

**SULU ORTAMLARDA TETRASİKLINLERİN MİKRO
BOYUTLU SIFIR DEĞERLİKLİ DEMİR PARTİKÜLLERİ
İLE GİDERİMİ**

Burçin YILDIZ

Yüksek Lisans Tezi

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Özge HANAY

TEMMUZ-2014

**T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SULU ORTAMLARDA TETRASİKLİNLERİN MİKRO BOYUTLU SIFIR
DEĞERLİKLİ DEMİR PARTİKÜLLERİ İLE GİDERİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Burçin YILDIZ

(102112108)

Anabilim Dalı: Çevre Mühendisliği

Programı: Çevre Bilimleri

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Özge HANAY

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 30 Haziran 2014

TEMMUZ-2014

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SULU ORTAMLARDA TETRASİKLİNLERİN MİKRO BOYUTLU SIFIR
DEĞERLİKLİ DEMİR PARTİKÜLLERİ İLE GİDERİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Burçin YILDIZ

(102112108)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 30 Haziran 2014

Tezin Savunulduğu Tarih : 16 Temmuz 2014

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Özge HANAY (F.Ü)

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Halil HASAR (F.Ü)

Yrd. Doç. Dr. Ramazan ORHAN (F.Ü)

TEMMUZ-2014

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Bölümü Çevre Bilimleri Programı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak hazırlanmıştır. Çalışma TÜBİTAK tarafından 111Y092 nolu proje kapsamında desteklenmiştir.

Tez konumun seçilmesinde ve planlanmasında, literatür bilgilerinin toplanmasında, deneysel çalışmaların yürütülmesinde ve sonuçların değerlendirilmesi aşamasında değerli bilgi, deneyim, anlayış ve desteğini esirgemeyen çok değerli danışman hocam Yrd.Doç.Dr. Özge HANAY'a sonsuz teşekkür ederim.

Her sıkıntıda yanımda olan değerli arkadaşlarım Öznur YÜZGEÇ ve Işıl ÖZDEMİR'e teşekkür ederim.

Ayrıca öğrenim hayatım boyunca benden desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, hayatım boyunca minnettar kalacağım sevgili ailem; annem, babam ve abime en içten teşekkürlerimi sunarım.

Burçin YILDIZ

ELAZIĞ-2014

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ÖZET	iv
SUMMARY.....	v
TABLolar LİSTESİ.....	vii
KISALTMALAR	viii
SEMBOLLER LİSTESİ.....	ix
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı	2
2. FARMASÖTİKLER.....	3
2.1. Antibiyotikler.....	4
2.1.1. Antibiyotiklerin Sınıflandırılması.....	5
2.1.2. Tetrasiklinler	6
2.2. Dünyada ve Türkiye’de Antibiyotik Tüketimi.....	9
2.3. Çevredeki Antibiyotiklerin Kaynakları.....	13
2.4. Antibiyotiklerin Çevresel Etkisi	16
2.4.1. Toksik Etkiler	16
2.4.2. Antibiyotik Direnci	17
2.5. Antibiyotiklerin Giderim Yöntemleri	18
2.5.1. İleri Oksidasyon Prosesleri.....	20
2.5.2. Membran Teknolojisi.....	21
2.5.3. Sorpsiyon.....	22
2.5.3.1. Adsorpsiyon	23
3. MİKRO BOYUTLU SIFIR DEĞERLİKLİ DEMİR (mZVI).....	24
3.1. ZVI Uygulaması Sırasında Fe İyonlarının Serbest Kalması	26
3.2. Reaktivite	27
3.3. Yeraltı Suyu ve Atıksulardan ZVI ile Tehlikeli Kirleticilerin Giderimi	28
4. ADSORPSİYON	39
4.1. Adsorpsiyon Türleri.....	40
4.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon	40
4.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon.....	40
4.1.3. Biyolojik Adsorpsiyon	41

4.1.4	İyonik Adsorpsiyon	41
4.2	Adsorpsiyon Kinetiği	41
4.3.	Adsorpsiyon İzotermi	42
4.3.1.	Langmuir İzotermi	43
4.3.2.	Freundlich İzotermi.....	43
5.	MİKRO BOYUTLU SIFIR DEĞERLİKLİ DEMİR (ZVI) İLE İLGİLİ YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR.....	44
6.	MATERYAL VE METOT	51
6.1.	Sıfır Değerlikli Mikro Boyuttaki Demirin Hazırlanması.....	51
6.2.	SEM ve EDX Analizi.....	51
6.3.	Kesikli Deney Serileri.....	51
6.4.	Tetrasiklinlerin Analizi	53
6.4.1.	Tetrasiklinlerin Ara Ürünlerinin Analizi.....	54
6.5.	Diğer Analizler	55
7.	BULGULAR ve TARTIŞMA	56
7.1.	SEM ve EDX Analiz Sonuçları.....	56
7.2.	Mikro ZVI (mZVI) ile Yapılan Deney Serileri.....	57
7.2.1.	pH'ın Etkisi.....	57
7.2.2.	Mikro ZVI Dozajının Etkisi.....	62
7.2.3.	Reaksiyon Sıcaklığının Etkisi	64
7.2.4.	mZVI ile Kinetik Çalışma Sonuçları	65
7.2.5.	mZVI ile İzoterm Çalışma Sonuçları.....	67
7.3.	Tetrasiklinlerin Parçalanma Ürünleri.....	70
7.3.1.	mZVI ile Belirlenen Ara Ürünler	71
7.4.	Desorpsiyon Sonuçları	73
8.	SONUÇLAR.....	75
	KAYNAKLAR.....	77
	EKLER.....	90
	ÖZGEÇMİŞ	93

ÖZET

Bu çalışmanın temel amacı, mikro boyutlu sıfır değerlikli demir (mZVI) ile tetrasiklin (TC), oksitetrasiklin (OTC) ve klortetrasiklin (CTC)'in giderim mekanizmalarını ve giderim çalışmaları sırasında dönüşüm ürünlerinin oluşumunu belirlemektir. TC, OTC ve CTC'nin giderim verimliliğini ve adsorpsiyon kinetiklerini değerlendirmek amacıyla çözelti pH'sı, mZVI dozajı ve reaksiyon sıcaklığı, kesikli deney serileri ile çalışılmıştır. Artan sıcaklık ve demir dozajı, giderim verimlerini arttırmasına rağmen sonuçlar, her üç tetrasiklin bileşiğinin gideriminde pH'nın önemli bir unsur olduğunu göstermiştir. Optimum pH tetrasiklin ve oksitetrasiklin için benzer olarak bulunurken klortetrasiklin'de tamamen farklı bir durum gözlenmiştir. TC ve OTC için optimum pH, 3 iken CTC için bu değer 9 olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon kinetikleri, yalancı ikinci dereceden modele uyum sağlamıştır. mZVI üzerine sırasıyla, TC, OTC ve CTC'nin 23.98, 34.01 ve 28.17 mg/g maksimum adsorplanma kapasiteleri ile Langmuir Modeli'ne göre hesap edilmiştir. TC için ana dönüşüm ürünü, 15 dk içinde mZVI üzerine hızlı bir şekilde sorplanan 4-epi-tetrasiklin idi. Dönüşüm ürünleri, OTC için β -Apo-OTC ve α -Apo-OTC ve CTC için 4-epi-klortetrasiklin ile anhidroklortetrasiklin olarak bulundu. TC, OTC ve CTC'nin mZVI ile birlikte kullanıldığı deneysel araştırmada giderim mekanizmasının parçalanma proseslerinden ziyade adsorpsiyon olduğu sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Tetrasiklinler, Dönüşüm ürünü, Adsorpsiyon kinetiği, Mikro boyutlu sıfır değerlikli demir

SUMMARY

The Removal of Tetracyclines by Microscale Zerovalent Iron (mZVI) from Aqueous Solutions

The main objective of this study was to determine the removal mechanism of tetracycline (TC), oxytetracycline (OTC) and chlorotetracycline (CTC) by microscale zerovalent iron (mZVI) and the formation of transformation products during the removal studies. Solution pH, iron dose and reaction temperature were studied with a batch experimental series in order to evaluate the removal efficiency of TC, OTC and CTC and the adsorption kinetics. The results showed that pH was a key factor in removing all three tetracycline compounds, although increasing the temperature and iron dose enhanced their removal efficiency. When the optimal pH was similarly for tetracycline and oxytetracycline, different behaviour was observed for chlorotetracycline. When the optimal pH was 3 for TC and OTC, this value was determined as 9 for CTC. The adsorption kinetics fitted perfectly the pseudo-second-order model. Data was interpreted by the Langmuir Model with the maximum adsorption capacity of 23.98, 34.01 and 28.17 mg/g (60⁰C) of TC, OTC and CTC on mZVI, respectively. The main transformation product was 4-epi-tetracycline for TC which quickly sorbed onto mZVI within 15 min. Transformation products were found as β -Apo-OTC and α -Apo-OTC for OTC and 4-epi-chlorotetracycline and anhydrochlorotetracycline for CTC. The removal mechanism of TC, OTC and CTC using mZVI surface was concluded as adsorption rather than degradation process.

