

Amoksisilin anaerobik arıtılabilirliği

Hakan ÇELEBİ*, Delya SPONZA

DEÜ Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 35160, Buca, İzmir

Özet

Kanalizasyon, tıbbi atıklar, ilaç endüstrisi, gıda üretimi, çiftlik hayvanlarının üretimi gibi faaliyetler antibiyotiklerin kaynaklarını oluşturmaktadır. Antibiyotiklerden β -Laktam grubu olanlar insan sağlığında ve veterinerlikte çok geniş bir kullanım aralığına sahiptir. Özellikle Amoksisilin geniş spektrumlu bir etkiye sahiptir. Genellikle çiftlik hayvanlarının gelişimi ve sağlığı için (*Helicobacter pylori* ile *Actinobacillus pleuropneumoniae*'nin öldürülmesi) veterinerlikte ve özellikle insan sağlığında kullanılmaktadır. Antibiyotiklerin anaerobik koşullarda arıtılabilirliği ile yapılmış çok az sayıda çalışma bulunmaktadır. Antibiyotiklerin BOI_5/KOI oranları düşük olduğundan bu oranın Anaerobik Çok Kademeli Yatak Reaktör (AÇKYR) kullanarak yüksek değerlere çıkarılması düşünülmektedir. Genelde antibiyotik içeren atık suların inert KOI oranları ve zor ayrışan organik madde düzeyleri yüksektir. Bu nedenle zor ayrışan organik maddenin anaerobik koşullarda aklımasyon ile mikroorganizmalar tarafından alınmasını sağlamak önemlidir. Bu çalışmada serum şişelerinde anaerobik granül çamur kullanılarak Amoksisilin için IC_{50} değeri 195 mg/L bulunmuştur. Anaerobik kesikli çalışmalarda Amoksisilin konsantrasyonu 5 mg/L'den 350 mg/L'ye artırıldığında SMA'nın 1.2 g CH_4 - $KOI/gUAKM.gün$ 'den 0.18 g CH_4 - $KOI/gUAKM.gün$ 'e düştüğü gözlenmiştir. Aklımasyon safhası olmadan işletme periyodunun 9 ve 10. gününde KOI giderim veriminin % 70'e çıktığı ve sabit kaldığı, metan üretiminin 9000 ml, metan yüzdesinin de % 50 olduğu gözlenmiştir. TUYA miktarlarının 1.Hazneden 3.Hazneye geçişte azaldığı ve TUYA konsantrasyonlarının 500 mg/L'den 120–140 mg/L'ye düştüğü gözlenmiştir. 1.Haznede pH'ın 6.98 olduğu çıkışta ise pH değerlerinin arttığı (7.55) gözlenmiştir. HCO_3 alkalinitesinin 569–874 mg/L arasında olduğu ve TUYA/ HCO_3 oranının 0.15-0.38 arasında olduğu gözlenmiştir. Amoksisilin konsantrasyonu reaktör işletilmesinin 9 ve 19. günlerinde 150 mg/L'den 70 mg/L'ye düştüğü yani % 53 oranlarında arıtma verimi ile giderildiği gözlenmiştir. Amoksisilin içeren atıksuyun BOI_5/KOI oranının anaerobik arıtma sonrası 0.05'ten 0.25'e yükseldiği gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Anaerobik çok kademeli yatak reaktör, amoksisilin, anaerobik arıtım, KOI , TUYA/ HCO_3 .

*Yazışmaların yapılacağı yazar Hakan ÇELEBİ. hakan.celebi@deu.edu.tr; Tel: (232) 412 70 91.

Bu makale, 11-13 Haziran 2008 tarihleri arasında İstanbul'da düzenlenen 11. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumunda sunulan bildirilen arasından, İTÜ Su Kirlenmesi Kontrolü Dergisi'nde basılmak üzere seçilmiştir. Makale ile ilgili tartışmalar 21.08.2009 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Anaerobic treatment of amoxicillin

Extended abstract

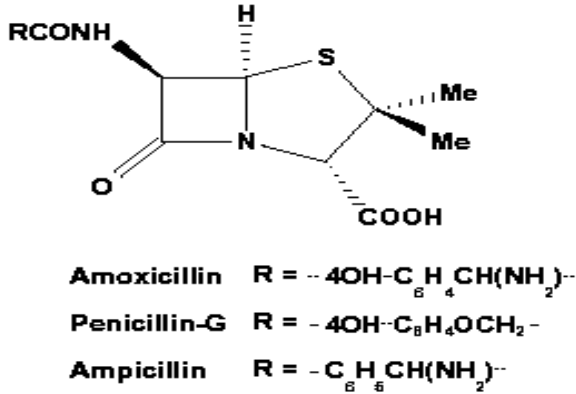
The pharmaceutical wastewaters contain a variety of organic and inorganic constituents including spent solvents, catalysts, additives, reactants and small amounts of intermediates and products, and may therefore be high in chemical oxygen demand (COD). It is estimated that approximately half of the pharmaceutical wastewaters produced worldwide are discarded without specific treatment. Recently there are specific studies reporting the application of anaerobic technology for the treatment of drug pharmaceutical wastewaters. However, the high COD concentration in such pharmaceutical wastewaters makes them potential candidates for anaerobic technology. The anaerobic process is very much favorable for toxic wastewater, where aerobic oxidation of organic matter would result in high-energy consumption and production of huge quantities of sludge. The most important merits of anaerobic treatment are the ability to treat toxic wastes, low energy input, low sludge yield, low nutrient requirement, low operating cost, low space requirement and net benefit of energy generation in the form of biogas. Modern anaerobic processes used for high rate reactors such as the UASB have been applied to the treatment of a wide variety of industrial wastewaters, increased disinfection of pathogenic organisms and eliminating the need of cooling for effluent of high temperature. The occurrences of several kinds of antibiotics like macrolides have been reported in many environmental samples such as municipal wastewater, surface water, groundwater, sludge and sediments. Antibiotics are often not metabolised completely in the human body after administration and are consequently excreted into the sewage system, which becomes the main route of emission of these compounds. The activities such as sewage, medical wastes, medicine production, food production and livestock production have created the sources of antibiotics. β -Lactam groups of antibiotics have a wide area of usage in human healthy and veterinary medicine and they have inhibitory effects on bacteria in the biological treatment systems. One of the most frequently used antibiotics in the world is amoxicillin. The effect of amoxicillin in human excrement on the biodegradation process of feces has been reported and it was found that

