

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MEDİKAL LABORATUVARLARINDAN KAYNAKLANAN
ATIKSULARIN VE SIVI ATIKLARIN YÖNETİMİ

İrfan BAŞTÜRK

DOKTORA TEZİ

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
Çevre Mühendisliği Programı

Danışman

Doç. Dr. Gamze VARANK

Eş Danışman

Dr. Selda MURAT HOCAOĞLU

Kasım, 2020

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MEDİKAL LABORATUVARLARINDAN KAYNAKLANAN
ATIKSULARIN VE SIVI ATIKLARIN YÖNETİMİ

İrfan BAŞTÜRK

DOKTORA TEZİ

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Mühendisliği Programı

Danışman

Doç. Dr. Gamze VARANK

Eş Danışman

Dr. Selda MURAT HOCAOĞLU

Kasım, 2020

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MEDİKAL LABORATUVARLARINDAN KAYNAKLANAN
ATIKSULARIN VE SIVI ATIKLARIN YÖNETİMİ

İrfan BAŞTÜRK tarafından hazırlanan tez çalışması 30.11.2020 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Çevre Mühendisliği Programı **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Gamze VARANK
Yıldız Teknik Üniversitesi

Danışman

Dr. Selda MURAT HOCAOĞLU
TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi
Çevre ve Temiz Üretim Enstitüsü
Eş-Danışman

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Gamze VARANK, Danışman

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ahmet DEMİR, Üye

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Hüseyin Cengiz YATMAZ, Üye

Gebze Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Ebru AKKAYA, Üye

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Hüseyin Kurtuluş ÖZCAN, Üye

İstanbul Üniversitesi Cerrahpaşa

Danışmanım Doç. Dr. Gamze VARANK ve eşdanışmanım Dr. Selda MURAT HOCAOĞLU sorumluluğunda tarafımda hazırlanan Medikal Laboratuvarlarından Kaynaklanan Atıksuların ve Sıvı Atıkların Yönetimi başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

İrfan BAŞTÜRK

İmza

Bu alışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü' nün FDK-2018-3426 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

Aileme

ve

biricik eşime

TEŞEKKÜR

Öncelikle bu tezin hazırlanmasında, çalışmamın başından sonuna kadar her aşamasında yardımlarını, desteklerini ve bilgi birikimini benden esirgemeyen tez danışmanım, Saygıdeğer hocam Doç. Dr. Gamze VARANK’a ve eş danışmanım Saygıdeğer Dr. Selda MURAT HOCAOĞLU’na teşekkürlerimi ve minnetlerimi sunarım.

Çalışmanın başından itibaren arıtım çalışmalarının kurgulanması, arıtım setlerinin oluşturulması ve modellenmesi çalışmalarına vermiş olduğu büyük emek ve katkıları için Saygıdeğer Arş. Gör. Dr. Senem YAZICI GÜVENÇ’e, tez izleme süreci başından sonuna kadar destek ve katkılarını esirgemeyen, Tez İzleme Komitesi’nin değerli üyeleri Saygıdeğer Hocam Prof. Dr. Ahmet DEMİR’e ve Saygıdeğer Hocam Prof. Dr. Hüseyin Cengiz YATMAZ’a teşekkür ederim.

Deneysel çalışmaların gerçekleştirilmesine destek ve imkân veren TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi Çevre ve Temiz Üretim Enstitüsü’ne, bu çalışmasının oluşmasında önemli bir yere sahip olan, TÜBİTAK MAM tarafından yürütülen 5158604 No’lu ‘‘Sağlık Kuruluşlarından Kaynaklanan Atıksuların Arıtımı ve Bertarafı’’ projesine ve projeye maddi destek veren Çevre ve Şehircilik Bakanlığı’na teşekkürlerimi sunarım.

Mikrokirleticilerin analizi ile ilgili metot geliştirmede ve ölçülmesinde, bilgisini ve yardımını esirgemeyen değerli araştırmacılar Elmas Eva ÖKTEM OLGUN’a ve Dr. Oltan CANLI’ya, medikal laboratuvar atıksuyu temininde ve sıvı atık çalışmalarında, yardımlarını esirgemeyen Dr. Pınar EKER’e, laboratuvar çalışmalarında vermiş olduğu destekler için Çevre Y. Mühendisi Mehtap DURSUN ÇELEBİ’e ve toksisite çalışmalarında destekleri için Yüksek Kimyager Ertuğrul ASLAN’a çok teşekkür ediyorum.

Hem arkadaşlığı, hem yardımlarından dolayı sevgili dostum ve doktora tezi kader arkadaşım Çevre Y. Mühendisi Recep PARTAL’a çok teşekkür ediyorum.

Her zaman ve her koşulda yanımda olan, destek, ilgi, anlayış ve hoşgörülerini eksik etmeyen canım anneme, babama, ağabeylerime, ablama ve enişteme sonsuz teşekkürler.

Son olarak, her zaman ve her koşulda varlığı ile beni yüreklendiren sevgili eşim Ümmühan BAŞTÜRK’e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İrfan BAŞTÜRK

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ	ix
KISALTMA LİSTESİ	x
ŞEKİL LİSTESİ	xii
TABLO LİSTESİ	xiii
ÖZET	xv
ABSTRACT	xvii
1 GİRİŞ	1
2.1 Literatür Özeti	1
2.1 Tezin Amacı	6
2.1 Hipotez	7
2 SAĞLIK KURULUŞLARININ ATIKSU KAYNAKLARI VE KARAKTERİZASYONU	8
2.1 Sağlık Kuruluşlarında Su Tüketimi.....	8
2.1 Sağlık Kuruluşlarından Kaynaklanan Atıksuların Kirlilik Özellikleri	9
3 SAĞLIK KURULUŞLARINDAN KAYNAKLANAN ATIKSULARIN ARITIMI	17
3.1 Ön ve Birincil Arıtma	17
3.2 İkincil Arıtım.....	18
3.2.1 Membran Biyoreaktör	19
3.2.2 Klasik Aktif Çamur Sistemi	19
3.2.3 Diğer Arıtma Sistemleri	19
3.3 İleri Oksidasyon Prosesleri	21
3.3.1 Ozon Prosesi.....	22
3.3.2 Ozon İle İlgili Yapılan Arıtım Çalışmaları	24
3.3.3 Elektro-Fenton Prosesi	26
3.3.4 Elektro-Fenton ile Yapılan Arıtım Çalışmaları.....	29

4 SAĞLIK KURULUŞLARINDA OLUŞAN SIVI ATIKLARIN/ATIKSULARIN YÖNETİMİ	32
4.1 Dünya Sağlık Örgütü (DSÖ).....	32
4.2 Avrupa Birliği Mevzuatı	34
4.3 Avrupa Birliği Ülkelerindeki Uygulamalar	36
4.4 Türkiye’de Sağlık Kuruluşları İçin Sıvı Atık/Atıksuyu Yönetimi.....	37
5 CEVAP YÜZEY YÖNTEMİ	38
5.1 Cevap Yüzey Metodolojisi Terimleri	39
5.2 Cevap Yüzey Metodolojisinin Teorisi	40
5.2.1 Değişkenlerin Taranması	41
5.2.2 Deneysel Tasarım.....	41
5.2.3 Verilerin Matematiksel ve İstatistiksel Olarak Değerlendirilmesi.....	43
5.2.4 Modelin Değerlendirilmesi	44
5.2.5 Optimal Koşulların Belirlenmesi	46
5.2.6 Merkezi Kompozit Dizayn.....	48
6 İŞ SAĞLIĞI VE GÜVENLİĞİ	51
6.1 İş Sağlığı ve Güvenliği İle İlgili Kavramlar.....	51
6.1.1 İş Sağlığı.....	51
6.1.2 İş Güvenliği	52
6.1.3 İş Kazası	52
6.2 Risk Değerlendirme	53
6.3 İş Sağlığı ve Güvenliğinin Tarihsel Gelişimi.....	53
6.3.1 Dünyadaki Gelişimi	54
6.3.2 Ülkemizdeki Gelişimi	55
6.4 6331 Sayılı İş Kanunu Kapsamında Ülkemizde İş Sağlığı ve Güvenliği Uygulamaları.....	56
6.5 Risk Yönetimi ve Değerlendirmesi.....	58
6.5.1 Risk Değerlendirme Metodolojisi	59
6.5.2 Risk Değerlendirme Yöntemleri	60
7 MATERYAL VE METOT	61

7.1 Atıksu Yönetimi Çalışmaları	61
7.1.1 Karakterizasyon Çalışması.....	62
7.1.2 Laboratuvar Ölçekli Arıtılabilirlik Çalışması	69
7.2 Sıvı Atık Yönetimi Çalışmaları.....	81
7.2.1 İş Sağlığı ve Güvenliği Çalışması.....	81
8 DENEYSEL SONUÇ VE TARTIŞMA	88
8.1 Atıksu Yönetimi Çalışma Sonuçları	88
8.1.1 Atıksu Karakterizasyonu	88
8.1.2 Arıtım Çalışma Sonuçları.....	101
8.1.3 Arıtım Çalışma Sonuçlarının Proseslere Göre Karşılaştırılması.....	161
8.2 Sıvı Atık Yönetimi Çalışma Sonuçları.....	163
8.2.1 Pilot Medikal Laboratuvarda Sıvı Atık Oluşumu	163
8.2.2 Sıvı Atıkların Tehlikelilik Özelliklerinin Değerlendirilmesi	168
8.2.3 İş Sağlığı ve Güvenliği Çalışması.....	172
9 SONUÇ VE ÖNERİLER	177
KAYNAKÇA	181
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR	200

SİMGE LİSTESİ

A	Amper
NH ₄ -N	Amonyum Azotu
pKa	Asit Ayrışma Sabitinin (-) Logaritması.
N	Azot
Cu	Bakır
Hg	Cıva
Zn	Çinko
Fe	Demir
EF	Elektro Fenton
e ⁻	Elektron
P	Fosfor
Gd	Gadolinyum
Ag	Gümüş
H	Hidrojen
H ₂ O ₂	Hidrojen Peroksit
OH ⁻	Hidroksil
•OH	Hidroksil Radikalleri
HO ₂ ⁻	Hidroperoksit
Sn	Kalay
C	Karbon
Cr	Krom
Pb	Kurşun
S	Kükürt
Mn	Mangan
CH ₃	Metil Grubu
µg	Mikrogram
M	Molar
Ni	Nikel
NO ₃ ⁻	Nitrat
NO ₂ ⁻	Nitrit
O ₂	Oksijen
O ₃	Ozon
KI	Potasyum İyodür
°C	Santigrat
H ₂ O	Su
TiO ₂	Titanyumoksit
V	Volt
EC ₅₀	%50 Ölüm Oranın Gerçekleştiği Konsantrasyon

KISALTMA LİSTESİ

AAT	Atıksu Arıtma Tesisi
AB	Avrupa Birliği
AKM	Askıda Katı Madde
AOP	İleri Oksidasyon Prosesleri
AOX	Adsorblanabilir Organik Halojenler
AYY	Atık Yönetimi Yönetmeliği
BDD	Bor Katkılı Elmas
BOİ ₅	Biyolojik Oksijen İhtiyacı
BOM	Biyolojik Organik Maddeler
CAS	Kimyasal Kuramlar Servisi
CEX	Cefalexin
CİP	Ciprofloxacın
CLA	Clarithromycin
CYM	Cevap Yüzey Metodu
DIA	Diatrizoik Asidin
DNA	Deoksiribo Nükleik Asit
DSÖ	Dünya Sağlık Örgütü
DWA	Alman Su, Atıksu ve Atık Birliği
GAC	Granül Aktif Karbon
HMIS	Tehlikeli Madde Tanımla Sistemi
HRT	Hidrolik Bekletme Süresi
IFA	Dolaylı Floresan Antikor
İSG	İş Sağlığı ve Güvenliği
KAAT	Kentsel Atıksu Arıtma Tesisleri
KAS	Konvansiyonel Arıtma Sistemleri
KOİ	Biyolojik Oksijen İhtiyacı
LC-MS/MS	Sıvı Kromatografi - Kütle Spektrometresi / Kütle Spektrometresi
LEV	Levofloksasinin
LOD	Dedeksiyon (tespit) Limiti
MBR	Membran Biyoreaktör
MKT	Merkezi Kompozit Tasarımı
MRI	Manyetik Rezonans Görüntüleme
NF	Nanofirtrasyon
NOM	Doğar Organik Maddelerin
NOR	Norfloxacin
NPCA	Ulusal Boyacılar ve Kaplamacılar Birliği
NTU	Nefelometrik Bulanıklık Birimi
OFL	Ofloxacin
PAC	Toz Aktif Karbon
PCR	Polimeraz zincirleme reaksiyonu
PPCP	Farmasotikler ve Kişisel Bakım Ürünleri
RO	Ters Ozmos
SMT	Sulfamethazine
SMZ	Sulfamethoxazole
TKN	Toplam Kjeldahl Azotu
TOK	Toplam Organik Karbon

TU	Toksisite Değeri
UÇÖ	Uluslararası Çalışma Örgütü
UV	Ultraviyole

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Hastane büyüklüğüne göre yatak başına ve günlük su tüketimi	9
Şekil 3.1 İleri oksidasyon prosesleri	22
Şekil 5.1 İki değişkenli ikinci derece (kuadratik) bir modelden üretilen bazı cevap yüzey grafikleri	48
Şekil 5.3 Merkezi kompozit dizayn optimizasyonu	49
Şekil 7.1 Tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmalar	61
Şekil 7.2 Çalışma kapsamında oluşturulan konsantrasyon ve absorpsiyon eğrisi	66
Şekil 7.3 Laboratuvar ölçekli elektro-fenton düzeneğinin şematik gösterimi	70
Şekil 7.4 Çalışmada kullanılan laboratuvar ölçekli elektro-fenton sistemi	70
Şekil 7.5 Laboratuvar ölçekli ozonlama düzeneğinin şematik gösterimi	72
Şekil 7.6 Laboratuvar ölçekli ozonlama sistemine ait fotoğraflar	72
Şekil 8.1 EF prosesi için KOİ, BOİ ₅ ve toksisitenin deneysel ve tahmin edilmiş giderim verimlerin karşılaştırılmaları	103
Şekil 8.2 EF prosesi ile medikal laboratuvar atıksuyundan KOİ giderimi için elde edilen üç boyutlu cevap yüzey grafikleri	109
Şekil 8.3 EF prosesi ile medikal laboratuvar atıksuyundan BOİ ₅ giderimi için elde edilen üç boyutlu cevap yüzey grafikleri	110
Şekil 8.4 EF prosesi ile medikal laboratuvar atıksuyundan toksisite giderimi için elde edilen üç boyutlu cevap yüzey grafikleri	111
Şekil 8.5 EF prosesinde sodyum azidin deneysel ve tahmin edilmiş giderim verimlerin karşılaştırılmaları	113
Şekil 8.6 EF prosesi ile medikal laboratuvar atıksularında sodyum azid giderimi için CYM grafikleri	116
Şekil 8.7 Bağımsız değişkenlerin cevaplar üzerine lineer, kuadratik ve interaktif etkilerinin gösterildiği Pareto grafiği	124
Şekil 8.8 Lineer, interaktif ve kuadratik etkileşim parametrelerinin katkı yüzdeleri	126
Şekil 8.9 CEX, CIP ve CLA için elde edilen deneysel ve model tahmini değerleri	127
Şekil 8.10 EF prosesi ile CEX giderimine ait yanıt yüzey grafikleri	128
Şekil 8.11 EF prosesi ile CIP giderimine ait yanıt yüzey grafikleri	129
Şekil 8.12 EF prosesi ile CLA giderimine ait yanıt yüzey grafikleri	130
Şekil 8.13 KOİ, BOİ ₅ ve toksisite giderimlerinin karşılaştırılması	140
Şekil 8.14 KOİ ve BOİ ₅ giderimi için tepki yüzey grafikleri	142
Şekil 8.15 Toksisite giderimine ait tepki yüzey grafikleri	142
Şekil 8.16 Sodyum azidin deneysel ve tahmin edilmiş giderim verimleri	144
Şekil 8.17 Sodyum azid giderimi için cevap yüzey grafikleri	147
Şekil 8.18 Lineer, etkileşimli ve ikinci dereceden terimlerin katkı yüzdesi	153
Şekil 8.19 Antibiyotiklerin gideriminin gerçek ve tahmin edilen değerleri	154
Şekil 8.20 Antibiyotiklere ait cevap yüzey grafikleri	156
Şekil 8.21 Merkez laboratuvarın genel görünümü	163
Şekil 8.22 Biyokimya laboratuvarında cihazlara göre atıksu oluşum dağılımı	166

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1	Hastane atıksularında bulunan makro ve mikro kirleticiler.....	10
Tablo 2.2	Hastane atıksularının fiziko-kimyasal ve biyolojik karakterizasyonu.....	12
Tablo 2.3	Çeşitli ilaç etken maddeleri ve ait oldukları terapötik sınıflar.....	13
Tablo 2.4	Farklı iki hastanede ve bir AAT’de ortalama ilaç konsantrasyonları	14
Tablo 3.1	Ozon gazının çözünürlüğü (mg/L).....	23
Tablo 3.2	pH’ya bağlı bakiye ozon değerleri.....	23
Tablo 3.3	Farklı çalışmalarda EF prosesinde optimum pH değerleri	28
Tablo 4.1	Sağlık kuruluşlarından kaynaklanan kimyasal atıklar	33
Tablo 4.2	DSÖ’nün hastane atıksuları ile ilgili deşarj standartları	34
Tablo 4.3	AB Atık Çerçeve Direktifi’nde yer alan sağlık kuruluşları ile ilgili kodlar ..	35
Tablo 5.2	Merkezi kompozit tasarımlar için deneysel matrisler.....	49
Tablo 7.1	Yapılan analizler ve ölçüm yöntemleri.....	63
Tablo 7.2	Sodyum azid tayini için ölçüm çözeltisinde performans değerleri.....	67
Tablo 7.3	Toksisite sınıflandırma sistemi	68
Tablo 7.4	EF sisteminde gerçekleştirilen arıtım çalışmasına ait işletme koşulları	71
Tablo 7.5	Besleme gazı içerisindeki ozon dozu belirleme yöntemleri	73
Tablo 7.6	Ozon dozu belirleme çalışması	75
Tablo 7.7	EF prosesi için bağımsız değişkenlerin deney aralığı ve seviyeleri	78
Tablo 7.8	EF prosenin deneysel tasarım matrisi	79
Tablo 7.9	Ozonlama prosesi için bağımsız değişkenlerin deney aralığı ve seviyeleri...	80
Tablo 7.10	Ozonlama prosenin deneysel tasarım matrisi.....	80
Tablo 7.11	HMIS sisteminde yer alan ifadelerin karşılığı	82
Tablo 7.12	Fine-Kinney metodunun risk bileşenleri.....	84
Tablo 7.13	Risk düzeyine göre karar ve eylem göstergesi.....	85
Tablo 7.14	Örnek bir kimyasal için risk değerlendirme çalışması.....	87
Tablo 8.1	Medikal laboratuvar atıksuyunun konvansiyonel parametreler bakımından hastane ve evsel atıksu ile karşılaştırılması.....	92
Tablo 8.2	Karakterizasyonu yapılan mikrokirleticiler ve özellikleri	96
Tablo 8.3	Karakterizasyonu yapılan mikrokirleticiler ve konsantrasyonları (µg/L)	99
Tablo 8.4	Vibrio fisheri toksisite sonuçlarının yorumlanmasında kullanılan skor tablosu	100
Tablo 8.5	Arıtma çalışmalarında kullanılan medical laboratuvar atıksuyun karakterizasyonu.....	101
Tablo 8.6	Tahmin edilen cevap yüzeyi kuadratik modelinin regresyon parametrelerinin varyans (ANOVA) analizi.....	104
Tablo 8.7	EF prosesi ile KOİ giderimi için ikinci dereceden cevap yüzey modeli ANOVA sonuçları.....	106
Tablo 8.8	EF prosesi ile BOİ ₅ giderimi için ikinci dereceden cevap yüzey modeli ANOVA sonuçları.....	107
Tablo 8.9	EF prosesi ile toksisite giderimi için ikinci dereceden cevap yüzey modeli ANOVA sonuçları.....	108
Tablo 8.10	Proses değişkenlerinin optimum çalışma koşulları.....	111
Tablo 8.11	EF prosesi ile sodyum azid giderimi ANOVA sonuçları	114
Tablo 8.12	Model ANOVA sonuçları.....	119
Tablo 8.13	CEX, CIP ve CLA'nın giderimi için ANOVA sonuçları.....	120
Tablo 8.14	Proses değişkenleri için optimum çalışma koşulları.....	132
Tablo 8.15	Antibiyotiklere ait Fenton bazlı prosesler için literatür özeti	134

Tablo 8.16	Modelin regresyon parametrelerinin ANOVA sonuçları.....	136
Tablo 8.17	KOİ giderimine ait ANOVA sonuçları	137
Tablo 8.18	KOİ, BOİ ₅ ve toksisitenin giderilmesi için belirlenen optimum koşullar..	143
Tablo 8.19	Sodyum azid giderimi için ANOVA sonuçları.....	145
Tablo 8.20	Antibiyotiklere ait kuadratik modelin ANOVA sonuçları.....	150
Tablo 8.21	Ozonlama prosesi ile antibiyotiklerin giderimi için ANOVA sonuçları ...	150
Tablo 8.22	CEX, CIP ve CLA giderimi için optimum işletme şartları.....	157
Tablo 8.23	Antibiyotik giderimine yönelik literatür çalışmaların özeti.....	159
Tablo 8.24	Arıtım proseslerinin kirleticilere göre performanslarının karşılaştırılması	162
Tablo 8.25	Merkez laboratuvarında kullanılan cihazlar.....	164
Tablo 8.26	Merkez laboratuvarında atıksu oluşturan analizörler/cihazlar	165
Tablo 8.27	Analizör kaynaklı atıksularda bulunan kimyasallar.....	167
Tablo 8.28	Merkez laboratuvarında kullanılan kimyasal.....	168
Tablo 8.29	Medikal laboratuvarında kullanılan kimyasallara/boyalara/çözeltiler.....	170
Tablo 8.30	Sıvı atıklar için yapılan risk değerlendirme çalışmasına ait bilgiler.....	173

Medikal Laboratuvarlarından Kaynaklanan Atıksuların ve Sıvı Atıkların Yönetimi

İrfan BAŞTÜRK

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Danışman: Doç. Dr. Gamze VARANK

Eş-Danışman: Dr. Selda MURAT HOCAOĞLU

Bu çalışmada, oldukça toksik özellik gösteren medikal laboratuvar kaynaklı atıksuların uzun dönemli karakterizasyonu yapılarak yaygın olarak kullanılan ileri oksidasyon proseslerinden ozonlama ve Elektro-Fenton (EF) prosesleri ile arıtılabilirliği araştırılmıştır. Proses değişkenlerinin proses verimleri üzerine etkisini ve değişkenlerin birbirleriyle etkileşimlerini belirlemek için cevap yüzey yöntemlerinden biri olan merkezi kompozit dizayn uygulanmıştır. Buna ilave olarak medikal laboratuvarlarda oluşan sıvı atıklar, detaylı olarak incelenmiş, tehlikeli atık sınıfına girenler belirlenmiş, iş sağlığı ve güvenliği çalışması gerçekleştirilmiştir. Karakterizasyon çalışmaları sonucunda medikal laboratuvar atıksularının, KOİ bakımından kuvvetli evsel atıksu olarak nitelendirilebileceği, diğer fizyokimyasal parametreler ile mikrokirletici konsantrasyonu bakımından hem evsel hem de hastane atıksularına kıyasla düşük konsantrasyonlara sahip olduğunu belirlenmiştir. Medikal laboratuvar atıksularının yüksek toksisiteye sebep olmasının en önemli nedenlerinden birinin atıksuda çok yüksek konsantrasyonda bulunan sodyum azid olduğu tespit edilmiştir.

EF ve ozonlama prosesleri deneysel çalışmaları, ön çalışmalarda belirlenen işletme parametreleri değer aralıklarında gerçekleştirilmiş, deneysel çalışma sonucunda model yardımıyla maksimum giderim verimlerinin elde edildiği optimum şartlar belirlenmiştir. Her iki proses için de model tarafından tahmin edilen giderim verimleri ile deneysel olarak elde edilen giderim verimlerinin birbirine yakın olması model uygunluğun göstergesi kabul edilmiştir. EF prosesi ile optimum şartlar altında deneysel olarak elde edilen KOİ, BOİ₅ ve toksisite giderim verimleri sırasıyla %53,4, %41,2 ve %99,5 olarak; ozonlama prosesi ile KOİ, BOİ₅ ve toksisite giderim verimleri ise sırasıyla %50,6, %43,2 ve %99,9 olarak bulunmuştur. EF prosesi ile optimum şartlarda gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda giderim verimleri Cephalexin, Ciprofloksacin ve Clarithromycin için sırasıyla %99,1, %98,7 ve %99,4 olarak, ozonlama prosesi ile optimum şartlarda

gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda giderim verimleri Cephalexin, Ciprofloxacin ve Clarithromycin için sırasıyla %99,5, %98,3 ve %99,6 olarak belirlenmiştir. Toksisiteye önemli derecede katkı sağlayan sodyum azid giderimi ise EF ve ozonlama prosesleri için sırasıyla %98,9 ve %99,6 olarak elde edilmiştir. Tüm model korelasyon katsayıları %80'in üzerinde bulunmuştur. Çalışmadan elde edilen sonuçlar, EF ve ozonlama proseslerinin arıtımında ve atıksu toksisitesini gidermede etkili prosesler olduğunu ve cevap yüzey metodunun proses optimizasyonu için uygun bir araç olduğunu göstermiştir. Çalışma kapsamında gerçekleştirilen sıvı atık yönetimi çalışmalarında, medikal laboratuvarlarda kullanılan 14 kimyasaldan 11'inin tehlikeli sıvı atık sınıfında yer aldığı belirlenmiştir ve bu sıvı atıklar ayrı toplanması gerekliliği ortaya konulmuştur. İş sağlığı ve güvenliği kapsamında gerçekleştirilen risk değerlendirme çalışması ile ksilen, etil alkol ve trifloroasetik asit kaynaklı oluşan sıvı atıkların, önemli risk skoruna sahip olduğu, diğer sıvı atıkların ise olası risk içerdiği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Medikal laboratuvar atıksuyu, sodyum azit, elektro-Fenton, ozonlama, merkezi kompozit dizayn.

Management of Wastewater and Liquid Waste from Medical Laboratories

İrfan BAŞTÜRK

Department of Environmental Engineering

Doctor of Philosophy Thesis

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Gamze VARANK

Co-advisor: Dr. Selda MURAT HOCAOĞLU

In this study, the long-term characterization of medical laboratory-sourced wastewaters with highly toxic properties was made and the treatability of these wastewaters was investigated by ozonation and Electro-Fenton (EF) processes, which are widely used advanced oxidation processes. Central composite design, one of the response surface methods, was applied to determine the effect of process variables on process efficiencies and the interaction of variables with each other. Additionally, liquid wastes generated in the medical laboratories were examined in detail, the ones included in the hazardous waste class were determined, and an occupational health and safety study was carried out. As a result of the characterization studies, it has been determined that medical laboratory wastewater can be characterized as strong domestic wastewater in terms of COD, but had lower concentrations of other physicochemical parameters and micro-contaminants compared to domestic wastewater and hospital wastewater. It has also been determined that one of the most important reasons why medical laboratory wastewater causes high toxicity is the presence of sodium azide in wastewater at high concentration levels.

Experimental studies of EF and ozonation processes were carried out within the value ranges of operating parameters determined in preliminary studies. The optimum conditions at which maximum removal efficiencies obtained were determined with the help of the model obtained as a result of the experimental studies. The proximity of removal efficiencies estimated by the model and the removal efficiencies obtained experimentally for both processes is accepted as an indicator of model fitness. COD, BOD₅ and toxicity removal efficiencies obtained experimentally under optimum conditions with the EF process were measured veya calculated as 53.4%, 41.2% and 99.5%, respectively; COD, BOD₅ and toxicity removal efficiencies with the ozonation

process were found to be 50.6%, 43.2% and 99.9%, respectively. In experimental studies performed with EF process under optimum conditions, removal efficiencies were determined as 99.1%, 98.7% and 99.4% for Cephalexin, Ciprofloxacin and Clarithromycin, respectively. In experimental studies performed with the ozone process under optimum conditions, removal efficiencies were determined as 99.5%, 98.3% and 99.6% for Cephalexin, Ciprofloxacin and Clarithromycin, respectively. Sodium azide removal, which contributes to toxicity significantly, was achieved at 98.9% and 99.6% for EF and ozonation processes, respectively. All model correlation coefficients were found to be above 80%. The results obtained from the study showed that EF and ozonation processes were effective processes in the treatment and removal of wastewater toxicity, and the response surface method is a suitable tool for process optimization. In the liquid waste management studies carried out within the scope of the study, it has been determined that 11 of the 14 chemicals used in the medical laboratories were in the hazardous liquid waste class and the collection of these liquid wastes is necessary. With the risk assessment study carried out within the scope of occupational health and safety, it was determined that liquid wastes originating from xylene, ethyl alcohol and trifluoroacetic acid have significant risk scores, while other liquid wastes contain possible risks.

Keywords: Medical laboratory wastewater, sodium azide, electro-Fenton, ozonation, central composite design.

2.1 Literatür Özeti

Sağlık kuruluşları, su tüketiminin yoğun olduğu kuruluşlardır. Bu kuruluşlarda oluşan atıksu miktarı, sağlık kuruluşunun verdiği hizmete, yatak kapasitesine, su kaynaklarının erişilebilirliğine, iklime, yerel su kullanım uygulamalarına göre değişiklik göstermekte birlikte 200-1200 L/yatak.gün arasında değişiklik göstermektedir [1].

Sağlık kuruluşlarında oluşan atıksuları, oluşum şekline göre, genel hizmetler, tedavi/teşhis hizmetleri ve servisler olmak üzere üç ana başlık altında sınıflandırılabilir. Genel hizmetleri, mutfak, çamaşırhane, ısıtma ve soğutma sistemlerinde oluşan ve çoğunlukla evsel nitelikli atıksular oluşturmaktadır. Bununla birlikte, tanı tetkik laboratuvarları, radyoloji bölümleri, ayakta tedavi bölümleri ve transfüzyon merkezleri gibi birimlerde oluşan atıksular, tedavi/teşhis hizmetleri sınıfında yer almaktadır. Son olarak, genel tıp, cerrahi, uzmanlık alanları, hemodiyaliz vb. birimlerde oluşan atıksular, servisler sınıfında oluşan atıksuları temsil etmektedir [2].

Sağlık kuruluşlarında, çok sayıda ve çeşitte ilaç, karmaşık ürün veya aktif madde karışımı olan dezenfektan, boya ve tıbbi amaçlar için birçok kimyasal madde kullanılmaktadır. Uygulamadan sonra, birçok ilaç, hastalar tarafından metabolize edilmeden dışkı veya idrar yoluyla ve teşhis ajanları ile dezenfektanlar, kalıntı halinde atıksuya karışır [3].

Hastane atıksuları, her ne kadar evsel atıksuya benzer nitelikte olsa da, mikrobiyolojik patojenler, tehlikeli kimyasal bileşikler, dezenfektanlar, farmasötik maddeler ve radyoaktif izotoplar dâhil olmak üzere, birçok tehlikeli maddeler içermeye potansiyeli olduğu, mutajenik ve bakteriyel toksik özellik sebebiyle, doğal ekosistem için ciddi problem oluşturabileceği, çeşitli çalışmalarda belirtilmiştir [1-7]. Bu nedenle, hastane atıksuyunun uygun şekilde yönetilmesi gerekmektedir [3].

Hastane atıksularının yönetilebilirliği ile ilgili uygulamalar incelendiğinde, belirli bir standart olmadığı ve ülkelere göre değişiklik gösterdiği görülmektedir. Ne yazık ki, hastane atıksuları, evsel atıksu karakterizasyonuna sahip olduğu düşünüldüğü için

herhangi bir ön işlem uygulamadan doğrudan kanalizasyona verilerek, konvansiyonel atıksu arıtma tesislerinde, evsel atıksularla birlikte arıtıma tabi tutulur ve daha sonra alıcı ortama deşarj edilir [8]. Bilindiği gibi, konvansiyonel atıksu arıtma tesisleri, hastane atıksularında yaygın olarak bulunan mikrokirleticileri, adsorbe edilebilir organik bileşikler (AOX) ve buna benzer kirleticileri gidermek için yetersizdir [8]. Deşarj edilen bu atıksular, çevreye antibiyotik salınımının ana kaynakları arasındadır ve antibiyotiğe dirençli genlerin ve antibiyotiğe dirençli bakterilerin oluşumunda etkili olduğu vurgulanmaktadır [9]. Ayrıca, hastane atıksularını arıtmak için kullanılan konvansiyonel arıtma tesisleri, iyi yönetilmediğinden, BOİ₅, KOİ, AKM ve toplam koliform gibi genel parametreler için bile çok düşük giderim verimliliğine sahip olduğu görülmüştür [3]. Son yıllarda yapılan çalışmalar [2], [10], bu atıksularda yüksek konsantrasyonlarda ilaç aktif madde, çok sayıda dezenfektan ve kontrast madde bulunduğunu vurgulasa da, bu uygulama hale yaygın olarak uygulamaktadır. Bu nedenle, konvansiyonel atıksu arıtma teknolojisine ilave olarak, oksidatif veya diğer fiziko-kimyasal arıtma adımları ile bu tür atıksuların arıtılması gerekmektedir [11]. Sadece birkaç ülkede bölgesel olarak, hastane atıksuları ayrı toplanıp yerinde ön arıtma veya biyolojik arıtmadan geçirilerek uzaklaştırıldığı görülmektedir [12-13].

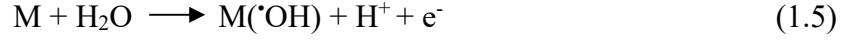
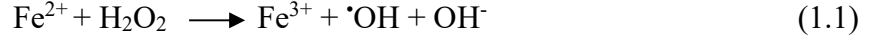
Hastane atıksularının arıtımına yönelik çalışmalar incelendiğinde, birçok arıtma yöntemlerinin uygulandığı görülmektedir. Bu yöntemlerden en yaygını, evsel atıksular ile birlikte, belediye atıksu arıtma tesislerinde arıtımıdır. Bununla birlikte, konvansiyonel ikincil biyolojik arıtım veya bağlı ve askıda büyüyen sistemlerin birleştiren uygulamalar da tercih edildiği görülmektedir. Bunların yanı sıra, membran biyoreaktör (MBR) ve ileri oksidasyon proseslerini (AOP'ler) birleştiren modifiye konvansiyonel arıtma sistemleri (KAS) uygulanmaktadır. Bazı literatür çalışmalarında, atıksuyun biyolojik bozunumunu arttırmak için AOP'ler, ön/birincil işlemler olarak da uygulanmaktadır. Verlicchi ve ark. [8] tarafından yapılan bir çalışmada, hastane atıksularına yönelik yapılan arıtım çalışmalarının %69'u pilot/laboratuvar ölçekli uygulama, geri kalan %31'nin tam ölçekli uygulama olduğunu bildirilmiştir.

Günümüzde, çevre ve insan sağlığı üzerinde olumsuz etkileri olduğundan, atıksu arıtımı, dünya genelinde büyük bir problemidir. Farklı kirletici türleri arasında, özellikler antibiyotikler, yüksek oranda üretimi ve tüketimi bulunmaktadır ve birçoğu biyolojik olarak giderilememektedir. Bu bileşiklerin ve bunların biyoaktif metabolitlerinin çevreye

verilmeden önce evsel, hastane ve endüstriyel atıksulardan uzaklaştırılması için yeni maliyet-etkin yöntemlere ihtiyaç duyulmaktadır. Atıksu arıtma teknolojileri arasında, ileri oksidasyon prosesleri (AOP'ler), biyolojik olarak ayrışmayan veya biyolojik olarak zor ayrışan kalıcı ve/veya toksik organik bileşikler içeren atıksuların arıtılmasında yararlı alternatifler olarak ortaya çıkmıştır [14]. Radikal oluşumu ve oluşan radikallerin atıksuda bulunan kirleticileri tahrip ederek yok etme prensibine dayanan ileri arıtma yöntemleri ile toksik kirleticiler daha az toksik forma veya toksik olmayan forma dönüştürülmektedir [23]. AOP'lar, atıksularda bulunan birçok kirletici maddeyi giderebilen ($\text{HO}\bullet$) gibi güçlü oksitleyici ajanların üretilmesine dayanmaktadır. Hidroksil radikali ($\text{HO}\bullet$) üretimi, AOP'lerin verimliliğini sağlamak için önemli bir adımdır. AOP'ler, nispeten düşük işletme maliyeti gibi önemli avantajları olan çok umut verici bir teknoloji olduğu ve yüksek kirletici giderim verimi sağladığı düşünülmektedir [15]. Fenton ve foto-fenton prosesi, UV/ H_2O_2 , ozonlama prosesleri, fotokatalitik bozunma ve elektro-fenton (EF) prosesi, bir AOP örnekleridir. Son yıllarda, antibiyotik gibi birçok mikrokirleticinin gideriminde sıklıkla bu proseslere başvurulduğu görülmektedir [16]. Bu prosesler arasında, EF ve ozon prosesi, atıksuda bulunan kalıcı/toksik kirleticileri gidermek için özellikle etkili olan çevre dostu bir AOP'dir [17-18].

Tüm bu mevcut prosesler arasından, elektrokimyasal oksidasyon işlemlerinin (EAOP'ler) nispeten düşük işletme maliyeti gibi önemli avantajları olan çok umut verici bir teknoloji olduğu ve yüksek kirletici giderim verimi sağladığı düşünülmektedir [15].

EF prosesi, dolaylı bir ileri arıtma prosesidir, çünkü hidroksil radikalleri doğrudan elektrot seviyesinde yük transferinden değil, bilinen Fenton'un tepkimesinden elde edilen çözeltide (1.1) eşitliği ile üretilir. Fenton prosesinde, homojen hidroksil radikalleri ($\text{OH}\bullet$), arıtılacak çözeltiye, harici olarak ilave edilen bir H_2O_2 ve Fe^{2+} karışımı olan Fenton reaktifinden üretilir. Buna karşılık, EF prosesi için Fenton reaktifi, katotta elektrokimyasal olarak üretilir. H_2O_2 , çözünmüş O_2 'nin 2 elektron (1.2) ve Fe^{2+} 'nin ferrik katyonun bir elektron indirgenmesi, (1.3) eşitliği ile oluşturulur. Anotta, su O_2 'ye oksitlenir (1.4) ve anot malzemesine bağlı olarak, adsorbe edilmiş hidroksil radikalleri oluşabilir (1.5).



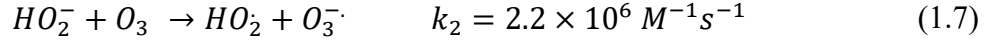
EF prosesinde, nispeten ucuz ve zararsız kimyasallar kullanılır ve uygulaması oldukça kolaydır. Bu proses ilk olarak, organik kirleticilerin arıtılması için 1960 yılında uygulanmıştır; o zamandan beri, boya endüstri atıksularında renk giderimi [17], hastane atıksularının arıtımında [19], ilaç aktif madde gideriminde [20] veya farklı atıksuların arıtılması gibi birçok atıksuların arıtımında yaygın olarak uygulanmaktadır. Ayrıca EF prosesi, sulu ortamdaki kalıcı ve/veya toksik organik kirleticilerin gideriminde önemli rol oynadığı bilinmektedir [21].

Ozonlama en yaygın olarak kullanılan ileri arıtma yöntemlerinden biridir. Toksisite giderimi uygulamalarında yüksek verim sağlayan ozonlama prosesi enerji kullanımı ve maliyet bakımından da diğer ileri oksidasyon yöntemlerine oranla avantajlıdır [18]. Ozonlama prosesinde atıksuda bulunan organik kirleticiler moleküler ozon ile doğrudan reaksiyon ile veya ozonun parçalanması sonucu meydana gelen hidroksil radikalleri ile dolaylı reaksiyonlar ile okside olmaktadır [18], [22]. Ozon molekülü C=C bağı içeren bileşikler, çeşitli fonksiyonel gruplar (OH, CH₃, OCH₃ gibi) ve anyonlar (N, P, S) ile seçici olarak reaksiyona girerken hidroksil radikalleri seçici değildir. Asidik şartlarda doğrudan reaksiyon, alkali şartlarda ise hidroksil radikalının hızlı ve seçicilik özellik göstermeyen yapısından dolayı indirect reaksiyon baskındır [23]. Düşük ozon dozlarında da atıksuda bulunan karbonat, bikarbonat gibi radikal scavenger varlığında moleküler ozon reaksiyonları dominant mekanizmadır [24]. Ozonun parçalaması (decomposition) başlangıç (1.6-(1.7), yayılım (1.8-(1.13) ve sonuçlandırma basamaklarını içeren zincir reaksiyonlar ile meydana gelmektedir.

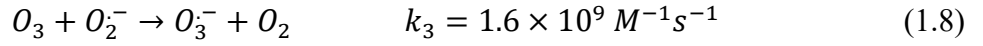
Başlangıç: OH⁻ iyonları ile O₃ reaksiyonları sonucu hidroperoksit iyonu (HO₂⁻) meydana gelir ve bu basamak mekanizmanın ilk reaksiyonudur.



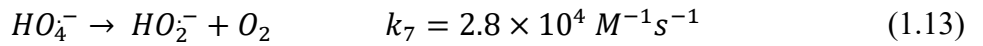
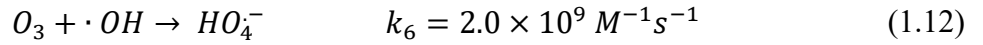
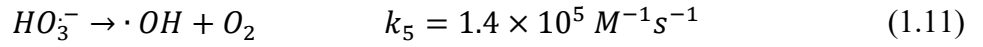
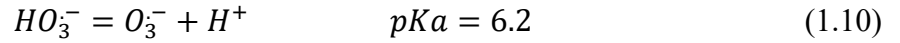
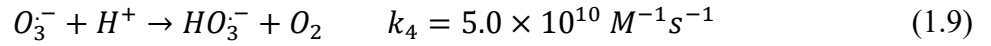
HO_2^- iyonu daha sonra O_3 reaksiyona girer.



Yayılım: O_2^- ile ozonun reaksiyonu sonucu ozonide iyonu meydana gelmektedir.



Ozonide iyonu nihai olarak parçalanarak öncel HO_3^- 'e (denklem 1.9) daha sonra OH Radikaline (1.11) eşitliği yardımıyla dönüşür. OH radikali O_3 ile reaksiyona girerek HO_4^- oluşur (1.12) ve daha sonra HO_4^- ve HO_2^- 'ya dönüşür (1.13).



Sonuçlandırma: Bu basamakta OH , HO_2^- ve O_2^- yeniden birleşmektedir [18].

Deneyisel çalışmalarda yaygın olarak kullanılan klasik optimizasyon tekniğinde bir değişken dışında tüm değişkenle sabit tutularak değişkenin giderim üzerine etkisi belirlenmektedir. Ancak tüm değişkenlerin etkisini belirlemek için çok sayıda deney yapmak gereklidir. İlave olarak değişkenler arası etkileşimi klasik optimizasyon tekniği ile belirlemek mümkün değildir. Cevap yüzey metodu (CYM) ile kaynakların verimli kullanılması, deney sayılarının azaltılması, çalışmalara harcanan zamandan ve maliyetten tasarruf sağlanması hedeflenmektedir. CYM uygulamaları genel olarak istatistiksel ve matematiksel tekniklerin birbiri ardına uygulanması olarak tanımlanmakta ve uygulama üç aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşama proses üzerinde etkili olabilecek faktör ve değişkenlerin saptanması ve bu faktör ve değişkenlerin işletme bölgesinin tanımlanması,

ikinci aşama bağımsız değişkenlerin deneme bölgesi içerisinde belirlenen seviyelerinin sistemin hedefinde oluşturdukları değerin, optimum noktaya yakın sonuçları verip vermediğinin belirlenmesidir Optimum noktaya yaklaşıldıkça, oluşan yanıt yüzeyinin eğriliği daha belirgin hale gelecektir. Bu aşama bölge tarama(region seeking) olarak tanımlanır. Üçüncü aşama, işlem optimum noktaya ulaştığında başlamaktadır. Araştırmacı; optimum nokta çevresinde gerçek yanıt fonksiyonunu hassas ve doğru bir şekilde tahmin eder ve bu tahmin optimum nokta etrafında önemli ve belirgin bir eğrilik göstermektedir. Genel olarak bu eğriliğin tahmininde ikinci dereceden modeller tercih edilir. Bu ikinci dereceden modellemede, bir önceki aşamada kullanılan deneysel dizayna ek olarak deneysel noktaların eklenmesi gerekir. Genel olarak cevap yüzey yönteminin başlıca aşamaları; denemelerin dizayn edilmesi, model geliştirilmesi(regresyon analizi), varyans analizi(ANOVA) ve optimizasyondur [25-26].

2.1 Tezin Amacı

Bu tez çalışması, medikal laboratuvarlardan kaynaklanan atıksuların ve sıvı atık yönetimi olarak iki ana başlık altında gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın ilk adımını, bu laboratuvar atıksularında uzun zamanlı karakterizasyon çalışmaları oluşturmuştur. Gerçekleştirilen izleme ve karakterizasyon çalışmaları, seçilen kuruluşun kanalizasyona bağlanmadan önceki karışım rögarından (bağlantı noktası) alınan numuneler ile gerçekleştirilmiştir. Karakterizasyon kapsamında atıksuyun içerdiği konvansiyonel parametreler, kimyasal parametreler, mikrobiyolojik parametreler (toplam ve fekal koliform, toksisite) ve mikrokirleticiler ele alınmıştır. Atıksu yönetim çalışmasını, arıtım çalışması izlemiştir. Arıtım çalışmaları kapsamında, KOİ, BOİ₅, atıksu toksisitesi, sodyum azid ve biyolojik olarak giderimi çok düşük olan üç mikrokirleticinin (Cephalexin, Ciprofloxacın ve Clarithromycin), ileri arıtma yöntemi olan elektro-Fenton ve ozonlama prosesinde giderimleri değerlendirilmiştir. Arıtım çalışmalarında, elektro-Fenton ve ozonlama prosesleri ile bu kirleticilerin giderimi optimizasyonu ve matematiksel model oluşturulması için cevap yüzey metodlarından biri olan merkezi kompozit dizayn metodu uygulanmıştır. Cevaplar ve proses değişkenleri arasındaki etkileşimi elde etmek ve verileri analiz etmek için ANOVA analizi kullanılmıştır. Proses değişkenlerinin (elektro-Fenton prosesi için pH, akım, reaksiyon süresi ve H₂O₂/KOİ oranı; ozonlama prosesi için pH, reaksiyon süresi ve ozon dozu) giderim verimleri üzerine etkileri değerlendirilmiştir.

Giderim verimlerinin tahmin edilmesi için ikinci dereceden regresyon modelleri, Statgraphics Centurion XVI.I yazılım programı kullanılarak geliştirilmiştir.

Tez çalışmasının diğer ayağını, medikal laboratuvarlarda oluşan sıvı atık yönetimine yönelik çalışmalar oluşturmıştır. Sıvı atık yönetimine yönelik çalışmaları; sağlık kuruluşunda kullanılan kimyasal maddelerin/boyaların/çözeltilerin belirlenmesi (1), medikal laboratuvarlarda sıvı oluşum noktalarının tespit edilmesi (2), oluşan sıvıların hangilerinin sıvı atık olduğunun belirlenmesi (3) ve ayrı toplanması gereken sıvı atıkların iş sağlığı ve güvenliği yönünden ayrı toplanabilirliğinin değerlendirilmesi için Fine-Kinney metodu kullanılarak risk değerlendirme çalışmasının yapılması (4) olarak sıralanabilir. Literatürde, medikal laboratuvarında oluşan atıksuların ve sıvı atıkların yönetimine yönelik bugüne kadar gerçekleştirilmiş bu kapsam ve detayda çalışma olmaması sebebiyle, sonuçların literatüre önemli bir kaynak teşkil edeceği düşünülmektedir.

2.1 Hipotez

Ülkemizde gün geçtikçe şehir hastanelerinin yaygınlaştığı ve sağlık komplekslerinin arttığı görülmektedir. Bunun yanı sıra, sağlık kuruluşlarının tanı/tetkik birimlerindeki analizörlerin ve personellerin daha etkin ve verimli şekilde kullanılabilmesi adına, “merkez laboratuvar” adı altında sağlık kuruluşları bulunmaktadır. Bu kuruluşların laboratuvarlarında makro ve mikro kirletici bakımından oldukça kompleks yüksek miktarda atıksu oluşumu meydana gelmektedir. Bu nedenle oluşan atıksuların uygun şekilde yönetilmesinin önemi gün geçtikçe artmaktadır. Bununla birlikte, bu kuruluşlarda tanı/tetkik birimlerinde kullanım sonucu oluşan kimyasal sıvı atıklar ile atıksular bünyesinde çok sayıda mikrokirletici barındırma potansiyeli olduğu halde doğrudan kanalizasyona verilmesi, özellikle biyolojik olarak giderilemeyen kirleticilerin atıksu arıtma tesislerinden arıtılmadan alıcı ortama ulaşmasına, böylece su kaynaklarının olumsuz etkilenmesine yol açabilir. Diğer taraftan, literatürde medikal laboratuvar atıksularının detaylı karakterizasyonunu ve ileri arıtma yöntemleri ile arıtımının modellenmesini kapsayan herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. Medikal laboratuvar atıksularının detaylı bir şekilde karakterizasyonunun yapıldığı, arıtılabilirliğinin çalışıldığı ve bununla birlikte oluşan sıvı atıkların yönetiminin ele alındığı bu çalışma ile gerek ülkemizde gerek diğer ülkelerde yapılan kısıtlı çalışmalara katkı sağlanmıştır.

SAĞLIK KURULUŞLARININ ATIKSU KAYNAKLARI VE KARAKTERİZASYONU

Hastaneler, şehirlerdeki en büyük su tüketicileri arasında yer almaktadır. Hastanelerde suyun kalitesi ve kullanılabilirliği, hem hasta sağlığı hem de hastanelerin günlük operasyonları için kritik öneme sahiptir. Bu nedenle, potansiyel ekonomik katkıları göz önüne alındığında, hastanelerde sürdürülebilir su yönetiminin uygulanması önemlidir. Örneğin, yapılan bir çalışmada, Boston hastanelerinde su temini ve atıksu arıtımı, toplam hizmet maliyetinin yaklaşık %22'sini oluşturduğu vurgulanmıştır [27]. Bununla birlikte, bütünsel su ve atıksu yönetimi stratejilerinin geliştirilmesiyle, sürdürülebilir bir su yönetimi sağlanabilir [28].

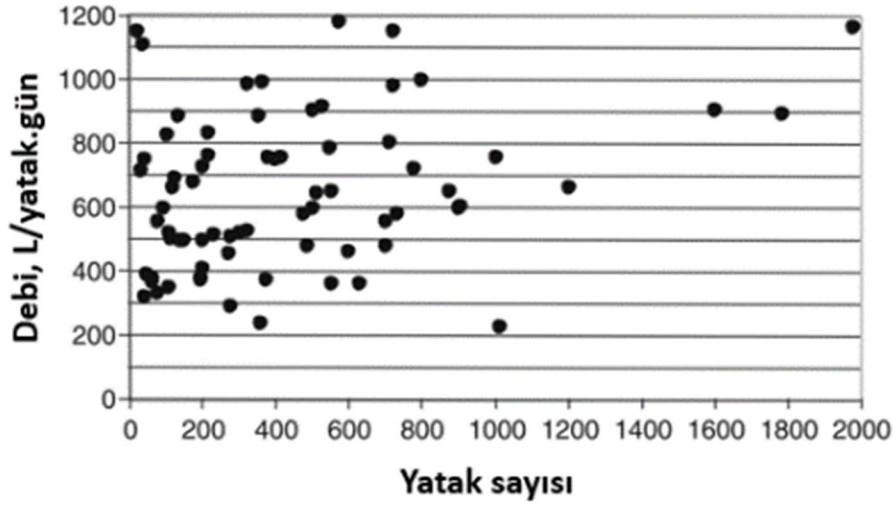
Hastaneler, uygulanan işlemlerin niteliğine bağlı olarak, çeşitli amaçlar için günlük olarak önemli miktarda su kullanmaktadır. Avustralya'da yapılan bir araştırmaya göre [29], hastanelerde en fazla su tüketimini gerektiren faaliyetler, aşağıda özetlenmiştir.

- Yıkama işlemleri (lavabo, musluk, duş vb.),
- Genel temizlik işlemleri,
- Mutfaklar ve kafeteryalar (yiyecek ve içeceklerin hazırlanması için)
- Tetkik öncesi işlemler (temizlik, sterilizasyon, yıkama, ısıtma, soğutma, su filtreleme ve yumuşatma),
- Sulama (süs bahçeleri ve çimler için).

2.1 Sağlık Kuruluşlarında Su Tüketimi

Hastanelerin ihtiyaç duyduğu su miktarı, sağladıkları hizmetlerin yanı sıra gerçekleştirilen çeşitli faaliyetlere bağlıdır. Hastanede oluşan atıksu miktarı, yatak kapasitesi; hastane yaşı; hastanenin içinde bulunduğu birimler (mutfak, çamaşırhane ve iklimlendirme faaliyetleri); servislerin, bölümlerin ve birimlerin sayısı ve türü; kurumsal yönetim politikaları ve çevrenin korunmasına dikkat edilmesi; suya erişim, iklim, kültürel yapı ve coğrafi konumu gibi faktörlere bağlıdır. Bu yüzden, hastanelerde oluşan atıksu miktarı, hastane büyüklüğü ve hastane türü ile doğrudan ilişkilendirilmesi pek mümkün değildir (Şekil 2.1). Bununla birlikte, hastanelerin su tüketiminin yatak başına günlük

olarak 200-1.200 L arasında ve yaygın olarak 200-400 L/yatak.gün civarında olduğu belirtilmektedir [30].



Şekil 2.1 Hastane büyüklüğüne göre yatak başına ve günlük su tüketimi [30]

Sağlık kuruluşlarında oluşan atıksu miktarını belirlemenin en iyi yolu, bu kuruluşlardaki su tüketim miktarının ölçülmesidir. Gelişmiş ülkelerde, ikincil ve üçüncül düzeydeki hastanelerde atıksu üretimi, genel olarak yatan hastanın su tüketimleri dikkate alınarak belirlenmektedir. Buna göre, günlük olarak küçük ölçekli bir hastanede 300-500 litre/yatan hasta, büyük ölçekli hastanede 400-700 litre/ yatan hasta-gün ve üniversite hastanesi için ise bu değer 500–900 litre/yatan hasta-gün olduğu vurgulanmıştır. Diğer taraftan, birinci basamak sağlık kuruluşlarında oluşan atıksu miktarı ise, yatan ve ayakta hasta sayılarının toplamı dikkate alınarak belirlenmektedir. Bu doğrultuda, sağlık merkezlerinde yapılan işlemlere göre minimum su kullanımının 40-60 litre/yatak hasta-gün, 5 litre/ayakta hasta-gün ve 100 litre/cerrahi işlem olabileceği tahmin edilmektedir [31]. Sağlık kuruluşlarında su kullanımının, yıkama faaliyetleri %20-40'ını, tetkik öncesi işlemlerin % 15-40'ını ve mutfak faaliyetlerinin ise %5-25'ini oluşturduğu belirtilmiştir [32].

2.1 Sağlık Kuruluşlarından Kaynaklanan Atıksuların Kirlilik Özellikleri

Sağlık kuruluşları atıksuları genel olarak, makrokirletici ve mikrokirletici olarak sınıflandırılır (Tablo 2.1). Makrokirletici olarak, fizikokimyasal parametrelerden olan pH, redoks potansiyeli, KOİ, BOİ, TOK, AKM, amonyum iyonları ve klorür,

mikrobiyolojik makrokirletici olarak ise koliformlar, bakteriler (enterokok, stafilokok, şigella, salmonella) ve virüsler yer almaktadır [33]. Mikrokirleticiler ise antibiyotikler, AOX, analjezikler, sitostatikler, hormonlar, ağır metaller, deterjanlar, antiseptikler, kontrast maddeler ve klorofenoller gibi kirleticileri kapsamaktadır. Diğer taraftan, parasetamol, siprofloksasin, sulfametoksazol gibi antibiyotiklerin yaygın olarak kullanıldığından bu ilaçların ve AOX'lerin konsantrasyonları, bu tip atıksularında yüksek seviyelerde olabilir [5].

Sağlık kuruluşlarının merkezi sterilizasyon ünitesinde, sodyum hipoklorit, aldehytler, alkoller, klorofenoller gibi maddeler içeren dezenfektanlar kullanılmaktadır. Bununla birlikte hastanelerin görüntüleme merkezinde MR ve tomografi çekimleri sırasında teknesyum ve gadolinyum gibi maddeler kullanılmaktadır.

Tablo 2.1 Hastane atıksularında bulunan makro ve mikro kirleticiler [33].

Makrokirleticiler		Mikrokirleticiler	
Fizikokimyasal Makrokirleticiler	pH	Farmasotikler ve Kişisel Bakım Ürünleri (PPCP)	Antibiyotikler
	Redoks potansiyeli		Anestezikler
	İletkenlik		Analjezikler ve Antienflamatuarlar
	KOİ		Sitostatik (hücre gelişimini durduran) ilaçlar
	BOİ		β-Blokerler
	TOK		Anti kanser ilaçları
	AKM		Diğer (Antiepileptik ilaçlar, kandaki yağı düzenleyici ilaçlar, endokrin sistemi ilaçları,
	Klorür ve serbest klorür	Radyoaktif Maddeler ve AOX'ler	Klor veren reaktifler
	Amonyum iyonları		AOX ve iyotlu röntgen kontrast maddeleri
Mikrobiyolojik Makrokirleticiler	Koliformlar	Dezenfektanlar	Sodyum hipoklorit, aldehytler, alkoller klorofenoller, vb., dörtlü amonyum
	Bakteriler (Enterokok, Stafilokok, Şigella, Salmonella).	Metaller ve Ağır Metaller	Gadolinyum, İndiyum ve Osmiyum gibi doğada nadir bulunan elementler İle Zn, Pb, Fe, Cr, Ni,
	Virüsler	Endokrin Bozucular	Fitalatlar, BisfenolA, PVC, Triklosan, Tris (2Kloretıl) Fosfat, 4 Nonilfenol, PCB'ler, Dioksin, Furan, Alkilfenoller

Hastane atıksuları fiziko-kimyasal parametre olarak, elektrik iletkenliği, biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ), kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), toplam askıda katı maddeler (AKM) ve toplam azot gibi çok sık kullanılan parametreler yer alır. Yapılan bir çalışmada, BOİ₅ 100-400 mg/L, KOİ 43-270 mg/L, AKM 150-500 mg/L ve toplam azot 30-100 mg/L aralığında bulunmuştur. Hastane atıksularında bulunan başlıca ağır metaller gadolinyum (Gd), cıva (Hg) ve platindir (Pt) (Tablo 2.2). Cd, Cu, Fe, Ni, Pb ve Zn gibi diğer ağır metaller, tipik olarak evsel atıksularında bildirildiği gibi benzer konsantrasyonlara sahiptir [5]. Ağır metallerin kaynaklarını genel olarak, tanı/tetkik birimleri ile sterilizasyon ünitelerinde kullanılan dezenfektanlar oluşturmaktadır. Cıva (Hg) genellikle teşhis ajanlarında, dezenfektanların ve diüretik ajanların aktif bileşenlerinde bulunur ve konsantrasyonu 0,3-7,5 µg/L arasında olduğu belirtilmektedir. 2000'li yılların başından bu yana, sanayileşmiş ülkelerde, daha iyi atık yönetimi uygulamaları ile Hg kontaminasyonunu azaltmak için büyük bir çaba verilmektedir. Platin içeren maddeler (örneğin, karboplatin ve sisplatin) 1970'lerin ortasından beri onkolojik işlemlerde antineoplastik olarak kullanılmıştır. Platin verildikten sonra, bu antineoplastikler farklı oranlarda atılır (hastaya bağlı). Örneğin, karboplatin uygulandıktan sonraki ilk 24 saat içinde %50-75; sisplatin uygulamadan sonraki ilk 51 gün içinde %31-85 oranında atılır. Hastaya verilen Pt'nin %70'inin hastane atıksularına karıştığı tahmin edilmektedir. Yapılan çalışmalarda, platin konsantrasyonu 0,01-289 µg/L arasında tespit edilmiştir Gadolinyum içeren maddeler (örneğin, gadodiamid, gadopentetik asit, Gd-dietilenetriamin pentaasetat), sindirim sistemi, beyin ve omurgadaki yüksek manyetik moment görüntüleme nedeniyle, manyetik rezonans görüntüleme (MRI) sırasında (oral veya intravenöz) uygulanır. Kontrast madde, uygulamadan birkaç saat sonra hastane kanalizasyonuna metabolize edilmeden salınır. 70 dakikalık kalış süresi ve 24 saat içinde %85–98 atılım ile hastanın hastanede kalış süresi boyunca, Gd'nin yaklaşık %90'ının atıldığı belirtilmektedir [5].

Tablo 2.2 Hastane atıksularının fiziko-kimyasal ve biyolojik karakterizasyonu [5]

Parametre	Konsantrasyon
İletkenlik ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	300–2.700
pH	6–9
Redoks potansiyeli (mV)	850–950
Yağ-gres (mg L^{-1})	50–210
Klorür (mg L^{-1})	80–400
Toplam azot (mg N L^{-1})	60–230
NH_4 ($\text{mg NH}_4 \text{ L}^{-1}$)	10–68
Nitrit ($\text{mg NO}_2 \text{ L}^{-1}$)	0,1–0,6
Nitrat ($\text{mg NO}_3 \text{ L}^{-1}$)	1–2
Fosfor ($\text{mg P-PO}_4 \text{ L}^{-1}$)	6–19
AKM (mg L^{-1})	116–3,260
KOİ (mg L^{-1})	39–7.764
TOK (mg L^{-1})	31–180
BOİ ₅ (mg L^{-1})	16–2.575
BOİ ₅ /KOİ	0,3–0,4
AOX ($\mu\text{g L}^{-1}$)	550–10.000
<i>E. coli</i> (MPN 100 mL^{-1})	10^3 – 10^6
Enterokok (MPN 100 mL^{-1})	10^3 – 10^6
Fekal Koliform (MPN 100 mL^{-1})	10^3 – 10^4
Toplam Koliform (MPN 100 mL^{-1})	10^4 – 10^7
EC ₅₀ (Daphnia) (TU)	9.8–117
Toplam yüzey aktif maddeler (mg L^{-1})	4–8
Toplam dezenfektanlar (mg L^{-1})	2–200
Norovirüs (genomik kopyalar) L^{-1}	2.4×10^6
Adenovirus (genomic copies L^{-1})	2.8×10^6
Rotavirus	1.9×10^6
Hepatitis A virus	10^4
Gadolinium ($\mu\text{g L}^{-1}$)	<1–300
Cıva ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,3–8
Pilatin ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,01–289
Gümüş ($\mu\text{g L}^{-1}$)	150 – 437×10^3
Arsenik ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,8–11
Bakır ($\mu\text{g L}^{-1}$)	50–230
Nikel ($\mu\text{g L}^{-1}$)	7–71
Kurşun ($\mu\text{g L}^{-1}$)	3–19
Çinko ($\mu\text{g L}^{-1}$)	70–670

Hastanelerde, yüzey, alet ve cilt dezenfeksiyonu için yüksek miktarlarda dezenfektanlar kullanılmakta olup, dezenfektan konsantrasyonu 2-200 mg/L arasında değişiklik göstermektedir [32], [4]. Dezenfektan etken maddesi olarak, arıtma tesislerinde kolay

parçalanarak alkol ve aldehitler ile parçalanması daha zor klorofenoller gibi klor içeren bileşikler kullanılır [29], [32].

Sağlık kuruluşlarında, özellikle yatan hastalar için çok sayıda ilaç kullanılmaktadır. Bu ilaçların bünyesindeki ilaç aktif maddeler, hastaların tuvalet ihtiyacını karşılaması sonucunda, atıksuya karışabilmektedir [5] (Tablo 2.3).

Tablo 2.3 Çeşitli ilaç etken maddeleri ve ait oldukları terapötik sınıflar [5]

Terapötik Sınıf	Kullanım Alanları	Etken Madde
Analjezik/ antienflamatuar	Ağrı, ateş ve inflamasyonu azaltıcı	Acetaminophen, Codeine, Diclofenac, Ibuprofen, Indomethacin, Ketoprofen, Mefenemic acid, Naproxen, Phenazone, Phenylbutazone, Propyphenazone, Salicylic acid
Antibiyotikler	Herhangi bir mikroorganizma tarafından, başka bir mikroorganizmayı öldürmek veya çoğalmasını durdurmak için üretilen	Azithromycin, Chloramphenicol, Chlortetracycline, Cefalexin, Ciprofloxacin, Clarithromycin, Danofloxacin, Doxycycline, Enoxacin, Enrofloxacin, Erythromycin, Josamycin, Metronidazole, Nifuroxazide, Norfloxacin, Ofloxacin, Oxytetracycline, Roxithromycin, Spiramycin, Sulfadiazine, Sulfamethazine, Sulfamethoxazole, Tetracycline, Tilmicosin, Trimethoprim, Tylosin A
Anti Diyabetik	Şeker düşürücü ilaçlar	Glibenclamide
Antihipertansif	Yüksek tansiyon tedavisinde	Enalapril, Hydrochlorothiazide, Lisinopril
Barbitüratlar	Sakinleştirici ve uyku getirme amacıyla kullanılan ağır bir etki yaratabilen, anestezi ilaçları	Butalbital, Pentobarbital, Phenobarbital
Beta-agonistler	Astımlı hastaların tedavisinde kullanılan ilaçlar	Clenbuterol, Salbutamol
Beta Blokerler	Hızlı kalp atışına yol açabilen sempatik sinir sisteminin belli etkilerini bloke ederek kalbin iş yükünü azaltan ilaçlar	Atenolol, Betaxolol, Cerazolol, Metoprolol, Nadolol, Pindolol, Propranolol, Sotalol, Timolol

Tablo 2.3 Çeşitli ilaç etken maddeleri ve ait oldukları terapötik sınıflar (devamı).

Terapötik Sınıf	Kullanım Alanları	Etken Madde
Diüretikler	İdrar hacmini, yani idrar itrah hızını artıran ilaçlar	Furosemide
Lipid Regülatörler	Lipid (yağ) düzenleyiciler	Atorvastatin, Bezafibrate, Clofibrilic acid, Fenofibrate, Gemfibrozil, Mevastatin, Pravastatin
Psikiyatrik ilaçlar	Psikiyatrik tedavilerde kullanılan ilaçlar	Carbamazepine, Diazepam, Fluoxetine, Lorazepam, Paroxetine
Reseptör Antagonistleri	Antihistaminik, histaminin etkisini önleyen maddelerdir (Histamin, kişinin alerjik olduğu madde ile karşılaştığında veya iltihap durumlarında ortaya çıkan önemli bir kimyasal ajandır)	Cimetidine, Famotidine, Loratadine, Ranitidine
Sitostatikler	Hücre büyümesini frenleyici ilaçlar	Tamoxifen

2010 yılında İtalya’da gerçekleştirilen bir çalışmada [5], iki hastanenin atıksularında 73 adet ilaç etken maddesi izlenmiştir. Tablo 2.4 göz önüne alındığında ise ciprofloxacin ve ofloxacin etken maddeleri ön plana çıkmaktadır. Arıtma tesisi giriş ve çıkış değerleri incelendiğinde, giriş atıksuyunda en yüksek konsantrasyona sahip olan etken maddenin 2,7 µg/L ile Hydrochlorothiazide ve 2,2 µg/L ile Ciprofloxacin olduğu görülmektedir.

Tablo 2.4 Farklı iki hastanede ve bir AAT’de ortalama ilaç konsantrasyonları [2]

Terapötik Sınıf	Etken Madde	*1. Hastane (yaz)	**2. Hastane (yaz)	2. Hastane (kış)	***AAT Giriş (kış)	AAT Çıkış (kış)
		µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L
Analjezik / antienflamatuar	Acetaminophen	4,5	4,1	2,5	0,81	0,03
	Codeine	0,36	0,53	1,9	0,11	0,066
	Diclofenac	0,3	0,22	0,51	0,44	0,28
	Ibuprofen	1,7	0,6	2,6	1	0,081
	Indomethacin	2,5	2,2	0,53	0,16	0,1
	Ketoprofen	5	1,1	1,4	0,17	0,085
	Mefenemic acid	0,33	0,12	0,55	0,9	0,66
	Naproxen	2,3	0,41	4,9	0,83	0,18
	Phenazone	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	Phenylbutazone	0,04	0,063	0,14	0,11	0,052
	Propyphenazone	0,011	<LOD	0,038	0,053	0,042
	Salicylic acid	1,3	1	2,22	0,5	0,12
Antibiyotikler	Azithromycin	0,03	0,047	0,8	0,13	0,13
	Chloramphenicol	0,012	<LOD	0,078	0,019	<LOD
	Chlortetracycline	0,04	0,077	<LOD	<LOD	<LOD
	Ciprofloxacin	12	1,6	21	2,2	0,64
	Clarithromycin	0,06	0,058	11	0,31	0,28

Tablo 2.4 Farklı iki hastanede ve bir AAT’de ortalama ilaç konsantrasyonları (devamı)

Terapötik Sınıf	Etken Madde	*1. Hastane (yaz)	**2. Hastane (yaz)	2. Hastane (kış)	***AAT Giriş (kış)	AAT Çıkış (kış)
		µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L
	Danofloxacin	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	Doxycycline	0,17	0,078	<LOD	<LOD	<LOD
	Enoxacin	0,41	0,08	0,27	0,1	0,061
	Enrofloxacin	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	Erithromycin	0,16	0,082	0,16	0,045	0,016
	Josamycin	0,003	0,012	0,01	0,002	<LOD
	Metronidazole	0,72	0,033	0,96	0,042	0,028
	Nifuroxazide	1,4	0,14	0,29	0,052	0,013
	Norfloxacin	0,07	0,034	0,35	0,02	0,15
	Ofloxacin	19	3,7	31	1	0,39
	Oxytetracycline	0,78	0,089	<LOD	<LOD	<LOD
	Roxithromycin	<LOD	<LOD	0,079	0,063	0,029
	Spiramycin	0,01	<LOD	0,068	0,061	0,029
	Sulfadiazine	0,032	0,1	0,33	0,022	0,017
	Sulfamethazine	0,007	<LOD	0,023	0,018	0,011
	Sulfamethoxazole	4,2	1,8	2	0,44	0,21
	Tetracycline	0,014	0,017	<LOD	<LOD	<LOD
	Tilmicosin	0,06	0,015	0,26	0,25	0,036
	Trimethoprim	1,2	0,65	0,18	0,058	0,04
	Tylosin A	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Anti Diyabetik	Glibenclamide	0,07	0,068	0,1	0,087	0,055
Antihipertansifler	Enalapril	0,2	0,13	0,31	0,082	<LOD
	Hydrochlorothiazide	1,8	0,68	2,2	2,7	1,2
	Lisinopril	0,25	0,21	<LOD	<LOD	<LOD
Barbitüratlar	Butalbital	0,022	0,032	0,36	0,13	0,1
	Pentobarbital	0,035	0,019	0,13	0,021	0,018
	Phenobarbital	0,0014	0,021	0,25	0,21	0,14
Reseptör Antagonistleri	Cimetidine	0,026	<LOD	0,11	0,047	0,031
	Famotidine	0,16	0,042	0,1	0,014	0,002
	Loratadine	0,003	<LOD	0,02	0,013	0,003
	Ranitidine	1,5	1,3	3	0,11	0,078
Sitostatikler	Tamoxifen	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Psikiyatrik ilaçlar	Carbamazepine	0,73	0,97	0,95	0,58	0,37
	Diazepam	<LOD	<LOD	0,031	0,076	<LOD
	Fluoxetine	0,005	0,027	0,056	0,11	0,044
	Lorazepam	0,67	0,18	0,06	0,22	0,12
	Paroxetine	<LOD	<LOD	0,067	0,041	0,013

Tablo 2.4 Farklı iki hastanede ve bir AAT’de ortalama ilaç konsantrasyonları (devamı)

Terapötik Sınıf	Etken Madde	*1. Hastane (yaz)	**2. Hastane (yaz)	2. Hastane (kış)	***AAT Giriş (kış)	AAT Çıkış (kış)
		µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L
Beta-agonistler	Clenbuterol	<LOD	<LOD	1,1	0,26	0,18
	Salbutamol	0,062	0,028	0,12	0,013	0,012
Beta Blokerler	Atenolol	5,1	2,4	5,8	2,1	0,073
	Betaxolol	0,011	<LOD	0,01	0,002	<LOD
	Cerazolol	<LOD	<LOD	0,002	0,01	<LOD
	Metoprolol	0,83	0,74	1,1	0,26	0,18
	Nadolol	<LOD	<LOD	0,0012	0,011	<LOD
	Pindolol	0,12	<LOD	0,038	0,003	<LOD
	Propranolol	0,023	0,085	0,043	0,026	0,018
	Sotalol	4,8	0,048	5,1	0,53	0,32
	Timolol	<LOD	<LOD	0,033	0,014	0,01
Diüretikler	Furosemide	14	7,1	5,8	0,42	0,27
Lipid Regülatörler	Atorvastatin	0,083	0,13	0,27	0,011	0,006
	Bezafibrate	0,95	<LOD	0,2	0,09	0,036
	Clofibric acid	0,017	<LOD	0,013	0,01	0,002
	Fenofibrate	0,01	<LOD	<LOD	0,006	0,003
	Gemfibrozil	0,019	<LOD	0,033	0,2	0,11
	Mevastatin	1,1	0,49	0,015	0,17	0,083
	Pravastatin	0,62	0,077	0,17	0,11	0,54

* 1. Hastane: Orta ölçekli ve 300 yataklı bir hastanedir. Günlük su tüketimi 160 m³tür.

** 2. Hastane: Büyük ölçekli ve 900 yataklı bir hastanedir. Günlük su tüketimi 603 m³tür.

*** Atıksu arıtma tesisi: İzgaralar+Aktif çamur+ Çöktürme+ Dezenfeksiyon(NaClO) aşamalarından oluşmaktadır.

LOD: Dedeksiyon (tespit) Limiti

SAĞLIK KURULUŞLARINDAN KAYNAKLANAN ATIKSULARIN ARITIMI

Birçok ülkede, sağlık kuruluşlarında oluşan atıksular, kanalizasyon sistemine verilir ve mikrobiyolojik organizmalara ek olarak karbon, azot ve fosfor giderimi için inşa edilmiş olan kentsel atıksu arıtma tesislerine (KAAT) iletilerek, arıtımı sağlanır. Hastane atıksuları KAAT'ye ulaşan atıksuların sadece %2'sine katkıda bulunur, ancak evsel atıksu ile birlikte arıtımı, uygun bir yöntem değildir [8], [34-35]. Bununla birlikte, birçok mikrokirletici, geleneksel arıtma yöntemlerine karşı dirençlidir. Bu kirleticilerin KAAT'lerindeki giderimleri, %10 ile %90 arasında değişmektedir [5]. Diğer taraftan, hastane atıksularındaki birçok kirletici, doğal ekosistem için ciddi problem oluşturma potansiyeli bulunmaktadır. Bu kirleticiler, canlılar üzerinde olumsuz etki yapmakla birlikte, canlı DNA'sına da hasar verebilmektedir. Bu durum, ilaç aktif maddelerin atıksulardan uzaklaştırılmasının önemli olduğunu vurgulamaktadır [36].

Hastane atıksularının arıtımına yönelik benimsenen stratejiler arasında ön arıtma, membran biyoreaktör ve ileri oksidasyon arıtma prosesi (mikrokirletici giderimi için) dâhil olmak üzere, çeşitli prosesler yer almaktadır. Diğer taraftan, özellikle gelişmekte olan birçok ülkede ileri oksidasyon, nanofiltrasyon ve ters ozmoz (RO) prosesleri, hastane atıksularının arıtımı için daha yeni uygulamalardır [35].

Bu bölümde, hastane atıksularının farklı arıtım teknolojilerinde giderimleri için genel bir bakış sunulmuştur.