Keywords: Tetracyclines, Transformation product, Adsorption kinetic, Microscale zerovalent iron

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Çevrede yaygın olarak tespit edilen farmasötik grupları.....	4
Şekil 2.2.	Tetrasiklin antibiyotiklerinin kimyasal yapısı.....	7
Şekil 2.3.	pH'nın bir fonksiyonu olarak OTC türleşmesi	8
Şekil 2.4.	Dünyada ilaç gruplarına göre tüketim verileri	10
Şekil 2.5.	Türkiye'de ilaç gruplarına göre tüketim verileri.....	11
Şekil 2.6.	Çevredeki antibiyotiklerin başlıca yolları.....	14
Şekil 2.7.	Tıbbi ilaçların biyokütle adsorpsiyonu ve absorpsiyonu	22
Şekil 3.1.	Demir türlerinin standart redüksiyon potansiyelleri.....	24
Şekil 3.2.	Partikül çapına karşı spesifik yüzey alanı.....	25
Şekil 3.3.	Yeraltı suyunun remediasyonu için Fe partiküllerinin uygulanması için üç yaklaşım	31
Şekil 6.1.	Tetrasiklinlerin ve parçalanma ürünlerinin kimyasal yapıları	53
Şekil 6.2.	Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) ve tetrasiklin (TC), klortetrasiklin (CTC) ve oksitetrasiklin (OTC) kromatogramları.....	54
Şekil 6.3.	LC-MS/MS'in çalışır durumdaki görüntüsü.....	55
Şekil 7.1.	Mikro boyutlu ZVI'nin SEM görüntüsü ve EDX grafiği	56
Şekil 7.2.	Tetrasiklinlerin yapısı	59
Şekil 7.3.	TC (a), OTC (b) ve CTC (c) giderimine pH'ın etkisi (mZVI dozajı: 0.4 g/L, $(C_0)_{(TC,OTC,CTC)} : 60 \text{ mg/L}$, $T: 30^\circ\text{C}$).....	61
Şekil 7.4.	TC (a), OTC (b) ve CTC (c) giderimine mZVI dozajının etkisi ($C_0_{(TC,OTC,CTC)} : 60 \text{ mg/L}$, pH: 3 (TC ve OTC), pH: 9 (CTC), $T: 30^\circ\text{C}$).....	63
Şekil 7.5.	TC (a), OTC (b) ve CTC (c) giderimine sıcaklığın etkisi ($C_0_{(TC,OTC,CTC)} : 60 \text{ mg/L}$, pH: 3 (TC ve OTC), pH: 9 (CTC), mZVI dozajı: 0.4 g/L).....	64
Şekil 7.6.	Farklı sıcaklıklarda yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon kinetiği (a: TC, b: OTC, c: CTC).....	66
Şekil 7.7.	Tetrasiklinlerin Langmuir adsorpsiyon izotermi (a: TC, b: OTC, c: CTC).....	68
Şekil 7.8.	Tetrasiklinlerin Freundlich adsorpsiyon izotermi (a: TC, b: OTC, c: CTC)	69
Şekil 7.9.	mZVI ile TC ara ürünlerinin oluşumu	72
Şekil 7.10.	mZVI ile OTC ara ürünlerinin oluşumu	72
Şekil 7.11.	mZVI ile CTC ara ürünlerinin oluşumu	73
Şekil 7.12.	Ara ürünlerin desorplanan miktarları	74

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 2.1.	Tetrasiklin antibiyotiklerinin pKa değerleri (Şalcıoğlu, 2007).	8
Tablo 3.1.	Çeşitli türdeki kirleticilerin parçalanmasında sıfır değerlikli metallerin uygulanması (Suresh, 2009).	32
Tablo 3.2.	ZVI ile boyaların giderilmesi ile ilgili temsili çalışmalar	38
Tablo 7.1.	Mikro boyutlu ZVI için % olarak ağırlıkça ve atomik değerleri	57
Tablo 7.2.	mZVI'nın belirlenen fizikokimyasal özellikleri	57
Tablo 7.3.	Tetrasiklinlerin pKa değerleri.	58
Tablo 7.4.	Reaksiyon sonundaki pH değerleri.	61
Tablo 7.5.	Sıcaklık değişimi ile 1. ve 2.dereceden reaksiyon hız sabitleri	65
Tablo 7.6.	Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri	67
Tablo 7.7.	mZVI ile yapılan deney serileri ile belirlenen optimum pH, dozaj değerleri ve denge süresi	70

KISALTMALAR

ACTC	: Anhidroklortetrasiklin
AOP	: Amonyum Oksidasyon Potansiyeli
ATC	: Anhidrotetrasiklin
CAH	: Klorlu Alifatik Karbonlar
CTC	: Klortetrasiklin
DDD	: Belirlenmiş günlük doz
EATC	: 4-Epi-Anhidrotetrasiklin
EACTC	: 4-Epi-Anhidroklortetrasiklin
ECTC	: 4-Epi-Klortetrasiklin
ESAC	: Avrupa Antimikrobiyal Tüketim Gözetimi
ETC	: 4-Epitetrasiklin
EOTC	: 4-Epioksitetrasiklin
FEDESA	: Avrupa Hayvan Sağlığı Federasyonu
GAC	: Granüler Aktif Karbon
HPLC	: Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
mZVI	: Mikro Boyutlu Sıfır Değerlikli Demir
NAC	: Nitroaromatik Bileşik
nZVI	: Nano Boyutlu Sıfır Değerlikli Demir
OTC	: Oksitetrasiklin
PRB	: Geçirgen Reaktif Bariyer
TC	: Tetrasiklin
XPS	: X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi
ZVI	: Sıfır Değerlikli Demir
ZVM	: Sıfır Değerlikli Metal
α-Apo-OTC	: α -Apo-Oksitetrasiklin
β-Apo-OTC	: β -Apo-Oksitetrasiklin

SEMBOLLER LİSTESİ

c_e	: Tetrasiklinlerin dengedeki konsantrasyonu
E^0	: Standart redoks potansiyeli
k_1, k_2	: Adsorpsiyon hız sabitleri
K_b	: Bağ alanlarının ilgisine ilişkin Langmuir sabitidir
K_F	: Adsorpsiyon kapasitesinin bir indikatörü
k_M	: Kütle normalizeli yalancı birinci dereceden parçalanma hız sabiti
k_{obs}	: Gözlenen yalancı birinci dereceden parçalanma hız sabiti
k_{SA}	: Spesifik yüzey alanını normalize eden reaksiyon hız sabiti
pH_{zpc}	: Sıfır yük noktasındaki pH değeri
n	: Adsorpsiyon şiddetinin bir indikatörü
q	: Herhangi bir t anındaki birim adsorban (mZVI) tarafından adsorbe edilen madde miktarı
q_{den}	: Dengedeki birim adsorban (mZVI) tarafından adsorbe edilen madde miktarı
q_e	: Dengedeki konsantrasyonda birim mZVI için adsorplanan tetrasiklinlerin miktarı
q_m	: Adsorbentin tek tabaka kapasitesi

1. GİRİŞ

Günümüzde birçok farklı antimikrobiyal, antibiyotik ve sülfonamid benzeri kemoterapötik ajanlar, farklı hayvan hastalıklarının önlenmesi ve tedavisi için olduğu kadar gıda üretiminde kullanılan hayvanların gelişmesini teşvik etmek için de kullanılmaktadır (Corcia ve Nazzari, 2002). İlaç hammaddeleri (analjezik, antibiyotikler, antidepresanlar, antidiyabetikler, kontraseptifler, büyüme düzenleyiciler, ağrı kesiciler, sakinleştiriciler) ile yeraltı suyu kirlenmesi, yaygın olarak endişe uyandıran bir çevre sorunudur. Yaklaşık 3000 farklı bileşik, insan ve veteriner hekimliği alanında tıbbi ürünlerin bileşenleri olarak kullanılmakta ve farklı kimyasal yapılar (orijinal bileşikler ve atılan metabolitleri) oluşmaktadır. İlaç maddeleri aslında suda kalıntı olarak bulunur ve çevrenin doğal denge sistemini değiştirebilen tehlikeli kimyasal maddelerin bir parçası olarak kabul edilirler. Son zamanlarda, antibiyotikler hastane kanalizasyon sularında, atıksularda, nehirlerde ve atıksu arıtma tesislerinde ölçülmüştür (Ghauch vd., 2009).

Geçtiğimiz yıllarda, antibiyotiklerin yaygın olarak kullanımının ciddi bir sorun haline geldiği konusunda artan endişeler vardır, çünkü antibiyotiklerin, akut ve kronik toksisiteyi, sucül fotosentetik organizmalar üzerine etkiyi, yerel mikrobiyal popülasyonun bozulmasını ve mikroorganizmalar arasında antibiyotik dirençli genlerin yayılmasını içeren potansiyel yan etkileri vardır (Gao vd., 2012). Tetrasiklin (TC), oksitetrasiklin (OTC) ve klortetrasiklini (CTC) içeren tetrasiklinler, yaklaşık 70 yıldır insanlarda, veterinerlikte ve su ürünleri yetiştiriciliğinde yaygın olarak kullanılan geniş spektrumlu bir antibiyotik grubudur (Belkheiri vd., 2011). Bitkilere, kanalizasyon çamuru bakterilerine (Halling Sorensen vd., 1998) ve bir sulu ortam içinde *Daphnia magna* gibi hedef alınmayan organizmalara TC'lerin toksik etkileri rapor edilmiştir (Wollenberger vd., 2000). İlaveten, farmakolojik olarak aktif ürünler konvansiyonel arıtma teknolojileri ile tam olarak giderilemez, çünkü bu bileşikler, biyolojik parçalanma proseslerine son derece dirençlidir. Çeşitli çalışmalarda, biyolojik bir proste, TC giderim mekanizması sorpsiyon ile karakterize edilmiştir. Örneğin, nitrifikasyon granüler sisteminde ve aktif çamur prosesinde, TC'nin temel giderim mekanizmasının sorpsiyonun olduğu bulunmuştur (Kim vd., 2007). Ayrıca, Prado vd. (2009), yarı endüstriyel membran biyoreaktörde ve TC'nin biyolojik olmayan parçalanabilirliğinde TC gideriminin % 89'a ulaştığını gözlemlemişlerdir. Bu nedenle, son zamanlarda, bir sulu ortam içinde farmasötik maddelerin yok edilmesi amacıyla oksidatif prosesler gibi biyolojik olmayan proseslerin

uygulanmasına yönelik birçok çalışma yapılmıştır. Ultraviyole radyasyonu, ozonlamayı, fotokatalizi, fotolizi ve elektrokimyasal arıtımı içeren ileri oksidasyon prosesleri, TC'nin tamamen giderimi için tek başına veya bir biyolojik arıtım öncesinde kullanılmaktadır (Belkheiri vd., 2011).