although the concentration of amoxicillin in toilet matrix declined quickly, it seemed to be basically difficult to treat antibiotics in a bioreactor due to their inhibitory effect on bacteria. Since the delaying effect on the feces decomposition process was strong. Specially, Amoxicillin is a broad spectrum antibiotic. Generally, it is used for growing of livestock and their health (for *Helicobacter pylori* and *Actinobacillus pleuropneumoniae* to be killed) in veterinary and human healthy. Since the wastewater containing antibiotics have low BOD_5/COD ratios, it is thought that this ratio could be increased by using anaerobic multi-chamber bed reactor (AMCBR). Since the wastewater containing antibiotics have high inert COD ratios and recalcitrant organic matters, it is important to remove the slowly organic matters via acclimation of anaerobic microorganisms under anaerobic conditions in an AMCBR reactor system. In this study, the IC_{50} value for Amoxicillin is ascertained as 195 mg/L by using anaerobic granular sludge in anaerobic batch reactors. When Amoxicillin concentration is increased from 5 mg/L to 350 mg/L in batch operation, it is observed that SMA decreased from 1.2 $gCH_4-COD/gVSS.day$ to 0.18 $gCH_4-COD/gVSS.day$. In ninth and tenth days of the operation period, without acclimation step, it is observed that COD removal efficiency reached to 70% the daily methane production was 9000 ml, while the percent of methane gas produced was 50% of the total gas. It is observed that total volatile fatty acid (TVFA) concentrations decreased from the third chamber of the AMCBR to the first chamber of the AMCBR. The TVFA concentrations decreased from 500 mg/L to 120–140 mg/L in the third chamber of the anaerobic reactor. It was showed that the HCO_3 alkalinity ranged 569–874 mg/L and TVFA/ HCO_3 ratios ranged between 0.15 and 0.38. The amoxicillin concentrations decreased from 150 mg/L to 70 mg/L, after one week of operation period without acclimation. The Amoxicillin removal efficiency was recorded as 53% after 9 and 19 days of operation period. Also, it is observed that The BOD_5/COD ratio of wastewater containing Amoxicillin antibiotic increased from 0.05 to 0.25 after 10–20 days of anaerobic treatment in AMCBR reactor system.

Keywords: Anaerobic multi-chamber bed reactor, amoxicillin, anaerobic treatment, COD, BOD_5/COD ratio, TVFA/ HCO_3 .

Giriş

Antibiyotikler, etkilerine ve kimyasal yapılarına göre β -Laktamlar, Tetrasiklinler, Makrolidler, Aminoglikozidler, Quinolonlar, Linkosamidler, Oksazolidler olarak sınıflandırılırlar (Demirden, 2005). β -Laktam antibiyotikler geniş spektrumlu olup, gram pozitif ve negatif organizmalardan kaynaklanan enfeksiyonların tedavisinde yoğun bir şekilde kullanılmaktadır (Şekil 1) (Baere vd., 2005; Cass vd., 2003).



Şekil 1. Amoksisilinin kimyasal yapısı

Antibiyotikler biyolojik parçalanmaya dayanıklı olmaları nedeniyle değişik ortamlarda birikirler. Yüksek organik yüke sahip olan antibiyotik atıksularının bu nedenle çevreye boşaltılmadan önce kesinlikle arıtılması gerekmektedir. İlaç endüstrisinin anaerobik koşullarda arıtılabilirliği ile yapılmış çok az sayıda çalışma yer almaktadır (Arıkan vd., 2006; Kim vd., 2007; Lallai vd., 2002; Nandy vd., 2001).

Anaerobik çok kademeli yatak reaktörler ile ilgili literatür araştırmalarında pek fazla çalışmaya rastlanmamıştır. Özellikle asidik petrokimya endüstrisi atıksularının arıtımı için bu tip reaktör tercih edilmiştir (Patel ve Madamvar, 2001). Anaerobik arıtmada sistemde ilk aşamada oluşan organik asitlerin parçalanıp metan ve karbondioksit dönüşmesi gerekmektedir, Hazne-1'de hidroliz ve asitleşme diğer haznelerde ise metanlaşma metanojenler tarafından gerçekleştirilmektedir. Aynı zamanda antibiyotiklerin anaerobik arıtılabilirliği ile ilgili çalışmalarda çok kademeli anaerobik yatak reaktör ile ilgili bir çalışmaya da rastlanmamıştır. Bu tip reaktörde

uygun şartlar altında oldukça yüksek yükleme oranları uygulanabilmektedir.

Bu çalışmada veterinerlikte ve insan tedavisinde yoğun bir şekilde kullanılan β -Laktam grubu antibiyotiklerden biri olan Amoksisilinin anaerobik çok kademeli yatak reaktörde anaerobik arıtılabilirliği incelenmiştir. Bu çalışmada bir aklımasyon süresi (start-up) olmadan 150 mg/L Amoksisilin antibiyotığının anaerobik reaktör verim özelliklerine (KOİ giderimi, toplam ve metan gaz üretimleri, spesifik metanojenik aktivite değerleri, HCO₃ alkalinitesi ile TUYA konsantrasyonlarının değişimleri) incelenmiştir.

Materyal ve yöntem

Anaerobik çok kademeli yatak reaktör ve deney düzeneği- 150 mg/L Amoksisilin, 3500 mg/L KOİ'yi veren melas, Vanderbilt mineral ortamı, NaHCO₃ ve 0.5 mg/L Sodyum tiyoglukolat içeren sentetik atıksu ile reaktör 10 gün boyunca işletilmiştir. 150 mg/L Amoksisilin'in KOİ eşdeğeri 100 mg/L olduğundan giriş atıksuyunun toplam KOİ konsantrasyonu 3500 mg/L civarında olmuştur. Anaerobik çok kademeli yatak reaktör için işletme koşulları Tablo 1'de gösterilmiştir.

Tablo 1. Anaerobik çok kademeli yatak reaktör için işletme koşulları

İşletme Parametre-leri	Birim	AÇKYR
HRT	Gün	1.15
Debi	L/gün	4.00
Org.Yük. Hızı (OLR)	g.KOİ/L.gün	2.70
Amoksisilin Kons.	mg/L	150
F/M Oranı	g.KOİ/g.UAKM.gün	0.046
Sıcaklık	°C	37 ±1
Giriş KOİ	mg/L	3500

Asidojenik ve metanojenik mikroorganizmaların dengeli büyümesi ve faz ayrımı için iki farklı türde destek materyali haznelerde kullanılmıştır. Hazne-1'de 300 g. pomza taşı, Hazne-2'de 315 gram olacak şekilde pomza taşı+kömürleşmiş kemik ve Hazne-3'te ise 330 gram kömürleşmiş kemik sisteme yerleştirilmiştir. AÇKYR reaktörü beslemek için reaktörün % 20'sini dolduracak kadar, İzmir Pakmaya işletmesinden asidojenik ve metanojenik nitelikte kısmi granülleşmiş

anaerobik çamur alınmıştır. Çalışmada kullanılan reaktör sistemin Şekil 2’de verilmiştir. Reaktörün tüm hacmi 4.5 L olup haznelerin hacimleri 1.5 L’dir. Sentetik atıksu 150 mg/L Amoksisilin, melas, Vanderbilt mineral ortamı, 5000 mg/L NaHCO_3 ve 0.5 mg/L Sodyum tiyoglukat içermektedir.

