

# Streptomisin anaerobik perdeli reaktör de arıtımı ve toksisite giderimi

Seçil TÜZÜN, Delia Teresa SPONZA\*

DEÜ, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Kaynaklar Kampüsü, 35160, Buca, İZMİR

## Özet

*Bu çalışmada streptomisin antibiyotiğinin arıtılabilirliği anaerobik perdeli reaktör (APR) ve onu takip eden aerobik sürekli karıştırmalı tank reaktör (SKTR) sistemi kullanılarak araştırılmıştır. Anaerobik perdeli reaktör (APR) girişinde glikozdan gelen 3000mg/L KOİ'ye ek olarak 200 mg/L streptomisin kaynaklı 131.38 mg/L KOİ ile ortalama 3000–3500 mg/L KOİ bulunmaktadır. Çalışmada azalan hidrolik bekleme sürelerinde (HBS) (38.4-19.2-12.8-9.60-7.68 gün) ve artan organik yükleme hızlarında (0.085-0.180-0.260-0.341-0.426 kgKOİ/Lgün) reaktöre verilen (200mg/L) sabit konsantrasyonda streptomisin antibiyotiğinin KOİ, streptomisin giderim verimleri ve APR' de gaz üretim miktarları üzerine etkisi incelenmiştir. Ayrıca 200 mg/L sabit streptomisin konsantrasyonunda APR' nin bölmelerinde ve çıkışında toplam uçucu yağ asidi (TUYA) değişimleri de incelenmiştir. KOİ giderim verimleri APR'de 19.2 günlük HBS sinde %85'lerde tespit edilmiş olup, APR' de streptomisin giderim verimi 12.8 günlük HBS sinde %66 olarak bulunmuştur. Ardışık anaerobik/aerobik reaktör sisteminde ise 19.2 günlük HBS sinde yaklaşık %95 KOİ ve 12.8 günlük HBS'sinde %74 streptomisin giderim verimleri elde edilmiştir. APR'de 9,60 günlük HBS inde üretilen toplam gaz ve metan gazı miktarı streptomisin için sırasıyla maksimum 504 L/gün ve 446.4 L/gün olarak bulunmuştur. Metan gaz içeriği ise %58 olarak bulunmuştur. Anaerobik reaktörde azalan HBS lerinde antibiyotik için toplam uçucu yağ asit (TUYA) konsantrasyonunun ise sıfır ya da sıfıra yakın olduğu bulunmuştur. APR/SKTR ardışık sisteminde azalan HBS lerinde Daphnia magna ile akut toksisite çalışması yapılmıştır. APR giriş, APR çıkış ve SKTR çıkış sularında akut toksisite testleri sonucu EC<sub>50</sub> değerleri 38.4 günlük HBS inde streptomisin için sırasıyla 400 mg/L, 132mg/L ve 20 mg/L olarak hesaplanmıştır. Akut toksisite ardışık APR/SKTR reaktör sistemle %95 oranında giderilmiştir.*

**Anahtar Kelimeler:** Aerobik sürekli karıştırmalı tank reaktör(SKTR), anaerobik perdeli reaktör (APR), Daphnia magna (su piresi), streptomisin ve toksisite.

\*Yazışmaların yapılacağı yazar: Delia Teresa SPONZA. delya.sponza@deu.edu.tr; Tel: (232) 412 71 19.  
Makale metni 30.11.2009 tarihinde dergiye ulaşmış, 02.04.2010 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.10.2010 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

## Treatability of streptomycin in sequential anaerobic baffled reactor (ABR) and toxicity removal

### Extended Abstract

*In this study the anaerobic treatability of streptomycin was investigated in a sequential anaerobic baffled reactor (ABR)/ completely stirred tank reactor (CSTR) system. The ABR reactor was operated continuously through 83 days using glucose as primary substrate with constant streptomycin concentration of 200 mg/L. 200mg/L streptomycin gives an additional COD concentration to total COD thought continuous operation. 200 mg/l of streptomycin gave approximately a COD of 131.38 mg/L. The effects of decreasing hydraulic retention times (HRT) (38.4-19.2-12.8-9.60-7.68 days) on COD, antibiotic removal efficiencies and gas productions in anaerobic baffled (ABR) reactor were investigated at constant streptomycin concentration of 200mg/L. Moreover, the effects of decreasing HRT on the change of, volatile fatty acid (VFA) accumulation were investigated in the effluent and in the compartments of ABR reactor.*

*In this study, to toxic effect of streptomycin concentration on methane Archaea was investigated using anaerobic toxicity (ATA) test under batch conditions in the beginning of the study in order to determine in the  $IC_{50}$  (the streptomycin concentration which caused 50% decreases in the methanogenic activity) value of the streptomycin. The  $IC_{50}$  value for streptomycin was found as 292.06 mg/L. In the continuous operation of APR reactor, for maximum COD efficiency ( $E=90\%$ ) and methane percentage(58%) the optimum streptomycin concentration and streptomycin loading rate were found as 200 mg/L and 0.180 kg/Lday, respectively. The total COD removal efficiencies changed between 81% and %95 at different HRTs (38.4-19.2-12.8-9.60-7.68 days) in anaerobic/aerobic reactor system. The maximum COD removal efficiencies at constant streptomycin (200mg/L) concentration were obtained as 89% and 95% in the ABR and CSTR reactor effluents at a HRT of 19.2 days. Maximum total gas, methane gas productions and methane percentage were found as 504 l/day, 446.4 l/day and 58% , respectively at a HRT of 9.60 days. Before a HRT of 9.60 days, the daily total gas, ethane gas productions and methane percentage decreased through HRT. Maximum total gas, methane gas productions and methane percentage were found as 504 L/day, 446.4 L/day and 58%,*

*respectively, at a HRT of 9.60 days. 259.2 L/day total gas, 187 L/day methane gas and 42% methane percentage were obtained at a HRT as long as 38.4 days. This indicated the inhibition effect of HRT on methane Archaea. In the continuous operation of APR reactor, for the total volatile fatty acids (TVFA) values in the effluent of the ABR reactor were found as zero when the HRTs decreased from 38.4 days to 7.68 days. TVFA concentration was higher in the first compartment than other compartments in ABR. TVFA concentration decreased from 608 mg/l to 26 mg/L in the first compartment when the HRT decreased from 38.4 days to 19.2 days. The effluent TVFA concentrations were approximately zero at all HRTs. Bic.Alk. concentrations were lower in the first compartment than that the others compartments. This indicates the utilization of alkalinity to buffer the (TVFA) and  $CO_2$  produced from the anaerobic co-metabolism of streptomycin and COD. In anaerobic reactor system the TVFA/Bic.Alk. ratio gives necessary information to determine the stability of the anaerobic reactor. If the TVFA/Bic.Alk. ratio is lower than 0.4, the reactor is stable (Behling et al., 1997). The TVFA/Bic.Alk. ratio varied between 0.099 and 0.005 in effluent as the HRTs were decreased from 38.4 days to 7.68 days. The antibiotic removal efficiencies at constant streptomycin (200mg/L) concentration were obtained as 66% and 74% in the ABR and CSTR reactor effluents at a HRT of 12.8 days. The total maximum streptomycin removal efficiency was 74% in the sequential reactor system at an influent streptomycin concentration of 179.57 mg/L at a HRT of 12.8 days. In this study it was found that the "streptomycin" antibiotic was mainly degraded (59.79 mg/L) in anaerobic ABR reactor while the remaining part of this antibiotic (47.54 mg/L) was removed in the aerobic CSTR reactor. In this study, to acute toxic effect of synthetic wastewater containing streptomycin was investigated, separately, through anaerobic/aerobic degradation at decreased HRTs (38.4-19.2-12.8-9.60-7.68 days) using *Daphnia magna* test. The acute toxicity test results performed with *Daphnia magna* showed that the  $EC_{50}$  values decreased from influent 400 mg/L to 132 mg/L, and to 20 mg/L in the effluents of ABR and aerobic reactor at a HRT of 38.4 days. The total acute toxicity reduction in sequential ABR CSTR reactor effluent was 95%.*

**Keywords:** Aerobic continuous stirred tank reactor system (CSTR), anaerobic baffled reactor (ABR), *daphnia magna*, streptomycin, toxicity.

