



ERZURUM BİYOLOJİK ATIKSU ARITMA TESİSİ (BAAT) İLAÇ KALINTILARININ TESBİTİ VE FOTO-OKSİDASYONLA ARITILABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ

ZEYNEP EREN^{1*}, GÖKHAN YILMAZ²

¹Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 25240 Erzurum, TÜRKİYE

²Aziziye Belediyesi, 25700 Aziziye, Erzurum, TÜRKİYE

Anahtar Kelimeler

*Çevresel Mikrokirleticiler,
İlaç Kalıntısı,
Foto-oksidasyon,
Atıksu Arıtma Tesisi.*

Öz

Bu çalışmada atıksu arıtma tesislerinde geleneksel yöntemlerle arıtılamayan ve bu nedenle başta yüzey suları olmak üzere çeşitli çevresel bileşenlerde son yıllarda gittikçe artan konsantrasyonlarda rastlanan en önemli çevresel mikrokirleticilerden (ÇMK) biri olan ilaç kalıntılarının tesbiti için, Erzurum BAAT çıkış suyunda deşarj öncesi noktadan alınan arıtılmış atıksu numunesinde LC-MS/MS cihazı ile geniş bir kalıntı ilaç bileşikleri analizi yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre; Erzurum BAAT'nde Alzheimer, Analjezik, Analjezik-Antipiretik, Anestezik, Hemoreolojik, Antibakteriyel, Antidepresan, Antiepileptik, Antihipertansif, Antihistaminik, Antikolinergik ve Spazmolitik, Antipsikotik, Grip ilacı, Antihistaminik, Mide ilacı, Nöropatik ağrı tedavisi ve Uyku bozukluğu gruplarına ait olmak üzere 55 ilaç etken madde tespit edilmiştir. Erzurum BAAT çıkış atıksu numunelerinde tespit edilen en yüksek 5 ilaç etken madde sırasıyla; Analjezik gruptan Flurbiprofen, Anestezik gruptan Pentobarbital, Nöropatik ağrı tedavisi için Gabapentin, Analjezik gruptan Etodolac ve son olarak Antiepileptik gruptan Phenobarbital olup arıtılmış atıksudaki konsantrasyonları sırasıyla; 1375,48 µg/L, 93,82 µg/L, 41,11 µg/L, 19,03 µg/L ve 15,39 µg/L olarak analiz edilmiştir. Ardında bu numuneler 366 nm dalga boyunda UV-A lamba, 312 nm dalga boyunda UV-B lamba ve 254 nm dalga boyunda UV-C lamba ile bir saat boyunca doğrudan foto-oksidasyona tabi tutulmuştur. UV-A, UV-B ve UV-C ışık kaynağından en yüksek oksidasyon verimi UV-C ışına ile elde edilmiş ve 30 dakikalık foto-oksidasyon sonunda en yüksek konsantrasyona sahip ilaç etken maddelerin suda kalan konsantrasyonları 374,13 µg/L, 84,92 µg/L, 3,71 µg/L, 0 µg/L ve 5,23 µg/L olarak analiz edilmiştir. Ayrıca foto-oksidasyon prosesi sonrası bu bileşiklerin alıcı su ortamında yaratacağı ekotoksikite değerleri de çalışma kapsamında hesaplanmıştır. Tüm ilaç kalıntıları içerisinde Flurbiprofen'in foto-oksidasyon sonunda ekotoksikolojik risk değerlendirmesinin yüksek olduğu tespit edilmiştir.

THE DETERMINATION OF PHARMACEUTICALS AT THE BIOLOGICAL WASTEWATER TREATMENT PLANT OF ERZURUM CITY AND THE INVESTIGATION OF THEIR TREATABILITY BY PHOTO-OXIDATION

Keywords

*Environmental
Micropollutants,
Pharmaceuticals,
Photo-Oxidation,
Waste Water
Treatment Plant.*

Abstract

In this study, a comprehensive analysis of residual pharmaceuticals was performed in the treated wastewater sample taken from the discharge point in Erzurum BAAT with LC-MS/MS, which are one of the most important environmental micropollutants (EMPs) that cannot be treated by conventional treatment methods and therefore are transferred into environmental components, especially in surface waters. According to the results obtained; 55 active pharmaceutical substances belonging to the Alzheimer, Analgesic, Analgesic-Antipyretic, Anesthetic, Hemorrhological, Antibacterial, Antidepressant, Antiepileptic, Antihypertensive, Antihistamine, Anticholinergic and Spasmodic, Antipsychotic, Influenza drug, Antihistamine, Stomach drug, Neuropathic pain treatment and Sleep disorder groups were detected in Erzurum BAAT. The highest 5 drug active substances detected in Erzurum WWTP effluent samples were Flurbiprofen from Analgesic group, Pentobarbital from Anesthetic group, Gabapentin for neuropathic pain treatment, Etodolac from Analgesic group and finally Phenobarbital from Antiepileptic group and their concentrations in treated wastewater samples were analyzed as 1375,48 µg/L, 93,82 µg/L, 41,11 µg/L, 19,03 µg/L and 15,39 µg/L, respectively. Then, these samples were subjected to direct photooxidation with UV-A lamp at 366 nm wavelength, UV-B lamp at 312 nm wavelength and UV-C lamp at 254 nm wavelength for one hour. Among UV-A, UV-B and UV-C light sources, the highest oxidation efficiency was obtained with UV-C irradiation and at the end of 30 min. photooxidation, the remaining concentrations of these active pharmaceutical compounds were analyzed as 374,13 µg/L, 84,92 µg/L, 3,71 µg/L, 0 µg/L and 5,23 µg/L, respectively. Ecotoxicological risk assessment of the receiving environment was also performed based on the remaining pharmaceutical concentrations. Ecotoxicological risk assessment of flurbiprofen as a result of photo-oxidation was determined as High Risk (HR) still.

* İlgili yazar / Corresponding author: zeren@atauni.edu.tr, +90-442-231-4606

Alıntı / Cite

Eren, Z., Yılmaz, G., (2025). Erzurum Biyolojik Atıksu Arıtma Tesisinde (BAAT) İlaç Kalıntılarının Tespiti ve Foto-oksidasyonla Arıtılabilirliğinin İncelenmesi, Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi, 13(2), 494-508.

Yazar Kimliği / Author ID (ORCID Number)

Z. EREN, 0000-0003-1633-2547
G. YILMAZ, 0009-0004-0340-0808

Makale Süreci / Article Process

Başvuru Tarihi / Submission Date	03.02.2025
Revizyon Tarihi / Revision Date	23.03.2025
Kabul Tarihi / Accepted Date	12.05.2025
Yayın Tarihi / Published Date	27.06.2025

THE DETERMINATION OF PHARMACEUTICALS AT THE BIOLOGICAL WASTEWATER TREATMENT PLANT OF ERZURUM CITY AND THE INVESTIGATION OF THEIR TREATABILITY BY PHOTO-OXIDATION

Zeynep Eren^{1†}, Gökhan Yılmaz²

¹Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 25240 Erzurum, TÜRKİYE

²Aziziye Belediyesi, 25700 Aziziye, Erzurum, TÜRKİYE

Highlights

- 55 different active pharmaceutical substances were detected in the discharge point of Biological Wastewater Treatment Plant of Erzurum City
- The highest concentration was determined as Flurbiprofen from the Analgesic group with 1375,48 µg/L.
- Over 90% photo-oxidation efficiency by UV-C was obtained for Gabapentin and Etodolac.
- It was determined that after photooxidation with UV-C, the pharmaceuticals still pose high ecotoxicological risk to the receiving water environment due to their high initial concentrations.

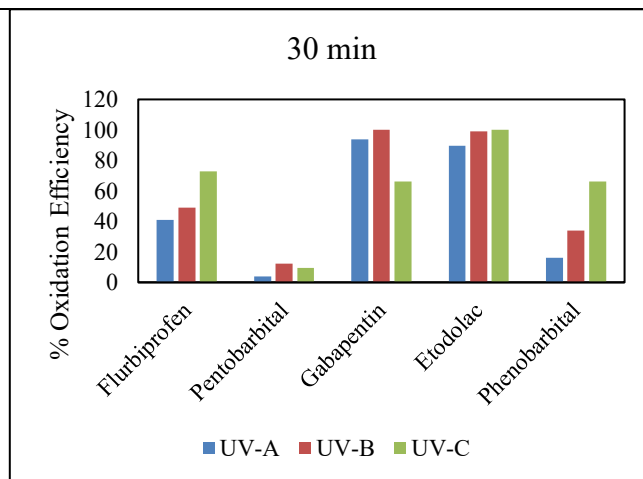
Graphical Abstract

Figure. The photo-oxidation (UV-A, UV-B, UV-C) of pharmaceuticals that have the highest concentrations in Erzurum BWWTP

Purpose and Scope

In recent years, many micropollutants in wastewater have been discharged to surface waters because they cannot be treated by conventional or biological processes. Pharmaceuticals are a large group of these micropollutants and pose a threat to the water environment. Therefore, pharmaceuticals remaining in Erzurum BWWTP's effluent were analyzed, their degradability by photooxidation was examined and an ecotoxicological risk assessment was done for the environment to which they were discharged. Thus, a pioneer study was developed for the integration of advanced treatment processes to the classical WWTP for the treatment of these pharmaceuticals before their discharge to the receiving environment.

[†] Corresponding author: zeren@atauni.edu.tr, +90-442-231-4606

Design/methodology/approach

The main method includes the use of a UV-oxidation process, that was integrated into the whole treatment of wastewater which ends up with secondary biological treatment. This may further lead to the photooxidation of pharmaceuticals in treated wastewater before discharging them into the water environment. The theoretical scope of the paper is to investigate whether the pharmaceutical's ecotoxicological effects are reduced or not by an advanced oxidation process before discharging into the river. Therefore, the ecotoxicological risk analysis was also evaluated to assess the effect of the advanced oxidation process, UV oxidation. In the study, photo-oxidation experiments were conducted on wastewater samples taken from Erzurum BAAT using UV-A, UV-B and UV-C light sources. Pharmaceutical residues in the samples were analyzed with LC-MS/MS device and oxidation efficiencies were measured using three different UV sources. In addition, environmental risk assessment of pharmaceuticals residues was performed after the photo-oxidation processes.

Findings

55 different drug active ingredients were detected in Erzurum BAAT effluent. The pharmaceuticals with the highest concentrations include Flurbiprofen, Pentobarbital, Gabapentin, Etodolac and Phenobarbital. In oxidation experiments conducted with UV-C radiation, over 90% treatment efficiency was achieved for some pharmaceuticals such as Gabapentin and Etodolac. However, the photo-oxidation efficiency of some pharmaceuticals such as Flurbiprofen was lower. UV-C was generally determined to be the most effective oxidation method. Environmental risk assessment of pharmaceuticals residues remaining after UV-C oxidation was conducted. Flurbiprofen poses a high risk (High Risk, HR), while other pharmaceuticals (Phenobarbital, Pentobarbital, Gabapentin) pose a negligible risk (Insignificant Risk, IR). Etodolac was completely oxidized and the risk was eliminated.

