

**MERİÇ-ERGENE HAVZASI'NA DEŞARJ EDİLEN
KONVANSİYONEL ARITILMIŞ EVSEL / ENDÜSTRİYEL
ATIK SULARDA RENK VE ANTİBİYOTİK KALINTILARININ TAYİNİ SONRASINDA
TOZ VE POLİSTİREN YÜZEYİNDE IMMOBİLİZE FOTOKATALİSTLERLE GİDERİMİ**

Reyhan ATA

Doktora Tezi

NKÜ Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Günay YILDIZ TÖRE

2018

T.C.

NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

**MERİÇ-ERGENE HAVZASI'NA DEŞARJ EDİLEN
KONVANSİYONEL ARITILMIŞ EVSEL / ENDÜSTRİYEL
ATIK SULARDA RENK VE ANTİBİYOTİK KALINTILARININ TAYİNİ
SONRASINDA TOZ VE POLİSTİREN YÜZEYİNDE İMMOBİLİZE
FOTOKATALİSTLERLE GİDERİMİ**

REYHAN ATA

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

DANIŞMAN: Doç. Dr. Günay YILDIZ TÖRE

TEKİRDAĞ-2018

Her hakkı saklıdır.

Bu tez çalışması NKÜBAP tarafından NKUBAP.06.GA.16.053 numaralı proje ile desteklenmiştir.

Doç. Dr. Günay YILDIZ TÖRE danışmanlığında, Reyhan ATA tarafından hazırlanan Meriç-“Ergene Havzası’na Deşarj Edilen Konvansiyonel Arıtılmış Evsel / Endüstriyel Atık Sularda Renk ve Antibiyotik Kalıntılarının Tayini Sonrasında Toz ve Polistiren Yüzeyinde Immobilize Fotokatalistlerle Giderimi isimli bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Doktora tezi olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

Juri Başkanı : Doç. Dr. Günay YILDIZ TÖRE

İmza :

Üye : Doç. Dr. İlda VERGİLİ

İmza :

Üye : Doç. Dr. Tolga TUNÇAL

İmza :

Üye : Yrd. Doç. Dr. Aylin YILDIZ

İmza :

Üye : Doç. Dr. Atakan ÖNGEN

İmza :

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu adına

Prof. Dr. Fatih KONUKCU

Enstitü Müdürü

ÖZET
Doktora Tezi

**MERİÇ-ERGENE HAVZASI'NA DEŞARJ EDİLEN
KONVANSİYONEL ARITILMIŞ EVSEL/ENDÜSTRİYEL ATIK SULARDA RENK VE
ANTİBİYOTİK KALINTILARININ TAYİNİ SONRASINDA TOZ VE IMMOBİLİZE
FOTOKATALİSTLERLE GİDERİMİ**

Reyhan ATA

Namık Kemal Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Konvansiyonel arıtma metodları ile arıtılmış sularını Meriç-Ergene Havzası'na deşarj eden Kırklareli, Malkara, Lüleburgaz ve Karpuzlu Eysel Atıksu Arıtma Tesisleri (AAT) ile Çorlu Deri ve Karma OSB ve Çerkezköy OSB Endüstriyel AAT'nde oluşan ham atıksuları ve biyolojik arıtılmış çıkış sularının KOİ, TOK, Renk, Sıcaklık, pH, İletkenlik, Çözünmüş Oksijen ve içerdiği antibiyotik kalıntıları açısından karakterizasyonu yapılarak, miktarı fazla olarak tespit edilen 3 adet antibiyotik ERY, CIP ve SMX seçilmiştir. Ardından, laboratuvar ortamında etkin ve ucuz olacak şekilde özel olarak sol-jel metoduna göre hazırlanan önce toz formda daha sonra polistiren (PS) substrat üzerine sıvanarak immobilize edilen N-doplu ve yeni nesil NFC-doplu TiO₂ ile UV görünür ışık altında, sözkonusu atıksulardaki renk kirliliğinin ve antibiyotik kalıntılarının giderim verimliliği, HPLC-MS/MS, UV-Visible (Görünür) Spektrofotometre ölçümleri yanında KOİ ve TOK parametrelerinin ölçümleri ile birlikte değerlendirilmiştir. İncelenen evsel atıksuların literatürle uyumlu olarak organik kirlilik açısından orta karakterde bir kirlilik sergilediği, endüstriyel atıksuların ise TOK, KOİ ve AKM kirliliği açısından kuvvetli karakterde olduğu belirlenmiştir. Antibiyotik kalıntıları açısından yapılan karakterizasyon çalışması sonuçlarına göre; biyolojik arıtma işlemine rağmen ilginç bir şekilde arıtma tesislerinde çıkış sularının, arıtılmamış ham giriş atıksularına göre daha yüksek miktarda antibiyotik içerdiği tespit edilmiştir. Bu sonuçlar, konvansiyonel sistemlerle antibiyotiklerin gideriminin gerçekleştirilemediğini ortaya koyduğu gibi, literatürde belirtilen biyolojik oksidasyon sırasında metabolit oluşumlarının bu artışı sağladığı yorumlarını da desteklemektedir. Bu tez çalışması kapsamında laboratuvar ortamında özel olarak hazırlan N-doplu ve yeni nesil NFC-doplu fotokatalistlerin toz formu ve PS yüzeyinde immobilize edilmiş PS/Cup-N ve PS/Cup-NFC formlarında görünür ışık altında evsel ve endüstriyel arıtılmış atıksuların fotokatalitik oksidasyonu gerçekleştirilmiş ve bunun sonucunda; toz formdaki N-doplu TiO₂ ile yürütülen fotokatalitik aktivite deneyleri sonrasında %95 - %100 arasında CIP giderimi, %97 - %100 arasında ERY giderimi, %80 - %100 arasında SMX giderimi tespit edilmiştir. Buna paralel olarak aynı zamanda, %54 - %72 arasında KOİ, %59 - %75 arasında TOK giderimi sağlanmıştır. Toz formdaki NFC-doplu TiO₂ ile %97 - %100 arasında CIP giderimi, %100 ERY giderimi, %86 - %100 arasında SMX giderimi ve %62 - %79 arasında KOİ, %62 - %86 arasında TOK giderimi sağlanmıştır. Immobilize PS/Cup-N ile gerçekleştirilen fotokatalitik oksidasyon çalışmasında ise %95 -

%100 arasında CIP giderimi, %98 - %100 arasında ERY giderimi, %85 - %100 arasında SMX giderimi ve %50 - %61 arasında KOİ, %56 - %66 arasında TOK giderimi sağlanmıştır. PS/Cup-NFC ile gerçekleştirilen fotokatalitik oksidasyon çalışmasında %100 CIP giderimi, %97 - %100 arasında ERY giderimi, %86 - %100 arasında SMX giderimi ve aynı zamanda %57 - %64 arasında KOİ, %61,5 - %72 arasında TOK giderimi sağlanmıştır. Ayrıca, renk kirliliği açısından da IV. sınıf su kalitesinde olan endüstriyel arıtılmış atıksuların immobilize PS/CupN ile II. sınıf, PS/Cup-NFC ile I. sınıf su kalitesine yükseltilebildiği tespit edilmiştir. Sonuç olarak bu çalışmada, toz formdaki fotokatalistlerle antibiyotik kalıntılarının giderim verimi, PS yüzeyinde immobilize PS/Cup formlarıyla yaklaşık aynı mertebelerde bulunmuştur. Bu sonuçlara göre, PS yüzeyinde immobilize fotokatalistlerin, fotokatalitik ileri arıtımı sonrasında atık bırakmaması ve tekrar kullanım potansiyeline sahip olmasından dolayı, evsel ve endüstriyel atıksulardaki antibiyotik kalıntılarının gideriminde toz fotokatalistlere alternatif olabileceği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: İleri Oksidasyon Prosesleri, Heterojen fotokatalitik yarı iletken, N-doplu ve NFC doplu TiO₂ Fotokatalist, PS destekli immobilize fotokatalistler

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

REMOVAL OF CONVENTIONALLY TREATED DOMESTIC AND INDUSTRIAL WASTEWATER DECHARGED INTO MERIÇ-ERGENE BASIN AFTER CHARACTERIZATION OF COLOUR AND ANTIBIOTIC RESIDUES.

Reyhan ATA

Namık Kemal University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Environmental Engineering
Supervisor : Assoc. Prof. Günay YILDIZ TÖRE

A characterization was made in terms of COD, TOC, color, temperature, pH, conductivity, dissolved oxygen and antibiotic residues of untreated raw wastewater from located in the Meriç-Ergene Basin, to where has been discharged secondary treated effluent (biological treatment effluent) wastewater to to surface water of which contains a significant amount of irrigation and drinking water resources for Trakya Region. Selected three of antibiotics (Erythromicine, Ciprofloxacin, Sulphamethoxazole), which represent the major groups of antibiotics and which were detected in excess amount in the domestic and industrial secondary treatment effluent based on characterization. After that, a new generation N-doped and NFC-doped TiO₂ photocatalyst, which has never been studied in the literature before, was prepared according to the sol-gel method. Afterward, these powder form of N-doped and NFC-doped TiO₂ photocatalysts were deposited inside of a polystyrene (PS) supported polymer substrate in order to provide immobilization. All powder and immobilized photocatalysts were used for the mentioned antibiotics residues and color removal by photocatalytic oxidation processes under visible light. Efficiency of the advanced oxidation process was evaluated by means of HPLC MS/MS, UV-Visible spectrophotometer measurements together with the measurement of COD and TOC parameters. According to the characterization results of antibiotic residues, it has been unexpectedly found that the influent wastewater contains more antibiotics than the effluent wastewater despite biological process applied at the treatment plants where the sampling was carried out. Investigated domestic wastewaters for organic pollution exhibit moderate characterized domestic wastewater pollution in accordance with the literature. %95 to %100 CIP removal, %97 to %100 ERY removal, %80 to %100 SMX removal and at the same time %54 to %72 COD, %59 to %75 TOC removal was obtained by photocatalytic activity with N-doped TiO₂. %97 to %100 CIP removal, %100 ERY removal, %86 to %100 SMX removal was obtained by photocatalytic activity with N-doped TiO₂ while %54 to %72 COD, %59 to %75 TOC removal. %95 to %100 CIP removal, %98 to %100 removal ERY, %85 to %100 SMX removal and %50 to %61 COD, %56 to %66 TOC removal was obtained by photocatalytic activity with PS/Cup-N. %100 CIP removal, %97 to %100 ERY removal, %86 to %100 SMX removal and %57 to %64 COD, %61,5 to %72 TOC removal was obtained in the mean time during the photocatalytic activity with PS/Cup-NFC.

As a result of this study, the photocatalytic activity of the photocatalysts in powder form was found to be about the same as the PS/Cup forms immobilized on the PS surface. In terms of color pollution IVth class water quality industrial wastewater was treated to IInd class water quality by photocatalytic oxidation. According to these results, It has been determined that immobilized photocatalysts on the PS surface may be an alternative to powder form photocatalysts for the removal of antibiotic residues in domestic and industrial wastes due to the absence of waste after photocatalytic advanced treatment and the potential for re-use.

Key Words; Advanced Oxidation Processes, Heterogeneous Photocatalytic Semiconductor, N-doped and NFC - doped TiO₂ photocatalysts, PS supported immobilized photocatalysts.

2018, 200 Pages

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
ŞEKİL LİSTESİ	x
TABLO LİSTESİ	x
GRAFİK LİSTESİ	xi
RESİM LİSTESİ	xx
KISALTMALAR	xxi
ÖNSÖZ/TEŞEKKÜR	xxii
1. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	1
1.2. Meriç Ergene Havzası	2
1.3. Antibiyotik Kalıntıları ve Tayini	6
1.4. Mevzuat Boyutu	7
1.5. İleri Oksidasyon Prosesleri (IOP).....	10
1.6. Heterojen İleri Oksidasyon Proseslerinde Kullanılan Yarı İletken Fotokatalizörler ve TiO ₂	12
1.6.1. Titanyum (Ti) Atomu	12
1.7. Heterojen Yarı İletkenlerle Fotokatalitik Degradasyon Mekanizması	16
1.8. TiO ₂ Esaslı Fotokatalitik Reaksiyonları Etkileyen Faktörler	19
1.9. Elektromanyetik Spektrum içinde UV Görünür Işık.....	21
1.10. Fotokatalist Karakterizasyonu için Spektrofotometrik Ölçüm Teknikleri, Reaksiyon Kinetiği ve Antibiyotiklerin Yapısı	22
1.10.1. Raman Spektrumu Ölçüm Tekniği	22
1.10.2. UV Görünür Bölge Diffüz Reflektans Spektroskopisi (UV-Vis DRS) Ölçüm Tekniği.....	25
1.10.3. UV Görünür Bölge (UV-Vis) Spektrofotometre Ölçüm Tekniği.....	27
1.10.4. HPLC/MS-MS ile Antibiyotik Kalıntı Ölçüm Tekniği	28
1.10.5. Reaksiyon Kinetiği	29
1.10.6. Antibiyotiklerin Yapısı	30

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	33
3. MATERYAL.....	43
3.1. Atıksu Numunelerinin Alınması, Korunması	43
4. METOD	44
4.1. Atıksu Numunelerinin Konvansiyonel Kirleticiler Açısından Karakterizasyonu	44
4.2. Atıksu Numunelerinin Antibiyotik Kalıntıları Açısından Karakterizasyonu	44
4.2.1. Katı Faz Ekstraksiyonu (SPE) ve Geri Kazanım.....	45
4.3. Fotokatalitik Oksidasyon Deneyleri için Fotokatalist Hazırlama Metodları.....	48
4.3.1. Toz formda N-doplu TiO ₂ Fotokatalistin Hazırlanması	49
4.3.2. Toz formda NF ve NFC-doplu TiO ₂ Fotokatalistlerin Hazırlanması	50
4.3.3. İmmobilize Fotokatalistlerin Hazırlanması (PS/Cup-N ve PS/Cup-NFC).....	51
4.3.3.1. İmmobilize PS/Cup Fotokatalistlerin Stabilizasyonunun Test Edilmesi.....	54
4.3.4. Toz Fotokatalistlerin ve İmmobilize PS/Cup Fotokatalistlerin Karakterizasyonları için Gerçekleştirilen Spektrofotometrik Ölçüm Yöntemleri.....	54
4.4. Deneysel Çalışma Düzenekleri.....	55
4.4.1. Toz Formdaki N-doplu ve NFC-doplu TiO ₂ Fotokatalistlerle Antibiyotik Kalıntıları ve Renk Kirliliği Giderimine Yönelik Fotokatalitik Oksidasyon Çalışmalarının Yürütüldüğü Deney Düzeneği	55
4.4.2. N-doplu ve NFC-doplu TiO ₂ ile İmmobilize PS/Cup Fotokatalistlerle Renk Kirliliği Giderimine Yönelik Fotokatalitik Oksidasyon Çalışmalarının Yürütüldüğü Deney Düzeneği	56
4.4.3. N-doplu ve NFC-doplu TiO ₂ ile İmmobilize PS/Cup Fotokatalistlerle Antibiyotik Kalıntısı ve Renk Kirliliği Giderimine Yönelik Fotokatalitik Oksidasyon Çalışmalarının Yürütüldüğü Deney Düzeneği	57
4.5. Fotokatalitik Oksidasyon Süresince Antibiyotik Kalıntıları ve Renk Kirliliğinin UV Görünür Bölge (UV-Vis) Spektrofotometre ile ölçüm yöntemi.....	59
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	60
5.1. SPE Metod Validasyonu.....	60
5.2. İncelenen Bölgenin Özellikleri.....	68
5.2.1. Malkara Eysel Atıksu Arıtma Tesisi	68
5.2.2. Lüleburgaz Eysel Atıksu Arıtma Tesisi	70
5.2.3. Kırklareli Eysel Atıksu Arıtma Tesisi	72
5.2.4. Karpuzlu Eysel Atıksu Arıtma Tesisi.....	72

5.2.5. Çorlu Karma Deri Organize Sanayi Bölgesi Endüstriyel Atıksu Arıtma Tesisi	74
5.3. Atıksu Numunelerinin Konvansiyonel Kirletici Parametreler Açısından Karakterizasyonu	77
5.4. Atıksu numunelerinin antibiyotik içeriği açısından karakterizasyonu	99
5.5. Özel Olarak Laboratuvarında Hazırlanan Fotokatalistlerin Karakterizasyon Sonuçları.....	104
5.5.1. Toz formda N-doplu TiO ₂ Fotokatalistlerin Karakterizasyon Sonuçları.....	104
5.5.2. Toz formda NFC-doplu TiO ₂ Fotokatalistlerin Karakterizasyon Sonuçları.....	111
5.5.2.1. Toz formda NF-doplu TiO ₂ Fotokatalistlerin Karakterizasyon Sonuçları	111
5.5.2.2. Toz formda NFC-doplu TiO ₂ Fotokatalistlerin Karakterizasyon Sonuçları	114
5.5.3. Immobilize Fotokatalistlerin Karakterizasyon Sonuçları.....	116
5.5.3.1. İmmobilize N-doplu TiO ₂ Fotokatalistlerin (PS/Cup-N) Karakterizasyon Sonuçları.....	116
5.6. Antibiyotik Kalıntılarının Giderimine Yönelik Fotokatalitik Oksidasyon Çalışmalarının Sonuçları	123
5.6.1. Toz formda N-doplu TiO ₂ Fotokatalist ile Antibiyotik Kalıntılarının Giderilmesi Sonuçları.....	124
5.6.1.1. Toz N-doplu TiO ₂ Fotokatalist ile Antibiyotik Kalıntılarının Giderim Veriminin HPLC/MS-MS Ölçüleriyle Değerlendirilmesi	124
5.6.1.2. Toz N-doplu TiO ₂ Fotokatalist ile Antibiyotik Kalıntılarının da Dahil Olduğu Organik Kirleticilerin Giderim Verimlerinin UV-Vis Spektrofotometre Ölçüleriyle Değerlendirilmesi	127
5.6.1.3. Toz N-doplu TiO ₂ Fotokatalist ile Fotokatalitik Oksidasyon Prosesi Sonrasında KOİ ve TOK Giderim Veriminin Değerlendirilmesi	131
5.6.2. Toz Formda NFC-Doplu TiO ₂ Fotokatalist ile Antibiyotik Kalıntılarının Giderilmesi Sonuçları	132
5.6.2.1. Toz N-doplu TiO ₂ Fotokatalist ile Antibiyotik Kalıntılarının Giderim Veriminin HPLC/MS-MS Ölçüleriyle Değerlendirilmesi	132
5.6.2.2. Toz NFC-doplu TiO ₂ Fotokatalist ile Antibiyotik Kalıntılarının da Dahil Olduğu Organik Kirleticilerin Giderim Verimlerinin UV-Vis Spektrofotometre Ölçüleriyle Değerlendirilmesi	134
5.6.2.3. Toz NFC-doplu TiO ₂ Fotokatalist ile Fotokatalitik Oksidasyon Prosesi Sonrasında KOİ ve TOK Giderim Veriminin Değerlendirilmesi.....	137

5.6.3. İmmobilize PS/Cup-N Fotokatalistlerle Antibiyotik Kalıntılarının Giderilmesi Sonuçları.....	138
5.6.3.1. İmmobilize PS/Cup-N Fotokatalistle Antibiyotik Kalıntılarının Giderim Veriminin HPLC/MS-MS Ölçümleriyle Değerlendirilmesi	138
5.6.3.2. İmmobilize PS/Cup-N Fotokatalistle Antibiyotik Kalıntılarının da Dahil Olduğu Organik Kirleticilerin Giderim Verimlerinin UV-Vis Spektrofotometre Ölçümleriyle Değerlendirilmesi	141
5.6.3.3. İmmobilize PS/Cup-N Fotokatalistle Fotokatalitik Oksidasyon Prosesi Sonrasında KOİ ve TOK Giderim Veriminin Değerlendirilmesi.....	143
5.6.4. İmmobilize PS/Cup-NFC Fotokatalist ile Antibiyotik Kalıntılarının Giderilmesi Sonuçları	145
5.6.4.1. İmmobilize PS/Cup-NFC Fotokatalist ile Antibiyotik Kalıntılarının Giderim Veriminin HPLC/MS-MS Ölçümleriyle Değerlendirilmesi	145
5.6.4.2. İmmobilize PS/Cup-NFC Fotokatalist ile Antibiyotik Kalıntılarının da Dahil Olduğu Organik Kirleticilerin Giderim Verimlerinin UV-Vis Spektrofotometre Ölçümleriyle Değerlendirilmesi	146
5.6.4.3. İmmobilize PS/Cup-NFC Fotokatalist ile Fotokatalitik Oksidasyon Prosesi Sonrasında KOİ ve TOK Giderim Veriminin Değerlendirilmesi.....	149
5.6.4.4. Stabilizasyon.....	151
5.7. Toz ve İmmobilize PS/Cup Fotokatalistlerin Reaksiyon Kinetikleri	151
5.7.1. CIP Antibiyotiği Açısından Reaksiyon Mekanizması ve Kinetikleri.....	152
5.7.2. ERY Antibiyotiği Açısından Reaksiyon Mekanizması ve Kinetikleri.....	156
5.7.3. SMX Antibiyotiği Açısından Reaksiyon Mekanizması ve Kinetikleri	160
5.7.4. Toz Formdaki ve İmmobilize PS/Cup Formdaki Fotokatalistlerin Reaksiyon Kinetiklerinin Karşılaştırılması	164
5.8. Renk Giderimine Yönelik Fotokatalitik Oksidasyon Çalışmalarının Sonuçları	165
5.8.1. İmmobilize PS/Cup-N Fotokatalist ile Renk Giderimi Sonuçları	165
5.8.1.1. İmmobilize PS/Cup-N Fotokatalist ile Reaksiyon Kinetiği ve Stabilizasyonu	169
5.8.2. İmmobilize PS/Cup-N ve PS/Cup-NFC Fotokatalistler ile Renk Giderim Sonuçları.....	172

6. SONUÇLAR.....	175
KAYNAKLAR.....	178

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.2.1. Meriç-Ergene Havzası (DSİ, 2014).....	3
Şekil 1.5.1. IOP'lerin Sınıflandırılması.....	12
Şekil 1.6.1. 1. TiO ₂ 'in Rutil formunun kristal yapısı (Anonim-3, 2017).	14
Şekil 1.6.1. 2. TiO ₂ 'in Brokit formunun kristal yapısı (Anonim-3, 2017).	14
Şekil 1.6.1. 3. TiO ₂ 'in Anataz formunun kristal yapısı (Anonim-3, 2017).	15
Şekil 1.7.1. a) İletkenlerde band enerjileri b) Yarı iletkenlerde band enerjileri.	17
Şekil 1.9.1. Elektromanyetik spektrum içindeki UV ışınları ve dalga boyları.....	21
Şekil 1.10.1.1. Raman saçılmasının molekül enerji diyagramı ile açıklanması.....	23
Şekil 1.10.1.2. Raman saçılmasının grafiksel açıklaması (Ohsaka ve ark., 1978).	24
Şekil 1.10.1.3. Raman Saçılması olaylarında dalga boyları (Ohsaka ve ark., 1978).....	24
Şekil 1.10.2.1. a) Normal yansıyan ışın b) Reflektans ışın (Düffüzyonla yayılan ışın).....	25
Şekil 1.10.3.1. UV-Vis Spektrofotometre'nin şematik gösterimi (Yaman, 2009).....	27
Şekil 1.10.6. 1. CIP antibiyotiğinin formülasyonu (Oxford Handbook, 2009).....	31
Şekil 1.10.6.2. SMX antibiyotiğinin formülasyonu (Omedicine, 2017).	32
Şekil 1.10.6.3. ERY antibiyotiğinin formülasyonu (Kelicen E., 2017).....	32
Şekil 4.4.1. Toz formdaki N-doplu ve NFC-doplu TiO ₂ fotokatalistlerle IOP Deney Düzenegi.....	56
Şekil 4.4.2. N-TiO ₂ ile immobilize PS/Cup fotokatalist ile fotokatalitik oksidasyon deney düzeneginin şematik gösterimi ve görüntüsü.....	57
Şekil 4.4.3.1. İmmobilize PS/Cup-N ve PS/Cup-NFC fotokatalistlerle fotokatalitik oksidasyon deney düzeneginin şematik gösterimi.....	58
Şekil 5.2.1. Malkara Evsel AAT proses akış şeması.....	69
Şekil 5.2.2. Lüleburgaz İleri Biyolojik Evsel AAT proses akış şeması.....	71
Şekil 5.2.3. Kırklareli Evsel AAT proses akış şeması.....	72
Şekil 5.2.4. Karpuzlu Evsel AAT proses akış şeması.....	73
Şekil 5.2.5. Çorlu Karma Deri OSB Endüstriyel AAT proses akış şeması.....	74
Şekil 5.2.6. Çerkezköy OSB Endüstriyel AAT proses akış şeması.....	75
Şekil 5.2.7. Çerkezköy OSB 1. ve 2. Kısım Endüstriyel AAT proses akış şeması.....	76

TABLO LİSTESİ

Tablo 1.10.1. Pearson Korelasyon Katsayısının yorumu	30
Tablo 2.1. Bazı oksidanların standart oksidasyon potansiyelleri	39
Tablo 4.1. Farklı N/TiO ₂ oranlarında hazırlanan toz formda N-doplu TiO ₂ fotokatalistler.....	49
Tablo 4.2. Farklı NH ₄ F-HF (g)/TTIP(ml) oranlarında hazırlanan toz formda NFC- doplu fotokatalistler	50
Tablo 4.3.3.1. İmmobilizasyon öncesi ve sonrasındaki PS/Cup ağırlık ölçümleri.....	52
Tablo 4.3.3.2. İmmobilizasyon öncesi ve sonrasındaki PS/Cup-N ve PS/Cup-NFC ağırlık ölçümleri.....	53
Tablo 5.1.1. LOD, LOQ ve Geri Kazanım sonuçları	60
Tablo 5.1.2. Antibiyotiklerin ESI+ şartlarında, kendi ana iyonları ile oğul iyonlarının m/z oranları	67
Tablo 5.3.1. Haziran ayı atıksu numuneleri karakterizasyonu	77
Tablo 5.3.2. Kasım ayı atıksu numuneleri karakterizasyonu	82
Tablo 5.3.3. Mart ayı atıksu numuneleri karakterizasyonu	88
Tablo 5.3.4. İncelenen evsel atıksu numunelerinin renk parametreleri açısından genel karakterizasyonu.....	95
Tablo 5.3.5. İncelenen endüstriyel atıksuların renk parametreleri açısından genel karakterizasyonu.....	96
Tablo 5.3.6. İncelenen evsel atıksuların diğer konvansiyonel kirletici parametreler açısından karakterizasyonu.....	97
Tablo 5.3.7. İncelenen endüstriyel atıksuların diğer konvansiyonel kirletici parametreler açısından karakterizasyonu	97
Tablo 5.3.8. TOK açısından karakterizasyon sonuçları.....	99
Tablo 5.4.1. Çalışmak üzere seçilen antibiyotiklerin fiziko kimyasal özellikleri	100
Tablo 5.4.2. İncelenen evsel atıksu numunelerinin antibiyotik kalıntı karakterizasyonu	101
Tablo 5.4.3. İncelenen endüstriyel atıksu numunelerinin antibiyotik kalıntı karakterizasyonu.....	101

Tablo 5.5.1.1. Farklı N/TiO ₂ oranlarda hazırlanan N-doplu fotokatalistlerin band aralık enerjileri	105
Tablo 5.5.1.2. Tipik Raman şiffleri	108
Tablo 5.5.2.1. Toz formda NF-doplu fotokatalistlerin band aralık enerjileri	111
Tablo 5.6.1.1. Toz N-doplu TiO ₂ ile fotokatalitik oksidasyon prosesi sonrasında antibiyotik kalıntılarının giderimi (HPLC/MS-MS ölçüm sonuçları)	125
Tablo 5.6.1.2. Toz N-doplu TiO ₂ ile fotokatalitik oksidasyon prosesi sonrasında antibiyotik kalıntılarının % giderim verimleri.....	126
Tablo 5.6.1.3. Toz N-doplu TiO ₂ fotokatalist ile KOİ giderim sonuçları.....	131
Tablo 5.6.1.4. Toz N-doplu TiO ₂ fotokatalist ile TOK giderim sonuçları	132
Tablo 5.6.2. 1. Toz NFC-doplu TiO ₂ fotokatalitik oksidasyon prosesi sonrasında antibiyotik kalıntılarının giderimi (HPLC/MS-MS Sonuçları)	133
Tablo 5.6.2.2. Toz NFC-doplu TiO ₂ ile fotokatalitik oksidasyon prosesi sonrasında antibiyotik kalıntılarının % giderim verimleri.....	133
Tablo 5.6.2.3. Toz NFC-doplu TiO ₂ fotokatalist ile KOİ giderim sonuçları	137
Tablo 5.6.2.4. Toz NFC-doplu TiO ₂ fotokatalist ile TOK giderim sonuçları	138
Tablo 5.6.3.1. İmmobilize PS/Cup-N/0,45g fotokatalist ile fotokatalitik oksidasyon prosesi sonrasında antibiyotik kalıntılarının giderimi (HPLC/MS-MS Sonuçları)	139
Tablo 5.6.3.2. İmmobilize PS/Cup-N/0,45g fotokatalist ile fotokatalitik oksidasyon prosesi sonrasında antibiyotik kalıntılarının giderim verimleri.....	139
Tablo 5.6.3.3. Eysel ve Çerkezköy endüstriyel atıksu numunelerinde antibiyotiğin de dahil olduğu organik kirleticilerdeki azalma verimleri (UV-Vis Spektrofotometre ölçüm sonuçları).....	142
Tablo 5.6.3.4. İmmobilize PS/Cup-N/0,45g fotokatalist ile KOİ giderimi	144
Tablo 5.6.3.5. İmmobilize PS/Cup-N/0,45g fotokatalist ile TOK giderimi	144
Tablo 5.6.4.1. İmmobilize PS/Cup-NFC/0,45g fotokatalist ile fotokatalitik oksidasyon prosesi sonrasında antibiyotik kalıntılarının giderimi (HPLC/MS-MS Sonuçları)	145
Tablo 5.6.4.2. İmmobilize PS/Cup-NFC/0,45g fotokatalist ile fotokatalitik oksidasyon prosesi sonrasında antibiyotik kalıntılarının giderim verimleri.....	146
Tablo 5.6.4.3. Tüm evsel ve endüstriyel atıksuyu numunelerinde antibiyotiğin de dahil olduğu organik kirleticilerin kalıntılarındaki azalma verimleri (UV-Vis Spektrofotometre ölçüm sonuçları).....	148
Tablo 5.6.4.4. İmmobilize PS/Cup-NFC/0,45g fotokatalist ile KOİ Giderimi	150

Tablo 5.6.4.5. İmmobilize PS/Cup-NFC/0,45g fotokatalist ile TOK Giderimi	150
Tablo 5.7.1.1. CIP standart stok çözelti konsantrasyonlarının absorbands değerleri.....	152
Tablo 5.7.1 2. ERY standart stok çözelti konsantrasyonlarının absorbands değerleri	156
Tablo 5.7.1 3. SMX standart stok çözelti konsantrasyonlarının absorbands değerleri	160
Tablo 5.8.1.1. İmmobilize PS/Cup fotokatalistler ile gerçekleştirilen fotolatalitik aktivite sonrasında MB giderim verimleri	167
Tablo 5.8.2.1. İmmobilize PS/Cup-N/0,45g ve PS/Cup-NFC/0,45g fotokatalistlerle evsel ve endüstriyel atıksularda renk giderim verimi.....	172
Tablo 5.8.2 2. İmmobilize PS/Cup-N/0,45g fotokatalist ile arıtılmış suyun değerlendirilmesi.....	173
Tablo 5.8.2.3. İmmobilize PS/Cup-NFC/0,45g fotokatalist ile arıtılmış suyun değerlendirilmesi.....	174

GRAFİK LİSTESİ

Grafik 2.1. Tekirdağ ili sınırları içinde tesislerin sektörel dağılımları (Ergene Havzası Arıtma Çamuru Yönetim Planının Hazırlanması Projesi, 2016).....	34
Grafik 2.2. Kırklareli ili sınırları içinde tesislerin sektörel dağılımları (Ergene Havzası Arıtma Çamuru Yönetim Planının Hazırlanması Projesi, 2016).....	35
Grafik 2.3. Edirne ili sınırları içinde tesislerin sektörel dağılımları (Ergene Havzası Arıtma Çamuru Yönetim Planının Hazırlanması Projesi, 2016).....	35
Grafik 5.1.1. pH 2’de SMX, ERY ve CIP antibiyotiklerinin HPLC/MS-MS’den alınan standart stok çözeltilerine ait kalibrasyon pikleri.....	61
Grafik 5.1.2. pH 5’de SMX, ERY ve CIP antibiyotiklerinin HPLC/MS-MS’den alınan standart stok çözeltilerine ait kalibrasyon pikleri.....	62
Grafik 5.1.3. ERY, CIP ve SMX antibiyotiklerinin standart çözeltilerinin kalibrasyon kinetikleri	63
Grafik 5.1.4. ERY antibiyotiğinin ana ürün ve metabolit iyonlarının pikleri ve m/z oranları .	64
Grafik 5.1 5. CIP antibiyotiğinin ana ürün ve metabolit iyonlarının pikleri ve m/z oranları ..	65
Grafik 5.1.6. SMX antibiyotiğinin ana ürün ve metabolit iyonlarının pikleri ve m/z oranları	66
Grafik 5.3.1. İncelenen evsel ve endüstriyel atıksu numuneleri Haziran ayı çözülmüş oksijen değerleri.....	78
Grafik 5.3.2. İncelenen evsel ve endüstriyel atıksu numuneleri Haziran ayı iletkenlik değerleri.....	79
Grafik 5.3.3. İncelenen evsel ve endüstriyel atıksu numuneleri Haziran ayı KOİ değerleri...	79
Grafik 5.3.4. Haziran ayında incelenen evsel ve endüstriyel atıksu arıtma tesislerindeki KOİ % giderim verimleri	80
Grafik 5.3 5. İncelenen evsel ve endüstriyel atıksu numuneleri Haziran ayı AKM değerleri.	81
Grafik 5.3.6. Haziran ayında evsel ve endüstriyel atıksu arıtma tesislerindeki AKM % giderim verimleri.....	81
Grafik 5.3.7. İncelenen evsel ve endüstriyel atıksu numuneleri Kasım ayı Çözülmüş Oksijen değerleri.....	83
Grafik 5.3.8. İncelenen evsel ve endüstriyel atıksu numuneleri Kasım ayı İletkenlik değerleri.....	84
Grafik 5.3.9. İncelenen evsel ve endüstriyel atıksu numuneleri Kasım ayı KOİ değerleri	85

Grafik 5.3.10. Kasım ayında incelenen evsel ve endüstriyel atıksu arıtma tesislerindeki KOİ % giderim verimleri	85
Grafik 5.3.11. İncelenen evsel ve endüstriyel atıksu numunleri Kasım ayı AKM değerleri....	86
Grafik 5.3.12. Kasım ayında incelenen evsel ve endüstriyel atıksu arıtma tesislerindeki AKM % giderim verimleri	87
Grafik 5.3.13. İncelenen evsel ve endüstriyel atıksu numunleri Mart ayı Çözünmüş Oksijen değerleri.....	89
Grafik 5.3.14. İncelenen evsel ve endüstriyel atıksu numunleri Mart ayı İletkenlik değerleri	90
Grafik 5.3.15. İncelenen evsel ve endüstriyel atıksu numunleri Mart ayı KOİ değerleri	91
Grafik 5.3.16. Mart ayında incelenen evsel ve endüstriyel atıksu arıtma tesislerindeki KOİ % giderim verimleri.....	92
Grafik 5.3.17. İncelenen evsel ve endüstriyel atıksu numunleri Mart ayı AKM değerleri	92
Grafik 5.3.18. Mart ayında incelenen evsel ve endüstriyel atıksu arıtma tesislerindeki AKM % giderim verimleri	93
Grafik 5.3.19. İncelenen atıksu arıtma tesislerinin % renk giderim verimleri	94
Grafik 5.4. 1. İncelenen evsel atıksu numunelerinin antibiyotik kalıntı karakterizasyonunun grafiksel yorumu	102
Grafik 5.4.2. İncelenen endüstriyel atıksu numunelerinin antibiyotik kalıntı karakterizasyonunun grafiksel yorumu	102
Grafik 5.5.1.1.Farklı N/TiO ₂ oranlarında hazırlanan fotokatalistlerin band aralık enerjileri	106
Grafik 5.5.1.2. Farklı N/TiO ₂ oranlarında hazırlanan N-Doplu TiO ₂ fotokatalistlerin absorbladıkları UV görünür ışığın dalga boyları (UV-Vis DRS sonuçları)...	107
Grafik 5.5.1.3. N_1, N_2, N_3 ve N_4 – TiO ₂ fotokatalistlerin Raman Spektrum ölçüm sonuçları	108
Grafik 5.5.1.4. N_1, N_2, N_3 ve N_4 ve doplanmamış TiO ₂ ile MB giderimi.....	109
Grafik 5.5.1.5. MB giderimi sonrasında elde edilen arıtılmış su numunelerinin TOK ölçüm sonuçları	109
Grafik 5.5.1.6. 100ml (NH ₃)/25 ml (TTIP) oranında hazırlanan N-doplu TiO ₂ ile doplanmamış TiO ₂ 'in absorbladıkları dalga boylarının karşılaştırması (UV-Vis DRS sonuçları)	110
Grafik 5.5.2.1. NF-doplu TiO ₂ fotokatalistlerin, doplanmamış ve NFC-doplu TiO ₂ fotokatalist ile band aralık enerjilerinin karşılaştırılması.....	112

Grafik 5.5.2.2. Farklı konsantrasyonlarda NF-doplu TiO ₂ ile Doplanmamış TiO ₂ 'in absorbladığı UV görünür bölge dalga boyları (UV-Vis DRS sonuçları)	113
Grafik 5.5.2.3. Toz formda NF_1,5, NF_2,5, NF_5, NF_10 TiO ₂ fotokatalistlerin Raman Spektrum ölçüm sonuçları.....	114
Grafik 5.5.2.4. NFC-doplu TiO ₂ fotokatalistin absorbladığı UV görünür bölge dalga boyu ve diğer fotokatalistlerle karşılaştırılması (UV-Vis DRS sonuçları)	115
Grafik 5.5.2.5. NFC-doplu TiO ₂ ve NF-doplu TiO ₂ fotokatalistlerin band aralık enerjileri .	115
Grafik 5.5.2.6. Toz formda NFC-doplu fotokatalistlerin Raman Spektrum ölçüm sonuçları	116
Grafik 5.5.3.1. İmmobilize PS/Cup-N fotokatalistlerin absorbladığı UV görünür bölge dalga boyu (UV-Vis DRS sonuçları).....	117
Grafik 5.5.3.2. İmmobilize PS/Cup-N fotokatalistlerin band aralık enerjileri (UV-Vis DRS sonuçları).....	118
Grafik 5.5.3.3. İmmobilize PS/Cup-N fotokatalistlerin Raman şiftleri.....	119
Grafik 5.5.3.4. İmmobilize PS/Cup-N ve PS/Cup-NFC fotokatalistlerin band aralık enerjileri (UV-Vis DRS ölçüm sonuçları)	120
Grafik 5.5.3.5. İmmobilize PS/Cup-N ve PS/Cup-NFC fotokatalistlerin absorbladığı UV görünür bölge dalga boyları (UV-Vis DRS ölçüm sonuçları).....	121
Grafik 5.5.3.6. N-doplu ve NFC-doplu TiO ₂ fotokatalistler ile immobilize edilmiş PS/Cup fotokatalistlerin Raman şiftleri.....	122
Grafik 5.6.1.1. Evsel ve endüstriyel AAT'nin biyolojik arıtma prosesi çıkış sularının içerdiği antibiyotik kalıntılarının miktarları	124
Grafik 5.6.1.2. Malkara Evsel AAT'nin N-doplu TiO ₂ ile 3 ve 7 saat'lik fotokatalitik oksidasyon prosesi esnasında gerçekleştirilen UV-Vis Spektrofotometre ölçüm sonuçlarının karşılaştırılması.....	127
Grafik 5.6.1.3. Karpuzlu Evsel AAT'nin N-doplu TiO ₂ ile 3 ve 7 saat'lik fotokatalitik oksidasyon prosesi esnasında gerçekleştirilen UV-Vis Spektrofotometre ölçüm sonuçlarının karşılaştırılması.....	128
Grafik 5.6.1.4. Kırklareli Evsel AAT'nin N-doplu TiO ₂ ile 3 ve 7 saat'lik fotokatalitik oksidasyon prosesi esnasında gerçekleştirilen UV-Vis Spektrofotometre ölçüm sonuçlarının karşılaştırılması.....	129
Grafik 5.6.1.5. Lüleburgaz Evsel AAT'nin N-doplu TiO ₂ ile 7 saat'lik fotokatalitik oksidasyon prosesi esnasında gerçekleştirilen UV-Vis Spektrofotometre ölçüm sonuçlarının karşılaştırılması.....	129

Grafik 5.6.1.6. Çerkezköy Endüstriyel AAT'nin N-doplu TiO ₂ ile 7 saat'lik fotokatalitik oksidasyon prosesi esnasında gerçekleştirilen UV-Vis Spektrofotometre ölçüm sonuçlarının karşılaştırılması.....	130
Grafik 5.6.1.7. İncelenen tüm evsel ve endüstriyel AAT çıkış sularının N-doplu TiO ₂ ile fotokatalitik oksidasyon prosesi esnasında gerçekleştirilen UV-Vis Spektrofotometre ölçüm sonuçları	130
Grafik 5.6.2.1. Malkara ve Karpuzlu Evsel AAT'nin NFC-doplu TiO ₂ ile 7 saat'lik fotokatalitik oksidasyon prosesi esnasında gerçekleştirilen UV-Vis Spektrofotometre ölçüm sonuçları	134
Grafik 5.6.2.2. Lüleburgaz Evsel AAT'nin NFC-doplu TiO ₂ ile 3 ve 7 saat'lik fotokatalitik oksidasyon prosesi esnasında gerçekleştirilen UV-Vis Spektrofotometre ölçüm sonuçlarının karşılaştırılması.....	135
Grafik 5.6.2.3. Kırklareli ve Çerkezköy Evsel AAT'nin NFC-doplu TiO ₂ ile 7 saat'lik fotokatalitik oksidasyon prosesi esnasında gerçekleştirilen UV-Vis Spektrofotometre ölçüm sonuçları	136
Grafik 5.6.2.4. İncelenen tüm evsel ve endüstriyel AAT çıkış sularının NFC-doplu TiO ₂ ile fotokatalitik oksidasyon prosesi esnasında gerçekleştirilen UV-Vis Spektrofotometre ölçüm sonuçları	136
Grafik 5.6.3.1. İncelenen tüm evsel AAT çıkış sularının immobilize PS/Cup-N/0,3g ve PS/Cup-N/0,45g fotokatalistlerle fotokatalitik oksidasyon prosesi esnasında gerçekleştirilen UV-Vis Spektrofotometre ölçüm sonuçları	141
Grafik 5.6.3.2. Çerkezköy Endüstriyel AAT çıkış sularının immobilize PS/Cup-N/0,3g ve PS/Cup-N/0,45g fotokatalistlerle fotokatalitik oksidasyon prosesi esnasında gerçekleştirilen UV-Vis Spektrofotometre ölçüm sonuçları	142
Grafik 5.6.3.3. İmmobilize PS/Cup-N/0,3g ve PS/Cup-N/0,45g fotokatalistlerin evsel atıksulardaki fotokatalitik aktivitelerinin karşılaştırılması.....	143
Grafik 5.6.4.1. İncelenen tüm evsel AAT çıkış sularının immobilize PS/Cup-NFC/0,3g ve PS/Cup-NFC/0,45g fotokatalistlerle fotokatalitik oksidasyon prosesi esnasında gerçekleştirilen UV-Vis Spektrofotometre ölçüm sonuçları	147
Grafik 5.6.4.2. Çerkezköy Endüstriyel AAT çıkış sularının immobilize PS/Cup-NFC/0,3g ve PS/Cup-NFC/0,45g fotokatalistlerle fotokatalitik oksidasyon prosesi esnasında gerçekleştirilen UV-Vis Spektrofotometre ölçüm sonuçları	148

Grafik 5.6.4. 3. İmmobilize PS/Cup-NFC/0,3g ve PS/Cup-NFC/0,45g fotokatalistlerin evsel atıksularda fotokatalitik aktivitelerinin karşılaştırılması.....	149
Grafik 5.6.4. 4. İmmobilize PS/Cup-NFC/0,45g fotokatalistin stabilizasyon test sonuçları..	151
Grafik 5.7.1.1. CIP standart stok çözeltisinin UV-Vis spektrumu.	152
Grafik 5.7.1.2. CIP standart stok çözeltisinin kalibrasyon eğrisi	153
Grafik 5.7.1.3. CIP standart stok çözeltisinin toz NFC-doplu TiO ₂ ile fotokatalitik aktivitesinin UV-Vis spektrumu.....	154
Grafik 5.7.1.4. CIP standart stok çözeltisinin toz NFC-doplu TiO ₂ ile fotokatalitik oksidasyon reaksiyon kinetiği.	154
Grafik 5.7.1.5. CIP standart stok çözeltisinin toz NFC-doplu TiO ₂ ve immobilize PS/Cup-NFC/0,45g fotokatalistler ile fotokatalitik oksidasyon reaksiyonlarının kinetiklerinin karşılaştırılması.....	155
Grafik 5.7.2.1. ERY standart stok çözeltisinin UV-Vis spektrumu	156
Grafik 5.7.2.2. ERY standart stok çözeltisinin kalibrasyon eğrisi	157
Grafik 5.7.2.3. ERY standart stok çözeltisinin UV-Vis Spektrumu.....	158
Grafik 5.7.2.4. ERY standart stok çözeltisinin immobilize PS/Cup-NFC/0,45g fotokatalist ile reaksiyon kinetiği.	158
Grafik 5.7.2.5. ERY standart stok çözeltisinin toz NFC-doplu TiO ₂ ve immobilize PS/Cup-NFC/0,45g fotokatalistler ile reaksiyon kinetiklerinin karşılaştırılması	159
Grafik 5.7.3.1. SMX standart stok çözeltisinin UV-Vis spektrumu.....	160
Grafik 5.7.3.2. SMX standart stok çözeltisinin kalibrasyon eğrisi.....	161
Grafik 5.7.3.3. SMX standart stok çözeltisinin UV-Vis Spektrumu	162
Grafik 5.7.3.4. Standart SMX stok çözeltisinin immobilize PS/Cup-NFC/0,45g fotokatalist ile reaksiyon kinetiği	162
Grafik 5.7.4. 1. İmmobilize PS/Cup-N/0,45g fotokatalist ile toz formdaki N-doplu TiO ₂ fotokatalistin reaksiyon kinetikleri.....	164
Grafik 5.7.4.2. İmmobilize PS/Cup-NFC/0,45g fotokatalist ile toz formdaki NFC-doplu TiO ₂ fotokatalistin reaksiyon kinetikleri.....	165
Grafik 5.8.1.1. Boş kabin (Boş PS/Cup (kap)) karanlıkta adsorpsiyonu.....	166
Grafik 5.8.1.2. N-doplu TiO ₂ fotokatalistin immobilize edildiği PS/Cup fotokatalistlerin fotokatalitik aktivite sonuçları (UV-Vis Spektrofotometre ölçüm sonuçları)	167
Grafik 5.8.1.3. N-doplu TiO ₂ fotokatalistin immobilize edildiği PS/Cup fotokatalistlerin fotokatalitik aktivitelerinin karşılaştırılması	168

Grafik 5.8.1 4. İmmobilize PS/Cup4'ün fotokatalitik aktivitesinin toz formdaki N-doplu TiO ₂ 'un fotokatalitik aktivitesi ile karşılaştırılması.....	169
Grafik 5.8.1.5. İmmobilize PS/Cup4'ün renk giderim kinetiği.....	170
Grafik 5.8.1.6. İmmobilize PS/Cup4'ün stabilizasyon test sonuçları.....	171

RESİM LİSTESİ

Resim 2. 1. Meriç-Ergene Havzası'ndaki aşırı kirlilik sonucu balıkların toplu halde ölmesi	36
Resim 4.2.1. İncelenen evsel ve endüstriyel atıksu numunelerinin antibiyotik karakterizasyonunun yapıldığı HPLC/MS-MS cihazı.....	44
Resim 4.2.2. SPE için hazırlık yapılması	45
Resim 4.2 3. Vakumlu Manifold ile şartlandırılmış kartuşlarla filtrasyon	46
Resim 4.2.4. Azot altında uçurma ve ekstrakte edilen eluantlar	47
Resim 4.2.5. Filtrasyon ve sonrası vial tüplere konulan numuneler.....	47
Resim 4.3.1. Doplanmamış TiO_2 ile farklı N/ TiO_2 oranlarında hazırlanan toz formda N-doplu TiO_2 fotokatalistler	50
Resim 4.3.2. Hazırlanan toz formda NFC-doplu TiO_2	51
Resim 4.3.3.1. N-doplu TiO_2 sıvanarak hazırlanan immobilize PS/Cup fotokatalistler	52
Resim 4.3.3.2. Sıvanmamış PS kap ve immobilize edilen PS/Cup-N/0,3g ve PS/Cup-N/0,45g fotokatalistlerin görüntüsü.....	53
Resim 4.4.3.1. İmmobilize PS/Cup-N ve PS/Cup-NFC fotokatalistlerle fotokatalitik oksidasyon deney düzeneği görüntüsü.....	58

KISALTMALAR

ERY	: Eritromisin
SMX	: Sülfametoksasol
CIP	: Siprofloksasin
IOP	: İleri Oksidasyon Prosesi
AAT	: Atıksu Arıtma Tesisi
Cup	: Polistiren ile sıvanmış Kap
PS	: Polistiren
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
TOK	: Toplam Organik Karbon
AKM	: Askıda Katı Madde
ÇO	: Çözünmüş Oksijen
N	: Azot
F	: Flor
C	: Karbon
Ti	: Titanyum
DSI	: Devlet Su İşleri
WFD	: Su Çerçeve Direktifi
EQS	: Çevre Kalite Standartları
APHA	: Amerikan Halk sağlığı Kurumu Standartları
FDA	: Gıda İlaç İdaresi
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü
EPA	: Çevre Koruma Ajansı
UV	: Ultraviyole
Vis	: Visible (Görünür)

ÖNSÖZ/TEŞEKKÜR

Doktora öğrenimim süresince sağladığı bilimsel katkılarıyla kendilerine danışma olanağı veren, çalışmalarımın yönlendirilmesi, sonuçlandırılmasında değerli bilgi ve önerileriyle büyük katkıda bulunmuş olan, çalışmalarım sırasında karşılaştığım sorunların çözümünde bütün olanakları sağlayan ve her türlü desteğini esirgemeyen danışman hocam Sayın Doç Dr. Günay Yıldız TÖRE'ye en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tez jürimde bulunan ve tezimi titizlikle inceleyen hocalarım Sayın Doç Dr. İlda Vergili ve sayın Doç Dr. Tolga Tuncal hocalarıma da teşekkür ederim.

İtalya'da bana destek olan ve bilgi sahibi olmamı sağlayan başta Luigi RIZZO olmak üzere tüm hocamlarıma ve çalışma arkadaşlarıma da teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca her konuda bana destek olan, sonsuz sevgi ve ilgisini esirgemeyen sevgili annem, babam ve oğluma da yürekten teşekkür ederim.

1. GİRİŞ

1.1. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Doktora tez çalışmasının amacı; Meriç-Ergene Havzası'na deşarj yapan evsel ve endüstriyel atıksu arıtma tesislerinin ham giriş atıksuları ile biyolojik arıtılmış çıkış sularının konvansiyonel kirletici açısından ve daha önce yapılmamış olan antibiyotik kalıntıları açısından karakterizasyonunu yapmak, ardından laboratuvar ortamında özel olarak hazırlanan toz formda N-doplu, NFC-doplu Titanyum Dioksit (TiO₂) fotokatalistlerle ve yeni nesil polistiren üzerine immobilize edilmiş PS/Cup-N ve PS/Cup-NFC fotokatalistlerle en yüksek miktarda tespit edilen antibiyotik kalıntılarının ve renk kirliliğinin giderilmesine yönelik fotokatalitik oksidasyon prosesi ile ileri arıtımını gerçekleştirmektir.

Bu çalışma için, konvansiyonel yöntemlerle arıtıldıktan sonra içme ve kullanma suyu kaynaklarını barındıran Meriç Ergene Havzası'na deşarj edilen, Malkara, Kırklareli, Lüleburgaz, Karpuzlu Evsel Atıksu Arıtma Tesisleri ile Çorlu Karma Deri OSB ve Çerkezköy OSB Endüstriyel Atıksu Arıtma Tesisleri (AAT) ham giriş atıksuları ile çıkış sularından mevsimsel değişimleri temsilen Haziran, Kasım ve Mart aylarında atıksu numuneleri alınmıştır.

Alınan ham giriş atıksuyu ve arıtılmış çıkış suyu numunelerinin konvansiyonel kirlilik parametreleri (pH, İletkenlik, Renk, Çözünmüş Oksijen, Sıcaklık, KOİ ve TOK) ve daha önce hiç ölçülmemiş antibiyotik kalıntı miktarları ile türleri açısından karakterizasyonu yapılmıştır.

Antibiyotik kalıntılarının karakterizasyonu için öncelikle, biyolojik arıtılmış çıkış sularında ölçülmesi zor miktarlarda mevcut olduğu bilinen, ancak zaman içinde alıcı ortama ard arda gelen deşarjlarla miktarları artan ve tarımsal sulama amaçlı kullanıldıklarında da aralarındaki sinerjik ve kimyasal bağlarla değişime uğramış halde gıda zinciri yoluyla canlı vücuduna tekrar giriş yaparak toksik ve endokrin sistemi bozucu etkilere yol açan antibiyotiklerin kalıntıları HPLC/MS-MS cihazı ile analitik olarak ölçülmüştür.

HPLC/MS-MS ölçümlerinden önce farklı pH, kolon ve kartuşlarla deneme çalışmaları yapılarak atıksulardan en yüksek antibiyotik geri kazanımının sağlandığı SPE (Katı Faz Ekstraksiyon) metodu bulunmuştur. Validasyonu yapılan bu SPE metodu sayesinde çalışılan evsel ve endüstriyel atıksulardan geri kazanılarak en yüksek miktarda ölçülen 3 antibiyotiğın

(Siprofloksasin-CIP, Eritromisin-ERY ve Sülfametoksazol-SMX) fotokatalitik oksidasyon prosesi ile UV görünür ışık altında oksidasyonu için daha ucuz ve pratik olması için laboratuvar ortamında sol-jel metoduyla toz formda ve PS polimer substrat üzerine sıvanarak immobilize edilmiş fotokatalistler hazırlanmıştır.

Toz ve immobilize formda hazırlanan fotokatalistlerin UV-Vis DRS (Diffüz Reflektans Spektrofotometre) ve Raman Spektrum ile karakterizasyonu yapılarak anataz formda olduğu, band aralık enerjilerinin düşürüldüğü ve dolayısıyla da görünür ışığı absorblayabilme kabiliyeti kazandığı belirlenmiştir.

Özel olarak hazırlanan, hem toz formda hazırlanan azot ile doplanmış (N-doplu) ve azot, flor, karbon ile üçlü doplanmış (NFC-doplu) TiO₂ fotokatalistler, hem de toz formdaki fotokatalistlerin ısı işleme tabi tutulmadan, ortam sıcaklığında ucuz, inert, toksik olmayan ve düşük yoğunlukta bir termoplastik polimer olan PS polimer üzerine sıvanmasıyla immobilize edilen PS/Cup-N ve PS/Cup-NFC fotokatalistler (fotokatalitik reaktör olarak kullanılarak) sözkonusu evsel ve endüstriyel arıtma tesisleri çıkış sularının fotokatalitik oksidasyonunda kullanılmıştır.

Antibiyotik kalıntılarının ve renk kirliliğinin giderimine dair arıtma verimlilikleri HPLC/MS-MS ölçümleri, UV-Vis Spektrofotometre, KOİ ve TOK parametreleri açısından da değerlendirilmiştir.

1.2. Meriç Ergene Havzası

Sanayileşme, çarpık kentleşme, nüfus artışı ve atık su sorunu nedeniyle temiz suya ulaşılması giderek daha fazla zorlaştırmaktadır. Sınırlı olan su kaynaklarının ve gittikçe artan evsel ve endüstriyel amaçlı su kullanım ihtiyaçlarının karşılanabilmesi için, uygun ve sürekli su politikaları, su yönetim programları ile su kaynaklarının her türlü kirlenmeden korunması gerekmektedir. Bu nedenle, sınır aşan nehir sularının yönetimi konusu su zengini olmayan Türkiye için de büyük bir önem taşımaktadır. Bu kapsamda, nehir havzaları; Su Çerçeve Direktifi'nde tanımlandığı gibi "Bir dizi yerüstü dereleri, nehirleri ve muhtemelen göller aracılığıyla yerüstündeki bütün akışların su güzergâhındaki belli bir noktadan tek bir nehir ağzı, haliç ya da delta aracılığıyla denize aktığı yeryüzü alanlarıdır." Dünya üzerinde bu

tanıma uyan 276 adet önemli sınır aşan nehir havzası vardır (Anonim-1, 2017). Avrupa’da ise yaklaşık 69 adet sınır aşan havza bulunmaktadır (A. Çağatay, 2014). Ülkemizde 25 adet nehir havzası mevcut olup, bunların arasında Meriç-Ergene, Asi, Kura-Aras, Dicle-Fırat ve Çoruh olmak üzere 5 tanesi sınır aşan nehir havzası olma özelliğine sahiptir (Sağlam, 2014).

Bu anlamda, Trakya bölgesi için önemli miktarda sulama ve içme suyu kaynağını barındıran ve ülkemizin en önemli tarım arazilerinin bulunduğu havzalarından biri olan Meriç Ergene Havzası, Marmara Bölgesi’nden Avrupa’ya geçiş alanında, doğuda İstanbul il sınırı ile başlayan, batıda Bulgaristan ve Yunanistan ülke sınırları ile biten alanı kapsayan Trakya Alt Bölgesi’ndedir (Çev. Çöz. F. Raporu, 2010).



Şekil 1.2.1. Meriç-Ergene Havzası (DSİ, 2014)

Ergene Nehri, Istranca dağlarındaki Ergene kaynaklarından doğmakta ve Ergene Deresi adıyla kuzeydoğu- güneybatı yönünde akmaktadır. Ergene Nehri’nin uzunluğu 283 km’dir. Ergene Havzası, Trakya’da Kuzey Marmara Havzası, Meriç Havzası ve Bulgaristan sınırı ile çevrilidir. Ergene Havzası’nın Havza toplam alanı 17.323 km²’dir (Uz.Çevre, 2014).

Meriç Nehri, Bulgaristan’da doğup, Yunanistan ile ülkemizin sınırını oluşturduktan sonra, ülkemiz sınırları içerisinde Ege Denizi’ne dökülmektedir. Meriç Nehri’nin toplam uzunluğu 480 km olup, toplam Meriç Havzası alanı 53.000 km²’dir (Anonim-2, 2017). Ergene Havzası coğrafi konumu Şekil 1.2.1.’de verilmiştir (DSİ, 2014).

Meriç-Ergene Havzası'nda yer alan iller Tekirdağ, Edirne ve Kırklareli'dir. Bölgede başta Tekirdağ olmak üzere, Edirne, Kırklareli illeri 1980'li yıllarda sanayileşmenin etkisi ile birlikte oldukça yoğun göç almış olup, Tekirdağ ili'nde 11 ilçe, Kırklareli ili'nde 8 ilçe ve Edirne ili'nde ise 9 ilçe yer almaktadır. Tekirdağ ili'nde toplam 35 belediye ve 259 köy, Edirne ili'nde toplam 26 belediye ve 248 köy ve Kırklareli ili'nde ise toplam 21 belediye ve 179 köy bulunmakta olup toplam 28 ilçede yaklaşık 1. 650. 000 kişi yaşamaktadır. Tekirdağ ili nüfus yoğunluğunun Edirne ve Kırklareli illeri'ne göre daha fazla olduğu bilinmektedir. Havzada 2.037 adet sanayi tesisi mevcut olup, bu sanayi tesislerinin %82'si Tekirdağ, %10'u Kırklareli, %8'i Edirne'de yer almaktadır (Eroğlu, 2013). Kurulmuş olan organize sanayi bölgelerinin etkisiyle, en yoğun ve nüfus artışı en yüksek olan Tekirdağ ili'nin ilçeleri Çorlu ve Çerkezköy'dür. Bölge'nin %73'ü tarıma elverişli topraklardan oluşurken, geri kalan kısım ormanlar, fundalıklar, kayalıklar, yerleşim yerleri, sanayi alanları ve göl yüzeylerinden meydana gelmektedir (ORSAM, 2017). Meriç-Ergene Havzası'nda yer alan en önemli yerüstü su kaynakları Meriç ve Ergene Nehirleri ve kollarıdır. Ergene Nehri'nin en önemli kolları; Çorlu Deresi, Sulucak Dere, Lüleburgaz Deresi, Şeytan Dere, Teke Dere, Ana Dere ve Hayrabolu Deresi'dir (DSİ, 2014). Bölgedeki tarımsal üretim, Türkiye ekonomisi içinde önemli bir yer tutmaktadır.

Meriç Deltası, ekolojik bölge olması nedeniyle aynı zamanda RAMSAR Sözleşmesi ile de korunmaktadır. Çoğunlukla sulama ve içme suyu olarak kullanılan nehir suyu, 1980'li yıllardan itibaren yaşanan yoğun ve kontrolsüz sanayileşmenin bir sonucu olarak endüstriyel amaçlarla tüketilmektedir. Ergene Havzası'nda su probleminin baş göstermesinin başlıca nedenleri, hızla gelişen sanayi, nüfus, yerleşim yerleri ve tarımsal faaliyetlerle ortaya çıkan kirlilik yüküdür (ORSAM, 2017).

Başta çeltik olmak üzere buğday, ayçiçeği, pancar, bostan, sebze ve meyve üretimi Meriç-Ergene Havzası'ndaki en önemli tarımsal faaliyetler arasındadır. Çeltik, bileşiminde az miktarda protein bulundurmasına karşın beslenme için gerekli amino asitlerce zengin olması nedeniyle, besin maddesi olarak buğdaydan sonra en çok kullanılan tahıl olarak dünya nüfusunun yarısından fazlasının ana besin kaynağıdır (Emine ve ark., 2014). Su içerisinde çimlenebilen, suda çözülmüş oksijeni kullanarak gelişen, tuzlu ve alkali arazilerde yetişebilen çeltik tahılı, Türkiye ve birçok ülkenin tarımında önemli bir yere sahiptir (Kara, Gürel, 2012). Türkiye'de çeltiğin %70'i Marmara, %26'sı Karadeniz %2'si Güneydoğu Anadolu, %2'si ise İç Anadolu Bölgeleri'nde yetiştirilmektedir. Edirne toplam üretimin %40'ını oluştururken,

Samsun %14, Balıkesir %11, Çanakkale %10, Çorum %7'lik bir üretim kısmına sahiptir. Türkiye son yıllarda çeltik tarımında artışlar sağlamış olsa da, henüz kendi iç tüketimini karşılayamamaktadır (ZMO, 2017).

Tavalarda su göllendirme yöntemiyle yetiştirilen çeltik bitkisi, tarımsal sulamada kullanılan suyun yaklaşık %70 - 80'ini tüketmektedir. Çeltik tarımında en önemli etmen, sulama suyunun sağlanması ve yönetimidir. 1kg çeltik üretiminde 1000-2000 litre suyun yeterli olduğu, ancak uygulama da bu miktarın 4000-5000 litreye ulaştığı bilinmektedir. Çeltik bitkisinin sulanması, çoğunlukla Ergene Nehri ve Meriç Nehri suları kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Ülkemizde tava yüzey sulama yöntemi ile çeltik tarımının yapılması ve büyük hacimlerde su kullanılması, kullanılan suyun tarımsal faaliyetler sonucunda kirletilmiş olarak doğaya salınması git gide artan büyük sorunlara yol açmaktadır (Kara ve Gürel, 2012).

Ergene Nehri, tatlı su kaynağından ziyade atık su kollektörü gibi çalışmakta olduğundan, bölgedeki evsel ve endüstriyel kirleticilerin yükünü taşıyor hale gelmiştir. Havza'ya deşarj edilen evsel atıksu miktarı 240.000 m³/gün, sanayi kaynaklı atık su miktarı ise 460.000 m³/gün olarak belirlenmiştir (Eroğlu, 2013). Bu nedenle, yıldan yıla su kaynaklarının yanı sıra toprak kaynaklarımız da kalite açısından bozulmakta ve gıda güvenliğimiz tehlikeye düşmektedir. Çeltik yetiştiriciliği üzerine Delibaş ve arkadaşları tarafından 2010 yılında Trakya bölgesinde yürütülen bir çalışmada, bazı yıllarda Meriç Nehri'nin debisinin 0,3 × 10⁹ m³'e kadar düştüğü, sulama suyuna yoğun ihtiyaç duyulan dönemde bu durumun bölgedeki susuzluğun bir kanıtı olduğu ve geçmişte Bulgaristan'dan ücret karşılığı su alınmasına neden olduğu belirtilmektedir.

Meriç Havzası'nda 2000'nden fazla sayıda sanayi tesisi mevcut olup, Ergene Nehri'nin yan kollarındaki sanayi işletmeleri sürekli yeterince arıtılmamış atıklarını nehre deşarj etmektedirler. Meriç-Ergene Havzası'nda kentsel nüfusun %92'si (240.000 m³/gün evsel atıksu) atıksuyu kanalizasyon şebekesine bağlı olup, neredeyse tamamı alıcı ortama arıtılmadan deşarj edilmektedir. Ergene Nehri ve yan kollarında atıksu deşarjı yapılan yerleşkelerde atıksu arıtma tesisleri (AAT) kurulum çalışmaları başlamış olup, bu tesislerin işletmeye alınmasıyla kentsel atıksuların arıtılma oranının %67'ye yükselmesi hedeflenmiştir (HKEP, 2013). Çerkezköy ve Çorlu'da bulunan sanayi bölgelerinde başta tekstil, gıda ve deri sanayii olmak üzere muhtelif sanayi faaliyetleri Ergene Nehri'nin kirlenmesine neden olmaktadır. Dogal debinin 2 ile 5 katı arasındaki oranlara varan evsel/endüstriyel atık su deşarjlarından dolayı KOI, BOI₅, pH değişimi, organik madde, iletkenlik ve tuzluluk

parametrelerinin yüksek oluşu, Ergene Nehri'nin temel kirlilik problemleridir. Meriç-Ergene Havzası kirliliğinin %74'ünü oluşturan tarımsal faaliyetler, organik içerikli kirliliğin oluşmasına neden olmaktadır (UNECE (2011)). Çerkezköy'den Lüleburgaz'a kadar olan bölgede yer alan fabrikaların atık suları yüzünden kirlenen Ergene Nehri, tarla sulamada kullanılamamakta, hayvanlar bu kirli suyu içmekte, sel nedeniyle taşan Ergene'nin kirli suları toprağı bozmakta ve kirlenen tarlalarda çeltik ve şeker pancarı ekilememektedir (Eroğlu, 2013). Bölgede tarla kıtlığı başladığından dolayı çiftçiler Bulgaristan'dan su almasının yanında tarla kiralamak zorunda kalmaktadır (Kocaman, 2011).

1.3. Antibiyotik Kalıntıları ve Tayini

İlaçlar, özellikle antibiyotiklerin en önemli kaynakları, tarımsal koruma amaçlı kullanım, yoğun hayvan yetiştiriciliği ve taze gübrelenmiş tarım topraklarıdır. Reçeteyle/reçetesiz olarak evlerde veya hastanelerde insan ve hayvanlar tarafından tüketilmesinin yanı sıra, sağlık ocaklarında, kümes ve çiftlik hayvanları besleme faaliyetlerinde (çiftliklerde hayvan büyümesini destekleyici, enfeksiyonları engelleyici ve/veya tedavi edici) ve ilaç üretiminde kullanıldıktan sonra dışkı/idrar yoluyla evsel kanalizasyona, oradan da atıksu arıtma tesisi çıkış sularıyla sucül ortama deşarj edilmektedir (Gao ve ark., 2012). Araştırmalara göre, insanlar ve hayvanlar tarafından kullanıldıktan sonra kısmen metabolize edilebilen antibiyotiklerin tahminen %60 ile %75 i absorbe edilemeden dışarı atılmakta ve böylece idrar ve dışkı yolu ile değışmeden yada metabolitleri halinde atıksuya karışmaktadır (Chee-Sanford ve ark., 2009, Gao ve ark., 2012).

Antibiyotiklerin insanlar ve canlı hayat üzerinde üreme sistemine zarar verici etki yaptığı, son yıllarda yapılan araştırma çalışmalarıyla ortaya konulmuştur. Antibiyotikler, tek başına yarattıkları bu zararlı etkilere ilave olarak, bir araya geldiklerinde oluşturdukları sinerjik etkiyle çok daha fazla ve kompleks zararlar vermektedir (Hansen, 2009). İnsanlar üzerindeki bu zararlı etkiler, bilinmeyen ve uzun dönemli olabilmektedir. Çevreyi kirleten sözde-kalıcı (pseudo-persist) kirleticiler olarak tanımlanan ve ikincil arıtma çıkış suyunda oldukça düşük çevresel konsantrasyonlarına rağmen habitatı (biotayı) doğrudan etkileme yeteneğine sahip olan antibiyotikler, aynı zamanda bazı bakterilere karşı direnç oluşturacak patojenlerin oluşmasına da neden olmaktadır (Xi ve ark., 2009, Storteboom ve ark., 2010, Munir ve ark., 2011).

Antibiyotiklerin çeşitli sucul türlere toksik etki etmesi ve doğal bakteri popülasyonları arasında dayanıklılığa yol açması atıksularda, yeraltı sularında, içme sularında, çamurda, toprakta ve sedimentte sıklıkla tespit edilen bir durum haline gelmiştir (Xi ve ark., 2009, Storteboom ve ark., 2010, Munir ve ark., 2011, Gao ve ark., 2012, Le-Minh ve ark., 2012).

Meriç-Ergene Havzası içerdiği organik kirlilik ve antibiyotik kalıntıları açısından değerlendirildiğinde; havza sularının ve tarım topraklarının kalite ve kantite yönünden giderek fakirleşmekte olduğu, tarımın sürdürülebilirliği ve sürekliliğinin sağlanması için organik içerikli yeni nesil kileticiler olarak tanımlanan ilaçlar, antibiyotikler ve kişisel bakım ürünlerinin biyolojik prosesler (biyobozunma, buharlaşma, hava ile sıyırma ve birincil veya ikincil çamur üzerine adsorpsiyon gibi farklı mekanizmalar) ile tamamen giderilemediği endişe verici bir gerçektir. Üstelik organik kirleticilerin ve birincil bozunma ürünlerinin giriş atıksuyunda bulunması atıksu arıtma tesislerindeki biyolojik prosesleri inhibe edebilmektedir. Klasik atıksu arıtma tesislerinin biyolojik olarak bozunamayan antibiyotikleri yeterince giderememesinden dolayı atıksuların deşarj edildiği alanlarda antibiyotik kalıntılarının bulunması, bilim adamlarının ele aldığı bir çalışma konusu olmaktadır (Rickman ve ark., 2010). Sudan tamamen arıtılması şart olan antibiyotikler ve endokrin bozucu maddeler, ikincil arıtma tesislerinin çıkış sularında oldukça düşük miktarlarda bulduklarından dolayı ölçülmesi zor olan kimyasal maddelerdir (Bolong ve ark., 2009). Antibiyotik kalıntılarının ölçülmesinde en çok kullanılan yöntemler, “tireli/bütünleşik” yöntemler olarak da bilinen gaz ya da sıvı kromatografik spektrofotometrelerin sıralı kütle spektroskopisi (GC-MS/MS veya LS-MS/MS) ile birlikte kullanıldığı yöntemlerdir (Pailler ve ark., 2009).

1.4. Mevzuat Boyutu

Antibiyotik kullanımı ve tüketimi son yıllarda gittikçe artış göstermektedir. Çok düşük miktarlarda bile olsa, tamamen arıtılmadıklarında sulama suyuna karışarak gıda zinciri yoluyla insan vücuduna değişime uğramış olarak geri giren, toksik etkilere sebep olan ve “yeni nesil kirleticiler” veya “mikrokirleticiler” olarak adlandırılan aralarında farmasötikler, antibiyotikler, kişisel bakım ürünleri ve endokrin bozucu maddelerin olduğu yerüstü/yeraltı sularında ve toprakta bulunması ve mevzuatla henüz sınırlandırılmayarak göz ardı edilmesi oldukça endişe vericidir (Fatta-Kassinou ve ark., 2011).

Su ereve Direktifi (WFD) ile öncelikli 45 adet madde ve 8 adet diğer kirleticiye dair ‘‘evresel Kalite Standartları (EQS-2008/105/EC)’’ oluşturulmuştur. Çevresel Kalite Standartları, Su ereve Direktifi’ne 2013 yılında eklenmiş olup, bu tarihten itibaren öncelikli maddelerin seçilebilmesi için çevreye ve/veya evre yoluyla canlılar üzerinde risk oluşturduğuna dair kanıtları olan diğer maddelerin geçici izlenmesini gerektiren bir izleme listesi mekanizması oluşturulmuştur.

Ayrıca, 2013 yılında yayınlanan bu direktifte, 3 madde (doğal östradiol hormonu (E2) ve iki farmasötik – anti enflamatuar diklofenak ve kontraseptiflerde kullanılan sentetik etinil östradiol hormonu (EE2) tanımlanmıştır. Bu maddelere maruz kalındığında oluşacak riskleri gidermek için uygun önlemlerin alınmasını kolaylaştırmak için ilk izleme listesine dahil edilmeleri kararlaştırılmıştır.

İlk izleme listesi 2015 yılında 2015/495 kararı ile kabul edilmiştir ve aşağıdaki kimyasalları içermektedir;

- Doğal strojen hormonu (E1),
- 3 tane makrolid antibiyotik (Eritromisin, Klaritromisin, Azitromisin),
- Bazı pestisitler,
- Güneş kremlerinde UV ışıktan koruyucu krem ve
- Gıda katkı maddesi olarak kullanılan antioksidan madde.

Ayrıca, yeraltı sularında bu tür kirleticiler ile ilgili düzenlemelerin getirildiği 2006/118/EC direktifi de mevcuttur.

Gıda ve İlaç İdaresi (FDA)ř veterinerlik alanında kullanılan ilaçların çevresel etkilerinin değerlendirilmesi kapsamında konulan çevresel konsantrasyon limitlerinin aşılması halinde (1 µg/L) ekolojik test ve ilaç değerlendirme raporu istemektedir.

Atıksuların uygun bir şekilde arıtılması ve güvenli olarak yeniden kullanımını ve halk sağlığının maksimum derecede korunması için Dünya Sağlık rgt tarafından klavuzlar yayınlanmıştır (WHO, 2006). Bu klavuzlarda, sağlıkla ilgili risk değerlendirmeleri ve yönetimi üzerine yaklaşımlar bulunmaktadır. Birçok ülkede ve ülkemizde bu anlamda ulusal yönetmelikler ve klavuzlar mevcut değildir. WHO klavuzlarında limitler net bir şekilde tanımlanmamış olmakla birlikte, uyulma zorunluluğu da yoktur (Dalahmeh ve Baresel, 2014).

Dünya Sağlık Örgütü'nün 2014 yılında yayınladığı antibiyotiklerin çevrede oluşturduğu dirençli bakteriler, suların kirlenmesi, sanitasyon ve hijyen konulu (WHO/FWC/WSH/14.07) ve içme suyundaki farmasötikler konulu (WHO/HSE/WSH/11.05) özet bildirimlerinde de güncel WHO klavuzlarında içme, sulama, kullanma ve tarımsal sulamada kullanılan sularda antibiyotik kirliliği, antibiyotiklerin metabolitleri ve antibiyotiğe dayanıklı bakterilerin oluşumu, bunların giderilmesi, risk değerlendirmesine yönelik spesifik yada genel bir bilgilendirme olmadığı belirtilmiştir. Bu eksiklik farkedildiği için Stockholm Çerçeve direktifinde (The Stockholm Framework) su kalitesi tehlikelerinin değerlendirilmesi ve su/atıksulardan kaynaklanan risklerin yönetilmesine dair hususlar belirlenmiştir (WHO, 2014).

Çevre Koruma Ajansı (EPA), 2001 yılında atıksularda ve doğal içme suyu üretim faaliyetlerinde ilaç kalıntılarının ve metabolitlerinin zararlı etkilerini anlatan final raporu yayınlamıştır (EPA Final Report, 2001). Ocak 2017 yılında Çevre Koruma Ajansı içme sularında kirletici aday listesi (CCL) ve bu listedeki kirleticilere dair mevzuat düzenlemelerini yayınlamıştır (EPA-CCL, 2017). Bu listede yer alan kirleticiler;

- Pestisitler,
- Dezenfeksiyon yan ürünleri,
- Ticari amaçla kullanılan kimyasallar,
- Sudaki patojenler,
- Farmasötikler,
- Biyolojik toksinlerdir.

Metropolitan Su Ajansı (NACWA-Association of Metropolitan Water Agencies) tarafından yayınlanan “Su Ortamındaki Farmasötikler (Pharmaceuticals in the Water Environment)” isimli bir makale de ilaç kalıntılarının sularda bulunmasının yol açtığı zararlı etkilerin henüz tam olarak bilinmediği ve bununla ilgili limit değerlerin belirlenmediği vurgulanmıştır. Makalede Amerikan Çevre Koruma Ajansı (The US. EPA)'nın atıksularda ve içme sularında ilaç kalıntılarını içeren kirleticilere dair yasal düzenlemeyi yapacak otorite olduğunu ve bu amaçla EPA tarafından Temiz Su Akti (The Clean Water Act-CWA) ve Güvenli İçme Suyu Akti (The Safe Drinking Water Act-SDWA)'nin sırasıyla yayınlandığı belirtilmiştir. Temiz Su Akti ile Amerikan Çevre Koruma Ajansı, Ulusal Kirletici Deşarj Eliminasyon Sistemi (The National Pollutant Discharging Elimination System-NPDES)

aracılığıyla uygulanabilir standartların için kriterler oluşturmuştur. Bu standart kriterleri, içme suyunda mikrobiyal ve kimyasal konsantrasyonlarında yasal düzenleme getiren maksimum kirletici limitlerini belirlemeye yöneliktir. Amerika’da federal otoriteden başka her eyalete ait kullanma ve içme sularındaki farmasötiklerin izlenmesine dair yasal gereklilikler mevcuttur. Bazı eyaletlerde ise, bu gereklilikler henüz kararlaştırılma aşamasındadır. Amerikan Çevre Koruma Ajansı suda ve atıksuda farmasötiklerin tespit ve giderilmesine yönelik sayısız çalışma yapmış olsa da, tüm Amerikan federasyonunda geçerli belirlenmiş kesin limit değerleri henüz mevcut değildir. Bu konudaki çalışmalar devam etmektedir (NACWA, 2017).

Burada global olarak uluslar ve kurumlar tarafından kabul edilen koordineli bir yönetimin olmaması oldukça önemli olumsuz bir husustur.

Sonuç olarak antibiyotikler, atıksu arıtma tesislerinde artan büyük bir problem haline gelmekte ve aynı zamanda da ekosistemdeki ve biyolojik arıtma sistemlerindeki organizmalar üzerinde oluşturdukları toksisite ve sucul ortamlarda antibiyotiğe dirençli bakterilerin ortaya çıkmasına sebep olması nedeniyle ekolojik dengeyi bozmaktadırlar (Karthikeyan, Meyer, 2006, Kasprzyk-Hordern ve ark., 2009, Homem, Santos, 2011). Ayrıca inatçı ve oldukça zor bozunabilen kirleticiler olmalarından dolayı, biyolojik arıtma sistemlerine de uyumlu değildirler. Bu nedenlerden dolayı, endüstriyel, evsel ya da hastane atıksu arıtma tesisleri çıkış suları vasıtasıyla alıcı ortama deşarj edilen ve yeni nesil kirleticiler olarak da adlandırılan antibiyotik kirliliğinin kontrolünde, alternatif arıtım metotlarının geliştirilmesi son yıllarda önem kazanmıştır (Yalap ve Balcıoğlu, 2008).