## Giriş

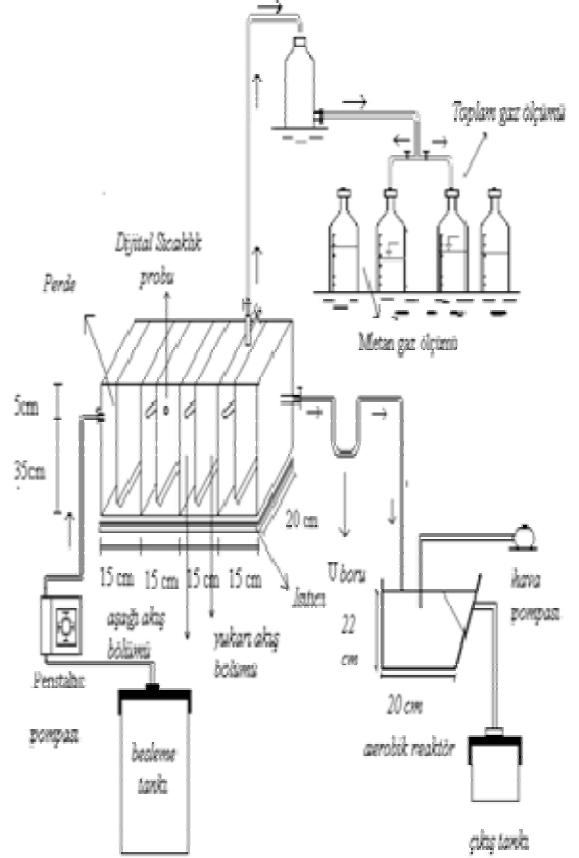
Streptomisin gibi antibiyotiklerin büyük bir çoğunluğu hayvansal tedavi için veterinerlikte ve insanlar için hastanelerde kullanılmaktadır. (Kemper, 2008). Streptomisin antibiyotiklerin aminoglikozid grubunda olup dar spektrumlu antibiyotiklerdir. Bunlara en duyarlı olan bakteri grubu gram (-) aerobik basillerdir (Uludağ, 2009). Genellikle hastaneler, evsel, belediye atıksuları bu tür antibiyotiklerin girişini sağlayan en önemli kaynaklardır. Belediye kanalizasyonu ve atıksu su arıtma tesislerinde bulunan streptomisin konsantrasyonları 45 µg/L ile 200 mg/L arasında değişmektedir (Kümmerer, 2009). Streptomisin anaerobik arıtılabilirliği ile ilgili hiçbir literatür çalışmasına rastlanmamıştır. pH=7.4'te anoksik/aerobik koşullarda streptomisin parçalanma kinetiği araştırılmış ve nihai olarak karbondioksit ve suya dönüştüğü gözlenmiştir (Mitic, vd., 2006). Streptomisin antibiyotiğinin, *Cyathus bulleri* ve *Pycnoporus cinnabarinus* mantarlarının büyüme ve laktoz üretimindeki etkisi incelenmiştir. 200 mg/L'lik giriş streptomisin konsantrasyonunun mantar gelişimini, ve laktoz kullanımını düşürdüğü gözlenmiştir (Dhawan vd., 2005). 20-123 mg/L arasındaki streptomisin konsantrasyonunun *Daphnia magna*'da %70 akut toksisiteye neden olduğu gözlenmiştir (Swartzman vd., 1989). Bu çalışmanın amacı 200 mg/l sabit streptomisin konsantrasyonu içeren sentetik bir atıksuda azalan hidrolik bekleme sürelerinin ardışık anaerobik APR ve aerobik SKTR reaktör sisteminde KOİ, streptomisin giderim verimleri, metan gazı üretimleri, metan yüzdesi ve UYA konsantrasyonlarının değişimlerine etkisi incelenmiştir.

## Materyal ve metot

### Deney sistemi ve aşı mikroorganizma

Etkin hacmi 38.4 litre ve dört bölmeye ayrılmış olan bir APR ve onu takip eden SKTR reaktör sistemi kullanılmıştır. Laboratuvar koşullarında kurulan model reaktör sistemi Şekil 1'de gösterilmiştir. Aerobik (SKTR) reaktör havalandırma (etkili hacim=9 litre) ve çökeltim (etkin hacim=1.2 litre) bölmeleri olmak üzere iki kısımdan oluşmaktadır. ABR reaktör tabanını tamamen kaplayan bir elektronik ısıtıcının üzerine yerleştirilmiş ve sıcaklık 37±1°C'ye ayarlanmış

tır. ABR için aşı çamur İzmir'de Pakmaya Maya Fabrikası'nın atıksularını arıtan yukarı akışlı çamur yatak reaktörün (YAÇR) metanojenik tankından alınmıştır. Aerobik tam karışimli reaktör ise yine Pakmaya Maya Fabrikası'nın aerobik reaktöründen alınan aktif çamur ile aşılanmıştır.



Şekil 1. Anaerobik APR / aerobik SKTR sistemi

### Kullanılan sentetik atıksu numunesi

Sabit streptomisin konsantrasyonuna ek olarak karbon ve enerji kaynağı olarak 3000 mg/L KOİ değerini verecek şekilde glikoz, anaerobik mikroorganizmaların gelişimi için Vanderbilt mineral ortamı besi maddesi olarak kullanılmıştır (Speece, 1996). Ayrıca APR'de metan Archae aktivitesinin sağlanması için gerekli alkalinite ve uygun pH, 5000 mg/L NaHCO<sub>3</sub> ilavesi ile sağlanmıştır. Anaerobik koşullar için ise 100 mg/L sodyum tiyoglikolat kullanılmıştır (Speece, 1996).

### Analitik yöntemler

Askıda katı madde (AKM) ve Uçucu askıda katı madde (UAKM) ölçümleri çamur örneklerinin membran filtrasyonu ile standart metotlara göre yapılmıştır (APHA, 1992). KOİ ölçümleri ise refluks kolorimetrik yöntemi ile spektrofotometrede yapılmıştır (APHA, 1992). Gaz üretimleri sıvı yer değişim yöntemine göre ölçülmüştür. Toplam gaz oluşan gazın doymuş NaCl ve %2'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içeren sıvıdan (Beydilli vd., 1997), metan gazı ise oluşan gazın %3'lük NaOH içeren sıvıdan (Razo-Flores vd., 1997) geçirilmesi ile 1 saat süre ile izlenerek hesaplanmıştır. Metan gaz yüzdesi ise; Dräger Pac®Ex methane gaz analiz cihazı ile ölçülmüştür. Bikarbanot alkalinitesi ve toplam uçucu yağ asitleri (TUYA) titrimetrik olarak test edilmiştir (Anderson ve Yang, 1992). Örnek sülfürik asit çözeltisi ile önce pH 5.1'e sonra 3.5'e kadar titre edilerek bulunur. Agilent-1100 marka high performance liquid chroma-tography (HPLC) kullanılarak streptomisin analizi yapılmıştır. Tablo 1'de HPLC analizi sırasında gerekli uygun koşullar verilmiştir. Akut toksisite testleri nötral pH'ta (pH=7.0±0.5) yapılmış olup APR giriş ve çıkış noktalarından ve SKTR'nin çıkış noktasından çeşitli seyreltme oranlarında atıksuya uygulanmıştır. Standart Methods'da tanımlanan şekilde 24 saatte doğmuş Daphnia magna'lar toksisite testinde kullanılmıştır.