Research limitations/implications

The main limitation was that the concentrations of pharmaceuticals had a fluctuation instead of a stable concentration during the sampling period. This has an important effect on the treatment method, UV-oxidation. Therefore, samples should be collected for a definite period and then subjected to an advanced oxidation process. This implies that a neutralization tank before applied to any oxidation process at the WWTP.

Social Implications

Inadequately treated wastewater poses a risk to aquatic life. The processes of WWTPs are not designed for the emergence of new organic pollutants, so they are inadequately treated in these classical treatment processes. Therefore, these emergency pollutants rapidly affect our water resources and even can pollute drinking water sources. Moreover, since WWTP is designed for classical pollutants, there are no standards for these new pollutants. The results presented in this study have the potential to draw attention to these new pollutants and to help with legal regulations to be made for receiving water media in the future.

Originality

Extensive scanning of all pharmaceuticals, and UV oxidation of them by considering ecotoxicology risk assessment at the wastewater discharged from Erzurum BWTP was the first time studied in the literature.

1. Giriş (Introduction)

Sanayi ve teknoloji alanında gelişmeler her geçen gün hızla artmakta bunun sonucu olarak insan yaşam kalitesini artıran birçok ürün üretilmektedir. Her yeni ürünün üretilme süreci ise pekçok yeni kimyasal bileşiğin hayatımıza girmesine ve sonuç olarak eser miktarlarda da olsa toprağa, suya, havaya veya besin zincirleri yoluyla çevreye karışması anlamına gelmektedir. Temel olarak besin maddelerinin uzaklaştırılması için tasarlanan geleneksel atık su arıtma tesisleri, bu yeni ortaya çıkan kimyasalları yalnızca sınırlı bir ölçüde arıtabilir, dolayısıyla çevre için önemli bir yayılım kaynağını temsil ederler (Gupta et al., 2024; Gülcan, 2019). Böylelikle bu kimyasalların çevresel bileşenlerde her geçen gün miktar ve tür olarak artışı endişe yaratmaktadır. Bu kirleticiler genel olarak Çevresel Mikro Kirleticiler (ÇMK) olarak adlandırılmakta ve nano ile mikrogram seviyelerinde çeşitli çevresel bileşenlerde tespit edilmektedirler. Bu ÇMK'ler temel olarak pestisitler, kalıcı organik kirleticiler, alev geciktiriciler, hormonlar, endokrin bozucular, yüzey aktif maddeler, eser metaller, ilaç kalıntıları, kişisel bakım ürünleri ve mikroplastikler olarak tanımlanmaktadır. ÇMK'ler doğal özelliklerine göre değişiklik gösterirler ve genel olarak organik (poliklorlu bifeniller, poliaromatik hidrokarbonlar, organoklorlu pestisitler, DDT, hormonlar, EDC, pestisitler) ve inorganik (ağır metaller) olarak sınıflandırılırlar (Abbasi et al. 2022; Afzaal et al, 2022; Ahmed et al., 2022). Tablo 1'de bu ÇMK'lerin sınıflandırılması ve önemli türleri gösterilmiştir.

Tablo 1. Sucul Ortamdaki Çevresel Mikrokirleticiler, Önemli Türleri ve Kaynakları (Environmental Micropollutants in Aquatic Environment, Major Types and Sources)

Çevresel Mikrokirletici Grupları	Önemli Türleri	Çevresel Mikrokirletici Kaynakları	
		Noktasal kaynaklar	Belirgin bir kaynağı olmayan kaynaklar
İlaç kalıntıları	Antienflamatuar ilaçlar, antidepresan ilaçlar, antibiyotikler, β -blokerler vb.	Evsel atıksu, hastane atıksuyu, hayvan çiftlikleri ve balıkçılık üretim tesisleri	Endüstriyel üretimden kaynaklanan atıksular Depolama sahası sızıntı suyu
Kişisel bakım ürünleri	Dezenfektanlar, güneş koruyucular, parfümler vb.	Evsel atıksu, klinik-hastane atıksuyu	
Steroidler ve hormonlar	Doğal veya sentetik östrojenler	Evsel atıksu, hayvan çiftlikleri ve balıkçılık üretim tesisleri	
Yüzey aktif maddeler	Deterjanlar, sabunlar vb.	Evsel ve endüstriyel atıksu	
Endüstriyel kimyasallar	BPA, Fitalat gibi plastikleştiriciler ile PFAS gibi tutuşmayı engelleyici kimyasallar vb.	Evsel atıksu	
Pestisitler	Böcek, mantar, zararlı ot öldürücü ilaçlar vb.	Evsel atıksu ve tarımsal alanlar	

Son yıllarda göl, nehir, dere gibi yüzey suları ile yer altı suları, arıtma tesisinden gelen sular ve atık sular gibi hemen hemen tüm sucul ekosistemlerde ilaç kalıntılarının mevcut olduğu bulunmuştur. Farmasötik olarak aktif mikro kirleticiler tıp, biyoteknoloji, tarım, hayvancılık, gibi sektörlerde yaygın olarak kullanılmaktadırlar. İlaçların ana kaynakları insan ve veterinerlik uygulamaları olsa da başlıca kanalizasyona bağlı arıtma tesisleri tarafından çevreye salınırlar (Pomiès et al., 2013; Peake et al., 2016). Yıllık küresel kullanımının yaklaşık 100,000 ton ve üzerinde olduğu tahmin edilen ilaç kalıntıları, bir organizma tarafından kullanıldıktan ve tüketildikten sonra metabolitler olarak idrar akıntısı ve dışkıyla atılırlar. Son otuz yıldır sucul ekosistemde tespit edilen ilaç kalıntıları şu şekilde sıralanabilir: Anti-inflamatuarlar ve analjezikler, hormonlar, antibiyotikler, antiepileptikler, antidepresanlar, lipid düşürücü maddeler, antihistaminikler, β -blokerler, narkotik ilaçlar vb. (Bush 1997; Ternes, 1998; Heberer, 2002). Örneğin, hormonlar ve antibiyotikler, sucul canlılarda endokrin bozulmalara ve antibiyotik direncine yol açabilmektedir. İnsan sağlığı açısından ise, içme sularında düşük konsantrasyonlarda bulunan ilaç kalıntılarının uzun vadeli etkileri henüz tam olarak anlaşılamamıştır, ancak potansiyel riskler taşıdığı düşünülmektedir (Fent et al., 2006; Boxall et al., 2012).

AAT'leri mevcut durumda bu tür kirleticileri ortadan kaldıracak şekilde dizayn edilmemiştir. Bunun nedeni, ilaç kalıntılarının biyolojik olarak parçalanabilirliği zayıf ve hidrofilikliği iyi olduğundan, atıksu arıtımında kullanılan klasik yöntemlerle arıtmayı zorlaştırmaktadır (Luo et al., 2014). Bu durum, kullanılmayan ilaçların yüzey sularına karışmasına neden olmakta ve sucul ekosistem üzerinde olumsuz etkiye yol açmaktadır. Hatta su kaynakları yoluyla ilaç kalıntıları içme sularına bile ulaşabilmektedir (Jjemba, 2018; Srinivasulu et al., 2022). Farmasötik

bileşikler ve metabolitleri, kimyasal yapısındaki özelliklere göre örneğin; hidrofobiklik, biyolojik bozunabilirlik, adsorpsiyon-absorpsiyon özellikleri, seyrelme veya parçalanma yoluyla doğal bozunma sürecine maruz kalırlar. Bir kez su kaynaklarına giren ilaç kalıntıları çeşitli bozunma mekanizmalarına maruz kaldığı için su kaynaklarına eser miktarlarda ulaşırlar. Ayrıca içme suyu arıtma tesislerinde de bir miktar arıtmaya uğrayarak konsantrasyonları prosesin türüne bağlı olarak düşebilir. Ancak her geçen gün artan ilaç kullanım oranı göz önüne alındığında ve ilaçlarının birçoğunun insan vücudundan atılma oranları da yüksek olduğu için atıksu arıtma tesisleri kanalıyla çevreye yayılım hızları artmaktadır (USEPA, 2024) ve tek bir arıtma yöntemini etkin verimle belirlemek kolay olmamaktadır. Bu nedenle içme suyundaki mevcut konsantrasyonları bile kronik olarak insan sağlığı için bir tehdit oluşturmaktadır (Eren, 2018; Eren and O'Shea, 2019; Kumar et al., 2023) ve genellikle İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP) ile arıtılabilmektedir (Sharma et al., 2012). Ozonlama, aktif karbon filtrasyonu, membran filtrasyonu ve diğer İOP daha etkili olmakla birlikte, yüksek maliyetleri ve enerji gereksinimleri nedeniyle kullanımları sınırlı olmaktadır (Esplugas et al., 2007; Rivera-Utrilla et al., 2013).

Geleneksel biyolojik arıtma yöntemleri, farmasötiklerin düşük konsantrasyonlarda ve biyolojik olarak parçalanamayan formlarda olması nedeniyle genellikle yetersiz kalmaktadır. Özellikle doğal güneş ışığını simüle eden dinamik yapay ışınlama koşulları altında bir fotoreaktörün atık su arıtma tesislerinden gelen mikro kirleticileri gidermedeki etkinliğini son yıllarda öne çıkan araştırma konularındandır. Özellikle güneş enerjisini kullanan foto-oksidasyon teknolojilerinin, kalıcı ÇMK gidermek için mevcut biyolojik arıtma süreçlerini tamamlayabileceği ve böylece arıtılmış atık suyun yeniden kullanım için kalitesinin artırabileceği de öne sürülmektedir (Birce et al., 2022). Literatürde foto-oksidasyon ya da fotokatalitik oksidasyon prosesleri ilaç kalıntılarının sudan uzaklaştırılmasında etkili bir yöntem olarak bilinmektedir ve genellikle son işlem (polishing) olarak kullanılmaktadır. İlaç kalıntılarının arıtılmasında fotooksidasyon prosesleri, özellikle ultraviyole (UV) ışınları ve katalizörler (örneğin TiO_2) kullanılarak gerçekleştirildiğinde, farmasötiklerin yüksek oranda giderilmesini sağlar. Örneğin, diklofenak, ibuprofen ve kloramfenikol gibi yaygın ilaç kalıntılarının %90'ın üzerinde giderim verimliliği elde edilmiştir (Achilleos et al., 2010; Rizzo et al., 2009). Fotooksidasyon prosesleri, ilaç kalıntılarının toksik ana bileşiklerini daha az toksik veya toksik olmayan metabolitlere dönüştürür. Örneğin, diklofenak gibi anti-inflamatuar ilaçların fotooksidasyonu sonucu oluşan ara ürünlerin toksisitesi, ana bileşiğe göre önemli ölçüde düşüktür (Czech et al., 2014). Bu süreç, atıksulardaki kirleticilerin çevresel etkilerini azaltarak sucul ekosistemlerin korunmasına katkıda bulunur. Ayrıca fotooksidasyon prosesleri, genellikle biyolojik olarak zor parçalanan ilaç kalıntılarının karbondioksit (CO_2), su (H_2O) ve inorganik asitlere kadar tamamen parçalanmasını yani mineralizasyonunu sağlayabilir (Chong et al., 2010). Ayrıca, fotooksidasyon prosesleri, kimyasal çöktürme veya adsorpsiyon gibi diğer fizikokimyasal yöntemlere kıyasla atık çamur üretmez ve ikincil kirlilik riskini azaltır (Paz, 2010). Fotooksidasyon prosesi, atıksulardaki farmasötik konsantrasyonlarını önemli ölçüde azaltır. Örneğin, diklofenak ve metoprolol gibi yaygın farmasötiklerin konsantrasyonları, fotooksidasyon sonrasında ng/L seviyelerine kadar düşürülebilmektedir (Qin et al., 2012).