Diğer yandan, TC'ler çok değerlikli katyonlar ile istikrarlı metal-ligand komplekslerinin oluşumuna katkıda bulunan elektron açısından zengin keton, amid ve hidroksil gruplarına sahip olduğundan TC'lerin kil materyallere, toprak ve tortulara son derece sorblandığı bildirilmiştir. Toz aktif karbon (Choi vd., 2008), manyetik nanopartiküller (Zhang vd., 2011a, b), tek ve çok duvarlı karbon nanotüpler (Zhang vd., 2011a, b), grafen oksit (Gao vd., 2012), geotit (Zhao vd., 2011) ve poligorskit (Chang vd., 2005) gibi çeşitli metaller, TC antibiyotiklerinin gideriminde incelenmiştir. Ayrıca, bu tür bileşiklerin giderimi için düşük maliyetli bir arıtımın uygulanmasına hala ihtiyaç vardır.

Son zamanlarda, toksik bileşiklerin arıtımı için sıfır değerlikli demirin (ZVI) kullanımı, büyük ölçüde ilgi görmektedir. Çünkü ZVI pahalı ve toksik olmayan, güçlü bir indirgeyici maddedir (Joo ve Cheng, 2006). ZVI kullanılarak yüksek verim ile, klorlu organik bileşikler (Zhang vd., 1998; Fennelly ve Roberts, 1998), nitroaromatik bileşikler (Zhang vd., 2009), pestisitler (Elliott vd., 2003), boyar maddeler (Fan vd., 2009) ve ağır metaller (Rivero-Huguet ve Marshall, 2009) dahil olmak üzere çeşitli kirleticileri yok etmek için birkaç girişimde bulunulmuştur. Ancak, ZVI ile antibiyotik etkileşimi üzerine daha az çalışma yapılmıştır (Ghauch vd., 2010).

1.1. Tezin Amacı

Bu çalışmadaki amaç, başlangıç çözelti pH'sının, ZVI dozajının ve reaksiyon sıcaklığı gibi farklı deney parametrelerin mikro boyutlu sıfır değerlikli demir ile TC'lerin giderimine olan etkisini incelemek ve optimum giderimin dönüşüm ürünlerini analiz ederek giderim mekanizmasını belirlemektir.

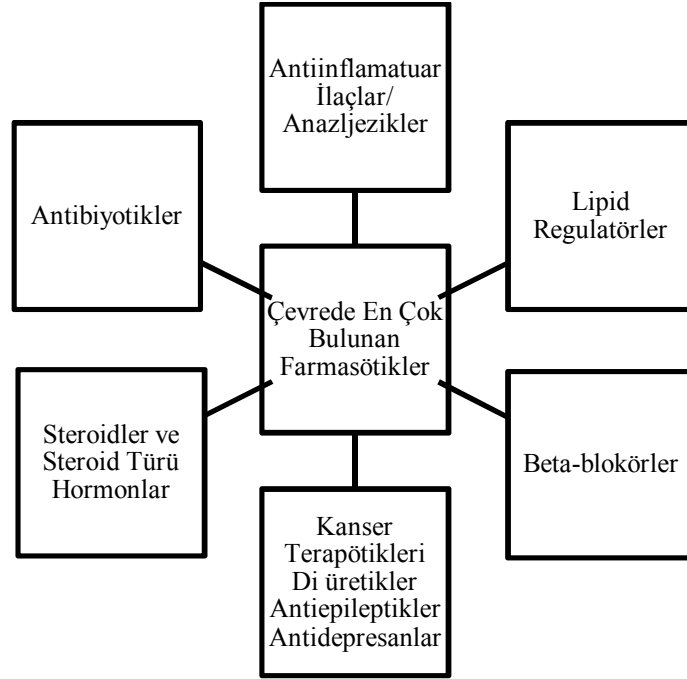
2. FARMASÖTİKLER

Farmasötikler medikal özelliklere sahip kimyasal maddeler grubudur. Günümüzde tıpta ve veteriner hekimlikte, tarımda ve su kültüründe olmak üzere geniş bir alanda kullanılmalarıyla modern hayatın önemli ve vazgeçilmez unsurları olmuşlardır (Ikehata vd., 2006).

Farmasötik aktif bileşikler farklı fonksiyonları, fizikokimyasal ve biyolojik özellikleri ile kompleks moleküllerdir. Modern farmasötiklerin birçoğu molekül ağırlığı 500 daltonın altında küçük organik bileşikler olmalarına rağmen, bu kimyasal maddeler hem inorganik hem de organik yapılar içerirler. Bu bileşikler biyouyumlu ve biyoaktif olmak için lipofilik oldukları kadar kısmen suda çözünür özelliktedirler. Bu farmasötik bileşikler organizmaya alındıktan sonra absorbe olurlar, organizmada böbrekler ve karaciğerde metabolize olmalarının ardından ise üre ve dışkı ile vücuttan uzaklaştırılırlar (Ikehata vd., 2006). Sahip oldukları özellikleri ile çevreye ulaşan ilaç aktif maddeleri çevrenin farklı katmanlarında biyoakümüle olabilirler. Sucul veya karasal ekosistemlerde olumsuz etkilere neden olabilirler (Halling Sorensen vd., 1998; Ternes, 1998).

Farmasötiklerin çevrede bulunuşları ilk olarak 1970'lerde bilim çevresinin ve halkın dikkatini çekmiştir. Ancak doksanlı yıllara kadar farmasötiklerin doğada bulunuşları, davranışları ve etkileri hakkında çok az çalışılmıştır. Doksanlardan günümüze kadar yapılan çalışmalar sonucunda ise farmasötik grubu içinde yer alan birçok bileşik ekosistemde tespit edilmiştir (Karaalp, 2010).

Çevrede en yaygın bulunan farmasötik bileşikler; antipiretikler, analjezikler, kan-lipit regülatörleri, antibiyotikler, antidepresanlar, kemoterapik ajanlar ve gebeliği önleyici ilaçlar olarak sınıflandırılabilir (Ikehata vd., 2006). Bu gruplar Şekil 2.1'de gösterilmektedir.



Şekil 2.1. Çevrede yaygın olarak tespit edilen farmasötik grupları (Karaalp, 2010).

2.1. Antibiyotikler

Antibiyotikler; bazı bakteriler (aktinomyces v.b.) veya mantar cinsinden mikroorganizmalar tarafından üreme ortamlarında oluşturulan, mikroorganizmalar üzerine öldürücü (biyosidal) veya üremelerini durdurucu (biyostatik) etki gösteren ve enfeksiyon hastalıklarının tedavisinde kullanılan maddelerdir (Koyuncu, 2012). Terim, ilk başta canlı organizmalara karşı bir biyolojik aktiviteye sahip herhangi bir madde olarak anılmıştır. Ancak, şimdi "antibiyotik" anti-bakteriyel, anti-fungal ya da anti-parazit etkinliği olan maddeleri ifade etmektedir. Organik kimyadaki gelişmeler sayesinde, birçok antibiyotik şimdi kimyasal sentez ile de elde edilmektedir. Diğer yandan, antibiyotikler şüpheli çevresel kirleticilerdir çünkü biyolojik olarak aktif olup, lipofilik özelliklere ve düşük biyobozunabilirliğe sahiptir (Yalap, 2008).

Antibiyotikler, enfeksiyonları önlemek ve tedavi etmek amacıyla tıpta ve veteriner hekimlikte kullanılmalarının yanı sıra balık çiftliklerinde ve hayvancılıkta büyüme faktörü olarak da yaygın olarak kullanılan, farmasötik bileşiklerin en önemli gruplarından biridir. Bakteriler, funguslar ve aktinomisetler gibi çeşitli mikroorganizma türleri tarafından biyosentez yoluyla oluşturulan antibiyotikler düşük konsantrasyonlarda kendilerine has mikroorganizma popülasyonları üzerinde üremelerini engelleyici ya da öldürücü etkide

bulanan, genelde moleküler ağırlıkları düşük olan mikrobiyal kökenli metabolitler olarak tanımlanabilirler. Son yıllarda bu tanım, antibiyotiklerin sentetik olarak da elde edilmelerinden dolayı sentetik ve yarı sentetik bileşikleri de içine alacak şekilde genişletilmiştir (Karaalp, 2010).

Farklı moleküler yapılar ve çeşitli kimyasal-fiziksel özellikler sergilemekte olan antibiyotikler, ortamın pH'sına bağlı olarak iyonize olma eğiliminde olup, pKa değerleri bileşiğin farklı fonksiyonel grupları ile bağlantılıdır (Thiele-Bruhn, 2003).

2.1.1. Antibiyotiklerin Sınıflandırılması

Antibiyotikler çeşitli şekillerde sınıflandırılabilir. Aynı veya benzer kimyasal yapıyı paylaşan antibiyotikler genellikle antibakteriyel aktivitenin, etkinliğin, toksisitenin benzer özelliklerini gösterdiği için en yaygın yöntem kimyasal yapısına göre bunları sınıflandırmaktır (Şalcıoğlu, 2007).

