde katkısı (DEHP).....	59
Şekil 4.12 : HRT değişimlerinin PCP giderim verimi üzerine etkisi .....	60
Şekil 4.13 : Giderim mekanizmalarının değişken HRT lerde katkısı (PCP).....	60
Şekil 4.14 : SRT değişimlerinin KOİ giderim verimi üzerine etkisi .....	63
Şekil 4.15 : SRT değişimlerinin DEHP giderim verimi üzerine etkisi.....	64
Şekil 4.16 : Giderim mekanizmalarının değişken SRT lerde katkısı (DEHP) .....	65
Şekil 4.17 : SRT değişimlerinin PCP giderim verimi üzerine etkisi .....	66
Şekil 4.18 : Giderim mekanizmalarının değişken SRT lerde katkısı (PCP).....	66
Şekil 4.19 : AKR ve AKBR sistemlerinin SEM görüntüleri .....	68
Şekil 4.20 : Biyotaşyıcı üzerinde SEM görüntüsü.....	69
Şekil 4.21 : EDX analiz sonuçları (a:AKR, b:AKBR, c:KMT).....	69
Şekil 4.22 : AKR ve AKBR sistemleri için FTIR analiz sonuçları .....	70
Şekil 4.23 : Boş ve biyofilm içeren biyotaşyıcı için FTIR analiz sonuçları.....	71

# ARDIŞIK KESİKLİ REAKTÖRLERDE BİYOTAŞIYICI İLAVESİNİN TEKSTİL ATIK SUYUNDAN PENTAKLOROFENOL (PCP) VE Dİ (2 ETHİLHEKZİL) FİTALAT (DEHP) GİDERİM VERİMİ ÜZERİNE ETKİSİ

## ÖZET

Tekstil endüstrisi atıksularının konvansiyonel kirleticiler dışında önemli miktarda mikrokirletici içerdiği bilinmektedir. Çok düşük konsantrasyonlarda dahi mikrokirletici deşarj edilmesi toksik ve endokrin bozucu özellikleri nedeniyle sucul ekosistem üzerinde potansiyel risk unsuru oluşturmaktadır. Bu kirleticilerin olumsuz etkilerinin en aza indirilmesi amacıyla ulusal ve uluslararası mevzuatlarda alıcı ortama deşarjında sınır değerler tanımlanmıştır. Ülkemizde 2016 yılında revize edilen Yerüstü Su Kalitesi Yönetmeliği kapsamında nehir/göl ve kıyı geçiş suları için belirlenen mikrokirleticiler için Çevresel Kalite Standardı (ÇKS) oluşturulmuştur.

Demirtaş Organize Sanayi Bölgesi (DOSAB) Atıksu Arıtma Tesisi giriş atıksuyu laboratuvar ölçekli ardışık kesikli reaktör (AKR) ve biyotaşıcı malzeme ilavesi ile oluşturulan ardışık kesikli biyofilm reaktörün (AKBR) beslenmesinde kullanılmıştır. Tez kapsamında, konvansiyonel kirleticiler ile plastikleştiriciler grubundan, canlılar üzerinde endokrin bozucu etki gösterdiği bilinen diethylhexylfitalat (DEHP) ve biyosit olarak yaygın bir kullanım alanı olan, toksik olduğu raporlanan pentaklorofenol (PCP) model mikrokirleticilerinin arıtım düzeyleri araştırılmıştır. Yürütülen çalışmalarda işletme şartlarının (anaerobik-aerobik döngü süreleri, hidrolik bekleme süresi ve çamur yaşı) ve biyotaşıcı ilavesinin arıtma performansı üzerine etkisinin ortaya konulması ve optimum işletme koşullarının belirlenmesi amaçlanmıştır.

AKR ve AKBR sistemleri aktif hacmi 5 L olan reaktör sistemlerinden oluşmakla beraber toplam reaksiyon süresi 20 saat olacak şekilde işletilmiştir. Reaktörlerin işletim performansı ve çıkış suyunun kalitesi için günlük olarak konvansiyonel parametreler (KOİ, AKM, renk ve MLSS) standart metotlara göre ölçülmüş ayrıca çıkış suyu, karışık sıvı ve biyotaşıcılardan alınan örneklerde seçilen mikrokirleticilerin konsantrasyonları GC-MS cihazı ile belirlenmiştir. İlk olarak 4 sa. anaerobik-16 sa. aerobik (SET 1), 8 sa. anaerobik-12 sa. aerobik (SET 2), 12 sa. anaerobik-8 sa. aerobik, (SET 3), 16 sa. anaerobik-4 sa. aerobik (SET 4) olacak şekilde prosesler çalıştırılmıştır. Havalandırma süresinin artmasının DEHP gideriminin her iki proses için de arttığı ancak, AKBR daha yüksek giderim verimlerine ulaşıldığı gözlemlenmiştir. Farklı olarak PCP'nin giderimi üzerine aerobik-anaerobik döngü sürelerinin değişiminin DEHP ile kıyaslandığında daha sınırlı etki gösterdiği tespit edilmiştir. HRT değişiminin mikrokirletici giderim verimi üzerine etkisinin incelenmesi için HRT 36, 48 ve 60 sa. olacak şekilde prosesler işletilirken SRT (15 gün) ve havalandırma süresi (4 sa anaerobik/16 sa aerobik) sabit tutulmuştur. HRT'nin artması ile AKR ve AKBR de model mikrokirleticilerin giderim

verimlerinde artış gözlemlenmiştir. Çamur yaşının giderim verimleri üzerine etkisinin incelenmesi için diğer değişkenler sabit tutulup, SRT, 10, 15 ve 20 gün olarak sistemler çalıştırılmış ve en yüksek giderim verimi SRT'nin 20 gün olduğu işletim koşulunda bulunmuştur. DEHP ve PCP için temel giderim mekanizmaları çamura sorpsiyon ve biyobozunum iken buharlaşmanın ihmal edilecek düzeyde kaldığı gözlemlenmiştir.

Seçilen mikrokirleticiler için en yüksek giderim 16 saat aerobik, HRT 60 sa ve SRT 15 olan işletim koşullarında elde edilmiş olup DEHP giderim verimi AKBR ve AKR için sırasıyla %83 ve %61,9 iken; PCP için giderim, AKBR ve AKR için sırasıyla %75,5 ve %49,9 olarak bulunmuştur. Makrokirleticiler için yapılan çalışmalarda da biyotayıcı malzeme ilavesinin kirleticilerin giderim verimlerini arttırdığı görülmüştür.

**Anahtar kelimeler:** ardışık kesikli reaktör (AKR), ardışık kesikli biyofilm reaktör (AKBR), biyolojik arıtma, DEHP, mikrokirletici, PCP





# **THE EFFECT OF BIOCARRIER USAGE ON PENTACHLOROPHENOL (PCP) AND DI (2ETHYLHEXYL) PHTHALATE (DEHP) REMOVAL EFFICIENCY FROM TEXTILE WASTEWATER IN SEQUENCING BATCH REACTOR**

## **SUMMARY**

Micropollutants are a small amount in the environment but can cause significant effects. They can be toxic, carcinogen and endocrine disorder effect on aquatic ecosystems. European Union Water Framework Directive determined 45 priority pollutants. In this context, within the scope of the Regulation on Surface Water Quality revised in 2016, an Environmental Quality Standard (EQS) has been established for micropollutants determined for river/lake and coastal, transitional waters in Turkey.

Lab scale 5L sequencing batch reactor (SBR) and biocarrier addition on SBR (SBBR) systems were fed real wastewater, which was obtained from Demirtaş Organized Zone. SBR and SBBR were operated for a total reaction time 20 hr. The removal rate of conventional pollutants and also DEHP, which used as a plasticiser and endocrine disorder character, PCP, which is used as a pesticide and toxic character, was investigated in this thesis.

In the treatability studies carried out, it was aimed to determine the effect of operation conditions (anaerobic-aerobic cycle times, HRT, and SRT) and biocarrier on treatment performance and to determine optimum operating conditions. Conventional pollutants (COD, TSS, colour, MLSS) and selected micropollutants analysed according to standard methods daily to get treatment efficiency and operational performance. For PCP and DEHP analysis, samples, which were obtained from treated water, mixed liquid, biocarrier measured by GC-MS and their concentrations were determined.

Firstly, to determine the aeration effect, a study carried these operation conditions; 4 hr. anaerobic-16 hr. aerobic (SET1), 8 hr. anaerobic-12 hr. aerobic (SET 2), 12 hr. anaerobic-8 hr. aerobic, (SET 3), 16 hr. anaerobic-4 hr. aerobic (SET 4). It has been observed that the increase in aeration time increases DEHP removal for both processes, but higher removal efficiencies are achieved in SBBR. In contrast, a variation of anaerobic-aerobic cycle times on PCP removal has a more limited effect compared to DEHP. HRT 36, 48 and 60 hr. SRT (15 days) and aeration (4 hr. anaerobic / 16 hr. aerobic) were kept constant. When HRT increased DEHP, and PCP removal rate increased for SBR and SBBR. To determine the sludge age effect, the systems were studied for SRT, 10, 15 and 20 days and other variables were kept constant.

Main removal mechanisms for DEHP and PCP were sorption to sludge and biodegradation; however, volatilization was negligible due to low Henry Constants.

The maximum removal rate for selected micropollutants was 4 hr. anaerobic-16 hr. aerobic, HRT 60 hr. and SRT 15 day operating conditions, while DEHP removal efficiency was 83% and 61.9% for AKBR and AKR, respectively and PCP removal efficiency was 75.5% and 49.9% respectively.

**Keywords:** SBR, SBBR, biological treatment, DEHP, PCP, micropollutant



## 1. GİRİŞ

Sanayi devrimi ile teknolojiye önemli gelişmeler görülmüştür. Bu gelişmeler, canlılar ve çevre üzerinde olumlu olmasının yanı sıra bazı olumsuz durumlar da ortaya çıkarmıştır. Bu olumsuz durumlardan biri de çevre kirliliğidir. Sanayiden çıkan atıkların hava, su ve toprakta belirli limitlerin üzerine çıkmasıyla çevre kirliliği oluşur. Çevre kirliliği genel anlamda su kirliliği, toprak kirliliği ve hava kirliliği olarak sınıflandırılabilir.

Günümüzde çevre kirliliğinin etkisi ile birçok canlının temiz hava ve suya erişimi oldukça kısıtlı hale gelmiştir. Özellikle gelişmekte ve az gelişmiş olan ülkelerde çevre kirliliği ciddi boyutlara ulaşmıştır. Bunun yanı sıra çevre kirliliği sonucunda birçok canlı türünün nesli tükenmiş, çevre kirliliğine bağlı insan ölümleri de gözlemlenmiştir. Dünya Sağlık Örgütü'nün 2016 yılı verilerine göre her yıl 12,6 milyon insan çevre kirliliğine bağlı hastalıklar sonucunda yaşamını yitirmektedir [1].

Çevre kirliliğine neden olan konvansiyonel kirleticilerin kontrolü, arıtımı için uygulanması gereken yöntemler yapılan literatür çalışmaları ile ortaya konulmuş ve istenilen başarı sağlanmıştır. Buna karşın, günümüzde çeşitliliği de dikkate alındığında mikrokirleticiler için genel kabul görmüş ve uygulanmakta olan bir arıtım yöntemi mevcut değildir. Ayrıca birçok mikrokirletici ortamda çok düşük konsantrasyonda bulunduğu için ölçümleri kısıtlı olarak yapılmaktadır. Bu nedenle çevre ortamına verdikleri zarar tam olarak ölçülememektedir.

Mikrokirleticiler, çok düşük konsantrasyonda dahi suyun kalitesini etkileyen, sucul ekosistemde toksik ve endokrin bozucu etkilere neden olan maddeler olarak tanımlanmaktadır. Ayrıca, antibiyotiğe dirençli mikroorganizmaların oluşmasına da neden olmaktadır [2, 3]. Son 20 yılda sucul ortamdaki varlığı artan bir çevresel sorun haline gelmiştir. Bu kirleticiler, suda ng/L den µg/L değişen miktarda eser konsantrasyonda bulunabilmektedir [4].

Genel olarak ilaç kalıntıları, endüstriyel amaçlı kullanılan kimyasallar, pestisitler, kişisel bakım ürünleri, steroid hormonları mikrokirletici kaynakları olarak

değerlendirilmektedir. Ayrıca endüstriyel atıksulardan, tarım arazilerinden, hayvancılıktan, katı atık depolama tesisinden, hastane atıksuyu ve evsel atıksudan alıcı ortama yayılabilmektedir [5].

Atıksu arıtma tesisi çıkış suyu, mikrokirleticilerin sucul ortama yayılmasında en önemli kaynaklar arasında kabul edilmektedir. Çoğu atıksu arıtma tesisinde mikrokirleticilerinin izlenmesi ve önlenmesi için bir çalışma yapılmamaktadır Zira, mevcut atıksu arıtma tesislerinin birçoğu mikrokirletici gidermek için tasarlanmamıştır. Bu nedenle birçok mikrokirletici atıksu arıtma tesisi çıkış suyu ile sucul ortama deşarj edilmektedir. Bu kirleticiler alıcı ortama deşarj edildiklerinde yeraltı suyuna ve hatta içme suyu kaynaklarına karışabilmektedir [6].

Atık su arıtma tesislerinde fiziksel, kimyasal veya biyolojik arıtma ünitelerinde mikrokirleticinin türüne bağlı olarak belli oranlarda giderimi mümkündür. Biyolojik arıtma teknikleri diğerlerine oranla daha yaygın olarak kullanılmaktadır. Aktif çamur, membran biyoreaktör (MBR), aerobik biyoreaktör, anaerobik biyoreaktör, damlatmalı filtre, hibrit sistemler ile biyolojik olarak parçalanabilen mikrokirleticiler arıtılabilmektedir [7].

Bu çalışmada tekstil endüstrisi atıksuyundan model kirletici olarak belirlenen mikrokirleticilerin akıbetinin belirlenmesi ve biyotaşıyıcı ilaveli ardışık kesikli reaktör kullanılarak arıtılması ve biyotaşıyıcı malzeme ilavesinin arıtma verimi üzerine etkisinin belirlenmesi amaçlanmaktadır.

Bursa Demirtaş Organize Sanayi Bölgesi (DOSAB) Atıksu Arıtma Tesisi giriş atıksuyu ile laboratuvar ölçekli ardışık kesikli reaktör (AKR) ve ardışık kesikli biyofilm reaktör (AKBR) beslenmiştir.

Tez önerisi öncesinde, DOSAB Atık Su Arıtma Tesisi giriş sularında bulunan mikrokirleticilerin Yerüstü Su Kalitesi Yönetmeliği'nde çevresel kalite standartları dikkate alınarak taraması yapılmıştır. DEHP ve PCP'nin tez kapsamında incelenmesine karar verilmiştir.

## 2. LİTERATÜR ÖZETİ

### 2.1 Tekstil Endüstrisi

Sentetik veya doğal elyafın kullanıldığı, her türlü iplik ve kumaşın üretildiği sektör olarak tanımlanan tekstil endüstrisi, birçok üretim prosesini içermektedir. Yoğun su tüketimi ve atıksu oluşumu ile karakterize edilen sektör önemli bir çevresel kirlenici kaynağı olarak kabul edilmektedir. Hava, su ve toprak kirliliğine neden olabilmektedir [8].

Tekstil sektörü, gerek hammadde gerek de pazar alanı açısından Türkiye'nin önde gelen sektörlerindedir. Osmanlı İmparatorluğu zamanında ufak atölyelerde başlayan üretim, gelişen teknoloji ile birlikte yerini entegre tesislere bırakmış ve iç talebin üzerinde üretim gerçekleştirilmesiyle birlikte ihracata yönelim olmuştur. Günümüzde, ülke ekonomisinde tekstil üretimi ve ihracatı önemli yer tutmaktadır. Dünya Ticaret Örgütü'nün (DTÖ) 2013 yılı verilerine göre, Türkiye hazır giyim ve tekstil endüstrisinde 27,6 milyar dolarlık ihracat yapmıştır. DTÖ'nün hazır giyim sektörü ihracat raporuna göre 2013 yılında en yüksek ihracat yapan ülke Çin iken onu İtalya, Hong Kong, Almanya, Hindistan ve Türkiye takip etmektedir. Tekstil ihracatında ise Çin'i sırasıyla Hindistan, Almanya, İtalya, Türkiye ve Hong Kong takip etmektedir [9].

Bursa'da tekstil sektörünün geçmişi 1500 yıl öncesine kadar dayanmaktadır. İpekçiliğin merkezi konumunda iken Osmanlı İmparatorluğu döneminde dokumacılık faaliyetlerinde artış gözlenmiştir [10]. Günümüzde ise Türkiye'nin önde gelen tekstil ürünleri üretim merkezleri arasında yer almaktadır.

Bursa'da, 18 Organize Sanayi Bölgesi ile Serbest Bölgede yaklaşık 4100 adet tekstil sektörü hammadde ve hazır giyim üretim tesisi vardır. Türkiye ihracatçıları meclisinin 2017 yılında yayınladığı rapora göre, tekstil ve hammaddelerinin ihracattaki payı %7,05 iken, bu oran hazır giyim ve konfeksiyonda %4,57 olarak hesaplanmıştır [11].

### **2.1.1 Tekstil endüstrisi üretim aşamaları ve kirleticiler**

Tekstil endüstrisinde üretim, doğal veya sentetik elyafların üretilmesi prosesi ile başlar. Üretilen elyaflar, bükme prosesiyle iplik haline dönüştürülür. Dokuma veya örme işlemleri ile ipliklerden tekstil ürünleri üretilir. Daha sonra boyama, terbiye işlemleri ve kesim dikim ile ürüne son hali verilir [8].

Tekstil endüstrisi elyafların kullanımını bakımından pamuklu, yünlü ve sentetik olmak üzere 3 kategoriye ayrılmaktadır.

Pamuk, iplik veya mamul kumaş üretiminde yaygın olarak tercih edilen bir hammaddedir. Ancak ham pamuğun üretiminde, zararlı mikroorganizmalardan korunması amacıyla pestisitler (biositler) kullanılmaktadır. Pentaklorofenol ve onun türevleri kullanılan biositlerin ana yapısını oluşturmaktadır. Tekstil endüstrisi atıksularında rastlanan bu kimyasalların canlı yaşamını olumsuz etkilediği raporlanmıştır [12].

Tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan bir diğer hammadde olan yün, hayvansal kaynaklı bir elyaftır. Yün üretiminde kullanılan hayvanlarda parazitleri önlemek amacıyla yapılan pestisit kalıntıları elyafa geçer ve üretim prosesleriyle birlikte atık sularda kirletici parametre olarak görülebilmektedir [13].

Nüfus artışı ve gelişen teknoloji ile tekstil sektörü hızlı bir büyüme gerçekleştirmiştir. Ancak artan hammadde ihtiyacına çözüm için doğal liflerin yanında sentetik liflerde kullanılmaya başlanmıştır. Doğada bulunmayan ve polimerlerin sentezi ile oluşan bu lifler, petrokimya endüstrisinde kaynaklı olmakla beraber genellikle hammaddelerini plastikler oluşturmaktadır [14].

Fitalatlar, plastiklerin yumuşatılmasında kullanılan bir tür kimyasal maddedir. Tekstil endüstrisinde özellikle kauçuk, boya, sahte deri yapımında ve boyama proseslerinde kullanılmakta ve atıksu ile sucul sisteme deşarj edildiğinde endokrin bozucu etki gösterdiği bilinmektedir [12].

Tekstil endüstrisi, kuru ve ıslak proseslerden oluşmaktadır. Kuru prosesler sonucu genellikle katı atıklar oluşmakla beraber bunlar kumaş ve iplik artıkları olup tehlikesiz atık özelliği göstermektedir. Bu atıklar geri dönüştürülerek, çevresel kirletici etkileri azaltılabilmektedir [8].

Islak proseslerde ise, yüksek miktarda su kullanılmaktadır. Bir kilogram tekstil ürünü üretimi için yaklaşık 200 L suya ihtiyaç vardır [8]. Bu durum küresel ısınma ile birlikte su rezervlerindeki azalış dikkate alındığında oldukça ciddi bir değerdir. Türkiye su azlığı çeken ülkeler sınıfına girdiği ve 20 yıl içinde su fakiri ülke konumuna gelme potansiyelinin yüksek olduğu göz önünde bulundurulursa durumun ciddiyeti daha iyi anlaşılabilir [15].

Özellikle yaş prosesler atıksu oluşumu ve kirletici yükü dikkate alındığında irdelenmesi gereken kısmı oluşturmaktadır çünkü bu proseslerde kumaşın dayanıklılığının sağlanması ve boyanması için çeşitli kimyasallar kullanılmaktadır. Yaş prosesler haşılama, haşıl sökme, pişirme, kasar, merserizasyon, boyama, baskı ve bitim prosesleri olarak sıralanabilmektedir [16].

Doğal veya sentetik elyaflar ilk olarak haşılama işlemine tabi tutulur. Haşılama dokuma prosesinde meydana gelebilecek kopmaların engellemesi amacıyla nişasta eklenmesi olarak tarif edilebilmektedir. Bu proses sonucunda düşük miktarda atıksu oluşmasına rağmen özellikle yüksek konsantrasyonlarda BOİ, AKM, KOİ içeren atıksu oluşumu gözlenmektedir. Yünlü elyaflar için bu proses çok yaygın olmamasına rağmen sentetik ve pamuklu elyaflarda sıklıkla kullanılmaktadır. Sentetik elyaflar için haşılama prosesinde nişasta yerine polivinilalkol (PVA), karboksi metil selüloz ve poliakrilik asit gibi farklı kimyasalların kullanılması oluşan atıksudaki KOİ konsantrasyonunun yükselmesine neden olmaktadır [17, 18].

Haşılama prosesinde haşılama sonucu ortaya çıkan maddelerin giderilmesi haşıl sökme işlemi ile yapılmaktadır. Bu işlem esnasında yıkama işlemi uygulanmaktadır. Bu yıkama işlemi, tekstil üretim aşamaları içerisinde en yüksek kirletici maddenin olduğu basamak olarak tanımlanabilmektedir. Ortaya çıkan atıksuyun deterjan, yüzey aktif maddeler içeriği yüksektir ayrıca kullanılan yıkama kimyasallarına göre atıksu asidik veya bazik karakter gösterebilmektedir [17].

Pişirme işlemi, tekstil materyallerindeki safsızlığa neden olan maddeleri gidermek için yapılan bir temizleme işlemidir. Bu işlem esnasında NaOH, yüzey aktif maddeler temizlik için kullanılırken oluşan atık su yüksek kirletici yüküne sahiptir ve toksik kimyasallar içermektedir [13].

Kasar işlemi, ağartma olarak da tanımlanabilmektedir. Bu işlemde boyama öncesinde boyar maddelerin yüzeyde daha iyi tutunabilmesi için kumaş yüzeyindeki rengin

oksitleyicilerle giderimi amaçlanmaktadır. Hidrojen peroksitin, pamuklu kumaşların ağartılmasında kullanımı sırasında su ve oksijene ayrışması sebebiyle oluşan atık suyun çözülmüş oksijen konsantrasyonu yüksektir. Ancak bu işlem esnasında çözünmemiş katı maddelerin oluşumu da gözlemlenmektedir.

Genellikle pamuklu kumaşlara yüzeyin parlaklığını düzenlemek ve malzeme özelliğini geliştirmek amacıyla uygulanan, merserizasyon işleminde NaOH kullanıldığından oluşan atıksu alkali yani yüksek pH değerine sahiptir [13,17].

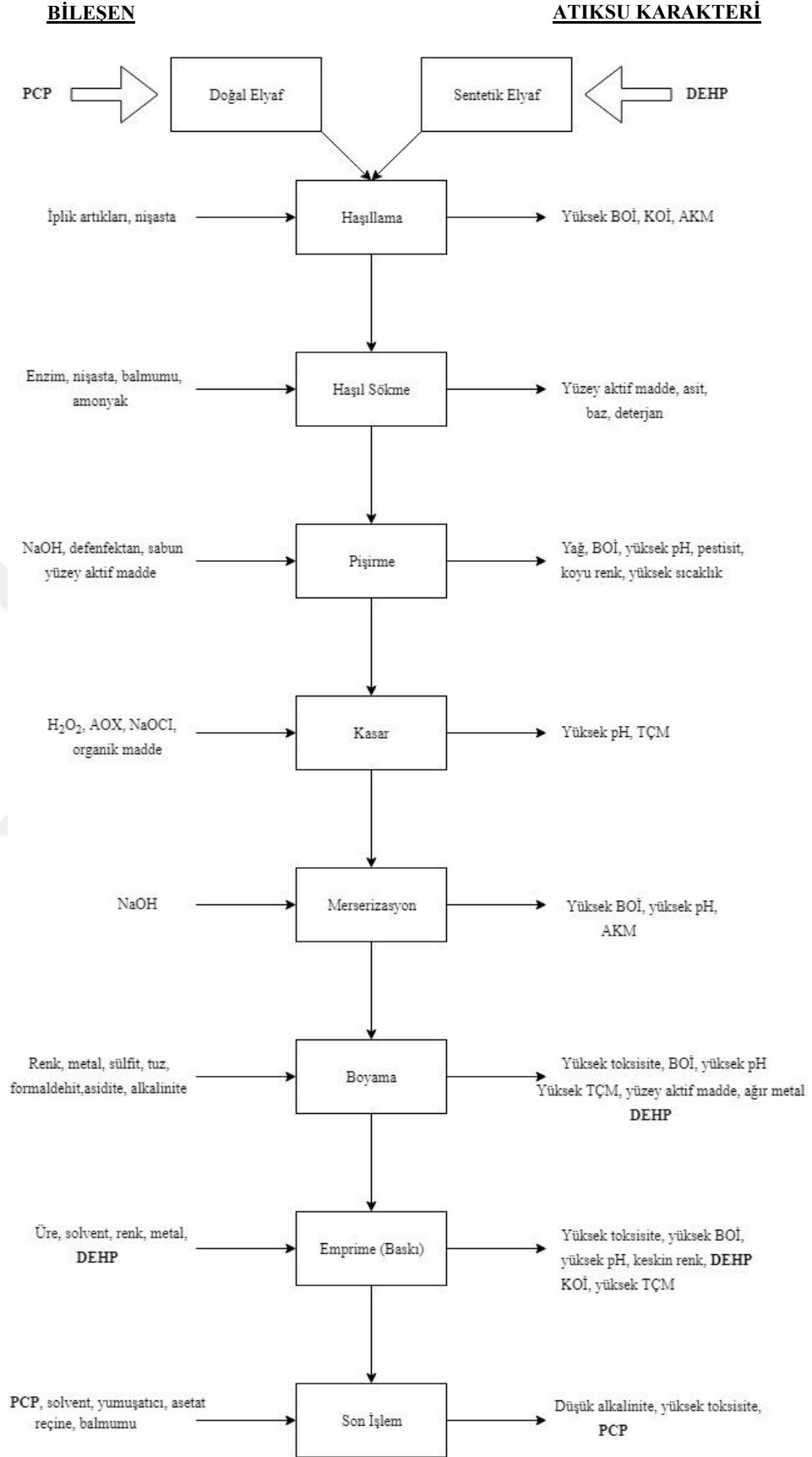
Boyama işlemi, boya ve yardımcı kimyasallar ile kumaşın renklendirilmesi işlemidir. Bu işlem esnasında oluşan atık suda renk parametresi yüksektir. Aynı zamanda boyaların içerisinde bulunan kimyasallar atık suya geçerek toksik etki gösterebilmektedir. Boyama işlemi çıkış suyu yüksek BOİ ve toplam çözülmüş madde içermektedir. Kullanılan boyanın cinsine göre çıkış suyu alkali veya asidik karakterli olabilmektedir [16].

Baskı işleminde, belirli bir baskı patı ile boya ve yardımcı kimyasalların kumaş yüzeyine basılması sağlanmaktadır. Baskılama prosesinde oluşan atıksu hacim olarak boyama prosesinden düşük olmasına rağmen boyama işleminden daha yüksek kirletici içeriğine sahiptir. Bu işlem esnasında ortaya çıkan atıksuların toksisitesi yüksektir [13]. Baskı işleminde plastik madde kullanımına bağlı olarak plaktizer bir yapıda olan DEHP'in, çıkış suyunda gözlemlenmesi mümkündür.

Tekstil üretiminde ürünün tüketiciye ulaşmasından önce uygulanan en son işlem bitim işlemi olarak adlandırılır. Tekstil bitim işlemi, önemli bir organik kirletici kaynağıdır. Bu işlemde çeşitli solventler, yumuşatıcılar ve biositler kullanılır. PCP bu proste kullanılan bir biyosittir. Bu işlem esnasında oluşan atık su hacimce az olmasına rağmen yüksek toksik etki göstermekle beraber kullanılan madde cinsine göre farklı karakterde atık suların oluşumu gözlemlenebilir. Eğer biyosit olarak PCP kullanılıyorsa çıkış suyunda da PCP rastlamak mümkündür [14, 16].

Pamuk ve sentetik iplik kullanılarak tekstil üretim prosesleri ve bu proseslerden çıkan kirleticiler, üretimde kullanılan kimyasal maddeye göre değişkenlik gösterebilmektedir (Şekil 2.1) [12, 16, 18].





**Şekil 2.1 :** Tekstil endüstrisi akım şeması ve atıklar

### 2.1.2 Tekstil endüstrisi atık su karakteri

Tekstil endüstrisi birçok prosesi kapsar bu nedenle atık suyu değişken karakterlidir. Ancak genel olarak boyalardan gelen yüksek organik kirletici yükleri, toksik maddeler, solvent ve deterjanların yanı sıra inorganik tuzları içerir. Bu atık sular 3 ile 12 arası değişen pH, yoğun renk ve yüksek KOİ içermektedir (Çizelge 2.1) [8]. Bu endüstri üretiminde kullanılan kimyasallar ve proseslerin farklılığı nedeniyle literatürde farklı değerlerde atık su karakteri bulmak mümkündür [16].

**Çizelge 2.1** : Tekstil endüstrileri ham maddeye göre atıksu karakteri

Kirletici	Pamuk	Sentetik	Yün	Bu çalışma
pH	8-12	7-9	3-10	8,1-9,6
BOİ <sub>5</sub> (mg/L)	150-750	150-200	5000-8000	141-373
KOİ (mg/L)	200-2400	400-650	10000-20000	836-1150
Yağ/ gres	4,5-30	-	2000-2500	<10
AKM (mg/L)	35-1750	50-150	5000-6000	176-435

Tanjore ve Viraraghavan (1994)'a göre tekstil endüstrisi çıkış suyunda PCP konsantrasyonu ortalama 52 µg/L, maksimum ise 940 µg/L dir [19].

Tekstil endüstrisinde her bir üretim aşamasında farklı özellikte ve yapıda kimyasallar ile boyarmaddeler kullanılmaktadır. Üretim süreçleri sonucunda oluşan atıksu yoğun bir kirlilik yüküne sahiptir ve eğer yeterli düzeyde arıtılmadan sucul sistem deşarj edilirse canlı yaşamını olumsuz etkilemektedir. Yüksek oranda boya içeren tekstil endüstrisi atık suyu yeterli renk giderimi yapılmadan sucul sisteme verildiğinde su yüzeyinde ışık geçirgenliğinin azalmasına yol açabilmektedir. Bu durum fotosentez mekanizmasını olumsuz etkilediğinden ortamda oksijen seviyesinde azalışa neden olmaktadır. Ayrıca estetik açıdan istenmeyen durumların da gözlenmesi kaçınılmaz hale gelmektedir.

Konvansiyonel parametrelerin dışında ekosistem için toksik ve endokrin bozucu, kalıcı organik yapıdaki mikrokirleticiler de önemli kirletici parametrelerdendir. Bu kirleticiler iplik işlemeden tekstil bitim işlemine kadar çeşitli basamaklarda kullanılan kimyasallarda bulunabilir ve proses sonucunda sisteme salınabilirler. Tekstil endüstrisi mikrokirletici bakımından önemli bir kaynak teşkil etmektedir (Çizelge 2.2) [20].

**Çizelge 2.2:** Tekstil endüstrisi kaynaklı bazı mikrokirleticiler

Mikrokirletici	Kaynak
Aromatik aminler	Boyama
Dioksazin	Boyama
Antrakinin	Boyama
Pentaklorofenol	Pamuk İşleme, Bitim İşlemi
Kloranil	Boyama
Ftalosiyenin	Boyama
Fenolik birleşikler	Boyama
EDTA	Boyama, Ağartma, Pişirme
DEHP	Sentetik İplik İşleme, Boyama, Baskı
Cyclohexanol	Merserizasyon

Tekstil endüstrisi atık suyu fiziksel, kimyasal ve biyolojik prosesler yardımıyla arıtılabilmektedir. Biyolojik arıtma, diğer arıtma yöntemlerine göre daha yaygın olarak kullanılmasına rağmen bazı öncelikli kirleticilerin arıtılmasında ve renk gideriminde yetersiz kalabilmektedir. Günümüzde gelişen teknoloji ile membran prosesler ve elektro-oksidasyon prosesleri de alternatif arıtma sistemleri olarak öne çıkmaktadır. Ayrıca, hibrit sistemlerin kullanımı veya kimyasal ilavesiyle biyolojik arıtmada mikrokirletici giderimi artırabilmektedir [21].

## 2.2 Mikrokirleticilerin Tanımı

Mikrokirleticiler, sucul ortamda iz miktarda bulunan, kararlı, biyolojik olarak tamamen ayrışamayan ve konvansiyonel atıksu arıtma tesislerinde arıtılmadığından, çevreye salındığında canlılar üzerinde endokrin bozucu veya toksik özellik gösteren kirleticiler olarak tanımlanmaktadır. Sucul ortamda konsantrasyonları, ng/L - µg/L aralığındadır [4].

Stumm-Zollinger ve Fair 'in , yapmış oldukları çalışmaya göre 60'lı yıllarda steroid hormonların atık sulardaki varlığı keşfedilmiş ve steroidlerin yeteri kadar atık su arıtma tesisinden arıtılmadıklarını ilk kez belirtilmiştir [22]. 70'li ve 80'li yıllarda ise farmasötik ve insan hormonlarının atık su arıtma tesislerinde ve sucul ortamda buldukları belirlenmesine rağmen konsantrasyonların çok düşük olması ve toksisiteleri hakkında net bir bilginin olmaması nedeniyle bu kirleticilerin varlığı ihmal edilmiştir [23].