Tablo 1. HPLC analiz koşulları

HPLC koşulları	Streptomisin
Kolon tipi	C-18 250x4,6 mm
Hareketli faz	Acetonitrile pH=3, Sodyum fosfat tamponu +Sodyum1-Hexasülfonik asit oranı (8:92)
Akış hızı	1 ml/dakika
Enjeksiyon hacmi	10-µl
UV dedektör	195 nm
Sıcaklık	20 °C

### İşletim koşulları

Sentetik atıksu besleme debisi, ilk bölmede uçucu yağ asit birikimi nedeniyle oluşan pH düşmesini önlemek ve her bölmede biyokütle seviyesini dengelemek için 15 günde bir ters yöne çevrilmektedir. Aerobik reaktörde ise havalandırma

bölgesinden bir miktar çamur atılarak çamur yaşı 20 gün olarak sabit tutulmuştur. Çalışmada kullanılan anaerobik ve aerobik reaktörler ile ilgili işletim parametreleri Tablo 2'de verilmiştir. Anaerobik ABR reaktör azalan HBS'lerinde ve 200 mg/L'lik sabit streptomisin konsantrasyonunda 83 gün boyunca işletilmiştir. Azaltılan her bir HBS de reaktör yaklaşık 15–20 gün çalıştırılarak kararlı hal koşullarına gelmesi (çıkışta sabit bir KOİ ve %metan değeri) sağlanmış ve ölçümler bu kararlı hal koşullarında gerçekleştirilmiştir. Reaktör streptomisin ile sürekli işletim boyunca giriş KOİ'si 3000 mg/L olacak şekilde glikozun, giriş atıksuyuna ilave edilerek mikroorganizmalar için karbon kaynağı olması sağlanmıştır. Buna ek olarak 200 mg/L'lik streptomisin den gelen 131.38 mg/L'lik KOİ eklemesi ile giriş KOİ'si 3000-3500 mg/L arasında değişim göstermiştir.

Tablo 2. İşletim parametreleri

İşletim parametreleri	Birim	APR	SKTR
Akış hızı	L/gün	1, 2, 3, 4, 5	1, 2, 3, 4, 5
	Gün	38.4	9
		19.2	4.5
HBS		12.8	3
		9.60	2.25
		7.68	1.8
	kgKOİ/Lgün	0.085	0.0069
Organik yükleme		0.180	0.005
		0.260	0.090
		0.341	0.106
		0.426	0.137
	Gün	227	20
		113.7	
Çamur yaşı		82.8	
		60.9	
		40.7	
Reaktör hacmi	L	38.4	9.0
Giriş KOİ kon.	mg/L	3000-3400	1000-5000
Sıcaklık	°C	37±1	20±2

### DeneySEL sonuçlar

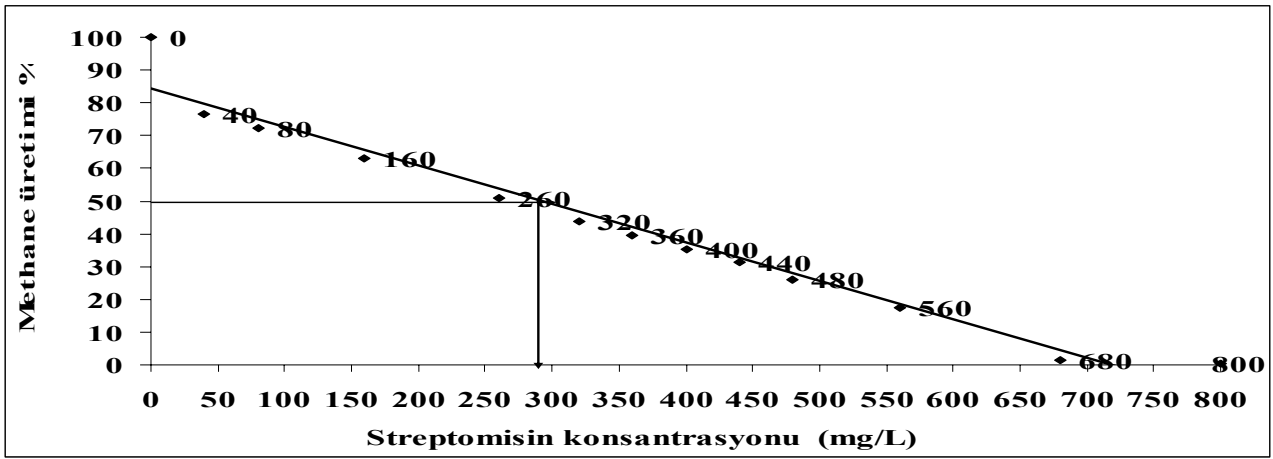
**Streptomisin IC<sub>50</sub> değerlerinin belirlenmesi**  
Streptomisin IC<sub>50</sub> değerini belirlemek için kesikli beslemeli 75 ml hacmindeki serum şişeler kullanılmıştır. Bunun için kontrol ve farklı streptomisin konsantrasyonları içeren test şişele-

ri hazırlanmış ve 37°C'de 3 günlük metan üretim miktarları kaydedilmiş ve %50 metan azalmasına neden olan streptomisin konsantrasyonu tespit edilmiştir. IC<sub>50</sub> değeri (bakterilerin oluşturduğu metan gazı üretimini %50 azaltan streptomisin konsantrasyonu) 292 mg/L olarak bulunmuştur (Şekil 2). Anaerobik APR reaktörde azalan HBS'nin KOİ uzaklaştırma verimleri üzerine etkisi APR reaktörün işletimi sırasında streptomisin konsantrasyonu 25 mg/L'den 400 mg/L'ye kadar arttırılmıştır. Maksimum KOİ ve metan üretim yüzdesine streptomisin konsantrasyonu 200 mg/L olduğunda ulaşılmıştır. APR de azalan HBS'leri sabit 200 mg/L lik antibiyotik değerlerinde KOİ değerleri incelenmiştir. Şekil 3'te APR reaktörde azalan HBS'lerinde