3.1 Ön ve Birincil Arıtma

Ön arıtım, genellikle kaba ve kaba malzemelerin atıksudan uzaklaştırılması, böylece bir sonraki arıtma aşamalarında, arıtma tesislerindeki mevcut mekanik ve elektrikli parçaların korunması amacıyla kullanılmaktadır. Hastane atıksularının arıtımına yönelik laboratuvar ve pilot ölçekli, atıksuyun toksisitesini azaltmak ve biyobozunurluğu arttırmak (yani BOİ₅/KOİ oranını arttırmak) için spesifik arıtım çalışmaları bulunmaktadır. Pıhtılaşma-flokülasyon ve flotasyon, kendiliğinden çökemeyen maddelerin ve kolloidlerin uzaklaştırılmasını gidermek için kullanılırken, ozonlama gibi ileri oksidasyon prosesleri ise daha çok mikrokirletici giderimi gibi ikinci hedefi karşılamak

için tercih edilir [8]. Yapılan bir çalışmada, hastane atıksuyuna 200 mg/L ferrik klorür eklendiğinde, KOİ giderimi %70'den fazla olduğu, atıksuya pıhtılaştırıcı ilave edildiğinde ise giderim %98'in üzerine çıktığı görülmüştür. Bir sonraki aşamada, hidroklorür ile dezenfeksiyon aşaması sadece mikroorganizmaları değil aynı zamanda KOİ gideriminde etkilidir ve 30 dakikalık bir temas süresi ile Ca (ClO)₂ kırılma noktası dozunun 20 mg/L olduğu bulunmuştur [37]. Koagülasyon ve flokülasyon prosesleri, ilaç aktif maddelerin gideriminde etkili değildir. Aslında, sadece diklofenak ve bazı kokular %60'tan fazla giderilir. Bazı çalışmalarda, siprofloksasin bu proseste yaklaşık %17 giderildiği belirtilmektedir [8].

Hastane atıksularında KOİ giderimini iyileştirme ve biyobozunurluğu artırma için bir ön arıtım olarak ozonlama, O₃/UV ve O₃/UV/H₂O₂ gibi prosesler uygulanabilir [38]. Absorbans giderimi açısından, en iyi proses, ileri oksidasyon prosesinin O₃/UV olduğu, H₂O₂ eklenmesi, hidroksil radikalleri üzerinde olumlu etkiye yol açarak daha yüksek giderim verimi sağladığı belirtilmektedir. Diğer taraftan, hemodiyaliz atıksuları üzerinde gerçekleştirilen ozon ile BOİ₅/KOİ oranında ciddi sağlanabilir [39]. Biyolojik bozunmayı artırmak için başka bir seçenek, foto-fenton prosesleri kullanılarak elde edilebilir [40]. Fenton prosesi, dezenfektan adımı olarak da işlev görebilir ve toplam koliform gideriminde etkilidir [41].

Ozonlama, Fenton ve foto-Fenton proseslerinin hastane atıksuyunun ön arıtımı için bir çözüm olarak önerilmektedir. Yatırım, işletme ve bakım maliyetlerini değerlendirmek için bir ekonomik analiz gerekli olacaktır. Ayrıca, bu ileri teknolojileri “n arıtım” olarak benimsemenin yeterliliği de toksikolojik bir bakış açısıyla doğrulanması gerektiği vurgulanmaktadır [8].

3.2 İkincil Arıtım

Hastane atıksularının biyolojik giderimi için çoğunlukla MBR kullanıldığı görülmektedir [8]. Bununla birlikte klasik aktif çamur sistemleri [12], [34], [42] ve anaerobik-aerobik sabit film biyoreaktör [43], havalandırmalı sabit film biyofiltresi, hareketli yatak biyofilm reaktörü, biyofilm destekli CAS reaktör ile birleştirilmiş ultrafiltrasyon membranlar [44], yatay ve dikey yeraltı akış sistemleri bir fungi biyoreaktör [45] gibi sistemler, hastane atıksularının arıtımı için kullanılmaktadır. Literatürde hastane atıksuları arıtımı için kullanılan sistemler ve performansları, aşağıda özetlenmiştir.

3.2.1 Membran Biyoreaktör

Kentsel atıksularda yer alan makro ve mikro kirleticilerin gideriminde MBR'ler sıklıkla kullanılmaktadır. Hastane atıksularında mikrokirletici konsantrasyonu kentsel evsel atıksuya kıyasla daha yüksek olması ve ağır metaller, dezenfektanlar ve deterjanlar içermesi, biyolojik aktiviteleri üzerindeki potansiyel inhibisyon etkisinin olması, hastane atıksularının yönetiminin önemli olduğu görülmektedir [8].

Hastane atıksularının arıtımına yönelik çalışmalarda, hastane atıksuları genellikle kaba bir elemeye (2 mm), bazen ince bir elek veya elek (0,5–1 mm) işlemine tabi tutulurken, birincil arıtma nadiren tabi tutulduğu (HRT 2-10) h) görülmektedir. MBR'larda iyi performans elde etmek için ön işlemler son derece önemlidir. Yapılan bir çalışmada, hastane atıksuları, bez parçaları, karton parçaları gibi kaba parçacıklar içerdiği, bu maddelerin atıksu arıtma sistemlerine veya membranları tıkararak hareketli parçalara olumsuz etkilediği görülmüştür [8]. Başka bir çalışmada ise [46], MBR performansına katkıda bulunacak en uygun teknolojiyi bulmak için farklı ön işlem araştırmıştır.

MBR prosesi, çalışma süresi boyunca iyi kalite ve kararlı çıkış ürettiği ve NF/RO ve ileri oksidasyon prosesleri gibi ileri teknolojiler için uygun olduğu için hastane atıksuları için yeterli bir ikincil arıtma olduğu görülmektedir [47-48]. Bununla birlikte, İtalya'da [2], Almanya'da [49] ve Çin'de [13] hastane atıksularının arıtımı için tam ölçekli MBR sistemler bulunmaktadır.

3.2.2 Klasik Aktif Çamur Sistemi

Sağlık kuruluşlarını atıksularının arıtımına yönelik kullanılan arıtma sistemlerinden klasik aktif çamur sistemi (KAÇ) ile ilgili literatür çalışmaları incelendiğinde, özellikle MBR gibi çok tercih edilmediği görülmektedir. Hastane atıksularına yönelik KAÇ prosesi ile ilgili literatür çalışmaları incelendiğinde, giderimi incelenen ilaç aktif maddelerden ibuprofen (%92), salisilik asit (%79) ve kafein (%75), naproksen, gemfibrozil, parasetamol ve etinil estradiol (EE2) için yüksek giderim verimleri (%67, %63, %61 ve %43) bulunurken, karbamazepin ve fenazon (sırasıyla %30 ve %13) için düşük bulunmuştur [8].

3.2.3 Diğer Arıtma Sistemleri

Hastane atıksularının yönetimine yönelik çeşitli ülkelerde uygulanan arıtma sistemleri, bu bölüm altında kısaca özetlenerek, çalışmalar hakkında bilgiler verilmiştir. Literatür

alışmaları incelendiğinde, medikal laboratuvar atıksularını arıtımına yönelik arıtma çalışmalarının çok sınırlı olduğundan, arıtım çalışmalarının çoğunlukla hastane atıksularına yönelik olarak yapıldığı görölmektedir.

Literatür çalışmalarında, hem toz hem de granül aktif karbonun hastane atıksularının arıtımı için kullanıldığı görölmektedir. Aktif karbon ise (hem toz hem de granül formlar: PAC ve GAC), ortaya çıkan kirletici maddelerin, özellikle Log $K_{ow} > 2$ olan polar olmayan bileşiklerin gideriminde büyük potansiyele sahiptir [5]. Yapılan bir çalışmada [50], toz aktif karbon ile endokrin bozucu bileşiklerin uzaklaştırılma potansiyelinin % 90'a kadar olabileceği (5 mg/L PAC ve 4 saat temas süresinde), başka bir çalışmada ise [51], 66 ilaç aktif maddesi incelemiş ve bunlardan sadece dokuzunun 5 saatlik temas süresi ile 5 mg /L PAC dozunda %50'den daha az bir giderim verimi olduğu belirtilmiştir. Ancak bu proseslerde, karbon rejenerasyonu/bertaraf sorununu önemli bir problemdir. PAC, arazi dolgusu veya diğer katıların elleçlenmesi yoluyla atılmalı, GAC ise ya atılmalı ya da yenilenmelidir. GAC'nin termal rejenerasyonu, eser mikro-kirleticilerin varlığı sebebiyle, daha büyük çevresel risklere yol açabilecek önemli miktarda enerji gerektirebildiği için maliyet fayda analizi ile bu faktörler dikkate alması gerektiği belirtilmektedir [5].

Adsorbe edilebilir organik bileşikler (yaygın olarak AOX olarak adlandırılır), çevrede en kalıcı olan ve gıda zincirinde birikme eğilimi gösteren bileşiklerdir; genellikle insanlar ve sudaki organizmalar için toksiktirler. Bazı farmasötikler ve metabolitleri organik bağlı halojenler içerebilir ve bu durum AOX artışına katkıda bulunabilir. Hastane atıksularının, AOX yüküne katkıda bulunanların başını, kontrast maddeler eker. Diğer taraftan, laboratuvarlarda, dezenfektanlarda, temizlik ürünlerinde ve klor içeren ilaçlarda kullanılan solventlerin salınımı, AOX konsantrasyonuna, daha az katkıda bulunur [52].

Literatür çalışmalarında, farklı kirleticiler için farklı arıtma teknolojileri ile çalışmalar bulunmaktadır. Bir kirleticinin giderim verimi, kirletici türüne ve arıtma teknolojisinin işletim şartlarına göre farklılık göstermektedir. Konvansiyonel arıtma teknolojilerinde, çoğunlukla mikrokirleticilerinin giderim verimleri, oldukça düşüktür. Ancak, çoğunluğu biyolojik arıtmaya ilave olarak ileri oksidasyon gibi teknolojiler eklendiğinde, genel olarak mikrokirleticilerin giderim verimlerinin yükseldiği görölmüştür. Özellikle son yıllarda, ileri arıtma teknolojilerinin hastane atıksularının arıtılması konusunda birçok çalışma yapılmıştır ve kirletici türüne bağlı olarak ve özellikle hibrit sistemler tercih edildiği durumlarda, yüksek seviyelerde giderim verimleri elde edildiği görölmektedir.

3.3 İleri Oksidasyon Prosesleri

Günümüzde, konvansiyonel biyolojik arıtma tesisleri, maliyet etkinliği nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Diğer taraftan, bu arıtma tesisleri mikrokirletici ve metabolit giderimi için tasarlanmamıştır. Diğer taraftan, Avrupa Birliği mevzuatı çerçevesinde, 2013/39/UE sayılı Direktif ve 2015/495/UE sayılı izleme listesinde, sırasıyla 41 organik öncelikli madde ve 17 yeni kirletici madde, yüzey sularında izlenmeye alınmıştır. Bu doğrultuda, 2013/39/UE sayılı direktifte, bu maddelerin giderilmesi için yeni arıtma çözümlerinin geliştirilmesi vurgulanmıştır [15].

Atıksu arıtma teknolojileri arasında, ileri oksidasyon prosesleri (AOP'ler), biyolojik olarak giderilemeyen veya biyolojik giderimi zayıf toksik organik bileşikler içeren atıksuların arıtılmasında, sıklıkla kullanılmaktadır. İleri oksidasyon prosesleri, çözültide hidroksil radikali ($\bullet\text{OH}$) gibi çok güçlü bir oksitleyici ajanın etkili su arıtımı için yeterli miktarda üretilmesini içeren, ortam sıcaklığına ve basıncına göre değişim gösteren etkili bir arıtım işlemleri olarak tanımlanmaktadır [15], [53]. İleri oksidasyon prosesleri günümüzde, çeşitli varyasyonlar şeklinde kullanıldığı görülmektedir. Kullanılan ileri oksidasyon prosesleri arasında, (1) homojen ultraviyole (UV) ışıınımı-her birine doğrudan hidrojen peroksit aracılık ettiği fotolotik oksidasyon ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$) ve /veya ozon ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ veya UV/O_3), (2) Fenton ve elektro-Fenton prosesleri, (3) yarı iletken katalizörler kullanılarak heterojen fotokataliz (UV/TiO_2), (4) ultrasonik ışınlama (sonoliz), (5) süperkritik su oksidasyonu, (6) elektrokimyasal su oksidasyonu, (7) ozonlama ve (8) elektron ışıını ışıınımı gibi prosesler yer almaktadır (Şekil 3.1). Her ne kadar bu teknolojiler, farklı metotlar içermesine rağmen, çoğu elektrik enerjisine dayalıdır ve kirletici maddelerin giderilmesi için ortak hidroksil radikali oluşturmaktadır.



Şekil 3.1 İleri oksidasyon prosesleri
[54]

İleri oksidasyon prosesleri, günümüzde arıtımı yaygın olarak çalışılan mikrokirleticilerin gideriminde sıklıkla tercih edildiği görülmektedir. Literatür çalışmaları incelendiğinde, ileri oksidasyon prosesleri ile %90'nın üzerinde ilaç aktif madde giderim verimi sağlandığı görülmektedir. İleri oksidasyonda farmasotik bileşiklerin konsantrasyonu ve bozunma derecesi, oksidasyon dozu, atıksu kalitesi parametreleri ve işletme şartları arıtım verimini etkilemektedir [33]. İleri oksidasyon prosesleri olan ozon ve elektro-fenton sistemine ait bilgiler, aşağıda detaylı bir şekilde sunulmuştur.

3.3.1 Ozon Prosesi

Ozon, üç oksijen atomundan oluşur ve çok çeşitli kirleticilerin su ortamından uzaklaştırılması için uzun yıllardır kullanılmaktadır. Ozon, Yunancada koklamak anlamına gelen ozein kelimesinden türetilmiş olup, ilk su dezenfeksiyonu için kullanılmıştır [55].

Ozon, güçlü bir oksitleyici ajandır ve suda 20 °C'de ortalama 20 ila 30 dakikalık bir yarı ömre sahip, çok hızlı ayrışan ve oldukça dengesiz bir gazdır. Yarı ömrü, sudaki ozon reaktif safsızlıklarına bağlıdır; bu süre atıksuda yaklaşık bir saniye kadar kısa sürebilirken, temiz suda yaklaşık bir saat sürebilir. Bu bakımdan hızla ayrışabileceği ve depolanamayacağı için ozon, uygulama noktasında üretilir. Çoğu zaman, çok az kısmı çözünenlerle reaksiyona girerken, büyük bir kısım reaksiyondan önce bile ayrışabilir. Bu

ayırışma, çözelti içindeki hidroksit iyonları veya diğer çözeltiler ile katalize edilir. Dahası ozon, suda oksijenden on kat daha iyi çözünür ve su sıcaklığı arttıkça ozonun çözünürlüğü azalır [56].

Güçlü bir oksidan (ozonun redoks potansiyeli 2,07 V, klorun -1,3 V ve oksijen -0,40 V) olan ozon, genel olarak dezenfeksiyon uygulamalarının yanı sıra, KOİ ve renk gideriminde, tat ve koku kontrolünde sıklıkla kullanılmaktadır. Ayrıca ozon, endokrin bozucu bileşikler, pestisitler, kalıcı organik kirleticiler ve farmasötik bileşikler vb. gideriminde sıklıkla tercih edilir [56].

Ozonun çözünürlüğü, ortam sıcaklığına, gaz fazdaki ozon konsantrasyonuna bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Bununla birlikte, ozonun stabilitesi suyun pH'sına da bağlı olup, pH artışı, ozonun stabilitesine negatif etki yapmaktadır (Tablo 3.2).

Tablo 3.1 Ozon gazının çözünürlüğü (mg/L)
[55]

Ozon gazı	5 °C	10 °C	15 °C	20 °C
%1,5	11,09	9,75	8,40	6,43
%2	14,79	13	11,19	8,57
%3	22,18	19,5	16,79	12,86

Tablo 3.2 pH'ya bağlı bakiye ozon değerleri
[57]

Süre, dk.	pH:7,6	pH:8,5	pH:9,2
3	98	90	65
6	92	70	40
18	78	30	5

Ozonlama Prosesinin Mekanizması

Ozonlama prosesi, su matrisinde yer alan organik madde türü ve içeriği, alkalinite, pH, reaktiflerin doğası, yapısı ve diğer faktörlere bağlıdır. Bu proseste ozon, organik, inorganik bileşiklerle ve moleküler ozon ile doğrudan veya hidroksil radikalleri ($\bullet\text{OH}$) gibi serbest radikaller ile dolaylı reaksiyona girer. Genel olarak bu iki yol, kirletici için

rekabet eder. Hidroksil radikal oksidasyonu ile karşılaştırıldığında, ozonla doğrudan oksidasyon, nispeten yavaştır ancak konsantrasyonu daha yüksektir. İçme suyu arıtımında ozon, dirençli aromatik bileşikler ve tri- ve tetrakloroetan gibi klorlu çözücülerini oksitlemek için hidroksil radikallerini tercih eder. Bununla birlikte ozonlama, çok düşük pH'larda yapıldığında veya rekabetçi reaksiyonlarda, hidroksil radikallerini tüketen yüksek konsantrasyon varlığında gerçekleşmeyebilir. Yüzey suları nötr pH (7-8) değerinde olduğundan, doğrudan ve dolaylı oksidasyonlar, ozonlama işlemi için önemli bir rol oynar [58]. Dahası, sudaki doğal organik maddelerin (NOM), ozonun azalmasına yol açtığı ve böylece $\bullet\text{OH}$ radikallerinin oluşumunu kolaylaştırdığı, NOM'nin $\bullet\text{OH}$ radikalleriyle reaksiyona girdiği ve sudaki mevcut ozonu parçalayan süperoksit radikalleri oluşturduğu belirtilmektedir [59].

Elektronik konfigürasyonu nedeniyle ozon, suda farklı reaksiyonlara girer. Bu reaksiyonlar üç kategoriye ayrılabilir.

- Yükseltgenme-indirgenme reaksiyonları
- Dipolar çevrimli reaksiyonlar
- Elektrofilik yer değiştirme reaksiyonları

Alkali bir ortamda, sudaki herhangi bir organik maddeyle, son derece reaktif olan hidroksil radikalleri, serbest radikaller oluşturur. Bu nedenle, sudaki ozon reaksiyonları doğrudan ve dolaylı reaksiyonlar olarak sınıflandırılabilir. Doğrudan reaksiyonlar, gerçek ozon reaksiyonlarıdır, yani ozon molekülünün herhangi bir kimyasal ile yaptığı reaksiyonlardır. Dolaylı reaksiyonlar ise, sudaki bileşiklerle, ozonun ayrışmasından ortaya çıkan hidroksil radikalleri arasındaki reaksiyonlardır. Ozonun doğrudan ve dolaylı reaksiyonu, farklı oksidasyon ürünlerinin oluşmasına yol açar ve farklı kinetikler tarafından kontrol edilir [58].

3.3.2 Ozon İle İlgili Yapılan Arıtım Çalışmaları

Konvansiyonel atıksu arıtma tesisleri, mikrokirletici gideriminde sınırlı giderim verimine sahip olduğu için bu maddelerin giderimine yönelik, çeşitli ileri arıtma teknolojileri kullanılmaktadır. İleri arıtma teknolojilerinden biri olan ozon, atıksulardaki farmasötik maddeleri ve diğer mikrokirleticileri uzaklaştırmak için sıklıkla kullanılmaktadır [60]. Bu

bölümde, özellikle mikrokirletici gideriminde ozonun kullanıldığı çalışmalar ve çalışmalara ait sonuçlar özetlenerek aşağıda sunulmuştur.

Antibiyotik gruplarından oxytetracycline giderimine yönelik yapılan çalışmada [61], pH 3,7 ile 11 arasında ve 3 farklı pH değerinde ozonlama çalışması gerçekleştirilmiştir. KOİ giderim verimi yüksek pH'da, ozonun ayrışma hızının artması ile birlikte arttığı görülmüştür. Bununla birlikte oxytetracycline'in kısmi ozonlanmasından (5-30 dk.) sonra oluşan yan ürünlerin, ana bileşiğe göre daha toksik olduğu belirlemiştir. Başka bir çalışmada ise [62], bir antibiyotik çeşidi olan sulfamethoxazole'ün ozonlamayla verimli bir şekilde parçalandığı belirlenmiştir.

Sağlık kuruluşu atıksularının ön arıtımı için ozon kullanıldığı bir çalışmada [11], ozon tüketimi kinetiği, ozon ve kolayca okside olabilen organik madde ve sitostatik bileşikler arasındaki reaksiyon hız katsayılarını çalışılmış, atıksularda tespit edilen irinotekan, ifosfamid, siklofosfamid ve kapesitabin olmak üzere dört sitostatik bileşiklerin ozon arıtım sonrası, tamamen giderildikleri görülmüştür. Hastanelerde oluşan çamaşır atıksularının arıtımına yönelik yapılan başka bir çalışmada [63], fotokatalitik ozonlama (O_3 , UV, UV/ O_3 , UV/ O_3 / Fe^{2+} 50 mg/L ve 150 mg/L) temelli ileri oksidatif işlemler ile arıtımı değerlendirilmiştir. Çalışmada kullanılan atıksuyun kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ-3343,8 mg/L), biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ₅ -1906,4 mg/L), toplam Kjeldahl azotu (TKN-79,8 mg/L) ve Daphnia magna toksisite (EC_{50} = 1,73) değerleri, oldukça yüksektir. UV/ O_3 / Fe^{2+} 150 mg/L ile arıtım, KOİ (%59,1), BOİ₅ (%50,3) ve TKN (%86,8) gideriminde daha etkili olduğu görülmüş, D. magna toksisitesinde ise, O_3 (EC_{50} =%47,3), UV (EC_{50} =%50,6) ve UV/ O_3 / Fe^{2+} 150 mg/L (EC_{50} =%45,4) işlemlerinde anlamlı düşüş olduğu bulunmuştur. Bu çalışmaya göre, uygulanan arıtma proseslerinin sağlık kuruluşu çamaşır atıksularının arıtımında etkili olduğunu, toksisite ve genotoksisiteye neden olan kirleticilerin uzaklaştırılmasına yönelik bir alternatif olabileceği belirtilmiştir. Başka bir çalışmada, terapatik sınıfı antibiyotik olan amoksisilin içeren gerçek farmasötik atıksu, ozon (O_3) ve aerobik biyodegradasyon ile birlikte arıtılmıştır [64]. Çalışmada kullanılan atıksu, yüksek organik madde içeriğine (TOC: 803 mg C/L ve KOİ: 2775 mg O_2 /L), yüksek amoksisilin içeriğine (50 mg/L) ve akut ekotoksisite (Aliivibrio fischeri aTU: 48,22) değerine sahip olduğu, ozonlama ile amoksisilin gideriminin %99'a kadar gerçekleştiği bulunmuştur. Yine başka bir çalışmada [65], sağlık kuruluşu atıksularının membran biyoreaktör (MBR) ile arıtıldığı pilot ölçekli bir tesisin arıtılmış çıkış sularında,

pH 7-8,5 arasında 25 mikrokirleticinin ozon ile arıtımı çalışılmış, çalışılan mikrokirtecilerin üçte ikisinin, düşük ozon dozlarında %80'den fazla giderildiği görülmüştür. Sağlık kuruluşu atıksularının MBR çıkışında ozon arıtımı yapıldığı ve Norfloxacin (NOR), Ciprofloxacin (CIP), Ofloxacin (OFL) ve Sulfamethoxazole (SMZ) gibi antibiyotiklerin giderimlerinin değerlendirildiği başka bir çalışmada [66], MBR arıtım sonrası, NOR, CIP, OFL ve SMZ'nin giderim verimliliğinin, %90, %83, %81 ve %39 olduğu görülmüştür. MBR sonrası ozon uygulandığında ise, NOR, CIP, OFL ve SMZ için sırasıyla %87, %83, %81 ve %66 giderim verimi gerçekleştirildiği görülmüştür. Ülkemizde yapılan bir çalışmada [38], nükleer tıp, onkoloji, radyoloji, tıbbi genetik ve tıbbi teşhis ünitesi olan, 750 yatak kapasitesi bulunan hastanenin çıkış atıksuyunun ileri oksidasyon prosesleri ile arıtımı çalışılmıştır. Bunun için, 2 litrelik kesikli reaktör ve %9 konsantrasyona sahip O_3 kullanılmış, reaktöre hidrojen peroksit ilave edilmiş, UV ışınlama 254 nm'de oluşan düşük basınçlı cıva lambalarla sağlanmıştır (2x2.2 W). Çalışmada O_3 /UV/ H_2O_2 prosesi ile 60 dakika reaksiyon süresinde, 1,75 ml (%30 luk) H_2O_2 ve 10 mg/L O_3 kullanılarak, %45 KOİ giderim verimi gözlenmiştir. Diğer taraftan O_3 /UV uygulandığında ise 40 dakikalık reaksiyon süresi, pH:2 değerinde ve 7,5 mg/L O_3 kullanılarak %92 giderim olduğu belirtilmiştir.

3.3.3 Elektro-Fenton Prosesi

Elektro-Fenton (EF), ileri oksidasyon reaksiyon kimyasına dayanan, suyun iyileştirilmesi için ortaya çıkan arıtım proseslerindendir. Bu proses, toksik ve kalıcı pestisitler, organik sentetik boyalar, farmasötikler ve kişisel bakım ürünleri gibi kirleticilerin atıksudan uzaklaştırılmasında son on yılda sıklıkla tercih edildiği görülmektedir. EF prosesi, H_2O_2 'nin O_2 veya hava ile beslenen uygun bir katotta sürekli elektrojenerasyonuna dayanır ve oksidan olan hidroksil radikali ($\bullet OH$) üretmek için arıtımı yapılan çözeltiye, bir demir katalizör eklenmesi ile gerçekleşir. Bölünmemiş bir hücrede, proses, anotta oluşan oksidan $\bullet OH$ içeren kirleticilerin ROS ile eş zamanlı olarak giderilmesi ile karmaşıklaşır. Bu yüzden elektro-oksidasyon yönteminin kimyasal Fenton işlemiyle karşılaştırıldığında en önemli avantajları, aşağıda özetlenmiştir [53].

- Nakliyesi, depolanması ve taşınması gibi riskleri içeren H_2O_2 yerinde üretimi,
- Mekanik çalışmalara izin vermek için bozunma kinetiğinin kontrol edilmesi olasılığı,

- Katotta devam eden Fe^{2+} rejenerasyonu nedeniyle organik kirleticilerin daha yüksek bozunma oranı ve çamur üretimini en aza indirmesi,
- İşlem parametreleri optimize edilmişse, genel mineralizasyonun nispeten düşük bir maliyetle uygulanabilirliği.

EF prosesinde, Fe^{3+} , elektrokimyasal kataliz olarak bilinen reaksiyon ile Fe^{2+} 'ye (3.1) indirgenmektedir [53].



Fe^{2+} 'nın hızlı rejenerasyonu, proste $\bullet\text{OH}$ üretimini hızlandırır. Bu, kullanılan benzer ileri oksidasyon (AO) ve Fenton proseslerinden çok daha fazla bozunma kabiliyetine sahip olan elektrokimyasal ileri oksidasyon proseslerle (EAOP) elde edilen organik çözeltilerin dekontaminasyonunu artırır [53].

Elektro-Fentonu Etkileyen Faktörler

pH: Üretilen demir ve hidroksil radikalının varyasyonunu kontrol ettiği için pH, EF işleminde önemli bir etkiye sahiptir. Düşük pH'da EF işlemi daha verimli gerçekleştiğinden, tüm deneyler asidik aralıkta gerçekleştirilir. Bununla birlikte pH 3-4 aralığı, maksimum giderim için ideal şart olarak ifade edilir. pH 2'nin altında giderim, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ve $[\text{H}_3\text{O}_2]^{2+}$ üretimi nedeniyle azaldığı, 4'ün üzerindeki pH'larda ise, hidroksil radikalının oluşması sebebiyle önemsiz miktarda giderim olduğu belirtilir. Özetle, pH 3 aralığında maksimum giderim verimliliği gerçekleşir ve reaksiyon süresi arttıkça pH değeri artar. pH 3 aralığında reaksiyon süresi, kullanılan elektrik gücüyle ters orantılıdır. Hidrojen peroksit üretimi için düşük pH değerleri daha uygundur, böylece çözünmüş oksijenin hidrojen peroksit'e dönüştürülmesi asidik çözelti içinde proton tüketir. pH değeri arttığında, demir iyonları çöker. Diğer taraftan pH 2'nin altında, Fe^{2+} tarafından H_2O_2 , OH^- 'ye dönüşmez. Tablo 3.3'te elektro-fenon prosesi ile ilgili yapılan çalışmalar yer almaktadır ve bu çalışmalara göre, EF prosesindeki pH değerinin, 2-4 arasında olduğu görülmektedir [67].

Tablo 3.3 Farklı çalışmalarda EF prosesinde optimum pH değerleri [67]

Atıksu	Elektrot	Optimum pH	Parametre, giderim, %	Süre, dk.
Kağıt atıksuyu	Katot: silindirik demir elektrokimyasal reaktör Anot: 8 düz bıçaklı türbin çarkı	2	KOİ-80	-
Boya atıksuyu	Katot: Grafit keçe parçası -60cm ² kalınlık- 0,5cm Anot - Silindirik ızgara	3	TOK-95	210
Sızıntı suyu	Katot: Titanyum - 10cm x 15cm Anot: Ti/IrO ₂ -RuO ₂ -TiO ₂ -10cm x 15cm	3	KOİ-68	240
Sentetik atıksu	Demir elektrot	3	97	25
Gerçek boyama atıksuyu	Katot: grafit çubuk Anot:Pt/Ti	3	70,6	150

Sıcaklık: Elektro fenton prosesinde sıcaklık önemli bir parametredir. Sıcaklık, giderim verimini olumsuz etkiler ve sıcaklık arttığında giderim verimi düşer. Sıcaklık arttıkça, H₂O₂ konsantrasyonu ve çözünmüş oksijen (ÇO) konsantrasyonun azalır. Sıcaklık ile H₂O₂'nin kendi kendine ayrışması ile oksijen artar. Sıcaklık 10 °C'ye çıktığında, ayrışma oranı iki katına çıkar. Diğer taraftan, sıcaklık çok düşük ve çok yüksek olduğunda, proses verimi olumsuz etkilenir. EF prosesinin optimum çalışma sıcaklığı 20-30 °C civarındadır [67].

Akım Yoğunluğu: EF prosesinde akım, önemli bir parametredir. Akım yoğunluğu arttıkça, katot üzerindeki hidrojen peroksit üretim hızı, enerji tüketimi artar ve buna bağlı olarak kirletici giderim verimi artar. Akım yoğunluğu artması, EF proses maliyetini ciddi oranda etkiler. Bu yüzden EF prosesinde akım yoğunluğu, daima düşüktür. Literatür çalışmaları incelendiğinde, EF prosesinde akım yoğunluğu, çoğunlukla 10 A/m²'den daha az olduğu görülmektedir [67].

Fe²⁺ konsantrasyonu: Fe²⁺ konsantrasyonu artarsa, fenton reaksiyonları yardımıyla hidroksil radikalleri oluşur ve prosesin giderim verimi düşer. Fe²⁺ konsantrasyonu

0,2mM'den yüksekse, Fe^{2+} iyonları varlığında, hidroksil radikallerinin yüzdesi artar. Bununla birlikte Fe^{2+} konsantrasyonu, reaksiyon kinetik hızını da etkilerler. Başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonu, $\text{Fe}^{3+} \text{H}_2\text{O}_2$ kompleksleri için faydalıdır. Fe^{2+} konsantrasyon 500 mg/L'den fazla ise, OH radikalleri aşağıdaki reaksiyonla yoluyla tüketilir [67].



H_2O_2 konsantrasyonu: H_2O_2 konsantrasyon dozu arttığında, hidroksil radikal oluşumu artar ve kirletici giderim verimi de artar. Ancak, H_2O_2 konsantrasyonu düştüğünde giderim etkilenmez, çünkü kirleticilerin giderimi, H_2O_2 ilavesi sonucu hidroksil radikalının konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak artar ve H_2O_2 konsantrasyonu, Fe^{3+} oluşum hızının artmasına yardımcı olur [67].

Elektrotlar arasındaki mesafe: Elektrotlar arasındaki mesafelerinin azalması, elektrolit içerisindeki ohmik düşüşün azalmasına, ardından eşdeğer elektrik iletkenliğinin ve voltajın azalmasına yol açar. Elektrotların yakınlığı, daha iyi performansa yol açar. Anot ve katot arasındaki kısa devreleri önlemek için, elektrotların yaklaşık mesafeyi tutması gerekir ve yapılan çalışmalarda, optimum mesafenin 1,3-2,1 cm arasında olduğu belirtilmiştir [67].

3.3.4 Elektro-Fenton ile Yapılan Arıtım Çalışmaları

Hastane atıksuları, bünyesinde birçok toksik ve kalıcı organik madde barındırabilmektedir ve bu atıksuların arıtımı, kentsel atıksu arıtma tesislerinde biyolojik yollarla yeterli düzeyde giderilememektedir. Bu yüzden, bu tip atıksuların toksisitesini ve organik madde giderimini arttırmak ve biyolojik arıtma verimini arttırmak için öncesinde ileri oksidasyon proseslerine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu proseslerden biri de Fenton prosesi olup, diğer ileri oksidasyon proseslerine nazaran basit ve ekonomik olmakla birlikte, kısa reaksiyon zamanı ihtiyacı gibi avantaja sahiptir [68]. Aşağıda literatürde hastane atıksularının fenton prosesi ile ilgili arıtım çalışmaları özetlenmiştir.

Gerçek bir hastane atıksuyunun arıtılması için fenton oksidasyonu kullanılmış, sıcaklığın artmasıyla H_2O_2 tüketiminin verimliliğini artmış, yüksek reaksiyon sürelerinden ve büyük H_2O_2 ve demir konsantrasyonlarına olan ihtiyacının önlendiği tespit edilmiştir [69]. Bu yaklaşım, hastanede kirli çamaşırların yıkanması ve dezenfeksiyonu yüksek sıcaklıkta gerçekleştirildiğinden, çamaşır yıkama akımında bulunan ısı enerjisinin

avantajlarından yararlanmaya imkân vermiştir. Çalışmada, gerçek atıksuyun KOİ = 365 mg L⁻¹, Fenol = 8,4 mg L⁻¹, toplam koliform= 4.16x10⁶ MPN 100 mL, 5 toksisite birimi olup, stokiyometrik H₂O₂ miktarı 1000 mg L⁻¹ ve düşük demir konsantrasyonu (25 mg/L⁻¹ Fe³⁺) ile 50-90 °C'de etkin bir oksidasyon gerçekleştirilmiştir. 90 °C'de gerçekleşen arıtım çalışmasında, fenolik bileşiklerin tamamen giderilmesini ve 1 saatlik reaksiyon süresinde KOİ ve TOK'nun sırasıyla %70 ve %50 giderim sağlandığı belirtilmiştir.

Başka bir çalışmada [70], 0,1 Mm'de kafein ve 5-fluorourasil içeren gerçek bir atıksuda, elektro-fenton hem ön arıtım hem de son arıtım olarak uygulanmıştır. İlk olarak biyolojik arıtım uygulanmış, KOİ ve ilaçların bir kısmı giderilmiş, biyolojik arıtım sonrası elektro-fenton uygulandığında ise bu kirleticilerin tamamen gideriminin sağlandığı belirtilmiştir. Elektro-fenton ön arıtım olarak uygulandığında, 30 dakika reaksiyon sonrasında, başlangıçta çok düşük olan BOİ₅/KOİ değeri, 500 ve 800 mA'lık bir akım ile sırasıyla 0,38 ve 0,58'e kadar yükseldiği görülmüştür. Biyolojik arıtmanın verimi, EF ön-muamelesinden sonra biyolojik olarak parçalanabilirlik artışı ile arttığı görülmüştür.

Yapılan başka bir çalışmada [71], pH=3'de moksifloksasinin elektro-fenton prosesi ile giderimi araştırılmış, KOİ ve moksifloksasin konsantrasyonunda önemli derecede giderim sağlandığı görülmüştür. Diğer bir çalışmada [72], elektro-Fenton (EF) prosesi ile antibiyotik türü olan levofloksasinin (LEV) giderimi araştırılmıştır. Çalışmada, LEV'nin etkili giderimi için 400 mA'lık optimum bir akım değeri ve katalizör (Fe²⁺) konsantrasyonu 0,1 mM ideal olduğu ve 6 saatlik elektroliz sonunda %91 giderim gerçekleştiği görülmüştür.

Yapılan başka bir çalışmada [73], antibiyotik çeşidi olan sülfametazinin (SMT) elektrokimyasal oksidasyonu ve mineralizasyonu üzerindeki etkisi, platin (Pt), bor katkılı elmas (BDD) ve grafit keçe ile test edilmiştir. Elektro-Fenton işlemi pH=3 ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Grafit keçe, düşük akım yoğunluğunda SMT'nin oksidasyonu için en etkili anot olarak bulunmuş; ancak yüksek akım yoğunluklarında uzun elektroliz süresine ihtiyaç duyduğu görülmüştür. Diğer taraftan BDD, SMT'in neredeyse tamamının mineralizasyon (%98,5) olmasına imkân verdiği belirtilmiştir.

Başka bir çalışmada [74], radyokontrast madde olan diatrizoik asidin (DIA) giderimi, foto-Fenton (PF) prosesi ile gerçekleştirilmiştir. İlk olarak, H₂O₂ dozajının giderim veriminde etkinliği, ultraviyole (UV) ışınlama ile belirlenmiştir. Sistem, 20 Mm giriş

H₂O₂ konsantrasyonuyla 4 saatte sonunda, toplam organik karbon (TOK) %60 giderim seviyesine ulaşırken diğer konsantrasyon değerleri, TOK giderim verimliliğinde bir düşüşe neden olduğu gözlemlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, arıtım için 0.25 mM Fe³⁺ ve 20 mM H₂O₂'nin en iyi koşullar olduğu ve 4 saatlik arıtım sonrası %80 TOK giderim verimi elde edildiği görülmüştür.

Yapılan başka bir çalışmada [36], atıksudan ilaç aktif maddelerin (bezafibrat, gemfibrozil, indometazin ve sülfametoksazol (BGIS)) ve biyolojik organik maddelerin (BOM) giderimi, düşük akım yoğunluğunda (1,2 L s⁻¹ ve 1,56 mA cm²), anot olarak bor katkılı elmas kullanılarak ön arıtım olarak elektro-fenton prosesi kullanılarak çalışılmıştır. Ön arıtım sonrası, ilaçlarda %50 seviyelerinde giderim olurken, BOM'da herhangi bir giderim olmadığı görülmüş, hemen akabinde biyolojik arıtım uygulanmış ve %100 BGIS ve %83 BOM giderim gerçekleştiği görülmüştür.

Başka bir çalışmada [75], hastane atıksularının biyo-bozunabilirliği artırmak ve atıksuyun KOİ'sini gidermek için akışkan yataklı solar foto-fenton prosesi kullanılmıştır. Optimum koşullar, pH=3, Fe²⁺ dozajı 5 mM, H₂O₂ dozajı 50 mM olarak uygulanmıştır. 90 dakikalık arıtım sonunda, KOİ giderimi %98 olduğu ve BOD₅/KOİ oranı 0,16'dan 0,7'ye yükseldiği görülmüştür.

İlaç atıksularında bulunan AOX ve TOK değerlerinin fenton yardımıyla gideriminin CYM modeli ile optimize edildiği bir çalışmada [76], optimum pH, Fe²⁺ konsantrasyonu, H₂O₂/Fe²⁺ mol oranı ve reaksiyon süresi sırasıyla 3,3, 19,05 mM, 20,16 ve 2,2 saat olarak tespit edilmiş ve bu koşullar altında %92 AOX ve %75 TOK giderimi gerçekleşmiştir. Bununla birlikte, 11 çeşit AOX içeren 33 çeşit organik bileşiğin 28'inin tamamen fenton işlemi ile giderildiği, ancak fenton reaksiyonları sonucunda, toplam AOX değerinin düşmesine rağmen yeni AOX bileşiklerinin oluştuğu görülmüştür.

İlaç atıksularının biyolojik arıtılabilirliğinin arttırmak için fenton prosesinin uygulanabilirliğinin araştırıldığı bir çalışmada [77], çalışılan atıksuyun KOİ değeri 900 ila 7000 mg/L arasında olup, arıtma çalışmaları sırasıyla pH=3,5 ve pH=7 aralığında gerçekleştirilmiş, en yüksek KOİ giderimi, H₂O₂/Fe²⁺ mol oranı, 150-250 olduğunda gerçekleştiği görülmüştür. H₂O₂/Fe²⁺ oranı 155 olduğunda, 0,3 M H₂O₂ ve 0,002M Fe²⁺ değerlerine sahip olduğu ve bu şartlarda %45-65 KOİ giderimi sağlandığı belirtilmiştir.

SAĞLIK KURULUŞLARINDA OLUŞAN SIVI ATIKLARIN/ATIKSULARIN YÖNETİMİ

Sağlık kuruluşlarında, özellikle laboratuvarlarda birçok kimyasal madde ve boyalar kullanılmaktadır. Kimyasal maddeler ve boyar maddeler, doku tipleme, boyama veya immünohistokimya gibi analizörlerde kullanıldığı gibi boyama sırasında manuel olarak da kullanılmaktadır. Bu kimyasal maddelerden özellikle alkol, formaldehit, ksilen, aseton ve hematoksilen, tetkik sırasında analizörlerde yüksek miktarda kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra laboratuvarlarda, bünyesinde tek tip kimyasal madde veya birden fazla kimyasal madde içeren, Modifiye Giemsa, Eozin, Basic fuksin, Hematoksilen, Oil Red O ve Sudan Black gibi birçok boyar maddeler kullanılabilmektedir [78].

Sağlık kuruluşlarında oluşan sıvılar, bünyesindeki kimyasal maddelerin risk kodlarından yola çıkılarak, tehlikelilik özellikleri belirlenmektedir. Buna göre, eğer bu sıvılar, “Atık Yönetimi Yönetmeliği’nde yer alan tehlikeli eşik konsantrasyonları aşan değerler içeriyorsa, “tehlikeli atık” olarak değerlendirilir ve “sıvı atık” olarak ayrı toplanması gerekmektedir. Tehlikeli olan ve ayrı toplanan sıvı atıklar, mevcut durumda yakılarak bertaraf edilmektedir. Diğer taraftan, sıvı atıkların güvenli bir şekilde toplanması, taşınması ve depolanması gerekmektedir. Bununla birlikte, sağlık kuruluşlarında ayrı toplanan sıvı atıkların, iş sağlığı ve güvenliği açısından çalışan ve hasta güvenliği göz önünde bulundurularak yürütülmelidir. Bu durum, sağlık kuruluşlarına hem maddi yük hem de iş yükü getirebilmektedir.

Sağlık kuruluşlarında oluşan sıvı atıkların/atıksuların yönetimine yönelik, ulusal ve uluslararası uygulamaları incelenerek, aşağıda detaylı bir şekilde sunulmuştur.

4.1 Dünya Sağlık Örgütü (DSÖ)

Sağlık kuruluşlarında oluşan tehlikeli atıklar; tanı, deneysel çalışmalar, temizlik ve dezenfeksiyon işlemleri yapılırken kullanılan maddeler olarak tanımlanmaktadır ve bu atıkların tehlikeli olduğu düşünülmektedir. Kimyasal özellikleri toksik, korozif, yanabilir, reaktif ya da okside olabilen maddeler tehlikeli olarak tanımlanmaktadır. Tehlikeli olmayan kimyasal atıklar, şeker, aminoasitler, organik ve inorganik tuzlar gibi maddeler

olarak tanımlanmıştır. En tehlikeli maddeler olarak tanımlanan atıkların başında; Formaldehitler, X-ray ünitesinde oluşan fotografik sabitleyici ve geliştirici çözeltiler içeren atıklar, glutaraldehit, patoloji ve histoloji birimlerinde oluşan, halojenli ve halojenli olmayan atık içerikli solventler, radyoaktif atıklar, farmakolojik atıklar, ağır metal içerikli atıklar gelmektedir. Diğer taraftan, cıva yüksek derecede toksik olmasına rağmen, hastanelerde özellikle diş biriminde, amalgam yapımı ve sökümü sırasında yüksek cıva içerikli atıklar oluşmaktadır. Tablo 4.1’de, sağlık kuruluşlarında kimyasal kaynaklı oluşan sıvı atıklar verilmiştir [31].

Tablo 4.1 Sağlık kuruluşlarından kaynaklanan kimyasal atıklar [31].

Halojenli Solventler	Kloroform, Metilen Klorür, Perkloroetilen, Soğutucular, Trikloroetilen
Halojenli Olmayan Solventler	Solventler Aseton, Asetonitril, Etanol, Etil Asetat, Formaldehit, İzopropanol, Metanol, Toluen, Ksilen
Halojenli Dezenfektanlar	Kalsiyum hipoklorit, Klor dioksit, İyotlu Çözeltiler, İyodofor, Sodyum Dikloroizosiyanürat, Sodyum Hipoklorit, Beyazlatıcılar
Aldehitler	Formaldehit, Glutaraldehit, Ortofitalaldehit
Alkoller	Etanol, İzopropanol, Fenol
Diğer Dezenfektanlar	Hidrojen Peroksit, Peroksiasetik Asit, Kuaterner Amin
Metaller	Arsenik, Kadmiyum, Krom, Kurşun, Cıva, Gümüş
Asitler	Asetik, Kromik, Hidroklorik, Nitrik, Sülfürik
Bazlar	Amonyum Hidroksit, Potasyum hidroksit, Sodyum Hidroksit
Oksitleyiciler	Beyazlatıcılar, Hidrojen peroksit, Potasyum Dikromat, Potasyum Permanganat
İndirgen Maddeler	Sodyum Bisülfid, Sodyum Sülfid
Karışık	Anestezik Gazlar, Asbestler, Etilen Oksit, Bitki İlaçları, Boyalar, Böcek İlaçları, Atık Yağlar

Sağlık kuruluşlarında oluşan sıvı atıkların, yönetimine yönelik DSÖ önerileri, aşağıda özetlenmiştir.

- Çeşitli kimyasallar (laboratuvarlarda ve hastane genelinde kullanılan kimyasal) ya da ilaç atıkları ayrı olarak toplanmalı ve biriktirilmeli.
- Sıvı kimyasal atıklar, birbirleriyle karıştırılmamalı ve kanalizasyona deşarj edilmemeli ve sızdırmaz kaplarda saklanmalıdır.

- Fotokimyasal proseslerden meydana gelen gümüş geri kazanılmalıdır.

DSÖ tarafından hazırlanan rehberde, sağlık kuruluşlarında oluşan atıksular için alıcı ortam deşarj değerleri de yer almaktadır (Tablo 4.2).

Tablo 4.2 DSÖ'nün hastane atıksuları ile ilgili deşarj standartları [31].

Parametre	Limit Değer
pH	6-9
BOİ ₅	50 mg/L
KOİ	250 mg/L
Toplam Askıda Katı Madde	20 mg/L
Yağ ve Gres	10 mg/L
Kadmiyum	0,1 mg/L
Kromiyum	0,5 mg/L
Kurşun	0,1 mg/L
Cıva	0,01 mg/L
Toplam Bakiye Klor	0,2 mg/L
Fenol	0,5 mg/l
Fekal Koliform	400 N/100 ml

4.2 Avrupa Birliği Mevzuatı

Avrupa Birliği'nin çevre politikası, 'kirleten öder' ilkesini benimsemektedir. Buna göre, kirliliği mümkün mertebe kaynağında önlemek, azaltmak ve ortadan kaldırmak; doğanın ve doğal kaynakların ekolojik dengeye zarar verecek şekilde işletilmesini engellemek, çevresel yükümlülükleri tüm politikalara entegre etmek ve sürdürülebilir kalkınmayı teşvik etmek, vurgusu en temel işlemlerdendir. AB Atık Çerçeve Direktifi ve Su Çerçeve Direktifinin, sağlık kuruluşlarında oluşan sıvı atık ve atıksular ile ilgili olabilecek bölümleri aşağıda özetlenmiştir.

Atık Çerçeve Direktifi

Avrupa Birliği'nde atık yönetimi, atık yönetimi hiyerarşisi tanımlayan, Atık Çerçeve Direktifi ile yerine getirilmektedir. Bu direktifin genel politikası, atık oluşumunun mümkün olduğunca engellenmesi ve daha az atığın düzenli depolama alanlarında bertaraf edilmesi hedeflenmektedir.

Atık Çerçeve Direktifinde, hastane atıksularına ilişkin özel düzenleme bulunmamaktadır. Ancak ilgili direktifte, tehlikeli atık kodları ve sağlık sektöründe oluşan sıvı atıklara ilişkin maddeler bulunmaktadır. Bu kodlar, Ülkemizde uygulanan “Atık Yönetimi Yönetmeliği” hükümlerinde yer alan atık kodları ile aynıdır (Tablo 4.3). Burada yer alan 18 01 06 kodlu sıvı atıklar “Tehlikeli maddeler içeren ya da tehlikeli maddelerden oluşan kimyasallar”, muhtemel tehlikeli atık olarak nitelendirilmekte (M harfi ile gösterilmektedir) ve değerlendirmeye tabi tutulması gerekmektedir.

Tablo 4.3 AB Atık Çerçeve Direktifi’nde yer alan sağlık kuruluşları ile ilgili kodlar

18 01 01	Kesiciler (18 01 03 hariç)	
18 01 02	Kan torbaları ve kan yedekleri dahil vücut parçaları ve organları (18 01 03 hariç)	
18 01 03*	Enfeksiyonu önlemek amacı ile toplanmaları ve bertarafı özel işleme tabi olan atıklar	A
18 01 04	Enfeksiyonu önlemek amacı ile toplanmaları ve bertarafı özel işleme tabi olmayan atıklar (örneğin sargılar, vücut alçıları, tek kullanımlık giysiler, alt bezleri)	
18 01 06*	Tehlikeli maddeler içeren ya da tehlikeli maddelerden oluşan kimyasallar	M
18 01 07	18 01 06 dışındaki kimyasallar	
18 01 08*	Sitotoksik ve sitostatik ilaçlar	A
18 01 09	18 01 08 dışındaki ilaçlar	
18 01 10*	Dış tedavisinden kaynaklanan amalgam atıkları	A

A: Tehlikeli atık , M: Muhtemel tehlikeli atık

AB Su Kalitesi Yönetimi

Avrupa Birliği (AB) ülkelerinin birçoğunun sanayileşme düzeyi oldukça gelişmiş olduğundan bu birlik, su kalitesinin artırılmasından, denizlerdeki kirlenmenin engellenmesine, sulara karışan tehlikeli maddelere kadar birçok düzenleme içeren kapsamlı bir su politikasına sahiptir. Birlik kapsamında, ilk olarak, "Çevresel Kalite Standartları" ve "Deşarj Sınır Değerleri" olan “Avrupa Su Hukuku” çalışması gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmayı, 1991 tarihli "Kentsel Atıkların Ele Alınması Direktifi" ve "Nitratlar Direktifi", 1996'da benimsenen "Entegre Kirlenmenin Önlenmesinin Kontrolü için Direktif" ve 1998'de benimsenen "İçme Suyu Direktifi" gibi önemli çalışmalar takip etmiştir. AB’de, 1995'ten itibaren, birçok ve dağınık kanun yerine, daha bütünsel ve kapsamlı bir yasa öngörmüştür ve 22 Kasım 2000'de “Su Çerçeve Direktifi” yürürlüğe girmiştir [79].

4.3 Avrupa Birliği Ülkelerindeki Uygulamalar

İtalya’da sağlık kuruluşlarında kullanılan analizör sistemlerinde ve laboratuvarlarda oluşan oluşan sıvı atıkların kanalizasyona dökölmesi yasak olup, ayrı toplanmaktadır. Diğer taraftan, az miktardaki vücut sıvı atıklarının kanalizasyona deşarjına izin verilmektedir. İtalya’da sağlık kuruluşlarında oluşan atıksuların bertarafına yönelik ilki 2006, ikincisi 2011 yılı olmak üzere, bir yasal düzenleme yapılmıştır. İki yönetmelik karşılaştırıldığında, 2006 yılında sadece alıcı ortam için deşarj limit değerleri bulunurken, 2011 yılında ise alıcı ortam yerine, kanalizasyona deşarj standartları getirilmiştir. Buna göre, kanalizasyona deşarjı için KOİ 700 mg/l, BOİ 300 mg/l, toplam fosfor 30 mg/l, yağ-gres 40 mg/l, AKM 700 mg/L, olarak belirlenmiştir [80].

İspanya’da, 1997 yılından itibaren 2005 yılına kadar tüm atıksuları kapsayan tek bir deşarj standardı bulunurken, 2005 yılında ilgili mevzuat revize edilerek, tıbbi aktiviteler için ayrı bir deşarj sınırlaması oluşturulmuştur. 2005 yılında çıkan ve mevcut kullanımdaki yönetmelikte sadece kanalizasyon sistemine deşarj limitleri belirlenmiştir. İki yönetmelik karşılaştırıldığında, 2005 yılı versiyonunda, kanalizasyon sistemine deşarj limitleri BOİ, KOİ, sülfat ve AKM aısından neredeyse 2 kat artış olduğu görölmektedir. bununla birlikte, revize edilen 2005 yılındaki yönetmelikte KOİ, BOİ, AKM değerleri sırasıyla 1750 mg/l, 1000 mg/l ve 1000 mg/l olduğu, ilave olarak AOX, H₂S, toksisite, iletkenlik, toplam azot ve toplam fosfat için limit değerler belirlendiği görölmektedir [80].

Almanya’da sağlık kuruluşlarından kaynaklanan atıksular, kamusal tesislerden gelen atıksularla birlikte muamele görmekte olup, hastane atıksuları için ayrı bir uygulama bulunmamaktadır. Diğer taraftan, sağlık kuruluşlarından oluşan atıksular için, Alman Su, Atıksu ve Atık Birliği (DWA) tarafından hazırlanmış ve 2010 yılında yayınlanmış Merkblatt DWA-M 775 (2010) isimli bir rehber doküman bulunmaktadır. Rehber doküman, laboratuvarlarda oluşan atıksuların yönetimine yönelik öneri ve uygulamaları içermektedir.

Avusturya’da, hastane laboratuvarları ile diğer bilim, kimya ve tıbbi araştırma gibi laboratuvarlarda oluşan sıvı atıkların/atıksuların kanalizasyona veya alıcı ortama verilmesi, 2016 yılında hazırlanan ayrı bir mevzuat ile düzenlenmiştir. Bu mevzuata göre, hastane laboratuvarlarında oluşan sıvı atıkların/atıksuların hem alıcı ortam hem de kanalizasyona deşarjı için antimon, mangan, molibden, talyum, vanadyum, bizmut,

volfram, amonyum gibi inorganik parametreler ile organik parametre olarak toplam hidrokarbonlar için limit değerler belirlenmiştir.

İngiltere’de de Almanya’da olduğu gibi sağlık kuruluşlarında oluşan ve evsel nitelikli olmayan atıksular ticari atıksu olarak değerlendirilmekte ve bu tür deşarjlar kendi coğrafi bölgelerinde bulunan “Kanalizasyon İdaresi” tarafından düzenlenmektedir (İngiltere’de 12 adet kanalizasyon idaresi bulunmaktadır). Ticari atıksuların deşarjı açısından, tek düzenleyici kanalizasyon idaresidir.

4.4 Türkiye’de Sağlık Kuruluşları İçin Sıvı Atık/Atıksuyu Yönetimi

Türkiye’de sağlık kuruluşlarında oluşan sıvı atıkların/atıksuların yönetimine yönelik özel bir düzenleme mevcut değildir. Sağlık kuruluşlarından kaynaklanan atıksular, Çevre ve Şehircilik Bakanlığı tarafından çıkarılan Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği kapsamında, evsel atıksular olarak değerlendirmektedir (Madde 3, b bendi, Değişik:RG-13/2/2008-26786). Bu yüzden, sağlık kuruluşunun bulunduğu Su ve Kanalizasyon İdaresi, bu kuruluşlarda oluşan atıksuların kanalizasyona bağlantısı için izin prosedürü uygulamaktadır.

Diğer taraftan, sağlık kuruluşlarında oluşan sıvı atıklar, Atık Yönetimi Yönetmeliği’ne (AYY) göre yönetilmektedir. Oluşan sıvı atıklar, AYY Ek-4’e göre atık kodları altında, değerlendirilmektedir. Buna göre, sağlık kuruluşlarından kaynaklanan sıvı atıklar “18-İnsan ve Hayvan Sağlığı ve/veya Bu Konulardaki Araştırmalardan Kaynaklanan Atıklar (Doğrudan Sağlığa İlişkin Olmayan Mutfak ve Restoran Atıkları Hariç)” altında yer almaktadır. Ayrıca röntgen çekimleri sırasında ortaya çıkan sıvı atıklar ise “09-Fotoğraf Endüstrisinden Kaynaklanan Atıklar” başlığı altında değerlendirilmektedir. Bununla birlikte, AYY Ek-4 atık listesinde, Saha Dışı Arıtmaya Gönderilecek Sulu Sıvı Atıklar başlığı altında, “Tehlikeli maddeler içeren sulu sıvı atıklar” 16 10 01* atık kodu ile (M) muhtemel tehlikeli atık olarak, “16 10 01 dışındaki sulu sıvı atıkları” 16 10 02 atık kodu ile tehlikesiz atık olarak, “Tehlikeli madde içeren sulu derişik maddeler” 16 10 03* atık kodu ile (M) muhtemel tehlikeli atık olarak, “16 10 03 dışındaki sulu derişik maddeler” ise 16 10 04 atık kodu ile tehlikesiz atık olarak tanımlanmıştır. (M) ile işaretlenmiş olan atıkların tehlikeli olup olmadığının belirlenmesi için bu yönetmeliğin 11 inci maddesinde öngörülen atığın tehlikelilik özelliklerinin belirlenmesine yönelik çalışma yapılması gerektiği vurgulanmıştır.

Optimizasyon, bir sistemden maksimum fayda elde etmek için sistemin, sürecin veya ürünün performansının iyileştirilmesi olarak tanımlanabilir. Optimizasyon terimi, analitik kimyada, mümkün olan en iyi yanıtı üreten bir prosedürün uygulanacağı koşulları keşfetmenin bir aracı olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Analitik kimyadaki optimizasyon, bir kerede bir faktörün deneysel bir tepki üzerindeki etkisinin izlenmesiyle gerçekleştirilir ve sadece bir parametre değiştirilirken, diğerleri sabit bir seviyede tutulur. Bu optimizasyon tekniğine, tek seferde bir değişken denir. Bu tekniğin en büyük dezavantajı, incelenen değişkenler arasındaki etkileşimli etkileri, içermemesidir. Sonuç olarak bu teknik, parametrenin yanıt üzerindeki tam etkilerini göstermemektedir. Tek faktörlü optimizasyonun bir başka dezavantajı, araştırmanın yürütülmesi için gerekli deney sayısındaki artıştır, bu da zaman ve masrafların artmasına ve gereğinden fazla reaktiflerin ve malzemelerin kullanımına yol açar. Bu tür problemlerin üstesinden gelmek için çok değişkenli istatistik tekniklerin kullanılmasıyla, analitik prosedürlerin optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Analitik optimizasyonda sıklıkla tercih edilen çok değişkenli teknikler arasında, cevap yüzey metodolojisi (CYM) yer alır. Cevap yüzey metodolojisi, bir polinom denkleminin deneysel verilere uymasını temel alan, matematiksel ve istatistiksel tekniklerin bir araya getirilmesidir; bu, bir veri kümesinin istatistiksel öngörülerini yapmak amacıyla davranışını tanımlamalıdır. Bir cevap veya ilgili bir cevap grubu, çeşitli değişkenlerden etkilendiğinde, metodun uygulanabilirliği artar. Amaç, en iyi sistem performansını elde etmek için, bu değişkenlerin seviyelerini aynı anda optimize etmektir [81].

CYM, bir takım değişkenler ile sistem çıktısı veya yanıt arasındaki bilinmeyen ilişkiyi incelemek için fiziksel deneylerin yapıldığı bilim disiplinlerinden kaynaklanmaktadır ve bunlar için sadece birkaç deney değeri elde edilmektedir. Bu ilişkiler daha sonra cevap yüzeyi adı verilen matematiksel bir model kullanılarak modellenir. Cevap yüzeyine dayalı optimizasyon, deneysel optimizasyon olarak adlandırılır. Deneyler ucuz olduğunda, deneysel optimizasyon geleneksel analitik optimizasyon için geliştirilen yöntemleri doğrudan kullanabilir. Deneyler pahalı olduğunda, optimizasyonun toplam

maliyetini azaltmak için optimizasyon için gerekli deney sayısı en aza indirilmelidir [82]. Bazı bilim insanları [83], deneysel optimizasyonu analitik optimizasyondan ayıran iki faktör olduğunu belirtmiştir. Birincisi, deneylerin gruplar halinde daha ucuz olması ve ikincisi deneylerden uygun türevleri elde etmenin zor olmasıdır. CYM üç ana senaryoda ele alınabilir [84];

- 1) İyi dizayn edilmiş sistem performansı söz konusu olduğunda, yanıtın en iyi optimum değerini elde etmek için CYM kullanılabilir.
- 2) Sınırlı sayıda deney olması durumunda, CYM, genel cevap sistemini daha iyi anlamak için kullanılabilir.
- 3) Yüksek çaba ve gelişmiş hesaplama kaynakları ile karmaşık analize ihtiyaç duyulması durumunda, karmaşık analizin yerini almak için birkaç sayıda çalışma ile basitleştirilmiş bir eşdeğer tepki yüzeyi elde edilebilir.

CYM'ni uygulamadan önce, incelenen deney bölgesinde hangi deneylerin yapılması gerektiğini tanımlayacak, deneysel bir tasarım seçmek gerekir. Bu amaç için bazı deneysel matrisler vardır. Birinci derece modeller için deneysel tasarımlar (örn. faktöryel tasarımlar), veri seti eğrilik göstermediğinde kullanılabilir. Bununla birlikte, lineer fonksiyonlar ile tarif edilemeyen deneysel verilere bir cevap fonksiyonuna yaklaşmak için, üç seviyeli faktöryel, Box-Behnken, merkezi kompozit ve Doehlert tasarımları gibi ikinci dereceden tepki yüzeyleri için deneysel tasarımlar kullanılmalıdır [81].

5.1 Cevap Yüzey Metodolojisi Terimleri

Analitik yöntemlerin optimizasyonunda, ilk olarak cevap yüzeyine ait bazı anahtar terimlerin açıklanması önemlidir. Bu doğrultuda, bu metoda ait bazı terimler açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmaktadır [81], [85].

Deney alanı, incelenen deneysel değişkenlerin minimum ve maksimum limitleri ile tanımlandığı, araştırılma sınırıdır.

Deney tasarımı, incelenen değişkenlerin farklı seviye kombinasyonlarından oluşan bir matris tarafından tanımlanan spesifik bir deney setidir. Doehlert, ikinci derece deneysel bir tasarım örneğidir. Bu tasarım, yanıtları elde etmek için deneysel olarak uygulanması gereken değişken seviyeleri için belirli bir kombinasyonlar kümesi tanımlar.

Faktörler veya bağımsız değişkenler, birbirinden bağımsız olarak değiştirilebilen deneysel değişkenlerdir. Bağımsız değişkenler arasında pH, sıcaklık, reaktif konsantrasyonu, reaksiyon süresi, akış hızı vb.

Sürekli değişkenler, sürekli değiştirilebilen bağımsız değişkenlerdir.

Ayrık değişkenler, kademeli olarak değiştirilen bağımsız değişkenlere denir (örneğin çözücü tipi).

Değişken seviyesi, bir değişkenin deneyleri gerçekleştirmesi gereken farklı değerleridir. Örneğin değişken olarak pH izlendiğinde, pH:4, pH:5, pH:6, pH:7 ve pH:8 olarak beş seviyede incelenebilir.

Cevaplar veya bağımlı değişkenler, deneylerden elde edilen sonuçların ölçülen değerleridir.

Tesadüfi Hata (Residual), belirli bir koşul kümesi için hesaplanan ve deneysel sonuç arasındaki farktır. Deneysel verilere yerleştirilmiş iyi bir matematiksel modelin hata değeri düşüktür.

5.2 Cevap Yüzey Metodolojisinin Teorisi

Cevap Yüzey Metodolojisi ilk olarak, bir değişken grubuna, parametrelerin yanıtı arasındaki ilişkilerin ampirik çalışmasında bir teknik olarak Box ve Wilson tarafından 1951 yılında ortaya çıkmıştır [84]. Bu terim, matematiksel modelin uygunluğundan sonra ortaya çıkan grafiksel perspektiften kaynaklanmıştır ve kullanımı, kemometri (istatistiksel analizin analitik kimyaya uygulanması) metinlerinde yaygın olarak benimsenmiştir. CYM, deneysel tasarımıyla ilgili elde edilen deneysel verilere ampirik modellerin uyumunu temel alan bir grup matematiksel ve istatistiksel teknikten oluşur. Bu amaca yönelik olarak, incelenen sistemi tanımlamak ve optimizasyonuna kadar deney koşullarını araştırmak (modellemek ve yer değiştirmek) için doğrusal veya kare polinom fonksiyonları kullanılır. CYM'nin bir optimizasyon tekniği olarak uygulanması durumunda, aşağıda verilen 6 ana aşama, iyi bilinmesi gerekmektedir [81].

1. Araştırmanın amacına ve araştırmacının deneyimine göre ön çalışmalar ve deney bölgesinin sınırlandırılması yoluyla sistem üzerindeki önemli bağımsız değişkenlerin seçilmesi,
2. Deney tasarımının seçimi ve seçilen deney matrisine göre deneylerin yapılması,

3. Elde edilen deneysel verilerin bir polinomial fonksiyon yoluyla, matematiksel ve istatistiksel olarak değerlendirilmesi,
4. Modelin uygunluğunun değerlendirilmesi;
5. Optimal bölgeye doğru bir yer değiştirme gerçekleştirmenin gerekliliği ve olasılığının doğrulanması,
6. İncelenen her değişken için optimum değerlerin elde edilmesi.

5.2.1 Değişkenlerin Taranması

Çok sayıda değişken, çalışmanın sonucunu etkileyebilir. Yani, çok sayıda değişkenlerin her birinin küçük etkileri tanımlamak ve kontrol etmek oldukça güçtür. Bu nedenle, küçük katkılardan ziyade, büyük etkileri olan değişkenleri seçmek gerekir. Deneyler rastgele yapılırsa, elde edilen sonuçların yorumlanması güçleşir. Bu nedenle deneylerin, istenilen veya beklenen sonuçlara ışık tutacak şekilde planlanması bir gerekliliktir. Çeşitli deneysel değişkenlerden hangilerinin ve etkileşimlerinin daha önemli etkiler gösterdiğini belirlemek için bir ön çalışma yapılmalıdır. Tam veya kesirli iki seviyeli faktöriyel tasarımlar, bu amaç için temel olarak verimli ve ekonomik oldukları için kullanılabilir [85].

5.2.2 Deneysel Tasarım

CYM'de kullanılabilecek en basit model doğrusal bir işleve dayanmaktadır. Uygulaması için, elde edilen yanıtların aşağıdaki denklem (5.1)'e, iyi oturtulması gerekmektedir.

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \varepsilon \quad (5.1)$$

Burada k değişken sayısı, β_0 sabit terimi, β_i doğrusal parametrelerin katsayılarını, x_i değişkenleri ve ε ise tesadüfi hata değerini temsil eder.

Deney tasarımında yanıtlar/cevaplar, eğrilik göstermemelidir. Gerçek cevap yüzeyindeki eğriliği belirlemede, birinci dereceden polinomiyal modeller, yetersiz kalmaktadır. Bu yüzden eğriliği belirlemek için ikinci dereceden bir model kullanılmalıdır [86]. Birinci dereceden etkilerin tahmininde, ikinci dereceden denklemler kullanılır. Polinomiyal modelinin bir sonraki seviyesi, farklı deneysel değişkenler arasındaki etkileşimi tanımlayan ek terimler içermelidir. Bu şekilde, ikinci dereceden bir etkileşim modeli, aşağıdaki denklem ile ifade edilir.

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{1 \leq i \leq j}^n \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (5.2)$$

burada β_{ij} , etkileşim parametrelerinin katsayılarını temsil eder.

Kritik bir noktayı (maksimum, minimum veya eyer) belirlemek için, polinom fonksiyonunun aşağıdaki denkleme göre, ikinci dereceden terimler içermesi gerekir.

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{1 \leq i \leq j}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (5.3)$$

Burada β_{ii} ikinci dereceden parametrenin katsayılarını temsil eder

Denklem (5.3)'te yer alan parametreleri tahmin etmek için deney tasarımı, incelenen tüm değişkenlerin en az üç faktör düzeyinde gerçekleştirilmesini sağlamalıdır. Böylece, iki modelleme, simetrik tepki yüzeyi tasarımları mevcuttur. Üç seviyeli faktörel tasarım olarak ikinci derece tasarımlardan, Box-Behnken, merkezi kompozit ve Doehlert tasarımı, sıklıkla tercih edilmektedir. Bu tasarımlar, deneysel nokta seçimleri, değişkenler için seviye sayısı ve çalışma ve blok sayısı bakımından birbirinden farklılıklar içermektedir [81].

Değişkenin seviyelerinin kodlanması, incelenen her gerçek değer, deneysel alandaki lokalizasyonunda orantısız olması gereken boyutsuz değerlerle bir ölçek içindeki koordinatlara dönüştürülmesinden oluşur. Bu da bize, daha az değerlendirme ile daha fazla etkilemeden, farklı büyüklükteki değişkenlerinin araştırılmasını sağlar. Belirli bir deneysel tasarıma göre bir gerçek değeri (z_i) kodlanmış bir değere (x_i) dönüştürmek için aşağıdaki denklem uygulanabilir [81].

$$x_i = \left(\frac{z_i - z_i^0}{\Delta z_i} \right) \beta_d \quad (5.4)$$

Burada Δz_i , merkezi noktadaki gerçek değer ile bir değişkenin üst veya alt düzeyindeki gerçek değer arasındaki uzaklıktır, β_d , her değişken için matristeki ana kodlanmış sınır değeri ve z_i^0 ise, merkezdeki gerçek noktayı ifade eder.

5.2.3 Verilerin Matematiksel ve İstatistiksel Olarak Değerlendirilmesi

Seçilen bir tasarımın her deneysel noktasıyla ilgili veriler elde edildikten sonra, çalışılan değer düzeylerine göre yanıtın davranışını tanımlamak için matematiksel denklemin uygun hale getirilmesi gerekir. Başka bir deyişle, denklem (5.1)-(5.3)'de yer alan b parametrelerine ilişkin tahminler olmalıdır. Bu nedenle, matris notasyonu (gösterimi), denklem (5.1)-(5.3) ile temsil edilir [81].

$$y_{m \times 1} = X_{m \times n} b_{n \times 1} + e_{m \times 1} \quad (5.5)$$

Burada y, cevap vektörünü; X, seçilen deneysel tasarımın matrisini; b, modelin parametreleri tarafından oluşturulan vektörü; e, hatayı; m ve n ise sırasıyla matrislerden gelen satır ve sütun sayısını temsil eder.

Denklem (5.5), en küçük kareler (MLS) yöntemi olarak adlandırılan istatistiksel bir yaklaşım kullanılarak çözülür. En küçük kareler yöntemi, matematiksel bir modeli mümkün olan en düşük hatayı üreten, bir dizi deneysel veriye uydurmak için kullanılan çoklu regresyon tekniğidir. Denklem (5.5)'in matematiksel dönüşümlerinden sonra, parametreleri içeren bir b vektörü, aşağıdaki denklem (5.6) elde edilebilir [81].

$$b_{n \times 1} = (X_{n \times m}^T X_{m \times n})^{-1} X_{n \times m}^T y_{m \times 1} \quad (5.6)$$

Denklem (5.6), deneysel alandaki tepkinin davranışını tarif eden tepkime yüzeyinin yapımında kullanılır. Denklemin (5.6)'nın en büyük avantajı, b katsayılarını belirlemek için gereken düşük hesaplama maliyetidir.

LSM'de hataların sıfır ortalaması ve ortak bilinmeyen bir varyansı olan rastgele bir dağılım profili sunduğu ve bu hataların birbirinden bağımsız olduğu varsayılmaktadır. Bu şekilde, b vektörünün her bir bileşenine yönelik varyans tahmini, denklem (5.7)'ye göre merkezi noktanın özgün tekrarları ile elde edilir [81].

$$\hat{V}(b)_{n \times n} = (X_{n \times m}^T X_{m \times n})^{-1} S^2 \quad (5.7)$$

$\hat{V}(b)$ 'nin her bir bileşeni için karekök çıkarılması, yanıt yüzeyinin denklemini oluşturan b katsayıları için standart hataların elde edilmesine yol açar ve bunun değerlendirilmesine olanak tanır.

5.2.4 Modelin Değerlendirilmesi

Verilere uygun dizayn çalışması ile elde edilen matematiksel model, deneysel alanı bazı durumlarda tarif etmede yetersiz kalabilir. Böyle durumlarda, modelin kalitesini değerlendirmek ve daha fazla güvenilirlik elde etmek için varyans analizi (ANOVA), uygulanabilir. ANOVA analizi temelinde, çalışmaya bağlı varyasyonu (değişken düzeylerin kombinasyonundaki değişim), üretilen cevapların ölçümlerine özgü rastgele hatalara bağlı varyasyon ile karşılaştırır. ANOVA'da veri kümesi varyasyonunun değerlendirilmesi, küme dağılımı inceleyerek yapılır. Her bir gözlemin (y_i) veya ortama bağlı olarak ($\bar{y}$) tekrarları (y_{ij}) veya bu sapmanın karesine göre mevcut olduğu sapmanın (d_i) değerlendirilmesi, denklem (5.8) ile belirlenir [81].

$$d_i^2 = (y_{ij} - \bar{y})^2 \quad (5.8)$$

ANOVA'da, yanıtın toplam varyasyonu (SS_{tot}) ile ifade edilir; aşağıdaki denklem yardımıyla bulunur.

$$SS_{tot} = SS_{reg} + SS_{res} \quad (5.9)$$

Merkezi noktanın tekrarları yapıldıkça, tekrarlarla ilişkili doğal hatayı tahmin edilebilir. Hatalara ait kareler toplamı, doğal hata (SS_{pe}) ve uyum eksikliğinin karenin toplamı (SS_{lof}) olarak iki parça halinde ifade edilir ve aşağıda gösterildiği gibi tespit edilir [81].

$$SS_{res} = SS_{pe} + SS_{lof} \quad (5.10)$$

Her bir varyasyon kaynağı için kareler toplamının bölünmesi (toplam, regresyon, hata, uyum eksikliği ve doğal hata) kendi serbestlik derecesi sayısı (d.f.) ile yapıldığında, “kareler ortami” (MS) elde edilir [81].

Regresyon analizinin (regresyon analizi, bağımlı değişkenin bir veya daha fazla bağımsız değişkenle ilişki derecesinin analizi) doğruluğu, regresyon karesi (MS_{reg}) ile hataların

karesi (MS_{res}) arasındaki orana göre ve bu varyasyon kaynaklarını, regresyon (v_{reg}) ve hata (v_{res}) varyanslarla ilişkili kendi serbestlik derecelerini dikkate alarak, Fisher dağılımı (F testi) kullanılarak değerlendirilebilir (5.11).

$$\frac{MS_{res}}{MS_{res}} \approx F_{V_{reg}, V_{res}} \quad (5.11)$$

Bu oran, istatistiksel olarak anlamlı olabilmesi için F testi için tablolanmış değerden daha yüksek olmalıdır. Bu durum, matematiksel modelin deneysel verilere iyi oturduğunu ifade eder. Modeli değerlendirmenin bir başka yolu ise uyum testinin olmamasıdır. Matematiksel model deneysel verilere iyi bir şekilde yerleştirilmişse MS_{lof} , sadece sistemde bulunan rastgele hataları yansıtmalıdır. Diğer taraftan MS_{pe} , bu rastgele hataların bir tahminidir ve bu iki değerin istatistiksel olarak farklı olmadığı varsayılmaktadır. Bu durum, uyum testinin olmaması konusunda bize fikir verir. Bu iki durumun doğruluğu, iki değer arasında fark olup olmadığı ve regresyon analizinin önemi, F testi yardımıyla belirlemek mümkündür [81].

$$\frac{MS_{lof}}{MS_{pe}} \approx F_{V_{lof}, V_{pe}} \quad (5.12)$$

Burada, v_{lof} ve v_{pe} sırasıyla uyum eksikliği ve doğal hata varyansları ile ilişkili bağımsız derecesini ifade eder. Burada $F_{V_{lof}}/F_{V_{pe}}$ oranı kritik F değerini aşmışsa, uyum eksikliği olduğu ve modelin iyileştirilmesi gerektiği sonucuna varılır (genellikle $P=0,05$ olması istenir). Bununla birlikte değer, tablolanan değerden düşükse, model uyumlu olarak kabul edilebilir. Uyumluluk testi yapılabilmesi için deneysel tasarım en azından merkezi noktasında özgün tekrarlarla yapılmalıdır [81].