İlaç kalıntılarının çevresel etkileri değerlendirilirken hem çevresel zararlar hem de çevresel riskler açısından değerlendirilmesi gerekmektedir. Çevresel zarar, farmasötik bileşiğinin doğal çevreye zarar verebilen kalıcılık ve biyolojik birikim özelliklerini ifade eder. Kalıcılık, su ortamındaki bozulmaya direnme yeteneği olarak tanımlanırken, biyobirikim, suda yaşayan organizmaların dokularında birikim ve suda yaşayan organizmalar için potansiyel toksik etki olarak ifade edilir. Öte yandan çevresel risk, su ortamındaki toksisite riskini ifade eder ve maddenin su ortamındaki tahmini çevresel konsantrasyonu ile bu maddenin su ortamı üzerinde zararlı etkileri olmayan en yüksek konsantrasyonu arasındaki orana dayanır. Bu oran risk katsayısı, RQ (Risk Quotient) olarak ifade edilir (Eren, 2025). Bu çalışmada arıtma tesisinden biyolojik olarak arıtılmış çıkış suyundan deşarj öncesi atıksu numunelerinden alınan numunelerde LC-MS/MS cihazı ile kalıntı ilaçlar önce tespit edilmiş ve ardından bu bileşiklerin üç farklı dalga boyuna sahip ışık kaynağı kullanılarak oksidasyon sonucunda kalan konsantrasyonları ölçülmüştür. Böylelikle arıtma tesisi çıkış suyundaki ilaç kalıntılarının foto-oksidasyon ile arıtılabilirliği ve ekotoksisite değerlendirilmesi ortaya koyulmuştur.

2. Materyal ve Yöntem (Material and Method)

2.1. Erzurum Biyolojik Atıksu Arıtma Tesisi, BAAT (Erzurum Biological Wastewater Treatment Plant, BWWTP)

Erzurum BAAT Merkez Aziziye ilçesine bağlı Kuşçu Köyü mevkii Ferah mahallesi bitişiğinde Karasu nehri ve Pülür çayının kuzeyinde yer almaktadır. Şekil 1'de tesisin görüntüsü yer almaktadır. Erzurum şehir merkezinde toplanan atıksu yaklaşık 15 km'lik ve 1200 mm çapında kanalizasyon hattıyla taşınıp 2400 mm çapında 300 m beton boru ile tesise ulaştırılmaktadır. Erzurum BAAT, Biyolojik Proses Havuzlarında max. 130,000 m³/gün atıksu debisini ve aşağıdaki kirlilik yüklerini artıtabilecek biçimde dizayn edilmiştir. Tesisin 1. kademesi 444,934 kişilik evsel nüfusa ve 56,700 kişilik endüstriyel nüfusa göre; 2. kademesi ise 528,595 kişi evsel ve 58,733 kişi endüstriyel nüfusa göre dizayn edilmiştir. Aktif çamur prosesi karbon ve azot giderim esasına dayanmaktadır. Tesise gelen

atıksu önce 8 cm aralıklı kepçe tipi giriş kaba ızgara ardından 2 cm aralıklı mekanik temizlemeli kaba ızgaradan geçirilerek atıksu içerisindeki 2 cm ve üzerindeki katı maddeler tutulmaktadır. Atıksu, yaklaşık 6,8 m terfi pompalarıyla yükseltilecek cazibeli ile akımı sağlanır ve 6 mm aralıklı mekanik temizlemeli ince ızgaradan geçirilir. Buradan çıkan atıksu iki bölmeli havalandırmalı kum-yağ tutucuya gönderilir ve inorganik madde havuz dibine hava yardımıyla çöktürülerek, yüzer maddelerde (yağ, köpük vs.) havuz yüzeyinden ayrılır. Ardından atıksu ön çöktürme havuzlarına gönderilir ve debiye bağlı olarak burada dinlendirildikten sonra savaklanarak atıksu ara terfi merkezine girer ve buradan da havalandırma tanklarına yüklenir. Havalandırma havuzlarında nitrifikasyon-denitrifikasyon proseslerinin gerçekleşmesi sağlanarak atıksudaki azot, karbon, fosfor ve diğer organik maddelerin birlikte arıtımı sağlanır. Havalandırma havuzundan çıkan atıksu son çöktürme ünitesine iletilir ve savaklanarak önce Pülür Çayına ve sonrasında Karasu Nehrine deşarj edilir. Fazla çamur ise çamur pompası vasıtasıyla Çamur Binasına gönderilir. Tesiste günlük ortalama 3650 m³/h atıksu arıtılarak Karasu Nehrine deşarj edilmektedir (ESKİ 2024).



Şekil 1. Erzurum BAAT görüntüsü (Google Earth 2022). (general view of Erzurum BWWTP (Google Earth 2022))

2.2. Numune Alma ve Analiz (Sampling and Analysis)

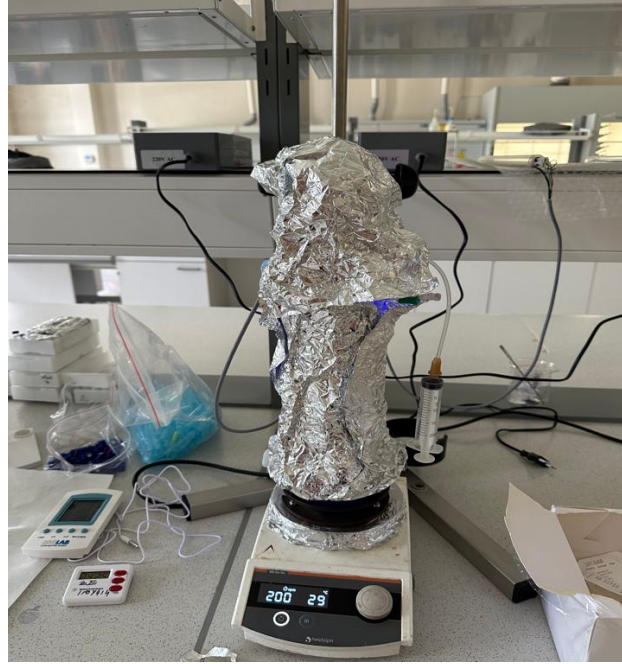
Erzurum BAAT deşarj noktasındaki çıkış suyu numuneleri tesis uzman personeli tarafından numune alma koşullarına uygun olarak alınmış ve +4 °C'de saklanarak hızla laboratuvara ulaştırılmıştır. Erzurum BAAT'ne ait teknik ve işletme verilerinin temini ile numune alma işlemleri Atatürk Üniversitesi ve Erzurum Büyükşehir Belediyesi arasında imzalanan ikili protokol kapsamında gerçekleştirilmiş ve bu çalışmada kullanılmıştır. LC-MS/MS (Agilent Technology 6460 Triple Quad LC/MC) analizleri hizmet alımı ile Atatürk Üniversitesi Merkezi Laboratuvarlarında (DAYTAM-Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi) yaptırılmıştır. LC-MS/MS, çoklu analiz tayininin yanı sıra numunelerdeki eser miktardaki analitlerin tayini için tercih edilen en hassas metotlardan biridir. Ölçüm hassasiyeti µL numune hacimlerinde ng, pg düzeyinde bir duyarlılığa sahiptir. Bu nedenle özellikle son yıllarda su ve atıksu numunelerinde birçok eser miktardaki bileşiklerin analizinde sıklıkla kullanılmaktadır. Tablo 2'de ilaç kalıntılarının analiz edilmesi için cihazda kullanılan metot bilgisi yer almaktadır.

Tablo 2. LC-MS/MS Cihazında Kullanılan Metot. (Method for LC-MS/MS)

Metot	Açıklama
Kolon	Zorbax Eclipse XDB-C8 4,6 x 150 mm, 5-micron
Mobil Faz-A	5 mM amonyum asetat-H ₂ O çözeltisi
Mobil Faz-B	95/5 (asetonitril/10 mM amonyum asetat-H ₂ O çözeltisi)
Enjeksiyon Hacmi	5 µL (BPA için), 10 µL
Akış Süresi	12 dak. (BPA için), 14 dak.
Kolon Sıcaklığı	30 °C (BPA için), 40 °C
Akış Hızı	0,7 mL/min (BPA için), 0,6 mL/min

2.3. DeneySEL Yöntem (Experimental Method)

Çalışmada UV-A, UV-B ve UV-C dalga boylarında üç farklı ışık kaynağı kullanılmıştır. Lambalar UVL3000 serisi olup The Vilber Lourmat firmasından temin edilmiştir. UV-A lamba 366 nm dalga boyunda, UV-B lamba 312 nm dalga boyunda ve UV-C lamba 254 nm dalga boyunda ve 8'er W gücündedir. Lambaların ışık şiddetleri sırasıyla 820 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 720 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ve 520 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 'dir. Çalışmada kullanılan deneysel sistem Şekil 2'de gösterilmiştir.