90'ların başına kadar ağır metaller ve kalıcı organik kirleticiler için araştırmalar yapıp bu kirleticiler için yönetmelikler hazırlanmasına rağmen bu süre içinde mikrokirleticilerin çevrede taşınım ve akıbeti ve olası etkileri tam olarak

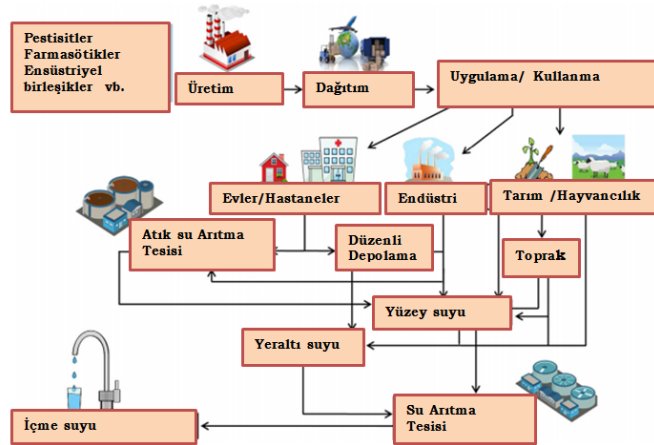
bilinememesi nedeniyle bu kirleticilere gerekli önem verilmemiştir. Ancak son 20 yılda insan ve veteriner ilaçları ile kişisel bakım ürünlerinden kaynaklanan mikrokirleticiler önem kazanmıştır [24].

Mikrokirleticiler yapılarına göre organik ve inorganik olmak üzere ikiye ayrılırlar. Organik mikrokirleticiler: PCB, PAH, hormonlar, endokrin bozucular, pestisitler ve kişisel bakım malzemeleri olarak tanımlanırken, ağır metaller inorganik mikrokirletici sınıfına girmektedir. Steroid hormonlar doğal mikrokirletici olarak kabul edilirken farmakolojik olarak aktif birleşikler sentetik mikrokirletici olarak tanımlanmaktadır [21].

### 2.3 Mikrokirletici Kaynakları

Atıksu deşarjlarının dışında, tarımda üretimin artırılması için kullanılan pestisitler, hayvancılıkta kullanılan hormonlar ve antibiyotikler önemli mikrokirletici kaynakları arasındadır [25]. Ayrıca endüstriyel tesislerden ve hastanelerden kaynaklanan atıksular kişisel bakım ürünleri, farmasötikler ve ilaç kalıntıları gibi mikrokirleticileri içerebilmektedir.

Mikrokirletici kaynaklarını; endüstriyel atıksular, katı atık depolama tesisi sızıntı suları, tarım ve hayvancılık arazilerinden gelen sular ile evsel ve endüstriyel atıksular, hastane kaynaklı atık sular oluşturmaktadır (Şekil 2.2) [5].



Şekil 2.2: Mikrokirleticilerin kaynakları ve taşınım

## **2.4 Mikrokirleticilerin Olası Çevresel Etkileri**

Birçok mikrokirleticinin insan sağlığına ve çevreye olan etkisi tam olarak bilinmemektedir. Ancak yapılan araştırma bu kirleticilerin canlılar üzerinde endokrin bozucu, kanserojen veya toksik etki gösterebilirler. Ayrıca canlılar üzerinde akut veya kronik etki gösterdiğini ortaya koymuştur. Bu kirleticiler biyo-akümülyasyona uğrayıp besin zinciriyle taşınabilmektedir [21].

Endokrin bozucu kimyasallar (EDC), canlılardaki doğal hormonal döngüye müdahale ederek metabolizmayı etkiler bu durum özellikle suçlu organizmalar için ciddi tehdit oluşturmaktadır. Atık su arıtma sistemlerinden çevreye yayılan EDC'ler özellikle östrojen, androjen ve tiroit hormonlarını etkileyerek canlılarda sağlık sorunlarına neden olmaktadır [26]. Bu kirleticilerin, balıklarda yumurtlamada azalma, cinsiyet değişimi gibi etkilere neden olduğu bilinmektedir [27].

Farmasötikler sınıfına giren alerji ilaçları nörotransmitter maddeye benzeri özellik göstererek doğal yapının bozulmasına, yusufçuk larvalarında uçuş yeteneğinde azalmaya neden olduğu raporlanmıştır [28]. Antibiyotiklerin mikro alglerin büyümesini inhibe etme, nitrifikasyon aktivitesini etkileme, kabuklularda üreme faaliyetlerini etkileme gibi olumsuzlara neden olduğu bilinmektedir. Ayrıca iltihap önleyici ilaçlar da alabalıklarda hücre hasarına neden olabilmektedir [29].

Birçok mikrokirletici, parçalanmaya karşı dirençli yapıda olması nedeniyle ekosistemde uzun süre varlığını devam ettirebilmektedir. Bu durum kaynağında arıtmanın önemini göstermektedir. Yeryüzünde özellikle endüstriyel proseslerle yüzlerce kirletici çevresel ortama salınmasına rağmen çevresel etkilerine göre mevzuatta sadece 45 öncelikli kirletici için sınır değerler belirlenmiştir [30].

## **2.5 Yasal Mevzuat**

### **2.5.1 Uluslararası direktifler**

Birçok mikrokirletici için hali hazır durumda belirlenen bir deşarj standardı mevcut değildir. Mikrokirleticiler ile ilgili olarak ilk yasal düzenleme, 88/146/EEC sayılı direktif ile başlatılmıştır. Bu direktife göre, Avrupa Birliği ülkelerinde hayvan yetiştiriciliğinde hormon kullanımını yasaklanmıştır. Bununla birlikte, progesteron, testosteron, zeranol ve trenbololone asetat gibi hormonlar için Amerika Gıda ve İlaç

birliği (FDA) ve Dünya Sağlık Örgütü (DSÖ) tarafından da yasal düzenleme yapılarak sınırlamalar getirilmiştir. Birleşmiş Milletler Çevre Programı Yönetim Konseyi, 1997 yılında toksik, biyoakümüle olan ve kararlı yapıdaki 12 kalıcı organik kirleticinin (POP) salınımını azaltma ve/veya elimine etmek için uluslararası acil eylem planı hazırlanması gerektiğini ortaya koymuştur [31].

Yüksek oranda sentetik pestisitlerin kullanımı, insan ve ekosistem açısından oldukça zararlı etkilere neden olduğundan AB 98/83/EC sayılı direktifle içme suyunda bulunan tekil pestisitler için 0,1 µg/l ve toplam pestisit için maksimum sınır değer olarak 0,5 µg/l olarak belirlenmiştir [32]. Yüksek riskli maddeleri tanımlama stratejilerine de, 2000/60/EC sayılı AB SÇD ile öncelik verilmiştir [33].

Birleşmiş Milletler Çevre Programı (UNEP) tarafından 2003'de hazırlanan Ana Eylem Listesi Raporuna göre, organoklorin pestisitleri dünya çapında birçok ülkede yasaklanmıştır [31].

2008/105/EC sayılı direktif ile metal, fitalat, PAH ve endokrin bozucuların da içinde bulunduğu 33 öncelikli madde veya madde grupları için ÇKS oluşturulmuştur [34].

2013 yılında sucul ekosistem ve insan sağlığını korumak için 2013/39/EU sayılı AB SÇD'ye göre 45 öncelikli mikrokirletici için gözlem ve arıtılması için mevzuat oluşturulmuştur [35].

### **2.5.2 Ulusal yönetmelikler**

Ülkemizde 2012 yılında yayınlanan ve 2016 yılında revize edilen Yerüstü Su Kalitesi Yönetmeliği'nde belirlenen mikrokirleticiler için deşarj sınırları tanımlanmıştır. Yönetmelik ekinde, nehir/göl ve kıyı geçiş sularında 250 mikrokirletici için Çevresel Kalite Standardı oluşturulmuştur. Ayrıca, AB SÇD ile uyumlu olarak 45 öncelikli kirletici için nehir/göl ve kıyı geçiş sularında yıllık ortalama Çevresel Kalite Standardı (YO-ÇKS) ve Maksimum İzin Verilebilir Çevresel Kalite Standardı (MAK-ÇKS) halinde µg/L cinsinden deşarj standartları verilmiştir. Yerüstü su kaynaklarında, yönetmelikte geçen belirli kirleticiler ve öncelikli maddeler için verilen standart değerleri 31.12.2019 tarihine kadar sağlanması amaçlanmaktadır. Tez kapsamında incelenen dietilhekzilfitalat (DEHP) ve pentaklorofenol (PCP) için nehir/göl ile kıyı ve geçiş sularına deşarjı (YO-ÇKS) sırasıyla 1,3 µg/L ve 0,4 µg/L

olarak; (MAK-ÇKS) ise PCP için; 1 µg/L iken DEHP için bir değer verilmemiştir [36].

14 Kasım 2018 günü yürürlüğe giren 30595 sayılı Kalıcı Organik Kirleticiler Hakkında Yönetmelik Ek-2'sinde pentaklorofenol tuzları ve esterlerin kontrolü ve yönetimi için yasal sınırlamalar getirilmiştir [37].

## 2.6 Mikrokirleticilerin Taşınım ve Akıbeti

Mikrokirleticilerin, ortamda dağılımı ve akıbeti kirleticinin sudaki çözünürlüğüne, biyolojik olarak parçalanabilme yeteneğine, sorpsiyon özelliğine, oktanol–su dağılım katsayısına ( $k_{ow}$ ) ve uçuculuğa bağlıdır [21].

Buharlaşma, seyrelme, dispersiyon, emilme, biyobozunum ve fotoliz mikrokirleticilerin doğal yoldan azalmasına neden olan süreçler olarak bilinmekle beraber buharlaşma mekanizması mikrokirleticinin gideriminde az etki gösterdiği, dispersiyon ve seyrelme mekanizmalarının ise kirleticinin konsantrasyonunun azalmasında önemli bir etkiye sahip olduğu belirtilmektedir [38]. Ayrıca diğer kirleticilerde olduğu gibi seyrelme mekanizması, mikrokirleticinin konsantrasyonu azaltabilir. Sedimentte emilme ve askıda katı maddeler de kirleticinin konsantrasyonunun azaltılmasında etkili olmasına rağmen birikimi arttırabilmektedir. Direk ve indirek fotoliz kirleticilerin gideriminde etkili olabilmektedir. Ancak bu proseslerin verimi solar radyasyona ve askıda madde varlığına önemli oranda bağlı olmaktadır. Mikrokirleticiler ayrıca bakteriyel enzimlerle biyolojik olarak da ayrıştırılabilmektedirler [21].

PCP, yüzeysel sularda biyolojik olarak bozunabilir ve fotolize uğrar ayrıca sediment tarafından adsorbe edilir. Sedimentte PCP'nin aerobik koşullarda biyolojik olarak bozunumu anaerobik koşullara göre daha yüksek olduğu, buna karşın hidroliz, oksidasyon ve buharlaşmanın yüzeysel suda konsantrasyonu önemli ölçüde etkilemediği rapor edilmektedir. Henry Sabiti  $2,45 \times 10^{-6}$  atm. m<sup>3</sup>/mol olduğundan buharlaşmanın ihmal edilebilir düzeyde olduğu kabul edilmektedir [39].

Yüzeysel sulardan yeraltı suyuna kadar birçok çevresel ortamda diethylhekzil fitalata rastlamak mümkündür. DEHP'in sıvı ile temas halinde fitalat içeriğinin %1'ini kaybedebilir. Benzer şekilde PVC yer döşemelerinden senede DEHP'in %5'inin çevreye salındığı tahmin edilmektedir. Yüzeysel sularda DEHP konsantrasyonu

endüstrileşme ve atıksu arıtma yöntemine göre 0,025 µg/L'den 97,8 µg/L kadar değişik konsantrasyonlarda bulunabilmektedir [40].

DEHP içeren bir ürünün üretiminden bertarafına kadarki yaşam döngüsünde salınan toplam emisyonlar açısından incelendiğinde %1,9'unun havaya salındığı, %20,89'unun atık suya geçtiği ve %77'sinin toprakta bulunduğu belirlenmiştir [41].

DEHP, toprağa salındığında ortama sıkıca tutunur ve salındığı yerden fazla uzağa yayılmaz, suya salındığında ise suda yavaşça çözünerek yeraltı veya yüzeysel sulara geçer. Uçuculuğu düşük olduğundan buharlaşması zor olan bu kimyasal havaya karıştığında toz partiküllerine bağlanarak yerçekimi, yağmur ve kar ile yeryüzüne geri dönebilir. Başka kimyasalların varlığında, mono (2-etilhekzil) fitalat (MEHP) ve 2-etilhekzanol birleşiklerini oluşturabilir. Bu kimyasallarında çevrede taşınım ve akıbeti DEHP'e benzer özellik gösterir. Oksijen varlığında mikroorganizmalarca parçalanabilir böylece karbondioksit ve basit yapılu birleşiklere dönüşüm gerçekleşir. Toprağın derinlikleri ve suların tabanlarında oksijen seviyesi düşük olduğundan bu ortamlarda DEHP kolayca parçalanamaz [42].

## **2.7 Mikrokirletici Giderim Mekanizmaları**

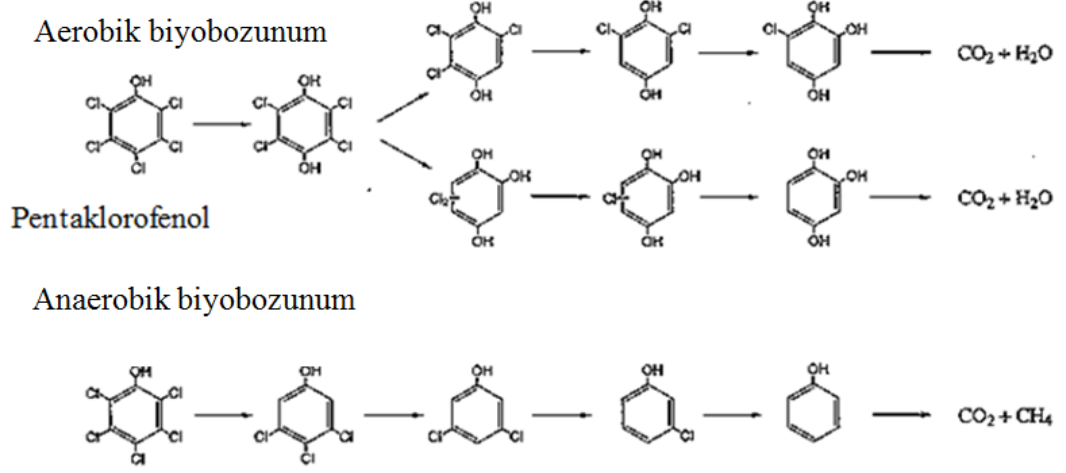
### **2.7.1 Biyobozunum**

Biyolojik olarak ayrışma, birçok atıksu arıtma sistemlerinde ana giderim mekanizmasını oluşturmaktadır. Mikroorganizma bünyesine alınan kirleticiler aerobik veya anaerobik olarak parçalanabilmektedir (Şekil 2.3 ve Şekil 2.4). Birleşğin yapısı biyobozunum düzeyini belirleyen temel faktördür. Organik yapılu mikrokirleticiler biyolojik arıtma sistemlerinde kolaylıkla ayrışabilenler, orta düzeyde ayrışabilenler ve zor ayrışabilir olanlar olmak üzere sınıflandırılabilirler [43]. Kompleks yapıdaki birleşiklerin biyobozunumu genellikle zor iken basit yapıdaki birleşiklerinki daha kolaydır [21]. Ancak bazı kirleticiler için bu durum farklı olabilmektedir. İbuprofen ve ketoprofenin gideriminde incelendiği bir çalışmada iki kimyasalın yapılarının benzemesine rağmen biyobozunumlarının farklı olduğu belirtilmiştir [44].

Pestisitler ve farmasötikler gibi mikrokirleticilerin biyolojik olarak gideriminde nitrifikasyon prosesinin amonyak oksitleyici bakterilerin varlığından dolayı diğer biyolojik proseslere göre daha etkili olduğu tespit edilmiştir [45].



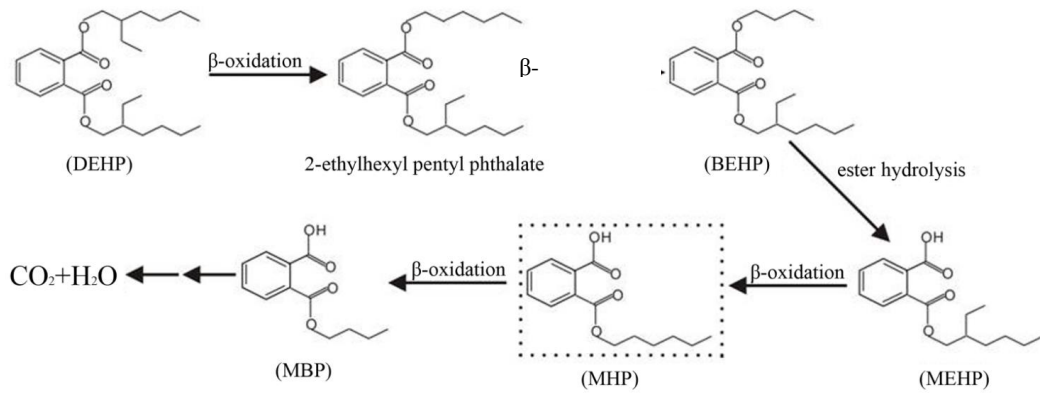
PCP'nin biyolojik olarak bozunması yapısında bulunan klorların kademeli olarak uzaklaştırılması, daha sonra da fenol halkası bozulması ile son ürün olan karbondioksit ve suya ayrışması ile gerçekleşir (Şekil 2.3) [46].



**Şekil 2.3 : PCP' nin biyolojik olarak bozunması**

DEHP biyobozunuma karşı dirençli olduğu yapılan çalışmalarda ortaya konulmuştur [47]. DEHP'in biyobozunumunda çamurda tutunmaya göre daha düşük olduğu rapor edilmiştir [48]. Buna karşın laboratuvar ölçekli A<sup>2</sup>O prosesiyle çalışan bir aktif çamur düzeneğinde DEHP'in %71'inin biyolojik olarak giderildiği, %26'sının sistemde biriktiği ve %1'inin atık çamur fazına geçtiği tespit edilmiştir [49].

DEHP'in anaerobik ve aerobik bozunmasında (Şekil 2.4), ester bağları hidrolizi ile başlayan veya daha sonra MEHP oluşumu ile devam eden bir süreçtir [50]. Oksidasyon prosesleri ile devam eden süreç karbondioksit ve su oluşumu ile sona ermektedir [51].



**Şekil 2.4 : DEHP'in biyolojik olarak bozunması**

### 2.7.2 Çamurda tutunma

Sorpsiyon (emilme), molekülün hidrofobiklik özelliği ile alakalıdır. Tonalide, galaksolid, celestolide, ibuprofen, diklofenak ve mefenamik asit, E1, E2 gibi kirleticiler için sorpsiyon önemli bir giderim mekanizması iken, karbamazepin, linkomisin, tilosin, sülfametaksazol ve trimetoprim gibi kalıcı organik yapıdaki kirleticiler sorpsiyon mekanizmasına karşı dirençli olduklarından çamura faza geçemeyebilirler [52].

$K_{ow}$  değeri, mikrokirleticilerin çamur tarafından absorblanma potansiyelinin tahmininde kullanılır.  $\log_{k_{ow}} < 2,5$  olması düşük sorpsiyon durumunu gösterirken, bu değerinin 4'ten büyük olma durumu yüksek sorpsiyonun göstergesidir [21]. Dietilhekzilfitalat için için  $\log_{k_{ow}}$  değeri 7,5 iken pentaklorofenol için bu değer 5,01 dir [53, 54]. Bu durumda DEHP'in çamurda tutunma miktarının PCP'den yüksek olması beklenir.

Aktif çamur prosesinde bazı mikrokirleticiler çamurda tutunma eğilimi gösterirler. Katı-Su dağılım katsayısı ( $k_d$ ), bir bileşiğin sıvı faz ile çamur fazı arasında dağılımının göstergesidir.  $k_d$  değerinin 300 L/kg'ın altında olduğu birleşiklerde ikincil çamura kirleticinin tutunması önemsiz iken, literatürde  $\log_{k_d}$  değerinin 3,2 'den büyük olduğu durumlarda, estron ve nonilfeno gibi kirleticilerin %85 oranında MBR sistemiyle arıtıldığı bulunmuştur [55, 56].

Kozmetikte kullanılan koku maddeleri ve estrojenin çamur fazında tutunduğu rapor edilmiştir [30]. Benzer şekilde fitalat esterlerinin de çözünürlüklerinin düşük olması nedeniyle çamurda tutunma düzeylerinin göreceli olarak daha yüksek olduğu bilinmektedir [57].

PCP gideriminde sorpsiyon önemli bir giderim mekanizması olmadığı sürekli akış reaktörlerde yapılan çalışmayla ortaya konulmuşken kesikli reaktörle yapılan çalışmalarda  $\log_{k_{ow}}$  değerinin de yüksek olması nedeniyle çamur fazında yüksek oranda tutulduğu görülmüştür [19].

### 2.7.3 Buharlaşma

Buharlaşma, molekülün Henry Sabiti (H) ile ilgilidir. Bu sabitin  $10^{-2} - 10^{-3}$  mol/( $m^3 \cdot Pa$ ) arasında olma durumu kirleticinin buharlaşma eğilimi gösterdiğini belirtirken, birçok ilaç ve kişisel bakım ürünleri sınıfına giren mikrokirleticide

buharlaşma göz ardı edilebilir düzeydedir. Kozmetikte kullanılan tonalide ve galaksolid için kısmen göz ardı edilebilirken, celestolide için buharlaşma önemli bir giderim mekanizmasıdır [25]. DEHP'in Henry katsayısı düşük olduğundan buharlaşma ile giderimi ihmal edilebilir [40]. PCP için de su yüzeyinden buharlaşmanın önemsiz olduğu beklenmektedir [39].

#### **2.7.4 Abiyotik bozunum**

Biyolojik olmayan bozunum olarak da tanımlanabilen abiyotik bozunum fotoliz ve hidroliz mekanizmalarından oluşmakla birlikte mikrokirletici giderimi üzerinde etkisi olabilmektedir. Fotoliz mekanizması güneş ışığı etkiyle birleşiklerin daha küçük parçalara parçalanması olayıdır. Fotoliz ile küçük parçalara ayrılan kirletici maddeler biyobozunum mekanizması ile daha kolay parçalanma eğilimi gösterebilirler. UV'nin su içerisine ulaşp fotoliz olayının gerçekleşmesi için suyun bulanıklığının düşük berrak bir yapısının olması gerekmektedir [31].

DEHP'in gideriminde abiyotik bozunumun ihmal edilebilir boyutta olduğu tespit edilmiştir [58]. Benzer şekilde PCP gideriminin incelendiği bir diğer çalışmada abiyotik bozunumun dikkate alınmadığı raporlanmıştır [59].

### **2.8 Mikrokirletici Arıtma Yöntemleri**

Atıksu arıtma tesisinde mikrokirleticilerin akıbeti, kirleticinin bio ayrıştır olup olmamasına, uçuculuğuna ve hidrofobik özelliklerine bağlı olmasının yanında arıtma tesisindeki prosesler ve ortam şartlarına da bağlıdır. Uçuculuğu düşük ve polar olan kirleticilerin atıksu arıtma tesisinde arıtılmaları zor olduğundan tesis çıkış suyunda bu tip kirleticilere rastlanma olasılığı yüksektir [21].

Mikrokirleticiler fizikokimyasal veya biyolojik sistemlerle arıtılabilmektedir. Yüksek kalitede çıkış su elde etmek ve/veya yeniden kullanımını sağlamak için ileri arıtma yöntemleri de kullanılabilir.

#### **2.8.1 Fizikokimyasal arıtma yöntemleri**

Biyolojik olarak giderilemeyen kararlı ve dirençli yapıdaki mikrokirleticilerin arıtılmasında fizikokimyasal arıtma yöntemleri tercih edilebilmektedir. Bu yöntemler koagülasyon-flokülasyon, aktif karbon adsorpsiyonu, ileri oksidasyon, klorlama ve membran prosesler olarak sınıflandırılabilir.

### 2.8.1.1 Koagülasyon –flokülasyon

Literatürde yapılan çalışmalar da bazı mikrokirleticilerin koagülasyon, flokülasyon prosesleri ile arıtılabildiği görülmesine rağmen birçok mikrokirletici için giderim verimleri oldukça düşük olduğu belirtilmiştir (Çizelge 2.3).

**Çizelge 2.3 :** Koagülasyon -flokülasyon proseleri ve koagülant dozuna karşılık belirli mikrokirleticiler için giderim oranları

Koagülant	pH	Dozaj (ppm)	Mikrokirletici	Giderim verimi (%)	Ref.
FeCl <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	7	25,50	Ibuprofen	12 ± 4,8	[60]
			Diclofenak	21,6 ± 19,4	
			Naproksen	31,8 ± 10,2	
FeCl <sub>3</sub>	4, 7, 9	100-200	Bisfenol A	20	[61]
			DEHP	70	
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	7	200	Aldrin	46	[62]
	7	100	Bentazon	15	

Galaksolid, tonalide ve oktilfenolun arıtılabilirliğinin incelendiği çalışmada lamelli durultucu ilaveli koagülasyon –flokülasyon prosesinin belirli pH ve K<sub>ow</sub> (pH=7-8 ve K<sub>ow</sub>=4) şartları altında mikrokirletici giderim verimlerinin %20-50 arasında olduğu tespit edilmiştir [63]. Hastane atıksuyunda karşılaşılabilen mikrokirleticilerden galaksolid ve tonalide için koagülasyon ve flokülasyon proseslerinin %80 oranında giderim sağlandığı, buna karşın diklofenak için %46, ibuprofen için ise %23 giderim sağlandığı raporlanmıştır [60].

Endokrin bozucu mikrokirleticilerin önemli bir kaynağı olan sızıntı suları arıtma tesislerinde yapılan çalışmalara göre Bisfenol-A (BPA) koagülasyon ve sedimentasyon prosesi ile giderilememesine rağmen DEHP'in %70 oranında giderimin gerçekleştiği, nonilfenol için ise bu değer %90 olduğu tespit edilmiştir [61].

Koagülasyon–flokülasyon proseslerinde mikrokirleticilerin giderim oranları atıksuyun özelliklerine göre değişmektedir. Örneğin atık suda çözünmüş halde bulunan humik asitler diklofenak ve ibuprofen gibi ilaç kaynaklı mikrokirleticilerin giderimini artırırken, atıksuda yüksek oranda yağ bulunması hidrofobik birleşiklerin giderimini artırmaktadır [21].

### **2.8.1.2 Aktif karbon adsorpsiyonu**

Genellikle içme sularında tat ve koku kontrolünde absorban olarak granüler aktif karbon veya toz aktif karbon kullanılan adsorpsiyon prosesleri ile mikrokirleticilerin gideriminde ikincil arıtma prosesi olarak kullanılan koagülasyon –flokülasyon proselerine göre daha yüksek mikrokirletici giderim verimi elde edildiği tespit edilmiştir [64]. Bununla birlikte, hidrofobik, düşük molekül ağırlıklı veya aromatik birleşiklerin gideriminde aktif karbon adsorpsiyonu tercih edilmektedir [65].

Toz aktif karbon mikrokirletici giderim verimi, aktif karbonun dozuna, etkileşim süresine, molekülün şekline, hedef birleşğin davranışlarına bağlı olduğu gibi atıksu birleşimine de bağlıdır ayrıca yüksek doz aktif karbon ilavesi ile uzun temas süresi mikrokirleticilerin giderim verimini artırmaktadır [21].

Atıksu arıtma tesisinin çıkış suyunda granüler aktif karbonla mikrokirleticilerin arıtılması için yapılan çalışmalara göre farmasötikler için düşük giderim verimi elde edilirken steroidal östrojenler için daha yüksek arıtım verimleri elde edilmiştir. Mebeverin, indometazin ve diklofenak için arıtım verimleri %84 – 99 iken, karbamazepin ve propranolol için bu oran %17 – 23 olarak bulunmuştur [66].

### **2.8.1.3 Klorlama**

Klorlama prosesinde, kirleticiler serbest klorla reaksiyona girer ve bozunma gerçekleşir. Dezenfeksiyon amacıyla kullanılan klorlama prosesinin organik kirleticilerin gideriminde etkili olmadığı raporlanmıştır. Sülfametaksazol, parasetamol, kafein ve ibuprofen için < %20 mikrokirletici giderim verimi elde edilmiştir [49, 50].

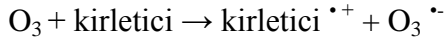
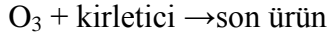
### **2.8.1.4 İleri oksidasyon prosesi (AOPs)**

Bu prosesin temel avantajı ikincil çamur oluşumu gözlemlenmeden organik maddenin mineralizasyonun sağlanmasıdır. Mikrokirleticilerin arıtımında uygulanan en yaygın ileri oksidasyon prosesleri: UV radyasyonu, hidrojen peroksit ve ozon oksidasyonlarıdır [31].

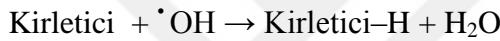
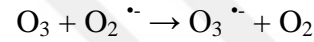
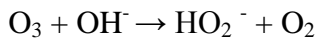
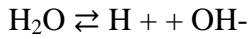
Ozonlama prosesi genellikle su arıtma tesislerinde dezenfektan olarak kullanımın yanı sıra tat ve koku kontrolü ile birlikte bazı mikrokirleticilerin giderimini de sağlamaktadır. Tam ölçekli atık su arıtma tesislerinde ozonasyon mikrokirleticilerin

miktarını önemli ölçüde azaltmaktadır. Ozonasyonla mikrokirleticiler ya ozonla direk reaksiyonu gerçekleştirir ya da dolaylı yoldan hidroksil radikallerinin oluşumu gerçekleşebilir [69].

#### Ana reaksiyon



#### Yan reaksiyon



Biyolojik atık su arıtma tesis çıkışında yapılan ozonlama işleminde 15 mg/L ozon dozlaması yapıldığında mikrokirletici giderim verimlerinin %79'dan yüksek olduğu tespit edilmiştir [70].

Bazı mikrokirleticilerin ileri oksidasyonla arıtılabilmesinin incelendiği çalışmalara göre BPA'nın %60-100 oranında gideriminde sağlandığı bulunmuştur. Ozonla oksidasyonda ise %53, S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>-</sup>/UV-C ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C ile ise %85 oranında giderim sağlanmıştır [70].

Fenton oksidasyonu ile plaktizer bir Fitalat esteri olan DEP'in pH 3,2 iken fenton reaktiflerinin 1000 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve 50 mg/L Fe<sup>+2</sup> dozda kullanılması ile %100 giderildiğini tespit edilmiştir [71].

DEHP giriş konsantrasyonu 75–235 µg/L olan atıksu arıtma tesisinde fitalat esterlerinin gideriminin incelendiği çalışmada aktif çamur sonrası ozonlama ile ortalama %96 DEHP giderimi elde edilmiştir [72].

### **2.8.1.5 Membran prosesler**

Günümüzde membran sistemler özellikle ileri arıtma yöntemlerinde ve bazı spesifik kirleticilerin arıtılmasında kullanılabilir. Membran prosesler, mikrofiltrasyon,

ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon, ters osmoz ve membran biyoreaktörlerden oluşmaktadır.

Mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon prosesleri tek başına kullanıldığında mikrokirletici giderim verimlerinin düşük olduğu, bu nedenle nanofiltrasyon veya ters osmoz ile entegre edilerek kullanılması önerilmektedir [73].

DEHP giderimi için yapılan çalışmada mikrofiltrasyon kullanıldığında giderim oranı %50 iken mikrofiltrasyon ile ters osmoz prosesi birlikte çalışıldığında giderimin daha yüksek olduğu bulunmuştur [74]. Mefanamik asit ve kafein dışındaki mikrokirleticiler için mikrofiltrasyon ve ters osmoz proseslerinin birlikte kullanımı ile mikrokirletici giderim verimleri %95'in üzerinde olduğu tespit edilmiştir [70]. Buna karşın pestisit, farmasötik ve endokrin bozucu maddeler için tek başına ters osmoz uygulandığında mikrokirletici giderim verimlerinin %85 - 99 aralığında olduğu raporlanmıştır [75].

Membran biyoreaktör (MBR) sistemleri son çökeltim tankına ihtiyaç duyulmadan biyolojik arıtmanın yapılmasına imkân sağlamaktadır. Laboratuvar ölçekli çalışmada sentetik atıksu beslenen MBR sisteminde PCP gideriminin yaklaşık %80 olduğu tespit edilmiş ve benzer şekilde birçok mikrokirleticinin gideriminde etkili olduğu raporlanmıştır [76].

DEHP'in %83'lük kısmı çamura sorpsiyonla giderilirken, sadece %2'lik kısmı biyobozunum ile giderilmiştir [77]. Başka bir çalışmada, konvansiyonel aktif çamur prosesinde %3 olan DEHP giderim veriminin, MBR sisteminde %70 olduğu raporlanmıştır [78].

### **2.8.2 Biyolojik arıtma yöntemleri**

Temel giderim mekanizmasının biyobozunum olduğu sistemlerdir. Biyolojik olarak ayrışabilme özelliği bulunan mikrokirleticiler bu sistemlerle giderilebilirken, parçalanması zor ve kararlı yapıdaki kirleticilerin bu yöntemlerle giderimi zordur. Örneğin, farmasotik sınıfına giren asetaminofen (ACE), kafein (CFN), digoxigenin, E1, ibuprofen (IBP), naproksen (NPX) ve paraxanthine in biyolojik arıtma sistemleriyle %90 oranında giderimi görülmekte iken E3, ofloksazin, penisilin V, sülfametaksazol (SMX), trimetoprim (TMP)'in giderimlerinin oldukça düşük olduğu bunun durumun da bu kirleticilerin biyolojik olarak parçalanmaya dirençli yapılarından kaynaklı olduğu düşünülmektedir [21].

Biyolojik artıma sistemleri genel anlamda bağı ve askıda büyüme sistemleri olarak ikiye ayrılmakla birlikte günümüzde gelişen teknoloji ve yasal mevzuatlara göre deşarj sınırlamaları hibrit sistemlerin kullanımını yaygınlaşmaktadır.

### **2.8.2.1 Askıda büyüme sistemleri**

Aktif çamur sistemleri olarak da adlandırılan bu sistemlerde, atık suda serbest halde bulunan mikroorganizmaların kirleticileri besin maddesi olarak kullanıp giderimin sağlanması temeline dayanmaktadır.