Antibiyotikler kimyasal yapılarına ve mikroorganizmalara karşı etki mekanizmalarına göre gruplandırılırlar (Karaalp, 2010).

a. Antibiyotiklerin Etki Mekanizmalarına Göre Sınıflandırılmaları

- i. Bakteri hücre duvar sentezini bozan ve litik enzimleri aktive edenler: Beta-Laktamlar
- ii. Sitoplazma membran permeabilitesini bozanlar: Polimiksinler, Gramisidin, Nistatin, Amfoterisin B, Kandisein, Ketokonazol ve diğer antifungal imidazoller, Flukonazol ve diğer antifungal trizoller, Hekzaklorofen, katyonik deterjanlar
- iii. Ribozomlarda protein sentezini bozanlar: Tetrasiklinler, aminoglikozitler, makrolidler, amfenikoller, linkozamidler, füsidik asit
- iv. Bakteri genetik materyali üzerine etki yapanlar (DNA ve RNA sentezini bozanlar): Florokinolonlar, Rifamisinler, Nalidiksik asit, Metronidazol, Aktinomisinler, Mitomisinler, Bleomisin, Asiklovir, Doksorubisin, Daunorubisin, Metotreksat
- v. Bakteriyel antimetabolitler: Sülfonamidler, Sülfonlar, izoniazid (INH), Etambutol, Trimetoprim

b. Antibiyotiklerin Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırılması

Antibiyotikler kimyasal yapılarına göre sekiz grupta incelenebilirler:

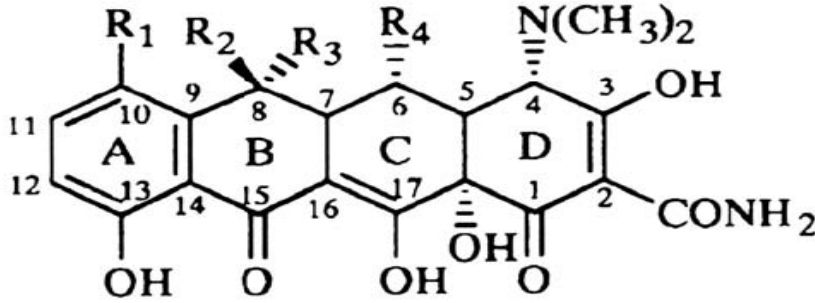
- i. B-Laktam antibiyotikleri
- ii. Aminoglikozit antibiyotikleri
- iii. Tetrasiklinler
- iv. Makrolit antibiyotikler
- v. Polipeptit antibiyotikler
- vi. Linkomisin grubu antibiyotikler
- vii. Kloramfenikol grubu antibiyotikler
- viii. Çeşitli yapıdaki antibiyotikler

2.1.2.Tetrasiklinler

Bu ilaçların ilk üyesi olan klortetrasiklin, 1948’de Duggar tarafından *Streptomyces aureofaciens* kültüründen, bundan 1 yıl sonra da oksitetrasiklin Finlav tarafından *Streptomyces rimosus* kültüründen elde edilmiştir. Klortetrasiklinden bir molekül klorun uzaklaştırılmasıyla 1952’de yarı sentetik olarak tetrasiklin hazırlanmıştır. Tetrasiklinler amfoter maddelerdir yani asit ve bazlarla tuzları oluştururlar. pH 7’de suda çok az çözündükleri, dolaşıma geçen ilaçlardan oksitetrasiklinin, % 20-40, tetrasiklinin % 45-65, klortetrasiklinin % 50-70 oranlarında plazma proteinlerine bağlandığı bildirilmiştir. Tetrasiklinlerin vücutta kısmen biyotransformasyona uğradıkları, idrar, dokular ve dışkıda en fazla bulunan metabolitlerinin tetrasiklin ana maddesi olduğu bildirilmektedir. Tüm tetrasiklinlerin safrada plazmadakine göre 5-10 katı daha yüksek yoğunlukta bulunduğu bildirilmiştir. Tetrasiklinler büyük ölçüde idrarla, ikinci derecede safra yoluyla atılırlar (Geçer, 2006).

Tetrasiklinler (TC’ler) veteriner hekimlikte yaygın olarak kullanılan geniş spektrumlu antibakteriyallerdir. Çok sayıda gram-pozitif ve gram-negatif bakterinin yanı sıra myco plazma ve Chlamydia gibi çeşitli organizmalara karşı aktiftirler (Şalcıoğlu, 2007). Bakteri hücre duvarından içeriye pasif difüzyon ve enerji bağımlı aktif taşıma ile iki şekilde geçmektedirler. Hücre içine giren tetrasiklinler reversibl olarak 30S ribozomal subnite bağlanmakta ve protein sentezini inhibe etmektedir (Akbulut, 2012). Tetrasiklin (TC), oksitetrasiklin (OTC) ve klortetrasiklinler (CTC) birçok ülkede sağlığı korumak ve

büyüme verimliliğini arttırmak için hayvan beslemesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu kimyasallar bir karboksiamid fonksiyonel grubu ile birlikte kısmen birleştirilmiş dört halka yapısı ile karakterize edilir (Şalcıoğlu, 2007) (Şekil 2.2). Bu gruba, klortetrasiklin, oksitetrasiklin, tetrasiklin, doksisiklin, minosiklin gibi birçok antibiyotik dâhildir (Schenk ve Callery, 1998). Bu gruptan çok az miktarda kalıntı bile, toksik ve alerjik reaksiyonlara neden olabilmektedir (Boatto vd., 1999).



	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
Tetrasiklin (TC)	H	CH ₃	OH	H
Klortetrasiklin (CTC)	Cl	CH ₃	OH	H
Oksitetrasiklin (OTC)	H	CH ₃	OH	OH

Şekil 2.2. Tetrasiklin antibiyotiklerinin kimyasal yapısı (Şalcıoğlu, 2007).

Günümüzde, tetrasiklinler farmakolojik özelliklerine göre başlıca üç grupta toplanabilir (Karaalp, 2010):

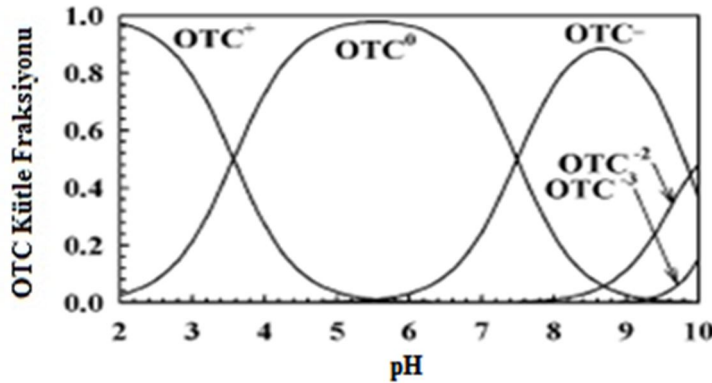
- 1) Kısa etkili grup: tetrasiklin, klortetrasiklin ve oksitetrasiklin
- 2) Orta etkili grup: demoklosiklin ve metasiklin
- 3) Uzun etkili grup: doksisiklin ve minosiklin

Tetrasiklinler, kimyevi olarak sarı renkte, acı lezzette, kuru ortamda dayanıklı amfoterik maddelerdir ancak sıcak ve nemli yerlerde esmerleşir ve nefrotoksik özellik kazanırlar (Karaalp, 2010). Tetrasiklin molekülünün iyonlaşabilen üç fonksiyonel grubu (trikarbonil metan, dimetil amonyum katyon ve fenolik diketon) vardır ve molekülün yükü, içinde bulunduğu ortamın pH değerine bağlıdır (Cengiz, 2007). Tetrasiklinlerin pK_a değerleri Tablo 2.1'de gösterilmektedir (Şalcıoğlu, 2007).

Tablo 2.1. Tetrasiklin antibiyotiklerinin pKa değerleri (Şalcıoğlu, 2007).

	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}
Tetrasiklin (TC)	3.57	7.49	9.88
Klortetrasiklin (CTC)	3.3	7.7	9.7
Oksitetrasiklin (OTC)	3.6	7.52	9.88

pK_a değerlerinin incelenmesi (Tablo 2.1), TC, OTC ve CTC'nin aynı zamanda yapısal ilişkileri ile tutarlı olan benzer pH'ya bağlı türleşmeye sahip olduklarını göstermektedir. Tetrasiklin için üç ayrı asidik fonksiyonel grup vardır: trikarbonil metan (pK_{a1} 3.3); dimetil amonyum katyon (pK_{a3} 9.6) ve fenolik diketon (pK_{a2} 7.7). TC'lerde mevcut olan birden fazla iyonlaşabilir fonksiyonel grup, çevreyle ilgili pH değerlerinde görülmektedir, pH 3.3'ün (+ 0 0) altında bir katyon olarak, pH 3.3 ve 7.7 (+ - 0) aralığında nötr olarak ve pH 7.7'nin (+ -) üzerinde net negatif yüklü iyon olarak var olabilir. OTC'nin tür şeması Şekil 2.3'de sunulmuştur (Şalcıoğlu, 2007).



Şekil 2.3. pH'nın bir fonksiyonu olarak OTC türleşmesi (Şalcıoğlu, 2007).

Tür şeması OTC için hesaplanmıştır, tüm bu bileşiklerin pK_a değerlerinin yakınlığı nedeniyle bu türleşme, tetrasiklin ve klortetrasiklin için de benzerdir (Şalcıoğlu, 2007). Çevresel matrislerde pH 4-8 olduğundan tetrasiklinler, çoğunlukla yüksüz olarak bulunur ve yüksüz tetrasiklin oranı pH 5.5'de maksimuma ulaşır. Çok değerlikli metal iyonları ve tetrasiklinler ortam şartlarına bağlı olarak çözünebilir kompleks moleküller oluşturabilir ve oluşan kompleksler, tetrasiklinlerin güçlü bir şekilde protein ve silanol (silikon atomlarına bağlı hidroksil gruplarının oluşturduğu fonksiyonel yapı) gruplarına bağlanmasına neden olabilir. Bu gruptaki antibakteriyel ilaçların sudaki çözünürlüğü düşüktür (Cengiz, 2007). TC'lerin, alkol içinde çözünürlükleri çok yüksektir oysa kloroform gibi polar olmayan

çözücüler içinde hepsi çok az çözünür. Suda az çözünmelerine rağmen sudaki çözünürlükleri, kimyasal yapıları içerisine bir HCl molekülün dâhil edilmesi ile arttırılabilir. Işığın güçlü sorpsiyonu nedeniyle ışığa maruz kalma, TC'lerin dekompozisyonuna neden olur (Karcı, 2008).