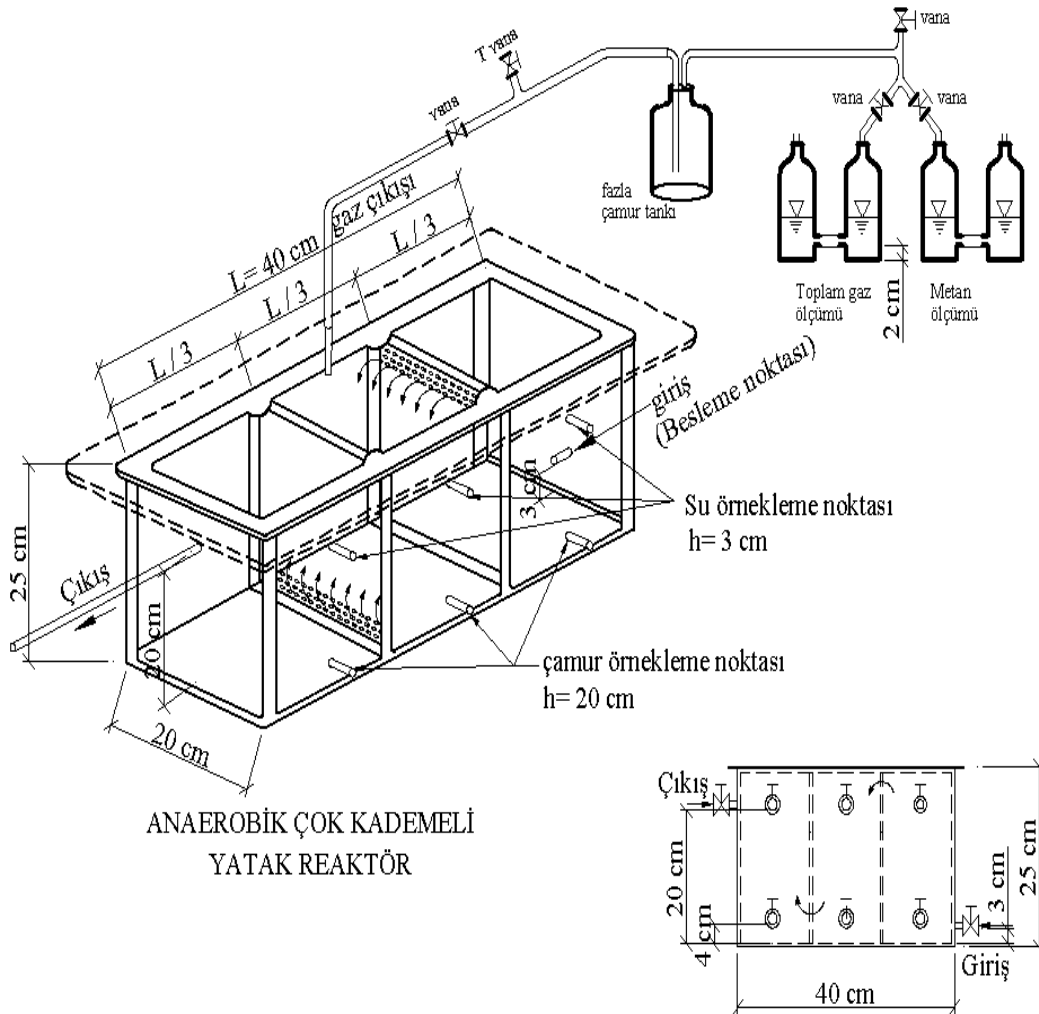
Analitik yöntemler

Gaz ölçümleri

Gaz üretimleri sıvıların yer değiştirmesi yöntemi ile ölçülmüştür. Toplam gaz % 2 (v/v) H_2SO_4 ve % 10 (w/v) NaCl içeren sıvıdan geçirilerek ölçülmüştür. Metan gazı; oluşan gazın % 3’lük NaOH içeren sıvıdan geçirilmesi ile bulunmuştur (Beydilli vd., 1998; Razo-Flores vd., 1997). Metan gaz yüzdesi ise; Dräger Pac®Ex methane gaz analiz cihazı ile ölçülmüştür.

Anaerobik toksisite ve Spesifik Metanojenik Aktivite (SMA) deneyleri

3.5 mL anaerobik çamur içeren 0.35 mL Vanderbilt mineral ortamı serum şişelerine karbon kaynağı olarak 3500 mg/L KOI’yi verecek melas, pH için NaHCO_3 , ideal ortam koşulları için Sodyumtiyoglukat konulmuş ve 10-350 mg/L’lik Amoksisilin dozları ilave edilmiştir. 37.5 °C bir gün süreli inkübasyon sonucu oluşan metan gazının antibiyotik içermeyen numunelerde oluşan metan gazına kıyaslanması sonucu % aktivite; (Owen vd., 1979; Donlon vd., 1995)’e göre hesaplanmış ve çizilen grafikten de IC_{50} (% 50’sini inhibe eden antibiyotik konsantrasyonu) değeri bulunmuştur. SMA testi anaerobik koşullarda ATA testinde olduğu gibi 35 °C’de yapılmıştır. 1 g KOI’nin giderimine 35 °C’de 3.96 mL CH_4 üretimi eşdeğerdir (Speece, 1996). Belirtilen formül ile SMA hesaplanmıştır.



Şekil 2. Anaerobik çok kademeli yatak reaktör

SMA= g CH₄ KOİ/V*UAKM
 SMA: g CH₄ KOİ/g-UAKM.gün
 V: numune hacmi (75 mL)
 UAKM: biyokütle konsantrasyonu: g.UAKM/L

KOİ ve BOİ₅ ölçümü

WTW Oxi Top IS 12 sistem kullanılarak BOİ₅ ölçülmüştür. KOİ ise kapalı reflux kolorimetrik yöntemi ile hesaplanmıştır (APHA-AWWA, 1992).