Konvansiyonel arıtma sistemlerinde, karbamazepin gibi bazı endokrin bozucu kimyasalların gideriminde düşük oranda olduğu görülmesine rağmen, aktif çamur sistemlerinde E2'nin %85'den daha yüksek oranda gideriminde gerçekleşebileceği belirtilmiştir [31].

Aktif çamur proseslerinde bulunan yavaş büyüyen bakteri sınıfından olan amonyak oksitleyici bakteriler, estron, estradiol, estriol ve ethinylestradio gibi organik kirleticilerin giderimine katkı sağlamaktadırlar [31]. Nütrient giderimin amaçlandığı biyolojik atıksu arıtma sistemlerinin modifiye edilmesiyle bazı mikrokirleticilerin giderimi mümkün olmaktadır. Ototrafik bakterilerin endokrin bozucu kirleticilerin arıtılmasındaki etkisi tam olarak bilinmemekle birlikte, nitrifikasyon prosesinin (BPA), nolifenol (NP) gibi kirleticilerin giderimini arttırırken ranitidin ve lincomycin gibi kirleticilerin gideriminde inhibe edici etki gösterdiği görülmüştür [79, 80]. Nitrifikasyon prosesi içeren biyolojik atıksu arıtma sistemlerinde NP ve nonilfenoksolat giderimleri sırasıyla %94,4 ve %97,8 olduğunu belirtmişlerdir [81]. Başka bir çalışmada, aerobik, anoksik, anaerobik döngüde çalışan ve SRT 20 gün, HRT 3-5 gün olarak belirlenmiş bir biyolojik atıksu arıtma tesisinde toplam östrojenin biyobozunum yoluyla gideriminde %93-97 olduğu, %2-2,5'lük kısmının ise çamura sorpsiyonun gerçekleştiği raporlanmıştır [82].

Sentetik atık su ile beslenen nitrifikasyon-denitrifikasyon proseslerini de içeren pilot ölçekli aktif çamur sisteminde ibuprofen, naproksenin ve diklorofenakın giderim verimleri sırasıyla %82, %68 ve %3 iken, karbamazepin ve diazepamın giderim verimi ise %10'dan düşüktür [83].

Bezafibrate, atenolol ve asiklovir evsel atık su ile beslenen aktif çamur prosesleriyle yüksek oranda giderilebilirken, diuron ve diklofenak oksik biyofilm ile gideriminde



sağlandığı belirtilmiştir. Venlafaxine, diatrizoate ve tramadolun ise anaerobik olarak gideriminde gerçekleşebileceği belirtilmiştir [43].

Aktif çamur proseslerinin uygulandığı atık su artıma tesislerinde, %74-86 arasında PCP giderimi olduğunu belirtmiştir [84]. Ancak mikroorganizma kültürünün beslendiği AKR sisteminde %90'dan fazla PCP gideriminde olduğu görülmüştür [85].

Fitalat gideriminin incelendiği bir çalışmada, konvansiyonel aktif çamur prosesi, ardışık kesikli reaktör (AKR) ve yukarı akışlı çamur yataklı reaktör (YAÇY-UASB) proseslerinde temel giderim mekanizmasının biyobozunum olduğu ve toplam fitalat (DEP, DBP, BBP, DEHP) gideriminde YAÇY'de %83, AKR'de %80 ve konvansiyonel aktif çamur sisteminde %74 olduğu raporlanmıştır [86].

Evsel atık su artıma tesisinde fitalat gideriminin incelendiği çalışmada aerobik fazda çalışan aktif çamur prosesinde DEHP'in %74,2'lik kısmının biyolojik olarak giderildiği, %22,1'inin çamur fazına geçtiği ve %3,7'lik kısmının çıkış suyu ile deşarj edildiği tespit edilmiştir [87]. Buna karşın, biyolojik nitrifikasyon-denitrifikasyonun gerçekleştiği HRT 4 saat ve çamur yaşı 14 gün olan aktif çamur sisteminde biyolojik giderimin %29'da kaldığı, çamur fazına geçen kısmının ise yaklaşık %68 olduğu raporlanmıştır [58].

Askıda büyüme prosesleri birçok artıma tesisinde kullanılmasına rağmen mikrokirletici giderimi kısıtlıdır. Bu nedenle teknik ve operasyonel iyileştirmeler gereklidir [88].

Konvansiyonel arıtma sistemleriyle mikrokirleticiler için yaklaşık %80'lik bir arıtım sağlanabileceği, arıtılan bu mikrokirleticilerin büyük bir çoğunluğunun (%66) çamur fazına geçtiğini raporlanmıştır [89].

Askıda büyüme sistemlerinin uygulama alanlarından biri de doldur, boşalt prensibine göre çalışan AKR sistemleridir. AKRler genellikle tek bir reaktör veya birbiri ardına dizilmiş paralel olarak çalışan reaktörlerden oluşmaktadır. Bu sistemlerin konvansiyonel arıtma sistemlerinden farkı bütün reaksiyonların tek bir reaktörde gerçekleşmesi ve zamansal olarak reaksiyonların oluşmasıdır. AKR sistemlerinde dengeleme, havalandırma, çöktürme reaksiyonları konvansiyonel sistemlerin aksine aynı reaktörde gerçekleşir, ancak reaktör belli zaman aralıklarında çöktürme tankı gibi çalışırken belli zaman aralıklarında ise havalandırma ünitesi olarak çalışır.

Reaktör belli zaman aralıklarında doldurulur, daha sonra reaksiyonun yani biyolojik arıtmanın gerçekleşmesi için beklenir ve bu işlem bittikten sonra çökeltme fazında biyokütle reaktörün dibine çöker ve duru sıvı üst fazda bulunur. Üst fazda bulunan duru fazın çekilmesinden sonra dinleme fazı ile bir döngü sona erer. Sonraki döngüde ise reaktörde kalan hacmin üzerine atık su beslenerek yine aynı şekilde devam eder. Ardışık kesikli reaktörler ayrıca debi ve konsantrasyon için dengeleme tankı işlevi görürler. Yapılan çalışmalar AKR sistemlerinin konvansiyonel arıtma sistemlerine göre daha düşük hacimde olmasına rağmen benzer giderim verimleri olduğunu göstermiştir [90]. AKR sistemleri toksik, biyorefraktör birleşiklerin hücre adaptasyonunda ve arıtılmasında uygun bir arıtma yöntemidir. Ayrıca işletme esnekliği nedeniyle farklı yüklemelere karşı elverişli ortam oluşturarak biyolojik olarak zor ayrışan yapıdaki birleşiklerin arıtılabilmesine imkân sağlayabilmektedir [85].

#### **2.8.2.2 Bağlı büyüme Sistemleri**

Bağlı büyüme sistemlerinde mikroorganizmalar bir yüzeyde tutunur ve çoğalır. Bağlı büyüme sistemleri, hareketli yatak ve sabit yatak reaktör sistemleri olarak uygulanma potansiyeline sahiptir [21]. Biyofilm prosesleri konvansiyonel arıtma sistemleri ile karşılaştırıldığında daha az alan ve enerji gereksinimi, daha düşük hidrolik alıkonma sürelerinde çalışabilme, yüksek çamur yaşı ve yüksek biyokütle konsantrasyonuna erişme gibi bazı üstünlükleri nedeniyle tercih edilmektedir [91]. Biyofilm sistemlerinde biyofilm kalınlığı boyunca konsantrasyon gradyanı oluşmaktadır. Biyofilm kalınlığı boyunca farklı mikroorganizmaların gelişmesine imkân sağladığı için en iç tabakada toksik moleküllere karşı daha iyi bir şekilde korunan mikroorganizmalar bulunurken en üst tabakada daha hassas mikroorganizmaların oluştuğu koloni bilinmektedir [92, 93].

Biyolojik aktif karbon (BAC), kum filtresi ve damlatmalı filtreler mikrokirletici gideriminde kullanılan bağlı büyüme proseslerine örnek olarak verilebilir. BAC, sabit yatak granüler aktif karbonla birleştirilerek bakterilerin yüzeyde büyümesi için ortam oluşturulur. Konvansiyonel arıtma sistemlerinde gideriminin düşük olduğu bilinen iopromidein etken maddesinin BAC sistemiyle %80 oranında arıtıldığı raporlanmıştır [94].

Genellikle damlatmalı filtrelerin, endokrin bozucu ve organik yapıdaki öncelikli kirleticilerin gideriminde aktif çamur sistemlerine göre düşük verim gösterdikleri belirtilmiştir [95]. Östrojen hormonundan olan 17h-estradiol'un gideriminde artıma yönteminin karşılaştırıldığı bir araştırmaya göre damlatmalı filtrede bu kirleticinin giderimi gözlemlenmemişken, konvansiyonel arıtma sisteminde %75-98 arasında giderim olduğu tespit edilmiştir [96]. Bununla birlikte, alkilfenol, polietoksilat için damlatmalı filtrede mikrokirletici veriminin %68-77 arasında olduğu belirtilmiştir [31].

Damlatmalı filtrenin kullanıldığı bir biyolojik arıtma tesisinde giriş konsantrasyonu yaklaşık 32 µg/l iken %90 oranında PCP'nin gideriminde gerçekleştiği ve bu oranın benzer yüklemelerin olduğu aktif çamur sistemlerinden yüksek olduğu belirtilmiştir [84].

Bağlı büyüme proseslerinden dönen biyolojik disk reaktör (RBC) sistemlerinde sabit yatak biyofilm tabakasında gelişen mikroorganizmaların DEHP giderimine etkisinin incelendiği çalışmada bağlı büyüme sistemlerine oranla RBC'de giderimin daha yüksek olduğu ve temel giderim mekanizmasının biyolojik bozunma olduğu belirtilmiştir [97].

### **2.8.2.3 Hibrit sistemler**

Askıda büyüyen mikroorganizmalar ile bağlı büyüyen mikroorganizmaların bir arada gelişimine olanak sağlayan hibrit sistemlerin sağladıkları avantajları nedeniyle son yıllarda uygulama alanlarında artış gözlenmektedir. Düşük enerji ve alan ihtiyacı, daha az çamur oluşumu gibi avantajlarının yanı sıra hibrit sistemler konvansiyonel sistemlere göre şok yüklemelere daha dirençlidir [88].

Farmasötik sınıfına giren mikrokirleticilerin (ibuprofen, ketoprofen, naproksen, diklofenak, klofibril asit, mefenamik asit ve gemfibrozil) giderimi için askıda büyüme ve hibrit sistemlerin karşılaştırıldığı bir araştırmaya göre diklofenak, ketoprofen, gemfibrozil, klofibril asit ve mefenamik asitin K1 biyotaşiyıcı ilavesi olan hibrit sistemde giderimin askıda büyüyen sisteme göre daha yüksek olduğu ancak ibuprofen ve naproksen için her iki sistemde de giderim oranlarının aynı olduğu belirtilmiştir [98]. Bir başka çalışmada da diklofenak ve trimetoprim giderim veriminin biyotaşiyıcı madde ilavesi ile arttığı raporlanmıştır [88].

Sentetik atıksuyun kullanıldığı, Mutag BioChip™ M1 ve Kaldness K1 tip biyo taşıyıcı malzeme ile oluşturulan, hareketli yatak biyofilm reaktörlerle yapılan laboratuvar ölçekli çalışmalara göre, ibuprofen ve diklorofenak için yüksek giderim verimleri elde edilmiştir. Diklorofenak için K1 tip taşıyıcıda ortalama giderim verimi %74 iken, Mutag BioChip™ tip taşıyıcıda ortalama giderim verimi %85'tir [99]. MBR ve MBBR sistemlerinin karşılaştığı başka bir çalışmada ise biyotaşıyıcı ilavesi ile diklofenak gideriminin %20'den %46'ya arttığı tespit edilmiştir [59].

Tombola ve diğ. (2019) yapmış oldukları çalışmada, gri suyun arıtılması için kullanılan ardışık kesikli biyofilm reaktör (AKBR) sisteminde, ibuprofen ve trimethoprim sırasıyla %65 ve %97'den fazla giderilirken; ranitidine, valsartan, naproxen ve atenololun %90'dan fazla giderimi gözlemlenmiştir. Buna rağmen biyolojik ayrışmaya dirençli mikrokirleticilerden olan venlafaxine ve iopromidenin giderimleri sırasıyla %19,4 ve %25,3 olduğunu bulmuştur [100].

Poliüretan sünger kullanılarak oluşturulan hareketli yatak biyofilm reaktör sistemi ile karbamazepin giderim veriminin %25,9 ile sınırlı kaldığı buna karşılık  $\beta$ -estradiol 17-asetat için ortalama %96,8 giderim veriminin elde edildiği tespit edilmiştir. Bununla birlikte PCP giderimi veriminin %80'e ulaştığı ve çamur faza adsorpsiyon oranının yüksek olduğu vurgulanmıştır [59]. Hidrojen bazlı membran biyofilm reaktörde yapılan bir çalışmada giriş PCP konsantrasyonu 10 ppm iken PCP'nin tamamına yakınının giderildiği belirtilmiştir [101].

MBBR sistemlerinde çamur geri devri yapılmasıyla oluşturulan IFAS'da (entegre sabit film aktif çamur sistemlerinde) %86 giderim var iken konvansiyonel sistemlerde bu değer %50 olduğu; fluoksetin için ise konvansiyonel arıtmada %56 giderim var iken IFAS sisteminde %16 giderimin olduğu belirtilmiştir [102].

Ardışık kesikli biyofilm reaktör (AKBR), ardışık kesikli reaktör presibi ile çalışan biyolojik sistemlere biyotaşıyıcı madde ilavesi ile oluşturulmaktadır. Bu sistem, askıda ve bağlı büyümenin bir arada olduğu hibrit bir sistemdir ve artan mikroorganizma çeşidi ile birlikte, kirletici giderim verimi AKR'lere oranla daha yüksektir [103].

AKBR prosesi ile mikrokirletici giderim veriminin araştırıldığı çalışmada aklimizasyondan sonra PCP giderim veriminin %90'dan fazla olduğu raporlanmıştır [104]. Bir başka çalışmada ise, plastikleştirici olarak kullanılan BPA'nın

SBBGR (Ardışık kesikli biyofilm granüller reaktör) kullanılması durumunda giderim verimi %98 iken, 4-tert- oktilfenolün giderim veriminin %79 olduğu tespit edilmiştir [105].

## 2.9 Giderim Verimine İşletme Koşullarının Etkisi

### 2.9.1 Çözünmüş oksijen

Çözünmüş oksijen miktarı, biyolojik arıtma sistemlerinde önemli bir rol oynamaktadır. Mikrokirleticilerin giderim verimi üzerinde etkin rolü olan mikroorganizmaların bazıları aerobik koşullarda bazıları ise anaerobik koşullarda gelişim gösterebilmektedir. Venlafaksin, diatrizoat ve tramadol gibi kirleticiler için anaerobik şartlarında, diüron ve diklofenak için ise aerobik biyofilm proseslerinde daha yüksek giderim elde edildiği raporlanmıştır [43].

Uzun havalandırılmalı aktif çamur sisteminde PCP giderim verimi %35- %58 arasında değişmekle birlikte sistem aktif karbon adsorpsiyonu ile entegre edildiğinde bu oran %97'ye çıkabilmektedir [19].

Anaerobik, anoksik ve aerobik sistemlerin çalışıldığı bir biyolojik arıtma sisteminde çözünmüş oksijen miktarının artmasıyla birlikte DEHP giderim veriminin de arttığı ve en yüksek giderimlerin sırasıyla aerobik, anaerobik ve anoksik şartlarda elde edildiği tespit edilmiştir [49].

### 2.9.2 Hidrolik bekleme süresi (HRT)

Sistemde suyun beklediği süre hidrolik bekleme süresi veya hidrolik yük olarak adlandırılmaktadır. Reaktör hacminin sisteme beslenen atık su debisine oranıdır (2.1).

$$\theta = \frac{V_{tank}}{Q} \quad (2.1)$$

Nitrifikasyon prosesinin olduğu klasik aktif çamur sistemlerinde 5-10 saat arasında değişen bir hidrolik bekleme süresi var iken bu değer MBR sistemlerinde 2-4 saat arasındadır [30].

Sentetik atıksudan aktif çamur prosesi ile diklorofenak, karbamazepin ve clofibric asit giderme veriminin HRT 48 saat olduğu durumda bile düşük olduğu, buna karşın

ibuprofen, naproksen ve ketoprofen için ortalama %74 giderme verimi elde edildiği belirtilmiştir [99].

Literatürde, kâğıt hamuru ve kâğıt endüstrisi atık suyu aerobik ve aerobik anaerobik kombine arıtma proseslerinde DEHP'in biyolojik olarak arıtımının incelendiği bir çalışmada HRT'nin 48 saat olduğu aerobik sistem için giderim oranı %84 iken HRT'nin 30 saat olduğu anaerobik-aerobik sistem için %78 olduğu tespit edilmiştir [106].

Laboratuvar ölçekli yapılan başka bir A<sup>2</sup>O aktif çamur çalışmasında ise DEHP'in sistemdeki akıbeti incelenmiştir. HRT'nin 5 ile 14 saat arasında değişiminin DEHP gideriminde önemli bir etkisinin olmadığını, çamur yaşının 15 gün, hidrolik bekleme süresinin 8 saat olduğu durumda DEHP'in yaklaşık %71'inin biyolojik olarak bozunduğu, %26'sının sistemde biriktiği ve %1'inin atık çamurda ve %2'sinin çıkış suyunda kaldığı belirtilmiştir [49].

Aktif çamur sisteminde DEHP'in gideriminde incelendiği bir çalışmada, giriş konsantrasyonu 3,3 mg/L iken 24 ve 48 saatlik hidrolik bekletme süreleri için giderim sırasıyla %71 ve %91 olarak bulunmuştur [107].

Sentetik atık su ile MBR sisteminde HRT 24 saatten 36 saate çıkarıldığında giderimin arttığı ve maksimum giderimin %29 olduğu bulunmuştur [108]. Başka bir çalışma ise PCP'nin biyobozunumla giderimi için yüksek HRT'ye ihtiyaç olduğu ifade edilmiştir [109].

### **2.9.3 Çamur yaşı (SRT)**

Çamur bekleme veya katı alıkonma süresi olarak da adlandırılan çamur yaşı, sistemde mikroorganizmaların kalma süresi ile ilgilidir. Çamur yaşı sistemden fazla çamurun atılması ile belirlenir. Sistemden atılan çamurun sistemde bulunan toplam çamura oranı olarak ifade edilir. Tankın hacminin günlük atılan çamur miktarına bölünmesiyle elde edilir. Konvansiyonel arıtma sistemlerinde çamur yaşı 8-25 gün aralığındadır. Çamur yaşının arttırılması, atıksu arıtma sistemlerinde organik madde giderim verimini genellikle arttırmaktadır [110].

Mikrokirleticilerin giderim verimi üzerine çamur yaşının etki ettiği birçok çalışma ile ortaya konulmuştur [111-113]. Bu amaçla kullanılan prosese, hedef mikrokirletici türüne göre çamur yaşının optimum değeri değişeceğinden en doğru değerinin

belirlenmesi kritik öneme sahiptir. Bununla birlikte, genel olarak kritik çamur yaşının 10-15 gün aralığı olduğu kabul edilmektedir [30]. Bununla birlikte spesifik büyüme hızı düşük olan otorotrof mikroorganizmaların (örn: nitrifikasyon) mikrokirletici gideriminde kullanıldığı proseslerde çamur yaşının artırılması mikrokirletici giderim verimine katkı sağlamaktadır [102]. Bununla birlikte, yüksek çamur yaşı sistemde biyokütlenin birikmesine neden olmaktadır.

Biyofilm ve hibrit proseslerin önemli bir avantajı da yüksek çamur yaşında işletilebilmeleridir. Hibrit proseslerde bağlı biyokütlenin çamur yaşı askıda büyüyen biyokütlenin çamur yaşından daha fazladır [30].

Çamur yaşı 10 günden 15 güne arttırıldığında DEHP giderim verimi %88'den %96'ya artmıştır ancak çamur yaşının daha fazla arttırılmasının DEHP giderim verimine etki etmediği tespit edilmiştir [49].

Sentetik atık su ile beslenen laboratuvar ölçekli AKR sistemi çamur yaşı 10 gün olacak şekilde çalıştırıldığında PCP giderim veriminin maksimum %60'a ulaştığı kaydedilmiştir [114].

#### **2.9.4 Sıcaklık**

Sıcaklık değişimi, mikrokirletici gideriminde biyobozunum, emilim ve buharlaşma mekanizmalarını etkileyebilir. Sıcaklık arttıkça genellikle mikroorganizmaların etkinliğinde artış gözlemlenir bu durum biyobozunumu artırır. Ancak yüksek sıcaklık, ortamda istenmeyen mikroorganizmaların gelişmesine imkân tanıyabilir. pH, iletkenlik, çözünürlük ve alkalinite gibi giderim prosesini etkileyen parametreler de sıcaklık ile bağlantılı olarak değişebilmektedir.

MBBR ve IFAS sistemlerinde sıcaklık önemli bir tasarım kriteri olarak öne çıkmaktadır. Düşük sıcaklıklarda çalışıldığında istenilen giderimin sağlanması için daha büyük tank hacmine ve daha fazla biyotaşıyıcı malzemeye ihtiyaç duyulmaktadır. Benzer şekilde tasarımdan daha yüksek sıcaklıkta çalışıldığında çözülmüş oksijen miktarında azalma olacağından ilave havalandırmaya ihtiyaç duyulmaktadır [115].

Mevsimsel sıcaklık değişimlerinin etkisi, işletme koşullarının değiştirilmesi ile elimine edilebilir. Soğuk havalarda mikrokirletici giderim veriminde azalma gözlemlenmektedir buna karşın anaerobik/anoksik/oksik sisteminde çamur yaşının

arttırılması verim kaybı en aza indirilebilir [116]. Sıcaklığın artması belirli bir seviyeden sonra mikroorganizmaların enzim aktivitelerinde olumsuz etkilere neden olduğundan 45 derecenin üzerinde mikrokirletici giderim veriminde azalma gözlenebilmektedir [76].

### **2.9.5 pH**

Atık su artıma tesislerinde, mikrokirletici giderimde pH da etkili olabilmektedir. Suyun asidite ve alkalinite özellikleri, suda bulunan kirleticilerin çözünürlüklerini etkileyebildiği gibi biyolojik enzim aktivitesini de etkileyebilmektedir [110].

MBR sistemleri için pH önemli bir parametredir. Bu değer nötrden asidik hale doğru düştükçe nitrifikasyon prosesi önem kazanmaktadır. MBR sisteminde, pH değerinin 5'den düşük olduğu durumlarda İbuprofen gideriminde %90'a, ketoprofenin ise %70'e çıktığı bilinmekle beraber kentsel atık su arıtma sistemlerinde düşük pH da çalışmak çok uygun değildir [31].

Sorpsiyon pH a bağlı olarak değişebilir, literatürde pH değeri 8 iken östrojenin %23'ü çamur fazında tutulurken, bu oran pH 2'ye düşürüldüğünde %55'e çıktığı gözlemlenmiştir [110].

Tez kapsamında giderimi incelenen pentaklorofenolün çözünürlüğü pH'a bağlı olarak değişmektedir. PCP zayıf asit özelliği taşıyan bir kimyasal madde olduğu için artan pH ile birlikte sudaki çözünürlüğü ciddi oranda artmaktadır [117].

### **2.9.6 Oksidasyon redüksiyon potansiyeli (ORP)**

Oksidasyon redüksiyon potansiyeli, atıksuda kimyasal reaksiyonların göstergesidir. Atıksu artıma sistemlerinde belirli aralıklarla ORP takip edilerek atıksuda gerçekleşen reaksiyonlar hakkında bilgi edinilir (Çizelge 2.4) [118].

ORP değerinin negatif oluşu ortamda oksitleyici bir maddenin bulunmaması durumunu belirtirken pozitif oksidasyon redüksiyon potansiyeli ortamda oksitleyici madde varlığının göstergesidir. Oksijen gibi oksitleyici madde ortamda bulunduğu artan oksijen miktarıyla birlikte ORP değeri artarken, ortamda substrat bulunması halinde ORP değeri düşer.



**Çizelge 2.4 : ORP değerinin biyokimyasal reaksiyonlarla değişimi**

Biyokimyasal Reaksiyon	ORP (mV)
Nitrifikasyon	+100 ile +350 arası
Serbest moleküler oksijen ile BOİ bozunumu	+50 ile +250 arası
Biyolojik fosfor giderimi	+25 ile +250 arası
Denitrifikasyon	+50 ile -50 arası
Sülfit (H <sub>2</sub> S) oluşumu	-50 ile -250 arası
Biyolojik fosfor salınımı	-100 ile -250 arası
Fermantasyon (asit oluşumu)	-100 ile -225 arası
Metan üretimi	-175 ile -400 arası

## 2.10 Tez Kapsamında İncelenecek Mikrokirleticiler

### 2.10.1 Pentaklorofenol (PCP)

Pentaklorofenol 1936 yılında ilk olarak ahşap koruyucu olarak kullanılmaya başlanmıştır [119]. Genel kullanım amacı pestisit, biyosit olan PCP, günümüzde tekstil, boya, kauçuk, kâğıt, metal işleme gibi birçok endüstriyel alanda kullanılmaktadır [19].

1987 yılında dünya çapında PCP tüketimi 30.000 ton iken bu değer 1991 yılında Avrupa'da yasaklanmasıyla bu değer düşüğü tahmin edilmektedir. Ancak gelişmekte olan ülkelerde halen daha PCP kullanımına devam edilmektedir [120].

Pentaklorofenol çevresel sistemlerde geniş bir alana dağılmış halde bulunmaktadır. Yüzey suları ve sediment, yağmur suyu, içme suyu, sucul organizmalar, toprak, yemekler ve hatta insan sütü, yağ dokusu ve ürede bulunduğu tespit edilmiştir. Kanserojen, toksik bir mikrokirletici olan PCP, EPA'nın öncelikli kirleticiler listesinde yer almaktadır [121].

#### Toksik etkileri:

Pentaklorofenol orta derecede toksik etkiye neden olur.

Ağız yoluyla alındığında;

LD<sub>50</sub>: 74 -130 mg/kg - fareler

LD<sub>50</sub>: 27 - 211 mg/kg - çeşitli formülasyonlar,

LD<sub>50</sub>: 70 - 300 mg/kg - tavşanlar

Solunum yoluyla alındığında;

LD<sub>50</sub>: 225 mg/kg - sıçanlar

LD<sub>50</sub>: 355 mg/kg - fareler

LC<sub>50</sub>: 0,2 – 2,1 mg/L - sıçanlar

Deri yoluyla alındığında;

LD<sub>50</sub>: 96- 330 mg/kg -sıçanlar

LD<sub>50</sub>: > 1000 mg/kg - tavşanlar

PCP'ye yüksek akut maruziyet sonucunda yüksek ateş, aşırı terleme, dehidratasyon, iştah kaybı, vücut ağırlığının azalması, mide bulantısı ve titreme, koordine olmayan hareket, bacak ağrısı, kas seğirmesi ve koma gibi nörolojik etkilere oluşabilir [122, 123].

İnsanlar en çok solunum yoluyla PCP'ye işyerlerinde maruz kalırlar. Bu durum karın ağrısı, bulantı, ateş ve solunum tahrişi, ayrıca göz, deri ve boğaz tahrişine neden olabilir ancak çok yüksek seviyelerde maruziyet, akciğerlerdeki dolaşım sisteminin engellenmesine ve kalp yetmezliğine neden olabilir. Yapılan çalışmalar PCP'nin teratojenik bir etkiye neden olmadığını göstermiştir [122].

İnsanlar 1 µg/L'i aşan konsantrasyonlarda PCP'ye maruz kaldıklarında merkezi sinir sistemlerinde ciddi hasarlara yol açılmaktadır. PCP'nin hedef organı karaciğer, böbrek ve merkezi sinir sistemidir [109]. Birikme genellikle yaygın olmamasına rağmen, birikmesi muhtemel yerler, karaciğer, böbrek, beyin, dalak, plazma proteini ve yağ dokusudur. Böbrek ve karaciğer fonksiyonlarında bozulma olmadığı sürece bu mikrokirletici kan ve dokulardan elimine edilerek idrar yoluyla değişmeden veya konjuge olarak atılır [122, 124].

### **2.10.2 Diethylhexylfitalat (DEHP)**

Fitalat esterleri 1930 yılından beri plastik üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca boya, kozmetik, böcek ilacı, paketlenme, oto yağları ve yapıştırıcıda kullanılmaktadır [53]. Fitalat esterleri dibütil fitalat (DBP), dimetil fitalat (DMP), dietil fitalat (DEP), bütilbenzil fitalat (BBP), di-n-octyl fitalat (DOP) ve diethylhexyl fitalat (DEHP) olarak sınıflandırılmaktadır. DEHP en yaygın kullanılan fitalat esteridir [103]. Avrupa Birliğinde üretilen fitalatın üçte birini, Çin'de üretilen fitalatların %80'ini DEHP oluşturur [53].

Endokrin bozucu bir mikrokirletici olan DEHP insanlar için de olumsuz sağlık sorunlarının oluşmasına neden olmaktadır. DEHP, günlük hayatta birçok yoldan canlılara taşınabilmekte ve önemli sağlık sorunlarına sebebiyet vermektedir. İçme suyu ve besinler yoluyla DEHP maruziyeti gerçekleşmekle beraber besin zinciriyle de canlılara taşınabilmektedir. Ayrıca ortam havasında bulunması halinde solunum

ile alınabilir [40]. Bu kirletici EPA tarafından öncelikli kirletici olarak listeye alınmıştır [21]. DEHP endokrin bozucu birleşikler (EDC) sınıfına girmekle beraber kanserojenik etki de yapmaktadır. Düşük konsantrasyonlarda dahi uzun dönem DEHP maruziyeti toksik etkilere neden olabilmektedir [125]. Toksikite çalışmalarına göre DEHP'in düşük akut toksisite gösterdiği belirtilmiştir.

Ağız yoluyla alındığında;

$LD_{50} > 20\ 000$  mg/kg - sıçan

$LD_{50} > 10\ 000$  mg/kg – fare

Solunum yoluyla alındığında;

$LC_{50}$ :  $10600$  mg/m<sup>3</sup> (4 saat, sıçan)

Deri yoluyla alındığında ise yeterli akut toksisite verisi bulunmadığından düşük toksisite olduğu varsayılmaktadır [126].

Fitalatların, insanlarda kan birleşimine zarar verebileceği, farelerde ise teratojenik etkilere neden olabileceği raporlanmıştır. Ayrıca erkek farelerde DEHP'in, mutajenik potansiyelde olduğu kanıtlanmıştır. Hayvanlar üzerine yapılan çalışmalar DEHP maruziyetinin semen kalitesinde ve doğurganlıkta düşüşe sebebiyet verdiğini belirtmişlerdir. DEHP'in hedef organı, karaciğer, böbrek, testis ve tiroit bezidir [127]. DEHP'in vücutta parçalanması sırasında oluşan yan ürünler de canlıların sağlığını tehdit edebilmektedir. Örneğin DEHP'in parçalanması ile oluşan MEHP, DNA'da hasara neden olabilmektedir [40].

### 3. MATERYEL-METOT

#### 3.1 Atıksu Özellikleri

Demirtaş Organize Sanayi Bölgesi'nde bulunan firmalardan kaynaklanan evsel ve endüstriyel nitelikli atıksular, 2007 yılında hizmete giren 70.000 m<sup>3</sup>/gün kapasiteli DOSAB Atık Su Arıtma Tesisinde arıtılmaktadır. DOSAB bünyesinde yer alan firmaların %68'inin tekstil, %19'unun otomotiv, %2'sinin gıda ve %11'inin diğer sektörlerde faaliyet göstermektedir. Buna karşılık oluşan atıksuyun oransal olarak yaklaşık %95'lik kısmı tekstil endüstrisi kaynaklıdır. Deneysel çalışmalar boyunca laboratuvar ölçekli biyolojik reaktörlere beslenen atıksu Bursa Demirtaş Organize Sanayi Bölgesi (DOSAB) atıksu arıtma tesisi girişinden alınmıştır. Numuneler alındıkları gün içerisinde laboratuvara getirilmiş, ve +4°C'de muhafaza edilmiştir. Çalışma periyodu için temin edilen atıksuya ait karakterizasyon için DOSAB atıksu arıtma tesisi laboratuvarında yapılan analizlerin sonuçları alınmıştır (Çizelge 3.1).

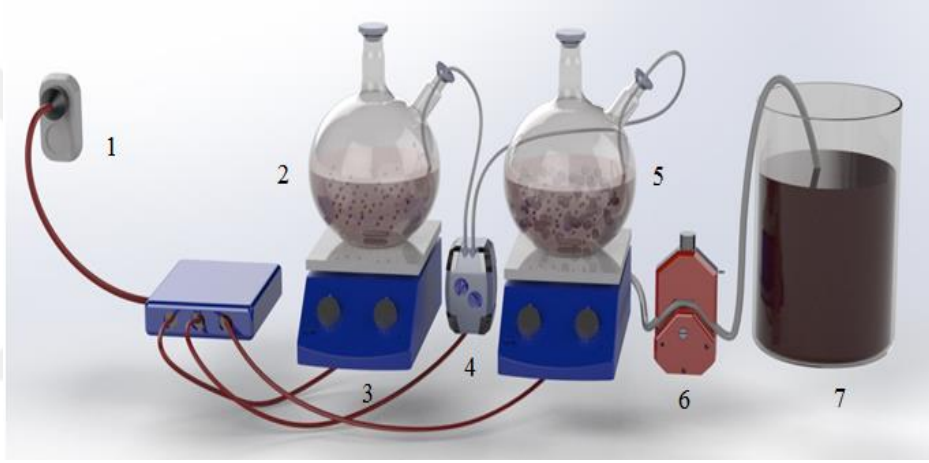
**Çizelge 3.1:** Atıksu karakterizasyonu

Parametre	Birim	Minimum	Maksimum	Ortalama	Std. Sapma
pH	-	8,77	9,10	8,97	0,1
İletkenlik	mS/cm	5,11	5,84	5,47	0,2
Kimyasal Oksijen İhtiyacı	mg/L	856	983	918	42
Biyolojik Oksijen İhtiyacı	mg/L	141	355	282	50
Askıda Katı Madde	mg/L	188	290	234	36
Çökebilir Katı Madde	mL/L	4,60	10,57	7,56	1,8
Toplam Fosfor	mg/L	4,48	6,21	5,01	0,35
Toplam Azot	mg/L	36,04	57	42,08	4,2
Bulanıklık	NTU	3,57	28,3	12,2	5,2
Renk	Pt-Co	237	1362	800	184
PCP	µg/L	1,82	3,67	2,81	0,53
DEHP	µg/L	18,46	37,25	26,77	6,02

Çizelge 3.1 incelendiğinde, atıksuyun renkli, alkali ve katı madde içeriğinin az olduğu buna karşın yüksek iletkenlik içerdiği anlaşılmaktadır. Bununla birlikte, göreceli olarak kimyasal oksijen ihtiyacının yüksek, biyolojik olarak parçalanabilirliğinin düşük olduğu, az miktarda nütrient içerdiği görülmektedir.