Özetle model, istatistiksel olarak bir uyum eksikliği sunmuyorsa, deneysel tasarımın iyi kurgulandığı söylenebilir. Başka bir deyişle, varyasyon gözleminin büyük kısmı regresyon denklemi ile tanımlanmalı ve varyasyonun geri kalanı, hatalardan kaynaklanmalıdır. Diğer taraftan grafiklerin görsel olarak incelenmesi de modelin uygunluğu hakkında önemli ve değerli bilgiler sunabilir. Bu nedenle, eğer matematiksel model iyi kurgulanmışsa, hata grafiği normal dağılım gösteren bir davranış gösterir. Model daha büyük hatalar üretirse, incelenen deney alanındaki veri davranışı hakkında

kesin çıkarımlar yapmak yeterli değildir. Ayrıca model, başka bir terime ihtiyaç duyarsa, hata grafiği, modele eklenmesi gereken terim türünü gösteren bir davranış gösterir [87].

5.2.5 Optimal Koşulların Belirlenmesi

Doğrusal modeller tarafından üretilen yüzeyler, optimum koşullara ulaşmak için orijinal tasarımın yer değiştirmesi gereken yönünü belirtmek için kullanılabilir. Bununla birlikte, deney bölgesi fiziksel veya araçsal nedenlerden dolayı yer değiştiremezse, araştırmanın, deneysel durum içindeki en iyi operasyonel koşulu şekil üzerinden inceleme yaparak bulması gerekir.

İkinci dereceden modeller için kritik nokta maksimum, minimum veya eyer olarak karakterize edilebilir. Cevap yüzeyini tanımlayan ve sıfıra eşitleyen matematiksel fonksiyonun ilk türevi yoluyla, kritik noktanın koordinatlarını hesaplamak mümkündür. Aşağıda açıklanan iki değişken için elde edilen fonksiyon, bu tarz örnek için kullanılır [81].

$$y=b_0+b_1x_1 + b_2x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{12}x_1x_2 \quad (5.13)$$

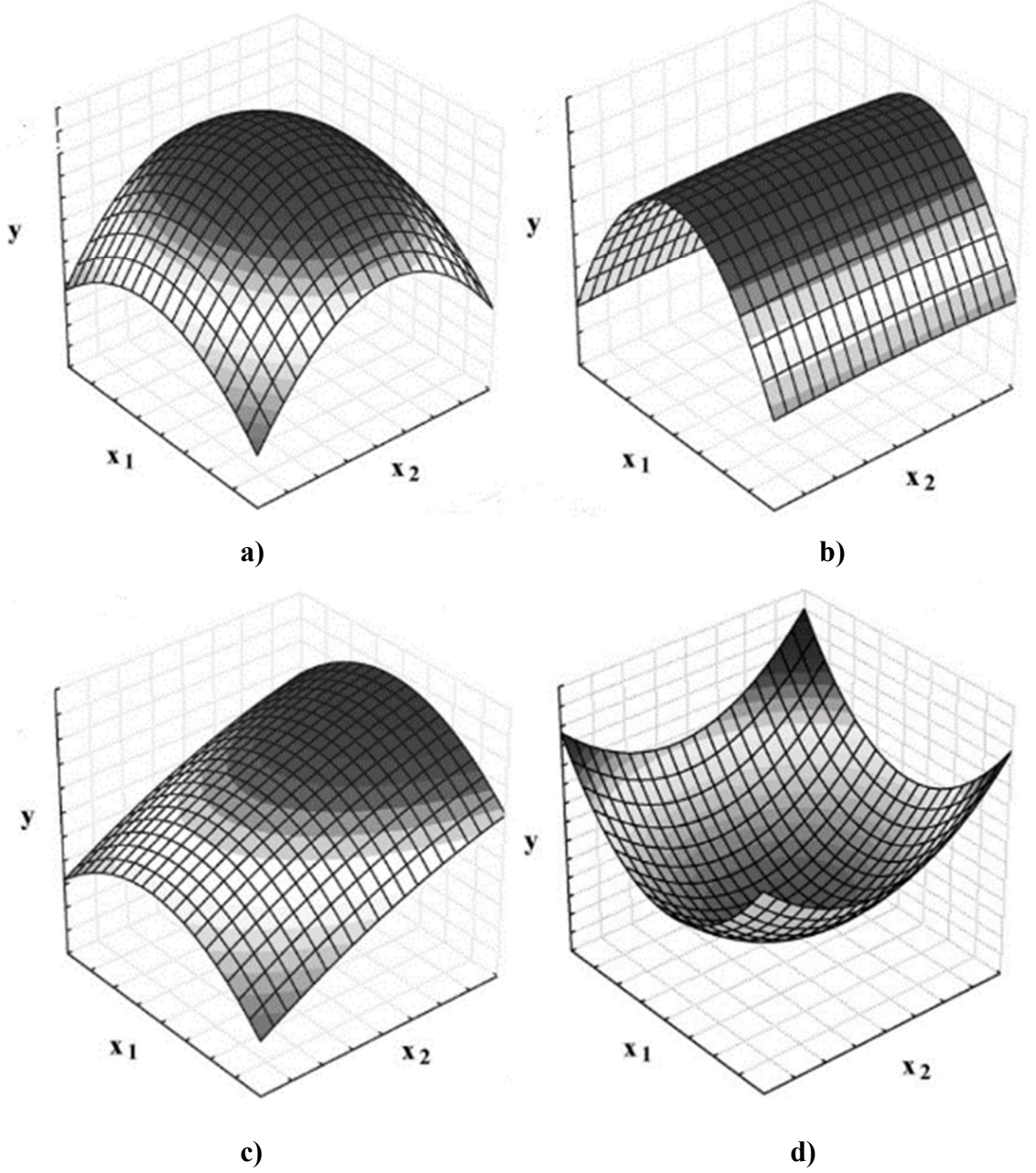
$$\frac{\partial y}{\partial x_1}=b_1+2b_{11}x_1 + b_{12}x_2 = 0 \quad (5.14)$$

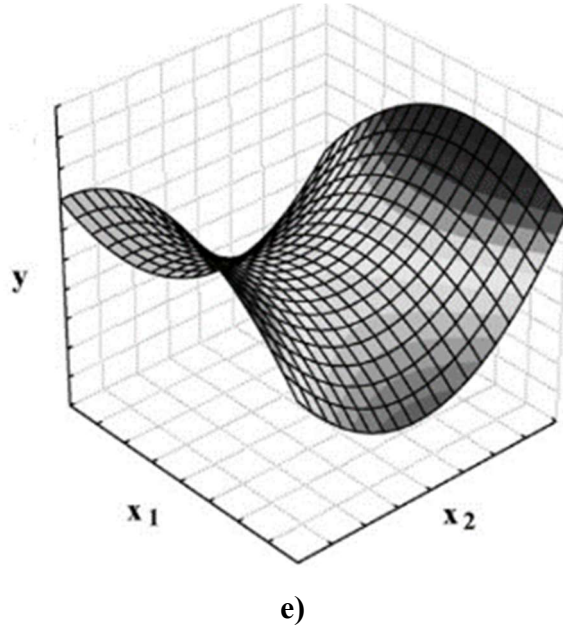
$$\frac{\partial y}{\partial x_2}=b_2+2b_{22}x_2 + b_{12}x_1 = 0 \quad (5.15)$$

Yukarıda verilen denklemlerde görüldüğü gibi, kritik noktanın koordinatını hesaplamak için denklem (5.14) ve (5.15) tarafından oluşturulan, birinci dereceden sistemi çözerek, x_1 ve x_2 değerlerini bulmak gerekir.

Öngörülen model denkleminin şekli, cevap yüzey grafiği ile elde edilebilir. Bu grafiksel gösterim, $(n + 1)$ boyutlu uzayda, n -boyutlu bir yüzeydir. Genellikle, üç boyutlu bir çizim, temsili olarak iki boyutlu çizilebilir. Üç veya daha fazla değişken varsa grafiksel gösterim, yalnızca bir veya daha fazla değişken sabit bir değere ayarlandığında mümkündür. Şekil 5.1'te, iki değişkenin optimizasyonunda ikinci derece (kuadratik) tepki yüzeyi grafiği için bazı profiller görülmektedir. Şekil 5.1a ve Şekil 5.1b, maksimum noktanın deney bölgesi içinde bulunduğu yüzeyleri temsil eder. Şekil 5.1b'de değişken x_2 için incelenen sistemi etkilemediği değerlere sahip olduğunu gösteren bir plato bulunduğu görülmektedir. Şekil 5.1c'de gösterilen yüzey, maksimum noktanın deneysel bölgenin

dışında olduğunu, böyle durumda, ilk tasarımın gözden geçirilmesinin gerekli olduğunu göstermektedir. Şekil 5.1d'de gösterilen yüzey, tasarımın minimum bir noktaya sahip olduğunu ve Şekil 5.1e' de gösterilen yüzey ise kritik nokta olarak bir eğer noktası olduğu göstermektedir. Eyer noktası, göreceli bir maksimum ile bağlı minimum arasındaki bir bükülme noktasıdır. Amaç, çalışılan bir sistemden maksimum veya minimum sonuç elde etmekse, bu durumda eğer noktası koordinatları, en uygun değerler olarak işlev görmez. Bununla birlikte, bu cevap yüzey şekilleri ile en uygun bölgeyi bulmak mümkündür [81].



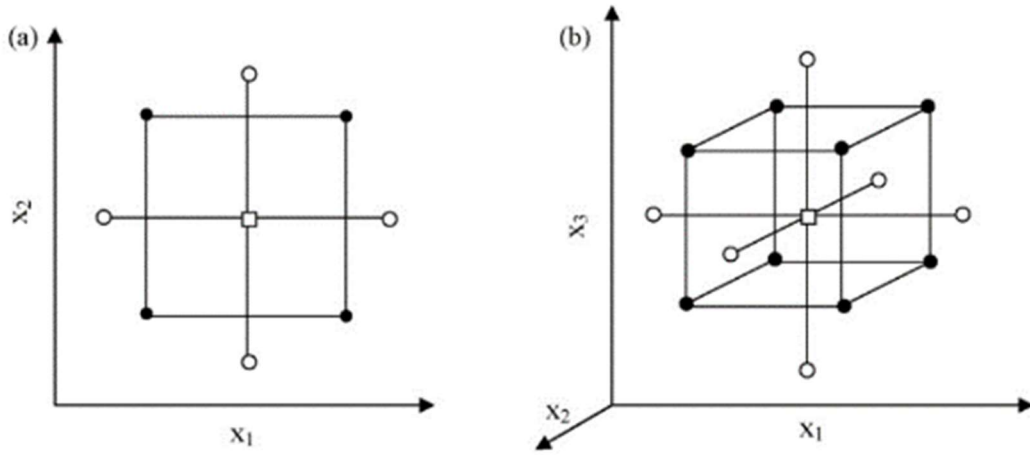


Şekil 5.1 İki değişkenli ikinci derece (kuadratik) bir modelden üretilen bazı cevap yüzey grafikleri
(a) maksimum yüzey (b) plato yüzeyi, (c) deney bölgesi dışındaki maksimum yüzey, (d) minimum yüzey e) eğer yüzey

5.2.6 Merkezi Kompozit Dizayn

Merkezi kompozit dizayn, Box ve Wilson tarafından geliştirilmiştir. Bu tasarım, genel olarak 3 bölümden oluşmaktadır: (1) tam veya kesirli faktöriyel tasarım olması; (2) deneysel noktaların merkezinden α uzaklığında olduğu ek bir tasarım içermesi ve (3) bir merkezi nokta bulunması. Şekil 5.2(a ve b), iki ve üç değişkenin optimizasyonu için tam merkezi kompozit dizaynı göstermektedir. Merkezi kompozit tasarımlar aşağıdaki özellikleri içerir [85].

- $N = k^2 + 2k + c_p$ 'ye göre, bir deney numarası gerektirir, burada k faktör sayısıdır ve (c_p) merkezi noktanın kopya sayısıdır;
- α değerleri değişkenlerin sayısına bağlıdır ve $\alpha = 2^{(k-p)/4}$ ile hesaplanabilir. İki, üç ve dört değişken için sırasıyla 1,41, 1,68 ve 2'dir;
- Tüm faktörler, beş seviyede incelenir $(-\alpha, -1, 0, +1, +\alpha)$.



Şekil 5.2 Merkezi kompozit dizayn optimizasyonu
a) iki değişkenli ($\alpha=1,41$), b) üç değişkenli ($\alpha=1,68$), (●) tasarımın noktaları (○) eksenel noktalar (□) merkezi nokta

Şekil 5.2(a ve b), sırasıyla iki ve üç değişkenli optimizasyon için merkezi kompozit dizaynların temsillerini gösterir. Tablo 5.1’de, bu tasarımların uygulanması için deneysel matrislerin kodlanmış değerleri verilmiştir [85].

Tablo 5.1 Merkezi kompozit tasarımlar için deneysel matrisler

a (iki değişkenli)			b (üç değişkenli)			
	X_1	X_2		X_1	X_2	X_3
Faktörel dizayn	-1	-1	Faktörel dizayn	-1	-1	-1
	1	-1		1	-1	-1
	-1	1		-1	1	-1
	1	1		1	1	-1
Eksenel noktalar	- α	0		-1	-1	1
	α	0		1	-1	1
	0	- α		-1	1	1
Merkezi nokta	0	0		1	1	1
			Eksenel noktalar	- α	0	0
				α	0	0
				0	- α	0
				0	α	0
				0	0	- α
				0	0	α
			Merkezi nokta	0	0	0

CYM'nin mühendislik analizlerinde uygulanması 1980'lerin sonunda başlamış olup, 1990'larda ise iyice etkisini arttırmıştır. Ancak, bu çalışmaların çoğu yapı mühendisliği alanında yapılmıştır [88] [89]. Bununla birlikte, şev stabilitesinin güvenilirlik analizinde cevap yüzeyi yönteminin uygulandığı birkaç çalışma vardır. Geoteknik uygulamada

CYM'nin ilk kullanımı, bir toprak eğiminin sonlu elemanlar koduyla modellenmesi Wong [90] tarafından gerçekleştirilmiştir. Wong [90], MCS tekniğinde eğim modelini kullanarak, MCS ve CYM'den elde edilen P_f arasında ilişkiyi incelemiştir. Zangeneh ve ark. [91] tarafından, deprem çalışmalarında yamaçların yer değiştirmesini analiz etmek için CYM kullanılmışlardır. Benzer şekilde, Moellmann ve ark. [92] tarafından, CYM ve FORM temelli setin güvenilirlik çalışması için olasılıklı bir sonlu eleman analizi yaklaşımı önermişlerdir. Li ve ark. [93] tarafından ise, kaya eğimlerinin güvenilirlik analizi için stokastik bir yanıt yüzeyi yöntemi önermiş ve önerilen yöntemin doğruluğunun FORM'ninkinden daha yüksek olduğunu ve Monte-Carlo simülasyonundan çok daha verimli olduğu belirtilmiştir. Stanković ve ark. [94], Monte Negro'da bulunan bir kömür madeninin stabilitesini incelemek için yeterli doğrulukla, ancak çeşitli basitleştirmelerle P_f elde etmek için CYM ile güçlendirilmiş FORM'yi kullanmış, Zhang ve ark. [95], CYM ile toprak eğimlerinin sistem güvenilirliğini araştırmıştır. Tan ve ark. [96], eğim kararlılığı analizinde CYM uygulamasını incelemiştir.

6

İŞ SAĞLIĞI VE GÜVENLİĞİ

Günümüzde, insan üretimin en önemli faktörüdür ve teknolojik gelişmelere paralel olarak işyerinde çeşitli sorunlarla karşı karşıya kalmaktadır. Bu sorunlar, insan sağlığını ve yönetimi olumsuz etkilemektedir. Faaliyet alanlarının artması ve işlemlerin karmaşıklığı ile birlikte tehlikelerin artması, insanları korumak için yeni kural ve kanunların getirilmesine yol açmıştır. Daha sonra, konuyla ilgili bilimsel çalışmalar başlatılmış ve iş güvenliği kavramı tıp, teknik ve diğer bilimlerin ortak bir çalışma alanı olarak ortaya çıkmıştır. İş sağlığı ve güvenliği çalışmaları, çalışanların işyerinin olumsuz etkilerinden ve meslek hastalıklarından korunmasını sağlayarak rahat, güvenli ve huzurlu bir ortamda çalışmalarını sağlamayı amaçlamaktadır [97].

İş sağlığı ve güvenliği çalışmaları, sanayi devrimi ile birlikte hız kazanmıştır. Teknolojik gelişmelerin küreselleşme faaliyetlerini ve üretimi arttırması, ilerleyen dönemlerde çalışma koşullarının zorlaşmasına yol açmıştır. Başlangıçta ölümler, düşük seviyelerde iken, bu durum dikkate alınmamış, ilerleyen zamanlarda ölüm artışı ne yazık ki hızla devam etmiştir. Bu durum, hem çalışanlar hem de firmalar/kurumlar üzerinde ciddi problemlere yol açmıştır. Bu olaylar, iş sağlığı ve güvenliği kavramının ortaya çıkmasına yol açmıştır [98].

6.1 İş Sağlığı ve Güvenliği İle İlgili Kavramlar

6.1.1 İş Sağlığı

İş sağlığı ile ilgili kavramlara bakıldığında, birçok tanımlamanın olduğu görülmektedir. 1970’li yıllarda, sendikal hareketlerin güçlenmesiyle işçi sağlığı öne çıkmıştır. İlerleyen dönemlerde yasal düzenlemeler ile birlikte, işçi sağlığı ve iş güvenliği önem kazanmış, bu durum 2000’li yılların başında iş sağlığı kavramı olarak kullanılmaya başlanmıştır. Ancak bu kavramlar artık iş odaklı olmaktan çok işçi/çalışan odaklı kullanıldığı görülmektedir. Diğer taraftan, Uluslararası Çalışma Örgütü (ÇÖ) ve Dünya Sağlık Örgütü (DSÖ) tarafından iş sağlığı kavramı “Bütün mesleklerde çalışanların bedensel, ruhsal ve sosyal yönden iyilik hallerini en üst düzeyde sürdürme ve daha üst düzeylere çıkarma çalışmalarıdır.” olarak tanımlanmıştır. Bu tanımlar ışığında, "iş sağlığı" ifadesinin

kullanılması, iş ortamındaki sağlık ve güvenlik çalışmalarının temelini oluşturduğu söylenebilir [99].

Sanayileşmeyle birlikte, “işçi sağlığı ve iş güvenliği” kavramları ortaya çıkmıştır. Yani, iş sağlığı ve güvenliği (İSG), çalışma ortamındaki olası tüm bileşenleri de kapsayacak şekilde, çalışanın sağlığını ve güvenliğini bozabilecek, çalışma ortamındaki olası tehlikelerin öngörülerek, tanınması, değerlendirilmesi ve buna uygun olarak kontrol önlemlerinin alınmasını sağlayan bir bilimdir [99].

6.1.2 İş Güvenliği

İş güvenliği, çalışanların korunması, rahat ve güvenli bir ortamda çalışmalarının sağlanması, işletme güvenliğinin sağlanarak çalışanlar için tehlikeli olabilecek durumların ortadan kaldırılması için yapılacak faaliyetler bütünüdür. Genel olarak iş güvenliği kavramı; çalışanın, işletmenin ve üretimin olası her türlü zarardan korunması olarak tanımlanabilir. ÇÖ ve DSÖ gibi kurumların, işçi sağlığı ve iş güvenliği konusunda birçok çalışma yaptıkları görülmektedir. Aşağıda yapılan çalışmalar neticesinde, işçi sağlığı ve iş güvenliği hizmetlerinin amaçları yer almaktadır [99].

- Çalışanların fiziksel, ruhsal ve tıbbi sağlık kapasitelerini en yüksek seviyeye çıkarmak,
- Çalışanın ruhsal, fiziksel ve yeteneklerine uygun işlerde çalıştırmak,
- Çalışma ortamındaki mevcut olumsuz koşulları yok ederek, çalışan sağlığının bozulmasını önlemek,
- Çalışma ortamındaki sağlık riski oluşturabilecek etkenleri ortadan kaldırmak,
- Çalışanlarda ortaya çıkan mesleki problemleri ve sağlık zararlarını, tespit ederek tedavilerini sağlamak,
- İş kazası geçiren çalışanların yeniden çalışabilmelerine olanak sağlamak,
- Ortaya çıkan zararların etkilerini objektif, bilimsel ve etik yollarla tespit ederek değerlendirmek

6.1.3 İş Kazası

Kaza genel olarak, insanların can ve mal kaybına yol açan, ani gelişen ve sonuçları itibarıyla önemli zararlara yol açan bir olaydır. Bununla birlikte, ani bir şekilde gelişen ve istemsiz bir zararın oluşumunda etkili olan sebeplerin tümü, kazanın geniş anlamını; kişinin zarar görmesi ise kazanın dar anlamını ifade eder. İş kazalarında genel olarak, kazanın dar anlamı ön plana çıkmaktadır. Özetle iş kazası, önceden planlanmayan,

genellikle bireysel yaralanmalara, araç ve gereçlerin hasara uğramasına ve buna bağlı olarak üretimin belirli bir süre durmasına/yavaşlamasına neden olan olaydır [99]. Ülkemizde iş kazası tanımı, 2012 yılında çıkarılan İş Sağlığı ve Güvenliği Kanunu'na göre, “İşyerinde veya işin yürütümü nedeniyle meydana gelen, ölüme sebebiyet veren veya vücut bütünlüğünü ruhen ya da bedenlen engelli hâle getiren olay” olarak tanımlanmaktadır.

6.2 Risk Değerlendirme

Risk değerlendirmesi, işyerlerinde var olan ya da dışarıdan gelebilecek tehlikelerin çalışanlara, işyeri ve çevresine verebileceği zararların ve alınacak önlemlerin belirlenmesi amacıyla yapılan çalışmalar olarak tanımlanmaktadır. 2012 yılında çıkan 6631 sayılı İş Sağlığı ve Güvenliği Kanunu, risk ve risk değerlendirmesi çalışmasına büyük önem verilmektedir. Çalışanları işyerlerindeki risklerden koruyabilmek için öncelikle işyerinde ne tür sağlık ve güvenlik riskleri olduğunun ortaya konması gerekmektedir.

Risk Kavramı: 6331 sayılı İş Sağlığı ve Güvenliği Kanunu'nda risk: “Tehlikeden kaynaklanacak kayıp, yaralanma ya da başka zararlı sonuç meydana gelme ihtimali” şeklinde tanımlanmaktadır. Riskin büyüklüğü; zararın oluşma olasılığına, zararın potansiyel şiddetine, tehlikeden etkilenmiş olabilecek nüfusa, yani maruz kalma durumu olan insan sayısına bağlanmaktadır. Bir riskin ortaya çıkması için bir tehlikenin olması ve değer verilen bir şeyin bu tehlikeye maruz kalması gerekir.

Tehlike Kavramı: Birçok çalışmaya göre tehlike; “zarar verme potansiyeli taşıyan her şey” olarak tanımlanmaktadır. 6331 sayılı İş Sağlığı ve Güvenliği Kanunu'nda tehlike; “işyerinde var olan ya da dışarıdan gelebilecek, çalışanı veya işyerini etkileyebilecek zarar veya hasar verme potansiyeli” olarak tanımlanmaktadır.

6.3 İş Sağlığı ve Güvenliğinin Tarihsel Gelişimi

İnsanlar, hayatını sürdürmek için beslenme ve barınma gibi temel ihtiyaçlarını sürekli olarak karşılama ihtiyacı duymaktadır. Bu ihtiyaçların karşılanma şekli, zamana bağlı olarak değişiklik göstermekle birlikte, özellikle sanayi devrimi sonrası, bu değişiklikler artmaya başlamıştır. İş sağlığı ve güvenliği adına yaşanan gelişmeler tarihsel olarak farklılıklar göstermektedir [100]. Bu gelişmeler aşağıda detaylı bir şekilde sunulmuştur.

6.3.1 Dünyadaki Gelişimi

İş sağlığı ve güvenliği ile ilgili tarihsel süreçler izlendiğinde, ilk çalışmaların Roma dönemine ait olduğu görülmektedir. O yıllarda, çalışanların verimliliğinin daha etkin kılmak için beslenmenin önemli olduğu, Herodot tarafından vurgulanmıştır. Diğer taraftan, işçi sağlığıyla ilgili ilk kez M.Ö. 200'lü yıllarda Hipokrates tarafından bir çalışma gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmada, kurşunun insan sağlığına zararlarını ortaya çıkarmaya çalışarak, hem işçi sağlığı hem de çalışma koşullarının önemi belirtilmiştir. Daha sonra Nicander, kurşun anemisini inceleyerek, Hipokrates'in çalışmalarını bir adım öteye götürmüştür. Yapılan bu çalışmalar, sadece sağlık ve güvenlik problemlerin tespiti ve belirlenmesi ile sınırlı kalmamış, bu problemlerden korunma yolları da araştırılmıştır. İlerleyen yıllarda Plini, iş ortamında bulunan tehlikeli tozlardan çalışanların başlarına torba geçirerek korunabileceklerini ifade etmiştir Juvenal tarafından yapılan başka bir çalışmada, demir işçilerinde ortaya çıkan göz hastalıkları incelenmiş, sürekli ayakta çalışanlarda ise varislerin oluşabileceği belirtilmiştir [100].

1494 ile 1555 yılları arasında yaşayan Georgius Agricola, iş kazaları üzerine birçok çalışmalar yapmıştır. Georgius Agricola'nın ölümünden sonra yayınlanan "De Re Metallica" isimli kitabında, maden ocaklarının havalandırılması gerektiği ve bu sayede ortamda oluşan tozlardan kaçınılabileceği belirtilmiştir. İtalya yaşamış Berdardino Ramazzini, 1713 yılında "De Morbis Artificum Diatriba" isimli bir kitap yayınlayarak, çalışma ortamında koruyucu tedbirlerinin alınması ile birlikte iş kazalarının önlenebileceğini bu kitapta yer vermiştir. Bununla birlikte, Ramazzini özellikle meslek hastalıkları üzerine çalışmalar yapması, işçi sağlığının kurucusu olarak anılmasını imkân vermiş ve ergonomi ilkelerinin önemini vurgulamıştır [100].

Sanayi devrimi ile birlikte çalışma şartlarının kötüleşmesi, çalışan sağlığını ön plana çıkarmış ve iş güvenliği çalışmaları hız kazanmıştır. Bu alandaki çalışmalar, her alanda kendini göstermiş ve 1802 yılında İngiltere'de ilk yasa çıkarılmıştır. Çıkarılan bu yasanın adı "Çırakların Sağlığı ve Morali" olup, çırakları hedef alarak, kadın ve çocukların korunmasını hedeflemiştir. Bununla birlikte bu yasa, hem çalışma koşullarının iyileştirilmesini hem de çalışma saatlerinin 12 saat ile sınırlandırılmasını başarmıştır. 1833 yılına gelindiğinde, fabrika denetimleri, yasalar ile zorunlu hale gelmiştir. Aynı yasada, çocuk işçiler için önemli adımlar atılmış, 9 yaşın altındaki çocukların çalışması ve 18 yaşından küçüklerin 12 saatten fazla çalıştırılmaları yasaklanmış ve 1842 yılındaki

değişiklikle kadınların ve 10 yaşından küçük tüm çocukların maden ocaklarında çalıştırılması yasaklanmıştır [100].

Sosyal politika alanındaki gelişmelere destek amacıyla, işyeri kazaları ve hastalıklarının hala istikrarlı bir şekilde yüksek olduğunu ortaya çıkaran, sağlık ve güvenlik yasalarını daha özenli bir şekilde uygulanması gerektiğini belirten, 1993 yılında Yeşil Kitap isimli bir kitap çıkarılmıştır. Ancak, yalnızca Fransa tarafından Yeşil Kitabın savunduğu konular, uygulamaya konulmuştur. 1994 yılına gelindiğinde, yeni yasalar, var olan koşulların sağlamlaştırılması, bilgilendirme ve eğitim aktivitelerinin yanı sıra risk değerlendirmesinin geliştirilmesi, küçük ve orta ölçekli firmaların karşılaştığı problemler üzerine çalışılması ve yasa niteliği olmayan önlemlerin geliştirilmesi gereksinimi üzerine duran ve sağlık ve güvenlik politikalarının geliştirilmesinde belirleyici olan, “Beyaz Kitap” çıkarılmıştır. Daha sonra Avrupa Komisyonu tarafından, “İşte Güvenlik, Hijyen ve Sağlığın Korunması Alanındaki Topluluk Eylemlerinin Genel Çerçevesi (1994-2000)” başlıklı öneri programı yayınlanmıştır. Bu program, iş sağlığı ve güvenliği uygulamalarında yeni stratejilere ihtiyaç olduğunu, bununla beraber sadece mevzuata dayalı olmamasını, mevzuat dışı önlemlerin de ele alınmasını savunmuştur. Bu stratejiler ile birlikte, AB’de 2002-2006 yılları arasında iş kazası oranlarında önemli düşüş gözlemlenmiştir. Daha sonra birlik, iş kazası oranlarının %25 oranında azaltılması hedefiyle 2007-2012 İSG Stratejisi” başlıklı eylem programı yayınlanarak, iş sağlığı ve güvenliğinin ulusal düzeyde korunmasına önemli derecede katkı sağlamıştır [100].

6.3.2 Ülkemizdeki Gelişimi

Avrupa’da sanayi alanında yaşanan önemli gelişmeler, aynı dönemde Osmanlı Devleti’nde karşılığını bulamamış, ülkemizdeki sanayi gelişimi daha sonraki yıllarda gerçekleşmiştir. Bu yüzden, iş sağlığı ve iş güvenliği çalışmaları, Tanzimat süreci döneminde kendini göstermiştir. Bu alanda yapılan ilk çalışma, Madeni Hümayun Nazırı Dilaver Paşa tarafından yapılmıştır. Kömür ocaklarındaki çalışma şartlarının zorluğu nedeniyle, çalışanlarda önemli rahatsızlıklar görülmesi ve buna bağlı olarak kömür üretiminde önemli azalmalar olması, Dilaver Paşa tarafından 1865 yılında bir tüzük hazırlanmasına yol açmıştır. Kömür madenlerindeki çalışma koşullarının iyileştirilmesi ve hekimlerin görevlendirilmesi gibi konuları içeren ve 100 maddeden oluşan bu tüzük, dönemin padişahı tarafından onaylanmamış olsa da, kayıtlı ilk mevzuat olarak kabul edilmektedir. İlerleyen yıllarda, çalışma ortamında gerekli güvenliği sağlama ve buna

bağlı olarak, hekim, eczane bulundurma ve iş kazası sonrası iş verene tazminat ödetme gibi zorunluluklar getiren Maadin Nizamnamesi hazırlanmıştır. 1921 yılına gelindiğinde, “Zonguldak ve Ereğli Havza-i Fahmiyesinde Mevcut Kömür Tozlarının Amele Menfaai Umumiyesine Furuhtuna Dair Kanun” ve “Ereğli Havza-i Fahmiyesi Maden Amelesinin Hukukuna Müteallik Kanun” olmak üzere iki kanun çıkmıştır. Bu yasal düzenlemeler sayesinde, çalışma saatleri yeniden düzenlenmiş, mesleki eğitimler geliştirilmiş, yardım sandıkları kurulmuş, çalışanlara meslek hastalıkları ve iş kazası sonrası tazminat hakkı verilmiştir. 1936 yılında, 148 maddeden oluşan 3008 sayılı İş Kanunu çıkartılmıştır. Ancak, 2. Dünya Savaşı’nın başlaması, ilgili kanunun uygulanmasını güçleştirerek gerekli verimin alınmasını engellemiştir. İlerleyen dönemlerde; 1967 yılında 931 sayılı ikinci İş Kanunu, 1971 yılında; iş sağlığı ve güvenliği yönünden daha geniş hükümler içeren 1475 sayılı İş Kanunu, 2003 yılında; 4857 sayılı İş Kanunu yürürlüğe girmiştir. 4857 Sayılı İş Kanunu, iş sağlığı ve güvenliği yönünden geniş hükümler içermesi, iş sağlığı ve güvenliği bilincini arttırmıştır. Bu kanunda, işveren ve işçinin yükümlülükleri, net bir şekilde bahsedilmiş, çalışma ortamında çalışanı tehlikeye düşürecek durumların oluşması halinde işin durdurulması veya işyerinin kapatılması, 18 yaşından küçükler ve ağır ve tehlikeli işlerde çalışanlar için doktor raporu, çalışan durumuna göre, kreş ve emzirme odası olması gerektiği belirtilmiştir. Son olarak, 2012 yılında 6331 sayılı İş Sağlığı ve Güvenliği Kanunu yürürlüğe girmiştir. Bu kanun, hem caydırıcı hem de proaktif anlayış içermesi sebebiyle, benimsenmiştir [101].

6.4 6331 Sayılı İş Kanunu Kapsamında Ülkemizde İş Sağlığı ve Güvenliği Uygulamaları

6331 Sayılı İş Sağlığı ve Güvenliği Kanunu, 6. maddesinde, işyerinde çalışanların sağlık kontrollerinin yapılması, mevcut risklerin belirlenmesi, korunma yolları hakkında önerileri bünyesinde toplayacak bir çalışma yapılması için işveren tarafından çalışanları arasından veya kendisi işyeri hekimi, iş güvenliği uzmanı ve diğer sağlık personeli belgesine sahip olması durumunda isg kâtip üzerinden görevlendirme yapabileceği belirtir. Aynı kanunun 8. maddesi, görevlendirilen işyeri hekimi ve iş güvenliği uzmanı çalışmalarını, herhangi bir baskı altında kalmadan, tarafsızlık ilkesiyle yürütmesi gerektiğini belirtmektedir. İşyeri hekimi ve iş güvenliği uzmanı, tespit ettiği eksiklik ve aksaklıkları, işverene bildirerek, rehberlik eder, danışmanlık yapar. Ayrıca, çalışma ortamının çalışan sağlığını hayati derecede tehlikeye sokması veya meslek hastalığı

riskini arttıracak koşulların varlığı durumunda, işyeri hekimi ve iş güvenliği uzmanı, ilgili bakanlığa bildirim yapmakla yükümlüdür. Bu yasaya göre, iş güvenliği uzmanları tehlike sınıflarına göre, A sınıfı iş güvenliği uzmanı çok tehlikeli işlerde; B sınıfı iş güvenliği uzmanı tehlikeli işlerde, C sınıfı iş güvenliği uzmanı az tehlikeli işlerde görevlendirilir. Tehlike sınıfı, yapılmakta olan asıl iş dikkate alınarak belirlenir. Bu kanuna göre, işveren ilk olarak çalışanları, daha sonra hem işyerini hem de çalışma ortamını/çevreyi korumak için daha önceden belirlenmiş ekip tarafından risk değerlendirmesinin yapılmasını sağlar. Bu ekip, başta işveren veya vekili, işyeri hekimi, iş güvenliği uzmanı, iş yerini iyi bilen deneyimli destek elamanları ile işyerindeki riskler konusunda bilgi sahibi olan çalışanlardan oluşur. Ayrıca bu ekip, çalışma ortamındaki her türlü riskleri belirler. Daha sonra, işyerinde tespit edilen riskler ile birlikte düzeltici ve önleyici tedbirler hakkında çalışanlar bilgilendirilir. İş Sağlığı ve Güvenliği Kanunu'nun 11. ve 12. maddelerinde, işyerinin bir bölümünde veya tamamında meydana gelebilecek doğal afet, patlama durumu, yangın, sabotaj, tehlikeli kimyasalların çevreye yayılımı gibi acil müdahale, ilkyardım ve tahliye gerektiren olaylar için acil durum planlarının hazırlanması gerektiği vurgulanmıştır. Buna göre, çok tehlikeli sınıfta yer alan işletmelerde 30 çalışanda bir kişi, tehlikeli olan işletmelerde 40 çalışanda bir, 50 çalışanda bir kişi, acil durumlarda arama, kurtarma, tahliye ve yangınla mücadele için eğitim almış ve yeterli koşulları sağlayan en az birer çalışanı destek elemanı olarak, işveren görevlendirmesi gerekmektedir. Çalışan sayısının fazlalığına göre, işyeri tehlike sınıfına göre her 30, 40, 50 çalışan katları şeklinde birer destek elemanı ilave olarak görevlendirilir. Acil durum planının uygulanabilir, akla yatkın olması ve belirli aralıklarla güncellenmesi gerekmektedir. 6331 sayılı İş Sağlığı ve Güvenliği Kanunu'nun 15. maddesi gereği, maliyeti işveren tarafından karşılanmak üzere işe ilk girişlerde, iş değişikliğinde, sağlık sorunları nedeniyle işten uzak kalan çalışanın talep etmesi halinde ve tehlike sınıfına göre düzenli aralıklarla sağlık muayenelerinin yapılması gerekmektedir. Bu yasayla birlikte, çalışanları işe ilk alımlarda, iş ve ortam değişikliğinde ve işyerinin tehlike sınıfı göz önüne alınarak düzenli aralıklarla eğitime tabi tutulması işveren tarafından sağlanır. Bununla birlikte, 6 ay işten uzak kalan çalışanlara tekrar iş sağlığı ve güvenliği eğitimi verilir. Eğitimde geçen süreler çalışma saatinden sayılır [101].

6.5 Risk Yönetimi ve Değerlendirmesi

Bir kuruluştaki risk yönetiminin uygulaması, riskleri her seviyede yönetmek için programların oluşturulmasını gerektirir. Bu şekilde, sağlık ve güvenlik riskleri ile diğer risklerin etkileşim içinde olduğu ve organizasyon içinde yönetildiği yerler de dikkate alınmalıdır. Genel olarak, iş sağlığı ve güvenliği yönetim sistemine uyum için i) Politika ve taahhüt, ii) Planlama, iii) Uygulamalar, iv) Ölçme ve değerlendirme, v) Gözlem ve inceleme, unsurları gereklidir. Politika ve programların uygulanması ve iletişimi için yöntemlere ihtiyaç vardır.

Risk yönetimi metodolojisi, yönetim politikalarının, prosedürlerinin ve uygulamalarının, risk tanımlama, analiz etme, değerlendirme, tedavi etme, izleme ve iletişim için uygulanmasıdır. Çerçeveyi oluşturan geleneksel yöntemler; riskleri belirlemek, analiz etmek, değerlendirmek, tedavi etmek ve izlemek, sistematik olmalı ve çalışanların, alt işverenlerin (belirli şartlarla) ve diğer çıkar gruplarının danışmanlığını içermelidir. Böylece, herkes sonuçlara güvenir. İş sağlığı ve güvenliği risk yönetimi konusunda, iletişim ve istişare genel olarak yasalarca zorunlu kılınmıştır. Bir kuruluş, ilgili iş sağlığı ve güvenliğinin ihtiyacı olan herkes tarafından paylaşıldığını ispatlayacak prosedürlere sahip olmalıdır. İhtiyaçları belirlemek ve bu ihtiyaçları karşıladıklarını kanıtlamak için bazı düzenlemelere ihtiyaç vardır. Bu aşamada istişare kavramı ortaya çıkmakta, danışmanlar ve diğer ilgili taraflar bu konulara doğrudan dâhil olmaktadır.

Çerçevenin Oluşturulması

Risk yönetiminde ilk adım, tüm organizasyon hakkında bilgi toplamak ve ilgili kararları almaktır. Bu bilgiler; stratejik, organizasyonel ve risk yönetimi konularını içerir. Çerçeve, örgütün ve işin güçlü ve zayıf yanlarını; tehlikelerin, fırsatların ve tehditlerin tanımlanması ve örgüt ile çevre arasındaki ilişkiyi tanımlayarak oluşturulur [97].

Risklerin Tanımlanması

İş sağlığı ve güvenliği risklerini tanımlamak, potansiyel olarak kayıp ve hasara neden olabilecek her şeyin tanımlanmasını gerektirir. Tehlike kaynağının tanınması (iş sağlığı ve güvenliği tehlikeleri), hastalık ve sakatlığa neden olan nedenlerin tanınmasını gerektirir [97].

Risklerin Analiz Edilmesi

Riskler, mevcut kontroller çerçevesinde olasılık ve sonuç açısından analiz edilir. “Frame Facility” derecesi, kontrolsüz planlanmış risk değerlendirmesini içerebilir. Risk seviyesini tahmin etmek için bir takım olasılık ve sonuç tahminleri varsayılır. Riskleri analiz etmek için birçok metodoloji vardır; işletme yapısına göre aralarından en uygun olanı seçilir. Risk analizi, niceliksel veya yarı niteliksel metodolojiler kullanılarak gerçekleştirilir [97].

6.5.1 Risk Değerlendirme Metodolojisi

Sağlıklı ve güvenli bir çalışma ortamı sağlamanın ve korunmanın ilk adımı, sağlık ve güvenlik politikası için yeni bir yaklaşım oluşturmaktır. Yeni risk değerlendirmesine göre işverenler, işyerlerinde belirli risklerden etkilenebilecek çalışanların da dahil olduğu, risk değerlendirmesi yapmakla yükümlüdür. İşveren, risk analizi sonucuna göre, alınacak koruyucu önlemlere ve kullanılacak koruyucu ekipmana karar verir. Risk değerlendirme uygulamaları bakanlık tarafından sertifikalandırılmış uzman mühendisler tarafından hazırlanır. Risk değerlendirmesi, yapılan işin niteliğine göre konu uzmanları tarafından yapılması gereken bir takım çalışması ile oluşturulan bir dokümandır. Yeni yaklaşımın en önemli unsuru, risk değerlendirmesi kavramıdır (risk analizi). Risk, bir tehlikeden gelen olay olasılığının ve yapılan hasarın derecesinin birleşimidir. Risk değerlendirmesi, tüm süreçlerde riskin büyüklüğünü tahmin etmek ve riske tahammül edip etmemeye karar vermektir. Risk değerlendirmesi, tehlikeleri sistematik olarak tanımlamak ve riskleri kontrol etmek için uygun niteliksel veya niceliksel yöntemler kullanarak yapılan çalışmaların bütünüdür [97].

Risk Kavramı

Risk değerlendirmesi yapılmadan önce, tehlike ve risk kavramlarının ne anlama geldiğini iyi bilmek gerekir. Tanımlar aşağıda verilmiştir [97].

- **Tehlike:** Çalışanların yaralanmasına veya sağlığının bozulmasına neden olabilecek kaynak, koşul veya işlem.
- **Olay:** Yaralanma, sağlık bozukluğu veya ölüme neden olma veya buna neden olma potansiyeli olan işlerdir. Yaralanma, sağlık veya ölüme neden olmadan meydana gelen olaylara "ramak kala" denir.

- **Kaza:** Yaralanmaya, sağlık bozukluğuna veya ölüme neden olan olay.
- **Risk:** Tehlikeli bir olayın veya yaralanma olasılığına maruz kalmaya neden olabilecek yaralanma veya sağlık bozukluklarına yol açan durumların kombinasyonudur.
- **Risk Değerlendirmesi:** Tehlikelerden kaynaklanan riskin büyüklüğünü tahmin etmek ve mevcut kontrollerin yeterliliğini göz önünde bulundurmanın kabul edilebilir olup olmadığını belirlemek için kullanılan işlem,
- **Kabul Edilebilir Risk:** İşletmenin yasal yükümlölüklerine ve kendi iş sağlığı ve güvenliği politikasına göre tahammöl edebileceği risk.

6.5.2 Risk Değerlendirme Yöntemleri

Günümüzde, çok sayıda risk değerlendirme yöntemi bulunmaktadır. Bu yöntemler, sistemde risk analiz edilecek tehlikeleri belirlemek genellikle nitel, nicel ve karışık risk değerlendirme yöntemlerini içerir.

Bu risk değerlendirme yöntemlerinden bazıları aşağıda verilmiştir.

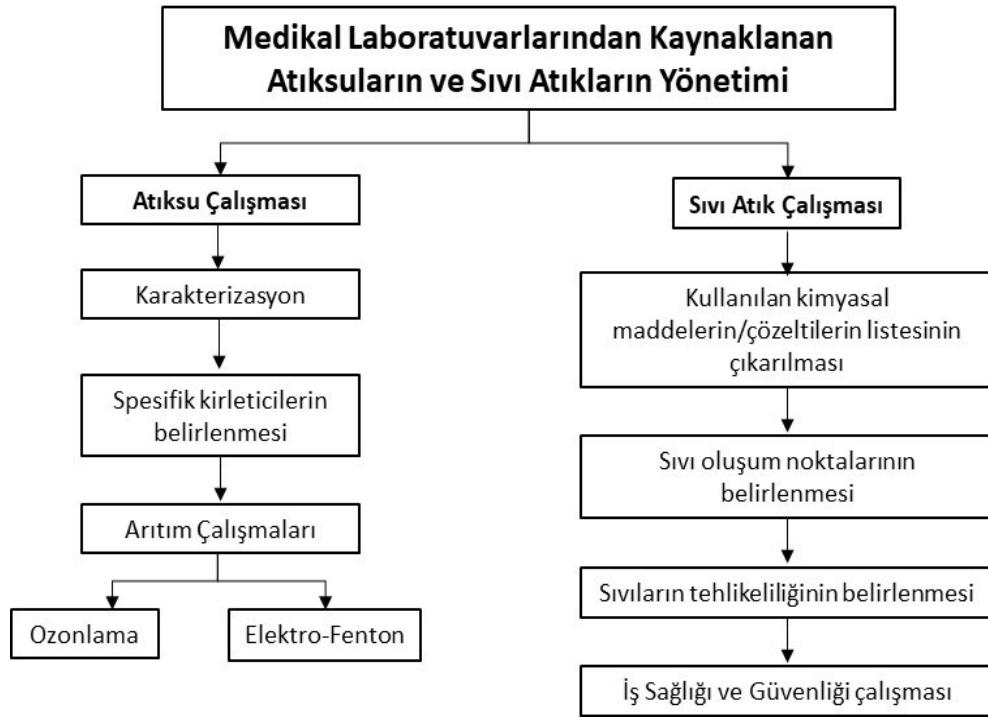
- Risk Matrisleri,
- Kontrol Listesi,
- Fine-Kinney,
- Arıza Türleri ve Etkileri Analizi (FMEA),
- Hata Ağacı Analizi (FTA),
- Tehlike ve İşlenebilirlik Analizi (HAZOP),
- Olay Ağacı Analizi (ETA),
- Sebep-Etki Analizi,
- Ne Olur (What If),
- Ön Tehlike Analizi (PHA),
- İş Güvenliği Analizi (JSA).

Bu çalışmada kullanılan Fine-Kinney metodu, aşağıda kısaca özetlenmiştir.

Fine-Kinney Metodu

Olası risklerin sonuçları bu yöntemle derecelendirilebilir. Tehlike meydana gelirse, insanın, işyerinin ve çevrenin zarar görmesi veya ciddiyeti değerlendirilir. Kullanımı kolaydır ve yaygın olarak kullanılır. Bu yöntem, çalışma yeri istatistiklerinin kullanılmasına izin verir. Ayrıca, bu yöntem sayesinde, alınacak önlemlerin aciliyeti ve önem sırası, risk seviyesine göre belirlenebilir [97].

Tez çalışması, atıksu ve sıvı atık yönetimi olarak iki ana başlık altında gerçekleştirilmiştir (Şekil 7.1). Atıksu yönetimi kapsamında; karakterizasyon çalışmaları (makro ve mikrokirletici), laboratuvar ölçekli (EF ve Ozonlama) arıtılabilirlik çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Sıvı atık yönetimi kapsamında ise; sıvı atık kaynaklarının ve içeriklerinin belirlenmesi, sıvı atıkların tehlikeliliğinin belirlenmesi ve ayrı toplanan sıvı atıkların iş sağlığı ve güvenliği kapsamında ayrı toplanmasının değerlendirilmesi çalışması gerçekleştirilmiştir. Tez çalışmasına yönelik materyal ve metod ile ilgili gerçekleştirilen süreçler, bu bölümde detaylı bir şekilde sunulmuştur.



Şekil 7.1 Tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmalar

7.1 Atıksu Yönetimi Çalışmaları

Atıksu yönetimi çalışmaları kapsamında, öncelikli olarak karakterizasyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Daha sonra karakterizasyon çalışmalarından yola çıkarak, biyolojik olarak giderilemeyen ilaç aktif maddelerin laboratuvar ölçekli Elektro-fenton ve ozon

prosesi ile giderimleri incelenmiştir. Çalışma kapsamında elde edilen bulgular, bölüm 8.1.2’de detaylı olarak sunulmuştur.

7.1.1 Karakterizasyon Çalışması

Bu çalışmada karakterizasyon çalışması için atıksular, İstanbul ili Ataşehir ilçesinde bulunan, bünyesinde biyokimya, mikrobiyoloji, immunoloji, IFA (Indirect Fluorescent Antibody) PCR (Polymerase Chain Reaction) ve LC-MS/MS laboratuvarı bulunduran, medikal faaliyetlerinin yürütüldüğü bir “Merkez Laboratuvar”dan temin edilmiştir. Laboratuvar genelinde oluşan atıksular, 25 tonluk atıksu tankında toplanmaktadır. Atıksu tankına sadece, laboratuvarın faaliyetleri sonucu oluşan atıksular toplanmaktadır ve insanı faaliyetler neticesinde oluşan evsel nitelikli atıksular, bu tanka karışmamaktadır. Atıksu tankı dolduğunda, tank otomatik olarak şehir atıksu hattına boşaltılmaktadır. Merkez laboratuvar, günlük olarak yaklaşık 4-5 m³ atıksu üretmektedir. Laboratuvar görevlilerinin verdiği bilgiye göre atıksu tankı, çoğunlukla Cuma günleri şehir atıksu hattına boşaltılmaktadır. Atıksu tankı, her boşaltım sonrası klor ile dezenfekte edilmektedir. Bu yüzden örneklemeler, atıksu tankı klor ile dezenfekte edildiği gün yapılmamıştır.

Karakterizasyon çalışmaları kapsamında örneklemeler, 2016-2018 yılları arasında; bahar, yaz, sonbahar ve kış mevsimlerini kapsayacak şekilde, çoğunlukla Çarşamba ve Perşembe günleri, 10:00-15:00 saatleri arasında yapılmıştır. Alınan örneklerde 38 farklı fizikokimyasal ölçümleri, sodyum azid ölçümü, 29 farklı ilaç aktif madde ölçümleri, mikrobiyolojik analizler (toplam ve fekal koliform) ve *Vibrio fischeri* ile toksisite çalışması yapılarak, yaklaşık 70 farklı parametre izlenmiştir. Karakterizasyon çalışma sonuçları, bölüm 8.1.1’de detaylı bir şekilde verilmiştir.

7.1.1.1 Merkez Laboratuvarı

Merkez laboratuvar, faaliyetine 13 Mart 2014’de başlamıştır. Bu laboratuvarda, İstanbul Anadolu yakasında bulunan toplam 11 kamu hastanesinin hasta materyalleri çalışılmakta olup, çalışılan materyal sayısı oldukça yüksektir. Merkez Laboratuvarı; biyokimya ve immunoloji, mikrobiyoloji, IFA, PCR ve LC-MS/MS laboratuvarı olmak üzere beş bölümde faaliyetini sürdürmektedir. Bu laboratuvarda yaklaşık 300 farklı analiz yapılabilmektedir. Bu analizlerin yaklaşık 200’ü biyokimya, 18’i IFA, 10’u LC-MS/MS, 12’si PCR ve 60’ı mikrobiyoloji laboratuvarında yapılmaktadır. Laboratuvarda, klinik

kimya, immünolojik analizörleri ve hemogram olmak üzere toplam 32 adet rutin kimya analizörü, 7 adet bakteri identifikasyonu ve antibiyogram cihazı, 7 adet homogloblin A1c ölçüm cihazı ve 4 adet sedimentasyon cihazı olmak üzere 69 cihaz bulunmaktadır. Merkez laboratuvarında kullanılan cihazların oluşturduğu atıksu miktarı, cihazın marka-modeline ve cihazda yapılan analize göre çok değişkendir. Bazı cihazlar, yaklaşık 100 litre/gün atıksu oluştururken, bazıları ise 0,25 litre/gün atıksu oluşturmaktadır. Laboratuvardaki cihazların atıksuları, doğrudan atıksu tankına iletilir, ancak mikrobiyoloji laboratuvarında ve LC-MS/MS laboratuvarında kullanılan cihazının atıksuları, cihaz yanında muhafaza edilen bidonlarda biriktirilip, bidon dolunca da atıksu deposuna aktarılır.

Merkez laboratuvarında kullanılan cihazlar, yaklaşık 3-5 m³/gün atıksu oluşturmaktadır. Bu atıksuların büyük çoğunluğu biyokimya laboratuvarında oluşmaktadır. Laboratuvar genelinde oluşan tüm atıksular, 25 ton kapasiteli atıksu deposunda biriktirilir.

7.1.1.2 Analiz Yöntemleri

Tez çalışması kapsamında, alınan numuneler analiz edilene kadar +4 °C’de muhafaza edilmiştir. Ayrıca mikrokirletici analizleri için kullanılacak numuneler, -20 °C’de ve cam şişede analiz edilene kadar muhafaza edilmiştir. Diğer taraftan, mikrobiyolojik parametrelerin analizleri, numune alımından hemen sonra gerçekleştirilmiştir.

Tablo 7.1 Yapılan analizler ve ölçüm yöntemleri

Parametre	Ölçüm Yöntemi	Kullanılan cihaz
pH	Standard Metot 4500 H+	HACH HQ40d mutimetre
İletkenlik	Standard Metot 2510 B	HACH HQ40d mutimetre
Bulanıklık	Standard Metot 2130 B	-
Renk	Standart Metot 2120 C	MERCK Prove 600 spektrofotometre
KOİ	Standart Metot 5220 C/D	MERCK Prove 600 spektrofotometre
BOİ ₅	Standard Metot 5210 B	-
AKM	Standard Metot 2540 D	-
Fenol	Standard Metot 5530 D	MERCK Prove 600 spektrofotometre
Nitrat, Nitrit, Florür, Bromür, Klorür, Sülfat	Standart Metot 4110 B	Dionex marka İyon Kromatografi cihazı
Metilen mavisi ile reaksiyon veren yüzey aktif maddeleri (MBAS)	Standart Metot 5540 C	-
NH ₄ -N	Standart Metot 4500-NH ₃ B/ C	

Tablo 7.1 Yapılan analizler ve ölçüm yöntemleri (devamı)

Parametre	Ölçüm Yöntemi	Kullanılan cihaz
Ortofosfat	Standart Metot 4500-P G ve ISO 15681-2 yöntemi	
TKN	Standart Metot 4500 -N _{org} B	
Toplam Azot	TS EN 12260	Shimadzu marka TOC V model TOK cihazında
Toplam Fosfor	Standart Metot 4500-P A/D	
Toplam siyanür (CN ⁻) ve Serbest Siyanür	Standart Metot 4500- CN ⁻ E	
Toplam Sülfür	Standart Metot 4500- S ² F	
Serbest Klor	Standart Metot 4500-Cl B	
Yağ-Gres	Standart Metot 5520 D	
Ağır metaller	EPA metot (SW-846) 6020B	Perkin Elmer marka Nexion 300XX ICP-MS cihazı
AOX	EN ISO 9562	AOX test kiti yöntemine göre MERCK Prove 600 spektrofotometre ile
Bakteri toksisite çalışması (<i>Vibrio fischeri</i>)	ISO/EN/DIN 11348	Microtox Model 500 Analyzer
Toplam ve fekal koliform	Standart Metot 9222 B, D	-
Mikrokirleticiler	ASTM D7600-EPA 536 ve EPA Method 1694	Agilent Marka 6460 Model Sıvı Kromatografisi-Kütle Spektrometresi (LC-MS/MS) cihazı
Sodyum azid	-	MERCK Prove 600 spektrofotometre

Mikrokirletici Parametreler

Mikrokirletici ölçümleri, Agilent Marka 6460 Model Sıvı Kromatografisi-Kütle Spektrometresi Jet Stream ESI LC-MS/MS cihazı ile tetrasiklin grubu antibiyotik ilaç kalıntısı analiz yöntemini ile gerçekleştirilmiştir. Analiz sırasında cihazda, mobil faz olarak 5mM Amonyum Format+%0,1 Formik asit (Mobil faz A) ve metanol (Mobil faz B) ve kolon olarak ise Poroshell 120 EC-C18 (2.7 mikron 3x100 mm) kullanılmıştır. Bu cihazda ölçülen antibiyotiklerin tespit limiti (LOD), 10 ng/L'dir. Bu çalışmada kullanılan cihazda, Jet Stream iyonlaştırma kaynağı kullanılması ve yüksek hacimde enjeksiyon yapılıyor olması, bu antibiyotikleri düşük konsantrasyonlara bile ölçme imkanı sunmuştur. Karakterizasyonu yapılan tetrasiklin standartları >%99 saflıkta olup, Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir.

Sodyum Azid

Sodyum azid ölçüm yöntemleri incelendiğinde, oksido-redüktif titrasyon, kolorimetrik, spektrofotometrik, gaz kromatografisi-kütle spektrometrisi, HPLC ve akış enjeksiyon analizi dahil olmak üzere birçok yöntem bulunmaktadır.

Sodyum azidin kolorimetrik tayini, ferrik klorürün seyreltik bir azid çözeltisi ile reaksiyonuna dayanan bir yöntem ile ilk olarak Labruto ve Randisi tarafından uygulanmıştır. Daha sonra, Roberson ve Austin tarafından, ferrik nitrat çözeltisinin kullanılmasını içeren, ancak temelinde aynı tekniği içeren benzer bir yöntem geliştirilmiştir. Ferrik perklorat yöntemi, daha büyük bir azid konsantrasyonunun belirlenmesine izin verir ve ferrik perklorat ile azidin doğrudan belirlenmesini tarif eder. Aynı zamanda ferrik perklorat yöntemi, karşılık gelen azid tuzlarından kurşun veya baryumu çökelmemesi avantajına da sahiptir [102].

Bu tez çalışmasında sodyum azid ölçümleri, Anton ve ark. tarafından [102] geliştirilen ve yukarıda anlatılan yöntemin modifiye edilmesi ile oluşan, UV-vis spektrofotometre (Merck Prove 600) kullanılarak, “Ferrik Perklorat Yöntemi” ile belirlenmiştir. Bu tez çalışmasında gerçekleştirilen deneysel detaylar, aşağıda verilmiştir.

Kullanılan Kimyasallar:

Perklorik asit (HClO_4 , %70-72 saflıkta), Sigma Aldrich firmasından; sodyum hidroksil (NaOH %32 saflıkta) Merck firmasından; demir (III) klorür heksahidrat ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ve sodyum azid (NaN_3), VWR Chemicals firmasından temin edilmiştir.

Deneyin Yapılışı

Öncelikli olarak, konsantrasyonu 1 gr/L olan sodyum azid stok çözeltisi ve 0,011 M ferrik perklorat stok çözeltisi hazırlanmıştır. Ferrik perklorat çözeltisi için 1 litre hacmindeki balon jojeye, 2,974 gr $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve 25 ml 6 M perklorik asit konuldu, daha sonra distile su ile balon jojedeki çözelti hacmi, bir litreye tamamlandı.

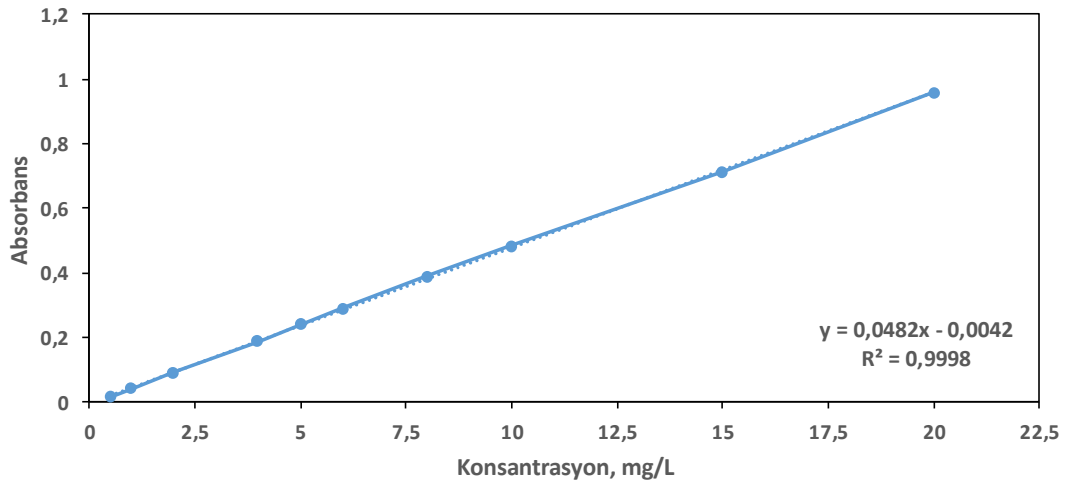
Ölçüm çözeltisinin hazırlanması: Sodyum azid ölçümü için ilk olarak 100 ml hacminde, ölçüm çözeltisi hazırlandı. Ölçüm çözeltisi için, 100 ml’lik bir behere, 25 ml ferrik perklorat çözeltisi, 25 ml distile su ilave edildi ve çözeltinin pH’sı ölçüldü (HACH HQ40d mutimetre). Ölçüm çözeltisinin pH’sı, 0,1 N perklorik asit veya 0,1 N sodyum hidroksil yardımıyla, pH=2,2’ye ayarlandı. Hemen akabinde, ölçüm çözeltisindeki

sodyum azid miktarı (100 ml’de 10 mg’ı geçmeyecek şekilde), sodyum azid eklendi ve çözelti hacmi, 90 ml olacak şekilde distile su ilave edildi. Ölçüm çözeltisinin pH’sı, tekrar kontrol edildi (pH=2,2) ve distile su ilave edilerek, ölçüm çözeltinin toplam hacmi, 100 ml yapıldı.

Spektrofotometrede okunması: Sodyum azid ölçümü için blank olarak, sodyum azid içermeyen ölçüm çözeltisi hazırlandı ve hazırlanan blank çözeltisi, spektrofotometrede 454 nm dalga boyunda okutularak, spektrofotometrenin sıfırlama işlemi yapıldı. Sıfırlama işlemi sonrasında, ölçüm çözeltilerinin absorbans değerleri okundu. Bununla birlikte, sodyum azid konsantrasyonu, 100 ml başına 0,05 ila 2 mg arasında değişen 10 farklı ölçüm çözeltisi hazırlanarak, her bir konsantrasyona karşılık gelen absorbans değerleri okunarak, kalibrasyon eğrisi oluşturuldu (Şekil 7.2). Sodyum azidin kalibrasyon grafiğine ait absorbansı/konsantrasyonu, lineer bulunmuştur (7.1). Bu yöntemde, tespit limiti (LOD) 0,033 mg/L, ölçüm limiti (LOQ) ise, 0,109 mg/L bulunmuştur.

$$y = 0,0482x - 0,0042 \quad (7.1)$$

Burada, y=absorbans; x= konsantrasyonu temsil etmektedir ve denklemin korelasyon katsayısı (R^2), 0,9998 olarak bulunmuştur. Görüldüğü gibi kalibrasyon eğrisine ait R^2 değeri, oldukça yüksek bulunmuştur ve bu değer bu ölçüm yönteminin kullanabilir olduğunu göstermektedir.



Şekil 7.2 Çalışma kapsamında oluşturulan konsantrasyon ve absorbans eğrisi

Yöntemin performansı değerlendirildiğinde, en yüksek hata değerinin %7,3 olmakla birlikte ortalama %0,5 olduğu ve metodun oldukça iyi bir performans gösterdiği

görülmektedir (Tablo 7.2). Literatürde bu yönteme ait hata payının yaklaşık %6 seviyelerinde olduğu görülmektedir [102].

Tablo 7.2 Sodyum azid tayini için ölçüm çözeltisinde performans değerleri

Standart sodyum azid konsantrasyon, mg/L	Numune sayısı	Ortalama absorban değeri	Standart denklemlle hesaplanan ortalama konsantrasyon, mg/L	Standart sapma	Hata, %
Blank	20	0,0001	-	0,0013	-
1	10	0,0405	0,93	0,018	-7,3
2	10	0,0897	1,95	0,017	-2,6
4	10	0,1885	3,99	0,026	-0,1
5	10	0,2413	5,09	0,028	1,9
6	10	0,29	6,10	0,022	1,7
8	10	0,388	8,14	0,017	1,7
10	10	0,4825	10,10	0,090	1,0
15	10	0,7127	14,87	0,071	-0,8
20	10	0,9582	19,97	0,065	-0,2

Ferrik azid kompleksi, pH=1,7-2,7 arasında oluşmaktadır ve pH ≥ 3 olduğunda, hidratlanmış ferrik oksit oluşumu nedeniyle, çözelti bulanıklaştığından bu çalışmada, ölçüm çözeltisinin pH'sı, 2,2 seçilmiştir. Bununla birlikte, karanlıkta veya ışıktaki havaya maruz kaldığında, ölçüm çözeltilerinin rengi, yavaş yavaş kaybolur ve bu durum renk solmasına/hidrazoik asidin çözeltiliden serbest bırakılması neden olur. Bu yüzden ölçüm çözeltileri, kompleks oluşuktan hemen sonra okunmalıdır [102].

Bakteri Toksisite Çalışması

Akut toksisite testlerinden Luminesans bakterileri kullanarak uygulanan ekotoksisite testi, 30 dakika süreyle test ortamına maruz bırakılan bakterilerin biyoluminesans değerlerindeki değişime dayanmaktadır. Test amacıyla, atıksu 80%, 50%, 25%, 10%, 5% konsantrasyonlarında seyreltmeler hazırlanarak *Vibrio fischeri* eklenerek, ISO Standard Method'a (1999) uygun olarak organizmaların %50'sinin etkilendiği konsantrasyonunun tespit edilerek, atıksu numunesinin toksisitesi saptanmaktadır. Çeşitli seyreltmeleri hazırlanan atıksuların toksisitelerini "Microtox Model 500 Analyzer" toksisite ölçüm

cihazı kullanarak, ISO/EN/DIN 11348 yöntemine göre, luminesans değerlerindeki azalmanın ölçülmesi ile belirlenmesidir.

Numune Hazırlama

Toksisitesi belirlenecek atıksu (500 mL) örneklemeyi takiben soğuk ve korumalı bir ortamda en kısa sürede laboratuvara taşınmış, ardından süzülür (0.45 µm), pH'sı ölçülür ve derin dondurucuda (-20 °C) en çok 1 hafta saklanlanmıştır.

Deneyin Yapılışı

Bakteri toksisite ölçümü, test ortamına 15 dakika süreyle maruz bırakılan bakterilerin biyoluminesans değerlerindeki değişime dayanmaktadır. Başlangıçta, numunelerin pH değeri, HCl veya NaOH ilave edilerek bir pH (Hach HQ40d) metre yardımıyla, atıksu numunesinin pH değeri, 6,5-8,2'ye ayarlandı. Daha sonra, ozmotik basıncı yaklaşık %2 tuzluluğa ayarlamak için numuneye, ozmotik ayar çözeltisi (OAS-%20 NaCl) ilave edildi. Atıksu örneklerinden %45, %22,5, %11,1, %5,6 konsantrasyonlarda seyreltiler hazırlandı ve bu örneklerle *Vibrio Fischeri* bakterileri ilave edildi. Bakterilerin %50'sinin etkilendiği konsantrasyon (EC₅₀), %45 Temel Test prosedürüne göre, Microtox 500 Analizörü kullanılarak, luminesans değerlerindeki azalmanın ölçülmesiyle belirlendi. Toksisite değeri (TU), (7.2 kullanılarak, EC₅₀ değeri ile belirlendi [103]. Son olarak, medikallaboratuvar atıksularının arıtma öncesi ve sonrası toksisite sınıfı, Tablo 7.3'e göre belirlenmiştir.

$$TU = (1 / EC_{50}) * 100 \quad (7.2)$$

Tablo 7.3 Toksisite sınıflandırma sistemi
[103].

TU	Toksisite derecesi	Toksisite Sınıfı
0 <0,4	Toksik değil	0
0-1	Az toksik	1
1-10	Toksik	2
11-100	Çok toksik	3
>100	Oldukça çok toksik	4

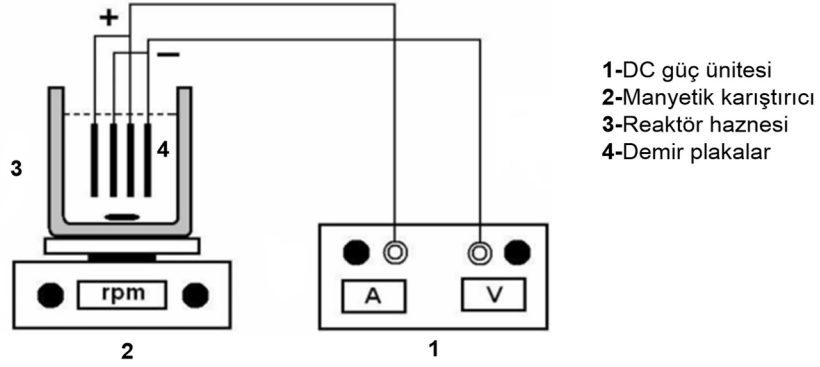
7.1.2 Laboratuvar Ölçekli Arıtılabilirlik Çalışması

Bu tez çalışmasında, öncelikli olarak medikal laboratuvar atıksuyuna ait karakterizasyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Karakterisyon çalışmasından yola çıkılarak, biyolojik olarak giderilemeyen ve sağlık kuruluşlarında kullanım sıklığı yüksek olan ilaç aktif maddeler olan Cefalexin (CEX), Ciproflaxacin (CIP) ve Clarithromycin (CLA) seçilmiştir. CEX ve CLA, Su Çerçeve Direktifi 2015, izleme listesinde yer alan ve kentsel atıksu arıtma tesislerinde biyolojik olarak giderilemeyen antibiyotiklerdir. Diğer taraftan Cefalexin (CEX), bir tür yarı sentetik sefalosporin antibiyotiktir ve geniş antibakteriyel aktivitesi nedeniyle, insan veya hayvan vücudundaki enfeksiyonların tedavisinde yaygın olarak kullanılmaktadır [104-105]. CEX ayrıca bozulmaya karşı oldukça dirençlidir ve su ortamında aktiftir. Bu nedenle, CEX'in uzun süre çevrede bulunması, yakın gelecekte sağlık sorunlarına neden olabilir [106]. CEX'inin biyolojik olarak giderilmemesi ve çevre için ciddi tehdit oluşması sebebiyle, bu antibiyotiğin atıksulardan giderilmesinin önemini vurgulamaktadır [105], [107]. Benzer şekilde sodyum azid, 2012'de hazırlanan EPA tehlikeli kimyasallar listesinde yer almaktadır. Buna göre, ileri oksidasyon proseslerinde, seçilen bu ilaç aktif maddelerin giderimi ile KOİ, BOİ₅, sodyum azid ve *vibrio fischeri* yardımıyla, toksisite giderimleri değerlendirilmiştir. Bunun için laboratuvar ölçekli elektro-Fenton ve ozonlama sistemi kurulmuştur. Çalışmaya ait detaylar, aşağıda sunulmuştur.

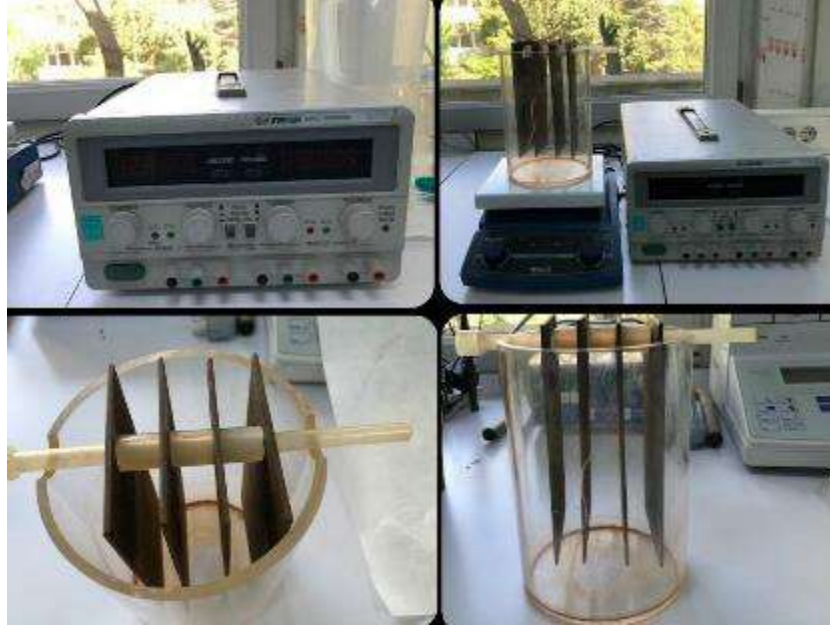
7.1.2.1 Elektro-Fenton Sistemi

Tez çalışmasında kullanılan laboratuvar ölçekli elektro-fenton sisteminin şematik gösterimi, Şekil 7.3'te, arıtılabilirlik çalışmaları için yapılan sisteminin gösterimi ise Şekil 7.4'te verilmiştir. Sistem, DC güç ünitesi (GW Instek GPC-3060D), manyetik karıştırıcı, reaktör haznesi ve demir plakalardan oluşmaktadır. 12 cm iç çap ve 19 cm yüksekliğe sahip reaktör, pleksiglas malzemeden üretilmiş olup, 4 tek kutuplu (MP) elektrot setleri (iki anot ve iki katot elektrot) her biri (9 cm en x 17 cm yükseklik ve 0,3 cm kalınlık) boyutlara sahip paralel dört demir plakadan oluşmaktadır. Reaktör haznesinde akımın homojen şekilde sağlanabilmesi için demir plakalar, arıtım için en ideal aralıklarla, reaktör haznesinin üst kısmına monte edilen bağlantı çubuğuna yerleştirilmiştir. Plakalar arasındaki akım, 2'si anot, 2'si katot olmak üzere 4 bağlantı kablosu ile sağlanmıştır. Sistem, farklı pH, farklı hidrojen peroksit dozajlarında, farklı çalışma sürelerinde, farklı akımlarda ve her bir deney seti için 1500 ml atıksu numunesi

kullanılarak çalıştırılmıştır. Ayrıca, seçilen ilaç aktif maddelerin reaktör içinde konsantrasyonları 100 µg/L olacak şekilde, reaktöre ilave edilerek, arıtım çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Arıtım çalışmaları kapsamında, seçilen ilaç aktif maddelerin standartları >%99 saflıkta olup, Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir.



Şekil 7.3 Laboratuvar ölçekli elektro-fenton düzeneğinin şematik gösterimi



Şekil 7.4 Çalışmada kullanılan laboratuvar ölçekli elektro-fenton sistemi

Arıtım çalışmaları kapsamında, farklı H₂O₂ dozajı/KOİ oranları, farklı pH, farklı arıtım süresi ve farklı akım şartlarına göre çalışma setleri oluşturulmuştur (Tablo 7.4). Arıtım çalışmaları sonunda, seçilen bu ilaç aktif maddelerin sistemdeki giderim performansı değerlendirilmiştir.

Tablo 7.4 EF sisteminde gerçekleştirilen arıtım çalışmasına ait işletme koşulları

Parametre	İşletme şartları				
pH	2	2,5	3	3,5	4
Akım (A)	1	2	3	4	5
Reaksiyon süresi (dakika)	10	20	30	40	50
H ₂ O ₂ , mL	0,6	2,2	3,4	4,8	6,2

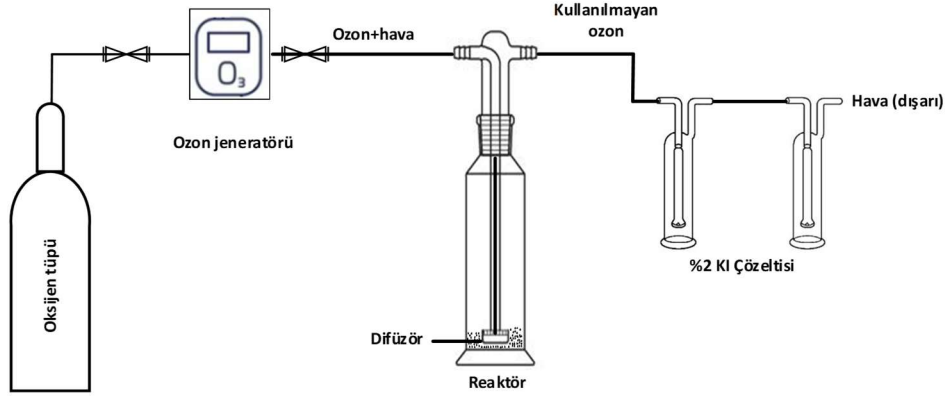
Atıksu iletkenlik seviyesi istenilen elektrik akımını sağlamaya yeterli olmadığından her set öncesi, gerçek atıksu için 2 g NaCl kimyasalı, ilave edilmiştir. Her çalışmadan önce, elektrotlar aseton ile yıkanarak, demir elektrotların yüzeylerindeki kirlilikler, elektrotların 100 cm³ HCl çözeltisi ve 200 cm³ sulu heksametilentetraamin çözeltisinin karıştırılması ile hazırlanan çözelti ile yıkanmak suretiyle uzaklaştırılmıştır [108]. Proseslerin işletme parametreleri değer aralıkları yapılan ön çalışma sonucu belirlenmiştir. Proseslerde çözeltinin pH'sı deneysel çalışmalar öncesinde ayarlanmış ve karıştırma işlemi için manyetik karıştırıcı (200 rpm) kullanılmıştır. Elektrik akımına maruz kalmadan önce elektrolitik reaktörde yer alan atıksu numunesine belirlenen miktarda, hidrojen peroksit eklenmiştir. Tüm numuneler analizden önce, 0,45 µm gözenek çapına sahip filtreden süzölmüş, APHA tarafından tavsiye edilen standart metotlara göre muhafaza ve analiz edilmiştir.