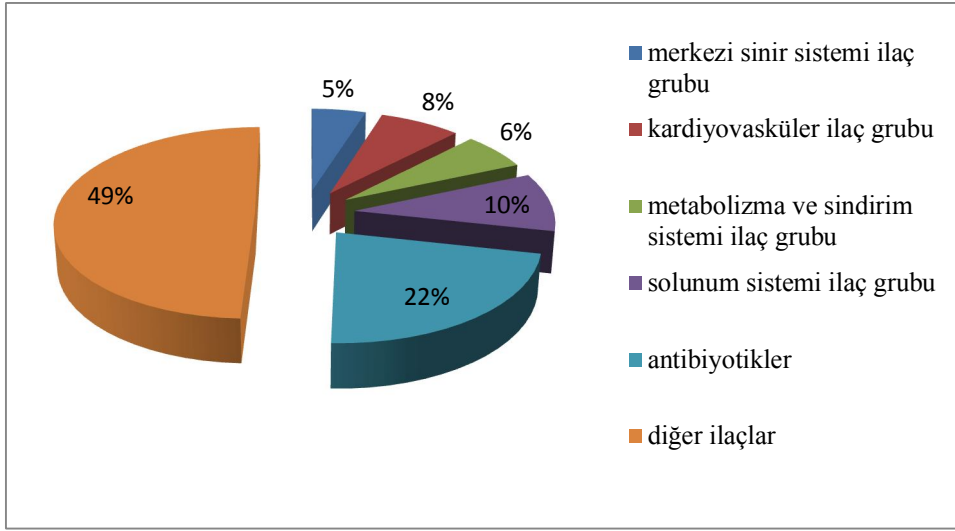
Tetrasiklin grubu antibakteriyel ilaçlar, asidik ortamda yüksek kil içerikli toprağa daha fazla ilgi gösterir (Stephen vd., 2005). Ayrıca, antibakteriyel ilacın bulunduğu ortamın pH düzeyine göre büyük oranda (% 70-90) humik asitlere bağlanırlar. Tetrasiklin grubu antibakteriyel ilaçlar ile toprağın organik kısmı, kation (iki değerli) bağlanması, iyon değişimi ve tetrasiklin molekülünde bulunan polar gruplar ile humik asitteki asidik gruplar arasında oluşan hidrojen bağlaması reaksiyonları sayesinde etkileşir (Cengiz, 2007).

TC'ler asidik ortamda nispeten karardır ancak alkali koşullarda ve her iki ortamda oluşan tuzlarda değildir. Serbest baz ve çeşitli tuzlar, kuru formda çok stabildir. Sulu çözelti, nötr pH değerlerinde stabildir. pH 2.5'te, OTC çözeltisinin yüzde biri, 25 °C'de en az beş gün ve 37 °C'de en az 30 gün boyunca etkisini koruyacaktır. pH 9'da, OTC, iki saat içinde etkisinin yüzde ikisini ve 24 saat içinde yüzde sekizini kaybeder. Stabilité sudaki hem pH'nın hem de sıcaklığın bir fonksiyonudur. pH değeri 1-2,5'te hidroklorürlü sulu çözeltileri 25° C'de en az 30 gün boyunca stabildir, 5 °C'de depolandıkları zaman pH değeri 3 ila 9 arasında muhafaza edilen çözeltilerin en az 30 gün boyunca etkinlik kaybının tespit edilmediği gösterilmiştir. Güneş ışığı veya UV civarındaki dalga boylarına maruz kaldığı zaman tetrasiklinlerin, bir peroksit, bir hidroperoksit ve hidro bileşikler ve β-deoksitetrasiklin epimeri gibi biyolojik olarak inaktif bileşikler oluşturarak degrade olduğu rapor edilmektedir. Bozunma derecesi ve oranları belirlenmemiştir (Şalcıoğlu, 2007). Ancak, bu tür bozunma arazi şartları altındaki toprak ve gübre için göz ardı edilebilir. Bu, ışığın nüfuz etmesinin gübre yığınlarının ve toprağın yalnızca ilk milimetrelerinde oluşabilir olması nedeniyledir (Karcı, 2008).

2.2. Dünyada ve Türkiye'de Antibiyotik Tüketimi

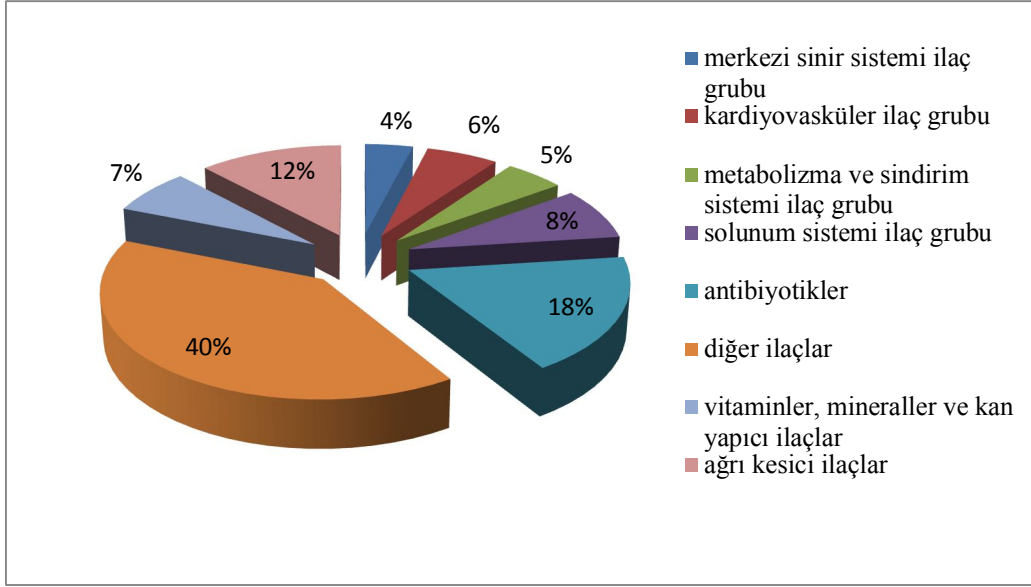
Antibiyotik tüketimi ile ilgili, tüketim verileri ülkeden ülkeye çeşitlilik göstermekle birlikte, antibiyotik tüketiminde uluslararası karşılaştırılabilir data nadirdir (Kümmerer, 2009). Dünya antibiyotik pazarının yaklaşık 100 ile 200 bin ton arasında olduğu tahmin edilmektedir (Karaalp, 2010).

2001 yılı verilerine göre dünya ilaç tüketiminin % 19,3'ünü kardiyovasküler ilaç grubu, % 16,9'unu merkezi sinir sistemi ilaç grubu, % 15,3'ünü metabolizma ve sindirim sistemi ilaç grubu, % 9,5'ini solunum sistemi ilaç grubu ve % 8,9'unu antibiyotikler (anti enfeksiyon ilaçları) oluşturmaktadır (Karaalp, 2010). Şekil 2.4, dünya çapında tüketilen ilaçların oranlarını göstermektedir.



Şekil 2.4. Dünyada ilaç gruplarına göre tüketim verileri (Karaalp, 2010)

Oysa aynı tarihte ülkemizde antibiyotikler (% 18,1) ilk sırada tüketilmiş, antibiyotikleri solunum sistemi ilaçları (% 8,4), kalp-damar sistemi ilaçları (% 6,3), metabolizma ve sindirim ilaçları (% 5,2) ve son olarak merkezi sinir sistemi ilaçları (% 3,7) izlemiştir. Ülkemizde 2003-2006 yılları ilaç tüketimine ait veriler incelendiğinde, antibiyotikler yine ilk sırada tüketilmiştir. Şekil 2.5'de 2001 verilerine göre Türkiye'de ilaç gruplarına göre % tüketim verilerinin dağılımı gösterilmiştir.



Şekil 2.5. Türkiye’de ilaç gruplarına göre tüketim verileri (Karaalp, 2010).

2002 IMS verilerine göre Türkiye’de % 45 oranında penisilin grubu antibiyotikler, % 26,5 oranında sefalosporinler, % 12,2 oranında makrolid grubu antibiyotikler, % 4,8 oranında kinonların tüketildiği belirtilmekte olup, tetrasiklin grubu antibiyotiklerin ise %1,5 tüketim oranına sahip olduğu ifade edilmektedir (Karaalp, 2010).

ABD’de iyonoforların % 47,5; tetrasiklinlerin % 15,8; penisilin grubu antibiyotiklerin % 4,3 ve sülfonamidlerin % 2,3 tüketildiği rapor edilmiştir. İngiltere’de antibakteriyel bileşikler arasında en yaygın kullanılanlar başta tetrasiklin grubu antibiyotiklerken bunları sülfonamidler, β -laktamlar, makrolidler, aminoglikozitler takip etmektedir. Finlandiya’da ise tetrasiklinler (% 28), Avusturya’da makrolidler (% 26) ve Almanya ile İsveç’de ise sırasıyla % 40 ve % 36 dar spektrumlu penisilinler en yaygın ilaçlardır (Karaalp, 2010; Koyuncu, 2012).

Antibakteriyel ilaçların pazar payları her ülkede farklıdır. Ancak, tetrasiklin ve sülfonamid grubu ilaçların daha yaygın kullanıldığı söylenebilir (Boxall vd., 2002; Thiele-Bruhn, 2003). Tetrasiklinler antibakteriyel etkilerini, duyarlı bakterilerin 30S’lik ribozomal alt ünitelerine bağlanarak gösterir. Bu ilaçlar, mesajcı RNA-molekül/ribozom kompleksine aminoasıl-tRNA’nın bağlanmasını önler ve böylece bakterinin yaşaması için gerekli olan protein sentezini bozarlar. Tetrasiklinler memeli hücrelerini etkilemez ancak, sınırlı bir baskı oluşturabilirler. Memeli hücrelerinin etkilenmesi katabolik bir reaksiyonun göstergesi olarak kabul edilir. Bu grup ilaçlar, tedavi dozlarında bakteriyostatik ve geniş

spektrumlu etki gösterir. Mikoplazma, klamidya, gram pozitif ve birçok gram negatif bakteriye karşı etkilidirler. Minosiklin ve doksisisiklin dışındaki tetrasiklinler vücutta önemli bir değişime maruz kalmazlar. Bu ilaçların uygulama dozunun yaklaşık % 60'ı idrar, % 40'ı ise dışkıyla vücuttan uzaklaştırılır. Birçok ülkede tetrasiklin (TC), oksitetrasiklin (OTC) ve klortetrasiklin (CTC) gibi bazı ilaçlar, hayvan sağlığının korunması ve veriminin artırılması amacıyla yaygın olarak kullanılır (Cengiz, 2007).