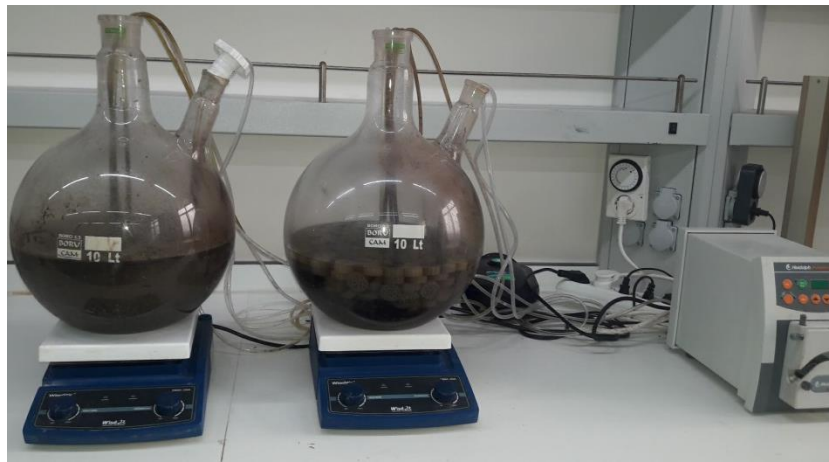
### 3.2 Deney Düzeneği Kurulumu ve İşletilmesi

Etkin hacmi 5 L olan, her biri 10 L'lik hacme sahip camdan üretilmiş reaktörlerin şematik görüntüsü Şekil 3.1, deneysel düzeneğin fotoğrafı ise Şekil 3.2 de verilmiştir. Konvansiyonel biyolojik arıtma sistemlerinin aksine havalandırma (reaksiyon) ve çöktürme (katı-sıvı faz ayrımı), aynı reaktörde gerçekleştirilmiştir. Biyolojik reaktörlerden biri Ardışık Kesikli Reaktör (AKR), diğeri ise %50'lik doluluk oranı sağlayacak şekilde 275 adet Kaldness K3 sentetik biyotaşıyıcı malzeme ilavesi yapılmış Ardışık Kesikli Biyofilm Reaktör (AKBR) olarak çalıştırılmıştır. Biyotaşıyıcı malzemelerin teknik özellikleri Çizelge 3.2'de verilmiştir [128].



Şekil 3.1 : AKR ve AKBR'nin şematik gösterimi

(1-zamanlayıcı, 2-Ardışık kesikli reaktör, 3-Isıtcılı karıştırıcı, 4-Hava pompası, 5-Ardışık kesikli biyofilm reaktör, 6-Peristaltik pompa, 7-Besleme tankı)



Şekil 3.2 : Deney düzeneğinin fotoğrafı (AKR ve AKBR)

Atıksuyun peristaltik pompa ile reaktöre beslenmesi, oksijenin temini, reaktörün karıştırılması ve ısıtılması işlemleri dijital zamanlayıcı yardımıyla kontrol edilmiştir.

**Çizelge 3.2:** Biyotaşıyıcı malzemenin özellikleri

Kaldness K3	
Nominal Çap (mm)	25
Nominal Uzunluk (mm)	12
Bulk yoğunluğu (kg/m <sup>3</sup> )	100
Spesifik biyofilm yüzey alanı (bulk) (m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> )	500
%60 dolulukta Spesifik yüzey alanı (m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> )	300

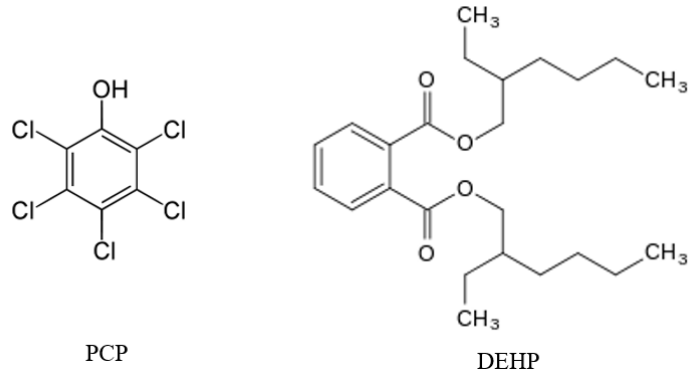
Biyotaşıyıcı malzeme ilavesi ile oluşturulan hibrit proseslerin kararlı konuma ulaşması ve biyotaşıyıcı malzemeler üzerinde biyofilm gelişimi için daha önceki çalışmalara benzer şekilde ilk 1,5 aylık süreç aklımasyon için ayrılmıştır [129, 130]. Aklımasyon süresince hidrolik alıkonma süresi 36 saat ve çamur yaşı 15 gün olacak şekilde atıksu beslemesi ve çamur çekimi yapılmıştır. Aklımasyon süresi boyunca hibrit sistemin performansı sadece makro kirleticiler dikkate alınarak izlenmiştir. Mikrokirleticiler (PCP ve DEHP) için numune alınmamıştır.

AKR ve AKBR’lerde PCP ve DEHP giderim performansının belirlenebilmesi amacıyla giriş atıksuyuna spike (zenginleştirme) uygulaması yapılmıştır. Spike işleminde PCP için AccuStandard App-9-176-10X (Lot No: 217111199) ve DEHP için AccuStandard App-9-029-10X (Lot No: 217121139) standartları kullanılmıştır. Spike değeri PCP için 10 µg/L ve DEHP için 100 µg/L’dir.

PCP ve DEHP’in molekül yapısı ve fiziksel özellikleri (Şekil 3.3 ve Çizelge 3.3’te verildiği şekildedir [39, 131, 132]).

**Çizelge 3.3:** PCP ve DEHP’in fiziksel özellikleri

Parametre	PCP	DEHP
Kaynama noktası (°C)	309	384
Erime noktası (°C)	190	-47
Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	1,978	0,98
Buhar basıncı (Pa, 20°C’de)	14x 10 <sup>-3</sup>	1,33x10 <sup>-5</sup>
Moleküler kütlesi (gr)	266,3	390,564
Log <sub>kw</sub>	5,01	7,5
Suda çözünürlük (mg/L)	14 (20°C’de)	0,041 (25°C’de)
Fotoliz (saat)	t <sub>1/2</sub> = 48	t <sub>1/2</sub> =22
Henry sabiti (atm.m <sup>3</sup> /mol, 25°C’de)	3,4 x 10 <sup>-6</sup>	1,71x10 <sup>-5</sup>



**Şekil 3.3:** PCP ve DEHP'in moleküler yapısı

AKR ve AKBRler 30 dakika doldurma, 20 saat reaksiyon (anaerobik ve aerobik parçalanma), 2 saat çöktürme, 1 saat duru fazın çekilmesi ve yarım saat diğer döngüye hazırlık olacak şekilde çalıştırılmıştır (Şekil 3.4 ve Çizelge 3.4).

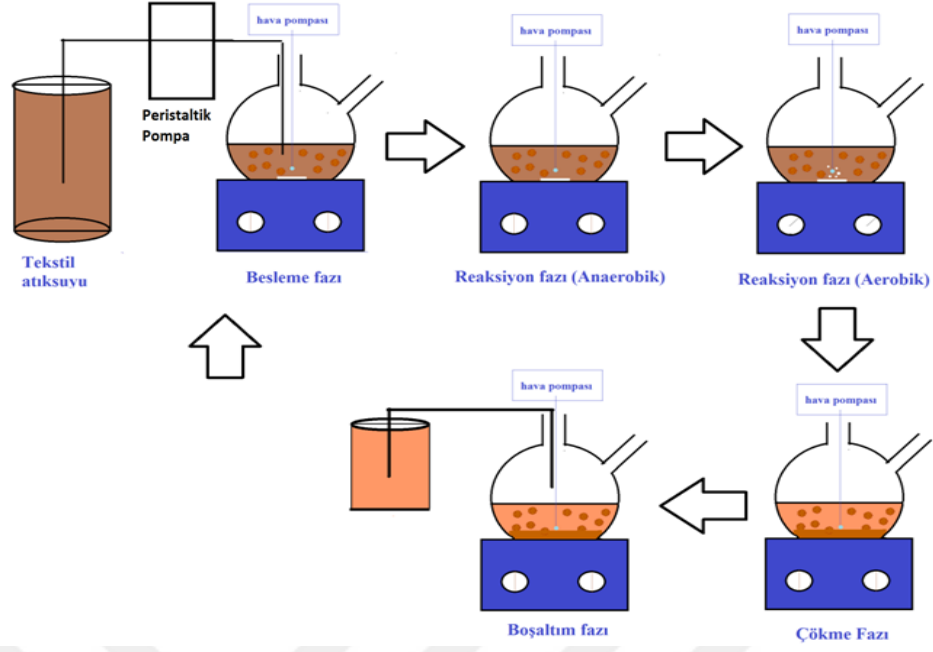
**Çizelge 3.4 :** Reaktörlerin çalışma döngülerinin ve çalışma koşullarının şematik gösterimi

Ekipman	Doldurma	Reaksiyon (Aerobik)	Reaksiyon (Anaerobik)	Çökeltme	Çekim	Hazırlık
	FAZ I	FAZ II	FAZ II	FAZ III	FAZ IV	FAZ V
Besleme pompası	+	-	-	-	-	-
Hava pompası	-	+	-	-	-	-
Karıştırıcı	-	+	+	-	-	-
Çekim pompası	-	-	-	-	+	-

+ : Açık, - : Kapalı

Çizelge 3.4'te belirtilenler: I (Besleme fazı), II (Reaksiyon fazı), III (Çökeltme fazı), IV (Duru faz ve çamur çekimi), V (diğer döngüye hazırlık).

Şekil 3.4'te ise AKR ve AKBR proseslerindeki döngü gösterilmiştir. AKR ve AKBR proseslerine aynı operasyon döngüsü uygulanmıştır.



**Şekil 3.4 : Operasyon döngüsünün şematik gösterimi**

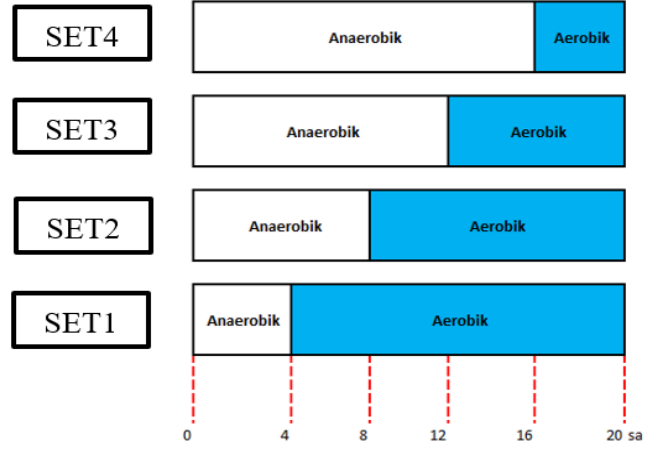
AKR ve AKBRlerde proses performansına etki eden ve günlük olarak izlenmesi gereken parametreler pH, çözülmüş oksijen, askıda biyokütle miktarı (MLSS, MLVSS), bağlı biyokütle miktarı (TS) ve çamur hacim indeksi (SVI) olarak belirlenmiştir. İstenen HRT’de çalışabilmesi için hesapla bulunan atıksu reaktörlere beslenmiştir. İstenilen çamur yaşında çalışabilmesi için hesapla belirlenen miktar kadar biyokütle sistemden atılmıştır. Tez çalışması boyunca sistem performansının belirlenebilmesi için giriş ve çıkış suyu örneklerinde mikrokirleticilerin (PCP ve DEHP) dışında KOİ, AKM, TOK TN, TP analizleri yapılmıştır.

### 3.3 Proses Optimizasyonu

Biyotaşıyıcı ilaveli AKBR ve kontrol amaçlı kullanılan AKR sistemi için mikrokirletici gideriminde optimum işletme şartlarının belirlenebilmesi amacıyla ardışık uygulanan anaerobik ve aerobik reaksiyon sürelerinin, hidrolik bekleme ve katı alıkonma sürelerinin etkisi araştırılmıştır.

İlk olarak havalandırma süresinin mikrokirletici giderim verimi üzerine olan etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla AKBR ve AKR sistemlerinde bulunan hava pompalarına zaman ayarlı priz (timer) bağlanarak sistem çalıştırılmıştır.





**Şekil 3.5 :** Reaktör çalıştırma SET leri (HRT: 36 sa; SRT: 15 gün)

Reaktörler sırasıyla 4 saat anaerobik ve 16 saat aerobik, 8 saat anaerobik ve 12 saat aerobik, 12 saat anaerobik ve 8 saat aerobik, 16 saat anaerobik ve 4 saat aerobik olacak şekilde çalıştırılmışlardır (Şekil 3.5). Bu sistemlerde hidrolik bekleme süresi ve çamur yaşı sabit tutulmuş olup, sırasıyla 36 saat ve 15 gün olarak belirlenmiştir.

Farklı havalandırma süreleriyle yapılan deneyler sonucunda mikrokirleticilerin maksimum gideriminin SET 1 de (16 saat aerobik şartlarda) olduğu görüldüğünden SET 1 deki havalandırma süresi sabit tutularak farklı HRT ve SRTlerde çalışılmıştır.

Hidrolik bekletme süresinin giderim üzerine etkisi için ilk olarak HRT 36 saat olarak seçilmiştir. Daha sonra HRT değiştirilerek giderimdeki etkisi incelenmiştir. Bu amaçla HRT 48 ve 60 saat olacak şekilde sistem çalıştırılmış toplamda giderilen mikrokirletici konsantrasyonu belirlenmiştir.

Sistemden günlük karışık sıvı atılarak çamur yaşı dengelenmeye çalışılmıştır. İlk olarak çamur yaşı 15 gün olarak seçilmiştir. Daha sonra çamur yaşının giderim verimine etkisi incelemek üzere SRT 20 güne çıkarılmıştır. Böylece sistemde daha fazla çamur birikmiş olacağından sistemde artan mikroorganizma miktarıyla beraber giderim veriminin artması beklenmiştir. Ayrıca SRT 10 gün olacak şekilde de sistem çalıştırılıp PCP ve DEHP giderimleri incelenmiştir. Çamur yaşının değiştirilmesi sürecinde sistemin kararlı hale gelmesi için en az 15 gün beklenerek bu süre zarfında kirletici parametrelerin ölçümü yapılmamıştır.

### 3.4 Analitik Yöntemler

#### 3.4.1 Konvansiyonel parametreler

Deneysel çalışmalar boyunca ölçülen konvansiyonel parametreler, ölçüm yöntemi ve ölçüm esası (Çizelge 3.5'te) özetlenmiştir [133].

**Çizelge 3.5:** Konvansiyonel parametreler ve ölçüm yöntemleri

Parametre	Yöntem	Tanım
pH	SM 4500-H <sup>+</sup> B	Elektrometrik Metot
Çözünmüş Oksijen (ÇO)	EPA 360.1	Membran Elektrod Metodu
Yükseltgenme-İndirgenme Potansiyeli (ORP)	ASTMD1498	Elektrometrik Metot
Sıcaklık	SM 2550 B	Laboratuvar ve Saha Metodu
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)	EPA 410.3	Açık Reflaks Titrimetrik Metot
Biyolojik Oksijen İhtiyacı (BOİ)	SM 5210 D	Respirometrik Metot
Toplam Organik Karbon (TOK)	SM 5310 B	Yüksek Sıcaklıkta Yakma Metodu
Askıda Katı Madde (AKM)	SM 2540 D	Gravimetrik Metot
Toplam Kjeldahl Azotu (TKN)	Kit Metodu	Spektrometrik Metot
Toplam Fosfor (TP)	Kit Metodu	Spektrometrik Metot
Renk	SM 2130 C	Spektrometrik Metot
Çamur Hacim İndeksi (ÇHİ)	SM 2710 D	Hacimsel-Gravimetrik Metot
Karışık Sıvı Askıda Katı Madde (MLSS)	SM 2540 D	Gravimetrik Metot
Karışık Sıvı Uçucu Askıda Katı Madde (MLVSS)	SM 2540 E	Gravimetrik Metot

#### 3.4.2 Mikrokirletici analizleri

Mikrokirletici analizleri çıkış suyu, çamur ve biyofilm örnekleri üzerinde gerçekleştirilmiştir. Çamur örneklerinin susuzlaştırılması amacıyla santrifüj kullanılmıştır. Katı örnekler için (çamur ve biyofilm örnekleri) Thermo Dionex ASE 350 ekstraksiyon cihazı kullanılmış basınçlı sıvı ekstraksiyon prensibine göre EPA 3545A'ya esas alınarak ön işlem uygulanmıştır. Bu işlemde, ekstraksiyon solventi olarak hacimce 1:1 aseton/metil klorür (DCM) kullanılmıştır. Katı örnekler için nem içeriği belirlenmiş ve hesaplamalarda dikkate alınmıştır. Sıvı örnekler (arıtılmış su) için ise EPA 3510 C'ye uygun olarak ön işlem uygulanmıştır.

1 mL numune 2 mL'lik vial alınmıştır. Kapağı kapatılan vial GC'nin haznesine yerleştirilmiş ve Agilent marka 7890 A (GC) 5975 C (MS) model GC-MS'de EPA

8270D'ye göre ölçümü yapılmıştır [134-136]. Numunelerdeki kütleler (m/z) 20-450 arasında taranmıştır.

Fırın sıcaklığı 30 saniyede 50 °C'ye, daha sonra 25 °C/dakika hızla 290 °C'ye, 5 °C/dakika hızla 320 °C'ye ulaşmış ve bu sıcaklıkta sabit kalmıştır. Taşıyıcı gaz olarak kullanılan helyum kolonda 2 mL/dakika hızda ilerlemesi sağlanmıştır.

### **3.5 Biyokütle Karakterizasyonu**

Biyokütle yapısının daha iyi anlaşılabilmesi için biyotaşıyıcı üzerinde biyofilm yapısının ve AKR ve AKBR sitemlerinden alınan karışık sıvının, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile görüntüsü alınmış ve EDS cihazı ile biyofilmde bulunan elementlerin yüzdesel dağılımı belirlenmiştir. Ayrıca FTIR spektrometre ile spektrum çekimi yapıp analiz edilmiştir.

#### **3.5.1 SEM (Taramalı elektron mikroskobu) analizi**

AKR ve AKBR sisteminden alınan çamur örneği ile AKBR'den alınan biyotaşıyıcı üzerinde gelişen mikroorganizmaların gözlemlenmesi için ZEISS EVO LS 10 marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır.

Biyotaşıyıcı ve aktif çamurdan alınan örneklerdeki mikroorganizmaların sabitlenerek görüntünün daha iyi gözlenebilmesi için örneklere glüteraldehit fiksasyonu ön işlemi uygulanmıştır. Bu işlem için biyokütle örnekleri %2,5'lik glüteraldehit - 0,1M fosfat tampon çözeltisinde bekletilmiş daha sonra susuzlaştırma işlemi için %10'dan %100'e kadar artan konsantrasyonlarda etanolde yıkanmıştır [137]. Bu işlemden sonra örnekler liyofilizatörde kurutulup ve altın kaplama sonrası ölçüm için hazır hale getirilmiştir.

#### **3.5.2 EDX (Enerji yayımlı X-Işını)**

AKR ve AKBR çamur örneklerinin kimyasal içeriklerinin bulunabilmesi için SEM analizi yapılırken EDX işlemi de gerçekleştirilmiştir.

#### **3.5.3 FTIR**

FTIR analizi için ilk olarak AKR ve AKBR'den alınan örnekler (karışık sıvı ve biyotaşıyıcı), kurutulduktan sonra 400-4000 cm<sup>-1</sup> dalga boyunda okumalar alınmıştır.

### 3.5.4 Biyofilm, yoğunluk ve kalınlık tayini

Biyofilm yoğunluğu ve kalınlığının belirlenmesi için belirli zaman aralıklarında AKBR'den rastgele örnekleme yöntemiyle biyotaşıyıcı malzeme alınmıştır.

İlk olarak biyotaşıyıcı malzemelerin tartımı alınmış daha sonra peristaltik işleminden geçirilerek biyofilm tabakasının ayrılması sağlanmıştır. Hu ve diğ. (2013)'de belirtildiği şekilde, biyofilm tabakası ayrıldıktan sonra biyotaşıyıcılar tekrar tartılarak biyofilm ağırlığı tespit edilmiştir [138]. Biyofilm içerisindeki sabit ve uçucu katı miktarı bulunmuştur. Biyofilm yoğunluğu denklem (3.1)'ye göre hesaplanmıştır [139].

Biyotaşıyıcı üzerindeki biyokütle miktarı:

$$\frac{M_s}{D_d} = \frac{M_f}{D_f} + \frac{M_v}{D_v} \quad (3.1)$$

Bu denklemde;

$D_d$  : Kuru biyofilm yoğunluğu ( $\text{mg}/\text{cm}^3$  kuru biyokütle);

$M_s$  : Biyofilm kuru ağırlık (mg);

$D_f$  : Biyofilm içinde sabit katı yoğunluğu ( $2500 \text{ mg}/\text{cm}^3$  olarak kabul edildi);

$M_f$  : Biyofilm içerisinde sabit katı miktarı (mg);

$D_v$  : Biyofilm içerisindeki uçucu katı yoğunluğu ( $1000 \text{ mg}/\text{cm}^3$  olarak kabul edildi);

$M_v$  : Biyofilm içerisindeki uçucu katı miktarı (mg) olarak ifade edilmektedir.

Biyofilm yoğunluğu bulunduktan sonra biyofilm kalınlığı hesaplanmıştır. Kalınlık hesabı yapılırken biyofilm homojen dağıldığı ve ıslak yoğunluğunun  $1 \text{ gr}/\text{cm}^3$  olduğu kabul edilerek Elenter ve diğ. (2007)'de belirtildiği şekilde hesaplanmıştır [140].

Ortalama biyofilm kalınlığı ( $L_f$ ) değeri denklem 3.2 kullanılarak bulunmuştur.

$$L_f = \frac{m_{WM}}{\rho_w A} \quad (3.2)$$

Bu denklemde ;

$m_{WM}$  : Islak biyokütle ağırlığı

$A$  : Biyofilm yüzey alanı( $\text{m}^2/\text{m}^3$ )

$\rho_w$  : Islak biyofilm yoğunluğunu ifade etmektedir.

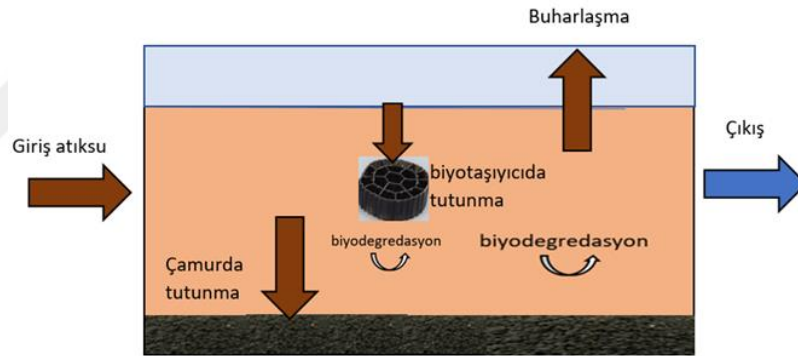
### 3.6 Kütle Dengesi

Kütlenin korunumu kanununca bir sisteme giren kütlenin toplamı sistemde oluşan ve sistemden çıkan maddelerin kütleleri toplamına eşittir.

Sisteme giren mikrokirletici madde miktarı= Sistemden çıkan mikrokirletici madde miktarı +/- reaksiyonla değişim

Bu tez kapsamında sistemde herhangi bir mikrokirletici üretimi olmadığı kabul edilerek giren maddenin kütlesinin çıkan madde kütlesine eşit olma durumu incelenmiştir. Sistemin kararlı olduğu kabul edilmiştir.

AKBR ve AKR sistemlerine her gün belirli miktarlarda mikrokirletici spike edilmiş atık su beslenmiştir. AKR sistemi klasik aktif çamur gibi çalıştığından biyolojik bozunma, çamur tarafından tutunma ve buharlaşma mekanizmaları kütle dengesine dâhil edilmiştir (Şekil 3.6).



Şekil 3.6 : Kütle dengesi akım şeması

Çamura sorpsiyon seçilen mikrokirleticilerin gideriminde önemli bir mekanizmadır. Bu giderim mekanizması için kütle dengesi kurulabilmesi için sistemden günlük olarak atılan çamurda mikrokirletici konsantrastrasyonu kullanılmıştır (3.3).

AKBR sistemi için hem biyotaşiyıcı malzeme üzerindeki hem de sistemdeki karışık sıvı için askıda katı madde tayinleri kullanılırken, AKR da sadece karışık sıvı için hesap yapılmıştır.

$$\text{Çamura sopsiyon} = \frac{(\text{MLSS}_{\text{askıda}} + \text{MLSS}_{\text{bağlı}}) \times Q_{\text{giriş}} \times 10^{-3} \times C_{\text{çamur}}}{\text{çamur yaşı}} \quad (3.3)$$

Bu denklemde belirtilen;

$\text{MLSS}_{\text{askı}}$  : Karışık sıvının askıda büyüyen mikroorganizma konsantrasyonu (mg/L)

MLSS<sub>bağlı</sub> : Karışık sıvıda biyotaşırıyıcı üzerinde büyüyen mikroorganizma konsantrasyonu (mg/L)

Q<sub>giriş</sub> : Sistemin günlük debisi (L/gün)

C<sub>çamur</sub> : Çamur fazında ölçülen mikrokirletici konsantrasyonu (mg/kg)

Çamur yaşı : Sistemin çamur yaşı (gün)

Su yüzeyinden buharlaşmanın hesabı için Henry sabiti kullanılmıştır. Ortalama sıcaklık 25 dereceye göre işlemler yapılmıştır. DEHP için Henry sabiti 2,70x10<sup>-4</sup> L.atm/mol iken PCP için 2,45x 10<sup>-5</sup> dir. Bu değerler 25 derece için boyutsuz Henry sabitine dönüştürülerek işlemler yapılmıştır (3.4 ve 3.5).

Henry sabiti: L.atm/mol

R: 0,0821 L.atm / mol. K°

T = (25 + 273) = 298 K°

$$\text{Boyutsuz Henry sabiti} = \frac{\text{Henry sabiti}}{R \times T} \quad (3.4)$$

DEHP için = 1,103 x 10<sup>-5</sup>

PCP için = 1x10<sup>-6</sup> olarak bulunmuştur.

AKBR sisteminin havalandırılması için 12 W çıkış gücü olan ve 4x4 L/ dk hava debisine sahip akvaryum tipi hava pompası kullanılmıştır. Hava pompasına 4 adet hava taşı bağlanarak sisteme hava verilmiştir.

Hava pompasının veriminin %75 olduğu kabul edilerek sisteme beslenen hava debisi 12 L/ dk olarak bulunmuştur.

$$\text{Buharlaşma} = \frac{H' \times C_{\text{çıkış}} \times Q_{\text{giriş}} \times Q_{\text{hava}} \times t_{\text{hava}} \times 60^{\text{dk/sa}}}{Q_{\text{çıkış}}} \quad (3.5)$$

Denkleminde göre hesaplanır. Bu denklemde belirtilen;

H' : Boyutsuz Henry Sabiti (Denklem 1 de bulunan değer)

C<sub>çıkış</sub> : Çıkış mikrokirletici konsantrasyonu (µg/L)

Q<sub>giriş</sub> : Giren atık su debisi ( 5 L/gün)

Q<sub>hava</sub> : Sisteme beslenen hava debisi (L/dk)

Q<sub>çıkış</sub> : Sistemden çekilen su miktarı (L/gün)

t : Havalandırma süresi (saat)

Sistemde toplam giderim mekanizmaları, çamura sorpsiyon, buharlaşma ve biyobozunumdur. Atık su ve çamurdan alınan örnekler analiz edilerek giderimler bulunmuştur. Daha sonra çamura sorpsiyon ve buharlaşma ile giden miktar toplam giderimden çıkarılarak biyolojik bozunma ile giden DEHP ve PCP miktarı bulunmuştur (3.6).

$$[(C_{\text{giriş}} - C_{\text{çıkış}}) \times V] - M_{\text{çamura sorpsiyon}} - M_{\text{buharlaşma}} = M_{\text{biyobozunum}} \quad (3.6)$$

Bu denkleme göre;

$C_{\text{çıkış}}$  : Çıkış mikrokirletici konsantrasyonu ( $\mu\text{g/L}$ )

$C_{\text{giriş}}$  : Giriş mikrokirletici konsantrasyonu ( $\mu\text{g/L}$ )

$V$  : Günlük beslenen atık su miktarı (L)

$M_{\text{çamura sorpsiyon}}$  : Çamura sorpsiyonla giderilen mikrokirletici miktarı ( $\mu\text{g}$ )

$M_{\text{buharlaşma}}$  : Buharlaşma ile giderilen mikrokirletici miktarı ( $\mu\text{g}$ )

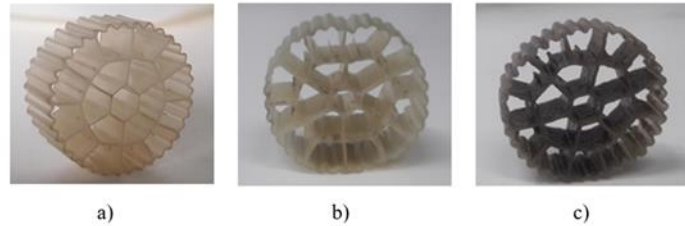
$M_{\text{biyobozunum}}$  : Biyobozunum ile giderilen mikrokirletici miktarı ( $\mu\text{g}$ )

#### 4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışması kapsamında, atıksuyunun %95'i tekstil sanayisi kaynaklı olan DOSAB endüstriyel atıksu arıtma tesisi giriş atıksuyu ile beslenen AKR ve AKBR sistemlerinde model mikrokirletici olarak belirlenen DEHP ve PCP giderim verimi üzerine anaerobik ve aerobik döngü süreleri ile hidrolik bekleme süresi ve çamur yaşındaki değişimin etkisi incelenmiştir. Mikrokirletici giderim mekanizması kütle dengesi oluşturularak ortaya konulmuştur. Bununla birlikte, tüm deneysel çalışmalar boyunca organik madde ve nütrient giderimi de izlenmiştir.

##### 4.1 Kararlı Konuma Erişim Sürecinin İzlenmesi

DOSAB endüstriyel atıksu arıtma tesisi havalandırma havuzundan alınan karışık sıvı aşu mikroorganizma kültürü olarak laboratuvar ölçekli olarak işletilen AKR ve AKBR sistemlerinin döngü başlangıcında biyolojik proseslere ilave edilmiştir. Biyotaşıyıcı malzeme üzerinde biyofilm gelişiminin sağlanması ve işletme koşullarına adaptasyon için DOSAB atıksu arıtma tesisi giriş atıksuyu ile beslenerek hidrolik bekleme süresi 36 saat ve çamur yaşı 15 gün olacak şekilde işletilmiştir. Adaptasyon süreci boyunca günlük olarak organik madde giderimini izlemek üzere KOİ analizi ve biyotaşıyıcı üzerindeki biyofilm artışını gözlemek üzere biyokütle tayini yapılmıştır. Adaptasyon süreci KOİ giderime veriminin ve biyotaşıyıcı üzerindeki biyokütle miktarının kararlı konuma gelmesi ile tamamlanmıştır. Biyolojik proseslerin kararlı konuma gelmesi literatür ile uyumlu olarak 1,5 aylık bir periyotta gerçekleşmiştir. Şekil 4.1'de aklimasyon (kararlı konum) öncesi ve sonrası biyotaşıyıcı malzeme üzerindeki biyofilm gelişimi görülmektedir.



**Şekil 4.1:** Biyotaşıyıcı üzerinde biyofilm gelişimi (a: aklimasyondan önce, b: aklimasyonda, c: aklimasyondan sonra)

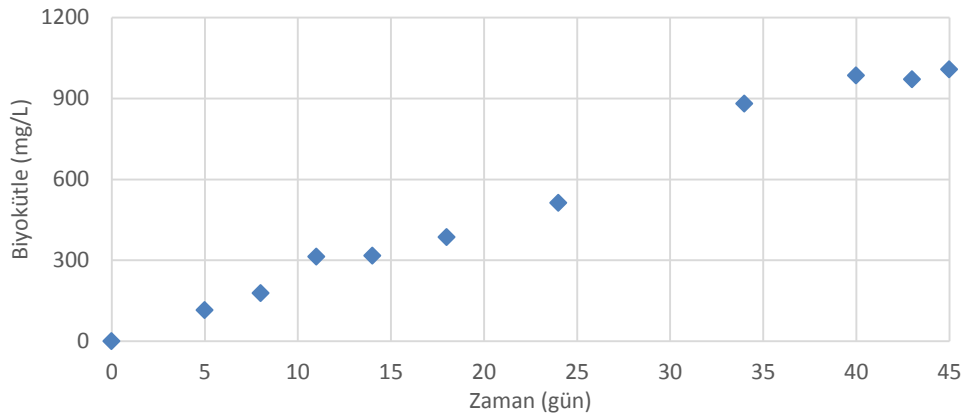


Aklımasyon öncesinde (a), biyotaşıyıcı malzemede biyofilm oluşumu yok iken, aklımasyon sırasında (b) zamanla biyofilm oluşumu gözlemlenmiş, aklımasyon süreci sona erdiğinde (c) ise biyofilm tabakası gözle görülebilir bir hal almıştır.

Tüm adaptasyon süreci boyunca aerobik döngülerde çözünmüş oksijenin 2 mg/L'nin üzerinde olması için 12 L/dakika hava beslenmiştir. Hava ile yeterli karışım sağlanamadığından manyetik karıştırıcı kullanılmış ve reaktör içerisinde homojen dağılımın sağlanması temin edilmiştir.