7.1.2.2 Ozonlama Sistemi

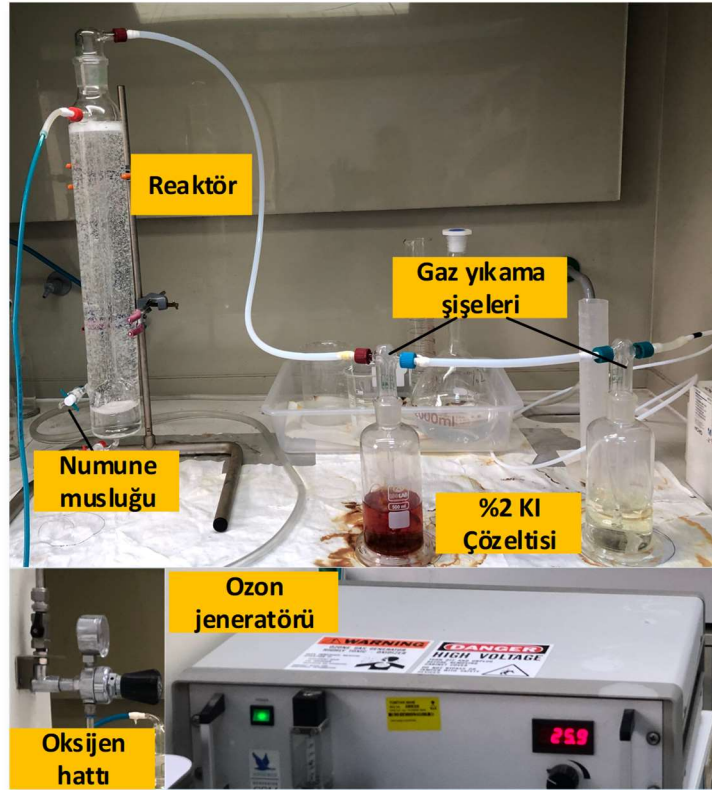
Ozonlama Düzenegi

Arıtım çalışmaları etkin derinliği 50 cm, iç çapı 7 cm olan reaktöre, 1 litre atıksu konularak gerçekleştirilmiştir. Reaktör, ozon gazına ve atıksuda bulunan çözünmüş ozona dayanıklı cam malzemeden yapılmıştır. Reaktörde kullanılan bağlantı elemanları ve contalar için teflon malzemeler kullanılmıştır. Arıtım sırasında gerekli ozon, oksijen tüpüne bağlı oksijen hattından, kapasitesi 5 gr/saat ve 220 V-50 Hz şebeke elektriği ile faaliyet gösterebilen ve %90-95 saflıkta oksijen üretimi gerçekleştirebilen Anseros COM marka ozon jeneratörü yardımıyla üretilmiştir. Ozon difüzyonu, yukarı akış difüzyonu şeklinde uygulanmıştır. Bu sayede ozon gazı, sinterlenmiş cam levha difüzörün yardımıyla reaktör tabanına iletimi sağlanmıştır. Arıtım çalışmaları sırasında %2 KI çözeltisi içeren dört adet gaz yıkama şişesinden ikisi ozon akısının belirlenebilmesi

amacıyla ozon jeneratörüne, geriye kalan ikisi de kullanılmayan ozon miktarının ölçülebilmesi amacıyla reaktöre bağlanarak çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Çalışmada kullanılan ozon düzeneği Şekil 7.5’te, düzeneğe ait fotoğraf ise Şekil 7.6’da verilmiştir.



Şekil 7.5 Laboratuvar ölçekli ozonlama düzeneğinin şematik gösterimi



Şekil 7.6 Laboratuvar ölçekli ozonlama sistemine ait fotoğraflar

Ozon Dozunun Belirlenmesi

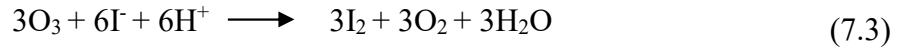
Besleme gazı içerisindeki ozon dozu belirleme yöntemleri incelendiğinde, literatürde birkaç yöntem olduğu görülmektedir. Bu yöntemler, potasyum iyodür yöntemi, demir iyonu oksidasyonu, mangan oksidasyonu, loyko kristal violet, sodyum

difenilaminosülfonat ve fenolfitaleyn oksidasyonu olarak sıralanmaktadır. Bu yöntemlere ait detaylar Tablo 7.5’te verilmiştir [109].

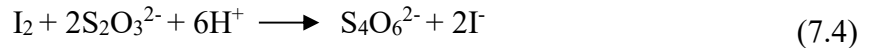
Tablo 7.5 Besleme gazı içerisindeki ozon dozu belirleme yöntemleri [109]

Yöntem	Oksidasyon metodu	Sınırlamalar
Potasyum iyodür (asidik, nötral ve alkali şartlar)	$2KI \longrightarrow I_2$	O ₂ , SO ₂ ve NO ₂ gibi birçok oksidan girişim yapar
Demir iyonu oksidasyonu	$Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+}$	Güvenirliliği düşüktür.
Mangan oksidasyonu ve ortolidin	$Mn^{2+} \longrightarrow Mn^{3+}$	-
Loyko kristal violet	Redoks indikatör	Diğerlerine nazan yeni bir uygulamadır.
Sodyum difenilaminosülfonat	593 nm’de, tanımlanamayan renk ölçümü	NO ₂ girişim yapar.
Fenolfitaleyn oksidasyonu	Renkli indikatörün oksidasyonu	Herhangi bir oksidan girişim yapar.

Yukarıda açıklanan metotlardan en sık kullanılanı, potasyum iyodür yöntemidir. Bu yöntem sırasında iyodür, ozon yardımıyla iyota yükseltgenir, daha sonra asidik şartlarda tiyosülfat ile geri titrasyonu gerçekleştirilir. Bu metotta yer alan ozon ve iyodüre ait reaksiyonlar, aşağıdaki denklemde gösterilmiştir.



Yukarıdaki denkleme göre, 1 gr O₃ ile 6,92 gr I⁻ oksitlenmektedir. Ayrıca, iyodürün tiyosülfat ile geri titrasyon reaksiyonu, aşağıda yer alan denklemdeki gibi gerçekleşir. Aşağıdaki denkleme göre, 0,1 N ve 1 ml tiyosülfat, 2,4 gr O₃’e karşılık gelir.



Ozon dozu belirleme çalışmasında ozon ölçümleri, Standart Metoda göre yapılmıştır. Standart metotta, sodyum tiyosülfat normalitesi için 0,005 N verilmiştir. Ancak, bu tiyosülfat normalitesi için düşük ozon dozları ölçülebilmektedir. Bu çalışmada yüksek dozlarda ozon ile çalışmalar gerçekleştirildiğinden, ölçüm çalışmasında 0,1 N’lik sodyum tiyosülfat kullanılmıştır. Bu tez çalışmasında kullanılan kimyasallar, aşağıda hazırlanışı ile birlikte verilmiştir.

Sodyum tiyosülfat: Sodyum tiyosülfat, Merck firmasından hazır olarak temin edilmiş olup, normalitesi 0,1 N'dir.

Potasyum İyodür: Tez çalışmasında ozon dozunu ve atıksuda kullanılmayan fazla ozonu belirlemek için potasyum iyodür çözeltisinden yararlanılmıştır. Bu aşamada, 1 litre balon jöjeye 20 gr KI ilave edilerek, %2'lik KI çözeltisi hazırlanmıştır. Daha sonra, hazırlanan %2'lik KI çözeltisinden, gaz yıkama şişelerinin her birine 250 ml KI çözeltisi ilave edilmiştir.

Sülfirik asit: Potasyum iyodürün tiyosülfat ile titrasyonu sırasında renk değişimini görebilmek için titrasyondan önce, 2N'lik sülfirik asit çözeltisi (yaklaşık 20 ml) kullanılmıştır.

Ozon Dozunun Belirlenmesi

Öncelikli olarak, ozon jeneratörü yardımıyla, gaz yıkama şişelerinden belirli bir süre (2 ila 8 dakika) ozon geçirilmiştir. Daha sonra bu gaz yıkama şişeleri, 1 litrelik bir beherde toplanmıştır. Ardından beher içerisine, 2 N'lik sülfirik asit çözeltisinden yaklaşık 25-30 ml konulmuş ve karıştırma yapılarak, nişansa indikatörü eşliğinde titrasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Ozon dozu, aşağıda yer alan bağıntı yardımıyla hesaplanmıştır.

$$Ozon\ dozu\ (\frac{mg}{dak}) = \frac{A * N * 24}{t} \quad (7.5)$$

A: Titrasyon sırasında harcanan sodyum tiyosülfat miktarı, ml.

N: Sodyum tiyosülfat normalitesi (bu çalışmada 0,1 N'lik kullanılmıştır.)

t: Sisteme verilen ozon süresi

Yukarıda yer alan bağıntı yardımıyla, her set için belirlenen ozon dozu, jeneratörün sisteme verdiği ozon miktarı belirlenmiştir. Ozon jeneratörün çalışma debileri ve her debi için yapılan ön ölçüm sonuçları, Tablo 7.6'da verilmiştir. Tablo 7.6'da görüldüğü üzere, sistem hangi ozon dozu ile çalıştırılacak ise, öncesinde sistem 2, 4, 6 ve 8 dakika çalıştırılarak, jeneratörün sisteme verdiği ozon dozu belirlenmiştir. Ayrıca, jeneratörün ozon dozu belirli bile olsa, arıtma çalışmaları gün aşırı olduğu durumlarda, jeneratörün ozon dozu, yeniden belirlenmiştir.

Tablo 7.6 Ozon dozu belirleme çalışması

Deneme no	Süre, dk	Ozon dozu, mg/dk
1	2	5,05
2	4	4,98
3	6	5,04
4	8	4,97
Ortalama		5,01
1	2	10,1
2	4	10,05
3	6	9,96
4	8	9,96
Ortalama		10,02
1	2	15,02
2	4	14,98
3	6	15,1
4	8	14,92
Ortalama		15,01
1	2	20,05
2	4	20,08
3	6	19,95
4	8	19,98
Ortalama		20,02
1	2	24,95
2	4	25,04
3	6	24,97
4	8	25,08
Ortalama		25,01

7.1.2.3 DeneySEL Tasarım ve İstatistikSEL Analiz

Cevap yüzey metodu (CYM), karmaşık etkileşimlerin varlığında, çeşitli faktörlerin görelî önemini belirlemek için matematiksel ve istatistiksel teknikleri kullanan, deneySEL bir tasarımıdır [108], [110]. Esas amaç cevabı optimize etmektir. Cevap yüzey metodu, minimum sayıda deney yapılarak en iyi performans şartlarını tahmin etmek için

uygulanen etkili bir istatistiksel metottur. Cevap yüzey metodunun optimizasyon tekniği olarak uygulanması için aşağıdaki basamaklar takip edilmelidir [81].

1. Ön eleme çalışmaları ile en önemli bağımsız değişkenleri ve değişkenlerin seviyelerini belirlenmesi,
2. Deneysel dizayn matrisini seçmek ve seçilen deney matrisine göre deneysel çalışmaları yürütülmesi,
3. Elde edilen deneysel sonuçları polinomial fonksiyon üzerinden matematiksel ve istatistiksel olarak işlenmesi,
4. Model uygunluğunun değerlendirilmesi,
5. Optimal bölgeye doğru yer değiştirme olasılığı ve gerekliliğinin verifikasyonu,
6. Her bir değişken için optimum değerlerin elde edilmesi (Bezerra et al., 2008).

Bağımsız değişken etkilerini analiz etmenin yanında deneysel metodoloji matematiksel model oluşturmaktadır. Matematiksel modelin grafiksel bakış açısı ise cevap yüzey yöntemi teriminin oluşmasına yol açmıştır. Yanıtlar ve değişkenler arasındaki ilişki denklem (7.6)'da gösterilmektedir.

$$Y=f(x_1, x_2, x_3, \dots x_n) \pm \varepsilon \quad (7.6)$$

Y cevap değişkenini, f bilinmeyen cevap fonksiyonunu, $x_1, x_2, x_3, \dots x_n$ cevabı etkileyen bağımsız değişkenleri, n bağımsız değişkenlerin sayısını ve ε istatistiksel hatayı temsil etmektedir. Dizayn seçiminden sonra, model denklemi tanımlanmakta ve model denklemini katsayıları tahmin edilmektedir.

Çalışma kapsamında proses üzerinde etkili parametreler (bağımsız değişkenler) tanımlanır. İstatistiksel hesaplamalar için, tanımlanan parametrelerin (x_1, x_2, x_3) seviyeleri x_i şeklinde kodlanır. Seçilen bağımsız değişkenler Denklem (7.7)'ye göre kodlanmaktadır.

$$\text{Kod değeri} = x_i = \frac{x_i - x_{avg}}{\Delta x} \quad (7.7)$$

Bu eşitlikte x_i , i'inci bağımsız değişkenin kodlanmış değeri, x_{avg} 'i inci bağımsız değişkenin yüksek ve düşük değerlerin ortalamasını ve Δx , değişim değeridir [111].

Birçok durumda bağımlı ve bağımsız değişkenler arasındaki ilişkiyi açıklayan fonksiyon bilinmemektedir. Sistemi ifade edebilmek için genellikle birinci veya ikinci dereceden denklemler kullanılmaktadır. Sistemin cevabı, bağımsız değişkenin bir lineer fonksiyonu

olarak izah edilebiliyorsa, birinci dereceden polinomiyal denklem model olarak kullanılabilir. Sistemin cevap yüzeyinde bir eğrilik varsa, ikinci dereceden polinomiyal denklemler kullanılmalıdır ((7.8) ve (7.9)). Gerçek cevap yüzeyindeki eğriliği belirlemede birinci dereceden polinomiyal modeller yetersiz kalmaktadır [86].

Birinci dereceden model;

$$y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \dots + \beta_n X_n + \varepsilon \quad (7.8)$$

İkinci dereceden model;

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^n b_i X_i + \sum_{i=1}^n b_{ii} X_i^2 + \sum_{i < j}^n \sum_j^n b_{ij} X_i X_j + \beta \quad (7.9)$$

Burada, b_0 sabit katsayıyı, b_i lineer, b_{ii} quadratik, b_{ij} interaktif etki regresyon terimlerini ifade etmektedir. X_i bağımsız değişkenin seviyesini, n bağımsız değişken sayısını ve ε tesadüfi hata değerini temsil etmektedir. Denklem (7.9)'da yer alan üç bağımsız değişkenin kodlanmış değerleri, nihai cevap Y için düzenlenirse, (7.10) eşitliği ile elde edilmektedir.

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{33} x_3^2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 \quad (7.10)$$

İkinci dereceden modelin matris formunda ifade edildiği durumda çözmek çok daha kolaydır. Matris notasyonu ile ifade edilen denklem sistemi en küçük kareler yöntemi kullanılarak çözülmektedir ((7.11) ve (7.12)). Bu yöntemde, hatanın rastgele olduğu, hataların ortalamasının sıfıra eşit olduğu ve birbirinden bağımsız olduğu varsayımları, yapılmaktadır.

$$y = X\beta + \varepsilon \quad (7.11)$$

$$\begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & x_{11} & x_{12} & \dots & x_{1k} \\ 1 & x_{21} & x_{22} & \dots & x_{2k} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ 1 & x_{n1} & x_{n2} & \dots & x_{nk} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \beta_0 \\ \beta_1 \\ \vdots \\ \beta_k \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \vdots \\ \varepsilon_n \end{bmatrix} \quad (7.12)$$

Buradaki ε , rastgele hatayı göstermektedir.

Deneylerin toplam sayısını hesaplamak için (7.13)'te yararlanılmaktadır.

Burada N, toplam deney sayısını, n ise faktör sayısını belirtmektedir [112].

$$N = n^3 + 2n + n_c \quad (7.13)$$

Cevap yüzey metodunun en yaygın olarak kullanılan dizayn sınıfları, merkezi kompozit tasarım (MKT), Box-Behnken tasarım ve üç seviyeli faktöryel tasarımdır. Cevap yüzey metodu ve merkezi kompozit dizaynın amacı deneysel parametreleri optimize etmek ve bağımsız değişkenler arasındaki ilişkileri değerlendirmektir [26].

Tez çalışmasında, elektro-Fenton ve ozon prosesinde, KOİ, BOİ₅ ve toksisite, sodyum azid, Cefalexin, Ciproflaxacin ve Clarithromycin giderimi optimize etmek için deneysel bir tasarım olarak, CYM'nin ikinci dereceden tasarımlarının en popüler sınıfı olan MKT kullanılmıştır. Proses optimizasyonu üç analitik adımda (ön çalışmalar yardımıyla faktör ve değişkenlerin belirlenmesi, varyans analizi ve cevap yüzey grafiklerinin çizimi, optimizasyonun uygun model çerçevesinde gerçekleştirilmesi) elde edilmiştir. Deneylerin istatistiksel tasarımı ve veri analizleri için, Statgraphics Centurion XVI.I yazılımı kullanılmıştır. İşletme parametreleri ve parametrelerin değer aralıkları her iki proses için ön deneysel çalışma ile belirlenmiştir. Sistem cevabı (response) olarak, arıtımı gerçekleştirilen kirleticilerin giderimi seçilmiştir ve sistem performansı, seçilen kirleticilerin giderim verimleri analiz edilerek değerlendirilmiştir.

Elektro-fenton ile yürütülen arıtım çalışmalarında, dört farklı bağımsız değişken ve beş seviye dikkate alarak toplam 30 deney seti oluşturulmuştur. Arıtım çalışmasında faktör olarak pH=2-4; akım=1-5 Amper; reaksiyon süresi=10-50 dk. ve H₂O₂/KOİ oranı= 0,2-1,4 olarak seçilmiştir. Buna göre bağımsız değişkenler pH (x₁), akım (x₂), reaksiyon süresi (x₃) ve H₂O₂/KOİ oranı (x₄), Tablo 7.7'de görüldüğü gibi orijinal faktör (X) ile bu değişkenlerin seviye aralıkları ise faktör kodlar (-2 ila +2 arası) ile gösterilmiştir.

Tablo 7.7 EF prosesi için bağımsız değişkenlerin deney aralığı ve seviyeleri

Faktörler	Orijinal faktörler (X)	Faktör kodları				
		-2	-1	0	+1	+2
pH	X ₁	2	2,5	3	3,5	4
Akım (A)	X ₂	1	2	3	4	5
Reaksiyon süresi, dk.	X ₃	10	20	30	40	50
H₂O₂/KOİ oranı	X ₄	0,2	0,5	0,8	1,1	1,4

Tablo 7.8 EF prosesinin deneysel tasarım matrisi

Set	pH	Akım, A	Reaksiyon süresi, dk.	H ₂ O ₂ /KOİ	pH	Akım	Reaksiyon süresi	H ₂ O ₂ /KOİ
	x ₁	x ₂	x ₃	x ₄	x ₁	x ₂	x ₃	x ₄
1	3,5	4	40	1,1	1	1	1	1
2	3,5	4	40	0,5	1	1	1	-1
3	3,5	4	20	1,1	1	1	-1	1
4	3,5	4	20	0,5	1	1	-1	-1
5	3,5	2	40	1,1	1	-1	1	1
6	3,5	2	40	0,5	1	-1	1	-1
7	3,5	2	20	1,1	1	-1	-1	1
8	3,5	2	20	0,5	1	-1	-1	-1
9	2,5	4	40	1,1	-1	1	1	1
10	2,5	4	40	0,5	-1	1	1	-1
11	2,5	4	20	1,1	-1	1	-1	1
12	2,5	4	20	0,5	-1	1	-1	-1
13	2,5	2	40	1,1	-1	-1	1	1
14	2,5	2	40	0,5	-1	-1	1	-1
15	2,5	2	20	1,1	-1	-1	-1	1
16	2,5	2	20	0,5	-1	-1	-1	-1
17	4	3	30	0,8	2	0	0	0
18	2	3	30	0,8	-2	0	0	0
19	3	5	30	0,8	0	2	0	0
20	3	1	30	0,8	0	-2	0	0
21	3	3	50	0,8	0	0	2	0
22	3	3	10	0,8	0	0	-2	0
23	3	3	30	1,4	0	0	0	2
24	3	3	30	0,2	0	0	0	-2
25	3	3	30	0,8	0	0	0	0
26	3	3	30	0,8	0	0	0	0
27	3	3	30	0,8	0	0	0	0
28	3	3	30	0,8	0	0	0	0
29	3	3	30	0,8	0	0	0	0
30	3	3	30	0,8	0	0	0	0

Ozon prosesi ile yürütülen arıtım çalışmalarında, üç farklı bağımsız değişken ve beş seviye dikkate alarak toplam 20 deney seti oluşturulmuştur. Arıtım çalışmasında faktör olarak pH=3-11; reaksiyon süresi=10-85 dk ve ozon dozu=5-25 mg/dk olarak seçilmiştir.

Buna göre bağımsız değişkenler pH (x_1), reaksiyon süresi (x_2) ve ozon dozu (x_3) ve Tablo 7.9’da görüldüğü gibi orijinal faktör (X) ile bu değişkenlerin seviye aralıkları ise faktör kodlar (-2 ila +2 arası) ile gösterilmiştir.

Tablo 7.9 Ozonlama prosesi için bağımsız değişkenlerin deney aralığı ve seviyeleri

Faktörler	Orijinal faktörler (X)	Faktör kodları				
		-2	-1	0	+1	+2
pH	x_1	3	5	7	9	11
Reaksiyon süresi, dk.	x_2	5	25	45	65	85
Ozon dozu, mg/dk.	x_3	5	10	15	20	25

Tablo 7.10 Ozonlama prosesinin deneysel tasarım matrisi

Set	pH (x_1)	Reaksiyon süresi, dk. (x_2)	Ozon dozu, mg/dk. (x_3)	pH (x_1)	Reaksiyon süresi (x_2)	Ozon dozu (x_3)
1	5	25	10	-1	-1	-1
2	9	25	10	+1	-1	-1
3	5	65	10	-1	+1	-1
4	9	65	10	+1	+1	-1
5	5	25	20	-1	-1	-2
6	9	25	20	+1	-1	-2
7	5	65	20	-1	+1	-2
8	9	65	20	+1	+1	-2
9	3	45	15	-2	0	0
10	11	45	15	+2	0	0
11	7	5	15	0	-2	0
12	7	85	15	0	+2	0
13	7	45	5	0	0	-2
14	7	45	25	0	0	+2
15	7	45	15	0	0	0
16	7	45	15	0	0	0
17	7	45	15	0	0	0
18	7	45	15	0	0	0
19	7	45	15	0	0	0
20	7	45	15	0	0	0

Aritim çalışmasında, proses değişkenleri ve cevaplar arasındaki etkileşimi elde etmek için verilerin grafik analizinde, varyans analizi (ANOVA) kullanılmıştır. Uygun polinom modelinin kalitesi, R^2 belirleme katsayısı ile ifade edilmiş ve istatistiksel önemi, aynı programdaki Fisher F-testi ile kontrol edilmiştir. Model terimleri %95 güven düzeyinde P değeri (olasılık) ile incelenmiştir. EF prosesi ve ozon prosesi için Tablo 7.8’de ve Tablo

7.10’da verilen deney setlerinde yola çıkılarak, üç boyutlu grafikler ve ilgili kontur grafikleri elde edilmiştir. Faktörlerin yanıtlar üzerindeki eşzamanlı etkileşimi, üç boyutlu grafik yardımıyla incelenmiştir.

7.2 Sıvı Atık Yönetimi Çalışmaları

Sağlık kuruluşlarında kullanılan kimyasalların, boyaların ve bazı cihazların oluşturduğu sıvılar bu tez çalışmasında, detaylı olarak incelenmiştir. Öncelikli olarak, pilot olarak seçilen medikal laboratuvarın sıvı atık oluşum noktaları belirlenmiştir. Daha sonra, oluşan sıvıların tehlikeliliği değerlendirilmiştir. Daha sonra oluşan sıvıların tehlikeliliği, 2017 yılında hazırlanan “Sağlık Kuruluşları Atıksu/Sıvı Atık Yönetimi El Kitabı” isimli rehber dökümandan yararlanılmıştır [78]. Çalışmada seçilen pilot laboratuvarda, birçok noktada sıvı oluşumu mevcuttur. Bu sıvıların birçoğu analizörlerden kaynaklanmaktadır. Bir sıvının tehlikeliliğinin belirlenmesi için öncelikli olarak, sıvının kompozisyonunun bilinmesi gerekmektedir. Diğer taraftan, pilot medikal laboratuvarda kullanılan analiözlerin oluşturduğu sıvılar, rehber dökümanda, atıksu olarak değerlendirildiği için bu çalışmanın dışında tutulmuştur. Buna göre, sıvı atık çalışması, pilot laboratuvara kullanılan kimyasal maddeleri/boyaları/çözeltileri kapsamaktadır. Bu rehber doküman dikkate alınarak, tehlikeli olan sıvı atıkların ayrı toplanabilirliğinin iş sağlığı ve güvenliği açısından risk değerlendirilmesi, Fine-Kinney metodu kullanılarak yapılmıştır.

Çalışmada, öncelikli olarak, Merkez laboratuvara oluşan tüm sıvı atık kaynakları, sıvı atık oluşum şekli, kullanılan kimyasalların/boyaların kullanım sonrası seyrelme olup olmaması ve sıvı atık miktarı belirlenmiştir.

7.2.1 İş Sağlığı ve Güvenliği Çalışması

Sağlık kuruluşlarında oluşan sıvı atıkların güvenli bir şekilde ayrı toplanabilmesi için, iş sağlığı ve güvenliği yönünden ele alınmıştır. Buna göre, tehlikeli olan ve toplanması önerilen sıvı atıkların çalışan sağlığı bakımından, risk değerlendirme çalışması yapılarak, olası riskler ortaya konulmaya çalışılmıştır. Bu aşamada, ayrı toplanması düşünülen sıvı atıkların bünyesindeki kimyasal maddeye/maddelere ait malzeme güvenlik bilgi formu yardımıyla, ilgili kimyasal için Tehlikeli Madde Tanımlama Sistemi’nde (HMIS) tanımlanan kimyasalın özelliği (sağlık riski, patlayıcı/parlayıcı, içerdiği tehlikelilik özelliği) belirlenip, ardından risk değerlendirme çalışması yapılmıştır. Literatürde birçok risk değerlendirme çalışması bulunmaktadır. Bu çalışmada risk değerlendirme yöntemi

olarak, Fine-Kinney yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntem, çalışma yeri istatistiklerinin kullanılmasına izin verir ve bu yöntem sayesinde, alınacak önlemlerin aciliyeti ve önem sırası risk seviyesine göre belirlenebilir.

7.2.1.1 Tehlikeli Madde Tanımlama Sistemi (HMIS)

Tehlikeli Madde Tanımlama Sistemi (HMIS) standardı, iş yerlerindeki iş sağlığı ve güvenliği çalışmalarına yardımcı olmak için Amerika’da bulunan “Ulusal Boyacılar ve Kaplamacılar Birliği (NPCA)” tarafından geliştirilmiştir. HMIS standardı, kolayca anlaşılabilen veya bilinmeyen malzemelerin tehlikelerinin, tesis veya depolama yerlerinde yangın ve acil durumlarda, kişilerin sağlıklarını ve güvenliğini korumasına yardımcı olur. Standart, bir kimyasal dökülme, yangın veya diğer acil durumlarla ilgili koşullar altında bir maddenin kısa süreli, akut maruz kalması ile sunulan sağlık ve yangıncılık gibi ilgili tehlikeleri ele almaktadır. HMIS, bir maddenin tehlikelerinin şiddeti hakkında genel bir fikir veren basit, tanınabilir ve kolayca anlaşılabilen bir işaretleme sistemidir. Standart, tehlikeli maddeleri üreten, işleyen, kullanan veya depolayan endüstriyel, ticari ve kurumsal tesisler için geçerlidir. HMIS ile bir çalışan, etiketleme sayesinde; örneğin kendisinin kullandığı bir maddenin patlayıcı olarak değerlendirildiğini ve “3” olarak derecelendirildiğini görür ve bu malzemeyi güvenli bir şekilde taşıması için gerekli bilgileri elde etmiş olur. Bu sistem kimyasal maddeyi üç gruba ayırarak incelemektedir. Bu gruplar, sağlık, yangıncılık ve fiziksel tehlike olarak tanımlanmaktadır ve sırasıyla mavi, kırmızı ve turuncu renk ile ifade edilmektedir. Bu gruplara ait skorlar ve bu skorların karşılıkları, Tablo 7.11’de gösterilmiştir.

Tablo 7.11 HMIS sisteminde yer alan ifadelerin karşılığı

Sağlık	
4	Bir veya birden fazla aşırı maruz kalmalarda, hayati tehlike, büyük veya kalıcı hasar oluşturabilir.
3	Hemen harekete geçilmezse büyük yaralanma olasılığı vardır ve tıbbi müdahale gerektirir.
2	Geçici veya küçük yaralanmalar meydana gelebilir.
1	Tahriş veya hafif yaralanma mümkün.
0	Sağlık için önemli bir risk yok.

Tablo 7.11 HMIS sisteminde yer alan ifadelerin karşılığı (devamı)

Yanıcılık	
4	Parlama noktası 23 °C'nin altında ve kaynama noktası 38 °C'nin altında olan yanıcı gazlar veya çok uçucu yanıcı sıvılardır. Bu malzemeler hava ile kendiliğinden tutuşabilir. (Sınıf IA)
3	Neredeyse tüm normal sıcaklık koşullarında yanma özelliğine sahiptir. 23 °C'nin altında parlama noktalarına ve 38 °C'ın üzerinde kaynama noktalarına sahip yanıcı sıvıların yanı sıra, 23 °C ila 38 °C arasında parlama noktalarına sahip sıvıları içerir. (Sınıflar IB ve IC).
2	Tutuşmadan önce orta derecede ısıtılan veya yüksek ortam sıcaklığına maruz bırakılması gereken malzemelerdir. 38 °C veya daha yüksek fakat 93 °C 'nin altında bir parlama noktası olan sıvıları içerir. (Sınıf II ve IIIA).
1	Tutuşabilmesi için önceden ısıtılması gerekir. 93 °C üzeri parlama noktasına sahip sıvıları, katıları ve yarı katıları içerir. (Sınıf IIIB).
0	Yanmayan malzemeler
Fiziksel Tehlike	
4	Su ile hızlı bir şekilde reaksiyona girerek patlayıcılık özelliği gösteren veya normal sıcaklık ve basınçta kendi kendine reaksiyon gösterebilen, alev alabilen veya patlayan, polimerleşen malzemelerdir.
3	Su ile patlayıcı karışımlar oluşturabilen ve kuvvetli bir alev kaynağı varlığında patlama veya patlama riski olan malzemelerdir. Malzemeler normal sıcaklık ve basınçta orta derecede patlama riski olana kadar polimerize olabilir, parçalanabilir, kendi kendine reaksiyona girebilir veya diğer kimyasal değişikliklere uğrayabilir.
2	Kararsız olan ve patlama riski düşük normal sıcaklık ve basınçta şiddetli kimyasal değişime uğrayabilen malzemeler. Havaya maruz kaldıklarında malzemeler su ile şiddetli reaksiyon gösterebilir veya peroksit oluşturabilir.
1	Normal şartlar altında kararlı olan kimyasallardır fakat yüksek sıcaklık ve basınçlarda kendiliğinden tepkime verebilir. Bu tür kimyasallar, inhibitör yokluğunda şiddetli olmayacak şekilde su ile reaksiyona girebilir veya tehlikeli polimerizasyona maruz kalabilir.
0	Yangın koşullarında bile normalde kararlı olan ve su ile reaksiyona girmeyen, polimerleşmeyen, yoğunlaşmayan ya da kendi kendine tepki göstermeyen kimyasallardır. Patlayıcı değildirler.

7.2.1.2 Risk Değerlendirme Çalışması

Ülkemizde 30.06.2012 tarihinde İş Sağlığı ve Güvenliği Kanunu yürürlüğe girmesi ile birlikte gün geçtikçe çalışan sağlığı ve güvenliği ile ilgili çalışmaların arttığı görülmektedir. Bu kanunun 10. maddesi uyarınca, tüm iş yerlerinde, çalışanların sağlığı ve güvenliğini korumak için risk değerlendirilme çalışmasının yapılması gerekmektedir. Ayrıca bu yasa kapsamında “İş Sağlığı ve Güvenliği Risk Değerlendirmesi Yönetmeliği” çıkarılmıştır. Risk değerlendirmesi ilgili caydırıcı hem para hem de idare cezaların varlığı, risk değerlendirme çalışmasının önemini göstermektedir. Ayrıca, kamu ve özel sektör ayrımı olmaksızın tüm işyerlerinde, iş yerinin tehlike sınıfı (az tehlikeli, tehlikeli

ve çok tehlikeli) ne olursa olsun risk değerlendirmesinin yapılması ve iş yerinin tehlike sınıfına göre yapılan bu risk değerlendirme çalışmasının güncellenmesi gerekmektedir.

Bu çalışmada, sıvı atıkların ayrı toplama sırasında dikkat edilmesi gereken durumların değerlendirildiği, İSG risk değerlendirme çalışması yapılmıştır. Risk değerlendirme çalışması, önlem alınması gerekli olan tehlikelerin tespitinin yapılabilmesi için Fine Kinney metodu ile gerçekleştirilmiştir. Bu metod ile medikal laboratuvar, kimyasalların/çözeltilerin/boyaların kullanılması sonucu oluşan sıvı atıklar, içerdiği her bir kimyasal madde için ayrı ayrı değerlendirilmiştir. Eğer bir sıvı atık, birden fazla kimyasal madde içeriyorsa, o sıvı atığın, içerdiği her bir kimyasalın risk skoru belirlenmiş, en yüksek skor; ilgili sıvı atığın risk skoru olarak tayin edilmiştir.

Fine-Kinney metodunun risk bileşenlerini, şiddet (etki), frekans ve olasılık (şans) oluşturmaktadır (Tablo 7.12). Bu bileşenlerin üçünün çarpımı ile risk skoru elde edilmiştir.

$$\text{RISK} = \text{ŞİDDET} \times \text{FREKANS} \times \text{ŞANS}$$

Tablo 7.12 Fine-Kinney metodunun risk bileşenleri

Şiddet Değeri	Şiddet İnsan ve/veya çevre üzerinde yaratacağı tahmini zarar	Frekans Değeri	Frekans (F) Tehlikeye zaman içinde maruz kalma tekrarı	Olasılık Değeri	Olasılık (Şans) Zararın gerçekleşme olasılığı
100	Birçok ölümün yaşandığı bir felaket	10	Sürekli	10	Beklenir, kesin
40	Birden fazla ölümlü kaza	6	Sık (günde bir defa)	6	Oldukça mümkün (%50-%50)*
15	Ölümlü sonuçlanabilecek çok ciddi yaralanma	3	Ara sıra (haftada bir defa)	3	Seyrek ama olası
7	Ciddi yaralanma (uzuv kaybı, kalıcı sağlık problemleri/iş göremezlik)	2	Sık değil (ayda bir defa)	1	Düşük olasılık ama mümkün
3	Önemli yaralanma (dış ilk yardım gerekli)	1	Seyrek (yılda birkaç defa)	0,5	Çok düşük olasılık, beklenmez
1	Küçük yaralanma, ilk yardıma ihtiyaç	0,5	Çok seyrek (yılda bir veya daha seyrek)	0,2	Pratik olarak imkânsız

*parantez içindeki ifade Fine'a aittir.

Olasılık hesaplamasında puanlama, sıvının ne kadar kullanıldığı göz önünde bulundurularak belirlenmiştir. Risk hesaplanırken; MSDS tehlikelilik ve sağlığa etkileri alanı, HMIS skoru, kimyasal için izin verilen maruz kalma seviyesi dikkate alınmıştır. Yukarıda da belirtildiği gibi bir sıvı atık, birden fazla kimyasal madde içermesi durumunda, sıvı atık içinde en yüksek değere sahip parametreler dikkate alınarak risk skoru hesaplanmıştır.

Risk değeri değerlendirilmesinde, şiddet puanlaması yapılırken, her üç sınıflandırma da maruziyet sonrası; küçük yaralanma, ilk yardıma ihtiyaç 1, önemli yaralanma (dış ilk yardım gerekli) 3, ciddi yaralanma (uzuv kaybı, kalıcı sağlık problemleri/iş göremezlik) 7, ölümle sonuçlanabilecek çok ciddi yaralanma 15, Birden fazla ölümlü kaza 40, birçok ölümün yaşandığı bir felaket ise 100 olarak değerlendirilmektedir.

Risk değeri değerlendirilmesinde frekans puanlaması yapılırken, sıvı atıkların oluşum miktarı ve oluşum sıklığı göz önünde bulundurulmuş, çok seyrek (yılda bir veya daha seyrek) 0,5; seyrek (yılda birkaç defa) olması durumunda 1; sık değil (ayda bir defa) ise 2; ara sıra (haftada bir defa) olması durumunda 3; sık (günde bir defa) olması durumunda 6 ve sürekli olması durumunda ise 10, olarak değerlendirilmektedir.

Risk değerlendirme çalışmalarında şu sorulara cevap aranır: Çalışma süreçlerinde ne yanlış gidebilir, bunun ihtimali nedir, olursa ne tür sonuçlar doğurabilir, riski nelerdir, bu riskler kabul edilebilir düzeyde midir? Bu çalışmada, Fine-Kinnye metodunda yer alan karar ve eylem göstergesi kullanılmıştır (Tablo 7.13).

Tablo 7.13 Risk düzeyine göre karar ve eylem göstergesi

Risk Değeri	Risk Değerlendirme Sonucu
400 < R	Tolerans gösterilemez risk, hemen gerekli önlemler alınmalı / veya tesis, bina, çevrenin kapatılması düşünülmelidir
200 < R < 400	Esaslı risk, kısa dönemde iyileştirilmelidir (birkaç ay içinde)
70 < R < 200	Önemli risk, uzun dönemde iyileştirilmelidir (yıl içinde)
20 < R < 70	Olası risk, gözetim altında uygulanmalıdır
R < 20	Önemsiz risk, önlem öncelikli değildir

Risk değerlendirme için MSDS, HMIS ve PPL gibi farklı alanlar, tek bir parametrede birleştirilmeye çalışılmış, kullanılacak skala oluşturulmuş ve aşağıdaki bağıntı yardımıyla hesaplanmıştır.

Risk Puanı (20-400)=Şiddet (1-100) x Frekans (0,5-10) x Olasılık (0,2-10)

Değerlendirme sırasında, ilgili sıvı atık içinde yer alan her bir kimyasal için risk skoru belirlenmiştir. Daha sonra, sıvı atık içerisindeki kimyasallardan risk skoru en yüksek bulunan skor, ilgili sıvı atığın risk skoru olarak kabul edilmiştir. Son olarak, bu risk skorları, Tablo 7.13'te görüldüğü gibi, yeşil-mavi-sarı-turuncu-kırmızı olarak renklendirilmiştir.

İş Sağlığı ve Güvenliği İdaresi (Occupational Safety and Health Administration-OSHA) tarafından laboratuvara spesifik olarak kimyasal ve çözeltiler için Laboratuvar Kimyasal Güvenlik Listesi (LCSS-Laboratory Chemical Safety Summary) oluşturmuş ve bu listede kullanılan kimyasallar için “İzin verilen maruz kalma limiti (Permissible Exposure Limit - PEL)” belirtilmiştir. Bu limitler çalışanın maruz kalma miktarı ve süresine göre sağlığına olan etki seviyesini belirtmektedir ve birimi “ppm” olarak belirtilmektedir.

Ulusal Yangın Önleme Derneği (National Fire Protection Association-NFPA) tarafından kullanılan Tehlikeli Madde Tanımlama Sistemi (HMIS-Hazardous Materials Identification System) oluşturmuş olup, bu sınıflamada 4 alan yer almaktadır: Yangın puanı, Reaktivite puanı, Kişisel koruyucu ekipmanlar ve Sağlık puanı.

Özetle, risk değerlendirme çalışmasında, Fine-Kinney metodu yardımıyla, sıvı atıkların uygun şekilde ayrı toplanabilmesi için iş sağlığı ve güvenliği bakımından risk değerlendirilmesi yapılarak, her bir sıvı atık için İSG risk skoru tahmin edilmiştir. Yapılan risk çalışmasında, elde edilen risk skorlarına göre dikkat edilmesi gereken hususlar ve kişisel koruyucu önlemler belirtilmiştir. Tablo 7.14'te, İSG kapsamında yapılan çalışmalara ait bir kimyasal için örnek risk değerlendirme çalışması gösterilmiştir.

Tablo 7.14 Örnek bir kimyasal için risk değerlendirme çalışması

Kimyasala/Çözeltiye Ait Bilgiler					HMIS Çalışması				İSG Risk Çalışması				
Adı	İçerik	CAS No	Oran	Kullanıldığı Laboratuvar	HMIS Score	Kişisel Koruyucu Donanım	İSG Sağlık Etkileri	İzin Verilebilir Maruziyet Seviyesi (PEL)	Şans	Frekans	Şiddet	Risk Değeri	İSG Risk Değerlendirme
Fenol	Fenol	108-95-2	99,00%	Mikrobiyoloji	Sağlık: 3 Yanıcılık: 2 Fiziksel tehlike: 0 Kişisel koruyucu donanım gereksinimi: J	Eldiven, Sentetik önlük. Buhar ve toz solunum cihazı. Sıçrama gözlükleri.	Cilt ile temasında (aşındırıcı, tahriş edici), göz temasından (tahriş edici), yutulduğundan, solunduğunda çok tehlikeli. Cilt ile temasında tehlikeli (hassaslaştırıcı, nüfuz edici).	5 ppm 15 dakika cilt teması	3	3	7	63	Olası risk

Yapılan tez çalışması, atıksu ve sıvı atık yönetimi olarak iki ana başlık altında gerçekleştirilmiştir. Atıksu yönetimi kapsamında; karakterizasyon çalışmaları ve laboratuvar ölçekli arıtılabilirlik çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Sıvı atık yönetimi kapsamında ise; medikal laboratuvarlarda oluşan sıvıların kaynakları belirlenerek, sıvı atık olanların ayrı toplanması sırasında gerekli iş sağlığı ve güvenliği önlemleri alınabilmesi için risk değerlendirme çalışması gerçekleştirilmiştir. Tez çalışmasında elde edilen sonuçlar, ilgili başlık altında sunulmuştur.

8.1 Atıksu Yönetimi Çalışma Sonuçları

8.1.1 Atıksu Karakterizasyonu

Karakterizasyon çalışması kapsamında, medikal laboratuvar atıksuları, yaklaşık iki yıl izlenmiştir. Karakterizasyon çalışmaları için medikal laboratuvar atıksularında yaklaşık 70 parametrenin analizi yapılmıştır. Buna göre, pH, KOİ, BOİ, AKM, yağ-gres, TKN, ve NH₄-N gibi fizikokimyasal parametreler, Acetaminophen (Paracetamol), Acetylsalicylic acid, Allopurinol, Atenolol, Caffeine, Capecitabine, Carbamazepine, Cefalexin, Ciproflaxacin ve Clarithromycin içeren 28 mikrokirletici ve son olarak *Vibrio fischeri* ile toplam ve fekal koliform analizleri yapılmıştır.

8.1.1.1 Fizikokimyasal Parametreler

Medikal laboratuvarlarda yer alan cihazların büyük çoğunluğu, biyokimya analizörlerinden oluşmaktadır. Atıksu içeriğini, kitlerden gelen kimyasallar, analiz numuneleri, cihaz yıkama çözeltileri ve yıkama suları oluşturmaktadır. Medikal laboratuvar atıksularında izlenen tüm parametrelere ait sonuçlar, hastane ve evsel atıksuları ile karşılaştırılmalı olarak Tablo 8.1’de verilmiştir.

Fizikokimyasal parametreler sudaki organik kirliliğin göstergesidir. Sağlık kuruluşu atıksularının makro kirleticileri olarak fizikokimyasal parametrelerin başında KOİ, BOİ, TKN, amonyak azotu, pH, iletkenlik, klorür ve AKM gelmektedir. Literatür çalışmaları incelendiğinde hastane atıksularında bu parametre değerlerinin çok değişken olduğu

görülmektedir (. Sağlık kuruluşlarında çeşitli noktalarda atıksu oluşumu olduğu için farklı noktalardan alınan örneklemelerin fizikokimyasal parametreler açısından farklı olmasına yol açmaktadır [113].

Yapılan bir çalışmada [114], biyolojik arıtma sistemiyle paralel olarak konvansiyonel aktif çamur sistemlerinin verimi hem hastane hem de evsel atıksuları üzerinden değerlendirilmiştir. Numunelerde yapılan analizler sonucu evsel atıksu ile hastane atıksularının benzer karakteristiğe sahip olduğu görülmüştür. Diğer yandan, hastane atıksuyu, tıbbi ilaçların miktarı bakımından evsel atıksulara göre, daha yüksek konsantrasyonlarla öne çıkmıştır. Öne çıkan en önemli parametre antibiyotik miktarları olmuştur. Bu sebeple literatürde kapsamlı bir araştırma yapılarak hastane ve evsel atıksularda yapılan analizler incelenmiş ve karşılaştırılmıştır [4], [5], [52], [115]. Çalışma sonuçları incelendiğinde, hastane atıksuları ve evsel atıksu karakterizasyonunun pH, iletkenlik, AKM, TKN parametreleri için benzer olduğu ancak KOİ, BOİ ve biyolojik parametreler açısından farklılık gösterdiği görülmektedir. KOİ parametresindeki aralığın geniş olmasının sebebi ise hastanelerin farklı yapıları ve farklı uygulamalarla ilişkilendirilebilir.

Medikal laboratuvar atıksularının pH değeri 6,5-7,5 aralığında, bulanıklık değeri ise 14-34 NTU aralığında ve ortalama 21 NTU olarak ölçülmüştür. Laboratuvar atıksularının AKM açısından evsel ve hastane atıksularına kıyasla oldukça düşük değerlere (ortalama 21 mg/L) sahip olduğu görülmektedir. BOİ konsantrasyonu evsel ve hastane atıksuları BOİ konsantrasyon aralığında, ortalama 209 mg/L ölçülmüştür. Medikal laboratuvar atıksuyu KOİ bakımından, evsel atıksuya göre yüksek, hastane atıksuyuna göre düşük değerlere sahiptir ve ortalama KOİ değeri 636 mg/olarak tespit edilmiştir (Tablo 8.1). Laboratuvar atıksuyunun bulanıklık, AKM ve azot içeriğinin hem hastane hem de evsel atıksuya kıyasla düşük bulunmasının nedeni, bu laboratuvar atıksuyuna, evsel atıksuların karışmaması olarak açıklanabilir. Benzer şekilde, hastanelerde dezenfektanlar, iyot içerikli kimyasallar, çok sayıda boyar maddelerinin kullanılması ve hastane genelinde, birçok noktada evsel nitelikli atıksuların oluşması gibi sebeplerden dolayı hastane atıksuyu KOİ konsantrasyonu, medikal laboratuvar atıksuyu KOİ değerine kıyasla daha yüksektir. Diğer taraftan medikal laboratuvarda, çok sayıda analizör kullanılması ve bu analizörlerde çeşitli kimyasal maddeler ile cihaz yıkama çözeltilerinin kullanılması,

laboratuvar atıksuyunun KOİ konsantrasyonunun evsel atıksuya kıyasla, bir miktar daha yüksek bulunmasına yol açmış olabilir.

Medikal laboratuvar atıksuyu azot parametreleri bakımından incelendiğinde, toplam azot değeri nin ortalama 32 mg/L, TKN değerinin ortalama 20 mg/L, amonyum azotunun ortalama konsantrasyonunun 4 mg/L olduğu görülmektedir. Azot konsantrasyonları hastane ve evsel atıksuya göre oldukça düşük bulunmuştur (Tablo 8.1). Medikal laboratuvarlarda, analizörlerin temizlenmesi için fosfor içerikli yıkama çözeltileri kullanılmaktadır. Bu çalışmadaki laboratuvar atıksuyu, ortalama 7 mg/L fosfor içermektedir ve bu değer, literatür çalışmalarında, hastane ile evsel atıksu tipik fosfor konsantrasyon aralığında yer almaktadır. Diğer taraftan laboratuvar atıksuyu, 1-6 mg/L aralığında yağ-gres içermektedir ki bu aralık hem hastane hem de evsel atıksuya göre, oldukça düşüktür. Yağ ve gres değerinin düşük olmasının ana sebebi, laboratuvar atıksuyuna hastanelerde ve evlerde olduğu gibi özellikle yemek ve bulaşık atıklarının karışmamasıdır.

AOX değeri, özellikle cihaz yıkama çözeltilerinden ve bazı kitlerin bünyesinde yer alan kimyasallardan ileri gelmektedir. AOX kaynakları arasında, temizlik faaliyetlerinde kullanılan klor oluşturuucu dezenfektanlar ve laboratuvarlarda kullanılan halojen içeren solventler ve etidyum bromür gibi kimyasal maddeler yer alır. Bu kimyasalların, biyolojik olarak parçalanmadıkları için, su ortamında yer alarak besin zincirine girmeleri mümkündür [30]. Ayrıca kalıcı çevresel etkileri de bulunmaktadır [116]. Laboratuvar atıksuyu AOX değeri, evsel atıksuya göre oldukça yüksek, hastane atıksuyuna göre ise düşük, 1-13 mg/L aralığında ve ortalama 6 mg/L olarak ölçülmüştür (Tablo 8.1). Medikal laboratuvar atıksuyunun AOX değerinin hastane atıksuyuna göre düşük bulunması, hastanelerde yoğun olarak kullanılan dezenfektanların ve görüntüleme merkezlerinde kullanılan iyot içerikli kontrast maddelerin laboratuvar atıksuyuna karışmamasından ileri gelmektedir. Diğer taraftan, bu laboratuvarlarda analizör temizliği sırasında, yıkama çözeltilerinin kullanılması ve halojen içerikli kimyasal maddelerin varlığı, bu çalışmada ölçülen AOX değerinin evsel atıksuya göre yüksek bulunmasının sebebi olduğu düşünülmektedir.

Sodyum azid, pürüzsüz, hızlı termal ayrışma özelliklerine sahip beyaz, kokusuz, tatsız, özgül ağırlığı 1.84 g/cm³, erime noktası 275 °C olup, yüksek oranda suda çözünür (pKa=4.6) [117-118]. Sodyum azid (NaN₃), güçlü biyosit ve dezenfektan etkisi nedeniyle

hastanelerde ve laboratuvarlarda kimyasal bir koruyucu olarak kullanılan bir tuzdur. Aynı zamanda, sentetik laboratuvar çalışmalarında faydalı bir reaktiftir. Sodyum azid, bakterilerin biyolojik sıvılarda büyümesini önleme özelliğine sahiptir [118-122]. Bu çalışmada kullanılan medikal laboratuvar atıksularının sodyum azid karakterizasyon çalışması incelendiğinde, ortalama 43 mg/L bulunmakla birlikte, ölçülen değerlerin 22-60 mg/L arasında olduğu görülmektedir. Medikal laboratuvarında, sayıca fazla analizörün kullanılması ve her kit içinde neredeyse sodyum azid kullanılması, bu atıksuyun sodyum azid değerinin yüksek bulunmasına yol açmıştır. Sucul ortam için toksik etki oluşturan sodyum azidin [120-122], bu tür atıksulardan giderilmesi önemlidir.

Sağlık kuruluğu atıksularında kadmiyum, krom, demir, bakır, kurşun, nikel ve çinko gibi çeşitli ağır metaller bulunmaktadır. Ağır metallerin kaynaklarını genel olarak, tanı/tetkik birimleri ile sterilizasyon ünitelerinde kullanılan dezenfektanlar oluşturmaktadır. Yapılan çalışmalarda, platin konsantrasyonu 0,02-3,58 µg/L arasında tespit edilmiştir. Bununla birlikte, cıva kaynaklarını, genellikle teşhisle ilgili etken maddelerle ve dezenfektanların aktif maddeleri oluşturduğu ve konsantrasyonunun atıksu kanallarında 0,04-2,6 µg/L arasında olduğu belirtilmiştir [33]. Medikal laboratuvar atıksuyuna, analiz sırasında kullanılan kitlerden ve cihaz yıkama çözeltilerinden; bakır, çinko, kalay ve nikel gibi ağır metal karışmaktadır. Medikal laboratuvar atıksuyunun, hastane atıksuyuna göre, düşük ağır metal içeriğine sahip olması, ağır metal içeriği yüksek olan hematoloji, doku tipleme ve özellikle boyama işleminin yoğun olarak yapıldığı patoloji laboratuvarı gibi atıksu kaynağının bulunmamasıdır. Diğer taraftan bu atıksuda, az miktarda (0,8-4 µg/L) gadolinyum olduğu görülmüştür (Tablo 8.1). Gadolinyum metali, hastanelerin görüntüleme merkezinde yoğun olarak kullanıldığı için hastane kaynaklı bir metaldir. Ancak, laboratuvar atıksuyunda gadolinyum metaline rastlanması, hastanelerin görüntüleme merkezlerinde tetkik yaptıran bazı hastaların, diğer tetkikler için kan veya örnek verdiği ve bu örneklerin merkez laboratuvarında çalışılması olarak yorumlanabilir. Benzer şekilde gümüş, röntgen çekimlerinde, gümüş banyolarında oluşan atıksuların içinde oldukça yoğundur. Ancak, son yıllarda dijital çekimlere geçilmesi sebebiyle su banyoları artık kullanırlığını yitirmiş durumdadır. Diğer taraftan atıksu, çok az miktarda fenol içeriğine sahip ve ortalama 1 mg/L olduğu görülmektedir. Ayrıca, atıksu içeriğinde ortalama 219 mg/L sülfat tespit edilmiştir. Medikal laboratuvar atıksularında ölçülen diğer parametrelere ait değerler, Tablo 8.1’de verilmiştir.

Tablo 8.1 Medikal laboratuvar atıksuyunun konvansiyonel parametreler bakımından hastane ve evsel atıksu ile karşılaştırılması

Parametre	Birim	Ortalama	Min- Maks	Standart Sapma	Hastane atıksuyu		Evsel Atıksu	
					Min-Maks	Referans	Min-Maks	Referans
pH	-	6,9	6,5-7,5	±0,25	6,46-9,2	[5], [30], [121], [122], [123]	7,5-8,5	[30]
Bulanıklık	NTU	21	14-34	±6	80-414	[121], [122]	80-94	[124]
İletkenlik	µS/cm	1614	939-5.114	±320	680-1.990	[30], [121], [122], [123]	420-1.340	[30]
Renk	Pt/Co	48	35-61	±7	464	[121]	-	-
AKM	mg/L	21	8-44	±11	58-400	[2], [5], [30], [121], [122], [123]	120-350	[30]
KOİ	mg/L	636	294-1.079	±197	168-2,300	[2], [5], [30], [121], [122], [123]	500-600	[30]
BOİ ₅	mg/L	209	108-410	±77	118-603	[2], [5], [30], [121], [122]	100-400	[30]
Toplam Azot	mg/L	32	12-55	±11	2,7-107	[121], [122], [123]	30-60	[125]
TKN	mg/L	20	7-41	±10	5-100	[5], [30]	20-102	[30], [126]
NH ₄ -N	mg/L	4	1-12	±3	10-70	[2], [30], [122], [123]	12-45	[30], [126]
Nitrat NO ₃ -N	mg/L	4	0,25-21	±7	0,3	182]	-	-
Nitrit NO ₂ -N	mg/L	1	0,02-12	±3	-	-	-	-
Yağ-Gres	mg/L	3	1-6	±1	5-60	[5], [30]	50-150	[30]
Toplam Fosfor	mg/L	7	1-17	±4	0,2-22	[5], [2], [30], [126], [123]	4-18	[30], [126]

Tablo 8.1 Medikal laboratuvar atıksuyunun konvansiyonel parametreler bakımından hastane ve evsel atıksu ile karşılaştırılması (devamı)

Parametre	Birim	Ortalama	Min- Maks	Standart Sapma	Hastane atıksuyu		Evsel Atıksu	
					Min-Maks	Referans	Min-Maks	Referans
Ortofosfat	mg/L	6	4-9	±1,3	-	-	-	-
Serbest Klor	mg/L	0,69	0,04-1,8	±0,57	0,09-0,32	[4]	-	-
AOX	mg/L	6	1-13	±3	0,2-32	[5], [30], [127], [128], [126]	0,05-0,15	[5], [126],
SO ₄ ²⁻	mg/L	219	95-401	±87	19-86	[127], [123]	-	-
Bromür	mg/L	6	2-24	±5	-	-	-	-
Cl ⁻ (Klorür)	mg/L	573	187-1.021	±252	65-400	[5], [30], 183]	-	-
Fenol	mg/L	1	0,3-2	±0,57	0,1-1.7	[129][127], [4]	0,02-0,1	[125]
Florür	mg/L	0,378	0,09-1,1	±0,3	-	-	-	-
Metilen mavisi ile reaksiyon veren yüzey aktif maddeleri (MBAS)	mg/L	0,23	0,02-1	±0,2	-	-	-	-
Serbest Siyanür	mg/L	7	1-10	±3	-	-	-	-
Toplam Sülfür	mg/L	0,35	0,001-1	±0,3	-	-	-	-
Sodyum azid	mg/L	43	22-60	±10,78	-	-	-	-
Toplam siyanür (CN-)	µg/L	22	10-37	±9	1-7,8	[127]	-	-
Toplam Bor	µg/L	279	169-795	±129	-	-	-	-
Toplam Arsenik	µg/L	2	1-1	±1	0,8-11	[30]	-	-
Toplam Bakır	µg/L	42	22-64	±11	50-230	[30]	70-100	[125]
Toplam Cıva	µg/L	2	0,01-7	±2	0,04-5	[30]	-	-
Toplam Çinko	µg/L	74	41-107	±21	70-670	[30]	200-2,000	[125]

Tablo 8.1 Medikal laboratuvar atıksuyunun konvansiyonel parametreler bakımından hastane ve evsel atıksu ile karşılaştırılması (devamı)

Parametre	Birim	Ortalama	Min- Maks	Standart Sapma	Hastane atıksuyu		Evsel Atıksu	
					Min-Manks	Referans	Min-Manks	Referans
Toplam Gümüş	µg/L	7	2-14	±3	-	-	-	-
Toplam Kadmiyum	µg/L	0,19	0,01-1,2	±0,27	-	-	-	-
Toplam Kalay	µg/L	10	7-18	±2,4	10-27	[127]	-	-
Toplam Krom	µg/L	7	1-121	±26	-	-	-	-
Toplam Kurşun	µg/L	3	2-6	±1	3-19	[30]	-	-
Toplam Nikel	µg/L	16	2-144	±31	3,8-71	[127], [30]	25-40	[125]
Toplam Gadolinyum	µg/L	1,3	0,8-4	±1	1-100	[5], [30], [127], [126]	0,5-0,7	[5], [126]

8.1.1.2 Mikrokirletici Parametreleri

Tez çalışması kapsamında 28 mikrokirletici yaklaşık iki yıl süreyle izlenmiştir. Bu mikrokirleticilerden 19 tanesi, ölçüm yapan LC-MS/MS cihazının tespit değerinin (LOD: Limit of detection) üstünde kalmış ve bu kirleticilerin ortalama, minimum ve maksimum değerleri ile birlikte standart sapma değerleri hesaplanabilmiş, diğer 9 mikrokirletici ise, cihazın tespit değerinin (LOD: Limit of detection) altında kaldığından, karakterizasyon tablosuna dâhil edilmemiştir. Cihaz tespit değerinin altında ölçülen bu kirleticiler; Codeine (cihaz tespit değeri, 10 ng/L), Amoxilin (cihaz tespit değeri, 100 ng/L), Azithromycin (cihaz tespit değeri, 200 ng/L), Ibuprofen (cihaz tespit değeri, 200 ng/L), Ifosfamide (cihaz tespit değeri, 50 ng/L), Iohexol (cihaz tespit değeri, 50 ng/L), Oxymorphone (cihaz tespit değeri, 50 ng/L), Tetracycline (cihaz tespit değeri, 100 ng/L) ve Tiabendazol (cihaz tespit değeri, 50 ng/L)'dur.

Medikal laboratuvarın analiz yelpazesi, oldukça fazladır ve bu analizlerin çoğunluğunu, biyokimya tetkikleri oluşturmaktadır. Bu laboratuvarında çalışılan numuneler, 11 farklı hastaneden gelmektedir. Bu numuneler, farklı hacimler içeren numune kapları (vial) olmakla birlikte, genellikle bu viallerin hacimleri 2 ila 3 ml'dir. Analiz sırasında çoğunlukla, mikro litre seviyesinde numune kullanılmaktadır. Daha sonra bu örnekler, analiz sırasında kullanılan kitler ile birlikte, atıksu depolama tankına ulaşmaktadır. Bununla birlikte izlenen mikrokirleticilerin konsantrasyonu, bu medikal laboratuvara numune gönderen hastanelerin hizmet yapısına bağlıdır.

Karakterizasyon çalışması yapılan mikrokirleticiler, farklı tedavi grubunu içermektedir. Bu mikrokirleticilerden 8'i analjezik, 9'u antibiyotik, 2'si kontrast madde ve anti-kanser ilacı ile birlikte, anti-diabetik, anthelmintikler, anti-hipertansif, β -blocker, ksantin oksidaz inhibitörleri, psikiyatrik ve psikomotor uyarıcı içeren ilaçlardan bir adet yer almaktadır. Çalışma kapsamında izlenen bu mikrokirleticiler, yoğun olarak kullanılan ilaçların içersinde, ilaç aktif madde olarak yer almaktadır. Karakterizasyonu yapılan mikrokirleticilere ait özellikler ve ölçümü yapılan LC-MS/MS cihazının tayin limitleri, Tablo 8.2'de gösterilmiştir.

Tablo 8.2 Karakterizasyonu yapılan mikrokirleticiler ve özellikleri

İlaç aktif madde	Terapötik sınıf	Formülü	Molekül ağırlığı, g/mol	CAS No	LC-MS/MS cihazı tayin limit (LOD) değeri, ng/L
Acetaminophen (Paracetamol)	Analjezikler	C ₈ H ₉ NO ₂	151,163	103-90-2	10
Acetylsalicylic acid		C ₉ H ₈ O ₄	180,157	50-78-2	50
Codeine		C ₁₈ H ₂₁ NO ₃	299,364	76-57-3	10
Diclofenac		C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂	296,149	15307-86-5	10
Ibuprofen		C ₁₃ H ₁₈ O ₂	206,281	15687-27-1	200
Morphine		C ₁₇ H ₁₉ NO ₃	285,338	57-27-2	50
Oxymorphone		C ₁₇ H ₁₉ NO ₄	301,337	76-41-5	50
Naproxen		C ₁₄ H ₁₄ O ₃	230,259	22204-53-1	10
Amoxicillin	Antibiyotik	C ₁₆ H ₁₉ N ₃ O ₅ S	365,404	26787-78-0	100
Azithromycin		C ₃₈ H ₇₂ N ₂ O ₁₂	748,985	83905-01-5	200
Cefalexin		C ₁₆ H ₁₇ N ₃ O ₄ S	347,389	15686-71-2	10
Ciprofloxacin		C ₁₇ H ₁₈ FN ₃ O ₃	331,342	85721-33-1	10
Clarithromycin		C ₃₈ H ₆₉ NO ₁₃	747,953	81103-11-9	10
Erythromycin		C ₃₇ H ₆₇ NO ₁₃	733,927	114-07-8	10
N Acetyl Sulfamehoxazole		C ₁₂ H ₁₃ N ₃ O ₄ S	295,313	21312-10-7	50
Sulfamethoxazole		C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₃ S	253,278	723-46-6	50
Tetracycline		C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₈	444,435	60-54-8	100
Capecitabine	Anti-kanser ilacı	C ₁₅ H ₂₂ FN ₃ O ₆	359,350	154361-50-9	10
Ifosfamide		C ₇ H ₁₅ Cl ₂ N ₂ O ₂ P	261,086	3778-73-2	50
Metformin	Atni-diabetik	C ₄ H ₁₁ N ₅	129,164	657-24-9	50
Tiabendazol	Anthelmintikler	C ₁₀ H ₇ N ₃ S	201,248	148-79-8	50
Diltiazem	Anti-hipertansif	C ₂₂ H ₂₆ N ₂ O ₄ S	414,518	42399-41-7	10
Atenolol	β-blocker	C ₁₄ H ₂₂ N ₂ O ₃	266,336	29122-68-7	10
Allopurinol	Ksantin oksidaz inhibitörleri	C ₅ H ₄ N ₄ O	136,112	315-30-0	50
Iohexol	Kontrast madde	C ₁₉ H ₂₆ I ₃ N ₃ O ₉	821,138	66108-95-0	50
Iomeprol		C ₁₇ H ₂₂ I ₃ N ₃ O ₈	777,089	78649-41-9	100
Carbamazepine	Psikiyatrik ilaçlar	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O	236,269	298-46-4	10
Caffeine	Psikomotor uyarıcı	C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂	194,191	58-08-2	50

Medikal laboratuvar atıksuyu uzun dönemli mikrokirletici karakterizasyon çalışmasına ait ortalama, minimum, maksimum konsantrasyonlar ve standart sapma değerleri ile literatür çalışma sonuçları,'te verilmiştir. Ortalama mikrokirletici konsantrasyonları incelendiğinde medikal laboratuvar atıksuyunda en yüksek konsantrasyona sahip mikrokirletici 2.68 µg/L ile Caffeine' dir (Tablo 8.3). Caffeine, psikomotor uyarıcı bir ilaçtır ve yaygın olarak zihinsel uyanıklığı arttırmak için kullanılır [130] özellikle evlerde kullanımı oldukça yüksektir. Caffeine ile ilgili literatür çalışmaları incelendiğinde, hastane atıksularında 12-470 µg/L, evsel atıksularda ise 7-73 µg/L bulunduğu, birçok ilacın, yiyeceğin ve içeceğin içinde bulunduğundan, konsantrasyonunun yüksek tespit edilmesi beklenen bir durum olarak düşünülebilir.

Yüksek konsantrasyona sahip bir diğer mikrokirletici teröpatik sınıfından bir antibiyotik olan, bronşit, zatürree, difteri, boğmaca dâhil solunum yolu enfeksiyonları gibi bakterilerin neden olduğu bazı enfeksiyonları tedavi etmek için kullanılan Erythromycin'dir [131]. Bu çalışmada erythromycin, maksimum ve ortalama konsantrasyonu sırasıyla 14,15 µg/L ve 2,33 µg/L ölçülmüş olup, hem evsel hem de hastane atıksularına göre oldukça düşük bulunmuştur (Tablo 8.3). Erythromycin'nin medikal laboratuvarında literatür çalışmalarından düşük tespit edilmesine, birçok hastalık durumunda kullanılabilen bir antibiyotik olması ve medikal laboratuvar atıksuyuna evsel atıksuların karışmaması düşünülebilir. Yüksek konsantrasyona sahip bir diğer mikrokirletici, bir ksantin oksidaz inhibitörü olup, gut ve bazı böbrek taşlarının tedavisinde kullanılan bir etken madde olan ve kanser kemoterapisi alan hastalarda ürik asit seviyelerinin artmasını önlemek için de kullanılan allopurinol'dur [132] ve maksimum ve ortalama konsantrasyonu sırasıyla, 1,14 µg/L ve 6,49 µg/L olarak bulunmuş olup, literatürde hastane ve evsel atıksularla yapılan çalışmalar ile benzerlik göstermektedir.

Sulfamethoxazole, bakterilerin neden olduğu farklı enfeksiyon tiplerini tedavi eden bir diğer antibiyotiktir. Sulfamethoxazole, kulak enfeksiyonlarını, idrar yolu enfeksiyonlarını, bronşit, gezgin ishali, şigella ve pneumocystis jiroveci pnömonisini tedavi etmek için kullanılır [133]. Bu çalışmada sulfamethoxazole, maksimum ve ortalama değeri sırasıyla 37,22 µg/L ve 1,82 µg/L bulunmuştur. Diğer taraftan sulfamethoxazole ile ilgili literatür çalışmalarında, hastane atıksularında 0,04-83 µg/L tespit edilirken, evsel atıksularda 0,04 ila 1,66 µg/L tespit edildiği görülmektedir.

Acetylsalicylic acid (genellikle aspirin olarak bilinir), bir ağrı kesici, anti-inflamatuar, antipiretik ve antiplatelet (kan sulandırıcı) ilaçtır. Acetylsalicylic acid bu işlevi mekanizmaların her birini doza bağlı etki olarak gösterir. Özellikle daha sık acetylsalicylic acid dozları klinik olarak aterosklerozun önlenmesi için bir tedavi olarak kullanılır. Bununla birlikte, analjezik, antipiretik ve aspirin ve etkileri, iltihabı azaltmak, hafif-orta derecede ağrıyı hafifletmek ve ateşi düşürmek için de kullanılabilir. Aspirin günümüzde, hemen hemen her evde bulunan ve yaygın olarak kullanılır [134]. Medikal laboratuvar atıksuyunda acetylsalicylic acid, ortalama 0,75 µg/L ile literatür çalışmalarına kıyasla düşük bulunmuştur.

Acetaminophen (paracetamol), ağrı kesici ve ateş düşürücü olarak çalışan harici bir analjeziktir [135]. Bu tez çalışmasında Acetaminophen, en yüksek 9,59 µg/L, ortalama konsantrasyonu ise, 0,56 µg/L ve literatür çalışmalarındaki hastane ve evsel atıksulara göre düşük bulunmuştur.

Iomeprol, noniyonik, monomerik iyotlu bir kontrast maddedir. İyonik ajanların aksine, düşük kemotoksisiteye, ozmolaliteye ve viskoziteye ve yüksek suda çözünürlüğe sahiptir. Bu mikrokirletici, görüntülenme merkezlerinde kullanılmaktadır [136]. Bazı mikrokirleticilerin aksine, çoğunlukla sağlık kuruluşlarında hastaya verilerek kullanılır. Bu çalışmada iomeprol, ortalama 0,33 µg/L, en yüksek değeri 1,75 µg/L tespit edilmiştir. Bu etken madde, özellikle görüntüleme merkezlerinde kullanıldığından, hastane atıksuları ile yapılan literatür çalışmalarında daha yüksek bulunması, beklenen bir durumdur.

Ciproflaxacin, çeşitli bakteriyel enfeksiyonları tedavi etmek için kullanılan ve kinolon antibiyotik adı verilen bir ilaç sınıfına aittir. Bakterilerin büyümesini durdurarak çalışır. Benzer şekilde, clarithromycin çeşitli bakteriyel enfeksiyonları tedavi etmek için kullanılan bir diğer antibiyotiktir [137]. Bu çalışmada, ciproflaxacin, clarithromycin ve cefalexin için ortalama konsantrasyonlar sırasıyla, 0,31 µg/L, 0,23 µg/L ve 0,13 µg/L olarak tespit edilmiştir. Özetle, Tablo 8.3 incelendiğinde, medikal laboratuvar atıksuyunda izlenen mikrokirleticilerin konsantrasyonları genel olarak, hastane ve evsel atıksu için literatürde olan değer aralığındadır.

Tablo 8.3 Karakterizasyonu yapılan mikrokirleticiler ve konsantrasyonları (µg/L)

Parametre	Ortalama	Min-Maks	Standart Sapma	Hastane atıksuyu		Evsel Atıksu	
				Min-Maks	Referans	Min-Maks	Referans
Acetaminophen (Paracetamol)	0,56	0,01-9,6	±2,08	0,21-1,4	[10], [128], [126], [123], [138]	0,08-1.160	[10], [126]
Acetylsalicylic acid	0,75	0,05-4,85	±1,22	0,3-384	[10], [126], [128], [139]	0,01-70	[10], [126]
Allopurinol	1,14	0,05-6,49	±1,95	0,05-5,6	[127]	0,05-5,56	[127]
Atenolol	0,05	0,01-0,79	±0,17	0,01-39	[10], [126], [123]	0,3-4,6	[10], [126]
Caffeine	2,68	0,05-9,32	±2,9	12-470	[138], [139]	7-73	[140]
Capecitabine	0,013	0,01-0,07	±0,013	0,05-1,8	[128], [141]	-	-
Carbamazepine	0,09	0,01-1,56	±0,33	0,010-12	[10], [128], [126], [123], [138]	0,3-1,5	[126], [10]
Cefalexin	0,13	0,01-0,79	±0,23	0,01-2,7	[139], [141]	0,3-0,5	[20]
Ciproflaxacin	0,31	0,01-3,01	±0,68	0,03-125	[10], [128], [123], [138], [141]	0,04-31,7	[2], [10], [126],
Clarithromycin	0,23	0,03-2,47	±0,52	0,001-14	[10], [128],	0,01-4,8	[10], [30]
Diclofenac	0,02	0,01-0,17	±0,04	0,05-15	[10], [128], [123], [138]	-	-
Erythromycin	2,33	0,03-14,15	±4,72	0,02-125	[2], [10], [128], [141]	0,01-31,7	[10]
Iomeprol	0,33	0,1-1,75	±0,53	0,01-1.392	[128], [139]	-	-
Morphine	0,24	0,05-1,16	±0,37	-	-	-	-
Naproxen	0,07	0,01-0,21	±0,065	0,04-11	[10], [128], [138]	-	-
Sulfametoksazol	1,82	0,05-37,22	±8,11	0,04-83	[10], [128], [126], [123], [138], [141]	0,04-1,7	[126], [10]

8.1.1.3 Mikrobiyal ve Toksisite Çalışması

Toksisite çalışması kapsamında, merkez laboratuvar atıksularında, bakteri toksisite (*Vibrio fischeri*) deneyi yapılmıştır. Deney sonuçlarının yorumlanması aşamasında Tablo 8.4’te verilen aralıklar dikkate alınmıştır. Buna göre, *Vibrio fischeri* toksisite çalışmasında, ilk önce her bir numune için EC₅₀ değerleri bulunarak, denklem (8.1) yardımıyla, her bir numunenin toksisite skoru (TU) elde edilmiştir. Daha sonra hesaplanan TU değeri yardımıyla, Tablo 8.4’te verilen toksisite sınıflandırma sistemine göre, numunelerin toksisite derecesi ve sınıfı bulunmuştur. Buna göre, numunelerin ortalama EC₅₀ ve konsantrasyonu 0,61 bulunmuştur ve ortalama TU değeri 163 olarak hesaplanmıştır. Buna göre laboratuvar atıksuyunun toksisite sınıfı 4, toksisite derecesi ise “oldukça çok toksik” bulunmuştur. Laboratuvar atıksuyunun toksik özellik göstermesinin ana sebebinin analizler için çok sayıda kimyasal madde kullanılması ve analizörlerde kullanılan kitlerin neredeyse tamamının sodyum azid içermesi olduğu düşünülmektedir. Sodyum azid koruyucu bir maddedir ve su ortamında canlılar için toksik özellik göstermektedir. Bu tür atıksularda, sodyum azid konsantrasyonuna bağlı olarak, canlı varlığının olması beklenmez [142]. Bununla beraber, toplam ve fekal koliform ölçümlerinde, sadece bir örnekte toplam ve fekal koliform değeri sırasıyla 5,10x10⁶ ve 3,80x10⁵ olarak tespit edilmiş, diğer örneklerde ise toplam ve fekal koliform varlığına rastlanmamıştır.

$$TU = (1 / EC_{50}) * 100 \quad (8.1)$$

Tablo 8.4 *Vibrio fischeri* toksisite sonuçlarının yorumlanmasında kullanılan skor tablosu [103]

TU	Toksisite derecesi	Toksisite Sınıfı
0 <0,4	Toksik değil	0
0-1	Az toksik	1
1-10	Toksik	2
11-100	Çok toksik	3
>100	Oldukça çok toksik	4

8.1.2 Arıtım Çalışma Sonuçları

Bu çalışmada, medikal laboratuvar atıksularda, KOİ, BOİ, toksisite, sodyum azid ile biyolojik olarak giderilemeyen cefalexin, ciproflaxacin ve clarithromycin giderimleri, elektro-Fenton ve ozonlama prosesi ile değerlendirilmiştir. Ayrıca, bağımsız değişkenlerinin sistemin cevapları olan giderim verimleri üzerine etkisini belirlemek gerekse bağımsız değişkenler arasındaki etkileşimi ortaya koymak amacıyla cevap yüzey metotlarından biri olan merkezi kompozit dizayn yöntemi kullanılarak araştırılmıştır.