Bu anlamda. konvansiyonel biyolojik arıtma metodlarına ilave olarak ozonlama, fotokatalitik yöntemler, fenton ve foto-fenton gibi “İleri Oksidasyon Prosesleri”nin (IOP) entegre edilmesi bu tipteki kirleticilerin biyolojik olarak bozunması, detoksifiye olması ve arıtılan suyun yeniden kullanımı açısından çok daha verimli sonuçlar alınmasını sağlamaktadır (Dantas ve ark., 2008).

1.5. İleri Oksidasyon Prosesleri (IOP)

Bir ışık kaynağı olması ya da olmaması halinde, O_3 , H_2O_2 gibi güçlü oksidasyon elemanlarının ve/veya Fe, Mn, TiO_2 gibi katalizörlerin kullanıldığı proseslere ileri oksidasyon prosesleri adı verilir. Konvansiyonel yöntemlerle okside edilemeyen dirençli ve tehlikeli

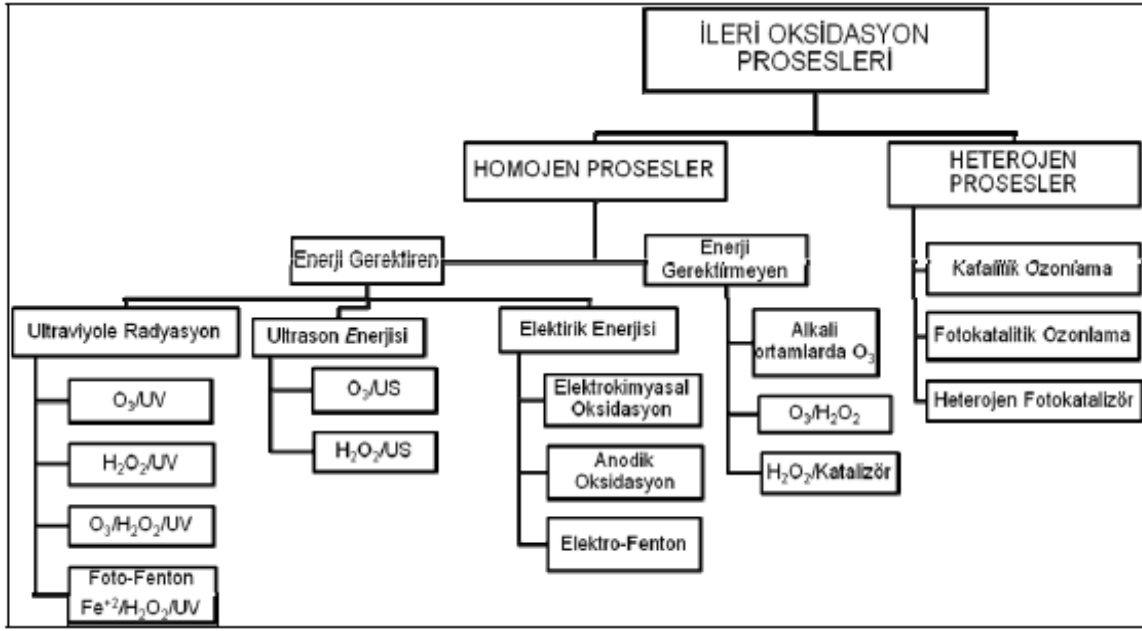
kirleticileri içeren yeraltı suyu, yüzey suyu ve endüstriyel atık suları içindeki kirleticiler, çok güçlü ve seçici olmayan oksitleyici elemanların (Hidroksil Radikalleri) oluşturulması sayesinde ileri oksidasyon prosesleri ile okside edilerek çevreye zararsız olan CO₂ ve inorganik iyonlara kadar degradasyonları sağlanabilmektedir (Malato, 2009, Wols, Hofman-Caris, 2012).

Eşleşmemiş elektronlarından dolayı oldukça reaktif ve kuvvetli oksidan özellikte olan ve yüksek kinetik hız sabitlerine sahip olan Hidroksil Radikalleri (OH•), bozunmaya dayanıklı olan inatçı sentetik yada doğal organik kirleticiler ile seçici olmaksızın hızlı bir şekilde reaksiyona girerek arıtma maliyetlerinin azaltılmasını sağlamaktadır (Zaviska ve ark., 2009, Wols, Hofman-Caris, 2012).

İleri oksidasyon prosesleri, homojen ya da heterojen prosesler olarak gerçekleşmektedir;

- a) Homojen ileri oksidasyon proseslerinde; organik kirleticilerin oksidasyonu O₃, H₂O₂, Fe⁺² in tek başlarına veya birlikte ya da ultraviyole (UV) ışık ile kombinasyonları ile sağlanmaktadır.
- b) Heterojen ileri oksidasyon proseslerinde ise; oksidasyon işlemi katalitik ya da fotokatalitik ozonlama ve heterojen fotokatalizatörler kullanılarak gerçekleştirilmektedir.

İOP'lerinin sınıflandırılması şematik olarak Şekil 1.5.1'de gösterilmiştir (Poyatos ve ark., 2009).



Şekil 1.5.1. IOP'lerin Sınıflandırılması (Poyatos ve ark., 2009).

a) **Homojen ileri oksidasyon proseslerinde** OH[•] radikallerinin sucul sistemlerde oluşturulabilmesi için, hidrojen peroksit/ozon (H₂O₂/O₃), H₂O₂/UV, O₃/UV, TiO₂/UV, O₃/OH, Fe⁺²/H₂O₂ (Fenton reaksiyonu), Fe⁺²/H₂O₂/UV (foto-Fenton reaksiyonu), gama ışınlanması, sonoliz gibi arıtma prosesleri kullanılmaktadır. Fenton prosesinde OH[•] radikali, hidrojen peroksitin Fe⁺² ve Fe⁺³ tuzlarıyla reaksiyona girmesi ile meydana gelmektedir.

b) **Heterojen ileri oksidasyon Prosesleri**, UV ışık altında heterojen yarı iletken fotokatalistlerin varlığında gerçekleştirilmektedir.

1.6. Heterojen İleri Oksidasyon Proseslerinde Kullanılan Yarı İletken Fotokatalizörler ve TiO₂

1.6.1. Titanyum (Ti) Atomu

Titanyum, kimyasal sembolü "Ti", atom numarası 22 olan ve periyodik cetvelin IVB grubunda yer alan kimyasal bir elementtir. Görünüş olarak grimsi beyaz, güçlü, parlak, korozyona karşı dirençli bir geçiş metalidir. Titanyum demir, alüminyum, vanadyum,

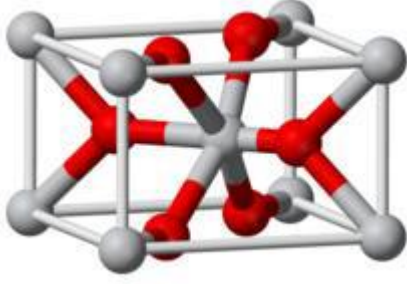
molibden gibi elementler ile alaşım yapabilir. Titanyum (Ti) atomunun adı Yunan Mitolojisinde güçlü olarak kabul edilen Yunan tanrıları “Titan”lardan gelir. 1791 yılında W. Gregor tarafından keşfedilen Titan, 1831’de rutilden Liebig tarafından elde edilmiştir. Özgöl ağırlığı 4.5 gr/cm^3 , yüksek erime ve kaynama noktasına sahip olan Titan, özellikleri bakımından silisyuma benzeyen ve oda sıcaklığında sıkı dizilmiş hegzagonal kafes yapısına sahip olan bir metaldir (Anonim-3, 2017).

Dünya kabuğunda bol miktarda olan Ti, doğada rutil formda ve ilmenit (FeTiO_3) mineralleri biçiminde bulunur. FeTiO_3 formu plaj kumlarında, kayalarda; daha az bulunan kırmızı, kahverengi ve sarı tetragonal kristaller yapısında olan rutil formu ise, daha çok Avustralya’daki plaj kumlarında mevcuttur (Anonim-3, 2017).

Ti, Titan-4-klorür’ün TiCl_4 ’e dönüştürölüp magnezyumla indirgenmesi ile, TiCl_4 ise filiz ve karbon karışımının kızıl derecede klorlanması ile elde edilir. Aktif bir metal olan Ti ve alaşımları, mukavemetleri yüksek, hafif, korozyona ve ısıya dayanıklıdır ve pahalı olmasına rağmen uzay sanayinde kullanılır. Beyaz bir pigment olarak kalıcılık ve kapatıcılık özelliğine sahip olan Titanyum Dioksit (TiO_2) formu, boyaların yapısına katılır, silgi, kağıt ve benzeri maddelerin yapımında kullanılır. Gıda, mürekkep, sentetik elyaf, boya, ilaç, seramik, plastik, kaplama ve kozmetik endüstrisinde opaklık ve beyazlık sağlayıcı, koyulaştırıcı ve güneşten koruyucu olarak yaygın kullanım alanları vardır. Safir ve yakut kristallerinin yıldız şekilleri, içeriklerindeki TiO_2 ’ten ileri gelmektedir (Anonim-3, 2017).

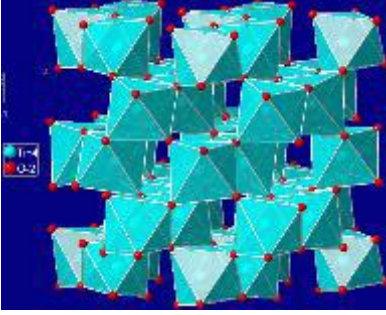
İleri oksidasyon proseslerinde su ve atıksu arıtımında fotokatalizör olarak kullanılan TiO_2 , rutil, brokit ve anataz olmak üzere üç farklı kristal yapıda bulunmaktadır. Optik, donukluk ve dayanıklılık özelliklerinden dolayı anataz ve rutil yapıda olanlar fotokatalitik amaçlarda kullanılmaktadır (Anonim-3, 2017).

TiO_2 ’in Rutil Formu; en yaygın ve en kararlı olanıdır ve ilkel tetragonal kristal yapıdadır (Şekil 1.6.1.1). Pigment, seramik ve metal üretimi başlıca kullanım alanlarıdır (Anonim-3, 2017).



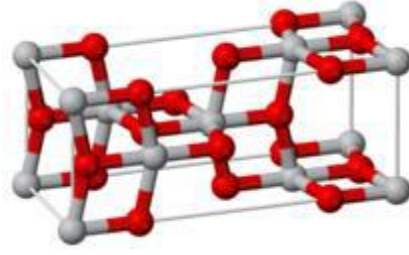
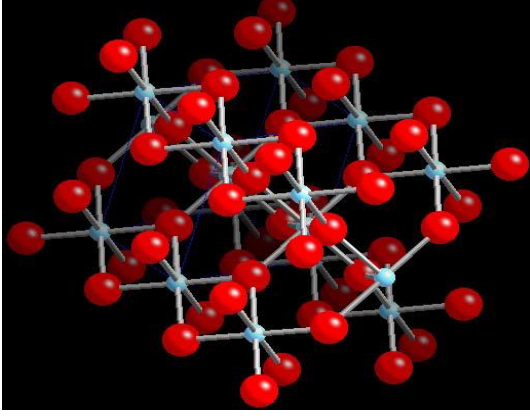
Şekil 1.6.1.1. TiO_2 'in Rutil formunun kristal yapısı (Anonim-3, 2017).

TiO_2 'in Brokit formu; rutil ve anataz formuyla karşılaştırıldığında TiO_2 'in en nadir rastlanan şeklidir. Şekil 1.6.1.2.'de verildiği gibi kristal yapısı ortorombik olan TiO_2 'in Brookite formu, diğer formlardan farklı olarak fotokatalitik etkinlik göstermemektedir (Anonim-3, 2017).



Şekil 1.6.1.2. TiO_2 'in Brokit formunun kristal yapısı (Anonim-3, 2017).

TiO_2 'in Anataz formu; fotokatalizör olarak kullanılır ve kristal yapısı tetragonal'dir (Şekil 1.6.3). Anataz formu, rutil formuyla karşılaştırıldığında, kristallerinin dikey eksenini rutilden daha uzundur ve fiziksel özellikleri bakımından çok sert ve yoğun bir yapıya sahip değildir. TiO_2 'in anataz formu optik olarak negatif olup, rutil formu optik olarak pozitifdir ve fotokatalitik etkinliği yüksektir (Anonim-3, 2017).



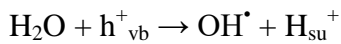
Şekil 1.6.1.3. TiO₂'in Anataz formunun kristal yapısı (Anonim-3, 2017).

TiO₂'in anataz formu;

- Diğer yarı iletkenlere göre daha pozitif valens band aralığından dolayı daha kuvvetli oksitleyici özelliğe sahip olması,
- Mükemmel fotokatalitik özelliğe ve fotokimyasal kararlılığa sahip olması,
- Yüksek derecede ve benzeri olmayan elektronik ve optik özelliklere sahip olması,
- Kimyasal maddelere karşı dayanıklılığının çok fazla olması,
- Toksik özelliğinin bulunmaması,
- ve maliyetinin düşük olması

nedenlerinden dolayı en geniş ilgiyi gören ve çok çeşitli organik kirleticilerin dekompozisyonunda oldukça yaygın kullanılan bir fotokatalisttir (Xu ve ark., 2010, Liu ve ark., 2011).

UV ışık altında fotokatalizör olarak davranabilen TiO₂'in anataz formu, pozitif band aralığı ile güçlü yükseltgeyici potansiyele sahiptir. Suyu oksitleyerek hidroksil radikalini oluşturur ve direkt olarak organik maddeyi oksitleyebilir. Eşitlik 1.6.1'de gösterildiği gibi suyun bir elektronlu oksidasyonu sonucunda OH[•] radikalleri oluşur.



Eşitlik 1.6.1

Fotokatalist olarak bu üstün özelliklerine rağmen TiO_2 'in fotokatalitik aktivitesini düşüren iki önemli unsur mevcuttur. Bu unsurlardan ilki, TiO_2 yarı iletken fotokatalizörünün band aralık enerjisinin yaklaşık 3.0-3.2 eV olması ve güneş tayfının ancak % 4-5'lik düşük enerjili kısmını kapsayan UV-A ışık ($\lambda < 387nm$) altında fotokatalitik olarak aktif olmasıdır. Bu durum, TiO_2 ile fotokatalitik okdasyonlarda güneş ışığının ve görünür ışığın kullanımını kısıtlamaktadır. TiO_2 'un fotokatalitik etkinliğinin düşmesine neden ikinci unsur ise, TiO_2 partiküllerindeki elektron-boşluk çiftlerinin yeniden birleşme hızlarının yüksek olmasıdır. Bu iki unsura ilave olarak, organik kirleticilerin TiO_2 yüzeyinde oldukça düşük miktarlarda tutunabiliyor olması, fotokatalitik verimliliğinin düşmesine neden olan diğer bir husustur (Xu ve ark., 2010, Liu ve ark., 2011).

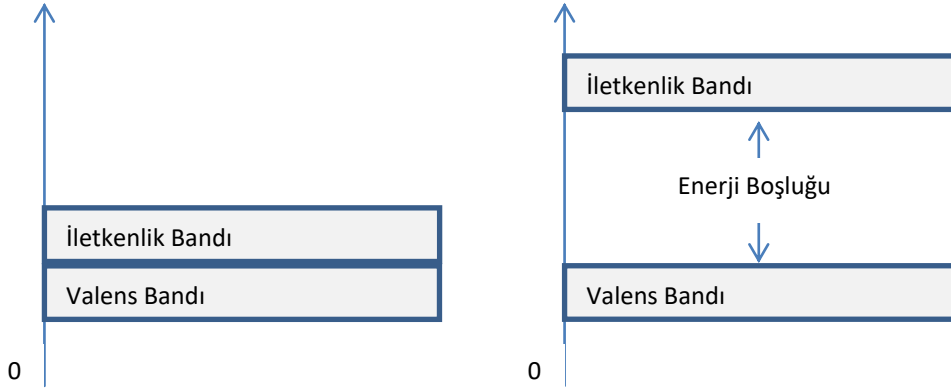
TiO_2 'in dışında metal oksitlerin çoğu da yarı iletken özellik taşımaktadır. Yarı iletken metal oksitlere örnek olarak; Fe_2O_3 , $SrTiO_3$, In_2O_3 , K_4NbO_{17} , WO_3 , V_2O_5 , MoO_3 , MoS_2 , SiC ve $ZnFe_2O_4$ gösterilebilir. IOP'nde yarı iletken fotokatalizör olarak genellikle metal oksit bileşiklerinin kullanılmasının nedeni, metal oksitlerin valens bandlarının diğer yarı iletken maddelere kıyasla daha pozitif olmasıdır. Bu durum yarı iletken metal oksitlerine kimyasal maddeleri oksitleyici özellik kazandırmaktadır. TiO_2 'in fotokatalitik prosese en uygun ve aktif yarı iletken olduğu, yapılan bilimsel çalışmalarla ortaya konulmuştur (Xu ve ark., 2010, Liu ve ark., 2011).

1.7. Heterojen Yarı İletkenlerle Fotokatalitik Degradasyon Mekanizması

Maddelerin iletkenlik dereceleri, bant enerjileri ile tanımlanmaktadır. Buna göre her maddenin, valens elektronlarının belirli bir enerji seviyesi vardır ve buna valens bandı enerjisi denir. Atomdan valens elektronunu ayırabilmek için verilmesi gereken enerjiye de iletkenlik bandı enerjisi denir (Anonim-4, 2017).

Şekil 1.7.1 a)'da görüldüğü gibi iletkenlerde, valens bandı enerji seviyesi ile iletkenlik bandı enerji seviyesi bitişiktir ve verilecek küçük bir enerjiyle pek çok valens elektron serbest hale geçer.

Şekil 1.7.1 b)'de görüldüğü gibi, yarı iletkenlerin valens bandı ile iletkenlik bandı arasında belirli bir boşluk vardır. Yarı iletken valens elektronlarına boşluk kadar ek enerji verilerek iletkenlik bandına geçebilmeleri sağlanabilir (Anonim-4, 2017).



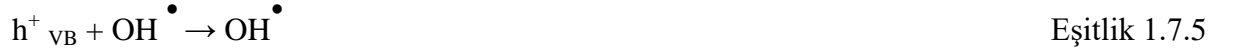
Şekil 1.7.1. a) İletkenlerde band enerjileri b) Yarı iletkenlerde band enerjileri (Anonim-4, 2017).

Yarı iletkenler, İOP'nde sulu ortamda ve UV ışık altında fotokatalizör olarak etkili olurlar. Fotokatalitik degradasyon, yarı iletken yüzeyinde ve çözeltide meydana gelir. İlk olarak UV ışığın yarı iletken yüzeyinde absorpsiyonu ile Eşitlik 1.7.1'de verildiği gibi elektron-boşluk (e^-/h^+) çiftleri oluşturulur. İOP'nde valens bandında (VB) oluşan boşluklar elektron alıcı (Eşitlik 1.7.3) olarak hareket ederek oksitleyici, iletim bandındaki (İB) elektronlar ise elektron verici (Eşitlik 1.7.2) olarak davranarak indirgeyici rol oynar (Anonim-4, 2017).



İkinci olarak, band aralığı enerjisinden daha yüksek enerjili fotonlarla ışınlanması halinde, yarı iletken yüzeyinde meydana gelen elektron-boşluk çiftleri (e^-/h^+) çiftleri, aktif

taneciklere dönüşür. Oluşan h^+ boşluklar H_2O yada yüzeyde adsorbe olmuş OH^- molekülleri ile reaksiyona girerek Eşitlik 1.7.4 ve Eşitlik 1.7.5’de tanımlandığı gibi aktif OH^\bullet radikallerinin oluşması sağlanır (Anonim-5, 2017).



İletkenlik bandındaki elektronlar, Ti partikülünün yüzeyindeki bozuk bölgelere yerleşir ve ortamda bulunan O_2 molekülleri ile reaksiyona girerek önce Eşitlik 1.7.6’da verildiği gibi süperoksit iyonu (O_2^-), daha sonra Eşitlik 1.7.7, 1.7.8 ve 1.7.9’da verildiği gibi asidik koşullarda perhidroksil radikali (HO_2^\bullet) meydana gelmesini sağlar (Anonim-5, 2017).



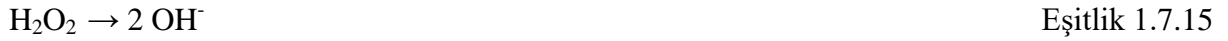
Reaksiyonun devamında hem süperoksitlerin kendi aralarında reaksiyonundan (Eşitlik 1.7.10) hem de $O_2^{\bullet -}$ radikalinin HO_2^\bullet radikali ile reaksiyonundan (Eşitlik 1.7.11, 1.7.12) ayrı ayrı H_2O_2 ’ler oluşur (Anonim-5, 2017).



H_2O_2 ’in herhangi bir reaksiyonla parçalanması sonucunda OH^- meydana getirmektedir (Eşitlik 1.7.13) (Anonim-5, 2017).

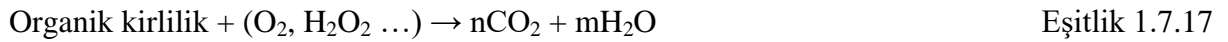
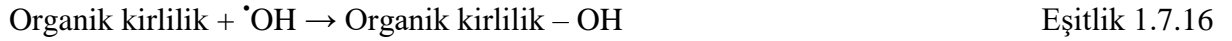


OH^- meydana gelen reaksiyonda H_2O_2 , elektron-boşluk çiftlerinin yeniden birleşmesini azaltır ve OH^- meydana getiren elektron alıcısı olarak hareket eder (Eşitlik 1.7.14 ve 1.7.15) (Anonim-5, 2017).



Uyarılmış partiküller üzerinde ya da yakınında uygun alıcıların olmaması durumunda elektron-boşluk çiftleri birleşebilir (Rekombinasyon). Bu olayş enerji bantları arasında ya da yüzeyde meydana gelmektedir. Elektron-boşluk çiftlerinin birleşmesi sonucunda fotokatalitik oksidasyon verimi düşer (Anonim-5, 2017).

Organik bileşiklerin parçalandığı reaksiyonlarda ise, organik bileşik önce hidroksil radikali ile hidroksillenerek aktif hidroksil radikali (Eşitlik 1.7.16) oluşur, sonrasında CO_2 ve H_2O 'ya oksitlendiği reaksiyonlar meydana gelir (Eşitlik 1.7.17) (Anonim-5, 2017).



1.8. TiO_2 Esaslı Fotokatalitik Reaksiyonları Etkileyen Faktörler

3,2 eV gibi yüksek band genişliğine sahip olan TiO_2 'in fotokatalitik aktivasyonu için UV ışığın fotonlarını absorblaması gereklidir. Yüksek band genişliğinin yanı sıra, fotonların absorblanması ile oluşan $e^-_{\text{IB}} - h^+_{\text{VB}}$ çiftlerinin yeniden eşleşme (rekombinasyon) oranlarının da yüksek oluşu fotokatalitik verimini olumsuz etkileyen önemli bir unsurdur. TiO_2 fotokatalizörlerin görünür ışık altında aktif hale geçebilmesi için, band aralık enerjilerinin daraltılması ve rekombinasyon oranlarının azaltılması gereklidir (Anonim-5, 2017).

TiO_2 'in anataz ve rutil fazları birbirine yakın band genişliğine sahiptir (3,2 ve 3,0 eV). UV ışığın fotonlarının absorsiyonu ile ortaya çıkan $e^-_{\text{IB}} - h^+_{\text{VB}}$ çiftlerinin rekombinasyon

olasılıkları iki faz için oldukça farklıdır ve rutil fazda bu oran çok daha yüksektir. Bu olasılık arttıkça fotonun absorsiyonundan alınan enerji, redoks reaksiyonlarını oluşturmak yerine ısı oluşumuna yol açmaktadır (Anonim-5, 2017).

pH etkisi: Atıksu veya suyun pH'ı, sertliği, metallerin ve karbonatların çözünürlüğünü etkiler. Yüksek pH değerlerinde ($\text{pH} > 10,3$) karbonat iyonlarının hidroksil radikalleri üzerindeki avcı etkisi, bikarbonatlardan 20 kat daha fazladır (Anonim-5, 2017).

TiO₂ konsantrasyonu: TiO₂ fotokatalist miktarı arttırıldıkça, artan absorblanan foton miktarı ile birlikte fotokatalitik olarak degrade edilen kirletici moleküllerinin miktarı da artmaktadır. Ancak çok aşırı TiO₂ miktarı, opaklık ve perdeleme nedeniyle fotonlara karşı bir kalkan etkisi yaratarak fotokatalitik aktivitenin verimini düşürmektedir (Anonim-5, 2017).

İnorganik anyonların etkisi: Anyonlar, TiO₂ fotokatalist üzerine adsorblanarak fotokatalitik reaksiyonları inhibe etmektedir. Bunun nedeni olarak, h^+_{VB} ve OH^\cdot radikalinin anyonlarla reaksiyona girebilme potansiyelinin olması gösterilmektedir. SO_4^{-2} gibi bazı iyonların da kendi oksidasyon kabiliyetlerinden dolayı düşük de olsa bir inhibisyon etkisi vardır (Anonim-5, 2017).

Metal İyonlarının Etkisi : Fe^{+3} gibi (+) yüklü metal iyonları TiO₂ yüzeyine adsorplandığında ve e^-_{IB} tarafından indirgenir ve yük dağılımını arttırır. Bunun nedeni, (+) yüklü metal iyonları ile bozunma hızının artması, elektron yakalayıcı etkileri ile $\text{e}^-_{\text{IB}} + \text{h}^+_{\text{VB}}$ rekombinasyonunun azalmasıdır. Metal iyonlarının faydalı etkisinden yararlanabilmek için metallerle doplamak suretiyle TiO₂ fotokatalistinin band aralık enerjisi düşürülerek, eşik enerji seviyeleri ve oksijen boşlukları oluşturularak görünür ışık altında su ve atıksuların arıtılmasında kullanılması sağlanmaktadır.

Elektron Alıcı Etkisi: Elektron/boşluk rekombinasyonunda harcanan enerji oldukça önemlidir ve ortama H_2O_2 , $\text{S}_2\text{O}_8^{-2}$, BrO^{-3} gibi elektron alıcıların ilavesiyle rekombinasyon oranı azaltılabilir (Anonim-5, 2017).

Rekombinasyon: Desorpsiyonun bir sonucu olan rekombinasyon, yüzeydeki giderim verimini oldukça olumsuz etkiler. Rekombinasyon, bir katıdaki elektron geçiş enerjisi ile ters orantılıdır. Elektron geçiş enerjisi arttıkça rekombinasyon katlanarak azalır. Yüksek fotokataliz performansı elde edebilmek için, Titanyum yüzeyinden ayrılan elektronların

yüzeiden süpürülmesi gerekmektedir. Bunun için reaksiyon ortamında elektron alıcıların olması ve bant aralığının azaltılması gereklidir. Bu durum fotokatalitik sistemin hem performansını hem de ömrü açısından oldukça önemlidir (Anonim-5, 2017).

Oksijen etkisi: Bir fotokatalitik oksidasyon reaksiyonunda, yüzeydeki elektronları uzaklaştırarak fotokatalitik bozunma verimlerini arttırmak için en ekonomik yol, oksijeni alıcı olarak kullanmaktır. İletim bandı elektronlarıyla reaksiyona giren oksijen, su veya atıksu içindeki kirleticiyi doğrudan doğruya parçalayabilir ve süperoksit radikali oluşturur. İlave olarak, süperoksit radikali, daha sonra da OH radikali üreten önemli öncü maddelerden biri olan H₂O₂'nin oluşmasını ve oluşan OH radikalleri de, kirleticileri okside ederek, çevreye zararsız CO₂, H₂O, mineral tuzlara dönüştürülmesini sağlar (Anonim-5, 2017).

1.9. Elektromanyetik Spektrum içinde UV Görünür Işık

Elektromanyetik spektrum içindeki UV ışınları ve dalga boyları Şekil 1.9.1'de verilmiştir.

X-Işını	UV (Mor Ötesi)	UV Görünür Işık (UV-Vis)	Infrared (Kızıl Ötesi)	Mikro dalga
	200nm	400nm	700nm	

Şekil 1.9.1. Elektromanyetik spektrum içindeki UV ışınları ve dalga boyları (Anonim-6, 2017).

UV radyasyonu;

- vakum UV (100-200 nm),
- UV-C (200-280 nm),
- UV-B (280-315 nm),
- UVA (315-400 nm),
- UV- Vis (Görünür Bölge) (400-700 nm)

olarak 5 sınıfa ayrılır. Öldürücü etkisi olan 245-285 nm UV aralığı, UV-B ve UV-C arasındadır. Öldürücü etkisi az olduğundan dolayı UV-A ile yapılan çalışmalarda uzun temas

süreleri gerektirir. Mikroorganizmalar üzerinde öldürücü etkiye sahip Vakum UV ise, küçük mesafelerde bile su tarafından fazla absorbe edildiğinden su dezenfeksiyonunda kullanımı uygun değildir. Fotokatalitik oksidasyon proseslerinde TiO_2 , metal yada metal oksitlerle doplama sayesinde 3,2 eV'luk band aralık enerjisi düşürülerek UV-Görünür Bölge'deki ışığı absorblaması ve fotokatalitik aktivitesinin artırılması sağlanmaktadır(Anonim-6, 2017).

1.10. Fotokatalist Karakterizasyonu için Spektrofotometrik Ölçüm Teknikleri, Reaksiyon Kinetiği ve Antibiyotiklerin Yapısı

1.10.1. Raman Spektrumu Ölçüm Tekniği

Yakın infrared veya yakın ultraviolet bölgede bir lazerden ölçümü yapılacak numune üzerine gelen monokromatik ışık demeti, ölçülen numunenin molekülleri ile etkileşmeyip absorbe olmuyor ise ışık saçılması olayı gerçekleşir. Bu esnada iki tür saçılma meydana gelir;

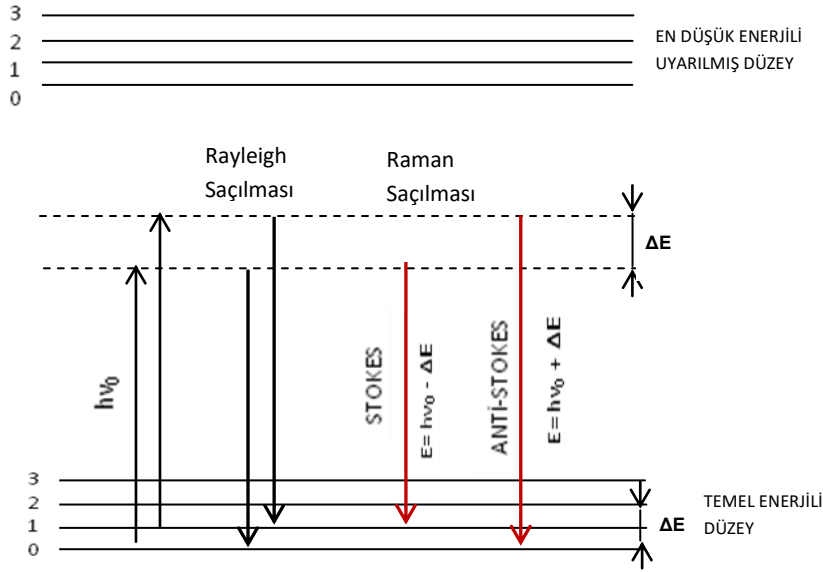
- a) Rayleigh Saçılması
- b) Raman Saçılması

a) **Rayleigh Saçılması;** Işık saçılması esnasında, saçılan ışığın çoğunun yaydığı enerji, ölçümü yapılan madde ile etkileşen ışığın enerjisine eşit oluyorsa, bu tür bir elastik saçılmaya Rayleigh Saçılması adı verilir.

b) **Raman Saçılması;** Elastik saçılmanın yanında saçılan ışığın oldukça az bir kısmı da elastik olmayan saçılmaya uğruyor ise buna Raman Saçılması denir (Ohsaka ve ark., 1978, Yaman, 2009)

Rayleigh ve Raman saçılmaları karşılaştırıldığında, Rayleigh saçılmasında Raman saçılmasına göre 104 - 105 kez daha şiddetli bir ışık saçılması gerçekleşse de Rayleigh saçılması tek bir pik verdiği için titreşim geçişleri hakkında bilgi vermez (Yaman, 2009) Raman saçılması, ışıkla etkileşen maddenin moleküllerinin titreşim enerji düzeyleri arasındaki enerji farklılıklarını ortaya çıkarır. Raman saçılması esnasında saçılan ışığın enerjisi ile etkileşen maddenin moleküllerinin yaydığı ışığın enerjisi arasında fazlalık yada azlık moleküllerin titreşim enerji düzeyleri hakkında bilgi verdiği için Raman Spektroskopisi spektroskopik ölçümlerde tercih edilen bir yöntemdir. Raman Spektroskopisi inorganik,

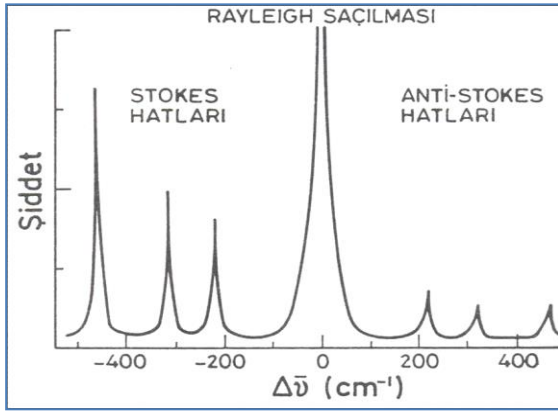
organik ve biyolojik sistemlerin kalitatif ve kantitatif analizlerinde kullanılır. (Ohsaka ve ark., 1978, Yaman, 2009).



Şekil 1.10.1.1. Raman saçılmasının molekül enerji diyagramı ile açıklanması (Ohsaka ve ark., 1978)

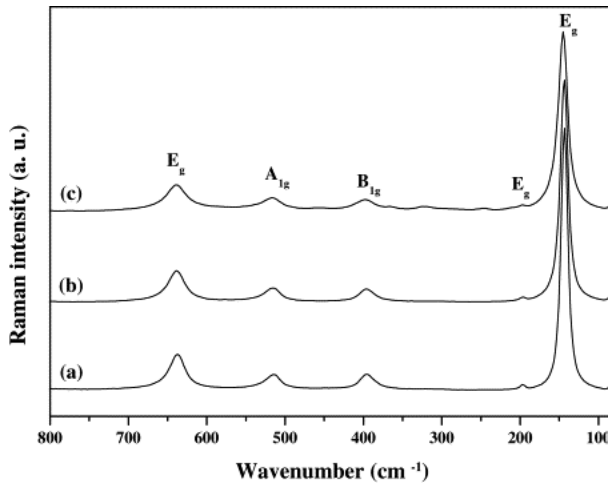
Şekil 1.10.1.1’de görüldüğü gibi $h\nu_0$ enerjili bir foton, ölçümü yapılan maddenin molekülleri ile etkileştiğinde saçılmadan önce enerjilerinin bir kısmını moleküllere ve moleküllerden fotona aktarır. Bu enerji aktarımı olayı sonucu moleküller fotonla etkileştikten sonra farklı titreşim enerji düzeylerinde bulunurlar ve bu durum o maddeye ait moleküllerin enerji düzeyleri hakkında bilgi edinilmesini sağlar (Ohsaka ve ark., 1978).

Şekil 1.10.1.2’de görüldüğü gibi gönderilen fotonun enerjisinin bir kısmının moleküle aktarıldığı durumlarda “Stokes Hatları” (şiftler), molekülden bir miktar enerjinin fotona aktarıldığı durumlarda ise “Anti-Stokes Hatları” meydana gelir (Ohsaka ve ark., 1978).



Şekil 1.10.1.2. Raman saçılmasının grafiksel açıklaması (Ohsaka ve ark., 1978).

Moleküller fotonla etkileştikten sonra farklı titreşim enerji düzeylerinin ortaya çıkmasından dolayı, Raman saçılmasının belirli dalga boylarında olması maddelerin tanınırlığında kullanılmasını sağlayan önemli unsurdur. Şekil 1.10.1.3’de TiO₂’e ait tipik Raman Saçılmaları’nın gözlemlendiği dalga boyları verilmiştir (Ohsaka ve ark., 1978).

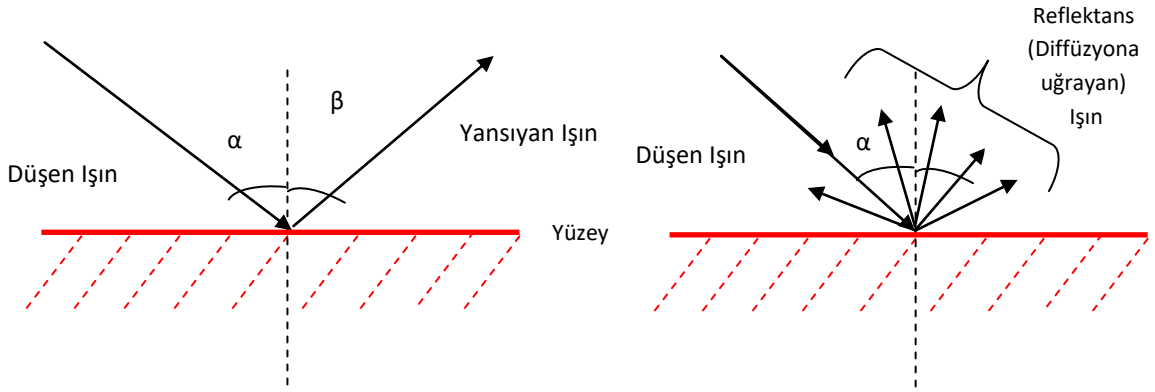


	E _g	E _g	B _{1g}	A _{1g}	E _g
TiO ₂	143	196	396	514	637

Şekil 1.10.1.3. Raman Saçılması olaylarında dalga boyları (Ohsaka ve ark., 1978).

1.10.2. UV Görünür Bölge Diffüz Reflektans Spektroskopisi (UV-Vis DRS) Ölçüm Tekniği

UV Görünür Bölge Diffüz Reflektans Spektroskopisi (UV-Vis DRS) ölçümleri, UV görünür ışığın fotokataliste nüfuz edemediği (absorblanamadığı) durumlarda, fotokatalist yüzeyi üzerinde dağılarak yansması, yani diffüzyonla reflektansa uğraması (diffuse reflectance) esasına dayanır. Şekil 1.10.2.1. a)'da ışığın normal yansması, b)'de ise diffüzyonla dağılarak yansması şematik olarak gösterilmiştir (Yaman, 2009).



Şekil 1.10.2.1. a) Normal yansıyan ışın

b) Reflektans ışın (Diffüzyonla yayılan ışın)
(Yaman, 2009)

UV-Vis DRS ölçümlerinde fotokatalist üzerine UV görünür ışık gönderildiğinde, reflektansa uğrayan ışınların tamamı sinyal-gürültü oranını arttıran entegre bir küre içinde toplanır. Kürenin iç yüzeyi, UV görünür bölgedeki ışının reflektansını sağlayan BaSO₄ ile kaplıdır. Bu ölçümlerde, gönderilen görünür ışığın bir kısmı ölçülen numune tarafından absorblanır bir kısmı da reflektansla yayılır teorisi göz önünde bulundurularak, ölçülen numune tarafından absorbe edilen ve yayılan fotonların sayısının tahmin edilmesi temel olmaktadır. Bununla birlikte, fotokatalistin fotoabsorbisyon spektrumunu doğru olarak açıklamak oldukça zordur. Bu nedenle Kubelka-Munk teorisine göre, dalga boyunun fonksiyonuna karşı absorpsiyon aralığının grafiği çizilir.

Eşitlik 1.10.2.1'de verilen Kubelka-Munk teorisi (Kubelka, 1948) ile yayılan ve absorblanan ışınların oranının bulunması sağlanır.

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - r(\lambda))^2}{2r(\lambda)}$$

Eşitlik 1.10.2.1

S= Işığın yayılma (saçınım) katsayısı

K= Işığın absorpsiyon katsayısı

y = bağıl yansıtma spektrumu

Kubelka-Munk fonksiyonuna göre;

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{K}{S} \quad \text{Eşitlik 1.10.2.2}$$

Burada önemli olan, bir yarı iletken malzemenin absorblayabileceği eşik enerjisini (optik absorpsiyon eşik enerjisi) bulabilmektir. Optik absorpsiyon eşik enerjisi, elektronları buldukları en düşük moleküler orbitalden en yüksek moleküler orbitale taşıyan minimum foton enerjisidir. Orbitaller arası elektron transferleri, direkt yada indirekt yolla olabilmektedir. Direkt transfer için, elektronların ışınlar ile uyarılması, indirekt transfer için ise ilave olarak foton demetlerinden gelen enerji ve titreşime ihtiyaç vardır. Ölçümü yapılacak numunenin bir yarı iletken olması halinde, absorpsiyon eşikindeki elektron enerjisi Eşitlik 1.10.2.3'de verilen eşitlik ile hesaplanır. Buna göre;

$$K = \frac{(h\nu - E_g)^{\eta}}{h\nu} \quad \text{Eşitlik 1.10.2.3}$$

E_g = Optik absorpsiyon eşik enerjisi,

η = Fotonun absorblanması ile gerçekleşen optik geçişe bağlı değişken,

K = Işığın absorpsiyon katsayısı'dır.

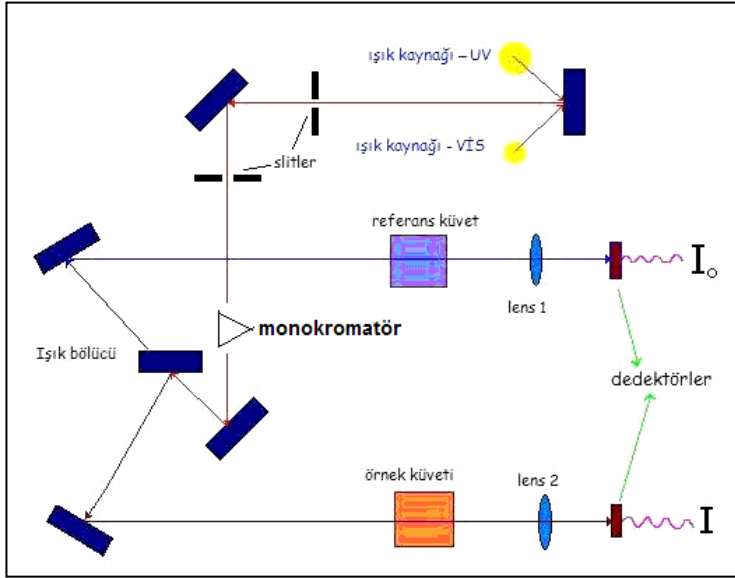
Yarıiletkenlerde, η ;

- geçiş doğrudan izin verildiğinde; 1/2,
- geçiş doğrudan yasaklandığında; 3/2
- geçişe dolaylı izin verildiğinde; 2
- geçiş dolaylı yasaklandığında; 3 değerlerinde olabilir.

Genellikle, ölçümü yapılan yarı iletken TiO_2 ise, $\eta = 2$ 'dir. Burada absorsiyon katsayısını (K) bulabilmek için, saçılmaların reflektans spektrumundaki katkılarından dolayı, düffüze reflektansın ölçülen değeri direkt olarak kullanılamamaktadır. Saçılma katsayısı, $F(R_\infty)$ 'na bağlı olarak çok fazla değişiklik göstermediğinden dolayı absorsiyon eşik karakteri taşıyan dar enerji aralığında absorpsiyon katsayısı olarak kabul edilebilir. Absorsiyon eşik enerjisi, Kubelka-Munk teorisine göre $(F(R) \cdot h\nu)^2$ 'nin $h\nu(\text{eV})$ 'a karşı grafiğinden hesaplanır.

1.10.3. UV Görünür Bölge (UV-Vis) Spektrofotometre Ölçüm Tekniği

UV Görünür Bölge Spektrofotometre (UV-Vis Spektrofotometre) cihazı 200-900 nm arasında çalışır. UV-Vis Spektrofotometre'nin çalışma prensibi Lambert-Beer eşitliğine göre moleküllerin monokromatik ışınları absorplamasına dayanır. Şekil 1.10.3.1 'de şematik olarak verilen UV-Vis Spektrofotometre cihazı, Işık Kaynağı, Monokromatör, Dedektör ve Kaydediciden oluşur ve Işık Kaynağı olarak D_2 , W, H_2 ve Xe gibi sürekli ışık kaynakları kullanılır (Yaman, 2009).



Şekil 1.10.3.1. UV-Vis Spektrofotometre'nin şematik gösterimi (Yaman, 2009).

UV-Vis Spektrofotometre'de gönderilen ışık, küvet'in içindeki örnekten geçtikten sonra fotometreye ulaşır. Işığın absorblanma miktarı, spektrometre'den gönderilen ışık ile

fotometreye ulaşan ışık arasındaki farktır. Bu şekilde ölçülen “absorbans (absorplanan ışığın şiddeti)” Lambert-Beer teoreminden (Eşitlik 1.10.3.1) hesaplanır. (Yaman, 2009). Buna göre;

$$\log I_0/I = \epsilon lc = A \quad (\text{Lambert-Beer eşitliği})$$

Eşitlik 1.10.3.1

I_0 : Örnek kabına giren ışık şiddeti,

I : Örnek kabını terk eden ışık şiddeti

ϵ : Molar absorpsiyon katsayısı – molar soğuruculuk (L/mol.cm)

l : Örnek kabının kalınlığı – ışığın çözelti içinde kat ettiği yol (cm)

c : Çözeltinin molar derişimi (mol/L),

1.10.4. HPLC/MS-MS ile Antibiyotik Kalıntı Ölçüm Tekniğı

Antibiyotikler atıksularda çok geniş bir konsantrasyon aralığında bulunabilmektedir. Burada kritik olan konu, yüzeysel su ve atıksularda çok geniş bir konsantrasyon aralığında bulunan antibiyotiklerin tamamen giderilebilmeleri için, öncelikle ikincil arıtma çıkış suyunda azda olsa tespit edilen miktarlarının ölçülebilmesidir. Bu amaçla, “tireli/bütünleşik” yöntemler olarak da bilinen ve gaz ya da sıvı kromatografi cihazının sıralı kütle spektroskopisi (GC-MS/MS veya LS-MS/MS) ile birarada kullanıldığı yöntemler kullanılmaktadır (Pailler ve ark., 2009).

Evsel ve endüstriyel atıksular gibi kompleks içerikli karışımlar önce sıvı kromatografisi (LC) ile ayrılır. Bu ayrılma işleminin hızlandırılması için yüksek vakumlu ortamda çalışılması gerektiğinden “Yüksek Performanslı (Basınçlı) Likit Kromatografisi (HPLC) tercih edilir. Sonrasında karışımlar, her bir bileşenin tanımlanması, molekül ağırlıklarının ve miktarlarının saptanması için kütle spektrometresine (MS-Mass Spektrometre) aktarılır. Tanınırılığı daha fazla arttırmak için kütle spektrometreleri ardı adına bağlanabilir (Tandem MS-MS). Bu sayede, molüküle dair ana pikin yanında yavru piklerinin de oluşması sağlanarak numuneye ait pikin başka molüküllerin pikleri ile karışması önlenerek sonuca kesinlik kazandırılır (Besergil, 2017).

MS-MS cihazı bünyesinde kuadropol filtreler bulunmaktadır. Birinci kuadropol filtrede m/z (kütle/yük) oranına göre ayrılan moleküller, yüksek saflıkta özel bir gaz ile parçalanmaya tabi tutulur. İkinci kuadropol filtrede ise, parçalanma sonucu oluşan iyonların (yavru veya ana ürün) doğru ve düzgün bir yol üzerinde birbirine çarpmadan dedektöre ulaşması ve kütle spektrumunun alınması sağlanarak moleküler ağırlıkları ile miktar tayinleri yapılmaktadır.

Bu sayede LC-MS/MS cihazlar, çok düşük konsantrasyonlarda maddenin miktar tayininin yapılabilmesini mümkün kılmaktadır. Ayrıca sonuçların doğrulanmasına da gerek duyulmamaktadır (Besergil, 2017).

MS/MS cihazlarda kütle spektrumu, tayini yapılacak numunedeki bileşiklerin kolaylıkla hareket edebilen iyonlara (çoğunlukla pozitif) dönüştürülmesi ve bu iyonların kütle/yük oranına göre sıralanmasıyla elde edilir. İyon kaynağı olarak kullanılan bir flamandan anoda doğru akan bir elektron akımı ile doğrudan veya dolaylı olarak analizi yapılacak numune moleküllerinin iyonlaştırılması sağlanır. İyonlaşma ile analizi yapılacak numune hem bir elektron kaybederek çiftleşmemiş bir elektron içeren pozitif yüklü iyon haline ve hem de negatif iyonlara dönüşür. Ancak pozitif iyonlar çoğunluktadır ve analitik yöntemler de, çoğunlukla bu pozitif yüklü taneciklere dayanır (Besergil, 2017).

1.10.5. Reaksiyon Kinetiği

Kimyasal kinetik, bir reaksiyonunun nasıl yürüdüğü, ne kadar hızlı yürüdüğü, hangi mekanizma ile (yoldan) yürüdüğü ve hızına hangi faktörlerin nasıl etki ettiği hakkında bilgi veren, kimyanın çalışma alanlarından biridir. Reaksiyon hızı, "birim zamanda bir reaktant veya bir ürünün derişimindeki değişim" olarak tanımlanabilir (Eşitlik 1.10.5.1).

$$\text{Reaksiyon hızı (r)} = \frac{\text{Derişimdeki değişim}}{\text{Değişim sırasında geçen süre}} \quad \text{Eşitlik 1.10.5.1}$$

$$r = \frac{\Delta c}{\Delta t}$$

Eşitlik 1.10.5.2'de gösterildiği gibi reaksiyon derecesi çarpışan molekül sayısını gösterir.

$$\text{Reaksiyon hızı} = k [A]^m [B]^n \dots$$

$$\text{Eşitlik 1.10.5.2}$$

Hız sabiti = k

Reaksiyon derecesi = m + n +

“Pearson Korelasyon Katsayısı” (R), reaksiyonun kinetiğinde iki sürekli değişkenin doğrusal ilişkisinin derecesinin ölçümünde kullanılır (Tablo 1.10.1). İki değişken arasında anlamlı bir ilişki olup olmadığını belirtir. Korelasyon katsayısı -1 ile +1 arasında değerler alır.

Eğer;

R=-1 ise Tam negatif doğrusal bir ilişki vardır.

R=+1 ise, Tam pozitif doğrusal bir ilişki vardır.

R=0 ise, iki değişken arasında ilişki yoktur.

Tablo 1.10.1. Pearson Korelasyon Katsayısının yorumu

R	İlişki
0,00-0,25	Çok Zayıf
0,26-0,49	Zayıf
0,50-0,69	Orta
0,70-0,89	Yüksek
0,90-1,00	Çok Yüksek

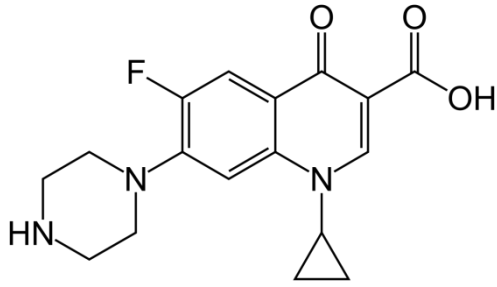
1.10.6. Antibiyotiklerin Yapısı

1929’da Fleming’in gözlemediği ve 1940’da Chain ve Flarey’in “Penicillium notatum”dan elde ettiği bir maddenin (penisilin) mikroorganizmalar üzerine öldürücü etkisi ile antibiyotikler tedavide yer almaya başlamıştır. Antibiyotikler, bakterileri inhibe eden veya öldüren, doğal olarak bulunan maddelerdir. (Tekin, 2017)

Evsel ve endüstriyel atıksu numunelerinde HPLC-MS/MS ölçümleri ile yapılan taramada en yüksek miktarda tespit edilen antibiyotikler; kinolonlar grubundan Siprofloksasin (CIP), Makrolidler grubundan Eritromisin (ERY) ve Sulfonamid grubundan Sulfametoksazol

(SMX) olarak belirlenmiştir. Çalışmanın bu bölümünde bu antibiyotiklerin kimyasal özellikleri ile ilgili teknik bilgi verilmektedir.

Siprofloksasin (CIP); Kinolonlar, bakterisid (bakterileri öldürebilen) özellikte ve geniş antibakteriyel etki spektrumu nedeniyle son yılların en popüler antibiyotik sınıfı haline gelmiştir (Günel ve Erdem 2014). Florokinolonlar yani florlanmış kinolonlar grubundan olan ve Meriç Ergene Havzasındaki evsel ve endüstriyel atıksu arıtma tesisleri biyolojik arıtma çıkış sularında yüksek miktarda tespit edildiği için fotokatalitik oksidasyon ile giderilmek üzere seçilen CIP antibiyotiğinin formülasyonu Şekil 1.10.6.1’de gösterilmiştir.

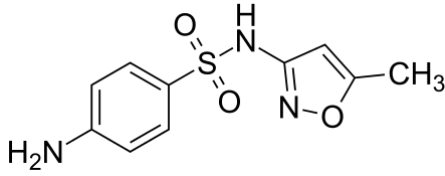


Şekil 1.10.6.1. CIP antibiyotiğinin formülasyonu (Oxford Handbook, 2009)

Birçok bakteriyel enfeksiyonun tedavisinde kullanılan, Dünya Sağlık Örgütü’nün “Temel İlaçlar Listesi”nde yer alan CIP, kemik ve eklem enfeksiyonlarında, karın içi, solunum sistemi, deri ve idrar yolu enfeksiyonlarında, ishal ve tifo tedavisinde ağız yada damar yolu ile alınmak suretiyle kullanılmaktadır (USA H&S Pharma, 2015). Amerikan İlaç ve Gıda Yönetimi tarafından CIP etiketinde yan etki olarak sinir sistemini etkileyebileceğine dair uyarı konulması talebinde bulunulmuştur (Heidelbaugh ve Holmstrom, 2013, FDA, 2013).

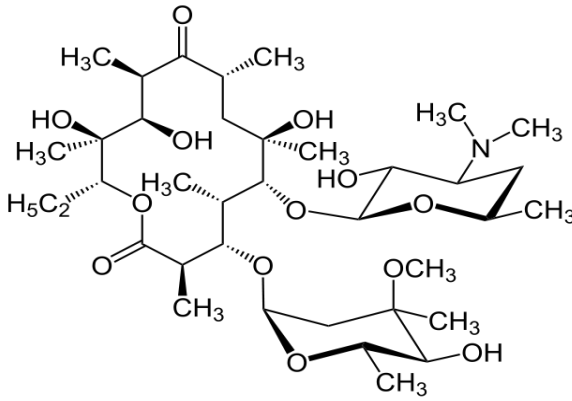
Sulfametoksazol (SMX); Antibiyotiklerin diğer bir alt grubu olan ve ilk keşfedilen antibiyotiklerden olan Sulfonamid grubundan SMX antibiyotikleri “Ko-trimoksazol” olarak da bilinir. SMX antibiyotiği AIDS, bronşit ve zatürre gibi solunum yolu enfeksiyonları, idrar yolu enfeksiyonları, bel soğukluğu gibi ürogenital enfeksiyonları, tifo ve paratifo, yara enfeksiyonları, kulak enfeksiyonları, menenjit ve boğmaca tedavisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Yan etkileri ise; hazımsızlık, mide bulantısı, kusma, kolestatik hepatit, böbrek yetmezliğidir (Omedicine, 2017). Şekil 1.10.6.2’de açık formülasyonu verilen SMX’ün aktif kısmı amino benzen grubudur. Çok makro yapıda olmayan antibiyotiğin

formülünde O=S=O ve CH₃ grupları bağlı olan ikili siklik halkadan oluşur. Amino benzenli halkada Azot (N) ve Oksijen (O) bağlıdır.



Şekil 1.10.6.2. SMX antibiyotiğinin formülasyonu (Omedicine, 2017).

Eritromisin (ERY); Antibiyotiklerin önemli alt gruplarından olan Makrolidlerin 14 üyeli prototipi olarak bilinen ERY'nin yapısında, Şekil 1.10.6.3' de görüldüğü gibi "aglikon" adı verilen 14,15 yada 16 üyeli makrosiklik bir lakton halkası ve buna glikozid bağları ile bağlanmış şekerler vardır. Ağız yoluyla yada damar yoluyla alınabilen bu antibiyotik, lejyoner hastalığı, difteri, pnömoni, bronşit üst solunum yolu enfeksiyonları, farenjit, kızıl, selülit tedavisinde kullanılır.



Şekil 1.10.6.3. ERY antibiyotiğinin formülasyonu (Kelicen E., 2017).

Eritromisin antibiyotiğinin yan etkileri; bulantı, kusma, diyare, dayanıksızlık reaksiyonları, iştahsızlık, ürtiker, cilt döküntüleri ve en ciddi yan etkisi ise nadiren oluşan hepatittir (Kelicen E., 2017).

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Su sorunu sosyal, ekonomik ve çevresel alanlarda kendini giderek daha fazla hissettirmektedir. Birleşmiş Milletler'in hayatımızda suyun önemini vurgulayarak içilebilir su kaynaklarının korunması ve çoğaltılması amacıyla ilan ettiği ve her yıl Mart ayında düzenlenen Dünya Su Günü Forumu'nda, artık dünya üzerinde su kaynaklarının azalmasının endişe verici bir boyuta ulaşmış durumda olduğu belirtilmiştir. Dünya Su Günü Forumu'nun hemen ardından duyurulan raporda, 2030 yılında su sıkıntısı çekmesi beklenen ülkeler arasında Türkiye'nin de bulunduğu bildirilmiştir. Bu rapora göre, genel bir değerlendirme yapıldığında dünya nüfusunun yüzde 20'si içilebilir temiz sudan yoksun yaşamaktadır. Türkiye'de mevcut kullanılabilir su potansiyeli 112 milyar m³ iken, bu rakamın yaklaşık 7 milyar m³'ü içme ve kullanma suyu olarak, 5 milyar m³'ü sanayide, 32 milyar m³'ü de tarımda kullanılmaktadır (Özkan, 2014).

Dünya Su Günü Forumu'nda belirtildiği gibi, dünyada her 10 kişiden biri güvenilir suya erişememekte ve son 100 yılda dünyada su tüketimi 10 kat artarken, kişi başına düşen su miktarı yarı yarıya azalmaktadır. Raporda, 2030 yılında dünya nüfusunun % 40 oranında su kıtlığı ile karşı karşıya kalabileceği belirtilmiştir (Özkan, 2014).

Nüfus artış hızına bağlı olarak hızla gelişen sanayileşme ve sonucunda ortaya çıkan aşırı tüketim ve kirlenme, yanlış ve sürdürülebilir olmayan su politikaları, verimsiz sulama teknikleri, küresel iklim değişikliği;

- yüzey ve yer altı suyu kirliliği,
- ötrofikasyon,
- topraklarda hızlandırılmış aşınma/erozyona neden olmaktadır.

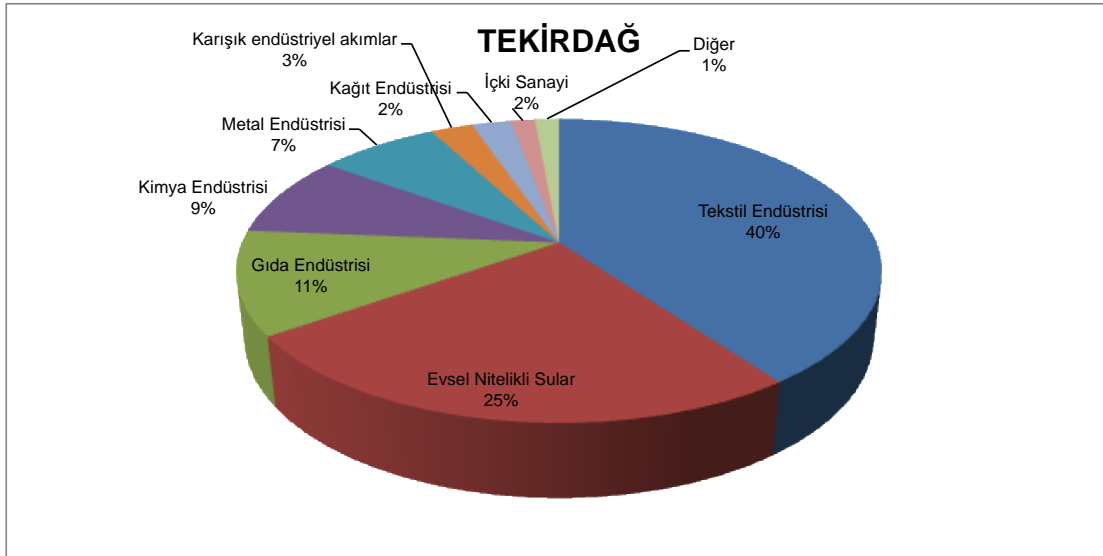
Tüm bunlar,

- yaşam kalitesinde düşüş,
- insan sağlığında riskler,
- biyoçeşitlilikte bozulma,
- ekonomik gerileme ve
- suyun kullanılabilirliğinin azalması sonuçlarını ortaya çıkarmaktadır.

Yaşanan bu sorunlar, su kaynakları üzerindeki rekabeti her geçen gün daha da arttırmakta ve su kaynaklarının geliştirilmesini zorunlu hale getirmektedir. Bu nedenle, dünyadaki birçok ülkede ve ülkemizde artırılmış evsel ve endüstriyel atıksuların yeniden kullanımına gösterilen önem her geçen gün artmaktadır (Özkan, 2014).

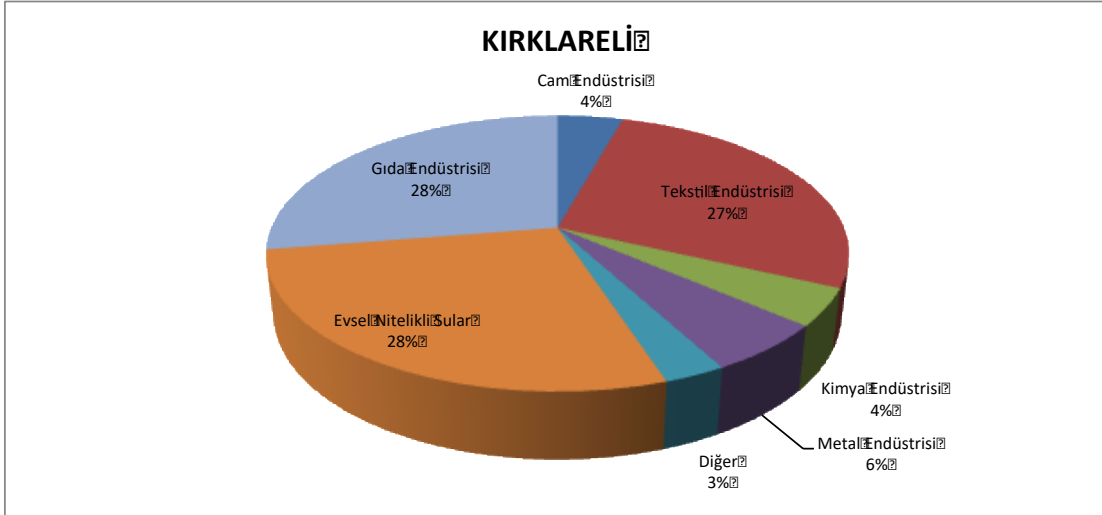
Ülkemizin ekonomik değer taşıyan ve önemli tarım arazilerinin bulunduğu, içme, kullanma ve tarımsal sulama suyu kaynaklarını barındıran Meriç Ergene Havzası da, son yıllarda bu durumdan etkilenmiş ve olumsuz sonuçlarından nasibini almıştır. Ergene çevresinde son 30 yıldır hızla gelişen sanayi, artan nüfus ve yerleşim yerleri, tarımda kullanılan suni gübre ve ilaçlardan dolayı bir taraftan miktar olarak, diğer taraftan ise oluşturdukları kirlilik yükü bakımından havzada su probleminin baş göstermesine neden olmuştur. Havzada yaşanan çevresel problemler, yetersiz atık su ve katı atık yönetimi, ekolojik olarak sürdürülebilir olmayan endüstriyel faaliyetler, yetersiz arazi yönetimi, uygun olmayan tarım uygulamaları su problemi ile bağlantılı olarak tarımsal toprakların da olumsuz etkilenmesine yol açmış ve açmaya devam etmektedir.

Ergene Havzası Arıtma Çamuru Yönetim Planının Hazırlanması Projesi kapsamında illere göre sanayinin dağılımı incelenmiş olup, Grafik 2.1’de Tekirdağ, Grafik 2.2’de Kırklareli, Grafik 2.3’de ise Edirne ilinin sektörel dağılımı verilmiştir.



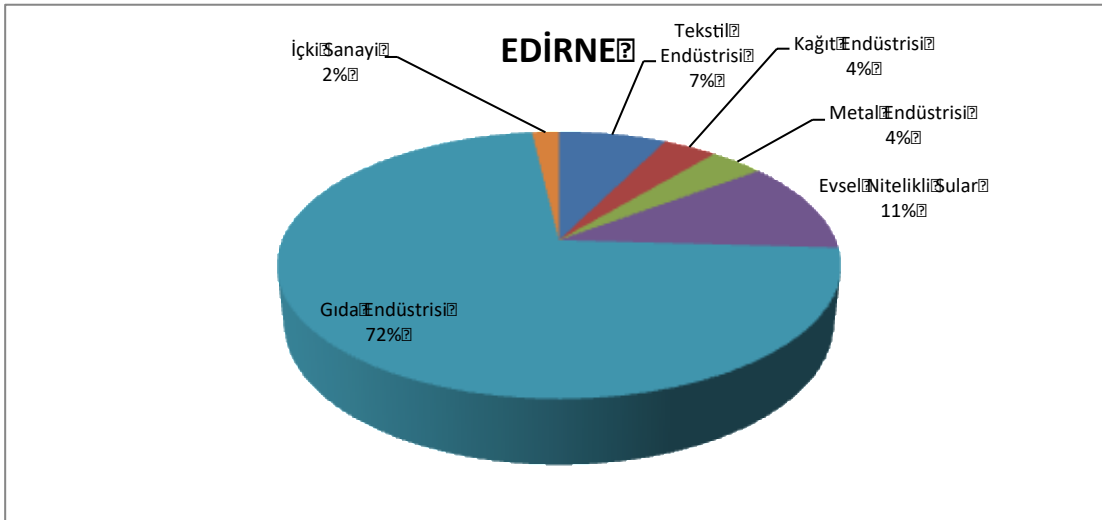
Grafik 2.1. Tekirdağ ili sınırları içinde tesislerin sektörel dağılımları (Ergene Havzası Arıtma Çamuru Yönetim Planının Hazırlanması Projesi, 2016)

Grafik 2.1’de görüldüğü gibi, Tekirdağ ilinin sanayi açısından en önemli merkez olduğu görülmektedir. Bölgede %42’si tekstil olmak üzere, metal, makine, kimya, kağıt ve içki sanayinde faaliyet gösteren fabrikalar kurulmuştur. (Ergene Havzası Arıtma Çamuru Yönetim Planının Hazırlanması Projesi, 2016).



Grafik 2.2. Kırklareli ili sınırları içinde tesislerin sektörel dağılımları (Ergene Havzası Arıtma Çamuru Yönetim Planının Hazırlanması Projesi, 2016)

Benzer şekilde Kırklareli ili’nde de tekstil sektörü (%27) ağırlıkta olup, gıda sektörü de önemli bir yer tutmaktadır.



Grafik 2.3. Edirne ili sınırları içinde tesislerin sektörel dağılımları (Ergene Havzası Arıtma Çamuru Yönetim Planının Hazırlanması Projesi, 2016)

Edirne ili'nde ise, yine gıda sektörü %72 lik bir yer tutarken, geriye kalan %38 lik kısımda tekstil, kağıt,,metal endüstrilerinin mevcut olduğu Grafik 2.3'de belirtilmiştir.

Sanayi sektörlerinin illere göre dağılımı incelendiğinde, sanayinin en yoğun olduğu il olan Tekirdağ'daki sanayi tesislerinin önemli bir bölümünün tekstil işletmelerinden oluştuğu görülmektedir. 1980'lerde sanayi İstanbul'dan Çorlu ve Çerkezköy ilçelerine taşınmıştır. İstanbul Kazlıçeşme'de bulunan deri işletmeleri, 1980'li yıllardan sonra Çorlu Deresi kenarında yeniden yapılandırılmışlardır.

Sanayi tesislerinin önemli bir kısmının Ergene Nehri'nin başlangıcında yer alan Çorlu-Çerkezköy alt havzasında yoğunlaşması, kirliliğin bu bölgeden itibaren başlamasına neden olmuştur. Havzada toplam altı adet OSB ve bir adet serbest bölge yer almaktadır. OSB'lerden atıksu nehir ve derelere deşarj edilmektedir. Resim 2.1. Meriç-Ergene Havzası'ndaki aşırı kirlilik sonucu balıkların toplu halde öldüğünü gözler önüne sermektedir (Anonim-7, 2017).



Resim 2. 1. Meriç-Ergene Havzası'ndaki aşırı kirlilik sonucu balıkların toplu halde ölmesi
(Anonim-7, 2017)

Ergene havzası tarım arazilerinde yetiştirilen tarım ürünlerinin başında çeltik, ayçiçeği, buğday, karpuz vb ürünler gelmektedir. Bu tarım ürünlerinin arasında % 36.6'lık oranla en fazla ekilen ürün olan çeltik bitkisi, yüksek miktarda (tarımsal sulamada kullanılan mevcut suyun yaklaşık %70 – 80'i) suyun kullanıldığı bitkilerin başında gelmektedir.

Bölge çiftçisi, çeltik sulamasını tavalarda göllendirme yöntemi ile ve daha çok havzada yer alan ve önemli yerüstü su kaynakları olan Meriç ve Ergene Nehri ve kollarının sularını kullanarak gerçekleştirmektedir. Dolayısıyla da Ergene Nehri'nin kirliliği suya dayalı bir ürün olan çeltik tarımını ve çeltik ekicilerini olumsuz yönde etkilemektedir.

Trakya bölgesinde Delibaş ve arkadaşları tarafından 2010 yılında yürütülen bir çalışmada, yine aynı şekilde sulama suyuna yoğun ihtiyaç duyulan yıllarda Meriç Nehri'nin debisinin çok düştüğünü ve bölgedeki susuzluğun bir kanıtı olarak Bulgaristan'dan ücret karşılığı su alınmak zorunda kalındığı belirtilmiştir (Delibaş ve ark., 2010).

Meriç-Ergene havzasındaki kirlilik içeriğinin önemli bir kısmını, dünya genelinde olduğu gibi, sanayi tesisleri, kentsel/evsel atıklar ile tarımda kullanılan gübre ve insan/hayvan tıbbında yoğun olarak kullanılan ilaçlar özellikle antibiyotik kalıntıları oluşturmaktadır (Kemper, 2008, Gao ve ark., 2012).

2012 yılında Gao ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalarda, antibiyotiklerin insanlar yada hayvanlar tarafından kullanıldıktan sonra sadece %25-30'unun metabolize olduğu ve % 60 ila % 75'inin kendi etken maddeleri olarak değişmeden ya da metabolitleri şeklinde vücuttan atılarak atıksuya karıştıkları tespit edilmiştir (Gao ve ark., 2012).

Günümüze kadar test edilmiş antibiyotiklerin birçoğu aerobik koşullar altında biyolojik olarak bozunmamaktadır. Noktasal ve noktasal olmayan kentsel ve tarımsal atıksuların (evsel/endüstriyel atıksular) deşarjı ile Meriç Ergene Havzası'ndaki yüzeysel ve yeraltı sularının kirlenmesine neden olan antibiyotiklerin ve birincil bozunma ürünlerinin giriş atıksuyunda bulunması, atıksu arıtma tesislerindeki biyolojik prosesleri genellikle inhibe etmekte, parçalanmaya direnç göstermekte ve çevrede belirli noktalarda birikmeye neden olmaktadır. Bu durum, atıksuların deşarj edildiği alanlarda antibiyotik kalıntılarının tespiti ve giderilmesinin bilim adamlarının gittikçe artan oranda araştırdığı bir konu haline gelmesine neden olmuştur. Bu kapsamda 2010 yılında Rickman, Mezyk ve arkadaşları tarafından, son yıllarda kullanımı artan antibiyotiklerin tamamen giderilmesinde konvansiyonel yöntemlerle yapılan ikincil arıtmanın (biyobozunma, buharlaşma, hava ile sıyırma ve birincil veya ikincil çamur üzerine adsorpsiyon gibi) yetersiz kaldığını ve antibiyotiklerin konvansiyonel sistemleri inhibe ettiğini ortaya koyan çok değerli çalışmalar yapılmıştır (Rickman ve ark., 2010).

Atıksu arıtma tesislerinin işletiminde gittikçe artan büyük problemler haline gelen bu organik kirleticilerin yüksek konsantrasyonları, insan/hayvan dışkıları yada evsel atıksu arıtma çamurları ile toprağa, yerüstü/yeraltı sularına karışması sonucunda mikroorganizmalar üzerinde toksik etkiye ve ekolojik dengenin bozulmasına; düşük konsantrasyonları ise, patojen ve patojen olmayan bakterilerin antibiyotik direnci kazanmasına neden olmaktadır. Bu

durumu destekleyen literatürde yapılmış çok sayıda çalışma mevcuttur. Bu kapsamda 2012 yılında Le-Minh ve arkadaşlarının yaptıkları araştırmalarda, arıtılmış çıkış sularındaki antibiyotiklerin çok düşük konsantrasyonlarda bulunmasının dahi çeşitli sucül türlere toksik etkilere ve doğal bakteri popülasyonları arasında dayanıklılığa yol açığı bilimsel olarak ortaya konulmuştur. Ayrıca, yapılan diğer bilimsel çalışmalarla atıksularda, yeraltı sularında, içme sularında, çamurda, toprakta ve sedimentte sıklıkla antibiyotiğe dirençli dayanıklı genlerin olduğu tespit edilmiştir (Xi ve ark., 2009; Storteboom ve ark., 2010; Munir ve ark., 2011; Gao ve ark., 2012). Antibiyotiğe dayanıklılığın yanında, uygun yöntemlerle tamamen giderilemeyen antibiyotik içeren evsel atıksuların alıcı ortama deşarj edilmesi halinde, zamanla gıda zinciri ile insan ve hayvanların vücuduna tekrar girerek endokrin ve üreme sistemlerine zararlı etkiler yaptığı da bilimsel çalışmalarla ortaya konulmuştur (Oaks ve ark., 2004, Ciampbell, 2006).

Bu konuyla ilgili olarak Hansen ve arkadaşları, tamamen arıtılmadan çevreye deşarj edilen düşük miktarlardaki antibiyotiklerin, canlılar üzerinde tek başına yarattıkları zararlı etkilere ilave olarak, bir araya geldiklerinde sinerji oluşturmak suretiyle çok daha fazla ve kompleks zararlar verebildiğini 2009 yılında yaptıkları çalışmalarında belirtmişlerdir (Hansen ve ark., 2009).

Yapılan tüm bu çalışmalar, endüstriyel olarak üretilip, ticari olarak kullanılsalar da, alıcı ortama deşarjlarındaki ciddi ve geri dönüşümsüz artışları nedeniyle antibiyotiklerin çevreye olan olası etkilerinin kapsamlı bir ölçüde değerlendirilmesi gerekliliğini orataya koymaktadır. 2008 yılında Yalap ve Balcıoğlu, 2010 yılında da Rickman ve Mezyk yaptıkları çalışmalarla, endüstriyel, evsel ya da hastane atıksu arıtma tesisleri çıkış suları ile alıcı ortama deşarj edilen ve yeni nesil kirleticiler olarak adlandırılan antibiyotik kirliliğinin kontrolünde alternatif arıtım metotlarının geliştirilmesinin aciliyetine vurgu yapmışlardır (Rickman ve ark., 2010).

Bu kapsamda, özellikle tarımsal aktivitelerin yürütüldüğü bölgelerde konvansiyonel yöntemlerle arıtılmış suların içerdiği antibiyotik kalıntılarının giderilmeden sulamada kullanılmasının sakıncalı olduğu ve antibiyotiklerin gideriminde ileri oksidasyon proseslerinin önem kazandığı çalışmalarla ortaya konulmuştur (Hansen ve ark., 2009, Balcıoğlu ve ark., 2011, Delibas, 2010).

İleri oksidasyon proseslerinde iyi arıtım verimi alabilmek için güçlü oksidasyon yeteneğine sahip oksidan radikaller oluşturulmalıdır. Tablo 2.1’de bazı oksidanların standart oksidasyon potansiyelleri verilmiştir (Pera-Titus ve ark. 2004). En yüksek oksitleme gücüne sahip olan oksidan flor olmasına rağmen, bu gaz yüksek toksik etkisinden dolayı su arıtımda kullanılamamaktadır. Bu durumda en güçlü oksidanın OH* radikali olduğu söylenebilir.

Tablo 2.1. Bazı oksidanların standart oksidasyon potansiyelleri (Pera-Titus ve ark., 2004).

Oksidan	Standart oksidasyon potansiyeli (volt)
Flor	3.03
Hidroksil radikal	2.80
Atomik oksijen	2.42
Ozon	2.07
Hidrojen peroksit	1.77
Hipokloröz asit	1.49
Klor	1.36
Brom	1.09

IOP’nde oksidasyon mekanizması, homojen ya da heterojen prosesler ile gerçekleştirilebilir. Heterojen ileri oksidasyon proseslerinde genellikle, yarı iletken olarak metal oksitlerin kullanıldığı süspansiyonlarda, ışık etkisi ile OH⁻ radikallerini oluşturmak suretiyle su ve atıksulardan arıtım gerçekleştirilir. Bunun nedeni, metal oksit yarı iletkenlerin diğer yarı iletkenlere kıyasla daha pozitif valens bandı potansiyeline sahip olmasıdır. Fe₂O₃, SrTiO₃, In₂O₃, WO₃, V₂O₅, MoO₃, MoS₂, SiC ve ZnFe₂O₄ gibi yarı iletken metal oksitler, alifatik aromatikler, boyalar, pestisitler ve herbisitler gibi çok sayıdaki organik kirleticinin bozunmasında fotokatalizör olarak kullanılmıştır (Zou ve ark., 2013, Ramos ve ark., 2013, Sun ve ark., 2014, Yang ve ark., 2014, Li ve ark., 2015, Zhang ve ark., 2015, Nguyen ve ark., 2016, Habibi ve ark., 2017, Ruzimuradov ve ark., 2017, Lopes ve ark., 2017).

Heterojen fotokatalitik oksidasyon proseslerinde, ayrıca hidrojen peroksit/metal oksitler ve ozon/metal oksitlerin kullanıldığı çalışmalar da yapılmıştır. SnO₂, MgO, MnO₂, CeO₂, Al₂O₃, FeOOH gibi metal oksitler (Yang ve ark., 2007, Mageshwari ve ark., 2012, Barnes ve ark., 2013, Xu ve ark., 2013, İsmail ve ark., 2015, Mani ve ark., 2017, Li ve ark., 2015, Thennarasu ve ark., 2015, Liu ve ark., 2017) ve Cu-TiO₂, V-O/TiO₂, V-O/silika jel, TiO₂/Al₂O₃, Fe₂O₃/Al₂O₃ gibi metal oksit destekleri (Zhang ve ark., 2015, Li ve ark., 2011) çalışmalarda araştırılan katalizörlerdir.

Tüm bu sayılan metal oksitler içerisinde fotokatalitik prosese en uygun yarı iletkenin TiO_2 olduğu belirlenmiştir. TiO_2 ;

- Mükemmel fotokatalitik özelliği,
- Ucuz olması,
- Toksik olmaması,
- Benzeri olmayan elektronik ve optik özelliklere sahip olması,
- Yüksek fiziksel ve kimyasal stabilitesi,
- Suda çözünmemesi

özelliklerinden dolayı çok çeşitli organik kirleticilerin dekompozisyonunda oldukça yaygın kullanılan bir fotokatalisttir (Neville ve ark., 2012, Ozaki ve ark., 2007).

TiO_2 'in fotokatalitik aktivitesi, hazırlamak için kullanılan hammaddeye ve uygulanılan metoda bağlıdır. Fotokatalitik bozunma işlemlerinde, TiO_2 iki şekilde uygulanmaktadır;

- Sulu ortamda süspanse halde,
- Destek materyallerde immobilize edilmiş bir şekilde (örn. kuvars kum, cam, aktif karbon vb).