Şekil 2. İlaç kalıntılarının foto-oksidasyonu için kullanılan deney sistemi. (The experimntal system used for the photo-oxidation of pharmaceuticals)

Erzurum BAAT'nden getirilen arıtılmış atıksu numuneleri kaba filtreden (90 mm) süzildükten sonra deney hacmi 750 mL olan ve 24 °C'de sabit tutulan reaktörde 30 dakika boyunca atıksuyun kendi doğal pH'sinde (pH=8) UV-A (366 nm), UV-B (312 nm) ve UV-C (254 nm) ışık kaynakları ile ayrı ayrı oksidasyona tabi tutulmuştur. UV oksidasyonu esnasında deney çözeltisi 200 rpm hızda karıştırılmıştır. UV lambalar 33 cm uzunluğunda olup reaktördeki çözeltiye 16,5 cm daldırılmışlardır. Oksidasyon sonunda alınan numuneler LC-MS/MS metodu ile analiz edilmiştir. Deney çözeltisinde 1 saat boyunca doğrudan reaktöre daldırılarak kullanılan UV lambaların çözelti içinde ışık şiddeti Eşitlik (1) ile hesaplanmıştır (URL-1, 2020):

$$\text{UV dozu } \mu\text{Ws}/\text{cm}^2 = [\text{UV ışık şiddeti } (\mu\text{W}/\text{cm}^2) \times \text{maruz kalma süresi (saniye)}] \quad (1)$$

2.4. RQ Hesaplamaları

Bu çalışmada Erzurum BAAT'nde tespit edilen ilaçların ekolojik riskleri yaygın olarak kullanılan RQ kullanılarak değerlendirilmiştir. RQ değerini hesaplamak için bazı parametrelerin belirlenmesi gerekmektedir. Bunlar;

- MEC/PEC: Ölçülen veya tahmin edilen çevresel konsantrasyon-Measured or Predicted Environmental Concentration
- PNEC: Çevrede zararlı bir etki meydana getirmeyen en yüksek konsantrasyon-Predicted Non Effect Environmental Concentration

PNEC konsantrasyonu Eşitlik (2) kullanılarak hesaplanmaktadır.

$$\text{PNEC} = \text{EC}_{50} \text{ ya da } \text{LC}_{50} / \text{AF} \quad (2)$$

EC₅₀ ya da LC₅₀ değerleri: Daphnia magna, alg ya da balık test organizmaları için %50 etkili konsantrasyon (EC₅₀) veya %50 öldürücü konsantrasyon (LC₅₀)

AF: Değerlendirme faktörü-Assessment Factor olarak ifade edilir.

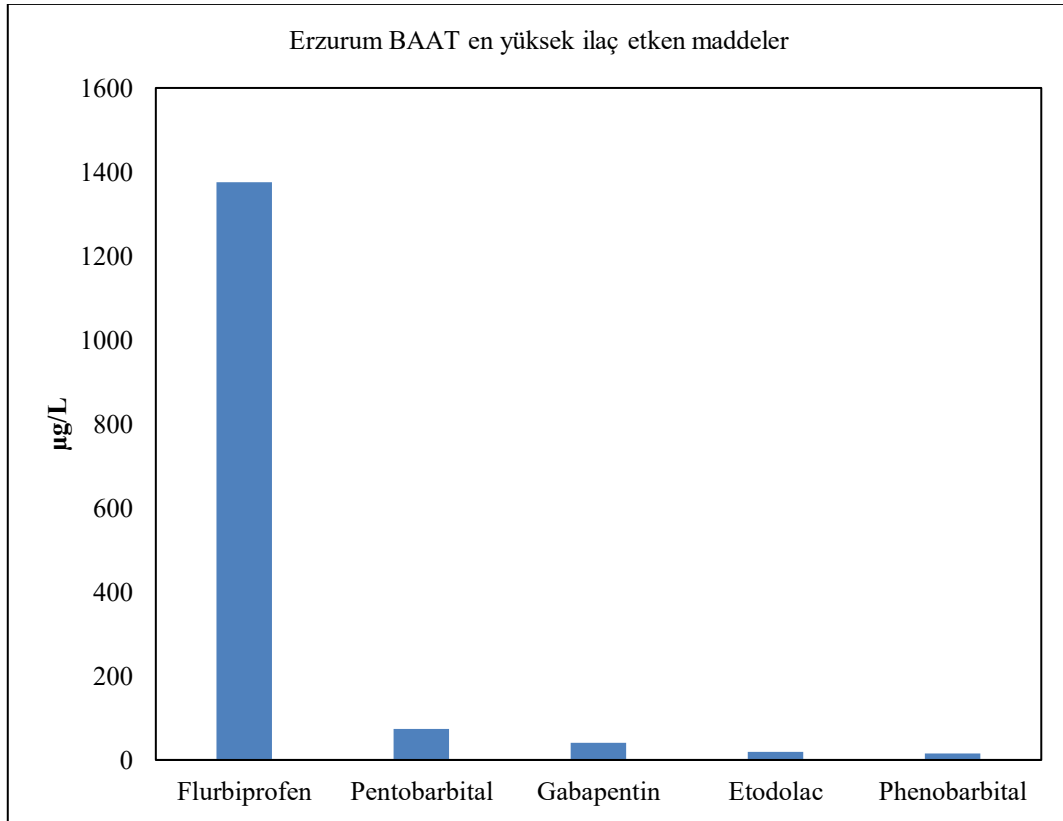
AF değeri EU Directive/2000/EC'e göre 1000 olarak kabul edilmektedir (Tekinay 2017). RQ değeri 0,1'e eşit veya

daha küçük olan ilaç kalıntılarının düşük çevresel risk taşıdığı kabul edilirken; RQ değeri 10'dan büyük olan ilaç kalıntıları yüksek risk taşımaktadır (Wennmalm and Gunnarsson, 2009; Mostafa et al. 2023). RQ değerlerinin risk aralığı aşağıda gösterilmiştir:

$RQ \leq 0,1$	önemsiz risk
$RQ > 0,1 - \leq 1$	düşük risk
$RQ > 1 - \leq 10$	orta risk
$RQ > 10$	yüksek risk

3. Deneysel Sonuçlar (Experimental Results)

Erzurum BAAT'nin 2023 yılı yıllık ortalama AKM, KOİ, BOİ ve TN giderim verimleri sırasıyla %92,11, %91,82, %91,93 ve %75 olarak belirtilmiştir. Şekil 3'te Erzurum BAAT çıkış suyundan deşarj öncesi alınan numunelerde LC-MS/MS ile analiz edilen en yüksek konsantrasyona sahip ilaç etken maddeler; Şekil 4'te ise tüm ilaç etken maddeler gösterilmiştir. Buna göre Erzurum BAAT'nde Alzheimer, Analjezik, Analjezik-Antipiretik, Anestezik, Hemoreolojik, Antibakteriyal, Antidepresan, Antiepileptik, Antihipertansif, Antihistaminik, Antikolinerjik ve Spazmolitik, Antipsikotik, Grip ilacı, Antihistaminik, Mide ilacı, Nöropatik ağrı tedavisi ve Uyku bozukluğu gruplarına ait olmak üzere 55 ilaç etken madde tespit edilmiştir. Bu ilaç etken maddelerden en yüksek konsantrasyona sahip ilaç etken maddeler Analjezik gruptan Flurbiprofen ve Etodolac, Anestezik gruptan Pentobarbital, Nöropatik Ağrı Tedavisi grubundan Gabapentin ile Antiepileptik gruptan Phenobarbital olarak tespit edilmiştir. Bu beş ilaç toplam atıksuda bulan ilaç konsantrasyonunun %97,3'ünü oluşturmaktadır (Şekil 4). Diğer kalan ilaçlar ise %2,7'sini oluşturmaktadır.



Şekil 3. Erzurum BAAT çıkış atıksu numunelerinde tespit edilen en yüksek 5 ilaç etken madde.(5 highest pharmaceutical detected in outlet samples of Erzurum BWWT.)

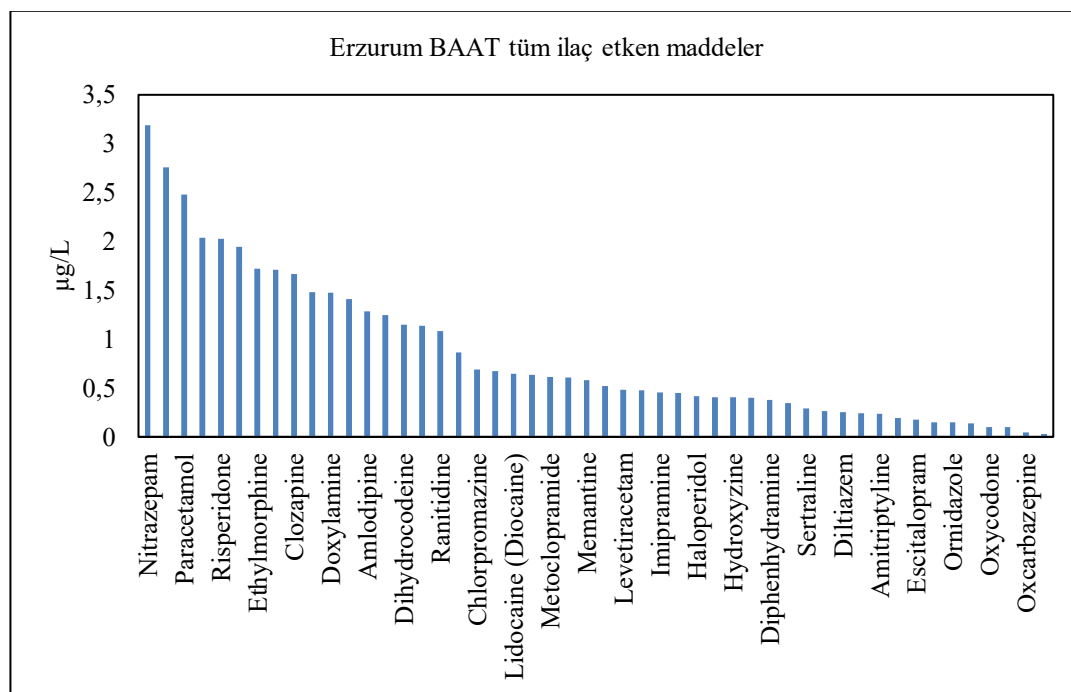


Figure 4. Erzurum BAAT çıkış atıksu numunelerinde tespit edilen 10 µg/L'den küçük konsantrasyona sahip ilaç etken maddeler. (The pharmaceutical detected in outlet samples of Erzurum BWWT ($<10 \mu\text{g/L}$))

Şekil 3'e göre Erzurum BAAT çıkış atıksu numunelerinde tespit edilen en yüksek 5 ilaç etken madde sırasıyla; Analjezik gruptan Flurbiprofen=1375,48 µg/L, Anestezik gruptan Pentobarbital=93,82 µg/L, Nöropatik ağrı tedavisi için Gabapentin=41,11 µg/L, Aneljezik gruptan Etodolac =19,03 µg/L ve Anti epileptik gruptan Phenobarbital=15,39 µg/L olarak tespit edilmiştir. Bu beş ilaç etken maddenin konsantrasyonu 10 µg/L'den büyüktür. İkinci grupta ise (Şekil 4) konsantrasyonu 1 µg/L'nin üzerinde olan ilaç etken maddeler gelmektedir. Bu grupta ise Nitrazepam, Pheniramine, Paracetamol, Chlorpheniramine, Risperidone, Opipramol, Ethylmorphine, Phenytoin, Clozapine, Olanzapine, Doxylamine, Atenolol, Amlodipine, Mirtazepine, Dihydrocodeine, N-Desmethyloclazepine ve Ranitidine olmak üzere 17 ilaç etken madde bulunmaktadır. Son grupta ise konsantrasyonu 1 µg/L'nin altında bulunan 33 ilaç etken madde yer almaktadır. Bunlar ise sırasıyla; Codeine, Chlorpromazine, Amphetamine, Lidocaine (Diocaine), Amisulpride, Metoclopramide, Lansoprazole, Memantine, Clomipramine, Levetiracetam, Flunitrazepam, Imipramine, Pentoxifylline, Haloperidol, Doxepin, Hydroxyzine, Chlordiazepoxide, Diphenhydramine, Morphine, Sertraline, Flurazepam, Diltiazem, Atropine, Amitriptyline, Midazolam, Escitalopram, Citalopram, Ornidazole, Propranolol, Oxycodone, Pseudoephedrine, Oxcarbazepine, Buprenorphine olarak tespit edilmiştir.