Çalışmada kullanılan medikal laboratuvar atıksuyu, nötr pH değerine yakın, 1,468 $\mu\text{S}/\text{cm}$ iletkenlik ve 49 Pt/Co renk değerine sahiptir. Bununla birlikte, laboratuvar atıksuyunun KOİ ve BOİ değeri sırasıyla, 710 mg/L ve 227 mg/L olup, BOİ/KOİ oranı 0,32 olarak bulunmuştur. Labortauvar atıksuyuna herhangi bir evsel atıksu karışmadığı için AKM değeri oldukça düşük ve 11 mg/L bulunmuştur. Diğer taraftan bu atıksu, yaklaşık 47 mg/L sodyum azid konsantrasyonuna sahiptir ve atıksuyun TU değeri 163 olup, toksisite derecesi “oldukça çok toksik” olup, toksik sınıfı “4” ve toksik değeri ise 163 TU bulunmuştur. Medikal laboratuvar atıksuyunun toksisitesinin bu derece yüksek olması, sodyum azid içeriğinin yüksek olması ile ilişkili olduğu düşünülmektedir. Laboratuvar atıksuyunun ağır metal içeriğinin düşük olduğu görülmektedir. Diğer taraftan, atıksuda giderimi gerçekleştirilen mikrokirletciler olan cefalexin, ciproflaxacin ve clarithromycin için konsantrasyonlar sırasıyla, 0,15 $\mu\text{g}/\text{L}$, 2,05 $\mu\text{g}/\text{L}$ ve 0,16 $\mu\text{g}/\text{L}$ olarak bulunmuştur (Tablo 8.5).

Tablo 8.5 Arıtma çalışmalarında kullanılan medical laboratuvar atıksuyun karakterizasyonu

Parametre	Birim	Değeri	Parametre	Birim	Değeri
pH	-	6,94	Toplam cıva (Hg)	$\mu\text{g}/\text{L}$	2,8
İletkenlik	$\mu\text{S}/\text{cm}$	1.468	Toplam Kalay (Sn)	$\mu\text{g}/\text{L}$	11
Renk	Pt/Co	49	Toplam bakır (Cu)	$\mu\text{g}/\text{L}$	34
AKM	mg/L	11	Toplam Çinko (Zn)	$\mu\text{g}/\text{L}$	95
AOX	mg/L	3,05	Toplam Gümüş (Ag)	$\mu\text{g}/\text{L}$	8,1
BOİ ₅	mg/L	227	Toplam Krom (Cr)	$\mu\text{g}/\text{L}$	121
KOİ	mg/L	710	Cefalexin	$\mu\text{g}/\text{L}$	0,15
Toplam azot	mg/L	40	Ciproflaxacin	$\mu\text{g}/\text{L}$	2,05
Yağ-gres	mg/L	3,5	Clarithromycin	$\mu\text{g}/\text{L}$	0,16
Sodyum azid	mg/L	47,1	Toksisite (<i>vibrio fischeri</i>)	TU	163

8.1.2.1 Elektro-Fenton Prosesi

KOİ, BOİ ve Toksisite Giderim Sonuçları

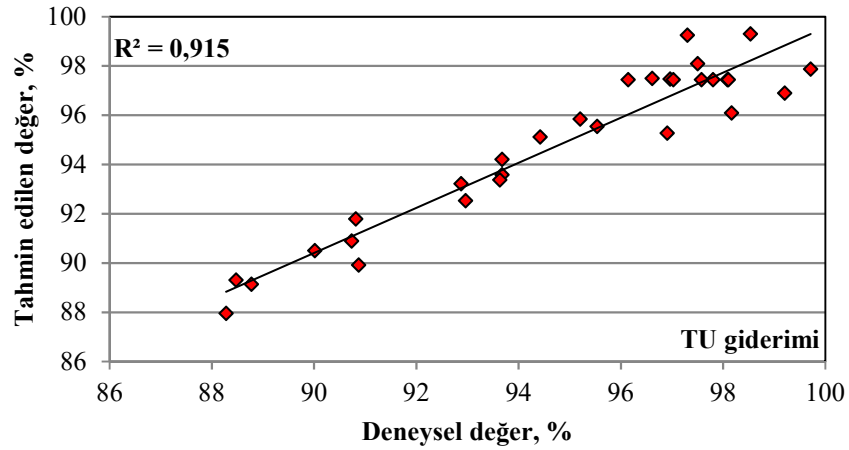
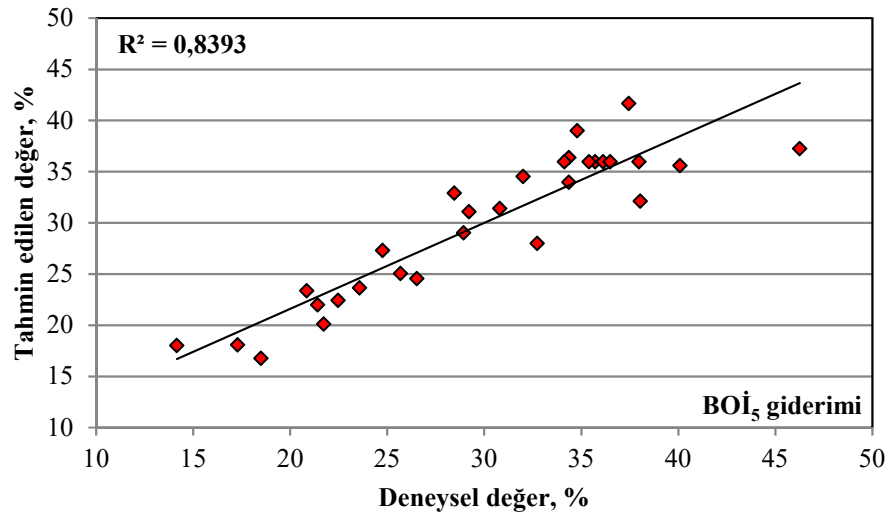
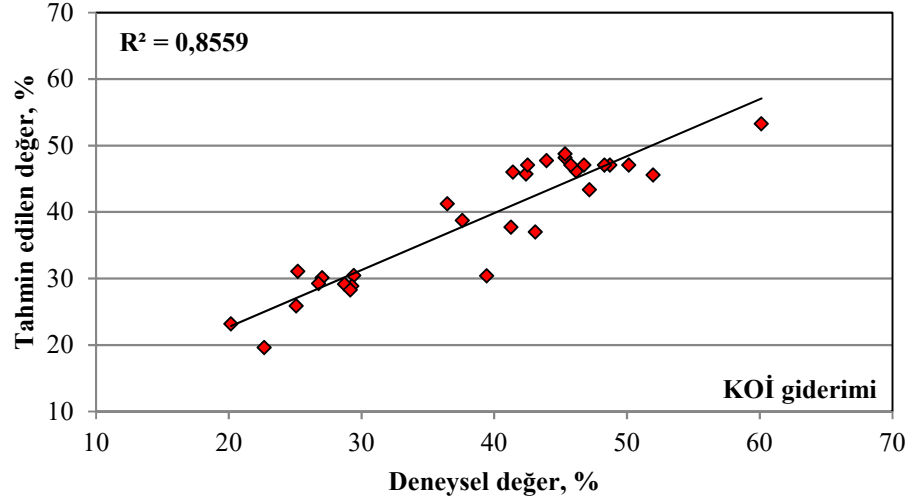
Merkezi kompozit dizayn ile elde edilen deney sonuçlarının tahmin edilen değerlerle uyumunu analiz etmek için ikinci dereceden polinomiyal cevap yüzey modeli uygulanmıştır. EF prosesi ile medikal laboratuvar atıksuyundan KOİ, BOİ₅ ve toksisite giderimi için elde edilen deneysel sonuçlar baz alınarak oluşturulan kodlanmış değişkenlerin yer aldığı regresyon denklemleri aşağıda verilmiştir.

$$\begin{aligned} \text{KOİ giderimi, \%} = & -136,474 + 41,8808 * X_1 + 29,9325 * X_2 + 1,94625 * X_3 + \\ & 65,7903 * X_4 - 5,4 * X_1^2 - 0,2425 * X_1 * X_2 - 0,218 * X_1 * X_3 + 2,13333 * X_1 * X_4 - \\ & 4,43125 * X_2^2 - 0,065 * X_2 * X_3 - 0,175 * X_2 * X_4 - 0,0172 * X_3^2 + 0,117917 * X_3 * X_4 - \\ & 29,4722 * X_4^2 \end{aligned} \quad (8.2)$$

$$\begin{aligned} \text{BOİ giderimi, \%} = & -99,1142 + 34,7717 * X_1 + 23,3 * X_2 + 1,1575 * X_3 + \\ & 26,2741 * X_4 - 4,98792 * X_1^2 - 2,29375 * X_1 * X_2 - 0,040625 * X_1 * X_3 + 7,8125 * X_1 * X_4 - \\ & 2,71698 * X_2^2 + 0,0543125 * X_2 * X_3 + 2,20208 * X_2 * X_4 - 0,0141198 * X_3^2 - \\ & 0,110208 * X_3 * X_4 - 23,1192 * X_4^2 \end{aligned} \quad (8.3)$$

$$\begin{aligned} \text{Toksisite (TU) giderimi, \%} = & 63,5341 - 1,69417 * X_1 + 5,89292 * X_2 + \\ & 0,831792 * X_3 + 23,0162 * X_4 - 0,353333 * X_1^2 + 0,8 * X_1 * X_2 - \\ & 0,00325 * X_1 * X_3 + 0,633333 * X_1 * X_4 - 0,985833 * X_2^2 - 0,016125 * \\ & X_2 * X_3 + 0,358333 * X_2 * X_4 - 0,0109208 * X_3^2 - 0,01125 * X_3 * X_4 - 12,0787 * X_4^2 \end{aligned} \quad (8.4)$$

Giderim verimlerinin verildiği yukarıdaki denklemlerde katsayıların pozitif işareti, sinerjik etkiye işaret ederken, katsayıların negatif işareti antagonistik (ters sinerjistik etki) etkiye işaret etmektedir [111]. EF prosesi için bağımsız işletme parametreleri incelendiğinde; KOİ ve BOİ₅ giderim verimleri üzerinde tüm bağımsız değişkenlerin pozitif etkiye sahip olduğu, TU değeri üzerinde ise sadece pH değerinin negatif etkiye sahip olduğu görülmektedir. Yapılan deneysel çalışma sonucu elde edilen KOİ, BOİ₅ ve toksisite giderim verimleri ile denklem (8.2), (8.3) ve (8.4) kullanılarak tahmin edilen KOİ, BOİ₅ ve toksisite giderim verimlerinin karşılaştırılması, Şekil 8.1’de verilmiştir.



Şekil 8.1 EF prosesi için KOİ, BOİ₅ ve toksisitenin deneysel ve tahmin edilmiş giderim verimlerin karşılaştırılmaları

KOİ, BOİ₅ ve toksisite gideriminde gerçek ve tahmini değerler ile çizilen grafiklerin tahmin tutarlılığı (modellerin determinasyon katsayıları- R^2) sırasıyla %85,47, %82,8 ve

%91,5 olarak tespit edilmiştir. Regresyon denklemlerinin tahmin yeteneklerini gösteren R^2 ifadesinin KOİ ve BOİ₅ giderimi için %80'den, toksisite giderimi için ise %90'dan yüksek olması, denklemlerin; tüm tepki değerlerinin %95 güven aralığı içinde gerçeğe yakın tahmin edilmesinde, son derece yeterli olduklarını açıkça göstermektedir. KOİ giderimi için korelasyon katsayısının 0,85 olması toplama varyasyonun %15'inin ampirik model ile açıklanabilir olmadığını ifade etmektedir. Benzer olarak korelasyon katsayılarının BOİ₅ ve toksisite giderimi için 0,83 ve 0,92 olarak belirlenmesi, toplam varyasyonun BOİ₅ gideriminde %17'sinin ve toksisite gideriminde sadece %8'inin model ile açıklanamadığını göstermektedir. Tüm grafiklerden görülmektedir ki oluşturulan modeller ile elde edilen tahmin değerlerinin deneysel çalışmalar sonucu elde edilen gerçek değerlere oldukça yakındır ve dolayısıyla model istatistiksel olarak anlamlıdır yorumu yapılabilir. Tüm R^2 değerleri, arzu edilen değerlerdedir sonucuna varılmaktadır, çünkü model R^2 'nin iyi bir uyumu için en az %80 değerinde olması önerilmektedir [143].

Çalışmada modelin anlamlılığı ve yeterliliği, varyans analizi (ANOVA) ile değerlendirilmiştir. Varyans analizinde cevaplar ve proses değişkenleri arasındaki etkileşimi bulmak için verilerin grafiksel analizi kullanılmaktadır. Kullanılan modelin yeterliliğini ve anlamlılığını gösteren ana göstergeler; F değeri (Fischer varyasyon oranı), olasılık değeri (Prob>F) ve yeterli tahminleme değeridir. Buna göre, Cevap Yüzey Yöntemi (CYY) ile elde edilen ikinci dereceden modelin regresyon parametreleri varyans analizi Tablo 8.6'da verilmiştir.

Tablo 8.6 Tahmin edilen cevap yüzeyi kuadratik modelinin regresyon parametrelerinin varyans (ANOVA) analizi

Model	R^2	Düzeltilmiş R^2	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F-Değeri	Prob>F	Sonuç
KOİ	0,8547	0,7191	2581,79	184,41	6,30	0,0005	Anlamlı
BOİ ₅	0,828	0,6675	1437,32	102,67	5,16	0,016	Anlamlı
Toksisite (TU)	0,9150	0,8357	312,21	22,3	11,53	<0,0001	Yüksek Anlamlı

ANOVA tekniğinde, herbir terimin anlamlılığı, bu terimlerin karşılığı olan F değeri, p değeri ve kareler toplamı vasıtasıyla belirlenmektedir [111]. Yüksek F değeri, ilgili terimin anlamlılık derecesinin yüksek olduğunu göstermektedir. F değerinin yeterince yüksek bir değere sahip olup olmadığı, F değerine bağlı olan p değeri ile değerlendirilmektedir [144], [145]. Bununla birlikte düşük p değeri, değişkenin

anlamlılığını ifade etmektedir. Belirli bir değişkenin anlamlılığı değerlendirilirken kareler toplamı da mutlaka gözönünde bulundurulmalıdır [111], [146]. Kareler toplamı değerinin yüksek olması değişkenin anlamlılığının yüksek olması demektir [111]. Düşük p değeri, hipotezin reddedilmesini işaret ederken, aynı zamanda değişkenin anlamlılığını ifade etmektedir.

Prob>F değeri 0,05 den düşük ise, model teriminin anlamlı olduğunu, 0,1 den daha yüksek değerler aldığıında, model teriminin anlamsız olduğu sonucuna varılmaktadır [147]–[150]. ANOVA sonuçlarına göre F değeri, üç kirletici içinde yüksek, Prob>F değerleri ise 0,0001’den daha düşük olarak belirlenmiştir (Tablo 8.6). Medikal laboratuvar atıksularından KOİ ve BOİ₅ giderimi için model F değerleri sırasıyla 6,3 ve 5,16 olarak, ilgili p değerleri ise 0,0005 ve 0,0016 olarak belirlenmiştir. Yüksek F değerleri ve düşük p değerleri, modelin anlamlı olduğunu ve modelin cevaplar ile bağımsız değişkenler arasındaki ilişkiyi açıklayabildiğini ifade etmektedir. Toksisite giderimi için elde edilen F ve p değerleri sırasıyla 11,53 ve 0,0000135 olarak bulunmuştur. F değerinin yüksek olması ve ilgili p değerinin 0,0001 değerinden düşük olması, modelin toksisite giderimi için yüksek anlamlılık derecesine sahip olduğunu göstermektedir.

Tablo 8.7, Tablo 8.8 ve Tablo 8.9’da EF prosesi ile medikal laboratuvar atıksuyundan KOİ, BOİ₅ ve toksisite giderimi için ikinci dereceden cevap yüzey modelinden elde edilen ANOVA sonuçları verilmiştir. KOİ giderimi üzerine lineer katsayılardan X_4 , kareli katsayılardan $X_3 X_3$ ve $X_4 X_4$ önemli etkiye sahip iken, BOİ₅ giderimi üzerine X_2 , X_3 , X_4 , hariç tüm lineer katsayılar, kareli katsayılardan $X_3 X_3$ ve $X_4 X_4$ hariç tüm katsayılar, anlamsız etkiye sahiptir (Tablo 8.7-Tablo 8.8). Toksisite giderimi üzerine ise, X_2 , X_3 ve X_4 hariç tüm lineer katsayılar ve $X_3 X_3$, $X_3 X_4$ ve $X_4 X_4$ hariç tüm kareli katsayılar anlamsız (Tablo 8.9).

Modelin uygunluğu, model etrafındaki veri varyasyonu olarak tanımlanan uyumsuzluk testi ile de değerlendirilebilir. Uyumsuzluk testinin F değerleri KOİ, BOİ₅ ve toksisite giderimi için sırasıyla 4,59, 4,26 ve 4,58 olarak bulunurken, ilgili p değerleri KOİ, BOİ₅ ve toksisite için sırasıyla 0,053, 0,062 ve 0,054 olarak belirlenmiştir ve uyum eksikliğinin istatistiksel olarak önemsiz olduğunu ortaya konulmuştur. Buna göre, uyumsuzluk eksikliği önemsiz ise modelin yüksek öngörü yeteneğine sahip olduğu şeklinde yorumlanır.

Tablo 8.7 EF prosesi ile KOİ giderimi için ikinci dereceden cevap yüzey modeli ANOVA sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	Standart Sapma	Kareler ortalaması	F-Oranı	P-Değeri	Sonuç
X ₁	92,1984	1	92,1984	3,20	0,0961	Anlamsız
X ₂	6,67815	1	6,67815	0,23	0,6397	Anlamsız
X ₃	61,1204	1	61,1204	2,09	0,1689	Anlamsız
X ₄	1699,16	1	1699,16	58,08	<0,0001	Yüksek Anlamlı
X ₁ X ₁	0,2352	1	0,2352	0,008	0,9297	Anlamsız
X ₁ X ₂	19,01	1	19,01	0,6498	0,4328	Anlamsız
X ₁ X ₃	1,64	1	1,64	0,0560	0,8161	Anlamsız
X ₁ X ₄	6,76	1	6,76	0,2311	0,6377	Anlamsız
X ₂ X ₂	0,0441	1	0,0441	0,0015	0,9695	Anlamsız
X ₂ X ₃	2,00	1	2,00	0,0684	0,7972	Anlamsız
X ₂ X ₄	53,12	1	53,12	1,82	0,1978	Anlamsız
X ₃ X ₃	548,76	1	548,76	18,76	0,0006	Anlamlı
X ₃ X ₄	85,12	1	85,12	2,91	0,1087	Anlamsız
X ₄ X ₄	199,09	1	199,09	6,81	0,0198	Anlamlı
Toplam düzltilemeyen hata	438,83	15	29,26			
Uyum eksikliği	395,69	10	39,57	4,59	0,0533	Anlamsız
Saf/doğal hata	31,36	5	6,27			
Kor toplamı (düzeltilmiş)	3020,62	29				

Tablo 8.8 EF prosesi ile BOİ₅ giderimi için ikinci dereceden cevap yüzey modeli ANOVA sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	Standart Sapma	Kareler ortalaması	F-Oranı	P-Değeri	Sonuç
X ₁	53,7902	1	53,7902	2,7	0,1210	Anlamsız
X ₂	295,332	1	295,332	14,84	0,0016	Anlamlı
X ₃	166,269	1	166,269	8,35	0,0112	Anlamlı
X ₄	554,401	1	554,401	27,85	<0,0001	Yüksek Anlamlı
X ₁ X ₁	21,05	1	21,05	1,06	0,3201	Anlamsız
X ₁ X ₂	0,6602	1	0,6602	0,0332	0,8579	Anlamsız
X ₁ X ₃	21,97	1	21,97	1,10	0,3100	Anlamsız
X ₁ X ₄	4,72	1	4,72	0,2371	0,6333	Anlamsız
X ₂ X ₂	6,98	1	6,98	0,3508	0,5625	Anlamsız
X ₂ X ₃	1,75	1	1,75	0,0879	0,7710	Anlamsız
X ₂ X ₄	42,65	1	42,65	2,14	0,1639	Anlamsız
X ₃ X ₃	202,48	1	202,48	10,17	0,0061	Anlamlı
X ₃ X ₄	54,68	1	54,68	2,75	0,1182	Anlamsız
X ₄ X ₄	118,75	1	118,75	5,97	0,0274	Anlamlı
Toplam düzeltilemeyen hata	298,57	15	19,9			
Uyum eksikliği	267,21	10	26,72	4,26	0,0616	Anlamsız
Saf/doğal hata	31,36	5	6,27			
Kor toplamı (düzeltilmiş)	1735,89	29				

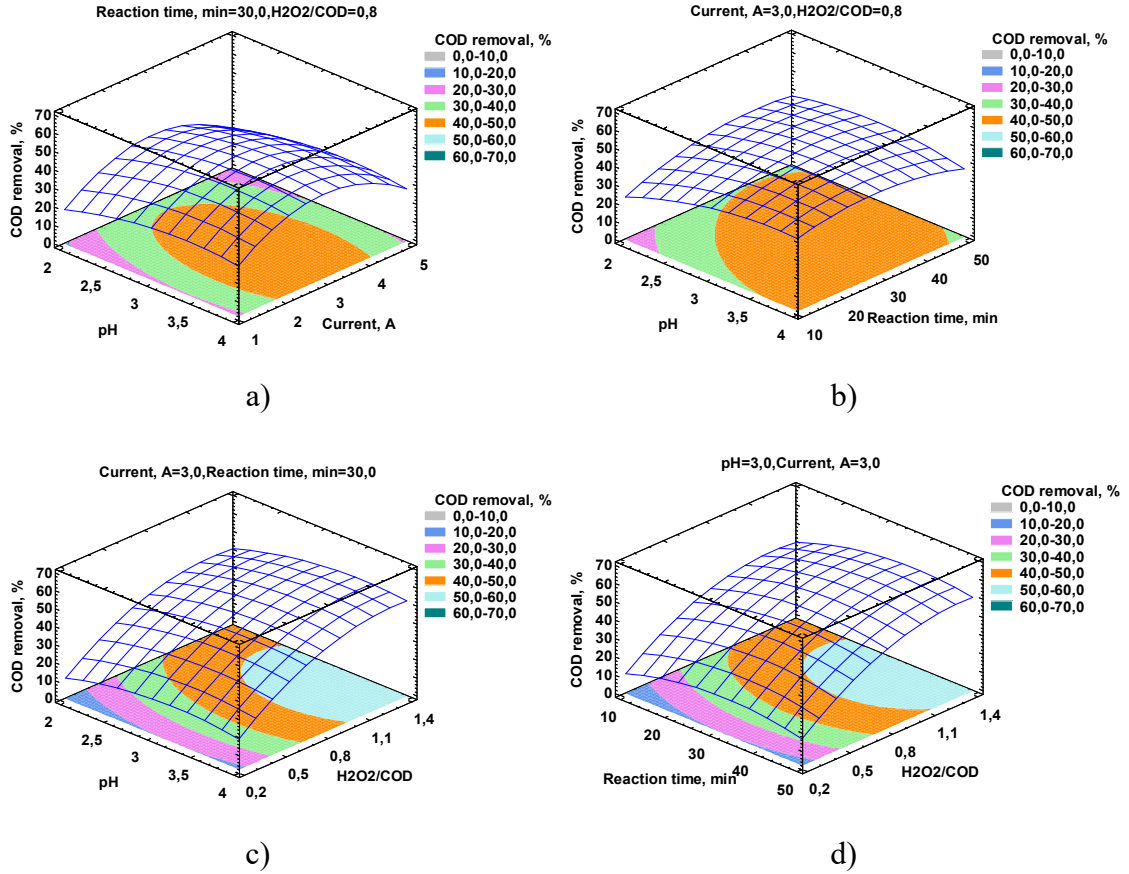
Tablo 8.9 EF prosesi ile toksisite giderimi için ikinci dereceden cevap yüzey modeli ANOVA sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	Standart Sapma	Kareler ortalaması	F-Oranı	P-Değeri	Sonuç
X ₁	6,06015	1	6,06015	3,13	0,0970	Anlamsız
X ₂	114,145	1	114,145	59,03	<0,0001	Yüksek Anlamlı
X ₃	28,7328	1	28,7328	14,86	0,0016	Anlamlı
X ₄	86,4881	1	86,4881	44,73	<0,0001	Yüksek Anlamlı
X ₁ X ₁	2,56	1	2,56	1,32	0,2679	Anlamsız
X ₁ X ₂	0,0042	1	0,0042	0,0022	0,9633	Anlamsız
X ₁ X ₃	0,1444	1	0,1444	0,0747	0,7884	Anlamsız
X ₁ X ₄	0,416025	1	0,416025	0,2152	0,6494	Anlamsız
X ₂ X ₂	0,1849	1	0,1849	0,0956	0,7614	Anlamsız
X ₂ X ₃	0,0182	1	0,0182	0,0094	0,9239	Anlamsız
X ₂ X ₄	0,2140	1	0,2140	0,1107	0,7440	Anlamsız
X ₃ X ₃	26,66	1	26,66	13,79	0,0021	Anlamlı
X ₃ X ₄	32,71	1	32,71	16,92	0,0009	Anlamlı
X ₄ X ₄	32,41	1	32,41	16,76	0,0010	Anlamlı
Toplam düzltilemeyen hata	29,0059	15	1,93373			
Uyum eksikliği	26,15	10	2,61	4,58	0,0535	Anlamsız
Saf/doğal hata	2,86	5	0,5711			
Kor toplamı (düzeltilmiş)	341,22	29				

Cevap yüzey modeli grafikleri, Şekil 8.2, Şekil 8.3 ve Şekil 8.4'te verilmiştir. Şekil 8.2-Şekil 8.4'ten görüldüğü gibi, bir değişken merkezde sabit tutulurken diğer iki değişken belirlenen sınırlar arasında değerler almaktadır. Cevap yüzeyi ve kontur grafiği, sabit tutulan bir değişken ve sınırlar arasında değerler alan iki değişkenin bir fonksiyonudur.

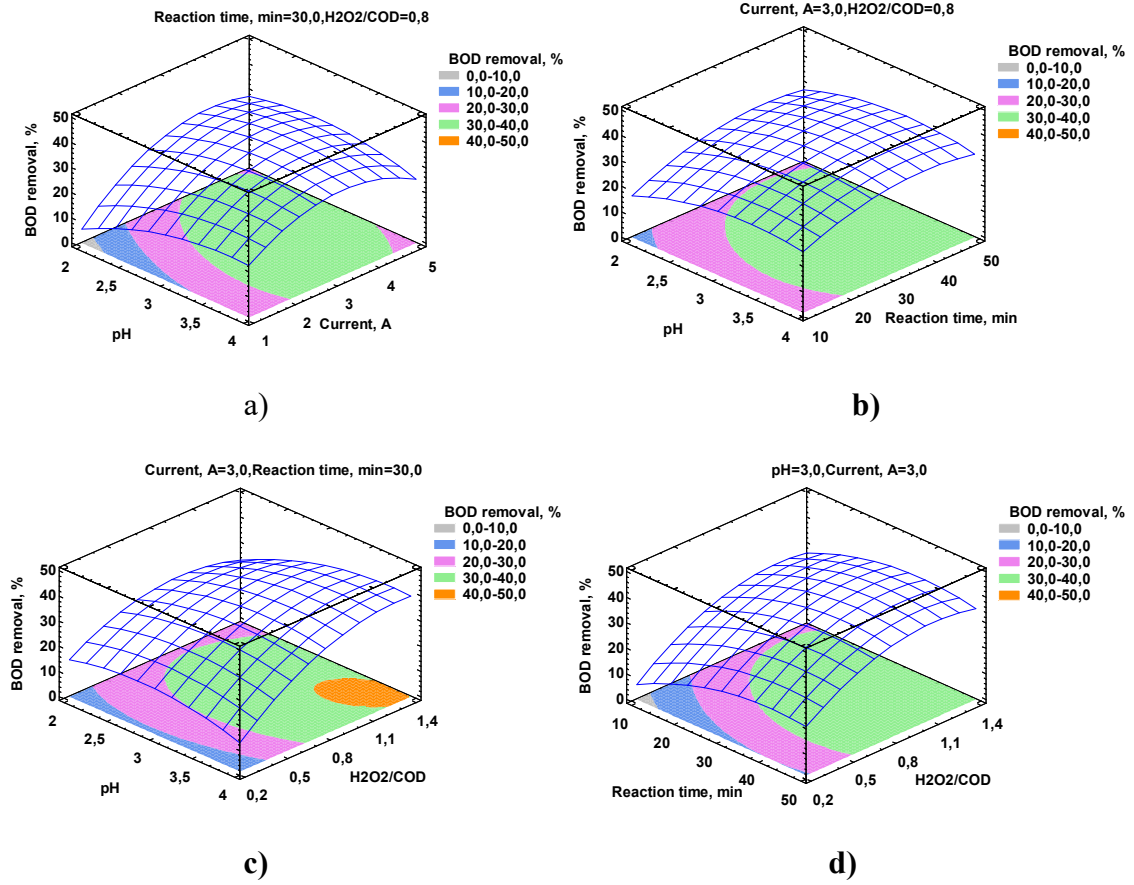
Cevap yüzey grafikleri, bağımsız değişkenlerin farklı kombinasyonlarını içeren KOİ, BOİ₅ ve toksisite giderim yüzeylerinin üç boyutlu görünüşünün elde edilmesini sağlayan CYM, eşitlikleri dikkate alınarak geliştirilmiştir. Optimum işletme şartlarını gösteren

cevap yüzey grafikleri, belirgin pik değerlere sahiptir. Bunun anlamı, cevapların maksimum değerler aldığı optimum şartların cevap yüzey grafikleri dizayn alanındaki tüm değişkenlere bağlı olmasıdır. Yazılımdan elde edilen optimum işletme şartlarından daha yüksek ya da daha düşük değerler arzu edilmemektedir, çünkü bu noktalardan uzaklaştıkça giderim verimlerinde azalma gözlenmektedir. Şekil 8.2-Şekil 8.4'ten de açıkça görülmektedir ki en yüksek giderim verimleri toksisite için elde edilmiştir. Ayrıca KOİ giderim verimleri ve BOİ₅ giderim verimlerine oranla, daha yüksek bulunmuştur.



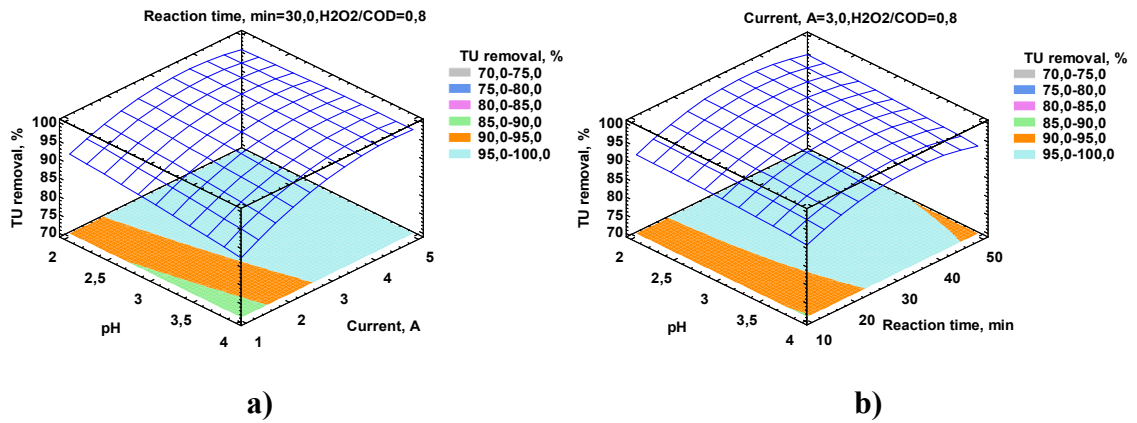
Şekil 8.2 EF prosesi ile medikal laboratuvar atıksuyundan KOİ giderimi için elde edilen üç boyutlu cevap yüzey grafikleri

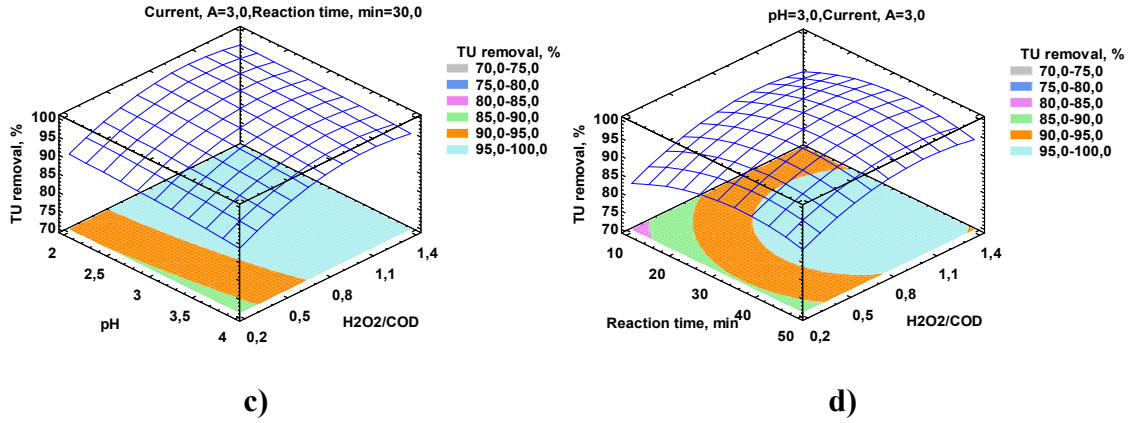
a) pH ve akımın KOİ giderimi üzerine etkisi b) pH ve reaksiyon süresinin KOİ giderimi üzerine etkisi c) pH ve H₂O₂/KOİ oranının KOİ giderimi üzerine etkisi d) Reaksiyon süresi ve H₂O₂/KOİ oranının KOİ giderimi üzerine etkisi



Şekil 8.3 EF prosesi ile medikal laboratuvar atıksuyundan BOİ₅ giderimi için elde edilen üç boyutlu cevap yüzey grafikleri

a) pH ve akımın BOİ₅ giderimi üzerine etkisi b) pH ve reaksiyon süresinin BOİ₅ giderimi üzerine etkisi c) pH ve H₂O₂/KOİ oranının BOİ₅ giderimi üzerine etkisi d) Reaksiyon süresi ve H₂O₂/KOİ oranının BOİ₅ giderimi üzerine etkisi





Şekil 8.4 EF prosesi ile medikal laboratuvar atıksuyundan toksisite giderimi için elde edilen üç boyutlu cevap yüzey grafikleri

a) pH ve akımın toksisite giderimi üzerine etkisi b) pH ve reaksiyon süresinin toksisite giderimi üzerine etkisi c) pH ve H₂O₂/KOİ oranının toksisite giderimi üzerine etkisi d) Reaksiyon süresi ve H₂O₂/KOİ oranının toksisite giderimi üzerine etkisi

Model yardımıyla maksimum giderim verimlerinin elde edileceği optimum işletme şartları ve optimum şartlar altında elde edilebilecek tahmini giderim verimleri, Tablo 8.10’da verilmiştir. Optimum şartlar altında deneysel olarak KOİ, BOİ₅ ve toksisite giderim verimleri sırasıyla %53,4, %41,2 ve %99,5 olarak bulunmuştur. Deneysel değerlerin tahmini değerlerle tutarlı olduğu görülmektedir.

Tablo 8.10 Proses değişkenlerinin optimum çalışma koşulları

Faktör	KOİ	BOİ ₅	TU
pH	3,38227	3,44154	3,1584
Akım (A)	3,01071	3,71931	4,18909
Reaksiyon süresi (dakika)	33,9036	38,3697	33,9647
H ₂ O ₂ /KOİ oranı	1,29743	1,23538	1,08175
Maksimum giderim verimi (%)	55,0791	42,487	99,7774

Hastane atıksuları, bünyesinde birçok mikro ve dirençli kirletici barındırması nedeniyle, BOİ₅/KOİ değeri düşüktür. Son yıllarda yapılan çalışmalarda, ileri oksidasyon prosesleri ile hastane atıksularının parçalanabilirliği araştırıldığı görülmektedir. Kajitvichyanukul ve Suntronvipart [40], foto-Fenton işleminin BOİ₅/KOİ oranının 0,3'den 0,52 değerine yükseltildiğini bildirmişlerdir. Benzer şekilde Kumar ve arkadaşları [151] tarafından solar/TiO₂/Fe²⁺/H₂O₂ işlemi ile yapılan çalışmada, atıksuyun BOİ₅/KOİ oranının 0,25'ten 0,7'ye yükseldiği sonucuna varmışlardır. Anand ve arkadaşları [75], dirençli organik kirletici giderimini sağlayan akışkan yataklı foto-Fenton oksidasyonu ile BOİ₅/KOİ oranının 0,16'dan 0,7'ye yükseldiğini bildirmişlerdir.

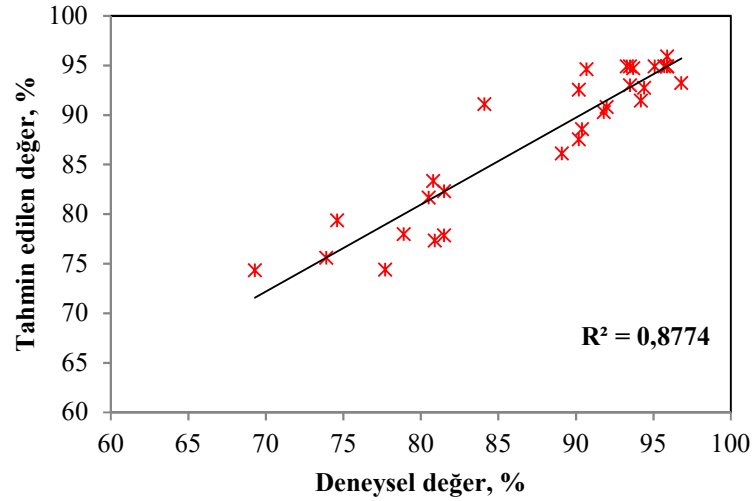
Berto ve arkadaşları [41], biyolojik arıtım sonrası uygulanan Fenton oksidasyonu ile hastane atıksularının arıtımı araştırmış ve %91 KOİ, %90,6 BOİ₅ ile birlikte önemli derecede ekotoksisite giderimi olduğunu bildirmişlerdir. Munoz ve arkadaşları [69], fenton oksidasyonu ile hastane atıksularından %70 KOİ ve %50 TOK uzaklaştırıldığını bildirmiş ve ayrıca optimum koşullarda arıtılmış atıksuyun ekotoksisitesinin ham atıksuya kıyasla, 4 kat daha az olduğu sonucuna varmışlardır. Mir-Tutusa ve arkadaşları tarafından yapılan başka bir çalışmada [123], hastane atıksularına, ön arıtım olarak uyulanan koagülasyon-flokülasyon sonrası biyolojik arıtma uygulamış ve atıksuyun toksisitesinin giderildiği belirtilmiştir. Souza ve arkadaşları [152], hastane atıksularına O₃/UV prosesini uygulanmış ve arıtım sonunda atıksuyun KOİ ve toksisite değerinin sırasıyla %64 ve %81 giderildiğini belirtmişlerdir.

Sodyum Azid Giderim Sonuçları

Bu çalışmada, elektro-fenton prosesinde, pH, reaksiyon süresi, akım ve H₂O₂/KOİ gibi bağımsız değişkenlerin sodyum azid giderim verimi üzerine etkilerini ve kendi aralarındaki etkileşimleri belirlemek için deneysel çalışma sonuçları baz alınarak geliştirilen ampirik ikinci derece polinomial denklemi, aşağıda verilmiştir.

$$\begin{aligned} \text{Sodyum azid giderimi, \%} = & -47,9199 + 46,8667 * X_1 + 17,5917 * X_2 - \\ & 0,9275 * X_3 + 111,046 * X_4 - 10,4292 * X_1^2 + 3,2625 * X_1 * X_2 + 0,55875 * \\ & X_1 * X_3 - 5,29167 * X_1 * X_4 - 3,01979 * X_2^2 - 0,121875 * X_2 * X_3 - 6,6875 * \\ & X_2 * X_4 - 0,00319792 * X_3^2 - 0,30625 * X_3 * X_4 - 31,6088 * X_4^2 \end{aligned} \quad (8.5)$$

Şekil 8.5'te deneysel ve ampirik model ile tahmin edilen değerler arasındaki ilişki görülmektedir. EF prosesi ile medikal laboratuvar atıksuyundan sodyum azid giderimleri, deneysel olarak %69 ila %97 aralığında değişiklik göstermektedir ve deneysel veriler, tahmini değerler ile uyum içerisindedir.



Şekil 8.5 EF prosesinde sodyum azidin deneysel ve tahmin edilmiş giderim verimlerin karşılaştırılmaları

Geliştirilen matematiksel eşitlikler hatalı sonuçlar verebilir veya model domaini uygun şekilde tanımlayamayabilir. Bu nedenle varyans analizi data analizinde model kalitesini değerlendirmek için daha güvenilir bir yoldur [81], [153]. Tablo 8.11’de EF prosesi ile sodyum azid giderimi için ANOVA sonuçları verilmiştir. Prob f değerlerinin 0,0500 değerinden düşük olarak elde edilmesi model terimlerinin anlamlı olduğunu, 0,0001 değerinden düşük olması yüksek derecede anlamlı olduğunu, 0,1 değerinden büyük olması ise anlamlı olmadığını göstergesidir. Bu çalışmada model F değerleri 7,66; prob F değerleri ise 0,0002 olarak belirlenmiştir ve EF prosesi için elde edilen F ve prob F değeri, modelin anlamlı olduğunu ifade etmektedir. Model uygunluğu determinasyon katsayısı (R^2) değerleri ile de kontrol edilmektedir. EF prosesi için %87,7 olarak belirlenen regresyon katsayıları modelin istatistiksel olarak anlamlı olduğunu göstermektedir. Elde edilen düzeltilmiş R^2 değeri ise EF prosesi için %76,3 olup, R^2 değerleri ile düzeltilmiş R^2 değerleri birbirine yakın olarak bulunmuştur yorumu yapılabilir. ANOVA sonuçları değerlendirildiğinde, modelin EF prosesini açıklayabilir olduğunu ve medikal laboratuvar atıksuyundan sodyum azid giderimi yapılan model tasarımında kullanılabilir olduğunu göstermektedir.

Model yardımıyla elde edilen optimizasyon sonuçlarına göre EF prosesi ile optimum şartlar altında (pH:3,83, akım: 3 A, reaksiyon süresi:50 dk. and H_2O_2/KOI oranı:0,88) tahmin edilen sodyum azid giderim verimi %100’dür. Optimize edilen sonuçları doğrulamak için deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiş ve EF prosesi ile sodyum azid giderim verimleri deneysel olarak %98,9 olarak elde edilmiştir. Bu durum optimum

şartlarda deneysel ve tahmini sonuçların birbirine çok yakın olarak belirlendiğinin göstergesidir. Khataee ve Pakdehi [117] yaptıkları çalışmada lateritin heterojen katalizör olarak kullanıldığı Fenton-benzeri proses ile sulu çözeltiden sodyum azid giderimini araştırmışlar ve optimum şartlar altında (pH:3,1; laterite dozu:3 mmol; reaksiyon süresi:60 dakika) %97 giderim verimi elde etmişlerdir. Elde edilen sonuçlar Khataee ve Pakdehi [117] tarafından gerçekleştirilen çalışmanın sonuçları ile uyum içerisindedir.

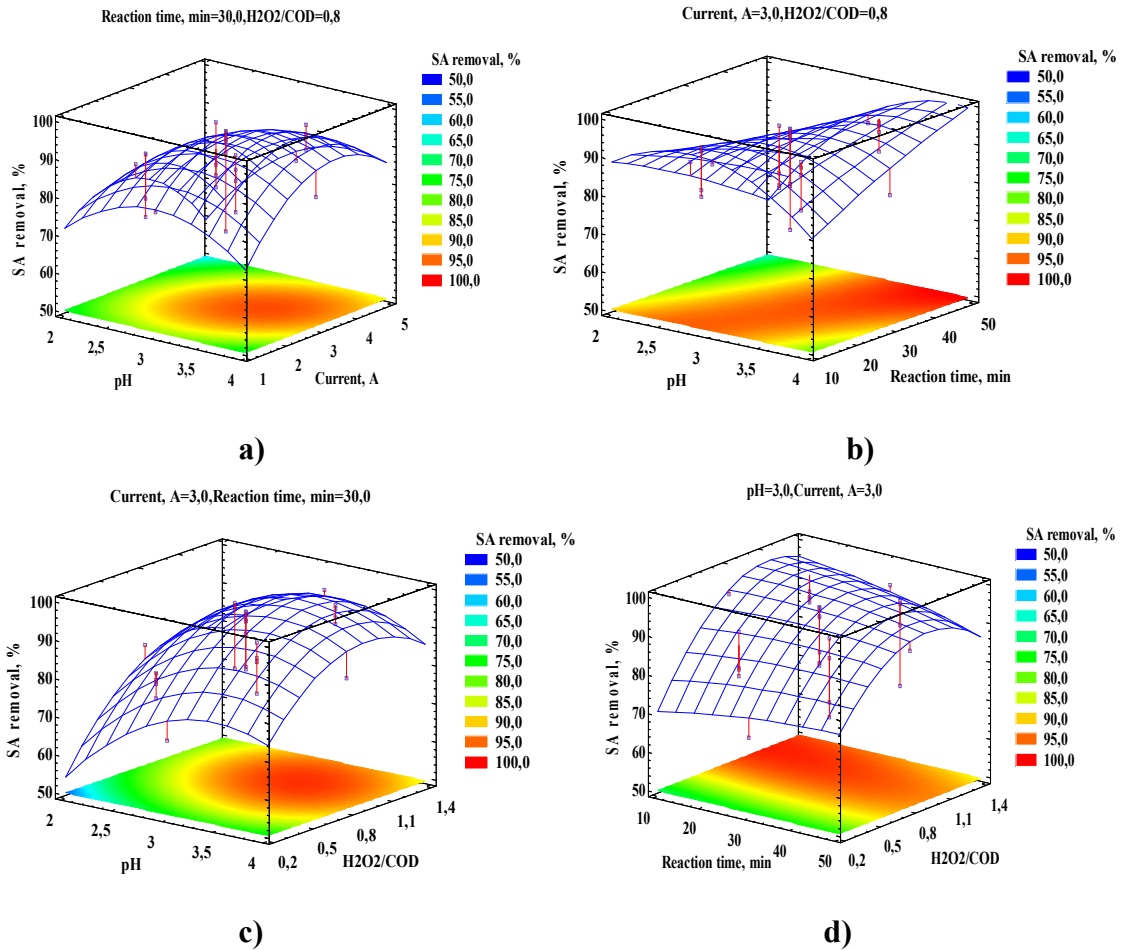
Tablo 8.11 EF prosesi ile sodyum azid giderimi ANOVA sonuçları

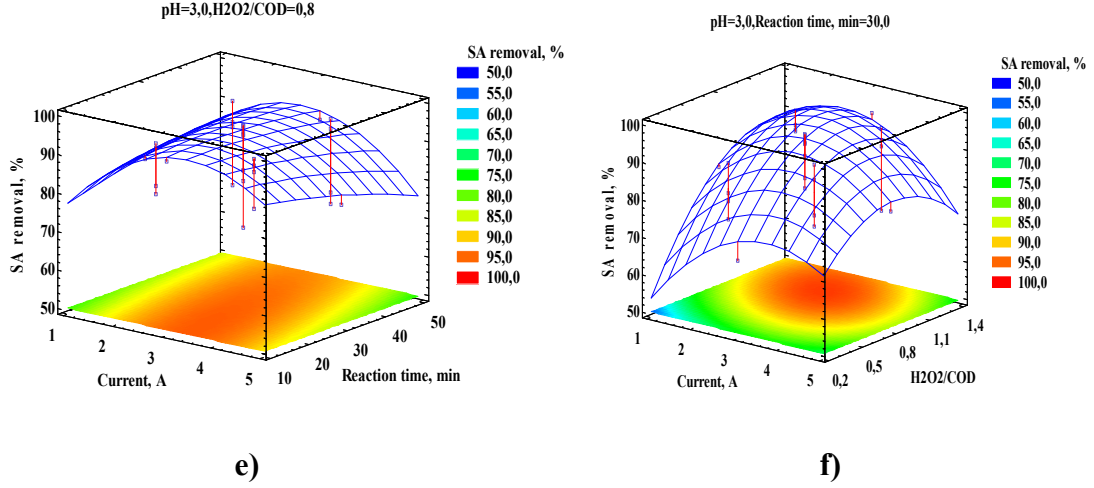
Kaynak	Kareler Toplamı	Standart Sapma	Kareler ortalaması	F-Oranı	P-Değeri
Model	1582,726	1	113,0518	7,668315	0,000168
A:pH	262,02	1	262,02	17,77	0,0007
B:Akım, A	1,55042	1	1,55042	0,11	0,7502
C:reaksiyon süresi, dk.	6,93375	1	6,93375	0,47	0,5033
D:H ₂ O ₂ /KOİ	508,76	1	508,76	34,51	0,0000
AA	186,459	1	186,459	12,65	0,0029
AB	42,5756	1	42,5756	2,89	0,1099
AC	124,881	1	124,881	8,47	0,0108
AD	10,0806	1	10,0806	0,68	0,4213
BB	250,125	1	250,125	16,97	0,0009
BC	23,7656	1	23,7656	1,61	0,2236
BD	64,4006	1	64,4006	4,37	0,0541
CC	2,80503	1	2,80503	0,19	0,6689
CD	13,5056	1	13,5056	0,92	0,3537
DD	221,975	1	221,975	15,06	0,0015
Toplam Hata	221,141	15	14,7427		
Toplam (düzeltilmiş)	1803,87	29			
R ²	87,7407				
R ² (düzeltilmiş)	76,2988				

CYY’de, tepki yüzeyi grafikleri ve kontur grafikleri ile regresyon modeli gösterilmektedir. Modellerin 3B grafik gösterimi, tepki yüzeyi ile ifade edilir ve 2B grafikler kontur grafiği olarak ifade edilir. Bu grafikler, farklı faktör seviyelerinde yanıtın doğasını anlamayı sağlar. İkinci dereceden tepki yüzey grafikleri farklı profiller gösterebilir. Bu profiller, 1) maksimum ve minimum noktaların deney bölgesi içinde

olduğu ve elips veya daire formunda kontur grafiğine sahip bir yüzeye sahip profil, 2) hiperbolik bir sistem, 3) maksimum noktanın deney bölgesi dışında kaldığı profil ve 4) değişken değerlerinin bir plato çizildiği profil (bu profilde, değişken düzeyindeki değişim sistemi etkilemez) olmak üzere dört grupta değerlendirilir [81], [154].

Şekil 8.6'da EF prosesi için bağımsız değişkenlerin etkilerini gösteren cevap yüzey plotları verilmiştir. Şekil 8.6'dan görülmektedir ki reaksiyon süresinin değişken olarak yer aldığı grafiklerde 3 numaralı profil gözlenmektedir. Reaksiyon süresi arttıkça giderim verimi de artmaktadır. Optimum nokta deneysel çalışma alanı dışında kalmaktadır. Elde edilen verim çok yüksek olduğu için deneysel çalışma alanını değiştirmek ve daha uzun reaksiyon sürelerinde çalışmak maliyet bakımından uygun değildir. $H_2O_2/KOİ$ oranı, pH ve akımın değişken olarak izlendiği grafikler ise 1 numaralı profili yansıtmaktadır. Minimum ve maksimum noktalar deneysel bölge içinde yer almaktadır.





Şekil 8.6 EF prosesi ile medikal laboratuvar atıksularında sodyum azid giderimi için CYM grafikleri

a) pH ve akımın etkisi b) pH ve reaksiyon zamanının etkisi c) pH ve H₂O₂/KOİ oranının etkisi d) reaksiyon süresi ve H₂O₂/KOİ oranı e) Akım ve reaksiyon süresi f) Akım ve H₂O₂/KOİ oranı

İşletme parametrelerinden akım değeri ve H₂O₂/KOİ oranı arttıkça, giderim verimi artmakta, akabinde optimum noktada maksimum değere ulaştıktan sonra verim düşmektedir. H₂O₂ konsantrasyonu arttıkça oluşan OH radikali miktarı artmakta, belli bir konsantrasyondan sonra ise ortamda çok yüksek oranda OH radikali bulunmaktadır [156-157]. OH radikali arttıkça buna bağlı olarak giderim verimi artmakta ancak çok fazla miktarda hidroksil radikali giderim veriminde düşüşe neden olmaktadır. Bu düşüş, ortamda aşırı konsantrasyonda hidrojen peroksitin bulunması ve buna bağlı olarak hidroperoksil radikallerinin (HO₂) oluşumuna neden olması ile açıklanmaktadır. Hidroperoksil radikalleri (HO₂) hidroksil radikallerine oranla daha az reaktiftir [117], [157]. Buna ilave olarak yüksek H₂O₂ konsantrasyonunda, H₂O₂'nin hidroksil radikali (scavenger) söndürücü etkiye sahip olduğu bilinmektedir ((8.6) ve (8.7)) [158]. Sonuç olarak yüksek H₂O₂ konsantrasyonu, sodyum azid giderim verimini düşmesine neden olmaktadır [117].



EF prosesi üzerinde etkin en önemli parametrelerden biri de uygulanan akım değeridir. Proseste uygulanan akım değeri hem kirletici giderim verimi hem de maliyet ile doğrudan ilişkilidir. Şekil 8.6 incelendiğinde, belli bir değere kadar akım değeri arttıkça sodyum

azid giderim veriminin artış gösterdiği, belli bir değerden sonra ise verimin düşüşe geçtiği görülmektedir. Düşük akım değerlerinde H_2O_2 oluşumu yetersiz olmakta, yüksek akım değerlerinde ise anot ve katotta meydana gelen reaksiyonlardan dolayı O_2 katotta, H_2 anotta birikerek çökelmektedir [160-161]. Buna ilave olarak pH değeri 5'in üzerinde ortamda bulunan Fe^{+2} öncelikle $Fe(OH)_2$ 'ye okside olmakta daha sonra $Fe(OH)_3$ 'e dönüşmektedir. EF prosesi için optimum pH aralığı 2 ile 4 aralığında olduğu bilinmektedir [161]. Bu nedenle bu çalışmada pH parametresi çalışma aralığı 2-4 olarak seçilmiştir. Sodyum azid giderimi asidik değerlerde daha etkin olarak gerçekleşmektedir. Şekil 8.6'dan da görülmektedir ki en yüksek giderim verimi pH 3-4 aralığında elde edilmiştir. Ayrıca yüksek pH değerlerinde hidrojen peroksit, O_2 ve H_2O 'ya ayrışmakta, dolayısıyla daha hidroksil radikali oluşumu meydana gelmekte ve giderim verimi düşmektedir [117].

Proses üzerinde etkili bir diğer parametre reaksiyon süresidir. EF prosesinde giderim verimi reaksiyon süresinin tepki seviyesi değerine kadar artmakta, daha sonra düşmektedir. Bu çalışmada giderim veriminin reaksiyon süresine bağlı olarak arttığı görülmektedir (Şekil 8.6). Bu durum, tepki seviye değerinin reaksiyon süresi için seçilen çalışma aralığının dışında kalması olarak açıklanabilir. Reaksiyon süresi arttırıldığında az da olsa giderim veriminde artış gözlenecektir. Ancak giderim verimi hali hazırda çok yüksektir ve reaksiyon süresinin biraz daha arttırılması enerji maliyetini dolaylı olarak arttıracaktır. Bu nedenle çalışmada belirlenen reaksiyon süresi değerleri yeterlidir.

Mikrokirletici Giderim Sonuçları

Deneyisel verilerin pH, akım, reaksiyon süresi ve H_2O_2/KOI oranının bir fonksiyonu olan Cefalexin (CEX), Ciprofalaxin (CIP) ve Clarithromycin (CLA) giderim verimlerini (%) (cevap Y) temsil eden polinomial modele uygunluğu Statgraphics Centurion XVI.I programı kullanılarak analiz edilmiş ve model eşitlikleri aşağıda verilmiştir.

$$CEX \text{ giderimi, \%} = +97,82 - 0,5417x_1 + 0,5167x_2 + 0,9250x_3 + 1,35x_4 - 0,45x_1x_2 - 0,15x_1x_3 + 0,4125x_1x_4 + 0,4750x_2x_3 - 0,0875x_2x_4 + 0,2875x_3x_4 - 0,2146x_1^2 - 0,0271x_2^2 - 1,01x_3^2 - 0,5646x_4^2 \quad (8.8)$$

$$CIP \text{ giderimi, \%} = +97,53 - 0,6417x_1 + 0,8333x_2 + 1,14x_3 + 2,10x_4 - 0,0750x_1x_2 + 0,4250x_1x_3 + 0,3875x_1x_4 + 0,0875x_2x_3 + 0,35x_2x_4 - 0,25x_3x_4 - 0,5104x_1^2 - 0,5854x_2^2 - 0,6479x_3^2 - 1,17x_4^2 \quad (8.9)$$

$$CLA \text{ giderimi, \%} = +97,48 - 1,90x_1 + 1,27x_2 + 2,05x_3 + 2,10x_4 + 1,22x_1x_2 + 0,7438x_1x_3 + 0,6188x_1x_4 + 0,2813x_2x_3 + 0,1563x_2x_4 + 0,5313x_3x_4 - 1,95x_1^2 - 0,8156x_2^2 - 0,9781x_3^2 - 1,62x_4^2 \quad (8.10)$$

Eşitliklerde yer alan katsayılara bakılarak, her üç antibiyotik için de lineer parametrelerin kuadratik ve interaktif parametrelerden daha etkili olduğu ve parametrelerin lineer etkilerinin aynı parametrelerin kuadratik etkilerinden daha yüksek olduğu yorumu yapılabilir. Bu demektir ki parametrelerin değerlerindeki artış CEX, CIP ve CLA giderim verimlerini lineer olarak arttırmaktadır [162]. Üç antibiyotik için de pH etkisi dışında tüm lineer parametreler pozitif katsayıdır ve cevaplar üzerine sinerjik etkiye sahiptir. Tüm kuadratik parametreler negatif katsayıdır ve her üç antibiyotik giderimi üzerine antagonistik etkiye sahiptir.

Uygulanan model ANOVA sonuçları, Tablo 8.12’de verilmiştir. Tablodan görülmektedir ki elde edilen Model F değerleri ve düşük p değerleri, modelin anlamlı olduğunu ifade etmektedir. Bilindiği gibi, 0,05 değerinden düşük p değerleri, modelin istatistiksel olarak anlamlı olduğunun göstergesidir. Daha büyük F değerleri ve daha düşük p değerleri, ilgili terimin daha anlamlı olduğunu ifade etmektedir [163], [164]. EF prosesi ile medikal laboratuvar atıksuyundan CEX, CIP ve CLA giderim verimleri için uygulanan model F değerleri sırasıyla 5,69, 5,82 ve 6,31 olarak belirlenmiştir. Tüm model F değeri, tablodaki F (4,636, %95 anlamlılık seviyesinde) değerinden yüksek bulunması, modelin tahmin yeteneğinin yüksek olmasının ve model uygunluğunun göstergesidir yorumu yapılabilir [165]. Modelin tüm F değerinin tablodaki F değerinden daha yüksek olması (4,636, %95 anlamlılık düzeyi), modelin yüksek tahmin kabiliyetinin ve modelin yeterliliğinin bir göstergesidir.

Uyum eksikliği olan F değeri CEX, CIP ve CLA giderim verimleri için sırasıyla 2,01, 3,60 ve 3,73 olarak p değerleri ise 0,229, 0,085 ve 0,079 olarak elde edilmiş olup bu değer, uyum eksikliği saf hataya göre önemli değildir şeklinde yorumlanabilir.

Model uygunluğunu kontrol etmek çeşitli katsayılar hesaplanmaktadır. Model uygunluğunu değerlendirmek için öncelikle R^2 ve düzeltilmiş R^2 değerleri ele alınmaktadır. Yüksek R^2 değerleri, çoğu data varyasyonunun bu model ile açıklanabilir olduğunu göstermektedir. Model tahmininin doğruluk derecesi genellikle determinasyon katsayısı (R^2) ile değerlendirilmektedir. Determinasyon katsayısı, regresyon kareler

toplamının, toplam kareler toplamına oranı olarak tanımlanmaktadır ve iyi tahmin yeteneğine sahip bir modelin R^2 değerinin 1'e yakın olması istenmektedir. Düzeltilmiş R^2 değerinin, R^2 değerine yakın olması da model anlamlılığını doğrulamaktadır. Model uygunluğunu kontrol etmek için kullanılan katsayılardan biride varyasyon katsayısı ve uygunluk değeridir. Varyans katsayısı, modelin tekrarlanabilirlik özelliğini ifade etmek için kullanılır ve %10'un altında olması, modelin makul tekrarlanabilir olması anlamına gelmektedir [166], [167]. Model uygunluğu için hassasiyet değerinin 4'ün üzerinde değere sahip olması istenir.

Tablo 8.12'den görülmektedir ki üç model de %10'un altında varyans değerlerine ve 4'ün üzerinde hassasiyet değerlerine sahiptir. CEX, CIP ve CLA giderim etkinliğinin yeterli hassasiyette olduğu görülmüştür ve bu değer, sırasıyla elde edilen 9,64, 8,86 ve 9,13 olarak bulunmuştur. Bu model, tasarım alanında çalışmak için uygulanabilir ve modelin uygunluğu, arzu edildiği seviyede olduğu yorumuna varılabilir.

Tablo 8.12 Model ANOVA sonuçları

Model	R^2	Düzeltilmiş R^2	Karalar toplamı	Kareler ortalaması	F-oranı	P-değeri	Varyans katsayısı %	Hassasiyet (Adequate Precision)
Cefalexin	0,84	0,69	123,13	8,79	5,69	0,0009	1,29	9,42
Ciproflaxacin	0,84	0,69	221,67	15,83	5,82	0,0008	1,73	8,86
Clarithromycin	0,86	0,72	542,13	38,72	6,31	0,0005	2,66	9,13

EF prosesi ile CEX, CIP ve CLA gideriminde parametrelerin ayrı ayrı değerlendirildiği ANOVA sonuçları, Tablo 8.13'te verilmiştir. CEX giderim verimi üzerine lineer parametrelerin tümü, quadratik parametrelerden ise sadece reaksiyon süresi ve $H_2O_2/KOİ$ oranı, anlamlı etkiye sahip olup, interaktif parametrelerin hiçbirinin etkisi anlamlı değildir. CIP giderim verimi üzerine lineer ve quadratik parametrelerden pH değeri hariç diğerleri anlamlı etkiye sahiptir ancak interaktif parametrelerin etkisi anlamlı değildir. CLA giderim verimi üzerine ise lineer parametrelerden pH hariç tümü ve quadratik parametrelerden akım değeri hariç tümü anlamlı etkiye sahiptir. CEX ve CIP için elde edilen sonuçlara benzer olarak interaktif parametrelerin etkisi, CLA giderimi üzerinde anlamlı değildir. ANOVA sonuçlarına göre bireysel (Individual) proses parametrelerinin birleşik parametrelere oranla daha anlamlı bulunduğu yorumu yapılabilir. EF prosesi ile CEX, CIP ve CLA gideriminde ANOVA sonuçlarına göre tüm lineer parametrelerin p

değerleri, düşük bulunduğu için F değeri daha büyük olan parametre daha anlamlıdır. Diğerleri ile karşılaştırıldığında daha anlamlı olarak ifade edilen lineer parametreler, tüm antibiyotikler için sırasıyla H_2O_2/KOI oranı ve reaksiyon süresidir. Kuadratik parametreler incelendiğinde ise, p değeri 0,05 değerinden düşük olana yani anlamlı etkiye sahip olan parametrelerden CEX için reaksiyon süresi, CIP ve CLA için ise H_2O_2/KOI oranı daha anlamlıdır şeklinde yorumda bulunulabilir.

Tablo 8.13 CEX, CIP ve CLA'nın giderimi için ANOVA sonuçları

Kaynak (CEX)	Kareler Toplamı	Standart Sapma	Kareler ortalaması	F-Oranı	P-Değeri	Sonuç
x ₁	7,04	1	7,04	4,55	0,0498	Anlamlı
x ₂	6,41	1	6,41	4,14	0,0599	Anlamsız
x ₃	20,54	1	20,54	13,28	0,0024	Anlamlı
x ₄	43,74	1	43,74	28,28	< 0,0001	Yüksek Anlamlı
x ₁ x ₂	3,24	1	3,24	2,09	0,1684	Anlamsız
x ₁ x ₃	0,3600	1	0,3600	0,2327	0,6365	Anlamsız
x ₁ x ₄	2,72	1	2,72	1,76	0,2045	Anlamsız
x ₂ x ₃	3,61	1	3,61	2,33	0,1474	Anlamsız
x ₂ x ₄	0,1225	1	0,1225	0,0792	0,7822	Anlamsız
x ₃ x ₄	1,32	1	1,32	0,8549	0,3698	Anlamsız
x ₁ ²	1,26	1	1,26	0,8165	0,3805	Anlamsız
x ₂ ²	0,0201	1	0,0201	0,0130	0,9107	Anlamsız
x ₃ ²	28,23	1	28,23	18,25	0,0007	Anlamlı
x ₄ ²	8,74	1	8,74	5,65	0,0312	Anlamlı
Tesadüfi Hata	23,20	15	1,55			
Uyum eksikliği	18,57	10	1,86	2,01	0,2288	Anlamsız
Doğal hata	4,63	5	0,9257			
Düzeltilmiş Toplam	146,33	29				

Tablo 8.13 CEX, CIP ve CLA'nın giderimi için ANOVA sonuçları (devamı)

Kaynak (CIP)	Kareler Toplamı	Standart Sapma	Kareler ortalaması	F-Oranı	P-Değeri	Sonuç
x ₁	9,88	1	9,88	3,63	0,0760	Anlamsız
x ₂	16,67	1	16,67	6,13	0,0257	Anlamlı
x ₃	31,28	1	31,28	11,50	0,0040	Anlamlı
x ₄	105,84	1	105,84	38,91	< 0,0001	Yüksek Anlamlı
x ₁ x ₂	0,0900	1	0,0900	0,0331	0,8581	Anlamsız
x ₁ x ₃	2,89	1	2,89	1,06	0,3190	Anlamsız
x ₁ x ₄	2,40	1	2,40	0,8831	0,3622	Anlamsız
x ₂ x ₃	0,1225	1	0,1225	0,0450	0,8348	Anlamsız
x ₂ x ₄	1,96	1	1,96	0,7205	0,4093	Anlamsız
x ₃ x ₄	1,0000	1	1,0000	0,3676	0,5534	Anlamsız
x ₁ ²	7,15	1	7,15	2,63	0,1259	Anlamsız
x ₂ ²	9,40	1	9,40	3,46	0,0828	Anlamsız
x ₃ ²	11,51	1	11,51	4,23	0,0575	Anlamsız
x ₄ ²	37,73	1	37,73	13,87	0,0020	Anlamlı
Tesadüfi Hata	40,81	15	2,72			
Uyum eksikliği	35,83	10	3,58	3,60	0,0849	Anlamsız
Doğal hata	4,97	5	0,9947			
Düzeltilmiş Toplam	262,48	29				

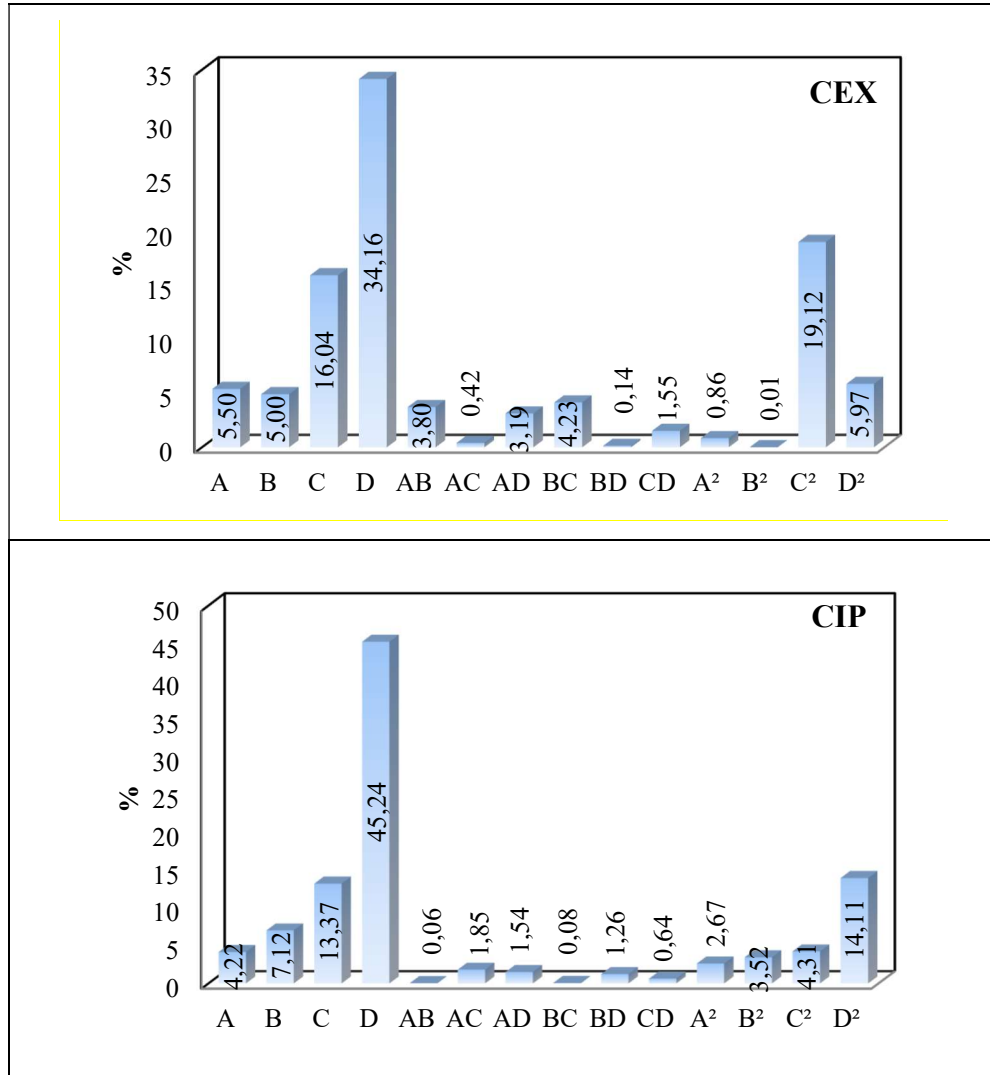
Tablo 8.13 CEX, CIP ve CLA'nın giderimi için ANOVA sonuçları (devamı)

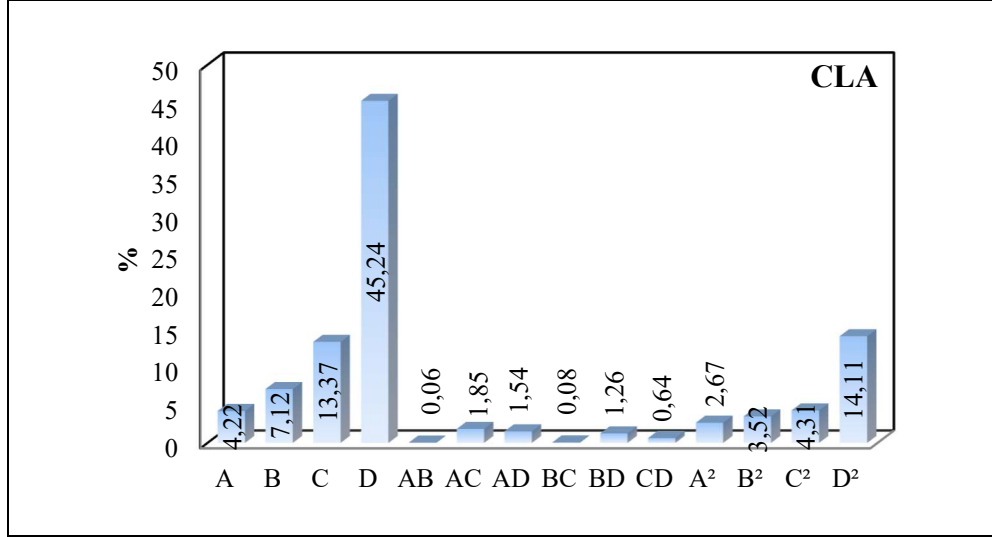
Kaynak (CLA)	Kareler Toplamı	Standart Sapma	Kareler ortalaması	F-Oranı	P-Değeri	Sonuç
x ₁	86,26	1	86,26	14,05	0,0019	Anlamlı
x ₂	38,76	1	38,76	6,31	0,0239	Anlamlı
x ₃	100,45	1	100,45	16,36	0,0011	Anlamlı
x ₄	106,26	1	106,26	17,31	0,0008	Anlamlı
x ₁ x ₂	23,77	1	23,77	3,87	0,0679	Anlamsız
x ₁ x ₃	8,85	1	8,85	1,44	0,2485	Anlamsız
x ₁ x ₄	6,13	1	6,13	0,9977	0,3337	Anlamsız
x ₂ x ₃	1,27	1	1,27	0,2061	0,6563	Anlamsız
x ₂ x ₄	0,3906	1	0,3906	0,0636	0,8043	Anlamsız
x ₃ x ₄	4,52	1	4,52	0,7355	0,4046	Anlamsız
x ₁ ²	104,63	1	104,63	17,04	0,0009	Anlamlı
x ₂ ²	18,25	1	18,25	2,97	0,1053	Anlamsız
x ₃ ²	26,24	1	26,24	4,27	0,0564	Anlamsız
x ₄ ²	71,60	1	71,60	11,66	0,0038	Anlamlı
Tesadüfi Hata	92,09	15	6,14			
Uyum eksikliği	81,20	10	8,12	3,73	0,0796	Anlamsız
Doğal hata	10,89	5	2,18			
Düzeltilmiş Toplam	634,22	29				

Parametrelerin cevaplar üzerinde etkisini değerlendirmek için Pareto analizi yapılmıştır. Her bir parametrenin sistem cevapları olan CEX, CIP ve CLA giderim verimleri katkı düzeyi aşağıda verilen denklem (8.11) yardımıyla hesaplanmış ve bağımsız değişkenlerin cevaplar üzerine lineer, kuadratik ve interaktif etkilerinin gösterildiği Pareto grafiği çizilmiştir (Şekil 8.7).

$$P_i = \frac{b_i^2}{\sum b_i^2} \times 100 \quad (i \neq 0) \quad (8.11)$$

Pareto grafiğinde her bir bar, faktörlerin cevap üzerindeki standart etki düzeyini göstermektedir [168]. Grafikte yer alan faktörlerin pozitif katsayıları giderim verimleri üzerinde olumlu ve sinerjik etkiyi, negatif katsayılar olumsuz ve sinerjik olmayan etkiyi ifade etmektedir.





Şekil 8.7 Bağımsız değişkenlerin cevaplar üzerine lineer, kuadratik ve interaktif etkilerinin gösterildiği Pareto grafiği

Şekil 8.7’den görülmektedir ki tüm lineer parametreler arasında her üç antibiyotik için de $H_2O_2/KOİ$ (D) oranı en yüksek etkiye sahiptir. CLA giderim verimi üzerinde özellikle lineer parametrelerin tümü etkilidir. Kuadratik parametrelerden reaksiyon süresi (C) CEX giderim verimi üzerine, $H_2O_2/KOİ$ (D) oranı CIP giderim verimi üzerine, pH (A) ve $H_2O_2/KOİ$ (D) oranı CLA giderim verimi üzerinde etkilidir. İnteraktif parametrelerin her üç antibiyotik giderimi üzerine de etkisi düşüktür. Pareto analizi ile elde edilen sonuçlar ANOVA analizi sonuçları ile uyumlu olduğu görülmektedir.