TiO_2 , fotokatalist olarak çok tercih edilmesine rağmen,

- 3,2 eV gibi oldukça yüksek bir band aralık enerjisine sahip olması,
- Yüksek orandaki elektron-boşluk rekombinasyonu,
- Sadece 388 nm altındaki UV ışığı asorblayabilmesi ve
- Solar ışığı sınırlı olarak efektif kullanabilmesi, yani güneş ışığının sadece %3'ü ile %5'ini emebilme özelliğinde olması,

bazı uygulamalarda kısıtlamalara neden olmaktadır (Xu ve ark., 2010, Liu ve Zhang, 2011). Band aralığının 3,2 eV'lardan daha düşük seviyelere düşürülerek güneş ışığında fotokatalitik reaksiyona girebilme kabiliyetinin kazandırılmasıyla İOP'nin daha ekonomik ve efektif olarak gerçekleştirilebilmesi için TiO_2 'in uygun geçiş metalleri ile yada başka elementler yardımıyla doplanması, son yıllarda oldukça tercih edilen bir yöntemdir.

Bu kapsamda, 2011 yılında Li ile Han ve arkadaşları yaptıkları bilimsel çalışmalarında metal yada metal olmayan doplama yöntemleriyle band aralık enerjisinin düşürülmesini sağlamışlardır. Böylece, ara yüzey yük transferi arttırılırken, elektron-boşluk çiftlerinin

rekombinasyon oranı düşürülmüş ve görünür ışığın daha fazla absorblanması sağlanmıştır (Li ve ark., 2011, Han ve ark., 2011).

TiO₂'in fotokatalitik aktivitesini arttırmak için farklı yöntemler kullanılarak yapılan doplama çalışmalarında en çok kullanılan elementler N, C, F, B, P, S olmuştur. Bu doğrultuda, 2000'li yılların başında yapılmış çok sayıda çalışma mevcuttur. Bu çalışmaların ortak yanı metal olmayan doplayıcılar valens band kenarına yakın olduklarından, TiO₂'in görünür bölgedeki fotokatalitik aktivitesinin artırılmış olmasıdır.

Aynı amaçla, TiO₂'in ZnO (Liu ve ark., 2011), SiO₂ (David ve ark., 2012), bazı metal oksitleri ile ve hatta bunların aynı anda doplandığı çalışmalar da mevcuttur. Son 10 yılda TiO₂ ile hem metal hem de metal olmayan elementlerin çift doplanması daha yüksek fotokatalitik aktivite ve bazı özel karakteristikler elde edilmesi bakımından oldukça üzerinde durulan bir çalışma alanı olmuştur. Çift doplamanın avantajları bir çok sistemde ve çalışmada ortaya konulmuştur. 2005'li yıllardan itibaren daha yüksek fotokatalitik aktivite sağlamak için TiO₂'e iki tür atomun eş zamanlı doplanması ile ilgili bilimsel çalışmalara başlanmıştır. Bu çalışmalarda TiO₂ 'in NF ve CN ile doplanması sağlanarak fotokatalitik aktivitesi araştırılmıştır. Çift doplu TiO₂ ile yapılan çalışmalara örnek olarak N/Fe (Yang ve ark., 2010), V/N (An ve ark., 2014), N/Sn (Wang ve ark., 2011), C/V (Luo ve ark., 2004) vb çalışmalar da gösterilebilir. Tüm bunlara ilave olarak, TiO₂'in spektral performansını arttırmak ve görünür ışığı daha efektif olarak absorblayabilmesini sağlamak için farklı doplama yöntemleri de uygulanmıştır (Sacco ve ark., 2012, Devi ve ark., 2013, Rizzzo ve ark., 2014, El-Sheikh ve ark., 2014, Hamzezadeh ve ark., 2015, Saien ve ark., 2016, Reda ve ark., 2017)

Doplama ile birlikte fotokatalistin bir substrat üzerine sabitlenerek hareket kabiliyetinin arttığı "immobilizasyon" işlemi ile arıtma veriminin yükseltildiği çalışmalar da mevcuttur. Bu kapsamda, TiO₂ içi boş cam küreler (Vaiano ve ark., 2015), reaktör duvarları (Alrousan ve ark., 2012), sentetik kumaşlar (Bozzi ve ark., 2005) ve polimerler (Vaiano ve ark., 2014) ile immobilize edilmiştir. Daha kolay olan kaplama ve sol-jel metodu (Singh ve ark., 2015) yada kimyasal buhar depolama (Kuo ve ark., 2007), hidrotermal (Chauhan ve ark., 2014) veya katalistin polimerik bir substrat üzerine jelleştirilmesi (Vaiano ve ark., 2014) ile ekstraksiyonu gibi daha özel, kompleks ve pahalı metodlarla TiO₂'in bir substrat üzerine sabitlendiği çalışmalar da vardır.

Doong ve arkadaşları 2007 yılında, PS'i hem filtre hem de düzenli gözenekleri olan TiO₂ film tabakası oluşturmak için kullanmışlardır. Fa ve arkadaşları 2008 yılında ticari PS

içinde demir (II) fitalosiyanın ve TiO_2 ile foto-degrade olabilen nanokompozitler hazırlamışlar ve 2013 yılında da yine ticari polistiren içinde demir stearat ve TiO_2 ile nanokompozit bileşikler sentezleyerek çalışmalarına devam etmişlerdir (Doong ve ark., 2007).

Antibiyotik kalıntılarının yanında, tekstil ve boya fabrikası atık sularından kaynaklanan renk kirliliğininin oluşturduğu çevre kirliliği problemi de günümüzde önemli bir çevre sorunudur. Tekstil, kauçuk, deri işleme, boyama, vernikleme, mürekkep, plastik, kağıt ve kağıt hamuru, petrokimyasal, farmasötik ve kozmetik endüstrilerinde çok çeşitli organik boyar maddeler ve boya yardımcı maddeleri kullanılmaktadır. Bu tip renkli atıksular doğaya deşarjı, hem toksikolojik açıdan hem de estetik nedenlerden dolayı sucul ortamlarda yaşayan bitkilere ve hayvanlara oldukça büyük zararlar vermektedir. Boyar madde içeren atıksuların nehir, göl ve alıcı su ortamlarına verilmesi, güneş ışığının geçmesini engellemekte, çözünmüş oksijen konsantrasyonunu ve fotosentez aktivitesini azaltmaktadır. Bazı boyar maddeler canlılar üzerinde karsinojenik ve mutajenik etkilere sebep olabilecek reaktif gruplar içermektedir. Organik boyar maddelerin çevresel sulardan ve atıksu kaynaklarından giderilmesi oldukça oldukça önemli bir konudur. İleri oksidasyon prosesleri sularda ve atıksularda çok geniş spektrumda bulunan boyar madde esaslı kirleticilerin etkin bir şekilde ve tamamen demineralizasyonunda da gelecek vadede arıtma teknikleridir. (Sohrabi ve ark.,2008, Hasnat ve ark.,2007, Qamar ve ark., 2008,)

Literatürde ısıtıl işleme tabi tutularak PS substrat üzerine kısmen kristalleştirilmiş TiO_2 'un depolandığı çalışmalar vardır (Altin ve ark., 2014, Doong ve ark., 2007, Fa ve ark.,2008). Ancak öncesinde ısıtıl işlem yapmadan PS destekli immobilize TiO_2 fotokatalistlerin hazırlandığı ve renk gideriminde, daha da önemlisi gerçek evsel ve endüstriyel atıksulardan antibiyotik gideriminde kullanıldığı çalışmalar mevcut değildir. Bu tez çalışmasında özel olarak hazırlanan toz ve immobilize N-doplu ve NFC-doplu TiO_2 fotokatalistlerle Meriç Ergene Havzası'na deşarj edilen evsel ve endüstriyel atıksulardan antibiyotik kalıntıları ve renk kirliliğinin giderimine yönelik ileri arıtma prosesi ile literatüre önemli bir katkı sağlanması hedeflenmiştir.

3. MATERYAL

3.1. Atıksu Numunelerinin Alınması, Korunması

Doktora tez çalışması kapsamında yürütülen deneylerde, Trakya bölgesi için önemli miktarda tarımsal sulama ve içme suyu kaynağını barındıran Meriç Ergene Havzası'na deşarj edilen konvansiyonel yöntemlerle (biyolojik) arıtılmış evsel ve endüstriyel atıksular kullanılmıştır. Bu amaçla evsel atıksu numuneleri için;

- Tekirdağ ilini temsilen Malkara Evsel Atıksu Arıtma Tesisi (AAT),
- Kırklareli ilini temsilen Lüleburgaz Evsel AAT,
- Edirne ilini temsilen Enez ve Karpuzlu Evsel AAT,
- Kırklareli ilini temsilen Kırklareli Evsel AAT

ham ve arıtılmış atıksuları incelenmiştir. Mart ayında tesis tarafından arıtma faaliyetlerinin durduğu bilgisi verilmesi nedeniyle Edirne ili'nde aynı bölgeyi temsilen Enez yerine Karpuzlu Evsel AAT'nden atık su numuneleri alınmıştır. Endüstriyel atıksu numuneleri için ise, bölgede sanayileşmenin yoğun olduğu Tekirdağ ili'nde;

- Çerkezköy OSB Endüstriyel AAT,
- Çorlu Deri Karma OSB Endüstriyel A AAT'nin ham giriş ve biyolojik arıtılmış çıkış sularından farklı sezonları temsilen Haziran, Kasım ve Mart aylarında atıksu numuneleri alınmıştır.

Atıksu numunelerinin alınması "TS ISO 5667-10 Evsel ve Endüstriyel Atıksulardan Numune Alınması Standardına" göre gerçekleştirilmiştir. Atıksu numunelerinin her biri konvansiyonel kirleticiler ve antibiyotik kalıntıları açısından karakterizasyon çalışmalarında kullanılmak üzere ayrı kaplara alınmıştır. Konvansiyonel kirleticiler açısından karakterizasyon çalışmaları için alınan atıksu numuneleri, numune alma noktasından itibaren yol boyunca 2 L'lik koyu renkli cam kaplarda ve soğukta (1-5°C arasında) muhafaza edilmiştir. Uygun şekilde etiketlenerek taşınması sağlanmıştır. Antibiyotik kalıntıları açısından karakterizasyon çalışmalarında kullanılmak üzere alınan atıksu numuneleri ise, 250 mL'lik koyu renk cam kaplarda ve antibiyotik kalıntılarının korunması için -18°C'de şoklanmak suretiyle dondurularak saklanmıştır (EPA Method 1694, 2007).

4. METOD

4.1. Atıksu Numunelerinin Konvansiyonel Kirleticiler Açısından Karakterizasyonu

Konvansiyonel kirleticiler açısından karakterizasyon çalışmaları için alınan atıksu numunelerinin sıcaklık, pH, İletkenlik, Çözünmüş Oksijen ölçümleri, Hach marka multimetre ölçüm cihazı yardımıyla numunenin alınması ile eş zamanlı olarak gerçekleştirilmiştir.

Bu parametrelere ilave olarak, numune alımlarının yapıldığı aynı gün içinde atıksu numunelerinin Renk, Kimyasal Oksijen İhtiyacı-(KOİ) ve Askıda Katı Madde (AKM) parametreleri açısından da kirletici karakterizasyonu yapılmıştır. Karakterizasyon çalışmalarında KOİ ve renk ölçümü hariç, tüm analizler APHA 1998 Standart Metodu'na göre yapılmıştır. KOİ parametresi ISO 6060 standardına ve renk ölçümleri de ISO 7887 standardına göre yapılmıştır.

4.2. Atıksu Numunelerinin Antibiyotik Kalıntıları Açısından Karakterizasyonu

Malkara, Kırklareli, Karpuzlu, Lüleburgaz Evsel AAT ile Çorlu Deri Karma OSB ve Çerkezköy OSB Endüstriyel AAT'nin ham giriş atıksuları ile biyolojik arıtılmış çıkış sularının içindeki antibiyotik kalıntılarının türleri ve miktarlarına dair karakterizasyonu Shimadzu Prominence Modular LC20A Marka HPLC/MS-MS cihazında yürütülmüştür (Resim 4.2.1).



Resim 4.2.1. İncelenen evsel ve endüstriyel atıksu numunelerinin antibiyotik karakterizasyonunun yapıldığı HPLC/MS-MS cihazı

Antibiyotik karakterizasyonu için yürütülen HPLC/MS-MS ölçümlerinde atıksular içindeki antibiyotik kalıntılarının zenginleştirilmesi için Katı Faz Ekstraksiyon (SPE) metodu kullanılmıştır.

4.2.1. Katı Faz Ekstraksiyonu (SPE) ve Geri Kazanım

Evsel ve endüstriyel atıksu arıtma tesislerinin ham giriş ve konvansiyonel yöntemlerle biyolojik olarak arıtılmış çıkış sularından alınan atıksu numunelerinin içindeki antibiyotik kalıntı miktarlarının ölçülebilmesi için öncelikle, atıksu numunesi içinde antibiyotik kalıntılarının zenginleştirilmeleri gerekmektedir. Zenginleştirme işlemi için “Katı Faz Ekstraksiyon (SPE) Metodu” uygulanmıştır. Bunun için, laboratuvar ortamında farklı pH ve kartuşların kullanıldığı metodlar denenmiş ve çalışılan gerçek evsel ve endüstriyel atıksulardaki antibiyotik kalıntılarında en yüksek geri kazanımın gerçekleştirildiği SPE metodu belirlenmiştir (Resim 4.2.2).

En yüksek geri kazanımın gerçekleştirildiği SPE metoduna göre; alınan tüm evsel ve endüstriyel atıksu numuneleri, literatürde belirtilen EPA-1694 Metodu’na göre hazırlanmış olup önce 1,2 µm, daha sonra 0,45 µm filtre kağıdı (Millipore, MA, USA) yardımıyla vakum filtrasyona tabi tutulmuştur.



Resim 4.2.2. SPE için hazırlık yapılması

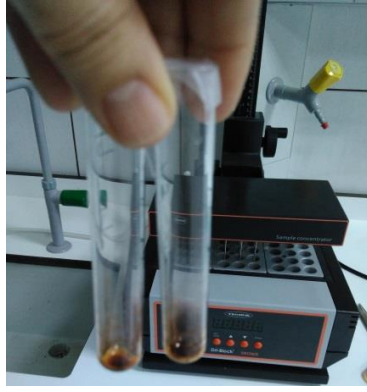
Sonrasında, evsel ve endüstriyel atıksu numuneleri, HCl ile asitlendirilerek pH 2.0 ve pH 5.0’a ayarlanmıştır. İçerdiği antibiyotik kalıntılarının metal iyonlarıyla kompleks oluşturabilme ihtimalini önlemek için 100 mg Na₄EDTA.2H₂O ilave edilip 1-2 saat boyunca ara ara çalkalayıcıda dengelenmeye bırakılmıştır.

Denenen farklı tipte sorbentler içeren ve hidrofilik/lipofilik kapasitesinde kartuşlar arasında en yüksek geri kazanımın elde edildiği kartuş olarak hidrofilik/lipofilik kapasitesi 60mg/3ml olan Oasis marka HLB cartridges (Waters, Millford, MA, USA) seçilmiştir. Her bir evsel ve endüstriyel atıksu numunesi için ayrı ayrı kullanılan kartuşlar önce 20 mL Metanol (MeOH), sonra 6 mL ASTM D1193-99 standartlarında ultra saflıkta suda (high grade reagent water) şartlandırılmıştır. Kartuşların şartlandırılması işleminin tamamlanması için pH 2.0 ± 0.5 'de 6 mL ultra saflıkta su ile elute edilmiştir. Her biri 220 mL hacmindeki evsel ve endüstriyel atıksu numuneleri, 0,5 ml/dk hızla Supelco Markalı vakumlu manifold yardımıyla şartlandırması tamamlanmış kartuşlardan geçirilmiştir (Resim 4.2.3).



Resim 4.2 3. Vakumlu Manifold ile şartlandırılmış kartuşlarla filtrasyon

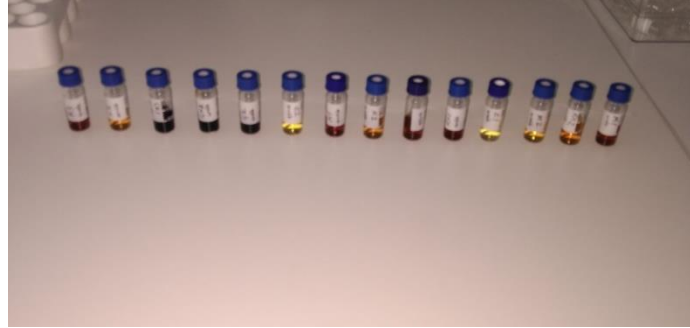
Evsel ve endüstriyel atıksu numuneleri içindeki antibiyotik kalıntı miktarının zenginleştirilmesi için, şartlandırılmış kartuşlardan geçirme işlemi tamamlanmasının hemen ardından her bir kartuş vakum cihazında 1 saat boyunca kurumaya bırakılmıştır. Kuruyan kartuşların 10 ml MeOH ile elut edilerek sorbentlerinde biriken antibiyotikleri geri kazanılıp ayrı bir tüp içinde toplanmıştır. MeOH çözeltilisindeki ekstraktın konsantre edilmesi için 50°C N_2 gazı altında (oksidasyonu önlemek için) kurumaya bırakılarak sıvı kısmının tamamen uçurulması sağlanmıştır (Resim 4.2.4).



Resim 4.2.4. Azot altında uçurma ve ekstrakte edilen eluantlar

Sonrasında 750 μ L Metanol (MeOH) ve 250 μ l saf suda hazırlanan %0,1'lik Formik Asit (FA) çözeltisi ile tamamlandıktan sonra 2 dakika boyunca vorteks cihazında karıştırılarak içindeki reaktiflerin homojen dağılımı sağlanmıştır.

0,22 μ m şırınga filtreden geçirilen antibiyotik kalıntıları geri kazanılmış ekstrakt, Supelco markalı 100 mm uzunluğunda 2,7 micron çapında C8 kolonun bağlandığı HPLC/MS-MS cihazına enjekte edilmek üzere 1 mL 'lik amber vial tüplere alınmıştır (Şekil 4.2.5).



Resim 4.2.5. Filtrasyon ve sonrası vial tüplere konulan numuneler

USP (United States Pharmacopeia) firmasından temin edilen her bir antibiyotiğe ait referans standart >%95 saflıktadır. Tüm standart stok çözeltileri, EPA-1694 Metodu'na göre hazırlanıp muhafaza edilmiştir. ERY ve SMX antibiyotiklerine ait standart stok çözeltileri MeOH'de, CIP antibiyotiği standart stok çözeltisi ise yüksek saflıkta su ile hazırlanmış olup amber cam kaplarda -20°C de karanlıkta saklanmıştır.

Analiz çalışması esnasında kullanılacak standart stok çözeltileri 1000 mg/L konsantrasyonunda hazırlanmış olup günlük olarak çalışma yapılmadan hemen önce 200

mg/L'ye seyreltilmiştir. Aradığımız antibiyotik moleküllerinin öncü (precursor) (Q1) ve ürün (product) (Q3) iyonlarını tespit etmek için kütle dedektörüne infüzyon (enjekte) edilmiştir. Daha sonra molekülleri kolondan geçirip pikleri görebilmek için her bir molekülün 100 ppb konsantrasyonunda olduğu karışım çözelti kullanılmıştır. Stok çözeltiler +4°C 'de karanlıkta muhafaza edilmiştir.

Evsel ve endüstriyel atıksu numunelerindeki antibiyotiklerin karakterizasyonuna dair kromatografik analizler, üçlü kuadropol kütle spektrometresi (AB Sciex 3200 QTRAP triple quadrupole mass spectrometer, QQQ/MS-MS, Canada marka) ile kombine edilmiş HPLC/MS-MS (Shimadzu Prominence Modular LC20A HPLC marka) cihazında yürütülmüştür (Resim 3.2.1).

Supelco marka ve 100 mm uzunluğunda 2,7 micron çapında C8 dolgulu kolonun şartlandırılması için, öncesinde %40 Aseto Nitril (ACN) - %0,2 Formik Asit (FA) ve %40 Aseto Nitril (AC) - %40 Metanol (MeOH) - %5 IPA - %15 su ile yıkanmıştır. HPLC/MS-MS ile analiz esnasında Mobil faz (A) olarak suda 5 mM amonyum format ve Mobil Faz (B) olarak ACN de %0,1 FA kullanılmıştır.

Kolonun şartlandırılması, önce 1 dakika, daha sonra 5 dakika boyunca 0,30 mL/dk %98 mobil (A) fazı ve %2 mobil (B) fazı geçirilerek, ardından 2 dakika daha sonra 1 dakika boyunca 0,30 mL/dk %1 mobil (A) fazı ve %99 mobil (B) fazı geçirilerek, en son olarak da 1 dakika boyunca 0,30 mL/dk %98 mobil (A) fazı ve %2 mobil (B) fazı geçirilerek tamamlanmıştır. Analiz şartları olarak, kolon fırını sıcaklığı 45°C, optimum akış hızı 0.3 mL/dk'dır. ESI/MS-MS parametrelerinde iyon kaynağı sıcaklığı 500°C, perde (curtain) gaz ve çarpışma (collision) gazı olarak basıncı 30 psi olan azot gazı kullanılmış olup, cihaza numune enjeksiyon hacmi ise 20 µL olacak şekilde düzenlenmiştir.

4.3. Fotokatalitik Oksidasyon Deneyleri için Fotokatalist Hazırlama Metodları

Bu çalışmada fotokatalitik aktivite deneylerinde kullanılmak üzere,

- Toz fotokatalistler,
- Immobilize fotokatalistler olarak iki grup fotokatalist hazırlanmıştır.

Toz formda, sol-jel metodu ile laboratuvar ortamında tek ve üç doplu (N-doplu ve NFC-doplu) TiO₂ fotokatalistler hazırlanmıştır.

İmmobilize formda ise, N-doplu ve NFC-doplu TiO₂ fotokatalistlerin polistiren (PS) substrat üzerine sıvanması ile özel olarak hazırlanmış yeni nesil fotokatalistler (PS/Cup-N ve PS/Cup-NFC) hazırlanmıştır.

4.3.1. Toz formda N-doplu TiO₂ Fotokatalistin Hazırlanması

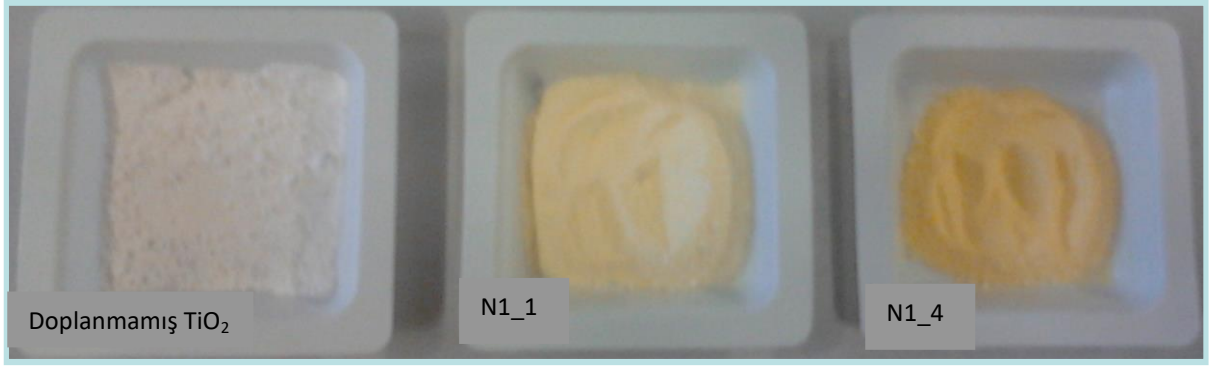
Toz formda N-doplu TiO₂ fotokatalist sol jel metoduyla (Sato, 1986) laboratuvar ortamında oda sıcaklığında hazırlanmıştır. “N (azot)” ile doplamada, başlatıcı olarak kullanılan titanium tetraisopropoxide (TTIP)’a ayrı ayrı 25mL, 50mL, 75mL ve 100mL Carlo Erba’dan temin edilen %30’luk sulu amonyak çözeltisinden konularak 4 farklı fotokatalist hazırlanıp uygun N/TiO₂ oranı belirlenmiştir. Bunun için önce, buzlukta 0⁰C’ye soğutulmuş 25 mL sulu amonyak çözeltisi, 25 mL Sigma Aldrich’den temin edilen %97’lik titanium tetraisopropoxide (TTIP)’e manyetik karıştırıcı ile hızla karıştırılarak eklenmiş ve bir çökelti elde edilmiştir. Çökelti dikkatlice yıkanıp santrifüjlendikten sonra 450⁰C’de 30 dakika kalsine edilerek anataz form haline gelmesi sağlanmıştır.

Aynı işlem 50 mL, 75mL ve 100 mL sulu amonyak çözeltisi ve 25 mL %97’lik Titanium Tetraisopropoxide (TTIP) ile tekrar edilmiştir (Tablo 4.1.).

Tablo 4.1. Farklı N/TiO₂ oranlarında hazırlanan toz formda N-doplu TiO₂ fotokatalistler

Fotokatalist	TTIP [ml]	NH3 [ml]
N_1	25	25
N_2	25	50
N_3	25	75
N_4	25	100

Laboratuvar ortamında sol-jel metoduyla özel olarak hazırlanan “doplanmamış TiO₂” ile farklı N/TiO₂ oranlarında hazırlanan toz formda “N-doplu” fotokatalistlerin görüntüleri Resim 3.3.1 ‘de sunulmuştur.



Resim 4.3.1. Doplanmamış TiO_2 ile farklı N/TiO_2 oranlarında hazırlanan toz formda N-doplu TiO_2 fotokatalistler

4.3.2. Toz formda NF ve NFC-doplu TiO_2 Fotokatalistlerin Hazırlanması

Sol jel metoduyla (Sato, 1976) laboratuvar ortamında oda sıcaklığında toz formda azot-flor-karbon doplu (NFC-doplu) TiO_2 fotokatalist hazırlanmasına öncelikle, NF-doplu TiO_2 hazırlanması ile başlanmıştır. Bunun için N-doplu TiO_2 hazırlarken olduğu gibi, buzlukta $0^{\circ}C$ 'ye soğutulmuş 25mL %30' luk sulu amonyak çözeltisi, 25 mL %97'lik TTIP'e manyetik karıştırıcı ile hızla karıştırılarak eklenmiştir. Eklenecek amonyum hidrojen florür (NH_4F -HF- Sigma Aldrich) miktarını belirlemek için çökelti safhasındayken sırasıyla farklı NH_4F -HF(g)/TTIP(ml) oranlarında (1,25g/25m/L, 2,5g/25m/L, 5 g/25 m/L, 10 g/25 m/L) fotokatalistler hazırlamıştır (Tablo 4.2). Elde edilen çökelti yıkanıp santrifüjlendikten sonra $450^{\circ}C$ 'de 2 saat kalsine edilerek anataz formda NF-doplu TiO_2 fotokatalist haline gelmesi sağlanmıştır.

Tablo 4.2. Farklı NH_4F -HF (g)/TTIP(ml) oranlarında hazırlanan toz formda NFC-doplu fotokatalistler

Fotokatalist	TTIP [ml]	NH_4F -HF [g]
NF_1,25	25	25
NF_2,5	25	50
NF_5	25	75
NF_10	25	100

Resim 4.3.2’de görülen NFC-doplu TiO₂ hazırlamak için, NF-doplu fotokatalist henüz çökelti halinde iken içine ilave olarak 0,05 g Sigma Aldrich den temin edilen karbon nano partiküller ilave edilmiştir.

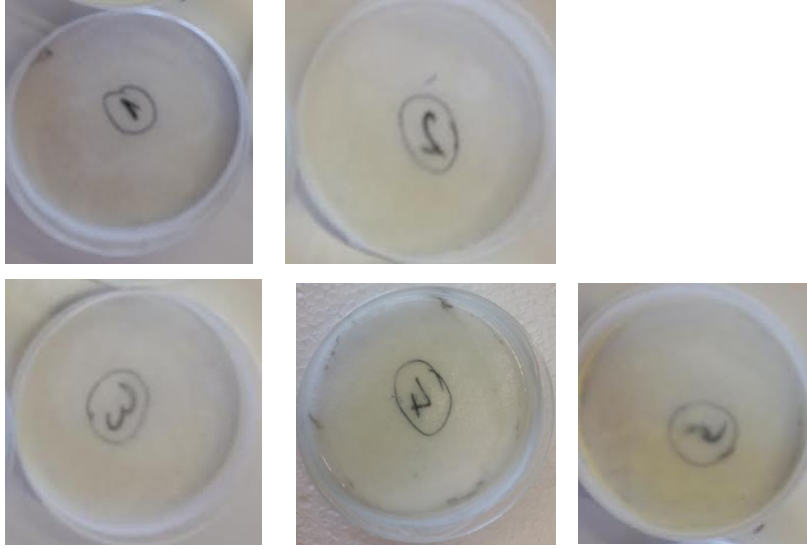


Resim 4.3.2. Hazırlanan toz formda NFC-doplu TiO₂

4.3.3. İmmobilize Fotokatalistlerin Hazırlanması (PS/Cup-N ve PS/Cup-NFC)

Daha önce sol-jel metoduyla hazırlanmış olan toz formdaki N-doplu TiO₂ ve NFC-doplu TiO₂ fotokatalistlerin immobilizasyonu, polimerik substrat olarak seçilen PS malzeme (Microglass Heim’den temin edilen) üzerine sıvanarak gerçekleştirilmiştir. Immobilizasyon çalışmasında 70 mL ve 200 mL olmak üzere iki farklı hacimde PS kap (PS/Cup) kullanılmıştır. Renk giderimine yönelik fotokatalitik oksidasyon çalışmasında 70 mL’lik, antibiyotik giderimine yönelik oksidasyon çalışmasında ise, HPLC/MS-MS ölçümleri için daha fazla numuneye ihtiyaç duyulduğundan dolayı 200 mL’lik PS kap kullanılmıştır.

N-doplu TiO₂ ile immobilize edilmiş PS/Cup-N hazırlamak için; farklı ağırlıklardaki (boş ağırlıkları tartılan) 70 mL hacimindeki PS kaplara sırasıyla 0.015g, 0.05g, 0.1g, 0.2g, ve 0.3g toz formdaki N-doplu TiO₂ fotokatalist sıvanmıştır. Sıvama işleminde, solvent olarak 7,5 mL aseton (SigmaAldrich) kullanılmış ve oda sıcaklığında yaklaşık 2 dakika boyunca çeker ocak altında çalkalanarak PS kap iç yüzeyine toz formdaki N-doplu TiO₂ fotokatalistin homojen olarak depozite edilmesi sağlanmıştır. 0.015g, 0.05g, 0.1g, 0.2g, ve 0.3g toz formdaki N-doplu TiO₂ fotokatalist sıvanarak immobilize edilen ve Resim 4.3.3.1’de görülen PS kaplar sırasıyla PS/Cup1, PS/Cup2, PS/Cup3, PS/Cup4 ve PS/Cup5 olarak adlandırılmıştır.



Resim 4.3.3.1. N-doplu TiO₂ sıvanarak hazırlanan immobilize PS/Cup fotokatalistler

48 saat boyunca oda sıcaklığında kuruyan sıvanmış PS kapların yüzeyindeki fazla N-doplu TiO₂ partiküllerini uzaklaştırmak için PS iç yüzeyine stabil depolama gerçekleşene kadar ultrasonik banyoda (CEIA-CP104) bekletildikten sonra, kaplar tekrar 48 saat oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Kapların ultrasonik banyo öncesinde ve sonrasında ağırlıkları tekrar tartılmış ve sonuçları Tablo 4.3.3.1 de verilmiştir. İç yüzeyine N-TiO₂'in sıvanmadığı PS kap, “Boş Cup” olarak adlandırılmıştır. Bu kap formundaki fotokatalistler, fotokatalitik aktivite ile renk metilen mavisi (MB) gideriminde kullanılmak üzere hazırlanmıştır.

Tablo 4.3.3.1. İmmobilizasyon öncesi ve sonrasındaki PS/Cup ağırlık ölçümleri

İsim	Boş kap (g)	N-doplu TiO ₂ (g)	Aseton (ml)	2 gün kuruduktan sonraki ağırlığı (g)	Ultrason + yıkama + dry 2 gün kurutma
PS/Cup1	20.88	0.015	7.5	20.895	20.958
PS/Cup2	19.85	0.05	7.5	19.939	19.89
PS/Cup3	22.52	0.101	7.5	22.62	22.53
PS/Cup4	22.52	0.2	7.5	22.75	22.86
PS/Cup5	20.907	0.306	7.5	21.24	20.99

Sonrasında evsel ve endüstriyel atıksu numunelerinden renk ve antibiyotik gideriminde kullanılmak üzere farklı ağırlıklardaki (boş ağırlıkları tartılan) 200 mL haciminde

PS kaplar kullanılarak immobilizasyon işlemine devam edilmiştir. 200 mL hacimindeki PS kapların içine, fotokatalitik oksidasyon sonrasında yapılacak olan HPLC/MS-MS, KOİ ve TOK ölçümleri için gerekli olan arıtılmış su numuneleri hesaba katılarak 120 ml atıksu konulmasına karar verilmiştir. PS kaplar, atıksu ile temasın maksimum oranda olması sağlanacak şekilde 0,3'er ve 0,45'er g daha önce hazırlanmış olan ayrı ayrı toz formdaki N-doplu ve NFC-doplu TiO₂ fotokatalistlerle sıvanmıştır.

Bu kap formundaki immobilize fotokatalistler, sırasıyla PS/Cup-N/0,3g, PS/Cup-N/0,45g ve PS/Cup-NFC/0,3g, PS/Cup-NFC/0,45g olarak isimlendirilmiştir. Resim 4.3.3.2'de görseli verilen PS immobilize fotokatalistlerin ultrasonik banyo öncesinde ve sonrasında ağırlıkları tekrar tartılmış ve sonuçları Tablo 4.3.3.1'de verilmiştir.



Resim 4.3.3.2. Sıvanmamış PS kap ve immobilize edilen PS/Cup-N/0,3g ve PS/Cup-N/0,45g fotokatalistlerin görüntüsü

Tablo 4.3.3.2. İmmobilizasyon öncesi ve sonrasındaki PS/Cup-N ve PS/Cup-NFC ağırlık ölçümleri

İsimlendirme	Boş kap (g)	N-doplu TiO ₂ (g)	Aseton (ml)	2 gün kuruduktan sonraki ağırlığı (g)	Ultrason + yıkama + dry 2 gün kurutma
PS/Cup-N/0,3g	80,75	0,3	10	80,84	80,80
PS/Cup-N/0,45g	80,89	0,45	10	80,92	80,89
PS/Cup-NFC/0,3	79,85	0,3	10	80,12	80,09
PS/Cup-NFC/0,45g	81,22	0,45	10	81,59	81,40

Sıvama işlemi, 10 mL aseton ile yaklaşık 3 dakika 120 mL atıksuyun temas edeceği tüm yüzey homojen olarak toz formdaki fotokatalist ile sıvanana kadar çeker ocak altında karıştırılmak suretiyle gerçekleştirilmiştir.

48 saat boyunca oda sıcaklığında kuruyan sıvanmış immobilize PS kapların yüzeyindeki fazla N-doplu ve NFC-doplu TiO₂ partiküllerini uzaklaştırmak için ultrasonik banyoda PS iç yüzeyine stabil depolama gerçekleşene kadar bekletildikten sonra, kaplar tekrar 48 saat oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Bu kaplar, fotokatalitik aktivite ile gerçek evsel ve endüstriyel atıksu numunelerinden antibiyotik kalıntıları ve renk kirliliğinin fotokatalitik oksidasyon ile giderimine yönelik fotokatalitik oksidasyon çalışmalarında kullanılmak üzere hazırlanmıştır.

4.3.3.1. İmmobilize PS/Cup Fotokatalistlerin Stabilizasyonunun Test Edilmesi

Toz formdaki N-doplu ve NFC-doplu TiO₂ fotokatalistlerin PS iç yüzeyine sıvanması ile hazırlanan immobilize PS/Cup-N ve PS/Cup-NFC fotokatalistlerin stabilitesinin testi için evsel yada endüstriyel atıksuyun ard arda 4 defa tekrarlanan fotokatalitik oksidasyonunda antibiyotik giderim verimlerindeki olası azalma ölçülerek fotokatalistin stabilitesi belirlenmiştir.

4.3.4. Toz Fotokatalistlerin ve İmmobilize PS/Cup Fotokatalistlerin Karakterizasyonları için Gerçekleştirilen Spektrofotometrik Ölçüm Yöntemleri

Hazırlanan toz formdaki N-doplu ve NFC-doplu TiO₂ fotokatalistlerle, PS substrat üzerine sıvama yoluyla immobilize edilen ve renk gideriminde kullanılan PS/Cup1, PS/Cup2, PS/Cup3, PS/Cup4 ve PS/Cup5 ve evsel/endüstriyel atıksu numunelerinden hem antibiyotik kalıntısı hem de renk kirliliği gideriminde kullanılan PS/Cup-N/0,3g, PS/Cup-N/0,45g, PS/Cup-NFC/0,3g ve PS/Cup-NFC/0,45g fotokatalistlerin karakterizasyonları için;

a) Raman Spektroskopi ile anataz formda oldukları tespit edilmiştir. Bunun için, 785 nm diodelaser Laser Raman (Dispersive Micro- Raman (Invia, Renishaw)-DRS) spektrum ile 100–2500 cm^{-1} aralığındaki Raman çiftleri tespit edilmiştir.

b) İlave olarak UV–Vis DRS ölçümleri RSA-PE-20 Perkin Elmer spektrometre (Labsphere Inc., North Sutton, NH)’de yapılarak band aralık enerjileri belirlenmiştir. Lambda 35 RSA-PE-20 reflektans spektroskopisi (Labsphere Inc., North Sutton, NH) ile gerçekleştirilen UV-Vis DRS ölçümlerinde kalibrasyon işlemi SRS-010-99 (Labsphere Inc., North Sutton, NH) standardı ile 8° numune pozisyonunda yapılmıştır.

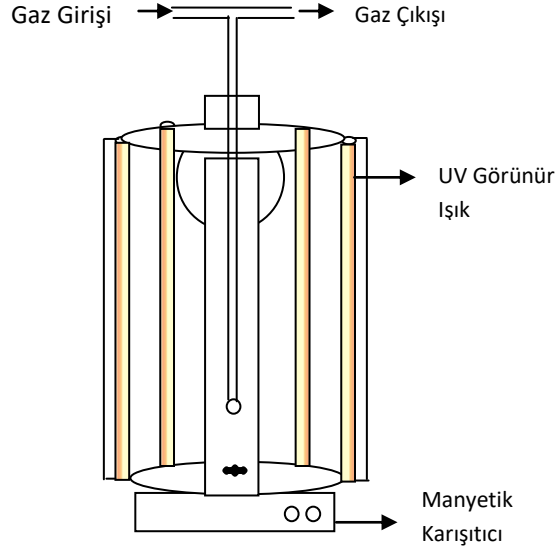
4.4. Deneysel Çalışma Düzenekleri

Fotokatalitik oksidasyon deney çalışmaları için 2 farklı deney düzeneği oluşturulmuştur;

- Toz formdaki N-doplu TiO_2 ve NFC-doplu TiO_2 fotokatalistlerle antibiyotik kalıntısı ve renk kirliliği giderimine yönelik fotokatalitik oksidasyon çalışmalarının yürütüldüğü deney düzeneği,
- İmmobilize PS/Cup fotokatalistlerle antibiyotik kalıntısı ve renk kirliliği giderimine yönelik fotokatalitik oksidasyon çalışmalarının yürütüldüğü deney düzeneği.

4.4.1. Toz Formdaki N-doplu ve NFC-doplu TiO_2 Fotokatalistlerle Antibiyotik Kalıntıları ve Renk Kirliliği Giderimine Yönelik Fotokatalitik Oksidasyon Çalışmalarının Yürütüldüğü Deney Düzeneği

Toz formdaki N-doplu ve NFC-doplu TiO_2 fotokatalistlerle antibiyotik kalıntısı ve renk kirliliği giderimine yönelik fotokatalitik oksidasyon deney çalışmaları için, 40 cm uzunluğunda 20 cm çapındaki silindirik, çift çıkışlı pyrex camdan özel yapım bir reaktör imal ettirilmiştir. Deney düzeneği Şekil 4.4.1’de şematik olarak gösterilmiştir.



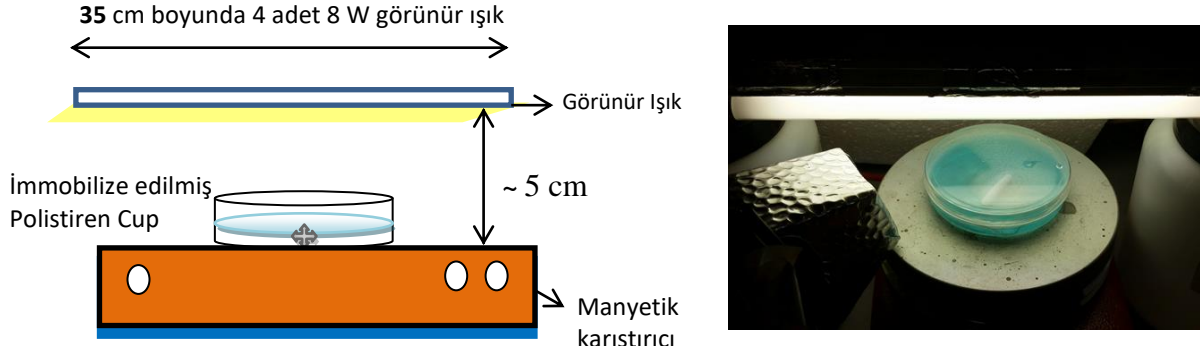
Şekil 4.4.1. Toz formdaki N-doplu ve NFC-doplu TiO₂ fotokatalistlerle IOP Deney Düzenegi

Fotokatalitik testlerde oksidasyon ilk önce 3 saat, daha sonra da arıtım verimliliğini arttırmak için 7 saat olarak sürdürülmüştür. Evsel ve endüstriyel atıksu numunelerinin kendi pH değerlerinde çalışmalar yürütülmüştür. Çift çıkışlı cam reaktörün çıkışlarından birinde oksidasyonu sağlayan 150 cm³/dk'lık hava girişi, diğer çıkıştan da gaz çıkışı sağlanmıştır. Fotokatalitik oksidasyon ile ileri arıtım yapabilmek için gerekli olan karıştırma Jeitech Multi Channel Stirrer MS-52M marka manyetik karıştırıcı ile gerçekleştirilecektir. UV ışık kaynağı olarak, her biri 8 W gücünde ve 400 – 700 nm dalga boyunda 4 adet UV görünür ışık lambası kullanılmıştır.

4.4.2. N-doplu ve NFC-doplu TiO₂ ile İmmobilize PS/Cup Fotokatalistlerle Renk Kirliliği Giderimine Yönelik Fotokatalitik Oksidasyon Çalışmalarının Yürütüldüğü Deney Düzenegi

İtalya Salerno Üniversitesi Endüstri Mühendisliği Bölümü laboratuvarında, immobilize N-doplu TiO₂ PS/Cup fotokatalistlerle renk giderimine yönelik fotokatalitik oksidasyon çalışmalarının yürütüldüğü deneysel çalışmalar, Şekil 4.4.2'de hem şematik olarak hem de görsel olarak verilen deney düzeneginde gerçekleştirilmiştir. Direkt fotoreaktör olarak N-doplu TiO₂ ile immobilize edilmiş olan 70 mL hacmindeki PS/Cup fotokatalistlerin kullanıldığı fotokatalitik oksidasyon çalışmasında, içine konulan 30 mL 5mg/L'lik MB

çözeltisi manyetik karıştırıcı ile reaksiyon boyunca karıştırılmıştır. Aydınlatma ise, 35 cm uzunluğunda ve her biri 8W gücünde 4 adet 400-700 nm dalga boyunda UV görünür ışık lambaları ile sağlanmıştır. Oksidasyonun gerçekleşebilmesi için 150 cm³/dakikalık hava girişi sağlanmıştır.



Şekil 4.4.2. N-TiO₂ ile immobilize PS/Cup fotokatalist ile fotokatalitik oksidasyon deney düzeneğinin şematik gösterimi ve görüntüsü

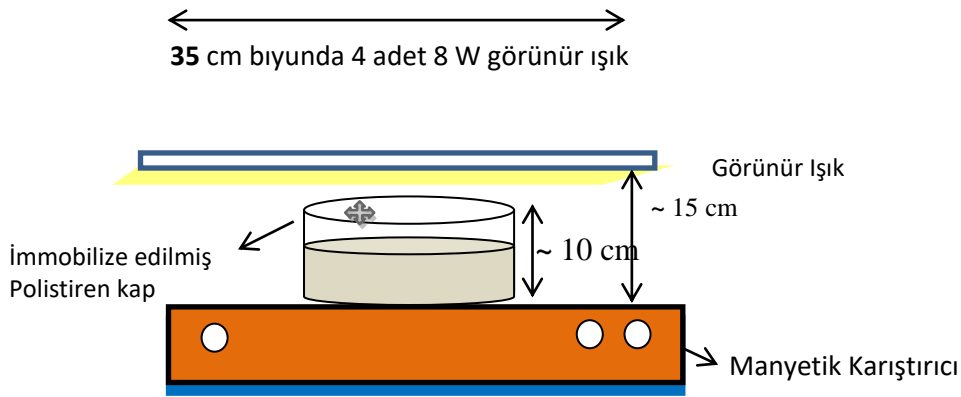
Adsorbsiyon dengesine ulaşılması için ilk 1 saat karanlıkta, sonrasında 180 dakika boyunca görünür ışık altında gerçekleştirilen fotokatalitik oksidasyon esnasında sabit aralıklarla yaklaşık 10-15 ml numune alımı yapılmıştır. Alınan numuneler 4000 rpm'de 15 dk santrifüj edildikten sonra $\lambda = 663 \text{ nm}$ 'de (MB'nun görünür ışığı absorbladığı dalgaboyu) Perkin Elmer UV-Vis spektrofotometre de ölçülerek renk giderimleri takip edilmiştir.

4.4.3. N-doplu ve NFC-doplu TiO₂ ile İmmobilize PS/Cup Fotokatalistlerle Antibiyotik Kalıntısı ve Renk Kirliliği Giderimine Yönelik Fotokatalitik Oksidasyon Çalışmalarının Yürütüldüğü Deney Düzeneği

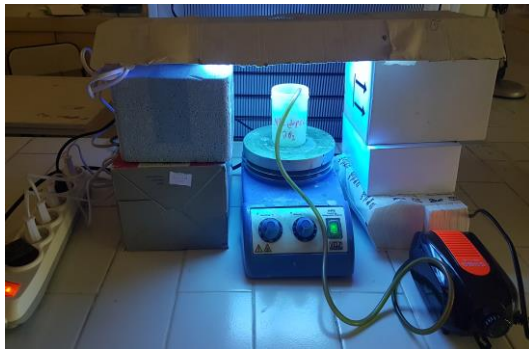
Toz formdaki N-doplu ve NFC-doplu TiO₂ fotokatalistlerle sıvanarak immobilize edilen PS/Cup-N ve PS/Cup-NFC fotokatalistlerle antibiyotik kalıntısı ve renk kirliliği giderimine yönelik fotokatalitik oksidasyon çalışmalarının yürütüldüğü deneysel çalışmalar,

Şekil 4.4.3.1’de şematik olarak çizilen ve Resim 4.4.3.1’de görsel olarak gösterilen deney düzeneğinde gerçekleştirilmiştir. Direkt fotoreaktör olarak kullanılan 200 ml’lik polistiren kapların içine konulan 120 mL’lik gerçek evsel ve endüstriyel atıksuların karıştırılması için manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Aydınlatma, 35 cm uzunluğunda ve her biri 8W gücünde 4 adet 400-700 nm dalga boyunda UV görünür ışık lambaları ile sağlanmıştır. Oksidasyonun gerçekleşebilmesi için 150 cm³/dakikalık hava girişi sağlanmıştır.

Adsorbsiyon dengesine ulaşması için ilk 1 saat karanlıkta, sonrasında 420 dk boyunca görünür ışık altında gerçekleştirilen fotokatalitik test esnasında, sabit aralıklarla numune alımı (10-15 mL) yapılmıştır.



Şekil 4.4.3.1. İmmobilize PS/Cup-N ve PS/Cup-NFC fotokatalistlerle fotokatalitik oksidasyon deney düzeneğinin şematik gösterimi



Resim 4.4.3.1. İmmobilize PS/Cup-N ve PS/Cup-NFC fotokatalistlerle fotokatalitik oksidasyon deney düzeneği görüntüsü

Fotokatalitik oksidasyon prosesi boyunca saat başı alınan arıtılmış su numuneleri, 4000 rpm de 15 dakika santrifüj edildikten sonra Shimadzu marka UV-1800 Görünür Bölge Spektrofotometre (UV-Vis) ile 400-700 nm dalga boyu aralığında absorbansları ölçülmek suretiyle antibiyotik kalıntısı da içeren hem organik, hem de renk kirliliklerinin giderim verimlilikleri takip edilmiştir. Fotokatalitik oksidasyon prosenin sonunda elde edilen arıtılmış su numuneleri, antibiyotik kalıntılarının giderimine yönelik daha kesin sonuç alabilmek için HPLC/MS-MS cihazına enjekte edilerek giderim verimliliği analitik olarak belirlenmiştir.

4.5. Fotokatalitik Oksidasyon Süresince Antibiyotik Kalıntıları ve Renk Kirliliğinin UV Görünür Bölge (UV-Vis) Spektrofotometre ile ölçüm yöntemi

Fotokatalitik oksidasyon süresi boyunca deneyin artırılabilirlik verimini takip etmek amacıyla karanlık aşamasında ve görünür ışık altında süren aşamada saat başı arıtılmış su numuneleri alınarak 4000 rpm’de 15 dakika santrifüj edildikten sonra ilgili antibiyotiğin dalga boyunda Shimadzu marka UV-1800 Görünür Bölge Spektrofotometre (UV-Vis) ile ölçümler yapılmıştır.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. SPE Metod Validasyonu

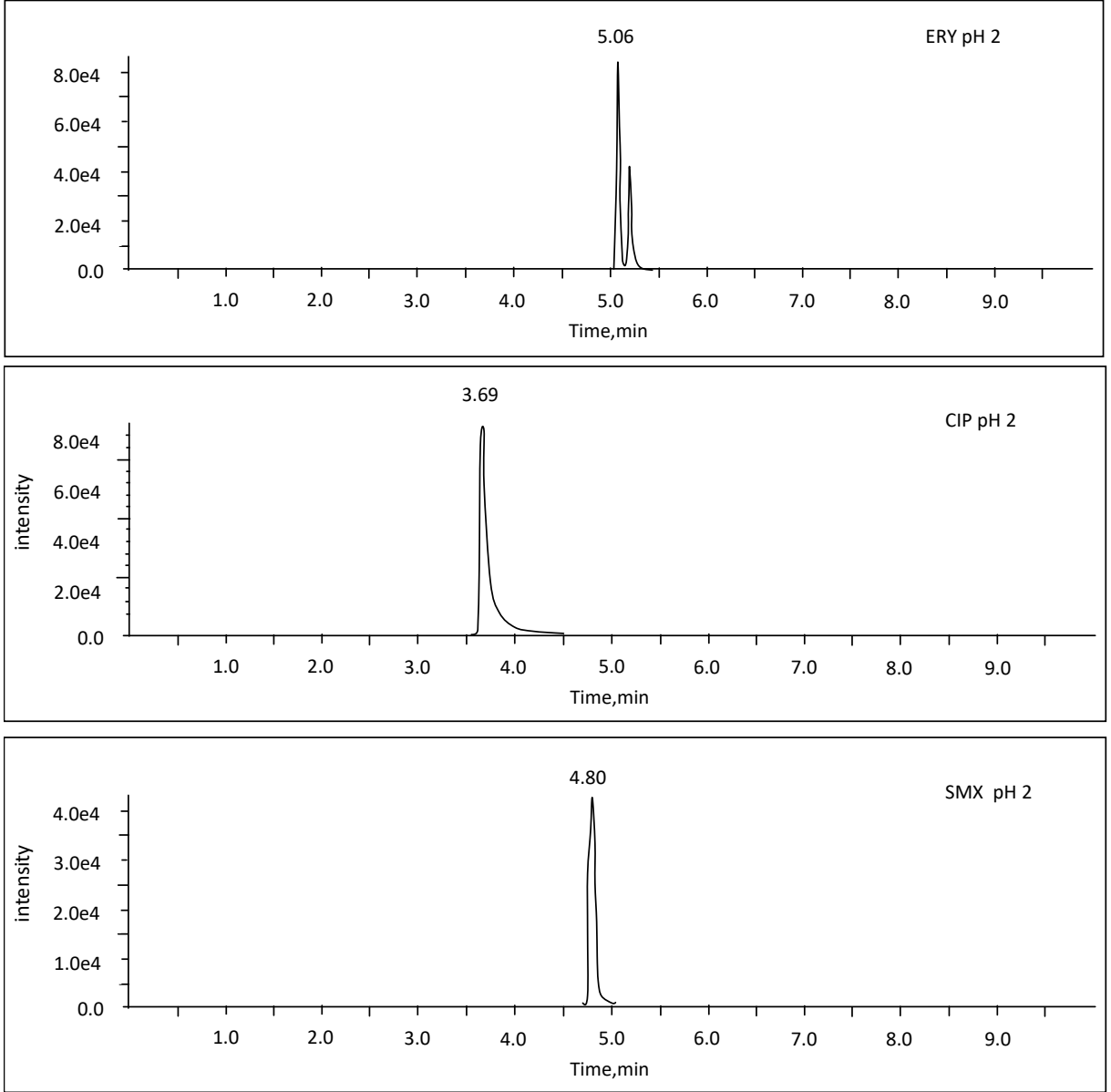
Bu tez çalışmasında, evsel ve endüstriyel atıksu arıtma tesislerinin ham giriş atıksuları ile biyolojik arıtma prosesi sonrası çıkış sularından alınan atıksu numuneleri içindeki antibiyotik kalıntılarının ekstrakte edilip geri kazanılması için uygulanan ve 4.2.1’de detaylı olarak anlatılan Katı Faz Ekstraksiyon (SPE) ve Geri Kazanım Metodu 2002/657/EC Avrupa Direktifi’nin doğruluk, hassaslık, iyileşme ve seçicilik kriterleri doğrultusunda valide edilerek analitik limitleri, dedeksiyon (tespit) limitleri (LOD) ve nicelik (tayin) limitleri (LOQ) belirlenmiştir.

Pozitif ESI+ modunda alınan data doğrultusunda LOD, LOQ ve geri kazanım sonuçları aşağıdaki Tablo 5.1.1’de detaylı olarak verilmiştir;

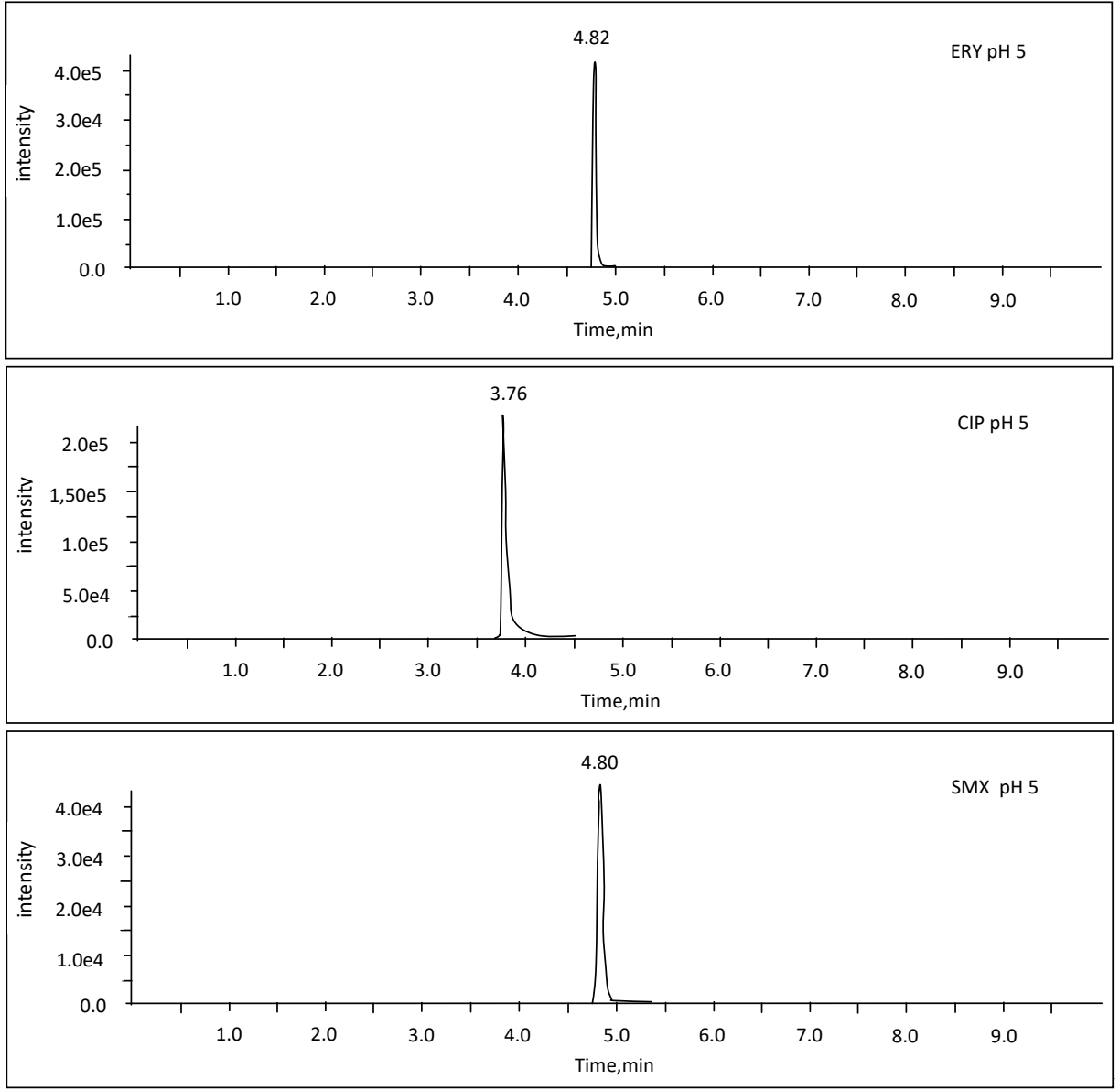
Tablo 5.1.1. LOD, LOQ ve Geri Kazanım sonuçları

	LOD (ng/L)		
	CIP	ERY	SMX
	150	60	200
	LOQ (ng/L)		
	CIP	ERY	SMX
	450	180	600
Geri Kazanım %	100	71	62
Doğruluk (%)	99,5	99,3	95,6

pH 2 ve pH 5 olmak üzere 2 ayrı pH’da CIP, ERY ve SMX antibiyotiklerinin HPLC ile birlikte MS-MS (Tandem-Ardışık Kütle Spektrometresi)’inden alınan standart stok çözeltilerine ait kalibrasyon pikleri Grafik 5.1.1 ve Grafik 5.1.2’de verilmiştir.



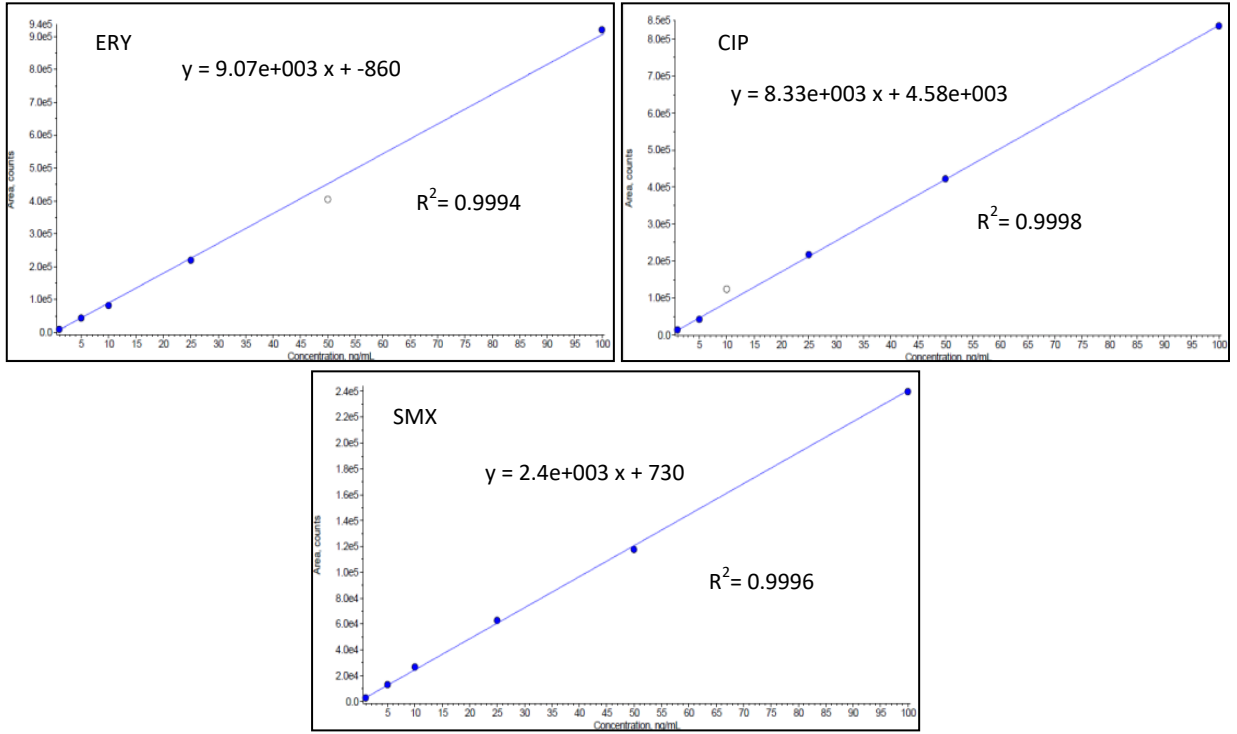
Grafik 5.1.1. pH 2’de SMX, ERY ve CIP antibiyotiklerinin HPLC/MS-MS’den alınan standart stok çözeltilerine ait kalibrasyon pikleri



standart stok çözeltilerine ait kalibrasyon pikleri

Grafik 5.1.1 ve 5.1.2'de görüldüğü gibi, pH 5'de ERY antibiyotiği için tek ve daha belirgin, SMX antibiyotiği için pH 2'de elde edilen pik ile aynı yoğunlukta (4,80), CIP antibiyotiği için ise daha yoğun pik elde edilmesinden dolayı, pH 5 şartlarında çalışma yapılması tercih edilmiştir.

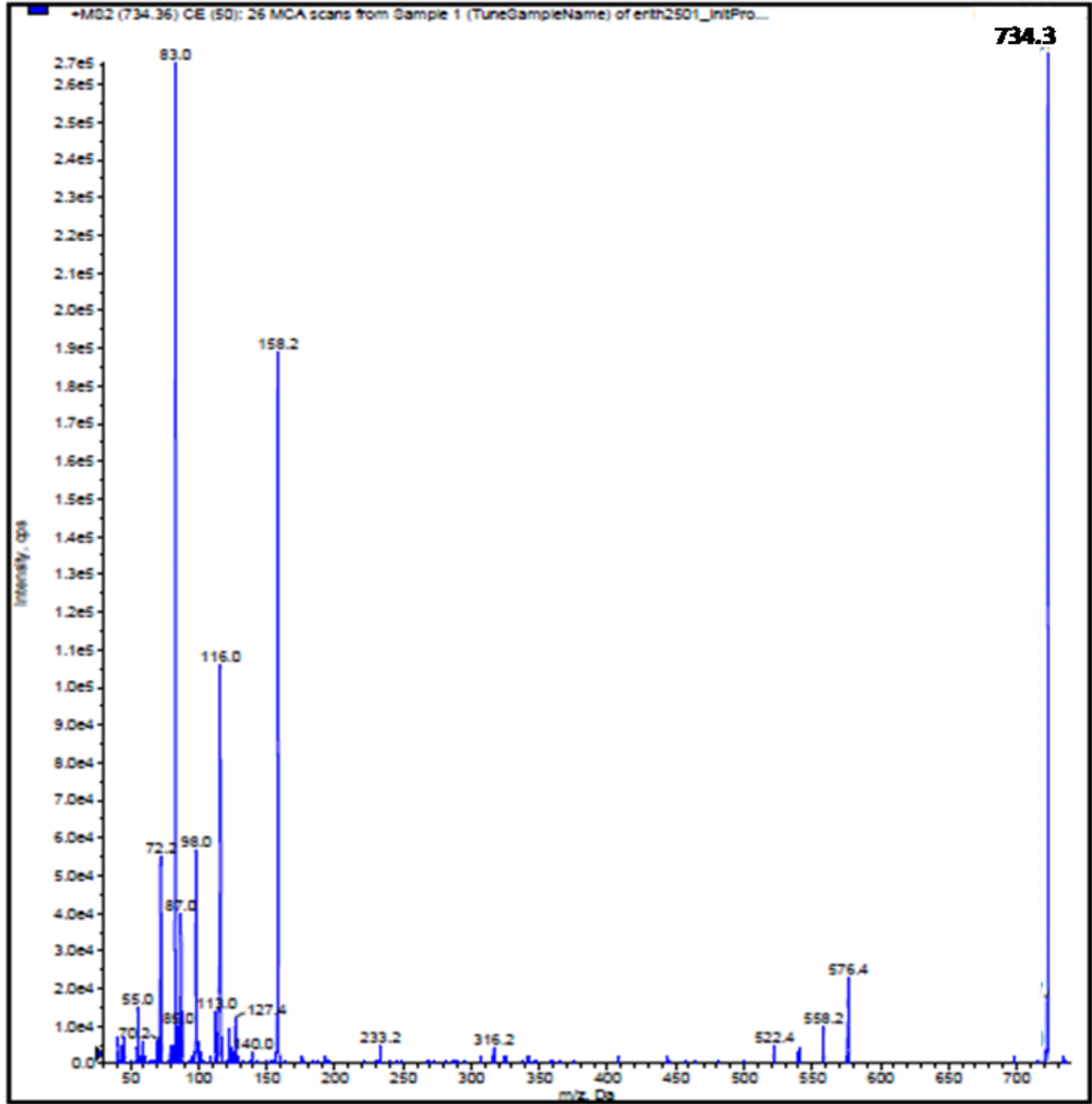
Yürütülen tüm bu SPE analiz şartlarını doğrulayan ERY, CIP ve SMX antibiyotiklerinin standart çözeltilerinin kalibrasyon kinetikleri de Grafik 5.1.3'de sunulmuştur.



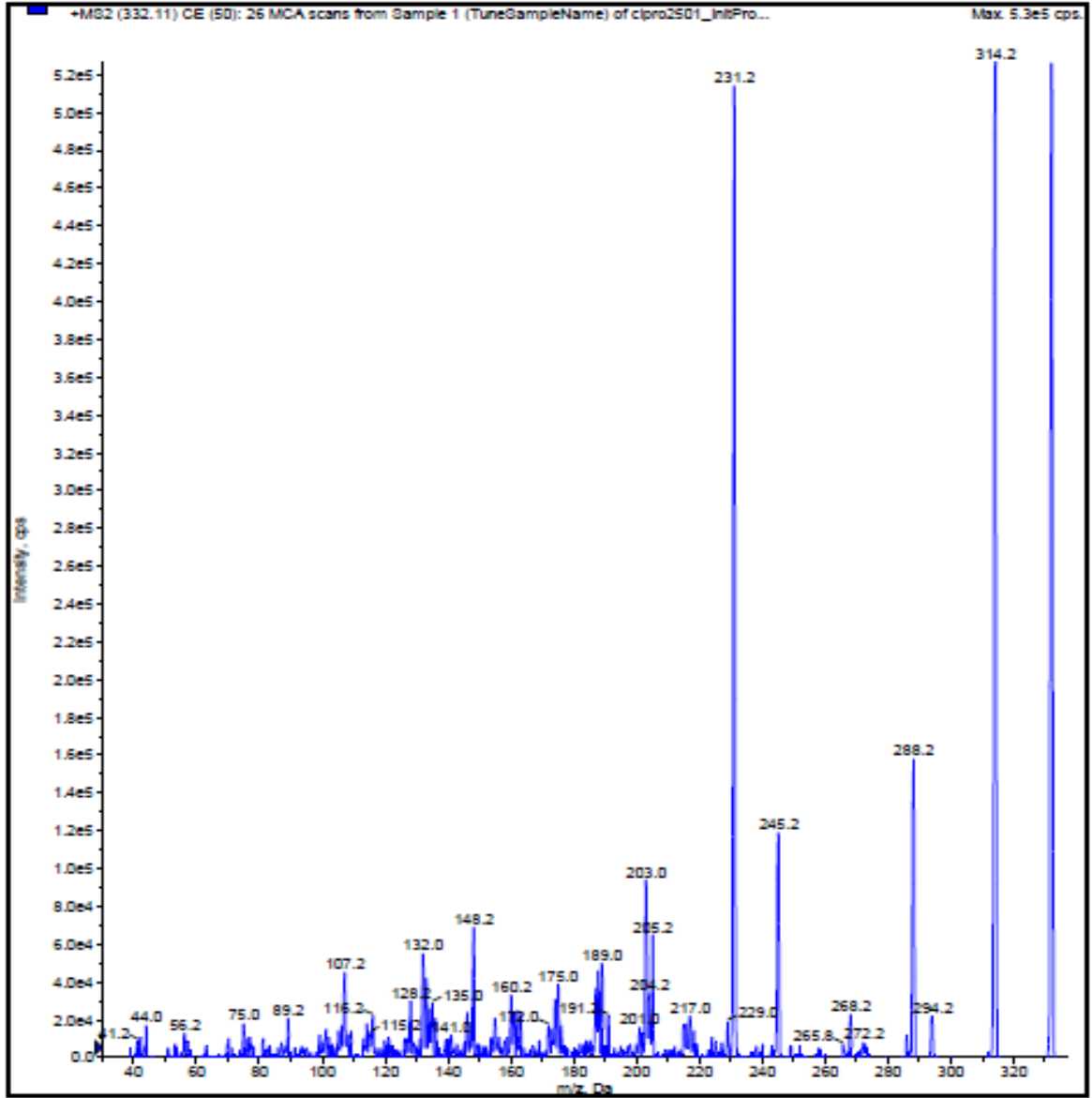
Grafik 5.1.3. ERY, CIP ve SMX antibiyotiklerinin standart çözeltilerinin kalibrasyon kinetikleri

Grafik 5.1.3’de görüldüğü gibi her üç antibiyotik için kinetik korelasyon katsayısının (R) yaklaşık 1 olarak hesaplanmış olması bu SPE metodunun çalışılan antibiyotiklerin katı faz ekstraksiyonu ve geri kazanımında uygulanacak doğru metod olduğunu ve validasyonunu göstermektedir.

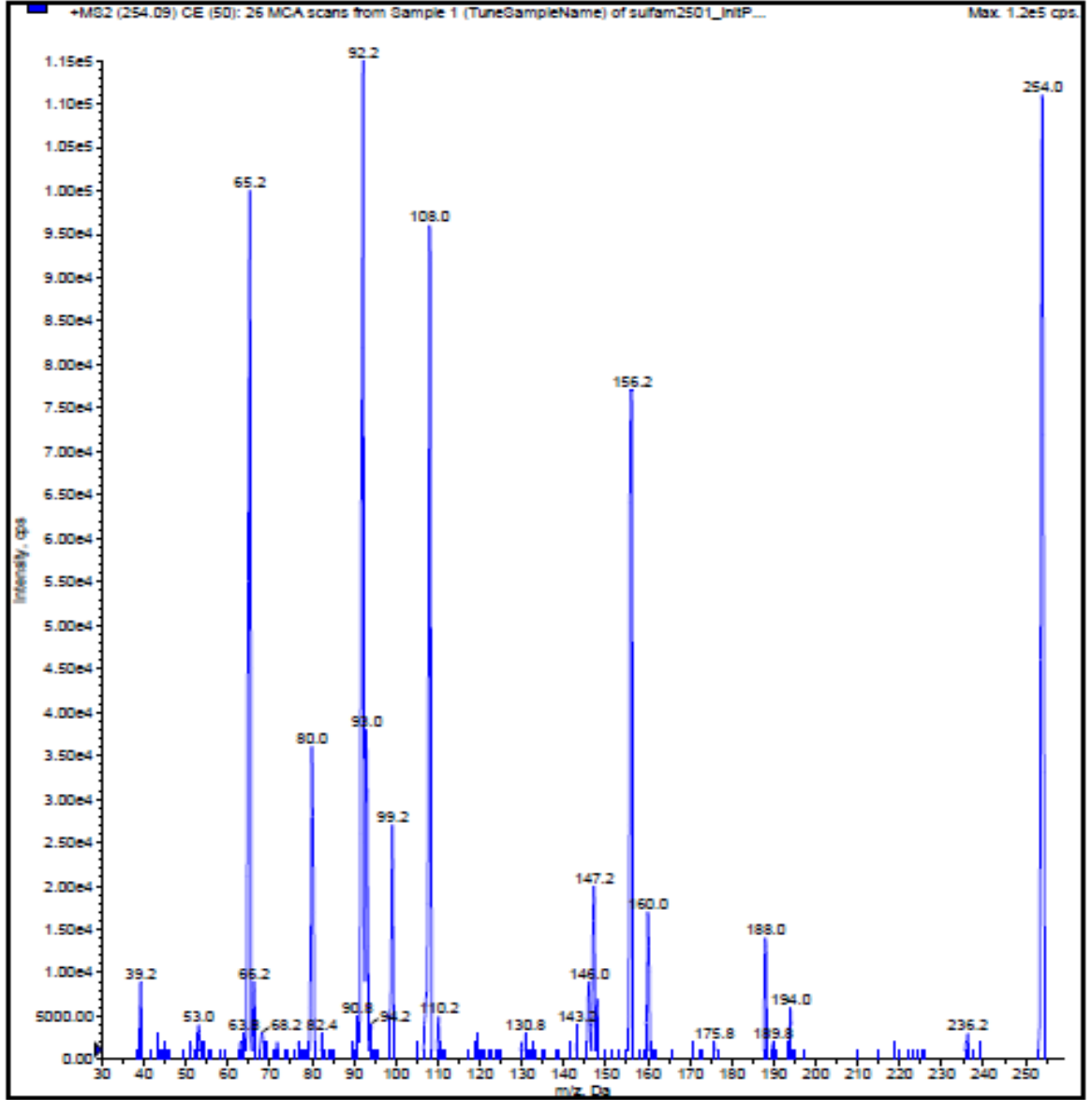
Grafik 5.1.4, Grafik 5.1.5 ve Grafik 5.1.6’da evsel ve endüstriyel atıksu numunelerinde CIP, ERY ve SMX antibiyotik kalıntılarının miktarlarının tayini için yapılan HPLC/MS-MS ölçümleri sonucu elde edilen ana ürün pikleri ve metabolitlerine ait pikleri ve kütle/yük (m/z) oranları toplu olarak verilmiştir.



Grafik 5.1.4. ERY antibiyotiginin ana ürün ve metabolit iyonlarının pikleri ve m/z oranları



Grafik 5.1 5. CIP antibiyotiginin ana ürün ve metabolit iyonlarının pikleri ve m/z oranları



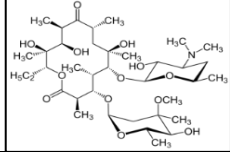
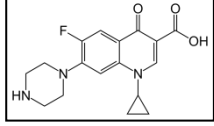
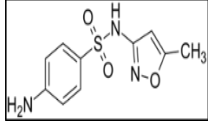
Grafik 5.1.6. SMX antibiyotiğinin ana ürün ve metabolit iyonlarının pikleri ve m/z oranları

Grafik 5.1.4, 5.1.5 ve 5.1.6’da görüldüğü gibi, pH 5’de ve mobil faz (A) olarak suda 5 mM amonyum formatın ve mobil faz (B) olarak ACN de %0,1 FA ‘ın kullanıldığı şartlarda, MS-MS kütle spektrometre ile gerçekleştirilen iyonlaşma sonucunda ERY, CIP ve SMX antibiyotikleri oldukça belirgin pikler vererek, yüksek m/z oranlarında ve $[M_{ERY} + H]^+$, $[M_{CIP} + H]^+$, $[M_{SMX} + H]^+$ şeklinde başarılı olarak iyonlaştırılabilmişlerdir.

Tablo 5.1.2’de sözkonusu antibiyotiklerin ESI+ şartlarında, kendi ana ürün iyonları ile metabolit iyonlarının (her bir H^+ proton iyonu oluşturan parçaları) m/z oranları detaylı olarak

sunulmuştur. Tablo 5.1.2’de görüldüğü gibi, bu analiz şartlarında ortaya çıkan kütle spektrumunun ve parçalı iyonların 1998 yılında Hirsch ve arkadaşlarının, 2004 yılında Yang ve arkadaşlarının, 2008 yılında Xiao ve arkadaşları ile yine aynı yılda Chico ve arkadaşlarının, 2010 yılında ise Locatelli ve arkadaşlarının LC/MS-MS ile suda üçlü (triple) kuadropol kütle spektrometresi ile ESI(+)'de yaptıkları çalışmalar ile uyumlu olduğu görülmüştür.

Tablo 5.1.2. Antibiyotiklerin ESI+ şartlarında, kendi ana iyonları ile oğul iyonlarının m/z oranları

Antibiyotik adı	ERY	CIP	SMX
Nominal Moleküler Ağırlığı			
Nominal Moleküler Ağırlığı (g/mol)	733,93	331,35	253,28
LC MS-MS ESI+ Protonlarına ayrılmış moleküler iyonlar (m/z)	734,36 [M _{ERY} +H] ⁺	332,11 [M _{CIP} +H] ⁺	254,09 [M _{SMX} +H] ⁺
Metabolit iyonlar	576,4 [M _{ERY} +H-desosamin] ⁺ 558,2[M _{ERY} +H-desosamin-H ₂ O] ⁺ 522,4[M _{ERY} +H-desosamin-3H ₂ O] ⁺ 158,2[desosamin+H] ⁺ (Yang,2004) (Hirsch,1998)	314,2 [M _{CIP} +H-H ₂ O] ⁺ 231,2 [M _{CIP} +H-C ₂ H ₅ N-C ₃ H ₄] ⁺ 245,2 [M _{CIP} +H- C ₂ H ₅ N-C ₂ H ₄] ⁺ (Xiao et al. 2008) (Locatelli,2010) (Hirsch,1998)	156,2 [M _{SMX} +H-H ₂ O] ⁺ 92,2 [M _{SMX} +H-sulfoanilin- H ₂ O] ⁺ (Chico et al. 2008) (Locatelli,2010) (Hirsch,1998)

Doğruluğu yukarıdaki sonuçlar ile valide edildikten sonra, bu SPE metodu ile Katı Faz Ekstraksiyonu yapılarak;

- Malkara, Kırklareli, Lüleburgaz, Karpuzlu Eysel AAT ile Çerkezköy OSB ve Çorlu Karma Deri OSB Endüstriyel AAT lerinin ham giriş atıksularından,
- Biyolojik proses ile artılmış çıkış sularından,

- Laboratuvar ortamında özel olarak sol-jel metoduyla hazırlanan toz formda N-doplu ve NFC-doplu TiO₂ fotokatalistler ile PS substrat üzerine immobilize edilen PS/Cup-N ve PS/Cup-NFC fotokatalistlerle yürütülen fotokatalitik oksidasyon sonrasında elde edilen arıtılmış sulardan,

% 62 SMX, %100 CIP, %71 ERY oranlarında antibiyotiklerin geri kazanımı sağlandıktan sonra HPLC MS-MS cihazına enjekte edilerek bu atıksular içindeki ve arıtılan su içindeki giderilen/giderilemeyen antibiyotik kalıntı miktarları belirlenmiştir.