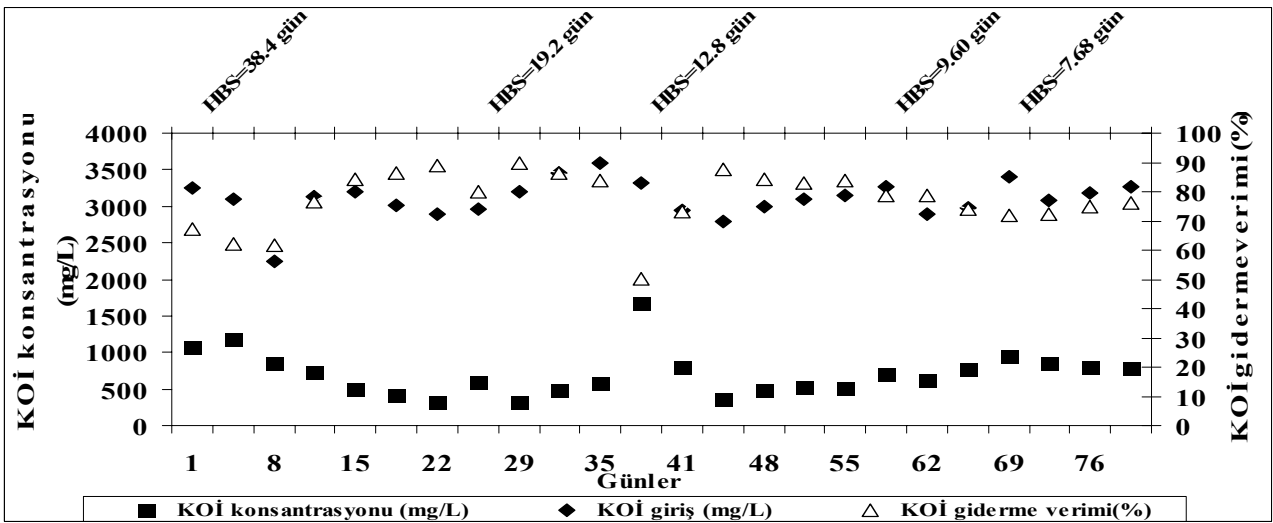
giriş ve çıkış KOİ konsantrasyonları ve KOİ giderme verimleri gösterilmiştir. HBS'si 38.4 günden 19.2 güne düşmesine karşın KOİ uzaklaştırma verimleri %67'den %89'a kadar yükselmiş, HBS'i 19.2 günden 7.68 güne düşerken KOİ giderme verimi %89'dan %75'e düşmüştür. Bunun sebebi HBS'i azaldıkça bakterilerin biomass ile etkileşim süresinin azalmasına bağlanabilir.

#### Anaerobik APR reaktörde azalan HBS'lerinin toplam gaz, metan gaz ve %metan verimi üzerine etkisi

APR reaktörde azalan HBS'lerinin sabit 200 mg/L' lik streptomisin konsantrasyonunda toplam gaz, metan gaz ve metan yüzdesi değişimle-



Şekil 2. Anaerobik toksisite testi sonucuna göre streptomisinin IC<sub>50</sub> değeri (292 mg/L)



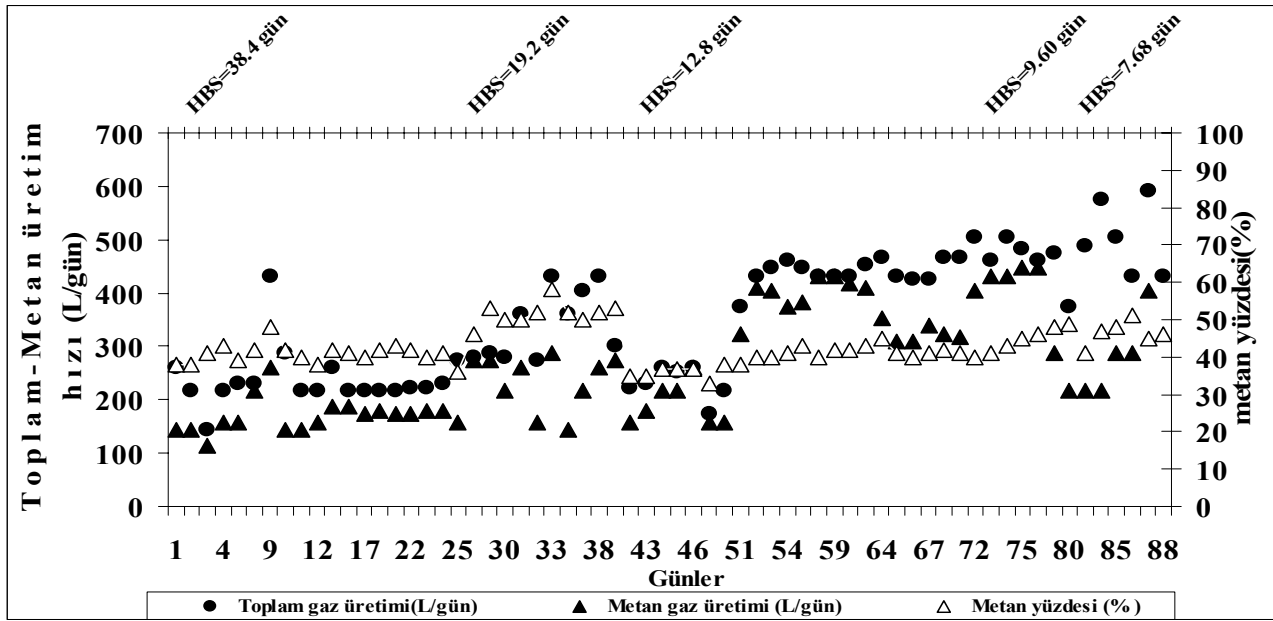
Şekil 3. APR reaktörde azalan HBS'lerinin KOİ giderme verimi üzerine etkisi

rine etkileri incelenmiştir. Şekil 4'te azalan HBS'lerinde toplam gaz, metan gaz ve metan yüzdesinin değişimleri gösterilmektedir. APR reaktörde HBS'nin 38.4 günden 19.2 güne düşmesi ile maksimum toplam gaz, metan gaz ve metan yüzdesinin sırasıyla 216 L/gün'den 432 L/gün'e, 144 L/gün'den 288 L/gün'e ve %38 L/gün'den %58'e yükseldiği gözlenmiştir. 7.68 gün'lük HBS'de ise maksimum toplam gaz, metan gaz ve metan yüzdesi değerleri de 432 L/güne, 288 L/güne ve %46'ya düşmüştür. Bunun sebebi HBS'i azaldıkça bakterilerin biyokütle ile etkileşim süresinin azalması ve streptomisini arıtacak kadar yeterli bir sürenin olmamasından kaynaklanmaktadır.

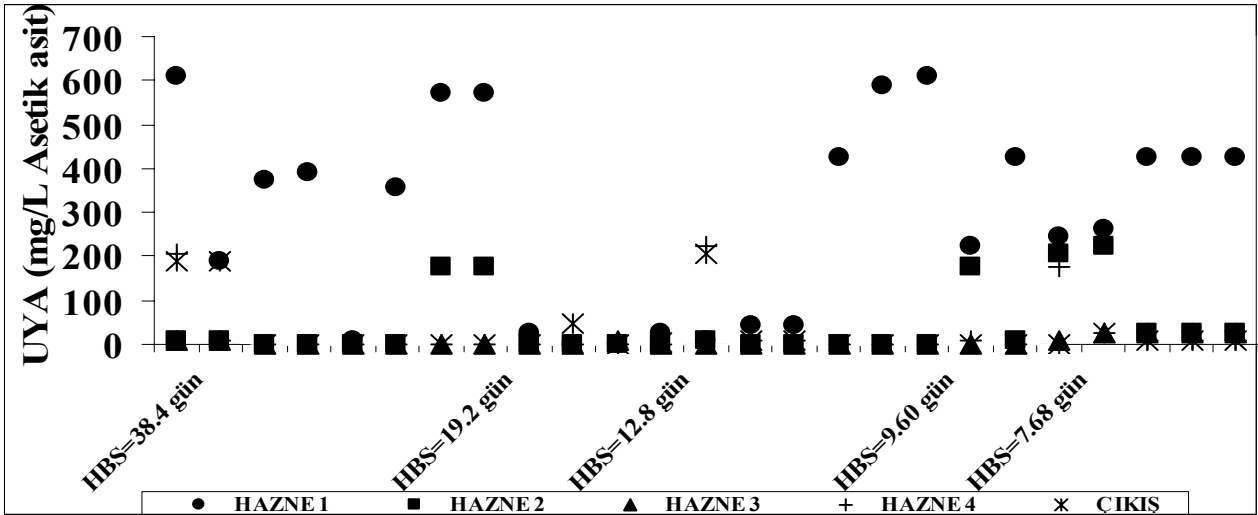
#### Anaerobik APR reaktörde azalan HBS'lerinin TUYA, Bik.Alk. ve TUYA/Bik.Alk. oranı üzerine etkisi