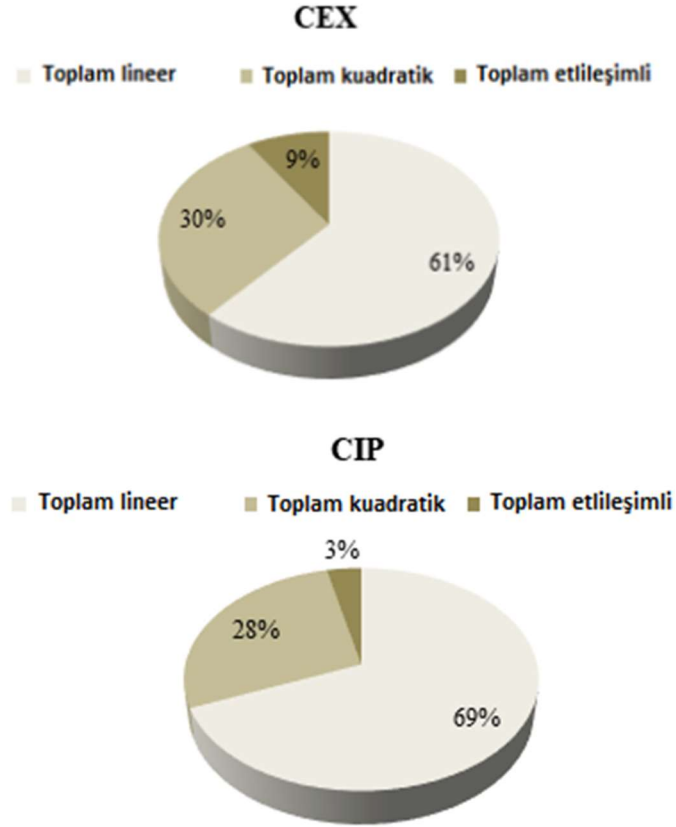
Model bileşeninin katkı yüzdelerini hesaplamak için ilgili terimin kareler toplamı kullanılmaktadır. Lineer, kuadratik ve interaktif terimlerin katkı yüzdeleri aşağıda verilen denklemler yardımıyla hesaplanmaktadır [168]. Burada TPC_i , TPC_{ij} and TPC_{ii} sırasıyla lineer, interaktif ve kuadratik terimlerin toplam katkı yüzdelerini, SS_i , SS_{ij} , and SS_{ii} sırasıyla lineer, interaktif ve kuadratik terimlerin hesaplanmış kareler toplamını temsil etmektedir.

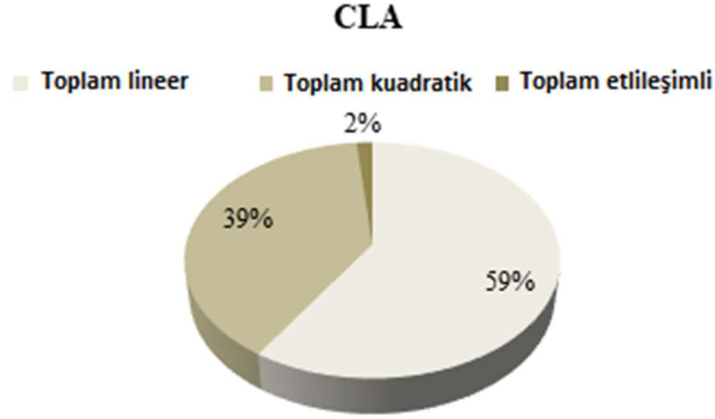
$$TPC_i = \frac{\sum_{i=1}^n SS_i}{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n SS_i + SS_{ii} + SS_{ij}} \times 100 \quad (8.12)$$

$$TPC_{ii} = \frac{\sum_{i=1}^n SS_{ii}}{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n SS_i + SS_{ii} + SS_{ij}} \times 100 \quad (8.13)$$

$$TPC_{ij} = \frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n SS_{ij}}{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n SS_i + SS_{ii} + SS_{ij}} \times 100 \quad (8.14)$$

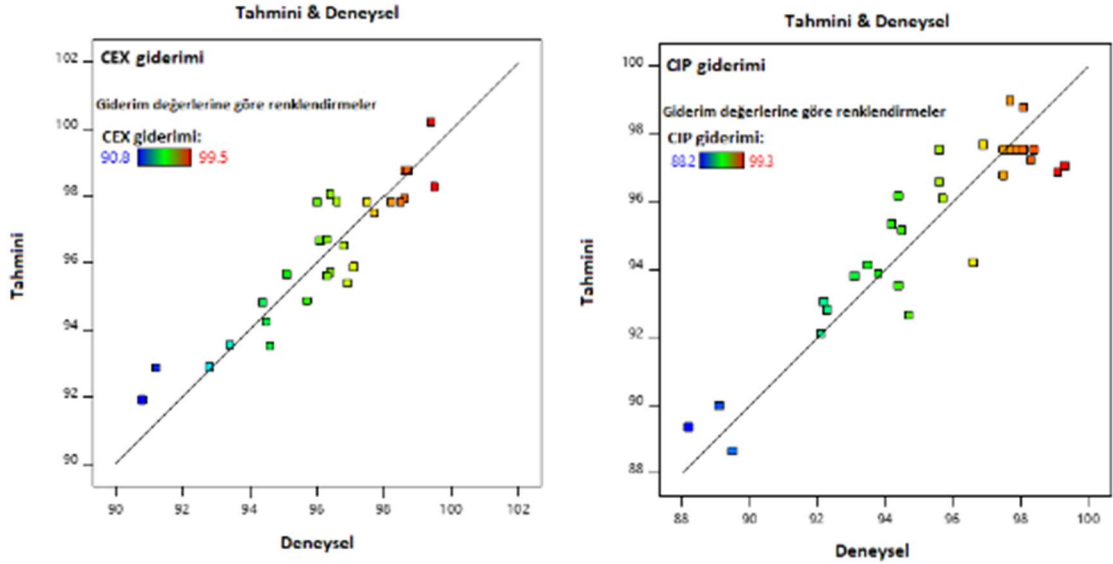
Lineer, interaktif ve kuadratik terimlerin katkı yüzdeleri grafiksel olarak Şekil 8.8’de gösterilmiştir. Şekil 8.8’den görülmektedir ki birinci dereceden (lineer) terimler CEX, CIP ve CLA giderim verimleri için en yüksek katkı yüzdelerine, interaktif terimler ise en düşük katkı yüzdelerine sahiptir. Bu demektir ki; bağımsız değişkenler arasındaki etkileşimler CEX, CIP ve CLA giderim verimleri tahmininde yüksek etkiye sahip değildir. EF prosesi ile medikal laboratuvar atıksularından CEX, CIP ve CLA giderim verimleri ile herbir bireysel parametre arasında doğrudan ve lineer bir ilişkinin mevcudiyeti sözkonusudur. Eğer interatif terimlerin katkı payı yüksekse, proses üzerinde değişkenlerin birlikte davranışları baskındır ve proses değişkenler arasındaki kompleks reaksiyonlar üzerinden gerçekleşiyor demektir. Ancak bu proseste interaktif terimlerin katkı payları çok düşük olduğu için kompleks reaksiyonlardan söz edilemesi pek mümkün değildir.

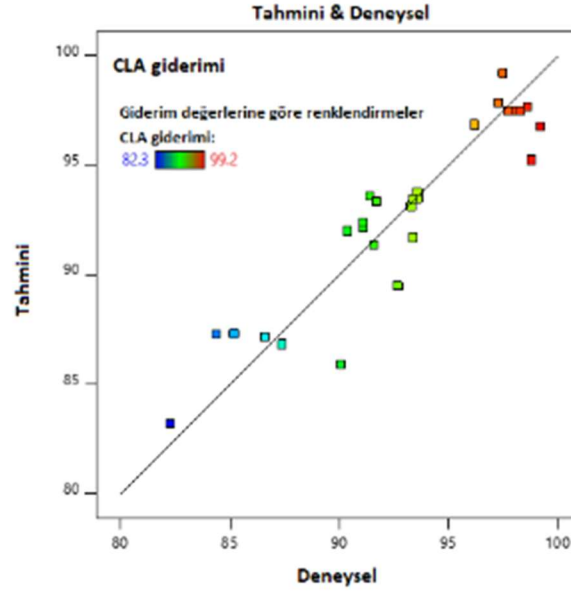




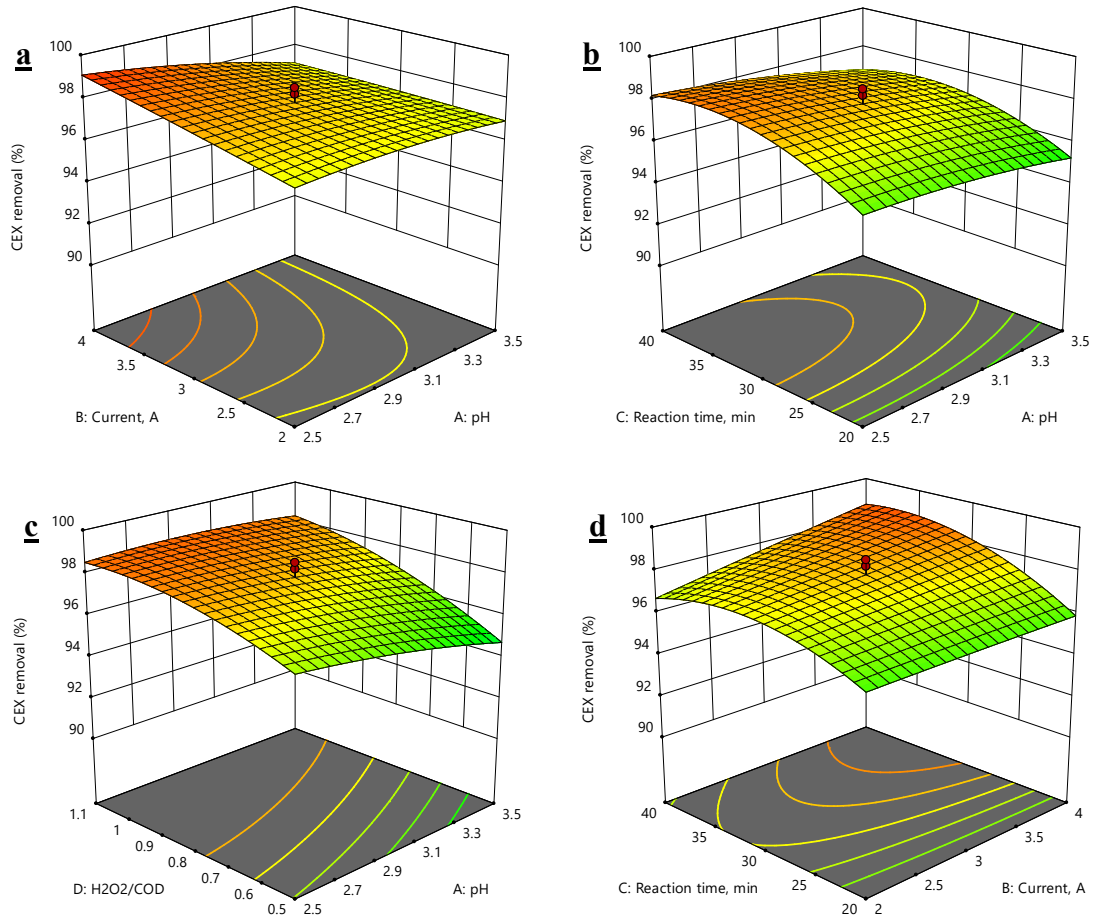
Şekil 8.8 Lineer, interaktif ve kuadratik ekileşim parametrelerin katkı yüzdeleri

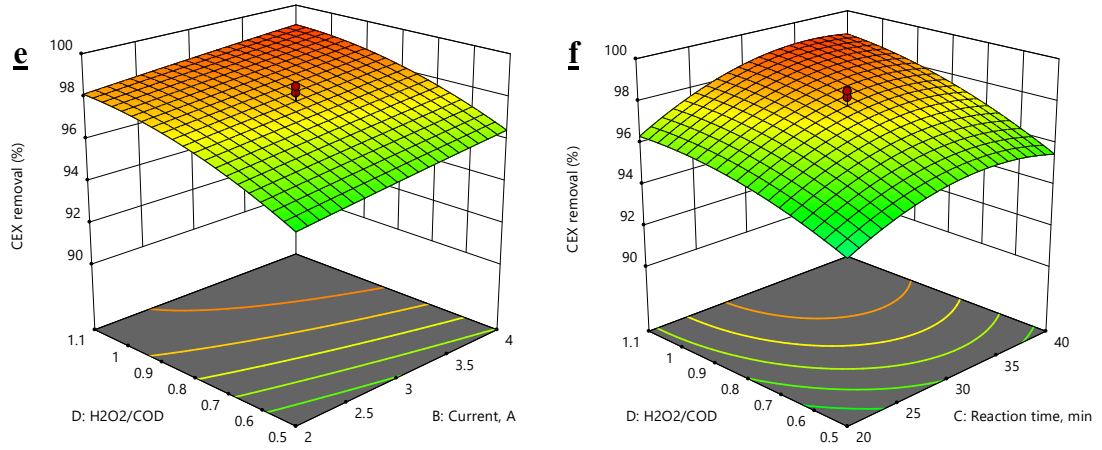
Şekil 8.9’da model tarafından belirlenen şartlarda deneysel olarak elde edilen verilerle model yardımıyla elde edilen regresyon denklemlerinin verdiği tahmini değerlerin uyumunu gösteren grafikler verilmiştir. Model yardımıyla elde edilen değerlere karşılık, deneysel olarak elde edilen değerler kullanılarak çizilen grafikler her üç antibiyotik için birinci dereceden doğru vermektedir. Yüksek R^2 değerleri, deneysel verilerin model sonuçları ile uyum içinde olduğunu göstermektedir. Her üç grafikten de geliştirilen modeller ile elde edilen tahmin değerlerinin aynı şartlarda elde edilen deneysel verilere oldukça yakın olduğu gözlenmiştir ve denklemlerin geçerliliği kanıtlanmış diyebiliriz.





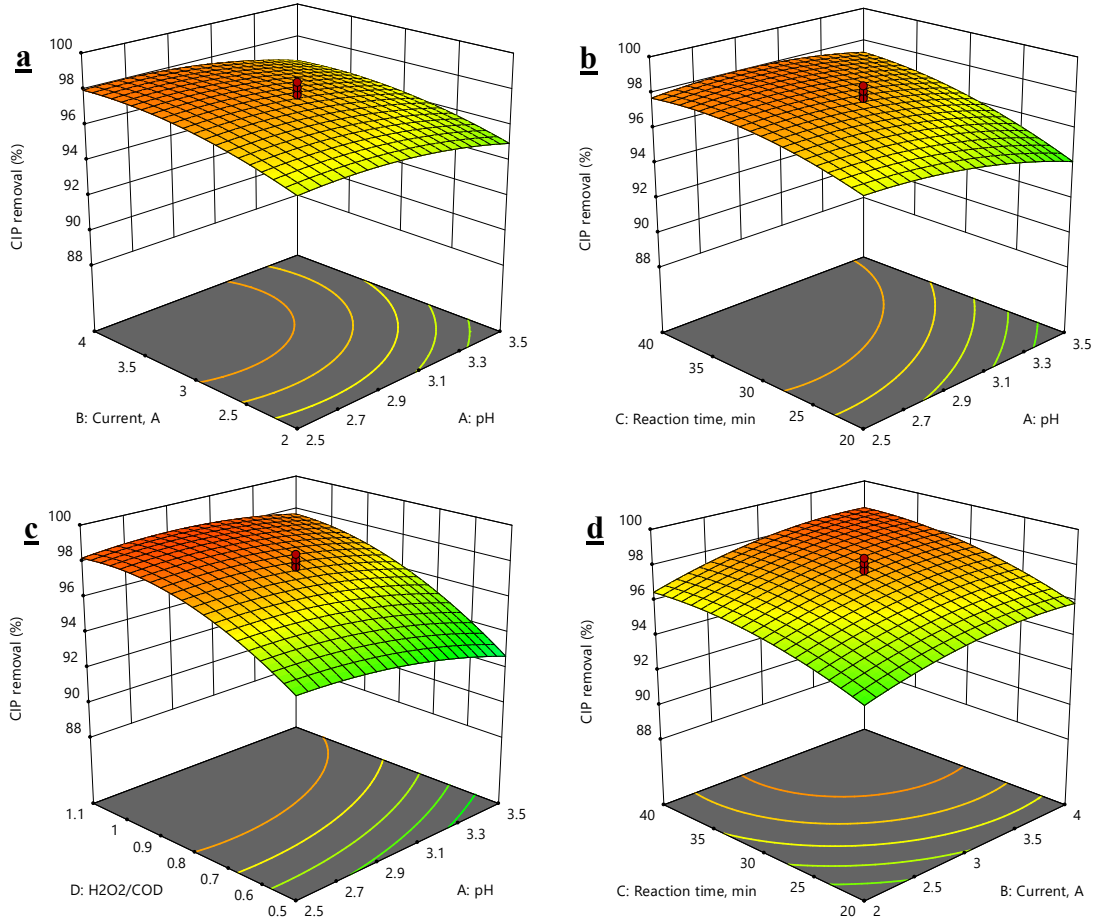
Şekil 8.9 CEX, CIP ve CLA için elde edilen deneysel ve model tahmini değerleri

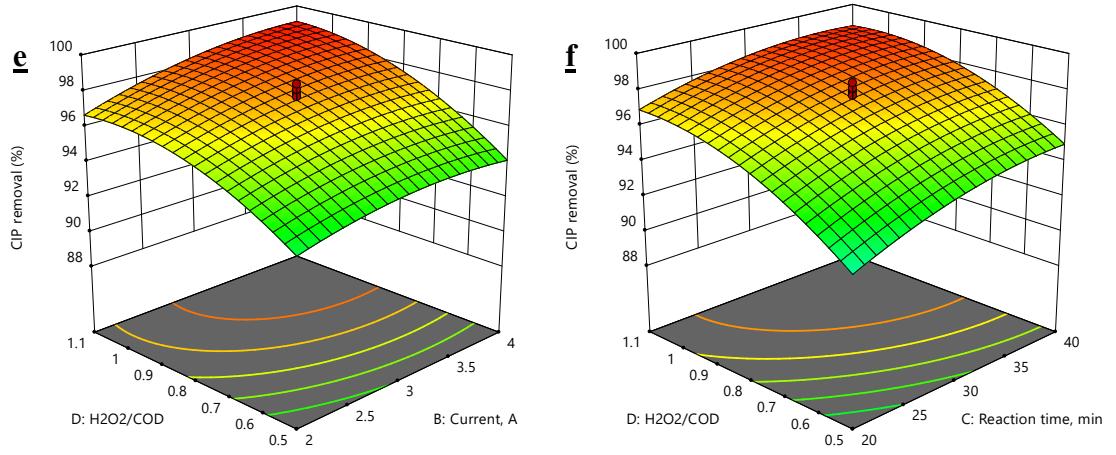




Şekil 8.10 EF prosesi ile CEX giderimine ait yanıt yüzey grafikleri

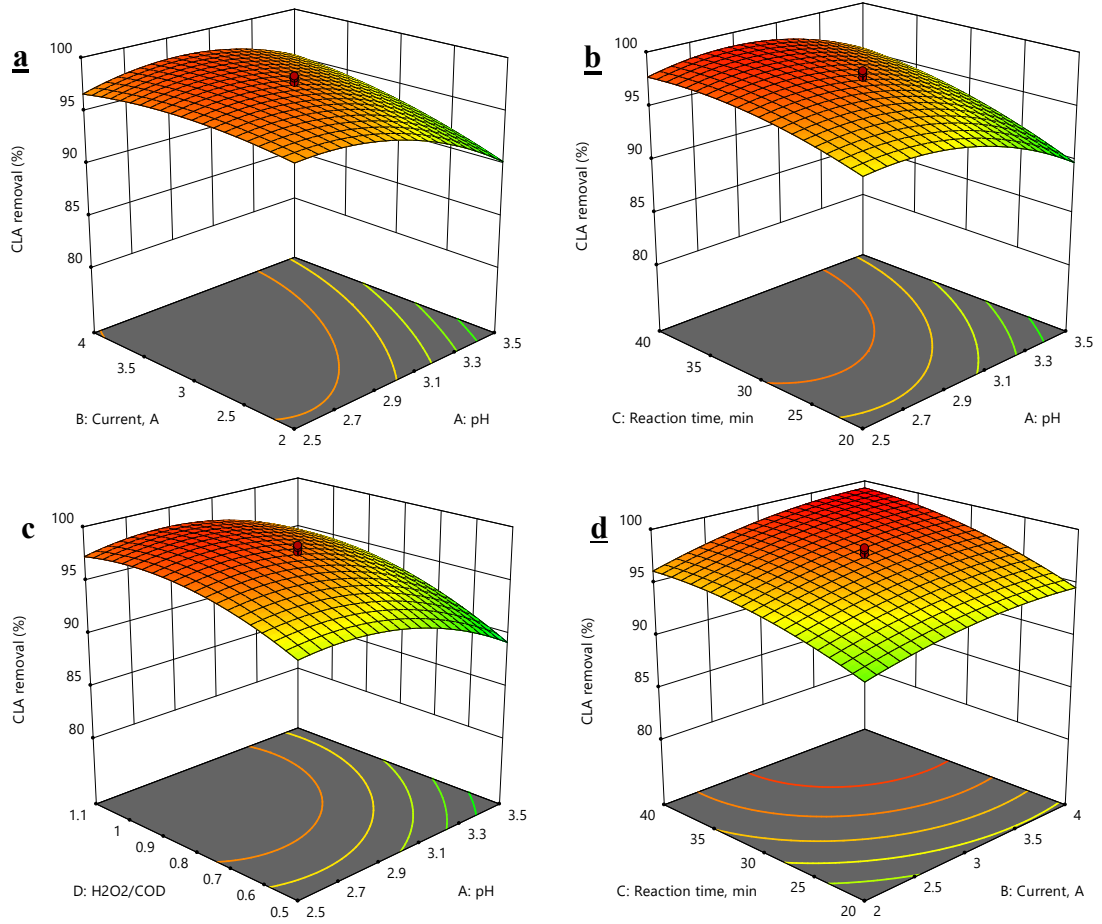
a) pH ve akımın etkisi b) pH ve reaksiyon süresinin etkisi c) pH ve $H_2O_2/KOİ$ oranının etkisi d) Reaksiyon süresi ve akımın etkisi e) $H_2O_2/KOİ$ oranı ve akımı f) $H_2O_2/KOİ$ oranı ve reaksiyon süresi

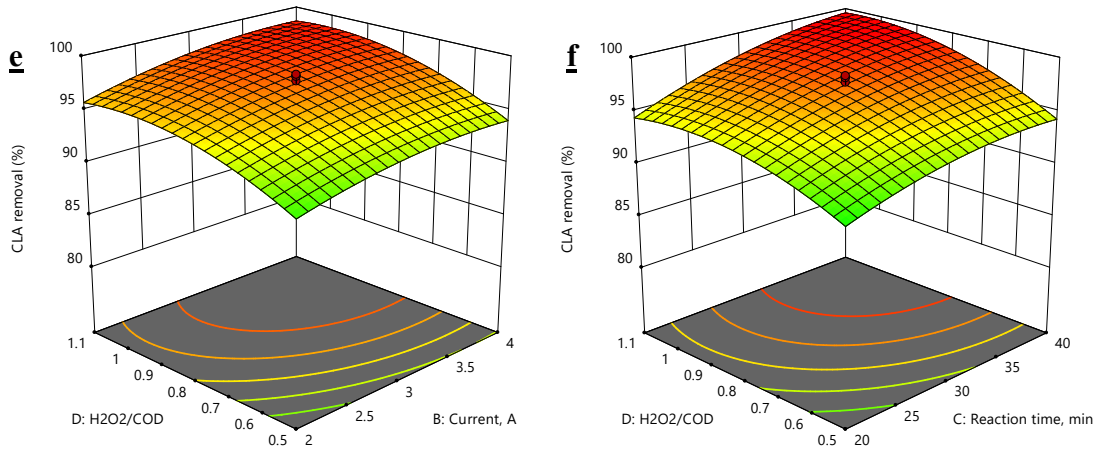




Şekil 8.11 EF prosesi ile CIP giderimine ait yanıt yüzey grafikleri

a) pH ve akımın etkisi b) pH ve reaksiyon süresinin etkisi c) pH ve $H_2O_2/KOİ$ oranının etkisi d) Reaksiyon süresi ve akımın etkisi e) $H_2O_2/KOİ$ oranı ve akımı f) $H_2O_2/KOİ$ oranı ve reaksiyon süresi





Şekil 8.12 EF prosesi ile CLA giderimine ait yanıt yüzey grafikleri

a) pH ve akımın etkisi b) pH ve reaksiyon süresinin etkisi c) pH ve $H_2O_2/KOİ$ oranının etkisi d) Reaksiyon süresi ve akımın etkisi e) $H_2O_2/KOİ$ oranı ve akımı f) $H_2O_2/KOİ$ oranı ve reaksiyon süresi

Şekil 8.10, Şekil 8.11 ve Şekil 8.12’de verilen 3D plotlarda EF prosesi işletme parametrelerinin Cefalexin, Ciprofalaxin ve Clarithromycin giderim verimleri üzerine etkisi görülmektedir. EF prosesinde uygulanan akım değeri sadece giderim verimi üzerinde değil aynı zamanda enerji maliyeti üzerinde de etkili olduğundan önemlidir. Özellikle proses maliyetini minimize etmek için maksimum kirletici gideriminin elde edileceği akım değerlerini tespit etmek büyük önem taşımaktadır. EF prosesinde düşük akım değerlerinde H_2O_2 oluşumu yetersiz olmakta, yüksek akım değerlerinde ise anot ve katotta meydana gelen reaksiyonlardan dolayı O_2 katotta, H_2 anotta birikerek çökmektedir [160-161]. Bu nedenle optimum akım değeri mutlaka belirlenmelidir. Maksimum giderim veriminin elde edildiği optimum akım değeri 3,93 Amper olup, optimum değerden uzaklaştıkça giderim veriminin azaldığı görülmektedir.

Hidrojen peroksit konsantrasyonu, kirletici giderimini etkileyen parametreler arasında kritik öneme sahiptir. Belli bir değere kadar H_2O_2 miktarı arttıkça kirletici giderim verimi artmakta, optimum değere ulaştıktan sonra giderim performansı düşmektedir [169]. Bu düşüş, serbest hidroksil radikallerini tüketilmesi ile sonuçlanan fazla peroksit miktarı ile açıklanabilir. Bu durum, fazla hidrojen peroksitin hidroksil radikalleri üzerindeki süpürme etkisi olarak ifade edilmektedir [170].

EF prosesi için optimum pH aralığı 2 ile 4 arasındadır [171]. Düşük pH değerlerinde atıksu içeriğinde bulunan organik madde ayrışması için yeterli miktarda hidroksil radikali oluşumunu sağlayan H_2O_2 üretilmektedir. pH değeri 5’in üzerinde Fe^{+2} öncelikle $Fe(OH)_2$ ’ye okside olur daha sonra $Fe(OH)_3$ ’e dönüşür. Sonuç olarak oluşan hidroksil

radikali miktarı, ciddi oranda düşer. Bu çalışmada EF prosesi için pH aralığı 2-4 aralığında seçildiği için mikrokirletici giderim veriminde bu pH aralığında önemli bir değişim gözlemlenmemiştir. Şekil 8.10, Şekil 8.11 ve Şekil 8.12'den de görülmektedir ki pH, değeri çalışma aralığı sınırları olan 2 ve 4 değerlerine yaklaştıkça giderim verimleri azalmaktadır. En yüksek giderim verimlerine pH 3 civarlarında ulaşılmaktadır [170].

CEX, CIP ve CLA giderim verimlerinin belli bir reaksiyon süresine kadar artış gösterdiği, daha sonra reaksiyon süresi arttıkça verimin azaldığı gözlenmiştir. EF prosesinde organik madde ayrışması ilk 30 dakikada hızla gerçekleşir. Kuvvetli asidik şartlar altında elektrotlardan çözünen Fe, Fe^{+2} 'ye okside olur ve anot ile katot arasında belli bir miktar H_2O_2 oluşumu meydana gelerek hidroksil radikallerinin olduğu Fenton reaksiyonları gerçekleşir. Bu oksidantlar, atıksu içeriğinde bulunan organik maddeleri kısa sürede okside etmektedir. Daha sonra giderim verimi düşer ve yavaş yavaş reaksiyon stabil hale gelir. Proses devam ettikçe pH değeri H^+ tüketimine bağlı olarak yükselmeye başlar ve nötral değerlere yaklaşır. Bu noktada EF prosesi yerini yüksek pH değerlerinde görülen $Fe(OH)_n$ oluşumuna bağlı olarak dominant rol oynayan elektrokoagülasyon prosesine bırakır [172]. Bir kısım askıda organik madde okside olmadan çökelme eğilimi gösterir. EF ve EC proseslerinin uygun olmayan pH değerlerinde inaktif olmalarının yanında uzun reaksiyon sürelerinde enerji tüketimi arttığı için işletme maliyeti de artış göstermektedir [160]. Bu nedenle optimum reaksiyon süresinin belirlenmesi önemlidir.

Optimum proses değişkenlerinin belirlenmesinde yazılım programı ile sayısal optimizasyon uygulanmıştır. Optimize edilmiş koşullar için pH 2,99, akım 3,93 A, reaksiyon süresi 35,3 dakika ve $H_2O_2/KOİ$ oranı 1,09 olarak bulunmuştur. CEX, CIP ve CLA için tahmin edilen giderim verimlilikleri sırasıyla %99,56, %99,39 ve %99,86 iken, deneysel çalışma sonuçlarının giderim verimleri sırasıyla %99,12, %98,65 ve %99,38 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar, model tarafından tahmin edilen giderim verimleri ile deneysel elde edilen giderim verimliliklerinin optimum koşullar altında, çok benzer olduğunu göstermektedir. Bu, cevap yüzeyi metodolojisinin, EF işlemi ile antibiyotik uzaklaştırılmasında, proses parametrelerinin optimizasyonu için uygulanabilir bir araç olduğunun bir göstergesidir.

Tablo 8.14 Proses değişkenleri için optimum çalışma koşulları

Faktör	Değer
pH	2,99
Akım (A)	3,93
Reaksiyon süresi (dak.)	35,3
H ₂ O ₂ /KOİ oranı	1,09
Parametre	Maks. giderim, %
CEX (model, %)	99,56
CEX (deneysel, %)	99,12
CIP (model, %)	99,39
CIP (deneysel, %)	98,65
CLA (model, %)	99,86
CLA (deneysel, %)	99,38

CEX, CIP ve CLA'nın elektro-Fenton ve Fenton bazlı proseslerde giderilmesine ilişkin mevcut literatür çalışmaları Tablo 8.15'te özetlenmiştir. Literatür incelendiğinde, Fenton bazlı proseslerle CEX, CIP ve CLA giderimine yönelik sınırlı sayıda çalışma olduğu görülmektedir. Ledezma Estrada ve arkadaşları tarafından [173], sentetik çözeltideki CEX gideriminin, işletme parametrelerinin pH=3 ve 6,66 mA/cm² ve reaksiyon süresi=270 dak. olduğu EF prosesinde %100 olduğunu bulmuşlardır. Ayrıca, alternatif katalizörler ve demir elektrot kullanılarak gerçekleştirilen [175-176] foto-Fenton prosesi ile %89 ve %45 CEX giderim elde edilirken, sono-Fenton prosesinde %90 CEX giderimi sağlanmıştır [176]. Bu çalışmada ise, diğer çalışmalara kıyasla kısa bir sürede, pH=2,99, reaksiyon süresi=35,3 dakikada ve akım 3,93 amper uygulanarak, CEX giderimi %99 olarak gerçekleşmiştir. Başka bir çalışmada CLA giderimi, foto-Fenton prosesi ile sentetik su ile gerçekleştirilmiş ve %100 giderim bulunmuştur [177]. Bu çalışmada ise CLA giderim verimi, %99,33 olarak bulunmuştur. Literatürde EF prosesinde, CEX ve CLA'ya kıyasla, CIP giderimi konusunda daha fazla çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalarda, çoğunlukla asidik koşullarda ve genellikle yüksek CIP giderim verimleri rapor edilmiştir (Tablo 8.15). Bu çalışma elde edilen CIP giderim verimi (%98,65), sentetik suda yapılan çalışmalarla karşılaştırıldığında, benzer seviyelerde veya daha

yüksektir. Optimum reaksiyon süresi (35,3 dakika) mevcut literatürden nispeten daha düşüktür ve optimum pH seviyesi (2,99) literatüre benzerdir (Tablo 8.15). Bununla birlikte, karşılaşılan tüm çalışmalar sentetik su ile yapılmıştır ve bu tür bir atıksudan EF prosesi ile CEX, CIP ve CLA giderimi üzerine hiçbir çalışma bulunmamaktadır. Bu çalışma, medikal laboratuvar atıksuyundan EF prosesi ile CEX, CIP ve CLA'nın giderimine yönelik ilk çalışma olarak literatürde yerini almaktadır.

Tablo 8.15 Antibiyotiklere ait Fenton bazlı prosesler için literatür özeti

Antibiyotik	Atıksu kaynağı	Arıtım Prosesi	Parametre	Akım	pH	Reaksiyon süresi, dak.	Giderim verimi, (%)	Referans
Clarithromycin	Sentetik	Foto-Fenton	- Katalizör: 1 g/L H₂O₂ - UV şiddeti: 497 mW/cm²		5,5	30	100	[177]
Clarithromycin	Medikal laboratuvar atıksuyu	EF	- Demir elektrotlar - H₂O₂/KOİ oranı: 1.09	3,930 mA	2,99	35,3	99,3	Bu çalışma
Cephalexin	Sentetik	EF	- RuO₂/Ti-RuO₂/Ti electrodes 1 mM Fe²⁺	6,66 mA/cm ²	3	270	100	[20]
Cephalexin	Sentetik	Foto-Fenton	- Katalizör: sabitlenmiş FA/FS/TiO₂ - UV şiddeti: 23±2 W/m²	na	3,5	240	89	[174]
Cephalexin	Sentetik	Foto-Fenton	- Alternatif demir kaynağı: Döküm kumu - UV intensity: 23±2 W/m²	na	3	120	45	[175]
Cephalexin	Sentetik	Sono-Fenton	- H₂O₂: 60 mg/L - Fe²⁺: 8 mg/L	na	3	60	90	[176]
Cephalexin	Medikal laboratuvar atıksuyu	EF	- Demir elektrotlar - H₂O₂/KOİ oranı: 1,09	3,930 mA	2,99	35,3	99,1	Bu çalışma
Ciprofloxacin	Sentetik	EF	- Pt-karbon keçe elektrotlar 0,1 mM Fe²⁺	400 mA	3	360	>94	[21]
Ciprofloxacin	Sentetik	EF	- Pt- Ce_xZr_{1-x}O₂/CF elektrotlar 0,1 mmol/L Fe²⁺	400 mA	3	60	100	[178]

Tablo 8.15 Antibiyotiklere ait Fenton bazlı prosesler için literatür özeti (devamı)

Antibiyotik	Atıksu kaynağı	Arıtım Prosesi	Paramere	Akım	pH	Reaksiyon süresi, dak.	Giderim verimi, (%)	Referans
Ciprofloxacin	Sentetik	EF	- Pt-3D CeO₂/RGO elektrotlar 0,1 mmol/L Fe²⁺	400 mA	3	480	100	[179]
Ciprofloxacin	Sentetik	EF	- Pt- 3D Ce_xZr_{1-x}O₂/RGO elektrotlar 0,1 mmol/L Fe²⁺	400 mA	3	300	100	[180]
Ciprofloxacin	Sentetik	EF	- Azaltılmış GO elektrotları 0,03 mM Fe²⁺	na	2,5	45	36	[181]
Ciprofloxacin	Sentetik	EF	Çelik-grafit keçe elektrotlar	na	7	120	99	[182]
Ciprofloxacin	Sentetik	EF	na	18 mA/cm ²	3	60	100	[183]
Ciprofloxacin	Sentetik	EF	Pt-Ce₃ZrFe₄O₁₄/x/CF elektrotları	100 mA	3	180	100	[184]
Ciprofloxacin	Sentetik	EF	Çelik-grafit keçe elektrotlar	75 mA	5	20	95	[16]
Ciprofloxacin	Sentetik	EF benzeri	meso-NiMn₂O₄/CF catalysts	na	3	90	100	[185]
Ciprofloxacin	Sentetik	EF	- Pt-RCW/CF katalizörler 0,1 mmol/L Fe²⁺	400 mA	3	60	100	[186]
Ciprofloxacin	Sentetik	EF	Pt-MnCo₂O₄/CF elektrotlar	na	3	300	100	[187]
Ciprofloxacin	Sentetik	EF	Ti/RuO₂-IrO₂-MGF elektrotlar	400 mA	3	30	95,6	[188]
Ciprofloxacin	Sentetik	EF	- Pt-RGO/MoS₂/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ elektrotlar 0,1 mmol/L Fe²⁺	na	na	300	100	[189]
Ciprofloxacin	Medikal laboratuvar atıksuyu	EF	- Demir elektrotlar - H₂O₂/KOİ oranı: 1,09	3,930 mA	2,99	35,3	98,7	Bu çalışma

8.1.2.2 Ozonlama Sonuçları

KOİ, BOİ₅ ve Toksisite Sonuçları

Merkezi Kompozit Tasarımı (MKT), 2n eksenel çalışma ile 2n faktöriyel çalışma ve nc merkezi çalışmalardan oluşmaktadır (altı tekrar). Bu bölümde, medical laboratuvar atıksuyundan KOİ, BOİ₅ ve toksisite gideriminde, ozon proses verimine etki eden parametreler olarak; giriş pH, ozon dozajı ve reaksiyon süresi ile belirlenmiştir. Her bir değişken için sekiz faktöriyel nokta, altı eksenel nokta ve altı tekrar içeren tam faktöriyel MKT uygulanmış ve deneylerin sayısı aşağıdaki denklem ile 20 olarak belirlenmiştir.

$$N=2^n+2n+nc=2^3+2 \times 6=20 \quad (8.15)$$

Burada N toplam deney sayısını ve n ise factor sayısını ifade etmektedir.

Çalışmada, modelin yeterliliği belirlenerek, sistemin yanıtlarını etkileyen faktörlerin önemi, ANOVA ile analiz edilmiştir. İkinci dereceden modelin istatistiksel önemi, belirleme katsayısı (R^2) ve düzeltilmiş belirleme katsayısı (R^2), tahmin edilen ve deneysel değerler, F değeri (Fisher varyasyon oranı), Prob-F değeri ve karelerin toplamı değeri arasındaki ilişki ile değerlendirilmiştir. İkinci dereceden modelin KOİ, BOİ₅ ve toksisite giderme verimleri için elde edilen ANOVA sonuçları, Tablo 8.16'da verilmiştir.

Tablo 8.16 Modelin regresyon parametrelerinin ANOVA sonuçları

Model	R^2	Düzeltilmiş R^2	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F-Değeri	Prob F	Sonuç
KOİ	86,47	74,30	2231,514	247,946	7,106176	0,002547	Anlamlı
BOİ ₅	90,60	82,14	2070,122	230,0136	10,71139	0,000471	Anlamlı
Toksisite (TU)	91,96	84,72	65,80499	7,311666	12,71313	0,000225	Anlamlı

Model korelasyon katsayıları (R^2) KOİ, BOİ₅ ve toksisite giderim verimleri için sırasıyla 86,47, 90,60, 90,38 ve 91,96 olarak belirlenmiştir. Toplam varyasyonun KOİ giderimi için %13,53'ü, BOİ₅ giderimi için %9,4'ü ve toksisite giderim verimi için %8,04'ü ampirik model ile açıklanmaktadır. Elde edilen yüksek korelasyon katsayıları modelin deneysel verilerle uygunluğunu ortaya koymaktadır (Tablo 8.16).

Yüksek F değeri, ilgili terimin önemini göstermektedir ve F değerinin yeterince yüksek olup olmadığı, p değeri ile değerlendirilir ($\text{Prob} > F$). Düşük p değeri, hipotezin reddini gösterirken, değişkenin önemini de gösterir. 0,05'ten düşük bir değere sahip p değerleri, regresyon modelinin istatistiksel olarak anlamlı olduğunu doğrulamaktadır [145]. Ayrıca, değişkenin önemli olup olmadığı hakkında bir değerlendirme yapılırken karelerin toplamı da kesinlikle dikkate alınmalıdır. Değişkenlerin önemi de kareler toplamının artmasıyla birlikte artmaktadır [111], [190]. p değerinin 0,0001'den düşük bir değer olması durumunda, modelin istatistiksel olarak çok anlamlı olduğu ve model terimlerinin %95 olasılık düzeyinde anlamlı olduğu değerlendirilebilir.

KOİ, BOİ₅ ve toksisite giderim verimleri için elde edilen yüksek F değerleri, 0,05 değerinden düşük p değerleri ile birlikte değerlendirildiğinde, modelin anlamlı olduğu ve KOİ, BOİ₅ ve toksisite giderim verimleri için bağımsız değişkenler ile cevaplar arasında var olan ilişkinin model yardımıyla açıklanabilir olduğu sonuçlarına ulaşılmaktadır. KOİ, BOİ₅ ve toksisite giderim verimleri için parameter bazında elde edilen ANOVA analiz sonuçları Tablo 8.17'de verilmiştir. Tablo 8.17'den görülmektedir ki ozonlama prosesi ile medikal laboratuvar atıksuyundan KOİ, BOİ₅ ve toksisite gideriminde tüm lineer katsayılar ve tüm kuadratik katsayılar anlamlı iken, interaktif katsayılar anlamlı değildir.

Tablo 8.17 KOİ giderimine ait ANOVA sonuçları

Kaynak (KOİ giderimi)	Kareler Toplamı	Standart Sapma	Kareler ortalaması	F- Oranı	P-Değeri	Sonuç
x ₁	126,281	1	126,281	3,62	0,0863	Anlamsız
x ₂	866,861	1	866,861	24,84	0,0005	Anlamlı
x ₃	507,939	1	507,939	14,56	0,0034	Anlamlı
x ₁ x ₁	426,761	1	426,761	12,23	0,0058	Anlamlı
x ₁ x ₂	0,495013	1	0,495013	0,01	0,9075	Anlamsız
x ₁ x ₃	0,667012	1	0,667012	0,02	0,8928	Anlamsız
x ₂ x ₂	384,364	1	384,364	11,02	0,0078	Anlamlı
x ₂ x ₃	1,62901	1	1,62901	0,05	0,8333	Anlamsız
x ₃ x ₃	210,706	1	210,706	6,04	0,0338	Anlamlı
Toplam hata	348,916	10	34,8916			
Toplam (düzeltilmiş)	2580,43	19				

Tablo 8.17 BOİ₅ ve toksisite giderimine ait ANOVA sonuçları (devamı)

Kaynak (BOİ₅ giderimi)	Kareler Toplamı	Standart Sapma	Kareler ortalaması	F- Oranı	P-Değeri	Sonuç
x ₁	148,596	1	148,596	6,92	0,0251	Anlamlı
x ₂	521,666	1	521,666	24,29	0,0006	Anlamlı
x ₃	496,844	1	496,844	23,14	0,0007	Anlamlı
x ₁ x ₁	418,631	1	418,631	19,50	0,0013	Anlamlı
x ₁ x ₂	1,78605	1	1,78605	0,08	0,7789	Anlamsız
x ₁ x ₃	1,98005	1	1,98005	0,09	0,7676	Anlamsız
x ₂ x ₂	568,29	1	568,29	26,46	0,0004	Anlamlı
x ₂ x ₃	20,8658	1	20,8658	0,97	0,3475	Anlamsız
x ₃ x ₃	238,779	1	238,779	11,12	0,0076	Anlamlı
Toplam hata	214,737	10	21,4737			
Toplam (düzeltilmiş)	2284,86	19				
Kaynak (TU giderimi)	Kareler Toplamı	Standart Sapma	Kareler ortalaması	F- Oranı	P-Değeri	Sonuç
x ₁	14,3147	1	14,3147	24,89	0,0005	Anlamlı
x ₂	11,289	1	11,289	19,63	0,0013	Anlamlı
x ₃	19,6106	1	19,6106	34,10	0,0002	Anlamlı
x ₁ x ₁	8,034	1	8,034	13,97	0,0039	Anlamlı
x ₁ x ₂	0,0730397	1	0,0730397	0,13	0,7290	Anlamsız
x ₁ x ₃	2,75727	1	2,75727	4,79	0,0534	Anlamsız
x ₂ x ₂	7,74044	1	7,74044	13,46	0,0043	Anlamlı
x ₂ x ₃	0,0543382	1	0,0543382	0,09	0,7649	Anlamsız
x ₃ x ₃	9,47883	1	9,47883	16,48	0,0023	Anlamlı
Toplam hata	5,75127	10	0,575127			
Toplam (düzeltilmiş)	71,5563	19				

Çoklu regresyon analizi kullanılarak sistemin cevapları (KOİ, BOİ₅ ve toksisite giderimi) üç bağımsız değişken ile korele edilmiş ve elde edilen ikinci dereceden polinomial eşitlikler aşağıda verilmiştir.

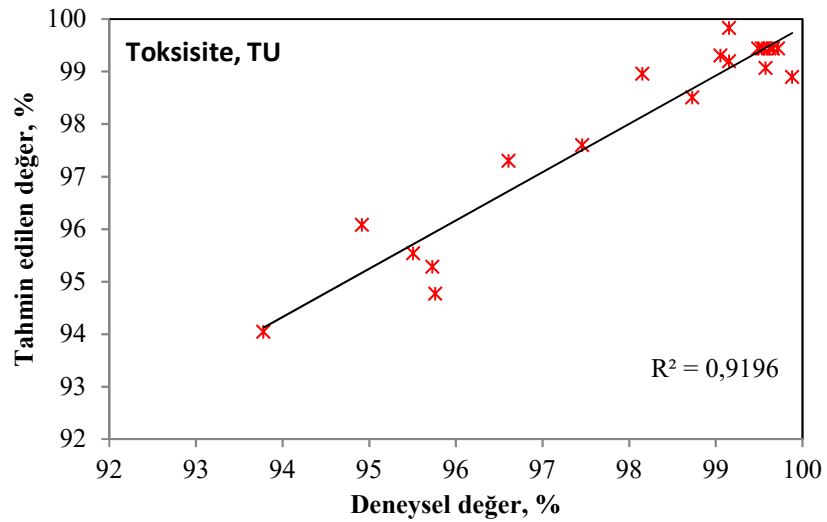
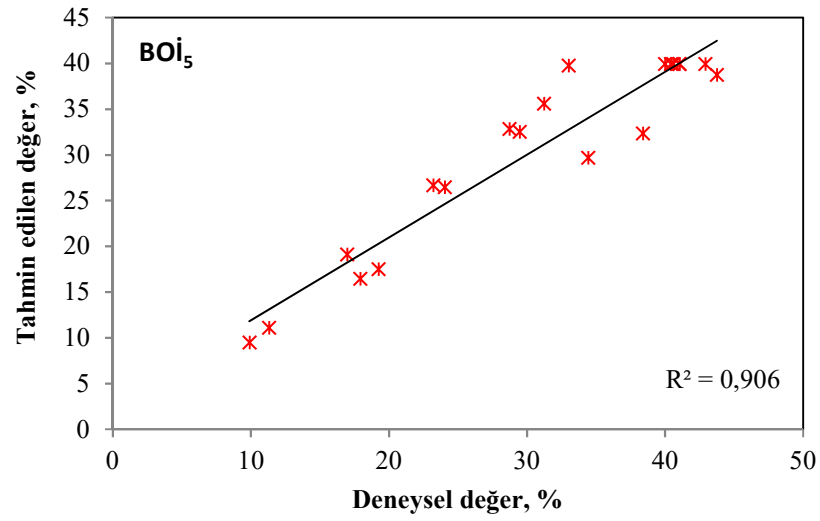
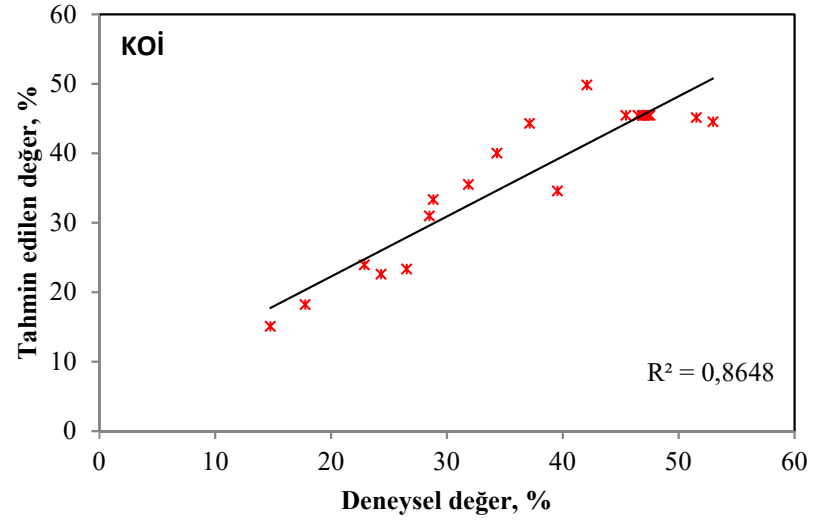
$$\begin{aligned} \text{KOİ giderimi, \%} = & -98,3149 + 15,9776 * x_1 + 1,27191 * x_2 + 5,00593 * x_3 - \\ & 1,02997 * x_1^2 + 0,00621875 * x_1 * x_2 - 0,028875 * x_1 * x_3 - 0,00977472 * x_2^2 - \\ & 0,0045125 * x_2 * x_3 - 0,115795 * x_3^2 \end{aligned} \quad (8.16)$$

$$\begin{aligned} \text{BOİ giderimi, \%} = & -121,955 + 17,0832 * x_1 + 1,68013 * x_2 + 5,88755 * x_3 - \\ & 1,02011 * x_1^2 - 0,0118125 * x_1 * x_2 - 0,04975 * x_1 * x_3 - 0,0118855 * x_2^2 - \\ & 0,01615 * x_2 * x_3 - 0,123268 * x_3^2 \end{aligned} \quad (8.17)$$

$$\begin{aligned} \text{Toksiste (TU) giderimi, \%} = & 68,1851 + 3,4395 * x_1 + 0,195924 * x_2 + \\ & 1,40626 * x_3 - 0,141318 * x_1^2 - 0,00238877 * x_1 * x_2 - 0,0587076 * x_1 * x_3 - \\ & 0,00138712 * x_2^2 - 0,000824153 * x_2 * x_3 - 0,0245601 * x_3^2 \end{aligned} \quad (8.18)$$

Eşitliklerde x_1 , x_2 ve x_3 proses değişkenleri olan pH, reaksiyon süresi ve ozon dozunun kodlanmış değerleridir. Tek faktörlü katsayılar tek bir faktörün proses verimi üzerinde etkisini ifade ederken, iki faktörlü veya ikinci dereceden terimlerin katsayıları, iki faktör arasındaki etkileşimi veya kuadratik etkiyi ifade etmektedir. Terimlerin önündeki pozitif katsayılar sinerjik etkiyi, negatif katsayılar ise antagonistik etkiyi göstermektedir. Lineer katsayılar, sistem cevapları üzerinde pozitif etkiye sahip iken kuadratik katsayılar negatif etkiye neden olduğu eşitliklerden görülmektedir. İnteraktif katsayılarından x_1x_2 KOİ giderim verimi üzerine pozitif etkiye, BOİ₅ ve toksiste giderim verimi üzerine negatif etkiye sahiptir. x_1x_3 ve x_2x_3 ise tüm cevaplar üzerinde negatif etkiye sahiptir.

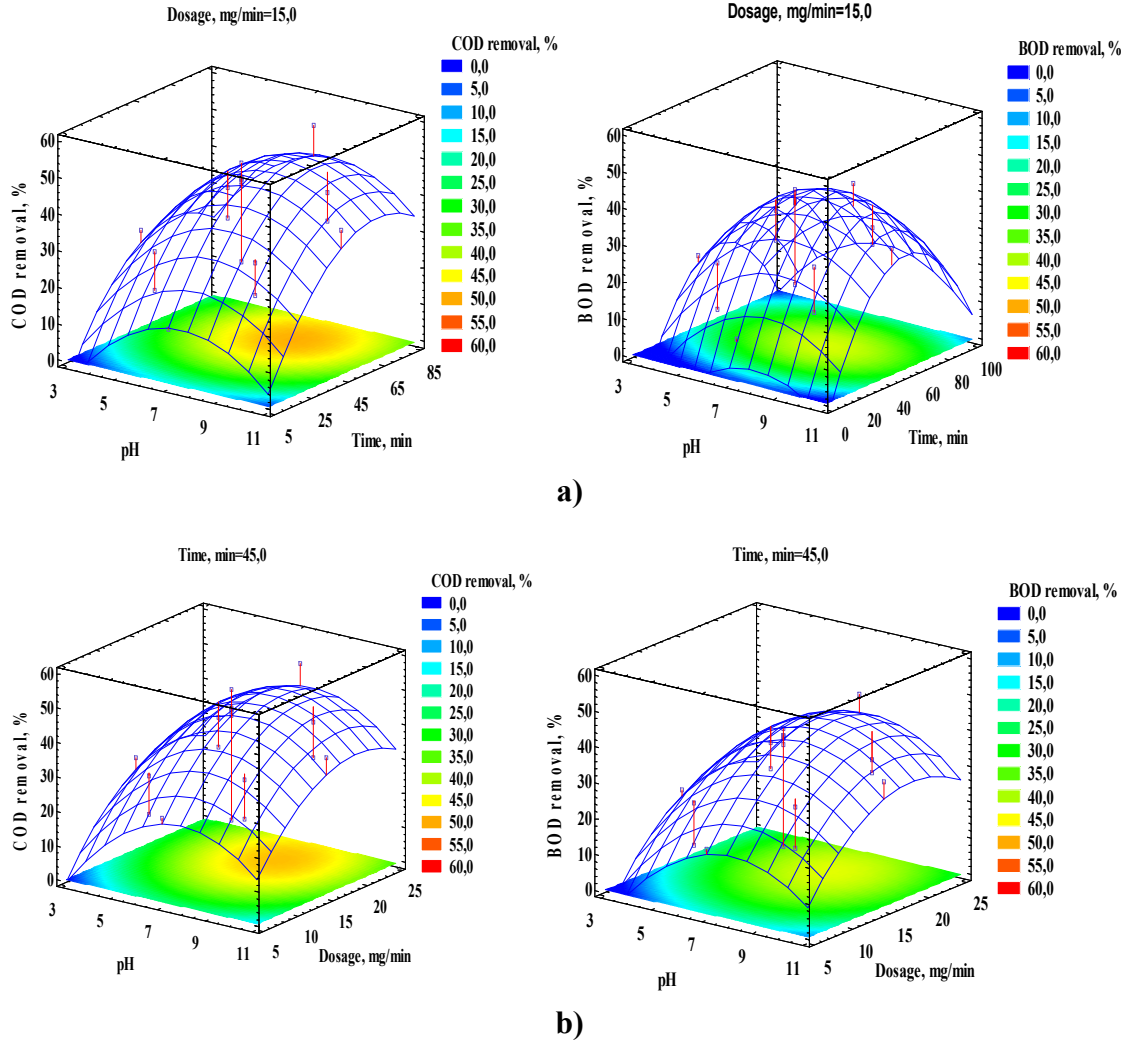
Şekil 8.13’de regresyon eşitlikleri yardımıyla tahmin edilen ve deneysel olarak elde edilen verilerin birbirleriyle olan uyumu, grafiksel olarak verilmiştir. Grafiklerde, deneysel verilere karşılık olarak model kullanılarak elde edilen tahmini veriler baz alınarak çizilmiş ve tüm prosesler için birinci dereceden doğrular elde edilmiştir. Grafiklerde mevcut noktaların birbirine yakın olması model performansını görselleştirmektedir ve elde edilen birinci dereceden doğruların yüksek R^2 değerleri, model sonuçları ile deneysel verilerin uyum içinde olduğunu ifade etmektedir. Bu durum, eşitliklerin validasyonu doğrulanmış ve modelin istatistiksel olarak anlamlılığı kanıtlanmış şeklinde yorumlanabilir.

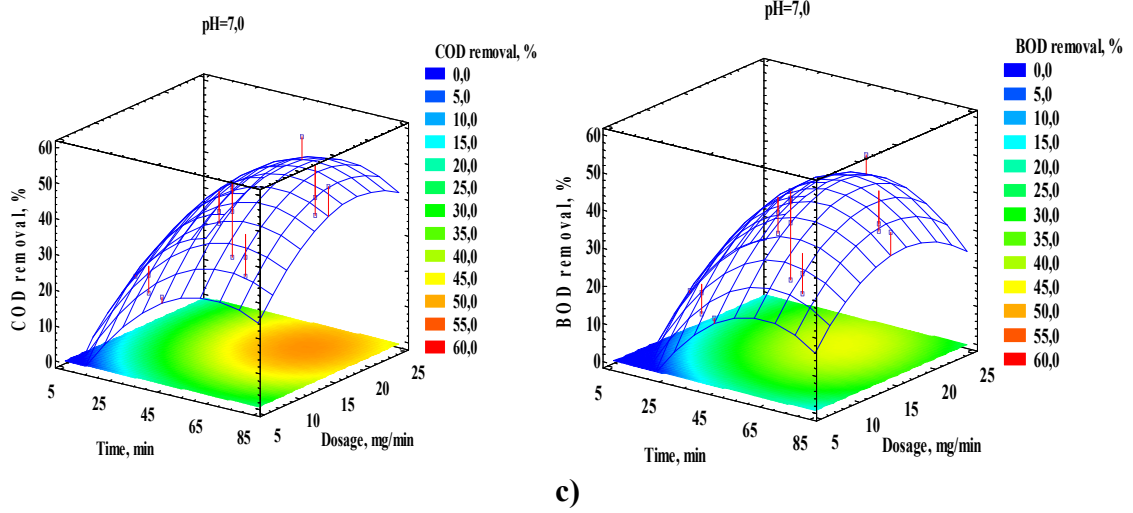


Şekil 8.13 KOİ, BOİ₅ ve toksisite giderimlerin karşılaştırılması

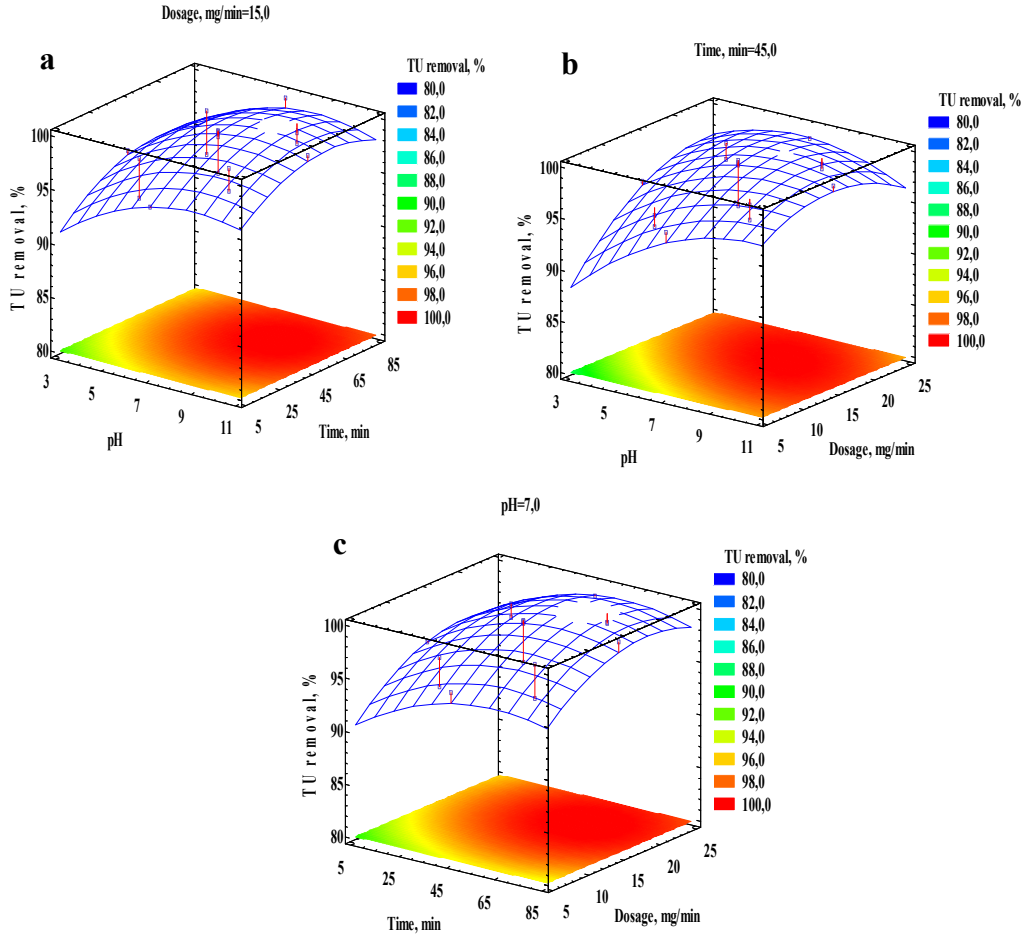
Statgraphics Centurion XVI.I software program yardımıyla elde edilen üç boyutlu cevap yüzey grafikleri, Şekil 8.14 ve Şekil 8.15'te verilmiştir. Denklem (8.15), denklem (8.17)

ve denklem (8.18) ile verilen modellerin grafiksel gösterimi, faktörlerin sistem cevapları üzerindeki etkisini incelemeye olanak sağlamaktadır ve Şekil 8.15'ten değişkenlerin aldığı farklı değerlerde elde edilen cevapları ve değişkenler arasındaki büyük etkileşimleri tespit etmek mümkündür. Tüm cevaplar için değişkenin optimum noktasında pik değerini alan giderim veriminin optimum değerlerden uzaklaştıkça, düştüğü grafiklerden görülmektedir.





Şekil 8.14 KOİ ve BOİ₅ giderimi için tepki yüzey grafikleri
a) pH ve reaksiyon süresinin etkisi b) pH ve ozon dozajının etkisi c) Reaksiyon süresi ve ozon dozajının etkisi



Şekil 8.15 Toksisite giderimine ait tepki yüzey grafikleri
a) pH ve reaksiyon süresinin etkisi b) pH ve ozon dozajının etkisi c) reaksiyon süresi ve ozon dozajının etkisi

Medikal laboratuvar atıksuyundan ozonlama prosesi ile maksimum KOİ, BOİ₅ ve toksisite giderim verimlerinin elde edildiği optimum işletme şartları model yardımıyla belirlenmiş ve Tablo 8.18’de verilmiştir. Tablo 8.18 incelendiğinde, optimum şartlar altında tahmini ve deneysel giderim verimlerinin birbirine çok yakın değerlerde olduğu görülmektedir. Özellikle toksisite gideriminde çok yüksek verim elde edilmiş ve neredeyse toksisitenin tamamı giderilmiştir.

Tablo 8.18 KOİ, BOİ₅ ve toksisitenin giderilmesi için belirlenen optimum koşullar

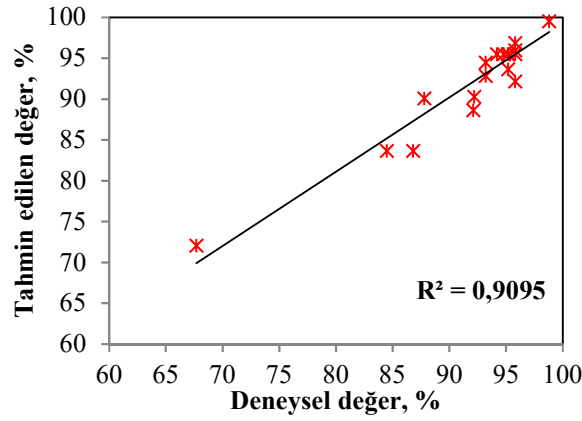
Değişkenler	KOİ	BOİ ₅	Toksisite (TU)
pH	7,67454	7,60156	7,88939
Reaksiyon süresi, dk.	63,0156	54,1278	58,4283
Ozon dozu, mg/dk.	19,4316	18,8024	18,2171
Tahmin edilen giderim verimleri, %	51,7	43,8	100
Deneysel giderim verimleri, %	50,6	43,2	99,9

Sodyum Azid Sonuçları

Sodyum azidin ozonlama prosesinde giderimi için seçilen pH, reaksiyon süresi ve ozon dozu gibi bağımsız parametrelerin sodyum azid giderim verimi üzerine etkilerini ve kendi aralarındaki etkileşimleri belirlemek için deneysel çalışma dikkate alınarak geliştirilen ampirik ikinci derece polinomial eşitlik, aşağıda verilmiştir.

$$\begin{aligned} \text{Sodyum azid giderimi, \%} = & 55,4644 + 0,905682 \cdot X_1 + 1,14514 \cdot X_2 + \\ & 0,0665909 \cdot X_3 - 0,153977 \cdot X_1^2 + 0,015 \cdot X_1 \cdot X_2 + 0,0875 \cdot X_1 \cdot X_3 - \\ & 0,00894602 \cdot X_2^2 - 0,0145 \cdot X_2 \cdot X_3 + 0,0118636 \cdot X_3^2 \end{aligned} \quad (8.19)$$

Şekil 8.16’da deneysel ve ampirik model ile tahmin edilen değerler arasındaki ilişki görülmektedir. Ozon prosesi ile medikal laboratuvar atıksuyundan sodyum azid giderimleri, deneysel olarak %68 ila %99 aralığında, model sonuçları ise %72 ila %100 aralığında değişiklik göstermektedir ve deneysel veriler, tahmini değerler ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir.



Şekil 8.16 Sodyum azidin deneysel ve tahmin edilmiş giderim verimleri

Model yardımıyla geliştirilen matematiksel eşitlikler hatalı sonuçlar verebilme olasılığı sebebiyle, model kalitesini değerlendirmek için daha güvenilir bir yol olarak varyans analizi uygulanır [81], [153]. Tablo 8.19’da ozon prosesi ile sodyum azid giderimi için ANOVA sonuçları verilmiştir. Bilindiği gibi, Prob f değerlerinin 0,0500 değerinden düşük elde edilmesi, model terimlerinin anlamlı olduğunu, 0,0001 değerinden düşük olması yüksek derecede anlamlı olduğunu, 0,1 değerinden büyük olması ise anlamlı olmadığını göstergesidir. Bu çalışmada model F değerleri 11,16 olarak ; prob F değerleri ise 0,0004 olarak belirlenmiştir. Çalışmada elde edilen F ve prob F değerleri, ozon prosesi için modelin anlamlı olduğunu ifade etmektedir. Model uygunluğu determinasyon katsayısı (R^2) değerleri ile de kontrol edilmektedir ve bu değer %90,9 olarak belirlenmiştir. Bu regresyon katsayısı, modelin istatistiksel olarak anlamlı olduğunu göstermektedir. Elde edilen düzenlenmiş R^2 değeri ise %82,8 olup, R^2 değerleri ile düzenlenmiş R^2 değerleri birbirine yakın olduğu söylenebilir. Özetle ANOVA sonuçlarına göre, modelin ozon prosesini açıklayabilir olduğu ve medikal laboratuvar atıksuyundan sodyum azid giderimi yapılan model tasarımında kullanılabilir olduğu görülmektedir.

Model yardımıyla elde edilen optimizasyon sonuçlarına göre ozon prosesi ile optimum şartlar altında (pH:11, reaksiyon süresi:52,97, ozon dozu:25 mg/dk) tahmin edilen sodyum azid giderim verimleri %100’dür. Optimize edilen sonuçları doğrulamak için deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiş ve sodyum azid giderim verimi deneysel olarak 99,6% olarak bulunmuştur. Bu durum, optimum şartlarda deneysel ve tahmini sonuçların birbirine çok yakın olarak belirlendiğinin bir göstergesidir.

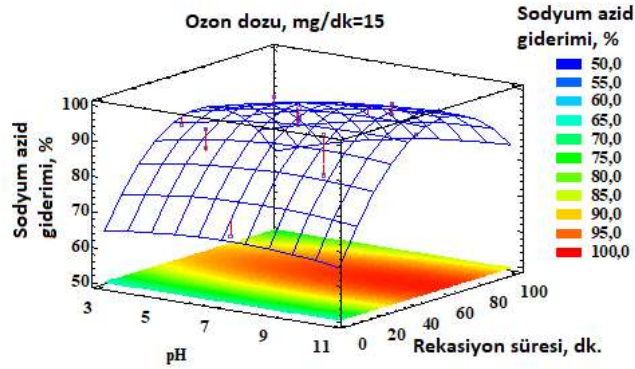
Tablo 8.19 Sodyum azid giderimi için ANOVA sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	Standart Sapma	Kareler ortalaması	F-Oranı	P-Değeri
Model	802,1889	1	89,1321	11,16368	0,000395
x ₁ :pH	34,81	1	34,81	4,36	0,0633
x ₂ :reaksiyon süresi, dak.	331,24	1	331,24	41,49	0,0001
x ₃ :ozon dozu, mg/dak.	58,5225	1	58,5225	7,33	0,0220
x ₁ x ₁	9,53779	1	9,53779	1,19	0,3000
x ₁ x ₂	2,88	1	2,88	0,36	0,5615
x ₁ x ₃	6,125	1	6,125	0,77	0,4016
X ₂ x ₂	321,955	1	321,955	40,32	0,0001
X ₂ x ₃	16,82	1	16,82	2,11	0,1773
X ₃ x ₃	2,21172	1	2,21172	0,28	0,6101
Toplam Hata	79,8411	10	7,98411		
Toplam (düzeltilmiş)	882,03	19			
R ²	90,948				
R ² (düzeltilmiş)	82,8012				

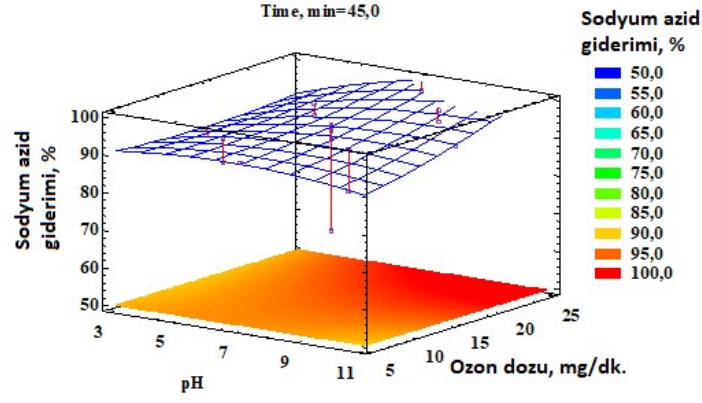
Cevap yüzey modelde, tepki yüzeyi grafikleri ve kontur grafikleri ile regresyon modeli gösterilmektedir ve modellerin 3B grafik gösterimi, tepki yüzeyi ile ifade edilirken, 2B grafikler kontur grafiği olarak ifade edilir. Bu grafikler, farklı faktör seviyelerinde yanıtın doğasını anlamayı sağlar. Diğer taraftan, ikinci dereceden tepki yüzey grafikleri farklı profiller gösterebilir [81]. Ozonlama prosesi ile ilgili yürütülen deneysel çalışmada işletme parametreleri, ön çalışmalar ile belirlenen aralıklardaki değerler dikkate alınmıştır ve bu aralıkta seçilen işletme şartlarında, sodyum azid giderim verimleri incelenmiştir. Bu çalışmada, ozon prosesi için bağımsız değişkenlerin etkilerini gösteren cevap yüzey plotları, Şekil 8.17’de verilmiştir. Ozon dozunun değişken olarak yer aldığı grafikler Şekil 8.17c profili ifade eder. Şekil 8.17’den görülmektedir ki doz arttıkça giderim verimi artmaya devam etmektedir, yani maksimum nokta ozon dozu için önceden belirlenmiş olan deneysel bölge içinde yer almamaktadır. Böyle bir durumda değişken seviyeleri yeniden düzenlenebilir ancak seviyenin artırılması maliyet artışına neden olacağı için değişim yapılmaması önerilir. Diğer taraftan, reaksiyon süresi arttıkça giderim verimi de artış göstermektedir ve bu beklenen bir sonuçtur. Çünkü süre artıkça sulu çözeltiye

verilen ozon kirleticiler ile reaksiyona girmekte ve süre artışına bağlı olarak ortama daha fazla ozon verilmektedir.

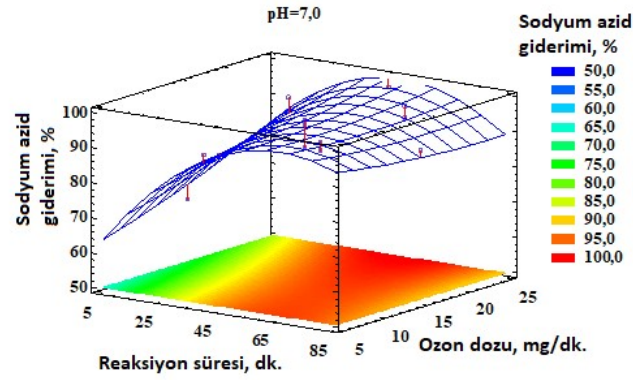
Çözelti pH değerinin proses verimi üzerine etkisini değerlendirebilmek için pH değer aralığı asidik, nötral ve bazik pH değerlerini kapsayacak şekilde seçilmiştir. Ozonun parçalanması pH değerine doğrudan bağlantılıdır. Cevap yüzey grafiklerinden görülmektedir ki maksimum giderimin sağlandığı optimum pH değeri 11'dir. Proses verimi bazik değerlerde daha yüksektir. Düşük pH değerlerinde moleküler ozon ana oksidant görevini üstlenirken, yüksek pH değerlerinde ise hidroksil radikalleri oluşmaktadır. Hidroksil radikalleri moleküler ozona kıyasla daha yüksek oksidasyon potansiyeline sahiptir ve daha az seçici özellik göstermektedir [195, 196]. Düşük pH değerlerinde moleküler ozonla doğrudan oksidasyon ile kirletici giderimi elde edilirken, yüksek pH değerlerinde OH^- ile ivmelenmiş ozon tüketimi ve hidroksil radikalleri üretimi söz konusudur. Ozon dozu arttıkça giderim verimi artmaktadır. Grafiklerden görülmektedir ki ozon dozunun optimum noktası, deneysel çalışma alanı içinde yer almamaktadır. Bu demektir ki ozon dozu daha fazla arttırıldığında, verim artacaktır. Ancak arıtım çalışmalarında seçilen ozon dozunda, sodyum azid giderim verimleri çok yüksektir ve ozon dozunun arttırılması maliyet artışına neden olacaktır. Buna göre, arıtım çalışmalarında uygulanan ozon dozu, sodyum azid giderimi için uygun görülmektedir.



a)



b)



c)

Şekil 8.17 Sodyum azid giderimi için cevap yüzey grafikleri

a) pH ve reaksiyon süresinin etkisi b) pH ve ozon dozunun etkisi c) reaksiyon süresi ve ozon dozunun etkisi

Sulu çözeltide sodyum azid, su molekülü ile kolaylıkla reaksiyona girerek zayıf bir asit olan hidrazoik aside dönüşmektedir [192]. Hidrazoik asit, çok düşük Henry sabitine sahip, uçucu bir bileşiktir. Toksik özelliğinden dolayı izin verilen eşik değeri $0,29 \text{ mg/m}^3$ 'tür. Literatürde sulu çözeltilerden sodyum azid giderimi ile ilgili çok az sayıda çalışma mevcuttur. Hoigne ve arkadaşları [193], Pryor ve arkadaşları [194] ve Betterton ve Craig [195] tarafından yapılan çalışmalarda, ozonlama prosesi ile hidrazoik asidin etkili bir şekilde N_2 , NO_2^- , NO_3^- and NO_x 'den oluşan azotlu bileşiklere dönüştürülerek giderimini sağlandığını raporlamışlardır.

Mikrokirletici Sonuçları

Merkezi kompozit dizayn, A, B ve C gibi bağımsız değişkenlerinin bir fonksiyonu olarak her $Y=f(x)$ yanıtının tahminini sağlar ve sabit üç birinci derece (A, B, C) ile üç tane ikinci dereceden (A^2 , B^2 , C^2) etkinin toplamıyla matematiksel denklemler oluşturur. Deneysel

verilerin, pH, reaksiyon süresi ve ozon dozajının bir fonksiyonu olan CEX, CIP ve CLA giderim verimi (%) (Y yanıt) temsil eden polinom modeline uygunluğu, Statgraphics Centurion XVI kullanılarak analiz edilerek, aşağıdaki denklemler elde edilmiştir.

$$\begin{aligned}
 & \text{Cephalexin (CEX) giderimi, \%} \\
 & = 83,4259 + 2,26013 \times pH + 0,0793665 \\
 & \times \text{Rekasiyon süresi, dak.} + 0,278892 \times \text{Ozon dozu, mg/dak.} - 0,129886 \\
 & \times pH^2 + 0,00171875 \times pH \times \text{Rekasiyon süresi, dak.} - 0,013875 \times pH \quad (8.20) \\
 & \times \text{Ozon dozu, mg/dak.} - 0,000326989 \times \text{Rekasiyon süresi, dak.}^2 \\
 & - 0,0013375 \times \text{Rekasiyon süresi, dak.} \times \text{Ozon dozu, mg/dak.} \\
 & + 0,0000181818 \times \text{Ozon dozu, mg/dak.}^2
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \text{Ciprofloxacin giderimi (CIP), \%} \\
 & = 72,4901 + 4,95345 \times pH + 0,142989 \\
 & \times \text{Rekasiyon süresi, dak.} + 0,225585 \times \text{Ozon dozu, mg/dak.} - 0,285994 \\
 & \times pH^2 - 0,0100938 \times pH \times \text{Rekasiyon süresi, dak.} + 0,004125 \times pH \quad (8.21) \\
 & \times \text{Ozon dozu, mg/dak.} - 0,000200568 \times \text{Rekasiyon süresi, dak.}^2 \\
 & - 0,0015625 \times \text{Rekasiyon süresi, dak.} \times \text{Ozon dozu, mg/dak.} \\
 & - 0,00240909 \times \text{Ozon dozu, mg/dak.}^2
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \text{Clarithromycin giderimi (CLA), \%} \\
 & = 66,5249 + 6,84457 \times pH + 0,0688409 \\
 & \times \text{Rekasiyon süresi, dak.} + 0,360693 \times \text{Ozon dozu, mg/dak.} - 0,412358 \\
 & \times pH^2 - 0,0015625 \times pH \times \text{ekasiyon süresi, dak.} - 0,00775 \times pH \quad (8.22) \\
 & \times \text{Ozon dozu, mg/dak.} - 0,000195455 \times \text{Rekasiyon süresi, dak.}^2 \\
 & - 0,001225 \times \text{Rekasiyon süresi, dak.} \times \text{Ozon dozu, mg/dak.} \\
 & - 0,00537727 \times \text{Ozon dozu, mg/dak.}^2
 \end{aligned}$$

Denklemlerdeki katsayıların pozitif olması, sinerjik etkinin göstergesidir, negatif işaret ise antagonistik etkiyi gösterir [111]. Bağımsız değişkenlere bakıldığında, ilk pH, reaksiyon süresi ve ozon dozajının her üç antibiyotiğin gideriminde olumlu bir etkiye sahip olduğu görülmektedir. Bağımsız değişkenlerdeki katsayıların pozitif değerinin yüksek olması, giderim verimi arttırırken, bu katsayıların negatif olması ise giderim verimi düşürür.