5.2. İncelenen Bölgenin Özellikleri

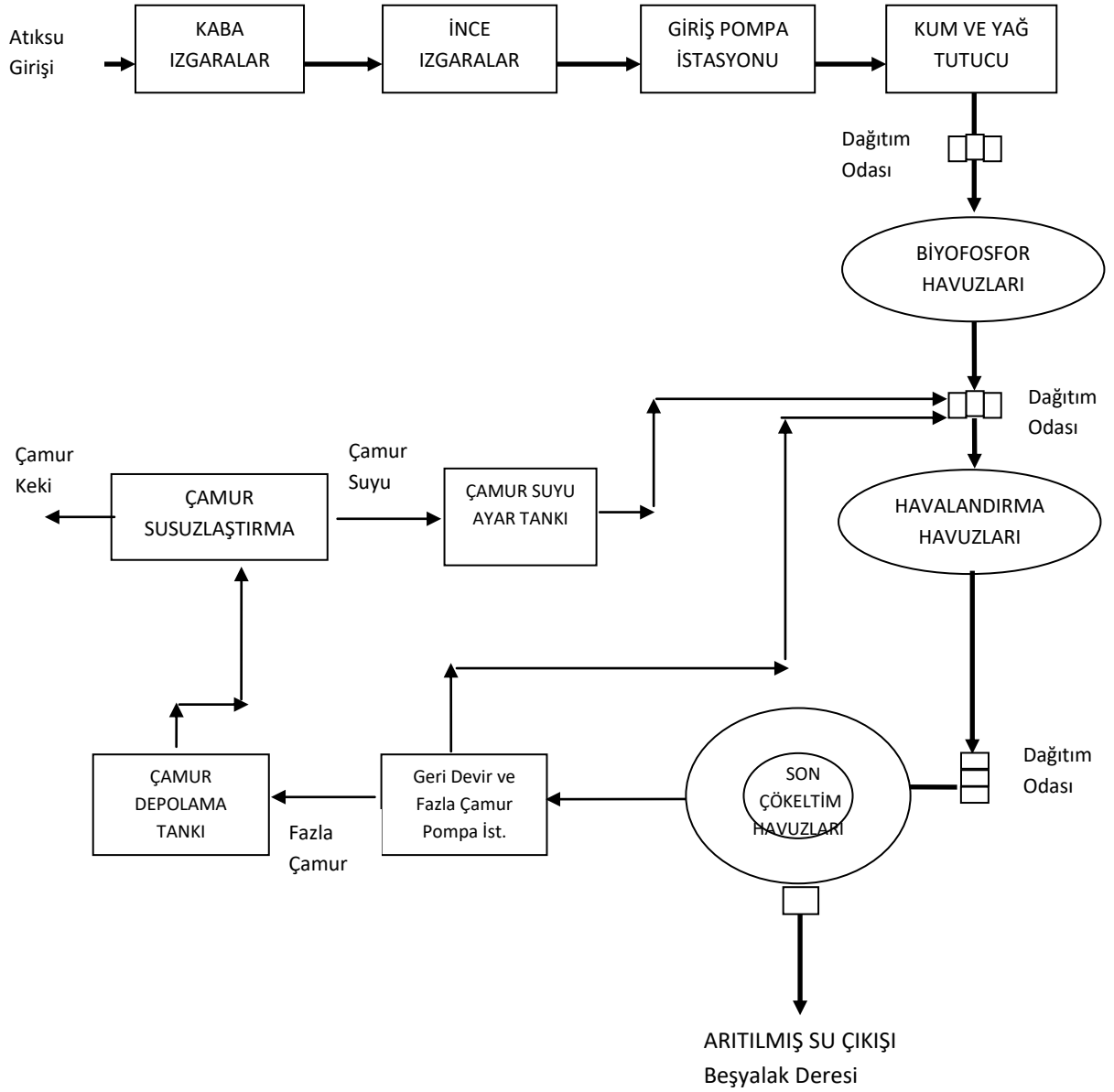
Bu doktora projesinde, Trakya bölgesi için önemli miktarda sulama ve içme suyu kaynağı barındıran ve tarım arazilerinin mevcut olduğu Meriç-Ergene Havzası'nda faaliyet gösteren Malkara, Lüleburgaz, Kırklareli, Enez, Karpuzlu Eysel ve Çorlu Karma Deri OSB ile Çerkezköy OSB Endüstriyel AAT'nden arıtma öncesi ham giriş atıksuyu ile konvansiyonel arıtma uygulandıktan sonra çıkış noktalarından, mevsimsel değişikliklerini de temsil edecek şekilde Haziran, Kasım ve Mart aylarında olmak üzere 3 ayrı dönemde atıksu numuneleri alınmıştır.

Bu çalışma kapsamında atıksu numune alımı yapılan her bir arıtma tesisinin biyolojik arıtma prosesleri de incelenmiştir.

5.2.1. Malkara Eysel Atıksu Arıtma Tesisi

Malkara Eysel AAT, Tekirdağ ili, Malkara ilçesi sınırları içerisindeki evsel nitelikli atıksuların arıtıldığı günlük ortalama 4750 m³/gün kapasiteli atıksu arıtma tesisidir. Tesis 38588 kişilik nüfusun atıksuyunu arıtabilecek özelliktedir.

Tesis çıkış suyu Beşyalak deresine deşarj edilmektedir. Malkara AAT'ne ait proses akış şeması Şekil 5.2.1 de verilmiştir.



Şekil 5.2.1. Malkara Evsel AAT proses akış şeması

Tesise gelen atıksu, kaba ve ince izgaralar, terfi istasyonu kum ve havalandırılmalı kum ve yağ tutucuların bulunduğu üniteye fiziksel arıtmaya tabii tutulduktan sonra biyofosfor havuzlarında biyolojik fosfor giderimi, havalandırılmalı havuzlarda ise azot, karbon giderimine tabii tutulmaktadır. Son çökeltme havuzlarındaki fazla çamur, geri devir pompaları ile sisteme tekrar dahil edilmektedir. Daha sonra çamur havuzları ve dekantörler yardımı ile çamur

susuzlaştırma işlemi gerçekleştirilmektedir. Atıksu, en son işlem olarak tesisteki kum ve UV filtrelerinden geçirilmektedir.

5.2.2. Lüleburgaz Evsel Atıksu Arıtma Tesisi

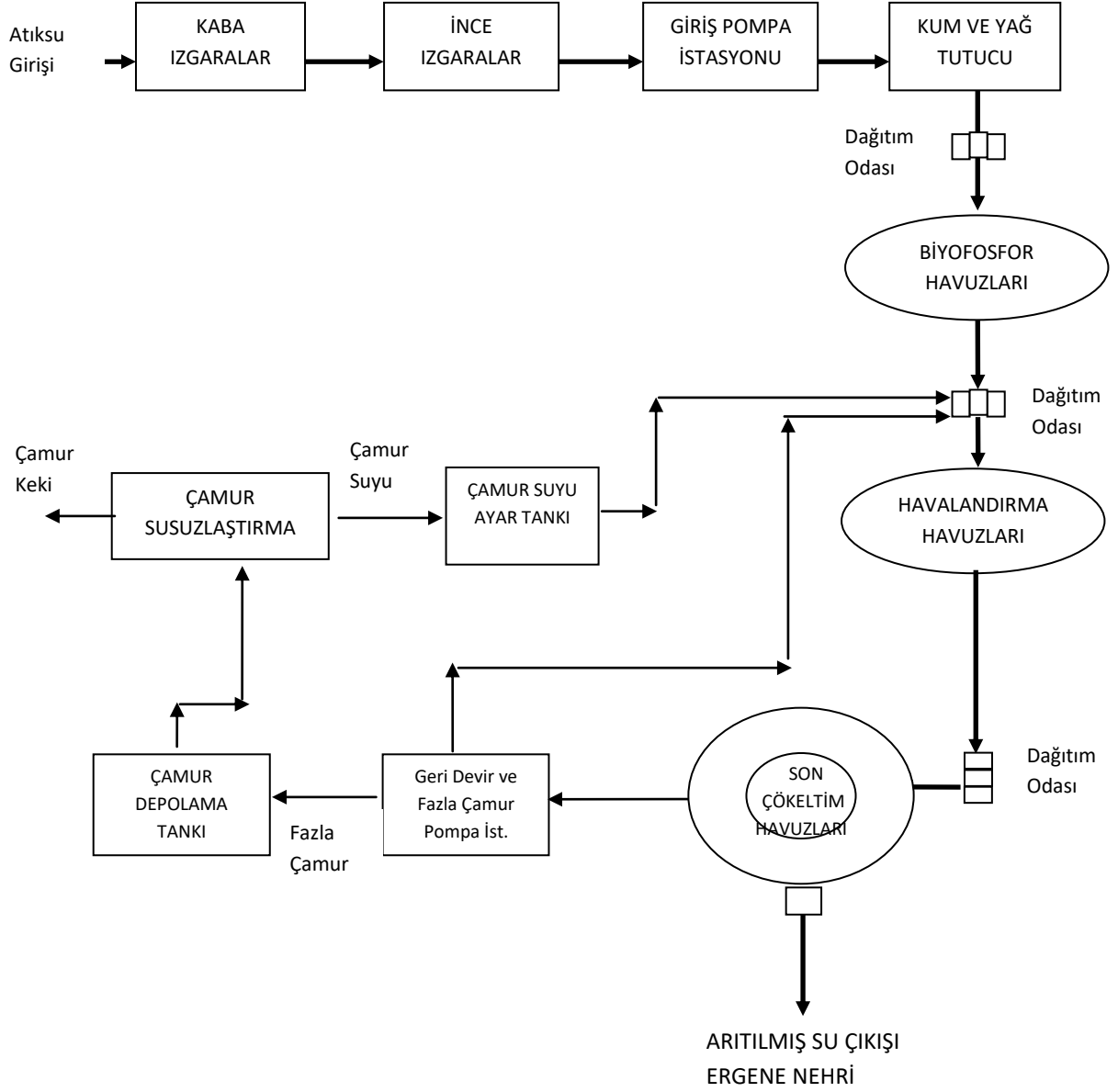
Lüleburgaz AAT, 2000 m² alan üzerinde kurulmuş olup, kapasitesi 19.440 m³/gün'dür. Atıksu arıtma tesisinde arıtılan su, Lüleburgaz Belediyesi tarafından kanalizasyon şebekesi ile toplandıktan sonra, Meriç Nehri ile birleşerek Türkiye-Yunanistan sınırından Saros Körfezi'ne dökülen Ergene Nehri'ne deşarj edilmektedir. Bu kapsamda tesis; Kaba Izgaralar, Giriş Pompa İstasyonu, İnce Izgaralar, Kum Tutucu ve Yağ Alma Ünitesi, Havalandırma Havuzları, Son Çöktürme Havuzları, Geri devir ve Fazla Çamur Pompa İstasyonu, Çamur Depolama Tankı, Çamur Susuzlaştırma Binası, Çamur Keki Depolama Alanı, Fosfor Giderimi için ayrılan alanlardan oluşmaktadır. Tesis;

- Ön (Fiziksel) Arıtma
- Biyolojik Arıtma (Nutrient Giderimi)
- Çamur Susuzlaştırma

bölmelerinden oluşmaktadır.

Tesise gelen atıksular “Ön Arıtma Ünitesi”nde öncelikle kaba ve ince ızgaralardan geçtikten sonra giriş pompa istasyonuna gelmekte ve buradan da pompalarla kum ve yağ tutucu ünitesine terfi ettirmekte ve içeriğindeki tutulabilir katı maddeler ayrıştırılmaktadır. Atıksular buradan dağıtım odası ile KOİ, BOİ, askıda katı madde ve azot giderimi sağlamak üzere “Biyolojik Arıtma Bölümü”ne geçiş yapmaktadır. Havalandırma tanklarında uzun havalandırılmalı aktif çamur sisteminde organik madde giderimi, aerobik stabilizasyon ve nitrifikasyon/denitrifikasyon prosesleri ile gerçekleşmektedir. Son çöktürme tanklarında çöktürülen taze çamur, çamur pompaları ile uzun havalandırılmalı aktif çamur sisteminde çamur stabilizasyonunu sağlamak amacıyla havalandırma tankına geri devir ettirilirken, fazla çamur ise, çamur arıtma bölümüne alınmaktadır. Çamur depolama tankında depolanan fazla çamur, yoğunlaştırıcılar ve santrifüjler vasıtasıyla susuzlaştırıldıktan sonra, çamur suyu, giriş pompa istasyonuna verilirken, susuzlaştırılan çamur ise, çamur keki halinde sistemden uzaklaştırılmaktadır. Tesis, evsel kirletici yükü deşarj kriterlerine uygun şekilde azaltarak,

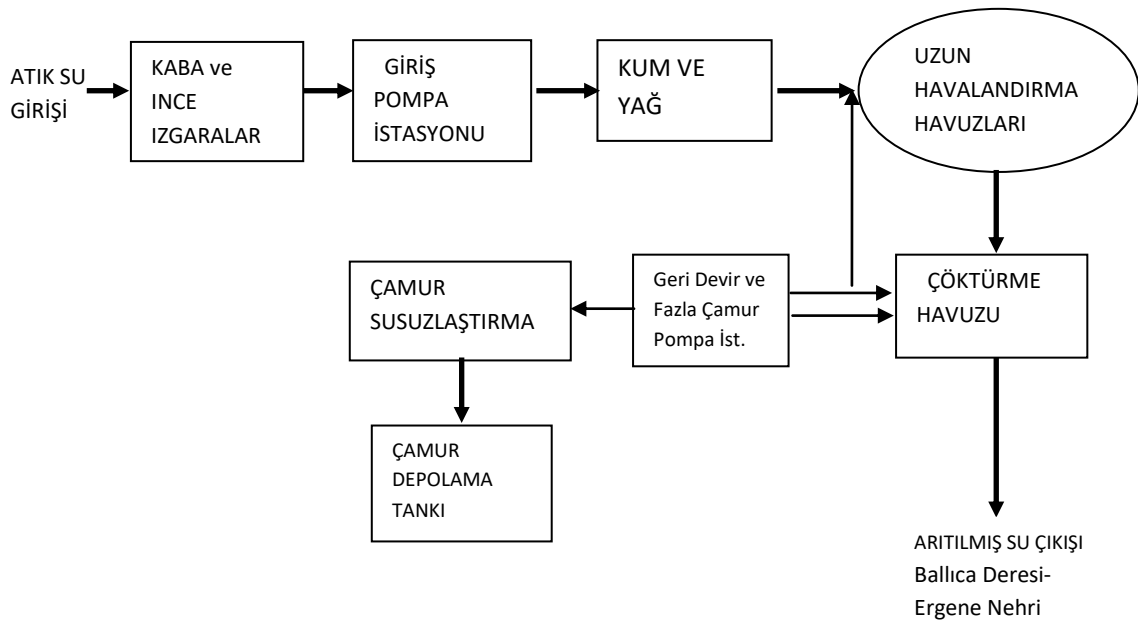
alıcı ortam olan Ergene Nehri'ne verilmesini sağlamaktadır. Tesisin genel proses akış şeması Şekil 5.2.2'de verildiği gibidir.



Şekil 5.2.2. Lüleburgaz İleri Biyolojik Evsel AAT proses akış şeması

5.2.3. Kırklareli Evsel Atıksu Arıtma Tesisi

Kırklareli Evsel AAT, günde 16324 m³ evsel atıksuyu biyolojik arıtma kapasitesine sahiptir. Bu arıtma tesisi, girişinde fiziksel arıtma olarak kaba ızgara, giriş pompa istasyonu, ince ızgara, kum ve yağ tutucular ve biyolojik arıtma olarak da uzun havalandırma havuzu, çöktürme havuzu ve çamur susuzlaştırma ünitelerinden oluşmaktadır. Kimyasal arıtma yada dezenfeksiyon işlemleri mevcut değildir. Biyolojik arıtma sonrasında Balıca deresine, dolayısıyla da Ergene Nehrine deşarj edilmektedir. Kırklareli Evsel AAT'ne ait proses akış şeması Şekil 5.2.3'de verilmiştir.

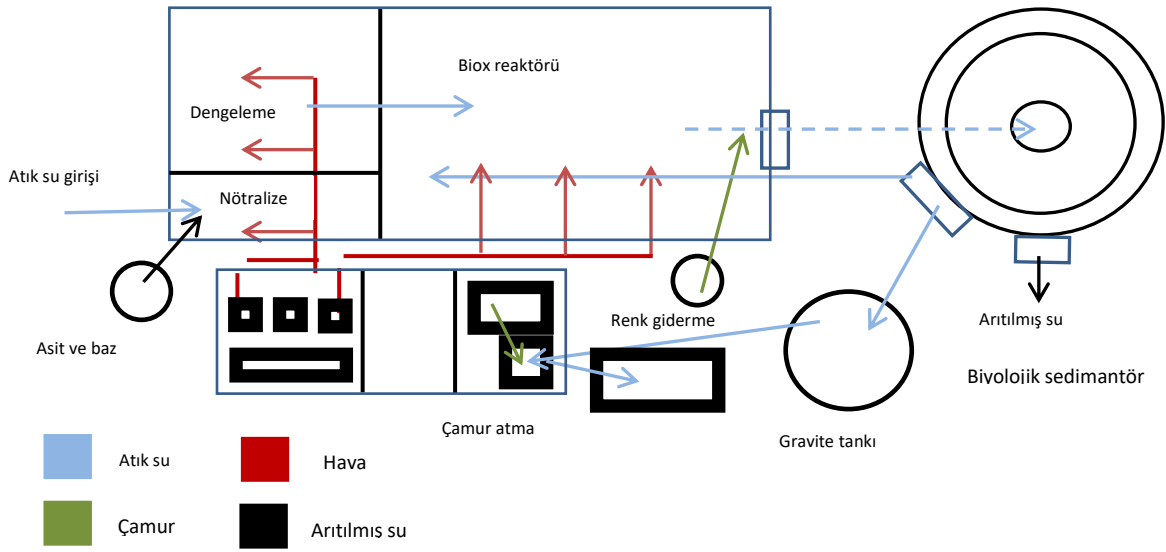


Şekil 5.2.3. Kırklareli Evsel AAT proses akış şeması.

5.2.4. Karpuzlu Evsel Atıksu Arıtma Tesisi

Nisan 2009 tarihinde işletmeye alınan Karpuzlu AAT, 1000 m³/günlük evsel atıksuyu fiziksel ve biyolojik arıtma kapasitesine sahiptir. Tesise gelen atıksu debisi 650 m³/gündür. Tesiste sürekli çalışan uzun havalandırma aktif çamur sistemi ile atıksu arıtılması gerçekleştirilmektedir. Arıtma tesisinde katı maddenin ayırımı için Rotary Drum Elek ve 630 m³ lük bir Dengeleme Havuzu mevcuttur. Dengeleme tankına giren suyun nötralizasyonu için

pH metrenin kontrolü altında alkali çözelti dozlanmaktadır. Ayrıca Dairesel Çökeltme Tankı, Yoğunlaştırma Tankı, Susuzlaştırma Sistemi vardır. Ağır metaller rotary drum elek tarafından uzaklaştırıldıktan sonra atıksu, pH'ı kontrol edilerek konsantrasyon değişikliklerini ve koku problemini ortadan kaldırmak için yeterli karışımı sağlamak üzere dengeleme havuzuna girmektedir. Dengeleme safhasından sonra su, biyolojik reaktöre pompalanmakta ve buradan da yerçekimi beslemesi ile (yükseklik farkı ile) çökeltme tankına gönderilmektedir. Karpuzlu Eysel AAT'ne dair proses akış şeması Şekil 5.2.4'de verilmiştir.

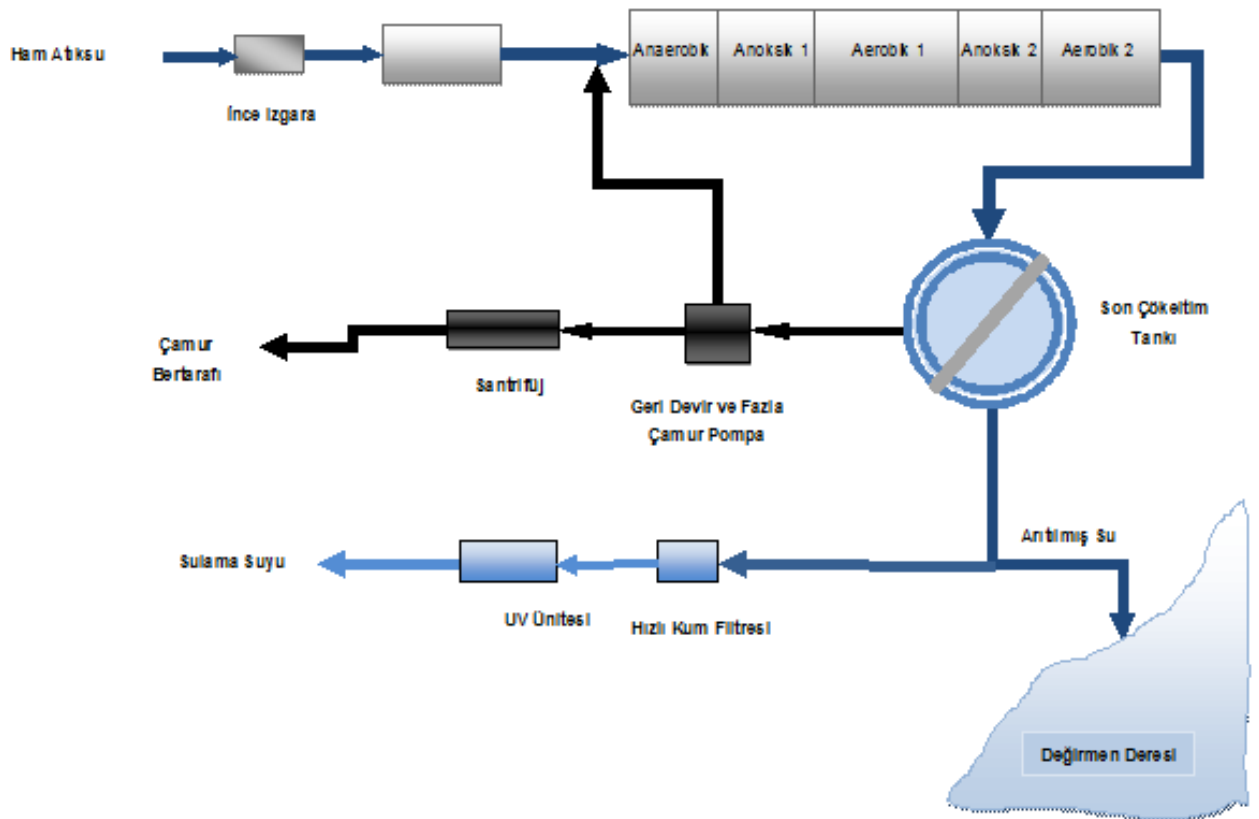


Şekil 5.2.4. Karpuzlu Eysel AAT proses akış şeması

Çöken çamur, devamlı olarak pompayla reaktöre geri döndürülmekte ve bu geri dönüş hattından bir kısım çamur da yoğunlaştırma tankına alınmaktadır. Yoğunlaştırma tankında elde edilen supernatant (çöken katı maddenin üstünde kalan sıvı) biyolojik faza geri dönerken, yoğunlaştırılmış çamur, yoğun keke ayrıştırılacağı çanak santrifüje gönderilmektedir. Küçük ve düşük yoğunlukta katı parçacıklar bulunduran konsantrat (keke ayrıldıktan sonra kalan su) pompayla tekrar atıksu arıtma sistemine geri döndürülmektedir. Arıtma prosesi sonrasında yıllık 3 ton arıtma çamuru çıkmaktadır. Arıtılan su Meriç Ergene havzasında Iskarta Deresine boşaltılmaktadır.

5.2.5. Çorlu Karma Deri Organize Sanayi Bölgesi Endüstriyel Atıksu Arıtma Tesisi

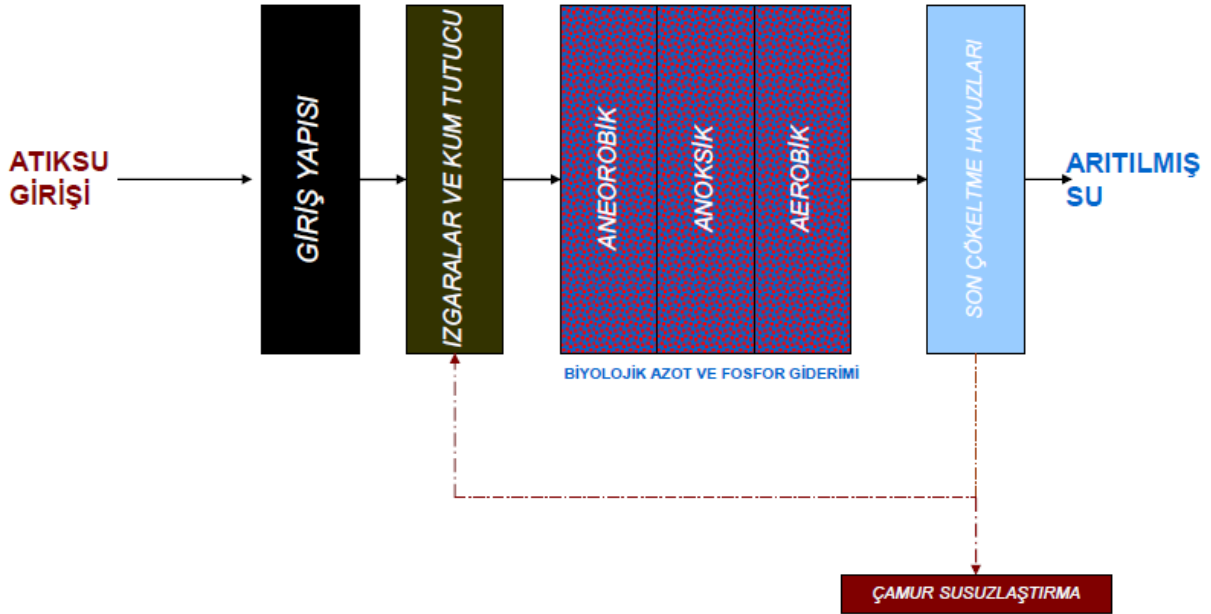
Temmuz 2007 yılında devreye alınan ve Çorlu Karma Deri Organize Sanayi Bölgesi Endüstriyel Atıksu Arıtma Tesisi (Çorlu Karma Deri OSB Endüstriyel AAT) 36.000 m³/gün kapasitelidir. 2009 yılı içerisinde tesise gelen ortalama günlük atıksu miktarı 12.000 m³ civarında olmuştur. Tesis Fiziksel, Kimyasal, Biyolojik Arıtma ve Çamur susuzlaştırma üniteleri olmak üzere 4 ana kısımdan oluşmaktadır. Fiziksel Arıtma Ünitesi'nde, Kaba ve İnce Izgaralar, Terfi İstasyonu, Kum ve Yağ Tutucu, Dengeleme Havuzu; Kimyasal Arıtma Ünitesi'nde, Kimyasal Çözelti Hazırlama Üniteleri, Hızlı & Yavaş Karıştırma Havuzları ve Kimyasal Çöktürme Havuzları; Biyolojik Arıtma Ünitesi'nde, Denitrifikasyon Havuzları, Havalandırma Havuzları, Biyolojik Çöktürme Havuzları; Çamur Susuzlaştırma Üniteleri'nde ise, Çamur Karıştırma Havuzu, Yoğunlaştırma Havuzu ve Belt Filtreler mevcuttur. Çorlu Karma Deri OSB Endüstriyel AAT'nin proses akış şeması Şekil 5.2.5'de sunulmuştur.



Şekil 5.2.5. Çorlu Karma Deri OSB Endüstriyel AAT proses akış şeması

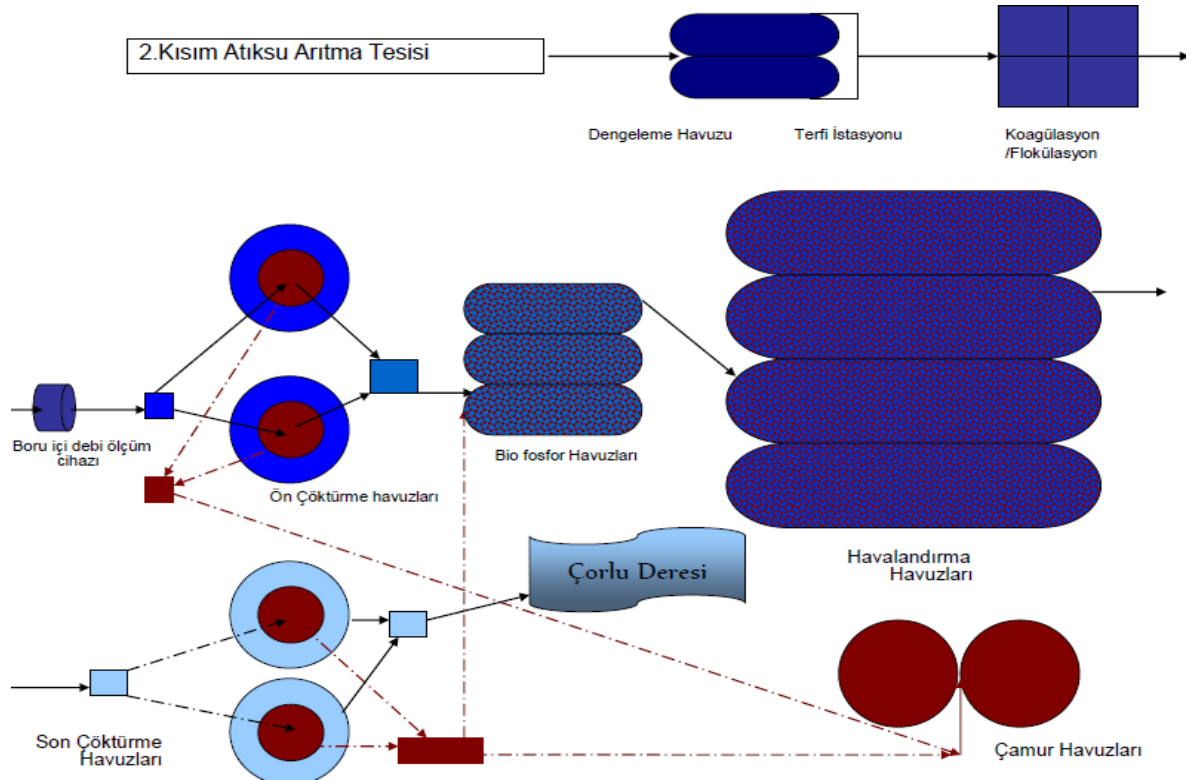
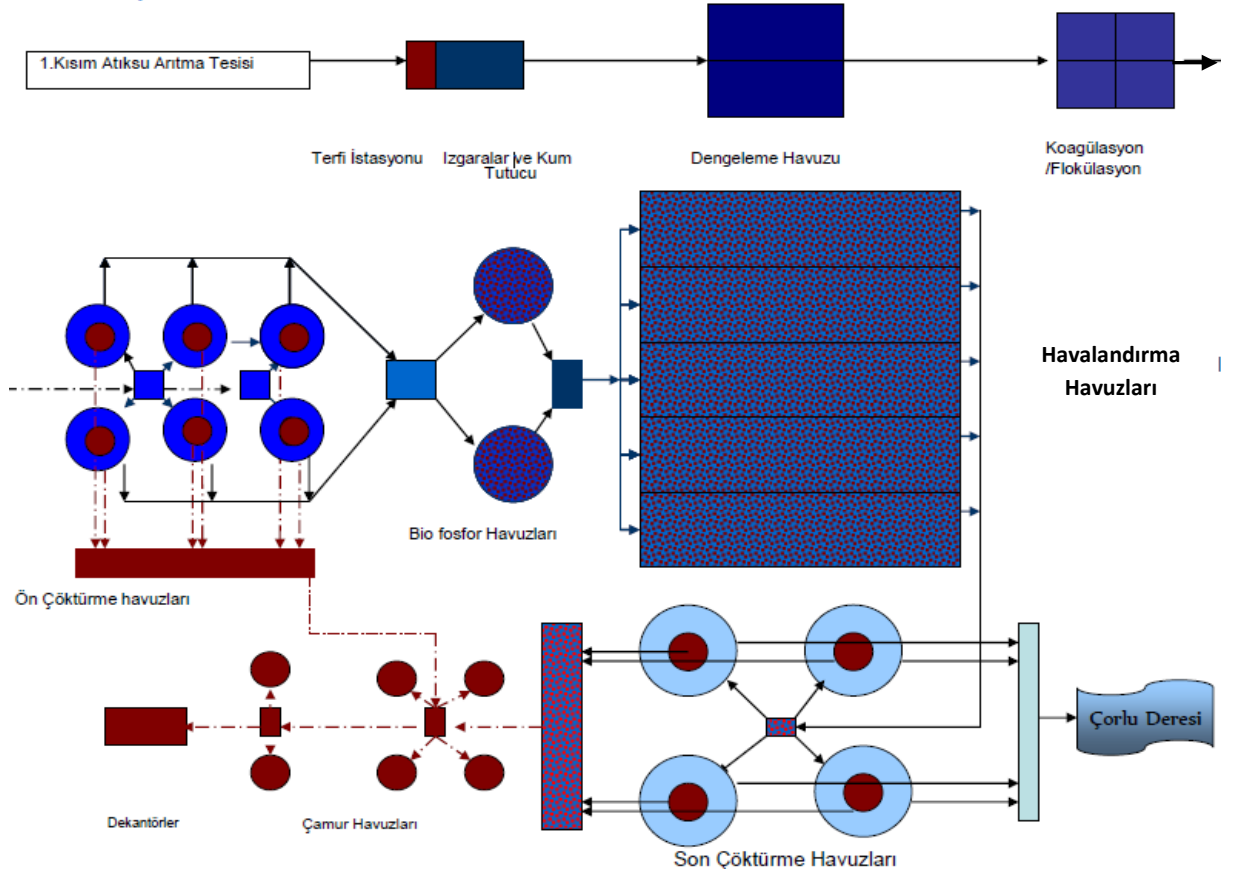
5.2.6. Çerkezköy Organize Sanayi Bölgesi Endüstriyel Atıksu Arıtma Tesisi

Çerkezköy Organize Sanayi Bölgesi Endüstriyel Atıksu Arıtma Tesisi (Çerkezköy OSB Endüstriyel AAT) 2 kısımdan oluşmaktadır. Tesislerin her ikisi de 40.000 m³/gün kapasitede olup toplam arıtma kapasitesi ort. 80.000 m³/gündür. Bu kapasitesi ile Türkiye'deki en büyük endüstriyel atıksu arıtma tesislerinden biridir. Tesise günde ortalama 78.000 m³ atıksu gelmektedir. Çerkezköy OSB Endüstriyel AAT'nde 1.Kısım ve 2.kısımdaki arıtma tesislerinde havalandırma sistemi dışında tüm birimler aynıdır. 1.Kısım Arıtma Tesisinde redüktör sistemi ile havalandırma yapılırken, 2.Kısım Arıtma Tesisinde Difüzör sistemi bulunmaktadır. Tesisin genel proses akış şeması Şekil 5.2.6'da verilmiştir.



Şekil 5.2.6. Çerkezköy OSB Endüstriyel AAT proses akış şeması

Tesislerde Çerkezköy'de kurulu bulunan 224 firmanın atıksuları arıtılmaktadır. Arıtılan atıksu Çorlu deresine deşarj edilmektedir. Tesislerde, Fiziksel Arıtma Ünitesi'nde Kaba ve İnce Izgaralar, Kum ve Yağ Tutucu, Dengeleme Havuzu ve Terfi İstasyonu; Kimyasal Arıtma Ünitesi'nde Hızlı ve Yavaş Karıştırıcı, Kimyasal Çöktürme Havuzları; Biyolojik Arıtma Ünitesi'nde Biofosfor Havuzu, Havalandırma Havuzları ve Son Çöktürme Havuzları, Çamur Susuzlaştırma Ünitesi'nde ise Çamur Havuzları ve Dekantörler mevcuttur.



Şekil 5.2.7. Çerkezköy OSB 1. ve 2. Kısım Endüstriyel AAT proses akış şeması

5.3. Atıksu Numunelerinin Konvansiyonel Kirletici Parametreler Açısından Karakterizasyonu

Malkara, Kırklareli, Lüleburgaz, Karpuzlu, Enez Eysel Atıksu Arıtma Tesisleri (AAT) ile Çerkezköy OSB ve Çorlu Karma Deri OSB Endüstriyel AAT'lerinden ham giriş atıksuyu ve biyolojik arıtma çıkış sularından 3 ayrı mevsimi temsil etmesi için Kasım, Haziran ve Mart aylarında atıksu numuneleri alınmıştır. Enez Eysel AAT tarafından Mart ayında arıtma faaliyetinin gerçekleştirilemediği bilgisi verilmesi nedeniyle Mart ayında Edirne ilinde Enez yerine aynı bölgeyi temsil eden Karpuzlu Eysel AAT'nden atıksu numuneleri alınmıştır. Alınan atıksu numunelerinin sıcaklık, pH, iletkenlik, çözünmüş oksijen, kimyasal oksijen ihtiyacı-KOİ ve askıda katı madde-AKM parametreleri açısından karakterizasyon çalışması yapılmıştır. 20016 yılı Haziran ayına ait atıksu numunelerinin karakterizasyon sonuçları Tablo 5.3.1'de detaylı olarak verilmiştir.

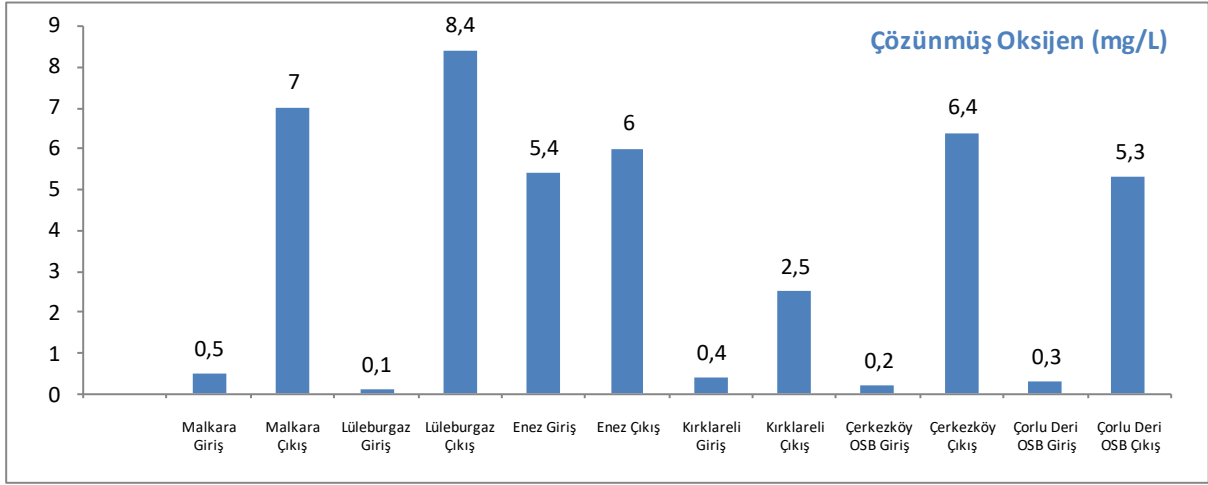
Tablo 5.3.1. Haziran ayı atıksu numuneleri karakterizasyonu

Numune	Malkara Giriş	Malkara Çıkış	Lüleburgaz Giriş	Lüleburgaz Çıkış	Enez Giriş	Enez Çıkış	Kırklareli Giriş	Kırklareli Çıkış	Çerkezköy Giriş	Çerkezköy Çıkış	Çorlu Deri Giriş	Çorlu Deri Çıkış
pH	7,2	7,5	8	8,2	8	8	7,6	7,5	7,6	8	7,5	8
t0C	22	20	21	21	23	22	22	21	22	22	21	21
ÇO (mg/L)	0,5	7	0,1	8,4	5,4	6	0,4	2,5	0,2	6,4	0,3	5,3
İletkenlik (mS/cm)	1,3	1,1	1,2	0,9	1,8	1,8	1,5	1,2	8,3	7,4	8,5	15,2
KOİ (mg/L)	241	51	322	60	107	70	271	56	2151	307	2128	805
AKM (mg/L)	223	38	7010	97	383	47	480	93	644	70	1433	110

Tablo 5.3.1'de görüldüğü gibi, Haziran ayında Malkara, Lüleburgaz, Kırklareli ve Enez Eysel ile Çerkezköy OSB ve Çorlu Karma Deri OSB Endüstriyel AAT'nin biyolojik arıtma prosesi öncesi ham giriş ve sonrası çıkış sularının pH değerleri 7,2 ile 8,2 arasında ölçülmüştür. Yaz ayı olmasından dolayı, Haziran ayında atıksu numunelerinin sıcaklıklarının 20 ile 23°C arasında değiştiği ve giriş suyu ile çıkış suyu sıcaklıkları arasında belirgin bir fark olmadığı gözlenmiştir.

Çözülmüş oksijen parametresi açısından değerlendirildiğinde; Haziran ayında 0,1 ile 5,4 mg/L arasında değişen evsel atıksu arıtma tesisleri ham giriş atıksularının çözülmüş

oksijen değerinin biyolojik arıtma prosesi sonrasında artış gösterdiği tespit edilmiştir. (Grafik 5.3.1).

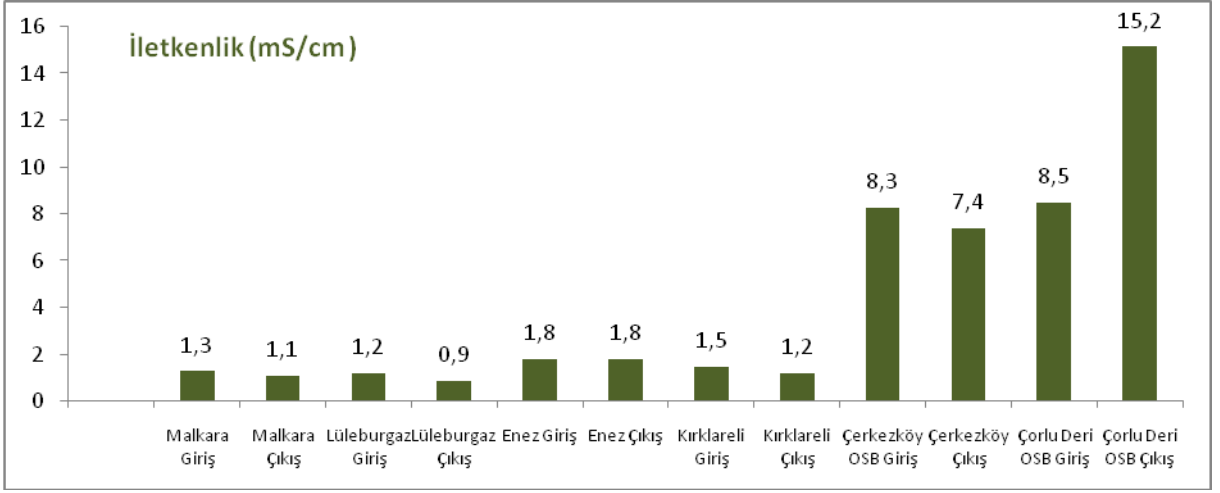


Grafik 5.3.1. İncelenen evsel ve endüstriyel atıksu numuneleri Haziran ayı çözülmüş oksijen değerleri

Bu artış; Malkara Evsel AAT'nde 14 katına, Lüleburgaz Evsel AAT'nde 84 katına, Kırklareli Evsel AAT'nde 6,25 katına, Çerkezköy OSB Endüstriyel AAT'nde 32 katına, Çorlu Karma Deri OSB Endüstriyel AAT'nde ise 17,6 katına ulaşırken, Enez Evsel AAT'nde ise çıkış suyunda fazla bir artış olmadığı tespit edilmiştir (Grafik 5.3.1).

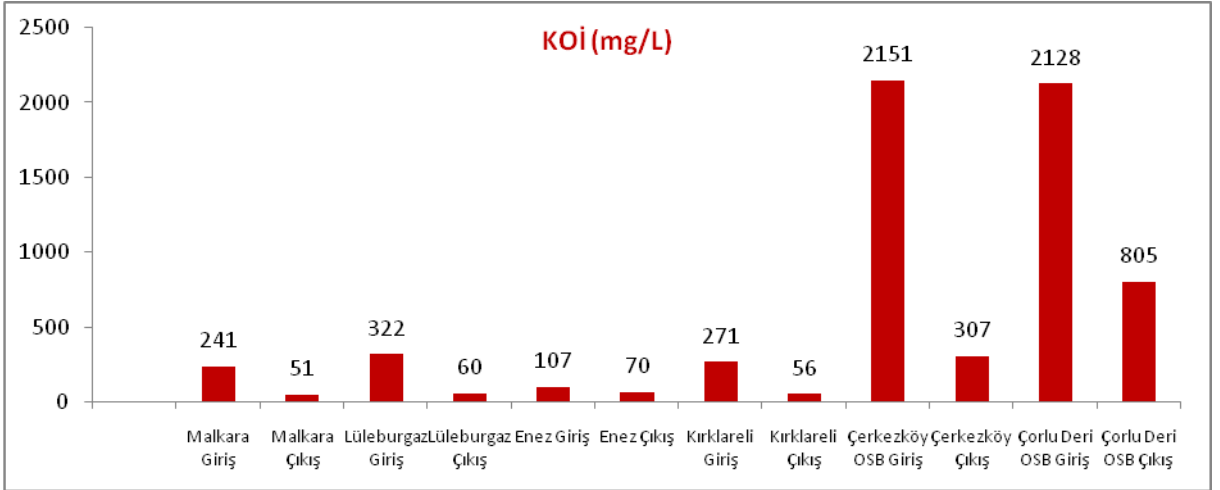
İletkenlik parametresi açısından değerlendirildiğinde; Haziran ayında numune alımı yapılan evsel atıksu arıtma tesisleri ham giriş atıksularında iletkenlik parametresi 1,2 ile 1,8 mS/cm arasında, endüstriyel atıksu arıtma tesisleri ham giriş atıksularında ise 8,3 ile 8,5 mS/cm arasında değişmekte olduğu belirlenmiştir. Grafik 5.3.2'de verilen iletkenlik parametresi ölçüm sonuçlarına göre, en yüksek ham giriş atıksuyu iletkenlik değerine sahip evsel atıksu arıtma tesisinin Enez Evsel AAT olduğu ve biyolojik arıtma prosesi sonrasında iletkenlik değerinde bir değişme olmadığı yapılan ölçümlerde görülmüştür.

Grafik 5.3.2'de görüldüğü gibi Haziran ayında Çorlu Karma Deri OSB Endüstriyel AAT'nde biyolojik arıtma sonrasında iletkenlik değerinin azalmadığı gibi, yaklaşık iki katına çıktığı tespit edilmiştir.



Grafik 5.3.2. İncelenen evsel ve endüstriyel atıksu numuneleri Haziran ayı iletkenlik değerleri

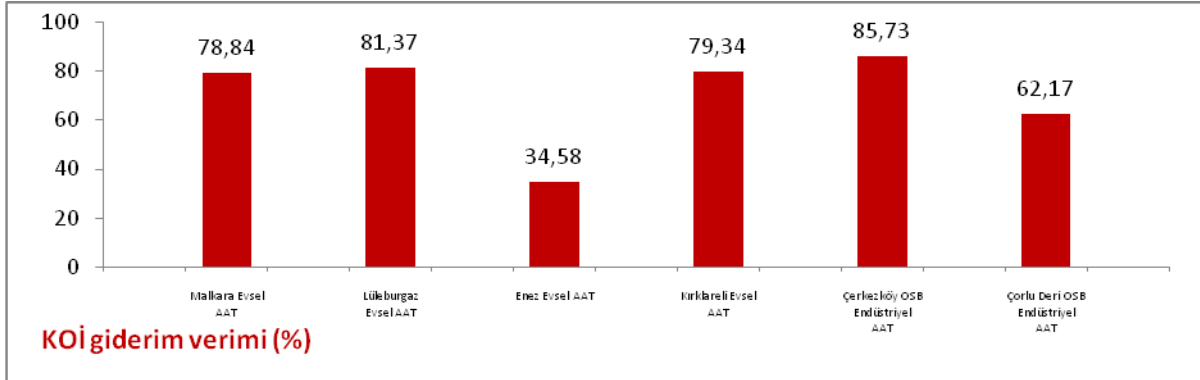
KOİ parametresi açısından değerlendirildiğinde; Numune alımı yapılan evsel ve endüstriyel atıksu tesislerinin ham giriş atıksuları ile biyolojik arıtılmış çıkış sularının Haziran ayı KOİ değerleri ölçüm sonuçları Grafik 5.3.3’de detaylı olarak verilmiştir. Haziran ayında Malkara, Lüleburgaz, Kırklareli ve Enez Evsel AAT leri’nden alınan ham giriş atıksularının KOİ değerlerinin 107 ile 322 mg/L arasında olduğu, çıkış KOİ değerlerinin ise konvansiyonel arıtma ile 51 ile 60 mg/L a kadar düşürülebildiği görülmüştür.



Grafik 5.3.3. İncelenen evsel ve endüstriyel atıksu numuneleri Haziran ayı KOİ değerleri

Beklendiği gibi, endüstriyel atıksu numunelerinin KOİ değerlerinin evsel atıksulardan daha yüksek olduğu, yaklaşık 2000 mg/L’larda seyrettiği, konvansiyonel arıtma ile bu değer Çerkezköy OSB Endüstriyel AAT’nde 307 mg/L’ye, Çorlu Karma Deri OSB Endüstriyel

AAT'nde ise 805 mg/L'ye düşürülebildiği tespit edilmiştir. Grafik 5.3.4'de Haziran ayında evsel ve endüstriyel atıksu arıtma tesislerindeki KOİ % giderim verimleri verilmiştir.

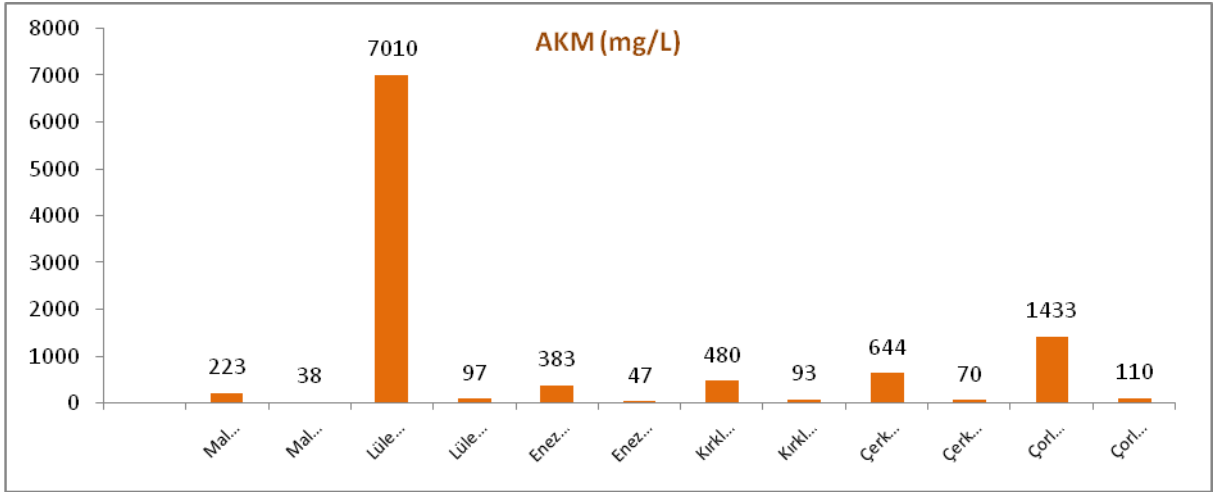


Grafik 5.3.4. Haziran ayında incelenen evsel ve endüstriyel atıksu arıtma tesislerindeki KOİ % giderim verimleri

Ölçüm sonuçlarına göre, Haziran ayında biyolojik arıtma prosesi sonrasında en yüksek KOİ giderimi (%86), Çerkezköy OSB Endüstriyel AAT'nde gerçekleştirilmiştir. Evsel atıksu arıtma tesisleri arasında en yüksek KOİ gideriminin sağlandığı tesis, Lüleburgaz Evsel AAT olarak belirlenmiştir. Haziran ayında Enez Evsel AAT, % 35'lik KOİ giderim verimi ile en düşük KOİ gideriminin gerçekleştirildiği tesis olmuştur.

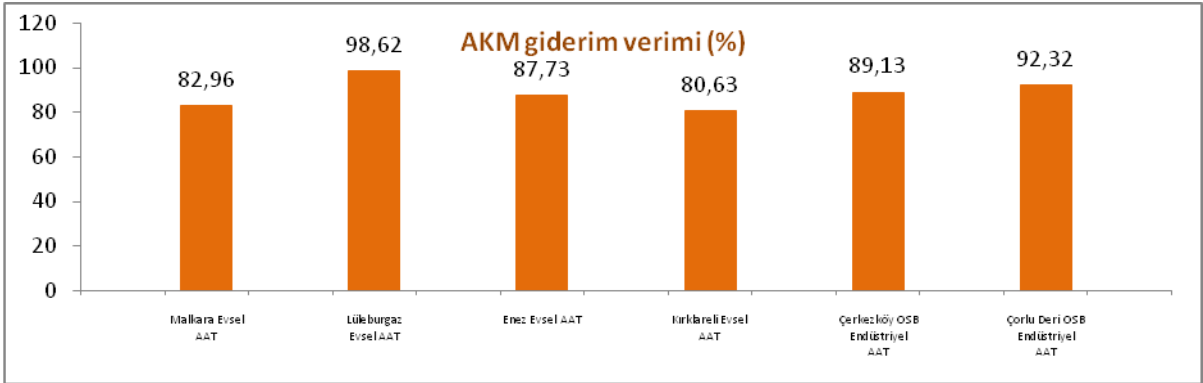
AKM parametresi açısından değerlendirildiğinde; Haziran ayında evsel atıksu arıtma tesisleri arasında ham giriş atıksularında en yüksek AKM değerinin ölçüldüğü tesis, 7010 mg./L'lik değeri ile Lüleburgaz Evsel AAT olarak tespit edilmiştir ve biyolojik arıtma sonrasında bu değer 97 mg/L ye kadar giderilebilmiştir. Evsel ve endüstriyel atıksu numunleri Haziran ayı AKM parametresi ölçüm sonuçları Grafik 5.3.5'de verilmiştir.

En düşük AKM değerinin ölçüldüğü tesis ise 223 mg/L lik değeriyle Malkara Evsel AAT olarak belirlenmiştir ve biyolojik arıtma sonrasında bu değer kum filtresi sonrasında 38 mg/L'ye kadar giderilebilmiştir. Çerkezköy OSB ve Çorlu Karma Deri OSB Endüstriyel AAT ham giriş atıksularının AKM değerleri sırasıyla 644 ve 1433 mg/L olup, biyolojik arıtma sonrasında bu değerler sırasıyla 70 ve 110 mg/L ye kadar giderilebilmiştir.



Grafik 5.3.5. İncelenen evsel ve endüstriyel atıksu numuneleri Haziran ayı AKM değerleri

Haziran ayında evsel ve endüstriyel atıksu arıtma tesislerindeki AKM giderim sonuçları yüzde olarak Grafik 5.3.6’da verilmiştir. Bu sonuçlara göre, genel olarak AKM giderim verimlerinin %80’nin üstünde olduğu ve yaklaşık % 99’luk AKM giderim verimi ile Lüleburgaz Evsel AAT’nin Haziran ayında biyolojik arıtma prosesi sonrasında en yüksek AKM gideriminin gerçekleştirildiği tesis olduğu tespit edilmiştir.



Grafik 5.3.6. Haziran ayında evsel ve endüstriyel atıksu arıtma tesislerindeki AKM % giderim verimleri

Yapılan analizlerde Çorlu Karma Deri OSB Endüstriyel AAT’nde, Çerkezköy OSB Endüstriyel AAT’ne göre Haziran ayında daha fazla AKM giderimi sağlanmış olduğu belirlenmiştir.

Kış aylarındaki değişimleri izleyebilmek için 2016 yılı Kasım ayında da aynı evsel atıksu arıtma tesislerinin ham giriş atıksu ile biyolojik arıtım sonrası çıkış noktalarından atıksu numuneleri alınarak karakterizasyonu yapılmıştır ve sonuçlar Tablo 5.3.2’de detaylı olarak verilmiştir.

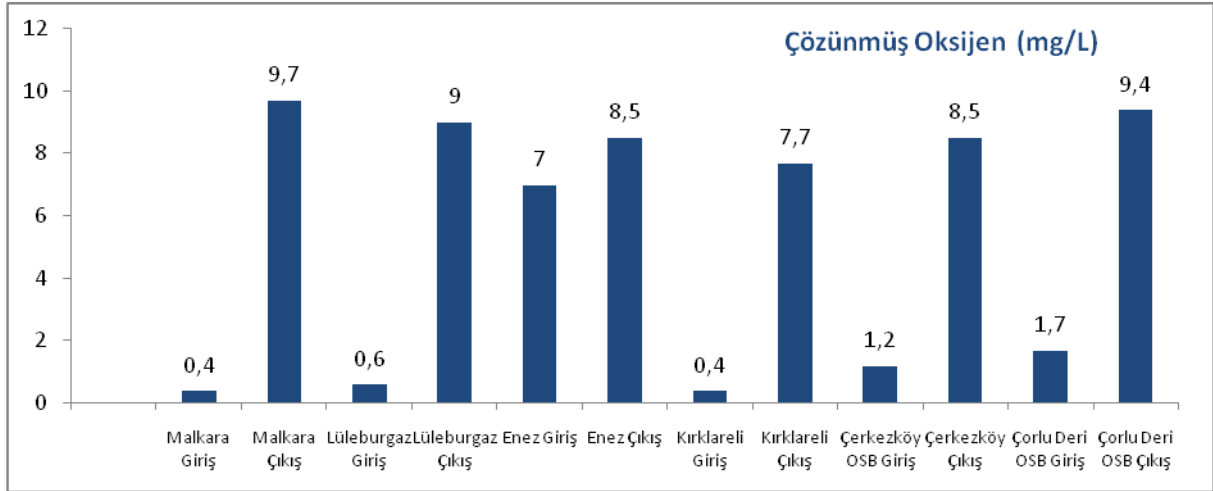
Tablo 5.3.2. Kasım ayı atıksu numuneleri karakterizasyonu

Numune	Malkara Giriş	Malkara Çıkış	Lüleburgaz Giriş	Lüleburgaz Çıkış	Enez Giriş	Enez Çıkış	Kırklareli Giriş	Kırklareli Çıkış	Çerkezköy Giriş	Çerkezköy Çıkış	Çorlu Deri OSB Giriş	Çorlu Deri OSB Çıkış
pH	7	7,4	7,5	8	7,5	7,6	7,3	7,3	9,5	8	7,5	8,2
Sıcaklık	13	13	12	12	12	12	11	11	12	12	11	11
ÇO (mg/L)	0,4	9,7	0,6	9	7	8,5	0,4	7,7	1,2	8,5	1,7	9,4
İletkenlik (mS/cm)	0,6	0,8	0,6	0,4	0,7	0,7	0,5	0,4	2,8	3,1	7,9	6,2
KOİ (mg/L)	554	111	548	60	310	57	550	67	1158	281	3092	198
AKM (mg/L)	215	110	1992	592	736	96	277	71	3854	225	7220	2120

Kasım ayında atıksu sıcaklıklarının 11 ile 13°C arasında, pH değerlerinin ise, 7 ile 9,5 arasında değiştiği gözlenmiştir. Hem sıcaklık hem de pH parametreleri açısından incelenen evsel ve endüstriyel atıksu arıtma tesislerinin ham giriş atıksuları ile biyolojik arıtma sonrası çıkış suları arasında önemli bir fark gözlenmemiştir.

Çözünmüş oksijen parametresi açısından değerlendirildiğinde; Kasım ayında evsel atıksu arıtma tesisleri ham giriş atıksu numunelerinin 0,4 ile 7 mg/L arasında değişen çözünmüş oksijen değerlerinin, biyolojik arıtma sonrasında artmış olduğu tespit edilmiştir. Ham giriş atıksuyu çözünmüş oksijen değerlerinin birbirine yakın olmasına rağmen, karşılaştırıldığında Haziran ayında 14 kat artan Malkara Evsel AAT’nin biyolojik arıtma sonrası çıkış suyu çözünmüş oksijen değerinin Kasım ayında 24 kat artış gösterdiği belirlenmiştir. Bu artışın Kırklareli Evsel AAT’nde ise Haziran ayında 6,25 katı, Kasım ayında 19,25 katı olduğu ölçümlerle ortaya konulmuştur. Lüleburgaz Evsel AAT’nde ise, Kasım ayında Haziran ayına oranla 6 kat daha fazla olan ham giriş atıksuyu çözünmüş oksijen değeri (0,1 mg/L/0,6 mg/L) biyolojik arıtma prosesi ile Haziran ayında 84 kat arttırılırken, Kasım ayında 15 kat arttırılabilmektedir. Aynı şekilde Çerkezköy OSB ve Çorlu Karma Deri OSB Endüstriyel AAT’nde de Haziran ayında sırasıyla 32 kat ve 18 kat artan biyolojik arıtma prosesi sonrasındaki çözünmüş oksijen değeri, Kasım ayında giriş ham suyuna karşılaştırıldığında sırasıyla 7 ve 5,5 kat artmıştır.

Ham giriş atıksuyundaki çözülmüş oksijen değerinin biyolojik arıtma prosesi ile arttırılmış olması, Kasım ayında Malkara ve Kırklareli Eysel AAT ile Çerkezköy OSB ve Çorlu Karma Deri OSB Endüstriyel AAT'lerinde Haziran ayına göre daha yüksek verimli biyolojik arıtma prosesi gerçekleştirildiğini göstermektedir. Enez Eysel AAT'nde ise, Kasım ayında biyolojik arıtma sonrası ham giriş atıksuyu çözülmüş oksijen değerindeki artış oranı (1,21 katı) ile Haziran ayındaki artış oranının (1,11 katı) birbirine oldukça yakın olduğu tespit edilmiştir (Grafik 5.3.7).

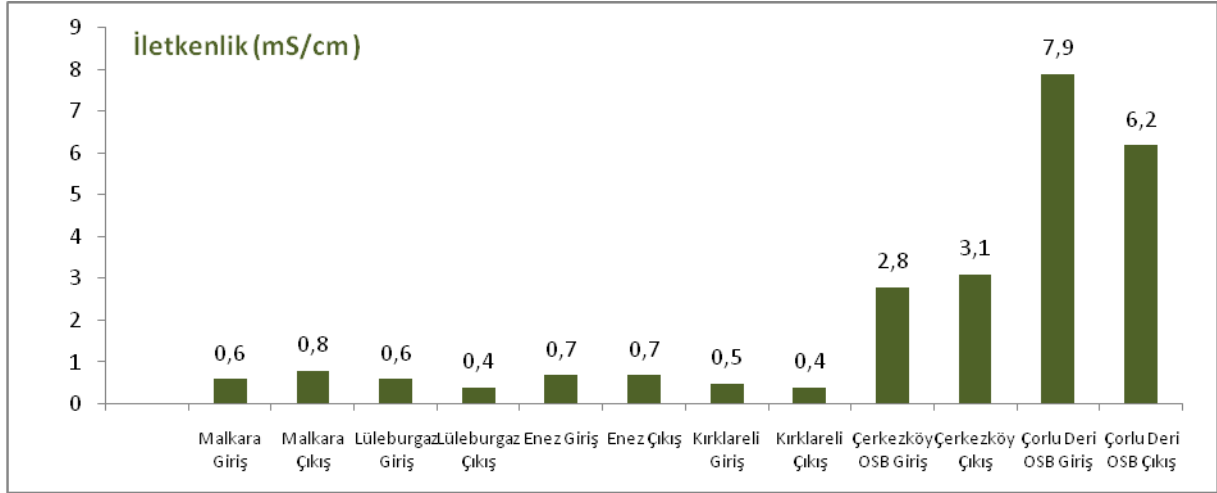


Grafik 5.3.7. İncelenen evsel ve endüstriyel atıksu numuneleri Kasım ayı Çözülmüş Oksijen değerleri

İletkenlik parametresi açısından değerlendirildiğinde; Haziran ayında iletkenlik parametresinin, evsel atıksu arıtma tesisleri ham giriş atık su numunelerinde 0,5 ile 0,7 mS/cm arasında, endüstriyel atıksu arıtma tesisleri ham giriş atık su numunelerinde ise 2,8 ile 7,9 mS/cm arasında değiştiği tespit edilmiştir. Grafik 5.3.8'de verilen iletkenlik parametresi ölçüm sonuçlarına göre, Haziran ayında olduğu gibi, Kasım ayında da en yüksek ham giriş atıksuyu iletkenlik değerine sahip evsel atıksu arıtma tesisinin Enez Eysel AAT olduğu ve biyolojik arıtma prosesi sonrasında iletkenlik değerinde bir değişme olmadığı yapılan ölçümlerde görülmüştür.

Kasım ayında evsel ve endüstriyel atıksu arıtma tesisi ham giriş atıksularında biyolojik arıtma sonrasında fazla bir iletkenlik giderimi sağlanamadığı, hatta Malkara Eysel Atıksu Arıtma Tesisi ile Çerkezköy OSB Endüstriyel Atıksu Arıtma Tesisleri'nin biyolojik arıtma

sonrası çıkış suyunun iletkenlik değerinin ham giriş atıksuyundan biraz daha yüksek olduğu görülmüştür.

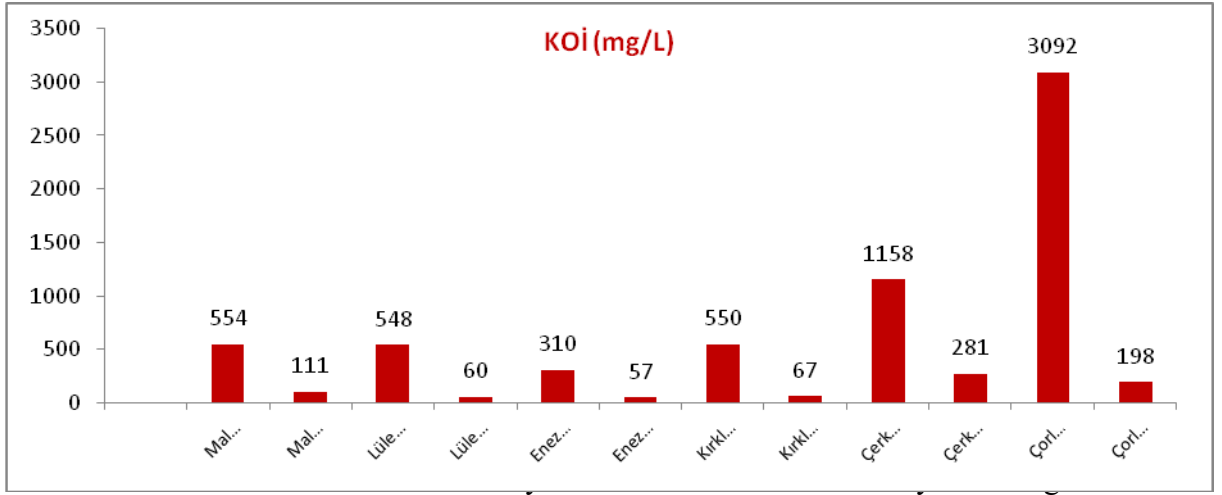


Grafik 5.3.8. İncelenen evsel ve endüstriyel atıksu numuneleri Kasım ayı İletkenlik değerleri

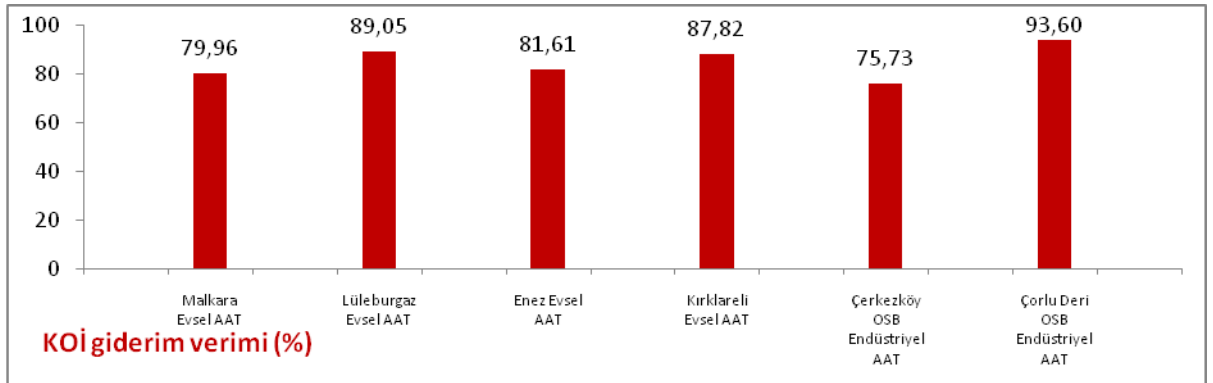
Çorlu Karma Deri OSB Endüstriyel Atıksu Arıtma Tesisi ham giriş suyunun iletkenlik değerinin 7,9 mS/cm'lik değeriyle Çerkezköy OSB Endüstriyel Atıksu Arıtma Tesisine göre yaklaşık 3 katı olduğu ve bu değer biyolojik arıtma sonrasında ancak 6,2 mS/cm'ye indirilebildiği ölçümlerle tespit edilmiştir.

KOİ parametresi açısından değerlendirildiğinde; Grafik 5.3.9'da incelenen arıtma tesislerinden Kasım ayında alınan evsel ve endüstriyel atıksu numunelerinin ölçülen KOİ değerleri verilmiştir. Kasım ayında evsel atıksu arıtma tesisleri ham giriş atıksularının KOİ değerlerinin 310 ile 554 mg/L arasında değişiklik gösterdiği belirlenmiştir.

Grafik 5.3.9 ve 5.3.10'da gösterildiği gibi, Kasım ayında, evsel atıksu arıtma tesisleri ham giriş atıksuyu KOİ değerleri, Haziran ayı'na göre yaklaşık 2 ile 3 kat artış göstermiş olup, Enez Evsel AAT'nde 310 mg/L, diğer evsel atıksu arıtma tesislerinde ise yaklaşık 550 mg/L olarak ölçülmüştür.



Ölçülen bu KOİ değerlerinin biyolojik arıtma prosesi ile Malkara ve Enez Eysel AAT'lerinde ortalama %80 oranında, Lüleburgaz Eysel AAT'nde %89, Kırklareli Eysel AAT'nde %88 oranında giderilebildiği yapılan analizlerle ortaya konulmuştur.



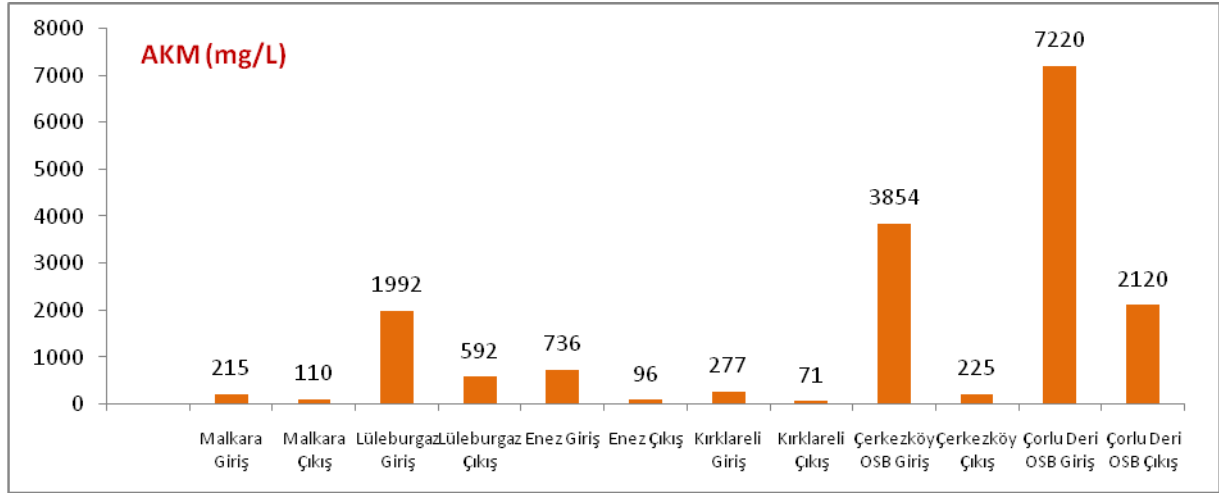
Grafik 5.3 10. Kasım ayında incelenen evsel ve endüstriyel atıksu arıtma tesislerindeki KOİ %giderim verimleri

Öte yandan, KOİ değerleri Çerkezköy Endüstriyel AAT ham giriş atıksuyunda Kasım ayında Haziran ayı ile karşılaştırıldığına, yaklaşık %50 azalmış olup 1158 mg/L olarak, Çorlu Karma OSB Endüstriyel AAT ham giriş atıksuyunda ise yaklaşık %50 artış göstermiş ve 3092 mg/L olarak ölçülmüştür. Bu KOİ değerlerinin biyolojik arıtma prosesi sonrasında Çerkezköy Endüstriyel AAT'nde yaklaşık %76 giderim verimi ile 281mg/L'ye, Çorlu Deri OSB Endüstriyel AAT'nde ise %94 verimle 198 mg/L'ye düşürülebildiği belirlenmiştir.

AKM parametresi açısından değerlendirildiğinde ise; Grafik 5.3.11'de verilen Kasım ayındaki, evsel atıksu arıtma tesisleri ham giriş atıksuyunda yapılan analizlerde AKM değerlerin 215 mg/L ile 1992 mg/L arasında değiştiği görülmüştür. En düşük ham giriş atıksu

AKM değerinin ölçüldüğü tesis Malkara, en yüksek ham giriş atıksu AKM değerinin ölçüldüğü tesis ise Lüleburgaz Eysel AAT (1992 mg/L) olarak belirlenmiştir. Ardından ikinci tesis olarak Enez Eysel AAT'nin ham giriş atıksuyu AKM değerinin 736 mg/L olduğu belirlenmiştir.

Haziran ayındaki değere yakın ölçülen Malkara Eysel AAT ham giriş suyu AKM parametresinin (215 mg/L), biyolojik arıtma sonrasında %49 AKM verimiyle 110 mg/L'ye düşürülebildiği tespit edilmiştir.

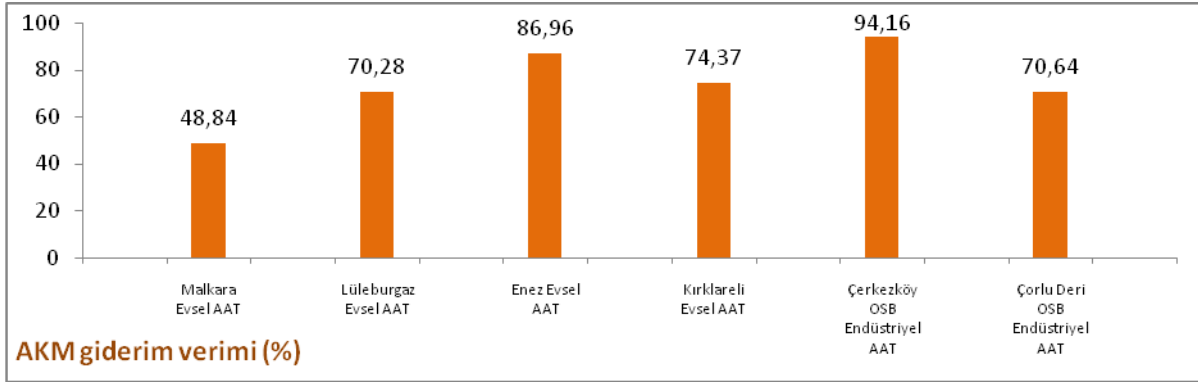


Grafik 5.3.11. İncelenen evsel ve endüstriyel atıksu numunleri Kasım ayı AKM değerleri

Grafik 5.3.11'de görüldüğü gibi, Enez Eysel AAT'de Haziran ayına göre yaklaşık iki kat olan 736 mg/L'lik AKM değerinin, biyolojik arıtma sonrasında %87'lik giderim verimiyle 96 mg/L'ye düşürülebildiği ölçümlerle ortaya konulmuştur. Kasım ayında, Kırklareli Eysel AAT ham giriş atıksuyu AKM parametresinin, Haziran ayına göre yaklaşık %50 daha azaldığı ancak giderim veriminin Haziran ayı AKM giderim verimiyle hemen hemen aynı oranda kaldığı görülmüştür (%75). Haziran ayından 7010 mg/L ölçülen ham giriş atıksuyu AKM değeri, Kasım ayında 1992 mg/L (yaklaşık 3,5 katı daha düşük) olarak ölçülmüştür. Bu AKM değerinin biyolojik arıtma prosesi sayesinde %70 verimle 592 mg/L'ye düşürüldüğü tespit edilmiştir. Kasım ayında Çerkezköy OSB Endüstriyel ATT'nde ise, ham giriş atıksuyu AKM parametresinin, Haziran ayındakinin yaklaşık 6 katı (3854 mg/L) olduğu ve biyolojik arıtma prosesi sonrasında %94 giderim verimiyle 225 mg/L'ye düşürülebildiği belirlenmiştir.

Endüstriyel atıksu numuneleri AKM değerlerinin kendi aralarında karşılaştırılması halinde, Çerkezköy OSB Endüstriyel AAT'nin ham giriş atıksuyu AKM değeri Çorlu Karma Deri OSB Endüstriyel AAT'nin yaklaşık yarısı olduğu ölçümlerde görülmüştür.

Kasım ayında incelenen evsel ve endüstriyel atıksu arıtma tesislerindeki AKM % giderim verimlerinin verildiği Grafik 5.3.12'de görüldüğü gibi, Kasım ayında, Çorlu Karma Deri OSB Endüstriyel AAT'nin ham giriş atıksuyunda Haziran ayına oranla yaklaşık 5 katı daha fazla AKM değeri ölçülmüştür.



Grafik 5.3.12. Kasım ayında incelenen evsel ve endüstriyel atıksu arıtma tesislerindeki AKM % giderim verimleri

7220 mg/L olan Kasım ayı ham giriş atıksuyu AKM değerinin, Çorlu Deri OSB AAT'nde uygulanan biyolojik arıtma prosesi ile %71 verimle 2120 mg/L ye düşürülebildiği tespit edilmiştir. Kasım ayında endüstriyel atıksu arıtma tesislerinde ölçülen yüksek AKM ve KOİ değerlerinin nedeni olarak endüstriyel atıksu arıtma tesislerine atıksu kaynağı oluşturan endüstri tesislerinin üretim çeşitliliği ve kapasitesinin artması olarak düşünülebilir.

Bahar ayındaki atıksu karakterizasyonunu belirlemek için Mart ayının sonunda da söz konusu atıksu arıtma tesislerinden biyolojik arıtma öncesi ham giriş ve sonrası çıkış noktalarından atıksu numuneleri alınmıştır.

Mart ayı ve öncesinde Enez Evsel AAT'nde atıksu arıtımının gerçekleştirilmediği tesis tarafından beyan edilmesi üzerine, yine Edirne ilini temsilen aynı bölgeden Karpuzlu Evsel AAT ham giriş atıksuyu ve biyolojik arıtım sonrası çıkış sularından atıksu numuneleri

alınarak karakterizasyon çalışmasına devam edilmiştir. Sonuçlar toplu olarak Tablo 5.3.3 de detaylı olarak verilmiştir.