UAKM ile TUYA ve HCO₃ alkalinitesi ölçümleri

APHA-AWWA (1992)'ye göre UAKM miktarı hesaplanmıştır. Anderson ve Yang (1992), tarafından titrimetrik metot kullanılarak UYA ve HCO₃ alkalinitesi ölçülmüştür. İlk olarak numunenin pH değeri belirlenip 5.1 ve 3.5 pH seviyelerine ulaşıncaya kadar titrasyon yapılır ve sonuçlar bilgisayar programı ile hesaplanır.

pH ve sıcaklık ölçümleri

WWT pH 330 tipi pH metre ile sistemdeki pH ve sıcaklık değerleri ölçülmüştür.

Amoksisilin ölçümü

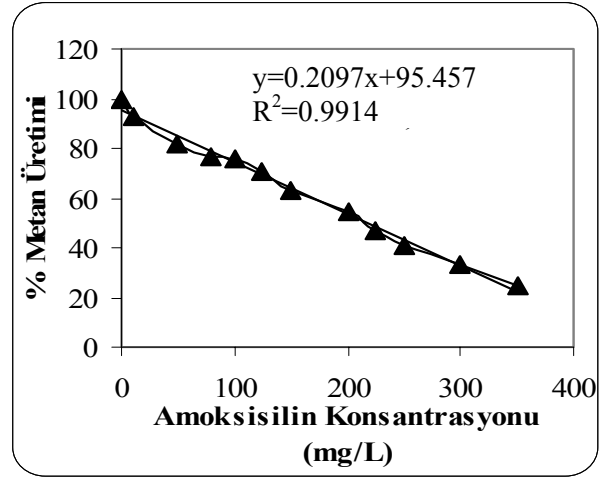
Agilent-1100 Series marka HPLC kullanılarak Amoksisilinin analizleri; C₁₈ ters kolon, (150 mm x 4.5 mm, 5µm) kullanılarak yapılmıştır. Mobil Faz (75:25/25:75) (v/v) metanol/su+ fosfattan oluşmuş olup, akış hızı 1 mL/dakika ve enjeksiyon hacmi 12 µL'dir. 287 nm'de UV dedektör kullanılarak yapılmıştır (Hsu vd., 1992).

Sonuçlar

ATA ve SMA testi sonuçları

Şekil 3'te Amoksisilinin artan derişimleri ile % aktivite azalma değerleri arasındaki grafik verilmektedir. Şekil 3'ten Amoksisilin için IC₅₀=195 mg/L olduğu görülmektedir. IC₅₀ değerinin yüksek olması anaerobik çamurun antibiyotiğin toksisitesine daha dirençli olduğunu göstermektedir.

Gartiser ve diğerleri (2007) tarafından yapılan inhibisyon testleri sonucunda Amoksisilin ile ilgili etkin bakterilerin % 10'unu, % 20'sini ve % 50'sini etkileyen etkin antibiyotik dozları EC₁₀=12.3 mg/L, EC₂₀=95.9 mg/L ve EC₅₀=2721

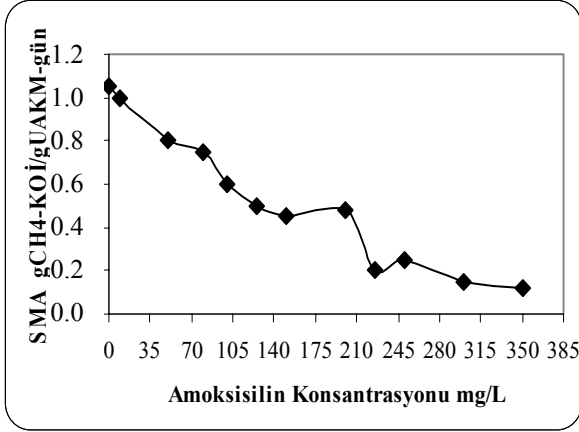


Şekil 3. ATA testi (IC₅₀ = 195 mg/L)

mg/L olarak saptanmıştır. *Synechococcus leopoliensis* ve *Selenastrum capricornutum* kültürlerinin büyümesini engelleyici bir çalışmada Lindberg ve diğerleri (2007), 96 saatte siyanobakteri ve alg türlerinin % 50'sini etkileyen Amoksisilin ve Eritromisin EC₅₀ değerinin 0.78 µg/L ve 10.3 µg/L olduğunu bulmuşlardır. Lalumera ve diğerleri (2004), su kültürlerinde antibiyotiklerin etkileri üzerine yaptıkları çalışmada Amoksisilin, Okisitetrasiklin, Flumeguin ve Tiyamfenicol gibi önemli antibiyotik gruplarının EC₅₀ değerlerini 121–139 mg/L olarak bulmuşlardır. Bu çalışmada kullanılan kısmi granüleleşmiş çamur için Amoksisilinin IC₅₀ değerinin yukarıda verilen çalışmalarda saptanan değerlerden çok daha yüksek olduğunu göstermiştir. Bu durum bu çalışmada aşı olarak kullanılan kısmi granüleleşmiş çamurun Amoksisiline dirençli olduğunu göstermektedir.

SMA testi, anaerobik çamurun metanojenik aktivitesinin bir göstergesidir. Şekil 4'te SMA değeri Amoksisilin için 0.12-1.05 g CH₄-KOİ/g-UAKM.gün aralığında olup antibiyotik konsantrasyonu arttıkça azalmaktadır. Anaerobik çamurun metan kapasitesini ölçmek için kullanılan SMA testi, reaktörün işletme dönemlerinde sistemde tutulması gereken UAKM'nin belirlenmesini ve sisteme uygulanabilecek optimum organik yüklemenin ve arıtılacak antibiyotik dozlarının hesaplanmasını sağlayarak, sistemlerin işletmeye alma sürecini kısaltmaktadır. Yapılan SMA analizleri daha sonraki çalışmalarda anae-

robik reaktörlerde arıtılacak antibiyotik konsantrasyonunu da tayin etmeye yarar.



Şekil 4. Amoksisilin'in SMA değişimleri

Literatürde yapılan çalışmalarda doğrudan Amoksisilin antibiyotiğinin anaerobik arıtılması ile ilgili çalışmalardan SMA değerini içeren bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu nedenle bazı antibiyotikleri içeren atıksulardaki SMA değerleri derlenmiştir. Öktem ve diğerleri (2007) ilaç sanayi atıksularının arıtımı için alternatif hibrid yukarı akışlı yatak reaktör kullanmışlar ve antibiyotik içeren ilaç sanayi atıksularının SMA değerini 0.5 gCH₄-KOİ/gUAKM.gün olarak saptamışlardır. Ayrıca 8 kg COD/m³.gün'lük organik yüklemde KOİ giderim verimini % 72 olarak bulmuşlardır. Yukarı akışlı yatak reaktörde antibiyotik arıtımı ile ilgili bir çalışmada Wollenberger ve diğerleri (2000) oksitetrasiklin için SMA değerini 0.425 g CH₄-KOİ/gUAKM.gün olarak bulmuşlardır.