Anaerobik APR reaktörde azalan HBS'lerinin toplam uçucu yağ asidi (TUYA) değişimleri üzerine etkileri Şekil 5'te gösterilmiştir. Birinci bölmede oluşan TUYA, ikinci, üçüncü ve dördüncü bölmelerde tamamen uzaklaştırılarak CO<sub>2</sub> ve metana dönüşerek bu bölmelerde TUYA konsantrasyonları düşmüştür. Şekilde görüldüğü üzere TUYA konsantrasyonu ilk bölmede tüm HBS'lerinde diğer tüm bölmelerden daha yüksektir. Hazne 1 için en düşük TUYA konsan-

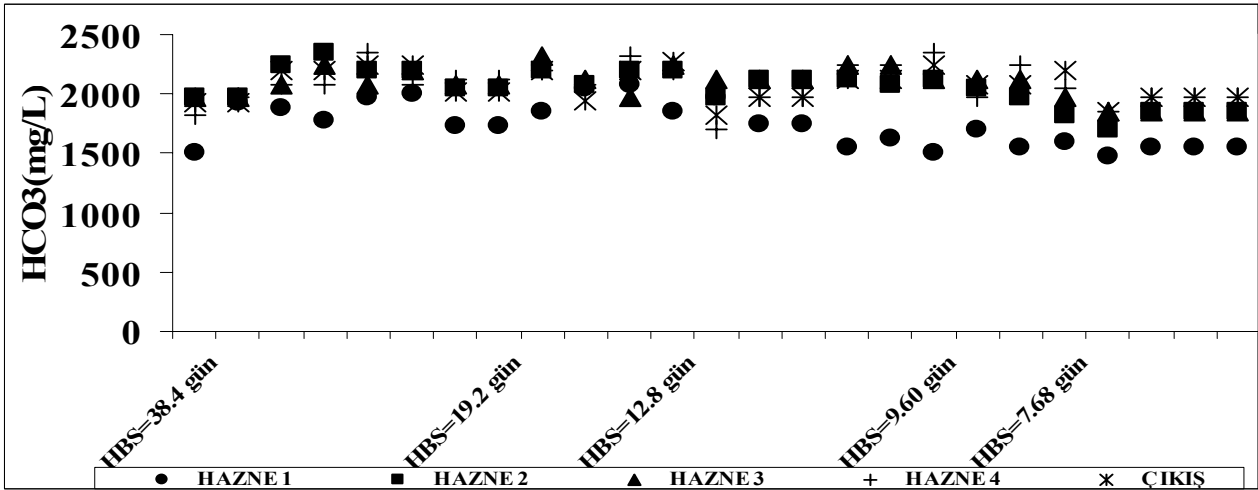
rasyonu 19.2 günlük HBS inde 26 mg/L olarak bulunmuştur. TUYA konsantrasyonlarının hazne 2, 3 ve 4'te 7.68 günlük HBS haricinde diğer tüm HBS'lerinde sıfıra yakın değerler aldığı görülmüştür. APR çıkışında ise tüm HBS'lerinde TUYA konsantrasyonu 9 mg/L ve daha küçüktür. Bu da TUYA'nın çıkışta tamamen CO<sub>2</sub> ve metana dönüştüğü sonucunu ortaya koymaktadır. Şekil 6, azalan HBS'lerinde, APR reaktörün bölmelerindeki ve çıkışındaki bikarbonat alkaliitesi (Bik.Alk.) değişimini göstermektedir. Hazne 1'de Bik. Alk. 1500 mg/L civarında iken APR reaktör çıkışında ise bu değer 2300 mg/L lere çıkmaktadır. İlk haznede Bik. Alk. konsantrasyonu; düşük pH nedeniyle diğer bölmelerden daha düşüktür. APR ile yapılan bir çalışmada HBS'nin 18 saat'ten 9 saat'e azaltılmasının düşük dozda antibiyotik içeren seyreltik bir atıksuyun arıtımına etkisi incelenmiş ve TUYA değerinin 8 mg/L'den 22 mg/L'ye arttığı görülmüştür (Huajun vd., 2008). Bu çalışmada TUYA konsantrasyonu 7.68 günlük HBS'inde 0 mg/L olarak bulunmuştur. Bu durum alkalitenin ilk bölmede asit bakterileri tarafından oluşturulan yüksek konsantrasyondaki TUYA ve CO<sub>2</sub> nedeniyle metan bakterileri tarafından kullanıldığını göstermektedir. Sonuçta APR reaktörde ortamın pH'ı düşmektedir. Bik.Alk.'tesi ortamda bulunan zayıf asitler (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve



Şekil 4. APR reaktörde azalan HBS'lerinin toplam, metan gaz ve %metan verimi üzerine etkisi