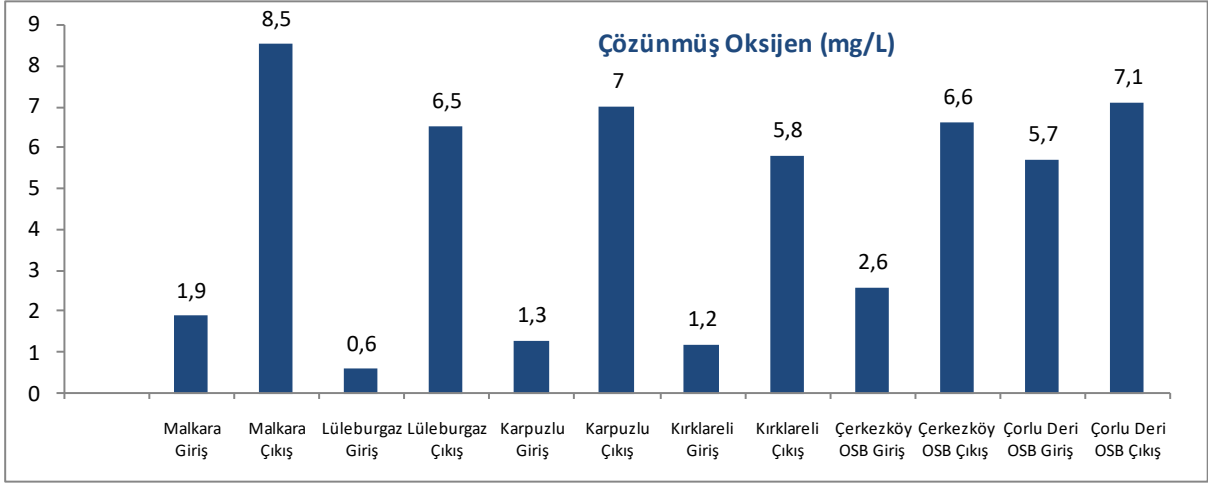
Tablo 5.3.3. Mart ayı atıksu numuneleri karakterizasyonu

Numune	Malkara Giriş	Malkara Çıkış	Lüleburgaz Giriş	Lüleburgaz Çıkış	Karpuzlu Giriş	Karpuzlu Çıkış	Kırklareli Giriş	Kırklareli Çıkış	Çerkezköy OSB Giriş	Çerkezköy OSB Çıkış	Çorlu Deri Giriş	Çorlu Deri Çıkış
pH	7,7	8	8	7,8	8,4	8,3	7,4	7	9,6	8,7	6,4	7,9
Sıcaklık	11	11	14	15	12	11	13,5	11	20	20	20	15
ÇO (mg/L)	1,9	8,5	0,6	6,5	1,3	7	1,2	5,8	2,6	6,6	5,7	7,1
İletkenlik (mS/cm)	0,6	0,5	0,5	0,4	0,9	0,9	0,5	0,4	4	2,7	0,7	7,2
KOİ (mg/L)	441	94	588	67	921	160	549	70	904	229	1881	121
AKM (mg/L)	322	50	265	26	424	50	384	72	2257	188	6690	665

Mart ayında Malkara, Lüleburgaz, Kırklareli ve Karpuzlu Evsel Atıksu AAT'nden ve Çerkezköy OSB, Çorlu Karma Deri OSB Endüstriyel AAT'nden atıksu numunelerinin alınmasıyla eş zamanlı olarak yapılan ölçümlerde pH değerlerinde önemli bir değişiklik olmadığı ve 6,4 ile 9,6 değerleri arasında değiştiği, atıksu numune sıcaklıklarının ise, 11 ile 20 °C arasında değiştiği tespit edilmiştir.

Çözünmüş Oksijen parametresi açısından değerlendirildiğinde; Mart ayında evsel atıksu arıtma tesisleri ham giriş atıksuyu numunelerinin çözünmüş oksijen değerlerinin 0,6 ile 1,9 mg/L arasında değiştiği, Çerkezköy OSB Endüstriyel AAT'nin 2,6 mg/L, Çorlu Karma Deri OSB Endüstriyel AAT'nin ise 3,7 mg/l olduğu yapılan ölçümlerle belirlenmiştir. Ölçüm sonuçları toplu olarak Grafik 5.3.13'de verilmiştir.

Haziran ve özellikle Kasım ayları ile karşılaştırıldığında Mart ayında, genel olarak tüm evsel ve endüstriyel atıksu arıtma tesislerinin biyolojik arıtma sonrası çıkış sularındaki çözünmüş oksijen parametrelerinde, ham giriş atıksularına göre düşük oranda bir artış olduğu görülmüştür.



Grafik 5.3 13. İncelenen evsel ve endüstriyel atıksu numunleri Mart ayı Çözünmüş Oksijen değerleri

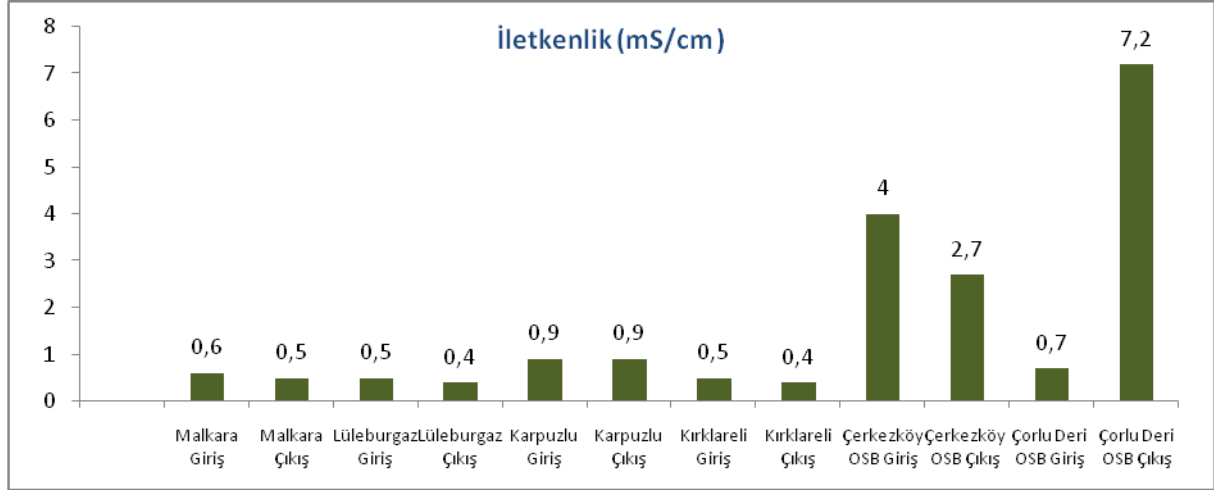
Haziran ayında Malkara Evsel AAT ham giriş atıksuyunun çözünmüş oksijen değerinin çıkış suyuna oranla 14 kat arttığı, Kasım ayında 24 kat arttığı, ancak Mart ayında sadece yaklaşık 5 kat arttığı görülmüştür. Bu durum, diğer evsel atıksu arıtma tesislerinde de gözlemlenirken, Çerkezköy OSB Endüstriyel AAT'nde ham giriş atıksuyu çözünmüş oksijen değerinin biyolojik arıtma sonrasında Haziran ayında 32 kat, Kasım ayında 7 kat, Mart ayında sadece yaklaşık 2,5 kat artabildiği ölçümlerle tespit edilmiştir. Çorlu Karma Deri OSB Endüstriyel AAT'nde de benzer sonuç gözlemlenmiştir.

Enez yerine numune alımı yapılan Karpuzlu Evsel AAT'nin biyolojik arıtma sonrası çıkış sularındaki çözünmüş oksijen değerinin giriş suyuna oranla yaklaşık 5 kat daha fazla olması, Karpuzlu Evsel AAT'nin biyolojik arıtma sisteminin Enez Evsel AAT'nden daha iyi çalıştığını göstermektedir.

İletkenlik parametresi açısından değerlendirildiğinde; iletkenlik değerleri ölçüm sonuçları Grafik 5.3.14'de detaylı olarak verilmiştir. Mart ayında evsel atıksu arıtma tesisleri ham giriş atıksuyunun iletkenlik değerlerinin 0,5 mS/cm ile 0,9 mS/cm olduğu ölçümlerle belirlenmiştir. Karpuzlu Evsel AAT iletkenlik değerinin diğer evsel atıksu arıtma tesislerine göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir (0,9 mS/cm).

Mart ayında tüm evsel atıksu arıtma tesisleri ham giriş atıksuyu iletkenlik değerlerinin Kasım ayı değerlerine oldukça yakın olduğu, Haziran ayına göre ise yarısına yakın oranda

daha düşük olduğu ölçümler sonucunda ortaya konulmuştur. Haziran ayında ileri biyolojik arıtma prosesi ile Malkara Evsel AAT'nde %15 iletkenlik giderimi sağlanırken, Kasım ayında giderimin sağlanamadığı, tam tersine çıkış suyu iletkenlik değerinin daha yüksek olduğu, Mart ayında ise yaklaşık %17 oranında iletkenlik giderimi sağlanabildiği tespit edilmiştir.



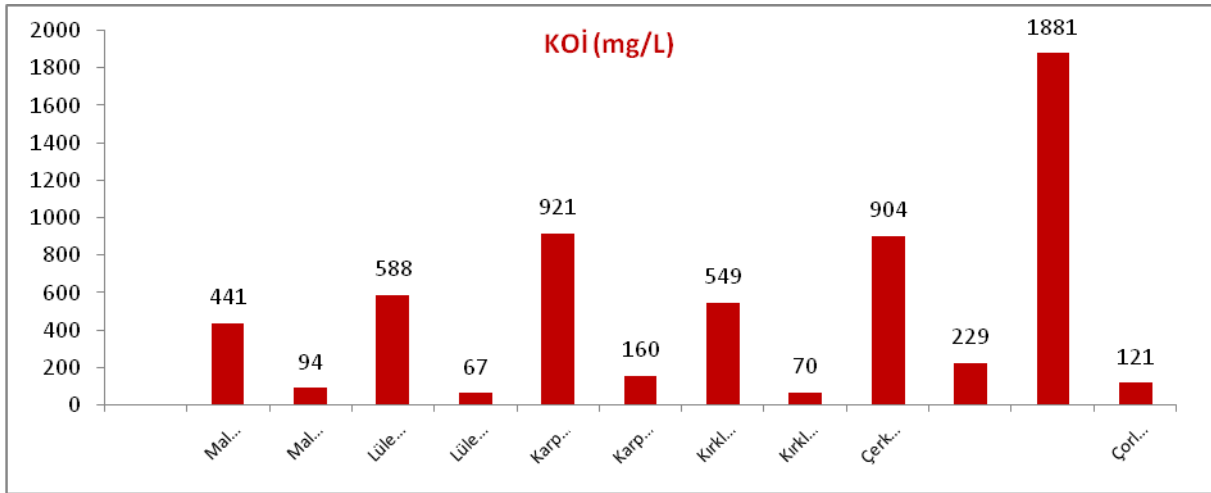
Grafik 5.3.14. İncelenen evsel ve endüstriyel atıksu numunleri Mart ayı İletkenlik değerleri

Lüleburgaz Evsel AAT'nde ise, Haziran, Kasım ve Mart aylarında biyolojik arıtma prosesi sonrasında iletkenlik parametrelerinde sırasıyla %25, %33 ve %20 oranlarında giderim sağlandığı görülmüştür. Mart ayında Karpuzlu Evsel AAT'nde Haziran ayına göre %50 daha düşük olan ham giriş atıksuyu iletkenlik değerinin biyolojik arıtma sonrası değişmediği, Enez Evsel AAT'nde olduğu gibi iletkenlik gideriminin sağlanamadığı tespit edilmiştir. Mart ayında Kırklareli Evsel AAT'nde Kasım ayı ile aynı değerde, Haziran ayına göre ise 1/3 oranında daha az olan ham giriş atıksuyu iletkenlik değerinin, biyolojik arıtma prosesi sonrasında Kasım ve Haziran aylarında olduğu gibi yine %20 oranında giderilebildiği belirlenmiştir. Çerkezköy Endüstriyel AAT'nde Haziran ayında iletkenliğin düşürülemediği, tam tersine 2,8 mS/cm olan ham giriş atıksuyu iletkenlik değerinin çıkış suyunda 3,1'e yükseldiği gözlenmiştir. Haziran ayına göre %50 daha az ölçülen ham giriş atıksuyu iletkenlik değerinin Mart ayında yaklaşık %33 oranında düşürüldüğü, Haziran ayı giderim veriminin ise %11 civarında olduğu görülmüştür. Çorlu Karma Deri OSB Endüstriyel AAT'nde ise Mart, Haziran ve Kasım aylarında birbirine yakın değerde ölçülen ham giriş atık suyu iletkenlik değerinin Haziran ayında biyolojik proses ile düşürülemediği, hatta iki katına yükseldiği,

Kasım ayında ise, %22 oranında iletkenlik giderimi sağlandığı belirlenmiştir. Mart ayında iletkenlik gideriminin %1,25'te kaldığı tespit edilmiştir.

KOİ parametresi açısından değerlendirildiğinde; Mart ayında evsel atıksu arıtma tesisleri ham giriş atıksuyu KOİ değerlerinin 441 mg/L ile 921 mg/L arasında olduğu ölçümlerle ortaya konulmuştur. En düşük ham giriş atıksuyu KOİ değerine sahip tesis Malkara, en yüksek olanı da Karpuzlu Evsel AAT olarak tespit edilmiştir. Çerzekköy OSB Endüstriyel AAT ham giriş atıksuyu KOİ değerinin, Çorlu Karma Deri OSB Endüstriyel AAT'nin yaklaşık yarısı olduğu ölçümlerle belirlenmiştir (Grafik 5.3.15).

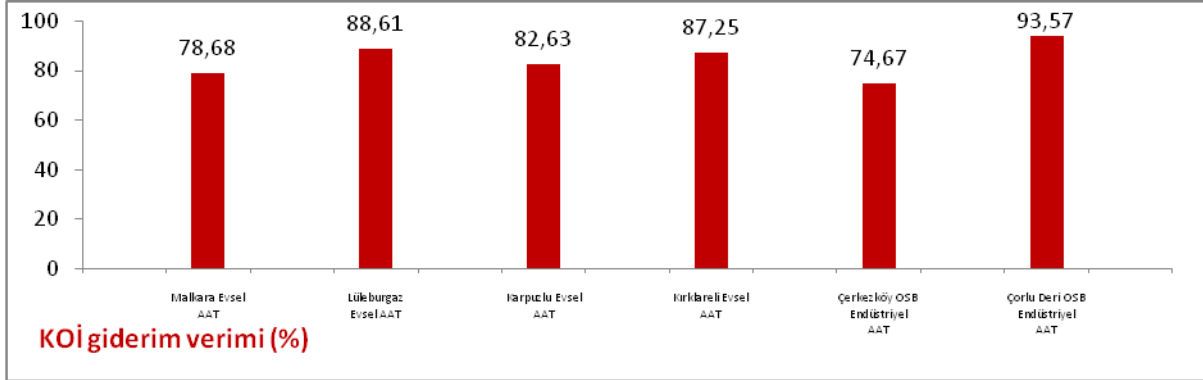
Mart ayında, Malkara, Lüleburgaz ve Kırklareli Evsel AAT'lerinde KOİ değeri Kasım ayına yakın değerlerde, Haziran ayının ise yaklaşık iki katı olarak ölçülmüş olup, giderim veriminin diğer aylarda olduğu gibi %80 'in üstünde gerçekleştirildiği tespit edilmiştir (Grafik 5.3.16).



Grafik 5.3.15. İncelenen evsel ve endüstriyel atıksu numunleri Mart ayı KOİ değerleri

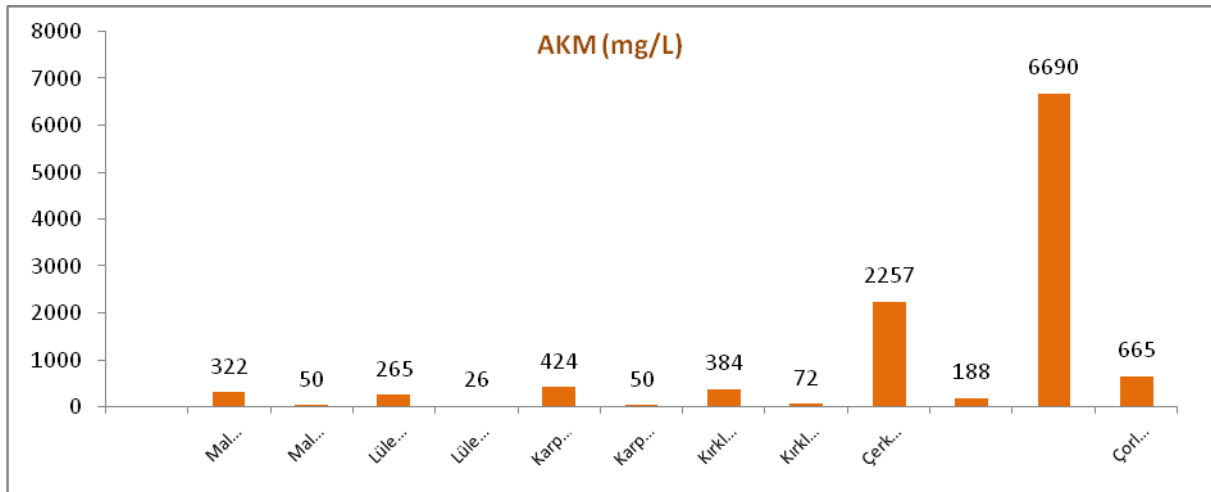
Grafik 5.3.16'deki incelenen evsel ve endüstriyel atıksu arıtma tesislerindeki KOİ % giderim verimlerinde görüldüğü gibi, Çerzekköy Endüstriyel AAT ham giriş atıksuyu numunelerindeki Kasım ayına yakın değerde, Haziran ayının ise yarısı kadar ölçülen KOİ parametresinin, biyolojik arıtma sonrasında yaklaşık % 75 oranında düşürülebildiği görülmüştür.

Mart ayında, Haziran ayında ölçülen değere oldukça yakın, Kasım ayının ise %50 daha fazla olan Çorlu Karma Deri OSB Endüstriyel AAT ham giriş suyunun KOİ değerinin, biyolojik arıtma prosesi ile %94 oranında arıtılabildiği ölçümlerle ortaya konulmuştur .



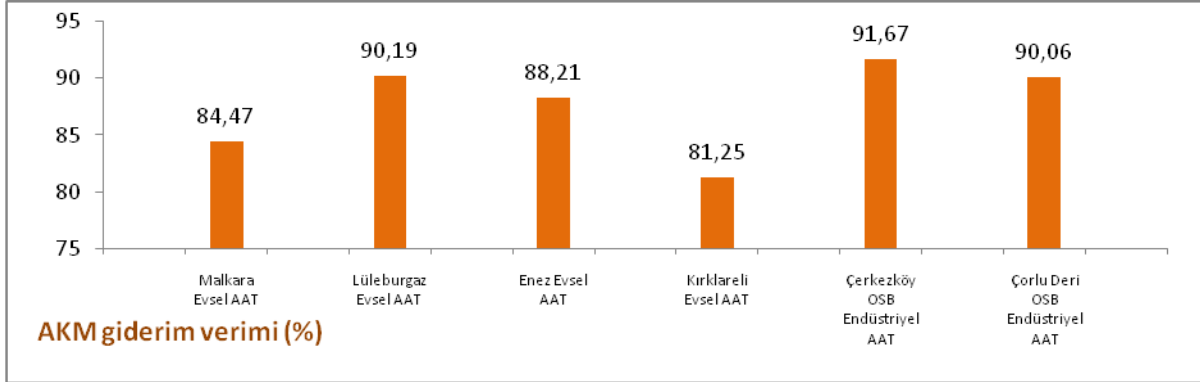
Grafik 5.3.16. Mart ayında incelenen evsel ve endüstriyel atıksu arıtma tesislerindeki KOİ % giderim verimleri

Mart ayı AKM parametresinin ölçüm sonuçları Grafik 5.3.17’de, AKM giderim verimleri ise Grafik 5.3.18’de toplu olarak verilmiştir. Mart ayında, evsel atıksu arıtma tesisleri ham giriş atıksuyu AKM değerleri 265 mg/L ile 424 mg/L arasında ölçülmüş olup, en yüksek AKM ham giriş atıksuyu değerine sahip tesis Karpuzlu Eysel ATT, en düşük olanı da Lüleburgaz Eysel AAT olarak belirlenmiştir.



Grafik 5.3.17. İncelenen evsel ve endüstriyel atıksu numunleri Mart ayı AKM değerleri

Çerkezköy OSB Endüstriyel AAT ham giriş atıksuyu AKM değeri, Çorlu Karma Deri OSB ATT'ne göre yaklaşık 3 kat daha düşük olarak ölçülmüş olup biyolojik arıtma prosesi sonrasında %92 AKM giderimi sağlandığı tespit edilmiştir. Mart ayında biyolojik arıtma prosesi ile tüm evsel atıksu arıtma tesislerinde %81 ile %90 arasında AKM giderimi sağlanırken, Çorlu Karma Deri OSB Endüstriyel ATT'ndeki AKM giderim veriminin %90 olduğu belirlenmiştir.



Grafik 5.3.18. Mart ayında incelenen evsel ve endüstriyel atıksu arıtma tesislerindeki AKM % giderim verimleri

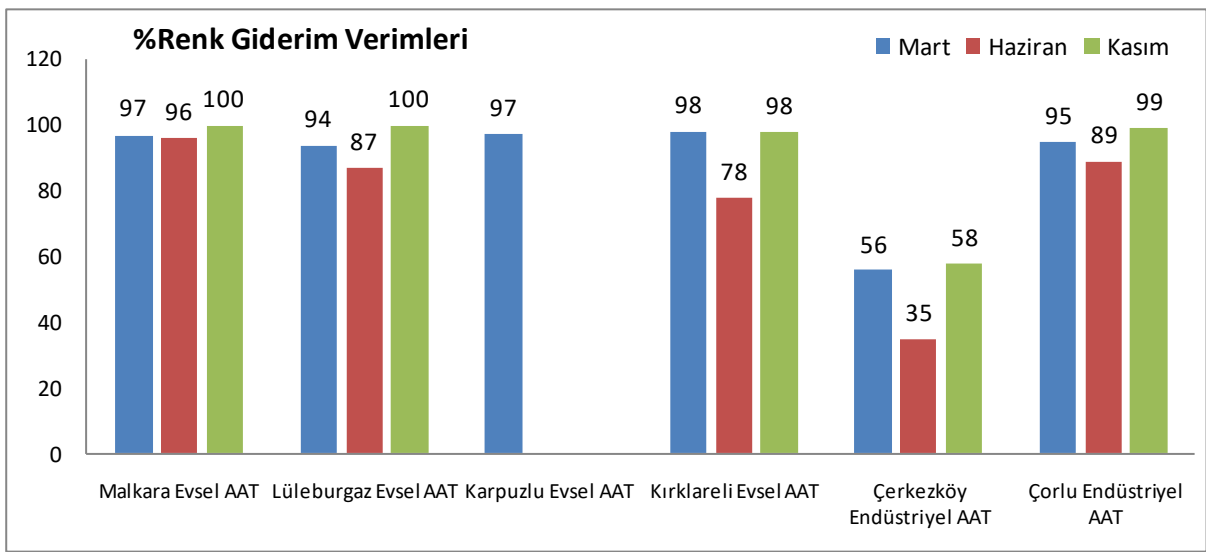
3 ayın AKM değerleri karşılaştırıldığında; Malkara Evsel AAT'nin ham giriş atıksuyu AKM parametresinin biyolojik proses sonrasında Haziran ve Mart aylarında sırasıyla %83 ve %84 oranında giderildiği, Kasım ayında ise AKM giderim veriminin %49 da kaldığı tespit edilmiştir. Haziran ayında oldukça yüksek olan (7010 mg/L) Lüleburgaz Evsel ATT ham giriş atıksuyu AKM değerinin, Kasım ayında 1992 mg/L'ye, Mart ayında ise 265 mg/L'ye düştüğü ve biyolojik arıtma prosesi sonrasında Haziran, Kasım ve Mart aylarında AKM giderim verimlerinin sırasıyla % 99, 70 ve 90 olduğu yapılan analizlerle belirlenmiştir.

Renk parametresi açısından değerlendirildiğinde; alınan evsel ve endüstriyel atıksu numunelerinin renk parametreleri de ayrı ayrı ölçülmüştür. Tablo 5.3.4 ve Tablo 5.3.5'de tüm atıksu numunelerinin ölçülen renk değerleri absorbans ve RES değerleri bazında toplu olarak verilmiştir.

Beklendiği gibi Çorlu Karma Deri OSB ve Çerkezköy OSB atıksularının endüstriyel atıksu olmasından dolayı oldukça yüksek KOİ, AKM değerlerinin yanısıra yüksek renk değerlerine sahip olduğu ölçümlerle belirlenmiştir. Evsel ve endüstriyel atıksu arıtma

tesislerinin ham giriş atıksuyu ile biyolojik arıtma prosesi sonrasında renk giderim verimleri Grafik 5.3.19’da verilmiştir. Grafik 5.3.19’da görüldüğü gibi evsel atıksu arıtma tesislerinde biyolojik arıtma prosesi ile oldukça yüksek oranda renk giderimi sağlandığı tespit edilmiştir.

2017 yılının Mart ayının sonunda Malkara, Lüleburgaz, Karpuzlu ve Kırklareli evsel AAT’nden alınan ham giriş atıksularının biyolojik arıtma ile %78 ile %100 arasında, Çerkezköy OSB ve Çorlu Karma Deri OSB Endüstriyel AAT’nde sırasıyla %56 ve %95 oranlarında renk giderim verimi sağlandığı, Kasım ayında ise bu verimin sırasıyla %58 ve %99 olduğu, Haziran ayında sırasıyla %35 ve %89 olduğu tespit edilmiştir.



Grafik 5.3.19. İncelenen atıksu arıtma tesislerinin % renk giderim verimleri

Renk parametresi açısından genel bir değerlendirilme yapıldığında; evsel atıksu arıtma tesisleri ham giriş atıksuları içerisindeki renk kirliliği biyolojik arıtma prosesi ile oldukça yüksek bir performansla giderebilmektedir. Sonuçlar, “Orman ve Su İşleri Bakanlığı”nın 10 Ağustos 2016 Çarşamba Tarih ve 29327 sayılı Resmi Gazete de yayımladığı “Yerüstü Su Kalitesi Yönetmeliğinde Değişiklik Yapılmasına Dair Yönetmelik” in EK 5 inde sunulan “Tablo 2. Kıtaçi Yerüstü Su Kaynaklarının Kalite Kriterleri “nde (O.S.İ.B, 2016), verilen parametreleri ölçü kabul edilerek yorumlandığında IV. sınıf su kalitesinde olan evsel atıksu arıtma tesisleri ham giriş atıksuları biyolojik arıtma prosesi ile II. yada I. sınıf su kalitesine yükseltilebilmiştir (Tablo 5.3.4).

Tablo 5.3.4. İncelenen evsel atıksu numunelerinin renk parametreleri açısından genel karakterizasyonu

		Malkara Evsel AAT Giriş			Malkara Evsel AAT Çıkış			Lüleburgaz Evsel AAT Giriş			Lüleburgaz Evsel AAT Çıkış			Karpuzlu Evsel AAT Giriş			Karpuzlu Evsel AAT Çıkış			Kırklareli Evsel AAT Giriş			Kırklareli Evsel AAT Çıkış					
Haziran	Dalga Boyu, nm	436	525	620	436	525	620	436	525	620	436	525	620	436	525	620	436	525	620	436	525	620	436	525	620			
	Absorbans	0,548	0,417	0,334	0,028	0,015	0,007	0,384	0,279	0,21	0,054	0,036	0,023	-	-	-	-	-	-	0,364	0,274	0,214	0,09	0,06	0,043			
	RES	RES 436	RES 525	RES 620	RES 436	RES 525	RES 620	RES 436	RES 525	RES 620	RES 436	RES 525	RES 620	RES 436	RES 525	RES 620	RES 436	RES 525	RES 620	RES 436	RES 525	RES 620	RES 436	RES 525	RES 620			
	m ⁻¹	54,8	41,7	33,4	2,8	1,5	0,7	38,4	27,9	2,1	5,4	3,6	2,3	-	-	-	-	-	-	36,4	27,4	21,4	0,9	0,6	4,3			
Kasım	Dalga Boyu, nm	436	525	620	436	525	620	436	525	620	436	525	620	436	525	620	436	525	620	436	525	620	436	525	620	436	525	620
	Absorbans	0,181	0,139	0,318	0	0	0	0,465	0,353	0,28	0	0	0	-	-	-	-	-	-	0,64	0,516	0,432	0,008	0,01	0,008			
	RES	RES 436	RES 525	RES 620	RES 436	RES 525	RES 620	RES 436	RES 525	RES 620	RES 436	RES 525	RES 620	RES 436	RES 525	RES 620	RES 436	RES 525	RES 620	RES 436	RES 525	RES 620	RES 436	RES 525	RES 620			
	m ⁻¹	18,1	13,9	31,9	0	0	0	46,5	35,3	2,8	0	0	0	-	-	-	-	-	-	6,4	51,6	43,2	0,8	0,1	0,8			
Mart	Dalga Boyu, nm	436	525	620	436	525	620	436	525	620	436	525	620	436	525	620	436	525	620	436	525	620	436	525	620	436	525	620
	Absorbans	0,429	0,341	0,295	0,018	0,008	0,006	0,189	0,138	0,109	0,018	0,009	0,002	0,722	0,59	0,502	0,03	0,015	0,008	0,448	0,357	0,295	0,014	0,004	0,004			
	RES	RES 436	RES 525	RES 620	RES 436	RES 525	RES 620	RES 436	RES 525	RES 620	RES 436	RES 525	RES 620	RES 436	RES 525	RES 620	RES 436	RES 525	RES 620	RES 436	RES 525	RES 620	RES 436	RES 525	RES 620			
	m ⁻¹	42,9	34,1	29,5	1,8	0,8	0,6	18,9	13,8	10,9	1,8	0,9	0,2	72,2	59	50,2	3	1,5	0,8	44,8	35,7	29,5	1,4	0,4	0,4			
YILLIK RES ORTALAMA		38,6	29,9	31,57	1,53	0,77	0,43	34,60	25,67	19,97	2,40	1,50	0,83	72,2	59	50,2	3	1,5	0,8	48,4	38,23	31,37	3,73	2,47	1,83			
Yıl ortalamasına göre su kalite sınıfları *		IV.	IV.	IV	II.	I.	I.	IV.	IV.	IV.	II.	I.	I.	IV.	IV.	IV.	II.	II.	I.	IV.	IV.	IV.	I.	I.	I.			

* Yerüstü Su Kalitesi Yönetmeliğinde Değişiklik Yapılmasına Dair Yönetmelik, 2016

Tablo 5.3.5. İncelenen endüstriyel atıksuların renk parametreleri açısından genel karakterizasyonu

		Çerkezköy OSB Giriş			Çerkezköy OSB Çıkış			Çorlu Deri OSB Giriş			Çorlu Deri OSB Çıkış		
Haziran	Dalga Boyu, nm	436	525	620	436	525	620	436	525	620	436	525	620
	Absorbans	0,634	0,49	0,401	0,417	0,328	0,245	2,546	2,185	1,901	0,117	0,57	0,031
	RES	RES 436	RES 525	RES 620	RES 436	RES 525	RES 620	RES 436	RES 525	RES 620	RES 436	RES 525	RES 620
	m ⁻¹	63,4	4,9	40,1	41,7	32,8	24,5	254,6	218,5	190,1	11,7	5,7	3,1
Kasım	Dalga Boyu, nm	436	525	620	436	525	620	436	525	620	436	525	620
	Absorbans	0,953	0,932	0,786	0,428	0,361	0,324	1,925	1,607	1,414	0,031	0,013	0,003
	RES	RES 436	RES 525	RES 620	RES 436	RES 525	RES 620	RES 436	RES 525	RES 620	RES 436	RES 525	RES 620
	m ⁻¹	95,3	93,2	78,6	42,8	36,1	32,4	192,5	160,7	141,4	3,1	1,3	0,3
Mart	Dalga Boyu, nm	436	525	620	436	525	620	436	525	620	436	525	620
	Absorbans	0,658	0,455	0,399	0,276	0,216	0,171	2,279	2,087	1,934	0,139	0,09	0,055
	RES	RES 436	RES 525	RES 620	RES 436	RES 525	RES 620	RES 436	RES 525	RES 620	RES 436	RES 525	RES 620
	m ⁻¹	65,8	45,5	39,9	27,6	21,6	17,1	227,9	208,7	193,4	13,9	9	5,5
YILLIK RES ORTALAMA		74,83	62,57	52,87	37,37	30,17	24,67	225,00	195,97	174,97	9,57	22,43	2,97
Yıl ortalamasına göre su kalite sınıfları *		IV.	IV.	IV.	IV.	IV.	IV.	IV.	IV.	IV.	IV.	IV.	IV.

* Yerüstü Su Kalitesi Yönetmeliğinde Değişiklik Yapılmasına Dair Yönetmelik, 2016

Tablo 5.3.5’de endüstriyel atıksu arıtma tesisleri ham giriş atıksuları ile biyolojik arıtma prosesi sonrası arıtılmış çıkış sularının renk parametresi açısından karakterizasyon sonuçları verilmiştir. Tablo 5.3.5’de görüldüğü gibi, IV.sınıf su kalitesinde olan endüstriyel atıksu arıtma tesisi ham giriş atıksuyu içindeki renk kirliliği, biyolojik arıtma prosesi ile giderilememiş ve IV. sınıf su kalitesinde kalmıştır.

Tablo 5.3.6’da evsel atıksu numunelerinin, Tablo 5.3.7’de ise endüstriyel atıksu numunelerinin renk dışındaki diğer kovansiyonel kirletici parametreler açısından yapılan karakterizasyon çalışmalarının sonuçları toplu olarak sunulmuştur.

Tablo 5.3.6. İncelenen evsel atıksuların diğer kovansiyonel kirletici parametreler açısından karakterizasyonu

	Malkara Evsel AAT						Kırklareli Evsel AAT						Lüleburgaz Evsel AAT						Enez Evsel AAT				Karpuzlu Evsel AAT	
	Haziran		Kasım		Mart		Haziran		Kasım		Mart		Haziran		Kasım		Mart		Haziran		Kasım		Mart	
	Giriş	Çıkış	Giriş	Çıkış	Giriş	Çıkış	Giriş	Çıkış	Giriş	Çıkış	Giriş	Çıkış	Giriş	Çıkış	Giriş	Çıkış	Giriş	Çıkış	Giriş	Çıkış	Giriş	Çıkış	Giriş	Çıkış
pH	7,2	7,5	7	7,4	7,7	8	7,6	7,5	7,3	7,3	7,4	7	7,2	7,5	7,5	8	8	7,8	8	8	7,5	7,6	8,4	8,3
Sıcaklık (°C)	22	20	13	13	11	11	22	21	11	11	13,5	11	22	20	12	12	14	15	23	22	12	12	12	11
ÇO mg/L	0,5	7	0,4	9,7	1,9	8,5	0,4	2,5	0,4	7,7	1,2	5,8	0,5	7	0,6	9	0,6	6,5	5,4	6	7	8,5	1,3	7
İletkenlik (mS/cm)	1,3	1,1	0,6	0,8	0,6	0,5	1,5	1,2	0,5	0,4	0,5	0,4	1,3	1,1	0,6	0,4	0,5	0,4	1,8	1,8	0,7	0,7	0,9	0,9
AKM (mg/L)	223**	38	215**	110	322***	50	480***	93	277***	71	384***	72	7010***	97	1992***	592***	265***	26	383***	47	736***	96	424***	50
KOİ (mg/L)	241*	51	554**	111	441**	94	271*	56	550**	67	549**	70	322*	60	548**	60	588**	67	107*	70	310**	57	921***	160
TOK					389	83					408***	52*					421***	48*					345***	60*

* Az kirli , ** Orta kirli, *** Çok Kirli (Yerüstü Su Kalitesi Yönetmeliğinde Değişiklik Yapılmasına Dair Yönetmelik, 2016)

Tablo 5.3.7. İncelenen endüstriyel atıksuların diğer kovansiyonel kirletici parametreler açısından karakterizasyonu

	Çorlu Endüstriyel AAT						Cerzezköy Endüstriyel AAT					
	Haziran		Kasım		Mart		Haziran		Kasım		Mart	
	Giriş	Çıkış	Giriş	Çıkış	Giriş	Çıkış	Giriş	Çıkış	Giriş	Çıkış	Giriş	Çıkış
pH	7,5	8	7,5	8,2	6,4	7,9	7,6	8	9,5	8	9,6	8,7
Sıcaklık (°C)	21	21	11	11	20	15	22	22	12	12	20	20
ÇO mg/L	0,3	5,3	1,7	9,4	5,7	7,1	0,2	6,4	1,2	8,5	2,6	6,6
İletkenlik (mS/cm)	8,5	15,2	7,9	6,2	0,7	7,2	8,3	7,4	2,8	3,1	4	2,7
AKM (mg/L)	1433***	110	7220***	2120***	6690***	665***	644***	70	3854***	225**	2257***	188**
KOİ (mg/L)	2128***	805***	3092***	198	1881***	221	2151***	307	1158***	281	904***	229
TOK					826	97					821	208

* Az kirli , ** Orta kirli, *** Çok Kirli (Yerüstü Su Kalitesi Yönetmeliğinde Değişiklik Yapılmasına Dair Yönetmelik, 2016)

Bu sonuçlar değerlendirildiğinde; Tablo 5.3.6'da görüldüğü gibi, Haziran ve Kasım ayında alınan Malkara Eysel AAT ham giriş atıksuyu, AKM parametresi açısından orta kirlilikte, KOİ parametresi açısından Haziran ayında az kirli, Kasım ayında ise orta kirli karakter sergilemiştir. Mart ayında alınan Malkara Eysel AAT ham giriş atıksuyu ise, AKM açısından çok kirli, KOİ açısından ise, orta kirli karakter göstermiştir.

Haziran ve Kasım aylarında Kırklareli Eysel AAT ham giriş atıksuyunun AKM açısından orta kirli, KOİ açısından Haziran ayında az kirli, Kasım ayında ise orta kirli karakterde olduğu; Mart ayında AKM açısından çok kirli, KOİ açısından orta kirli, TOK parametresi açısından ise çok kirli karakterde olduğu tespit edilmiştir.

Lüleburgaz Eysel AAT ham giriş atıksuyunun, Haziran, Kasım ve Mart aylarında AKM açısından çok kirli, KOİ açısından Haziran ayında az kirli, Kasım ve Mart aylarında ise orta kirli, TOK açısından Mart ayında çok kirli karakterde olduğu belirlenmiştir. Kasım ayında tesiste uygulanan biyolojik arıtma sonrası çıkış suyunun, AKM parametresi açısından çok kirli karakter sergilediği yapılan ölçümlerde ortaya konulmuştur.

Edirne ilini temsil eden Enez Eysel AAT ham giriş atıksuyunun, AKM parametresi açısından, Haziran ve Kasım ayında çok kirli, KOİ parametresi açısından ise Haziran ayında az kirli Kasım ayında çok kirli karakterde olduğu görülmüştür. Yine aynı bölgeyi temsilen numune alımı yapılan Karpuzlu Eysel AAT ham giriş atıksuyunun, KOİ, AKM ve TOK parametreleri açısından Mart ayında çok kirli karakterde olduğu; Çorlu Karma Deri OSB ve Çerkezköy OSB Endüstriyel AAT ham giriş atıksularının ve biyolojik arıtılmış çıkış sularının hem AKM hem de KOİ değerleri açısından çok kirli karakterde olduğu tespit edilmiştir (Tablo 5.3.7).

Genel olarak değerlendirildiğinde; biyolojik arıtma proseslerinin performansı Haziran ayına kıyasla, Kasım ve Mart aylarına doğru gittikçe düşüş göstermiştir. Bu durum, evsel atıksulardaki kirlilik içerik ve konsantrasyonlarının mevsimlere ve nüfus yoğunluğuna göre değişkenlik gösterdiği ve evsel atıksu arıtma tesislerinin biyolojik arıtma verimlerinin de bu değişkenlikten etkilenerek azaldığı şeklinde yorumlanabilir.

Endüstriyel atıksu arıtma tesislerinde ise, sezonlara göre değişen endüstriyel faaliyetlerden ortaya çıkan üretim çeşitliliğine bağlı olarak biyolojik arıtma verimleri de değişiklik gösterebilmektedir.

Alınan evsel ve endüstriyel atıksu ham giriş atıksuyu ve biyolojik arıtılmış çıkış suyu numuneleri Toplam Organik Karbon içeriği (TOK parametresi) açısından da karakterize edilmiştir. TOK parametresi açısından evsel ve endüstriyel atıksuların genel bir değerlendirilmesi yapıldığında; Tablo 5.3.8’de görüldüğü gibi ham giriş atıksuyu TOK içeriğinin en yüksek olduğu evsel atıksu arıtma tesisi Kırklareli, en düşük olduğu tesis ise, Karpuzlu Evsel AAT olarak tespit edilmiştir. Biyolojik arıtma sonrasındaki çıkış suları içerdikleri TOK açısından değerlendirildiğinde ise, Malkara Evsel AAT çıkış suyu en yüksek, Lüleburgaz Evsel AAT çıkış suyu ise en düşük olarak belirlenmiştir.

Çerkezköy OSB ile Çorlu Karma Deri OSB Endüstriyel AAT’nin ham giriş atıksu numuneleri TOK parametrelerinin birbirine yakın değerlerde olduğu (sırasıyla 821 mg/L, 826 mg/L), bu TOK değerlerinin biyolojik arıtma prosesi ile Çerkezköy OSB Endüstriyel AAT’nde 97 mg/L’ye, Çorlu Karma Deri OSB Endüstriyel AAT’nde ise 208 mg/L’ye düşürülebildiği yapılan ölçümlerde görülmüştür.

Tablo 5.3.8. TOK açısından karakterizasyon sonuçları

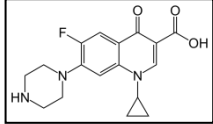
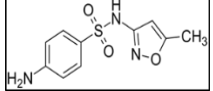
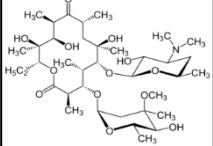
	Malkara Giriş	Malkara Çıkış	Lüleburgaz Giriş	Lüleburgaz Çıkış	Karpuzlu Giriş	Karpuzlu Çıkış	Kırklareli Giriş	Kırklareli Çıkış	Çorlu Giriş	Çorlu Çıkış	Cerkezköy Giriş	Cerkezköy Çıkış
TOK mg/L	389	83	421	48	345	60	408	52	826	97	821	208

5.4. Atıksu numunelerinin antibiyotik içeriği açısından karakterizasyonu

Mart ayında Malkara, Kırklareli, Lüleburgaz, Karpuzlu Evsel AAT ile Çerkezköy OSB ve Çorlu Karma Deri OSB Endüstriyel AAT’nin ham giriş atıksuları ve çıkış noktalarından alınmış olan atıksu numunelerinin antibiyotik içerikleri açısından da karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Evsel ve endüstriyel atıksu numunelerinde HPLC-MS/MS ölçümleri ile yapılan antibiyotik karakterizasyonunda, en yüksek miktarda tespit edilen antibiyotikler kinolonlar grubundan Siprofloksasin (CIP), Makrolidler grubundan Eritromisin (ERY) ve Sulfonamid grubundan Sulfametoksazol (SMX) olarak belirlenmiştir.

Çalışmak üzere seçilen antibiyotiklerin fiziko kimyasal özellikleri Tablo 5.4.1’de detaylı olarak sunulmuştur.

Tablo 5.4.1. Çalışmak üzere seçilen antibiyotiklerin fiziko kimyasal özellikleri

Antibiyotiğin adı	Moleküler Yapısı	CAS No	Moleküler Ağırlık g/mol	Sudaki Çözünürlük mg/L	Log K _{ow}	pK _a
CIP		85721-33-1	331,35	3000*	-1,52 * (pH 8,5 da)	6,16* 8,63
SMX		723-46-6	253,28	610** (37 °C)	0,89**	1,4** 5,8
ERY		114-07-8	733.93	0,52	3,06	8.38 *** (25 °C de)

* (Anonim-8, 2017, Kümmerer, 2009) ** (Nghiem, Hawkes, 2007, Anonim-9 ve 10 , 2017)

*** (Schäfer ve ark., 2003, Anonim-11, 2017)

Antibiyotiğin ne kadarının suda çözünebileceği hakkında tahmin yapılmasını sağlayan K_{ow} (oktanol-su ayrışım) katsayısının > 3 olması antibiyotiğin hidrofobik karakterde olduğunu gösterir.

Genel bir ifade olarak, bir kimyasal ne kadar fazla hidrofobik olursa katı madde tarafından adsorpsiyonu o oranda fazla, ne kadar hidrofilik olursa katı madde tarafından adsorpsiyonu o oranda az olmaktadır.

Log K_{ow} <2,5 düşük adsorpsiyon potansiyelini,

Log K_{ow} >2,5 ancak <4,0 orta adsorpsiyon potansiyelini,

Log K_{ow} >4,0 yüksek adsorpsiyon potansiyelini göstermektedir

Log K_{ow} değeri açısından değerlendirildiğinde, 3,06 lık Log K_{ow} değeri ile antibiyotikler arasında hidrofobik olan dolayısıyla katı üzerine adsorpsiyon kabiliyeti en yüksek olan antibiyotik ERY'dir.

pK_a değeri, hidrojen iyonlarını alabilme yeteneğinin bir ölçüsü olan asidik iyonlaşma sabitinin negatif logaritmasıdır. Bu anlamda pK_a değeri en yüksek olan antibiyotik ERY'dir. Ancak sudaki çözünürlüğü (0,52 mg/L), diğer antibiyotiklerle karşılaştırıldığında en düşük olan antibiyotiktir. CIP antibiyotiği 3000 mg/L'lik değeri ile antibiyotikler arasında sudaki

çözünürlüğü en yüksek olan antibiyotiktir. CIP antibiyotiği -1,52 olan LogK_{ow} değeri açısından değerlendirildiğinde, sudaki çözünürlüğü ile doğru orantılı olarak hidrofilik yapıdadır. CIP antibiyotiği ile karşılaştırıldığında daha hidrofobik yapıda olan SMX, sudaki çözünürlüğü 610 mg/L olup ERY antibiyotiğinden daha fazla suda çözünebilme özelliğine sahiptir.

HPLC/MS-MS yöntemi ile gerçekleştirilen antibiyotik kalıntıları açısından karakterizasyon çalışmasının sonuçları Tablo 5.4.2, Tablo 5.4.3'sunulmuştur.

Tablo 5.4.2. İncelenen evsel atıksu numunelerinin antibiyotik kalıntı karakterizasyonu

Miktar	Malkara Giriş	Malkara Çıkış	Kırklareli Giriş	Kırklareli Çıkış	Lüleburgaz Giriş	Lüleburgaz Çıkış	Karpuzlu Giriş	Karpuzlu Çıkış
CIP (ng/L)	7190	38800	7280	13800	24900	16100	9170	14000
ERY (ng/L)	263	< 0	4100	4680	< 0	2950	23100	5430
SMX (ng/L)	6130	5310	5350	10100	19700	5140	5610	4970

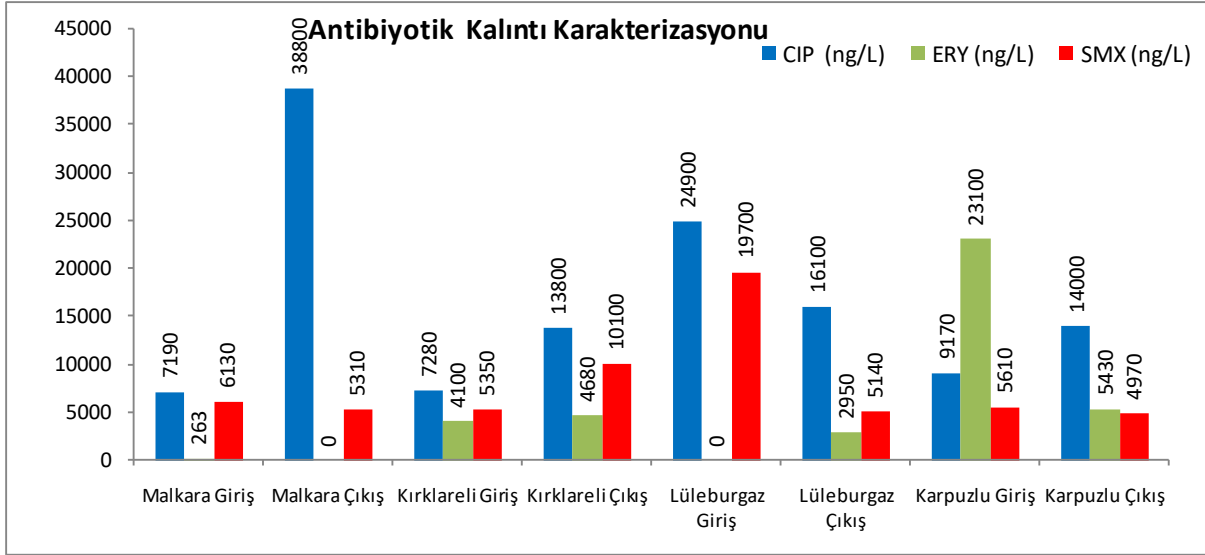
Tablo 5.4.3. İncelenen endüstriyel atıksu numunelerinin antibiyotik kalıntı karakterizasyonu

Miktar	Çorlu Giriş	Çorlu Çıkış	Çerkezköy Giriş	Çerkezköy Çıkış
CIP (ng/L)	<0	<0	<0	<0
ERY (ng/L)	<0	<0	<0	<0
SMX (ng/L)	2890	2990	19700	5100

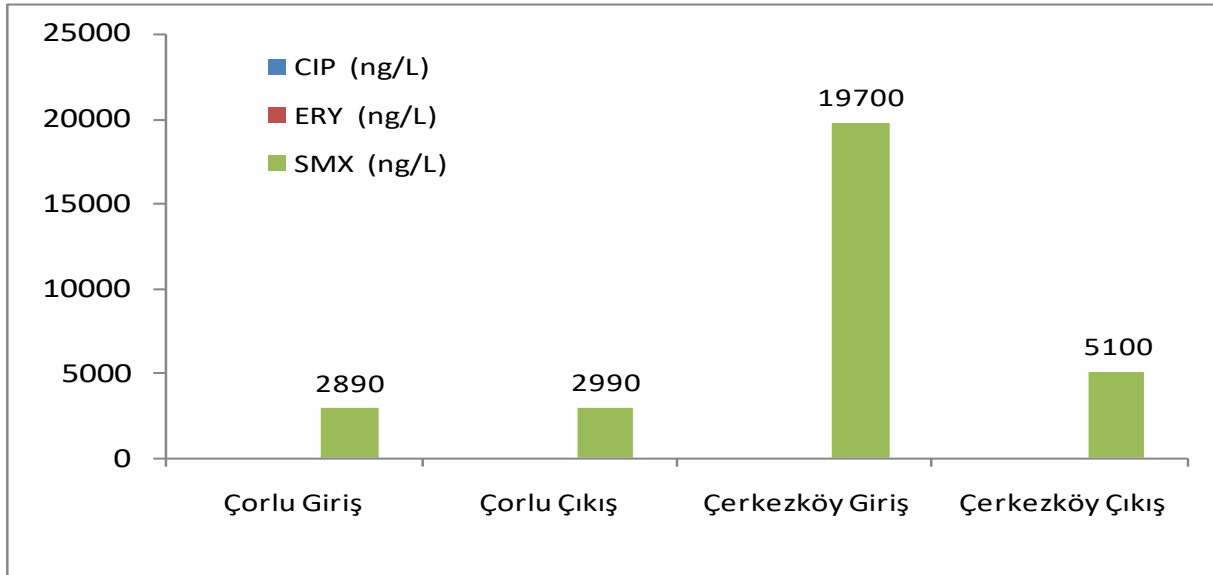
HPLC/MS-MS ölçümleri ile yapılan karakterizasyon çalışmasında alınan atıksu numunelerindeki miktar olarak en yüksek olan 3 ana gruptan biri olan Florokinolonlardan Siprofloksasin, Makrolidler grubundan Eritromisin ve Sulfonamid grubundan Sülfametoksazol antibiyotiklerinin miktarları Grafik 5.4.1 ve Grafik 5.4.2'de grafiksel olarak verilmiştir.

Tablo 5.4.2 ve Tablo 5.4.3'de verilen HPLC/MS-MS sonuçlarında da görüldüğü üzere, CIP antibiyotiği en yüksek miktarda olan atıksu numuneleri, Malkara, Lüleburgaz, Karpuzlu ve Kırklareli Evsel AAT'nin biyolojik arıtma prosesi ile arıtılmış olan çıkış suları olup, sırasıyla 38800 ng/L, 16100 ng/L, 14000 ng/L ve 13800 ng/L olarak ölçülmüştür. ERY'nin en

yüksek ölçüldüğü atıksu ise, 23100 ng/L ile Karpuzlu Eysel AAT ham giriş atıksuyu ve 5430 ng/L biyolojik arıtma prosesi sonrası çıkış suyudur. SMX ise, en yüksek miktarda 19700 ng/L ile Lüleburgaz Eysel AAT'nin ham giriş atıksuyu numunesinde ve 10100 ng/L ile Kırklareli Eysel AAT biyolojik arıtma prosesi sonrası çıkış suyunda tespit edilmiştir.



Grafik 5.4. 1. İncelenen evsel atıksu numunelerinin antibiyotik kalıntı karakterizasyonunun grafiksel yorumu



Grafik 5.4.2. İncelenen endüstriyel atıksu numunelerinin antibiyotik kalıntı karakterizasyonunun grafiksel yorumu

Endüstriyel atıksu numunelerinin antibiyotik kalıntıları açısından karakterizasyon sonuçları, Tablo 5.4.3’de verilmiştir. HPLC/MS-MS ölçümleri ile elde edilen sonuçlara göre; Çorlu Karma Deri OSB ve Çerkezköy OSB Endüstriyel AAT ham giriş atıksularında CIP, ERY antibiyotik kalıntılarına rastlanmamış olup, sırasıyla 2890 ng/L ve 19700 ng/L SMX antibiyotik kalıntısının mevcut olduğu tespit edilmiştir. Bu tesislerin biyolojik arıtma prosesi ile arıtılmış çıkış sularında ise, Çorlu Karma Deri OSB Endüstriyel AAT’nde artış göstererek 2990 ng/L’ye, yükseldiği, Çerkezköy OSB Endüstriyel AAT’nde ise 5100 ng/L’ye düştüğü belirlenmiştir.

Endüstriyel atıksu numunelerinde ölçülen antibiyotik kalıntılarının, Çorlu Karma Deri OSB ve Çerkezköy OSB Endüstriyel AAT yakınlarında faaliyet gösteren ilaç firmalarının atıksularının ve evsel nitelikli atıksuların karışmasından kaynaklanabileceği düşünülebilir. Ayrıca civarda yetiştirilen hayvanlara verilen antibiyotiklerin hayvanların derilerinde birikmesi ve deri işleme tesisleri atıksuları ile bu antibiyotiklerin Çorlu Karma Deri OSB ve Çerkezköy OSB Endüstriyel AAT’ne ulaşması da endüstriyel atıksu numunelerinde antibiyotiklere rastlanmasının diğer bir nedeni olarak yorumlanabilir.

HPLC/MS-/MS ile ölçülen antibiyotik kalıntılarına dair sonuçlarda, arıtma tesislerinde uygulanan biyolojik arıtma prosesi sonrası çıkış sularında, ham giriş atıksularına göre daha düşük miktarda antibiyotik tespit edilmesi beklenirken, uygulanan biyolojik arıtma prosesine rağmen çok daha yüksek miktarda antibiyotik bulunduğu ölçümlerle belirlenmiştir. Bu sonuçlara istinaden yapılan literatür araştırmasında daha önce yapılmış olan çalışmalarda da benzer durumun mevcut olduğu görülmüştür. Literatürde daha önce rastlanmış bu durumun, dışkı yoluyla atılan bazı antibiyotiklerin muhtemelen önce dışkı içine hapsolmuş vaziyette olduğu ve biyolojik arıtma sonrasında da serbest kalabildiği yada antibiyotiklerin metabolitlerinin biyolojik arıtma prosesi esnasında birleşerek antibiyotiğin kendisine geri dönüşüp arıtılmış çıkış suyunda kromatogram verebildiği şeklinde yorumlanmıştır. Daha önce yapılan bazı çalışmalarda da, Florokinolonlar, Makrolidler ve Sulfonamid grubundan antibiyotikler biyolojik arıtma prosesi sonrası çıkış suyunda giriş suyuna göre daha yüksek miktarda ölçülmüştür (Jelic ve ark., 2011, Gulkowskaa, ve ark., 2008, Oliveira, ve ark., 2015, Topal, ve ark., 2016, Ines, ve ark., 2016).

Tablo 5.4.2’de ve Grafik 5.4.1’de görüldüğü gibi, Malkara Evsel AAT çıkış suyunda konvansiyonel (biyolojik) arıtma gerçekleştirilmiş olmasına rağmen, özellikle Siprofloksasin miktarının giriş suyuna nazaran oldukça yüksek miktarda olduğu belirlenmiştir. Aynı durum

Kırklareli ve Karpuzlu Evsel Atıksu arıtma tesisi çıkış sularında da söz konusu olup, yine Siprofloksasin antibiyotiğinin çıkış sularında, giriş sularına nazaran daha yüksek miktarda olduğu ölçümlerle ortaya konulmuştur. Bu durum, giriş suyunda bu Siprofloksasin antibiyotiğinin bazı metabolitlerinin, biyolojik arıtma prosesi esnasında kendisine geri dönüşmesinden yada dışkı yoluyla atılan bu antibiyotiklerin giriş suyunda önce hapsolüp biyolojik arıtma prosesi sonrasında çıkış suyunda serbest kalmasından kaynaklanabilir.

Atıksu numunelerinin antibiyotik içeriği açısından karakterizasyon çalışması, Çorlu Karma Deri OSB ve Çerkezköy OSB Endüstriyel AAT'lerinde konvansiyonel arıtma yöntemleri ile antibiyotiklerin arıtılmadığını, bunun için ileri arıtım yöntemlerinin uygulanmasının gerektiğini ortaya koymuştur.

5.5. Özel Olarak Laboratuvarda Hazırlanan Fotokatalistlerin Karakterizasyon Sonuçları

5.5.1. Toz formda N-doplu TiO₂ Fotokatalistlerin Karakterizasyon Sonuçları

Farklı miktarlardaki sulu amonyak çözeltileri (sırasıyla 25mL, 50 mL, 75mL ve 100 mL) ile hazırlanan N-doplu TiO₂ fotokatalistlerin karakterizasyonu için, öncelikle UV-Görünür Bölge Diffüz Reflektans Spektrometresi (UV-Vis DRS) ölçümleri yapılarak band aralık enerjileri belirlenmiştir. Bu sayede, doplanmamış halde iken 3,3 eV'luk band aralık enerjisine sahip olan ve sadece 370-380 nm altındaki UV ışığı absorblayabilen TiO₂'in N-doplama ile band aralık enerjisinin daraltılarak, görünür ışığı absorblama kabiliyeti kazandırıldığı gösterilmiştir.



Doplanmamış TiO₂

N_1

N_4

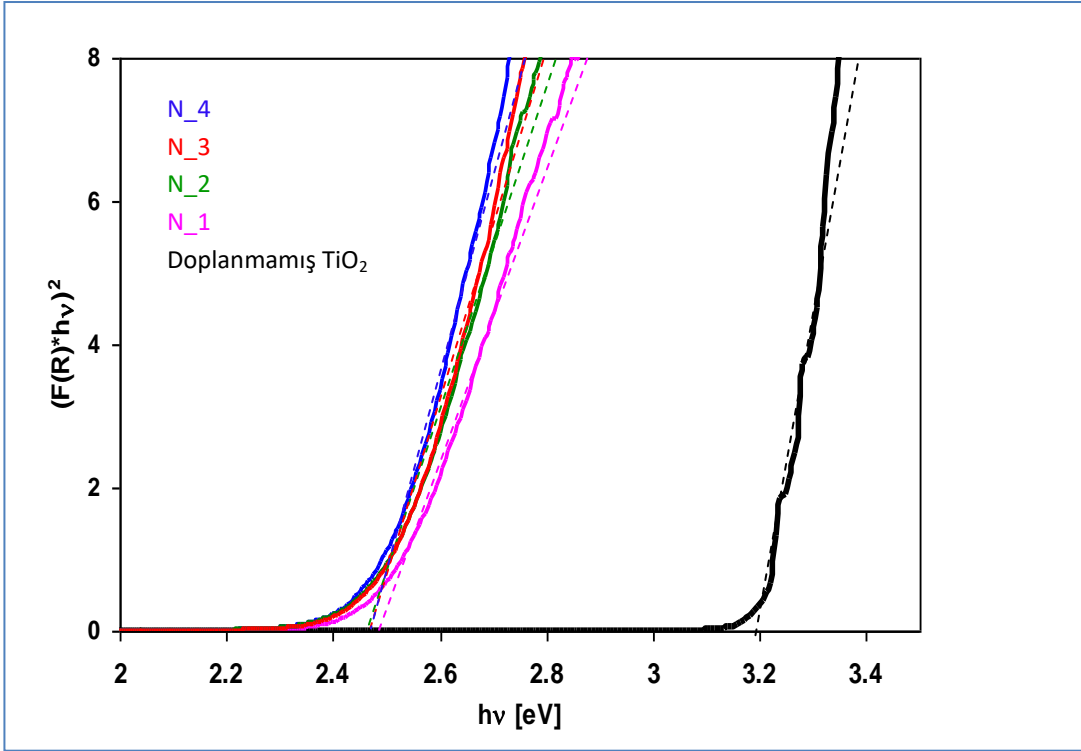
Resim 5.5.1.1. Doplanmamış TiO₂ ile farklı N/TiO₂ oranlarında hazırlanan toz formda N-doplu TiO₂ fotokatalistlerin görüntüleri

Resim 5.5.1.1’de görülen doplanmamış TiO₂ ve farklı N/TiO₂ oranlarında hazırlanan toz formda N-doplu TiO₂ fotokatalistlerin band aralık enerjileri toplu halde Tablo 5.5.1.1’de verilmiştir.

Tablo 5.5.1.1. Farklı N/TiO₂ oranlarda hazırlanan N-doplu fotokatalistlerin band aralık enerjileri

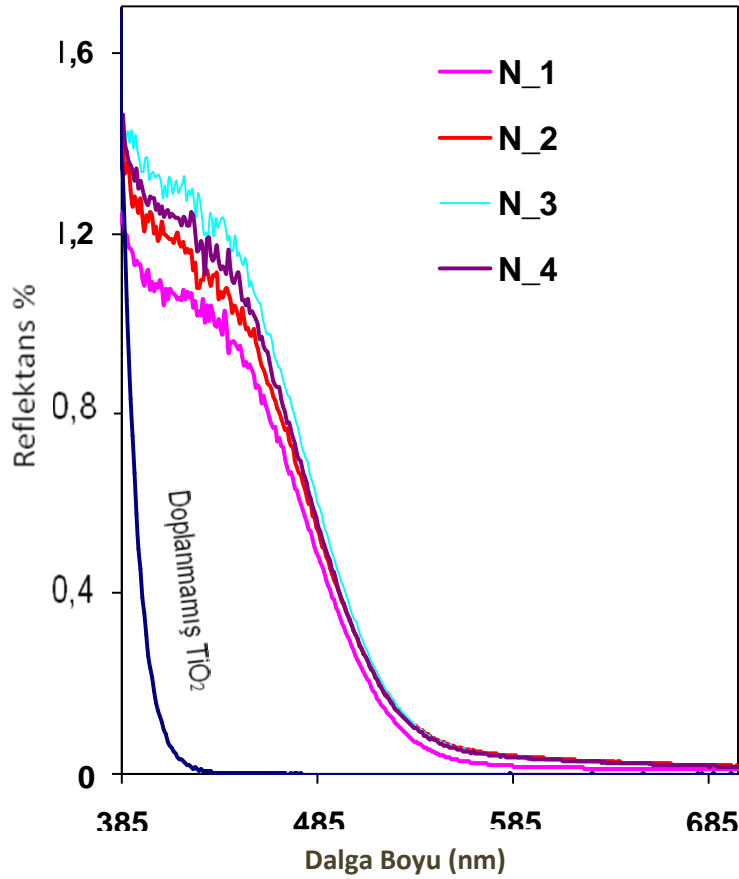
Fotokatalist	TTIP [mL]	NH3 [mL]	Band aralık enerjileri [eV]
TiO ₂	25	0	3.3
N_1	25	25	2.6
N_2	25	50	2.6
N_3	25	75	2.5
N_4	25	100	2.5

$0,5 < F(R) < 0,8$ ’den geçen doğrunun X eksenine kesişmesi ile $(F(R) \cdot h\nu)^2$ ’nin $h\nu$ (eV)’ye karşı çizildiği ve Kubelka-Munk teorisine göre (Kubelka, 1948) hesaplanarak oluşturulan Grafik 4.5.1.1’deki UV-Vis DRS ölçüm sonuçlarında, doplama öncesinde TiO₂’in band aralık enerjisi 3,3 eV iken, N-doplama ile band aralık enerjisinin 2,5 eV’a düştüğü görülmüştür.



Grafik 5.5.1.1. Farklı N/TiO₂ oranlarında hazırlanan fotokatalistlerin band aralık enerjileri

UV-Vis DRS ölçümleri ile hazırlanan ve N_1, N_2, N_3 ve N_4 olarak adlandırılan fotokatalistlerin ve doplanmamış TiO₂ fotokatalistinin absorbladığı ışığın dalga boyları da belirlenmiştir ve sonuçları Grafik 5.5.1.2’de gösterilmiştir.

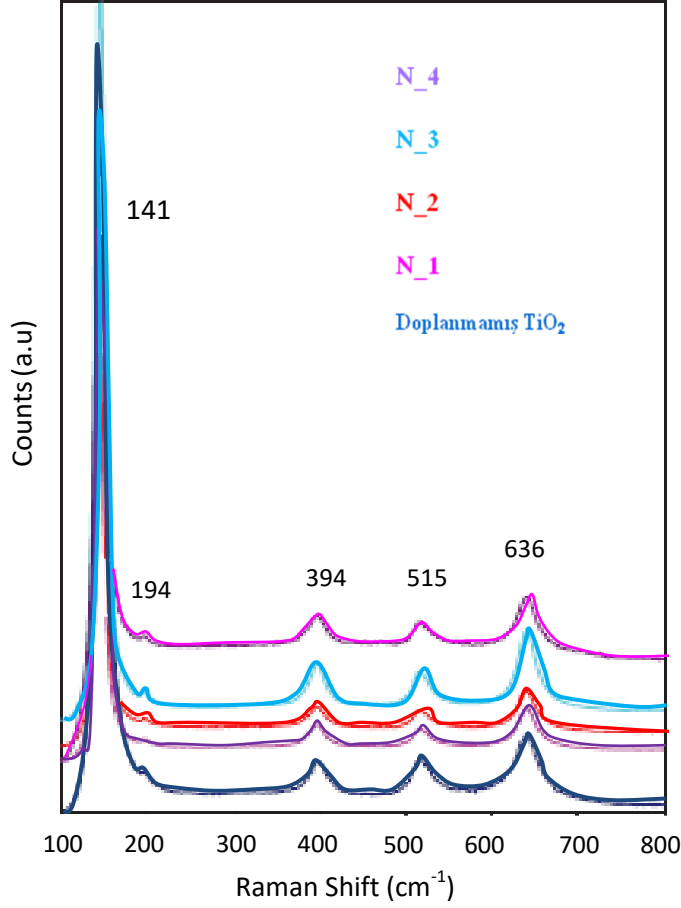


Grafik 5.5.1.2. Farklı N/TiO₂ oranlarında hazırlanan N-Doplu TiO₂ fotokatalistlerin absorbladıkları UV görünür ışığın dalga boyları (UV-Vis DRS sonuçları)

UV-Vis DRS ölçüm sonuçlarına göre, doplanmamış TiO₂ dalga boyu 380 nm'nin altındaki UV ışığı absorblayabilirken, N-doplama ile görünür bölgedeki ışığı absorblayabilir hale gelmiştir. 100 mL sulu amonyak çözeltisi ve 25 mL TTIP ile hazırlanan N₄ ile doplanan TiO₂'in bu sayede absorblayabildiği UV ışığın dalga boyunun 585 nm (görünür bölge) olması sağlanmıştır.

UV-Vis DRS'den alınan sonuçlar Raman Spektrumları (Ohsaka ve ark., 1978) ile teyid edilmiştir. Farklı konsantrasyonlardaki N-doplu TiO₂ fotokatalistlerin (N₁, N₂, N₃ ve N₄) Raman Spektrumları, 785nm diodelaser Laser Raman (Dispersive Micro- Raman (Invia, Renishaw)) spektrum ile 100–2500 cm⁻¹ aralığında ölçülmüştür.

Doplanmamış TiO₂ fotokatalistinin ve sırasıyla N₁, N₂, N₃ ve N₄ olarak fotokatalistlerin Raman Spektrum ölçüm sonuçları Grafik 5.5.1.3' de toplu olarak verilmiştir.



Grafik 5.5.1.3. N_1, N_2, N_3 ve N_4 – TiO₂ fotokatalistlerin Raman Spektrum ölçüm sonuçları

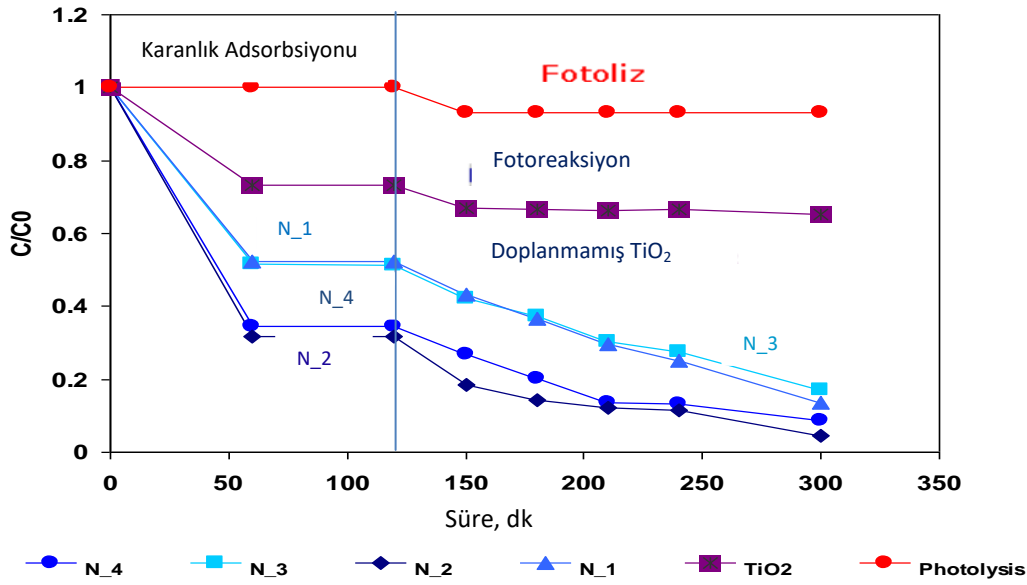
Grafik 5.5.1.3’de verilen 141, 194, 394, 515, ve 636 cm⁻¹’deki Raman şiftlerinin Tablo 5.5.1.2’de verilen tipik Raman Şiftleri ile benzer özellikte ve dalga boyunda olmaları (Ohsaka ve ark., 1978), N_1, N_2, N_3 ve N_4 fotokatalistlerinin anataz formda olduklarını göstermektedir.

Tablo 5.5.1.2. Tipik Raman şiftleri (cm-1) (Ohsaka ve ark., 1978)

	Eg	Eg	B1g	A1g	Eg
TiO ₂	143	196	396	514	637

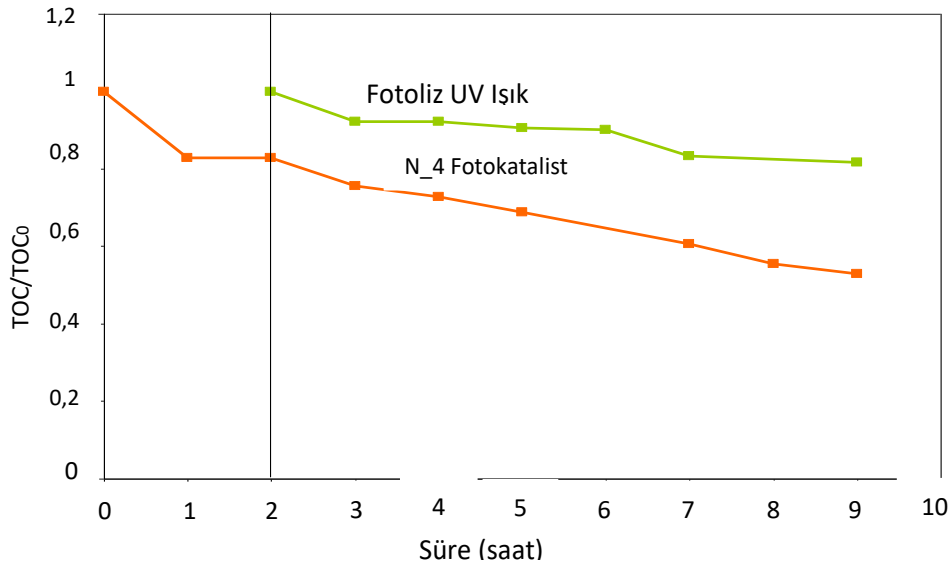
Tüm bu karakterizasyon çalışmalarına ilave olarak N_1, N_2, N_3 ve N_4 fotokatalistler ile doplanmamış TiO₂ fotokatalist ayrı ayrı MB giderimine yönelik fotokatalitik oksidasyon proseslerinde test edilerek, en yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip fotokatalistin

N/TiO₂ oranının tespit edilmesi sağlanmıştır. Belirlenen fotokatalitik aktivitelere ilişkin sonuçlar Grafik 5.5.1.4’de verilmiştir.



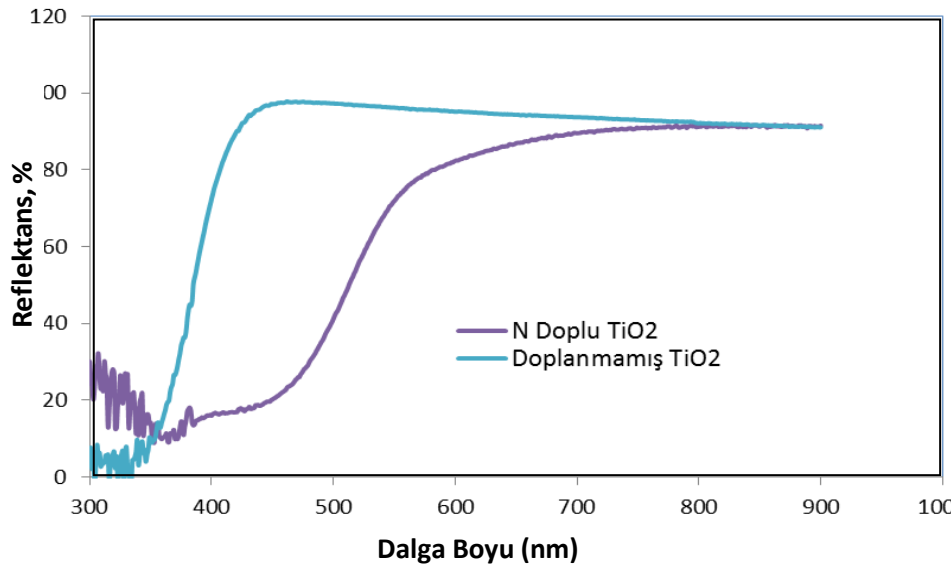
Grafik 5.5.1.4. N_1, N_2, N_3 ve N_4 ve doplanmamış TiO₂ ile MB giderimi

Grafik 5.5.1.4’de görüldüğü gibi fotokatalitik oksidasyon prosesi ile MB gideriminde en yüksek verim, 100ml/25 ml (NH₃/TTIP) oranında hazırlanan N_4 ile elde edilmiştir. Ayrıca, fotoliz sonrası elde edilen arıtılmış su numunesi ile N_4 ile gerçekleştirilen fotokatalitik MB giderimi sonrasında elde edilen arıtılmış su numunelerinin TOK ölçümleri de yapılmış ve sonuçları Grafik 5.5.1.5’de değerlendirilmiştir.



Grafik 5.5.1.5. MB giderimi sonrasında elde edilen arıtılmış su numunelerinin TOK ölçüm sonuçları

UV-DRS sonuçlarına göre band aralık enerjisinin 2,5eV'a düşürülmesi, tipik Raman Şiftleri'ne daha yakın şiftlerin elde edilmesi ve Grafik 5.5.1.5'de görüldüğü gibi; N₄ fotokatalist ile gerçekleştirilen MB'nin giderilmesine yönelik fotokatalitik oksidasyon prosesinde, diğerlerine kıyasla daha fazla renk gideriminin yanısıra daha fazla TOK giderimi de sağlanmış olması nedenlerinden dolayı; anataz fazda, görünür bölgedeki UV ışığı absorblayabilen ve fotokatalitik oksidasyon proseslerinde fotokatalitik aktivitesi yüksek olan N-doplu TiO₂ fotokatalisti hazırlayabilmek için gereken NH₃/TTIP oranı, 100ml (NH₃)/25 ml (TTIP) olarak seçilmiştir. Bu oranlarda hazırlanan N-doplu TiO₂ fotokatalistin ve doplanmamış TiO₂ fotokatalistin absorblayabildiği UV ışık dalga boyu Grafik 5.5.1.6'da verilen UV-Vis DRS sonuçlarıyla açıkça gösterilmiştir.



Grafik 5.5.1.6. 100ml (NH₃)/25 ml (TTIP) oranında hazırlanan N-doplu TiO₂ ile doplanmamış TiO₂'in absorbladıkları dalga boylarının karşılaştırması (UV-Vis DRS sonuçları)

Grafik 5.5.1.6'da görüldüğü gibi, doplanmamış TiO₂ fotokatalist 350 ve altındaki UV ışığı absorblarken, 100ml (NH₃)/25 ml (TTIP) oranında sol-jel metoduna göre hazırlanan N-doplu TiO₂ fotokatalist 550 nm sonrasındaki (görünür bölgedeki) UV ışığı absorblamıştır.

5.5.2. Toz formda NFC-doplu TiO₂ Fotokatalistlerin Karakterizasyon Sonuçları

5.5.2.1. Toz formda NF-doplu TiO₂ Fotokatalistlerin Karakterizasyon Sonuçları

Sol jel yöntemiyle NFC-doplu TiO₂ fotokatalistin karakterizasyon çalışması için öncelikle sırasıyla farklı NH₄F-HF (g)/TTIP(ml) oranlarında (1,25g/25mL, 2,5g/25mL, 5 g/25 mL, 10 g/25 mL) hazırlanan NF-doplu TiO₂ fotokatalistlerin karakterizasyonu yapılmıştır. Bunun için NF-doplu TiO₂ fotokatalistlerin UV-Vis DRS ölçümleri ile band aralık enerjileri belirlenmiştir. Bu sayede, doplanmamış halde iken 3,3 eV'luk band aralık enerjisine sahip olan ve sadece 350-360 nm altındaki UV ışığı absorblayabilen TiO₂'in NF-doplama ile band aralık enerjisinin düşürüldüğü ve bu sayede görünür ışığı absorblama kabiliyeti kazandığı ortaya konulmuştur.



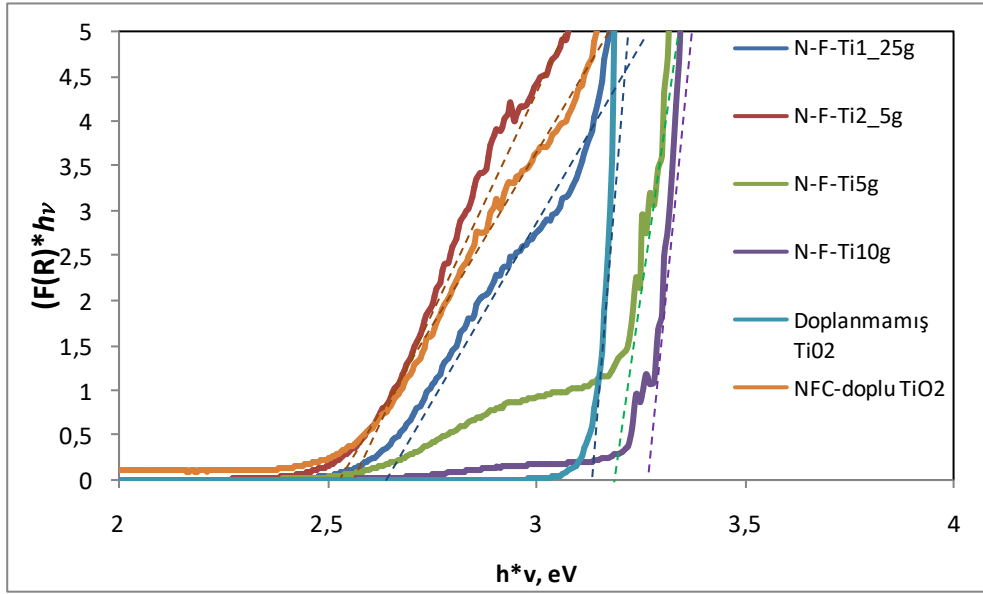
Resim 5.5.2.1. NF-doplu TiO₂ fotokatalist

Resim 5.5.2.1'de görülen TiO₂ ile farklı NH₄F-HF(g)/TTIP(ml) oranlarında hazırlanan toz formda NF-doplu TiO₂ fotokatalistlerin band aralık enerjileri toplu halde Tablo 5.5.2.1'de ve Grafik 5.5.2.1.1'de verilmiştir.