Avrupa'da, belirlenmiş günlük doza (DDD) bağlı olarak ulusal hastanelerdeki ortalama antibiyotik tüketimi, Avrupa Antimikrobiyal Tüketim Gözetimi'ne göre (ESAC) 2.1 DDD / 1000 nüfusu gün idi. Türkiye'de, günlük belirlenmiş doza bağlı olarak toplam antibiyotik kullanımının, 2001 ve 2006 yılları arasında 14.62'den 31.36 DDD/1000 nüfus-gün'e arttığı rapor edilmiştir (Aydın, 2010).

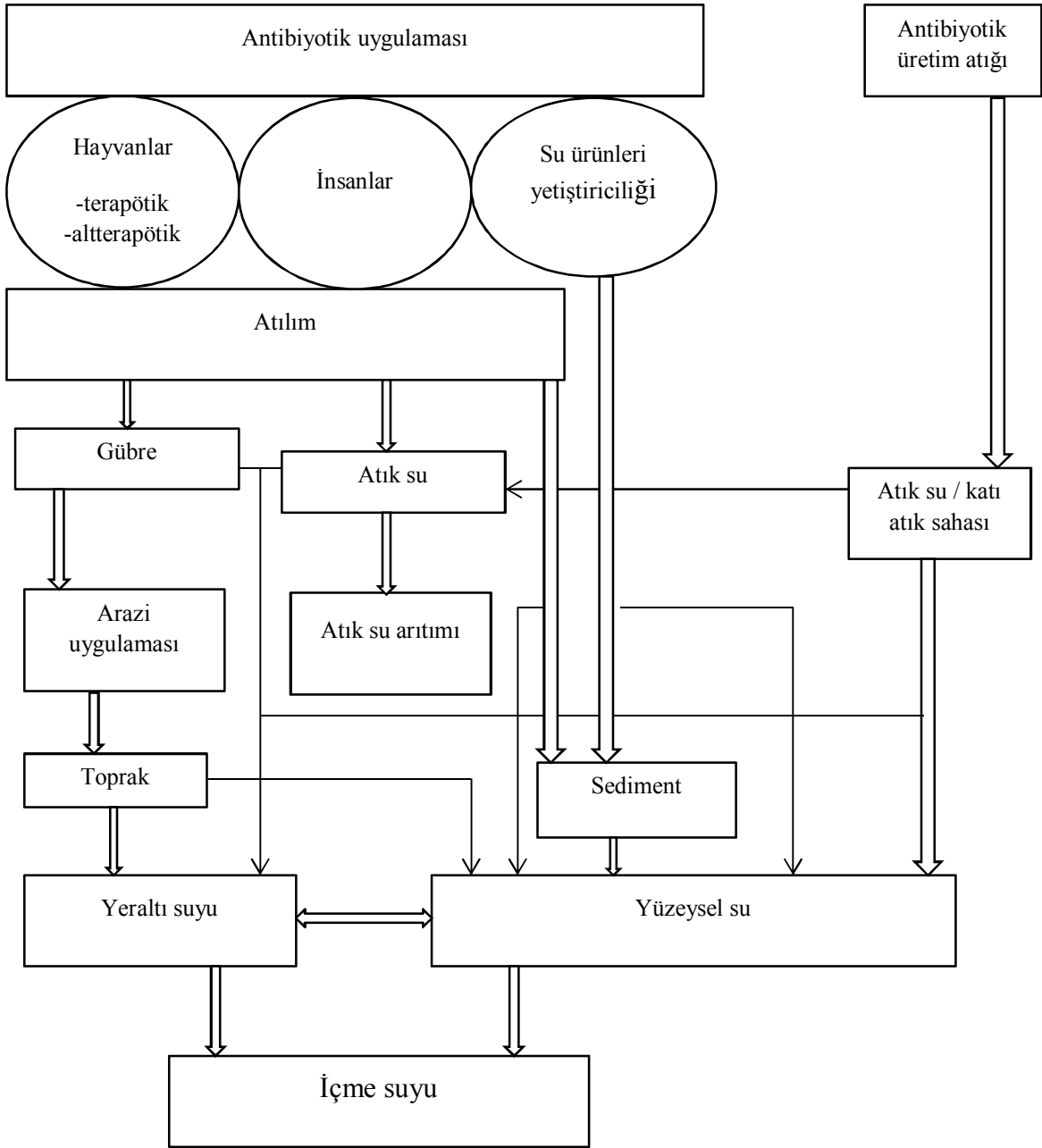
Avrupa Hayvan Sağlığı Federasyonu'na (FEDESA, 2001) göre, yaklaşık olarak 7700 ton antibiyotik insanlar tarafından tüketilmiş ve 5100 ton antibiyotik, sadece Avrupa Birliği ve İsviçre'de 1997 yılında hem hayvancılık hem de kümes hayvanları için reçete edilmiştir. Veteriner antibiyotikler arasında, büyüme destekleyicilerin yaklaşık 1600 tonunun ve terapötik antibiyotiklerin 3500 tonunun Avrupa Birliği ve İsviçre'de 1997 yılında sırasıyla, hayvanların büyümesini hızlandırmak ve hastalıkları tedavi etmek ve/veya önlemek için kullanıldığı tahmin edilmiştir (Christian vd., 2003). Antimikrobiyaller, insanda, mikrobiyal hastalıkları tedavi etmek için kullanılır ve insan antibiyotiklerinin toplam tüketiminin % 26'sının Almanya'daki hastanelerde kullanıldığı rapor edilmiştir (Kümmerer, 2001). Bu bilgiler, aynı zamanda atıksuya deşarj edilen insan kaynaklı antibiyotik bileşiklerinin önemli bir kısmı için hastane atıksuyunun hesaplarını gösterir (Karcı, 2008).

Avrupa Birliği'nde 1996 yılında yaklaşık 10200 ton antibiyotik tüketilmiştir. Bu miktarın yaklaşık % 50'si veteriner ilaçlarında ve büyümeyi destekleyici maddelerde kullanılmıştır (Kümmerer, 2003). Avrupa'da antibiyotiklerin 2/3'ü insan tıbbında kullanılırken, geri kalan kısmı veterinerlik amacıyla kullanılmaktadır. İngiltere ve İsviçre'de 1999 yılında 13288 ton antibiyotik kullanıldığı, FEDESA'nın (Avrupa Hayvan Sağlığı Federasyonu) verileri esas alınarak belirtilmiştir. AB ülkelerinde tüketilen antibiyotiğin % 65'i insan tıbbında, %29'u veteriner hekimlikte, % 6'sı ise büyüme faktörü olarak kullanılmıştır. ABD'de 2000 yılında üretilen yaklaşık 16200 ton antibiyotiğin % 70'i çiftlik hayvanı yetiştiriciliğinde kullanılmış olup bu miktar insan tıbbında kullanılanın

8 katı kadardır. Türkiye’de 2006 verilerine göre, veteriner hekimliğinde ana ilaç grupları bakımından toplam tüketimin % 77’sini, bakteriyel ve paraziter hastalıklarla mücadelede kullanılan ilaçlar ile hayvansal verimin artırılmasını destekleyici ürünler oluşturur. Ancak antibiyotiklerin büyüme faktörü olarak kullanımının 2003 yılında AB ülkelerinde yasaklanmasından (EC, 2003), Türkiye’de ise 2006 yılında kullanımlarına sınırlama getirilmiş olmasından dolayı veteriner hekimlikte kullanılan bölümü de azalmıştır (Karaalp, 2010). Yasaklamadan önce, 1999 yılında AB ve İsviçre’de bir yılda kullanılan antibiyotik miktarı, 13.288 ton idi, bunun % 29’u veteriner hekimlikte kullanılmış, % 6’sı büyümeyi destekleyici olarak ve % 65’i insan tıbbında kullanılmıştır (Yalap, 2008; Öztürk, 2008; Sözer, 2009).

2.3. Çevredeki Antibiyotiklerin Kaynakları

Çevreye giren farmasötikler ve onların biyoaktif metabolitlerinin miktarı, muhtemelen düşüktür. Ancak, çevreye onların sürekli girişi ve dayanıklılıkları, yüksek, uzun vadeli konsantrasyonlara yol açabilir, sucul ve karasal organizmalar üzerinde fark edilmeyen olumsuz etkileri arttırabilir (Erdoğan, 2009). Bu etkiler yavaş yavaş birikerek farkında olmadan geri dönüşü olmayan değişikliklere yol açarlar (Akçeşme Özdemir, 2010). Antibiyotikler bir takım farklı yollarla çevreye girebilir. Atıksu arıtma tesisi ve ilaç endüstrisi atıksuları, sınırlı hayvan besleme faaliyetlerindeki atıklar ve gübreler antibiyotik kirliliği için bir kaynak olabilir (Şekil 2.6) (Kumar, 2005). Öte yandan, hiçbir antibiyotik kolaylıkla parçalanamaz (Alexy vd., 2004) ve çoğu çevrede diğer eliminasyon mekanizmalarına karşı dirençlidir (Kümmerer, 2009a). Bunun bir sonucu olarak, antibiyotikler yüzey suyu, yeraltı suyu ve atıksu arıtma tesisi çıkış sularında $\mu\text{g} / \text{L}$ aralığında tespit edilebilir (Kümmerer, 2008).



Şekil 2.6. Çevredeki antibiyotiklerin başlıca yolları (Kumar, 2005).