Şekil 5. Azalan HBS'nin TUYA üzerine etkisi

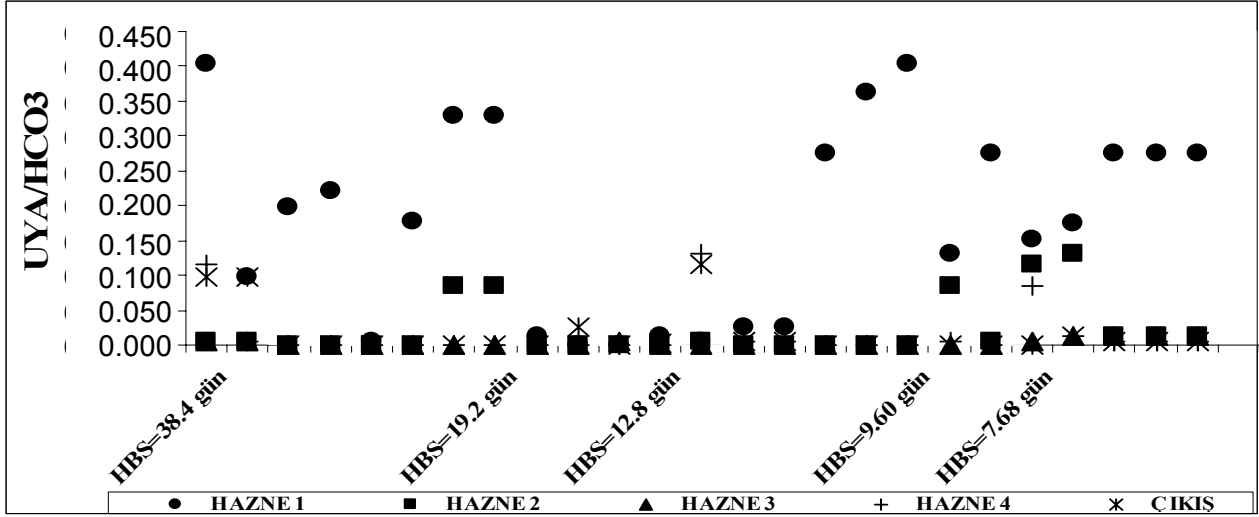


Şekil 6. Artan HBS'nin Bik. Alk. üzerine etkisi

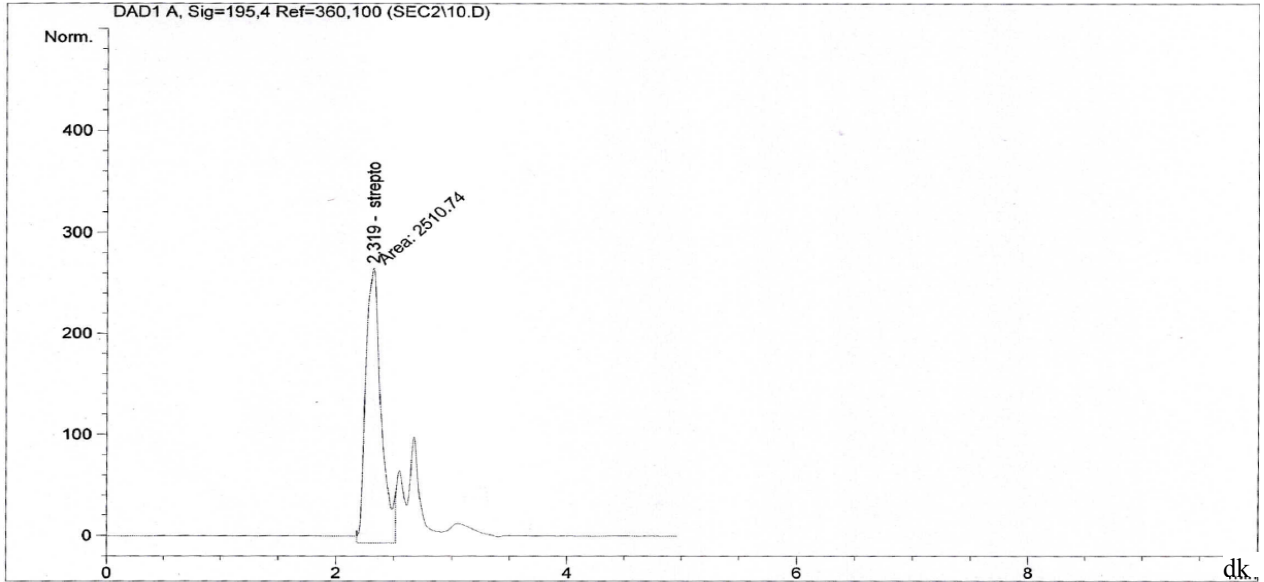
TUYA) ve CO<sub>2</sub>'in ortam pH'ını düşürmesi nedeniyle sistemde tampon etkisi yapmakta ve sistemin pH değerinin optimum değerlerde kalmasını sağlamaktadır. Şekil 7'de ise TUYA/Bik. Alk. değerleri üzerine değişimleri gösterilmiştir. TUYA/ Bik. Alk. oranı anaerobik reaktörün stabilitesini değerlendirmede önemli bir parametredir. Eğer TUYA/ Bic. Alk. oranı 0.4'ten küçükse, reaktör kararlıdır. Eğer TUYA/Bik. Alk. oranı 0.8'den küçük ise, reaktör orta kararlı ya da kararsızdır (Behling vd., 1997). Şekil 7'de tüm haznelere ve tüm HBS'lerinde TUYA/Bik. Alk. oranı 0.4'ten düşüktür, bu da APR sisteminin streptomisin arıtımında dengeli ve kararlı olduğunu göstermektedir. APR çıkışında ise TUYA/ Bik. Alk. oranı sıfırdır.

#### Streptomisin'in anaerobik/aerobik ardışık sistemde ayrışması

Şekil 8, APR giriş suyunda streptomisin pikinin HPLC kromatogramında 2.319 dakikada görüldüğünü belirtmektedir. 12.8 günlük HBS'inde giriş streptomisin değeri 179.57 mg/L olarak ölçülmüştür. Şekil 9'da ise APR reaktör çıkışında 12.8 günlük HBS'inde streptomisin pikinin 2.362 dakikada görüldüğü HPLC kromatogramını göstermektedir. HPLC kromatogramında APR çıkışında ölçülen streptomisin değeri 59.79 mg/L'dir. Bu da 12.8 günlük HBS'inde APR reaktör çıkışında %66 streptomisin giderimi olduğunu göstermektedir (Tablo 3).



Şekil 7. APR reaktörde azalan HBS'lerinin TUYA / Bik. Alk. oranı üzerine etkisi



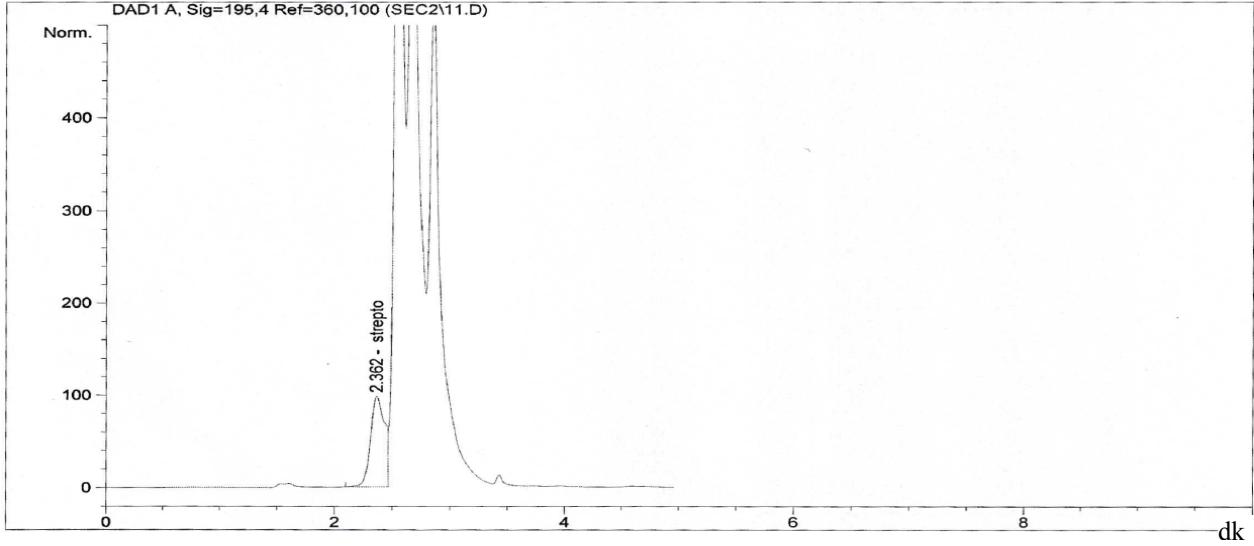
Şekil 8. HPLC kromotogramında APR giriş suyundaki streptomisin ölçümü