Çalışmada ikinci aşama Erzurum BAAT'nden alınan bu atıksu numunesinin 366 nm UV-A, 312 nm UV-B ve 254 nm UV-C dalga boyunda üç farklı ışık kaynağı ile 30 dakika boyunca foto-oksidasyona tabi tutulmuştur.

Fotoliz deneylerinde çözelti içindeki ışık şiddeti kimyasal aktinometri ile hesaplanabilmektedir. Kimyasal aktinometri; kullanılan UV lambanın ışık dozunu hesaplamak için 0,01 M potasyum peroksidisülfat ve 0,1 M tert butanol içeren peroksidisülfat/tert butanol çözelti karışımının UV ışına altında oluşturduğu sülfirik asit (H⁺) miktarından yani pH değişiminden ölçülmektedir (Mark et al. 1990). Ancak UV lambaların temin edildiği firma lambaların ışık şiddetini sağlamaktadır. Buna göre fotoliz deneyleri esnasında atıksu numunelerini oksitlemek için kullanılan ışık şiddeti Eşitlik 1'e göre hesaplanarak Tablo 3'te gösterilmiştir.

Tablo 3. UV Lambaların Çözelti İçinde Işık Şiddeti (The light intensity of UV lamba in the solution)

UV-Lamba	Dalga Boyu, nm	Işık şiddeti, µW/cm ²	Deney Çözeltisindeki Işık Şiddeti, J/cm ²
UV-A	366	720	1,295
UV-B	312	820	1,475
UV-C	254	520	0,935

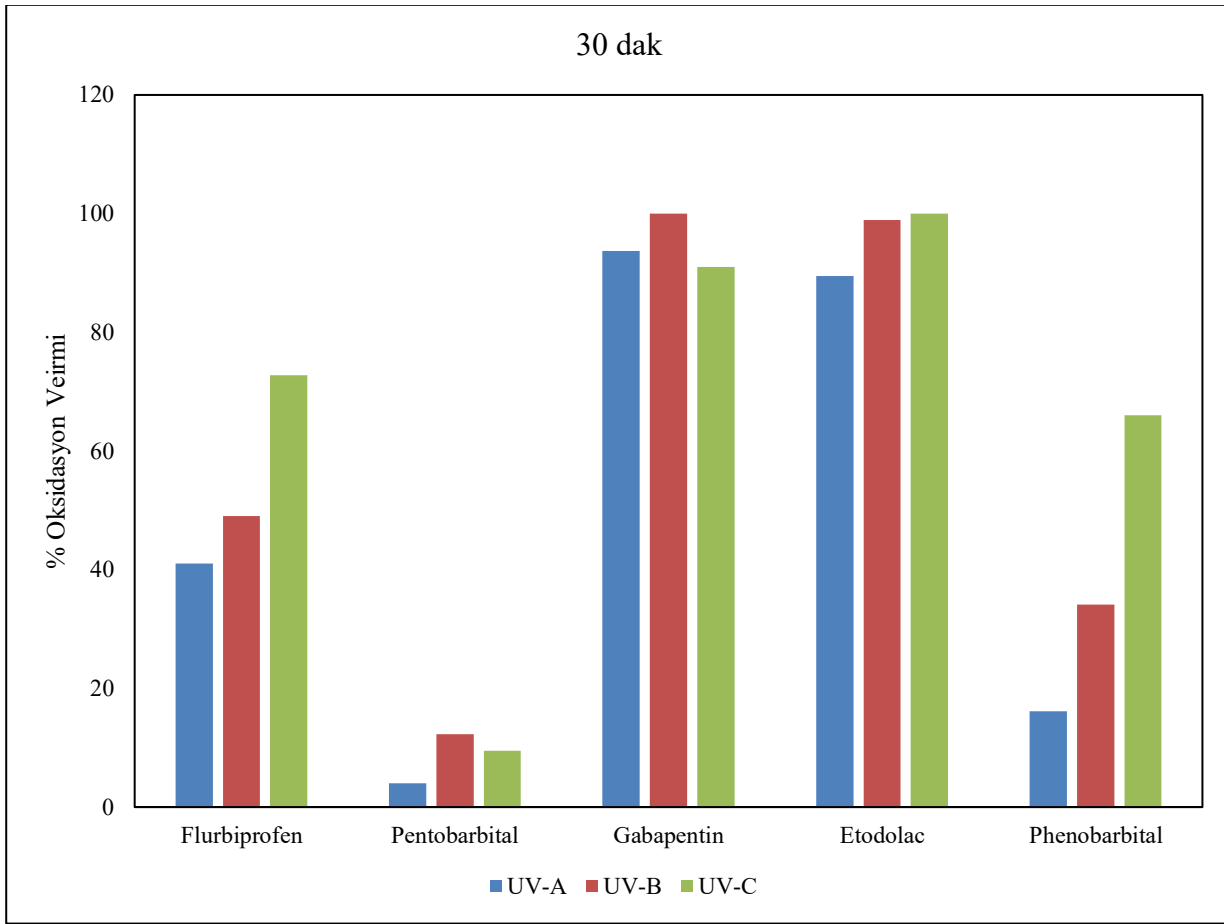
Erzurum BAAT çıkış parametrelerine ait yıllık ortalama değerleri ve arıtma verimleri tesisten temin edilerek Tablo 4'te gösterilmiştir. Buna göre tesiste AKM, KOİ, BOİ5 ve TN parametreleri arıtılmakta olup çıkış arıtma verimleri sırasıyla %92,1, %91,8, %91,9 ve %75'tir. Tesis organik maddeler ve azot bakımından oldukça yüksek arıtma verimine sahip olduğu halde çıkış suyu ilaç kalıntı konsantrasyonları oldukça yüksektir. Bu durum ilaç etken maddelerin atıksu arıtma tesislerinde etkin bir şekilde arıtılmadığını ve özellikle bazı ilaçların biyolojik arıtıma

direnç gösterdiğini doğrulamaktadır. Dolayısı ile ilaç bileşiklerini parçalamak için özel ileri arıtım yöntemlerine ihtiyaç vardır.

Tablo 4. Erzurum BAAT 2023 yılı ortalama arıtma verileri.(The average treatment data of Erzurum BWWTP)

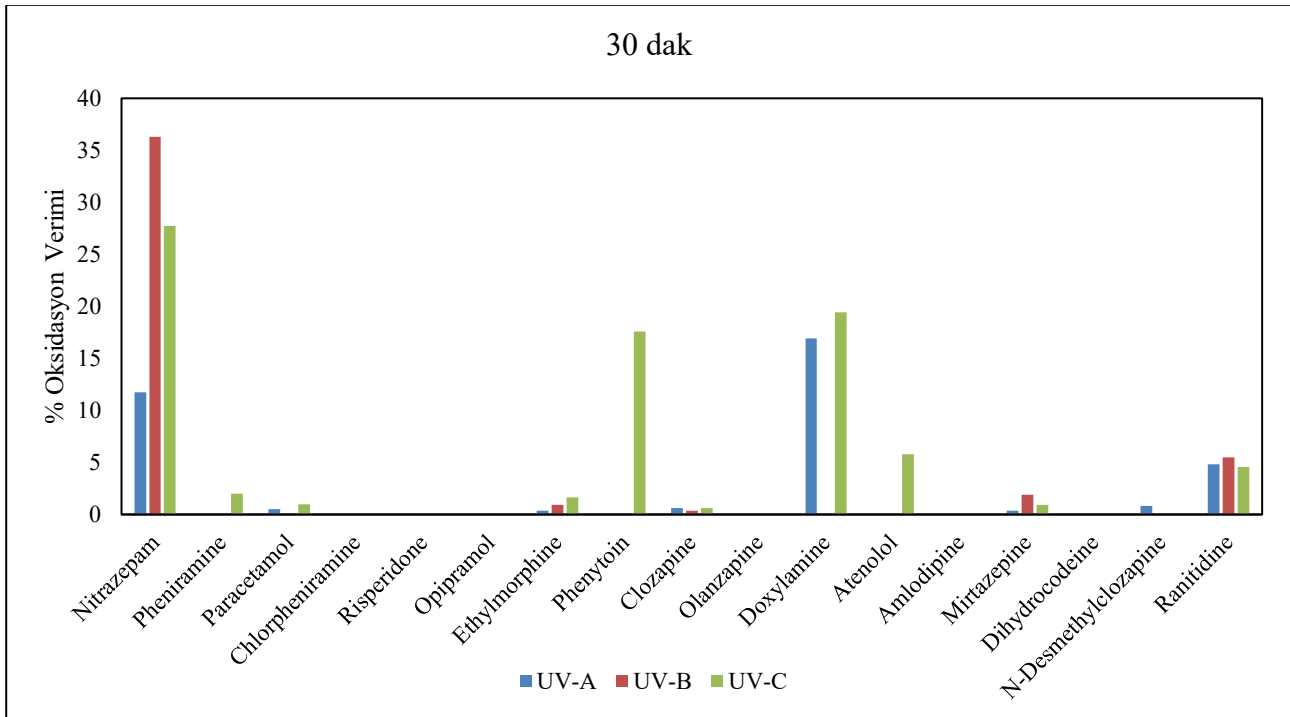
Debi	Sıcaklık	pH	İletkenlik	AKM	KOİ	BOİ ₅	TN
m ³ /gün	°C		µs/cm	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
74,2	16	8	698	15	32	18	7
				92,1	91,8	91,9	75