Tablo 5.5.2.1. Toz formda NF-doplu fotokatalistlerin band aralık enerjileri

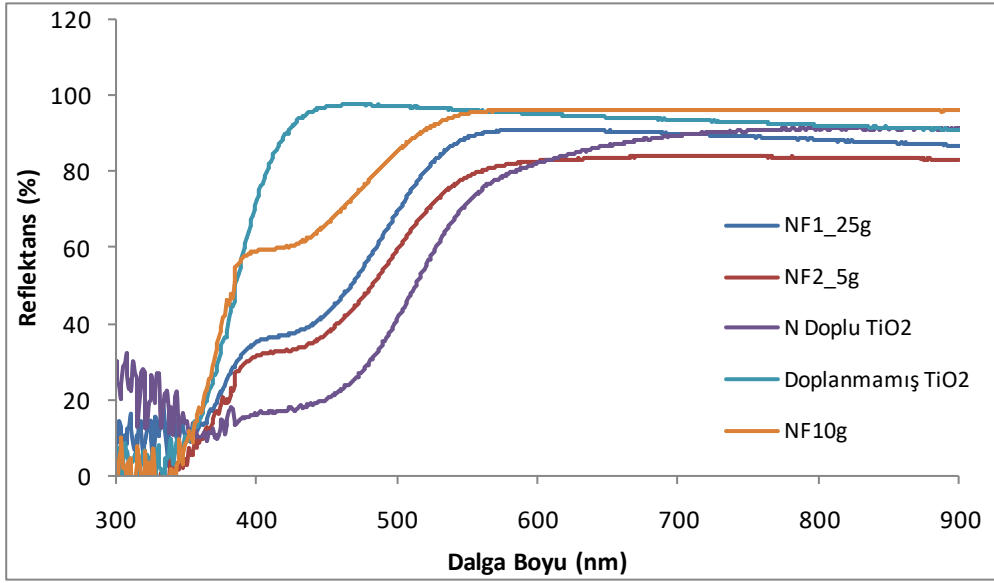
Fotokatalist	TTIP [mL]	NH ₄ F-HF [g]	Band aralık enerjileri [eV]
TiO ₂	25	0	3,3
NF_1,25g	25	25	2,6
NF_2,5g	25	50	2,5
NF_5g	25	75	3,2
NF_10g	25	100	3,3

Grafik 5.5.2.1’deki NF-doplu TiO₂ fotokatalistlerin, doplanmamış ve NFC-doplu TiO₂ fotokatalist ile band aralık enerjilerinin karşılaştırıldığı UV-Vis DRS ölçüm sonuçlarında; doplama öncesinde TiO₂’in band aralık enerjisi 3,3 eV iken, NF-doplama ile band aralık enerjisinin 2,5 eV’a kadar düşürebildiği görülmüştür. Grafik 5.5.2.1’deki UV-Vis DRS ölçüm sonuçlarında, en yüksek absorpsiyonu 2,5 eV ile NF_2,5g doplu TiO₂’in yapmış olduğunu ve NF-doplama 2,5 gr’dan daha fazla NH₄F-HF kullanmanın band aralık enerjisini düşürmede yardımcı olmadığı görülmüştür. Üzerine NH₄F-HF (g)/TTIP(ml) oranı, 2,5g/25mL olarak seçilmiştir.



Grafik 5.5.2.1. NF-doplu TiO₂ fotokatalistlerin, doplanmamış ve NFC-doplu TiO₂ fotokatalist ile band aralık enerjilerinin karşılaştırılması

UV-Vis DRS ölçümleri ile NH₄F-HF(g)/TTIP(ml) oranlarında (1,25g/25mL, 2,5g/25mL, 5 g/25 mL, 10 g/25 mL) hazırlanan fotokatalistlerin ve doplanmamış TiO₂ fotokatalistinin ışığı absorblama kabiliyeti kazandığı dalga boyları da belirlenmiştir. UV-Vis DRS sonucuna göre absorblanan dalga boyları Grafik 5.5.2.2’de gösterilmiştir.

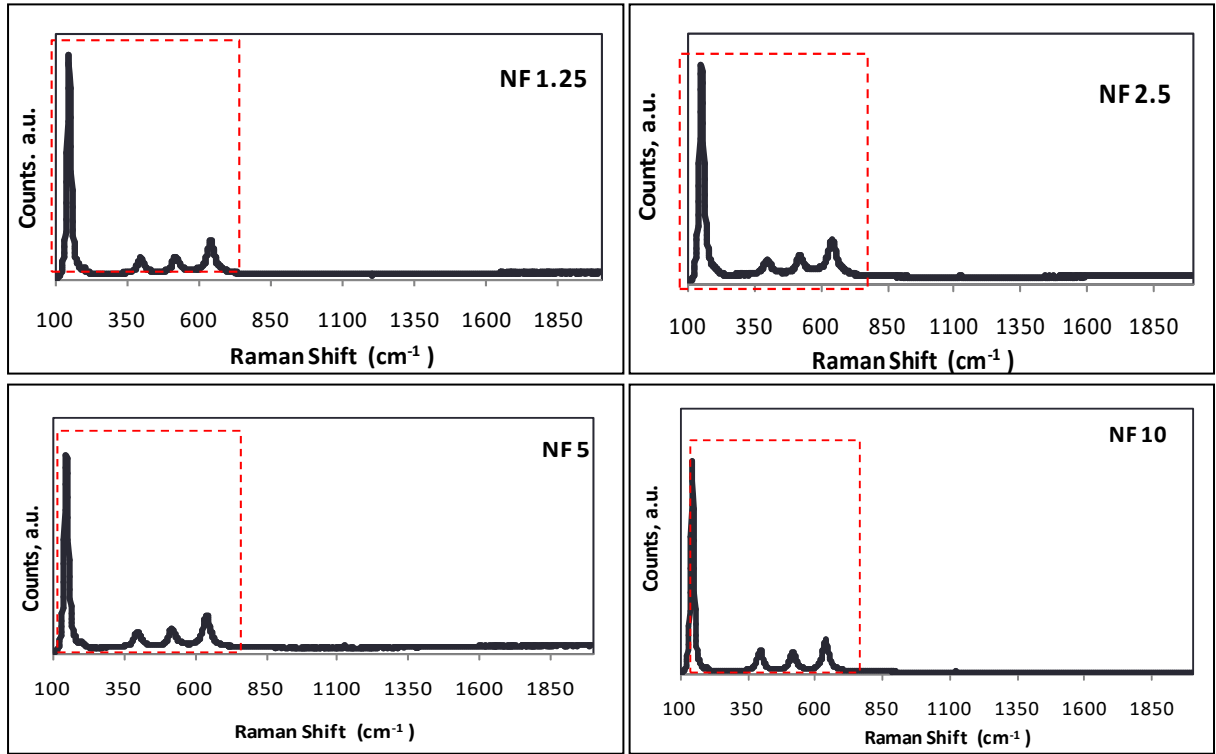


Grafik 5.5.2.2. Farklı konsantrasyonlarda NF-doplu TiO₂ ile Doplanmamış TiO₂'in absorbladığı UV görünür bölge dalga boyları (UV-Vis DRS sonuçları)

Grafik 5.5.2.2'de verilen UV-Vis DRS sonuçlarına göre, doplanmamış TiO₂, dalga boyu 380 nm'nin altındaki UV ışığı absorblayabilirken NH₄F-HF(g)/TTIP(ml) oranlarında (1,25g/25mL, 2,5g/25mL, 5 g/25 mL, 10 g/25 mL) hazırlanan NF-doplu fotokatalistlerin 500 nm ve sonrası UV görünür bölgedeki ışığı absorblayabilmişlerdir. Özellikle 2,5g/25mL oranında hazırlanan NF_2,5 isimli NF-doplu TiO₂ fotokatalistinin absorblayabildiği UV ışığının 585 nm (görünür bölge)'lere kaydığı tespit edilmiştir.

UV-Vis DRS'den alınan bu sonuçlara ilave olarak tüm NF-doplu TiO₂ fotokatalistlerin (NF_1,5 NF_2,5 NF_5 NF_10) Raman spektrumları da ölçülmüştür. Ölçüm sonucunda elde edilen Raman Şiftleri Grafik 5.5.2.1.3'de verilmiştir.

Grafik 5.5.2.3'de verilen Raman şiftlerinin Tablo 5.5.1.2'de verilen tipik Raman şiftlerine benzer özellikte ve dalga boyunda olmaları (Ohsaka ve ark., 1978), tüm NF-doplu TiO₂ fotokatalistlerin (NF_1,5 NF_2,5 NF_5 NF_10) fotokatalistlerin anataz formda olduklarını göstermiştir.

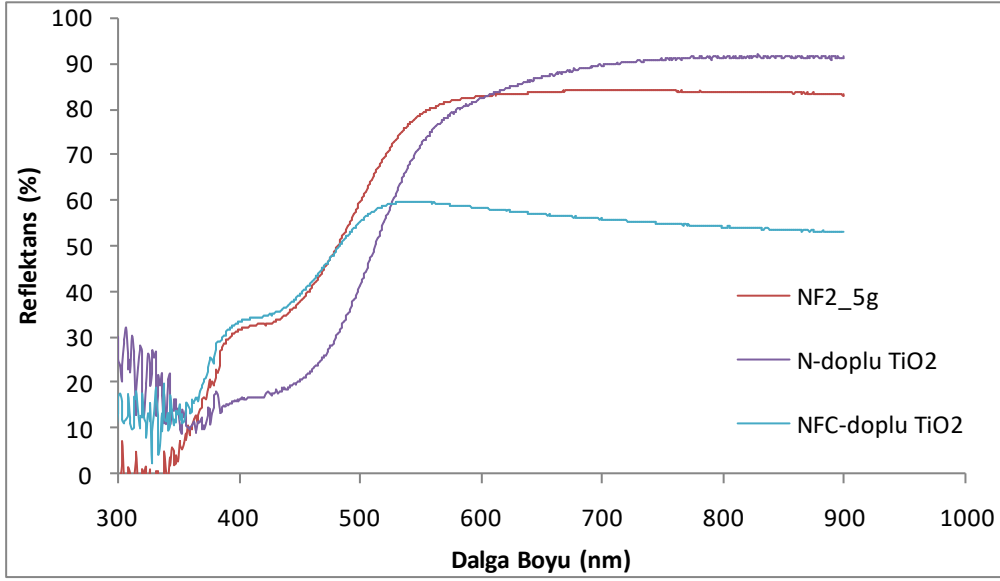


Grafik 5.5.2.3. Toz formda NF_1,5, NF_2,5, NF_5, NF_10 TiO₂ fotokatalistlerin Raman Spektrum ölçüm sonuçları

5.5.2.2. Toz formda NFC-doplu TiO₂ Fotokatalistlerin Karakterizasyon Sonuçları

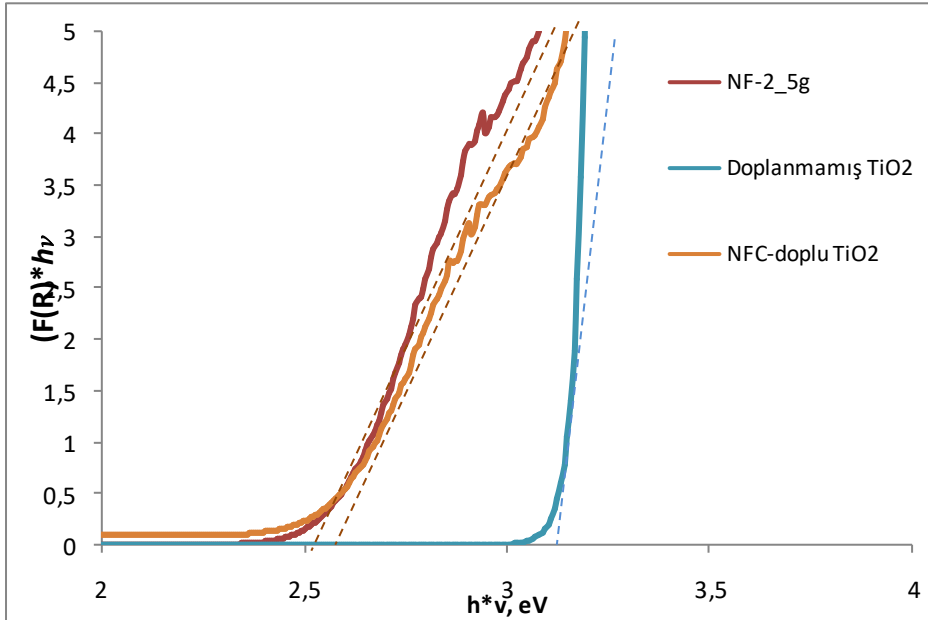
Karakterizasyon çalışmasına dayanarak seçilen 2,5g/25mL'lik NH₄F-HF(g)/TTIP(ml) oranına uygun olarak hazırlanan NF-doplu TiO₂'e çökelti halinde iken karbon nanopartikülleri ilave edilerek NFC-doplu TiO₂ fotokatalist hazırlanmıştır.

Laboratuvar ortamında özel olarak hazırlanan ve daha önce literatürde çalışılmamış olan 2,5g/25m/L/0,05g (NH₄F-HF(g)/TTIP(ml)/C(g)) oranlarında hazırlanan 3'lü NFC-doplu TiO₂ fotokatalistin karakterizasyon çalışması UV-Vis DRS'de yapılmıştır. UV-Vis DRS ölçüm sonuçları ve doplanmamış TiO₂, N-doplu TiO₂ ve NF-doplu TiO₂ fotokatalistlerle karşılaştırılarak Grafik 5.5.2.4'de verilmiştir.



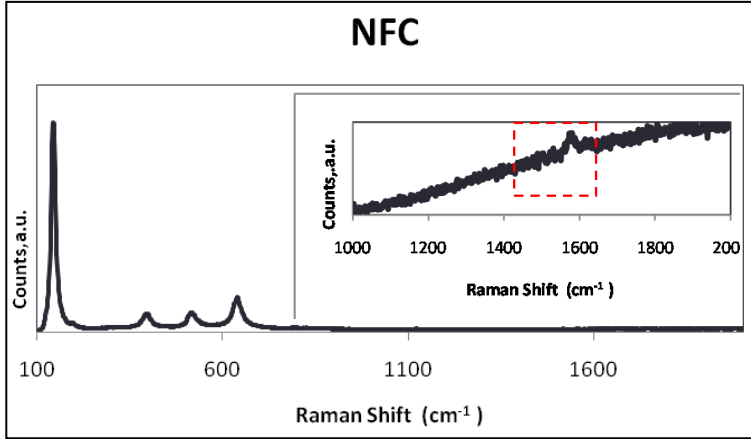
Grafik 5.5.2.4. NFC-doplu TiO₂ fotokatalistin absorbladığı UV görünür bölge dalga boyu ve diğer fotokatalistlerle karşılaştırılması (UV-Vis DRS sonuçları)

Grafik 5.5.2.4’de verilen UV-Vis DRS sonuçları NFC-doplu TiO₂ fotokatalistin 550 nm ve sonrası bölgede olan UV görünür ışığı absorblayabildiğini ortaya koymuştur. Kubelka-Munk (Kubelka, 1948) teorisiyle çizilen Grafik 5.5.2.5’de görüldüğü gibi, NFC-doplu TiO₂’in band aralık enerjisi 2,5 eV olması da bu durumu desteklemektedir.



Grafik 5.5.2.5. NFC-doplu TiO₂ ve NF-doplu TiO₂ fotokatalistlerin band aralık enerjileri

UV-Vis DRS sonuçlarına ilave olarak, Raman Spektrum ölçümleriyle hazırlanan üçlü NFC-doplu TiO₂'in anataz formda bir fotokatalist olduğu ortaya konulmuştur. Raman şifflerine dair sonuçlar detaylı olarak Grafik 5.5.2.6'da sunulmuştur.



Grafik 5.5.2.6. Toz formda NFC-doplu fotokatalistlerin Raman Spektrum ölçüm sonuçları

Grafik 5.5.2.6'da görülen tipik Raman şiffleri, NFC-doplu TiO₂ fotokatalistin anataz formda olduğunu göstermiştir.

TiO₂'un NFC ile doplanması ile, 3.2 eV değerindeki yüksek band aralık enerjisinin 2,5 eV a düşürüldüğü, görünür ışığı absorblayabilir hale getirildiği tespit edilmiştir. Bunlara ilave olarak C partiküllerinin adsorbsiyon katkısıyla da TiO₂'un fotokatalitik aktivitesinin artırılması amaçlanmıştır.

5.5.3. Immobilize Fotokatalistlerin Karakterizasyon Sonuçları

5.5.3.1. İmmobilize N-doplu TiO₂ Fotokatalistlerin (PS/Cup-N) Karakterizasyon Sonuçları

İmmobilizasyon işlemi, 2 ayrı hacimdeki polistiren kabın iç yüzeyine sıvanmasıyla gerçekleştirilmiştir.

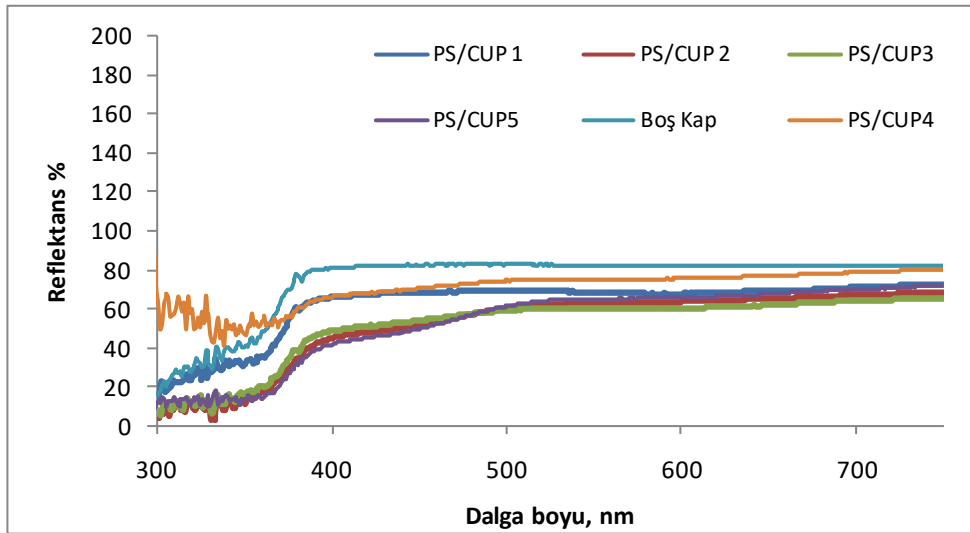
N-doplu TiO₂ fotokatalist, 70 mL hacmindeki polistiren kap iç yüzeyine sıvanarak elde edilen immobilize PS/Cup-N fotokatalistler, MB gideriminde kullanılmıştır.

N-doplu TiO₂ fotokatalist ve NFC-doplu TiO₂ fotokatalist, 200 mL hacmindeki polistiren kapların iç yüzeylerine ayrı ayrı sıvanarak elde edilen immobilize PS/Cup-N ve PS/Cup-NFC fotokatalistler, evsel ve endüstriyel atıksu arıtma tesisleri ham giriş atıksuları ile biyolojik arıtma prosesi sonrasında çıkış sularından antibiyotik ve renk gideriminde kullanılmıştır. Bu durumda fotokatalistlerin karakterizasyon sonuçları aşağıda olduğu gibi iki grup olarak sunulmuştur.

- a) 70 mL'lik immobilize PS/Cup-N fotokatalistlerin karakterizasyon sonuçları
- b) 200 mL'lik immobilize PS/Cup-N ve PS/Cup-NFC fotokatalistlerin karakterizasyon sonuçları

a) 70 mL'lik immobilize PS/Cup-N fotokatalistlerin karakterizasyon sonuçları

70 mL hacmindeki polistiren kapların iç yüzeylerine daha önce sol-jel metoduyla hazırlanmış olan toz formdaki N-doplu TiO₂ fotokatalistin sıvanması ile immobilize edilen PS/Cup-N fotokatalistlerin UV-Vis DRS ölçümleri ile absorbladıkları görünür ışığın dalga boyu ve band aralık enerjileri belirlenmiştir. PS/Cup1, PS/Cup2, PS/Cup3, PS/Cup4 ve PS/Cup5 olarak adlandırılan fotokatalistlerin UV-Vis DRS ölçümleriyle belirlenmiş olan absorbladıkları görünür ışığın dalga boyu Grafik 5.5.3.1'de sunulmuştur.



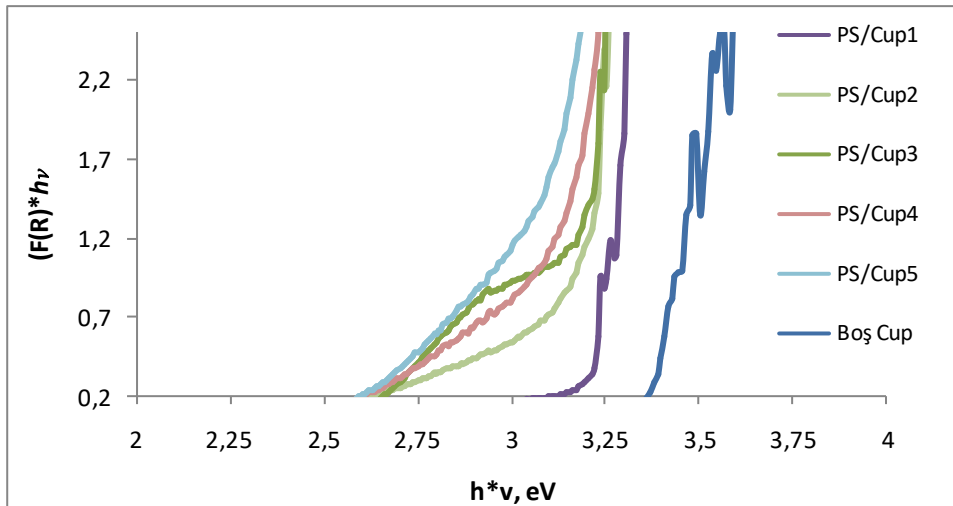
Grafik 5.5.3.1. İmmobilize PS/Cup-N fotokatalistlerin absorbladığı UV görünür bölge dalga boyu (UV-Vis DRS sonuçları)

Grafik 5.5.3.1’de görüldüğü gibi, sırasıyla 0.015g, 0.05g, 0.1g, 0.2g, ve 0.3g toz formdaki N-doplu TiO₂ fotokatalistlerin sıvanmasıyla immobilize edilen PS/Cup1, PS/Cup2, PS/Cup3, PS/Cup4 ve PS/Cup5 fotokatalistlerin UV-Vis DRS sonuçları değerlendirildiğinde; N-doplu TiO₂ partiküllerin PS yüzeyinde sıvanan miktarı arttıkça N’un 2p seviyesinden iletkenlik bandına elektron transferinden dolayı fotokatalistin görünür ışığı absorblama kabiliyetinin de arttığı anlaşılmaktadır (Ozaki H., 2007). Aynı şekilde PS/Cup1 en az miktarda (0,015g) N-doplu TiO₂ ile sıvandığı için düşük oranda görünür ışığı absorbladığı gözlenmiştir. Sıvanan N-doplu TiO₂ miktarı 0.05’den 0.3 g’a arttıkça (PS/Cup2, PS/Cup3, PS/Cup4 ve PS/Cup5), özellikle PS yüzeyi neredeyse tamamen sıvalı olan PS/Cup4 ve PS/Cup5’de görünür ışığı absorblama özelliğinde de artış gözlenmiştir.

Öte yandan, N-doplu TiO₂ ile sıvanmamış olan “Boş Cup” PS’nin kendi özelliklerinden dolayı sadece bir kısım UV radyasyonunu absorblamıştır. Bunun nedeni N-doplu TiO₂ partikülleri olmadığından görünür ışığın yüzeyde aktivasyonunun gerçekleşmemesidir.

0.2g toz formdaki N-doplu TiO₂ fotokatalistin sıvanarak immobilize edildiği PS/Cup4’ün 550 nm sonrasındaki UV görünür bölgedeki ışığı absorblayabildiği görülmektedir.

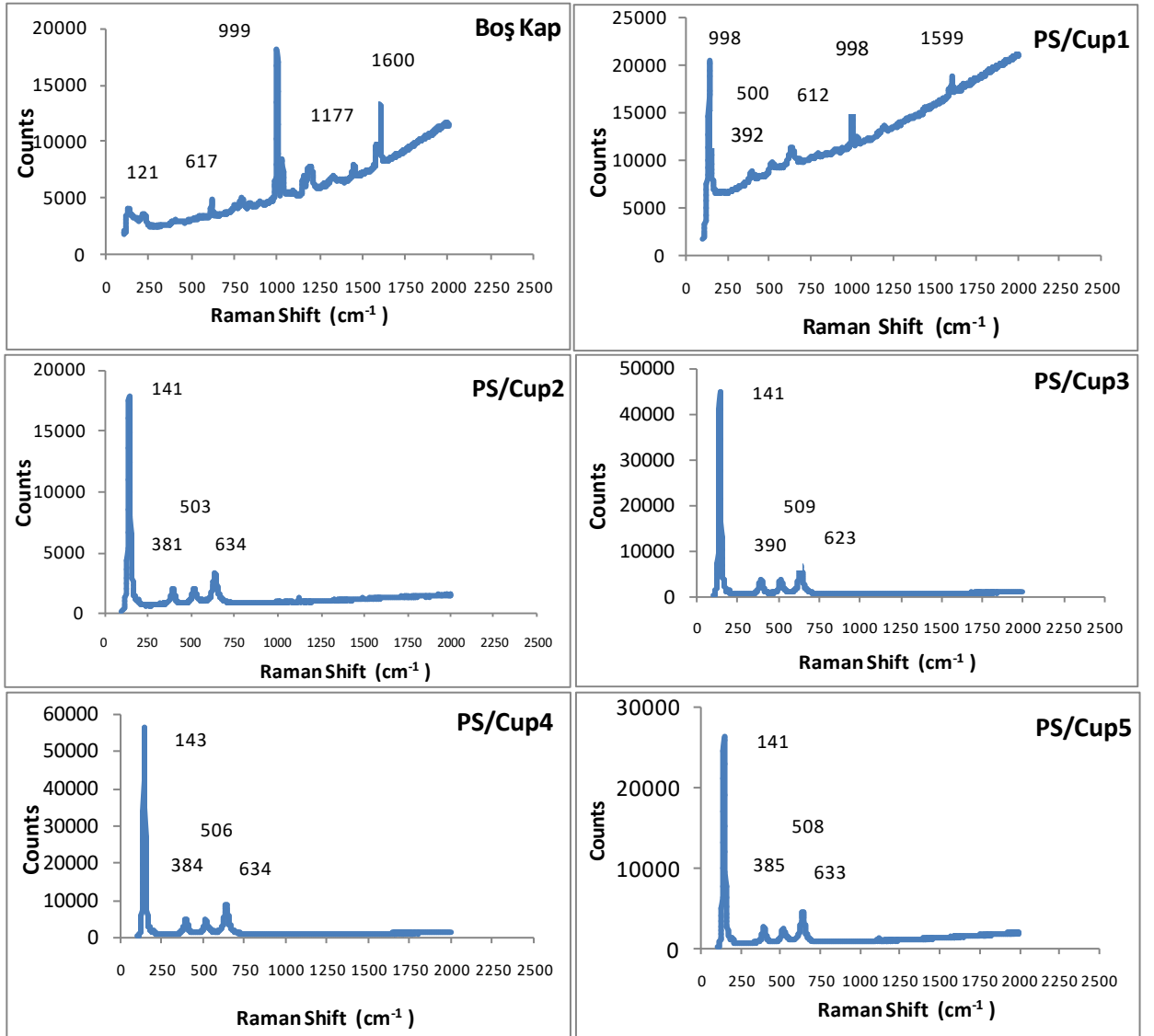
UV-Vis DRS sonuçlarının Kubelka-Munk teorisiyle yorumlanarak çizildiği Grafik 5.5.3.2’de tüm immobilize PS Cup-N fotokatalistlerin band aralık enerjileri belirlenmiştir.



Grafik 5.5.3.2. İmmobilize PS/Cup-N fotokatalistlerin band aralık enerjileri (UV-Vis DRS sonuçları)

Grafik 5.5.3.1’de görüldüğü gibi, PS iç yüzeyine sıvıanan N-doplu TiO₂ miktarı arttıkça, ışığın absorblandığı dalga boyunun 350 nm’den 550 nm’ye (görünür ışık bölgesine) kaydırılmış olduğu ve Grafik 5.5.3.2’de görüldüğü gibi band aralık enerjisinin de 3.2 eV’dan 2,6 eV’a başarılı olarak düşürülebildiği tespit edilmiştir.

İmmobilize PS/Cup-N fotokatalistlerin (PS/Cup1, PS/Cup2, PS/Cup3, PS/Cup4 ve PS/Cup5) tipik Raman Şiftleri ile anataz formda olduklarını ve görünür ışık altında aktif olabildiklerini ortaya koyan Raman Spektrum sonuçları Grafik 5.5.3.3’de verilmiştir.

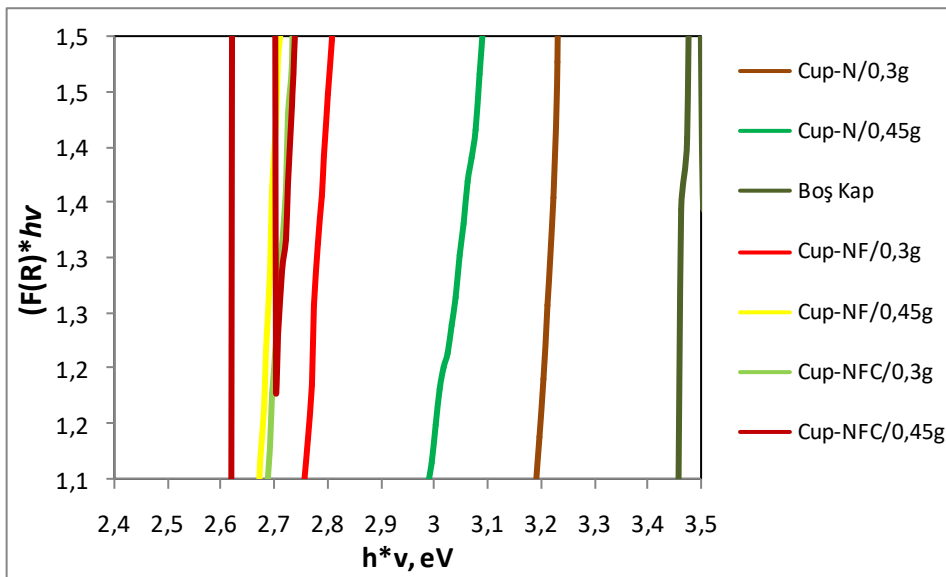


Grafik 5.5.3.3. İmmobilize PS/Cup-N fotokatalistlerin Raman şiftleri

N-doplu TiO₂ ile sıvanmamış boş olan “Boş Cup (Kap)” için Raman Şiftleri ise 999, 1177 ve 1600 cm⁻¹ dalga boyları civarında ölçülmüştür. Bu band aralıklarına yakın değerler yine aynı şekilde en az miktarda (0,015 g) N-doplu TiO₂ ile kaplı olan PS/Cup1’de gözlenmiş olması UV-Vis DRS sonuçlarını desteklemektedir.

b) 200 mL’lik immobilize PS/Cup-N ve PS/Cup-NFC fotokatalistlerin karakterizasyon sonuçları

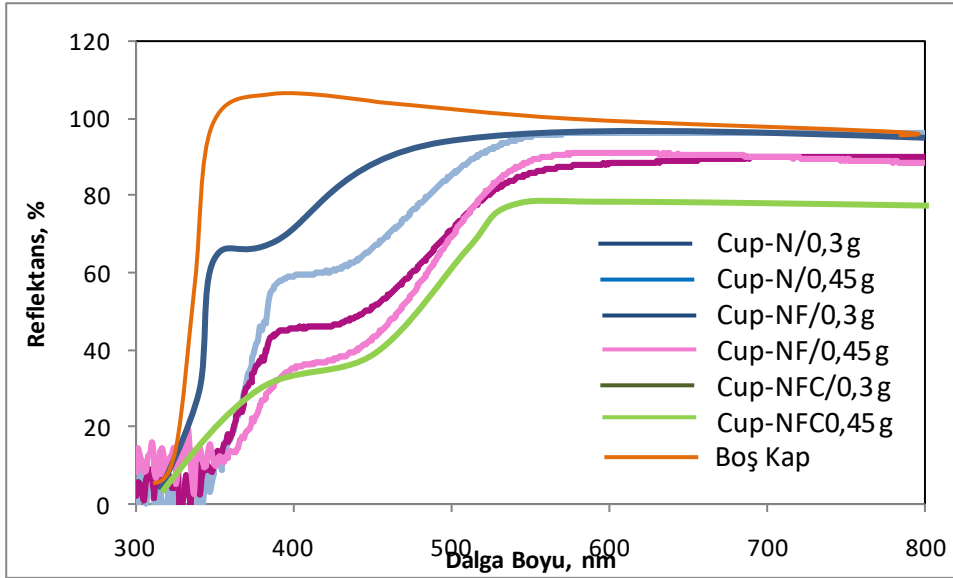
Fotokatalitik oksidasyon prosesi ile antibiyotik giderimime yönelik artırılabilirlik çalışmasında kullanılmak üzere laboratuvar ortamında hazırlanan 0,3g ve 0,45 g’lık N-doplu ve NFC-doplu TiO₂ fotokatalistlerin sıvandığı immobilize PS/Cup-N (PS/Cup-N/0,3g ve PS/Cup-N/0,45g) ve PS/Cup-NFC (PS/Cup-NFC/0,3g ve PS/Cup-NFC/0,45g) fotokatalistlerin band aralık enerjilerinin belirlenmesi için yapılan UV-Vis DRS ölçüm sonuçları Grafik 5.5.3.4’de sunulmuştur.



Grafik 5.5.3.4. İmmobilize PS/Cup-N ve PS/Cup-NFC fotokatalistlerin band aralık enerjileri (UV-Vis DRS ölçüm sonuçları)

Grafik 5.5.3.5’de UV-Vis DRS ölçüm sonuçlarında görüldüğü gibi, N-doplu TiO₂ ile sıvanmamış olan “Boş Cup (Kap)” PS’nin kendi özelliklerinden dolayı sadece bir kısım UV ışığı absorblayabilmiştir. Bunun nedeni N-doplu TiO₂ partikuller olmadığından görünür ışığın

yüzeyde aktivasyonunun gerçekleşmemesidir. N-doplu TiO₂ partiküllerin PS yüzeyinde sıvanan miktarı (0,3 g'dan 0,45 g'a) arttıkça N'un 2p seviyesinden iletkenlik bandına elektron transferinden dolayı fotokatalistin görünür ışığı absorblama kabiliyeti de artmıştır (Ozaki, 2007). 0,45g N-doplu TiO₂ ile sıvanmış olan "PS/Cup-N/0,45g" fotokatalistin, 0,3g N-doplu TiO₂ ile sıvanmış olan "PS/Cup-N/0,3g" a kıyasla daha fazla görünür ışığı absorbladığı belirlenmiştir.

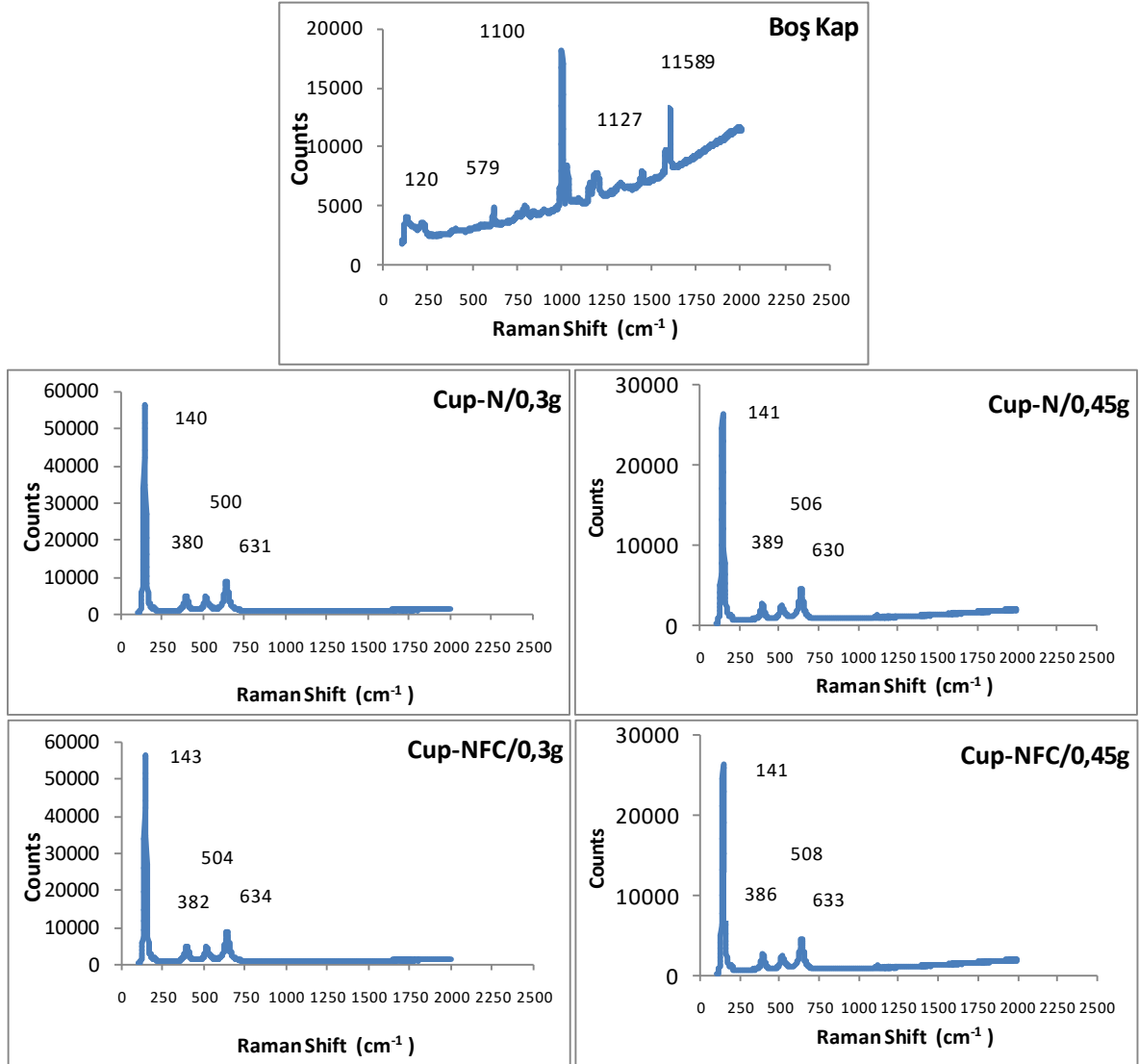


Grafik 5.5.3.5. İmmobilize PS/Cup-N ve PS/Cup-NFC fotokatalistlerin absorbladığı UV görünür bölge dalga boyları (UV-Vis DRS ölçüm sonuçları)

Böylece 3,4 eV olan "Boş Cup (Kap)" band aralığı Grafik 5.5.3.4'de görüldüğü gibi 2,6 eV'a düşürülebilmüş ve ışığın absorblanması 350 nm'den 550-600 nm'ye (görünür ışık bölgesine) kaydırılmıştır.

UV-Vis DRS ölçümleri ile elde edilen sonuçları deteklemek için laboratuvar ortamında hazırlanan 0,3 ve 0,45 g'lık N-doplu ve NFC-doplu (PS/Cup-N/0,3g, PS/Cup-N/0,45g, PS/Cup-NFC/0,3g, PS/Cup-NFC/0,45g) fotokatalistlerin Raman Spektrum ölçümleri ile gerçekleştirilen karakterizasyon sonuçları Grafik 5.5.3.6'da detaylı olarak sunulmuştur.

Grafik 5.5.3.6'da gösterildiği gibi, 0,3 g ve 0,45 g'lık N-doplu ve NFC-doplu TiO₂'in sıvandığı PS/Cup fotokatalistlerin tipik Raman şiflieri bu kapların anataz formda olduğunu ortaya koymuştur.



Grafik 5.5.3.6. N-doplu ve NFC-doplu TiO₂ fotokatalistler ile immobilize edilmiş PS/Cup fotokatalistlerin Raman şiftleri

5.6. Antibiyotik Kalıntılarının Giderimine Yönelik Fotokatalitik Oksidasyon

Çalışmalarının Sonuçları

Antibiyotik kalıntılarının giderimine yönelik fotokatalitik oksidasyon çalışmaları 4 ayrı şekilde aşağıdaki sıralamada yürütülmüştür;

- **Toz fotokatalistlerle antibiyotik kalıntılarının giderimine yönelik fotokatalitik oksidasyon çalışmaları,**
 - Toz formda N-doplu TiO₂ fotokatalist ile antibiyotik kalıntılarının giderimi,
 - Toz formda NFC-doplu TiO₂ fotokatalist ile antibiyotik kalıntılarının giderimi,

- **İmmobilize PS/Cup fotokatalistlerle antibiyotik kalıntılarının giderimine yönelik fotokatalitik oksidasyon çalışmaları,**
 - İmmobilize PS/Cup-N fotokatalist ile antibiyotik kalıntılarının giderimi
 - İmmobilize PS/Cup-NFC fotokatalist ile antibiyotik kalıntılarının giderimi

Fotokatalitik oksidasyon deneysel çalışmaları süresince ve sonunda gerçekleştirilen antibiyotik kalıntılarının giderimine yönelik fotokatalitik oksidasyon verimlilikleri 3 yöntem ile birlikte değerlendirilmiştir. Bu yöntemler;

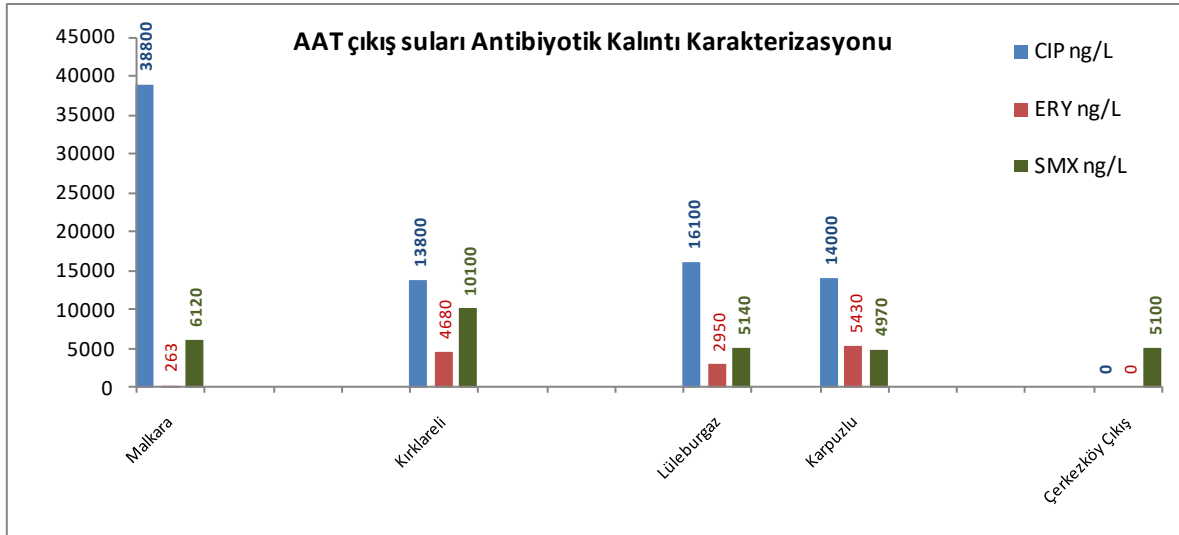
- Fotokatalitik oksidasyon çalışması süresince, önce karanlıkta ve daha sonrasında UV görünür ışık ile aydınlatma esnasında saatlik olarak alınan arıtılmış su numunelerinin UV-Vis Spektrofotometre ölçümleri ile oksidasyon sürecinin takip edilmesi ve değerlendirilmesi,
- UV-Vis Spektrofotometre ölçüm sonuçlarının teyid edilmesi ve kesinleştirilmesi için HPLC/MS-MS ile fotokatalitik oksidasyon sonrasında giderilebilen yada giderilemeden kalan antibiyotik kalıntı miktarlarının ölçülmesi,
- Fotokatalitik oksidasyon sonrasında KOİ ve TOK parametreleri ölçülerek giderim verimlerinin hesaplanması olarak yürütülmüştür.

5.6.1. Toz formda N-doplu TiO₂ Fotokatalist ile Antibiyotik Kalıntılarının Giderilmesi Sonuçları

5.6.1.1. Toz N-doplu TiO₂ Fotokatalist ile Antibiyotik Kalıntılarının Giderim Veriminin HPLC/MS-MS Ölçümleriyle Değerlendirilmesi

Fotokatalitik oksidasyon deneysel çalışmaları, Malkara, Lüleburgaz, Kırklareli, Karpuzlu Eysel ile Çerkezköy OSB Endüstriyel AAT'nden alınan biyolojik arıtma prosesi ile arıtılmış çıkış sularında tespit edilen antibiyotik kalıntılarının giderimine yönelik yürütülmüştür.

Eysel ve endüstriyel atıksu arıtma tesislerinde biyolojik arıtma prosesi ile arıtılmış çıkış sularından alınan atıksu numuneleri içindeki antibiyotik kalıntı miktarları Grafik 5.6.1.1'de toplu olarak verilmiştir.



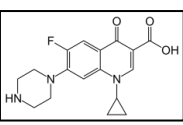
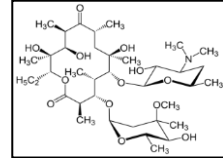
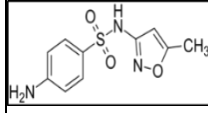
Grafik 5.6.1.1. Eysel ve endüstriyel AAT'nin biyolojik arıtma prosesi çıkış sularının içerdiği antibiyotik kalıntılarının miktarları

Son zamanlarda arıtma yapılmadığı bilgisi gelen Enez Eysel AAT'den atıksu numunesi alınmamış olup, yerine deneysel çalışmalarda Edirne ilini temsil eden Karpuzlu Eysel AAT'nin atıksuları kullanılmıştır. Ayrıca yapılan HPLC/MS-MS ölçümlerinde Çorlu Deri OSB AAT biyolojik proses ile arıtılmış çıkış suyunda önemli miktarda antibiyotik içeriği tespit edilmediğinden bu tesisden alınan atıksu numunesine fotokatalitik ileri oksidasyon prosesi ile antibiyotik kalıntılarının giderimine yönelik deneysel çalışma yapılmamıştır.

Laboratuvar ortamında özel olarak hazırlanan N-doplu TiO₂ fotokatalist kullanılarak gerçekleştirilen fotokatalitik ileri oksidasyon prosesi ile evsel ve endüstriyel atıksulardaki

antibiyotik kalıntılarının giderimine yönelik arıtılabilirlik çalışması sonrasında yapılan HPLC/MS-MS ölçümlerinin sonuçları Tablo 5.6.1.1’de toplu olarak verilmiştir.

Tablo 5.6.1.1. Toz N-doplu TiO₂ ile fotokatalitik oksidasyon prosesi sonrasında antibiyotik kalıntılarının giderimi (HPLC/MS-MS ölçüm sonuçları)

	IOP Öncesi Antibiyotik Kalıntı Miktarı			IOP Sonrası Toz N-Doplu TiO ₂ ile Antibiyotik Kalıntı Giderimi		
	CIP ng/L	ERY ng/L	SMX ng/L	CIP (ng/L)	ERY (ng/L)	SMX (ng/L)
						
Malkara Çıkış	38800	263	6120	1962*	475,2*	661*
				1370 **	< 0**	< 0**
Kırklareli Çıkış	13800	4680	10100	500,8 *	222*	1448*
				493 **	192,5**	< 0**
Lüleburgaz Çıkış	16100	2950	5140	561 **	199**	858**
Karpuzlu Çıkış	14000	5430	4970	508,05*	304*	669*
				<0**	200,3**	< 0**
Çerkezköy OSB Çıkış	<0	<0	5100	<0**	<0**	984**

* 3 saatlik fotokatalitik oksidasyon prosesi sonrasında

** 7 saatlik fotokatalitik oksidasyon prosesi sonrasında

Görünür ışık altında N-doplu TiO₂ ile gerçekleştirilen ve önce 3 saat, sonrasında 7 saat süren fotokatalitik oksidasyon prosesi ile antibiyotik kalıntılarının giderimine yönelik yürütülen deneysel çalışmaların sonundaki % giderim verimleri Tablo 5.6.1.2’de verilmiştir.

Tablo 5.6.1.1 ve Tablo 5.6.1.2’de görüldüğü gibi Malkara Evsel AAT Çıkış suyunda; 3 saatlik N-doplu TiO₂ fotokatalitik oksidasyon prosesi ile CIP giderim veriminin %94,94, ERY giderim veriminin %96,78, SMX giderim veriminin %89,20 oranında olduğu ve oksidasyon süresinin 7 saate çıkarılması ile ERY ve SMX’ün tamamen giderilebildiği, CIP giderim veriminin %96,47’e çıkarılabildiği tespit edilmiştir.

Tablo 5.6.1.2. Toz N-doplu TiO₂ ile fotokatalitik oksidasyon prosesi sonrasında antibiyotik kalıntılarının % giderim verimleri

	Giderim Verimi % CIP	Giderim Verimi % ERY	Giderim Verimi %SMX
Malkara Çıkış	94,94*	96,78*	89,20*
	96,47**	100**	100**
Kırklareli Çıkış	96,37*	98,39*	85,66*
	96,94**	98,60**	100**
Lüleburgaz Çıkış	96,52**	98,76**	83,21**
Karpuzlu Çıkış	96,37*	97,83*	86,54*
	100**	98,57**	100**
Çerkezköy OSB Çıkış	100**	100**	80,71**

* 3 saatlik fotokatalitik oksidasyon prosesi sonrasında

** 7 saatlik fotokatalitik oksidasyon prosesi sonrasında

Kırklareli Evsel AAT çıkış suyunda; 3 saatlik N-doplu TiO₂ ile fotokatalitik oksidasyon prosesi sonrasında CIP giderim veriminin %96,37, ERY giderim veriminin %98,39, SMX giderim veriminin %85,66 oranında olduğu ve oksidasyon süresinin 7 saate çıkarılması ile CIP giderim veriminin %96,94'e, ERY giderim veriminin %98,60'a, SMX'ün tamamen giderilebildiği tespit edilmiştir.

Karpuzlu Evsel AAT çıkış suyunda; 3 saatlik N-doplu TiO₂ fotokatalitik oksidasyon prosesi ile CIP giderim veriminin %96,37, ERY giderim veriminin %97,83, SMX giderim veriminin ise %86,54 oranında olduğu ve oksidasyon süresinin 7 saate çıkarılması ile CIP ve SMX antibiyotiklerinin tamamının giderilebildiği, ERY giderim veriminin %98,57'ye çıkarılabildiği tespit edilmiştir.

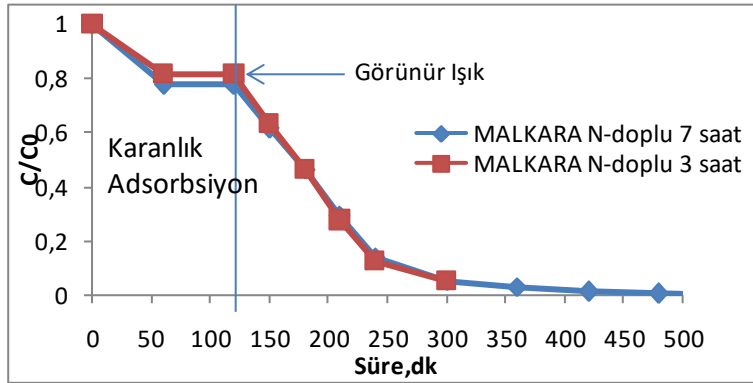
Fotokatalitik oksidasyon süresinin 7 saate çıkarılmasıyla daha yüksek oranda antibiyotik kalıntılarının giderilebildiği tespit edildiğinden, deneysel çalışma proses süresine 7 saat olarak devam edilmiştir. 7 saatlik N-doplu TiO₂ ile fotokatalitik oksidasyon prosesinin uygulandığı Lüleburgaz Evsel AAT çıkış suyunda; CIP giderim veriminin %96,52, ERY giderim veriminin %98,76 ve, SMX giderim veriminin %83,21 oranında olduğu belirlenmiştir.

Biyolojik arıtma prosesi sonrasındaki çıkış sularında sadece SMX olduğu HPLC/MS-MS ölçümleri ile tespit edilen Çerkezköy OSB Endüstriyel ATT'nde ise; 7 saatlik

fotokatalitik oksidasyon çalışması ile SMX'ün %80,71'lik kısmının giderilebildiği görülmüştür.

5.6.1.2. Toz N-doplu TiO₂ Fotokatalist ile Antibiyotik Kalıntılarının da Dahil Olduğu Organik Kirleticilerin Giderim Verimlerinin UV-Vis Spektrofotometre Ölçümleriyle Değerlendirilmesi

1 saat süren karanlık ve sonrasında 3 saat ve 7 saat boyunca UV görünür ışık altında gerçekleştirilen N-doplu TiO₂ fotokatalist ile gerçekleştirilen fotokatalitik ileri oksidasyon prosesi boyunca saat başı alınan su numuneleri UV-Vis Spektrofotometre'de ölçülmüştür. Atıksu numunelerinin içerdiği antibiyotiğin de dahil olduğu organik kirleticilerin arıtılmasına dair UV-Vis Spektrofotometre ölçüm sonuçları, arıtma süresine karşı C/C₀ değerleri olarak grafikler halinde sunulmuştur.

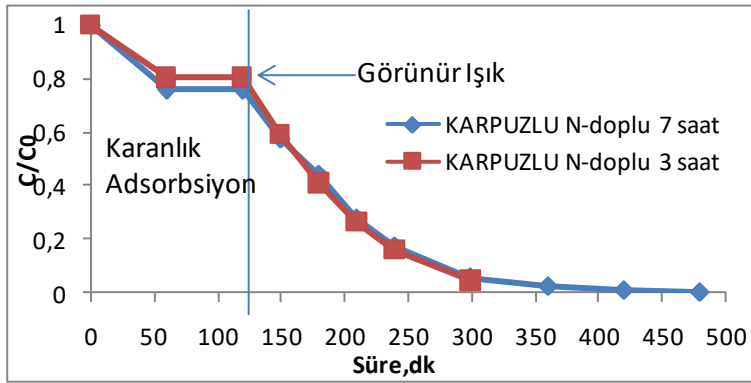


Grafik 5.6.1.2. Malkara Evsel AAT'nin N-doplu TiO₂ ile 3 ve 7 saat'lik fotokatalitik oksidasyon prosesi esnasında gerçekleştirilen UV-Vis Spektrofotometre ölçüm sonuçlarının karşılaştırılması

Malkara Evsel AAT'nin biyolojik arıtma çıkış sularına uygulanan N-doplu TiO₂ fotokatalist ile 3 ve 7 saatlik fotokatalitik oksidasyon prosesi sonrasındaki UV-Vis Spektrofotometre ölçüm sonuçları Grafik 5.6.1.2'de verilmiştir. Grafik 5.6.1.2'de görüldüğü gibi N-doplu TiO₂ fotokatalisti ile gerçekleştirilen ileri oksidasyon prosesi ile 3 saat sonrasında % 94,780 oranında, arıtma verimini arttırmak amacıyla uzatılan 7 saatlik proses

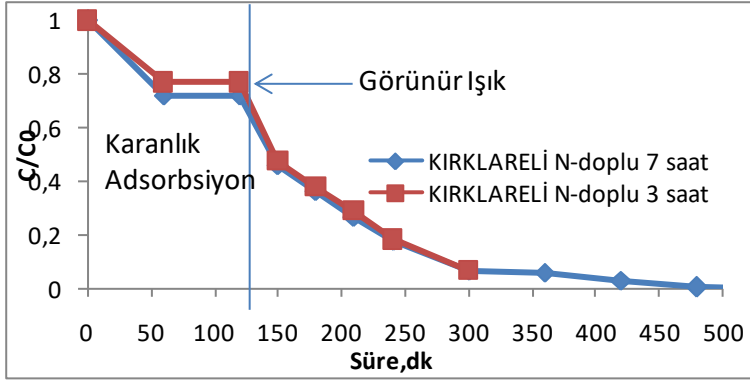
sonrasında da %99,945 oranında antibiyotiğin de dahil olduğu organik kirleticilerin giderilebildiği tespit edilmiştir.

3 ve 7 saat süren N-doplu TiO₂ fotokatalitik oksidasyon prosesi Karpuzlu Eysel AAT çıkış sularına da uygulanmış olup, antibiyotiğin de dahil olduğu organik kirleticilerin giderim verimleri 3 saat sonrasında %95,365 ve 7 saat sonrasında ise % 99,973 olarak belirlenmiştir. Karpuzlu Eysel AAT çıkış sularının N-doplu TiO₂ ile fotokatalitik oksidasyon prosesi boyunca gerçekleştirilen UV-Vis Spektrofotometre ölçüm sonuçları Grafik 5.6.1.3'de verilmiştir.



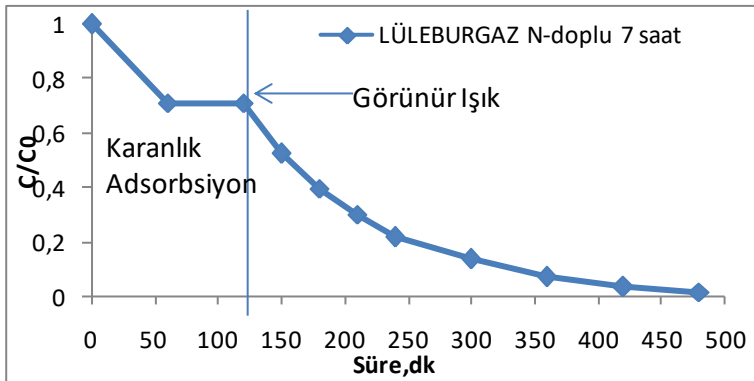
Grafik 5.6.1.3. Karpuzlu Eysel AAT'nin N-doplu TiO₂ ile 3 ve 7 saat'lik fotokatalitik oksidasyon prosesi esnasında gerçekleştirilen UV-Vis Spektrofotometre ölçüm sonuçlarının karşılaştırılması

Grafik 5.6.1.4'de verilen, Kırklareli Eysel AAT çıkış sularının N-doplu TiO₂ ile fotokatalitik oksidasyon prosesi esnasındaki UV-Vis Spektrofotometre ölçüm sonuçlarına göre, antibiyotiğin de dahil olduğu organik kirleticilerin 3 saat sonrasında %93,412 ve 7 saat sonrasında %99,954 oranında giderimi sağlanmıştır.



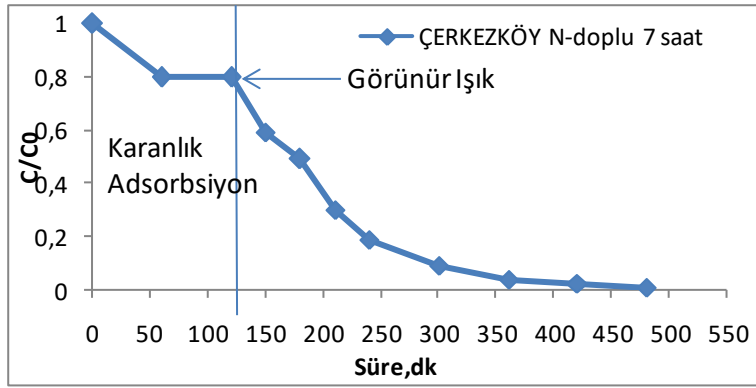
Grafik 5.6.1.4. Kırklareli Evsel AAT'nin N-doplu TiO₂ ile 3 ve 7 saat'lik fotokatalitik oksidasyon prosesi esnasında gerçekleştirilen UV-Vis Spektrofotometre ölçüm sonuçlarının karşılaştırılması

7 saatlik N-doplu TiO₂ ile fotokatalitik oksidasyon prosesi sonrasında Lüleburgaz Evsel AAT çıkış sularında antibiyotiğin de dahil olduğu organik kirleticilerin giderim verimi % 99,634 olarak belirlenmiştir. UV-Vis Spektrofotometre ölçüm sonuçları Grafik 5.6.1.5'de sunulmuştur.



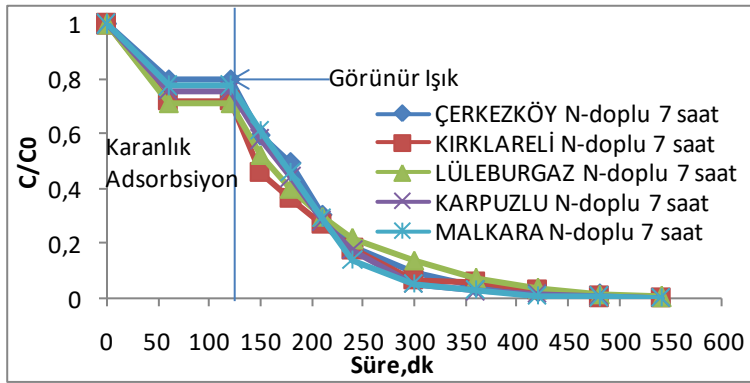
Grafik 5.6.1.5. Lüleburgaz Evsel AAT'nin N-doplu TiO₂ ile 7 saat'lik fotokatalitik oksidasyon prosesi esnasında gerçekleştirilen UV-Vis Spektrofotometre ölçüm sonuçlarının karşılaştırılması

Evsel atıksu numuneleri ile yapılan çalışmalara ilave olarak, 7 saat süren N-doplu TiO₂ ile fotokatalitik oksidasyon prosesi sonrasında Çerkezköy Endüstriyel AAT çıkış sularında antibiyotiğin de dahil olduğu organik kirleticilerin giderim verimi ise, % 99,602 olarak belirlenmiştir. UV-Vis Spektrofotometre ölçüm sonuçları Grafik 5.6.1.6'da verilmiştir.



Grafik 5.6.1.6. Çerkezköy Endüstriyel AAT'nin N-doplu TiO₂ ile 7 saat'lik fotokatalitik oksidasyon prosesi esnasında gerçekleştirilen UV-Vis Spektrofotometre ölçüm sonuçlarının karşılaştırılması

Grafik 5.6.1.7'de tüm evsel ve endüstriyel atıksuların UV- Vis Spektrofotometre ölçüm sonuçları karşılaştırılmıştır. Toplu olarak tüm sonuçların karşılaştırıldığı Grafik 5.6.1.2.6'da görüldüğü gibi N-doplu TiO₂ fotokatalist ile laboratuvar ortamında gerçekleştirilen fotokatalitik oksidasyon prosesi boyunca saat başı alınan numunelerin UV-Vis Spektrofotometre ölçüm sonuçlarına göre antibiyotiğin de dahil olduğu organik kirleticilerin konsantrasyonlarındaki azalma oranları, HPLC/MS-MS ile ölçülen antibiyotik giderim verimlerine dair sonuçları desteklemektedir.



Grafik 5.6.1.7. İncelenen tüm evsel ve endüstriyel AAT çıkış sularının N-doplu TiO₂ ile fotokatalitik oksidasyon prosesi esnasında gerçekleştirilen UV-Vis Spektrofotometre ölçüm sonuçları

5.6.1.3. Toz N-doplu TiO₂ Fotokatalist ile Fotokatalitik Oksidasyon Prosesi Sonrasında KOİ ve TOK Giderim Veriminin Değerlendirilmesi

Malkara Kırklareli, Lüleburgaz ve Karpuzlu Eysel ve Çerkezköy OSB Endüstriyel AAT'leri biyolojik arıtma çıkış sularında N-doplu TiO₂ ile gerçekleştirilen 3 ve 7 saatlik fotokatalitik oksidasyon prosesler ile %54 ile 73 oranlarında KOİ giderimi sağlanmıştır. KOİ giderim verimi sonuçları Tablo 5.6.1.3'de toplu olarak sunulmuştur.

Tablo 5.6.1.3. Toz N-doplu TiO₂ fotokatalist ile KOİ giderim sonuçları

	IOP Öncesi	IOP Sonrası	KOİ Giderim Verimi %
	KOİ mg/L		
Malkara Çıkış	94	31*	67
		26**	72
Kırklareli Çıkış	70	26**	63
Lüleburgaz Çıkış	67	18**	73
Karpuzlu Çıkış	160	73*	54
		48**	70
Çerkezköy OSB Çıkış	229	98**	57

* 3 saatlik fotokatalitik oksidasyon prosesi sonrasında

** 7 saatlik fotokatalitik oksidasyon prosesi sonrasında

N-doplu TiO₂'lu fotokatalitik oksidasyon prosesi ile gerçekleştirilen ileri arıtım öncesinde ve sonrasında Toplam Organik Karbon (TOK) değerleri de ölçülerek TOK giderim verimleri hesaplanmış ve Tablo 5.6.1.4'de sunulmuştur. Tablo 5.6.1.4'de görüldüğü gibi evsel atıksu arıtma tesisi çıkış sularında TOK giderim verimi %63 ile %75 arasında gerçekleşmiştir. Çerkezköy OSB Endüstriyel AAT'nin biyolojik arıtılmış çıkış suyunun N-doplu TiO₂ fotokatalist ile fotokatalitik oksidasyonu sonrasında ölçülen TOK değeri 80 mg/L olup, TOK giderim verimi ise, %59 olarak tespit edilmiştir.

Tablo 5.6.1.4. Toz N-doplu TiO₂ fotokatalist ile TOK giderim sonuçları

	IOP	IOP	TOK Giderim Verimi %
	Öncesi	Sonrası	
	TOK mg/L		
Malkara Çıkış	83	21	75
Kırklareli Çıkış	52	19	63
Lüleburgaz Çıkış	48	12	75
Karpuzlu Çıkış	60	21	65
Çerkezköy OSB Çıkış	208	80	59

5.6.2. Toz Formda NFC-Doplu TiO₂ Fotokatalist ile Antibiyotik Kalıntılarının Giderilmesi Sonuçları

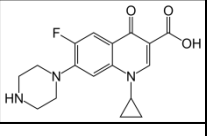
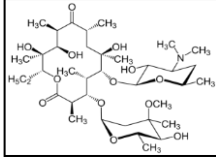
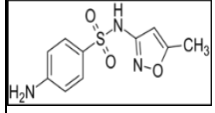
5.6.2.1. Toz N-doplu TiO₂ Fotokatalist ile Antibiyotik Kalıntılarının Giderim Veriminin HPLC/MS-MS Ölçümleriyle Değerlendirilmesi

Malkara, Lüleburgaz, Kırklareli, Karpuzlu Eysel ve Çerkezköy OSB Endüstriyel AAT biyolojik arıtılmış çıkış sularından laboratuvar ortamında özel olarak sol-jel metoduyla hazırlanan NFC-doplu TiO₂ fotokatalist kullanılarak gerçekleştirilen fotokatalitik oksidasyon prosesi ile antibiyotik kalıntılarının giderim verimlerine dair HPLC/MS-MS sonuçları Tablo 5.6.2.1.1’de verilmiştir.

Tablo 5.6.2.1 ve Tablo 5.6.2.2’de görüldüğü gibi Malkara Eysel AAT çıkış suyunda; görünür ışık altında 7 saatlik NFC-doplu TiO₂ fotokatalitik oksidasyon prosesi ile CIP giderim veriminin %97,27 olduğu, ERY ve SMX’ün tamamen giderilebildiği tespit edilmiştir.

Kırklareli ve Lüleburgaz Eysel AAT’lerinin çıkış sularında; görünür ışık altında 7 saat süren fotokatalitik oksidasyon sonrasında CIP, ERY ve SMX’ün tamamen giderilebildiği belirlenmiştir.

Tablo 5.6.2. 1. Toz NFC-doplu TiO₂ fotokatalitik oksidasyon prosesi sonrasında antibiyotik kalıntılarının giderimi (HPLC/MS-MS Sonuçları)

	IOP Öncesi Antibiyotik Kalıntı Miktarı			IOP Sonrası Toz NFC-doplu TiO ₂ ile Antibiyotik Kalıntı Giderimi		
	CIP ng/L	ERY ng/L	SMX ng/L	CIP (ng/L)	ERY (ng/L)	SMX (ng/L)
Malkara Çıkış	38800	263	6120			
Kırklareli Çıkış	13800	4680	10100	<0	<0	<0
Lüleburgaz Çıkış	16100	2950	5140	<0	<0	<0
Karpuzlu Çıkış	14000	5430	4970	<0	<0	663
Çerkezköy Çıkış	<0	<0	5100	<0	<0	808

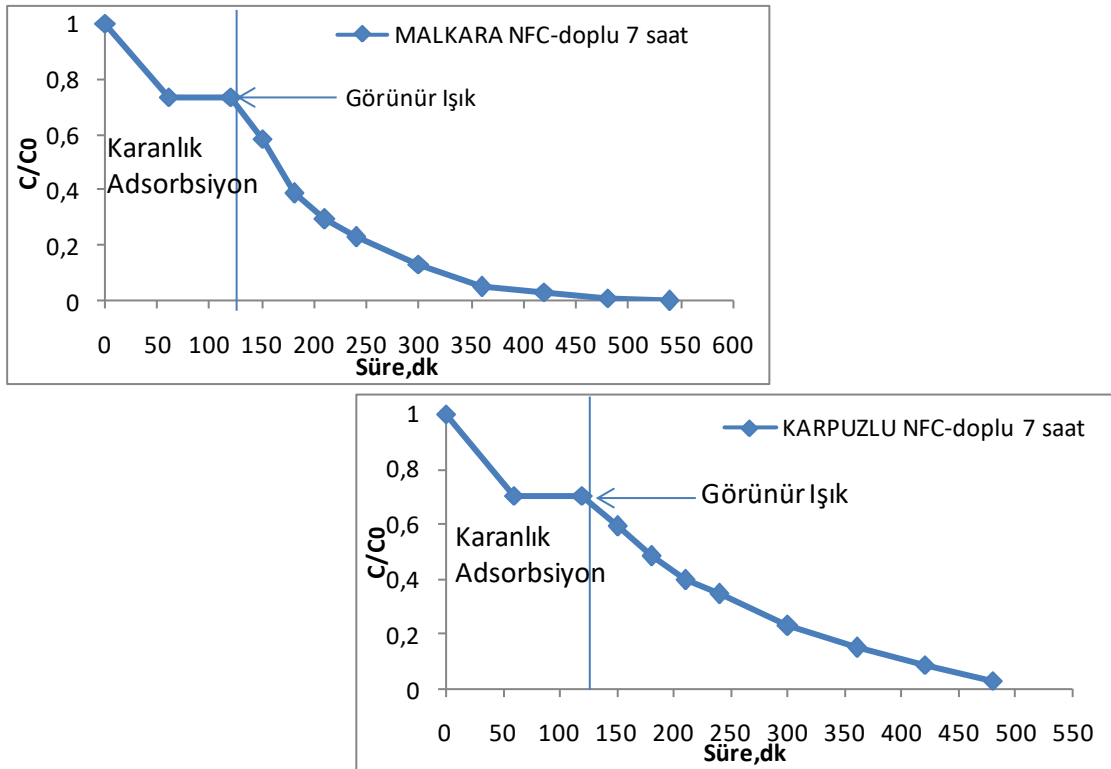
Karpuzlu Eysel AAT çıkış suyunda; CIP ve ERY antibiyotiklerinin tamamen giderilebildiği, SMX giderim veriminin ise %86,66 oranında olduğu belirlenmiştir.

Tablo 5.6.2.2. Toz NFC-doplu TiO₂ ile fotokatalitik oksidasyon prosesi sonrasında antibiyotik kalıntılarının % giderim verimleri

	Giderim Verimi % CIP	Giderim Verimi % ERY	Giderim Verimi %SMX
Malkara Çıkış	97,27	100	100
Kırklareli Çıkış	100	100	100
Lüleburgaz Çıkış	100	100	100
Karpuzlu Çıkış	100	100	86,66
Çerkezköy OSB Çıkış	100	100	84,16

5.6.2.2. Toz NFC-doplu TiO₂ Fotokatalist ile Antibiyotik Kalıntılarının da Dahil Olduğu Organik Kirleticilerin Giderim Verimlerinin UV-Vis Spektrofotometre Ölçümleriyle Değerlendirilmesi

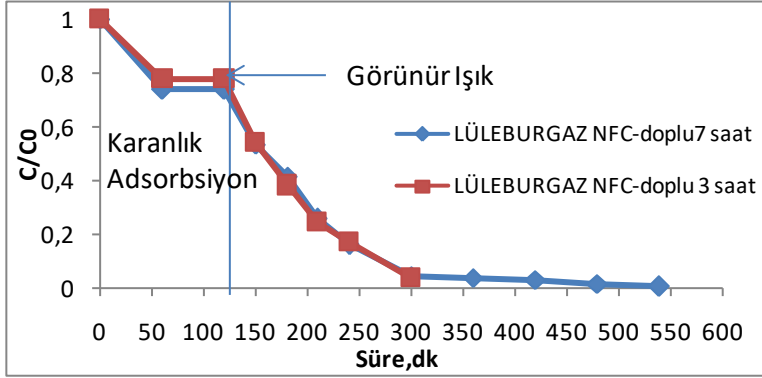
NFC-doplu TiO₂ fotokatalist ile gerçekleştirilen fotokatalitik oksidasyon prosesi esnasında, ilk 1 saat süren karanlık ve ardından 7 saat boyunca UV görünür ışık ile aydınlatılması sonrasında saat başı alınan su numuneleri UV-Vis Spektrofotometre’de ölçülmüştür. Malkara ve Karpuzlu Evsel AAT'nin biyolojik arıtılmış çıkış sularına uygulanan fotokatalitik oksidasyon prosesine dair sonuçlar Grafik 5.6.2.1’de verilmiştir.



Grafik 5.6.2.1. Malkara ve Karpuzlu Evsel AAT'nin NFC-doplu TiO₂ ile 7 saat'lik fotokatalitik oksidasyon prosesi esnasında gerçekleştirilen UV-Vis Spektrofotometre ölçüm sonuçları

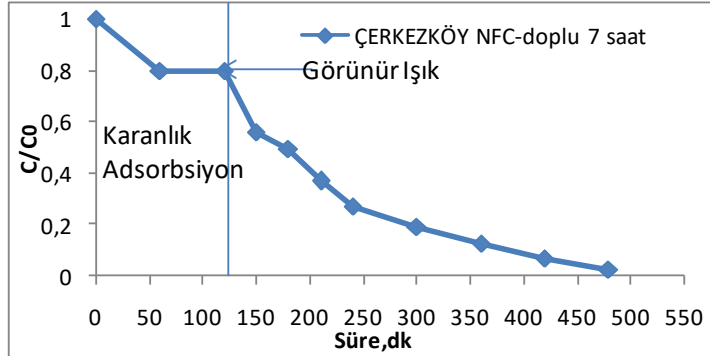
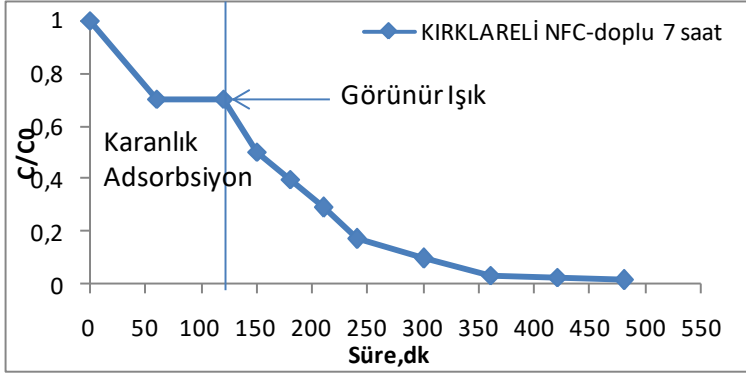
Grafik 5.6.2.1’de görüldüğü gibi, Malkara ve Karpuzlu Evsel AAT'nin biyolojik arıtma sonrası çıkış sularına uygulanan 7 saatlik NFC-doplu TiO₂ fotokatalitik oksidasyon sonrasında alınan numunelerin UV-Vis Spektrofotometre ölçüm sonuçlarına göre antibiyotiğin de dahil olduğu organik kirleticilerin giderim verimleri sırasıyla % 99,982 ve %99,956 olarak belirlenmiştir.

Lüleburgaz Evsel AAT'nin çıkış sularına uygulanan ve sonuçların Grafik 5.6.2.2'de grafiksel olarak verildiği 3 saatlik NFC-doplu TiO₂ ile fotokatalitik oksidasyon sonrasında, %96,536 olan antibiyotiğin de dahil olduğu organik kirleticilerin giderim verimi, süre 7 saate uzatıldığında %99,963'e yükseltilebilmiştir.



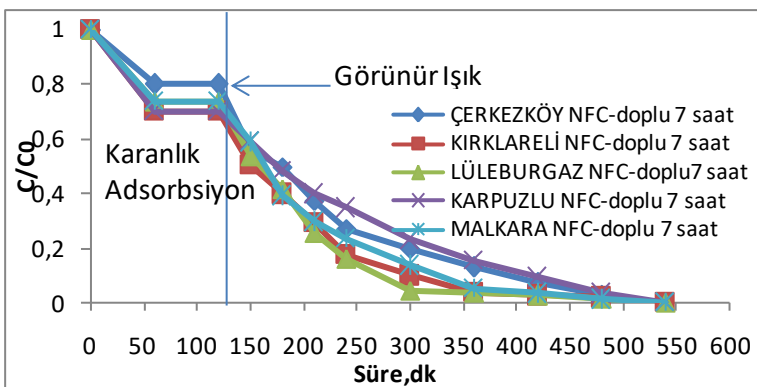
Grafik 5.6.2.2. Lüleburgaz Evsel AAT'nin NFC-doplu TiO₂ ile 3 ve 7 saat'lik fotokatalitik oksidasyon prosesi esnasında gerçekleştirilen UV-Vis Spektrofotometre ölçüm sonuçlarının karşılaştırılması

Grafik 5.6.2.3'de görüldüğü gibi Kırklareli Evsel ve Çerkezköy Endüstriyel AAT'nin çıkış sularının NFC-doplu TiO₂ ile fotokatalitik oksidasyon prosesi sonrasındaki antibiyotiğin de dahil olduğu organik kirleticilerin giderim verimleri sırasıyla %99,954 ve % 99,789 olarak belirlenmiştir.



Grafik 5.6.2.3. Kırklareli ve Çerkezköy Evsel AAT'nin NFC-doplu TiO₂ ile 7 saat'lik fotokatalitik oksidasyon prosesi esnasında gerçekleştirilen UV-Vis Spektrofotometre ölçüm sonuçları

Toplu olarak tüm sonuçların karşılaştırıldığı Grafik 5.6.2.4'de görüldüğü gibi; NFC-doplu TiO₂ fotokatalist ile laboratuvar ortamında gerçekleştirilen fotokatalitik ileri oksidasyon prosesi boyunca saat başı alınan artılmış su numunelerin UV-Vis Spektrofotometre ölçüm sonuçlarının gösterdiği antibiyotiğin de dahil olduğu organik kirleticilerdeki azalma oranları, HPLC/MS-MS ile ölçülen antibiyotik giderim verim sonuçlarını desteklemektedir.



Grafik 5.6.2.4. İncelenen tüm evsel ve endüstriyel AAT çıkış sularının NFC-doplu TiO₂ ile fotokatalitik oksidasyon prosesi esnasında gerçekleştirilen UV-Vis Spektrofotometre ölçüm sonuçları

5.6.2.3. Toz NFC-doplu TiO₂ Fotokatalist ile Fotokatalitik Oksidasyon Prosesi Sonrasında KOİ ve TOK Giderim Veriminin Değerlendirilmesi

NFC-doplu TiO₂ fotokatalistin kullanıldığı fotokatalitik oksidasyon prosesi ile Malkara Kırklareli, Lüleburgaz ve Karpuzlu Eysel ve Çerkezköy OSB Endüstriyel AAT'leri biyolojik arıtma çıkış sularında %73 ile %79 oranlarında KOİ giderimi sağlanmıştır. Fotokatalitik oksidasyon prosesi sonrası KOİ giderim verimi sonuçları Tablo 5.6.2.3.'de toplu olarak sunulmuştur.