Medikal laboratuvar atıksularından ozonlama prosesi ile antibiyotik giderimi için deneysel sonuçlar kullanılarak elde edilen tahmini yanıt yüzey modeli regresyon parametrelerinin varyans analizi sonuçları, Tablo 8.20'de verilmiştir. ANOVA, modelin önemini ve model yeterliliğini test etmek için sıklıkla kullanılmaktadır [196]. ANOVA sonuçları, toplam varyasyonu, modele bağlı varyasyon ve deneysel hatayla bağlı olmak üzere iki alt bileşene ayırır. Modele bağlı varyasyon, modelin tesadüfi hataya bağlı varyasyonlara kıyasla, anlamlı olup olmadığını ortaya koyar [198-199]. Bu karşılaştırma için F değeri kullanılır. F değeri, modelin ortalama kare değerinin tesadüfi hataya oranı

olarak tanımlanır. Bilindiği gibi, yüksek F değeri, terimin önemini gösterir. F değerinin yeterince yüksek bir değere sahip olup olmadığı p değeri ile değerlendirilir. Düşük p değeri, modelin uyumsuzluğunu gösterirken aynı zamanda değişkenin önemini de ifade eder. 0,05'ten düşük P değerleri, modelinin %95 olasılık düzeyinde istatistiksel olarak anlamlı olduğunu ifade eder [144], [145]. "Prob> F" değeri 0,0001'den küçük olması durumunda, modelin istatistiksel olarak oldukça anlamlı olduğu sonucuna varılabilir. P değeri 0,0001'in altındaysa, bu toplam varyasyonun yalnızca % 0,01'inin modelle açıklanamayacağı anlamına gelir. Ayrıca değişkenin anlamlı olup olmadığı değerlendirilirken kareler toplamı da dikkate alınmalıdır [146], [190]. Cevap yüzeyi yöntemi regresyon parametrelerinin ANOVA sonuçları, Tablo 8.21'de verilmiştir. CEX, CIP ve CLA giderimi için modelin F değerleri sırasıyla 27,13, 9,75 ve 37,62, p değerleri ise 0,000007, 0,0007 ve 0,000002 olarak bulunmuştur. Belirlenen model değerleri, elde edilen sonuçların anlamlı olduğunu ve değişkenler ile hedefler arasındaki ilişkinin CEX, CIP ve CLA gideriminin model yardımıyla açıklanabileceğini ortaya koymaktadır.

Model tahmininin doğruluk derecesi, genellikle belirleme katsayısı (R^2) ile değerlendirilir. Belirleme katsayısı, karelerin regresyon toplamının, toplam kareler toplamına oranı olarak tanımlanır ve tahmin yeteneği iyi olan bir modelin R^2 değerinin 1'e yakın olması gerekir. Bununla birlikte, modelin doğruluk derecesi, sadece R^2 ile değerlendirilemez çünkü R^2 değeri değişken sayısı arttıkça anlamlı olsun olmasın artar. Bu yüzden R^2 değeri, deneydeki faktör sayısını yansıtan, düzeltilmiş R^2 değeri ile karşılaştırılmalıdır [199]. Düzeltilmiş R^2 değeri, bağımlı değişken üzerinde anlamlı etkiye sahip olan bağımsız değişkenlerin sayısı ile artar, anlamlı olmayan değişkenler olması durumunda ise, R^2 değerini azalır. R^2 ve düzeltilmiş R^2 değerleri arasındaki yüksek fark, modelin anlamlı olmayan terimler içerdiğini gösterir. Model yeterliliği için R^2 ve düzeltilmiş R^2 değerleri arasındaki farkın düşük olması istenmektedir [200]. Tablo 8.21'den R^2 ile düzeltilmiş R^2 değerleri arasındaki farkın tüm yanıtlar için düşük olduğu görülmektedir.

Tablo 8.20 Antibiyotiklere ait kuadratik modelin ANOVA sonuçları

Antibiyotik	Karalar toplamı	Kareler ortalaması	F-oranı	P-değeri	R ²	Düzeltilmiş R ²
Cephalexin	30,88549	3,431721	27,13058	0,00000717	96,07	92.52
Ciprofloxacin	66,75836	7,417596	9,750041	0,000702	89,77	80.56
Clarithromycin	127,8371	14,20412	37,61688	0,00000152	97,13	94.55

ANOVA sonuçlarına göre, tüm lineer parametrelerin (pH, reaksiyon süresi ve ozon dozu) CEX, CIP ve CLA'nın giderim verimliliği üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu söylenebilir. pH'nın kuadratik değeri (X_1^2), CEX, CIP ve CLA'nın giderim verimi üzerinde etkiliyken, diğer etkileşimli parametrelerin model üzerinde önemli bir etkisi yoktur (Tablo 8.21).

Tablo 8.21 Ozonlama prosesi ile antibiyotiklerin giderimi için ANOVA sonuçları

Kaynak (CEX)	Kareler Toplamı	Standart Sapma	F-Oranı	P-Değeri	Sonuç
X_1	6,18766	1	48,92	<0,0001	Yüksek Anlamlı
X_2	11,2393	1	88,86	<0,0001	Yüksek Anlamlı
X_3	5,96581	1	47,16	<0,0001	Yüksek Anlamlı
X_1^2	6,78675	1	53,65	<0,0001	Yüksek Anlamlı
$X_1 X_2$	0,0378125	1	0,3	0,5965	Anlamsız
$X_1 X_3$	0,154012	1	1,22	0,2957	Anlamsız
X_2^2	0,43013	1	3,4	0,095	Anlamsız
$X_2 X_3$	0,143113	1	Oca.13	0,3125	Anlamsız
X_3^2	5,195E-06	1	0	0,995	Anlamsız
Toplam hata	1,26489	10			
Toplam (düzeltilmiş)	32,1504	19			

Tablo 8.21 Ozonlama prosesi ile antibiyotiklerin giderimi için ANOVA sonuçları
(devamı)

Kaynak (CIP)	Kareler Toplamı	Standart Sapma	F-Oranı	P-Değeri	Sonuç
X ₁	19,8693	1	26,12	0,0005	Anlamlı
X ₂	6,08856	1	8	0,0179	Anlamlı
X ₃	5,00641	1	6,58	0,0281	Anlamlı
X ₁ ²	32,9041	1	43,25	0,0001	Anlamlı
X ₁ X ₂	1,30411	1	1,71	0,2197	Anlamsız
X ₁ X ₃	0,0136125	1	0,02	0,8962	Anlamsız
X ₂ ²	0,16183	1	0,21	0,6545	Anlamsız
X ₂ X ₃	0,195313	1	0,26	0,6234	Anlamsız
X ₃ ²	0,0912013	1	0,12	0,7363	Anlamsız
Toplam hata	7,60776	10			
Toplam (düzeltilmiş)	74,3661	19			
Kaynak (CLA)	Kareler Toplamı	Standart Sapma	F-Oranı	P-Değeri	Sonuç
X ₁	50,1264	1	132,75	<0,0001	Yüksek Anlamlı
X ₂	3,08002	1	8,16	0,0171	Anlamlı
X ₃	3,24	1	8,58	0,0151	Anlamlı
X ₁ ²	68,4043	1	181,16	<0,0001	Yüksek Anlamlı
X ₁ X ₂	0,03125	1	0,08	0,7795	Anlamsız
X ₁ X ₃	0,04805	1	0,13	0,7287	Anlamsız
X ₂ ²	0,153683	1	0,41	0,5378	Anlamsız
X ₂ X ₃	0,12005	1	0,32	0,5853	Anlamsız
X ₃ ²	0,45438	1	1,2	0,2984	Anlamsız
Toplam hata	3,776	10			
Toplam (düzeltilmiş)	131,613	19			

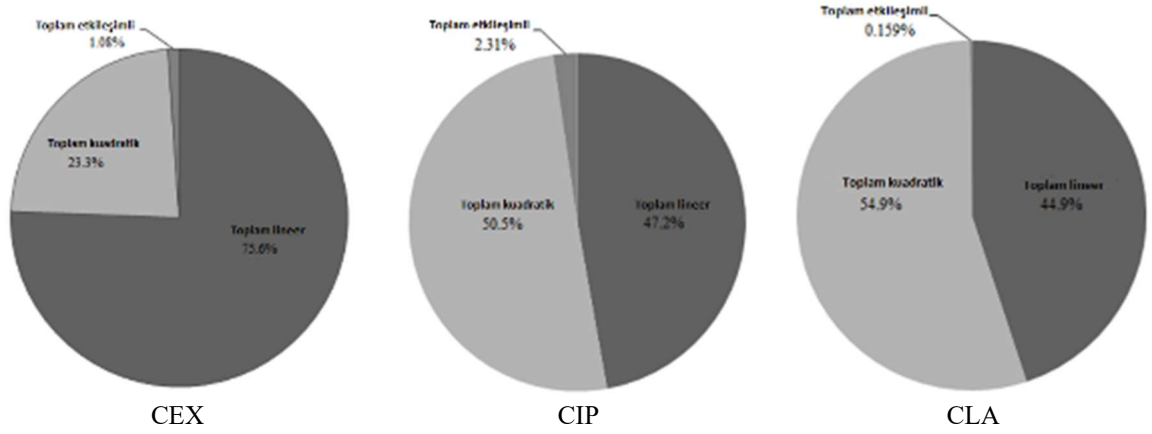
İlgili terimin karelerinin toplamı, her bir model bileşeninin yüzde katkı değerlerini hesaplamak için kullanılır. Birinci dereceden, ikinci dereceden ve etkileşimli terimlerin yüzdelik katkı değerleri, aşağıda verilen denklemlerle hesaplanmıştır [168].

$$TPC_i = \frac{\sum_{i=1}^n SS_i}{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n SS_i + SS_{ii} + SS_{ij}} \times 100 \quad (8.23)$$

$$TPC_{ii} = \frac{\sum_{i=1}^n SS_{ii}}{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n SS_i + SS_{ii} + SS_{ij}} \times 100 \quad (8.24)$$

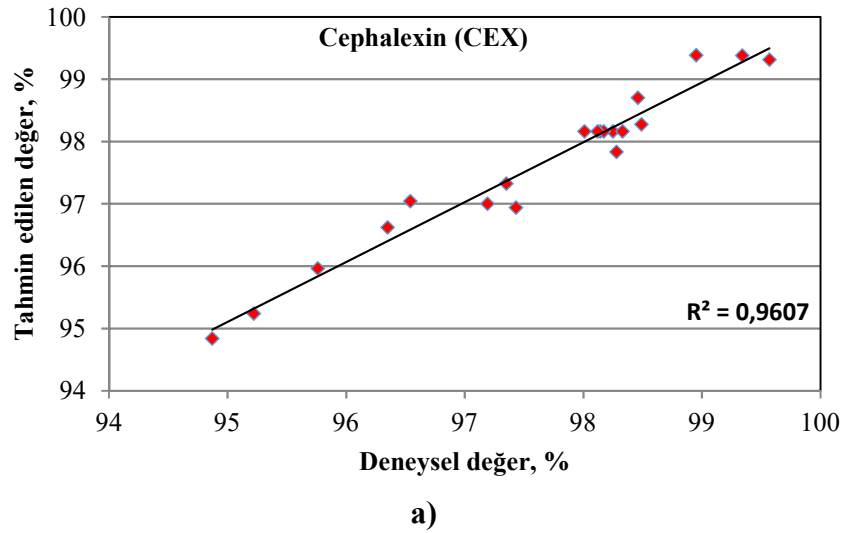
$$TPC_{ij} = \frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n SS_{ij}}{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n SS_i + SS_{ii} + SS_{ij}} \times 100 \quad (8.25)$$

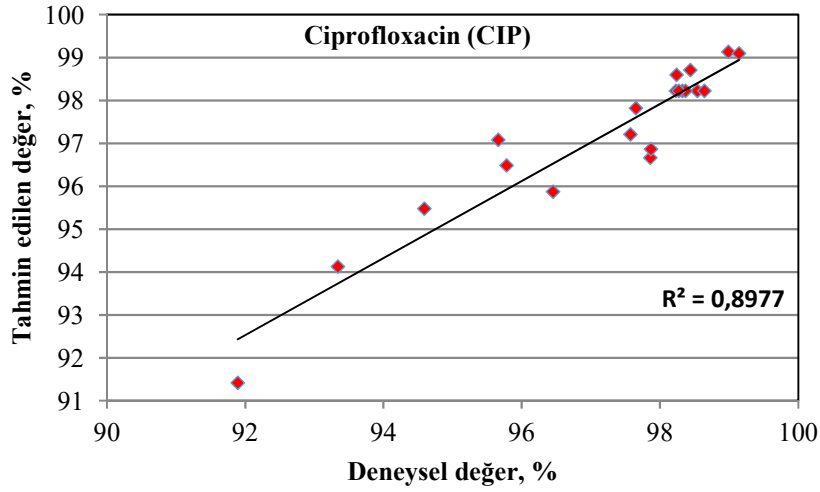
Burada, TPC_i , TPC_{ii} ve TPC_{ij} birinci (lineer) dereceden, ikinci dereceden ve etkileşim terimlerinin toplam yüzde katkılarını gösterirken, SS_i , SS_{ii} ve SS_{ij} sırasıyla birinci dereceden, ikinci dereceden ve etkileşim terimleri için hesaplanan karelerin toplamını temsil eder. Lineer, etkileşimli ve ikinci dereceden terimlerin katkı yüzdesi Şekil 8.18'de gösterilmektedir. Şekil 8.18'den birinci dereceden (doğrusal) terimlerin CEX'in giderimi için en yüksek yüzde katkıya sahip olduğu, CIP ve CLA gideriminde ise ikinci dereceden terimlerin en yüksek yüzde katkıya sahip olduğu görülmektedir. Etkileşimli terimler, CEX, CIP ve CLA giderimi için en düşük yüzde katkıya sahiptir. Bu, bağımsız değişkenler arasındaki etkileşimlerin CEX, CIP ve CLA'nın giderim verimliliğinin tahmini üzerinde yüksek bir etkiye sahip olmadığı şeklinde yorumlanabilir. Bu konuda özellikle daha detaylı çalışmalar yapmak gerekli olmakla birlikte, medikal laboratuvar atıksularından CEX, CIP ve CLA'nın ozonlama ile giderim verimleri ile her bir parametre arasında doğrudan ve doğrusal bir ilişki olduğu söylenebilir. Etkileşimli terimlerin katkısı yüksekse, değişkenlerin proses üzerinde birlikte davranış baskındır ve proses değişkenler arasındaki karmaşık tepkilerle yürütülür. Ancak bu çalışmada, etkileşimli terimlerin katkı yüzdesi yüksek olmadığından, bu proseste karmaşık tepkiler mümkün değildir.



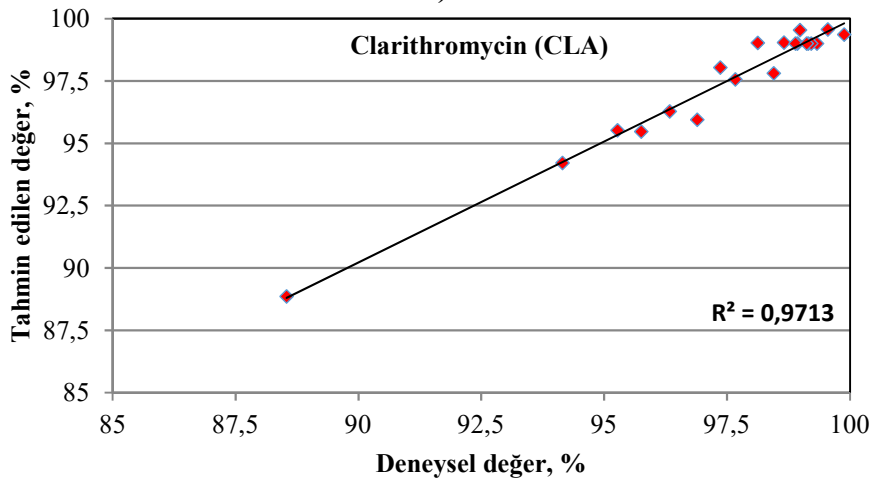
Şekil 8.18 Lineer, etkileşimli ve ikinci dereceden terimlerin katkı yüzdesi

Model tarafından elde edilen regresyon denklemleri ile tahmin edilen değerler ile laboratuvarında gerçekleştirilen çalışma sonunda elde edilen deneysel değerlerin karşılaştırılması, Şekil 8.19’da gösterilmektedir. Model ile elde edilen değerlere karşı, deneysel değerler kullanılarak çizilen grafikler, her üç antibiyotik için de birinci derece yani lineer özellik göstermektedir. Ozonlama prosesi ile CEX, CIP ve CLA giderimi için elde edilen grafiklerin R^2 değerleri sırasıyla %96,07, %89,77 ve %97,13 olarak hesaplanmıştır. Buna göre, R^2 değerlerinin yüksek olması, deneysel verilerin model sonuçlarıyla iyi uyum içinde olduğunu göstermektedir.





b)



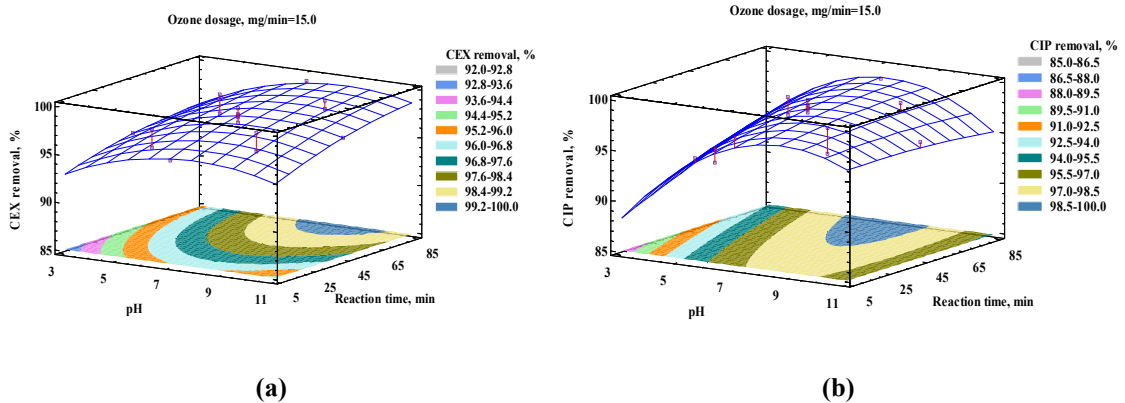
c)

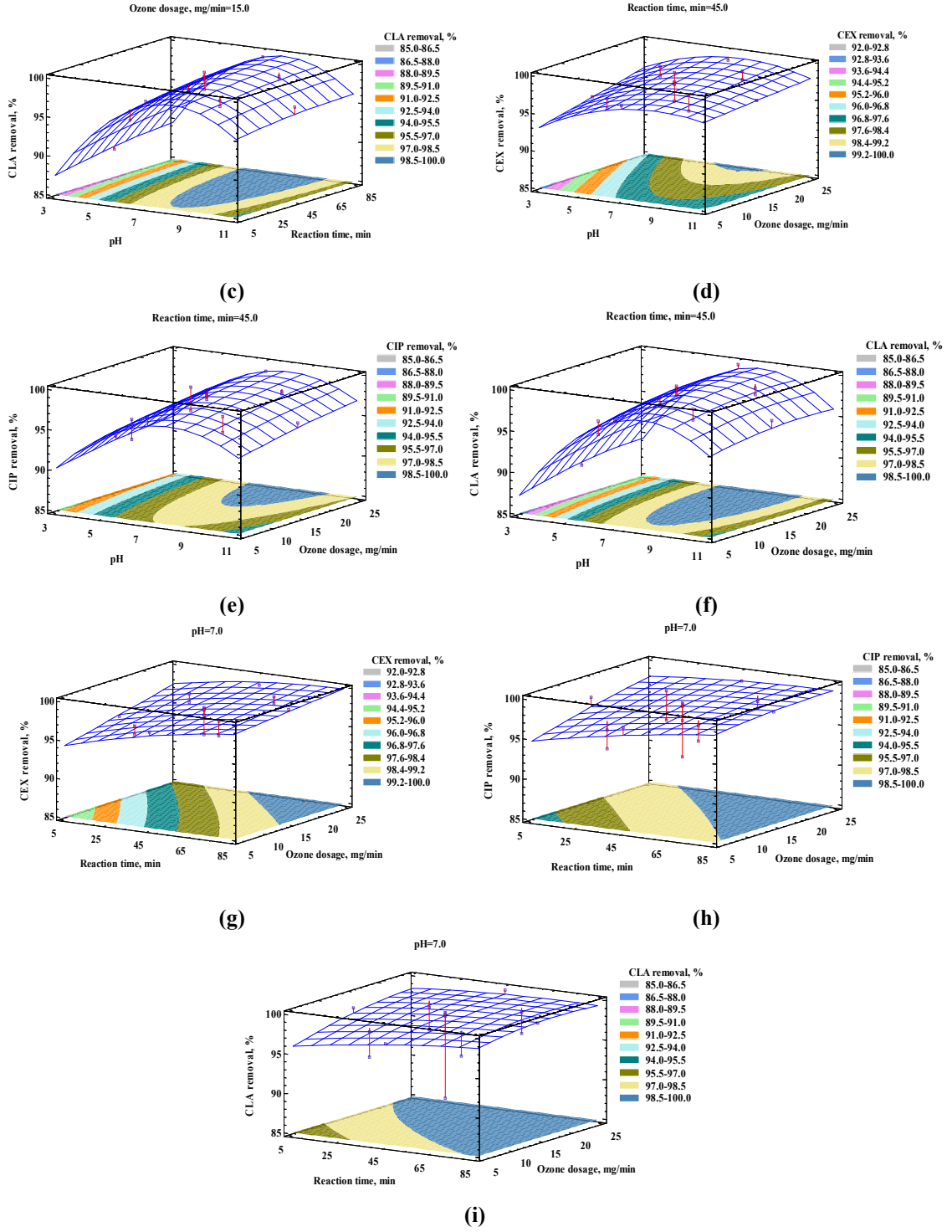
Şekil 8.19 Antibiyotiklerin gideriminin gerçek ve tahmin edilen değerleri
a) CEX, b) CIP ve c) CLA

Cevap yüzey metodunda, regresyon modelinin gösterimi, cevap yüzeyi grafikleri ve kontur grafikleri ile elde edilmektedir. Bu grafiksel çizimler, farklı faktör seviyelerinde cevabın (response) niteliğinin anlaşılmasını sağlar. İkinci dereceden tepki yüzey grafikleri farklı profiller sergileyebilir. Bu profiller dört grupta toplanabilir; 1) maksimum ve minimum noktaların deneysel bölge içinde olduğu bir yüzeye sahip olan ve elips veya daire şeklinde kontur grafiğine sahip profil 2) hiperbolik bir sistem şeklinde kontur grafiğine sahip profil, 3) maksimum noktanın deneysel bölgenin dışında kaldığı profil ve 4) değişken değerlerinin bir plato oluşturduğu profil (bu profilde, değişken düzeyindeki değişim sistemi etkilemez) [81], [154].

Ozonlama prosesi ile yapılan deneysel çalışmada, işletme parametreleri, ön çalışmalarla belirlenen aralıklarda değerler almış ve bu değerlerde CEX, CIP ve CLA giderim

verimleri incelenmiştir. CEX, CIP ve CLA'nın ozonlama prosesi ile medikal laboratuvar atıksuyundan giderilmesi için elde edilen cevap yüzey grafikleri, Şekil 8.20'de verilmiştir. Ozon dozunun değişken olduğu CEX ve CIP giderimi için elde edilen grafikler, yukarıda bahsedilen üçüncü profili yansıtır. Ozon dozundaki artışla birlikte giderim verimi artmaya devam eder, bu da maksimum noktanın önceden belirlenmiş deneysel bölgeye dahil edilmediği anlamına gelir. Böyle bir durumda, değişken seviyeler yeniden düzenlenebilir, ancak seviyenin yükseltilmesi maliyetlerin artmasına neden olacağından ve elde edilen giderim verimi %100'e yakın olduğu için değişiklik yapmaya gerek yoktur. Reaksiyon süresinin değişken olduğu CEX ve CLA giderimi için elde edilen grafikler, ikinci profili yansıtır. Reaksiyon süresi ile giderim verimi artmış ve üst sınır değerinde, maksimum giderim verimine ulaşılmıştır. Ortama verilen ozon, bu süre zarfında kirleticilerle reaksiyona girdiği ve temas süresinin artması ile ortama daha fazla ozon verildiği için reaksiyon süresi artması durumunda, giderim veriminin artması beklenen bir durumdur. Çalışmada pH aralığı, atıksu pH'nın proses verimliliği üzerindeki etkisini değerlendirmek için asidik, nötr ve bazik pH değerlerini içerecek şekilde seçilmiştir. Ozonun parçalanması, doğrudan pH değeri ile ilgilidir. Cevap yüzey grafiklerinden maksimum CEX, CIP ve CLA gideriminin sağlandığı optimum pH değerlerinin 8'e yakın olduğu görülmektedir. Düşük pH değerlerinde moleküler ozon ana oksidan iken, yüksek pH değerlerinde ise hidroksil radikalleri oluşur. Hidroksil radikalleri, moleküler ozon ile karşılaştırıldığında, daha yüksek oksidasyon potansiyeline sahiptir ve daha az seçici özellikler gösterir [201]. pH değerinin değişken olduğu grafikler ise, ilk cevap yüzey profilini yansıtır (Şekil 8.20).





Şekil 8.20 Antibiyotiklere ait cevap yüzey grafikleri

a) pH ve reaksiyon süresinin CEX giderimine etkisi b) pH ve reaksiyon süresinin CIP giderimine etkisi c) pH ve reaksiyon süresinin CLA giderimine etkisi d) pH ve ozon dozunun CEX giderimine etkisi e) pH ve ozon dozunun CIP giderimine etkisi f) pH ve ozon dozunun CLA giderimine etkisi g) ozon dozunun ve reaksiyon süresinin CEX

giderimine etkisi h) ozon dozunun ve reaksiyon süresinin CIP giderimine etkisi i) ozon dozunun ve reaksiyon süresinin CLA giderimine etkisi

Model tarafından optimum koşullar altında elde edilen tahmini giderim verimleri ve deneysel sonuçlar Tablo 8.22'de verilmiştir. Tablo 8.22 incelendiğinde, optimum koşullar altında model yardımıyla elde edilen tahmini giderim verimleri ve deneysel olarak elde edilen giderim verimleri, birbirine çok yakın olduğu görülebilmektedir. Bu sonuçlar, cevap yüzeyi metodolojisinin, ozonlama prosesinde CEX, CIP ve CLA giderimi için optimum işletme şartlarını optimize etmek için güçlü bir araç olduğunu doğrulamaktadır.

Tablo 8.22 CEX, CIP ve CLA giderimi için optimum işletme şartları

İşletme şartları	Optimum çalışma koşulları		
	Cephalexin	Ciprofloxacin	Clarithromycin
pH	7,93	7,68	7,97
Reaksiyon süresi, dak.	84,9	65,8	84,9
Ozon dozu, mg/dak.	25,0	25,0	18,1
Tahmin edilen giderim verimi, %	100	99,45	100
Deneysel giderim verimi, %	99,5	98,3	99,6

Ozonlama prosesi ile CEX, CIP ve CLA giderimi ile ilgili literatür çalışmaları Tablo 8.23'te özetlenmiştir. CEX, CIP ve CLA'nın ozonlama prosesi ile giderilmesine yönelik çalışmalar son on yılda başlamıştır ve bu konuda, sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Ozonlama prosesi ile CEX gideriminin incelendiği çalışmaların neredeyse tamamı sentetik su ile yapılmıştır (Tablo 8.23). Bu çalışmalarda, CEX giderim verimi %11,4 [202] ila %100 [204-205] arasında değişmektedir. Bu çalışmalarda, genellikle nötre yakın pH değerlerinde maksimum giderim sağlandığı görülmektedir. Bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlar, literatür ile uyumludur ve maksimum CEX gideriminin pH=7,93'te elde edildiği söylenebilir. Sentetik sularda yapılan çalışmaların yanı sıra, endüstriyel atıksudan CEX giderimini araştırmış ve pH=7 ve 50 mg/dak ozon dozajında 30 dakikada %98 giderim verimliliği elde etmişlerdir [205]. Yazarların bildiği kadarıyla, ozonlama prosesi ile medikal laboratuvar atıksuyundan CEX'in giderimine yönelik daha önce hiçbir çalışma yoktur. Bu çalışmada elde edilen veriler, mevcut literatür ile karşılaştırıldığında, benzer veya daha yüksek CEX giderim etkinliklerinin elde edildiği görülmektedir.

Ozonlama prosesi ile CLA giderimini araştıran çalışmalar, kentsel atıksularında yapılmış olup, hastane atıksuları ile ilgili sadece bir çalışma yapılmıştır (Tablo 8.23). Ozonlama prosesi ile evsel atıksulardan CLA giderimine yönelik gerçekleştirilen çalışmalarda, pH değerinin nötr seviyesinde ve 7-60 dakika arasında değişen reaksiyon sürelerinde %100 giderim verimi gözlenmiştir. Pilot lekli gerçekleştirilen bir çalışmada, CLA giderimi %70'in üzerinde bulunmuştur [206]. Ayrıca, hastane atıksularında CLA giderimi ile ilgili gerçekleştirilen çalışmada, 0,5 g O₃/g KOİ ozon dozunda ve pH=7'de birkaç saatte temas süresinde %97 giderimi sağlanmıştır [65]. Bu alışmada, %99,6 CLA giderim verimliliği elde edilmiş olup, literatür çalışma sonuçları ile uyumlu olmakla birlikte, hastane atıksularında yapılan çalışmalara göre biraz yüksek olduğu görülmektedir.

CEX ve CLA ile karşılaştırıldığında, ozonlama prosesinde CIP giderimine yönelik daha fazla çalışma bulunmaktadır (Tablo 8.23). Bu alışmalar çoğunlukla, sentetik su ve evsel atıksularda yapılmıştır. Sentetik su ile yapılan çalışmalarda, CIP giderimi için minimum ve maksimum değerler sırasıyla %26,7 [207] ve %100 [208] olarak bulunmuştur. Ayrıca, kentsel atıksularında yapılan çalışmalarda %56 [209] ve % 100 [210] CIP giderim verimleri elde edilmiştir. Öte yandan, ilaç üretim tesisi atıksuyundan CIP'yi sürekli bir sistemde giderimi çalışılmış, 3 g O₃/h ozon dozunda, pH=9'da ve 30 dakikalık temas süresinde %98,7 giderim sağlanmıştır [211]. Başka bir çalışmada, florokinolon üretimi atıksuyundan, pH=10'da ve temas süresi 300 dakikada % 98,1 bir CIP giderimi elde edilmiştir [212]. Literatürde, hastane atıksularından ozonlama prosesi ile CIP giderimi üzerine de sınırlı çalışma bulunmaktadır. Sentetik, kentsel ve endüstriyel atıksulardaki giderim verimliliklerine göre hastane atık sularında gerçekleştirilen çalışmaların CIP giderim veriminin daha düşük olduğu görülmektedir. Hastane atıksuyundan CIP'nin pH 7'de ve 10 dakikalık temas süresinde %66'sı giderilirken [213], 450 mg O₃ /saat ozon dozu ile pH 9'da ve 5 dakikalık temas süresinde ise sadece %18 CIP giderimi sağlandığı görülmüştür [214]. Sentetik, kentsel ve endüstriyel atıksu için, mevcut çalışmada elde edilen arıtma verimliliği (%98,3) benzer seviyelerde veya daha yüksektir. Öte yandan benzer özelliklere sahip olduğu varsayılan hastane atık sularında yapılan çalışmalara kıyasla bu çalışmada daha yüksek CIP giderim verimliliği elde edilmiştir.

Tablo 8.23 Antibiyotik giderimine yönelik literatür çalışmaların özeti

Antibiyotik	Atıksu kaynağı	Çalışma sistemi	Ozon dozu veya akış hızı	pH	Reaksiyon süresi, dakika	Giderim verimi (%)	Referans
Cephalexin	Sentetik	Batch	500 mg/saat	7	120	39	[215]
	Sentetik	Batch	0,12 mg/L	6,2	5	11,4	[202]
	Sentetik, endüstriyel atıksu	Batch	50 mg/dak.	7	30	98	[205]
	Sentetik	Sürekli	35 mg/L	6,5-7	5	100	[203]
	Sentetik	Sirküle batch	35 mg/L	6-6,5	15	72	[105]
	Sentetik	Batch	34,5 mg/L	9,7	na	100	[204]
	Medikal laboratuvar atıksuyu	Batch	25 mg/ dak.	7,93	84,9	99,5	<i>Bu çalışma</i>
Ciprofloxacin	Sentetik	Yarı-batch	30 L/h	3	5	68	[216]
	Sentetik	Batch	1,4 mg/L/ dak.	9,5	60	88	[217]
	Evsel atıksu	Yarı-batch	4,5 mg/L	7,9	10 saniye	100	[210]
	Evsel atıksu	Yarı-batch	150 ml/ dak.	7,6 ± 0,2	10	56	[209]
	Hastane atıksuyu	na	4 ml/ dak.	7	10	66	[213]
	Sentetik	Batch	2 L/h	5	30	65	[218]
	Sentetik	Batch	8,5 mg/L	11	30	100	[208]
	Sentetik	Yarı-batch	400 ml/ dak.	7	15	26,7	[207]
	Sentetik ve evsel atıksu	Sürekli	3 mg/L	7,5	5	100	[219]
	İlaç üretim tesisi atıksuyu	Sürekli	3 g O ₃ /saat	9	30	98,7	[211]
	Su ve süt	Batch	75 mg/L	6,8-7	10	100	[220]

Tablo 8.23 Antibiyotik giderimine yönelik literatür çalışmaların özeti (devamı)

Antibiyotik	Atıksu kaynağı	Çalışma sistemi	Ozon dozu veya akış hızı	pH	Reaksiyon süresi, dakika	Giderim verimi (%)	Referans
Ciprofloxacin	Sentetik	Batch	0,3 L/dak.	7	30	50	[221]
	Fluoroquinolone production wastewater	Batch	1 L/dak.	10	300	98,1	[212]
	Sentetik	Batch	120 ml/dak.	7	60-75	95	[222]
	Hastane atıksuyu	Yarı-batch	450 mg O ₃ /saat	9	5	18	[214]
	Sentetik	Batch	120 ml/dak.	7	60-75	95	[223]
	Medikal laboratuvar atıksuyu	Batch	25 mg/dak.	7,68	65,8	98,3	<i>Bu çalışma</i>
Clarithromycin	Evsel atıksu	Sürekli	0,75 g O ₃ /DOC	7,3 – 7,8	10-60	100	[224]
	Evsel atıksu	Yarı-batch	150 ml/dak.	7,6 ± 0,2	10	100	[209]
	Evsel atıksu	Sürekli	9 mg/L	6,5-8,5	15	100	[225]
	Evsel atıksu	Pilot ölçek	3-10 g O ₃ /m ³	6,63-8,15	10-12	>70	[206]
	Hastane atıksuyu	Bench-scale	0,5 g O ₃ /g DOC	7	Birkaç saat (ozon bozunması 30 dakikaydı)	97	[65]
	Evsel atıksu	Batch	0,36 g O ₃ /g DOC	7	7	100	[226]
	Medikal laboratuvar atıksuyu	Batch	18,1 mg/dak.	7,97	84,9	99,6	<i>Bu çalışma</i>

na: mevcut değil

8.1.3 Arıtım Çalışma Sonuçlarının Proseslere Göre Karşılaştırılması

Çalışmada EF prosesinde deneysel olarak KOİ, BOİ₅ ve toksisite sırasıyla %53,4, %41,2 ve %99,5 gerçekleşirken, ozonlama prosesinde bu parametreler için giderim sırasıyla %50,6, %43,2 ve %100 olarak gerçekleşmiştir. Her iki prosesinde giderim verimleri benzer olmakla birlikte, EF prosesinde KOİ bir miktar daha fazla giderilirken, BOİ₅ ozonlama prosesinde daha fazla giderilmiştir. Her iki proses için R^2 ve düzeltilmiş R^2 değerleri benzer ve yüksek olmakla birlikte, BOİ₅ için ozonlama prosesinde R^2 EF prosesinde göre biraz daha yüksek bulunarak, çalışmanın daha anlamlı olmasına imkan vermiştir. Her iki proses için deneysel ve tahmini giderim verimleri birbirleri ile uyumlu bulunmuştur. Sodium azid giderimleri incelendiğinde, her iki prostedede sodyum azid giderimleri oldukça yüksek tespit edilmiştir ve bu kirletici için hem R^2 ve düzeltilmiş R^2 değeri yüksek ve yakın olmakla birlikte, ozonlama prosesinde R^2 ve düzeltilmiş R^2 değeri, EF prosesinde göre daha yüksek tespit edilmiştir (Tablo 8.24).

Mikrokirleticiler ile gerçekleştirilen arıtım çalışması incelendiğinde, her üç parameter için giderim verimleri her iki proses için hem deneysel hem de model giderim verimleri, oldukça yüksek tespit edilmiştir. Diğer taraftan, proses bazında R^2 ve düzeltilmiş R^2 değerleri, tüm mikrokirleticiler için ozonlama prosesinde, EF prosesine göre daha yüksek tespit edilmiş, bu durum çalışmanın EF prosesine kıyasla, daha anlamlı olduğu görülmüştür (Tablo 8.24).

Özetle, EF prosesinde, model ile tespit edilen optimum işletme şartlarına göre gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda, yani pH:3,4; akım:3,9 amper; rekasiyon süresi:38 dk. ve H₂O₂/KOİ:1,3 uygulandığında KOİ, BOİ₅ ve toksisite için sırasıyla %53,4, %41,2 ve %99,5; mikrokirleticiler için ise %99 giderim sağlamak mümkündür. Ozon prosesinde model ile tespit edilen optimum işletme şartlarına göre gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda, yani pH:8; rekasiyon süresi:85 dk. ve ozon dozu:25 mg/dk. uygulandığında, KOİ, BOİ₅ ve toksisite için sırasıyla %51, %43 ve %99,6; mikrokirleticiler için ise %99 giderim sağlanmaktadır (Tablo 8.24). Yüksek sodyum azit giderimi için ozonlama prosesinde pH:11; EF prosesinde pH:3,83 tercih edilmelidir. Çalışmadan elde edilen sonuçlar, hem EF hem de ozonlama prosesinin medical laboratuvar KOİ, BOİ₅, sodyum azid ve atıksuyu toksisitesi ile seçilen mikrokirleticilerin giderilmesinde etkili bir yöntem olduğunu, cevap yüzey yönteminin de uygulanan EF ve ozonlama prosesi işletme şartlarının optimizasyonu için uygun bir yöntem olduğunu göstermiştir.

Tablo 8.24 Arıtım proseslerinin kirleticilere göre performanslarının karşılaştırılması

elektro-Fenton Prosesi									Ozonlama Prosesi						
Parametre	R ²	Düzeltilmiş R ²	DeneySEL giderim verimi %	Tahmini giderim verimi, %	Optimum işletme şartları				R ²	Düzeltilmiş R ²	DeneySEL giderim verimi, %	Tahmini giderim verimi, %	Optimum işletme şartları		
					pH	Akım, amper	Reaksiyon süresi, dk.	H ₂ O ₂ /KOİ					pH	Reaksiyon süresi, dk.	Ozon dozu, mg/dk.
KOİ	0,86	0,72	53,4	55	3,38	3,01	33,9	1,3	0,86	0,74	50,6	51,7	7,67	63	19,4
BOİ	0,84	0,69	41,2	42,5	3,4	3,7	38,4	1,24	0,91	0,82	43,2	43,8	7,6	54	18,8
Toksisite	0,92	0,84	99,5	99,8	3,4	3,7	38,4	1,24	0,92	0,85	99,9	100	7,9	58	18,2
Sodyum azid	0,88	0,76	98,9	100	3,83	3	50	0,88	0,91	0,83	99,6	100	11	53	25
Cephalexin	0,84	0,69	99	99,6	2,99	3,93	35,3	1,09	0,96	0,93	99,5	100	7,93	85	25
Ciprofloxacın	0,84	0,69	98,7	99,4	2,99	3,93	35,3	1,09	0,90	0,81	98,3	99,5	7,68	66	25
Clarithromycin	0,86	0,72	99,4	99,9	2,99	3,93	35,3	1,09	0,97	0,95	99,6	100	7,97	85	18

8.2 Sıvı Atık Yönetimi Çalışma Sonuçları

8.2.1 Pilot Medikal Laboratuvarında Sıvı Atık Oluşumu

Pilot medikal laboratuvarında, İstanbul Anadolu yakasında bulunan toplam 11 kamu hastanesinin hasta materyalleri çalışılmakta olup, çalışılan materyal sayısı oldukça yüksektir. Bu laboratuvar; biyokimya ve immünoloji, mikrobiyoloji, IFA, PCR ve LC-MS/MS laboratuvarı olmak üzere beş bölümde faaliyetini sürdürmektedir. Bu laboratuvarında yaklaşık 300 farklı analiz yapılabilmektedir. Bu analizlerin yaklaşık 200'ü biyokimya, 18'i IFA, 10'u LC MS/MS, 12'si PCR ve 60'ı mikrobiyoloji laboratuvarında yapılmaktadır.



Şekil 8.21 Merkez laboratuvarın genel görünümü

8.2.1.1 Cihaz Kaynaklı Oluşan Sıvı Atıklar

Laboratuvarında, klinik kimya, immünolojik analizörleri ve hemogram olmak üzere toplam 32 adet analizör, 7 adet bakteri identifikasyonu ve antibiyogram cihazı ile HbA1c cihazı ve 4 adet sedimantasyon cihazı olmak üzere 69 cihaz bulunmaktadır ve laboratuvarın cihaz parkuru oldukça geniştir. Bu cihazların yaklaşık %78'i biyokimya laboratuvarında faaliyet göstermektedir (Tablo 8.25).

Tablo 8.25 Merkez laboratuvarda kullanılan cihazlar

Kullanıldığı Laboratuvar	Cihaz	Adet
Biyokimya	Preanalitik modül	1
	Klinik kimya otoanalizörleri	7
	İmmünolojik analizörlerin	16
	Hemogram Cihazı	7
	Trombosit Fonksiyon Testleri Analizörü	1
	Allerji cihazı	1
	Tam otomatik sedimantasyon cihazı	4
	Tam otomatik Koagülasyon cihazı	1
	OFF-LINE preanalitik	2
	Tube Sorter	2
	HbA1c cihazı	7
Mikrobiyoloji	Mikroelisa cihazı	1
	Tam otomatik bakteri identifikasyonu ve antibiyogramı cihazı	7
	Tüberküloz Cihazı (Otomatize Mikobakteri Kültür Sistemi ve Besiyerleri)	1
	Hb Varyant analiz cihazı	1
	Elektroforez sistemi	2
	Real time PCR cihazı	2
	İmmün Floresans (IFA)	1
LC MS/MS	Kantitatif Amino Asit Analizörü	1
	İlaç Düzeyi Ve Uyutucu-Uyuşturucu Madde Cihazı (MetabolikTarama)	1
PCR	Otomatik DNA ve RNA izolasyon ve reaksiyon hazırlama cihazı	2
Toplam		69

Laboratuvardaki cihazlar, yapılacak analize göre kan, vücut sıvısı ve idrar numunesi ile çalışmaktadır. İstenilen analize göre cihazlarda, analiz sırasında kit kullanılmaktadır. Analiz sırasında mikrolitre seviyesinde kit tüketildiği için bir kit ile çok sayıda analiz yapılabilir. Laboratuvarda kullanılan bu cihazların bazılarında atıksu oluşturmazken, büyük bir bölümü atıksu oluşturmaktadır. Cihaz ve analiz türüne göre analiz sonrasında cihazlar, bünyesindeki yıkama solüsyonunu ve deiyonizesu kullanarak, temizleme işlemini gerçekleştirir ve bu esnada bir miktar atıksu oluşur. Oluşan atıksuların içeriğini, numune türü (kan, vücut sıvısı ve idrar), kit, yıkama solüsyonu ve deiyonize su oluşturmaktadır. Analizörlerin bir kısmı, yüksek miktarlarda deiyonize su kullanırken (özellikle biyokimya analizörleri), bir kısmının su kullanımı daha azdır. Oluşan atıksuların neredeyse tamamına yakını, deiyonize su kaynaklıdır. Tablo 8.26

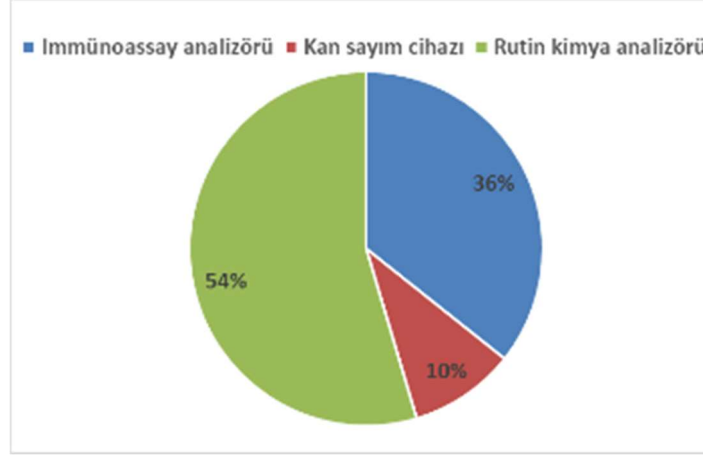
incelendiğinde, cihazların oluşturduğu atıksu miktarının çok değişken olduğu görülmektedir. Rutin kimya analizörleri gibi cihazlar yaklaşık 110-230 litre/gün atıksu oluştururken, DNA-RNA izolasyon cihazı gibi bazı cihazlar ise 0,2 litre/gün atıksu oluşturmaktadır. Rutin kimya analizörü, immünoassay analizörü, immün floresans (IFA) cihazı, kan sayım cihazı ve hemoglobin-alc ölçüm cihazı gibi yüksek miktarda atıksu oluşturan cihazların atıksuları, doğrudan atıksu tankına yönlendirilmektedir. Diğer taraftan, DNA-RNA izolasyon cihazı, koagülometre cihazı, kantitatif amino asit analizörü ve bakteri identifikasyonu cihazların atıksuları, cihaz yanında muhafaza edilen bidonlarda biriktirilip, bidon dolunca da atıksu deposuna aktarılır.

Tablo 8.26 Merkez laboratuvarında atıksu oluşturan analizörler/cihazlar

Cihazın Adı	Atıksu toplama durumu	Cihaz sayısı, adet	Toplam atıksu miktarı, litre/gün	Toplam atıksu miktarı, litre/yıl
Rutin kimya analizörü	Kap yok	8	1.817	436.064
Rutin kimya analizörü	Kap yok	1	111	26.726
DNA-RNA izolasyon cihazı	Atıksu toplama bidonu	1	0,1	24
Elektroforez cihazı	Kap yok	2	3	602
Hb Varyant analiz cihazı	Kap yok	1	2	361
Immünoassay analizörü	Atıksu toplama bidonu	1	0,2	37
Immünoassay analizörü	Kap yok	16	1.260	302.288
İmmün Floresans (IFA) cihazı	Kap yok	1	14	3300
Kan sayım cihazı	Kap yok	10	343	82.280
Koagülometre cihazı	Atıksu toplama bidonu	1	1	326
Kantitatif amino asit Analizörü	Atıksu toplama bidonu	2	1	266
Hemoglobin Alc ölçüm cihazı	Kap yok	4	4	1052
Bakteri identifikasyonu cihazı	Atıksu toplama bidonu	1	0,3	66
Toplam			3.556,6	853.392

Merkez laboratuvarında kullanılan cihazlar, yaklaşık 3,5 m³/gün, yani yaklaşık 850 m³/yıl atıksu oluşturmaktadır (Tablo 8.26). Bu atıksuların büyük bir kısmı, biyokimya

laboratuvarında oluşmaktadır. Bununla birlikte, biyokimya laboratuvarında oluşan atıksuların %54'ü, rutin kimya analizörlerinden, %36'sı immünoassay analizörlerinden ve %10'u kan sayım cihazından kaynaklanmaktadır (Şekil 8.22). Bu tür cihazlarda, sayıca fazla analiz yapılması ve yüksek miktarda deiyonize su kullanması sebebiyle, atıksu oluşumu yüksektir.



Şekil 8.22 Biyokimya laboratuvarında cihazlara göre atıksu oluşum dağılımı

Medikal laboratuvarlarda kullanılan analizörlerden kaynaklanan atıksuların içeriği, karakterizasyonu tahmin edilebilmiştir. Bunun için, en kötü durum kabulü yapılmıştır; kirleticilerin reaksiyona girmediği, kütleli olarak azalmadığı varsayılmıştır. Buna göre, kit içeriği, yıkama çözeltileri, yıkama ve seyreltme suları vb. dikkate alınarak, her bir kirleticinin toplam kütlesi hesaplanmış ve toplam hacim belirlenerek, atık kabında ortalama kirletici konsantrasyonu tahmin edilmiştir. İzlenen yöntem, toplam üç aşamadan oluşmaktadır; (i) toplam atıksu hacminin hesaplanması (ii) atık kabındaki her bir tehlikeli maddenin toplam kütlesinin belirlenmesi, (iii) atık kabındaki her bir tehlikeli maddenin toplam konsantrasyonunun belirlenmesi.

Yapılan çalışma sonunda, medikal laboratuvarlarda analizör kaynaklı oluşan atıksular, 70 farklı kimyasal madde içermektedir. Bu kimyasalların başında, sodyum azid, metanol, nonylphenol ethoxylate, asetonitril, Hydroxylamine Hydrochloride ve 2-Amino-2-methyl-1-propanol yer almaktadır. Bu atıksularda yoğun olarak bulunan kimyasallara ait bilgiler verilmiştir (Tablo 8.27). Sodyum azid, metanol ve nonylphenol ethoxylate atıksuda, fazla miktarda bulunmakta olup, konsantrasyonları sırasıyla 31 mg/L, 3,2 mg/L ve 1,5 mg/L olduğu tahmin edilmektedir. Sodyum azid, hemen hemen her kit içinde bulunduğu için konsantrasyonunun diğer kirleticilere göre oldukça olması, beklenen bir durumdur.

Tablo 8.27 Analizör kaynaklı atıksularda bulunan kimyasallar

Kirletici Adı	CAS no	Toplam Kütle, g/yıl	Konsantrasyon, mg/L
Sodium Azid	26628-22-8	26314	31
Methanol	67-56-1	2724	3,2
nonylphenol ethoxylate, EO9	9016-45-9	1296	1,5
Acetonitrile	75-05-8	243	0,28
Hydroxylamine Hydrochloride	5470-11-1	168	0,2
2-Amino-2-methyl-1-propanol	124-68-5	41	0,05
2,2'-iminodietanol	111-42-2	18	0,02
Boric Acid	10043-35-3	17	0,02
Aseton	67-64-1	14	0,02
2-Morpholinoethanesulphonic acid	4432-31-9	8	0,01
Imidazole	288-32-4	6	0,01
2-methyl-4-isothiazolin-3-one	2682-20-4	1,35	0,0016
aminocaproic acid	60-32-2	0,5	0,001
Thiourea	62-56-6	0,44	0,0005
hydroxylamine hydrochloride	26172-55-4	0,35	0,0004
formaldehid	50-00-0	0,05	0,0001

Toplam analizör kaynaklı sıvı atık miktarı, 854 m³/yıl.

8.2.1.2 Kimyasal Kaynaklı Sıvı Atık Oluşumu

Merkez Laboratuvarda sadece kimyasal kaynaklı (boya kullanımı, çözelti ve manuel olarak kullanılan kimyasalları kapsamaktadır) sıvı atık miktarı yaklaşık 140 L/yıl olup, yaklaşık 14 kimyasal kullanılmaktadır. Bu kimyasalların 7'si boya, 2'si asit, 3'ü çözelti ve birer alkol ve solventtir. Merkez Laboratuvar, çoğunlukla rutin biyokimya analizlerinin yapıldığı bir laboratuvardır ve bünyesinde patoloji laboratuvarı bulundurmadığından kullanılan kimyasal madde çeşidi ve miktarı oldukça düşüktür. Diğer taraftan, bu laboratuvarda kimyasal kaynaklı oluşan sıvı atıkların neredeyse tamamı, formik asit, fosfat tamponu, kristal viole ve sitrat sodyum hidroksit kullanımı sonucu oluştuğu görülmektedir. Merkez laboratuvarda kullanılan kimyasallara ait bilgiler Tablo 8.28'de detaylı şekilde sunulmuştur.

Tablo 8.28 Merkez laboratuvarında kullanılan kimyasal

Sıra	Kimyasal ya da karışım adı	İçerik	CAS No	Oran	Miktar, L/yıl	Kullanıldığı bölüm
1	Ziehl Fuksin	Fenol	108-95-2	5%	1,5	Mikrobiyoloji
		Metanol	67-56-1	1%		
		Ararosanilin hidroklorür	569-61-9	1%		
		Etanol	64-17-5	9,5%		
2	Metilen Mavisi	Tiyoüre	62-56-6	1%	4	
		Etanol	64-17-5	40%		
		Metilen mavisi	61-73-4	1%		
3	Formik Asit	Formik asit	64-18-6	30%	48	
4	Potasyum Hidroksit	Potasyum hidroksit	1310-58-3	25%	12	
5	Ksilen	Ksilen	1330-20-7	93%	2	
6	Kristal Viole	Kristal viole	548-62-9	75%	21	
7	Von Kossa	Etanol	64-17-5	10%	2	
		Gümüş nitrat	7761-88-8	3%		
8	%96'lık Etil Alkol	Etanol	64-17-5	96%	5	
9	Fosfat Tampon	Sodyum fosfat, dibazik	7558-79-4	21,6%	24	
		Sodyum dihidrojenortofosfat	7558-80-7	28,4%		
10	Giemsa Boyası	Eosin yellowish	17372-87-1	40%	1,5	
		Metilen mavisi	61-73-4	22,5%		
11	May Grunwald Boyası	Metilen mavisi	61-73-4	5%	1,5	
		Eosin yellowish	17372-87-1			
12	Basic Fuksin	Pararosanilin hidroklorür	569-61-9	0,3%	2	
13	Sitrat Sodyum Hidroksit	Trisodyum sitrat	68-04-2	99%	12	
14	Trifluoroacetic Acid	Trifluoroacetic acid	76-05-1	99%	1	

8.2.2 Sıvı Atıkların Tehlikelilik Özelliklerinin Değerlendirilmesi

Pilot medikal laboratuvarında, kimyasal kaynaklı (boya, solvent, çözelti vb.) oluşan sıvı atıkların tehlikelilik özelliği belirlenmeye çalışılmıştır. Oluşan sıvıların tehlikeliliği, 2017 yılında hazırlanan bir rehber doküman [78] kullanılarak belirlenmiştir. Merkez laboratuvardaki tüm kimyasallar mikrobiyoloji laboratuvarında kullanıldığı ve bazılarının seyreltiği görülmektedir (Tablo 8.29). Buna göre, kimyasallardan sadece boyamada kullanılan May Grunwald Boyası ve Basic fuksin boya ile çözelti şeklinde kullanılan sitrat sodyum hidroksit çözeltisi tehlikesiz olarak tespit edilmiştir. Diğer tüm kimyasallar, tehlikeli tespit edilmiştir [78]. Tehlikeli olan kimyasallar, H4, H5, H6, H7, H8, H11 ve H14 gibi tehlikelilik özelliğe sahip olduğu görülmektedir. Tehlikeli olan bu

kimyasallardan, ksilen, kristal viyole, von kossa ve trifloroasetik asit; ekotoksik özellik gösteren H14 karakteristik özelliği bünyesinde barındırmaktadır. Diğer taraftan, etil alkol, fosfat tampon ve giemsa boyası boyası, sadece H4 karakteristik özellik gösterdiği ve tahriş edici özellikte olduğu görülmektedir. Bununla birlikte bazı kimyasallar, su veya diğer kimyasallarla birlikte kullanıldığı ve buna bağlı olarak seyrelme gerçekleştiği görülmektedir. Bu çalışmada, may grunwald ve basic fuksin boya ile sitrat sodyum hidroksit çözeltisi dışında kalan kimyasallar, tehlikeli bulunduğu için ayrı toplanması gerekmektedir [78].

Tablo 8.29 Medikal laboratuvarda kullanılan kimyasallara/boyalara/çözeltiler

Sıra no	Kimyasal ya da karışım adı	İçerik	Miktarı, L/yıl	Kullanıldığı bölüm	Tehlikeli mi?	Tehlikelilik özelliği	Seyrelme var mı?	Seyrelme neyle?	Kimyasal maddenin/boyanın kullanımı ile ilgili bilgiler
1	Ziehl Neelsen boyası	%5 Fenol (CAS: 108-95-2), %1 Metanol (CAS: 67-56-1), %1 Ararosanilin hidroklorür (CAS: 569-61-9), %9,5 Etanol (CAS: 64-17-5)	1,5	Mikrobiyoloji	Tehlikeli	H6, H7, H8, H11	Var	Su ve diğer kimyasallar	Bu boya, lavabo üzerine yerleştirilen ızgara üzerine konulan lamların üzerine damlatılarak kullanılmaktadır.
2	Metilen Mavisi çözeltisi	%1 Tiyoüre (CAS: 62-56-6), %40 Etanol (CAS: 64-17-5), %1 Metilen Mavisi (CAS: 61-73-4)	4		Tehlikeli	H4, H5, H7	Var	Su	Bu boya, lam üzerine dökülerek kullanılmaktadır.
3	Formik asit	%30 Formik asit (CAS: 64-18-6)	48		Tehlikeli	H4, H5, H8	Var	Su ve diğer kimyasallar	Cihaz temizliği için kullanılmaktadır.
4	Potasyum hidroksit	%0,5-%10 Potasyum Permanganat (CAS: 7722-64-7)	12		Tehlikeli	H5, H8	Var	Su	Bazı boyamaların ilk aşamaları potasyum permanganat çözeltisi ile yapılmaz. Bunun dışında bazı manuel olarak hazırlanan boya için de kullanılmaktadır. Ayrıca, %3 ve %10 hazırlanarak lam üzerine dökülerek kullanılır.
5	Ksilen	%93 ksilen (CAS:1330-20-7)	2		Tehlikeli	H4, H5, H14	Var	Su ve diğer kimyasallar	Bazı cihaz temizliği ve bazı boya için kullanılmaktadır.
6	Kristal Viyole	%75 oranında Kristal viole (CAS:548-62-9)	21		Tehlikeli	H7, H14	Var	Su	Kit halinde hazır gelmektedir. Boyama esnasında damla damla lam üzerine dökülerek kullanılmaktadır.
7	Von Kossa	%10 Etanol (CAS: 64-17-5)	2		Tehlikeli	H14	Var	Su	Manuel olarak bazı boya hazırlamada ve lamları yıkamak için kullanılmaktadır.
8	Etil alkol	%96'lık Etil alkol (CAS:64-17-5)	5		Tehlikeli	H4	Yok	-	Manuel olarak bazı boya hazırlamada ve lamları yıkamak için kullanılmaktadır.
9	Fosfat tampon	%21,6 Sodyum fosfat- dibazik (CAS: 7558-79-4), %28,4 Sodyum dihidrojen ortofosfat (CAS: 7558-80-7)	24		Tehlikeli	H4	Var	Su ve diğer kimyasallar	Dekontaminasyon yapmak için numune kaplarının içine konulmaktadır. Bununla birlikte, lam üzerine dökülerek de kullanımı yapılmaktadır.

Tablo 8.29 Medikal laboratuvarlarda kullanılan kimyasallara/boyalara/çözeltiler (devamı)

Sıra no	Kimyasal ya da karışım adı	İçerik	Miktarı, L/yıl	Kullanıldığı bölüm	Tehlikeli mi?	Tehlikelilik özelliği	Seyrelme var mı?	Seyrelme neyle?	Kimyasal maddenin/boyanın kullanımı ile ilgili bilgiler
10	Giemsa boyası	%40 Eosin yellowish (CAS: 17372-87-1), %22,5 Metilen Mavisi (CAS: 61-73-4)	1,5	Mikrobiyoloji	Tehlikeli	H4	Var	Su	Doku içindeki kemik ilikleri için kullanılıyor. 1 alkol+2 safsu şalesi daldırılarak yıkama yapılmaktadır.
11	Trifloroasetik asit	%99'luk Trifluoroacetic acid (CAS: 76-05-1)	1		Tehlikeli	H8, H14	Yok	-	Çözelti şeklinde kullanılmaktadır.
12	May Grunwald Boyası	%5 Metilen mavisi (CAS: 61-73-4), %5 Eosin yellowish (CAS: 17372-87-1)	1,5		Tehlikesiz	-	Yok	-	Boya işlemi için kullanılmaktadır.
13	Basic fuksin	%0,3 Pararosanilin hidroklorür (CAS: 569-61-9)	2		Tehlikesiz	-	Yok	-	Boya işlemi için kullanılmaktadır.
14	Sitrat Sodyum Hidroksit	%99 Trisodyum sitrat (CAS: 68-04-2)	12		Tehlikesiz	-	Yok	-	Çözelti şeklinde kullanılmaktadır.

8.2.3 İş Sağlığı ve Güvenliği Çalışması

Tez çalışması kapsamında, öncelikli olarak merkez laboratuvarında oluşan sıvıların tehlikelilik özellikleri incelenmiş, 11 adet sıvı atığın AYY'ne göre tehlikeli olduğu görülmüştür [78]. Bilindiği gibi sıvı atıklar, bünyesinde birçok kimyasal madde barındırdığı için gerekli önlemler alınmadığı takdirde, risk oluşturabilmektedir. Bu sıvı atıkların güvenli bir şekilde toplayabilmek için öncelikli olarak sıvı atığın iş sağlığı ve güvenliği açısından hangi riskleri bünyesinde barındırdığı bilinmeli ve buna göre gerekli koruyucu önlemler alınmalıdır.

Bu çalışmada, tehlikeli olan sıvı atıklar için, içerdiği her bir kimyasal madde dikkate alınarak risk değerlendirme çalışması yapılmıştır. Bu aşamada, sıvı atığın bünyesindeki her bir kimyasal maddeye ait, malzeme güvenlik bilgi formları (MSDS) tek tek incelenerek, kimyasal maddeye ait HMIS skoru, çalışma esnasında kullanılması gereken kişisel koruyucu ekipmanlar, İSG sağlık etkileri ve kimyasal için izin verilen maruz kalma seviyesi (PEL) tespit edilmiştir. Bu bilgilerden ve sıvı atık oluşum miktarından yola çıkarak, her bir sıvı atık için risk skoru belirlenmiştir (Tablo 8.30). Bu çalışmaya göre; ksilen, etil alkol ve trifloroasetik asit kaynaklı oluşan sıvı atıklar, önemli risk skoruna sahip olduğu, diğer sıvı atıkların ise olası risk içerdiği belirlenmiştir. Özellikle önemli risk seviyesine sahip olan sıvı atıkların ayrı toplanması sırasında, gerekli kişisel koruyucu ekipmanlar kullanılarak ve mümkün olduğunca kısa sürede gerçekleştirilmesi gerekmektedir. Bununla birlikte, oluşan her sıvı atıkların ayrı toplanırken özellikle çalışan sağlığı açısından, boyama işlemi sırasında oluşan sıvı atıkları toplayabilmek için boyama işleminde kullanılan lavabo giderinin ayrı bir toplama kabına bağlanması, hem ayrı toplama işleminin sürdürülebilirliğini hem de ayrı toplama işleminin güvenli bir şekilde yapılabilirliğini önemli derecede etkileyecektir [78]. Ayrıca, lavabonun altına uyarıcı sensörleri olan tanklar yerleştirilip, tank dolduğunda personel tarafından değiştirmek suretiyle, ayrı toplama işlemi gerçekleştirilmesi, ayrı toplama işlemini güvenli bir şekilde yapılmasına imkân verecektir. Diğer taraftan, oluşan sıvı atıkların ayrı toplanması sırasında eldiven, önlük, buhar ve toz maskesi ile sıçrama gözlükleri gibi kimyasal madde için tanımlanan ilgili kişisel koruyucu donanımın, sıvı atığı toplayan personel tarafından kullanılmasına özen gösterilmelidir.

Tablo 8.30 Sıvı atıklar için yapılan risk değerlendirme çalışmasına ait bilgiler

Sıra No	Adı	İçerik	Oluşum miktar, L/yıl*	HMIS Score	Kişisel Korumacı Ekipman	İSG Sağlık Etkileri (MSDS)	İzin verilen maruz kalma seviyesi (PEL)	Olasılık	Frekans	Şiddet	İlk Risk Puanı	Risk Değerlendirme
1	Ziehl Neelsen boyası	%5 Fenol (CAS: 108-95-2), %1 Metanol (CAS: 67-56-1), %1 Ararosanilin hidroklorür (CAS: 569-61-9), %9,5 Etanol (CAS: 64-17-5)	5	Sağlık: 2 Yanıcılık: 3 Fiziksel Tepkime: 0 Kişisel Koruma: J	Eldiven, Önlük, Buhar ve toz maskesi, Sıçrama gözlükleri	Sağlık Üzerindeki Potansiyel Akut Etkileri: Cilt ile temasında (tahriş edici, hassaslaştırıcı), gözle teması (tahriş edici), yutulması halinde tehlikeli. Potansiyel Kronik Sağlık Etkileri: Cilt ile temasında (hassaslaştırıcı) hafif derecede tehlikelidir. Mutajenik Etkileri: Memeli somatik hücreleri için mutajeniktir. Teratojenik Etkileri: Bu madde kan, üreme sistemi, karaciğer, üst solunum yolu, cilt, merkezi sinir sistemi (CNS) için toksiktir. Bu madde böbrekler, dalak ve tiroid için toksik olabilir. Maddeye tekrar tekrar veya uzun süre maruz kalmak, hedef organlarda hasara neden olabilir.	1900 ppm (TWA)	3	3	7	63	Olası risk
2	Metilen Mavisi çözeltisi	%1 Tiyoüre (CAS: 62-56-6), %40 Etanol (CAS: 64-17-5), %1 Metilen Mavisi (CAS: 61-73-4)	12	Sağlık: 2 Yanıcılık: 3 Fiziksel Tepkime: 0 Kişisel Koruma: E	Koruyucu gözlük, Eldiven Toz Maskes	Sağlık Üzerindeki Potansiyel Akut Etkiler: Cilt ile temasında (tahriş edici), gözle teması (tahriş edici), solunduğunda tehlikeli. Cilt ile teması (nüfuz), yutulduğunda hafif derecede tehlikeli. Potansiyel Kronik Sağlık Etkileri: Cilt ile temasında (hassaslaştırıcı) hafif derecede tehlikelidir. Kanserojenik Etkiler: ACGIH tarafından A4 (insan veya hayvan için sınıflandırılmaz). Mutagenik Etkiler: Memeli somatik hücreleri için mutajeniktir. Teratojenik Etkiler: İnsan için sınıflandırılmış kanıtlanmış. Üreme veya gelişime etkisi: Üreme sistemine toksiktir. Bu madde kan, üreme sistemi, karaciğer, üst solunum yolu, cilt, merkezi sinir sistemi (CNS) için toksiktir. Maddeye tekrar tekrar veya uzun süre maruz kalmak, hedef organlarda hasara neden olabilir.	1900 (mg/m3) TWA	3	3	7	63	Olası risk
3	Formik asit	%30 Formik asit (CAS: 64-18-6)	48	Sağlık: 3 Yanıcılık: 2 Fiziksel Tepkime: 0 Kişisel Koruma: E	Koruyucugözlük, Eldiven, Toz Maskesi	Sağlık Üzerindeki Potansiyel Etkileri Solunum: Solunduğunda zararlı olabilir. Malzeme mukoza dokusuna aşırı derecede zarar verir. Yutma: Yutulduğunda sağlığa zararlıdır. Cilt: Deriden emildiğinde sağlığa zararlıdır. Cilt yanmalarına neden olur. Gözler: Göz yanmalarına neden olur. Ciddi göz yanmalarına neden olur.	5 ppm TWA	6	3	3	54	Olası risk

Tablo 8.30 Sıvı atıklar için yapılan risk değerlendirme çalışmasına ait bilgiler (devamı)

Sıra No	Adı	İçerik	Oluşum miktar, L/yıl*	HMIS Score	Kişisel Koruyucu Ekipman	İSG Sağlık Etkileri (MSDS)	İzin verilen maruz kalma seviyesi (PEL)	Olasılık	Frekans	Şiddet	İlk Risk Puanı	Risk Değerlendirme
4	Potasyum hidroksit	%0,5-%10 Potasyum Permanganat (CAS: 7722-64-7)	12	Sağlık: 3 Yanıcılık: 0 Fiziksel Tepkime: 2 Kişisel Koruma: F	Koruyucu gözlük, eldiven, koruyucu önlük, toz maskesi.		1 (mg/m3) TWA	3	3	7	63	Olası risk
5	Ksilen	%93 ksilen (CAS:1330-20-7)	6	Sağlık: 2 Yanıcılık: 3 Fiziksel Tepkime: 0 Kişisel Koruma: H	Eldiven koruyucu önlük Buhar maskesi Sıçrama gözlükleri	Sağlık Üzerindeki Potansiyel Akut Etkiler: Cilt ile temasında (tahriş edici, nüfuz edici), gözle teması (tahriş edici), yutulması, solunması halinde tehlikeli. Potansiyel Kronik Sağlık Etkileri: Kanserojenik Etkiler: 3 (insan için sınıflandırılmaz) IARC. Mutajenik Etkiler: Mevcut değil. Teratojenik Etkiler: Mevcut değil. Üreme veya gelişime etkisi: Mevcut değil. Bu madde kan, böbrek, karaciğer, mukoza, kemik iliği, merkezi sinir sistemi için toksik olabilir. Maddeye tekrar tekrar veya uzun süre maruz kalmak, hedef organlarda hasara neden olabilir.	100 ppm TWA 150 ppm STEL	3	3	15	135	Önemli risk
6	Kristal Viyole	%75 oranında Kristal viole (CAS:548-62-9)	63	Sağlık: 2 Yanıcılık: 1 Fiziksel Tepkime: 0 Kişisel Koruma: E	Koruyucu gözlük, Eldiven Toz Maskesi	Sağlık Üzerindeki Potansiyel Akut Etkiler: Gözle teması (tahriş edici), yutulması, solunması halinde tehlikeli. Ciltle teması halinde tahriş edici (hafif tahriş edici). Potansiyel Kronik Sağlık Etkileri: Kanserojenik Etkiler: Mevcut değil. Mutajenik Etkiler: Bakteriler ve / veya mayalar için mutajenik. Teratojenik Etkiler: Mevcut değil. Üreme veya gelişime etkisi: Mevcut değil. Tekrarlanan veya uzun süreli maruz kalmanın tıbbi durumu ağırlaştırdığı bilinmemektedir.	-	6	3	3	54	Olası risk

Tablo 8.30 Sıvı atıklar için yapılan risk değerlendirme çalışmasına ait bilgiler (devamı)

Sıra No	Adı	İçerik	Oluşum miktar, L/yıl*	HMIS Score	Kişisel Koruyucu Ekipman	İSG Sağlık Etkileri (MSDS)	İzin verilen maruz kalma seviyesi (PEL)	Olasılık	Frekans	Şiddet	İlk Risk Puanı	Risk Değerlendirme
7	Von Kossa	%10 Etanol (CAS: 64-17-5)	6	Sağlık: 2 Yanıcılık: 3 Fiziksel Tepkime: 0 Kişisel Koruma: E	Koruyucu gözlük, eldiven Toz Maskesi	Sağlık Üzerindeki Potansiyel Akut Etkiler: Cilt ile temasında (tahriş edici), gözle teması (tahriş edici), solunduğunda tehlikeli. Cilt ile teması (nüfuz), yutulduğunda hafif derecede tehlikeli. Potansiyel Kronik Sağlık Etkileri: Cilt ile temasında (hassaslaştırıcı) hafif derecede tehlikelidir. Kanserojenik Etkiler: ACGIH tarafından A4 (insan veya hayvan için sınıflandırılmaz). Mutagenik Etkiler: Memeli somatik hücreleri için mutajeniktir. Teratojenik Etkiler: İnsan için sınıflandırılmış kanıtlanmıştır. Üreme veya gelişime etkisi: Üreme sistemine toksiktir. Bu madde kan, üreme sistemi, karaciğer, üst solunum yolu, cilt, merkezi sinir sistemi (CNS) için toksiktir. Maddeye tekrar tekrar veya uzun süre maruz kalmak, hedef organlarda hasara neden olabilir.	1000 ppm (TWA)	1	3	7	21	Olası risk
8	Etil alkol	%96'lık Etil alkol (CAS:64-17-5)	5	Sağlık: 2 Yanıcılık: 3 Fiziksel Tepkime: 0 Kişisel Koruma: E	Koruyucu gözlük, Eldiven, Toz Maskesi	Sağlık Üzerindeki Potansiyel Akut Etkileri Cilt ile temasında (tahriş edici), gözle teması (tahriş edici), solunduğunda tehlikeli. Cilt ile teması (nüfuz), yutulduğunda hafif derecede tehlikeli. Potansiyel Kronik Sağlık Etkileri: Cilt ile temasında (hassaslaştırıcı) hafif derecede tehlikelidir. Karsinojenik Etkiler: ACGIH (Amerika Endüstriyel Hijyen Uzmanları Birliği) tarafından A4 (insan veya hayvan için sınıflandırılmaz). Mutagenik Etkiler: Memeli somatik hücreleri için mutajeniktir. Teratojenik Etkiler: İnsan için sınıflandırılmış kanıtlanmıştır. Üreme veya gelişimsel toksisite: Bu madde kan, üreme sistemi, karaciğer, üst solunum yolu, cilt, merkezi sinir sistemi için toksiktir. Maddeye tekrar tekrar veya uzun süre maruz kalmak, hedef organlarda hasara neden olabilir.	1000 ppm (TWA)	6	3	7	126	Önemli risk
9	Fosfat tampon	%21,6 Sodyum fosfat- dibazik (CAS: 7558-79-4), %28,4 Sodyum dihidrojen ortofosfat (CAS: 7558-80-7)	24	Sağlık: 1 Yanıcılık: 1 Fiziksel Tepkime: 0 Kişisel Koruma: E	Koruyucu gözlük, Eldiven, Toz maskesi	Sağlık Üzerindeki Potansiyel Akut Etkiler: Cilt ile temasında (tahriş edici), gözle teması (tahriş edici). Potansiyel Kronik Sağlık Etkileri: Kanserojenik Etkiler: Mevcut değil. Mutagenik Etkiler: Mevcut değil. Teratojenik Etkiler: Mevcut değil. Üreme veya gelişime etkisi: Mevcut değil. Tekrarlanan veya uzun süreli maruz kalmanın tıbbi durumu ağırlaştırdığı bilinmemektedir.	-	3	3	7	63	Olası risk

Tablo 8.30 Sıvı atıklar için yapılan risk değerlendirme çalışmasına ait bilgiler (devamı)

Sıra No	Adı	İçerik	Oluşum miktar, L/yıl*	HMIS Score	Kişisel Koruyucu Ekipman	İSG Sağlık Etkileri (MSDS)	İzin verilen maruz kalma seviyesi (PEL)	Olasılık	Frekans	Şiddet	İlk Risk Puanı	Risk Değerlendirme
10	Giemsa boyası	%40 Eosin yellowish (CAS: 17372-87-1), %22,5 Metilen Mavisini (CAS: 61-73-4)	4,5	Sağlık: 2 Yanıcılık: 1 Fiziksel Tepkime: 0 Kişisel Koruma: E	Koruyucu gözlük, Eldiven, Toz maskesi	Akut Etkileri Cilt ile Temas: Cilt ve göz tahrişine neden olabilir. Vücuda absorpsiyon oluşmasına yol açabilir Mide ağrısına, kusmaya, mide bulantısına, baş dönmesine ve baş ağrısına neden olur. Metilen mavisine maruz kalma cildi, mavimsi renklendirebilir.	-	3	3	7	63	Olası risk
11	Trifloroasetik asit	%99'luk Trifluoroacetic acid (CAS: 76-05-1)	1	Sağlık: 3 Yanıcılık: 0 Fiziksel Tepkime: 0 Kişisel Koruma: J	Eldiven, Önlük, Buhar ve toz maskesi, Sıçrama gözlükleri	Potansiyel akut sağlık etkileri: Ciltle teması (tahriş edici), gözle teması (tahriş edici), yutulması halinde çok tehlikeli. Cilt ile temasında tehlikeli (aşındırıcı), gözle teması (aşındırıcı). Solunması halinde biraz tehlikeli (akciğer hassaslaştırıcı). Akciğerler için aşındırıcı değildir. Sıvı veya sprey sili özellikle gözlerin, ağzın ve solunum yolunun mukoza zarlarında doku hasarına neden olabilir. Cilt teması, yanıklara neden olabilir. Potansiyel Kronik Sağlık Etkileri: Ciltle teması halinde tahriş edici (tahriş edici, hassasiyet). Kanserojenik Etkiler: Sınıflandırılmış A3. Mutajenik Etkiler: mutajeniktir. Teratojenik Etkiler: Mevcut değil. Üreme veya gelişime etkisi: Mevcut değil. Bu madde akciğerlere toksik olabilir. Tekrarlanan veya maddeye uzun maruz kalması, hedef organlarda hasara neden olabilir.	-	3	3	15	135	Önemli risk

*Boyalarda kullanımı sonucu oluşan sıvı atık miktarı, boya kullanımının 3 katı olarak alınmıştır.