Şekil 5'te atıksuda en çok bulunan ilk 5 ilaç etken maddenin 30 dakika boyunca UV-A, UV-B ve UV-C ile foto-oksidasyonundan elde edilen oksidasyon verimleri gösterilmiştir. Şekil 5'e göre Erzurum BAAT çıkış suyunda en çok bulunan ilaç etken maddelerden olan Nöropatik ağrı tedavisi için kullanılan Gabapentin ile Aneljezik gruptan Etodolac ilaç etken maddeler her üç ışın türü ile %90'ın üzerinde oksidasyon verimine sahip olmuşlardır. Dolayısı ile başlangıçta 41,11 µg/L konsantrasyona sahip olan Gabapentin; UV-A ile 30 dakika oksidasyon sonunda 2,59 µg/L, UV-B ile 30 dakika oksidasyon sonunda 0 µg/L ve UV-C ile 30 dakika oksidasyon sonunda 3,71 µg/L konsantrasyona düşmüştür. Benzer şekilde, başlangıçta 19,03 µg/L konsantrasyona sahip olan Etodolac; UV-A ile 30 dakika oksidasyon sonunda 1,99 µg/L, UV-B ile 30 dakika oksidasyon sonunda 0,20 µg/L ve UV-C ile 30 dakika oksidasyon sonunda 0 µg/L konsantrasyona düşmüştür. Bu iki ilaç etken maddenin herhangi bir katalizör eklenmeden fotolitik olarak oksidasyonu oldukça yüksektir. Çıkış atıksu örneğinde bulunan en yüksek konsantrasyona sahip ilaç etken madde Analjezik gruptan Flurbiprofen ise UV-A, UV-B ve UV-C oksidasyon ile 30 dakika reaksiyon süresi sonunda sırasıyla; %41,08, %49,08 ve %72,8 arıtma verimine sahip olmuştur. Dolayısı ile başlangıçta 1375,48 konsantrasyona sahip olan Flurbiprofenin 30 dakikalık fotolitik oksidasyon sonunda çıkış atıksuyunda UV-A ile oksidasyonundan kalan 810,45 µg/L, UV-B ile oksidasyonundan kalan 700,33 µg/L ve UV-C ile oksidasyonundan kalan 374,12 µg/L konsantrasyonları bulunmaktadır. Bu yüksek grup ilaç etken madde içerisinde fotolitik olarak en zor arıtılan gruplar ise Anestezik gruptan Pentobarbital ile Antiepileptik gruptan Phenobarbital olmuştur. Antiepileptik gruptan olan Phenobarbital UV-A, UV-B ve UV-C ile 30 dakika oksidasyon sonunda sırasıyla %16,12, %34,10 ve %65,99 oksidasyon verimine sahip olurken; Anestezik gruptan Pentobarbital UV-A, UV-B ve UV-C ile 30 dakika oksidasyon sonunda sırasıyla %4,05 %12,27 ve %9,50 oksidasyon verimine sahip olmuştur. Dolayısı ile özellikle 93,82 µg/L olan yüksek başlangıç konsantrasyonu dikkate alındığında Pentobarbitalin 30 dakika sonunda UV-A, UV-B ve UV-C ile oksidasyonundan kalan konsantrasyonlar sırasıyla 90,02 µg/L, 82,31 µg/L ve 84,92 µg/L olup hala yüksek miktarda bulunmaktadır. Phenobarbitalin ise 15,39 µg/L başlangıç konsantrasyonuna sahip olduğu dikkate alındığında UV-A, UV-B ve UV-C ile oksidasyonundan kalan konsantrasyonlar sırasıyla 4,90 µg/L, 10,14 µg/L ve 5,23 µg/L'ye düşmüştür. UV-C oksidasyonu genel olarak diğer ışık türlerinden daha etkili oksidasyon kapasitesine sahiptir.



Şekil 5. Erzurum BAAT çıkış suyundaki en yüksek ilaç etken maddelerin UV-A, UV-B ve UV-C ile foto-oksidasyonu. (Photo-oxidation of the highest pharmaceutical in effluent of Erzurum BWTP by UV-A, UV-B and UV-C.)

Şekil 6’da ise Erzurum BAAT çıkış suyunda alınan numunelerde bulunan ve konsantrasyonu 10 µg/L’den küçük olan ilaç etken maddelerin (en yüksek 3 µg/L) 30 dakika boyunca UV-A, UV-B ve UV-C ile oksidasyonundan elde edilen verimler gösterilmiştir. Bu ilaçlardan en yüksek konsantrasyona sahip olan Uyku bozukluğu için kullanılan Nitrazepam olup 3,19 µg/L konsantrasyona sahiptir. Diğerleri ise 0-2 µg/L aralığında değişmektedir. Nitrazepam’ın 30 dakika boyunca UV-A, UV-B ve UV-C ile oksidasyonundan elde edilen verimler sırasıyla; %11,72 %36,28 ve %27,73 olarak belirlenmiştir. Diğer gruptaki ilaç etken maddelerin oksidasyon verimleri %1-20 arasında değişim göstermektedir. UV-C’nin yine ilaçlar üzerinde genel olarak daha etkin olduğu görülmekle beraber Antihistaminik gruptan Doxylamine için UV-A oksidasyon daha etken olmuştur. Bu grupta yer alan grip ilacı Pheniramine, Analjezik/Antipiretik olan Paracetamol, Grip İlacı, Antihistaminik gruptan Chlorpheniramine, Antipsikotik gruptan Risperidone ve Antidepresan gruptan Opipramol her üç ışın türünde neredeyse sıfıra yakın arıtma verimine sahip olmuştur. Bu ilaçların atıksudaki başlangıç konsantrasyonları sırasıyla 2,76 µg/L, 2,47 µg/L, 2,03 µg/L, 2,02 µg/L ve 1,95 µg/L olup düşük başlangıç konsantrasyonları nedeniyle analiz edilebilme zorlukları da göz önüne alınmalıdır. Ancak deşarj edildikleri su ortamı için tespit edilebilir seviyeye geldikleri de unutulmamalıdır.



Şekil 6. Erzurum BAAT çıkış suyundaki ilaç etken maddelerin UV-A, UV-B ve UV-C ile foto-oksidasyonu (<10 µg/L). (Photo-oxidation of the highest pharmaceutical in effluent of Erzurum BWTTP by UV-A, UV-B and UV-C (<10 µg/L))

UV oksidasyon ile yapılan deneylerde en yüksek verimlerin UV-C ile yapılan oksidasyon deneylerinden elde edildiği görülmektedir. UV-C oksidasyonundan sonra en yüksek 5 ilaç etken maddenin alıcı ortama deşarj edileceği kabul edildiğinde alıcı ortamın ekotoksikolojik risk değerlendirmesi yapılmıştır. Buna göre Eşitlik (1)'de yer alan PNEC değerleri olan Balıklar, Omurgasızlar ve Yosunlar için literatürdeki çalışmalar referans alınmıştır. PEC değerleri ise çalışmada tespit edilen oksidasyon sonrası kalan ilaç konsantrasyonlarıdır. Elde edilen sonuçlar Tablo 4'te gösterilmiştir.

Tablo 4. UV-C oksidasyon sonrası atıksudaki ilaç etken maddelerin risk değerlendirmesi. (Risk assessment of pharmaceuticals in wastewater effluent after UV-C oxidation.)

İlaç Grubu	Etken Madde	PEC	PNEC	RQ	RQ	
Analjezik	Flurbiprofen	374,13	2,02	2650	HR	Backhaus and Karlsson, 2014
Antiepileptik	Phenobarbital	5,23	1.16x10 ⁺⁶	0,00006	IR	ME, 2023
Anestezik	Pentobarbital	84,92	4.95x10 ⁺⁴	0,0245	IR	Finckh et al. 2022
Nöropatik ağrı	Gabapentin	3,71	10 ⁺⁵	0,00053	IR	Nieto-Juárez et al. 2021

Tablo 4'e göre UV-C ile foto-oksidasyon sonunda atıksuda bulunan Flurbiprofen konsantrasyonu (374 µg/L) ekotoksikolojik olarak yüksek risk (High Risk, HR) oluştururken; Phenobarbital, Pentobarbital, Gabapentin ilaç etken maddeleri ihmal edilebilir riske (Insignificant Risk, IR) sahip olarak değerlendirilmiştir. Erzurum BAAT çıkış suyunda başlangıçta en yüksek konsantrasyonlardan birine sahip olan Etodolac için hesaplanan ekotoksikolojik risk düşük (Low Risk, LR) olarak belirlenmişken UV-C oksidasyonu ile %100 artırıldığı için bu risk tamamen ortadan kaldırılmıştır. Konya'da kanalizasyon sistemindeki 23 farklı noktadan ve Konya Kentsel Atık Su Arıtma Tesisi'nin giriş ve çıkış sularından toplanan numunelerde antibiyotiklerin ve antifungal ilaçların varlığını araştıran ve ekolojik ve antimikrobiyal direnç risklerini değerlendirmek amacıyla yapılan bir çalışmada; Metronidazol ve Ornidazol gibi antibiyotikler ve Flukonazol gibi antifungal ilaçlar LC-MS/MS kullanılarak analiz edilmiştir. Tespit edilen ilaç konsantrasyonları sırasıyla; Metronidazol <dl (tespit sınırının altında) ile 2234 ng/L arasında; Ornidazol <dl ile 91,84 ng/L arasında değişen konsantrasyonlarda; Flukonazol <dl ile 13,76 ng/L arasında değişen konsantrasyonlarda tespit edilmiştir. Tespit edilen ilaçların algler, Daphnia magna ve balıklar için alıcı ortam için önemsiz bir risk oluşturduğunu ancak Metronidazol ve Flukonazolün varlığı nedeniyle antimikrobiyal direnç gelişimi için orta düzeyde bir risk oluşturduğunu ortaya koymuştur (Aydın et al., 2024).