Çerkezköy OSB Endüstriyel AAT'nin biyolojik arıtılmış çıkış suyunun NFC-doplu TiO₂ fotokatalist ile fotokatalitik oksidasyonu sonrasında ölçülen KOİ değeri 87 mg/L olup, KOİ giderim verimi ise %62 olarak tespit edilmiştir. Malkara ve Lüleburgaz Eysel AAT'nin çıkış sularında sırasıyla %78 ve %79 olmak suretiyle, diğerlerine oranla daha yüksek oranda KOİ giderimi sağlandığı belirlenmiştir.

Tablo 5.6.2.3. Toz NFC-doplu TiO₂ fotokatalist ile KOİ giderim sonuçları

	IOP Öncesi	IOP Sonrası	KOİ Giderim Verimi %
	KOİ mg/L		
Malkara	94	21	78
Karpuzlu	160	33	79
Lüleburgaz	67	18	73
Kırklareli	70	16	77
Çerkezköy OSB	229	87	62

NFC-doplu TiO₂ fotokatalistin kullanıldığı fotokatalitik oksidasyon prosesi öncesinde ve sonrasında TOK değerleri de ölçülerek, TOK giderim verimleri hesaplanmış ve Tablo 5.6.2.4'de sunulmuştur. Tablo 5.6.2.3.2'de görüldüğü gibi, evsel atıksu arıtma tesisi çıkış sularında TOK giderim verimi %73 ile %79 arasında gerçekleşmiştir. Çerkezköy OSB Endüstriyel AAT'nin biyolojik arıtılmış çıkış suyunun NFC-doplu TiO₂ fotokatalist ile fotokatalitik oksidasyonu sonrasında ölçülen TOK değeri 80 mg/L olup, TOK giderim verimi ise, %62 olarak tespit edilmiştir.

Tablo 5.6.2.4. Toz NFC-doplu TiO₂ fotokatalist ile TOK giderim sonuçları

	IOP	IOP	TOK Giderim Verimi %
	Öncesi	Sonrası	
	TOK mg/L		
Malkara	83	21	86
Karpuzlu	60	13	78
Lüleburgaz	48	10	79
Kırklareli	52	14	73
Çerkezköy OSB	208	80	62

Malkara ve Lüleburgaz Eysel AAT'nin çıkış sularında sırasıyla %86 ve %78 olmak suretiyle, diğerlerine oranla daha yüksek oranda TOK giderimi sağlanmıştır.

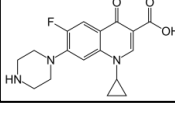
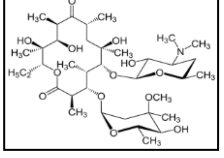
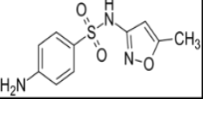
5.6.3. İmmobilize PS/Cup-N Fotokatalistlerle Antibiyotik Kalıntılarının Giderilmesi Sonuçları

5.6.3.1. İmmobilize PS/Cup-N Fotokatalistle Antibiyotik Kalıntılarının Giderim Veriminin HPLC/MS-MS Ölçümleriyle Değerlendirilmesi

Laboratuvar ortamında özel olarak hazırlanan ve immobilize PS/Cup-N/0,3g fotokataliste kıyasla daha yüksek verim elde edilen immobilize PS/Cup-N/0,45g fotokatalist kullanılarak gerçekleştirilen fotokatalitik oksidasyon prosesi ile Malkara, Lüleburgaz, Kırklareli, Karpuzlu Eysel ile Çerkezköy OSB Endüstriyel AAT'nden alınan atıksu numunelerinde antibiyotik giderim verimlerine dair HPLC/MS-MS sonuçları Tablo 5.6.3.1'de verilmiştir.

Tablo 5.6.3.1 ve Tablo 5.6.3.2'de görüldüğü gibi, görünür ışık altında 7 saat süren immobilize PS/Cup-N/0,45g fotokatalistlerle fotokatalitik oksidasyon prosesinin uygulandığı Malkara Eysel AAT çıkış suyunda; CIP giderim verimi %96,97 oranında, ERY giderim verimi %98,64, SMX giderim verimi diğerlerine göre daha az olarak %88,11 oranında ölçülmüştür.

Tablo 5.6.3.1. İmmobilize PS/Cup-N/0,45g fotokatalist ile fotokatalitik oksidasyon prosesi sonrasında antibiyotik kalıntılarının giderimi (HPLC/MS-MS Sonuçları)

IOP Öncesi Antibiyotik Miktarı			IOP Sonrası İmmobilize PS/Cup-N/0,45g fotokatalist ile Antibiyotik Giderimi			
CIP ng/L	ERY ng/L	SMX ng/L	CIP (ng/L)	ERY (ng/L)	SMX (ng/L)	
						
Malkara Çıkış	38800	263	6120	1175,4	528	727,5
Kırklareli Çıkış	13800	4680	10100	473,42	220,3	488,9
Lüleburgaz Çıkış	16100	2950	5140	772,38	211,65	758,05
Karpuzlu Çıkış	14000	5430	4970	565,41	269,42	681
Çerkezköy OSB Çıkış	<0	<0	5100	<0	<0	726,76

Kırklareli Eysel AAT çıkış suyunda; CIP giderim veriminin %96,57, ERY giderim veriminin %98,40, SMX giderim veriminin %96,16 oranında olduğu belirlenmiştir.

Lüleburgaz Eysel AAT çıkış suyunda; 7 saatlik İmmobilize PS/CupN/0,45g fotokatalistle fotokatalitik oksidasyon prosesi sonrasında CIP giderim veriminin %95,20, ERY giderim veriminin %98,69, SMX giderim veriminin %85,25 oranında olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 5.6.3.2. İmmobilize PS/Cup-N/0,45g fotokatalist ile fotokatalitik oksidasyon prosesi sonrasında antibiyotik kalıntılarının giderim verimleri

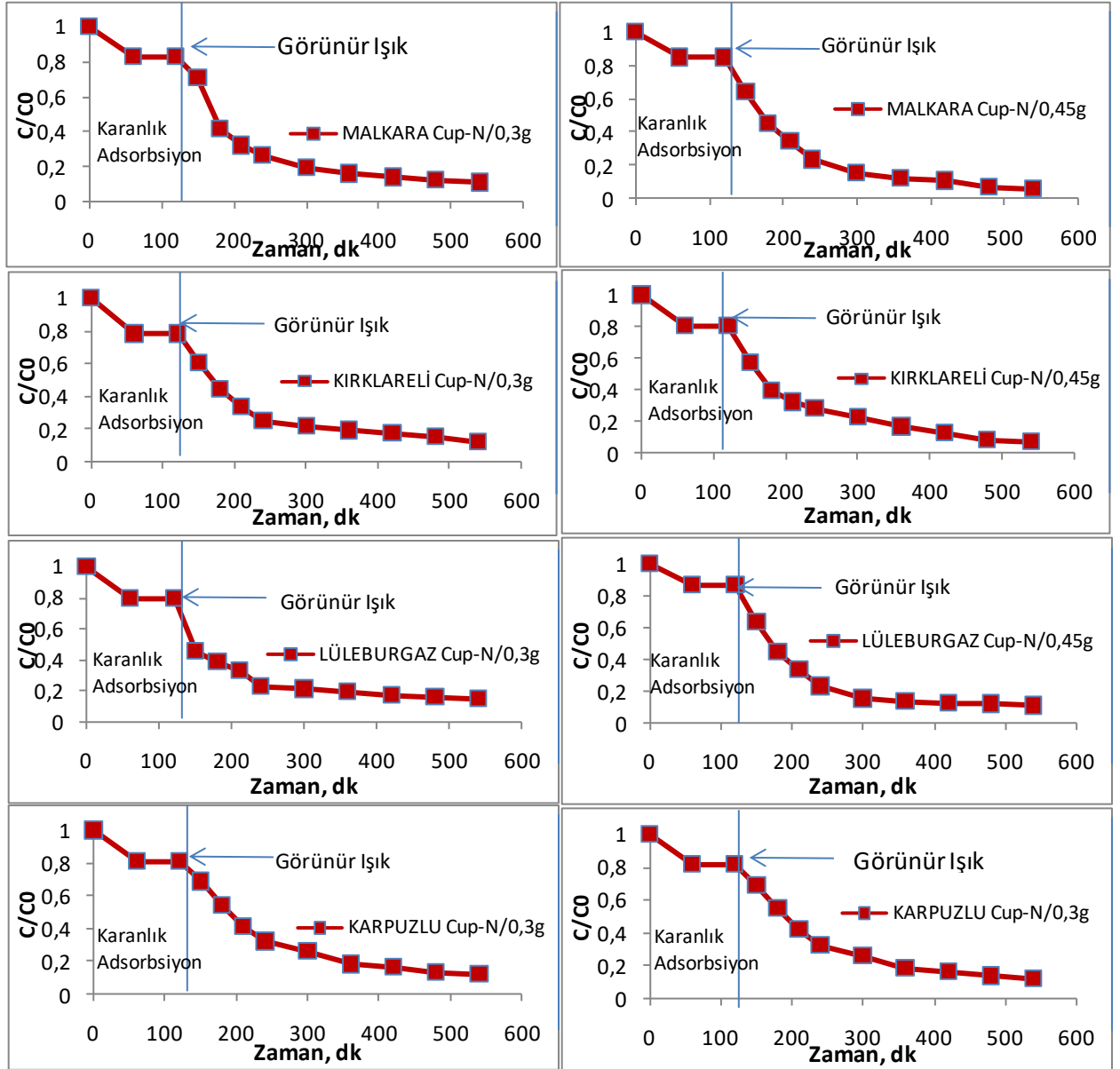
	Giderim Verimi % CIP	Giderim Verimi % ERY	Giderim Verimi %SMX
Malkara Çıkış	96,97	98,64	88,11
Kırklareli Çıkış	96,57	98,40	96,16
Lüleburgaz Çıkış	95,20	98,69	85,25
Karpuzlu Çıkış	95,96	98,08	86,30
Çerkezköy OSB Çıkış	100	100	85,75

7 saatlik fotokatalitik oksidasyon prosesinin uygulandığı Karpuzlu Evsel AAT çıkış suyunda; CIP %95,96 oranında, ERY %98,08 ve SMX ise %86,30 oranında giderilebilmiştir.

CIP ve ERY'nin olmadığı endüstriyel atıksulardan Çerkezköy Endüstriyel AAT'nde ise, SMX antibiyotiğinin %85,75 'i giderilebilmiştir.

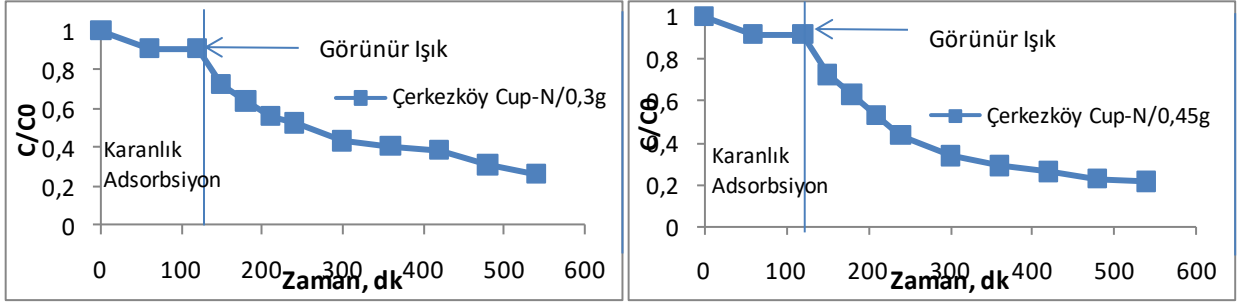
5.6.3.2. İmmobilize PS/Cup-N Fotokatalistle Antibiyotik Kalıntılarının da Dahil Olduğu Organik Kirleticilerin Giderim Verimlerinin UV-Vis Spektrofotometre Ölçümleriyle Değerlendirilmesi

Malkara, Kırklareli, Lüleburgaz ve Karpuzlu Evsel AAT biyolojik arıtma prosesi çıkış sularında görünür ışık altında, immobilize PS/Cup-N/0,3g ve PS/Cup-N/0,45g fotokatalistler ile gerçekleştirilen antibiyotiğin de dahil olduğu organik kirleticilerin giderimine yönelik fotokatalitik arıtılabilirlik çalışması boyunca saat başı alınan arıtılmış suların UV-Vis Spektrofotometre ile ölçüm sonuçları grafikler halinde Grafik 5.6.3.1’de sunulmuştur.



Grafik 5.6.3.1. İncelenen tüm evsel AAT çıkış sularının immobilize PS/Cup-N/0,3g ve PS/Cup-N/0,45g fotokatalistlerle fotokatalitik oksidasyon prosesi esnasında gerçekleştirilen UV-Vis Spektrofotometre ölçüm sonuçları

Çerkezköy Endüstriyel AAT biyolojik arıtma prosesi çıkış sularında görünür ışık altında PS üzerine immobilize edilmiş PS/Cup-N/0,3g ve PS/Cup-N/0,45g fotokatalistler kullanılarak gerçekleştirilen fotokatalitik oksidasyon prosesi ile antibiyotiğin de dahil olduğu organik kirleticilerin giderimine yönelik artırılabilirlik çalışmasına dair UV-Vis Spektrofotometre ölçüm sonuçları ise Grafik 5.6.3.2.'de sunulmuştur.



Grafik 5.6.3.2. Çerkezköy Endüstriyel AAT çıkış sularının immobilize PS/Cup-N/0,3g ve PS/Cup-N/0,45g fotokatalistlerle fotokatalitik oksidasyon prosesi esnasında gerçekleştirilen UV-Vis Spektrofotometre ölçüm sonuçları

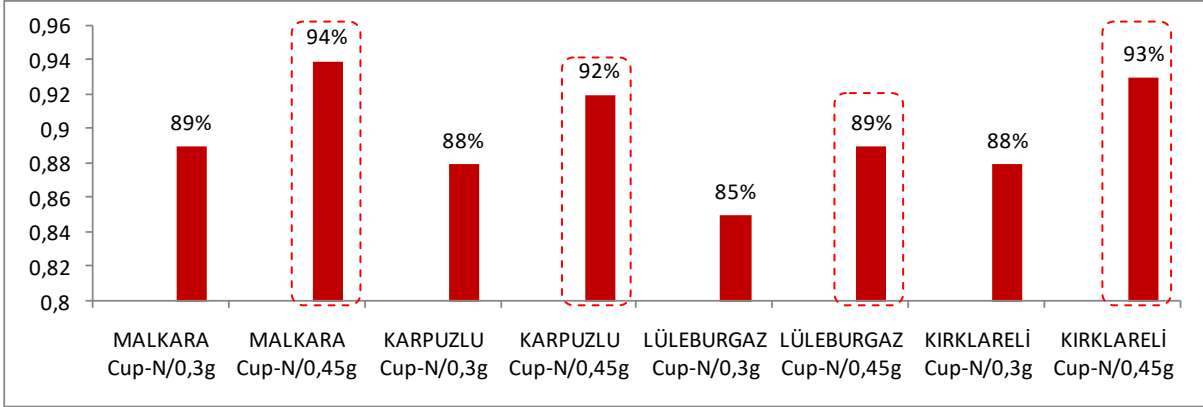
UV-Vis Spektrofotometre ölçüm sonuçlarına göre tüm evsel ve Çerkezköy endüstriyel atıksuyu numunelerinde antibiyotiğin de dahil olduğu organik kirleticilerdeki azalma verimleri Tablo 5.6.3.3'de verilmiştir.

Tablo 5.6.3.3. Evsel ve Çerkezköy endüstriyel atıksu numunelerinde antibiyotiğin de dahil olduğu organik kirleticilerdeki azalma verimleri (UV-Vis Spektrofotometre ölçüm sonuçları)

	Giderim Verimi % PS/Cup-N/0,3g	Giderim Verimi % PS/Cup-N/0,45g
Malkara Çıkış	89	94
Karpuzlu Çıkış	88	92
Lüleburgaz Çıkış	85	89
Kırklareli Çıkış	88	93
Çerkezköy OSB Çıkış	74	79

Fotokatalitik oksidasyon ile atıksular içindeki antibiyotiğin de dahil olduğu organik kalıntılardaki azalmaları ortaya koymak için, HPLC/MS-MS ölçümlerine ilave olarak yapılan

UV-Vis Spektrofotometre ölçümlerinin karşılaştırıldığı Grafik 5.6.3.3'de görüldüğü gibi; kaplara sıvanan fotokatalist miktarı 0,3g'dan 0,45g'a arttırıldığında, 420 dakikalık görünür ışık altındaki fotokatalitik aktivite süresince giderme verimliliğinin de arttığı gözlenmiştir.



Grafik 5.6.3.3. İmmobilize PS/Cup-N/0,3g ve PS/Cup-N/0,45g fotokatalistlerin evsel atıksulardaki fotokatalitik aktivitelerinin karşılaştırılması

5.6.3.3. İmmobilize PS/Cup-N Fotokatalistle Fotokatalitik Oksidasyon Prosesi Sonrasında KOİ ve TOK Giderim Veriminin Değerlendirilmesi

İmmobilize edilmiş olan PS/Cup-N/0,45g fotokatalistle evsel arıtma tesisleri biyolojik arıtılmış çıkış sularından KOİ giderimi sonuçları Tablo 5.6.3.4'de detaylı olarak verilmiştir.

Malkara Kırklareli, Lüleburgaz ve Karpuzlu Evsel AAT biyolojik arıtma çıkış sularında immobilize PS/Cup-N/0,45g fotokatalistle gerçekleştirilen fotokatalitik oksidasyon prosesi ile %50 ile 61 oranları arasında KOİ giderimi sağlanmıştır. Çerkezköy Endüstriyel Atıksu Arıtma Tesisleri biyolojik arıtma çıkış suyunda ise %52 oranında KOİ giderimi sağlanmıştır.

Tablo 5.6.3.4. İmmobilize PS/Cup-N/0,45g fotokatalist ile KOİ giderimi

	IOP Öncesi	IOP Sonrası (PS/Cup-N/0,45g)	KOİ Giderim Verimi % (PS/Cup-N/0,45)
	KOİ mg/L		
Malkara Eysel	94	47	50
Karpuzlu Eysel	160	68	57,5
Lüleburgaz Eysel	67	26	61
Kırklareli Eysel	70	29	59
Çerkezköy Endüstriyel	229	111	52

İmmobilize PS/Cup-N/0,45g fotokatalist ile Malkara Kırklareli, Lüleburgaz ve Karpuzlu Eysel ve Çerkezköy Endüstriyel AAT biyolojik arıtma çıkış sularında gerçekleştirilen fotokatalitik oksidasyon prosesi öncesinde ve sonrasında Toplam Organik Karbon (TOK) değerleri de ölçülerek TOK giderim verimleri de hesaplanmış ve Tablo 5.6.3.5' de sunulmuştur.

Tablo 5.6.3.5. İmmobilize PS/Cup-N/0,45g fotokatalist ile TOK giderimi

	IOP Öncesi	IOP Sonrası (PS/Cup-N/0,45g)	TOK Giderim Verimi % (PS/Cup-N/0,45)
	TOK mg/L		
Malkara Eysel	83	32	62
Karpuzlu Eysel	60	26	56
Lüleburgaz Eysel	48	20	58
Kırklareli Eysel	52	22	57
Çerkezköy Endüstriyel	208	70	66

İmmobilize PS/Cup-N/0,45g fotokatalist ile evsel atıksu arıtma tesisi çıkış sularında TOK giderim verimi %57 ile %62 arasında, Çerkezköy Endüstriyel AAT çıkış suyunda ise %66 oranında gerçekleşmiştir.

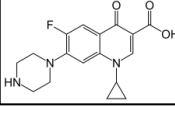
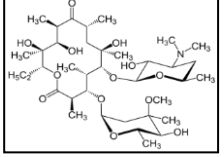
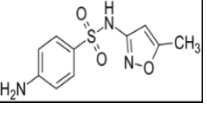
5.6.4. İmmobilize PS/Cup-NFC Fotokatalist ile Antibiyotik Kalıntılarının Giderilmesi Sonuçları

5.6.4.1. İmmobilize PS/Cup-NFC Fotokatalist ile Antibiyotik Kalıntılarının Giderim Veriminin HPLC/MS-MS Ölçümleriyle Değerlendirilmesi

İmmobilize PS/Cup-NFC/0,3g fotokatalistten daha yüksek verim elde edilen PS/Cup-NFC/0,45g kullanılarak gerçekleştirilen fotokatalitik oksidasyon prosesi ile Malkara, Lüleburgaz, Kırklareli, Karpuzlu Eysel ile Çerkezköy OSB Endüstriyel AAT'nden alınan çıkış sularındaki antibiyotik giderimlerine dair HPLC/MS-MS sonuçları Tablo 5.6.4.1'de toplu olarak verilmiştir.

Tablo 5.6.4.1 ve % giderim verimlerinin yer aldığı Tablo 5.6.4.2'de görüldüğü gibi, görünür ışık altında 7 saat süren immobilize PS/Cup-NFC/0,45g fotokatalist ile gerçekleştirilen fotokatalitik oksidasyon prosesinin uygulandığı Malkara Eysel AAT çıkış suyunda; CIP ve SMX antibiyotik kalıntıları tamamen giderilirken, ERY giderim verimi %99,45 oranında ölçülmüştür.

Tablo 5.6.4.1. İmmobilize PS/Cup-NFC/0,45g fotokatalist ile fotokatalitik oksidasyon prosesi sonrasında antibiyotik kalıntılarının giderimi (HPLC/MS-MS Sonuçları)

IOP Öncesi Antibiyotik Miktarı				IOP Sonrası İmmobilize PS/Cup-NFC/0,45g fotokatalist ile Antibiyotik Giderimi		
CIP ng/L	ERY ng/L	SMX ng/L	CIP (ng/L)	ERY (ng/L)	SMX (ng/L)	
						
Malkara Çıkış	38800	263	6120	<0	213	<0
Kırklareli Çıkış	13800	4680	10100	<0	362	<0
Lüleburgaz Çıkış	16100	2950	5140	<0	191	700,36
Karpuzlu Çıkış	14000	5430	4970	<0	<0	605,8
Çerkezköy OSB Çıkış	<0	<0	5100	<0	<0	686,16

Tablo 5.6.4.2. İmmobilize PS/Cup-NFC/0,45g fotokatalist ile fotokatalitik oksidasyon prosesi sonrasında antibiyotik kalıntılarının giderim verimleri

	Giderim Verimi % CIP	Giderim Verimi % ERY	Giderim Verimi %SMX
Malkara Çıkış	100	99,45	100
Kırklareli Çıkış	100	97,38	100
Lüleburgaz Çıkış	100	98,81	86,37
Karpuzlu Çıkış	100	100	87,81
Çerkezköy OSB Çıkış	100	100	86,55

İmmobilize PS/Cup-NFC/0,45g fotokatalist ile görünür ışık altında 7 saatlik fotokatalitik oksidasyon sonrasında Kırklareli Eysel AAT çıkış suyunda; CIP ve SMX tamamen giderilirken, ERY giderim veriminin %97,38 oranında olduğu belirlenmiştir. Lüleburgaz Eysel AAT çıkış suyunda; CIP tamamen giderilirken, ERY giderim veriminin %98,81, SMX giderim veriminin %86,37 oranında olduğu tespit edilmiştir. 7 saatlik fotokatalitik oksidasyon prosesinin uygulandığı Karpuzlu Eysel AAT çıkış suyunda ise; CIP ve ERY tamamen ve SMX ise %87,81 oranında giderilebilmiştir.

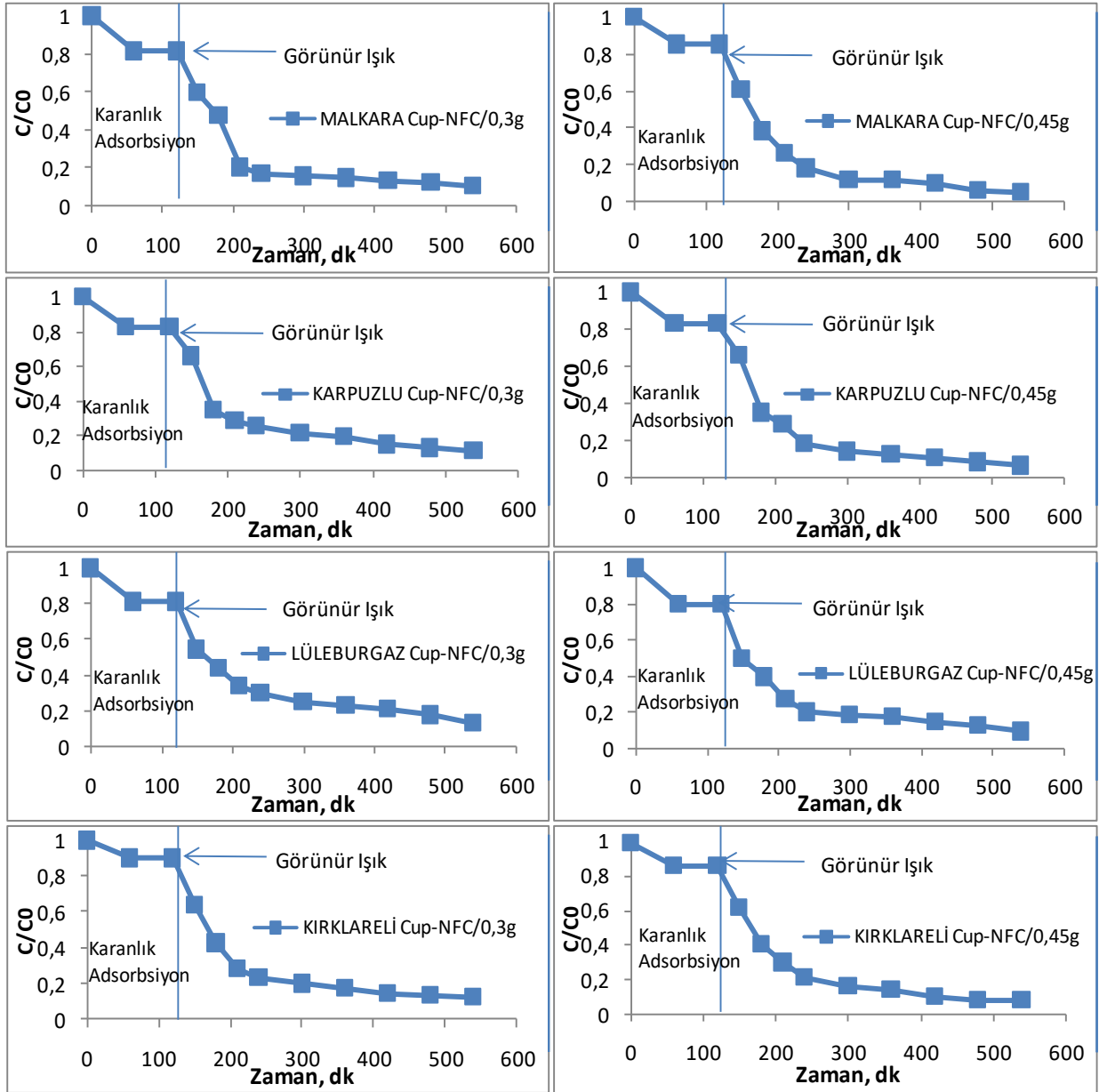
CIP ve ERY'nin olmadığı endüstriyel atıksulardan Çerkezköy Endüstriyel AAT'nde, SMX %86,55 oranında giderilebilmiştir.

Sonuçlar, immobilize PS/Cup-NFC fotokatalist ile gerçekleştirilen fotokatalitik oksidasyon ile PS/CupN'e oranla daha yüksek antibiyotik giderim verimi elde edildiğini göstermiştir.

5.6.4.2. İmmobilize PS/Cup-NFC Fotokatalist ile Antibiyotik Kalıntılarının da Dahil Olduğu Organik Kirleticilerin Giderim Verimlerinin UV-Vis Spektrofotometre Ölçümleriyle Değerlendirilmesi

Malkara, Kırklareli, Lüleburgaz ve Karpuzlu Eysel AAT biyolojik arıtma prosesi çıkış sularında görünür ışık altında immobilize PS/Cup-NFC/0,3g ve PS/Cup-NFC/0,45g fotokatalistler kullanılarak gerçekleştirilen fotokatalitik oksidasyon ile antibiyotiklerin de dahil

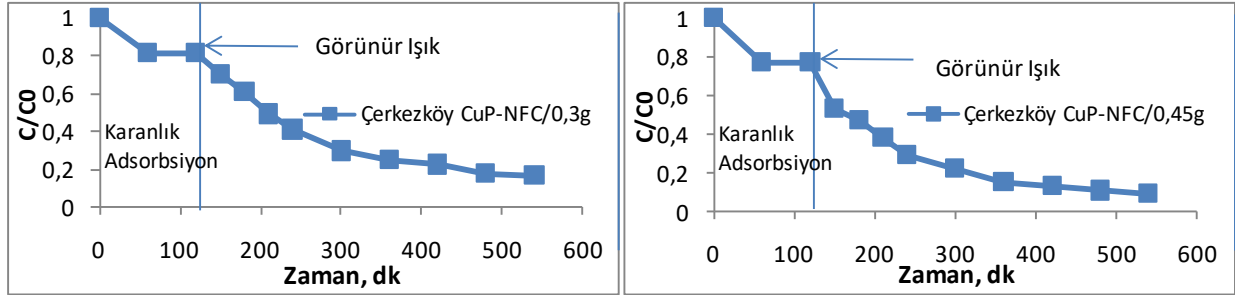
olduğu organik kirleticilerin arıtılabilirliği çalışması esnasında saat başı alınan arıtılmış suların UV-Vis Spektrofotometre ölçüm sonuçları grafikler halinde Grafik 5.6.4.1'de sunulmuştur.



Grafik 5.6.4.1. İncelenen tüm evsel AAT çıkış sularının immobilize PS/Cup-NFC/0,3g ve PS/Cup-NFC/0,45g fotokatalistlerle fotokatalitik oksidasyon prosesi esnasında gerçekleştirilen UV-Vis Spektrofotometre ölçüm sonuçları

Çerkezköy Endüstriyel AAT biyolojik arıtma prosesi çıkış sularında görünür ışık altında immobilize PS/Cup-NFC/0,3g ve PS/Cup-NFC/0,45g fotokatalistler kullanılarak gerçekleştirilen fotokatalitik oksidasyon prosesi ile antibiyotiğin de dahil olduğu organik

kirleticilerin giderimine yönelik artırılabilirlik çalışmasına dair UV-Vis Spektrofotometre ölçüm sonuçları ise Grafik 5.6.4.2’de sunulmuştur.



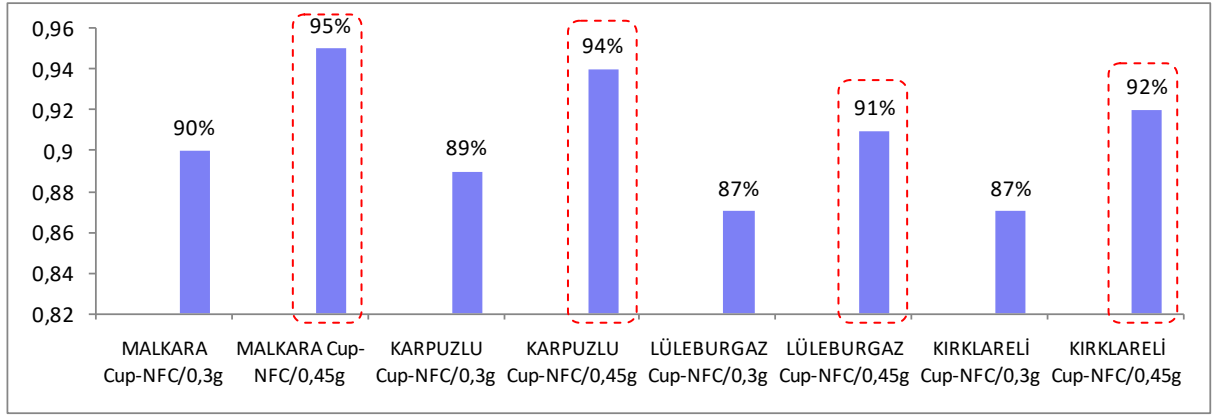
Grafik 5.6.4.2. Çerkezköy Endüstriyel AAT çıkış sularının immobilize PS/Cup-NFC/0,3g ve PS/Cup-NFC/0,45g fotokatalistlerle fotokatalitik oksidasyon prosesi esnasında gerçekleştirilen UV-Vis Spektrofotometre ölçüm sonuçları

UV-Vis Spektrofotometre ölçüm sonuçlarına göre tüm evsel ve Çerkezköy endüstriyel atıksuyu numunelerinde antibiyotik de dahil olduğu organik kirleticilerin kalıntılarındaki giderim verimleri Tablo 5.6.4.3’de verilmiştir.

Tablo 5.6.4.3. Tüm evsel ve endüstriyel atıksuyu numunelerinde antibiyotik de dahil olduğu organik kirleticilerin kalıntılarındaki azalma verimleri (UV-Vis Spektrofotometre ölçüm sonuçları)

	Giderim Verimi % PS/Cup-NFC/0,3g	Giderim Verimi % PS/Cup-NFC/0,45g
Malkara Çıkış	90	95
Karpuzlu Çıkış	89	94
Lüleburgaz Çıkış	87	91
Kırklareli Çıkış	87	92
Çerkezköy OSB Çıkış	83	87

Fotokatalitik oksidasyon ile atıksular içindeki antibiyotik kalıntılarındaki giderimleri ortaya koymak için UV-Vis Spektrofotometre ölçümlerinin karşılaştırıldığı Grafik 5.6.4.3’de görüldüğü gibi; kaplara sıvıanan fotokatalist miktarı 0,3g’dan 0,45g’a artırıldığında, 420 dakikalık görünür ışık altındaki fotokatalitik aktivite süresince antibiyotik kalıntısındaki azalma verimliliğinin de arttığı gözlenmiştir.



Grafik 5.6.4. 3. İmmobilize PS/Cup-NFC/0,3g ve PS/Cup-NFC/0,45g fotokatalistlerin evsel atıksularda fotokatalitik aktivitelerinin karşılaştırılması

5.6.4.3. İmmobilize PS/Cup-NFC Fotokatalist ile Fotokatalitik Oksidasyon Prosesi Sonrasında KOİ ve TOK Giderim Veriminin Değerlendirilmesi

NFC-doplu TiO_2 ile immobilize edilmiş olan PS/Cup-NFC/0,45g fotokatalistlerle evsel arıtma tesisleri biyolojik arıtılmış çıkış sularından KOİ giderimi sonuçları Tablo 5.6.4.4'de detaylı olarak verilmiştir.

Malkara Kırklareli, Lüleburgaz ve Karpuzlu Evsel AAT'leri biyolojik arıtma çıkış sularında NFC-Doplu TiO_2 sıvanarak immobilize edilen PS/Cup-NFC/0,45g fotokatalist ile gerçekleştirilen fotokatalitik oksidasyon prosesi ile %57 ile 64 oranlarında KOİ giderimi sağlanmıştır. Çerkezköy Endüstriyel AAT biyolojik arıtma çıkış suyunda ise %57 oranında KOİ giderimi sağlanmıştır.

Tablo 5.6.4.4. İmmobilize PS/Cup-NFC/0,45g fotokatalist ile KOİ Giderimi

	IOP Öncesi	IOP Sonrası (PS/Cup-NFC/0,45g)	KOİ Giderim Verimi % (PS/Cup-NFC/0,45g)
	KOİ mg/L		
Malkara Eysel	94	40	57
Karpuzlu Eysel	160	63	61
Lüleburgaz Eysel	67	24	64
Kırklareli Eysel	70	27	61
Çerkezköy Endüstriyel	229	98	57

Ayrıca NFC-doplu TiO₂ ile immobilize edilmiş olan PS/Cup-NFC/0,45g fotokatalist ile Malkara Kırklareli, Lüleburgaz ve Karpuzlu Eysel AAT'leri biyolojik arıtma çıkış sularında gerçekleştirilen fotokatalitik oksidasyon prosesi öncesinde ve sonrasında Toplam Organik Karbon (TOK) değerleri de ölçülerek TOK giderim verimleri de hesaplanmış ve Tablo 5.6.4.5' de sunulmuştur.

Tablo 5.6.4.5. İmmobilize PS/Cup-NFC/0,45g fotokatalist ile TOK Giderimi

	IOP Öncesi	IOP Sonrası (PS/Cup-NFC/0,45g)	TOK Giderim Verimi % (PS/Cup- NFC/0,45)
	TOK mg/L		
Malkara Eysel	83	27	67
Karpuzlu Eysel	60	22	63
Lüleburgaz Eysel	48	15	69
Kırklareli Eysel	52	20	61,5
Çerkezköy Endüstriyel	208	58	72

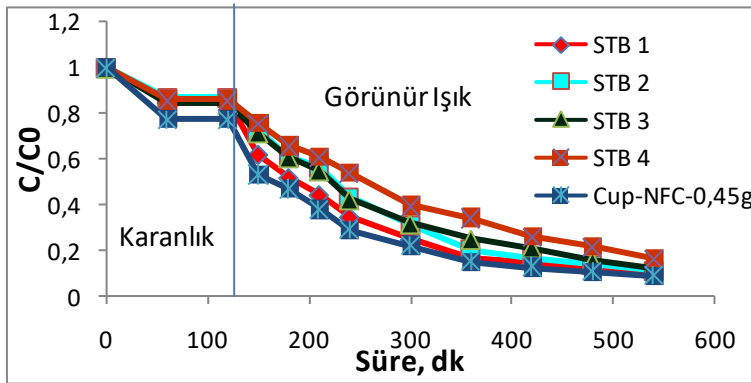
İmmobilize PS/Cup-NFC/0,45g fotokatalist ile evsel atıksu arıtma tesisi çıkış sularında TOK giderim verimi %61,5 ile %69 arasında, Çerkezköy Endüstriyel AAT çıkış suyunda ise %72 oranında gerçekleşmiştir.

Tüm toz (N-doplu TiO₂, ve NFC-doplu TiO₂) ve immobilize (PS/Cup-N ve PS/Cup-NFC) fotokatalistlerle yürütülen fotokatalitik oksidasyon çalışmalarında, atıksulardaki

antibiyotik kalıntılarının da dahil olduğu organik kirlilik içindeki toplam organik karbonun degradasyonunu ortaya koyan %TOK ve kimyasal oksijen ihtiyacını ortaya koyan %KOl sonuçlarının antibiyotik giderim verimleri ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir.

5.6.4.4. Stabilizasyon

Fotokatalitik aktivitenin stabilitesinin tayini için en yüksek arıtma veriminin elde edildiği immobilize PS/Cup-NFC/0,45g fotokatalistin yeniden kullanılabilirliği incelenmiş ve fotokatalitik test 4 kez tekrarlanmıştır. Stabilite testi sonucunda Grafik 5.6.4.4’de görüldüğü gibi antibiyotüğün de dahil olduğu organik kirleticilerin giderim verimliliğinde çok belirgin bir düşüş gözlenmemiştir. Bu sonuç, immobilize PS/Cup-NFC/0,45g fotokatalistin stabilitesini teyid etmektedir.



Grafik 5.6.4. 4. İmmobilize PS/Cup-NFC/0,45g fotokatalistin stabilizasyon test sonuçları

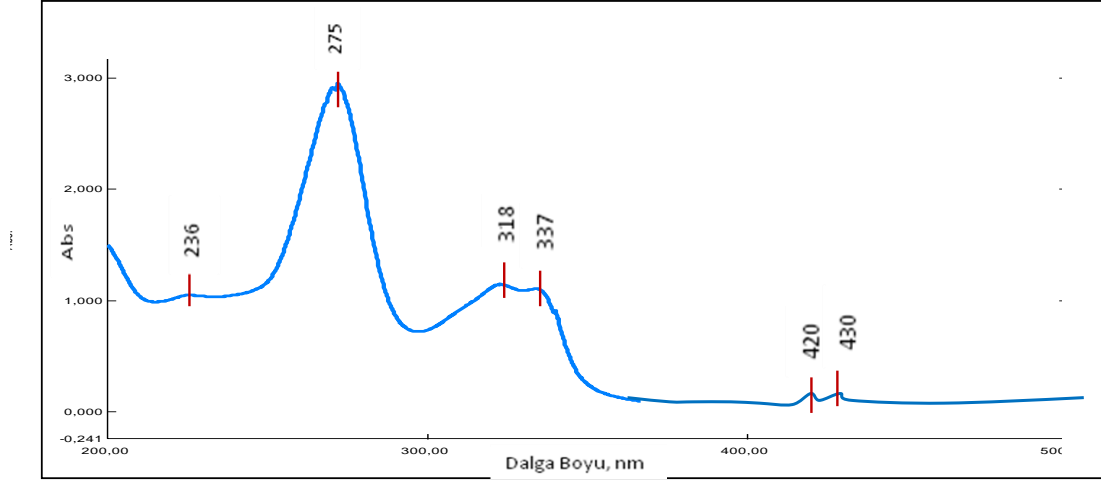
5.7. Toz ve İmmobilize PS/Cup Fotokatalistlerin Reaksiyon Kinetikleri

Evsel ve endüstriyel atıksulardan antibiyotik gideriminde kullanılan tüm immobilize PS/Cup fotokatalistlerin fotokatalitik aktivitelerinin mekanizmasını anlayabilmek için reaksiyon kinetikleri incelenmiştir.

Antibiyotiklere dair standart stok çözeltiler 1000 mg/L olarak hazırlanmıştır. Tüm çözeltiler analitik çalışmalarda kullanılacak derecede yüksek saflıkta su ile hazırlanmıştır. Sonrasında standart stok çözeltiler 4 – 250 µg/mL arasındaki farklı konsantrasyonlara seyreltilerek, saf su şahitliğinde 10 mm kuartz küvetin kullanıldığı Shimadzu marka UV-Vis Spektrofotometrede absorbans ölçümleri yapılmıştır.

5.7.1. CIP Antibiyotiği Açısından Reaksiyon Mekanizması ve Kinetikleri

CIP standart stok çözeltilisinin UV-Vis Spektrumu Grafik 5.7.1.1'de verilmiştir. Grafikte görüldüğü gibi CIP antibiyotiği 6 noktada belirgin pikler göstermektedir. Bu piklerin en belirgin olanı 275 nm olanıdır. Degredasyon sırasında da ilk azalmanın görüldüğü pikin 275 nm'deki pik olduğu tespit edilmiştir.

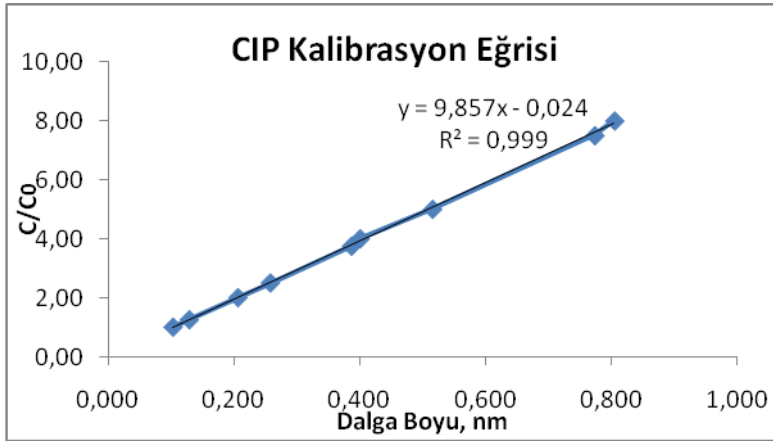


Grafik 5.7.1.1. CIP standart stok çözeltilisinin UV-Vis spektrumu.

CIP standart stok çözeltilisinin kalibrasyon eğrisini oluşturabilmek Tablo 5.7.1.1 'de verilen konsantrasyonlarda hazırlanan CIP çözeltilerinin absorbans değerleri UV-Vis Spektrofotometre ile ölçülmüştür.

Tablo 5.7.1.1. CIP standart stok çözelti konsantrasyonlarının absorbans değerleri

CIP çözelti konsantrasyonu (C, µg/mL)	Absorbans değeri
4	0,103
5	0,129
8	0,206
10	0,258
15	0,386
16	0,400
20	0,515
30	0,713
32	0,804



Grafik 5.7.1.2. CIP standart stok çözeltisinin kalibrasyon eğrisi

Reaksiyonda konsantrasyon artışı ile görünür ışığın absorpsiyonunun sayısal yoğunluğu arasındaki ilişkiyi anlayabilmek için Eşitlik 5.7.1.1’de verilen Lambert Beer yasasından ϵ (absorbtivite katsayısı) ‘nı hesapladığımızda;

$$A = \epsilon.C.d$$

Eşitlik 5.7.1.1

“A” nın, absorbansa “C” nin konsantrasyona ve “d” nin ise 1 cm’lik küvet boyutuna tekabül ettiği eşitlikte (Eşitlik 4.7.1.2) “ ϵ (absorbtivite katsayısı) ” kalibrasyon eğrisinin en tepe noktasıdır.

$$\epsilon.d = (A_{\max}-A_{\min}) / (C_{\max}-C_{\min})$$

Eşitlik 5.7.1.2

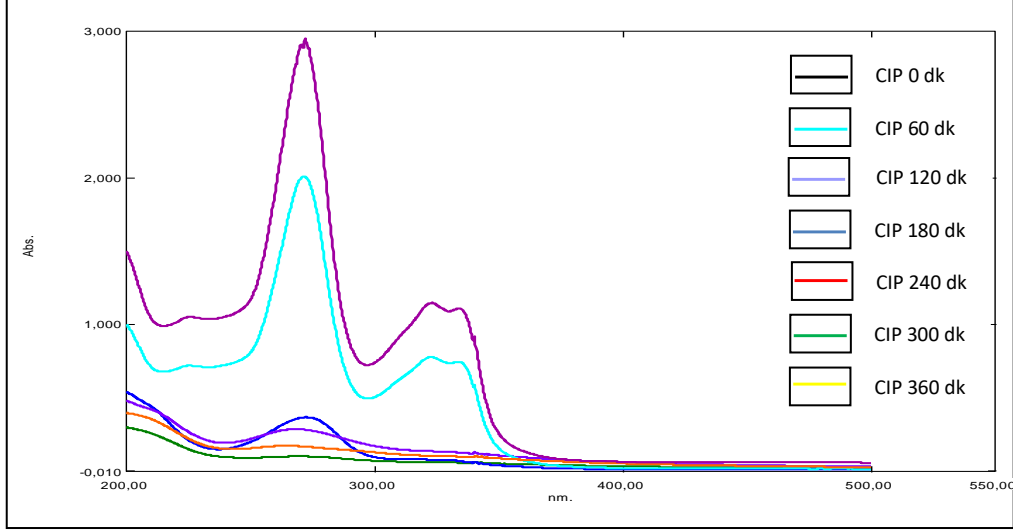
$$= (0,804-0,103)/(32-4)=(0,701/28) \times 1$$

$$\epsilon = 0,025 (\mu\text{g/mL.cm})^{-1} \text{ olarak hesaplanmıştır.}$$

Grafik 5.7.1.2’deki CIP standart stok çözeltisinin kalibrasyon eğrisinde görüldüğü gibi, konsantrasyonları bilinen CIP çözeltilerinin kalibrasyon eğrisi 1. derece reaksiyon kinetikleri ile ifade edilebilmekte ve R^2 (korelasyon katsayısı) değeri 0,999 olarak hesaplanmıştır (1’e oldukça yakındır). Bu sonuç, CIP standart çözeltisinin konsantrasyonu ile absorbtivitesi arasında doğrusal bir ilişki olduğunu göstermiştir.

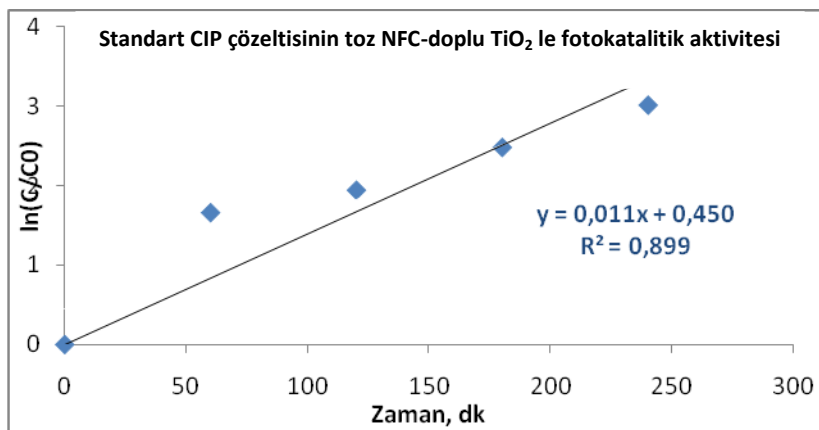
4 $\mu\text{g/mL}$ ’lik sulu CIP standart stok çözeltisindeki CIP antibiyotığının toz formda N-doplu ve NFC-doplu TiO_2 fotokatalistler ile giderimine yönelik fotokatalitik oksidasyon

deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu deneysel çalışmalarda CIP antibiyotiğinin en yüksek oranda gideriminin sağlandığı toz fotokatalist olan NFC-doplu TiO₂ ile fotokatalitik aktivitesi Grafik 5.7.1.3’de sunulmuştur.



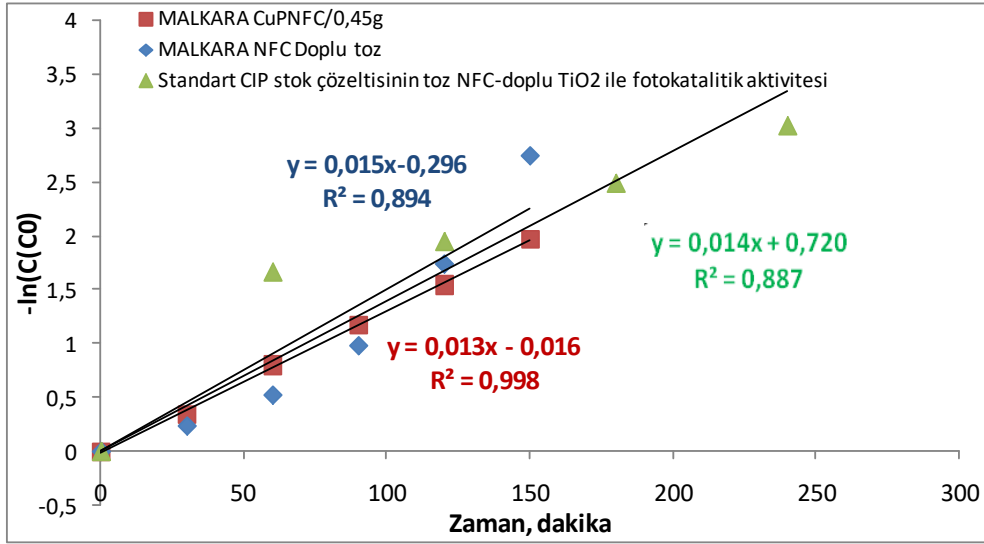
Grafik 5.7.1.3. CIP standart stok çözeltisinin toz NFC-doplu TiO₂ ile fotokatalitik aktivitesinin UV-Vis spektrumu

Toz formda NFC-doplu TiO₂ ile CIP antibiyotiğinin fotokatalitik oksidasyon çalışması ile giderildiği reaksiyonun kinetiği incelendiğinde; $\ln(C/C_0)$ değerlerinin reaksiyon süresine göre çizildiği Grafik 5.7.1.4’de görüldüğü gibi CIP standart stok çözeltisinin 0,899 R² değerine sahip reaksiyon kinetiği 1. derece reaksiyon kinetikleri ile ifade edilebilmektedir.



Grafik 5.7.1.4. CIP standart stok çözeltisinin toz NFC-doplu TiO₂ ile fotokatalitik oksidasyon reaksiyon kinetiği.

Diğer evsel atıksu numunlerine kıyasla daha yüksek miktarda CIP kalıntıları içeren Malkara Evsel AAT çıkış suyunda ve standart CIP çözeltisinde, immobilize PS/Cup-NFC0,45g ve toz formda NFC-doplu TiO₂ fotokatalistlerle gerçekleştirilen CIP antibiyotiğinin giderimine ait fotokatalitik oksidasyon reaksiyonlarının kinetikleri birlikte incelendiğinde, her üç artırılabilirlik reaksiyonun da k reaksiyon hız sabitleri (sırasıyla 0,013, 0,015 ve 0,014) birbirine oldukça yakın olarak tespit edilmiştir (Grafik 5.7.1.5).

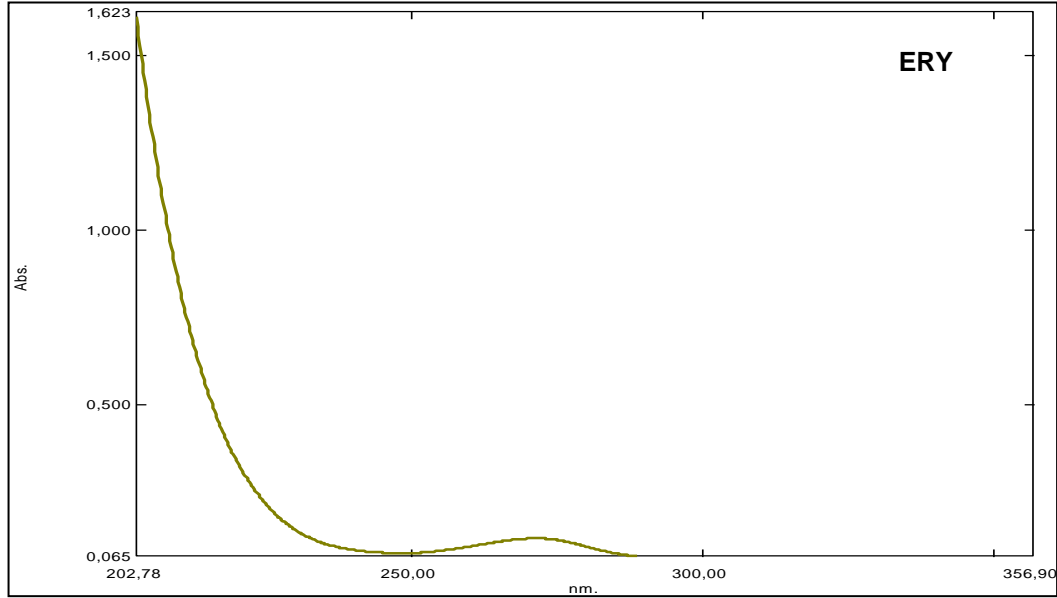


Grafik 5.7.1.5. CIP standart stok çözeltisinin toz NFC-doplu TiO₂ ve immobilize PS/Cup-NFC/0,45g fotokatalistler ile fotokatalitik oksidasyon reaksiyonlarının kinetiklerinin karşılaştırılması

Ayrıca, R korelasyon değerinin her üç reaksiyon kinetiğinde de çok yüksek çıkması, UV-Vis Spektrofotmetre ölçümleri ile tespit edilen CIP antibiyotiği gideriminin HPLC-MS/MS ile gerçekleştirilen ve kesin olan sonuçlar arasında güçlü bir korelasyon olduğunu ve fotokatalitik aktivitesinin diffüzyonla yayılmalardan etkilenmediğini (Vaiano, 2015) ve fotokimyasal ortamda yürütülen reaksiyonda, sadece PS iç yüzeyine kaplanan NFC-TiO₂ fotokatalistinin aktif rol oynadığı ve direkt olarak ileri oksidasyonun gerçekleştiğini ortaya koymaktadır. Her üç reaksiyon kinetiğinde de karanlıktaki adsorbsiyon sonrasındaki hedef kirletici giderim reaksiyonunun, birinci derece kinetik formülüne uyduğu belirlenmiştir.

5.7.2. ERY Antibiyotiği Açısından Reaksiyon Mekanizması ve Kinetikleri

ERY standart stok çözeltilisinin UV-Vis Spektrumu Grafik 5.7.2.1'de verilmiştir. Grafikte görüldüğü gibi ERY antibiyotiği 2 noktada belirgin pikler göstermektedir. Bu piklerin en belirgin olanı 250 nm ve daha küçük olanı 285 nm civarındadır.

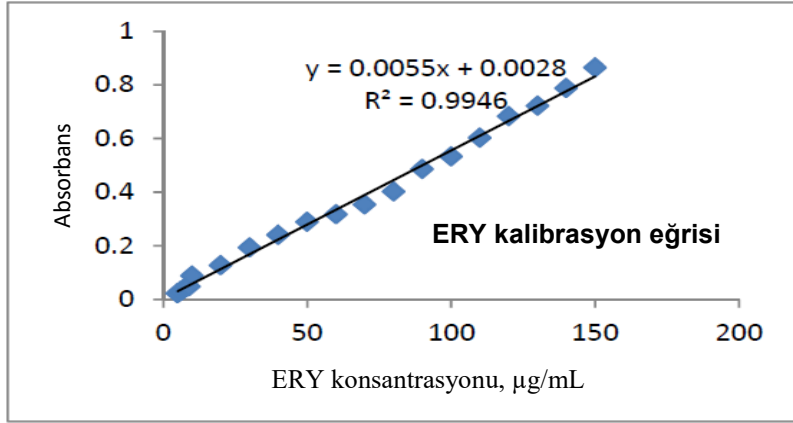


Grafik 5.7.2.1. ERY standart stok çözeltilisinin UV-Vis spektrumu

ERY standart stok çözeltilisinin kalibrasyon eğrisini oluşturabilmek Tablo 5.7.2.1'de verilen konsantrasyonlarda hazırlanan ERY çözeltilerinin absorbands değerleri UV-Vis Spektrofotometre ile ölçülmüştür.

Tablo 5.7.1 2. ERY standart stok çözelti konsantrasyonlarının absorbands değerleri

ERY çözelti konsantrasyonu (C, µg/mL)	Absorbans değeri
35,85	0,2
72,22	0,4
90,40	0,5
108,58	0,6
144,95	0,8
181,31	1



Grafik 5.7.2.2. ERY standart stok çözeltisinin kalibrasyon eğrisi

Grafik 5.7.2.2’de görüldüğü gibi ERY standart stok çözeltisinin reaksiyon kinetiği, 0,9946 olan R^2 değeri ile 1. derece reaksiyon kinetiğine ve 35 ve 181 $\mu\text{g/mL}$ konsantrasyon aralığında Lambert Beer yasasına uyduğu görülmüştür. Reaksiyonda konsantrasyon artışı ile görünür ışığın absorpsiyonunun sayısal yoğunluğu arasındaki ilişkiyi anlayabilmek için Eşitlik 5.7.1.2’de verilen eşitlikten ERY standart stok çözeltisinin kalibrasyon eğrisinin en tepe noktası olan ϵ (absorbivite katsayısı) ‘nı hesapladığımızda;

$$\epsilon \cdot d = (A_{\max} - A_{\min}) / (C_{\max} - C_{\min}) \quad \text{Eşitlik 5.7.1.2}$$

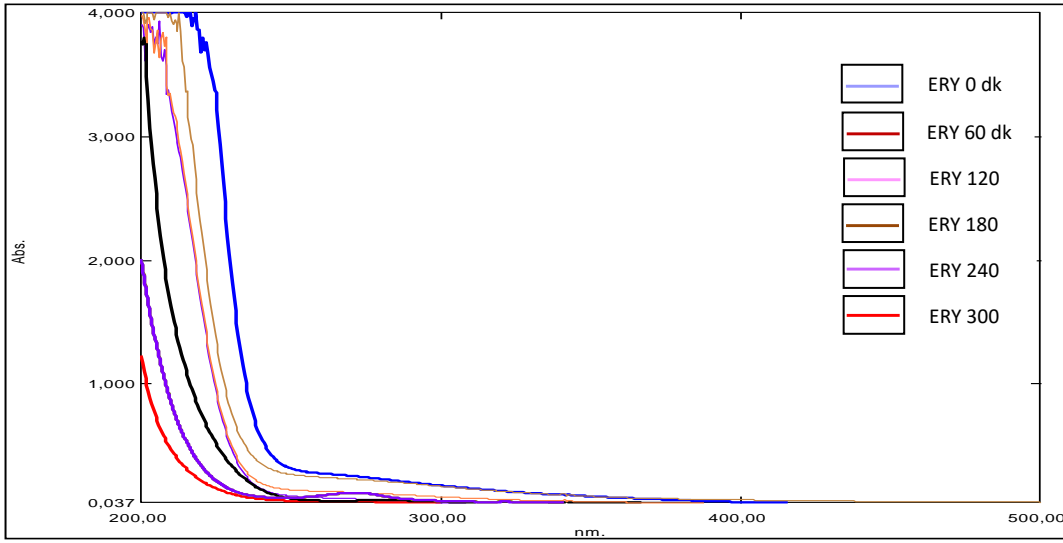
$$= (1 - 0,2) / (181,31 - 35,85) = 181,825 \times 1$$

$$\epsilon = 181,825 (\mu\text{g/mL} \cdot \text{cm})^{-1} \text{ olarak hesaplanmıştır.}$$

Yine CIP çözeltisine benzer şekilde Grafik 5.7.2.2’deki ERY standart stok çözeltisinin kalibrasyon eğrisinde görüldüğü gibi, konsantrasyonları bilinen ERY standart stok çözeltilerinin kalibrasyon eğrisinin 1. derece reaksiyon kinetikleri ile ifade edilebilmekte olduğu ve R^2 (korelasyon katsayısı) değeri 0,9946 (1’e oldukça yakın) olarak hesaplandığı tespit edilmiştir. Bu sonuç, ERY standart stok çözeltisinin konsantrasyonu ile absorbivitesi arasında doğrusal bir ilişki olduğunu ortaya koymuştur.

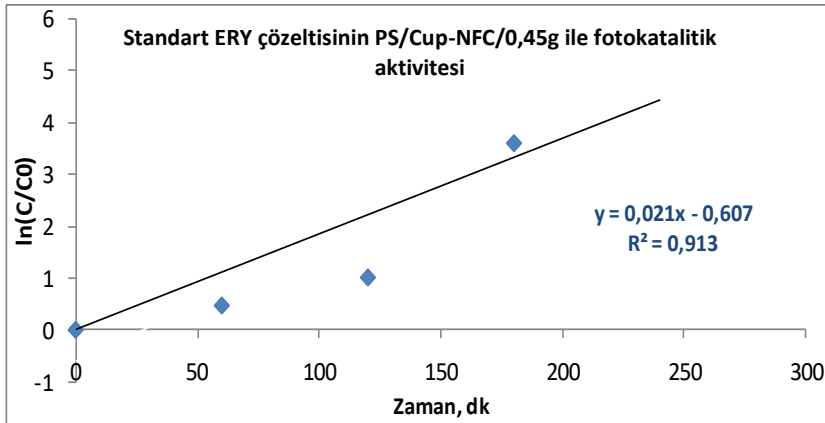
4 $\mu\text{g/mL}$ ’lik ERY standart stok çözeltisinde ERY antibiyotığının giderimine yönelik fotokatalitik oksidasyon çalışmasında, en iyi arıtma performansına sahip immobilize PS/Cup-

NFC/0,45g fotokatalist kullanılmış olup, fotokatalitik aktivite sonuçları Grafik 5.7.2.3’de sunulmuştur.



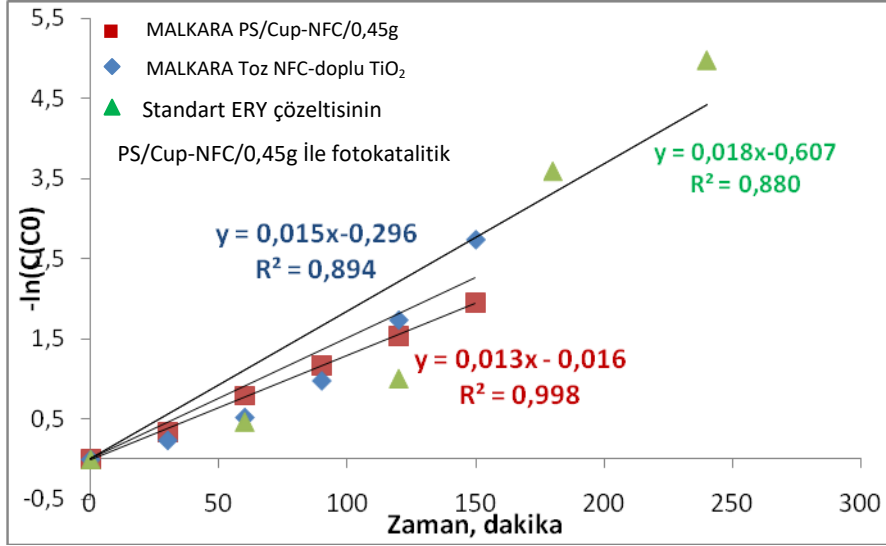
Grafik 5.7.2.3. ERY standart stok çözeltisinin UV-Vis Spektrumu

İmmobilize PS/Cup-NFC/0,45g fotokatalist ile CIP antibiyotiğinin fotokatalitik oksidasyon çalışması ile giderildiği reaksiyonun kinetiği incelendiğinde; $\ln(C/C_0)$ değerlerinin reaksiyon süresine göre çizilen Grafik 5.7.2.4’de görüldüğü gibi ERY standart stok çözeltisinin 0,913 R^2 değerine sahip reaksiyon kinetiği 1. derece reaksiyon kinetikleri ile ifade edilebilmektedir.



Grafik 5.7.2.4. ERY standart stok çözeltisinin immobilize PS/Cup-NFC/0,45g fotokatalist ile reaksiyon kinetiği.

Deneysel çalışmalarda en iyi antibiyotik giderim performansının sağlandığı immobilize PS/Cup-NFC/0,45g ve toz formda NFC-doplu TiO₂ fotokatalistler ile gerçekleştirilen ERY antibiyotiğinin giderimine dair fotokatalitik oksidasyon reaksiyonlarının kinetikleri ERY standart stok çözeltisinin reaksiyon kinetiği ile birlikte Grafik 5.7.2.5’de incelenmiştir.



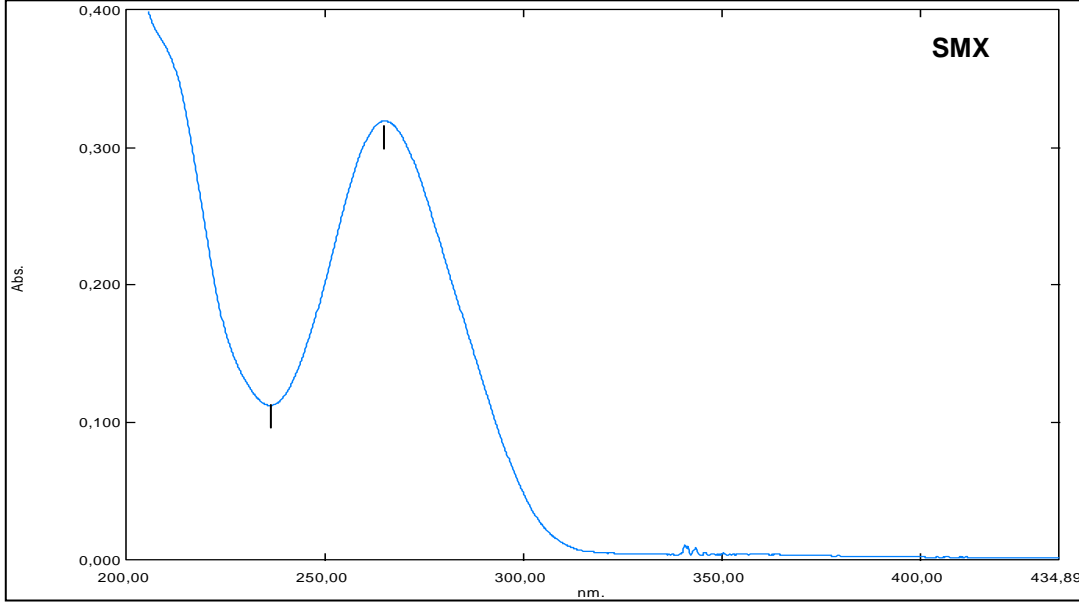
Grafik 5.7.2.5. ERY standart stok çözeltisinin toz NFC-doplu TiO₂ ve immobilize PS/Cup-NFC/0,45g fotokatalistler ile reaksiyon kinetiklerinin karşılaştırılması

Grafik 5.7.2.5’de görüldüğü gibi yüksek miktarda ERY kalıntıları içeren Malkara Evsel AAT çıkış suyunun immobilize PS/Cup-NFC/0,45g ve toz formda NFC-doplu TiO₂ fotokatalistler ile ERY giderimine dair reaksiyon kinetikleri ile ERY standart stok çözeltisi ile gerçekleştirilen fotokatalitik oksidasyonunun reaksiyon kinetiklerinin k reaksiyon hız sabitleri (sırasıyla 0,013, 0,015 ve 0,018) birbirine oldukça yakın olarak tespit edilmiştir.

Bu duruma ilave olarak R korelasyon değerinin her üç reaksiyon kinetiğinde de 1’e oldukça yakın çıkması, UV-Vis Spektrofotometre ölçümleri ile tespit edilen ERY antibiyotiği gideriminin HPLC-MS/MS ile gerçekleştirilen ve kesin olan sonuçlar arasında güçlü bir korelasyon olduğunu ve fotokatalitik aktivitesinin difüzyonla yayılmalardan etkilenmediğini (Vaiano, 2015) ve fotokimyasal ortamda yürütülen reaksiyonda, sadece PS iç yüzeyine sıvanan NFC-TiO₂ fotokatalistinin aktif rol oynadığı ve direkt olarak fotokatalitik oksidasyonun gerçekleştiğini ortaya koymaktadır. Her üç reaksiyon kinetiğinde de karanlıktaki adsorbsiyon sonrasındaki hedef kirletici giderim reaksiyonunun, birinci derece kinetik formülüne uyduğu belirlenmiştir.

5.7.3. SMX Antibiyotiği Açısından Reaksiyon Mekanizması ve Kinetikleri

Degradasyonu diğer antibiyotiklere kıyasla daha zor olan SMX standart stok çözeltilisinin UV-Vis Spektrumu Grafik 5.7.3.1'de verilmiştir. Grafikte görüldüğü gibi SMX antibiyotiği 240 nm ve 265 nm civarında pikler vermiştir.

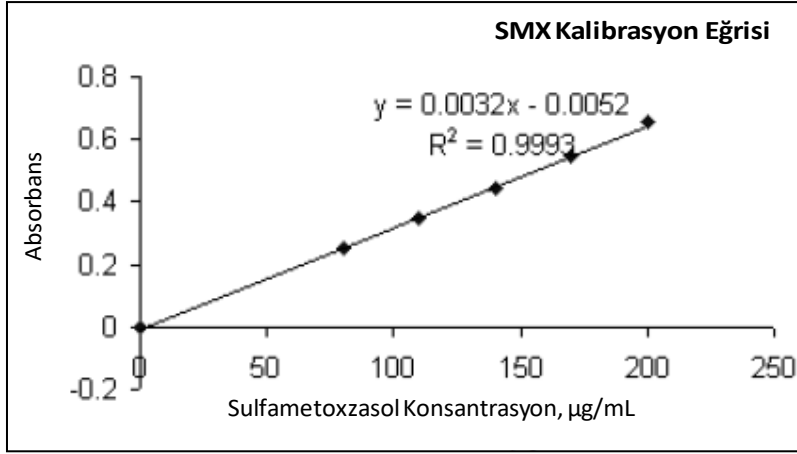


Grafik 5.7.3.1. SMX standart stok çözeltilisinin UV-Vis spektrumu.

SMX standart stok çözeltilisinin kalibrasyon eğrisini oluşturabilmek Tablo 5.7.1.3 'de verilen için konsantrasyonlarda SMX standart stok çözeltiler hazırlanarak, bu çözeltilerin absorbans değerleri UV-Vis Spektrofotometre ile ölçülmüştür.

Tablo 5.7.1 3. SMX standart stok çözeltili konsantrasyonlarının absorbans değerleri

SMX çözeltili konsantrasyonu (µg/mL)	Absorbans değeri
64,125	0,2
95,375	0,3
126,625	0,4
157,875	0,5
189,125	0,6
251,625	0,8



Grafik 5.7.3.2. SMX standart stok çözeltisinin kalibrasyon eğrisi

Grafik 5.7.3.2'de görüldüğü gibi SMX standart stok çözeltisinin reaksiyon kinetiği, 0,9993 olan R^2 değeri ile 1. derece reaksiyon kinetiğine ve 64 ve 251 µg/mL konsantrasyon aralığında Lambert Beer yasasına uyduğu görülmüştür. Reaksiyonda konsantrasyon artışı ile görünür ışığın absorpsiyonunun sayısal yoğunluğu arasındaki ilişkiyi anlayabilmek için Eşitlik 5.7.1.2'de verilen eşitlikten SMX standart stok çözeltisinin kalibrasyon eğrisinin en tepe noktası olan ϵ (absorbtivite katsayısı) 'nı hesapladığımızda;

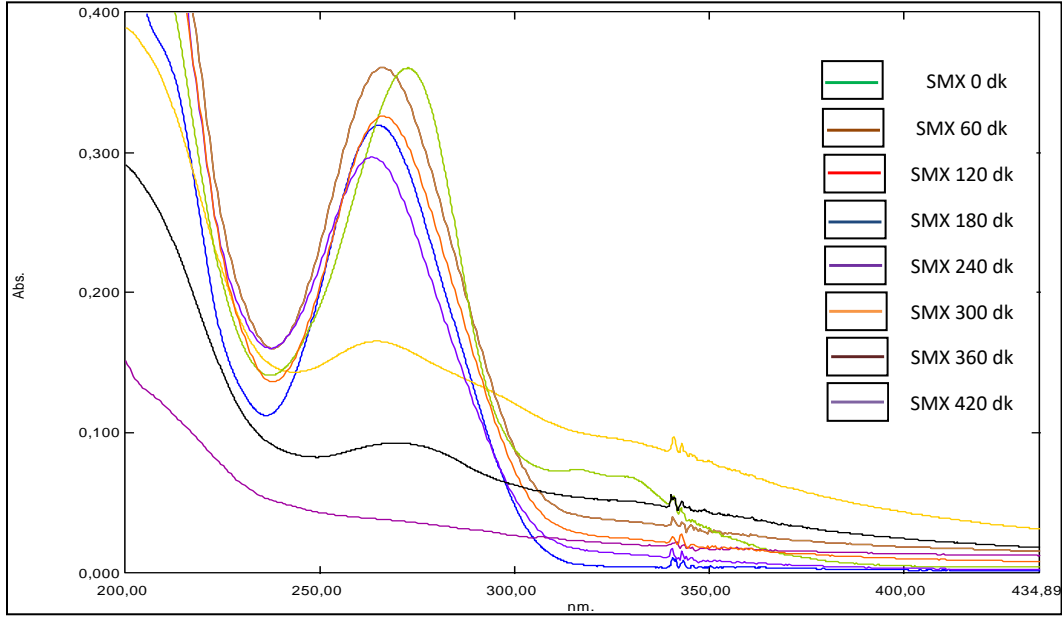
$$\epsilon \cdot d = (A_{\max} - A_{\min}) / (C_{\max} - C_{\min}) \quad \text{Eşitlik 5.7.1.2}$$

$$= (0,8 - 0,2) / (251,625 - 64,125) = 312,5 \times 1$$

$$\epsilon = 312,5 (\mu\text{g/mL} \cdot \text{cm})^{-1} \text{ olarak hesaplanmıştır.}$$

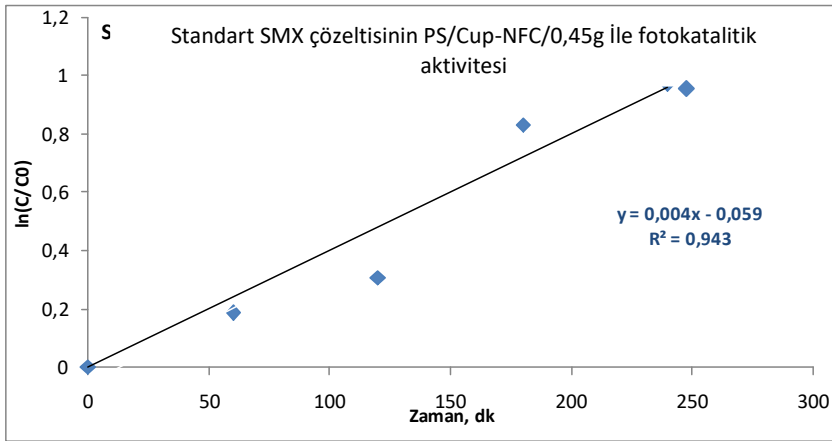
Yine CIP ve ERY standart stok çözeltilerinde olduğu gibi, konsantrasyonları bilinen SMX standart stok çözeltilerinin kalibrasyon eğrisinin 1. derece reaksiyon kinetikleri ile ifade edilebilmekte olduğu ve 0,9993 olan R^2 (korelasyon katsayısı) değerinin 1'e oldukça yakın olduğu belirlenmiştir. Bu sonuç, SMX standart stok çözeltisinin konsantrasyonu ile absorbtivitesi arasında doğrusal bir ilişki olduğunu ortaya koymuştur.

4 µg/mL'lik SMX standart stok çözeltisinde SMX antibiyotiğinin giderimine yönelik yapılan fotokatalitik oksidasyon çalışmasında immobilize PS/Cup-NFC/0,45g fotokatalist kullanılmış olup, fotokatalitik aktivite sonuçları Grafik 5.7.3.3'de sunulmuştur.



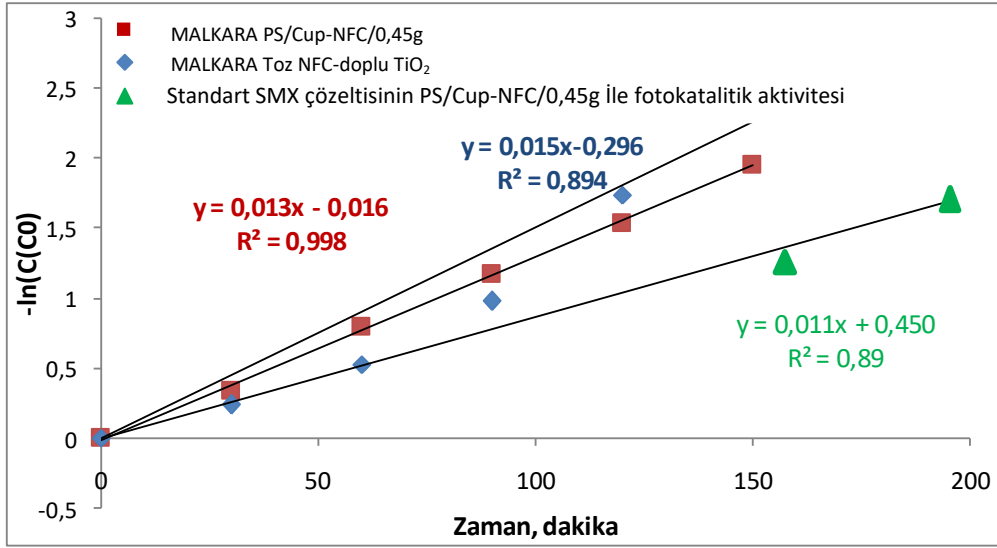
Grafik 5.7.3.3. SMX standart stok çözeltisinin UV-Vis Spektrumu

İmmobilize PS/Cup-NFC/0,45g fotokatalist ile SMX antibiyotığının fotokatalitik oksidasyon çalışması ile giderildiği reaksiyonun kinetiği incelendiğinde; $\ln(C/C_0)$ değerlerinin reaksiyon süresine göre çizildiği Grafik 5.7.3.4'de görüldüğü gibi SMX standart stok çözeltisinin 0,943 R^2 değerine sahip reaksiyon kinetiği 1. derece reaksiyon kinetikleri ile ifade edilebilmektedir.



Grafik 5.7.3.4. Standart SMX stok çözeltisinin immobilize PS/Cup-NFC/0,45g fotokatalist ile reaksiyon kinetiği

İmmobilize PS/Cup-NFC/0,45g ve toz formda NFC-doplu TiO_2 fotokatalistler ile gerçekleştirilen fotokatalitik oksidasyon reaksiyonlarının kinetikleri, standart SMX standart stok çözeltisinin reaksiyon kinetiği ile birlikte Grafik 5.7.3.5'de incelenmiştir.