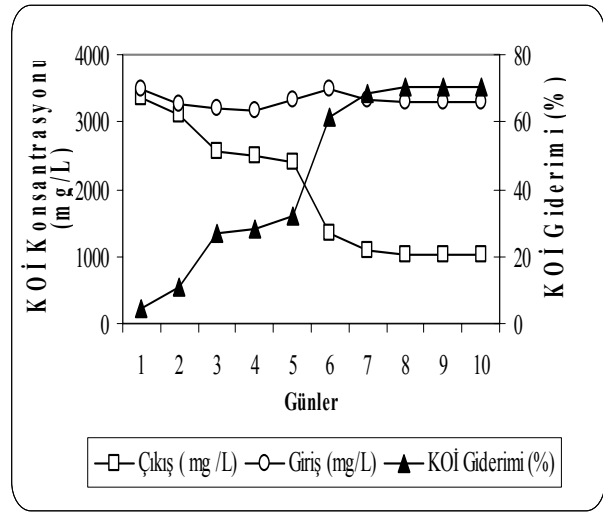
Arıtılabilirlik çalışmaları

AÇKYR'nin anaerobik koşullarda beslemesi ve bakteri popülasyonunun dengelenmesi için adaptasyon süreci çok önemli olmaktadır. Bu nedenle sistemin kararlı hal koşullarına gelmesi için belli bir süreçte işletilmesi gerekmektedir (anaerobik kararlı hal koşulları yaklaşık 15 günlük bir periyotta çıkış suyu KOİ giderimi ile oluşan gazın metan yüzdesinde % 10'luk bir değişiklik olmalıdır). Ancak bu çalışmada aklimasyon safhası olmadan doğrudan 150 mg/L Amoksisilin antibiyotiği ile beraber reaktör beslenerek anaerobik AÇKYR reaktörün verim özellikleri ince-

lenmiştir. ATA testinde elde edilen IC₅₀ değeri (195 mg/L) dikkate alınarak bu değer altında Amoksisilin konsantrasyonu (150 mg/L) seçilmiştir.

AÇKYR reaktörde KOİ giderimleri

Şekil 5'te AÇKYR'nin ilk işletim aşamasında KOİ giderimi ve KOİ konsantrasyonundaki değişimler gösterilmiştir. İşletmeye alındıktan sonra anaerobik çok kademeli yatak reaktörde 7. ve 10. günler için KOİ giderim verimleri % 70 olarak bulunmuştur. Literatürde Amoksisilin'in anaerobik arıtılabilirliği ile ilgili çalışmalara pek rastlanmamıştır. Chelliapan ve diğerleri (2006); makrolid antibiyotikleri içeren atıksuların anaerobik şartlarda organik yüklemenin 0.43 kg/m³.gün'den 3.73 kg/m³.gün'e çıkarılmasında KOİ giderim veriminin % 70'e düştüğünü, % 85 KOİ giderim verimi için 4 günlük alıkonma süresinde ideal organik yüklemenin 1.86 kg/m³.gün olduğunu belirtmişlerdir.



Şekil 5. AÇYR'de KOİ değişimleri

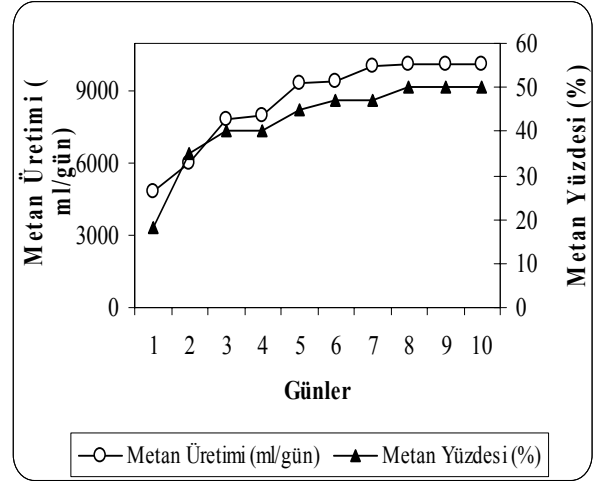
Mohan ve diğerleri (2001) tarafından yapılan bir çalışmada antibiyotik içeren ilaç endüstrisi atıksularının anaerobik koşullarda organik yüklemenin 0.25 kg/m³.gün'den 2.5 kg/m³.gün'e çıkarılmasının KOİ giderim verimini % 60'a düşürdüğünü, % 80 KOİ giderme verimi için uygun organik yüklem değerinin 1.25 kgKOİ/m³.gün olduğu saptanmıştır. Öktem ve diğerleri (2006) tam karışimli anaerobik asidojenik reaktörde optimum işletme koşullarında antibiyotik içeren atıksu-

ların alıkonma süresi, pH, organik yükleme değerleri kriter alınarak bir çalışma yapmışlardır. Çalışma sonucunda pH 5-6.3 organik yükleme 13 kg KOİ/m³.gün ve KOİ giderimi maksimum % 44 bulunmuştur. Ayrıca reaktörde baskın uçucu asitlerin asetik, probiyonik ve n-bütrik asitler olduğunu belirlemişlerdir. Buitron ve diğerleri (2002) ardışık kesikli biyofiltrede anaerobik/aerobik koşullarda 8-24 saatlik antibiyotik içeren atıksuların arıtımı ile ilgili çalışmalarında % 95-97 KOİ giderimi elde etmişlerdir. Sridhar ve diğerleri (2001) kesikli tip anaerobik reaktörde ilaç sanayi atıksularının artırımını yapmışlardır. Çalışma sonucunda 1.9 kg KOİ/m³.gün organik yüklemde % 83 ve 5.8 kg /m³ organik yüklemde ise % 45 KOİ giderimleri bulunmuştur. Sponza ve diğerleri (2006) yaptıkları çalışmada anaerobik sürekli yukarı akışlı çamur yatak reaktör ile sürekli tam karışimli tank reaktör sisteminde sülfamerazinin arıtımını gerçekleştirmişlerdir. Farklı sülfamerazin konsantrasyonunda % 76, % 97 KOİ giderimi ölçülmüştür. Farklı işletme koşullarında antibiyotik içeren atıksular yukarı akışlı anaerobik filtrede artılmıştır. Öktem ve diğerleri (2007) ilaç sanayi atıksularının arıtımı için alternatif hibrid yukarı akışlı yatak reaktör kullanmışlar ve antibiyotik içeren ilaç sanayi atıksularının 3 kg COD/m³.gün organik yükleme ve 2 günlük alıkonma süresinde KOİ giderim verimleri %96, %91, %85 olarak bulmuşlardır.