İlaçlar çevreye, proses atıkları, boşaltım (dışkı, idrar), kullanılmayan veya tarihi geçmiş antibiyotiklerin atılması, imalat ve dağıtım sırasındaki kazalar sonucu dökülmeler ve atıklardan sızan sular ile girerler. Bunların içinde en önemli çevre kirliliği kaynağı, hayvan dışkılarıdır (Sarmah vd., 2006; Diaz-Cruz vd., 2003; Ikehata vd., 2006). Hayvan dışkılarından kaynaklanan kirlilik de antibiyotik tüketimi ile doğru orantılıdır (Akçeşme Özdemir, 2010)

İnsan tedavisinde kullanılan antibiyotikler ya kanalizasyon sistemi içerisine fazla ilaçların atılması ya da boşaltım yoluyla çevreye girebilir. Genel olarak antibiyotikler, alımdan sonra organizma tarafından absorbe edilir ve daha sonra metabolik reaksiyonlara tabi tutulur. Ancak, uygulanan antibiyotiklerin önemli bir bölümü idrar ve dışkı ile atılır ve atıksu arıtma tesisleri içerisine deşarj edilir (Kumar, 2005). Çeşitli araştırmalar, tetrasiklin, sulfametoksazol, tilosin ve eritromisin dâhil olmak üzere çeşitli antibiyotiklerin atıksu arıtma tesislerinde tamamen elimine olmadığını göstermiştir. Birçok konvansiyonel atıksu arıtma tesisi çok düşük konsantrasyonlardaki antibiyotiği gidermek için dizayn edilmemiştir ve işletilmemektedir (Şalcıoğlu, 2007). Antibiyotiklerin tamamen ortadan kaldırılması için konvansiyonel atıksu arıtma tekniklerinin bu verimsizliği nedeniyle, atıksuların ozonlanması ve ters ozmoz / nanofiltrasyon gibi diğer teknikler, atıksu çıkışındaki antimikrobiyal yükü daha fazla azaltmak için önerilmiştir (Karcı, 2008). Atıksu arıtımı sırasında, antibiyotikler de dahil olmak üzere pek çok organik bileşiğin, çamur üzerinde sorplanması veya arıtılan çıkış sularında artıkların kalması olasıdır. Bu nedenle, yüzey sularına doğrudan serbest bırakılabilirler, sedimentte sorplanabilir veya antibiyotiklerin fizikokimyasal özelliklerine bağlı olarak yeraltı sularında liç olabilirler (Şalcıoğlu, 2007; Yalap, 2008).

Üretim faaliyetleri ve ilaç endüstrisinde kaza sonucu dökülen atıklar da çevredeki antibiyotik konsantrasyonunu arttırabilir (Boxall vd., 2004).

Hayvancılık üretiminde, hayvan sağlığını iyileştirmek ve üretimi arttırmak için yüksek miktarlarda antibiyotik kullanılır. Uygulanan antibiyotiğin önemli bir bölümü, metabolize edilmeden atılır. Antibiyotik atılım miktarı antibiyotik türüne, uygulanan doza ve uygulanan hayvanın yaşına göre değişir (Sarmah vd., 2006). Atılan antibiyotikleri içeren hayvan gübresi genellikle tarım alanlarına uygulanır ki bu alanlar, antibiyotiklerin potansiyel olarak çevreyi kirletebildiği yerlerdir (Chui vd., 1990; Magnussen vd., 1991; Boxall vd., 2004). Bu antibiyotiklerin yüzeysel akış ile yüzeysel su yapılarına ulaşması ve gübrenin uygulandığı topraktan yeraltı suyuna liç olması muhtemeldir (Şalcıoğlu, 2007).

Su ürünleri tesislerinde, antibiyotikler, dışkı ve yenilmemiş antibiyotikli yemden liç sonucunda çevreye girer. Su ürünleri sistemlerinde kullanılan yemlerdeki antibiyotiklerin en az % 75'inin çevreye bırakıldığı ve sedimentte biriktiği tahmin edilmektedir. Sedimentte antibiyotik varlığı, tedavi etmenin zor olduğu enfeksiyonlara yol açan bakteriyel direncin gelişimini arttırır. Sedimentler hem bileşikler hem de dirençli bakteriler

için bir rezervuar olarak hareket ederler. Bulunan artık yem katkı maddeleri de vahşi balık ve kabuklu deniz hayvanları tarafından alınır ve toksik etkiler gösterebilir (Şalcıoğlu, 2007; Erdinç, 2009).

2.4. Antibiyotiklerin Çevresel Etkisi

Yıllardır antibiyotikler yaygın olarak kullanılmasına rağmen, son zamanlarda antibiyotik dirençli bakterilerin tanınması ile bu durum, bir sorun olarak kabul edilmiştir. Antibiyotiklerin çevresel etkileri hakkındaki kaygıların bir sonucu olarak, 1990'ların ortalarından beri çoğu çalışma, ortamda insan ve veteriner antibiyotiklerinin oluşumu üzerine odaklanmıştır. Bakteriler birbirleriyle direnç özelliklerini paylaşabilir ve bu yüzden, hastalıklar, geleneksel antimikrobiyal bileşikler kullanılarak elimine edilemez (Karcı, 2008). Çevreye antibiyotiklerin diğer olası etkileri, sucul türler ve toprak bakterileri gibi farklı organizmalar üzerine hem akut hem de kronik etkiler (Blackwell vd., 2004) ve bitkiler tarafından alım ile besin zincirine bu maddelerin transferidir (Boxall vd., 2006).

2.4.1. Toksik Etkiler

Antibiyotiklerin çevrede tespit edilen miktarları genellikle su ortamında $\mu\text{g/L}$ ve ng/L toprakta mg/kg konsantrasyonlarında olmasından dolayı olağan koşullarda canlılar üzerinde toksik bir etki görülmeyebilir. Ancak ilaç kalıntılarının düşük konsantrasyonlarda veya “ilaç kokteyli” olarak uzun vadede oluşturabileceği negatif etkiler göz ardı edilmemelidir (Karaalp, 2010)

Sucul ve karasal organizmalar ve insanlar üzerine antibiyotiklerin toksik etkileri incelenmiş ve literatürde rapor edilmiştir. İnsan üzerinde antibiyotiklerin en bilinen yan etkisi, alerjik reaksiyonlardır (Aydın, 2010).

Ayrıca, antibiyotikler, bazı bitkiler ve toprak mikroorganizmaları üzerinde toksik etki gösterebilir ve biyolojik prosesleri inhibe edebilirler (Costanzo vd., 2005; Liu vd., 2009). Örneğin, Thiele-Bruhn ve Beck'in araştırmasının (2005) sonuçları, çevreyle ilgili konsantrasyonlar olan 0,003-7,35 mg/kg sulfapyridine ve oksitetrasiklinin, üst toprakta % 10 oranında mikrobiyal aktiviteyi inhibe ettiğini göstermiştir. Arıtma çamuru bakterileri üzerine çeşitli antibiyotiklerin inhibisyonu da rapor edilmiştir (Aydın, 2010). Tilosin,

oksitetrasiklin, klorotetrasiklin ya da eritromisin gibi antibiyotiklere maruz kalmak, alger için yüksek toksisiteye yol açar (Erdiç, 2009).

Balık yemi ile karıştırılması gereken antibiyotiklerin büyük miktarlarda kullanımı da halk sağlığı açısından sorunlar yaratmaktadır ve balık ürünlerinde kalıntı antibiyotik varlığı açısından riski arttırır (Aydın, 2010).

2.4.2. Antibiyotik Direnci

Çeşitli çevresel matrislerde antibiyotiklerin varlığının başlıca yan etkisi, insan ve hayvanlar için bir sağlık riski gösteren mikroorganizmalarda antibakteriyel direncin gelişmesidir (Kümmerer, 2004). Bir antibiyotik etkili bir bakteri büyümesini kontrol etme ya da yok etme yeteneğini kaybettiği zaman antibiyotik direnci oluşur, diğer bir deyişle, bakteriler, bir antibiyotiğin terapötik seviyelerinin mevcudiyetine karşı “dirençlidir” ve çoğalmaya devam eder. Bu halk sağlığı için ciddi bir tehdit oluşturur ve enfeksiyon, bilinen mevcut yöntemler ile artık daha fazla tedavi edilemez. Terapötik seviyenin altındaki konsantrasyonlar, direncin ve bazı bakterilerde genetik transferin seçiminde rol oynayabilir (Yalap, 2008). En kötü sonuç tehlikeli patojenlerin daha önce etkili olan antibiyotiklere bağışıklık kazanabilmesi ve böylece kolayca tedavi edilemeyen bakteriyel hastalıklara yol açmasıdır (Hawkey, 2008). Antibiyotik direnç genleri, kontamine hayvan, balık, bitki ve suyun tüketimi ile insan vücuduna aktarılabilir. Ayrıca, antibiyotikler mikrobiyal ortamlarda bir tür hormon olarak hareket edebilir (Aydın, 2010).

Hayvan besleme işlemleri, gübre uygulamaları, hastane çıkış suyu ve arıtma çamuru sistemleri üzerinden antibiyotikler ile sucul ve karasal ortamların kirlenmesi mikroorganizmalarda direnç gelişimini arttırır. Yeni bir çalışmada (Heuer ve Smalla, 2007), bir silt tınlı ve tınlı kumlu toprağa sulfadiazine içeren gübrenin (10/100 mg/kg toprak) uygulanmasının, sulfadiazine direncinin *Escherichia coli*'ye aktarılabilirliğini arttırdığı bildirilmiştir. Başka bir çalışmada, dirençli bakterilerin artış hızının atıksudaki artan tetrasiklin konsantrasyonuna bağlı olarak arttığı bulunmuştur (Kim vd., 2007).

Son yayınlar, deniz suyundaki bakteri suşlarının % 90'ından fazlasının birden fazla antibiyotiğe karşı dirençli olduğunu ve % 20'sinin, en az beşine karşı dirençli olduğunu ortaya çıkarmıştır. Benzer şekilde, Avustralya'da atıksu arıtma tesislerine yakın alanlardan alınan yüzey suyu örneklerinde, antibiyotik dirençli *Escherichia coli*'de önemli bir artış

vardır (Erdoğan, 2009). Hirsch vd., evsel atıksu arıtma tesisinde yaptıkları çalışmada bakterilerin % 70'den fazlasının en azından bir antibiyotikten etkilenmediğini göstermiştir. Bakterilerin % 6'sı ise birden çok antibiyotiğe dayanıklılık göstermiştir. Direncin yaygınlaşmasına bağlı olarak enfeksiyon hastalıklarını tedavi etmek güçleşir, böylece toplum sağlığı olumsuz yönde etkilenir. Ayrıca, direncin patojen olmayan mikroorganizmalardan patojenlere aktarılması hastalıkların salgın haline dönüşmesine neden olabilir (Karaalp, 2010).

Antibiyotiklerin çevredeki olumsuz etkileri göz önüne alındığında onların sudan giderilmesi önemli bir konudur (Aydın, 2010).