Sıcaklığın 25-27 °C'de sabit tutulduğu adaptasyon süreci boyunca pH, çözünmüş oksijen değerleri sürekli olarak takip edilmiştir. pH değeri 7,84-8,76; aerobik döngülerde çözünmüş oksijen değerinin 2,07-5,08 mg/L aralığında değiştiği gözlenmiştir.

Biyotaşıyıcı malzeme üzerinde biyofilm gelişiminin tamamlanması yani kararlı konuma ulaşıp ulaşılmadığının izlenmesi amacıyla adaptasyon süresi boyunca farklı zaman dilimlerinde rastgele örnekleme yöntemiyle AKBR prosesinden biyotaşıyıcı malzeme alınmış biyokütle analizi yapılmıştır. Zamana göre biyotaşıyıcı malzeme üzerinde gelişen biyokütle miktarının değişimi (Şekil 4.2)'de verilmiştir.



**Şekil 4.2:** Biyokütle gelişimi

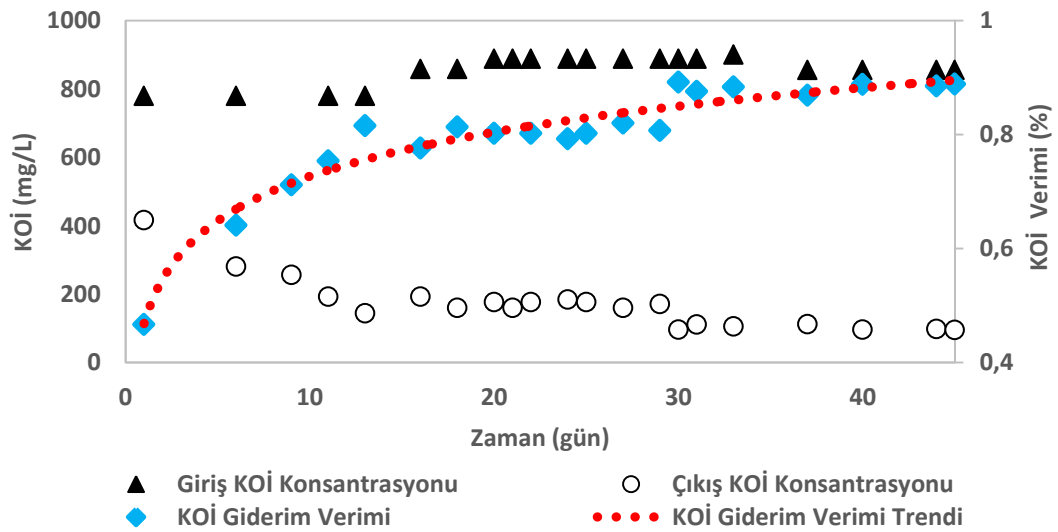
Adaptasyon süresi boyunca biyokütlerde sürekli olarak bir artış gözlemlendiği açıkça görülmektedir (Şekil 4.2). Adaptasyon süresinin başlangıcından itibaren bir ay sonra biyotaşıyıcı üzerindeki biyokütle konsantrasyonunun  $\approx 900$  mg/L değerine ulaştığı, 45 gün sonunda yani adaptasyon sürecinin sonunda biyokütle konsantrasyonunun sadece %10'luk artışla  $\approx 1000$  mg/L değerine ulaştığı ve yatay seyir gösterdiğinden kararlı konuma geldiği kabul edilmiştir.

Çamur yaşının doğru ayarlanabilmesi için adaptasyon süreci boyunca hem AKBR hem de AKR prosesleri için karışık sıvıda MLSS analizi ile AKBR prosesinde bağlı biyokütle analizi yapılmış ve çamur çekimi bu değerlere göre hesaplanarak yapılmıştır.

Adaptasyon süreci sonunda, kararlı konumda, AKBR için bağlı biyokütle 1007 mg/L, askıda biyokütle 2048 mg/L iken AKR prosesinde askıda biyokütle miktarı 4184 mg/L olarak ölçülmüştür. AKBR prosesinde MLVSS/MLSS oranı 0,785 iken AKR prosesinde bu oran 0,736 olarak hesaplanmıştır. Aktif çamur ve modifikasyonlarında MLVSS/MLSS değeri 0,6-0,8 aralığında değişmektedir. Elde edilen değerler literatür değerleri ile uyum göstermektedir.

Çamur çökebilirlik özelliğinin ortaya konulmasında çamur hacim indeksi sıklıkla tercih edilmektedir. Adaptasyon süreci sonunda AKBR prosesi için ÇHİ değeri 88 mL/g iken AKR prosesi için 107 mL/g'dir. Aktif çamur ve modifikasyonlarında ÇHİ değerinin 50-150 mL/g aralığında olması istenir [141]. Her iki proses için de çökebilirlik özelliklerinin iyi olduğu söylenebilir.

Organik madde gideriminin kararlı hale ulaşması mikrokirletici giderim üzerine proses değişkenlerinin etkisinin izlenmesi çalışmalarına başlamak için ön koşul olarak kabul edilmiştir. Bu nedenle, adaptasyon süreci boyunca kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) giderim performansı izlenmiştir. Şekil 4.3 de AKBR prosesi için adaptasyon süreci boyunca kimyasal oksijen ihtiyacı değişiminin grafiksel gösterimi verilmiştir.



Şekil 4.3: AKBR prosesi adaptasyon sürecinde KOİ değişimi

Şekil 4.3'den de görüleceği üzere, AKBR prosesinde adaptasyon sürecinin ilk günlerinde düşük KOİ giderim verimleri ( $\approx$  %45) gözlenmiştir. İlk hafta sonunda %65 KOİ giderim verimine ulaşılırken, bir aylık süreç sonunda  $\approx$ %80, adaptasyon sürecinin sonunda ise  $\approx$  %90 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Şekil 4.3 de zamana bağlı olarak AKBR prosesinde KOİ giderim veriminin arttığı ve adaptasyon sonunda kararlı hale geldiği görülmektedir. Kontrol reaktörü olarak işletilen AKR prosesinde de benzer eğilim gözlenmiş ve adaptasyon süreci sonunda KOİ giderim veriminin  $\approx$  %88 olduğu tespit edilmiştir.

#### **4.2 Anaerobik-Aerobik İşletim Şartlarının AKR ve AKBR Performansı Üzerine Etkisi**

Anaerobik-aerobik döngü süresi değişiminin AKBR ve AKR proseslerinin performansı üzerine etkisi araştırılmıştır. Toplam reaksiyon süresinin 20 saat olduğu proseslerde ardışık olarak anaerobik-aerobik döngü düzeninde çalıştırılmıştır. Bu süreç boyunca HRT (36 sa.) ve SRT (15 gün) değerleri sabit tutulmuştur. Anaerobik-aerobik döngü düzenleri belirlenen sürelerde sırasıyla SET 1 (4 sa. An - 16 sa. Ae.), SET 2 (8 sa. An - 12 sa. Ae.), SET 3 (12 sa. An – 8 sa. Ae. ) ve SET 4 (16 sa. An - 4 sa Ae.) olarak tanımlanmış ve çalıştırılmıştır.

Anaerobik-aerobik döngü sürelerinin etkisinin incelendiği periyot boyunca AKBR ve AKR proseslerinde çözünmüş oksijen değerinin aerobik süreçlerde 2 mg/L'nin üzerinde olması sağlanmıştır. pH değerleri her iki proste de benzerlik göstermiş ve 8,48-8,83 aralığında değişmiştir.

AKBR prosesinde askıda biyokütle miktarı MLSS olarak 2055 - 2653 mg/L aralığında değişirken, bağlı biyokütle miktarı 1035-1117 mg/L aralığında değişmiştir. AKBR prosesinde toplam biyokütle miktarı yaklaşık olarak 3000-3500 mg/L aralığında salınım göstermiştir. Buna karşılık, biyokütlenin tamamının askıda büyüyen formda olduğu AKR prosesinde MLSS değişiminin 3268 – 5072 mg/L aralığında olduğu tespit edilmiştir. Her iki prosesin aynı atıksu ile beslenmesi, aynı hidrolik ve organik yüklemelere maruz kalması, aynı çamur yaşında çalıştırılmasının bir sonucu olarak beklendiği gibi toplam biyokütle miktarları arasında önemli bir fark olmadığı tespit edilmiştir. Bununla birlikte, AKBR prosesinde MLVSS/MLSS oranının SET 1 için 0,78 olduğu, buna karşın anaerobik döngü süresinin en fazla olduğu SET 4'te ise 0,74'e azaldığı tespit edilmiştir. AKR prosesinde de benzer

eğilim gözlenmiş bununla birlikte MLVSS/MLSS oranının adaptasyon sürecinde olduğu gibi AKBR prosesinden daha az olduğu gözlenmiştir.

Aerobik-anaerobik döngü sürelerinin değişiminin ÇHİ üzerinde de etkisi olmuştur. AKBR prosesinde anaerobik döngü süreleri uzadıkça 78 mL/g olan ÇHİ değeri 98 mL/g değerine artış göstermiştir. Benzer şekilde AKR prosesinde 104 mL/g olan ÇHİ değeri SET 4'te 130 mL/g olarak ölçülmüştür. AKBR ile kontrol reaktörü olarak işletilen AKR prosesi benzerlik gösterse de anaerobik döngü süresinin arttırılmasının AKR prosesini daha fazla etkilediği tespit edilmiştir.

Renk giderim verimleri genel olarak hem AKBR hem de AKR proseslerinde aerobik döngü süresinin daha fazla olduğu SET 1 ve SET 2 için %50'nin altında kalmıştır. SET 1 için AKBRde %35,1 olan renk giderimi, SET 4'te %69,71'e anaerobik döngü süresi arttıkça artmıştır. Buna karşılık AKR prosesinde SET 1 için %10,1 olan renk giderim verimi SET 4'te %65 değerine ulaşmıştır. Anaerobik-aerobik AKR prosesinde reaktif boyaların deklororizasyonunun çalışıldığı çalışmada da benzer şekilde %68-72 aralığında renk giderimi gözlemlenmiştir [142].

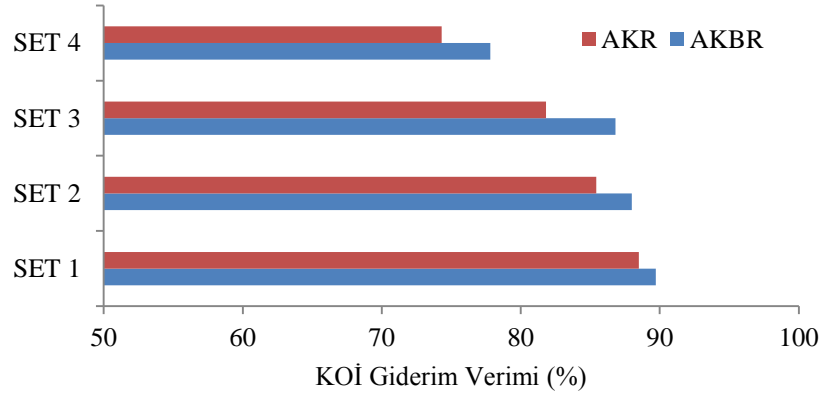
#### **4.2.1 Organik madde ve nütrient giderimi**

AKBR'de, AKR'ye göre hem organik madde hem de nütrient giderimi açısından daha verimli olduğu tespit edilmiştir. BOİ<sub>5</sub> giderim veriminin aerobik döngü süresi azaldıkça SET 1'de AKBR için %97 olan BOİ<sub>5</sub> giderim verimi SET 4'te %85'e azaldığı, AKR prosesinde SET 1'de %94 olan BOİ<sub>5</sub> giderim verimi %68'e azalmıştır. Bu verilerden de görüleceği üzere AKBR prosesinde görülen verim kaybı AKR prosesine göre oldukça sınırlı düzeyde kalmıştır. Bağlı büyüyen mikroorganizmaların da gelişimine olanak sağlayan hibrit prosesin, AKBR'nin, aerobik döngü süresinin azaltılmasına karşın daha iyi çıkış suyu eldesine olanak sağladığı tespit edilmiştir. Organik madde giderim veriminin tespitinde BOİ verisi dışında KOİ verisi de sıklıkla kullanılmaktadır. Aerobik döngü süresinin artışına bağlı olarak çıkış suyunda KOİ konsantrasyonunda azalma olduğu görülmektedir (Çizelge 4.1) ve (Şekil 4.4).

**Çizelge 4.1:** Anaerobik-Aerobik döngü sürelerindeki değişimlerin çıkış KOİ konsantrasyonu üzerine etkisi

SET	Giriş KOİ	AKR			AKBR				
		Min.	Maks.	Ort.	Çıkış KOİ				
					std.	Min.	Maks.	Ort.	Std
1	924,6	100,8	110,8	106,4	3,4	92,4	98,4	95,02	1,9
2	924,6	127,4	141,4	134,6	4,6	102,8	118,1	111,12	5,5
3	970,2	165,1	190,3	176,4	8,1	122,5	135,1	127,83	3,9
4	970,2	240,5	255,4	249,2	5,6	200,8	228,7	215,33	9,2

- Tüm birimler mg/L'dir.



**Şekil 4.4:** Anaerobik-Aerobik döngü sürelerinin KOİ giderim verimi üzerine etkisi

KOİ giderim verimi SET 1, SET 2 ve SET 3 için %50 doluluk oranında işletilen AKBR prosesinde ihmal edilebilecek kadar bir değişimle yaklaşık olarak %90 mertebesinde gerçekleşmiştir. Giderilemeyen kısmın inert KOİ kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Buna karşın, aerobik döngü süresinin azaltılması ile AKR prosesi için SET 1'de %88,5 olan KOİ giderim verimi, SET 3'te %81,8'e azalmıştır. Anaerobik döngü süresinin 16 saat olduğu SET 4'te AKBR ve AKR için en düşük KOİ giderim verimleri sırasıyla %77,8 ve %74,3 olarak hesaplanmıştır. Bu durum BOİ gideriminde olduğu gibi hibrit sistemin anaerobik döngü süresi arttırılmasına rağmen iyi kalitede çıkış suyu eldesine olanak sağladığı görülmüştür. Benzer şekilde, sentetik tekstil atıksuyunun arıtıldığı AKR sisteminde havalandırma süresi 4 saatten 19 saate çıkarıldığında KOİ gideriminde %25'ten %52'ye artış gözlemlenmiştir [143]. Başka bir çalışmada ise, anoksik şartlarda %40 doluluk oranında K3 tip biyotayıyıcı malzeme içerecek şekilde işletilen AKBR prosesinde KOİ giderim verimi %95 olarak belirtilmiştir [144].

TOK değerleri karşılaştırıldığında her iki durum için de AKBR sisteminde giderimin AKR sistemine göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Havalandırma süresinin artması ile çıkış suyunda bulunan TOK konsantrasyonunun azaldığı görülmektedir

(Çizelge 4.2). Her 4 SET için de AKBR prosesindeki TOK veriminin AKR prosesine göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Ayrıca TOK ve KOİ arasında benzer eğilimlerin varlığı belirlenmiştir.

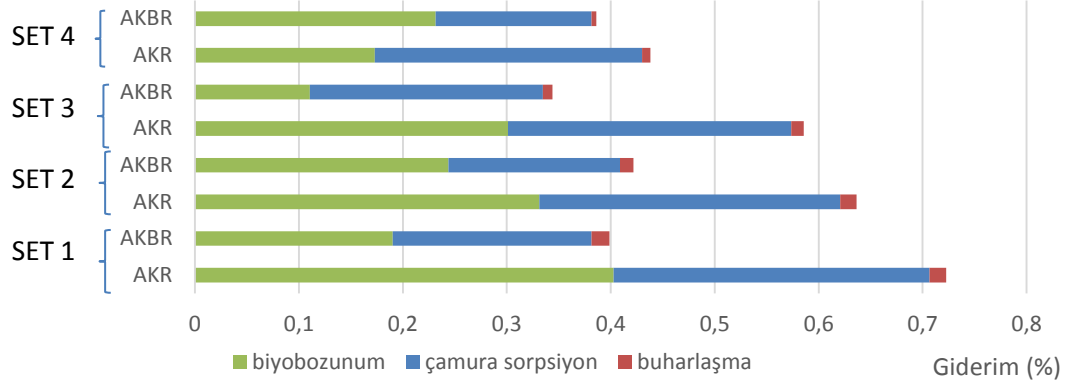
**Çizelge 4.2:** Anaerobik-Aerobik döngü sürelerindeki değişimlerin çıkış TOK konsantrasyonu üzerine etkisi

SET	Giriş TOK	AKR				AKBR			
		Çıkış TOK							
		Min.	Maks.	Ort.	Std.	Min.	Maks.	Ort.	Std.
1	382,3	72,9	75,9	74,2	1,1	61,4	65,3	63,1	1,4
2	382,3	103,5	110,4	109,6	0,9	71,8	79,6	76,2	2,7
3	417,8	106,5	122,7	113,8	5,2	80,8	85,3	82,2	0,8
4	417,8	155,0	168,0	161,0	4,6	136,2	144,6	144,1	0,5

Anaerobik-aerobik döngü sürelerinin çıkış suyundaki TN ve TP miktarı üzerine etki ettiği tespit edilmiştir. SET 1 için giriş TN ve TP konsantrasyonları sırasıyla 34,86 ve 5,32 mg/L iken, AKR prosesi için ortalama giderim verimleri sırasıyla %79,6 ve %52,7 olarak hesaplanmıştır. Buna karşın, AKBR prosesinde ortalama TN ve TP giderim verimleri %81,3 ve %55 olarak hesaplanmıştır. Anaerobik döngü süresinin en fazla olduğu SET 4'te giriş TN ve TP konsantrasyonları sırasıyla 31,62 ve 4,35 mg/L iken AKBR prosesinde ortalama TN ve TP giderim verimleri sırasıyla %76 ve %46,4 olarak hesaplanmıştır. Bu durum azalan havalandırma süresinin TP ve TN gideriminde ciddi bir fark oluşturmadığının göstergesidir. Azot değerlerindeki azalmanın, nitrifikasyondan ziyade biyokütlenin yapı taşı olarak kullanılması kaynaklı olduğu sonucunu düşündürmektedir.

#### 4.2.2 DEHP giderme verimi üzerine etkisi

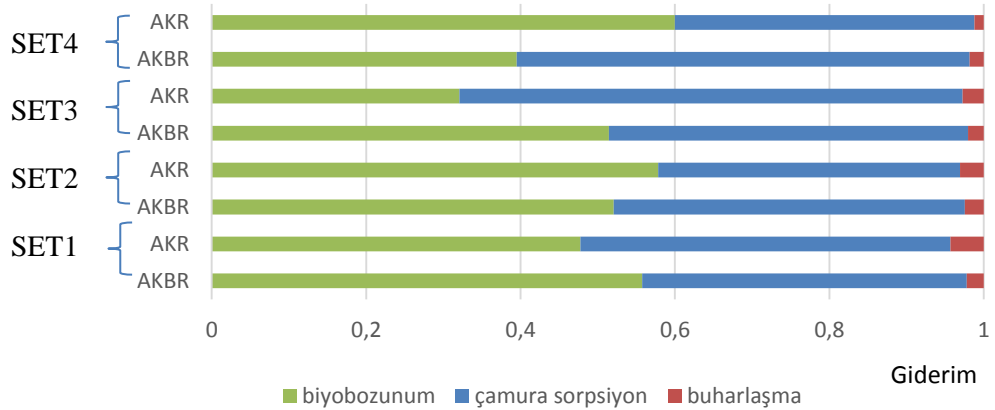
Anaerobik-aerobik döngü sürelerinin DEHP giderim verimi üzerine etki ettiği çıkış suyu, biyokütle ve çamur örneklerinde yapılan analizler sonucu giderim mekanizmasını da içerecek şekilde verilen grafikten görülmektedir (Şekil 4.5). Aerobik döngü süresi arttıkça toplam DEHP giderimin arttığı görülmüştür. SET 1 de biyotaşiyıcı ilaveli ardışık kesikli reaktörde toplam DEHP giderimi %72,2 iken; SET 4 de bu değer %43,8'e düşmüştür. AKR sisteminde ise giderimler ise biyotaşiyıcı ilaveli sisteme göre DEHP giderim verimleri aerobik döngü süresinden bağımsız olarak yaklaşık %40 olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.5). Benzer bir başka çalışmada, tez çalışmasında elde edilen bulgulara paralel olarak aerobik koşullarda (%68) anerobik koşullara göre (%23) DEHP gideriminin daha etkin gerçekleştirildiğini tespit etmişlerdir [51].



**Şekil 4.5 :** Anaerobik-Aerobik döngü sürelerinin DEHP giderimine etkisi

Tez kapsamında aerobik döngü süresinin azalması ile SET 1 ve SET 4 karşılaştırıldığında DEHP giderim verimi AKBR prosesinde yaklaşık olarak %30 oranında azalmıştır. Benzer başka bir çalışmada, aktif çamur sistemiyle DEHP giderim verimi üzerine havalandırma süresinin etkin bir rol oynadığını ve anoksik koşullardaki DEHP gideriminin aerobik koşullardaki giderim verimi ile karşılaştırıldığında 3 te biri oranında azaldığını tespit etmiştir [145].

Bu çalışma özelinde, tekstil endüstrisi atıksularından biyotaşırıyıcı ilaveli ve ilavesiz AKR proseslerinde DEHP giderim verimi üzerinde biyobozunum ve çamura sorpsiyonun etkin giderim mekanizması olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.6).



**Şekil 4.6 :** Giderim mekanizmalarının değişken Anaerobik-Aerobik döngü sürelerine katkısı (DEHP)

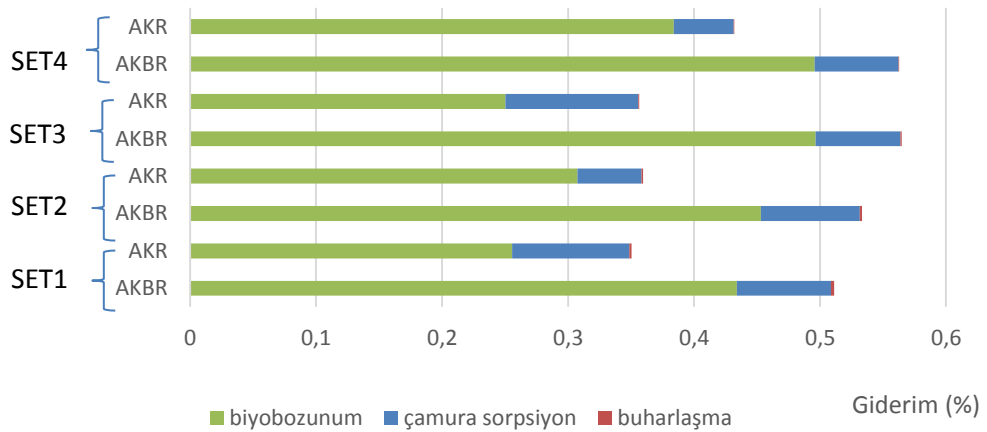
AKBR prosesi için aerobik döngü süresinin en fazla olduğu SET 1’de, biyobozunumun çamura sorpsiyondan daha etkin giderim mekanizması olduğu, buna karşın aerobik döngü süresinin azalması ile çamura sorpsiyonun daha etkin haline geldiği görülmüştür. AKR prosesi için SET 3’te çamura sorpsiyonla DEHP

gideriminin, biyobozunum mekanizmasına göre daha etkin olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.6). Bununla birlikte, anaerobik-aerobik döngü sürelerinin etkisinin incelendiği çalışma periyodu boyunca buharlaşmanın her iki proses için de ihmal edilebilecek düzeyde olduğu görülmüştür.

AKR sisteminde aerobik döngü süresinin arttırılmasının DEHP giderim verimi üzerindeki etkisinin sınırlı olduğu buna karşılık AKBR prosesinde artan aerobik döngü süresinin DEHP giderimi üzerinde belirgin bir artışa neden olduğu tespit edilmiştir. Bu durum AKR prosesine ilave edilen biyotaşırıyıcı malzeme ile bağlı biyokütle oluşumunun mikrokirletici giderim verimi olumlu etkilediğini göstermektedir.

#### 4.2.3 PCP giderme verimine üzerine etkisi

Anaerobik-aerobik döngü sürelerinin PCP giderime verimi üzerine etki ettiği SET 1, SET 2, SET 3, SET 4 durumları için grafiksel olarak verilmiştir (Şekil 4.7).



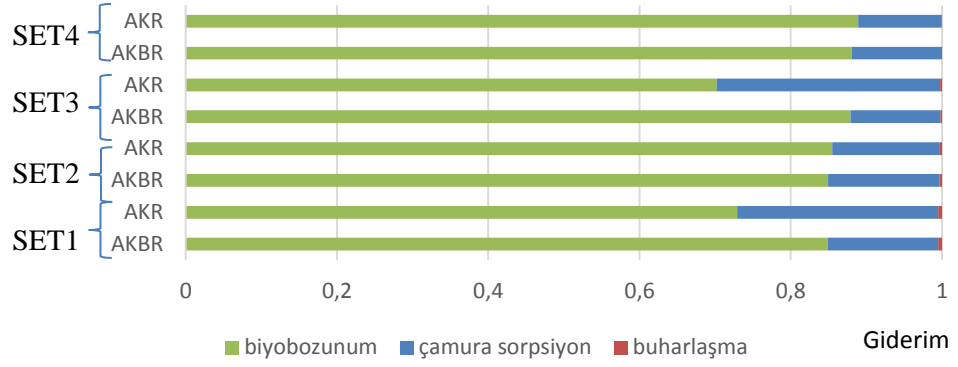
**Şekil 4.7:** Anaerobik-Aerobik döngü sürelerinin PCP giderim verimi üzerine etkisi

AKBR sisteminde, aerobik döngü sürelerinin daha fazla olduğu SET 1’de PCP’nin giderim verimi %51,1 iken anaerobik döngü süresinin en fazla olduğu SET 4’te bu değer %56,3 olarak gözlenmiştir. Benzer şekilde, AKR prosesi için de PCP giderim verimleri sırasıyla SET 1 için %35 iken, SET 4 için %43,1 olarak kaydedilmiştir. PCP’nin giderimi üzerine aerobik-anaerobik döngü sürelerinin değişiminin DEHP ile kıyaslandığında daha sınırlı etki gösterdiği tespit edilmiştir. Hibrit proses olan AKBR de AKR’ye göre yaklaşık olarak %15 daha iyi verim elde edilmiştir.

PCP giderim verimi için hem anaerobik hem de aerobik koşullarda işletilen reaktörlerde iyi sonuç alındığı raporlanmıştır [146,147]. Anaerobik-aerobik ardışık



biyofilm reaktörde PCP üretiminde kullanılan 2,4 diklorofenol (DCP) için anaerobik koşullarda tamamının 4-klorofenol (CP)'ye dönüştürüldüğü, buna karşın aerobik koşullarda CP'nin %70-98 aralığında arıtıldığı, CP'nin anaerobik ortamda gideriminin zor olduğunu belirtmişlerdir [147].



**Şekil 4.8 :** Giderim mekanizmalarının değişken Anaerobik-Aerobik döngü sürelerine katkısı (PCP)

Zayıf asit özelliği gösteren PCP'nin Henry sabiti atık suyun pH'ının yüksek oluşu nedeniyle oldukça düşüktür. Bununla birlikte, aerobik döngü süresinin arttırılması ile buharlaşmanın arttığı ancak diğer giderim mekanizmalarına göre yine de ihmal edilebilir seviyede olduğu tespit edilmiştir. PCP için ise biyobozunum ve çamura sorpsiyon temel giderim mekanizması olarak öne çıkmaktadır (Şekil 4.8).

#### 4.3 Hidrolik Bekleme Süresinin AKBR ve AKR Performansı Üzerine Etkisi

Anaerobik-aerobik döngü süresi değişiminin AKR ve AKBR proseslerinde, makro ve mikro kirletici giderimi üzerine etkisi incelenmiş ve 4 saat anaerobik ve 16 saat aerobik (SET 1) olduğu döngüde mikro ve makro kirleticilerin giderimlerinin maksimum seviyeye ulaştığı tespit edilmiştir. Bu döngü süresi sabit tutularak HRT'nin AKR ve AKBR sistemlerinde kirleticilerin giderimindeki rolünün araştırılması için sistemler 36, 48 ve 60 saat olmak üzere değişen HRT'lerde çalıştırılmıştır. Bu döngüler sırasıyla SET 5, SET 6, SET 7 olarak tanımlanmıştır.

Hidrolik bekleme süresinin etkisinin incelendiği dönem boyunca AKR ve AKBR proseslerinde çözünmüş oksijen değeri aerobik süreçler için 2-5 mg/L aralığında pH değeri ise 8,75-9,2 aralığında değişim göstermiştir.

AKBR prosesinde askıda biyokütle miktarı MLSS olarak 1784 - 2624 mg/L aralığında değişirken, bağlı biyokütle miktarı 984-1252 mg/L aralığında değişmiştir.

AKBR prosesinde toplam biyokütle miktarı yaklaşık olarak 2768-3876 mg/L aralığında salınım göstermiştir. Buna karşılık, biyokütlenin tamamının askıda büyüyen formda olduğu AKR prosesinde MLSS değişiminin 4576-3000 mg/L aralığında olduğu tespit edilmiştir. Her iki proses için de artan HRT ile birlikte MLSS değerlerinde düşüş olduğu görülmüştür. Bununla birlikte AKBR prosesinde MLVSS/MLSS oranı 0,74-0,84 arasında değişir iken, AKR prosesinde bu oran 0,73-0,89 olarak bulunmuştur. AKR ve AKBR proseslerinde MLVSS/MLSS oranlarının birbirine yakın çıktığı gözlemlenmiştir.

Renk giderim verimi AKBR prosesinde artan HRT ile birlikte renk giderimleri % 35,1 den %55,3 'e artış gösterirken, AKR de renk giderim verimi %10,1'den %50,9'a artış göstermiştir.

Askıda katı madde giderim verimlerinin her iki sistem için de birbirine oldukça yakın olduğu görülmüştür. Bu sistemler için maksimum giderimler, biyotaşyıcı ilaveli sistem için %96 iken biyotaşyıcı ilavesiz sistem için %94 olarak hesaplanmıştır.

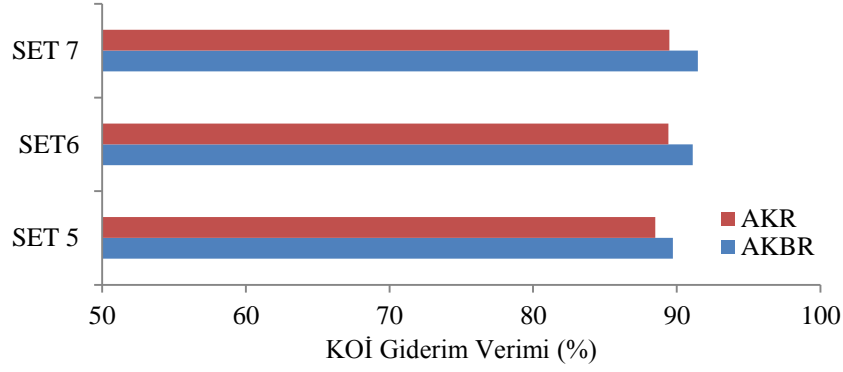
#### 4.3.1 Organik madde ve nütrient giderimi

HRT'nin değişimi ile organik madde ve nütrientlerin giderimi incelenmiştir. Bu çalışmaya göre artan HRT ile birlikte organik yükleme azalmış ve kirleticilerin giderimlerinde yükselme gözlemlenmiştir. AKR ve AKBR prosesinde SET 5'den SET 7'ye değişen hidrolik bekleme sürelerinde BOİ<sub>5</sub> gideriminin %94'den %97'e artış gösterdiği tespit edilmiştir. Bu durum 36 saatlik HRT'nin BOİ<sub>5</sub> olarak organik madde giderimi için yeterli olduğunu, HRT'de yapılan artışın verim üzerinde önemli bir etkisinin olmadığını göstermiştir. Benzer şekilde KOİ gideriminin de artan HRT ile birlikte artış gösterdiği ancak her iki proses içinde KOİ giderim verimlerinin birbirine oldukça yakın olduğu gözlemlenmiştir (Çizelge 4.3) ve (Şekil 4.9).

**Çizelge 4.3:** HRT değişimlerinin çıkış KOİ konsantrasyonu üzerine etkisi

SET	Giriş KOİ	AKR				AKBR			
		Çıkış KOİ							
		Min.	Maks.	Ort.	Std.	Min.	Maks.	Ort.	Std.
5	925	100,8	110,8	106,4	3,4	92,4	98,4	95,0	1,92
6	968	97,1	108,2	102,6	3,4	78,4	91,7	86,1	4,43
7	968	97,1	105,3	101,9	2,9	75,2	87,3	82,7	4,15

- Tüm birimler mg/L'dir.



**Şekil 4.9:** HRT değişimlerinin KOİ giderim verimi üzerine etkisi

En yüksek KOİ giderim verimi SET 7 de elde edilmiştir. AKBR ve AKR prosesleri için maksimum KOİ giderim verimleri sırasıyla %91,46 ve %89,48 olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.9).

HRT 36 saat (SET 5) den 60 saat (SET 7) e arttırıldığında AKBR için KOİ giderim verimi %90 dan %91,5'e artış göstermiştir. Değişimin AKBR prosesinin yüksek verimde çalışmasından dolayı sınırlı olduğu düşünülmektedir. Anaerobik-aerobik ardışık iki kademeli AKR proseslerinin 2400 mg/L KOİ içeren (tez çalışmasında temin edilen atıksuyun yaklaşık 2 katı) gerçek tekstil atıksuyun arttırıldığı başka bir çalışmada anaerobik döngüdeki AKR'nin, HRT'si 36 saatten 48 saate çıkarıldığında KOİ gideriminde %75'ten %85'e yaklaşık %10 KOİ giderim veriminde artış tespit edilmiştir [148]. Özel mantar kültürü ilave edilmiş AKR sisteminde HRT 3 günden 5 güne arttırıldığında KOİ giderim veriminde de sadece %10'luk artış olduğu raporlanmıştır [149].

Değişen HRTlere karşın çıkış suyunda TOK konsantrasyonları Çizelge 4.4'de verildiği gibi bulunmuştur.