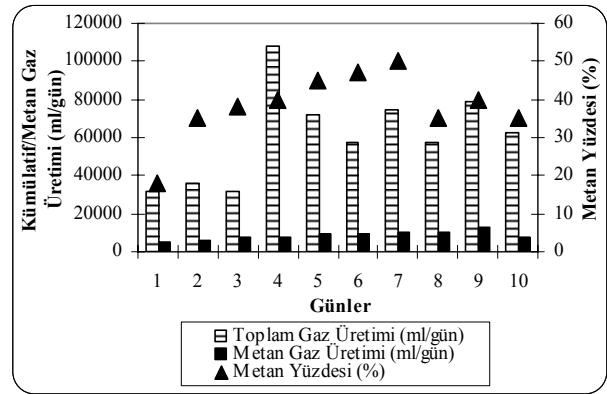
AÇKYR reaktörde toplam ve metan gazı üretimleri

Şekil 6'da AÇKYR reaktörün 10 günlük çalıştırılması sonucunda günlük metan üretimleri ve metan yüzdesi verilmiştir. 10. gün sonunda metan üretimi 9000 mL/gün ve metan yüzdesi % 50 olarak bulunmuştur.

Amoksisilin derişimi 150 mg/L ve melas eşdeğeri KOİ konsantrasyonu 3500 mg/L olduğunda anaerobik çamurda kümülatif gaz üretimleri ve metan gazı yüzdesi Şekil 7'de verilmiştir. Kümülatif günlük toplam ve metan gazları ile metan yüzdesi ilk gün sırasıyla 31680 mL/gün, 4800 mL/gün ve % 18 olarak kaydedilmiştir. Maksimum toplam gaz, metan gazı üretimleri ve metan yüzdesi 108000 mL/gün, 10145 mL/gün ve % 50 olarak belirlenmiştir.



Şekil 6. AÇKYR'de metan gazı değişimleri

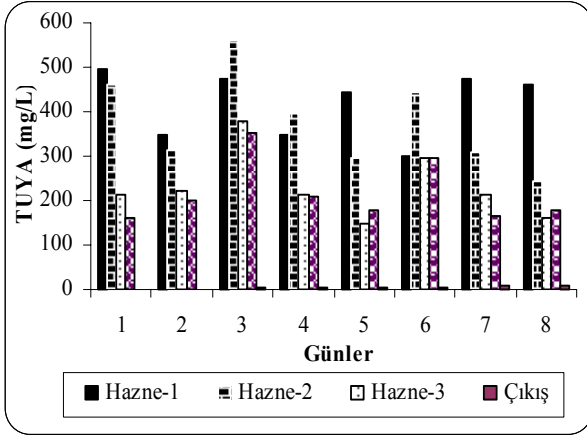


Şekil 7. AÇKYR'de toplam, metan üretimleri ve metan yüzdesi değişimleri

AÇKYR'de TUYA değişimleri

150 mg/L Amoksisilin içeren AÇKYR'de 10 günlük işletme süreci için TUYA üretimleri sistemdeki her bölmede gözlenmiştir (Şekil 8). TUYA konsantrasyonları 5, 7 ve 10. günlerde 1. haznede 300-500 mg/L civarında ölçülmüştür. Çünkü 1. hazne anaerobik arıtmada asitleşme kademesi olarak kullanılmaktadır. AÇKYR reaktörün 3. haznesinde ve çıkışta TUYA konsantrasyonlarının salınım gösterdiği gözlenmiştir. Ancak KOİ'nin % 70'e yaklaşan bir verimle ve oluşan gazın metan yüzdesinin yüksek olduğu 6 ve 10. günlerde çıkış örneklerindeki TUYA konsantrasyonlarının düştüğü gözlenmiştir.

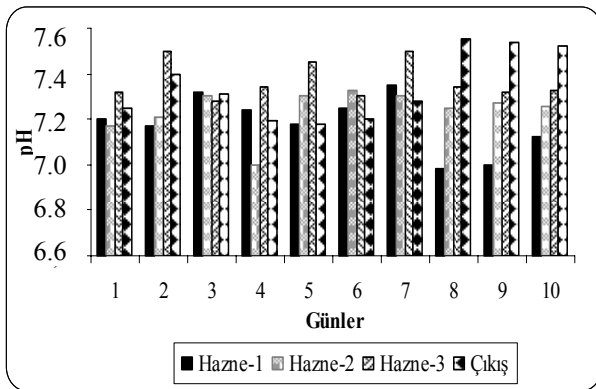
TUYA konsantrasyonları Hazne 1'de 490-500 mg/L Hazne 2 ve 3'te ise 180-400 mg/L arasında ölçülmüştür. Çıkışta ise 120-170 mg/L civarında ölçülmüştür.



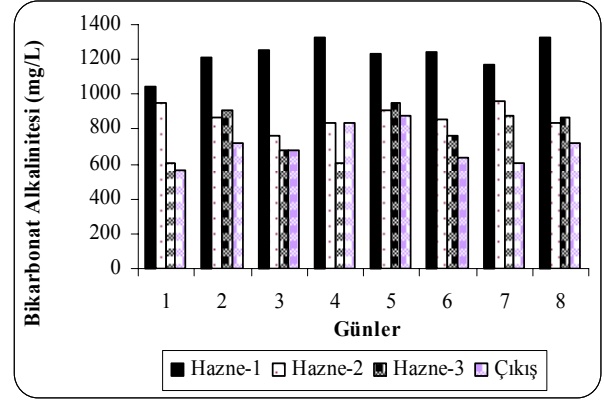
Şekil 8. AÇKYR'de TUYA değişim miktarları

AÇKYR'de pH, HCO₃ alkalinitesi, TUYA/HCO₃ oranlarındaki değişimler

Metanojenlerin verimli arıtımı için optimum pH aralığı yaklaşık olarak 7–8 olmaktadır. Şekil 9'da AÇKYR'de uygun işletme zamanında pH değişim miktarları verilmiştir. Genellikle 1. haznede pH'nın daha düşük olduğunu (6.98), çıkış numunelerinde ise pH'nın daha yüksek (7.55) olduğu gözlenmiştir. Anaerobik sistemlerde diğer zayıf asitlerle, CO₂ artışı yeterli HCO₃ alkalinitesine bağlı olmaktadır. Yüksek asit konsantrasyonlarında (HCO₃ ve TUYA) alkalinitenin artması reaktörde bozunmalara, bazı mikrobiyal aktivitelerin özellikle metanojenlerin inhibe olmasına yol açmaktadır (Speece, 1996). Anaerobik çok kademeli yatak reaktörün çıkışında HCO₃ alkalinitesi konsantrasyonları 569–874 mg/L arasında hesaplanmıştır (Şekil 10). Bikarbonat alkalinitesi konsantrasyonu ilk hazne-