### Streptomisin'in anaerobik/aerobik arıtım boyunca toksisitesinin giderimi

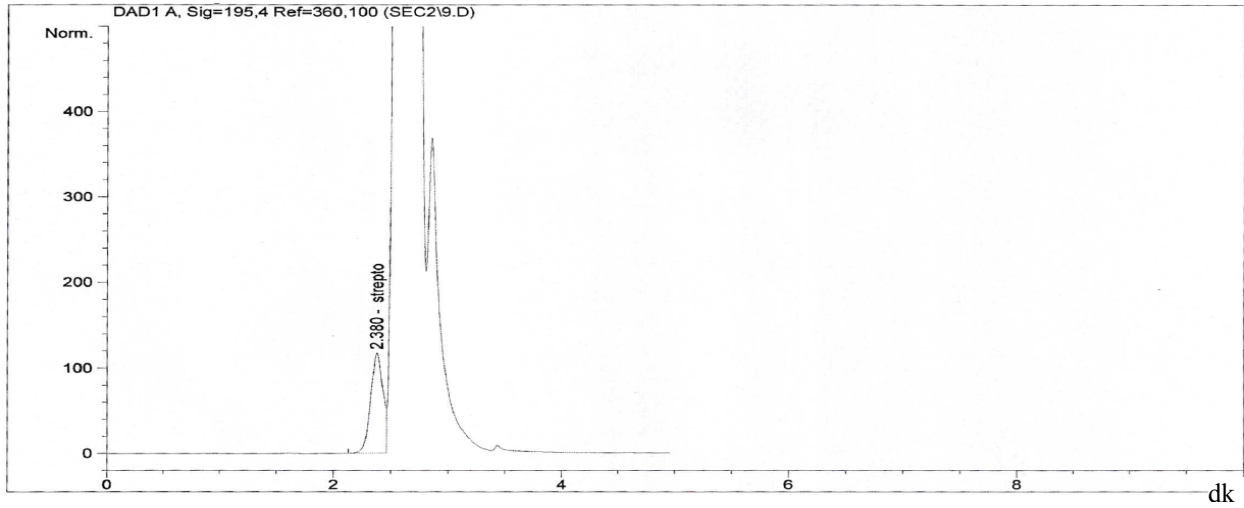
APR/SKTR ardışık sistem giriş ve çıkış sularında *Daphnia magna* ile yapılan akut toksisite testleri ile streptomisin antibiyotiğinin toksisitesi ölçülmüştür (Şekil 10). Tablo 4'te *Daphnia magna* (su piresi) ile yapılmış akut toksisite test sonuçları verilmektedir. APR çıkışında %50, %75 ve %95 seyrelmelerde başlangıçta 10'ar adet canlı konmuş olan *Daphnia magna*'lardan sırasıyla 3, 4, 10 adet *Daphnia magna* canlı olarak kalmıştır. Yine Tablo 4'te görüldüğü üzere SKTR çıkışında 24 saatlik akut toksisite deneyi

sonucunda %0, %30, %50, %75 ve %95 oranında seyreltilmiş atıksu numunesinde sırasıyla, 7, 8, 10, 10 ve 10 adet canlı *Daphnia magna* olduğu görülmüştür. SKTR çıkışında %0 seyrelmede 7 adet yaşayan *Daphnia magna* artılmış atıksu toksisitesininin düştüğünü göstermektedir. 38.4 günlük HBS'inde APR çıkıştan alınan örneklerde %0, %30, %50, %75, %95 oranlarında saf su ile seyreltilerek her bir seyrelme oranına 10 adet canlı *Daphnia magna* konulmuştur. Şekil 11a, 24 saat sonra canlı olarak kalan *Daphnia magna* sayısı sonucuna karşılık seyreltme oranlarından elde edilen EC<sub>50</sub> değerini göstermektedir. Şekil





Şekil 9. HPLC kromotogramında APR çıkış suyundaki streptomisin ölçümü



Şekil 10. HPLC kromotogramında SKTR çıkış suyundaki streptomisin ölçümü

Tablo 3. Azalan HBS'inde HPLC kromotogramında ölçüm değerleri

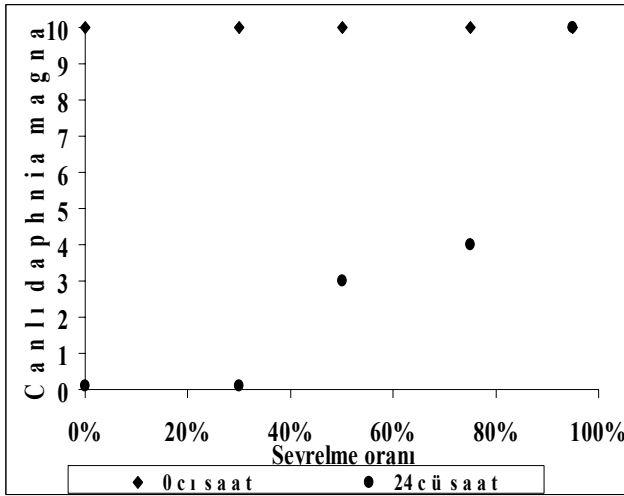
HBS gün	APR giriş streptomisin (mg/L)	APR çıkış streptomisin (mg/L)	Streptomisin APR çıkışı giderme verimi (%)	Streptomisin aerobik sistem çıkışı (mg/L)	Streptomisin ardışık sistemde toplam giderme verimi (%)
38.4	180.71	83.74	54	48.54	73
19.2	178.41	82.12	53.4	49.90	72
12.8	179.57	59.79	66	47.54	74
9.60	181.48	75.38	58	54.26	71
7.68	180.48	86.43	52	72.04	60

11b, 38.4 günlük HBS' inde SKTR reaktör çıkışından alınan örneklerin %0, %30, %50, %75, %95 oranlarında seyreltilmesine karşılık gelen canlı *Daphnia magna* sayılarını ve elde edilen

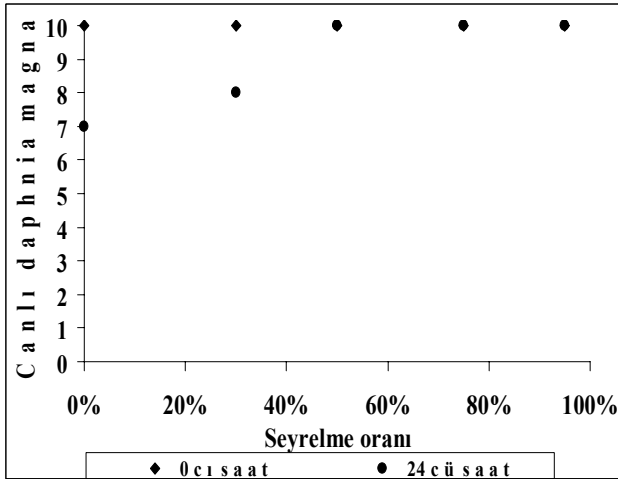
EC<sub>50</sub> değerini göstermektedir. Tablo 5'te azalan HBS'nin *Daphnia magna* ile yapılan akut toksisite testi sonuçları verilmiştir. EC<sub>50</sub> değerleri 38.4 günlük HBS'inde APR girişinde

Tablo 4. Anaerobik / aerobik reaktör sisteminde 38.4 günlük HBS' inde 200 mg/L streptomisin konsantrasyonunda akut toksisite ölçüm değerleri

HBS=38.4 gün	Anaerobik				Aerobik	
	Hazne 2	Hazne 3	Hazne 4	Çıkış	Çıkış	
Seyrelme oranı	<i>Daphnia magna</i> başlangıç sayısı=10				Seyrelme oranı	<i>Daphnia magna</i> başlangıç sayısı=10
%safsu	24 saat				%safsu	24 saat
0	0	0	0	0	0	7
30	0	0	0	0	30	8
50	0	0	0	3	50	10
75	0	0	0	4	75	10
95	0	0	2	10	95	10



(a)



(b)

Şekil 11. a- 38.4 günlük HBS'inde APR çıkışında seyrelme oranına göre yaşayan *Daphnia magna* grafikleri ( $EC_{50} = 132$  mg/L)  
b- 38.4 günlük HBS' inde SKTR çıkışında seyrelme oranına göre yaşayan *Daphnia magna* grafikleri ( $EC_{50} = 20$  mg/L)

400 mg/L iken, APR ve SKTR çıkışlarında sırası ile 132 mg/L ve 20 mg/L ye düşmektedir. Bu çalışma sonucunda APR çıkışında APR girişine göre anaerobik reaktörde %67 akut toksisite giderimi verimi, SKTR çıkışında da APR çıkışına göre %85 akut toksisite giderim verimi elde edilmiştir ( $EC_{50}$  değeri 132 mg/L'den 20 mg/L'ye düşmüştür). Sonuç olarak ardışık anaerobik/aerobik reaktör sisteminde toplam akut toksisite giderimi %95'tir. Bu çalışma sonuçları bize streptomisin toksisitesinin büyük bir miktarının anaerobik APR reaktörde; geri kalan daha küçük miktarının ise aerobik SKTR reaktörde giderildiğini göstermiştir.