**Çizelge 4.4:** HRT değişimlerinin çıkış TOK konsantrasyonu üzerine etkisi

SET	Giriş TOK	AKR				AKBR			
		Çıkış TOK							
		Min.	Maks.	Ort.	Std.	Min.	Maks.	Ort.	Std.
5	382,3	72,9	75,9	74,2	1,1	61,4	65,3	63,1	1,4
6	410,2	72,8	75,1	74,1	0,9	46,5	50,2	48,2	1,3
7	410,2	70,3	75,7	72,3	2,2	42,6	47,3	45,1	1,4

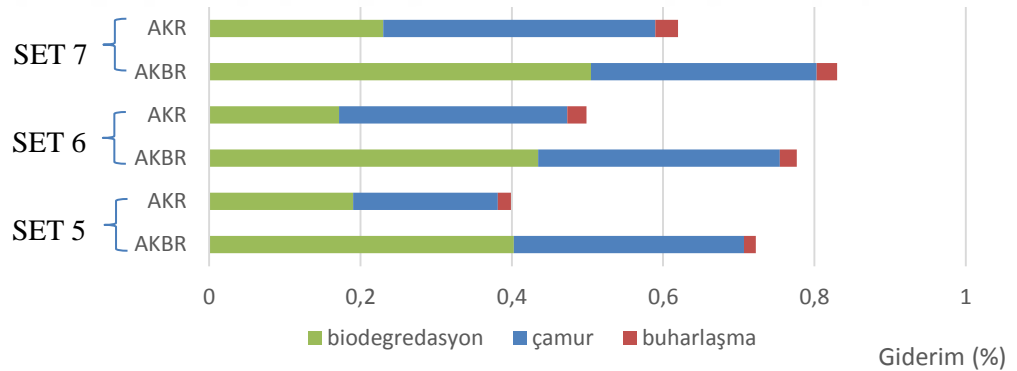
HRT'nin artması ile çıkış suyundaki TOK konsantrasyonunda azalma gözlemiştir. AKBR prosesinde HRT'nin artışı ile SET 5'te %83,5 olan TOK giderim verimi, %89'a, AKR prosesinde ise %80,6'dan %82,4'e artış göstermiştir (Çizelge 4.4).

Biyotaşıyıcı malzeme ilaveli AKBR’de, AKR’ye göre daha iyi TOK giderim verimi elde edilmiştir.

Çıkış suyunda TN ve TP miktarları analiz edilerek AKR ve AKBR sistemlerinin nütrient giderimleri incelenmiştir. SET 5 ve SET 7 için giriş TN ve TP konsantrasyonları sırasıyla 38,6 ve 6,21 mg/L olduğu durumda AKR’de çıkış konsantrasyonları sırasıyla 7,85 ve 2,53 mg/L iken; AKBR’de bu değerlerin sırasıyla 7,05 ve 3,21 olduğu görülmüştür. SET 7 de ise çıkış TN ve TP konsantrasyonları AKR için sırasıyla 6,94 ve 2,47 mg/L iken, AKBR’de ortalama çıkış konsantrasyonları sırasıyla 6,2 ve 2,18 mg/L olarak bulunmuştur. TN giderim verimleri TP giderim verimleri ile karşılaştırıldığında daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. TN ve TP gideriminin artan HRT ile birlikte arttığı bununla birlikte AKR ve AKBR proseslerinin nütrient giderimleri açısından benzerlik göstermektedir.

#### 4.3.2 DEHP giderme verimin üzerine etkisi

HRT sürelerindeki değişimin DEHP giderim verimi üzerine etkisi, çıkış suyu, biyokütle ve çamur örneklerinde yapılan analizler sonucu giderim mekanizmasını da içerecek şekilde verilen grafikten görülmektedir (Şekil 4.10).



Şekil 4.10 : HRT değişimlerinin DEHP giderim verimi üzerine etkisi

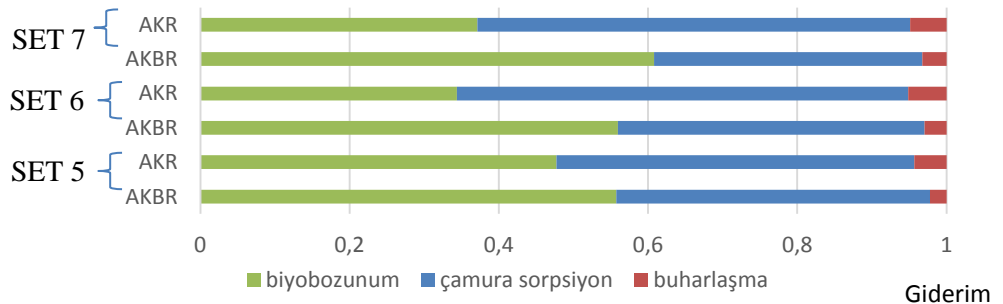
HRT’nin 60 saat olduğu durumda iki reaktör için de maksimum giderimin gerçekleştiği görülmüştür. HRT 60 saat olduğu durumda AKBR için toplam DEHP giderimi %83 ile maksimum değere ulaşırken; 48 saatte %77,7; 36 saatte ise %72,2 olarak bulunmuştur (

Şekil 4.10). Benzer şekilde Huang ve diğ. (2008), HRT 8 saat ve SRT 15 gün olarak çalıştırdıkları aktif çamur sisteminde, DEHP %60-74 oranında giderilirken, %20-38’inin sistemde biriktiği ve %1-2’ sinin ise atık çamurda kaldığı ve çıkış suyunda %2-5

oranında DEHP'e rastlandığını belirtmişlerdir [49]. Tez kapsamında ise DEHP in maksimum gideriminde %83 olduğu ve bu giderimin biyobozunum (%40) ve sorpsiyon olduğu (%39) bulunmuştur. Diğer çalışma ile karşılaştırıldığında bu fark HRT'nin daha yüksek olması ile açıklanabilir.

Boonnorat ve diğ. (2019)'e göre artan HRT birçok öncelikli kirleticinin giderimini arttırırken belli bir seviyeden sonra arıtma tesisi işletme maliyetlerinin artmasına neden olacağından HRT seçiminde dikkatli olunması gerektiğini ortaya koymuştur. Hidrolik bekleme süresinin 18 saatten 24 saate çıkarılmasının verim üzerinde önemli bir etkisi olmadığını tespit ettiklerinden dolayı işletme maliyetini düşürmek üzere daha az verim olsa bile (maliyet ile kıyaslandığında ihmal edilebilir) 18 saat HRT'yi optimum değer olarak seçmiştir [47]. Bu çalışma kapsamında HRT süresinin 48 saatten 60 saate arttırılması DEHP giderim verimini AKBR prosesinde %77'den %83'e arttırmıştır. Batık membran biyoreaktörlerle DEHP giderimin incelendiği bir diğer çalışmada HRT 8 günden 6 güne düşürüldüğünde giderim verimi ortalama %85,3 den %68,85'e azalmıştır [150].

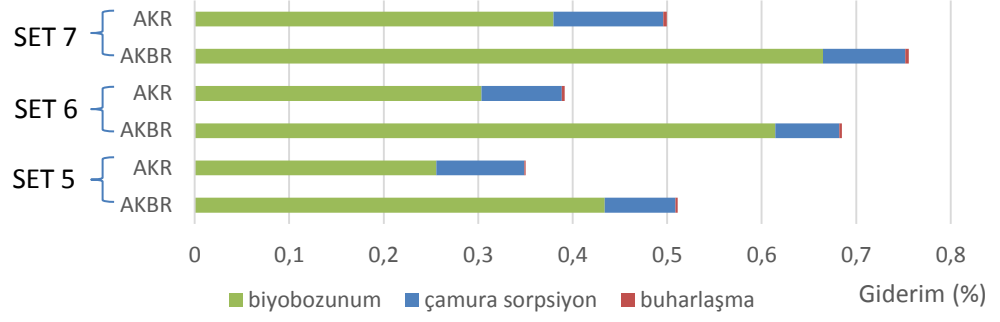
Toplam giderimde mekanizmaların etkisi incelenecek olursa AKR sisteminde sorpsiyon mekanizmasının giderime katkısının biyolojik bozunmadan yüksek veya eşit olduğu görülmektedir. Buharlaşma ile DEHP giderimin ise artan HRT ile birlikte önemli derecede değişmediği tespit edilmiştir (Şekil 4.11).



**Şekil 4.11 :** Giderim mekanizmalarının değişken HRT lerde katkısı (DEHP)

#### 4.3.3 PCP giderme verimin üzerine etkisi

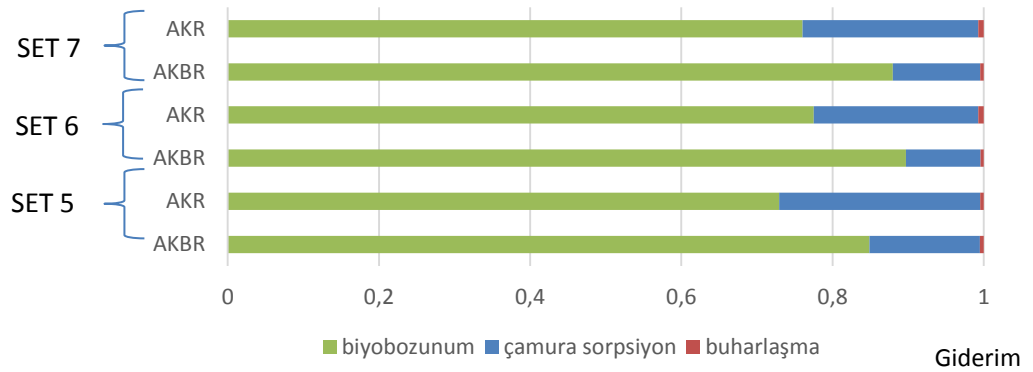
HRT'nin PCP giderme verimine etkisinin incelenmesi için SET 1 döngüsünde SRT ve anaerobik-aerobik süre sabit tutulmuş ve sırasıyla SET 5, SET 6, SET 7 olacak şekilde değişken HRTlerde çalışılmıştır. Çıkış suyu, biyokütle ve çamur örneklerinde yapılan analizler sonucu HRT sürelerindeki değişimin PCP giderim verimi üzerine etkisi, giderim mekanizmasını da içerecek şekilde bulunmuştur (Şekil 4.12).



**Şekil 4.12 :** HRT değişimlerinin PCP giderim verimi üzerine etkisi

HRT değişimlerinin AKR ve AKBR proseslerinde göre daha yüksek PCP gideriminin olduğu görülmüştür. SET 5’de AKR ve AKBR prosesleri için PCP giderimleri sırasıyla %35 ve %51,1 olarak bulunmuş iken HRT’nin 60 saate çıktığı SET 7 de PCP giderimleri %50 ve %75,6 değerlerine yükselmiştir. Benzer şekilde kağıt endüstrisi atıksuyu ile işletilen GAC –AKBR sisteminde artan HRT ile birlikte PCP gideriminde artış görülmüş ve 72 saat HRT de sistemdeki PCP’nin tamamının giderildiği raporlanmıştır [151]. Tez kapsamında maksimum HRT 60 saat olarak belirlenmiş iken bu değer artırılması ile PCP giderim verimi örnek çalışmaya göre ilave bir adsorban kullanılmayışı nedeniyle AKR ve AKBR sistemlerinde PCP’nin 72 saatte tamamının giderilemeyeceği düşünülmektedir.

Değişen HRTlerin PCP giderim verimine katkısında giderim mekanizmalarının rolü incelendiğinde, biyobozunum ve çamura sorpsiyonun etkin giderim mekanizmaları olduğu görülmüştür (Şekil 4.13).



**Şekil 4.13 :** Giderim mekanizmalarının değişen HRT lerde katkısı (PCP)

Artan hidrolik bekleme süresiyle her iki reaktörde de PCP giderim verimini ciddi oranda arttığı tespit edilmiştir. Bununla birlikte, AKBR’de SET 7’de %75,6 olan PCP giderimi, AKR için %51,1’dir (Şekil 4.13). Tüm HRTlerde AKR ve AKBR

sistemlerinde PCP gideriminde baskın mekanizma biyobozunum olduğu görülmektedir. SET 5 için AKBR prosesinde, biyobozunum mekanizması ile PCP giderimi %43,39 iken, sorpsiyonla giderimde bu oran %7,5 olarak bulunmuştur. Benzer şekilde MBBR sistemiyle yapılan bir çalışmada 24 saatlik HRT de PCP gideriminde biyobozunumla giderim %50 iken, çamura sorpsiyonla giderim %20 olarak belirtilmiştir [59]. Bu iki sistem karşılaştırıldığında biyobozunumla giderimlerin AKBR ve MBBR da birbirine yakın olduğu ancak MBBR da sorpsiyon mekanizmasının AKBR'ye göre PCP giderim verimine etkisinin yüksek olduğu düşünülmektedir.

AKR proseslerinde, AKBR proseslerine göre çamura sorpsiyonun toplam giderimdeki rolünün daha yüksek olduğu görülmüştür. Çamura sorpsiyonla giderimin toplam PCP giderimindeki rolü AKR prosesinde SET 5 de %26,6 olarak bulunmuş iken AKBR prosesinde, aynı SET için bu değer %14,6 olduğu görülmüştür.

Anaerobik-aerobik döngü sürelerinin değişiminin PCP giderim verimine etkisi çalışmalarına benzer olarak buharlaşma mekanizması ile giderimin diğer PCP giderim mekanizmaları ile karşılaştırıldığında ihmal edilebilir boyutta olduğu görülmüştür.

#### **4.4 Çamur Yaşının AKBR ve AKR Sistemi Üzerinde Etkisi**

Anaerobik-aerobik döngü süreleri ve HRT değişiminin etkisinin AKBR ve AKR prosesleri üzerine etkisi belirlendikten sonra, en iyi verim elde edilen 4 sa anaerobik-16 sa aerobik döngü ile 48 saat HRT süresi sabit olmak üzere çamur yaşının etkisi araştırılmıştır. AKR ve AKBR sistemleri çamur yaşının 10, 15 ve 20 gün olduğu şartlarda çalıştırılmış ve bu döngüler sırasıyla SET 8, SET 9 ve SET 10 olarak adlandırılmıştır.

SRT döngü sürelerinin etkisinin incelendiği periyot boyunca AKBR ve AKR proseslerinde çözünmüş oksijen değerinin aerobik süreçlerde 2 mg/L'nin üzerinde (2,05-4,74 mg/L) olması sağlanmıştır. pH değerleri ise 8,78 - 9,44 aralığında değişmiştir.

AKBR prosesinde askıda biyokütle miktarı SRT 10 gün olduğu sistemde ortalama MLSS 1000 mg/L iken, SRT 15 güne çıkarıldığında bu değer ortalama 2541 mg/L ye yükseldiği ve SRT 20 gün olarak sistem çalışıldığında MLSS değerinin 2756

mg/L değerine ulaştığı gözlemlenmiştir. Biyotaşırııcı üzerinde yapılan MLSS değerinin ortalaması ise, sistemin çamur yaşının 15 günden 20 güne çıkarıldığında 1148 mg/L değerinden 1281 mg/L değiştığı ve artan SRT ile birlikte bir miktar arttığı gözlemlenmiştir. AKR prosesi için ise SRT 10 günden 20 güne çıkarıldığında MLSS değerlerinde benzer trend gözlemlenmiştir. Artan çamur yaşı ile birlikte sistemde biyokütle miktarı artacağından MLSS değerinin artmaktadır [152].

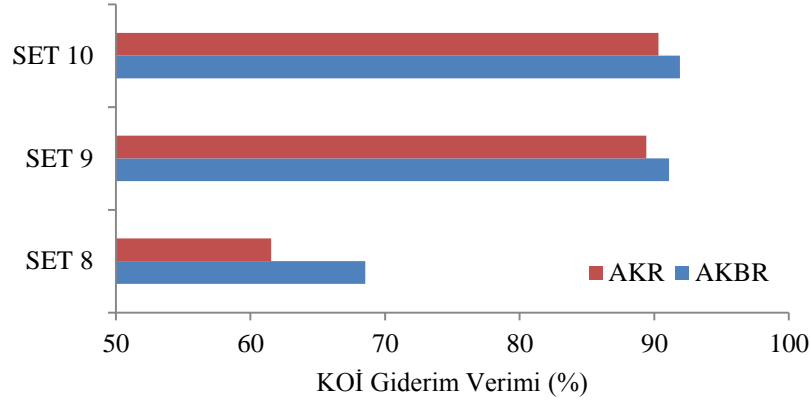
MLVSS/MLSS AKR için 0,69-0,73 aralığında iken AKBR sisteminde 0,64-0,78 aralığında olduğu gözlemlenmiştir. Bununla birlikte, AKR ve AKBR proseslerinde SRT değerinin artması ile birlikte MLVSS/MLSS oranında azalma olduğu görülmüştür.

#### **4.4.1 Organik madde ve nütrient giderimi**

Organik madde ve nütrient gideriminde çamur yaşının etkisinin incelenmesi için AKR ve AKBR sistemleri çamur yaşı 10, 15, 20 gün olacak şekilde çalıştırılmıştır. Artan çamur yaşı sistemde biyokütle ve ototrof bakteri miktarını arttıracığından nütrient ve organik maddelerin çıkış suyunda daha düşük konsantrasyon değerlerinde gözlenmiştir.

AKR ve AKBR sistemlerinde organik madde gideriminin bir ölçüsü olan BO<sub>5</sub> değerlerinin SRT ile değişimi incelendiğinde AKBR sisteminde BO<sub>5</sub> gideriminin AKR ye oranla daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Çamur yaşının 10 gün olduğu döngüde AKR ve AKBR için BO<sub>5</sub> giderimleri sırayla %56,7 ve %69,4 olarak bulunmuş iken çamur yaşı 20 güne ulaştığında bu değerlerin %97 ve %98,4 olduğu görülmüştür. Benzer şekilde KOİ giderimi de SRT'nin artması ile ciddi oranda bir artış göstermiştir. SET 8 için AKR ve AKBR proseslerinde KOİ giderimleri sırasıyla % 61,5 ve % 68,5 olarak bulunmuş iken, SET 10 da sırasıyla %90,3 ve %92 olarak hesaplanmıştır ( Şekil 4.14 ve Çizelge 4.5).





**Şekil 4.14:** SRT değişimlerinin KOİ giderim verimi üzerine etkisi

**Çizelge 4.5:** SRT değişimlerinin çıkış KOİ konsantrasyonu üzerine etkisi

SET	Giriş KOİ	AKR				AKBR			
		Çıkış KOİ							
		Min.	Maks.	Ort.	Std.	Min.	Maks.	Ort.	Std.
8	858,2	330	490	419,3	53,7	270	430	359,3	47,8
9	968,0	97,1	108,2	102,6	3,4	78,4	91,7	86,1	4,4
10	925,6	83,9	96,2	89,2	4,4	70,2	80,4	74,9	3,7

SRT sürelerinde değişim çıkış TOK konsantrasyonlarında değişime neden olduğu görülmüştür (Çizelge 4.6). Her iki proseste de artan çamur yaşına bağlı olarak çıkış TOK konsantrasyonunda ciddi azalma kaydedilmiştir. Çamur yaşının 10 günden 20 güne çıktığı AKBR sisteminde ortalama çıkış TOK konsantrasyonunun %59,3 den %88,4'e çıktığı görülmüştür. Artan çamur yaşı ile sistemde mikroorganizma konsantrasyonunun artmasına bağlı olarak TOK'un substrat olarak kullanılması giderimdeki artışı açıklamaktadır.

**Çizelge 4.6:** SRT değişimlerinin çıkış TOK konsantrasyonu üzerine etkisi

SET	Giriş TOK	AKR				AKBR			
		Çıkış TOK							
		Min.	Maks.	Ort.	Std.	Min.	Maks.	Ort.	Std.
8	377,5	151,2	165,2	158,3	4,64	138,4	153,8	148,37	5,12
9	382,3	72,9	75,9	74,15	1,1	61,4	65,3	63,12	1,37
10	362,7			*		39,4	45,2	41,93	1,78

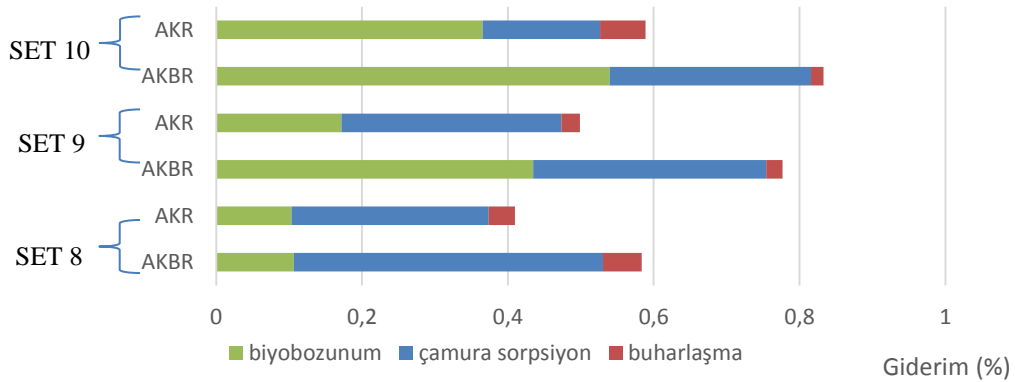
- Birimler mg/L cinsindedir. , \* ölçüm alınmamıştır.

Çamur yaşındaki değişimin TN ve TN giderimi üzerinde etkisi incelendiğinde SRT'nin 20 gün olarak çalıştırıldığı sistemde AKR ve AKBR için TN ve TP giriş konsantrasyonları sırasıyla 57 ve 5,62 mg/L bulunmuş iken çıkış TN ve TP konsantrasyonları AKR için 18 ve 2,7 mg/L olduğu ölçülmüş iken, AKBR için bu değerler 9,45 ve 1,9 mg/L olarak ölçülmüştür. Çamur yaşı 10 gün olarak işletilen

sistemlerde ise AKR ve AKBR için giriş TN ve TP konsantrasyonları sırasıyla, 48,9 ve 5,17 mg/L iken çıkış AKBR için konsantrasyonu 16,42 ve 2,78 mg/L olarak bulunmuştur. Çamur yaşının düşüşü ile TN ve TP giderimleri AKBR prosesi için %17 ile 20 oranında azaldığı bulunmuştur.

#### 4.4.2 Çamur yaşının DEHP giderme verimi üzerine etkisi

16 saat havalandırma süresi, 48 saat hidrolik bekleme süresi için 10, 15 ve 20 gün çamur yaşıyla çalışıldığında AKBR sisteminde toplam giderimler AKR ye oranla daha yüksek çıkmıştır (Şekil 4.15).



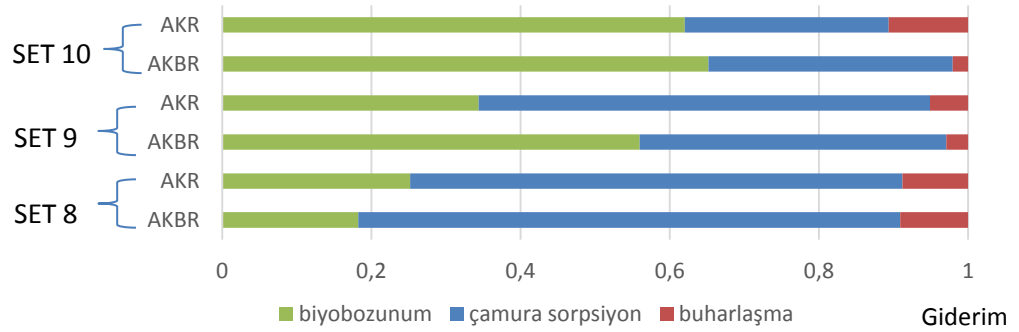
Şekil 4.15 : SRT değişimlerinin DEHP giderim verimi üzerine etkisi

AKBR ve AKR sistemlerinde en yüksek giderim çamur yaşının 20 gün olduğu sette iken bu değerler sırasıyla %83,3 ve %58,8 olarak bulunmuştur (Şekil 4.15). Marttinen, (2004)'e göre, çamur yaşının artması sistemde F/M oranının azalmasına neden olmakta bu durum mikroorganizmaların genel besin maddesi yerine sistemde daha zor ayrışabilir kirleticilere yönelir. Bu durumda DEHP gibi mikrokirleticiler sistemde besin olarak kullanıldığından giderimlerinde artış gözlemlenir. SRT'nin 15 günden yüksek olması sistemde toksik maddelerin giderimini artırır [51]. Tez kapsamında yapılan deneylere göre de en yüksek giderimlerin en yüksek SRT olan 20 günde olduğu bulunmuştur. Cirja ve diğ. (2007), birçok mikrokirletici için 10-30 gün aralığında çamur yaşı ile çalışıldığında yeterli giderimlerin elde edilebileceğini belirtmişlerdir [110]. Fitalatların gideriminin incelendiği başka bir çalışmaya göre de çamur yaşının 10 günden 25 güne çıkarılması, atıksudaki fitalat (di-n-bütil fitalat ) giderimini %92'den 96'ya arttırmıştır [153].

Literatürde, çamur yaşının 12-17 gün aralığında olduğu aktif çamur sisteminde DEHP biyobozunum mekanizmasıyla %14 oranında giderilirken, çamura sorpsiyonla

bu değer %68 ulaşmıştır [154]. Benzer şekilde çamur yaşının 10 gün olduğu AKR ve AKBR sistemlerinde çamura sorpsiyonla giderilen DEHP miktarı biyobozunumla giderilenin yaklaşık dört katıdır. Diğer taraftan çamur yaşın 20 gün olarak işletilen bir aktif çamur sisteminde DEHP'in %70 oranında biyobozunumla giderimi belirtilmiş iken çamura sopsiyonda bu oran % 28 olarak raporlanmıştır [132]. Tez kapsamında AKR ve AKBR sistemlerinde aynı çamur yaşında biyobozunum mekanizması ile giderimin çamura sorpsiyonla gideriminin yaklaşık üç katına çıktığı görülmüştür. Farklı olarak başka bir çalışmada, çamur yaşının, 12-27 gün aralığında değiştiği bir AKR sisteminde, DEHP'in biyobozunumla %49'u giderilirken, %36'sının da çamur faza adsorbe olduğu belirtilmiştir [151].

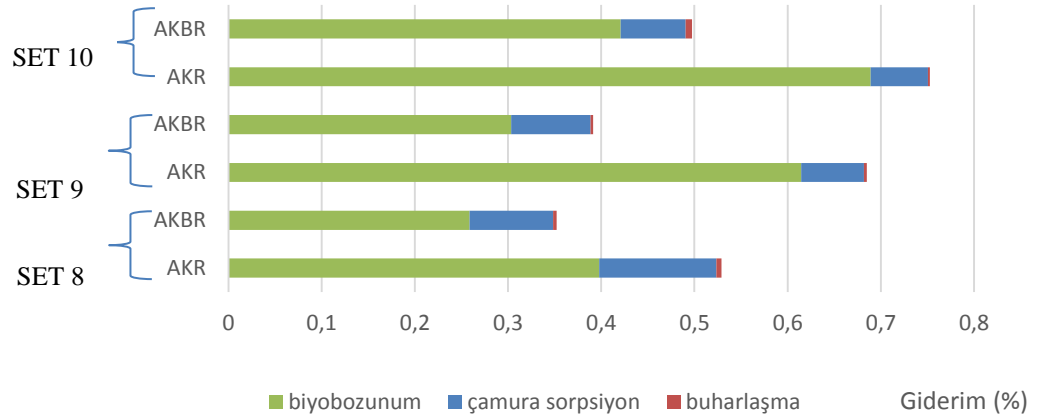
Azalan çamur yaşıyla beraber sistemde mikroorganizma konsantrasyonu azalacağından biyolojik bozunumlarıyla giderim miktarının düştüğü ve bu durumda sorpsiyonla giderimin artarak etkin giderim mekanizması haline geldiği görülmektedir (Şekil 4.16).



**Şekil 4.16 :** Giderim mekanizmalarının değişken SRT lerde katkısı (DEHP)

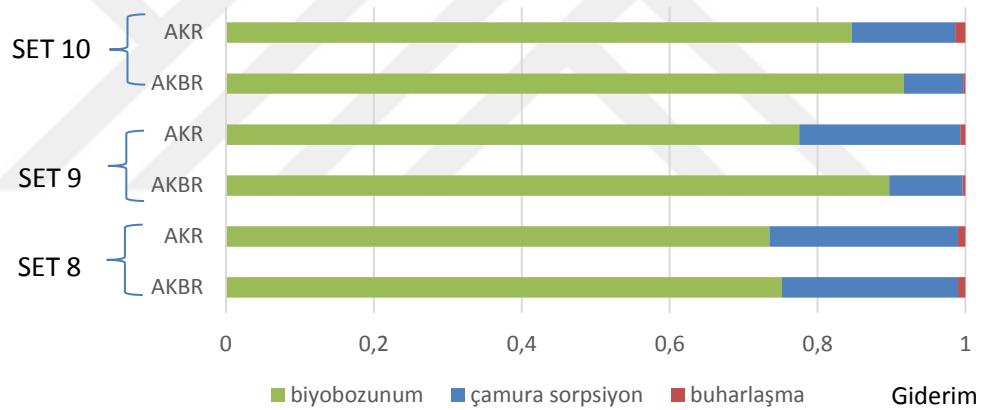
#### 4.4.3 Çamur yaşının PCP giderime etkisi

Çamur yaşının PCP giderimine etkisinin incelenmesi için 10, 15 ve 20 gün çamur yaşı ile sistemler çalıştırılmıştır. Bu esnada havalandırma süresi ve hidrolik bekletme süresi sabit tutulmuştur. Çamur yaşının 10 günden 20 güne çıkarılması ile AKR prosesi için PCP giderim verimleri sırasıyla %35,2'den %49,7'ye artış göstermiş iken, AKBR için %53'den %75,3'e artış olduğu ve biyotaşırıyıcı malzemenin PCP gideriminde olumlu katkı sağladığı gözlemlenmiştir (Şekil 4.17).



**Şekil 4.17 :** SRT değişimlerinin PCP giderim verimi üzerine etkisi

Maksimum giderim her iki sistem için de çamur yaşının 20 gün olduğunda gerçekleştiği görülmüştür (Şekil 4.17). Çamur yaşının artmasıyla birlikte sistemde yavaş büyüyen mikroorganizma miktarındaki artışın da biyobozunum mekanizmasındaki artışa sebebiyet verebileceği düşünülmektedir.



**Şekil 4.18 :** Giderim mekanizmalarının değişken SRT lerde katkısı (PCP)

Artan çamur yaşı ile birlikte sistemde daha fazla mikroorganizma olacağından biyobozunumla giderim baskın hal almıştır. Çamur yaşının 10 gün olduğu AKBR sisteminde çamura sorpsiyon en yüksek değere ulaşırken bu değer artan çamur yaşı ile birlikte azalış göstermiştir (Şekil 4.18). Benzer şekilde Jacobsen ve diğ. (1993) yaptıkları çalışmada 3 günden düşük SRTlerde toplam PCP gideriminin %50'ye yakının sorpsiyon mekanizması ile giderildiğini, ancak 14 günden daha yüksek SRT lerde çalışıldığından bu oranının %5-10 seviyesine indiğini belirtmişlerdir Bu durumun nedeni düşük SRTlerde özellikle yavaş büyüyen ve sopsiyona eğilimli mikroorganizmaların gelişmemiş olarak düşünülmektedir [155].

Her deney koşulu için biyotaşıyıcı madde ilavesinin PCP giderimini arttırdığı gözlemlenmiştir. Benzer şekilde, tarımda pestisit olarak kullanılan fenolik bir mikrokirletici olan p-nitrophenolun (PNP), sentetik atıksuda AKR ve AKBR sistemlerinde giderimlerinin incelendiği bir çalışmada biyotaşıyıcı ilaveli sistemde PNP giderim performansının daha yüksek olduğu bulunmuştur [156].

Tez kapsamında seçilen DEHP ve PCP için temel giderim mekanizmaları, biyobozunum, çamura sorpsiyon ve buharlaşma olarak bulunmuştur. İzole bir sistemde çalışılmadığından dolayı abiyotik bozunum ihmal edilmiştir. Yapılan çalışmada PCP'nin buharlaşma mekanizması ile gideriminin Henry sabitinin ( $2,45 \times 10^{-5}$  L.atm/mol) düşük olması dolayısıyla % 1'den düşük olduğu bulunmuştur. DEHP için Henry sabitinin ( $2,70 \times 10^{-4}$  L.atm/mol) PCP'den büyük olması nedeniyle buharlaşma ile giderim DEHP'de daha yüksek bulunmuş ancak diğer giderim mekanizmaları ile karşılaştırıldığında ihmal edilebilir boyutta olduğu görülmüştür.

Bir diğer giderim mekanizması olan çamura sopsiyon  $K_{ow}$  değerinin bir fonksiyonudur.  $\log_{k_{ow}}$  değerinin 2,5'dan küçük olması sorpsiyonun düşük olmasını gösterirken, 4'ten büyük olma durumu yüksek sorpsiyonun göstergesidir [21]. DEHP ve PCP için  $\log_{k_{ow}}$  değerleri sırasıyla 7,6 ve 5,01 dir [53,54]. Bu durumda DEHP'in çamurda tutunmasının daha yüksek olması beklenir. Tez kapsamında PCP'in çamura tutunma ile giderimi AKBR ve AKR için maksimum değerleri % 11,6 ve 12,6 iken bu değer DEHP'de % 42,4 ve % 36 olarak bulunmuştur. Anaerobik-aerobik döngü sürelerindeki değişimin PCP giderim verimi üzerine SETler arasında önemli bir farklılık gözlenmemiştir. Buna karşın DEHP gideriminde aerobik süresinin artırılmasının olumlu etki gösterdiği tespit edilmiştir. SRT ve HRT değişimlerinin izlenmesi aşamalarında, DEHP'in giderim veriminin en yüksek olduğu anaerobik-aerobik döngü süresi (4 sa anaerobik-16 sa aerobik) seçilip AKR ve AKBR proseslerinin çalıştırılmasına karar verilmiştir.

Tüm deney sistemi karşılaştırıldığında maksimum giderimin AKBR ve AKR sistemleri için 16 sa Aerobik fazda, HRT: 48 saat ve SRT: 20 gün ve 15 gün olduğu bulunmuştur. AKBR ile AKR sistemi karşılaştırıldığında her işletme koşulu için biyotaşıyıcı ilavesinin DEHP ve PCP giderimini arttırdığı görülmüştür.

Tüm setler karşılaştırıldığında DEHP giriş konsantrasyonu 120,66-133,49 µg/L olarak değişirken PCP konsantrasyonu 11,81-13,1 µg/L aralığında değiştiği gözlemlenmiştir.