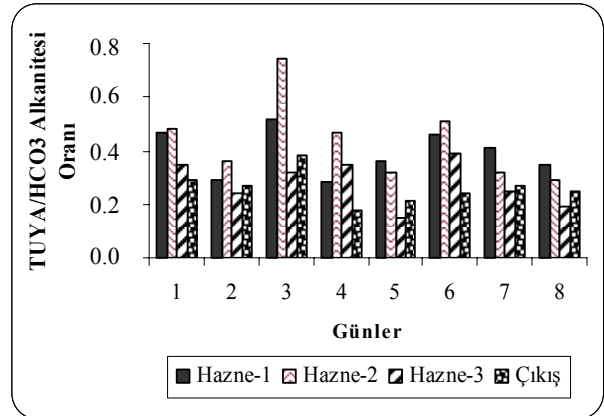


Şekil 9. AÇKYR'de pH değişimleri



Şekil 10. AÇKYR'de HCO₃ alkalinitesi

de diğer haznelere göre yüksek derecededir. TUYA/HCO₃ Alkalinitesi oranı 0.8'den düşük ise reaktör bir dereceye kadar kararlı ya da kararsız durumdadır (Behling vd., 1997). Şekil 11'de TUYA/HCO₃ oranı 1. ve 2. haznelerde 0.3-0.5 arasında ölçülmüştür. 3. haznede ve çıkışta ölçülen 0.15 ve 0.38 değerleri ışığında AÇKYR'de sistem kararlı denilebilir çünkü; TUYA/HCO₃ Alkalinitesi oranları çıkış ve diğer bölmelerde 0.4'ten düşüktür (Behling vd., 1997).

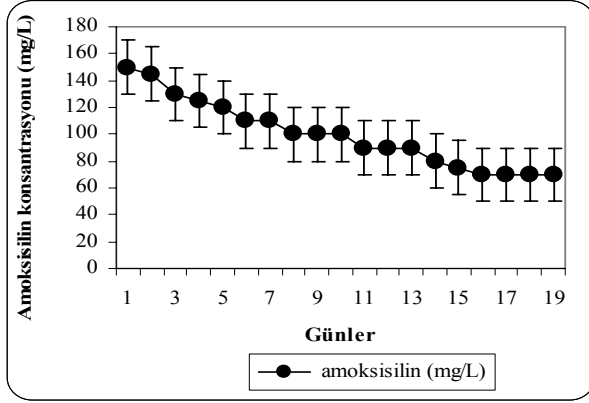


Şekil 11. AÇKYR'de TUYA/HCO₃ değişim miktarları

Anaerobik çok kademeli yatak reaktörde Amoksisilin giderimleri

İlk 7-8 günlük işletme sürecinden sonra sisteme yapılan antibiyotik dozlaması 150 mg/L Amoksisilin konsantrasyonu olacak şekilde yapılmıştır. Amoksisilin günlük anaerobik işletme sonunda 150 mg/L'den 70 mg/L'ye düşerek % 65 oranında giderilmiştir (Şekil 12). Kim ve diğerleri (2002) yaptıkları çalışmada fosfat ve sod-

yum azid içeren bir ortamda anaerobik koşullarda Amoksisilin antibiyotiğinin 2 gün içinde 140 mg/L'den 43 mg/L'ye düşerek % 52 oranında azaldığını gözlemişlerdir. Söz konusu çalışmada farklı besiyeri bileşimleri kullanılmasına rağmen mevcut çalışmamız ile aynı oranda Amoksisilin giderimi vermektedir.



Şekil 12. AÇKYR' de Amoksisilin giderimi

150 mg/L Amoksisilin içeren atık suyun başlangıç ve 20 günlük anaerobik arıtma sonrası ayrışabilirlikleri incelenmiştir. Buna göre Amoksisilin içeren anaerobik reaktörün başlangıç BOI_5/KOI oranı 0.05 olup (zor ayrışabilir) 20 gün sonunda 0.25'e (kolay ayrışabilir)(veriler verilmemiştir) ulaşmıştır. Uzun işletme sürelerinde sürekli anaerobik reaktörlerde biyolojik ayrışabilirliğin daha da artacağı düşünülmektedir.

Tartışma

Beta laktam gurubu bir antibiyotik olan Amoksisilinin BOI_5/KOI oranları düşük olduğundan, 10-20 günlük aklımasyonsuz olarak AÇKYR reaktörde artırılarak biyolojik ayrışabilirliği artırılmıştır. Amoksisilin içeren anaerobik reaktörde BOI_5/KOI oranı 0.05'den 0.25'e çıkarılmıştır. Bu çalışmada Amoksisilinin IC_{50} değeri 195 mg/L olmasına rağmen AÇKYR reaktöre kararlı hal koşullarına ulaşmadan doğrudan ilave edilen 150 mg/L Amoksisilin 20 günlük işletme sonunda % 65 arıtma verimi ile giderilmiştir. Melas-KOI'si ve 150 mg/L Amoksisilin içeren atık suyun 10 gün sonunda KOI giderimi % 70, toplam gazın metan yüzdesi % 50 olmuştur. Kısa sürede elde edilen yüksek KOI , antibiyotik giderimleri ile yüksek metan

içeriğine sahip biogaz oluşumu AÇKYR 'ün üç kademeli 3 ayrı hazneden oluşması ve kısmi granülleşmiş çamurun aşu olarak kullanılması ile açıklanabilir. AÇKYR' de 1. haznenin asidojenik olarak çalışması KOI 'nin kolaylıkla hidrolizine ve asitleşmesine neden olmaktadır. Kolay ayrışan KOI ile birlikte Amoksisilin de besin kaynağı olarak alınmakta ve son haznede metanlaşma olmaktadır. Böylelikle anaerobik arıtmanın farklı kademelerde olması ile asit ve metan bakterilerinin aktivitelerinde olumsuz etkilerin olmadığı sonucuna varılabilir.

Amoksisilin dozları 10 mg/L'den 350 mg/L'ye doğru kademeli artmasına rağmen SMA değerlerinin Amoksisilin için 1.05 g CH_4 - KOI /gUAKM.gün değerinden 0.12 g CH_4 - KOI /gUAKM.gün değerine düştüğü gözlenmiştir. Yani doz kademeli olarak 20, 30 kez artmasına rağmen SMA değeri 1/3 oranında azalmıştır. Bu durum da ayrıca Amoksisilinin kesikli beslemeli düzende anaerobik arıtlabilirliğini göstermektedir. AÇKYR'de UYA/HCO_3 alkalinitesi oranlarının çıkış ve diğer bölmelerde 0.4'den düşük olması sistemin kararlı olduğunu göstermektedir. Bu çalışmanın sonucunda anaerobik kademeli AÇKYR reaktörün β -Laktam grubu antibiyotiklerin yüksek verimle arıtılmasında kullanılabileceği gözlenmiştir.