Medikal laboratuvar atıksuyunda, toplam 28'i mikrokirletici olmak üzere yaklaşık 70 parametre, iki yıl izlenmiştir. Bu parametrelerin arasında daha önce atıksuda ölçülmeyen ve medikal laboratuvar da hemen hemen her kit içinde bulunan sodyum azid değerleri de izlenmiştir. Ayrıca medikal laboratuvar atıksuyu karakteri, gerek makrokirletici gerekse mikrokirletici konsantrasyonu bakımından literatürdeki hastane ve evsel atıksu karakterleri ile karşılaştırılmıştır. Daha sonra seçilen parametreler için ileri oksidasyon yöntemlerinden olan elektro-Fenton ve ozonlama prosesi ile arıtım çalışmaları gerçekleştirmiştir. Maksimum giderim verimlerinin elde edildiği optimum şartların belirlenmesi için cevap yüzey yöntemi ve merkezi kompozit dizayn uygulanmıştır. Buna ilave olarak medikal laboratuvar da oluşan sıvı atık yönetimine yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Karakterizasyon Çalışması

Medikal laboratuvar da yer alan cihazların büyük çoğunluğu, biyokimya analizörlerinden oluşmaktadır. Atıksu içeriğini, kitlerden gelen kimyasallar, analiz numuneleri, cihaz yıkama çözeltileri ve yıkama suları oluşturmaktadır. Medikal laboratuvar atıksuları KOİ bakımından kuvvetli evsel atıksuya benzer özellik gösterirken mikrokirletici ve diğer fizikokimyasal parametreler açısından konsantrasyonu, hem evsel atıksulara hem de hastaen atıksularına oranla düşüktür. Medikal laboratuvar atıksuyunda gerçekleştirilen toksisite çalışmasında atıksuyun toksik dereceye sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu atıksuyun toksik özellik göstermesinin ana nedeninin, laboratuvar genelinde çok sayıda kimyasal madde kullanılması, analizörlerde kullanılan kitlerin neredeyse tamamının sodyum azid içermesi olduğu düşünülmektedir. Sodyum azid, medikal laboratuvarlarda antiseptik (koruyucu) ve organik bileşiklerin sentezi için sıklıkla kullanılmaktadır. Literatürde, medikal laboratuvar atıksu karakterizasyonu ile ilgili, çok az sayıda çalışma olduğu, hatta bu detayda bir çalışma olmadığı görülmektedir. Bu yüzden, tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen karakterizasyon çalışması, literatür açısından büyük önem arz ettiği düşünülmektedir.

Aritım Çalışmaları (elektro-Fenton)

Bu çalışmada medikal laboratuvar atıksularının arıtımında Elektro-Fenton prosesi uygulanmış, proses şartları optimizasyonu için cevap yüzey yöntemi ve merkezi kompozit dizayn kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda, işletme parametreleri pH=2-4, akım=1-5 amper, reaksiyon süresi=10-50 dak. ve $H_2O_2/KOI=0,2-1,4$ aralığında değerler almıştır. Model yardımıyla belirlenen optimum şartlar altında deneysel olarak elde edilen KOİ, BOİ₅ ve toksisite giderim verimleri sırasıyla %53,4, %41,2 ve %99,5 olarak bulunmuştur. Arıtma sonunda, atıksuyun KOİ değeri 349,5 mg/L, BOİ₅ değeri 133,5 mg/L olarak tespit edilmiştir. Başlangıçta 0,3 olan BOİ₅/KOİ oranı, 0,38 değerine yükselmiştir. Bu oranın yükselmesi ile birlikte, medikal laboratuvar atıksuyunun biyolojik olarak ayrışabilirliği artmıştır. Medikal laboratuvar atıksuyu başlangıçta çok toksik atıksu sınıfında yer alırken arıtma sonrası toksik olmayan atıksu sınıfına girmiştir. Optimum şartlarda gerçekleştirilen deneysel çalışmada sodyum azid giderim verimi ise %98,9 olarak elde edilmiştir. 11 farklı hastaneye hizmet veren medikal laboratuvar atıksularından elektro-Fenton (EF) prosesi ile konvansiyonel parametrelerin yanında biyobozunurluğu düşük olan antibiyotiklerin (Cephalexin, Ciprofloksacin ve Clarithromycin) giderimleri de incelenmiştir. Yapılan çalışmaya göre tüm yanıtların korelasyon katsayılarının (R^2) %80'in üzerinde yeterli ve kabul edilebilir olduğu görülmüştür. Optimize şartlar altında Cephalexin, Ciprofloksacin ve Clarithromycin giderim verimleri sırasıyla %99,1, %98,7 ve %99,4 olarak bulunmuştur. Çalışmadan elde edilen sonuçlar, EF prosesinin medikal laboratuvar atıksuyu biyolojik olarak ayrışabilirliğini arttırmada, atıksu toksisitesini gidermede ve antibiyotiklerin medikal laboratuvar atıksularından uzaklaştırılması için etkili bir proses olduğunu, cevap yüzey yönteminin de uygulanan EF prosesinin işletme şartlarının optimizasyonu için uygun bir yöntem olduğunu göstermiştir.

Aritım Çalışmaları (Ozonlama)

Tez çalışması kapsamında medikal laboratuvar atıksularının arıtımında ozonlama prosesi uygulanmış, gerek bağımsız değişkenlerin sistemin cevapları olan giderim verimleri üzerine etkisini belirlemek, gerekse bağımsız değişkenler arasındaki etkileşimi ortaya koymak için cevap yüzey metotlarından biri olan merkezi kompozit dizayn yöntemi

kullanılmıştır. Gerçekleştirilen deneysel çalışmada ozonlama prosesi işletme parametreleri pH=3-11, reaksiyon süresi=5-85 dak. ve ozon dozu=5-25 mg/dk. aralığında değerler almıştır. Model yardımıyla belirlenen optimum şartlar altında deneysel olarak elde edilen KOİ, BOİ₅ ve toksisite giderim verimleri sırasıyla %50,6, %43,2, ve %99,9 olarak bulunmuştur. Arıtma sonunda, atıksuyun KOİ değeri 350,7 mg/L, BOİ₅ değeri 129 mg/L olarak tespit edilmiştir. Başlangıçta 0,30 olan BOİ₅/KOİ oranı, 0,37 değerine yükselmiştir. Bu oranın yükselmesi ile birlikte, medikal laboratuvar atıksuyunun biyolojik olarak ayrışabilirliği artmıştır. Medikal laboratuvar atıksuyu çok toksik atıksu sınıfındayken, arıtma sonrası toksisite derecesi ise “toksik olmayan” atıksu sınıfına yükselmiştir. Optimum şartlarda gerçekleştirilen deneysel çalışmada sodyum azid giderim verimi %99,6 olarak elde edilmiştir. Ozonlama prosesi ile atıksu içeriğinde bulunan antibiyotiklerden Cephalexin, Ciprofloxacin ve Clarithromycin giderimi de araştırılmıştır. Model yardımıyla elde edilen optimum şartlar altında Cephalexin, Ciprofloxacin ve Clarithromycin giderim verimleri %99,5, %98,6 ve %99,6 olarak belirlenmiştir. Deneysel olarak elde edilen giderim verimlerinin model kullanılarak tahmin edilen giderim verimleri birbirine yakın değerlerde bulunmuştur. Çalışmadan elde edilen sonuçlar, ozonlama prosesinin medikal laboratuvar atıksuyu toksisitesinin ve kirletici parametrelerinin giderilmesinde etkili bir yöntem olduğunu, cevap yüzey yönteminin de uygulanan ozonlama prosesi işletme şartlarının optimizasyonu için uygun bir araç olduğunu göstermektedir.

Sıvı Atık Yönetimi Çalışması

Medikal laboratuvarında, biyokimya, immunoloji, mikrobiyoloji, IFA, PCR ve LC-MS/MS laboratuvarı bulunmaktadır ve 200’ü biyokimya, 18’i IFA, 10’u LC MS/MS, 12’si PCR ve 60’ı mikrobiyoloji laboratuvarı olmak üzere yaklaşık 300 farklı analiz yapılabilir. Laboratuvarında, klinik kimya, immünolojik analizörleri ve hemogram olmak üzere toplam 32 adet analizör, 7 adet bakteri identifikasyonu ve antibiyogram cihazı ile HbA1c cihazı ve 4 adet sedimentasyon cihazı olmak üzere 69 cihaz bulunmaktadır ve laboratuvarın cihaz parkuru oldukça geniştir. Bu cihazların yaklaşık %78’i biyokimya laboratuvarında faaliyet göstermektedir. Medikal laboratuvarında analizör kaynaklı oluşan atıksular, sodyum azid, metanol, nonylphenol ethoxylate, asetonitril, Hydroxylamine Hydrochloride ve 2-Amino-2-methyl-1-propanol gibi 70 farklı kimyasal madde içermektedir. Medikal laboratuvarında cihaz kaynaklı yaklaşık 3,5

m³/gün (850 m³/yıl) atıksu olduğu tahmin edilmektedir. Oluşan atıksuların büyük bölümünü, biyokimya kaynaklı analizörler oluşturmaktadır. Medikal laboratuvarlarda kullanılan kimyasallardan sadece boyamada kullanılan May Grunwald Boyası ve Basic fuksin boya ile çözelti şeklinde kullanılan sitrat sodyum hidroksit çözeltisi tehlikesiz olarak, diğer 11 kimyasal tehlikeli olarak tespit edilmiştir. Buna göre, may grunwald ve basic fuksin boya ile sitrat sodyum hidroksit çözeltisi dışında kalan kimyasallar, tehlikeli bulunduğu için sıvı atık olarak ayrı toplanması gerekmektedir. İş sağlığı ve güvenliği kapsamında gerçekleştirilen risk değerlendirme çalışması sonunda; ksilen, etil alkol ve trifloroasetik asit kaynaklı oluşan sıvı atıklar, önemli risk skoruna sahip olduğu, diğer sıvı atıkların ise olası risk içerdiği belirlenmiştir. Özellikle önemli risk seviyesine sahip olan sıvı atıkların ayrı toplanması sırasında, gerekli kişisel koruyucu ekipmanlar kullanılarak ve mümkün olduğunca kısa sürede gerçekleştirilmesine dikkat edilmesi gerekmektedir.

Bu tez çalışmasından elde edilen sonuçlar, medikal laboratuvar atıksularının konvansiyonel parametreler bakımından kuvvetli evsel atıksu olarak değerlendirilebileceğini ancak mikrokirletici konsantrasyonu bakımından evsel atıksulara oranla yüksek değerlere sahip olduğunu göstermiştir. Ayrıca, medikal laboratuvar atıksuları, yüksek toksik özelliğe sahiptir. Medikal laboratuvar atıksuyunun toksik özellik göstermesinin en büyük sebebi, yüksek miktarda sodyum azid içermesinden ileri gelmektedir. Sucul ortam için toksik etki oluşturan sodyum azidin bu tür atıksulardan giderilmesi ve medikal laboratuvar atıksuyunun toksisitesinin giderildikten sonra deşarj edilmesi gerekmektedir.

Literatürde, ileri atıksu oksidasyon prosesleri ile hastane atıksu arıtımı ve hastane atıksularından toksisitenin giderilmesi ile ilgili çalışmalar bulunmaktadır ancak medikal laboratuvar atıksularının ileri arıtımına yönelik çalışmaların eksik olduğu görülmektedir. Medikal laboratuvar atıksularının detaylı karakterizasyonunu ve ileri arıtma yöntemleri ile arıtımının modellenmesini kapsayan herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. Buna ilave olarak atıksularından sodyum azit ölçümüne ve giderimine yönelik bu çalışma, literatürdeki ilk çalışma olma özelliği taşımaktadır. Bu nedenle bu çalışma, literatür açısından ilk çalışma olma özelliği taşımakla birlikte, literatüre büyük katlı sağlayacağı düşünülmektedir.

- [1] J. P. Zotesso, E. S. Cossich, V. Janeiro, and C. R. G. Tavares, "Treatment of hospital laundry wastewater by UV/H₂O₂ process," *Environmental Science and Pollution Research*, pp. 1–10, 2016, doi: 10.1007/s11356-016-6860-5.
- [2] P. Verlicchi, A. Galletti, and L. Masotti, "Management of hospital wastewaters: The case of the effluent of a large hospital situated in a small town," *Water Science and Technology*, vol. 61, no. 10, pp. 2507–2519, 2010, doi: 10.2166/wst.2010.138.
- [3] A. R. Mesdaghinia, K. Naddafi, R. Nabizadeh, R. Saeedi, and M. Zamanzadeh, "Wastewater characteristics and appropriate method for wastewater management in the hospitals," *Iranian J Publ Health*, vol. 38, no. 1, pp. 34–40, 2009.
- [4] C. Boillot *et al.*, "Daily physicochemical, microbiological and ecotoxicological fluctuations of a hospital effluent according to technical and care activities," *Science of the Total Environment*, vol. 403, pp. 113–129, 2008, doi: 10.1016/j.scitotenv.2008.04.037.
- [5] P. Verlicchi, A. Galletti, M. Petrovic, and D. BarcelÓ, "Hospital effluents as a source of emerging pollutants: An overview of micropollutants and sustainable treatment options," *Journal of Hydrology*, vol. 389, no. 3–4, pp. 416–428, 2010, doi: 10.1016/j.jhydrol.2010.06.005.
- [6] F. Ferik *et al.*, "Genotoxic effects of wastewater from an oncological ward," *Mutation Research - Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, vol. 672, no. 2, pp. 69–75, 2009, doi: 10.1016/j.mrgentox.2008.08.022.
- [7] B. Jolibois and M. Guerbet, "Evaluation of industrial, hospital and domestic wastewater genotoxicity with the Salmonella fluctuation test and the SOS chromotest," *Mutation Research - Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, vol. 565, no. 2, pp. 151–162, 2005, doi: 10.1016/j.mrgentox.2004.10.006.
- [8] P. Verlicchi, M. Al Aukidy, and E. Zambello, "What have we learned from worldwide experiences on the management and treatment of hospital effluent? — An overview and a discussion on perspectives," *Science of The Total Environment*, vol. 514, pp. 467–491, May 2015, doi: 10.1016/J.SCITOTENV.2015.02.020.
- [9] L. Rizzo *et al.*, "Urban wastewater treatment plants as hotspots for antibiotic resistant bacteria and genes spread into the environment: A review," *Science of the Total Environment*, vol. 447, pp. 345–360, Mar. 2013, doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.01.032.
- [10] L. H. M. L. M. Santos *et al.*, "Contribution of hospital effluents to the load of pharmaceuticals in urban wastewaters: Identification of ecologically relevant pharmaceuticals," *Science of the Total Environment*, vol. 461–462, pp. 302–316, 2013, doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.04.077.
- [11] J. Ferre-Aracil *et al.*, "Ozonation of hospital raw wastewaters for cytostatic compounds removal. Kinetic modelling and economic assessment of the process," *Science of the Total Environment*, vol. 556, pp. 70–79, 2016, doi:

10.1016/j.scitotenv.2016.02.202.

- [12] C. I. Kosma, D. A. Lambropoulou, and T. A. Albanis, "Occurrence and removal of PPCPs in municipal and hospital wastewaters in Greece," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 179, no. 1–3, pp. 804–817, 2010, doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.03.075.
- [13] Q. Liu, Y. Zhou, L. Chen, and X. Zheng, "Application of MBR for hospital wastewater treatment in China," *Desalination*, vol. 250, no. 2, pp. 605–608, 2010, doi: 10.1016/j.desal.2009.09.033.
- [14] L. Wang *et al.*, "In-situ sludge ozone-reduction process for effective removal of fluoroquinolone antibiotics in wastewater treatment plants," *Separation and Purification Technology*, pp. 419–425, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.seppur.2018.12.062.
- [15] V. Poza-Nogueiras, E. Rosales, M. Pazos, and M. Á. Sanromán, "Current advances and trends in electro-Fenton process using heterogeneous catalysts – A review," *Chemosphere*, vol. 201, pp. 399–416, Jun. 2018, doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.03.002.
- [16] M. Shoorangiz, M. Reza Nikoo, M. Salari, G. Reza Rakhshandehroo, and M. Sadegh, "Optimized electro-Fenton process with sacrificial stainless steel anode for degradation/mineralization of Ciprofloxacin," *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 132, pp. 340–350, 2019, doi: 10.1016/j.psep.2019.10.011.
- [17] H. Monteil, Y. Péchaud, N. Oturan, and M. A. Oturan, "A review on efficiency and cost effectiveness of electro- and bio-electro-Fenton processes: Application to the treatment of pharmaceutical pollutants in water," *Chemical Engineering Journal*, vol. 376, pp. 1–30, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.cej.2018.07.179.
- [18] M. Umar, F. Roddick, L. Fan, and H. A. Aziz, "Application of ozone for the removal of bisphenol A from water and wastewater - A review," *Chemosphere*, vol. 90, no. 8, pp. 2197–2207, Feb. 2013, doi: 10.1016/j.chemosphere.2012.09.090.
- [19] M. Munoz, G. Pliego, Z. M. De Pedro, J. A. Casas, and J. J. Rodriguez, "Application of intensified Fenton oxidation to the treatment of sawmill wastewater," *Chemosphere*, vol. 109, no. 4, pp. 34–41, 2014, doi: 10.1016/j.chemosphere.2014.02.062.
- [20] A. Ledezma Estrada, Y. Y. Li, and A. Wang, "Biodegradability enhancement of wastewater containing cefalexin by means of the electro-Fenton oxidation process," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 227–228, pp. 41–48, 2012, doi: 10.1016/j.jhazmat.2012.04.079.
- [21] M. S. Yahya, N. Oturan, K. El Kacemi, M. El Karbane, C. T. Aravindakumar, and M. A. Oturan, "Oxidative degradation study on antimicrobial agent ciprofloxacin by electro-fenton process: Kinetics and oxidation products," *Chemosphere*, vol. 117, no. 1, pp. 447–454, 2014, doi: 10.1016/j.chemosphere.2014.08.016.
- [22] E. V. Rokhina and J. Virkutyte, "Environmental application of catalytic processes: Heterogeneous liquid phase oxidation of phenol with hydrogen peroxide," *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, vol. 41, no. 2, pp. 125–167,

Jan. 2011, doi: 10.1080/10643380802669018.

- [23] S. Irmak, O. Erbatur, and A. Akgerman, "Degradation of 17 β -estradiol and bisphenol A in aqueous medium by using ozone and ozone/UV techniques," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 126, no. 1–3, pp. 54–62, Nov. 2005, doi: 10.1016/j.jhazmat.2005.05.045.
- [24] N. Nakada *et al.*, "Removal of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine-disrupting chemicals (EDCs) during sand filtration and ozonation at a municipal sewage treatment plant," *Water Research*, vol. 41, no. 19, pp. 4373–4382, 2007, doi: 10.1016/j.watres.2007.06.038.
- [25] M. E. Sabuncu, "Süt Ve Süt Ürünleri Endüstrisi Atıksularının Elektrokoagülasyon Yöntemi İle Arıtımında Rsm Kullanılarak Proses Optimizasyonu," 2014.
- [26] T. Kasap, "Kağıt endüstrisi atıksularının peroksit ilaveli elektrokoagülasyon yöntemi ile arıtımında cevap yüzey yöntemi kullanılarak proses optimizasyonu," Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2017.
- [27] "Water Case Study, Norwood Hospital." <http://www.mwra.state.ma.us/04water/html/bullet1.htm> (accessed Jan. 13, 2019).
- [28] A. Altın and S. Altın, "Sustainable water and wastewater management in hospitals," *The Turkish Journal of Occupational /Environmental Medicine and Safety*, vol. 2, no. 1 (3), pp. 1–7, 2017.
- [29] DoH Victoria, "Guidelines for water reuse and recycling in victorian health care facilities," pp. 1–58, 2011.
- [30] P. Verlicchi, A. Galletti, and M. Al Aukidy, "Wastewater reuse and management," *Wastewater Reuse and Management*, pp. 225–251, 2013, doi: 10.1007/978-94-007-4942-9.
- [31] Y. Chartier *et al.*, *Safe management of wastes from health-care activities*. World Health Organization, 2014.
- [32] D. D'alessandro, P. Tedesco, A. Rebecchi, and S. Capolongo, "Water use and water saving in Italian hospitals. A preliminary investigation," *Ann Ist Super Sanità*, vol. 52, no. 1, pp. 56–62, 2016, doi: 10.4415/ANN_16_01_11.
- [33] A. Yaşar, E. C. Doğan, and A. Arslan, "Macro and micro pollutants and treatment options in hospital wastewaters," *Erciyes University Journal of the Institute of Science and Technology*, vol. 29, no. 2, pp. 144–158, 2013.
- [34] B. Pauwels and W. Verstraete, "The treatment of hospital wastewater: An appraisal," *Journal of Water and Health*, vol. 4, no. 4, pp. 405–416, 2006, doi: 10.2166/wh.2006.025.
- [35] N. A. Khan *et al.*, "Recent trends in disposal and treatment technologies of emerging-pollutants-A critical review," *Trends in Analytical Chemistry*, vol. 122, pp. 1–15, 2019, doi: 10.1016/j.trac.2019.115744.
- [36] O. Rodríguez-Nava, H. Ramírez-Saad, O. Loera, and I. González, "Evaluation of the simultaneous removal of recalcitrant drugs (bezafibrate, gemfibrozil, indomethacin and sulfamethoxazole) and biodegradable organic matter from

- synthetic wastewater by electro-oxidation coupled with a biological system,” *Environmental Technology (United Kingdom)*, vol. 3330, no. November, 2016, doi: 10.1080/09593330.2016.1172669.
- [37] A. K. Gautam, S. Kumar, and P. C. Sabumon, “Preliminary study of physico-chemical treatment options for hospital wastewater,” *Journal of Environmental Management*, vol. 83, no. 3, pp. 298–306, 2007, doi: 10.1016/j.jenvman.2006.03.009.
 - [38] A. Arslan, S. Veli, and D. Bingöl, “Use of response surface methodology for pretreatment of hospital wastewater by O₃/UV and O₃/UV/H₂O₂ processes,” *Separation and Purification Technology*, vol. 132, pp. 561–567, 2014, doi: 10.1016/j.seppur.2014.05.036.
 - [39] C.-F. Chiang, C.-T. Tsai, S.-T. Lin, C.-P. Huo, and K. V. Lo, “Disinfection of hospital wastewater by continuous ozonization,” *Journal of environmental science and health. Part A, Toxic/hazardous substances & environmental engineering*, vol. 38, no. 12, pp. 2895–908, 2003, Accessed: Apr. 22, 2018. [Online]. Available: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/14672323>.
 - [40] P. Kajitvichyanukul and N. Suntronvipart, “Evaluation of biodegradability and oxidation degree of hospital wastewater using photo-Fenton process as the pretreatment method,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 138, no. 2, pp. 384–391, 2006, doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.05.064.
 - [41] J. Berto, G. C. Rothenbach, M. A. B. Barreiros, A. X. R. Corrêa, S. Peluso-Silva, and C. M. Radetski, “Physico-chemical, microbiological and ecotoxicological evaluation of a septic tank/Fenton reaction combination for the treatment of hospital wastewaters,” *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 72, no. 4, pp. 1076–1081, 2009, doi: 10.1016/j.ecoenv.2008.12.002.
 - [42] H. A. Abd El-Gawad, A. M. Aly, and H. Abd El-Gawad, “Assessment of Aquatic Environmental for Wastewater Management Quality in the Hospitals: a Case Study,” *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, vol. 5, no. 7, pp. 474–782, 2011.
 - [43] A. Rezaee *et al.*, “Hospital wastewater treatment using an integrated anaerobic aerobic fixed film bioreactor,” *American Journal of Environmental Sciences*, vol. 1, no. 4, pp. 259–263, Apr. 2005, doi: 10.3844/ajessp.2005.259.263.
 - [44] A. Mousaab, C. Claire, C. Magali, and D. Christophe, “Upgrading the performances of ultrafiltration membrane system coupled with activated sludge reactor by addition of biofilm supports for the treatment of hospital effluents,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 262, pp. 456–463, 2015, doi: 10.1016/j.cej.2014.09.069.
 - [45] C. Cruz-Morató *et al.*, “Hospital wastewater treatment by fungal bioreactor: Removal efficiency for pharmaceuticals and endocrine disruptor compounds,” *Science of the Total Environment*, vol. 493, pp. 365–376, Sep. 2014, doi: 10.1016/j.scitotenv.2014.05.117.
 - [46] S. Gabarrón, M. Gómez, H. Monclús, I. Rodríguez-Roda, and J. Comas, “Ragging phenomenon characterisation and impact in a full-scale MBR,” 2013, doi: 10.2166/wst.2012.633.

- [47] S. Venditti, C. Köhler, A. Cornelissen, and K. Klepiszewski, "Membrane bioreactor process as a pre-treatment of hospital effluent." [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/260697467>.
- [48] S. Beier *et al.*, "Full scale membrane bioreactor treatment of hospital wastewater as forerunner for hot-spot wastewater treatment solutions in high density urban areas," pp. 66–72, 2011.
- [49] "Pharmaceutical residues in the aquatic system – a challenge for the future," 2012. Accessed: Apr. 05, 2018. [Online]. Available: http://www.pills-project.eu/PILLS_summary_english.pdf.
- [50] A. I. Schafer, L. D. Nghiem, and T. D. Waite, "Removal of the natural hormone estrone from aqueous solutions using nanofiltration and reverse osmosis," *Environmental Science & Technology*, vol. 37, pp. 182–188, 2003, doi: 10.1021/es0102336.
- [51] S. A. Snyder *et al.*, "Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals," *Desalination*, vol. 202, no. 1–3, pp. 156–181, Jan. 2007, doi: 10.1016/j.desal.2005.12.052.
- [52] K. Kümmerer, T. Erbe, S. Gartiser, and L. Brinker, "AOX-emissions from hospitals into municipal waste water," *Chemosphere*, vol. 36, no. 11, pp. 2437–2445, 1998, doi: 10.1016/S0045-6535(97)10200-4.
- [53] E. Brillas, I. Sirés, and M. A. Oturan, "Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry," *Chemical Reviews*, vol. 109, no. 12, pp. 6570–6631, 2009, doi: 10.1021/cr900136g.
- [54] J. Wang and R. Zhuan, "Degradation of antibiotics by advanced oxidation processes: An overview," *Science of the Total Environment*, vol. 701, pp. 1–11, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.135023.
- [55] F. Bedük, "Sentetik Organik Kirleticilerin Katalitik Ozonlamayla Kimyasal Oksidasyonu," Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, 2010.
- [56] K. Berk, "Removal of triclosan from surface waters by ozonation: Kinetics & removal mechanism," *Doktora Tezi*, no. July, 2014, doi: 10.1017/CBO9781107415324.004.
- [57] V. Eroğlu, *Su Tasfiyesi*. Ankara, 2008.
- [58] C. Gottschalk, J. A. Libra, and A. Saupe, *Ozonation of Water and Waste Water*, Second Edi. Weinheim, Germany: Wiley, 2009.
- [59] U. von Gunten, "Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation," *Water Research*, vol. 37, no. 7, pp. 1443–1467, Apr. 2003, doi: 10.1016/S0043-1354(02)00457-8.
- [60] K. M. S. Hansen, A. Spiliotopoulou, R. K. Chhetri, M. Escolà Casas, K. Bester, and H. R. Andersen, "Ozonation for source treatment of pharmaceuticals in hospital wastewater - Ozone lifetime and required ozone dose," *Chemical Engineering Journal*, vol. 290, pp. 507–514, 2016, doi: 10.1016/j.cej.2016.01.027.
- [61] K. Li, A. Yediler, M. Yang, S. Schulte-Hostede, and M. H. Wong, "Ozonation of oxytetracycline and toxicological assessment of its oxidation by-products,"

- Chemosphere*, vol. 72, no. 3, pp. 473–478, 2008, doi: 10.1016/j.chemosphere.2008.02.008.
- [62] R. F. Dantas, S. Contreras, C. Sans, and S. Esplugas, “Sulfamethoxazole abatement by means of ozonation,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 150, no. 3, pp. 790–794, 2008, doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.05.034.
- [63] D. I. Kern, R. de O. Schwaickhardt, G. Mohr, E. A. Lobo, L. T. Kist, and Ê. L. Machado, “Toxicity and genotoxicity of hospital laundry wastewaters treated with photocatalytic ozonation,” *Science of the Total Environment*, vol. 443, pp. 566–572, 2013, doi: 10.1016/j.scitotenv.2012.11.023.
- [64] R. B. P. Marcelino, M. M. D. Leão, R. M. Lago, and C. C. Amorim, “Multistage ozone and biological treatment system for real wastewater containing antibiotics,” *Journal of Environmental Management*, pp. 1–7, 2016, doi: 10.1016/j.jenvman.2016.04.041.
- [65] Y. Lee, L. Kovalova, and C. S. Mcardell, “Prediction of micropollutant elimination during ozonation of a hospital wastewater effluent,” *Water Research*, vol. 64, pp. 134–148, 2014, doi: 10.1016/j.watres.2014.06.027.
- [66] V. Thi *et al.*, “Coupling of membrane bioreactor and ozonation for removal of antibiotics from hospital wastewater,” *Waste Technology*, vol. 4, no. 1, pp. 31–35, 2016.
- [67] M. Pushpalatha and M. B. Krishna, “Electro-Fenton process for waste water treatment a review,” *International Journal of Advance Research*, vol. 3, no. 1, pp. 439–451, 2017, [Online]. Available: www.ijariit.com.
- [68] E. Gürtekin and N. Şekerdağ, “Bir ileri oksidasyon prosesi: Fenton prosesi,” *Journal of Engineering Sciences*, vol. 14, no. 3, pp. 229–236, 2008, Accessed: Jun. 22, 2017. [Online]. Available: https://www.journalagent.com/pajes/pdfs/PAJES_14_3_229_236.pdf.
- [69] M. Munoz *et al.*, “Application of intensified Fenton oxidation to the treatment of hospital wastewater: Kinetics, ecotoxicity and disinfection,” *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 4, no. 4, pp. 4107–4112, 2016, doi: 10.1016/j.jece.2016.09.019.
- [70] O. Ganzenko *et al.*, “Bioelectro-Fenton: evaluation of a combined biological—advanced oxidation treatment for pharmaceutical wastewater,” *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, doi: 10.1007/s11356-017-8450-6.
- [71] M. S. Yahya, N. Beqqal, A. Guessous, M. R. Arhoutane, and K. El Kacemi, “Degradation and mineralization of moxifloxacin antibiotic in aqueous medium by electro-Fenton process: Kinetic assessment and oxidation products,” *Cogent Chemistry*, vol. 3, no. 1, pp. 1–11, 2017, doi: 10.1080/23312009.2017.1290021.
- [72] M. S. Yahya, M. El Karbane, N. Oturan, K. El Kacemi, and M. A. Oturan, “Mineralization of the antibiotic levofloxacin in aqueous medium by electro-Fenton process: kinetics and intermediate products analysis,” *Environmental Technology*, vol. 37, no. 10, pp. 1276–1287, 2016, doi: 10.1080/09593330.2015.1111427.
- [73] F. Sopaj, N. Oturan, J. Pinson, F. Podvorica, and M. A. Oturan, “Effect of the

- anode materials on the efficiency of the electro-Fenton process for the mineralization of the antibiotic sulfamethazine,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 199, pp. 331–341, 2016, doi: 10.1016/j.apcatb.2016.06.035.
- [74] E. Bocos, N. Oturan, M. Pazos, M. Angeles Sanroman, and M. A. Oturan, “Elimination of radiocontrast agent diatrizoic acid by photo-Fenton process and enhanced treatment by coupling with electro-Fenton process,” *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 23, no. 19, pp. 19134–19144, 2016, doi: 10.1007/s11356-016-7054-x.
- [75] A. S. A. Anand, S. A. Kumar, J. R. Banu, and G. Ginni, “The performance of fluidized bed solar photo Fenton oxidation in the removal of COD from hospital wastewaters,” *Desalination and Water Treatment*, vol. 57, no. 18, pp. 8236–8242, 2016, doi: 10.1080/19443994.2015.1021843.
- [76] Y. Xie, L. Chen, and R. Liu, “Oxidation of AOX and organic compounds in pharmaceutical wastewater in RSM-optimized-Fenton system,” *Chemosphere*, vol. 155, pp. 217–224, 2016, doi: 10.1016/j.chemosphere.2016.04.057.
- [77] H. Tekin *et al.*, “Use of Fenton oxidation to improve the biodegradability of a pharmaceutical wastewater,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 136, no. 2, pp. 258–265, 2006, doi: 10.1016/j.jhazmat.2005.12.012.
- [78] TÜBİTAK MAM, “Sağlık Kuruluşları Atıksu/Sıvı Atık Yönetimi El Kitabı,” Ankara, 2017.
- [79] Ö. H. Sahtiyancı, “Su çerçeve direktifi kapsamında çevresel hedefler ve önlemler programı: Büyük menderes havzası Örneği,” Orman ve Su İşleri Bakanlığı, 2014.
- [80] E. Carraro, S. Bonetta, C. Bertino, E. Lorenzi, S. Bonetta, and G. Gilli, “Hospital effluents management: Chemical, physical, microbiological risks and legislation in different countries,” *Journal of Environmental Management*, vol. 168, pp. 185–199, 2016, doi: 10.1016/j.jenvman.2015.11.021.
- [81] M. A. Bezerra, R. E. Santelli, E. P. Oliveira, L. S. Villar, and L. A. Escaleira, “Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry,” *Talanta*, vol. 76, no. 5, pp. 965–977, Sep. 2008, doi: 10.1016/j.talanta.2008.05.019.
- [82] G. G. Wang, Z. Dong, and P. Aitchison, “Adaptive response surface method-A global optimization scheme for approximation-based design problems,” *Engineering Optimization*, vol. 33, no. 6, pp. 707–33, 2007.
- [83] R. T. Haftka, E. P. Scott, and J. R. Cruz, “Optimization and experiments: A survey,” 1998. Accessed: Jan. 06, 2020. [Online]. Available: https://asmedigitalcollection.asme.org/appliedmechanicsreviews/article-pdf/51/7/435/5437905/435_1.pdf.
- [84] N. Dadashzadeh, “Reliability analysis of a rock slope in sumela monastery, Turkey, based on discrete element and response surface methods,” Middle East Technical University, 2015.
- [85] T. Lundstedt *et al.*, “Experimental design and optimization,” *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, vol. 42, no. 1–2, pp. 3–40, Aug. 1998, doi: 10.1016/S0169-7439(98)00065-3.

- [86] A. Aygün, “Tekstil endüstrisi reaktif ve dispers boya banyo atıksularının elektrokoagülasyon prosesi ile arıtımı: Yanıt yüzey yöntemi ile optimizasyon,” Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, 2012.
- [87] R. E. Bruns, S. Scarminio, I., and B. Barros Neto, *Statistical design-Chemometrics*, 25th ed. Netherlands: Elsevier, 2006.
- [88] Y. Zheng and P. K. Das, “Improved response surface method and its application to stiffened plate reliability analysis,” *Engineering Structures*, vol. 22, no. 5, pp. 544–551, 2000, doi: 10.1016/S0141-0296(98)00136-9.
- [89] S. Adhikari, “Reliability analysis using parabolic failure surface approximation,” *Journal of Engineering Mechanics*, vol. 130, no. 12, pp. 1407–1427, Dec. 2004, doi: 10.1061/(ASCE)0733-9399(2004)130:12(1407).
- [90] F. S. Wong, “Slope reliability and response surface method,” *Journal of Geotechnical Engineering*, vol. 111, no. 1, pp. 32–53, Jan. 1985, doi: 10.1061/(ASCE)0733-9410(1985)111:1(32).
- [91] N. Zangeneh, A. Azizian, L. Lye, and R. Popescu, “Application of response surface methodology in numerical geotechnical analysis,” 2002.
- [92] A. Moellmann, P. A. Vermeer, and M. Huber, “A probabilistic finite element analysis of embankment stability under transient seepage conditions,” *Georisk*, vol. 5, no. 2, pp. 110–119, 2011, doi: 10.1080/17499511003630520.
- [93] D. Li, Y. Chen, W. Lu, and C. Zhou, “Stochastic response surface method for reliability analysis of rock slopes involving correlated non-normal variables,” *Computers and Geotechnics*, vol. 38, no. 1, pp. 58–68, Jan. 2011, doi: 10.1016/j.compgeo.2010.10.006.
- [94] J. N. Stanković, S. Filipović, R. Rajković, L. O. Vladanmarković, and R. Kovačević, “Risk and reliability analysis of slope stability deterministic and probabilistic method,” in *17th International Research/Expert Conference “Trends in the Development of Machinery and Associated Technology”*, 2013, pp. 229–232.
- [95] J. Zhang, H. W. Huang, and K. K. Phoon, “Application of the kriging-based response surface method to the system reliability of soil slopes,” *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, vol. 139, no. 4, pp. 651–655, 2013, doi: 10.1061/(ASCE)GT.1943-5606.0000801.
- [96] X.-H. Tan, M.-F. Shen, • Xiao-Liang Hou, D. Li, and N. Hu, “Response surface method of reliability analysis and its application in slope stability analysis,” *Geotechnical and Geological Engineering*, vol. 31, pp. 1011–1025, 2013, doi: 10.1007/s10706-013-9628-4.
- [97] Y. C. Özbel, “Occupational health and safety issues in layout design problem of a marble processing plant,” Dokuz Eylül University, İzmir, 2017.
- [98] S. B. Doğan, “Ulusal ve uluslararası örgütler ve kurallar açısından hastane ve sağlık kurumlarında iş sağlığı ve güvenliği,” Sosyal Bilimler Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Arel Üniversitesi, İstanbul, 2016.
- [99] Ş. A. Toygar, “Maden işyerlerindeki iş sağlığı politikalarının politika haritalama yöntemi ile analiz edilmesi,” Gazi Üniversitesi, Ankara, 2017.

- [100] A. Şık, “Su ürünleri tesislerinde iş sağlığı ve güvenliği uygulamaları,” Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İzmir Katip Çelebi Üniversitesi, İzmir, 2017.
- [101] G. Ş. Köse, “6331 sayılı İş Sağlığı ve Güvenliği Kanunu’nun basım sektöründe uygulamalı incelenmesi,” Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, İstanbul, 2018.
- [102] A. Anton, J. G. Dodd, and A. E. Harvey, “Spectrophotometric determination of azide with ferric perchlorate,” *Anal. Chem.*, vol. 32, no. 9, pp. 1209–1210, 1960.
- [103] A. Butarewicz, E. Wrzaszcz, and S. Rosochacki, “Toxicity of sewage from industrial wastewater treatment plants,” *Journal of Ecological Engineering*, vol. 20, no. 2, pp. 191–199, 2019, doi: 10.12911/22998993/99060.
- [104] A. J. Watkinson, E. J. Murby, and S. D. Costanzo, “Removal of antibiotics in conventional and advanced wastewater treatment: Implications for environmental discharge and wastewater recycling,” *Water Research*, vol. 41, no. 18, pp. 4164–4176, Oct. 2007, doi: 10.1016/j.watres.2007.04.005.
- [105] J. Akhtar, N. S. Amin, and M. K. Zahoor, “Optimizing removal of COD from water by catalytic ozonation of cephalixin using response surface methodology,” *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, vol. 35, no. 5, pp. 1249–1253, 2013.
- [106] M. S. Miao, Q. Liu, L. Shu, Z. Wang, Y. Z. Liu, and Q. Kong, “Removal of cephalixin from effluent by activated carbon prepared from alligator weed: Kinetics, isotherms, and thermodynamic analyses,” *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 104, pp. 481–489, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.psep.2016.03.017.
- [107] H. Liu, W. Liu, J. Zhang, C. Zhang, L. Ren, and Y. Li, “Removal of cephalixin from aqueous solutions by original and Cu(II)/Fe(III) impregnated activated carbons developed from lotus stalks Kinetics and equilibrium studies,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 185, no. 2–3, pp. 1528–1535, Jan. 2011, doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.10.081.
- [108] E. Gengec, M. Kobya, E. Demirbas, A. Akyol, and K. Oktor, “Optimization of baker’s yeast wastewater using response surface methodology by electrocoagulation,” *Desalination*, vol. 286, pp. 200–209, Feb. 2012, doi: 10.1016/j.desal.2011.11.023.
- [109] M. F. Sevimli, “Tekstil endüstrisi atıksularından ozonlama ile renk giderimi ve ozonlamanın biyolojik arıtılabilirliğe etkisi,” Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2000.
- [110] G. Varank, S. Yazici Guvenc, G. Gurbuz, and G. Onkal Engin, “Statistical optimization of process parameters for tannery wastewater treatment by electrocoagulation and electro-Fenton techniques,” *Desalination and Water Treatment*, vol. 57, no. 53, pp. 25460–25473, Nov. 2016, doi: 10.1080/19443994.2016.1157042.
- [111] S. Bajpai *et al.*, “Application of Central Composite Design approach for removal of chromium (VI) from aqueous solution using weakly anionic resin: Modeling, optimization, and study of interactive variables,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 227, pp. 436–444, 2012, doi: 10.1016/j.jhazmat.2012.05.016.

- [112] M. J. K. Bashir, H. A. Aziz, S. Q. Aziz, and S. Amr, "An overview of wastewater treatment processes optimization using response surface methodology (RSM)," 2012.
- [113] Z. M. Hawamdeh and J. M. Al-Ajlouni, "The clinical pattern of knee osteoarthritis in Jordan: A hospital based study," *International Journal of Medical Sciences*, vol. 10, no. 6, pp. 790–795, 2013, doi: 10.7150/ijms.5140.
- [114] T. Chonova, F. Keck, J. Labanowski, B. Montuelle, F. Rimet, and A. Bouchez, "Separate treatment of hospital and urban wastewaters: A real scale comparison of effluents and their effect on microbial communities," *Science of the Total Environment*, The, vol. 542, pp. 965–975, 2016, doi: 10.1016/j.scitotenv.2015.10.161.
- [115] S. Suarez, J. M. Lema, and F. Omil, "Pre-treatment of hospital wastewater by coagulation–flocculation and flotation," *Bioresource Technology*, vol. 100, pp. 2138–2146, 2008, doi: 10.1016/j.biortech.2008.11.015.
- [116] K. Kümmerer, "Drugs in the environment : emission of drugs , diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources-a review mmerer," *Chemosphere*, vol. 45, pp. 957–969, 2001.
- [117] A. R. Khataee and S. G. Pakdehi, "Removal of sodium azide from aqueous solution by Fenton-like process using natural laterite as a heterogeneous catalyst: Kinetic modeling based on nonlinear regression analysis," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 45, no. 5, pp. 2664–2672, 2014, doi: 10.1016/j.jtice.2014.08.007.
- [118] V. Christova-Bagdassarian and M. Atanassova, "Spectrophotometric determination of sodium azide in workplace air," *Atanassova Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, vol. 42, no. 3, pp. 311–314, 2007.
- [119] M. Kikuchi, M. Sato, T. Ito, and M. Honda, "Application of a new analytical method using gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry for the azide ion to human blood and urine samples of an actual case," *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications*, vol. 752, no. 1, pp. 149–157, Mar. 2001, doi: 10.1016/S0378-4347(00)00535-1.
- [120] I. Le Blanc-Louvry *et al.*, "Suicidal sodium azide intoxication: An analytical challenge based on a rare case," *Forensic Science International*, vol. 221, no. 1–3, Sep. 2012, doi: 10.1016/j.forsciint.2012.04.006.
- [121] J. A. L. Perini, A. L. Tonetti, C. Vidal, C. C. Montagner, and R. F. Pupo Nogueira, "Simultaneous degradation of ciprofloxacin, amoxicillin, sulfathiazole and sulfamethazine, and disinfection of hospital effluent after biological treatment via photo-Fenton process under ultraviolet germicidal irradiation," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 224, pp. 761–771, 2018, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.11.021.
- [122] P. García-Muñoz *et al.*, "Treatment of hospital wastewater through the CWPO-Photoassisted process catalyzed by ilmenite," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 5, pp. 4337–4343, 2017, doi: 10.1016/j.jece.2017.08.023.
- [123] J. A. Mir-Tutusa *et al.*, "Pharmaceuticals removal and microbial community

- assessment in a continuous fungal treatment of non-sterile real hospital wastewater after a coagulation-flocculation pretreatment,” *Water Research*, vol. 116, pp. 65–75, 2017, doi: 10.1016/j.watres.2017.03.005.
- [124] S. K. Sahu, S. K. Pattanayak, M. R. Mahananda, and A. K. Dash, “Characterization of Domestic Wastewater at Bhubaneswar, Odisha, India,” *The Ecoscan*, vol. 3, no. Special issue, pp. 297–305, 2013, [Online]. Available: www.theecoscan.in.
- [125] M. Henze and Y. Comeau, “Wastewater characterization,” in *Biological Wastewater Treatment: Principles Modelling and Design*, London: IWA Publishing, 2008, pp. 33–52.
- [126] L. Wiest *et al.*, “Two-year survey of specific hospital wastewater treatment and its impact on pharmaceutical discharges,” *Environ Sci Pollut Res*, vol. 25, pp. 9207–9218, 2018, doi: 10.1007/s11356-017-9662-5.
- [127] “Sağlık Kuruluşlarından Kaynaklanan Atıksuların Arıtımı ve Bertarafı Projesi,” TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi ÇTÜE, Kocaeli, 2017.
- [128] P. Verlicchi, Ed., *Hospital wastewaters: Characteristics, management, treatment and environmental risks*, Volume 60. Springer, 2018.
- [129] A. Altın, M. Değirmenci, and S. Altın, “Determination of amount and characteristics of hospital wastewater in Sivas city,” *Dokuz Eylül Üniversitesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, vol. 1, no. 2, pp. 33–46, 1999.
- [130] S. Avcı, R. Sarıkaya, and F. Büyükcım, “Death of a young man after overuse of energy drink,” *The American Journal of Emergency Medicine*, vol. 31, no. 11, pp. 1624.e3-1624.e4, Nov. 2013, doi: 10.1016/j.ajem.2013.06.031.
- [131] “Erythromycin: MedlinePlus Drug Information.” <https://medlineplus.gov/druginfo/meds/a682381.html> (accessed Apr. 15, 2019).
- [132] “Allopurinol Oral : Uses, Side Effects, Interactions, Pictures, Warnings & Dosing - WebMD.” <https://www.webmd.com/drugs/2/drug-8610/allopurinol-oral/details> (accessed Sep. 24, 2020).
- [133] “Sulfamethoxazole/Trimethoprim (Oral Route) Description and Brand Names - Mayo Clinic.” <https://www.mayoclinic.org/drugs-supplements/sulfamethoxazole-trimethoprim-oral-route/description/drg-20071899> (accessed Sep. 24, 2020).
- [134] “Bilinçli Asetilsalisilik Asit Kullanımı: Akılcı İlaç Kullanımı.” http://www.akilciilac.gov.tr/?page_id=2480 (accessed Sep. 24, 2020).
- [135] R. Twycross, V. Pace, M. Mihalyo, and A. Wilcock, “Therapeutic reviews acetaminophen (paracetamol),” *Journal of Pain and Symptom Management*, vol. 46, pp. 747–755, 2013, doi: 10.1016/j.jpainsymman.2013.08.001.
- [136] M. Dooley and B. Jarvis, “Iomeprol: A review of its use as a contrast medium,” *Drugs*, vol. 59, no. 5, pp. 1169–1186, May 2000, doi: 10.2165/00003495-200059050-00013.
- [137] “Ciprofloxacin: Side Effects, Dosages, Treatment, Interactions, Warnings.” https://www.rxlist.com/consumer_ciprofloxacin_cipro/drugs-condition.htm#what_is_ciprofloxacin_and_how_does_it_work (accessed Aug. 04, 2019).

- [138] P. Ajo, S. Preis, T. Vornamo, M. Mänttari, M. Kallioinen, and M. Louhi-Kultanen, "Hospital wastewater treatment with pilot-scale pulsed corona discharge for removal of pharmaceutical residues," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 6, no. 2, pp. 1569–1577, 2018, doi: 10.1016/j.jece.2018.02.007.
- [139] F. Orias and Y. Perrodin, "Characterisation of the ecotoxicity of hospital effluents: A review," *Science of the Total Environment*, vol. 454–455, pp. 250–276, 2013, doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.02.064.
- [140] O. Ganzenko, N. Oturan, D. Huguenot, E. D. Van Hullebusch, G. Esposito, and M. A. Oturan, "Removal of psychoactive pharmaceutical caffeine from water by electro-Fenton process using BDD anode: Effects of operating parameters on removal efficiency," *Separation and Purification Technology*, vol. 156, pp. 987–995, 2015, doi: 10.1016/j.seppur.2015.09.055.
- [141] Q. Wang, P. Wang, and Q. Yang, "Occurrence and diversity of antibiotic resistance in untreated hospital wastewater," *Science of The Total Environment*, vol. 621, pp. 990–999, Apr. 2018, doi: 10.1016/J.SCITOTENV.2017.10.128.
- [142] S. Chang and S. H. Lamm, "Human health effects of sodium azide exposure: a literature review and analysis.," *International journal of toxicology*, vol. 22, no. 3, pp. 175–186, 2002, doi: 10.1080/10915810390201145.
- [143] T. Ölmez, "The optimization of Cr(VI) reduction and removal by electrocoagulation using response surface methodology," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 162, pp. 1371–1378, 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.06.017.
- [144] M. Kumar, F. Infant, A. Ponselvan, J. R. Malviya, C. Srivastava, and I. Deo Mall, "Treatment of bio-digester effluent by electrocoagulation using iron electrodes," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 165, pp. 345–352, 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.10.041.
- [145] A. R. Amani-Ghadim, S. Aber, A. Olad, and H. Ashassi-Sorkhabi, "Optimization of electrocoagulation process for removal of an azo dye using response surface methodology and investigation on the occurrence of destructive side reactions," *Chemical Engineering and Processing*, vol. 64, pp. 68–78, 2013, doi: 10.1016/j.cep.2012.10.012.
- [146] K. Ravikumar, S. Krishnan, S. Ramalingam, and K. Balu, "Optimization of process variables by the application of response surface methodology for dye removal using a novel adsorbent," *Dyes and Pigments*, vol. 72, pp. 66–74, 2007, doi: 10.1016/j.dyepig.2005.07.018.
- [147] I. Arslan-Alaton, G. Tureli, and T. Olmez-Hanci, "Treatment of azo dye production wastewaters using Photo-Fenton-like advanced oxidation processes: Optimization by response surface methodology," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 202, pp. 142–153, 2009, doi: 10.1016/j.jphotochem.2008.11.019.
- [148] G. Güven, A. Perendeci, and A. Tanyolaç, "Electrochemical treatment of deproteinated whey wastewater and optimization of treatment conditions with response surface methodology," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 157, pp. 69–78, 2008, doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.12.082.
- [149] B. K. Körbahti and M. A. Rauf, "Response surface methodology (RSM) analysis

- of photoinduced decoloration of toluidine blue,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 136, pp. 25–30, 2008, doi: 10.1016/j.cej.2007.03.007.
- [150] H. Zhang, Y. Li, X. Wu, Y. Zhang, and D. Zhang, “Application of response surface methodology to the treatment landfill leachate in a three-dimensional electrochemical reactor,” *Waste Management*, vol. 30, pp. 2096–2102, 2010, doi: 10.1016/j.wasman.2010.04.029.
- [151] S. A. Kumar, G. S. Sree, J. R. Banu, I. T. Yeom, and J. Rajesh Banu, “Synergistic degradation of hospital wastewater by solar/TiO₂/Fe²⁺ /H₂O₂ process,” *Water Quality Research Journal of Canada*, vol. 49, no. 3, pp. 223–233, 2014, doi: 10.2166/wqrjc.2014.026.
- [152] F. S. Souza *et al.*, “Determination of pharmaceutical compounds in hospital wastewater and their elimination by advanced oxidation processes,” *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, vol. 53, no. 3, pp. 213–221, 2017, doi: 10.1080/10934529.2017.1387013.
- [153] A. Asghar, A. Aziz, A. Raman, W. M. Ashri, and W. Daud, “A comparison of central composite design and taguchi method for optimizing fenton process,” *The Scientific World Journal*, vol. 2014, pp. 1–15, 2014, doi: 10.1155/2014/869120.
- [154] A. T. Nair, A. R. Makwana, and M. M. Ahammed, “The use of response surface methodology for modelling and analysis of water and wastewater treatment processes: a review,” *Water Science & Technology*, vol. 69, no. 3, pp. 464–478, 2014, doi: 10.2166/wst.2013.733.
- [155] M. Tekbaş, H. C. Yatmaz, and N. Bektaş, “Heterogeneous photo-Fenton oxidation of reactive azo dye solutions using iron exchanged zeolite as a catalyst,” *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 115, no. 3, pp. 594–602, Nov. 2008, doi: 10.1016/j.micromeso.2008.03.001.
- [156] M. Neamtu, C. Zaharia, C. Catrinescu, A. Yediler, M. Macoveanu, and A. Kettrup, “Fe-exchanged Y zeolite as catalyst for wet peroxide oxidation of reactive azo dye Procion Marine H-EXL,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 48, no. 4, pp. 287–294, Apr. 2004, doi: 10.1016/j.apcatb.2003.11.005.
- [157] N. Ertugay and F. N. Acar, “Removal of COD and color from Direct Blue 71 azo dye wastewater by Fenton’s oxidation: Kinetic study,” *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 10, pp. S1158–S1163, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.arabjc.2013.02.009.
- [158] M. Muruganandham and M. Swaminathan, “Photochemical oxidation of reactive azo dye with UV-H₂O₂ process,” *Dyes and Pigments*, vol. 62, no. 3, pp. 269–275, Sep. 2004, doi: 10.1016/j.dyepig.2003.12.006.
- [159] E. Pajootan, M. Arami, and M. Rahimdokht, “Application of carbon nanotubes coated electrodes and Immobilized TiO₂ for dye degradation in a continuous photocatalytic-electro-fenton Process,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 53, p. 16261–16269, 2014, doi: 10.1021/ie5024589.
- [160] X. Zhou, Z. Hou, L. Lv, J. Song, and Z. Yin, “Electro-Fenton with peroxi-coagulation as a feasible pre-treatment for high-strength refractory coke plant wastewater: Parameters optimization, removal behavior and kinetics analysis,” *Chemosphere*, vol. 238, pp. 1–8, Jan. 2020.

- [161] P. V. Nidheesh and R. Gandhimathi, "Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: An overview," *Desalination*, vol. 299, pp. 1–15, 2012, doi: 10.1016/j.desal.2012.05.011.
- [162] F. Görmez, Ö. Görmez, E. Yabalak, and B. Gözmen, "Application of the central composite design to mineralization of olive mill wastewater by the electro/FeII/persulfate oxidation method," *SN Applied Sciences*, vol. 2, no. 178, 2020, doi: 10.1007/s42452-020-1986-y.
- [163] M. G. Nayak and A. P. Vyas, "Optimization of microwave-assisted biodiesel production from Papaya oil using response surface methodology," *Renewable Energy*, vol. 138, pp. 18–28, 2019, doi: 10.1016/j.renene.2019.01.054.
- [164] M. Ahmadi, F. Ghanbari, and S. Madihi-Bidgoli, "Photoperoxi-coagulation using activated carbon fiber cathode as an efficient method for benzotriazole removal from aqueous solutions: Modeling, optimization and mechanism," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 322–323, pp. 85–94, 2016, doi: 10.1016/j.jphotochem.2016.02.025.
- [165] A. R. Khataee, M. Fathinia, S. Aber, and M. Zarei, "Optimization of photocatalytic treatment of dye solution on supported TiO₂ nanoparticles by central composite design: Intermediates identification," *Journal of Hazardous Materials*, 2010, doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.05.096.
- [166] S. N. Nam, H. Cho, J. Han, N. Her, and J. Yoon, "Photocatalytic degradation of acesulfame K: Optimization using the Box–Behnken design (BBD)," *Process Safety and Environmental Protection*, 2018, doi: 10.1016/j.psep.2017.09.002.
- [167] N. Biglarijoo, S. A. Mirbagheri, M. Ehteshami, and S. M. Ghaznavi, "Optimization of Fenton process using response surface methodology and analytic hierarchy process for landfill leachate treatment," *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 104, no. Part A, pp. 150–160, 2016, doi: 10.1016/j.psep.2016.08.019.
- [168] K. Yetilmezsoy, S. Demirel, and R. J. Vanderbei, "Response surface modeling of Pb (II) removal from aqueous solution by Pistacia vera L.: Box--Behnken experimental design," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 171, no. 1–3, pp. 551–562, 2009.
- [169] S. Ahmadzadeh and M. Dolatabadi, "Modeling and kinetics study of electrochemical peroxidation process for mineralization of bisphenol A; a new paradigm for groundwater treatment," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 254, pp. 76–82, 2018, doi: 10.1016/j.molliq.2018.01.080.
- [170] A. Babuponnusami and K. Muthukumar, "A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 2, no. 1, pp. 557–572, 2014, doi: 10.1016/j.jece.2013.10.011.
- [171] P. V. Nidheesh and R. Gandhimathi, "Trends in electro-fenton process for water and wastewater treatment: An overview," *Desalination*, vol. 299, pp. 1–15, Aug. 2012, doi: 10.1016/j.desal.2012.05.011.
- [172] M. Sun, X. R. Ru, and L. F. Zhai, "In-situ fabrication of supported iron oxides from synthetic acid mine drainage: High catalytic activities and good stabilities towards

- electro-Fenton reaction,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 165, pp. 103–110, 2015, doi: 10.1016/j.apcatb.2014.09.077.
- [173] A. Ledezma Estrada, Y.-Y. Li, and A. Wang, “Biodegradability enhancement of wastewater containing cefalexin by means of the electro-Fenton oxidation process,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 227, no. 228, pp. 41–48, 2012, doi: 10.1016/j.jhazmat.2012.04.079.
- [174] P. Bansal and A. Verma, “Synergistic effect of dual process (photocatalysis and photo-Fenton) for the degradation of Cephalexin using TiO₂ immobilized novel clay beads with waste fly ash/foundry sand,” *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 342, pp. 131–142, 2017, doi: 10.1016/j.jphotochem.2017.04.010.
- [175] P. Bansal, A. Verma, C. Mehta, J. Singla, and A. P. Toor, “Assessment of integrated binary process by coupling photocatalysis and photo-Fenton for the removal of cephalexin from aqueous solution,” *Journal of Materials Science*, vol. 53, no. 10, pp. 7326–7343, 2018, doi: 10.1007/s10853-018-2094-x.
- [176] T. J. Al-Musawi, H. Kamani, E. Bazrafshan, A. H. Panahi, M. F. Silva, and G. Abi, “Optimization the effects of physicochemical parameters on the degradation of cephalexin in sono-Fenton reactor by using Box-Behnken response surface methodology,” *Catalysis Letters*, vol. 149, no. 5, pp. 1186–1196, 2019, doi: 10.1007/s10562-019-02713-x.
- [177] H. Ayoub *et al.*, “Iron-impregnated zeolite catalyst for efficient removal of micropollutants at very low concentration from Meurthe river,” *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 25, no. 35, pp. 34950–34967, 2018, doi: 10.1007/s11356-018-1214-0.
- [178] Y. Li *et al.*, “Modified carbon felt made using CexA1-xO₂ composites as a cathode in electro-Fenton system to degrade ciprofloxacin,” *RSC Advances*, vol. 7, no. 43, pp. 27065–27078, 2017, doi: 10.1039/c7ra03302h.
- [179] Y. Li, J. Han, B. Xie, Y. Li, S. Zhan, and Y. Tian, “Synergistic degradation of antimicrobial agent ciprofloxacin in water by using 3D CeO₂/RGO composite as cathode in electro-Fenton system,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 784, pp. 6–12, 2017, doi: 10.1016/j.jelechem.2016.11.057.
- [180] Y. Li, Y. Li, B. Xie, J. Han, S. Zhan, and Y. Tian, “Efficient mineralization of ciprofloxacin using a 3D CexZr1-xO₂/RGO composite cathode,” *Environmental Science: Nano*, vol. 4, no. 2, pp. 425–436, 2017, doi: 10.1039/c6en00447d.
- [181] V. Rani, R. K. Das, and A. K. Golder, “Fabrication of reduced graphene oxide-graphite paste electrode for H₂O₂ formation and its implication for ciprofloxacin degradation,” *Surfaces and Interfaces*, vol. 7, no. November 2016, pp. 99–105, 2017, doi: 10.1016/j.surfin.2017.03.003.
- [182] G. Divyapriya, I. Nambi, and J. Senthilnathan, “Ferrocene functionalized graphene based electrode for the electro-Fenton oxidation of ciprofloxacin,” *Chemosphere*, vol. 209, pp. 113–123, 2018, doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.05.148.
- [183] A. Wang *et al.*, “Efficient mineralization of antibiotic ciprofloxacin in acid aqueous medium by a novel photoelectro-Fenton process using a microwave discharge electrodeless lamp irradiation,” *Journal of Hazardous Materials*, vol.

- 342, pp. 364–374, 2018, doi: 10.1016/j.jhazmat.2017.08.050.
- [184] Y. Li *et al.*, “Heterogeneous electrocatalytic degradation of ciprofloxacin by ternary Ce₃ZrFe₄O_{14-x}/CF composite cathode,” *Catalysis Today*, vol. 327, no. January 2018, pp. 116–125, 2019, doi: 10.1016/j.cattod.2018.05.043.
- [185] Y. Sun, Y. Li, X. Mi, S. Zhan, and W. Hu, “Evaluation of ciprofloxacin destruction between ordered mesoporous and bulk NiMn₂O₄/CF cathode: efficient mineralization in a heterogeneous electro-Fenton-like process,” *Environmental Science: Nano*, vol. 6, no. 2, pp. 661–671, 2019, doi: 10.1039/c8en01279b.
- [186] X. Mi, J. Han, Y. Sun, Y. Li, W. Hu, and S. Zhan, “Enhanced catalytic degradation by using RGO-Ce/WO₃ nanosheets modified CF as electro-Fenton cathode: Influence factors, reaction mechanism and pathways,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 367, no. September 2018, pp. 365–374, 2019, doi: 10.1016/j.jhazmat.2018.12.074.
- [187] X. Mi *et al.*, “Electro-Fenton degradation of ciprofloxacin with highly ordered mesoporous MnCo₂O₄-CF cathode: Enhanced redox capacity and accelerated electron transfer,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 358, no. July 2018, pp. 299–309, 2019, doi: 10.1016/j.cej.2018.10.047.
- [188] A. Huang, D. Zhi, H. Tang, L. Jiang, S. Luo, and Y. Zhou, “Effect of Fe²⁺, Mn²⁺ catalysts on the performance of electro-Fenton degradation of antibiotic ciprofloxacin, and expanding the utilizing of acid mine drainage,” *Science of the Total Environment*, vol. 720, p. 137560, 2020, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.137560.
- [189] X. Mi, M. Yang, L. Xie, Y. Li, Y. Sun, and S. Zhan, “RGO/MoS₂/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ electro-Fenton cathode with higher matching and complementarity for efficient degradation of ciprofloxacin,” *Catalysis Today*, vol. 339, no. October 2018, pp. 371–378, 2020, doi: 10.1016/j.cattod.2019.03.013.
- [190] X. Jing, Y. Cao, X. Zhang, D. Wang, X. Wu, and H. Xu, “Biosorption of Cr(VI) from simulated wastewater using a cationic surfactant modified spent mushroom,” *Desalination*, vol. 269, pp. 120–127, 2011, doi: 10.1016/j.desal.2010.10.050.
- [191] S. S. Abu Amr, H. A. Aziz, M. N. Adlan, and M. J. K. Bashir, “Pretreatment of stabilized leachate using ozone/persulfate oxidation process,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 221, pp. 492–499, Apr. 2013, doi: 10.1016/j.cej.2013.02.038.
- [192] S. H. Lin and C. P. Huang, “Adsorption of hydrazoic acid from aqueous solution by macroreticular resin,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 84, pp. 217–228, 2001, doi: 10.1016/s0304-3894(01)00228-x.
- [193] J. Hoigné and H. Bader, “Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water-I. Non-dissociating organic compounds,” *Water Research*, vol. 17, no. 2, pp. 173–183, 1983, doi: 10.1016/0043-1354(83)90098-2.
- [194] W. A. Pryor *et al.*, “A practical method for preparing peroxyxynitrite solutions of low ionic strength and free of hydrogen peroxide,” *Free Radical Biology and Medicine*, vol. 18, no. 1, pp. 75–83, 1995, doi: 10.1016/0891-5849(94)00105-S.
- [195] E. A. Betterton and D. Craig, “Kinetics and mechanism of the reaction of azide

- with ozone in aqueous solution,” *Journal of the Air & Waste Management Association*, vol. 49, no. 49, pp. 1096–2247, 1999, doi: 10.1080/10473289.1999.10463958.
- [196] M. Zarei, A. Niaei, D. Salari, and A. Khataee, “Application of response surface methodology for optimization of peroxi-coagulation of textile dye solution using carbon nanotube--PTFE cathode,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 173, no. 1–3, pp. 544–551, 2010.
- [197] A. Aleboyeh, N. Daneshvar, and M. B. Kasiri, “Optimization of CI Acid Red 14 azo dye removal by electrocoagulation batch process with response surface methodology,” *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, vol. 47, no. 5, pp. 827–832, 2008.
- [198] S. C. R. Santos and R. A. R. Boaventura, “Adsorption modelling of textile dyes by sepiolite,” *Applied Clay Science*, vol. 42, no. 1–2, pp. 137–145, 2008.
- [199] S. Karimifard and M. R. A. Moghaddam, “Application of response surface methodology in physicochemical removal of dyes from wastewater: a critical review,” *Science of the Total Environment*, vol. 640, pp. 772–797, 2018.
- [200] S.-N. Nam, H. Cho, J. Han, N. Her, and J. Yoon, “Photocatalytic degradation of acesulfame K: optimization using the Box--Behnken design (BBD),” *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 113, pp. 10–21, 2018.
- [201] S. S. Abu Amr, H. A. Aziz, and M. N. Adlan, “Optimization of stabilized leachate treatment using ozone/persulfate in the advanced oxidation process,” *Waste Management*, vol. 33, no. 6, pp. 1434–1441, 2013, doi: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.01.039>.
- [202] J. Xu, Y. Li, M. Qian, J. Pan, J. Ding, and B. Guan, “Amino-functionalized synthesis of MnO₂-NH₂-GO for catalytic ozonation of cephalexin,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 256, pp. 1–7, 2019, doi: 10.1016/j.apcatb.2019.117797.
- [203] J. Akhtar and N. A. S. Amin, “Ozonation of cephalexin antibiotic using granular activated carbon in a circulating reactor,” *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, vol. 37, no. 4, pp. 653–663, 2015.
- [204] J. Akhtar, N. A. S. Amin, and W. Junjie, “Optimization studies for catalytic ozonation of cephalexin antibiotic in a batch reactor,” *Journal of Water Supply: Research and Technology - AQUA*, vol. 61, no. 7, pp. 413–426, 2012, doi: 10.2166/aqua.2012.054.
- [205] T. H. de O. Norte, R. B. P. Marcelino, F. H. A. Medeiros, R. P. L. Moreira, C. C. Amorim, and R. M. Lago, “Ozone oxidation of β -lactam antibiotic molecules and toxicity decrease in aqueous solution and industrial wastewaters heavily contaminated,” *Ozone: Science and Engineering*, vol. 40, no. 5, pp. 385–391, 2018, doi: 10.1080/01919512.2018.1444977.
- [206] H. El-taliawy *et al.*, “Ozonation efficiency in removing organic micro pollutants from wastewater with respect to hydraulic loading rates and different wastewaters,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 325, pp. 310–321, 2017, doi: 10.1016/j.cej.2017.05.019.

- [207] M. Sui, S. Xing, L. Sheng, S. Huang, and H. Guo, "Heterogeneous catalytic ozonation of ciprofloxacin in water with carbon nanotube supported manganese oxides as catalyst," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 227–228, pp. 227–236, 2012, doi: 10.1016/j.jhazmat.2012.05.039.
- [208] M. Bobu, A. Yediler, I. Siminiceanu, F. Zhang, and S. Schulte-Hostede, "Comparison of different advanced oxidation processes for the degradation of two fluoroquinolone antibiotics in aqueous solutions," *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, vol. 48, no. 3, pp. 251–262, 2013, doi: 10.1080/10934529.2013.726805.
- [209] A. M. Chávez *et al.*, "Removal of organic micropollutants from a municipal wastewater secondary effluent by UVA-LED photocatalytic ozonation," *Catalysts*, vol. 9, no. 5, pp. 1–16, 2019.
- [210] H. Wang *et al.*, "Oxidation of emerging biocides and antibiotics in wastewater by ozonation and the electro-peroxone process," *Chemosphere*, vol. 235, pp. 575–585, 2019, doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.06.205.
- [211] R. Wajahat, A. Yasar, A. M. Khan, A. B. Tabinda, and S. G. Bhatti, "Ozonation and photo-driven oxidation of ciprofloxacin in pharmaceutical wastewater: Degradation kinetics and energy requirements," *Polish Journal of Environmental Studies*, vol. 28, no. 3, pp. 1933–1938, 2019, doi: 10.15244/pjoes/90597.
- [212] F. Daoud, D. Pelzer, S. Zuehlke, M. Spiteller, and O. Kayser, "Ozone pretreatment of process waste water generated in course of fluoroquinolone production," *Chemosphere*, vol. 185, pp. 953–963, 2017, doi: 10.1016/j.chemosphere.2017.07.040.
- [213] C. Rodrigues-Silva, R. S. Porto, S. G. dos Santos, J. Schneider, and S. Rath, "Fluoroquinolones in hospital wastewater: Analytical method, occurrence, treatment with ozone and residual antimicrobial activity evaluation," *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol. 30, no. 7, pp. 1447–1457, 2019, doi: 10.21577/0103-5053.20190040.
- [214] T. . Vasconcelos, K. Kümmerer, D. M. Henriques, and A. F. Martins, "Ciprofloxacin in hospital effluent: Degradation by ozone and photoprocesses," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 169, pp. 1154–1158, 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.03.143.
- [215] M. Aram, M. Farhadian, A. R. Solaimany Nazar, S. Tangestaninejad, P. Eskandari, and B. H. Jeon, "Metronidazole and Cephalexin degradation by using of Urea/TiO₂/ZnFe₂O₄/Clinoptilolite catalyst under visible-light irradiation and ozone injection," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 304, pp. 1–13, 2020, doi: 10.1016/j.molliq.2020.112764.
- [216] K. González-Labrada, R. Richard, C. Andriantsiferana, H. Valdés, U. J. Jáuregui-Haza, and M. H. Manero, "Enhancement of ciprofloxacin degradation in aqueous system by heterogeneous catalytic ozonation," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 27, no. 2, pp. 1246–1255, 2020, doi: 10.1007/s11356-018-3559-9.
- [217] O. Nemati Sani, A. A. Navaei fezabady, M. Yazdani, and M. Taghavi, "Catalytic

- ozonation of ciprofloxacin using γ -Al₂O₃ nanoparticles in synthetic and real wastewaters,” *Journal of Water Process Engineering*, vol. 32, pp. 1–6, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.jwpe.2019.100894.
- [218] A. Hassani, A. Khataee, S. Karaca, and M. Fathinia, “Heterogeneous photocatalytic ozonation of ciprofloxacin using synthesized titanium dioxide nanoparticles on a montmorillonite support: Parametric studies, mechanistic analysis and intermediates identification,” *RSC Advances*, vol. 6, no. 90, pp. 87569–87583, 2016, doi: 10.1039/c6ra19191f.
- [219] C. Liu, V. Nanaboina, and G. Korshin, “Spectroscopic study of the degradation of antibiotics and the generation of representative EfOM oxidation products in ozonated wastewater,” *Chemosphere*, vol. 86, no. 8, pp. 774–782, 2012, doi: 10.1016/j.chemosphere.2011.11.003.
- [220] O. A. Alsager, M. N. Alnajrani, H. A. Abuelizz, and I. A. Aldaghmani, “Removal of antibiotics from water and waste milk by ozonation: kinetics, byproducts, and antimicrobial activity,” *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 158, no. April, pp. 114–122, 2018, doi: 10.1016/j.ecoenv.2018.04.024.
- [221] L. Luo *et al.*, “Heterogeneous catalytic ozonation of ciprofloxacin in aqueous solution using a manganese-modified silicate ore,” *RSC Advances*, vol. 8, no. 58, pp. 33534–33541, 2018, doi: 10.1039/C8RA06880A.
- [222] B. De Witte, J. Dewulf, K. Demeestere, and H. Van Langenhove, “Ozonation and advanced oxidation by the peroxone process of ciprofloxacin in water,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 161, no. 2–3, pp. 701–708, 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.04.021.
- [223] B. Dewitte, J. Dewulf, K. Demeestere, V. Van De Vyvere, P. De Wispelaere, and H. Van Langenhove, “Ozonation of ciprofloxacin in water: HRMS identification of reaction products and pathways,” *Environmental Science and Technology*, vol. 42, no. 13, pp. 4889–4895, 2008, doi: 10.1021/es8000689.
- [224] I. C. Iakovides *et al.*, “Continuous ozonation of urban wastewater: Removal of antibiotics, antibiotic-resistant *Escherichia coli* and antibiotic resistance genes and phytotoxicity,” *Water Research*, vol. 159, pp. 333–347, 2019, doi: 10.1016/j.watres.2019.05.025.
- [225] N. E. Paucar, I. Kim, H. Tanaka, and C. Sato, “Ozone treatment process for the removal of pharmaceuticals and personal care products in wastewater,” *Ozone: Science and Engineering*, vol. 41, no. 1, pp. 3–16, 2019, doi: 10.1080/01919512.2018.1482456.
- [226] J. Hollender *et al.*, “Elimination of organic micropollutants in a municipal wastewater treatment plant upgraded with a full-scale post-ozonation followed by sand filtration,” *Environmental Science and Technology*, vol. 43, no. 20, pp. 7862–7869, 2009, doi: 10.1021/es9014629.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

İletişim Bilgisi: irfan.basturk@hotmail.com

Makaleler

1. I. Basturk, G. Varank, S. Murat Hocaoglu, and S. Yazici Guvenc, “Medical laboratory wastewater treatment by electro-fenton process: Modeling and optimization using central composite design,” *Water Environment Research*, 2020, pp. 1–16.

2. I. Basturk, G. Varank, S. Murat-Hocaoglu, S. Yazici-Guvenc, E. Oktem-Olgun, and O. Canli, “Characterization and treatment of medical laboratory wastewater by ozonation: optimization of toxicity removal by central composite design,” *Ozone: Science & Engineering*, 2020, pp. 1–15.

3. I. Basturk, G. Varank, S. Murat-Hocaoglu, S. Yazici-Guvenc, E. Can-Guven, E. Oktem-Olgun, and O. Canli, “Simultaneous degradation of Cephalexin, Ciprofloxacin, and Clarithromycin from medical laboratory wastewater by Electro-Fenton process”, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, doi: 10.1016/j.jece.2020.104666. (baskıda-Journal Pre-proof).