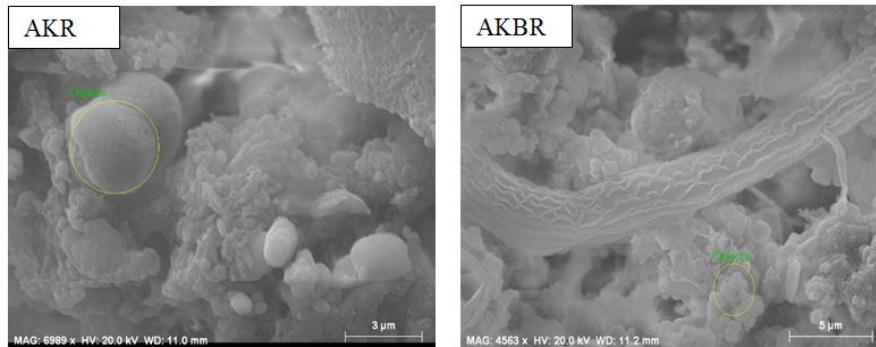
Makrokirleticilerin giderimi incelendiğinde aerobik döngü süresinin artması ile her iki sistem için de makrokirletici giderimlerde artış gözlemlenmiş iken AKBR prosesinde daha yüksek giderim verimleri elde edilmiştir. HRT sürelerindeki değişim KOİ,TOK ve TN giderimlerinde ciddi bir fark oluşturmamıştır. Çamur yaşının artması ile özellikle SRT'nin 10 günden 15 güne çıkması tüm makrokirleticilerin gideriminde ciddi artışa sebep verdiği görülmüştür.

#### 4.5 Biyokütle Karakterizasyonu

AKR ve AKBR'den alınan örneklerdeki biyokütlenin karakterizasyonu için SEM, EDX ve FTIR ölçümleri alınmıştır.

##### 4.5.1 SEM-EDX

AKR ve AKBR sistemleri için çamur örneklerinde SEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Biyotaşırıyıcı ilaveli sistemde daha heterojen bir yapı görülmüş ve mikroorganizma çeşidi AKR sistemine göre fazla olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 4.19).



Şekil 4.19: AKR ve AKBR sistemlerinin SEM görüntüleri

AKR sisteminde coccus tip mikroorganizmalar baskın iken, Aygun ve diğ. (2014) yapmış oldukları çalışmaya benzer olarak AKBR sisteminde coccus ve çubuk şekilli bakterilere rastlanmıştır [157].

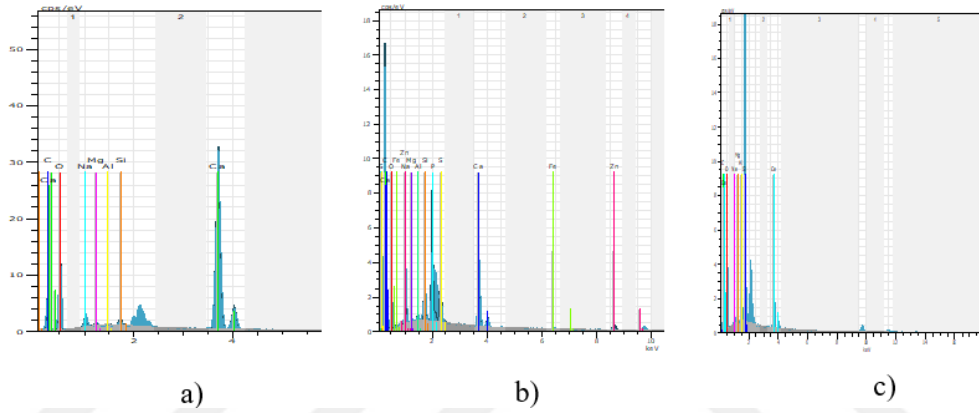
Biyotaşırıyıcı üzerinde yapılan SEM analizi sonucu biyotaşırıyıcı yüzeyinde biyofilm oluştuğu gözlemlenmiş ve stafilococcus tip bakterilere rastlanmıştır (Şekil 4.20).



Şekil 4.20: Biyotaşyıcı üzerinde SEM görüntüsü

AKR ve AKBR sistemlerinden alınan örnekler EDX ile analiz edildiğinde

Şekil 4.21'deki grafikler elde edilmiştir.



Şekil 4.21 : EDX analiz sonuçları (a:AKR, b:AKBR, c:KMT)

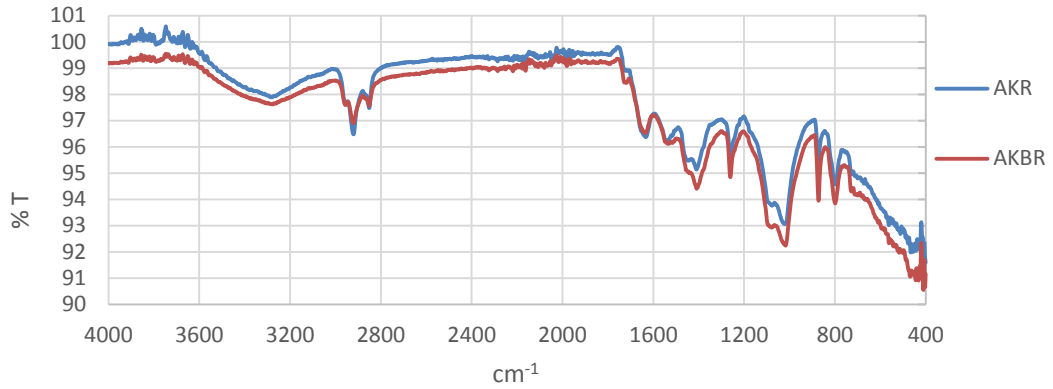
AKR, AKBR ve KMT üzerinde gerçekleştirilen EDX analizlerine göre karbon ve oksijenin diğer elementlere göre daha yüksek oranda bulunmuştur. Bu durum mikroorganizmanın karakteristik yapısı kaynaklı olabilir. AKBR'de oksijen %40,43 iken, karbon %43,36'dır. Ayrıca kalsiyum, fosfor, sodyum, çinko ve %1'den az oranda alüminyum, magnezyum ve demir elementi bulunmuştur. %1 olarak görülen silikon varlığı tekstil atıksuyunun yapısından kaynaklı olduğu düşünülmektedir [157]. AKR sisteminde ise %52 oranında oksijen var iken, %27 oranında kalsiyum, %10 oranında karbon var iken, magnezyum ve silikon değerleri %1'in altında iken AKBR sisteminin aksine alüminyum bulunmamıştır. KMT için ise, oksijen %65,7; karbon %22,32; silikon %7,16; kalsiyum %4,28 bulunmuş iken sodyum, alüminyum ve magnezyum %1'den daha az oranda bulunmuştur.

#### 4.5.2 FTIR analizi

AKBR ve AKR sistemlerinden alınan çamur örnekleri FTIR ile incelendiğinde her iki örnek için de piklerin varlığı gözlemlenmiştir. AKR ve AKBR sistemlerinden

alınan çamur örnekleri FTIR cihazı ile analiz edildiğinde iki sistemin oldukça benzer yapıda olduğu görülmüştür (Şekil 4.22).

IR bantları incelendiğinde, ilk pik olan  $3300\text{ cm}^{-1}$  de gözlemlenen bandın OH hidroksil fonksiyonel grubun varlığını, diğer bir pik olan  $2900\text{-}2800$  aralığı ise C-H germe titreşimlerinin bir göstergesidir.  $1637\text{ cm}^{-1}$  de gözlemlenen pik C=O germe titreşimlerini ifade ederken,  $900\text{ cm}^{-1}$  in altındaki saptanan pikler ise doymamış bağları gösterdiği bilinmektedir. Dong ve diğ. (2015)'in biyotaşıyıcı ilavesiyle atıksu gideriminin inceledikleri çalışmada benzer piklere rastlanmıştır [159].



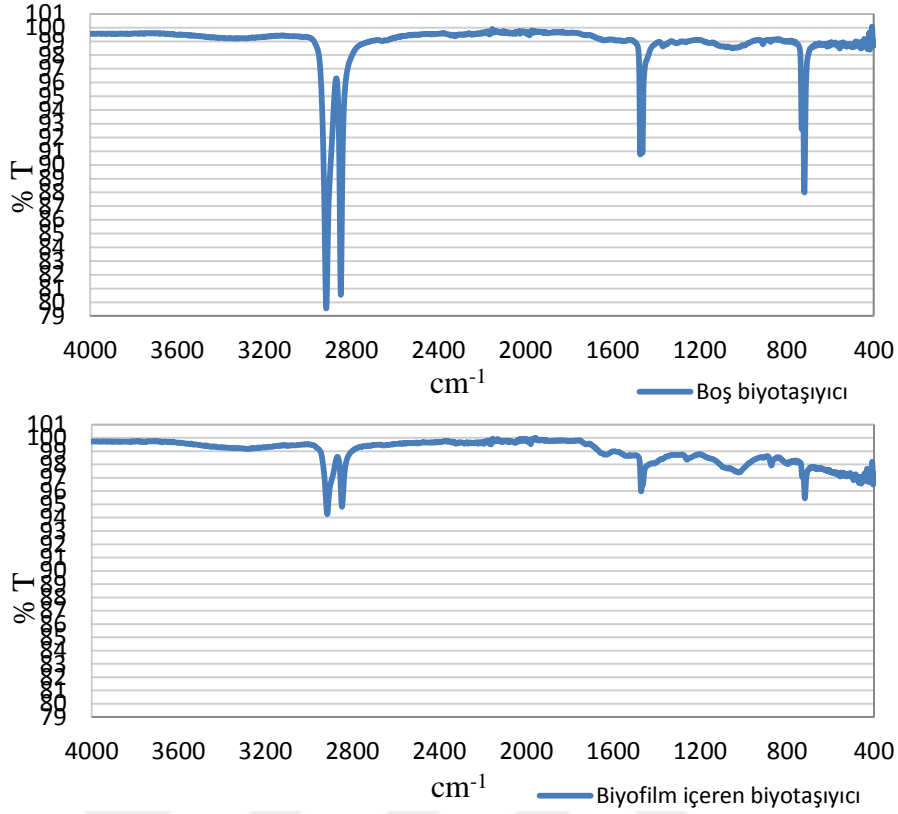
**Şekil 4.22:** AKR ve AKBR sistemleri için FTIR analiz sonuçları

FTIR analizlerine göre  $2850\text{ cm}^{-1}$  civarında tespit edilen pik lipid varlığını göstermektedir. Bununla birlikte, bu gözlemlenen piklerin diğer piklere kıyasla oldukça düşük seviyede olması EPS'nin temel bileşenin lipidlerden oluşmadığını ortaya koymaktadır. MBBR prosesi kullanılarak yürütülen biyolojik arıtılabilirlik çalışmalarında biyofilm karakterizasyonun yapılması amacıyla alınan FTIR görsellerinde benzer pikler gözlenmiştir [160].

AKBR sisteminde  $1051\text{ cm}^{-1}$  de gözlemlenen pik Kumar ve Prasad (2011)'e göre DNA ve RNA'nın C-O-C gerilmesini ifade etmektedir [161].

Biyotaşıyıcı örneğinde analizler, temiz ve kullanılmış biyotaşıyıcı üzerinde gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.23). Temiz biyotaşıyıcı FTIR kütüphanesinden bakıldığında yapısının polietilen malzeme olduğu görülmüştür. Üzerinde biyofilm olan biyotaşıyıcı malzemede piklerin  $1000\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ ,  $2000\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$  aralığında olduğu gözlemlenmiştir.  $1500\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlemlenen pikler parmak izi bölgesini tanımladığından bu bölgede gözlemlenen pikler biyofilmin mikrobiyal yapısı kaynaklı olabilir.





Şekil 4.23 : Boş ve biyofilm içeren biyotayıyıcı için FTIR analiz sonuçları

#### 4.5.3 Biyofilm karakterizasyonu

AKBR gibi biyofilm içeren sistemlerde biyofilmin kalınlığı ve yoğunluğu, arıtma sisteminin performansını değerlendirmek açısından önemlidir. Biyofilm yoğunluğu biyotayıyıcı üzerindeki film tabakasının yoğunluğunu belirtirken, biyofilm kalınlığı biyofilm-bulk akışkan yüzeyi ile biyofilm substratı arasındaki dik mesafe olarak tanımlanabilir [162]. Biyofilm ile atık su arasındaki kütle transferi biyofilm kalınlığına bağlıdır. Etkin difüzyon katsayısı biyofilm kalınlığının bir fonksiyonudur. Biyofilm kalınlığı artması ile oksijen penetrasyon derinliğinde artış olacağı belirtilmiştir [160]. Biyofilm yoğunluğunun bulunması için belirli zamanlarda AKBR den alınan biyotayıyıcılarda ölçümler gerçekleştirilmiştir. Biyofilm yoğunluğunun 0,796-1,024 g/mL arasında değiştiği gözlemlenmiştir. Benzer olarak IFAS prosesiyle yapılan çalışmada biyofilm yoğunluğu 1,031 g/mL olarak raporlanmıştır [163]. Biyofilmin tabakalarında yaşayan mikroorganizmalar türleri birbirinden farklıdır. Aerobik sistemlerde biyofilmin üst yüzeyinde hetetrof ve nitrifik bakteriler baskın iken alt yüzeylerde denitrifik bakteriler baskın karakterdedir [162]. Biyofilm kalınlığının 300-400 µm aralığında oluşu eş zamanlı nitrifikasyon ve oksidasyona

olarak tanımakta olduğu literatürde belirtilmiştir. Tez kapsamında incelen biyofilm kalınlığı ise ortalama olarak 350-400 µm aralığında olduğu tespit edilmiştir.



## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Atık sudan mikrokirletici giderim verimlerinin hesapları kapsamında, reaktör çıkışlarından alınan duru sıvı faz, karışık çamur fazı, biyotaşyıcı malzemeden alınan biyofilm ayrı ayrı analiz edilerek kirletici konsantrasyonları bulunmuştur. Böylece kirleticinin ne kadarının çamur fazında tutulduğu, ne kadarının biyofilme geçtiği ne kadarının da çıkış suyunda bulunduğu tespit edilmiştir.

Tez kapsamında incelenen mikrokirleticiler için temel giderim mekanizmaları, biyobozunum, çamurda tutunma ve buharlaşma olduğu bulunmuştur. Ancak DEHP ve PCP için Henry katsayısının düşük olması nedeniyle sistemden buharlaşan miktarlarının oldukça düşük olduğu görülmüş, ayrıca atıksuyun bazik karakterli oluşu da PCP'nin Henry sabitinin düşüşüne yol açtığından buharlaşmanın DEHP ve PCP giderim verimi üzerine etkisinin ihmal edilebilecek boyutta olduğu hesaplanmıştır. DEHP için  $\log_{Kow}$  değerinin yüksek oluşu nedeniyle çamur tarafından tutulmasının yüksek olması beklenmiş ve analiz sonucunda çıkan değerler de bu ifadeyi doğrulamıştır. DEHP'in sorpsiyon mekanizması ile giderimi PCP'ye oranla daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Biyobozunum mekanizması, sorpsiyon mekanizmasına oranla kirletici giderim bakımından genelde daha fazla etkin olduğu görülmüştür.

Anaerobik-aerobik döngü sürelerinin makro ve mikro kirleticilerin giderim verimi üzerinde etkisi incelendiğinde aerobik koşulların artması, DEHP giderim verimini AKR ve AKBR prosesleri için arttırdığı ve aerobik fazın 16 saat anaerobik-4 saat aerobik (SET 1) olduğu sistem için proseslerde DEHP giderimleri 4 saat aerobik 16 saat anaerobik (SET 4) döngüyle karşılaştırıldığında AKR için % 38,6'dan %39,8'e yükseldiği, AKBR için ise %43,8'den %72,2'e yükselme olduğu görülmüştür. AKBR prosesindeki en düşük DEHP giderim veriminin AKR sistemindeki en yüksek DEHP giderim veriminden daha yüksek olduğu bulunmuştur. Bu durumun nedeni AKBR sisteminde hem bağlı hem de askıda büyüyen mikroorganizma çeşitliliğinden kaynaklandığı düşünülmektedir. PCP için ise aerobik-anaerobik döngü sürelerinin giderim veriminde etkisinin az olduğu gözlemlenmiştir. AKR için PCP giderim verimi, SET 1 ve SET 4 için sırasıyla %35 ve %43,2 iken; AKBR için bu değer

%51,1 ve %56,3 olarak bulunmuştur. PCP'nin giderimi üzerine aerobik-anaerobik döngü sürelerinin değişiminin DEHP ile kıyaslandığında daha sınırlı etki gösterdiği tespit edilmiştir. SET 1'de AKBR için %97 olan BOİ<sub>5</sub> giderim verimi SET 4'te %85'e azaldığı, AKR prosesinde ise SET 1'de %94 olan BOİ<sub>5</sub> giderim verimi %68'e azaldığı bulunmuştur. KOİ giderimleri incelendiğinde SET 1'den SET 4'ye geçildiğinde, AKR de 88,5'den %74,3'e ve AKBR de %88,5 'den %77,8'e düşüş olduğu görülmekle beraber iki sistemdeki giderim verimlerinin birbirine yakın olduğu anlaşılmıştır. AKR prosesi SET 1 için ortalama TN ve TP giderim verimleri sırasıyla %79,6 ve %52,7 olarak hesaplanmıştır. Buna karşın, AKBR prosesinde ortalama TN ve TP giderim verimleri %81,3 ve %55 olduğu bulunmuştur. TN ve TP giderimlerinin AKR ve AKBR proseslerinde benzer olduğu görülmüştür. SET 4 için bu değer AKBR'de %74,8 ve %41,8 olarak bulunmuştur. Azalan havalandırma süresinin TP ve TN gideriminde ciddi bir fark oluşturmadığı görülmüştür.

Hidrolik bekleme sürelerindeki (HRT) değişimin, kirletici giderim verimi üzerine etkisi incelenmek için önceki deney setinde en yüksek kirletici gideriminin olduğu anaerobik-aerobik döngü süresi (16 saat aerobik-4 saat anaerobik) seçilmiş ve HRTler 36 (SET 5), 48 (SET 6), 60 (SET 7) saat olacak şekilde sabit çamur yaşında (15 gün) sistemler çalıştırılmıştır. Artan HRT'ye bağlı olarak AKR ve AKBR proseslerinin çıkış suyunda makro ve mikro kirletici konsantrasyonlarında azalma meydana geldiği gözlemlenmiştir. AKR için SET 5'den SET 7'ye DEHP giderim verimleri %39,8'den %61,9'a artış göstermiş, AKBR için ise bu değer %72,2'den %82,9'a yükseldiği görülmüştür. PCP giderim verimleri de benzer olarak AKR ve AKBR de sırasıyla %35-50 ve %51,1-75,5 olarak bulunmuştur. BOİ<sub>5</sub> gideriminin %94'den %97'e artış gösterirken KOİ gideriminin verimlerinin her iki proses içinde birbirine oldukça yakın olduğu ( $\approx$  %90) gözlemlenmiştir. TN ve TP giderim verimleri de AKR ve AKBR proseslerinde birbirine yakın olduğu SET 5 için %80 TN, %59 TP giderimi görülmüş iken HRT'nin 60 saate çıkarıldığı SET 7 de AKR ve AKBR için sırasıyla TN %82,6-84 iken TP %60-65 oranında giderildiği görülmüştür. Artan HRT ile birlikte nütrient ve organiklerin giderim oranlarının AKR ve AKBR sistemlerinde birbirine yakın olduğu ve HRT'nin 24 saatlik değişiminin makrokirletici giderimi üzerinde çok bir etkisinin olmamasına karşın mikrokirletici giderim verimini etkilediği bulunmuştur.

Çamur yaşı (SRT) sürelerindeki değişimin makro ve mikro kirletici giderim verimi üzerindeki etkisi incelenmek için AKR ve AKBR prosesleri 10 (SET 8), 15 (SET 9), 20 (SET 10) gün çamur yaşı olacak şekilde çalıştırılmış ve bu döngüde HRT 48 saat ve havalandırma süresi 16 saat olacak şekilde sabit tutulmuştur. Artan SRT'ye bağlı olarak AKR ve AKBR proseslerin çıkış suyunda makro ve mikro kirletici konsantrasyonlarında azalma meydana geldiği gözlemlenmiştir. AKR için SET 8'den SET 10'a DEHP giderim verimleri %40,9'dan %58,8'e artış göstermiş, AKBR için ise bu değer %58,3'den %83,2'ye yükseldiği görülmüştür. PCP giderim verimleri de benzer olarak AKR ve AKBR de sırasıyla %35-49,7 ve %53-75,2 olarak bulunmuştur. Her iki proseste de artan SRT ile giderim veriminin arttığı görülmüş ve AKBR'nin daha yüksek giderim performansı sergilediği gözlemlenmiştir. Artan çamur yaşı ile birlikte BOI<sub>5</sub> değeri AKR için %56,7 den 97'ye AKBR için ise %69,4 den 98,4'e yükselmiştir. Bu durum çamur yaşının artması ile sistemde biyokütle oranının artması kaynaklı olduğu düşünülmektedir. KOİ giderim verimleri de SRT 10 ve SRT 20 gün için sırasıyla, AKR için %61,5-90,3 iken AKBR için %68,5-92 olarak değişim göstermiştir. TOK giderim veriminin de KOİ giderim verimine benzer trend gösterdiği bulunmuştur. Çamur yaşının düşüşü ile TN ve TP giderimleri AKBR prosesi için %17 ile 20 oranında azaldığı bulunmuştur.

Tüm işletim koşulları (anaerobik-aerobik döngü, HRT değişimi ve SRT değişimi), değerlendirildiğinde maksimum DEHP giderim veriminin %83 olduğu, proses koşullarının, havalandırma süresinin 16 saat, HRT 60 saat ve çamur yaşının 15 gün olduğu AKBR de veya HRT'nin 48 SRT'nin 20 gün olduğu AKBR'de gerçekleştiği belirlenmiştir. AKR prosesi için ise 16 saat havalandırma HRT 60 saat ve SRT 15 gün iken %61,9 giderim elde edilmiştir.

Maksimum PCP giderim veriminin olduğu işletme koşulu ise HRT 48 saat ve çamur yaşının 20 gün olan AKBR sistemi olduğu görülmüş ve giderim verimi %75,27 olduğu hesaplanmıştır. AKR prosesi için ise maksimum PCP giderim veriminin %50 olduğu ve havalandırma süresinin 16 saat, HRT'nin 60 saat, SRT'nin 15 gün olan işletim koşuludur. Çamur yaşının 15 günden 20 güne çıkarılmasıyla giderim verimlerinde %1 den az farkın olduğu belirlenmiştir. Genel olarak kirleticilerin giderim verimi, artan havalandırma süresi, HRT ve SRT ile birlikte artış gösterdiği görülmüştür. AKBR ve AKR sistemleri karşılaştırıldığında her iki mikrokirletici için de AKBR sisteminde daha yüksek bir giderim olduğu görülmüştür. AKBR

sisteminde kullanılan biyotaşıyıcı malzemeler üzerinde oluşan biyofilm tabakası, mikroorganizma çeşidinin artmasına neden olduğundan verimi arttırmıştır.

Bu tez kapsamında öneriler ;

- AKBR prosesinde biyotaşıyıcı malzeme reaktörde %50 doluluk oranında çalışılmıştır. Bu doluluk oranının artırılması ile sistemlerde DEHP ve PCP giderim verimi artırılabilir.
- Yüzey alanı daha büyük biyotaşıyıcı malzeme kullanılarak giderimlerin artması sağlanabilir.
- Teksil atıksuyundaki diğer mikrokirleticilerin giderimleri araştırılabilir.
- Ayrıca sisteme granüler aktif karbon ilavesi ile giderimler artırılabilir.
- Sistem kimyasal oksidasyon prosesi ile birleştirilip parçalanmaya dirençli olan mikrokirleticilerin giderim verimi yükseltilebilir.
- DEHP ve PCP için sorpsiyonla giderim mekanizması ile çamur faz geçen kısımlarının giderimi kompost ile sağlanabilir.
- Laboratuvar ölçekli olarak gerçekleştirilen çalışma pilot ölçekli hale getirilebilir.
- Organize Sanayi Bölgeleri Atıksu Arıtma Tesislerinde konvansiyonel sistemlere biyotaşıyıcı malzeme ilavesi ile hibrit sistemler (AKBR) oluşturularak mikro ve makro kirleticilerin tezdekine benzer olarak yüksek giderim verimleri sağlanabilir.
- Biyotaşıyıcı malzeme kullanımını yaygınlaştırılarak konvansiyonel atıksu arıtma tesislerine entegre edilerek kirletici giderim verimleri artırılabilir.
- Yurtdışında üretilen biyotaşıyıcı malzemeler yerine yerli üretim tercih edilebilir.

## KAYNAKLAR

- [1] Chan, M., Solheim, E., & Taalas, P. (2017). Working as one UN to address the root environmental causes of ill health. *Bulletin of the World Health Organization*, 95(1), 2.
- [2] Fent, K., Weston, A. A., & Caminada, D. (2006). Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquatic toxicology*, 76(2), 122-159.
- [3] Pruden, A., Pei, R., Storteboom, H., & Carlson, K. H. (2006). Antibiotic resistance genes as emerging contaminants: studies in northern Colorado. *Environmental science & technology*, 40(23), 7445-7450.
- [4] Silva, L. L., Moreira, C. G., Curzio, B. A., & da Fonseca, F. V. (2017). Micropollutant removal from water by membrane and advanced oxidation processes—A review. *Journal of Water Resource and Protection*, 9(05), 411-431
- [5] Mompelat, S., Le Bot, B., & Thomas, O. (2009). Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water. *Environment international*, 35(5), 803-814.
- [6] Feng, L., Van Hullebusch, E. D., Rodrigo, M. A., Esposito, G., & Oturan, M. A. (2013). Removal of residual anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals from aqueous systems by electrochemical advanced oxidation processes. A review. *Chemical Engineering Journal*, 228, 944-964.
- [7] Bolong, N., Ismail, A., Salim, M. R., & Matsuura, T. (2009). A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *Desalination*, 239(1-3), 229-246.
- [8] S. Bhatia, S., Devraj, Ed. (2017). *Pollution Control in Textile Industry*. New York: WPI Publishing.
- [9] **Tekstil ve Hazır Giyim Sektörü 1.Çalıştay Raporu.** (2016). Erişim: 20 Mayıs 2019, <http://www.uis.gov.tr/media/1429/tekstil-ve-haz%C4%B1r-giyim-sektoerue-1%C3%A7al%C4%B1%C5%9Ftay-raporu.docx>
- [10] **Öncü Sektörler: Tekstil.** (2018). Erişim: 20 Mayıs 2019, <http://bursainvest.gov.tr/2018/wp-content/uploads/tekstil.pdf>.
- [11] **Türkiye Tekstil Sektörü ve Bursa.** (2018). Erişim: 20 Mayıs 2019, <http://www.uib.org.tr/tr/kbfile/turkiye-tekstil-sektoru-ve-bursa>
- [12] **Greenpeace International.** (2011). Dirty Laundry: Unravelling the corporate connections to toxic water pollution in China. Erişim: 15 Şubat 2019, <https://www.greenpeace.org/international/publication/7168/dirty-laundry/>
- [13] **Aydoğdu, G.** (2012). *Boyar madde içeren tekstil atıksularında renk gideriminin entegre arıtım yaklaşımıyla incelenmesi.* (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [14] **Sandin, G., & Peters, G. M.** (2018). Environmental impact of textile reuse and recycling—A review. *Journal of cleaner production*, 184, 353-365.

- [15] **Toprak ve Su Kaynakları.** (t.y.). Erişim: 15 Mayıs 2019, <http://www.dsi.gov.tr/toprak-ve-su-kaynaklari>.
- [16] **Verma, A. K., Dash, R. R., & Bhunia, P.** (2012). A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. *Journal of environmental management*, 93(1), 154-168.
- [17] **Birgöl, A.** (2006). *Tekstil Endüstrisi Atık Su Arıtımında İleri Oksidasyon Proseslerinin Kullanımı*. (Yüksek lisans tezi). Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
- [18] **Aygün, A.** (2012). *Tekstil endüstrisi reaktif ve dispers boya banyo atıksularının elektrokoagülasyon prosesi ile arıtımı: Yanıt yüzey yöntemi ile optimizasyon*. (Doktora tezi). Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- [19] **Tanjore, S., & Viraraghavan, T.** (1994). Pentachlorophenol—water pollution impacts and removal technologies. *International journal of environmental studies*, 45(2), 155-164.
- [20] **Majcen A., Marechal L, Križanec B., Vajnhandl S. and J.V. Valh.** (2012). Textile Finishing Industry as an Important Source of Organic Pollutants, Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention - Environmental and Analytical Update, Puzyn T. (Ed.), Erişim: 20 Mart 2019, <http://www.intechopen.com/books/organic-pollutants-ten-years-after-the-stockholm-convention-environmental-and-analytical-update/textile-finishing-industry-as-an-important-sourceof-organic-pollutants>
- [21] **Luo, Y., Guo, W., Ngo, H. H., Nghiem, L. D., Hai, F. I., Zhang, J., . . . Wang, X. C.** (2014). A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of the Total Environment*, 473, 619-641.
- [22] **Tüzün, S.** (2017). *Occurrence and Fate of Micropollutants and Their Metabolites in WWTPS*. (Yüksek lisans tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [23] **Kim, S. D., Cho, J., Kim, I. S., Vanderford, B. J., & Snyder, S. A.** (2007). Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters. *Water research*, 41(5), 1013-1021.
- [24] **Petrović, M., Gonzalez, S., & Barceló, D.** (2003). Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water. *TrAC -Trends in Analytical Chemistry*, 22(10), 685-696.
- [25] **Lester, J.W. ve Birkett, J. N.** (2002). *Endocrine Disruptors in Wastewater and Sludge Treatment Processes*. Boca Raton, CRC Press.
- [26] **Okada, H., Tokunaga, T., Liu, X., Takayanagi, S., Matsushima, A., & Shimohigashi, Y.** (2007). Direct evidence revealing structural elements essential for the high binding ability of bisphenol A to human estrogen-related receptor- $\gamma$ . *Environmental health perspectives*, 116(1), 32-38.
- [27] **Carnevali, O., Santangeli, S., Forner-Piquer, I., Basili, D., & Maradonna, F.** (2018). Endocrine-disrupting chemicals in aquatic environment: what are the risks for fish gametes? *Fish physiology and biochemistry*, 44(6), 1561-1576.
- [28] **Jonsson, M., Fick, J., Klaminder, J., & Brodin, T.** (2014). Antihistamines and aquatic insects: bioconcentration and impacts on behavior in damselfly larvae



(Zygoptera). *Science of the Total Environment*, 472, 108-111.

[29] **Mehinto, A. C., Hill, E. M., & Tyler, C. R.** (2010). Uptake and biological effects of environmentally relevant concentrations of the nonsteroidal anti-inflammatory pharmaceutical diclofenac in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Environmental science & technology*, 44(6), 2176-2182.

[30] **Grandclement, C., Seyssiecq, I., Piram, A., Wong-Wah-Chung, P., Vanot, G., Tiliacos, N., . . . Doumenq, P.** (2017). From the conventional biological wastewater treatment to hybrid processes, the evaluation of organic micropollutant removal: a review. *Water research*, 111, 297-317.

[31] **Virkutyte, J., Varma, R. S., & Jegatheesan, V.** (2010). *Treatment of micropollutants in water and wastewater*. Londra, IWA Publishing.

[32] **European Commission.** (1998). Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption. *Official journal of the European communities*, 41, 32-54.

[33] **Lepper, P.** (2005). Manual on the methodological framework to derive environmental quality standards for priority substances in accordance with Article 16 of the Water Framework Directive (2000/60/EC). *Schmallenberg, Germany: Fraunhofer-Institute Molecular Biology and Applied Ecology*.

[34] **Teijon, G., Candela, L., Tamoh, K., Molina-Díaz, A., & Fernández-Alba, A. R.** (2010). Occurrence of emerging contaminants, priority substances (2008/105/CE) and heavy metals in treated wastewater and groundwater at Depurbaix facility (Barcelona, Spain). *Science of the Total Environment*, 408(17), 3584-3595.

[35] **Ribeiro, A. R., Nunes, O. C., Pereira, M. F., & Silva, A. M.** (2015). An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. *Environment international*, 75, 33-51.

[36] **Yerüstü Su Kalitesi Yönetmeliği.** (2012). T. C. Resmi Gazete, 28483, 30 Kasım 2012

[37] **Kalıcı Organik Kirleticiler Hakkında Yönetmelik.** (2018). T. C. Resmi Gazete, 30595, 14 Kasım 2018

[38] **Gurr, C. J., & Reinhard, M.** (2006). Harnessing natural attenuation of pharmaceuticals and hormones in rivers. *Environmental science & technology*, 40(9), 2872-2876.

[39] **Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR).** 2001. Toxicological profile for Pentachlorophenol. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.

[40] **Zolfaghari, M., Drogui, P., Seyhi, B., Brar, S. K., Buelna, G., & Dubé, R.** (2014). Occurrence, fate and effects of Di (2-ethylhexyl) phthalate in wastewater treatment plants: A review. *Environmental Pollution*, 194, 281-293.

[41] **Rank, J.** (2005). Classification and risk assessment of chemicals: the case of DEHP in the light of REACH. *The Journal of Transdisciplinary Environmental Studies*, 4(3), 1-15.