Teşekkür

106 Y 306 numaralı proje ile bu araştırmayı kısmen destekleyen TÜBİTAK'a teşekkür ederiz.

Kaynaklar

- Anderson, G.K., Yang, G. (1992). Determination of bicarbonate and total volatile acid concentration in anaerobic digesters using a simple titration, *Water Environment Research*, **64**, 53-59.
- APHA-AWWA, (1992). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 17th edition. American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC, USA.
- Arıkan, O.A., J.Sikora, L., Mulbry, W., Khan, S.U., Rice, C., Foster G.D. (2006). The fate and effect of oxytetracycline during the anaerobic digestion of manure from therapeutically treated calves, *Process Biochemistry*, **41**, 1637-1643.

- Behling, E., Diaz, A., Colina, G., Herrera, M., Gutierrez, E., Chacin, E., (1997). Domestic wastewater treatment using a UASB reactor. *Bioresource Technology*, **61**, 239-245.
- Beydilli, M.I., Pavlosathis, S.G., Tincher, W.C. (1998). Decolorization and toxicity screening of selected reactive azo dyes under methanogenic conditions, *Water Science and Technology*, **38**, 4-5, 225-232.
- Buitron, G., Melgoza, R.M, Jimenez, L. (2002). Pharmaceuticals wastewater treatment using an anaerobic/aerobic sequencing batch biofilter, *5th specialized conference on small water and wastewater treatment systems*, 24-26 September 2002, İstanbul, Türkiye.
- Cass, Q.B., Gomes, R.F., Calafatti, S.A., Pedrazolli Jr. J. (2003). Determination of amoxicillin in human plasma by direct injection and coupled-column high-performance liquid chromatography, *Journal of Chromatography A*, **987**, 235-241.
- Chelliapan, S., Wilby, T., Sallis, P.J. (2006). Performance of an up-flow anaerobic stage reactor (UASR) in the treatment of pharmaceutical wastewater containing macrolide antibiotics, *Water Research*, **40**, 507-516.
- Donlon, B.A., Razo-Flores, E., Field, J.A., Lettinga G. (1995). Toxicity of N-substrated aromatics to acetolastic methanogenic activity in granular sludge, *Applied and Environmental Microbiology*, **61**, 3889-3893.
- Gartiser, S., Urich, E., Alexy, R., Kümmerer, K. (2007). Anaerobic inhibition and biodegradation of antibiotics in ISO test schemes, *Chemosphere*, **66**, 1839-1848.
- Kim, Y., Choi, K., Jung, J., Park, S. Kim, P.G., Park, J. (2007). Aquatic toxicity of acetaminophen, carbamazepine, cimetidine, diltiazem and six major sulfonamides, and their potential ecological risks in Korea, *Environment International*, **33**, 370-375.
- Kim, H., Burgess, D.J. (2002). Effect of drug stability on the analysis of release data from controlled release microspheres, *Journal Microencapsulation*, **19**, 631-640.
- Lallai, A., Mura, G., Onnis, N. (2002). The effects of certain antibiotics on biogas production in the anaerobic digestion of pig waste slurry, *Bioresource Technology*, **82**, 205-208.
- Lalumera, G.M., Calamari, D., Galli, P., Castiglioni, S., Crosa, G., Fanelli, R., (2004). Preliminary investigation on the environmental occurrence and effects of antibiotics used in aquaculture in Italy, *Chemosphere*, **54**, 661-668.
- Lindberg, R.H., Bjorklund, K., Johansson, P.R., Tysklinda, M., Andersson, M.B.A.V. (2007). Environmental risk assessment of antibiotics in the Swedish environment with emphasis on sewage treatment plants, *Water Research*, **41**, 613-619.
- Mohan, S.V., Prakasham, R.S., Satyavathi, B., Annapurna, S.V., Ramakrishna, S. (2001) Biotreatability studies of pharmaceuticals wastewater using an anaerobic suspended film contact reactor, *Water Science and Technology*, **43**, 2, 271-276.
- Nandy, T., Kaul, S.N. (2001). Anaerobic pretreatment of herbal-based pharmaceutical wastewater using fixed-film reactor with recourse to energy recovery, *Water Research*, **35**, 351-362.
- Owen, W.F., Stuckey, D.C., Healy, J.B., Young, JR. L.Y., McCarty, P.L. (1979). Bioassay for monitoring biochemical methane potential and anaerobic toxicity, *Water Research*, **13**, 485-492.
- Öktem, Y.A., İnce, O., Sallis, P., Donnelly, T., İnce, B.K. (2007). Anaerobic treatment of a chemical synthesis-based pharmaceutical wastewater in a hybrid upflow anaerobic sludge blanket reactor, *Bioresource Technology*, **99**, 1089-1096.
- Öktem, Y.A., İnce, O., Sallis, P., Donnelly, T., İnce B.K. (2006). Determination of optimum operating conditions of an acidification reactor treating a chemical synthesis-based pharmaceutical wastewater, *Process Biochemistry*, **41**, 2258-2263.
- Patel, H., Madamvar, D. (2001). Single and multichamber fixed film anaerobic reactors for biomethanation of acidic petrochemical wastewater-systems performance, *Process Biochemistry*, **36**, 613-619.
- Razo-Flores, E., Luitjen, M., Donlon, B.A., Lettinga, G., Field, J.A. (1997). Complete biodegradation azo dye Azodisalicylate under anaerobic conditions, *Environmental Science and Technology*, **31**, 7, 2098-2103.
- Speece, R.E., (1996). Anaerobic biotechnology for industrial wastewaters, 114-115, Archæ Press, USA.
- Sponza, D.T., Demirden, P. (2006). Treatability of sulfamerazine in sequential upflow anaerobic sludge blanket reactor (UASB)/completely stirred tank reactor (CSTR) processes, *Separation and Purification Technology*, **56**, 10.
- Srithar, S., Khan, S.T., Akella, V.R., & Anjaneyulu, Y. (2001). Batch studies to evaluate the treatability of pharmaceutical wastes by anaerobic digestion.
- Wollenberger, L., Halling-Sorensen, B., Kus, K.O. (2000). Acute and chronic toxicity of veterinary antibiotics to *Daphnia magna*, *Chemosphere*, **40**, 723-730.