Literatürde ilaç kalıntılarının fotooksidasyonla arıtılmasına yönelik pekçok çalışma bulunmaktadır ancak prosesin tek başına yetersiz verime sahip olması nedeniyle çoğu çalışma katalizör kullanımına odaklanmaktadır. Örneğin; ilaç endüstrisi atıksularının fotokatalitik oksidasyon ile arıtımının yapıldığı bir çalışmada parasetamol gibi farmasötik kalıntıların TiO_2 katalizörü ve UV ışığı kullanılarak fotokatalitik arıtımının yapıldığı bir çalışmada başlangıç parasetamol konsantrasyonu 50 mg/L iken 120 dakika sonunda parasetamol giderim verimi %98 ve KOİ giderim verimi ise %85 olarak belirlenmiştir (Fujishima et al., 2000). $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{BaSnO}_3$ nanokompozitleri ile görünür ışık altında ciprofloksacin (CIP) antibiyotiklerinin fotooksidasyonunun incelendiği bir çalışmada 90 dakika içinde CIP'nin tamamen bozunmasını sağlamış ve $0,0324 \text{ dakika}^{-1}$ lik bir reaksiyon hız sabiti elde etmiştir. Nanokompozit malzeme, beş kullanım döngüsü boyunca yüksek stabilite ve fotokatalitik aktivite göstermiştir. Böylelikle, görünür ışık altında aktif ve yeniden kullanılabilir fotokatalizörlerin tasarımı ile ilaç kalıntılarını tamamen okside etmek mümkün olabilmektedir (Alhaddad and El-Hout, 2023). Karbon nanotüp (MWCNT) ve $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ nanokompozitlerinin (MWCNT- TiO_2 - SiO_2) kullanıldığı ve sucul çözeltiden bisfenol A (BPA) ve karbamazepin (CBZ) gibi farmasötik kirleticilerin fotokatalitik olarak uzaklaştırıldığı başka bir çalışmada UV-A ışınımı altında 20 dakika içinde başlangıç konsantrasyonlarının yarıya indirilmesi sağlanmıştır. Fotooksidasyon ürünlerinin toksisitesi ise *Vibrio fischeri* ve *Daphnia magna* üzerinde ölçülerek toksik olmayan ürünlerin oluştuğu belirtilmiştir (Czech and Buda, 2015). TiO_2 , yaygın olarak kullanılan bir fotokatalizör olmasına rağmen, sadece UV ile aktive olması ve maliyetinin yüksek olması nedeniyle hala sınırlı kullanıma sahip bir malzemedir. Ayrıca literatürdeki her çalışma elde edilen oksidasyon ürünlerinin toksisitesine odaklanmamaktadır. Bu nedenle fotokatalitik proseslerin bir diğer önemli dezavantajı toksik yan ürünler üretebilecek olmasıdır. Ancak çalışmamız, katalizör kullanımı yerine doğrudan ilaç kalıntılarının fotolitik prosesle oksidasyonuna odaklanarak elde edilen ürünlerin ekotoksisitesine odaklanmıştır. Gerçek atıksularda yapılmış çalışmalara bakıldığında ise; Kurt (2018) hem hastane hem de sentetik atık sularında bulunan antibiyotikleri arıtmak için Fenton, $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ ve $\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ prosesleri dahil olmak üzere çeşitli İOP kullanmış ve optimal koşullar altında Fenton prosesi ile (pH 4, 0,7 mM H_2O_2 ve 0,3 mM Fe^{2+}) hastane atık suyunda %91,8 KOİ ve %70,8 TOK giderimi elde etmiştir. 3,7 mM H_2O_2 ve 30 dakikalık UV reaksiyon süresinde yaptığı deneyde ise %91,8 KOİ ve %91 TOK giderimi elde etmiştir. Prosese ozon oksidasyonu eklediğinde ise 0,7 mM H_2O_2 ve 90 dakikalık reaksiyon süresinde hastane atık suyunda %89 KOİ ve %64,5 TOK giderimi elde etmiştir (Kurt, 2018). Sulu ortamdan siprofloksasin antibiyotik maddesinin persülfat/UV-C (PS/UV-C) ve persülfat/UV-A (PS/UV-A) kullanılarak arıtıldığı bir çalışmada; PS/UV-C, 0,05 mM PS ve 120 dakikalık reaksiyon süresiyle %98 giderim verimine ulaştığı belirtilmiştir. Sentetik su örnekleri ile yapılan çalışmada yüzey suyu matrisinde devam ettirilmiş ve oksidasyon için daha uzun reaksiyon süreleri gerektirdiği bulunmuştur. Oksidasyon yan ürünlerinin toksisite etkisini değerlendirmek için ise biyoluminesan bir bakteri olan *Aliivibrio fischeri* kullanılarak toksisite analizi yapılmış ve *Aliivibrio fischeri* üzerinde inhibitör etki göstermediği, oksidasyon sürecinin yan ürünlerinin toksik olmadığı belirtilmiştir (Gülcan et al., 2023). Yine başka bir çalışmada, Penisilin Prokain G (PPG) içeren sentetik antibiyotik formülasyon atıksuyunun Fenton-benzeri ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) ve Foto-Fenton-benzeri ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$) ileri oksidasyon prosesleri ile arıtılabilirliği incelenmiştir. Foto-Fenton-benzeri proses için optimum Fe^{2+} ve H_2O_2 konsantrasyonları sırasıyla 1,5 mM ve 25 mM olarak belirlenmiştir ve bu koşullarda Foto-Fenton-benzeri proses ile %56 KOİ giderim verimi elde edilirken, Fenton-benzeri proses ile %44 KOİ giderim verimi sağlanmıştır. TOK giderimi ise Foto-Fenton-benzeri prosesinde %42 Fenton-benzeri prosesinde %35 olarak gerçekleşmiştir (F, 2004). Görüldüğü gibi UV-A görünür ışık Fenton prosesin arıtma verimini çok fazla artırmamaktadır ve ortamda ayrıca fenton çamuru oluşmasına sebep olmaktadır. İlaç kalıntılarının giderimi için düşük maliyetli, sürdürülebilir ve çevre dostu yöntemlerin geliştirilmesi gerekmektedir. Kombine arıtma yöntemleri (örneğin, AOPs ve biyoremediasyonun birlikte kullanımı) daha yüksek verimlilik sağlayabilir (Nguyen et al., 2024).

Gerek sentetik çözeltilerde gerekse gerçek atıksu numunelerinde ilaçların ileri arıtım yöntemleriyle arıtımı çok geniş bir aralıkta arıtma verimine sahiptir. Bunun temel sebebi ilaçların birbirinden oldukça farklı organik yapısı ve fizikokimyasal özelliklere sahip olmasıdır. Bu nedenle tek bir arıtma yönetimini önermek oldukça zordur. Ancak genel olarak klasik arıtma yöntemleri ile düşük arıtma verimine sahip ilaçlar için İOP deşarj öncesi önemli bir azaltım sağlamaktadır. Burada da bu proseslerin getireceği ek kimyasal, enerji vb. kullanımı göz önüne alınmalıdır. İlaçların sebep olduğu ekotoksikolojik riskler göz önüne alındığında bu durum tesislere ek yük getirirse de her geçen gün hızla artan çevresel konsantrasyonları nedeniyle ilaçların çevreye verilmeden önce mutlaka azaltılmasını sağlayan metotların kullanımı yaygınlaştırılmalıdır. Ayrıca, güneş enerjisi kullanılarak işletilen foto-oksidasyon prosesleri atık sudaki kalıcı ÇMK'in arıtımı için biyolojik arıtım sonrası yerinde uygulanabilir bir tamamlayıcı çözüm olabileceğini göstermektedir.

5. Sonuç ve Tartışma (Result and Discussion)

Bu çalışmada Erzurum BAAT çıkış suyundan alınan biyolojik olarak arıtılmış ve Karasu Nehrine deşarj edilecek atıksuyun içerisindeki ilaç kalıntıları LC-MS/MS ile analiz edilmiş ve UV-A, UV-B ve UV-C'den oluşan üç farklı UV kaynağı ile ayrı ayrı foto-oksidasyon kapasitesi incelenmiştir. Erzurum BAAT'nde Alzheimer, Analjezik, Analjezik-Antipiretik, Anestezik, Hemoreolojik, Antibakteriyal, Antidepresan, Antiepileptik, Antihipertansif, Antihistaminik,

Antikolinerjik ve Spazmatik, Antipsikotik, Grip ilacı, Antihistaminik, Mide ilacı, Nöropatik ağrı tedavisi ve Uyku bozukluğu gruplarına ait olmak üzere 55 ilaç etken madde tespit edilmiştir. Erzurum BAAT çıkış atıksu numunelerinde tespit edilen en yüksek 5 ilaç etken madde sırasıyla; Analjezik gruptan Flurbiprofen, Anestezi gruptan Pentobarbital, Nöropatik ağrı tedavisi için Gabapentin, Analjezik gruptan Etodolac ve son olarak Antiepileptik gruptan Phenobarbital olup arıtılmış atıksudaki konsantrasyonları sırasıyla; 1375,48 µg/L, 93,82 µg/L, 41,11 µg/L, 19,03 µg/L ve 15,39 µg/L olarak analiz edilmiştir. İlaç etken maddelerin birçoğunun biyolojik parçalanabilirliği zor hatta mümkün olmadığından bu kalıntıları içeren atık suların klasik arıtma yöntemleri ile arıtılmaları tam olarak gerçekleşmemektedir. Bu nedenle AAT'ler ilaç kalıntıları için sıcak nokta alanları olarak kabul edilmektedir. Nitekim Erzurum BAAT karbonlu ve azotlu bileşikler etkin bir şekilde arıtılabilmekte ama aynı çıkış suyundaki yüksek ilaç konsantrasyonları görülmektedir. Bu nedenle klasik atıksu arıtma tesislerinin bir İOP ile birleştirilerek üçüncül arıtma uygulanması giderek bir zorunluluk haline almıştır. Bu nedenle bu çalışmada da sadece bir UV ışık kaynağı kullanılarak atıksuyun ek bir foto-oksidasyonu ile ilaç kalıntılarındaki azalma belirlenmiştir. Atıksuyun çıkış deşarj noktasından alınan numunelere uygulanan UV-A, UV-B ve UV-C ışık kaynağından en yüksek oksidasyon verimi UV-C ışığı ile elde edilmiş ve 30 dakikalık bir reaksiyon süresi sonunda atıksuyun kendi doğal şartlarında saatlik foto-oksidasyon sonunda bu ilaç etken maddelerin suda kalan konsantrasyonları 374,13 µg/L, 84,92 µg/L, 3,71 µg/L, 0 µg/L ve 5,23 µg/L olarak analiz edilmiştir. Kalan ilaç konsantrasyonları üzerinden alıcı ortamın ekotoksikolojik risk değerlendirmesi de yapılmış ve Flurbiprofen, Pentobarbital, Gabapentin, Etodolac ve Phenobarbital bileşiklerinin RQ değerleri hesaplanmıştır. Buna göre Etodolac'ın başlangıçta sahip olduğu düşük risk değeri tamamen ortadan kaldırılmıştır. Flurbiprofen'in %72,8 verimle UV-C ile arıtılmasına rağmen alıcı ortam için sahip olduğu yüksek risk değeri devam etmektedir. Sucul ortaldaki ilaç kalıntılarının UV ışık kaynağı ile oksidasyonuna yönelik uygulama zorluklarının başında maliyet yer almaktadır. Özellikle ortamda katalizör bulunduğunda; katalizör varlığı, katalizörün sentezlenmesi, stabilitesi, geri kazanılması vb. ile birlikte bu maliyetler artmaktadır. Atıksu numunelerindeki kalıntı ilaç bileşikler için en önemli arıtım zorluğu onlarca çeşit ilaç kalıntısı ve her birinin farklı biyolojik parçalanabilirliğe sahip olmasıdır. Bu durum fotoliz/fotokataliz proseslerinin uygulanmasını toksik reaksiyon ürünleri üretebilme sorununu da beraberinde getirebilmektedir. Bu nedenle bu bileşiklerin ekotoksitesi gerçek atıksu arıtım uygulamalarında dikkatle değerlendirilmelidir. Ayrıca yapılan literatür çalışmaları, yeni arıtma teknolojilerinin geliştirilmesi, mevcut proseslerin optimize edilmesi ve ilaç kalıntılarının çevresel davranışlarının daha iyi anlaşılması üzerine odaklanmaktadır. Ancak ilaç kalıntılarının çevresel etkilerini azaltmak için yeni standartlar ve yönetmelikler geliştirilmesi gerekmektedir.