- [42] **Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR).** 2002. Toxicological profile for Di(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP). Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.
- [43] **Falás, P., Wick, A., Castronovo, S., Habermacher, J., Ternes, T. A., & Joss, A.** (2016). Tracing the limits of organic micropollutant removal in biological wastewater treatment. *Water research*, 95, 240-249.
- [44] **Camacho-Muñoz, D., Martín, J., Santos, J., Aparicio, I., & Alonso, E.** (2012). Effectiveness of conventional and low-cost wastewater treatments in the removal of pharmaceutically active compounds. *Water, Air, & Soil Pollution*, 223(5), 2611-2621.
- [45] **Margot, J., Lochmatter, S., Barry, D. A., & Holliger, C.** (2016). Role of ammonia-oxidizing bacteria in micropollutant removal from wastewater with aerobic granular sludge. *Water Science and Technology*, 73(3), 564-575.
- [46] **Yu, P. ve Shepherd, J.** (1997). Pentachlorophenol in New Zealand-biological treatment option. *Australasian Biotechnology*, 7(6), 340-344.
- [47] **Boonnorat, J., Kanyatrakul, A., Prakhongsak, A., Honda, R., Panichnumsin, P., & Boonapatcharoen, N.** (2019). Effect of hydraulic retention time on micropollutant biodegradation in activated sludge system augmented with acclimatized sludge treating low-micropollutants wastewater. *Chemosphere*, 230, 606-615.
- [48] **Clara, M., Windhofer, G., Hartl, W., Braun, K., Simon, M., Gans, O., . . . Chovanec, A.** (2010). Occurrence of phthalates in surface runoff, untreated and treated wastewater and fate during wastewater treatment. *Chemosphere*, 78(9), 1078-1084.
- [49] **Huang, M., Li, Y., & Gu, G.** (2008). The effects of hydraulic retention time and sludge retention time on the fate of di-(2-ethylhexyl) phthalate in a laboratory-scale anaerobic–anoxic–aerobic activated sludge system. *Bioresource technology*, 99(17), 8107-8111.
- [50] **Li, F., Liu, Y., Wang, D., Zhang, C., Yang, Z., Lu, S., & Wang, Y.** (2018). Biodegradation of di-(2-ethylhexyl) phthalate by a halotolerant consortium LF. *PLoS one*, 13(10), 1-13.
- [51] **Marttinen S.** (2004). *Potential of municipal sewage treatment plants to remove bis (2-ethylhexyl) phthalate.* (Doktora Tezi). Erişim adresi: <https://jyx.jyu.fi/bitstream/handle/123456789/13125/9513920356.pdf?sequenJYV>
- [52] **Caliman, F. A., ve Gavrilesu, M.** (2009). Pharmaceuticals, personal care products and endocrine disrupting agents in the environment—a review. *CLEAN–Soil, Air, Water*, 37(4- 5), 277-303.
- [53] **Gao, D.-W., & Wen, Z.-D.** (2016). Phthalate esters in the environment: A critical review of their occurrence, biodegradation, and removal during wastewater treatment processes. *Science of the Total Environment*, 541, 986-1001.
- [54] **Silva, J., Iannacone, J., Cifuentes, A., Troncoso, L., Bay-Schmith, E., & Larrain, A.** (2001). Assessment of sensitivity to Pentachlorophenol (PCP) in 18 aquatic species, using acute and chronic ecotoxicity bioassays. *Ecotoxicology and Environmental Restoration*, 4(1), 10-17.

- [55] Tadkaew, N., Hai, F. I., McDonald, J. A., Khan, S. J., & Nghiem, L. D. (2011). Removal of trace organics by MBR treatment: the role of molecular properties. *Water research*, 45(8), 2439-2451.
- [56] Ternes, T. A., Herrmann, N., Bonerz, M., Knacker, T., Siegrist, H., & Joss, A. (2004). A rapid method to measure the solid–water distribution coefficient (K<sub>d</sub>) for pharmaceuticals and musk fragrances in sewage sludge. *Water research*, 38(19), 4075-4084.
- [57] Gao, D., Li, Z., Wen, Z., & Ren, N. (2014). Occurrence and fate of phthalate esters in full-scale domestic wastewater treatment plants and their impact on receiving waters along the Songhua River in China. *Chemosphere*, 95, 24-32.
- [58] Marttinen, S. K., Kettunen, R. H., Sormunen, K. M., & Rintala, J. A. (2003). Removal of bis (2-ethylhexyl) phthalate at a sewage treatment plant. *Water Research*, 37(6), 1385-1393.
- [59] Luo, Y., Guo, W., Ngo, H. H., Nghiem, L. D., Hai, F. I., Kang, J., . . . Price, W. E. (2014). Removal and fate of micropollutants in a sponge-based moving bed bioreactor. *Bioresource technology*, 159, 311-319.
- [60] Suarez, S., Lema, J. M., & Omil, F. (2009). Pre-treatment of hospital wastewater by coagulation–flocculation and flotation. *Bioresource technology*, 100(7), 2138-2146.
- [61] Asakura, H., & Matsuto, T. (2009). Experimental study of behavior of endocrine-disrupting chemicals in leachate treatment process and evaluation of removal efficiency. *Waste management*, 29(6), 1852-1859.
- [62] Thuy, P. T., Moons, K., Van Dijk, J., Viet Anh, N., & Van der Bruggen, B. (2008). To what extent are pesticides removed from surface water during coagulation–flocculation? *Water and Environment Journal*, 22(3), 217-223.
- [63] Matamoros, V., & Salvadó, V. (2013). Evaluation of a coagulation/flocculation-lamellar clarifier and filtration-UV-chlorination reactor for removing emerging contaminants at full-scale wastewater treatment plants in Spain. *Journal of environmental management*, 117, 96-102.
- [64] Choi, K.-J., Kim, S.-G., & Kim, S.-H. (2008). Removal of antibiotics by coagulation and granular activated carbon filtration. *Journal of hazardous materials*, 151(1), 38-43.
- [65] Bui, X., Vo, T., Ngo, H., Guo, W., & Nguyen, T. (2016). Multicriteria assessment of advanced treatment technologies for micropollutants removal at large-scale applications. *Science of the Total Environment*, 563, 1050-1067.
- [66] Grover, D., Zhou, J., Frickers, P., & Readman, J. (2011). Improved removal of estrogenic and pharmaceutical compounds in sewage effluent by full scale granular activated carbon: impact on receiving river water. *Journal of Hazardous Materials*, 185(2-3), 1005-1011.
- [67] Pinkston, K. E., & Sedlak, D. L. (2004). Transformation of aromatic ether-and amine-containing pharmaceuticals during chlorine disinfection. *Environmental science & technology*, 38(14), 4019-4025.

- [68] **Sim, W.-J., Lee, J.-W., & Oh, J.-E.** (2010). Occurrence and fate of pharmaceuticals in wastewater treatment plants and rivers in Korea. *Environmental pollution*, 158(5), 1938-1947.
- [69] **Hollender, J., Zimmermann, S. G., Koepke, S., Krauss, M., McArdell, C. S., Ort, C., . . . Siegrist, H.** (2009). Elimination of organic micropollutants in a municipal wastewater treatment plant upgraded with a full-scale post-ozonation followed by sand filtration. *Environmental science & technology*, 43(20), 7862-7869.
- [70] **Sui, Q., Huang, J., Deng, S., Yu, G., ve Fan, Q.** (2010). Occurrence and removal of pharmaceuticals, caffeine and DEET in wastewater treatment plants of Beijing, China. *Water research*, 44(2), 417-426.
- [71] **Bensalah, N., Dbira, S., & Bedoui, A.** (2019). Mechanistic and kinetic studies of the degradation of diethyl phthalate (DEP) by homogeneous and heterogeneous Fenton oxidation. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 11, 100224.
- [72] **Berardi, C., Fibbi, D., Coppini, E., Renai, L., Caprini, C., Scordo, C. V. A., . . . Del Bubba, M.** (2019). Removal efficiency and mass balance of polycyclic aromatic hydrocarbons, phthalates, ethoxylated alkylphenols and alkylphenols in a mixed textile-domestic wastewater treatment plant. *Science of The Total Environment*, 674, 36-48.
- [73] **Jermann, D., Pronk, W., Boller, M., & Schäfer, A. I.** (2009). The role of NOM fouling for the retention of estradiol and ibuprofen during ultrafiltration. *Journal of Membrane Science*, 329(1-2), 75-84.
- [74] **Garcia, N., Moreno, J., Cartmell, E., Rodriguez-Roda, I., & Judd, S.** (2013). The application of microfiltration-reverse osmosis/nanofiltration to trace organics removal for municipal wastewater reuse. *Environmental technology*, 34(24), 3183-3189.
- [75] **Yangali-Quintanilla, V., Maeng, S. K., Fujioka, T., Kennedy, M., Li, Z., & Amy, G.** (2011). Nanofiltration vs. reverse osmosis for the removal of emerging organic contaminants in water reuse. *Desalination and Water Treatment*, 34(1-3), 50-56.
- [76] **Hai, F. I., Tessmer, K., Nguyen, L. N., Kang, J., Price, W. E., & Nghiem, L. D.** (2011). Removal of micropollutants by membrane bioreactor under temperature variation. *Journal of membrane science*, 383(1-2), 144-151.
- [77] **Boonyaroj, V., Chiemchaisri, C., Chiemchaisri, W., Theeparaksapan, S., & Yamamoto, K.** (2012). Toxic organic micro-pollutants removal mechanisms in long-term operated membrane bioreactor treating municipal solid waste leachate. *Bioresource technology*, 113, 174-180.
- [78] **Camacho-Munoz, D., Martín, J., Santos, J., Alonso, E., Aparicio, I., De la Torre, T., . . . Malfeito, J.** (2012). Effectiveness of three configurations of membrane bioreactors on the removal of priority and emergent organic compounds from wastewater: comparison with conventional wastewater treatments. *Journal of Environmental Monitoring*, 14(5), 1428-1436.

- [79] **Kim, J. Y., Ryu, K., Kim, E. J., Choe, W. S., Cha, G. C., & Yoo, I.-K.** (2007). Degradation of bisphenol A and nonylphenol by nitrifying activated sludge. *Process Biochemistry*, 42(10), 1470-1474.
- [80] **Carucci, A., Cappai, G., & Piredda, M.** (2006). Biodegradability and toxicity of pharmaceuticals in biological wastewater treatment plants. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 41(9), 1831-1842.
- [81] **Kanda, R., & Churchley, J.** (2008). Removal of endocrine disrupting compounds during conventional wastewater treatment. *Environmental technology*, 29(3), 315-323.
- [82] **Muller, M., Rabenoelina, F., Balaguer, P., Patureau, D., Lemenach, K., Budzinski, H., ... & Hernandez- Raquet, G.** (2008). Chemical and biological analysis of endocrine- disrupting hormones and estrogenic activity in an advanced sewage treatment plant. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, 27(8), 1649-1658.
- [83] **Suárez, S., Ramil, M., Omil, F., & Lema, J.** (2005). Removal of pharmaceutically active compounds in nitrifying–denitrifying plants. *Water science and technology*, 52(8), 9-14.
- [84] **Salaudeen, T., Okoh, O., & Okoh, A.** (2019). Performance assessment of wastewater treatment plants with special reference to phenol removal. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16(1), 401-412.
- [85] **Mosca Angelucci, D., ve Tomei, M. C.** (2015). Pentachlorophenol aerobic removal in a sequential reactor: start-up procedure and kinetic study. *Environmental technology*, 36(3), 327-335.
- [86] **Gani, K. M., & Kazmi, A. A.** (2016). Comparative assessment of phthalate removal and risk in biological wastewater treatment systems of developing countries and small communities. *Science of the Total Environment*, 569, 661-671.
- [87] **Tan, B. L., Hawker, D. W., Müller, J. F., Leusch, F. D., Tremblay, L. A., & Chapman, H. F.** (2007). Modelling of the fate of selected endocrine disruptors in a municipal wastewater treatment plant in South East Queensland, Australia. *Chemosphere*, 69(4), 644-654.
- [88] **Falås, P., Longrée, P., la Cour Jansen, J., Siegrist, H., Hollender, J., & Joss, A.** (2013). Micropollutant removal by attached and suspended growth in a hybrid biofilm-activated sludge process. *Water Research*, 47(13), 4498-4506.
- [89] **Martin Ruel, S., Choubert, J.-M., Budzinski, H., Miège, C., Esperanza, M., & Coquery, M.** (2012). Occurrence and fate of relevant substances in wastewater treatment plants regarding Water Framework Directive and future legislations. *Water Science and Technology*, 65(7), 1179-1189.
- [90] **R. Taşlı,** (1996). *Ardışık kesikli reaktörlerde biyolojik aşırı fosfor giderimi*, (Doktora Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [91] **Velázquez, Y. F., & Nacheva, P. M.** (2017). Removal of pharmaceuticals from municipal wastewater by aerated submerged attached growth reactors. *Journal of environmental management*, 192, 243-253.
- [92] **Nicolella, C., Van Loosdrecht, M., ve Heijnen, J.** (2000). Wastewater treatment with particulate biofilm reactors. *Journal of biotechnology*, 80(1), 1-33.

- [93] Cresson, R., Carrere, H., Delgenes, J., ve Bernet, N. (2006). Biofilm formation during the start-up period of an anaerobic biofilm reactor—Impact of nutrient complementation. *Biochemical Engineering Journal*, 30(1), 55-62.
- [94] Reungoat, J., Escher, B., Macova, M., ve Keller, J. (2011). Biofiltration of wastewater treatment plant effluent: Effective removal of pharmaceuticals and personal care products and reduction of toxicity. *Water research*, 45(9), 2751-2762.
- [95] Koh, Y. K. K., Chiu, T. Y., Boobis, A., Cartmell, E., Scrimshaw, M. D., & Lester, J. N. (2008). Treatment and removal strategies for estrogens from wastewater. *Environmental Technology*, 29(3), 245-267.
- [96] Servos, M., Bennie, D., Burnison, B., Jurkovic, A., McInnis, R., Neheli, T., . . . Ternes, T. (2005). Distribution of estrogens, 17 $\beta$ -estradiol and estrone, in Canadian municipal wastewater treatment plants. *Science of the Total Environment*, 336(1-3), 155-170.
- [97] Cheng, H.-F., Kumar, M., ve Lin, J.-G. (2010). Assessment of di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) removal in a rotating biological contactor and activated sludge process treating domestic wastewater. *Separation Science and Technology*, 45(2), 221-227.
- [98] Falås, P., Baillon-Dhumez, A., Andersen, H. R., Ledin, A., & la Cour Jansen, J. (2012). Suspended biofilm carrier and activated sludge removal of acidic pharmaceuticals. *Water research*, 46(4), 1167-1175.
- [99] Zupanc, M., Kosjek, T., Petkovšek, M., Dular, M., Kompore, B., Širok, B., . . . Heath, E. (2013). Removal of pharmaceuticals from wastewater by biological processes, hydrodynamic cavitation and UV treatment. *Ultrasonics sonochemistry*, 20(4), 1104-1112.
- [100] Tombola, R., Buttiglieri, G., Auset, M., & Gonzalez-Olmos, R. (2019). Recycled corrugated wire hose cover as biological carriers for greywater treatment in a sequential batch biofilm reactor. *Journal of environmental management*, 240, 475-484.
- [101] Long, M., Ilhan, Z. E., Xia, S., Zhou, C., & Rittmann, B. E. (2018). Complete dechlorination and mineralization of pentachlorophenol (PCP) in a hydrogen-based membrane biofilm reactor (MBfR). *Water research*, 144, 134-144.
- [102] Shreve, M. J., & Brennan, R. A. (2019). Trace organic contaminant removal in six full-scale integrated fixed-film activated sludge (IFAS) systems treating municipal wastewater. *Water research*, 151, 318-331.
- [103] Wilderer, P. A., Irvine, R. L., & Goronszy, M. C. (Eds.). (2001). *Sequencing Batch Reactor Technology*. Londra, IWA Publishing.
- [104] Rahman, R. A., & Anuar, N. (2009). Pentachlorophenol removal via adsorption and biodegradation. *World Academy of Science, Engineering and Technology*, 31, 190-195.
- [105] Balest, L., Mascolo, G., Di Iaconi, C., & Lopez, A. (2008). Removal of endocrine disrupter compounds from municipal wastewater by an innovative biological technology. *Water Science and Technology*, 58(4), 953-956.

- [106] **Balabanic, D., & Klemencic, A. K.** (2011). Presence of phthalates, bisphenol A, and nonylphenol in paper mill wastewaters in Slovenia and efficiency of aerobic and combined aerobic-anaerobic biological wastewater treatment plants for their removal. *Fresen. Environ. Bull*, 20, 86-92.
- [107] **O'Grady, D. P., Howard, P. H., & Werner, A. F.** (1985). Activated sludge biodegradation of 12 commercial phthalate esters. *Appl. Environ. Microbiol.*, 49(2), 443-445.
- [108] **Al Sakiti, S., Boontanon, S. K., & Boontanon, N.** (2013). Removal of di-2-ethyl hexyl phthalates by membrane bioreactor. *Journal of Environmental Protection*, 4(04), 380.
- [109] **Visvanathan, C., Thu, L., Jegatheesan, V., & Anotai, J.** (2005). Biodegradation of pentachlorophenol in a membrane bioreactor. *Desalination*, 183(1-3), 455-464.
- [110] **Cirja, M., Ivashchkin, P., Schäffer, A., & Corvini, P. F.** (2008). Factors affecting the removal of organic micropollutants from wastewater in conventional treatment plants (CTP) and membrane bioreactors (MBR). *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 7(1), 61-78.
- [111] **Clara, M., Kreuzinger, N., Strenn, B., Gans, O., & Kroiss, H.** (2005). The solids retention time—a suitable design parameter to evaluate the capacity of wastewater treatment plants to remove micropollutants. *Water research*, 39(1), 97-106.
- [112] **Kanaujiya, D. K., Paul, T., Sinharoy, A., & Pakshirajan, K.** (2019). Biological Treatment Processes for the Removal of Organic Micropollutants from Wastewater: a Review. *Current Pollution Reports*, 1-17.
- [113] **Gerrity, D., & Neyestani, M.** (2019). Impacts of solids retention time and antibiotic loading in activated sludge systems on secondary effluent water quality and microbial community structure. *Water Environment Research*, 91(6), 546-560
- [114] **Niesler, M., & Surmacz-Górska, J.** (2018). Pentachlorophenol degradation by activated sludge with phenol and glucose as growth substrates. *Archives of Environmental Protection*, 44(3), 31-41.
- [115] **Börner C., Trübenbach, R.** (2017). Biological water treatment: MBBR & IFAS technology *Filtr. + Sep.*, 54(5), 36–38.
- [116] **Nie, Y., Qiang, Z., Zhang, H., & Ben, W.** (2012). Fate and seasonal variation of endocrine-disrupting chemicals in a sewage treatment plant with A/A/O process. *Separation and purification technology*, 84, 9-15.
- [117] **Arcand, Y., Hawari, J., & Guiot, S. R.** (1995). Solubility of pentachlorophenol in aqueous solutions: the pH effect. *Water Research*, 29(1), 131-136.
- [118] **ORP Management in Wastewater as an Indicator of Process Efficiency.** (t.y.). Erişim: 14 Mart 2019, <https://www.ysi.com/ysi-blog/water-blogged-blog/2013/08/orp-management-in-wastewater-as-an-indicator-of-process-efficiency>
- [119] **Fisher, B.** (1991). Pentachlorophenol: toxicology and environmental fate. *Journal of pesticide reform: a publication of the Northwest Coalition for Alternatives to Pesticides (USA)*.

- [120] **Lopez-Echartea, E., Macek, T., Demnerova, K., & Uhlak, O.** (2016). Bacterial biotransformation of pentachlorophenol and micropollutants formed during its production process. *International journal of environmental research and public health*, 13(11), 1146.
- [121] **Bhattacharya, S. K., Yuan, Q., & Jin, P.** (1996). Removal of pentachlorophenol from wastewater by combined anaerobic-aerobic treatment. *Journal of hazardous materials*, 49(2-3), 143-154.
- [122] **Gasiewicz T. A., Nitro compounds and related phenolic pesticides.** In *Handbook of Pesticide Toxicology*. New York: Academic Press, 1991.
- [123] **Wagner, S. L.** (1983). *Clinical toxicology of agricultural chemicals*. Park Ridge, N.J: Noyes Data Corp.
- [124] **Pentachlorophenol.** (1993). Erişim: 13 Ekim 2018, <http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/extoxnet/metiram-propoxur/pentachlorophenol-ext.html>
- [125] **Rowdhwal, S. S. S., & Chen, J.** (2018). Toxic effects of di-2-ethylhexyl phthalate: an overview. *BioMed research international*, Erişim: <https://www.hindawi.com/journals/bmri/2018/1750368/>
- [126] **Institute for Health and Consumer Protection Toxicology and Chemical Substance (TCS) European Chemicals Bureau.** (2008). Bis (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) Summary Risk Assessment Report. İsviçre
- [127] **Rivera-Utrilla, J., Ocampo-Pérez, R., Méndez-Díaz, J. D., & Sánchez-Polo, M.** (2012). Environmental impact of phthalic acid esters and their removal from water and sediments by different technologies—a review. *Journal of Environmental Management*, 109, 164-178.
- [128] **Rusten, B., Eikebrokk, B., Ulgenes, Y., & Lygren, E.** (2006). Design and operations of the Kaldnes moving bed biofilm reactors. *Aquacultural engineering*, 34(3), 322-331.
- [129] **Aygiün, A., Nas, B., & Berktaş, A.** (2008). Influence of high organic loading rates on COD removal and sludge production in moving bed biofilm reactor. *Environmental Engineering Science*, 25(9), 1311-1316.
- [130] **Rusten, B., McCoy, M., Proctor, R., & Siljudalen, J. G.** (1998). The innovative moving bed biofilm reactor/solids contact reaeration process for secondary treatment of municipal wastewater. *Water Environment Research*, 70(5), 1083-1089.
- [131] **Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR).** 2002. Toxicological profile for di(2-ethylhexyl)phthalate. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.
- [132] **Fausser, P., Vikelsøe, J., Sørensen, P. B., & Carlsen, L.** (2003). Phthalates, nonylphenols and LAS in an alternately operated wastewater treatment plant—fate modelling based on measured concentrations in wastewater and sludge. *Water research*, 37(6), 1288-1295.
- [133] **Rice, E.W., Baird, R.B., Eaton, A.D.** (2017). American Public Health Association & Water Environment Federation. Standart methods for the examination of water and wastewater. Washington, DC: American Public Health Association.



- [134] EPA 3510 C (1996). Erişim: 13 Şubat 2018, <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3510c.pdf>
- [135] EPA 3545 A (2007). Erişim: 13 Şubat 2018, <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3545a.pdf>
- [136] EPA 8270 D (1998). Erişim: 13 Şubat 2018, <http://www.caslab.com/EPA-Methods/PDF/EPA-Method-8270D.pdf>
- [137] Çelik, S (2018). *Anaerobic Ammonium Oxidation ( Anammox ) In A Moving Bed Biofilm Reactor ( Mbbf ) For Mainstream Treatment : A Pilot Study In Istanbul Atakoy Sewage Treatment Plant ( Stp )*. (Yüksek Lisans Tezi). Marmara Üniversitesi, Institute of Graduate Studies in Pure and Applied Sciences, İstanbul.
- [138] Hu, M., Zhang, T. C., Stansbury, J., Neal, J., & Garboczi, E. J. (2013). Determination of porosity and thickness of biofilm attached on irregular-shaped media. *Journal of Environmental Engineering*, 139(7), 923-931.
- [139] Tchobanoglous, G., & Burton, F. L. (1991). Wastewater engineering treatment, disposal, and reuse, 3rd Ed., Metcalf & Eddy, McGraw-Hill, New York
- [140] Elenter, D., Milferstedt, K., Zhang, W., Hausner, M., & Morgenroth, E. (2007). Influence of detachment on substrate removal and microbial ecology in a heterotrophic/autotrophic biofilm. *Water Research*, 41(20), 4657-4671.
- [141] Active Sludge Process (t.y.). Erişim: 11 Mart 2019, <http://web.deu.edu.tr/atiksu/ana52/acti4.html>
- [142] Panswad, T., Iamsamer, K., & Anotai, J. (2001). Decolorization of azo-reactive dye by polyphosphate- and glycogen-accumulating organisms in an anaerobic-aerobic sequencing batch reactor. *Bioresource technology*, 76(2), 151-159.
- [143] Santos, S. C., & Boaventura, R. A. (2015). Treatment of a simulated textile wastewater in a sequencing batch reactor (SBR) with addition of a low-cost adsorbent. *Journal of hazardous materials*, 291, 74-82.
- [144] Ding, X., Wei, D., Guo, W., Wang, B., Meng, Z., Feng, R., . . . Wei, Q. (2019). Biological denitrification in an anoxic sequencing batch biofilm reactor: Performance evaluation, nitrous oxide emission and microbial community. *Bioresource technology*, 285, 121359.
- [145] Roslev, P., Vorkamp, K., Aarup, J., Frederiksen, K., & Nielsen, P. H. (2007). Degradation of phthalate esters in an activated sludge wastewater treatment plant. *Water research*, 41(5), 969-976.
- [146] Damianovic, M., Moraes, E., Zaiat, M., & Foresti, E. (2009). Pentachlorophenol (PCP) dechlorination in horizontal-flow anaerobic immobilized biomass (HAIB) reactors. *Bioresource technology*, 100(19), 4361-4367.
- [147] Shin, H. S., Yoo, K. S., & Park, J. K. (1999). Removal of polychlorinated phenols in sequential anaerobic-aerobic biofilm reactors packed with tire chips. *Water environment research*, 71(3), 363-367.
- [148] Shoukat, R., Khan, S. J., & Jamal, Y. (2019). Hybrid anaerobic-aerobic biological treatment for real textile wastewater. *Journal of Water Process Engineering*, 29, 100804.

- [149] Sathian, S., Rajasimman, M., Radha, G., Shanmugapriya, V., & Karthikeyan, C. (2014). Performance of SBR for the treatment of textile dye wastewater: Optimization and kinetic studies. *Alexandria Engineering Journal*, 53(2), 417-426.
- [150] Zolfaghari, M., Drogui, P., Seyhi, B., Brar, S. K., Buelna, G., Dubé, R., & Klai, N. (2015). Investigation on removal pathways of Di 2-ethyl hexyl phthalate from synthetic municipal wastewater using a submerged membrane bioreactor. *Journal of Environmental Sciences*, 37, 37-50.
- [151] Muhamad, M. H., Abdullah, S. R. S., Mohamad, A. B., Rahman, R. A., & Kadhum, A. A. H. (2012). Effect of hydraulic retention time (HRT) on pentachlorophenol (PCP) and COD removal in a pilot GAC-SBBR system for the post-treatment of recycled paper mill wastewater. *Desalination and Water Treatment*, 48(1-3), 50-59.
- [152] Li, B., & Wu, G. (2014). Effects of sludge retention times on nutrient removal and nitrous oxide emission in biological nutrient removal processes. *International journal of environmental research and public health*, 11(4), 3553-3569.
- [153] Huang, M.-z., Ma, Y.-w., Wang, Y., Wan, J.-q., & Zhang, H.-p. (2010). The fate of di-n-butyl phthalate in a laboratory-scale anaerobic/anoxic/oxic wastewater treatment process. *Bioresource technology*, 101(20), 7767-7772.
- [154] Gani, K. M., Rajpal, A., & Kazmi, A. A. (2016). Contamination level of four priority phthalates in North Indian wastewater treatment plants and their fate in sequencing batch reactor systems. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 18(3), 406-416.
- [155] Jacobsen, B. N., Nyholm, N., Pedersen, B. M., Poulsen, O., & Østfeldt, P. (1993). Removal of organic micropollutants in laboratory activated sludge reactors under various operating conditions: sorption. *Water research*, 27(10), 1505-1510.
- [156] Goh, C. P., Seng, C. E., Sujari, A. N. A., & Lim, P. E. (2009). Performance of sequencing batch biofilm and sequencing batch reactors in simultaneous p-nitrophenol and nitrogen removal. *Environmental technology*, 30(7), 725-736.
- [157] Aygün, A., Nas, B., Berktaş, A., & Ates, H. (2014). Application of sequencing batch biofilm reactor for treatment of sewage wastewater treatment: effect of power failure. *Desalination and Water Treatment*, 52(37-39), 6956-6965.
- [158] Kozak, M. (2018). *Ardışık Anaerobik Hareketli Yatak Biyoreaktör (ANHYBR) ve Anaerobik Membran Biyoreaktör (ANMBR) Kullanılarak Gerçek Tekstil Atıksularının Arıtılabilirliğinin Araştırılması*. (Yüksek Lisans Tezi). Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş.
- [159] Dong, Y., Fan, S.-Q., Shen, Y., Yang, J.-X., Yan, P., Chen, Y.-P., . . . Fang, F. (2015). A novel bio-carrier fabricated using 3D printing technique for wastewater treatment. *Scientific reports*, 5, 12400.
- [160] Hu, X. B., Xu, K., Wang, Z., Ding, L. L., & Ren, H. Q. (2013). Characteristics of biofilm attaching to carriers in moving bed biofilm reactor used to treat vitamin C wastewater. *Scanning*, 35(5), 283-291.
- [161] Kumar, J. K., & Prasad, A. D. (2011). Identification and comparison of biomolecules in medicinal plants of Tephrosia tinctoria and Atylosia albicans by using FTIR. *Rom. J. Biophys*, 21(1), 63-71.

[162] **Zhan, X.-M., Rodgers, M., & O'Reilly, E.** (2006). Biofilm growth and characteristics in an alternating pumped sequencing batch biofilm reactor (APSBBR). *Water research*, 40(4), 817-825.

[163] **Kim, H.-s., Gellner, J. W., Boltz, J. P., Freudenberg, R. G., Gunsch, C. K., & Schuler, A. J.** (2010). Effects of integrated fixed film activated sludge media on activated sludge settling in biological nutrient removal systems. *Water research*, 44(5), 1553-1561.



## EKLER

**Çizelge A. 1:** AKR ve AKBR sistemleri için makrokirletici konsantrasyonları ve giderim verimleri

SETLER	Anaerobik-Aerobik Döngü Süreleri										AKR						AKBR					
	HRT				SRT						DEHP			PCP			DEHP			PCP		
	4 sa- 16 sa	8 sa- 12 sa	12 sa- 8 sa	16 sa- 4 sa	36 sa	48 sa	60 sa	10 gün	15 gün	20 gün	Giriş (µg/L)	Çıkış (µg/L)	Giderim (%)	Giriş (µg/L)	Çıkış (µg/L)	Giderim (%)	Giriş (µg/L)	Çıkış (µg/L)	Giderim (%)	Giriş (µg/L)	Çıkış (µg/L)	Giderim (%)
SET1	+	-	-	-	+	-	-	-	+	-	120,66	72,55	39,8	12,49	8,11	35,0	120,66	33,46	72,2	12,49	6,10	51,1
SET2	-	+	-	-	+	-	-	-	+	-	133,49	77,20	42,1	13,1	8,38	35,9	120,66	43,87	63,6	12,49	5,83	53,3
SET3	-	-	+	-	+	-	-	-	+	-	122,35	80,26	34,3	13,0	8,37	35,6	122,35	50,70	58,5	13,0	5,66	56,5
SET4	-	-	-	+	+	-	-	-	+	-	133,49	81,96	38,6	13,0	7,42	43,2	122,35	68,26	43,8	13,0	5,62	56,3
SET5	+	-	-	-	+	-	-	-	+	-	120,66	72,55	39,8	12,49	8,11	35,0	120,66	33,46	72,2	12,49	6,10	51,1
SET6	+	-	-	-	-	+	-	-	+	-	121,67	60,98	49,8	13,01	7,92	39,1	125,16	27,93	77,7	12,53	3,95	68,5
SET7	+	-	-	-	-	-	+	-	+	-	128,65	48,90	61,9	12,05	6,03	50,0	125,16	21,28	82,9	12,53	3,06	75,5
SET8	+	-	-	-	-	+	-	+	-	-	133,49	78,82	40,9	12,82	8,30	35,2	133,49	55,61	58,3	12,82	6,04	52,9
SET9	+	-	-	-	-	+	-	-	+	-	121,67	60,98	49,8	13,01	7,92	39,1	125,16	27,93	77,7	12,53	3,95	68,5
SET10	+	-	-	-	-	+	-	-	-	+	133,49	54,44	58,8	12,82	6,03	49,7	126,16	21,09	83,3	11,81	3,06	75,3

**Çizelge A.2: AKR ve AKBR için makrokirletici konsantrasyon ve giderim verimleri**

SETLER	AKBR								AKR							
	KOİ		TOK		TN		TP		KOİ		TOK		TN		TP	
	Giriş (mg/L)	Giderim (%)	Giriş (mg/L)	Giderim (%)	Giriş (mg/L)	Giderim (%)	Giriş (mg/L)	Giderim (%)	Giriş (mg/L)	Giderim (%)	Giriş (mg/L)	Giderim (%)	Giriş (mg/L)	Giderim (%)	Giriş (mg/L)	Giderim (%)
SET1	924,6	89,7	382,3	83,5	34,86	81,3	5,32	55,0	924,6	88,5	382,3	80,6	34,86	79,6	5,32	52,7
SET2	924,6	87,9	382,3	80,1	34,86	78,9	5,32	50,1	924,6	85,4	382,3	71,4		*		
SET3	970,2	86,8	417,8	80,3	31,62	76,0	4,35	46,4	970,2	81,8	417,8	72,8	31,62	74,8	4,35	43,7
SET4	970,2	77,7	417,8	66,1	31,62	74,8	4,35	41,8	970,2	74,3	417,8	61,5		*		
SET5	924,6	89,7	382,3	83,5	34,86	81,3	5,32	55,0	924,6	88,5	382,3	80,6	34,86	79,6	5,32	52,7
SET6	968,0	91,1	410,2	88,3	38,6	81,6	6,21	59,2	968,0	89,4	410,2	81,9	38,6	79,6	6,21	50,0
SET7	968,0	91,5	410,2	89,0	38,6	82,6	6,21	65,0	968,0	89,5	410,2	82,32	38,6	82	6,21	60,0
SET8	858,2	68,5	377,5	60,7	48,9	66,4	5,17	49,5	858,2	61,5	377,5	58,06	48,9	63,2	5,17	46,1
SET9	968,0	91,1	410,2	88,3	38,6	81,6	6,21	59,2	968,0	89,4	410,2	81,9	38,6	79,6	6,21	50,0
SET10	925,6	92,0	362,7	88,4	57,0	83,4	5,62	66,1	925,6	90,3	*		57,0	68,4	5,62	51,7

## ÖZGEÇMİŞ



**Ad-Soyad: Elif YAKAMERCAN**

**Doğum Tarihi ve Yeri: 11.08.1992, Bursa**

**E-posta: elif.yakamercan@btu.edu.tr**

### ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2016, İstanbul Teknik Üniversitesi, İnşaat Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü,
- **Yüksek Lisans** : 2019, Bursa Teknik Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Çevre Mühendisliği

### MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- İstanbul Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölüm 2.ligi, 2016
- Araştırma Görevlisi, Bursa Teknik Üniversitesi Çevre Teknolojileri Anabilim Dalı (2018-halen)

### TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- Biyolojik Prosesler Kullanılarak Mikrokirletici Giderimi, International Symposium on Urban Water and Wastewater Management (UKSAY), 2018 (Poster sunumu)
- Is the Biocarrier Effect on DEHP Removal ?, 4<sup>th</sup> Eurasian Conference on Civil and Environmental Engineering (ECOCEE), 2019 (Sözlü sunum)