Grafik 5.7.3.5. SMX standart stok çözeltisinin toz NFC-doplu TiO₂ ve immobilize PS/Cup-NFC/0,45g fotokatalistler ile reaksiyon kinetiklerinin karşılaştırılması

Grafik 5.7.3.5’de görüldüğü gibi, Malkara Evsel AAT çıkış suyunun immobilize PS/Cup-NFC0,45g ve toz formda NFC-doplu TiO₂ fotokatalistler ile SMX giderimine dair reaksiyon kinetikleri ile SMX standart stok çözeltisinde SMX antibiyotiğinin giderimine ait fotokatalitik oksidasyonunun reaksiyon kinetiklerinin k reaksiyon hız sabitleri sırasıyla 0,013, 0,015 ve 0,011 olarak hesaplanmış ve birbirine oldukça yakın oldukları tespit edilmiştir.

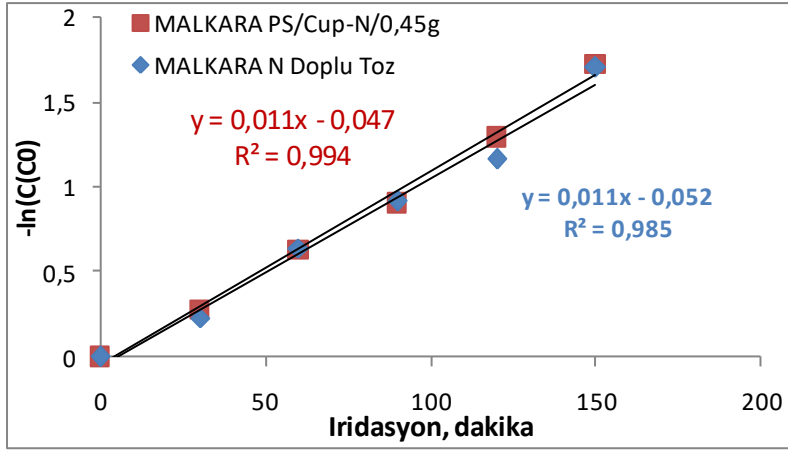
“k” reaksiyon hız sabitlerinin birbirine oldukça yakın olması ve R korelasyon değerinin her üç reaksiyon kinetiğinde de çok yüksek çıkması, UV-Vis Spektrofotometre ölçümleri ile tespit edilen SMX antibiyotiği gideriminin HPLC-MS/MS ile gerçekleştirilen ve kesin olan sonuçlar arasında güçlü bir korelasyon olduğunu ve fotokatalitik aktivitesinin difüzyonla yayılmalardan etkilenmediğini (Vaiano, 2015) ve fotokimyasal ortamda yürütülen reaksiyonda, sadece PS iç yüzeyine sıvanan NFC-TiO₂ fotokatalistin aktif rol oynadığı ve direkt fotokatalitik oksidasyonun gerçekleştiğini ortaya koymaktadır. Her üç reaksiyon kinetiğinde de karanlıktaki adsorbsiyon sonrasındaki hedef kirletici giderim reaksiyonunun, birinci derece kinetik formülüne uyduğu belirlenmiştir.

Bu sonuçlardan yola çıkılarak, HPLC/MS-MS ölçümlerinin antibiyotik kalıntılarının giderimine yönelik kesin sonuçlar sunmasının yanında, UV-Vis Spektrofotometre ölçümlerinin fotokatalitik oksidasyon boyunca prosesin gidişatını takip edilmesi ve antibiyotik

kalıntılarının da dahil olduğu organik kirleticilerin ve renk kirliliğinin giderilmesinin izlenmesinde alternatif bir metod olabileceği bu çalışma kapsamında tespit edilmiştir.

5.7.4. Toz Formdaki ve İmmobilize PS/Cup Formdaki Fotokatalistlerin Reaksiyon Kinetiklerinin Karşılaştırılması

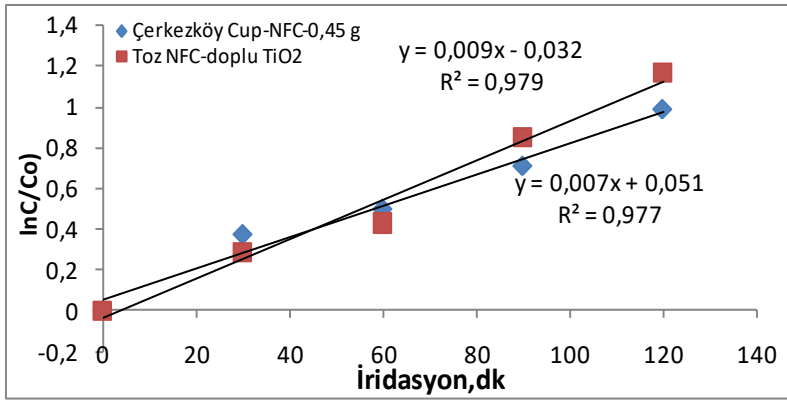
Toz formdaki N-doplu TiO₂ fotokatalist ve immobilize PS/Cup-N/0,45g fotokatalistlerin reaksiyon kinetikleri yüksek oranda arıtma veriminin sağlandığı Malkara Eysel AAT çıkış suyunun immobilize PS/Cup-N/0,45g ve toz formdaki N-doplu TiO₂ fotokatalistler kullanılarak yürütülen fotokatalitik oksidasyon prosesi yardımıyla ile Grafik 5.7.4.1 üzerinde karşılaştırılmıştır.



Grafik 5.7.4. 1. İmmobilize PS/Cup-N/0,45g fotokatalist ile toz formdaki N-doplu TiO₂ fotokatalistin reaksiyon kinetikleri

Grafik 5.7.4.1'de, k reaksiyon hız sabiti her iki reaksiyonda aynı olduğu, 1. derece reaksiyon denklemine uyduğunu gösteren yüksek R korelasyon değerlerinin ise birbirine oldukça yakın olduğu görülmüştür.

Benzer şekilde yine toz formdaki NFC-doplu TiO₂ fotokatalist ve immobilize PS/Cup-NFC/0,45g fotokatalistin reaksiyon kinetikleri bu defa endüstriyel atıksulardaki durumu incelemek amacıyla Çerkezköy OSB Endüstriyel AAT çıkış suyunun fotokatalitik oksidasyon prosesi yardımıyla Grafik 5.7.4.2 üzerinde karşılaştırılmıştır.



Grafik 5.7.4.2. İmmobilize PS/Cup-NFC/0,45g fotokatalist ile toz formdaki NFC-doplu TiO₂ fotokatalistin reaksiyon kinetikleri

Grafik 5.7.4.2’de, k reaksiyon hız sabiti her iki reaksiyonda birbirine oldukça yakın değerde olduğu, 1. derece reaksiyon denkleminde uyduğunu gösteren yüksek R korelasyon değerlerinin ise birbirine oldukça yakın olduğu görülmüştür.

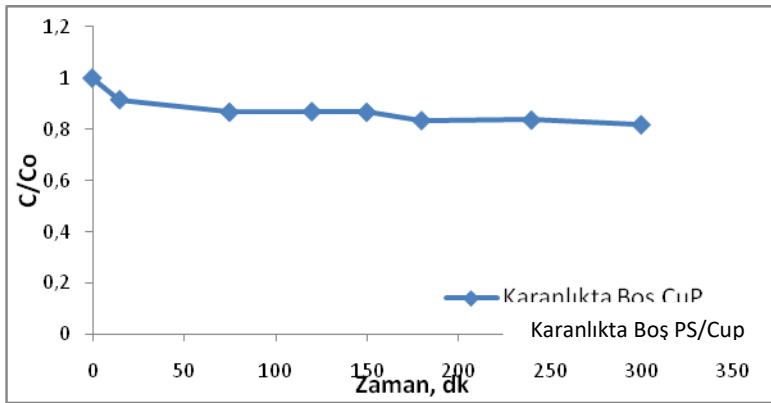
Toz formdaki fotokatalistlerin PS substrat üzerine immobilizasyonu sonrasındaki reaksiyon mekanizmalarını ortaya koyan reaksiyon kinetikleri, PS substrat iç yüzeyine toz formdaki N ve NFC-doplu TiO₂’in sıvanmasıyla immobilize edilen PS/Cup-N/0,45g ve PS/Cup-NFC/0,45g fotokatalistlerin fotokatalitik aktivitesinin difüzyonla yayılmalardan etkilenmediğini (Vaiano, 2015) ve sadece PS iç yüzeyine sıvanan fotokatalistlerin aktif rol oynadığı ve direkt olarak fotokatalitik oksidasyonun PS iç yüzeyinde gerçekleştiğini ortaya koymaktadır.

5.8. Renk Giderimine Yönelik Fotokatalitik Oksidasyon Çalışmalarının Sonuçları

5.8.1. İmmobilize PS/Cup-N Fotokatalist ile Renk Giderimi Sonuçları

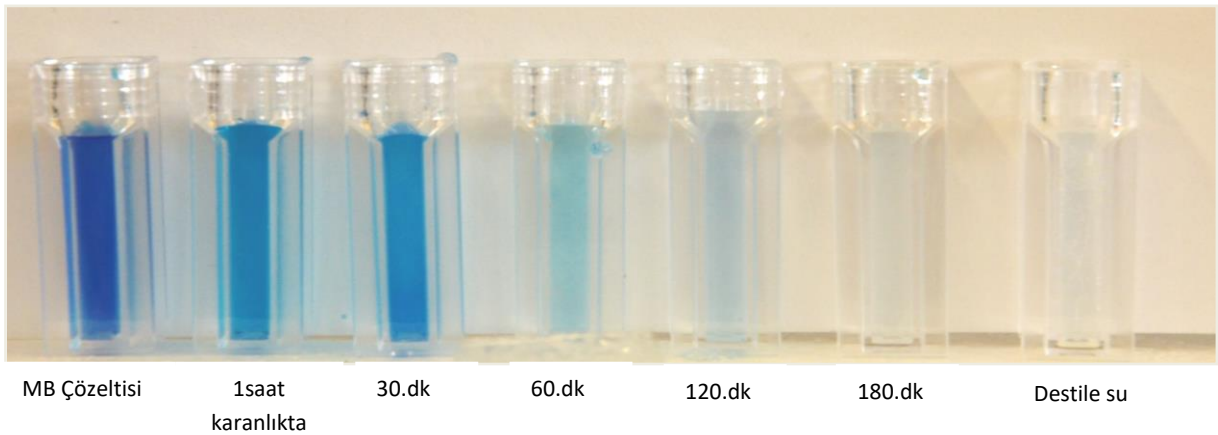
Bu çalışmada, sol-jel metoduyla hazırlanan N-doplu TiO₂ ile immobilize edilen PS/Cup fotokatalistin fotokatalitik aktivitesini doğrulamak amacıyla sentetik olarak hazırlanmış renkli atıksudan (model kirletici olarak MB kullanılmıştır) renk gideriminde kullanılmıştır.

Bunun için, fotokatalitik test, başlangıç konsantrasyonu 10 mg/L olan MB model kirleticisinin görünür ışık altında arıtılması ile yürütülmüştür. MB model kirleticisinin adsorbsiyon dengesine ulaşabilmesi için 2 saat karanlıkta çalışılmıştır. Bu koşulda MB konsantrasyonunun ilk 1.saatte azaldığı ancak 2.saatin sonunda azalmadığı gözlenmiştir. Bu nedenle test esnasında karanlık sürenin 1 saat olmasına karar verilmiştir. Karanlık periyodun ardından görünür ışık ile aydınlatma sağlanmış ve görünür ışık altında MB'nun fotolizi nedeniyle (Bozzi, 2005). N-doplu TiO₂ ile sıvanmamış boş olan PS kabın "Boş Cup" da MB giderimi gözlenmemiştir (Grafik 5.8.1.1).



Grafik 5.8.1.1. Boş kabın (Boş PS/Cup (kap)) karanlıkta adsorbsiyonu

Tüm kap formdaki immobilize fotokatalistlerle karanlık koşulda % 8 ile %12,9 arasında MB giderimi sağlandığı tespit edilmiştir. 180 dakika boyunca görünür ışık altında farklı miktarlarda N-doplu TiO₂'in sıvanmasıyla hazırlanan immobilize PS/Cup fotokatalistler ile gerçekleştirilen fotolatalitik oksidasyon prosesi sonrasında MB giderim verimleri Tablo 5.8.1.1'de detaylı olarak ve Resim 5.8.1.1'de görsel olarak verilmiştir.

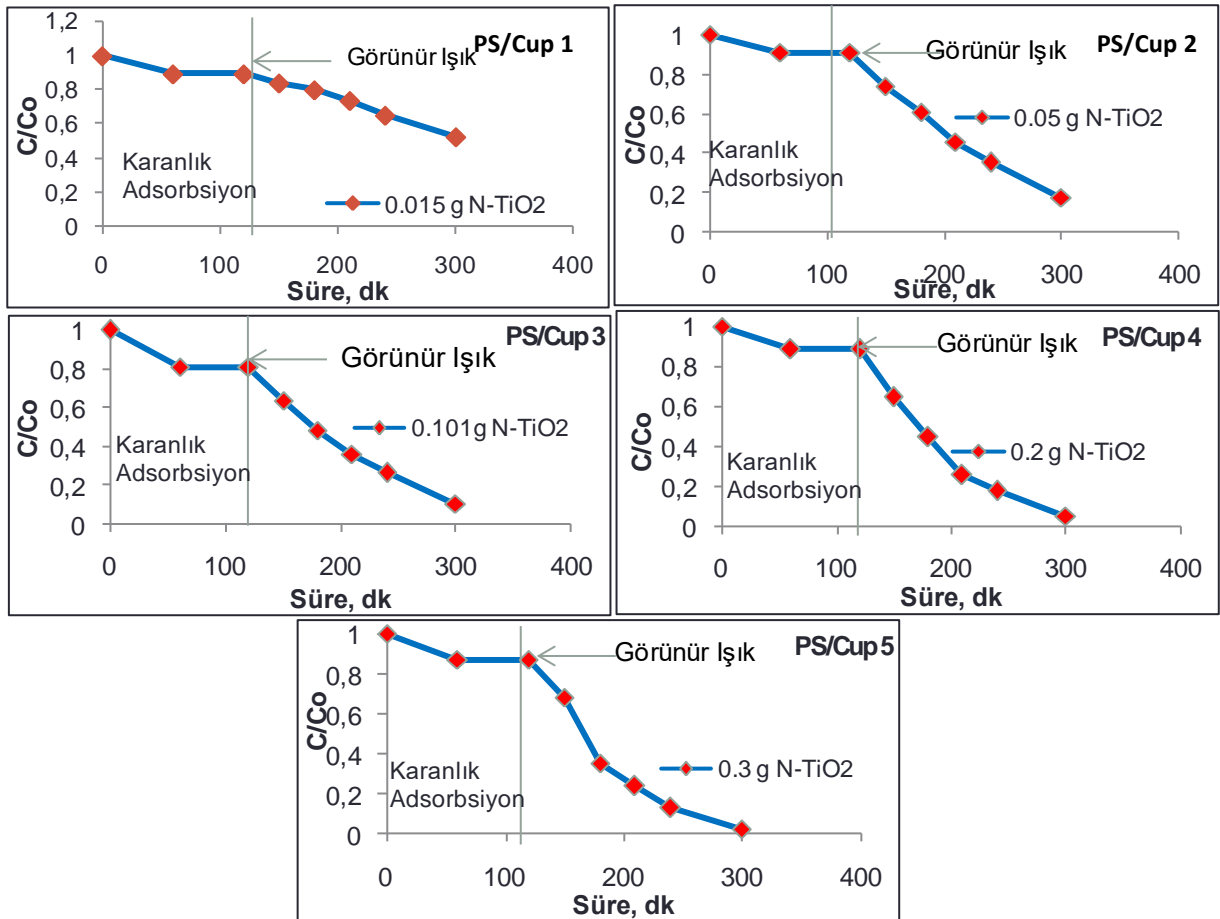


Resim 5.8.1.1. İmmobilize PS/Cup fotokatalist ile gerçekleştirilen fotokatalitik aktivite sonrasında renk giderim görüntüsü

Tablo 5.8.1. 1. İmmobilize PS/Cup fotokatalistler ile gerçekleştirilen fotolatalitik aktivite sonrasında MB giderim verimleri

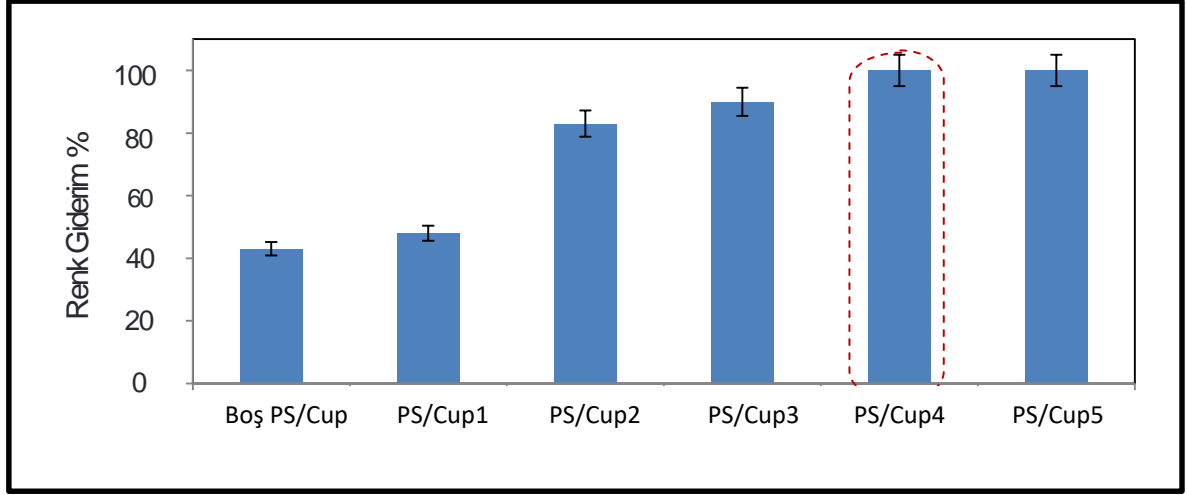
	İmmobilize edilen N-doplu TiO ₂ miktarı (g)	Renk konsantrasyonundaki azalma verimi %
PS/Cup1	0.015	26
PS/Cup2	0.05	54
PS/Cup3	0.101	65
PS/Cup4	0.2	75
PS/Cup5	0.306	77

Tablo 5.8.1.1’de görüldüğü gibi, PS kapların iç yüzeylerine sıvanan N-doplu TiO₂ miktarı arttıkça MB giderim veriminin arttığı tespit edilmiştir. Öte yandan, 0,3 g N-TiO₂’un sıvandığı PS/Cup5 ile 0,2 g N-TiO₂’un sıvandığı PS/Cup4 arasında çok büyük bir MB giderim verimi farkı gözlenmemiştir.



Grafik 5.8.1.2. N-doplu TiO₂ fotokatalistin immobilize edildiği PS/Cup fotokatalistlerin fotokatalitik aktivite sonuçları (UV-Vis Spektrofotometre ölçüm sonuçları)

N-doplu TiO_2 'in sıvandığı immobilize PS/Cup fotokatalistlerin fotokatalitik aktiviteleri Grafik 5.8.1.3'de karşılaştırılmıştır.

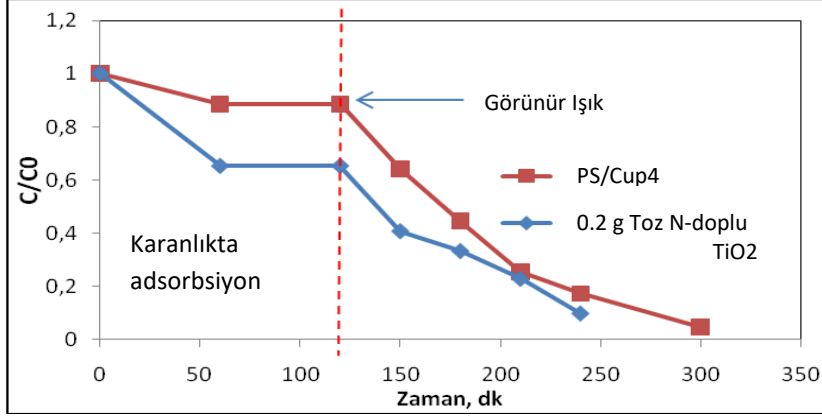


Grafik 5.8.1.3. N-doplu TiO_2 fotokatalistin immobilize edildiği PS/Cup fotokatalistlerin fotokatalitik aktivitelerinin karşılaştırılması

Grafik 5.8.1.3'de de görüldüğü gibi, PS yüzeyine 0,2 g'dan daha fazla N-doplu- TiO_2 'in sıvanması ile maskeleme (üst üste gelen fotokatalist katmanlarına ışığın ulaşmaması) söz konusu olabileceğinden görünür ışık absorblama kabiliyetinin çok büyük ölçüde artmadığı anlaşılmıştır. Bu bilgiden yola çıkarak, MB'nun görünür ışık altında fotokatalitik oksidasyonla giderilmesi prosesinde kullanılmak üzere 0,2 g N-doplu TiO_2 'in sıvandığı Cup4 seçilmiştir.

5.8.1.1. İmmobilize PS/Cup-N Fotokatalist ile Reaksiyon Kinetiği ve Stabilizasyonu

Reaksiyon kinetiğinin belirlenmesi için immobilize PS/Cup4'ün MB giderimindeki fotokatalitik aktivitesi, toz haldeki N-doplu TiO₂'un MB giderimindeki fotokatalitik aktivitesi ile karşılaştırılmıştır (Grafik 5.8.1.4).



Grafik 5.8.1 4. İmmobilize PS/Cup4'ün fotokatalitik aktivitesinin toz formdaki N-doplu TiO₂'un fotokatalitik aktivitesi ile karşılaştırılması

N-doplu TiO₂'in PS üzerine sıvanması ile elde edilen immobilize fotokatalistlerle gerçekleştirilen renk giderim çalışmasında, korelasyon (R) değerinin yüksek (R²≈1) olması, karanlıktaki adsorbsiyon sonrasında UV ışık altında antibiyotik kalıntı giderme reaksiyonunun birinci derece kinetik formülüne uyduğu belirlenmiştir. Reaksiyon kinetiği, Eşitlik 5.8.1'de verildiği şekilde açıklanmıştır.

$$-\ln C / C_0^* = k_i \cdot t,$$

Eşitlik 5.8.1

formülde:

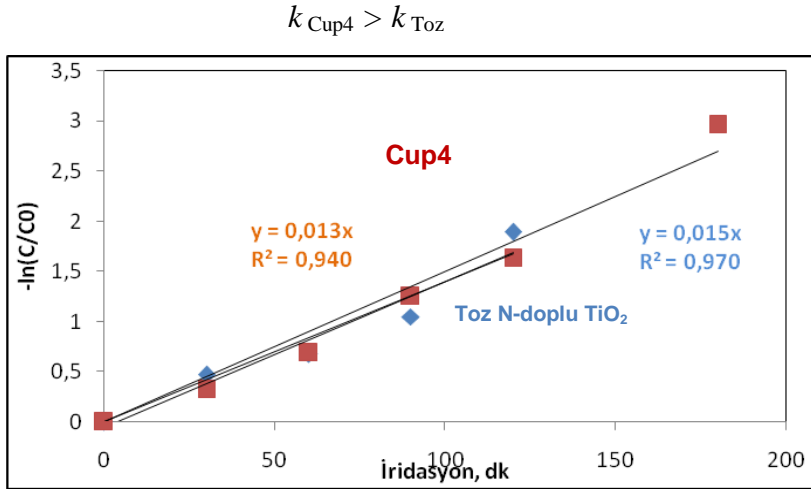
C = verilen zamandaki MB konsantrasyonu [mg/L];

$C_{\text{karanlık}}$ = Karanlıktaki adsorbsiyon sonrasındaki MB konsantrasyonu [mg/L];

t = Görünür ışık ile aydınlatma zamanı [dk];

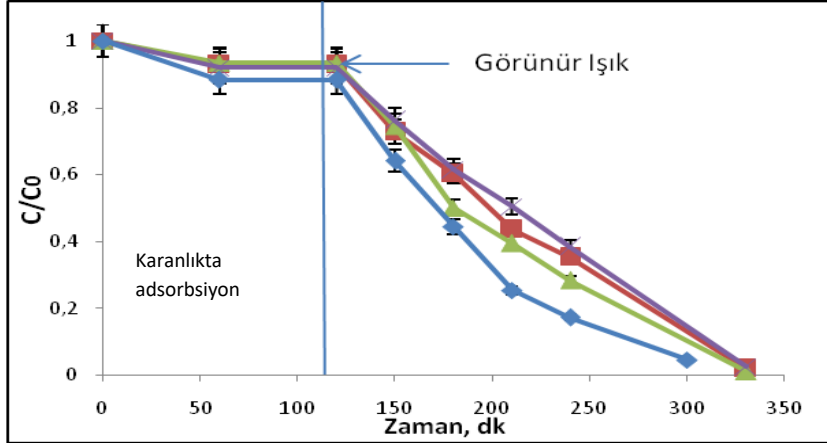
k_i = kinetik sabiti [1/dk].

Elde edilen sonuçların işaretlendiği Grafik 5.8.1.5’de de görüldüğü gibi k_{Cup4} ve k_{toz} kinetik sabitleri sırasıyla 0.014 and 0.015 dk^{-1} olarak hesaplanmış olup değerler birbirine oldukça yakın bulunmuştur. Bu sonuç, immobilize PS/Cup4’ün fotokatalitik aktivitesinin adsorbsiyon süreçlerinin atlanarak difüzyonla yayılmalardan etkilenmediğini (Vaiano, 2015) ve fotokimyasal ortamda yürütülen reaksiyonda, sadece PS iç yüzeyine sıvanan N-TiO₂ fotokatalistinin aktif rol oynadığı ve direkt olarak PS yüzeyinde ileri oksidasyonun gerçekleştiğini göstermektedir.



Grafik 5.8.1.5. İmmobilize PS/Cup4’ün renk giderim kinetiği

Stabilizasyon açısından değerlendirildiğinde; immobilize PS/Cup4'ün yeniden kullanılabilirliğinin incelenmesi için fotokatalitik test 4 kez tekrarlanmıştır. Grafik 5.8.1.6'da da görüldüğü gibi MB renk giderim verimliliğinde çok belirgin bir düşüş gözlenmemiştir. Bu sonuçlar, N-doplu TiO₂ ile sıvanan PS'nin stabilitesini teyid etmektedir.



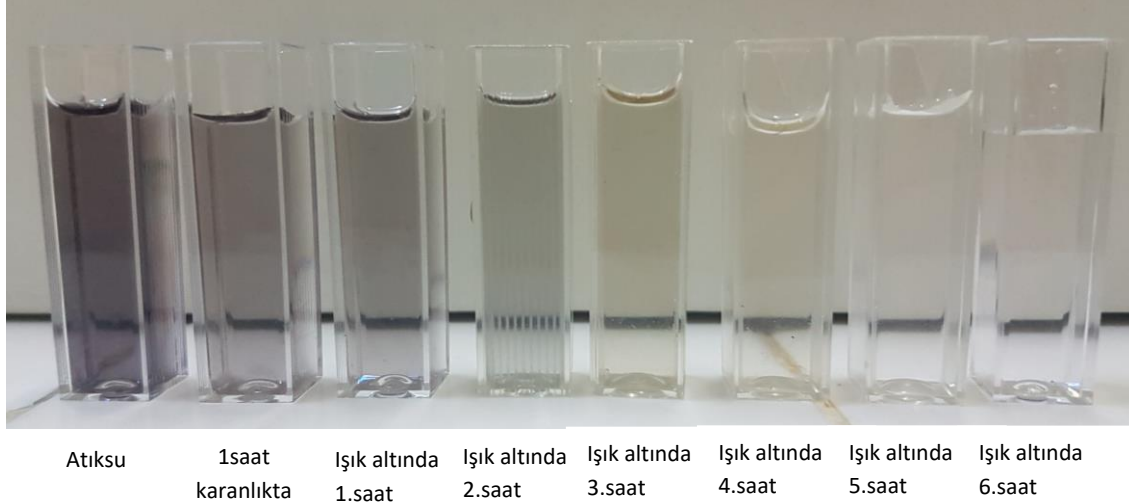
Grafik 5.8.1.6. İmmobilize PS/Cup4'ün stabilizasyon test sonuçları

İlave olarak, PS/Cup4'ün stabilitesi için 300 saat boyunca görünür ışığa maruz bırakılarak ağırlığındaki değişim takip edilmiştir. PS/Cup4'ün ağırlığında bir değişim olmadığını tespit edilmesi, PS ile sağlanan polimerik desteğin üzerine sıvanan fotokatalistin stabilitesini ortaya koymuştur.

Bu çalışmaya dair “**Visible light active N-doped TiO₂ immobilized on polystyrene as efficient system for wastewater treatment.** Reyhan Ata, Olga Sacco, Vincenzo Vaiano, Luigi Rizzo, Günay.Y.Tore, Diana Sannino” isimli makale, “Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry” dergisinde 19.08.2017 tarihinde yayınlanmıştır.

5.8.2. İmmobilize PS/Cup-N ve PS/Cup-NFC Fotokatalistler ile Renk Giderim Sonuçları

Antibiyotik gideriminin yanında, immobilize PS/Cup-N/0,45g ve PS/Cup-NFC/0,45g fotokatalistlerin evsel ve endüstriyel atıksulardaki fotokatalitik aktivitesinin renk giderim verimi üzerine etkisi de değerlendirilmiştir. Renk giderim sonuçları Resim 5.8.2.1’de görsel olarak ve Tablo 5.8.2.1’de detaylı olarak sunulmuştur.



Resim 5.8.2.1. İmmobilize PS/Cup-NFC/0,45g fotokatalist ile Çerkezköy Endüstriyel AAT çıkış suyunda renk giderim görüntüsü

Tablo 5.8.2.1. İmmobilize PS/Cup-N/0,45g ve PS/Cup-NFC/0,45g fotokatalistlerle evsel ve endüstriyel atıksularda renk giderim verimi

	Absorban s Aralığı	IOP Öncesi Renk RES m ⁻¹	Su Kalite Sınıfı	PS/Cup-N/0,45g ile IOP Sonrası Renk RES m ⁻¹	Su Kalite Sınıfı	PS/Cup-NFC/0,45g ile IOP Sonrası Renk RES m ⁻¹	Su Kalite Sınıfı
Malkara Çıkış	436	1,8	I.Sınıf	0,001	I.Sınıf	0,0	I.Sınıf
	525	0,8		0,0			
	620	0,6		0,0			
Karpuzlu Çıkış	436	3	II.Sınıf	0,0	I.Sınıf	0,0	I.Sınıf
	525	1,5		0,0			
	620	0,8		0,0			
Kırklareli Çıkış	436	1,4	I.Sınıf	0,0	I.Sınıf	0,0	I.Sınıf
	525	0,4		0,0			
	620	0,4		0,0			
Lüleburgaz Çıkış	436	1,8	I.Sınıf	0,1	I.Sınıf	0,0	I.Sınıf
	525	0,9		0,0			
	620	0,2		0,0			
Çerkezköy OSB Çıkış	436	27,6	IV.Sınıf	4,1	II.Sınıf	2,21	I.Sınıf
	525	21,6		2,2			
	620	17,1		1,8			

Tablo 5.8.2.1’de görüldüğü gibi, renk giderim sonuçları 10 Ağustos 2016 Çarşamba Tarih ve 29327 sayılı Resmi Gazete de yayımladığı “Yerüstü Su Kalitesi Yönetmeliğinde Değişiklik Yapılmasına Dair Yönetmelik, Ek-5 Tablo 2. Kıta içi Yerüstü Su Kaynaklarının Genel Kimyasal ve Fizikokimyasal Parametreler Açısından Sınıflarına Göre Kalite Kriterleri” kapsamında değerlendirildiğinde; IV. sınıf su kalitesinde olan evsel atıksu arıtma tesisleri ham giriş atıksularının biyolojik arıtma sonrasında I. sınıf su kalitesine yükseltilebildiği; ancak IV. sınıf su kalitesinde olan Çerkezköy Endüstriyel AAT ham giriş atıksuyunun ise hala IV. sınıf su kalitesinde kaldığı tespit edilmiştir. Konvansiyonel arıtma prosesinin endüstriyel atıksularda renk giderimi konusunda başarılı sonuçlar vermediği görülmüştür.

Bu tez çalışmasında; IV. sınıf su kalitesinde olan Çerkezköy Endüstriyel AAT biyolojik arıtma proses suyu immobilize Cup-N/0,45g fotokatalist ile gerçekleştirilen fotokatalitik oksidasyon prosesi sonrasında II. sınıf su kalitesine, immobilize Cup-NFC/0,45g fotokatalist ile gerçekleştirilen fotokatalitik oksidasyon prosesi sonrasında ise, I. sınıf su kalitesine yükseltilebildiği ortaya konulmuştur.

İmmobilize PS/Cup-N/0,45g ve PS/Cup-NFC/0,45g fotokatalistlerle gerçekleştirilen fotokatalitik oksidasyon prosesi sonrasındaki çözünmüş oksijen, iletkenlik ve tuzluluk parametrelerindeki azalma da değerlendirilmiş ve sonuçlar Tablo 5.8.2.2 ve 5.8.2.3’de detaylı olarak su kalite sınıfları ile birlikte verilmiştir.

Tablo 5.8.2 2. İmmobilize PS/Cup-N/0,45g fotokatalist ile arıtılmış suyun değerlendirilmesi

Atıksu Numunesi	IOP öncesi				İmmobilize PS/Cup-N/0,45g fotokatalist ile IOP Sonrası				
	ÇO	Kalite Sınıfı	İletkenlik mS/cm	Kalite Sınıfı	ÇO	Su Kalite Sınıfı	İletkenlik mS/cm	Su Kalite Sınıfı	Tuzluluk (ppm)
Malkara	8,5	I. Sınıf	0,5	I. Sınıf	10,7	I. Sınıf	0,37	I. Sınıf	237
Lüleburgaz	6,5	II. Sınıf	0,4	I. Sınıf	8,5	I. Sınıf	0,34	I. Sınıf	218
Karpuzlu	7,0	II. Sınıf	0,9	II. Sınıf	9,5	I. Sınıf	0,68	I. Sınıf	435
Kırklareli	5,8	II. Sınıf	0,4	I. Sınıf	7,5	I. Sınıf	0,35	I. Sınıf	224
Çerkezköy	6,6	II. Sınıf	2,7	III. Sınıf	6,5	II. Sınıf	1,85	II. Sınıf	1184

Tablo 5.8.2.2’de görüldüğü gibi, PS/Cup-N/0,45g fotokatalist ile gerçekleştirilen fotokatalitik oksidasyon prosesi sonrasında çözünmüş oksijen, iletkenlik ve tuzluluk parametreleri açısından evsel atıksu numunelerinde I.sınıf, endüstriyel atıksu numunesinde II. sınıf su kalitesine yükseltilmiştir.

Tablo 5.8.2.3. İmmobilize PS/Cup-NFC/0,45g fotokatalist ile arıtılmış suyun değerlendirilmesi

Atıksu Numunesi	IOP öncesi				İmmobilize PS/Cup-NFC/0,45g fotokatalist ile IOP Sonrası				
	ÇO	Kalite Sınıfı	İletkenlik mS/cm	Kalite Sınıfı	ÇO	Su Kalite Sınıfı	İletkenlik mS/cm	Su Kalite Sınıfı	Tuzluluk (ppm)
Malkara	8,5	I. Sınıf	0,5	I. Sınıf	11,5	I. Sınıf	0,3	I. Sınıf	192
Lüleburgaz	6,5	II. Sınıf	0,4	I. Sınıf	9	I. Sınıf	0,3	I. Sınıf	192
Karpuzlu	7,0	II. Sınıf	0,9	II. Sınıf	10,5	I. Sınıf	0,55	I. Sınıf	352
Kırklareli	5,8	II. Sınıf	0,4	I. Sınıf	8	I. Sınıf	0,25	I. Sınıf	160
Çerkezköy	6,6	II. Sınıf	2,7	III. Sınıf	8,3	I. Sınıf	0,35	I. Sınıf	224

Tablo 5.8.2.3’de görüldüğü gibi, immobilize PS/Cup-NFC/0,45g fotokatalist ile gerçekleştirilen fotokatalitik oksidasyon prosesi sonrasında ise; çözülmüş oksijen, iletkenlik ve tuzluluk parametreleri açısından hem evsel atıksu numunelerinde, hem de endüstriyel atıksu numunesinde I. sınıf su kalitesine yükseltilebilmiştir.

N-doplu (PS/Cup-N/0,45g) ve NFC-doplu (PS/Cup-NFC/0,45g) TiO_2 ’in polistiren polimer üzerine immobilize edilerek ileri oksidasyon prosesi ile renk ve antibiyotik giderimine yönelik arıtılabilirlikte başarı ile kullanıldığı bu çalışmaya dair “**Characterization and removal of antibiotic residues by NFC-doped photocatalytic oxidation from domestic and industrial secondary treated wastewaters in Meric-Ergene Basin and reuse assessment for irrigation.** Reyhan Ata, Gunay Y. Tore” isimli makale PPM 2017 Proceeding Book’da Eylül 2017 tarihinde yayınlanmıştır.

6. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında; Meriç-Ergene Havzası'na deşarj eden Kırklareli, Malkara, Lüleburgaz ve Karpuzlu Eysel AAT ile Çorlu Karma Deri OSB ve Çerkezköy OSB Endüstriyel AAT'nde oluşan ham atıksular ile biyolojik arıtılmış çıkış sularından Haziran, Mart ve Kasım aylarında alınan atıksu numunlerinin KOİ, TOK, Renk, Sıcaklık, pH, İletkenlik, ÇO parametreleri açısından yapılan konvansiyonel karakterizasyonunda evsel atıksuların orta karakterde kirlilik sergilediği, endüstriyel atıksuların ise TOK, KOİ ve AKM kirliliği açısından kuvvetli karakterde olduğu belirlenmiştir.

İncelenen atıksuların antibiyotik kalıntıları açısından yapılan karakterizasyon sonuçlarına göre; biyolojik arıtma işlemine rağmen arıtma tesislerinde çıkış sularının, arıtılmamış ham giriş atıksularına göre daha yüksek miktarda antibiyotik kalıntısı içerdiği tespit edilmiştir. Bu durum, konvansiyonel sistemlerle antibiyotik gideriminin gerçekleştirilemediğini ortaya koyduğu gibi, literatürde belirtilen biyolojik oksidasyon sırasında metabolit oluşumlarının çıkış suyunda antibiyotik kalıntılarının artmasına neden olduğu yorumlarını da desteklemektedir.

Çalışmanın ilk aşamasında gerçekleştirilen aAntibiyotik karakterizasyonu sonuçlarına göre; HPLC/MS-MS ile ölçülen ve miktarı fazla olarak tespit edilen ERY, CIP ve SMX antibiyotik kalıntılarının fotokatalitik oksidasyonu için laboratuvar ortamında, görünür ışık altında aktif olan, bu çalışma kapsamında özel olarak sol jel yöntemiyle hazırlanan toz formda N-doplu TiO₂ ve literatür çalışmalarında mevcut olmayan yeni nesil üç doplu (NFC-doplu) TiO₂ fotokatalistler kullanılmıştır. Çalışmanın ikinci bölümünde toz formda hazırlanan fotokatalistler, PS destekli substrat iç yüzeyine başarılı bir şekilde sıvanmak suretiyle PS/Cup-N ve PS/Cup-NFC fotokatalistleri haline getirilerek immobilizasyonları sağlanmıştır. Toz ve immobilize haldeki fotokatalistler fotokatalitik oksidasyonda kullanılmadan önce Raman Spektrum ile anataz formda oldukları ve UV-Vis DRS ile band aralıklarının daraltıldığına dair karakterizasyonları yapılmıştır.

Toz formda N-doplu TiO₂ ve NFC-doplu TiO₂ fotokatalistler ile immobilize edilen PS/Cup-N ve PS/Cup-NFC fotokatalistler kullanılarak yürütölen fotokatalitik oksidasyon çalışmaları sonunda antibiyotik kalıntılarının ve renk kirliliğinin giderim verimleri, HPLC/MS-MS, UV-Vis Spektrofotometre, KOİ, TOK ölçüm sonuçları ile birlikte değerlendirilmiştir.

Çalışmanın renk giderimine yönelik bölümünde model kirletici olarak seçilen MB'nun fotokatalitik degradasyonu test edilmiştir. 60 dakika karanlıkta ve 180 dakika boyunca görünür ışık altında gerçekleştirilen renk giderim çalışmasında kullanılan immobilize fotokatalistin optimum miktarı 0,2 g olarak belirlenmiştir. 180 dakikalık UV görünür ışık altında renk giderim aktivitesi bazında en iyi verimin elde edildiği immobilize PS/Cup fotokatalistlerin sıralaması PS/Cup5 \approx PS/Cup4 > PS/Cup3 > PS/Cup2 > PS/Cup1 olarak belirlenmiştir. Bu sıralamaya göre, fotokatalitik aktivite verimine sahip olan fotokatalist, 0,2 g N-doplu TiO₂'in sıvandığı PS/Cup4 olarak tespit edilmiştir.

Antibiyotiklerinin giderimine yönelik çalışmada ise, N-doplu TiO₂ fotokatalist ile 60 dakikalık bölümü karanlıkta adsorbsiyon olmak üzere görünür ışık altında 420 dakika süren fotokatalitik oksidasyon prosesinde %95 ile %100 oranında CIP giderimi, %97 ile %100 oranında ERY giderimi, %80 ile %100 oranında SMX giderimi sağlanmıştır. Proses boyunca aynı zamanda %54 ile %72 arasında KOİ, %59 ile %75 arasında TOK giderimi tespit edilmiştir.

NFC-doplu TiO₂ fotokatalist ile gerçekleştirilen fotokatalitik oksidasyon prosesi ile %97 ile %100 oranında CIP giderimi, %100 oranında ERY giderimi, %86 ile %100 oranında SMX giderimi ve aynı zamanda %62 ile %79 arasında KOİ, %62 ile %86 arasında TOK gideriminin de sağlandığı belirlenmiştir.

İmmobilize PS/Cup-N fotokatalist ile gerçekleştirilen fotokatalitik oksidasyon prosesi ile %95 ile %100 oranında CIP giderimi, %98 ile %100 oranında ERY giderimi, %85 ile %100 oranında SMX giderimi ve aynı zamanda %50 ile %61 arasında KOİ, %56 ile %66 arasında TOK giderimi tespit edilmiştir.

İmmobilize PS/Cup-NFC fotokatalist ile gerçekleştirilen fotokatalitik oksidasyon prosesi ile %100 oranında CIP giderimi, %97 ile %100 oranında ERY giderimi, %86 ile %100 oranında SMX giderimi ve aynı zamanda %57 ile %64 arasında KOİ, %61,5 ile %72 arasında TOK giderimi sağlandığı belirlenmiştir.

N-doplu TiO₂ ve NFC-doplu TiO₂ fotokatalistin giderim verimleri kendi aralarında karşılaştırıldığında ise, NFC-doplu TiO₂ fotokatalistin N-doplu TiO₂'e göre daha yüksek oranda antibiyotik kalıntısı giderilebildiği deneysel çalışmalarla ortaya konulmuştur. PS/Cup formdaki immobilize fotokatalistler açısından değerlendirildiğinde ise, PS iç yüzeyine sıvanan toz fotokatalist miktarı 0,3g'dan 0,45g'a arttıkça antibiyotik kalıntısı giderme performansının

da arttığı görülmüştür. Buna göre immobilize PS/Cup-N/0,45g fotokatalistin antibiyotik kalıntısı giderme veriminin, PS/Cup-N/0,3g fotokataliste göre daha yüksek, PS/CupNFC-0,45g fotokatalistin antibiyotik kalıntısı arıtma veriminin de PS/Cup-N/0,3g fotokatalistten daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. İmmobilize PS/Cup-N ve PS/Cup-NFC fotokatalistler kendi aralarında giderme verimi açısından değerlendirildiğinde, PS/Cup-NFC fotokatalistin antibiyotik kalıntılarını giderme veriminin daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

Renk kirliliğinin giderimi açısından değerlendirildiğinde ise; IV. Sınıf su kalitesinde olan endüstriyel arıtılmış atıksuların immobilize PS/Cup-N fotokatalist ile fotokatalitik oksidasyon sonunda II. Sınıf su kalitesine, PS/Cup-NFC ile fotokatalitik oksidasyon sonunda I. Sınıf su kalitesine yükseltilebildiği tespit edilmiştir.

Öte yandan toz ve immobilize fotokatalistler arasındaki antibiyotik kalıntısı giderme verimleri değerlendirildiğinde ise; toz formdaki fotokatalistlerin görünür ışık altında fotokatalitik aktivitelerinin immobilize fotokatalistlerle hemen hemen aynı mertebede olduğu, ancak immobilize fotokatalistlerin fotokatalitik oksidasyon prosesi sonrasında arıtılmış su ortamında kimyasal atık bırakmaması ve tekrar kullanılabilmesi açısından katkı sağladığı da göz önüne alındığında, toz fotokatalistlere bir alternatif olarak değerlendirilebileceği belirlenmiştir.

Fotokatalitik oksidasyonla antibiyotik kalıntılarının giderimine yönelik yürütülen deneysel çalışmalar sırasında HPLC ölçümleri uyumlu olduğu görülen UV-Vis Spektrofotometre ölçüm sonuçlarının deneysel çalışmalardaki giderim verimliliğinin takip edilmesinde etkin bir yöntem olarak kullanılabileceği tespit edilmiştir.

Bu tez çalışması, özel olarak hazırlanan toz formda (N-doplu TiO₂ ve NFC-doplu TiO₂) ile immobilize formda (PS/Cup-N/0,45g ve PS/Cup-NFC/0,45g) fotokatalistlerle görünür ışık altında yürütülen fotokatalitik oksidasyon proseslerinin, endüstriyel uygulamalarda uygun reaktör tasarımıyla konvansiyonel biyolojik arıtma yöntemleri ile giderilemeyen antibiyotik ve renk kalıntılarını başarılı olarak giderimini sağlayan alternatif bir metod olarak önerilebileceğini ortaya koymuştur.

KAYNAKLAR

- A. Çağatay, (2014), Sınırtaşan sularla ilgili uluslararası hukuki metinlerin değerlendirilmesi, Uzmanlık Tezi, Ankara – Orman ve Su İşleri Bakanlığı
- A.Emine, A.YAZLIK, A.ULUDAĞ, G.Pınar, (2015), Çeltik Çalıştayı, 14-16 Aralık, Düzce, Türkiye
- Alrousan D.M.A., Polo-López M.I., Dunlop P.S.M., Fernández-Ibáñez P., Byrne J.A.,(2012), Solar photocatalytic disinfection of water with immobilised titanium dioxide in re-circulating flow CPC reactors, Applied Catalysis B: Environmental, 128, 126-134.
- (Anonim-1, 2017),http://www.turkcewiki.org/wiki/S%C4%B1n%C4%B1ra%C5%9Fan_sular
- (Anonim-2, 2017), <http://www.ozelliklerinedir.com/meric-nehri-ozellikleri-nelerdir/>
- (Anonim-3, 2017), <https://www.kimyadersi.org/titanyum.html>
- (Anonim-4, 2017), http://www.katihai.sakarya.edu.tr/kutuphane/z_yi_lerde_enerji_bant.htm
- (Anonim-5, 2017), İleri Oksidasyon Prosesleri Ders Notları
- (Anonim-6, 2017), <http://www.kuark.org/2013/05/isik-ve-elektromanyetik-spektrum/>
- (Anonim-7, 2017), <http://www.suhakki.org/t/ergene-su-kirliligi/>
- Altin I., and Sokmen M., (2014), Preparation of TiO₂- polystyrene photocatalyst from waste material and its usability for removal of various pollutants. Appl. Catal. B, 144, 694–
- An, Xingcai; Liu, Gang; Han, Lijuan; More., (2014), Preparation and photocatalytic properties of V-N Co-doped TiO₂/attapulgit photocatalytic composite materials, Fuhe Cailiao Xuebao/Acta Materiae Compositae Sinica, 2014, Volume 31, Issue 2
- APHA, 1998; Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 1998. 20th edn, American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC, USA.
- Balcioglu I. A., Arslan I. & Sacan M. T., (2011), Homogenous and Heterogenous Advanced Oxidation of Two Commercial Reactive Dyes, Pages 813-822.

- Barnes, Robert J; Molina, Rodrigo; Xu, Jianbin; More., (2013), Comparison of TiO₂ and ZnO nanoparticles for photocatalytic degradation of methylene blue and the., *Journal of Nanoparticle Research*, 02/2013, Volume 15, Issue 2
- Bozzi A., Yuranova T., Kiwi J., (2005), Self-cleaning of wool-polyamide and polyester textiles by TiO₂-rutile modification under daylight irradiation at ambient temperature, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 172, 27-34.
- Besergil, 2017, http://www.bayar.edu.tr/besergil/kutle_1.pdf
- Cappelletti G., Ardizzone S., Bianchi C. L. et al., (2009), Photodegradation of pollutants in air: enhanced properties of nano-TiO₂ prepared by ultrasound, *Nanoscale Research Letters*, vol. 4, no. 2, pp. 97–105.
- C.D.2002/657/EC, 2002/657/EC: Commission Decision of 12 August 2002 implementing Council Directive 96/23/EC concerning the performance of analytical methods and the interpretation of results.
- Chauhan I., Mohanty P.,(2014), Immobilization of titania nanoparticles on the surface of cellulose fibres by a facile single step hydrothermal method and study of their photocatalytic and antibacterial activities, *RSC Advances*, 4, 57885-57890.
- Chee-Sanford J.C., Mackie R.I., Koike S., Krapac I.G., Lin Y.-F., Yannarell A.C., Maxwell S., Aminov R.I, (2009), Fate and transport of antibiotic residues and antibiotic resistance genes following land application of manure waste; *J. Environ. Qual.*, 38 pp. 1086–1108.
- Çevre Çözümleri Final Raporu, (2010), Meriç Ergene Havzası Endüstriyel Atıksu Yönetimi Ana Plan Çalışması Final Raporu, Kasım 2010, 47/222
- Ciampbell, (2006), Biologically directed environmental monitoring, fate, and transport of estrogenic endocrin disrupting compounds in water; A review
- Chico J., Rubies A., Centrich F., Companyo´ R., Prat MD., Granados M., (2008), High-throughput multiclass method for antibiotic residue analysis by liquid chromatography–tandem mass spectrometry., *J Chromatogr A* 1213:189–199

- Dalahmeh, S., Baresel, C., (2014), Reclaimed Wastewater Use Alternatives and Quality Standards - From Global to Country Perspective.
- Dantas, R.F., Contreras, S., Sans, C., Esplugas, S., (2008). Sulfamethoxazole abatement by means of ozonation, *Journal of Hazardous Materials*, 150, 790-794.
- David M. Tobaldi, Lian Gao, Alessandro F. Gualtieri, Andrijana Sever S` kapin, Antonella Tucci, and Carlotta Giacobbe, (2012), *J. Am. Ceram. Soc.*, 95 [5] 1709–1716
- Delibas, L., (2010). Büyük Sulama Sebekelerinde Optimum Planlama ve Yönetimi. IV. Ulusal Tarımsal Yapılar ve Sulama Kongresi Bildirileri, s. 25 –35, Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Tarımsal Yapılar ve Sulama Bölümü, Erzurum.
- Devi L.G., Kavitha R., (2013), A review on non metal ion doped titania for the photocatalytic degradation of organic pollutants under UV/solar light: Role of photogenerated charge carrier dynamics in enhancing the activity, *Applied Catalysis B: Environmental*, 140-141,559-587.
- Doong R.A., Chang S.M., Hung Y.C., and Kao I.L., (2007), Preparation of highly ordered titanium dioxide porous films: Characterization and photocatalytic activity. *Sep. Purif. Technol.* 58, 192–199.
- DSİ, Devlet Su İşleri Genel Müdürlüğü, (2014) <http://www.dsi.gov.tr/>
- DSİ, (2013), Su dünyası Nisan 2013, <http://www2.dsi.gov.tr/sudunyasi/117/files/assets/basic-html/page21.html>
- EC, (2006), Europa, Community strategy for endocrine disrupters, last updated: 25.8.2006 (summaries of legislation) European Communities, 2006
- El-Sheikh S.M., Zhang G., El-Hosainy H.M., Ismail A.A., O'Shea K.E., Falaras P., Kontos A.G, Dionysiou D.D., (2014), High performance sulfur, nitrogen and carbon doped mesoporous anatase-brookite TiO₂ photocatalyst for the removal of microcystin-LR under visible light irradiation, *Journal of Hazardous Materials*, 280 723-733.
- EPA Method 1694, (2007), Pharmaceuticals and Personal Care Products in Water, Soil, Sediment, and Biosolids by HPLC/MS/MS December 2007.

- EPA Final Report, (2001), Impact of Residual Pharmaceutical Agents and their Metabolites in Wastewater Effluents on Downstream Drinking Water Treatment Facilities
- EPA-CCL, (2017), <https://www.epa.gov/ccl/contaminant-candidate-list-3-ccl-3>
- Ergene Havzası Arıtma Çamuru Yönetim Planının Hazırlanması Projesi, (2016), L.H.Tecer ve ark.
- Eroğlu, V., (2013), Ergene Havzası Koruma Eylem Planı.
- Eylem Planı (2008), Meriç Ergene Havzası Koruma Eylem planı, Ankara T.C Çevre ve Orman Bakanlığı, Çevre Yönetimi Genel Müdürlüğü.
- Fa W., Zan L., Gong C., Zhong J., and Deng K., (2008), Solid-phase photocatalytic degradation of polystyrene with TiO₂ modified by iron (II) phthalocyanine. *Appl. Catal. B*, 79, 216–223.
- Fa W., Guo L., Wang J., More., (2013), Solid-phase photocatalytic degradation of polystyrene with TiO₂/Fe(St)₃ as catalyst, *Journal of Applied Polymer Science*, 06/2013, Volume 128, Issue 5.
- Fatta-Kassinos, D., Kalavrouziotis, I.K., Koukoulakis, P.H. and Vasquez, M.I.(2011) 'The risks associated with wastewater reuse and xenobiotics in the agroecological environment', *Science of The Total Environment*, 409 (19), pp. 3555-3563, Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.03.036> [Accessed 3 July 2014].
- FDA Drug Safety Communication, (2013), FDA requires label changes to warn of risk for possibly permanent nerve damage from antibacterial fluoroquinolone drugs taken by mouth or by injection.
- Gao, P., Munir, M., Xagorarakı, I. (2012). Correlation of tetracycline and sulfonamide antibiotics with corresponding resistance genes and resistant bacteria in a conventional municipal wastewater treatment plant, *Science of The Total Environment*, 421–422, 173-183.
- Gulkowskaa A., Leunga H.W., Soa M.K., Taniyasub S., Yamashitab N., Yeunga W.Y, Bruce J. Richardsona , Leic A.P., Giesya J.P, Paul K.S., (2008), Removal of antibiotics from wastewater by sewage treatment facilities in Hong Kong and Shenzhen, China

- Günel E. Uzm. Dr., Erdem H. Prof. Dr., (2014), Kinolonlar, Quinolones Diyarbakır, İç Hastalıkları Dergisi; 21: 69-85
- Guney G. & Sponza D.T (2016) Comparison of biological and advanced treatment processes for ciprofloxacin removal in a raw hospital wastewater, Environmental Technology, 37:24, 3151-3167, DOI: 10.1080/09593330.2016.1179348
- Habibi, MH; Mosavi, V., (2017), Urea combustion synthesis of nano-structure bimetallic perovskite FeMnO₃ and mixed monometallic iron manganese oxides: effects of preparation parameters on structural, opto-electronic and photocatalytic activity for photo-degradation., journal of materials science-materials in electronics, 06/2017, Volume 28, Issue 12
- Han C., Pelaez M., Likodimos V., Kontos A.G, (2011). UV-Vis Spektrofotometrik ölçüm sonuçlarına göre P., O'Sheac K., Dionysiou D.D, Appl. Catal. B Environ. 107, 77
- Hamzadeh-Nakhjavani S., Tavakoli O., Akhlaghi S.P., Salehi Z., Esmailnejad-Ahranjani P., Arpanaei A., (2015), Efficient photocatalytic degradation of organic pollutants by magnetically recoverable nitrogen-doped TiO₂ nanocomposite photocatalysts under visible light irradiation, Environmental Science and Pollution Research, 22 18859-18873.
- Hansen M., Krogh K.A., Brandt A., Christensen J.H., Halling-Sørensen B., (2009), Fate and antibacterial potency of anticoccidial drugs and their main abiotic degradation products; Environ. Pollut., 157, pp. 474–480
- Hasnat M.A., Uddin M.M., Samed A.J.F., Alam S.S., Hossain S., (2007) , Adsorption and photocatalytic decolorization of synthetic dye erythrosine on a anatase TiO₂ and ZnO surfaces,
- Heidelbaugh, J. J.; Holmstrom, H (2013). "The perils of prescribing fluoroquinolones". The Journal of family practice. 62 (4): 191–7. PMID 23570031.
- Hirsch R., Ternes T., Haberer K., Mehlich A., Ballwanz F., Kratz K., J. Chromatogr. A 815 (1998) 213.
- HKEP Projesi (2013), Havza Koruma Eylem Planlarının Hazırlanması Projesi Ergene Havzası, Proje Raporu Kasım, Kocaeli.

- Ines T., Giovanni C., Baghdad O., Ibtissem G-A., Riadh T., Malika T-Ayad., Sopheak N., (2016), Simultaneous detection of antibiotics and other drug residues in the dissolved and particulate phases of water by an off-line SPE combined with on-line SPE-LC-MS/MS: Method development and application
- ISO 6060, Water Quality–Determination of the Chemical Oxygen Demand, Reference No: 6060–1986 (1986).
- ISO 7887, ISO 7887:2011 Water quality -- Examination and determination of colour
- Jelic A., Gros M., Ginebreda A., Cespedes-Sa´nchez R, Ventura F., Petrovic M., Barcelo D., (2011), Occurrence, partition and removal of pharmaceuticals in sewage water and sludge during wastewater treatment
- İsmail, AA; Abdelfattah, I; Atitar, MF, (2015), MorePhotocatalytic degradation of imazapyr using mesoporous Al₂O₃-TiO₂ nanocomposites, separation and purification technology, 05/2015, Volume 145.
- Kelicen E. Yrd. Doç. Dr., (2017), <http://yunus.hacettepe.edu.tr/~pkelicen>
- Kara T., Gürel C. (2012). Farklı su derinliklerinin çeltik verimine etkisi, Anadolu Tarım Bilim. Derg., Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarımsal Yapılar ve Sulama Bölümü, SAMSUN, 2012,28(2):82-86
- Karthikeyan KG, Meyer MT, (2006), Science of the Total Environment,; Occurrence of antibiotics in wastewater treatment facilities in Wisconsin, USA
- Kasprzyk-Hordern B, Dinsdale RM, Guwy AJ., (2009), The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters. Water Res. ;43:363–380. doi: 10.1016/j.watres.2008.10.047.
- Kemper, N., (2008). Veterinary antibiotics in the aquatic and terrestrial environment, Ecological Indicators, 8, 1-13.
- Kocaman H., A. K. Yasemin, O. Adil, (2011), Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi, / The Black Sea Journal of Science ISSN: 1309-4726, DSİ 11. Bölge Müdürlüğü, Merkez, Edirne, Türkiye

- Kubelka, P. (1948). New contributions to the optics of intensely light-scattering materials part I, *J. Opt. Soc. Am.*, 38(5), 448-457.
- Alaton, A., Dogruel, S, Baykal, E., Geron, G., (2004). Combined chemical and biological oxidation of penicillin formulation effluent, *Journal of Environmental Management*, 73,155-163
- Kuo C.S., Tseng Y.H., Huang C.H., Li Y.Y., (2007), Carbon-containing nano-titania prepared by chemical vapor deposition and its visible-light-responsive photocatalytic activity, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 270, 93-100.
- Kümmerer K, Henninger A. (2003). Promoting resistance by the emission of antibiotics from hospitals and households into effluent. *Clin Microbiol Infect.*, 9, 1203–14.
- Kümmerer, K., 2009. Antibiotics in the aquatic environment - A review Part I, *Chemosphere* 75, 417–434.
- Le-Minh, N., Stuetz, R.M., Khan, S.J. (2012). Determination of six sulfonamide antibiotics, two metabolites and trimethoprim in wastewater by isotope dilution liquid chromatography/tandem mass spectrometry, *Talanta*, 89, 407-416.
- Liu H., W. YZhang, (2011), ZnO nanoparticles anchored on nickel foam with graphene as morphology-controlling agent for high-performance lithium-ion battery anodes J., *ACS Appl. Mater. Interfaces* 3, 1757
- Li, Jia-Yu; Jiang, Xin; Lin, Li; More.. (2015), Improving the photocatalytic performance of polyimide by constructing an inorganic-organic hybrid ZnO-polyimide., *Journal of Molecular Catalysis. A, Chemical*, 09/, Volume 406
- Li, Rong; Jia, Yuefa; Bu, Naijing; More..., (09/2015), Photocatalytic degradation of methyl blue using Fe₂O₃/TiO₂ composite ceramics, *Journal of Alloys and Compounds*, , Volume 643
- Liu, XQ; Iocozzia, J; Wang, Y; More, (2017), Noble metal-metal oxide nanohybrids with tailored nanostructures for efficient solar energy conversion., *ENERGY & Environmental Science*, 02/2017, Volume 10, Issue 2
- Li, L; Lu, D; Zhao, YH; More., (2011), Ag/M_xO_y-TiO₂(M_xO_y=ZnO, Al₂O₃ and Fe₂O₃): Preparation and Microwave-assisted Photocatalytic Degradation of., *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 03/2011, Volume 27, Issue 3

Locatelli M. A. F., Sodre F. F., (2011), Wilson F. Jardim Determination of Antibiotics in Brazilian Surface Waters Using Liquid Chromatography–Electrospray Tandem Mass Spectrometry, *Arch Environ Contam Toxicol*, 60:385–393

Lopes da Silva, Felipe; Laitinen, Tiina; Pirilä, Minna; More., (2017), Photocatalytic Degradation of Perfluorooctanoic Acid (PFOA) From Wastewaters by TiO₂, In₂O₃ and Ga₂O₃., *Topics in Catalysis*, 11/2017, Volume 60, Issue 17

Luo, H.; Takata, T.; Lee, Y.; Zhao, J.; Domen, K.; Yan, Y., (2004), Photocatalytic Activity Enhancing for Titanium Dioxide by Co-doping with Bromine and Chlorine, *Chem.Mater.*, 16, 846

Mageshwari, K; Sathyamoorthy, R, (2012), Studies on photocatalytic performance of MgO nanoparticles prepared by wet chemical method, *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 02/2012, Volume 65, Issue 1

Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M.I., Blanco, J., Gernjak, W., (2009), Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catal. Today*, 147, 1–59.

Mani, R; Vivekanandan, K; Vallalperuman, K., (2017), Synthesis of pure and cobalt (Co) doped SnO₂ nanoparticles and its structural, optical and photocatalytic., *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 03/2017, Volume 28, Issue 5.

Munir, M., Wong, K., Xagorarakis, I. (2011). Release of antibiotic resistant bacteria and genes in the effluent and biosolids of five wastewater utilities in Michigan. *Water Res.* 45, 681–93.

(NACWA, (2017).,

<https://www.google.com.tr/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=5&cad=rja&uact=8&ved=0ahUKEwinh9iXjtbYAhWH3SwKHfSIAZIQFghRMAQ&url=https%3A%2F%2Fwww.acs.org%2Fcontent%2Fdam%2Facsorg%2Fpolicy%2Facsonthehill%2Fbriefings%2Fpharmaceuticalsinwater%2Fnacwa-paper.pdf&usq=A0vVaw1ohudbYt83hg-7GanhFXvq>

N. Bolong et al. / *Desalination* 239 (2009) 229–246 231 (A.I. Schafer and T.D. Waite, Removal of endocrine disrupters in advanced treatment—The Austrian approach,

- Proc., IWA World Water Congress Workshop, Endocrine Disrupters, International Water Authority, London, 2002, pp. 37–51.
- Neville E.M, Mattle M.J., Loughrey D., Rajesh B., Rahman M., Mac Elroy J.M.D., Sullivan J.A, Thampi K.R., (2012), Carbon-Doped TiO₂ and Carbon, Tungsten-Codoped TiO₂ through Sol-Gel Processes in the Presence of Melamine Borate: Reflections through Photocatalysis, *J. Phys. Chem. C* 116, 16511
- Nguyen, TB; Doong, RA, (2016), Fabrication of highly visible-light-responsive ZnFe₂O₄/TiO₂ heterostructures for the enhanced photocatalytic degrad., *RSC advances*, 2016, Volume 6, Issue 105
- Öcal, G.P., (2006), Trakya Bölgesi'nin Sanayileşme Dinamikleri ve Çorlu Sanayi Kümeleri. İstanbul: İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü şehir ve Bölge Planlama Ana Bilim Dalı Bölge Planlama Programı.
- Oaks, J. L. (and 12 others), (2004), Diclofenac residues as the cause of population decline of vultures in Pakistan. *Nature* 427
- Oliveira T. S., Murphy M., Mendola N., Wong V., Carlson D., Waring L., (2015), Characterization of Pharmaceuticals and Personal Care products in hospital effluent and waste water influent/effluent by direct-injection LC-MS-MS
- Ohsaka T., Izumi F., and Fujiki Y., (1978), “Raman spectrum of anatase, TiO₂,” *Journal of Raman Spectroscopy*, Vol. 7, No. 6, , pp. 321-324.
- Omedicine, (2017), <http://omedicine.info/tr/co-trimoxazole.html>
- ORSAM (2017), Türkiye’de Su Kaynakları Yönetimi,
<http://orsam.org.tr/orsam/DPAAnaliz/14006?dil=tr>,
<http://www.orsam.org.tr/tr/yazigoster.aspx?ID=5377>, 2015
- O.S.İ.B, (2016), Orman ve Su İşleri Bakanlığı Çarşamba Tarih ve 29327 sayılı Resmi Gazete de yayımladığı “Yerüstü Su Kalitesi Yönetmeliğinde Değişiklik Yapılmasına Dair Yönetmelik.
- Oxford Handbook of Infectious Diseases and Microbiology. OUP Oxford, (2009),. p. 56. ISBN 978-0-19-103962-1.

- Ozaki H., Iwamoto S., Inoue M., 17061 (2007), Marked promotive effect of iron on visible-light-induced photocatalytic activities of nitrogen-and silicon-codoped titanias, *J. Phys. Chem. C* 111.
- Özkan, E. ve Kubaş, A., (2008). Ergene Havzasındaki Kirliliğin Sosyo Ekonomik Etkileri, 5. Dünya Su Forumu Bölgesel Hazırlık Süreci Türkiye Bölgesel Su Toplantıları-Havza Kirliliği Konferansı Bildiri Kitabı, DSİ 2. Bölge Müdürlüğü, s. 18, İzmir.
- Özkan E, (2014), Dünya Su Günü Raporu, 24.03.2014, Dünya Su Forumu Bölgesel Hazırlık Süreci Türkiye Bölgesel Su Toplantıları-Havza Kirliliği Konferansı Bildiri Kitabı, DSİ 2. Bölge Müdürlüğü, s. 18, İzmir.
- Pailler J.Y., Krein A., Pfister L., Hoffmann L., Guignard, (2009), Solid phase extraction coupled to liquid chromatography-mass spectrometry C. analysis of sulfonamides, tetracyclines, analgesics and hormones in surface water and wastewater in Luxembourg; *Sci Total Environ*, 407.
- Pera-Titus, M., Molina, V., Banos, M. A., Gimenez, J., Esplugas, S., (2004). Degradation Of Chlorophenols By Means Of Advanced Oxidation Processes: A General Review. *Appl. Catal. B-Environ.*, 47, 219-256.
- Poyatos, J.M., Munio, M.M., Almecija M.C., Torres J.C., Hontoria, E., Osorio, F., (2009). Advanced oxidation processes for wastewater treatment: State of the art. *Water Air Soil Pollut.*, in press.
- Pruden A., (2009), Antibiotic resistant genes in soil bacteria; L.S. Shore, A. Pruden (Eds.), *Hormones and Pharmaceuticals Generated by Concentrated Animal Feeding Operations*, Springer, New York pp. 71–83.
- Qamar M., Yoon C.R., Oh H.J., Lee N.H., Park K., Kim D.H., Lee K.S., Lee, W.J. Kim S.J., (2008), Preparation and photocatalytic activity of nanotubes obtained from titanium dioxide, *Catal. Today* 131, 3–14.
- Ramos-Delgado, N.A; Hinojosa-Reyes, L; Guzman-Mar, I.L; More., (2013), Synthesis by sol-gel of WO₃/TiO₂ for solar photocatalytic degradation of malathion pesticide, *Catalysis Today*, 06/2013, Volume 209

- Reda S.M., Khairy M., Mousa M.A., (2017), Photocatalytic activity of nitrogen and copper doped TiO₂ nanoparticles prepared by microwave-assisted sol-gel process, *Arabian Journal of Chemistry*, 12
- Rickman, K.A., and Mezyk, S.P. (2010). Kinetics and mechanisms of sulfate radical oxidation of b-lactam antibiotics in water. *Chemosphere*, 81, 359–365.
- Rizzo L., Sannino D., Vaiano V., Sacco O., Scarpa A., Pietrogiacomini D., (2014), Effect of solar simulated N-doped TiO₂ photocatalysis on the inactivation and antibiotic resistance of an E. coli strain in biologically treated urban wastewater, *Applied Catalysis B: Environmental*, 144, 369-378.
- Ruzimuradov, O; Hojamberdiev, M; Fasel, C; More., (2017), Fabrication of lanthanum and nitrogen - co-doped SrTiO₃ - TiO₂ heterostructured macroporous monolithic materials for photocatalytic degradation., *JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS*, 03/2017, Volume 699
- Sacco O., Stoller M., Vaiano V., Ciambelli P., Chianese A., Sannino D., (2012), Photocatalytic Degradation of Organic Dyes under Visible Light on N-Doped TiO₂ Photocatalysts, *International Journal of Photoenergy*,
- Sağlam S, (2014), Meriç Nehir Havzası'nın Avrupa Birliği Su Çerçeve Direktifi açısından değerlendirilmesi, T. C. Orman ve Su İşleri Bakanlığı, Ankara.
- Saien J., Mesgari Z., (2016), Highly efficient visible-light photocatalyst of nitrogen-doped TiO₂ nanoparticles sensitized by hematoporphyrin, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 414, 108-115.
- Sato S., (1986) Photo catalytic activity of NO_x doped TiO₂ in the visible region, *Chemical Physics Letters*, vol. 123, no. 1-2, pp. 126–128,
- Sarmah, A.K., Meyer, M.T., Boxall, A.B.A. (2006). A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics in the environment. *Chemosphere*, 65, 725–59.

- Singh S., Singh P.K., Mahalingam H., (2015), An effective and low-cost TiO₂/polystyrene floating photocatalyst for environmental remediation, *International Journal of Environmental Research*, 9,535-544.
- Sohrabi M.R., Ghavami M., (2008) , Photocatalytic degradation of direct red 23 dye using UV/TiO₂: effect of operational parameters, *J. Hazard. Mater.* 153, 1235–1239.
- Storteboom, H., Arabi, M., Davis, J.G., Crimi, B., Pruden, A. (2010). Tracking antibiotic resistance genes in the south Platte river basin using molecular signatures of urban, agricultural, and pristine sources. *Environ Sci Technol.*, 44, 7397–404.
- Sun, JJ; Li, XY; Zhao, QD, (2014), Novel V₂O₅/BiVO₄/TiO₂ Nanocomposites with High Visible-Light-Induced Photocatalytic Activity for the Degradation., *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C*, 05/2014, Volume 118, Issue 19
- Su Çerçeve Direktifi, (2014), Water Framework Directive for River Basin Management Plan.
- Tekin R., (2017), Enfeksiyon Hastalıkları ve Klinik Mikrobiyoloji AD. www.dicle.edu.tr/Contents/1847d747-6909-48e9-86cd-357b541e8ed4.pdf
- Thenarasu, Ganesan; Sivasamy, Arumugam, (2015), Synthesis and characterization of nanolayered ZnO/ZnCr₂O₄ metal oxide composites and its photocata., *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 03/2015, Volume 90, Issue 3
- Topal M., Uslu S, Obek E., (2016), Investigation of relationships between removals of tetracycline and degradation products and physicochemical parameters in municipal wastewater treatment plant
- UNECE (2011), Economic Commission for Europe, Convention on the Protection and Use of Transboundary Watercourses and International Lakes, 2nd Assessment of transboundary rivers, lakes and groundwaters, United Nations, Newyork
- USA H&S Pharma, (2015), The American Society of Health-System Pharmacists, "Siprofloksasin Hydrochloride". Retrieved Aug 23, 2015.

- USEPA, (1996). Ultraviolet Light Disinfection Technology in Drinking Water Application- An Overview. EPA 811-R-96-002, Office of Ground Water and Drinking Water, Cincinnati, OH.
- USEPA, (1997), United States Environmental Protection Agency, USEPA,.
- USEPA, (1999), USEPA, (1999a). Alternative Disinfectants and Oxidants Guidance Manual. EPA 815-R-99-014, Office of Water, Cincinnati, OH.
- Uz.Çevre, (2014), Ergene Havzasında Tarım Topraklarının Kirlilikten Arındırılması ve Islahı" Projesi (Proje No: TR0135.03-02/28)
- Vaiano V., Sacco O., Sannino D., Ciambelli P., (2015), Nanostructured N-doped TiO₂ coated on glass spheres for the photocatalytic removal of organic dyes under UV or visible light irradiation, *Applied Catalysis B: Environmental*, 170-171, 153-161.
- Vaiano V., Sacco O., Sannino D., Ciambelli P., Longo S., Venditto V., Guerra G., (2014), N-doped TiO₂/s-PS aerogels for photocatalytic degradation of organic dyes in wastewater under visible light irradiation, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 89 1175-1181.
- V Homem, L Santos, (2011), *Journal of environmental management*, , Elsevier; Elsevier Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices—a review
- Vincenzo B, Luigi R.; Despo F. Claudio Della R. Giusy L.; Anastasia D. Nikolaou, (2007), Review on Endocrine Disrupting-Emerging Compounds in Urban Wastewater: Occurrence and Removal by Photocatalysis and Ultrasonic Irradiation for Wastewater Reuse; 09/2007; 215(1-3):166-176.
- (W.F.Dir.) Water Framework Directive (2000), Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC), Guidance document No. 25, Chemical Monitoring of Sediment and Biota Under The Water Framework Directive, 2010, Draft Group
- Wang, E. J.; He, T.; Zhao, L. S.; Chen, Y. M.; Cao, Y. A., (2011), Improved visible light photocatalytic activity of titania doped with tin and nitrogen, *J. Mater. Chem.*, 21, 144.

- WHO,2006; World Health Organizations, reuse and protection of water guidances, 2006
- WHO, (2014), Antimicrobial Resistance: An Emerging Water, Sanitation and Hygiene Issue, WHO/FWC/WSH/14.07
- WHO, (2014), Pharmaceuticals in Drinking-water, WHO/HSE/WSH/11.05
- Wols, B., Hofman-Caris, C., (2012), Review of photochemical reaction constants of organic micropollutants required for UV advanced oxidation processes in water. *Water Res.*, 46, 2815–2827.
- Wu C., Alison L, Spongberg and Jason D. Witter, (2008), Use of solid phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry for simultaneous determination of various pharmaceuticals in surface water, *Int. Journal of Env. Analytical Chem.* 88,14, 1033-1048.
- Xi, C., Zhang, Y., Marrs, C.F., Ye, W., Simon, C., Foxman, B. (2009). Prevalence of antibiotic resistance in drinking water treatment and distribution system. *Appl Environ Microbiol.*, 75, 5714–8
- Xiao Y, Chang JA, Hu J., (2008), Trace analysis of quinolone and fluoroquinolone antibiotics from wastewaters by liquid chromatography–electrospray tandem mass spectrometry. *J Chromatogr A* 1214:100–108
- Xu Y., Zhuang Y., Fu X., (2010), New insight for enhanced photocatalytic activity of TiO₂ by doping carbon nanotubes: A case study on degradation of benzene and methyl orange, *J. Phys. Chem. C* 114, 2669
- Xu, ZH; Zhang, M; Wu, JY; More, (2013), Visible light-degradation of azo dye methyl orange using TiO₂/beta-FeOOH as a heterogeneous photo-Fenton-like., *WATER SCIENCE AND TECHNOLOGY*, 2013, Volume 68, Issue 10
- Yalap K.S., Balcıoğlu I. A., (2008), Oksitetrasiklinin ileri oksidasyon ile arıtımına su bileşenlerinin etkisi, *itüdergisi/e su kirlenmesi kontrolü* Cilt: 18, Sayı: 2-3, 51-60.
- Y. Mehmet, (2017), *Enstrumental Analiz Ders Notları*
- Yang S., Carlson K.H., (2004), Solid-phase extraction–high-performance liquid chromatography–ion trap mass spectrometry for analysis of trace concentrations of

macrolide antibiotics in natural and waste water matrices, *Journal of Chromatography A*, 1038 (2004) 141–155

Yang G-W., Gao G-Y., Wang C., Xu C-L., Li H-L., (2008), Controllable deposition of Ag nanoparticles on carbon nanotubes as a catalyst for hydrazine oxidation, *Volume 46, Issue 5, April 2008, Pages 747-752.*

Yang, Huaming; Zhang, Ke; Shi, Rongrong; More., (2007), Sol–Gel Synthesis and Photocatalytic Activity of CeO₂/TiO₂ Nanocomposites, *Journal of the American Ceramic Society*, 05/2007, Volume 90, Issue 5

Yang, HB; Li, X; Wang, AJ; More, (2014), .Photocatalytic degradation of methylene blue by MoO₃ modified TiO₂ under visible light, *CHINESE JOURNAL OF CATALYSIS*, 01/2014, Volume 35, Issue 1

Yang, M. J.; Hume, C.; Lee, S.; Son, Y.-H.; Lee, J.-K. *J. Phys. Chem. C* (2010), Correlation between photocatalytic efficacy and electronic band structure in hydrothermally grown TiO₂ nanoparticles, 114, 15292. Yang, Y.; Li, X. J.; Chen, J. T.; Wang, L. Y. *J. Photochem. Photobiol. A* 2004, 163, 517

Yonar, T. (2005) Fotokimyasal Oksidasyon Yöntemiyle Organik Kirliliklerin Giderilmesi ve Bu Yöntemin Küçük Yerleşim Bölgelerinden Kaynaklanan Atıksulara Uygulanması, Bursa, 194 s.

Yu, J. C.; Ho, W. K.; Yu, J. G.; Yip, H. Y.; Wong, P. K.; Zhao, (2005), Efficient visible-light-induced photocatalytic disinfection on sulfur-doped nanocrystalline titania, *J. C. EnViron. Sci. Technol.*, 39, 1175.

Yuranova T., Mosteo R., Bandara J., Laub D., Kiwi J., (2006) , Self-cleaning cotton textiles surfaces modified by photoactive SiO₂/TiO₂ coating, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 244 160-167.

Zaviska, F., Drogui, P., Mercier, G., and Blais, J. F. (2009). Proc'ed'es d'oxydation avanc'ee dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application `a la d'egradation des polluants r'efractaires. *Rev. Sci. Eau*, 22(4), 535–564.

Zhang, WP; Xiao, XY; Zheng, LL; More., (2015), Fabrication of TiO₂/MoS₂@zeolite photocatalyst and its photocatalytic activity for degradation of methyl orange..., Applied Surface Science, 12/2015, Volume 358

ZMO, (2017), Ziraat Mühendisleri Odası web sitesi,

http://www.zmo.org.tr/genel/bizden_detay.php?kod=23114&tipi=17&sube=0;2015

Zou, Tao; Xie, Changsheng; Liu, Yuan; More, (2013), Full mineralization of toluene by photocatalytic degradation with porous TiO₂/SiC nanocomposite film, Journal of Alloys and Compounds, 03/2013, Volume 552

Zhang, WY; Wang, LL; Shen, H; More., (2015), Supporting TiO₂ on multiwalled carbon nanotube-doped Al₂O₃ for the enhancement of the photocatalytic degrad..., REACTION Kinetics Mechanisms And Catalysis, 12/, Volume 116, Issue 2

ÖZGEÇMİŞ

Reyhan ATA 1970 tarihinde İstanbul'da doğdu. Lise eğitimini Küçükçekmece Lisesi'nde tamamladı. Üniversite eğitimini İstanbul Teknik Üniversitesi Fen – Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünde tamamlayarak 1993 tarihinde mezun oldu. Fatih Üniversitesinde Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans yaptı. Doktora eğitimini Namık Kemal Üniversitesi Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında “Atık Sularda İleri Oksidasyon Prosesleri” konusunda tamamladı.