Teşekkür (Acknowledgement)

Bu çalışmanın bir kısmı TÜBİTAK tarafından 123Y445 nolu proje kapsamında desteklenmiştir.

Çıkar Çatışması (Conflict of Interest)

Yazarlar tarafından herhangi bir çıkar çatışması beyan edilmemiştir. No conflict of interest was declared by the authors.

Kaynaklar (References)

- Achilleos, A., Hapeshi, E., Xekoukoulotakis, N. P., Mantzavinos, D., & Fatta-Kassinos, D. (2010). Factors affecting diclofenac decomposition in water by UV-A/TiO₂ photocatalysis. *Chemical Engineering Journal*, 161(1-2), 53-59.
- Abbasi, N. A., Shahid, S. U., Majid, M., & Tahir, A. (2022). Ecotoxicological risk assessment of environmental micropollutants. In *Environmental micropollutants* (pp. 331-337). Elsevier.
- Afzaal, M., Mazhar, I., Rasheed, R., Sharif, F., Khan, W. U. D., Bashir, N., ... & Khan, A. (2022). Industrial chemicals as micropollutants in the environment. In *Environmental Micropollutants* (pp. 13-44). Elsevier.
- Ahmed, T., Faridullah, & Kanwal, R. (2022). In *Hazardous environmental micro-pollutants, health impacts and allied treatment technologies* (pp. 21-36). Cham: Springer International Publishing.
- Alhaddad, M., & El-Hout, S. I. (2023). Visible-light photooxidation of ciprofloxacin antibiotic contaminant over cobalt ferrite-modified BaSnO₃ heterojunction. *Surfaces and Interfaces*, 42, 103301.
- Aydın, S., Ulvi, A., & Aydın, M. E. Kentsel Atıksularda Bazı Antibiyotik (Metronidazole, Ornidazole) ve Antifungal (Fluconazole) Farmasötiklerin Varlığı ve Risk Değerlendirmesi. *Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 6(2).
- Backhaus, T., Karlsson, M., (2014). Screening level mixture risk assessment of pharmaceuticals in STP effluents. *Water research* 49:157-165.
- Boxall, A. B., Rudd, M. A., Brooks, B. W., Caldwell, D. J., Choi, K., Hickmann, S., ... & Van Der Kraak, G. (2012). Pharmaceuticals and personal care products in the environment: what are the big questions?. *Environmental health perspectives*, 120(9), 1221-1229.
- Bush, K. (1997). Antimicrobial agents. *Current Opinion in Chemical Biology*, 1(2), 169-175. [https://doi.org/10.1016/S1367-5931\(97\)80006-3](https://doi.org/10.1016/S1367-5931(97)80006-3).
- Chong, M. N., Jin, B., Chow, C. W., & Saint, C. (2010). Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. *Water research*, 44(10), 2997-3027.

- Czech, B., Joško, I., & Oleszczuk, P. (2014). Ecotoxicological evaluation of selected pharmaceuticals to *Vibrio fischeri* and *Daphnia magna* before and after photooxidation process. *Ecotoxicology and environmental safety*, 104, 247-253.
- Czech, B., & Buda, W. (2015). Photocatalytic treatment of pharmaceutical wastewater using new multiwall-carbon nanotubes/TiO₂/SiO₂ nanocomposites. *Environmental research*, 137, 176-184.
- Eren, Z. (2018). Su kaynaklarındaki ilaç kalıntılarının ileri oksidasyon yöntemleri ile arıtılabilirliğinin incelenmesi. *Academic Platform-Journal of Engineering and Science*, 6(3), 153-163.
- Eren, Z., O'Shea, K. (2019). Hydroxyl radical generation and partitioning in degradation of methylene blue and DEET by dual-frequency ultrasonic irradiation, *Journal of Environmental Engineering*, 145(10), 04019070.
- Eren, Z. (2025). The determination of wide-range pharmaceuticals class in Erzurum biological wastewater treatment plant using liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry: occurrence, treatment efficiency, and environmental risk assessment. *Environmental Toxicology and Chemistry*, vgae009.
- ESKİ, 2024. Atıksu Arıtma, <https://www.eski.gov.tr/atıksu-aritma-tesisi>, Erişim Tarihi: 1.08.2024
- Esplugas, S., Bila, D. M., Krause, L. G. T., & Dezotti, M. (2007). Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents. *Journal of hazardous materials*, 149(3), 631-642.
- Fent, K., Weston, A. A., & Caminada, D. (2006). Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquatic toxicology*, 76(2), 122-159.
- Heberer, T. (2002). Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicology letters*, 131(1-2), 5-17.
- Jjemba, P. K. (2018). *Pharma-ecology: the occurrence and fate of pharmaceuticals and personal care products in the environment*. John Wiley & Sons.
- Finckh S., Beckers L.M., Busch W. et al (2022). A risk based assessment approach for chemical mixtures from wastewater treatment plant effluents. *Environment International* 164:107234.
- Gupta, A., Kumar, S., Bajpai, Y., Chaturvedi, K., Johri, P., Tiwari, R. K., ... & Trivedi, M. (2024). Pharmaceutically active micropollutants: origin, hazards and removal. *Frontiers in Microbiology*, 15, 1339469.
- Gülcan, H. (2019). Antibiyotiklerin fotokimyasal ileri oksidasyon prosesleri ile giderimi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- Kumar, M., Sridharan, S., Sawarkar, A. D., Shakeel, A., Anerao, P., Mannina, G., ... & Pandey, A. (2023). Current research trends on emerging contaminants pharmaceutical and personal care products (PPCPs): a comprehensive review. *Science of The Total Environment*, 859, 160031.
- Kurt, A. (2018). Sentetik ve hastane atıksularından çeşitli antibiyotik bileşiklerinin ileri oksidasyon prosesleri ile gideriminin araştırılması, Fen Bilimleri Enstitüsü, Uludağ Üniversitesi Doktora Tezi, Bursa.
- Luo, Y., Guo, W., Ngo, H. H., Nghiem, L. D., Hai, F. I., Zhang, J., ... & Wang, X. C. (2014). A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of the total environment*, 473, 619-641.
- Mark, G., Schuchman, M.N., Schuchman, H.P. and von Sonntag, C., 1990. A chemical actinometer for use in connection with UV treatment in drinking-water processing. *Journal of Water SRT-Aqua* 39, 309-313.
- ME, Ministry of the Environment 2023. Phenytoin. Accessed 10 Sep 2023 <https://www.env.go.jp/content/000130399.pdf>
- Mostafa, A., Shaaban, H., Alqarni, A., Al-Ansari, R., Alrashidi, A., Al-Sultan, F., ... & Aga, O. (2023). Multi-class determination of pharmaceuticals as emerging contaminants in wastewater from Eastern Province, Saudi Arabia using eco-friendly SPE-UHPLC-MS/MS: Occurrence, removal and environmental risk assessment. *Microchemical Journal*, 187, 108453.
- Nguyen, M. K., Lin, C., Bui, X. T., Rakib, M. R. J., Nguyen, H. L., Truong, Q. M., ... & Idris, A. M. (2024). Occurrence and fate of pharmaceutical pollutants in wastewater: Insights on ecotoxicity, health risk, and state-of-the-art removal. *Chemosphere*, 141678.
- Paz, Y. (2010). Application of TiO₂ photocatalysis for air treatment: Patents' overview. *Applied Catalysis B: Environmental*, 99(3-4), 448-460.
- Peake, B.M., Braund R., Tong A.Y.C., Tremblay LA (2016) Impact of pharmaceuticals on the environment. In: *The life-cycle of pharmaceuticals in the environment*. Woodhead Publisher, pp 109–152.
- Pomiès, M., Choubert, J. M., Wisniewski, C., & Coquery, M. (2013). Modelling Of Micropollutant Removal in Biological Wastewater Treatments: A Review. *Science of The Total Environment*, 443, 733-748. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2012.11.037>
- Qin, M., Yang, H., Chen, S., Xie, H., & Guan, J. (2012). Photochemical characteristics of diclofenac and its photodegradation of inclusion complexes with β -cyclodextrins. *Quimica Nova*, 35, 559-562.
- Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M., Ferro-García, M. Á., Prados-Joya, G., & Ocampo-Pérez, R. (2013). Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. *Chemosphere*, 93(7), 1268-1287.
- Rizzo, L., Meric, S., Kassinos, D., Guida, M., Russo, F., & Belgiorno, V. (2009). Degradation of diclofenac by TiO₂ photocatalysis: UV absorbance kinetics and process evaluation through a set of toxicity bioassays. *Water research*, 43(4), 979-988.
- Sharma, V. K., Triantis, T. M., Antoniou, M. G., He, X., Pelaez, M., Han, C., ... & Dionysiou, D. D. 2012. "Destruction of microcystins by conventional and advanced oxidation processes: a review", *Separation and Purification Technology*, 91, 3-17.
- Srinivasulu, M., Chandra, M. S., Gooty, J. M., & Madhavi, A. (2022). Personal care products—fragrances, cosmetics, and sunscreens—in the environment. In *Environmental Micropollutants* (pp. 131-149). Elsevier.
- Tekinay, A., 2017. Atıksularda Farmasötiklerin Araştırılması ve Çevresel Risk Değerlendirmesi, Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi, Konya, Türkiye
- Ternes, T. A. (1998). Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water research*, 32(11), 3245-3260. URL-1, 2024. Calculating exposure time needed to kill all viruses, <https://www.look-int.com/>, ccess Date: 05.08.2024.
- USEPA, 2024. The Impact of Pharmaceuticals Released to the Environment, <https://www.epa.gov>, Access Date: 10.07.2024.
- Wennmalm, Å., & Gunnarsson, B. (2009). Pharmaceutical management through environmental product labeling in Sweden. *Environment International*, 35(5), 775-777.