Tablo 5, HBS azaldıkça toksisite giderme verimlerinin düştüğünü göstermektedir. 7.68 günlük HBS'inde APR reaktör çıkışında maksimum akut toksisite giderme verimi %57'dir. SKTR reaktör çıkışında %72 akut toksisite giderimi olup, ardışık APR/SKTR reaktör sisteminde ise toplam akut toksisite giderimi %80'dir. Çalışma sonuçları bize HBS azaldıkça akut toksisitenin arttığını göstermektedir.

## Sonuçlar

Bu çalışmada APR reaktörün KOİ ve streptomisin arıtımında oldukça etkili olduğu ve yüksek oranlarda organik madde ve streptomisini giderdiği gözlenmiştir. Anaerobik APR reaktörde 200 mg/L streptomisin konsantrasyonunda maksimum %89 KOİ giderme verimi için optimum HBS'nin 19.2 gün olduğu bulunmuştur. Anaerobik/aerobik reaktör sisteminde toplam KOİ giderme verimi 200 mg/L' lik streptomisin konsantrasyonunda, 19.2 günlük HBS inde %94.5 olarak bulunmuştur. HBS'si 7.68 gün olduğunda

Tablo 5. Azalan HBS'lerinin Anaerobik, aerobik ve toplam reaktör sistemde akut toksisite giderim verimlerine etkileri

HBS (gün)	EC <sub>50</sub> APR giriş (mg/L)	Seyrelme oranı (%)	EC <sub>50</sub> APR çıkışı (mg/L)	Toksisite giderimi (%)	EC <sub>50</sub> Aerobik çıkışı (mg/L)	Toksisite giderimi (%)	EC <sub>50</sub> Toplam ardışık sistem giderme verimi (%)
38.4	400	66	132	67	20	85	95
19.2	400	60	120	70	61.2	49	85
12.8	400	41	82	80	46	43	89
9.60	400	41	82	80	42	49	90
7.68	400	57	114	72	78	32	80

anaerobik/aerobik reaktör sisteminde toplam KOİ giderme verimi %94.5'ten %85.70'e düştüğü görülmektedir. APR reaktörde HBS' nin 38.4 günden 19.2 güne düşmesi ile toplam gaz, metan gazı ve metan yüzdesi sırayla 216 L/gün'den 432 L/gün'e, 144L/gün'den 288 L/gün'e ve %38'den %58'e yükselmiştir. APR reaktörde TUYA konsantrasyonlarının hazne 2, 3 ve 4'te 7.68 günlük HBS haricinde diğer tüm HBS'lerinde sifıra yakın değerler aldığı görülmüştür. APR çıkışında maksimum UYA değeri (191 mg/L) 38.4 günlük HBS'de elde edilmiştir. APR çıkışında ise tüm HBS'lerinde TUYA değeri 9 mg/L ve daha küçük değerlere sahiptir. Hazne 1'de Bik. Alk.'si 1500mg/L civarında iken APR reaktör çıkışında ise bu değer 2300 mg/L'lere çıkmaktadır. APR reaktörün tüm haznelerinde ve tüm HBS'lerinde TUYA / Bik.Alk. oranı 0.4'ten düşüktür. Bu sonuç APR sisteminin streptomisin arıtımında dengeli ve kararlı olduğunu göstermektedir. APR çıkışında ise TUYA / Bik.Alk. oranı sıfırdır. 12.8 günlük HBS'inde APR giriş, APR çıkış ve SKTR çıkış streptomisin değeri sırasıyla, 179.57 mg/L, 59.79 mg/L ve 47.54 mg/L olarak ölçülmüştür. Sonuçta streptomisin giderme verimi APR ve SKTR reaktör çıkışlarında sırasıyla %66 ve %74 olarak saptanmıştır. Ardışık anaerobik/aerobik reaktörde *Daphnia magna* kullanılarak yapılan akut toksisite testleri 38.4 günlük HBS'inde EC<sub>50</sub> değerlerinin APR girişinde 400 mg/L'den APR çıkışında 132 mg/L ve aerobik reaktör çıkışında da 20 mg/L'ye düştüğünü göstermektedir.

Bu çalışma sonucunda APR çıkışında APR girişine göre %67 akut toksisite giderim verimi,

SKTR çıkışında da APR çıkışına göre %85 akut toksisite giderim verimi gözlenmiş olup ardışık anaerobik/aerobik toplam reaktör sistemde %95 akut toksisite giderim verimi elde edilmiştir. Bu çalışma sonuçları streptomisinin IC<sub>50</sub> değeri 292 mg/L olmasına rağmen 200 mg/L streptomisin içeren atıksuyun ardışık anaerobik APR/aerobik SKTR reaktör sistemi kullanılarak 38.4 gün'lük HBS'de %95 streptomisin giderme verimi elde edilmiştir.

### Kaynaklar

- Anderson, G. K. ve 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, 17<sup>th</sup> edition, American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC, USA.
- Behling, E., Diaz, A., Colina, G., Herrera, M., Gutierrez, E. ve Chacin, E., (1997). Domestic wastewater treatment using a UASB reactor, *Bioresource Technology*, **61**, 239-245.
- Beydilli, M.I, Pavlosathis, S.G. ve Tincher, W.C., (1998). Decolorization and toxicity screening of selected reactive azo dyes under methanogenic conditions, *Water Science and Technology*, **38**, 225-32.
- Dhawan, S., Lal, R., Hanspal, M. ve Kuhad, R.C., (2005). Effect of antibiotics on growth and laccase production from *Cyathus bulleri* and *Pycnoporus cinnabarinus*, *Bioresource Technology*, **96**, 1415-1418.
- Huajun, F., Lifang, H., Dan, S., Chengran, F., Yonghua, H. ve Dongsheng, S., (2008) Effects of temperature and hydraulic residence time (HRT) on treatment of dilute wastewater in a carrier an-

- aerobic baffled reactor, *Biomedical and Environmental Sciences*, **21**, 460-466.
- Kemper, N., (2008). Veterinary antibiotics in the aquatic and terrestrial environment, *Ecological Indicators*, **8**, 1-13.
- Kurosawa, N., Kuribayashi, S., Owada, E., Ito, K., Nioka, M., Arakawa, M. ve Fukuda, R.J., (1985). HPLC Application note, *Journal of Chromatography* 343, **44**, 379-385.
- Mitic, S.S., Sunaric, S.M. ve Tosic, S.B., (2006). Determination of streptomycin in a pharmaceutical sample based on its degradation by hydrogen peroxide in the presence of copper(II), *Analytical Sciences*, **22**, 753-757.
- Oktem, Y., Ince, O., Sallis, P., Donnelly, T. ve Ince, K.B., (2007). Anaerobic treatment of a chemical synthesis- based pharmaceutical wastewater in a hybrid upflow anaerobic sludge blanket reactor, *Bioresource Technology*, **99**, 1089-1096.
- Razo-Flores, E., Luijten, M., Donlon, B.A., Lettinga, G. ve Field, J.A., (1997). Biodegradation of selected azo dye under methanogenic conditions, *Water Science Technology*, **36**, 65-72.
- Speece, R.E., (1996). *Anaerobic biotechnology for industrial wastewater*, Tennessee: Archae Press, 5840 R.E. Lee, Dr. Nashville, 37215.
- Swartzman, G., Rosec, K., Kindig, A. ve Taubb, F., (1989). Modeling the direct and indirect effects of streptomycin in aquatic microcosms, *Aquatic Toxicology*, **14**, 109-129.
- 
- Uludağ, N. Retrieved August 8, 2009, <http://kbb.uludag.edu.tr/antibiyotik05.htm>