2.5. Antibiyotiklerin Giderim Yöntemleri

Antibiyotiklerin arıtımı son yıllarda gün ışığına çıkan ve araştırılan yeni bir konudur. Antibiyotiklerin yüksek derişimlerinin çevrede bulunması, mikroorganizmalar üzerinde toksik etkiye neden olarak ekolojik dengenin bozulmasına, düşük derişimleri ise patojen ve patojen olmayan bakterilerin antibiyotik direnci kazanmasına neden olabildiğinden antibiyotik kirliliğinin kontrol altına alınması önem arz etmektedir (Koyuncu, 2012).

Günümüzde biyolojik arıtım prosesleri ile ilaç endüstrisi atıksuların arıtımı yapılmaktadır. Atıksu arıtımında daha ekonomik olması nedeniyle biyolojik prosesler tercih edilmektedir. Fakat konvansiyonel arıtım prosesleri (aerobik-anaerobik biyolojik arıtım prosesleri), sularda bulunan antibiyotik atıklarını elimine etmede yetersiz kalmaktadır. Atıksularda toksik ve kalıcı özellikte organik maddelerin bulunması durumunda biyolojik prosesler işlevlerini yapamamaktadır. Bu tür atıksularda biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ), kimyasal oksijen ihtiyacından (KOİ) çok küçüktür ve bu nedenle biyolojik arıtım uygun değildir. Bu amaçla son yıllarda antibiyotiklerin arıtımında ileri arıtım teknikleri ile araştırmalar yapılmaktadır. Membran filtrasyonu (nanofiltrasyon, ters osmoz v.b.), adsorpsiyon, kimyasal oksidasyon ve elektrokoagülasyon gibi yöntemler ile antibiyotiklerin giderimi üzerinde çalışılmaktadır. Bu tür atıksuların arıtımında fizikokimyasal yöntemler (koagülasyon-flokülasyon, filtrasyon, aktif karbon adsorpsiyonu, hava ile sıyırma) etkili olmasına rağmen kirleticilerin bir ortamdan başka bir ortama transferi söz konusu olduğundan tercih edilmemektedir. Bu amaçla, özellikle biyolojik arıtmadan önce organik yük ve toksisiteyi azaltmak için ileri oksidasyon prosesleri kullanılmaktadır (Koyuncu, 2012).

Aritma çamurlarının yakıldığı yerlerde adsorpsiyon prosesi de önemli bir giderim verimi sağlamaktadır. Özel durumlarda, fiziksel prosesler yakılabilecek nitelikte olan yoğun mikro kirletici içeren çözeltileri oluşturabilirler. Fotokimyasal prosesler sucul ekosistemlerdeki mikro kirleticilerin giderilmesinde önemli bir katkı sağlarken, atıksu arıtma tesislerinde daha az rol oynamaktadır. Çıkış sularına kimyasal oksidasyon uygulaması henüz deneysel çalışma aşamasında olan yeni bir arıtma teknolojisidir. Adsorpsiyon mikro kirleticilerin nihai gideriminde önemli bir proses olup ancak gerçek giderim arıtma çamurlarının akıbetine bağlıdır. Bununla birlikte, düşük adsorpsiyon katsayılı bileşikler sıvı fazda kalma eğilimindedirler ve atıksu arıtma tesislerinden alıcı ortama ulaşırlar (Dursun, 2011).

Biyolojik arıtma tesislerinde toksisiteye neden olan yüksek konsantrasyondaki antibiyotik atıksuları biyolojik arıtmaya verilmeden önce kimyasal bir ön arıtma işleminin uygulanması gerektiğine karar verilmiştir (Sözer, 2009).

Bazı çalışmalarda özellikle evsel atıksu arıtma tesislerinin biyolojik arıtma yapacak şekilde tasarlanmalarından dolayı, antibiyotik ve benzeri bileşiklerin etkin bir şekilde giderilebilmeleri için kimyasal ve biyolojik oksidasyon işlemlerinin ardışık olarak kullanılması gerektiği bildirilmiştir (Arslan-Alaton vd., 2004).

Kümmerer vd. (2000), klinik açıdan önemli bazı antibiyotik ilaçlarının biyolojik olarak parçalanabilirliği ve genotoksikite üzerine çalışmışlardır. Test edilen kimyasalların hiçbiri biyolojik olarak parçalanabilir özellikte bulunmamış ve genotoksik oldukları belirtilmiştir (Kümmerer, 2000).

Gürses (2004) tarafından yapılan çalışmada, refrakter ve toksik yapısı, ayrıca yaygın kullanımı nedeniyle seçilen Penisilin Prokoin G (PPG) içeren sentetik antibiyotik formülasyon atıksuyunun pH 3'te Foto-Fenton-benzeri ve Fenton-benzeri ileri oksidasyon prosesleri ile arıtılabilirliği incelenmiş ve her iki prosesinde PPG antibiyotik atıksuyunun tam olarak detoksifikasyonunun sağlanmasında uygun oksidasyon yöntemleri olduğu sonucuna varılmıştır (Gürses, 2004).

Balcıoğlu ve Ötker (2002), sentetik olarak hazırlanmış sefalosporin, penisilin ve kinolon grubu antibiyotik içeren atıksu numunelerinin biyolojik olarak arıtılabilirliğini arttırmak için bu atıksuların ozonlama ile kimyasal ön arıtılabilirliğini incelemiş olup

ozonlama prosesinin bu tür atıksular için etkili bir yöntem olduğunu belirtmişlerdir (Balcıoğlu ve Ötke, 2002).

2.5.1. İleri Oksidasyon Prosesleri

Su veya atıksu arıtımı, antibiyotikler de dâhil olmak üzere toksik veya güçlükle parçalanabilen bileşikler zararlı veya biyobozunabilen ürünlere ayırmak için bir kimyasal işlem gerektirebilir. Kimyasal oksidasyon sistemleri, su ve atıksu arıtmada kullanılan ileri oksidasyon işlemlerindeki oksitleyici maddeleri ve UV ışınlarının kombinasyonundan elde edilen sinerjiyi kullanabilir. İleri oksidasyon prosesleri son derece reaktif radikallerin esas olarak hidroksil radikallerinin üretiminden oluşur (Yalap, 2008). Ortamdaki hidroksil radikalleri ($\text{OH}^\cdot$) tüm organik maddeler ile reaksiyona girer ve son ürün olarak CO_2 ve H_2O oluştururlar. Hidroksil radikali ($\text{OH}^\cdot$), ozon ve hidrojen peroksitten daha hızlı reaksiyona girerek, büyük ölçüde arıtma maliyetlerini ve sistem boyutunu azaltır. Ayrıca $\text{OH}^\cdot$ radikali güçlü, seçici olmayan bir kimyasal oksidanttır. Bu yüzden en yaygın olarak kullanılan reaktiftir. İOP'lerin etkinliği; pH, başlangıç oksidan dozajı gibi fizikokimyasal parametrelere, temas süresine, ışınlama şartları gibi parametrelere bağlıdır (Koyuncu, 2012).

Hidroksil radikali üretim prosesleri aşağıdaki gibi sınıflandırılır (Yalap, 2008):

- **Fotokimyasal olmayan Homojen İOP'ler**

Ozon / H_2O_2

Ozon / $\text{OH}^\cdot$

Fenton (Fe^{2+} / H_2O_2)

Fenton-benzer reaksiyon (Fe^{3+} / H_2O_2)

- **Fotokimyasal Homojen İOP'ler**

Fotolitik ozonlama (O_3 / UV-C)

Fotokatalitik ozonlama (O_3 / TiO_2 /UV)

Hidrojen peroksitin fotolizi (H_2O_2 / UV-C)

Foto-fenton reaksiyonu (Fe^{2+} / H_2O_2 / UV)

- **Heterojen AOPler**

Fotokatalitik reaksiyon (TiO_2 / UV-A gibi)

Son yıllarda, tetrasiklin ve β -laktam grubu antibiyotikleri gibi antibiyotiklerin fotokatalitik parçalanması ve sülfametoksazol, oksitetrasiklin, ibuprofen, diklofenak'ın ozon oksidasyonu çeşitli çalışmalarda araştırılmıştır. Su bileşenleri, organik maddelerin hem fotokatalitik hem de ozon oksidasyonu performansını etkileyebilir. Bununla birlikte, bu çalışmalarda antibiyotik oksidasyonu üzerine bu bileşenlerin etkileri henüz araştırılmamıştır (Yalap, 2008).

Doğal pH değerlerinde ozonlamanın, sentetik antibiyotik formülasyonu atıksuyunun arıtımı için umut verici bir teknik sağladığı ortaya çıktı (Balcıoğlu, 2003; Arslan-Alaton ve Çağlayan, 2005). Başka bir çalışmada, yüksek oksitleyici konsantrasyonu ve ozon ve hidrojen peroksit kombinasyonu, bazı farmasötikleri ihtiva eden bir içme suyunun arıtımı için önerilmiştir (Zwiener ve Frimmel, 2000; Huber vd., 2003).

Ternes vd. (2003), 5 mg/L gibi düşük oranda uygulanan ozonun, dedeksiyon sınırının altında bulunan biyolojik olarak arıtılmış belediye atıksuyu içinde bulunan 0.62 mg/L'lik sülfametaksazolu yok edebileceğini göstermiştir. Benzer sonuçlar, başka bir yerde de rapor edilmiştir (Huber vd., 2005). Bununla birlikte, OTC'nin hemen hemen % 90'ının bozunması, ozonasyondan 5 dk sonra elde edilmesine rağmen OTC'nin kısmi ozonasyonunun yan ürünlerinin, ana bileşikten daha fazla toksik olduğu tespit edilmiştir (Li vd., 2008).

2.5.2. Membran Teknolojisi

MBR'ler ileri atıksu arıtım teknolojisi olarak son yıllarda büyük önem kazanmıştır ve organik mikrokirleticilerin gideriminde etkili bir yöntemdir. Farmosötiklerin bazı çeşitlerinin gideriminde ters osmoz ve nanofiltrasyon membranlarının etkili olduğu belirtilmiştir (Dursun, 2011).

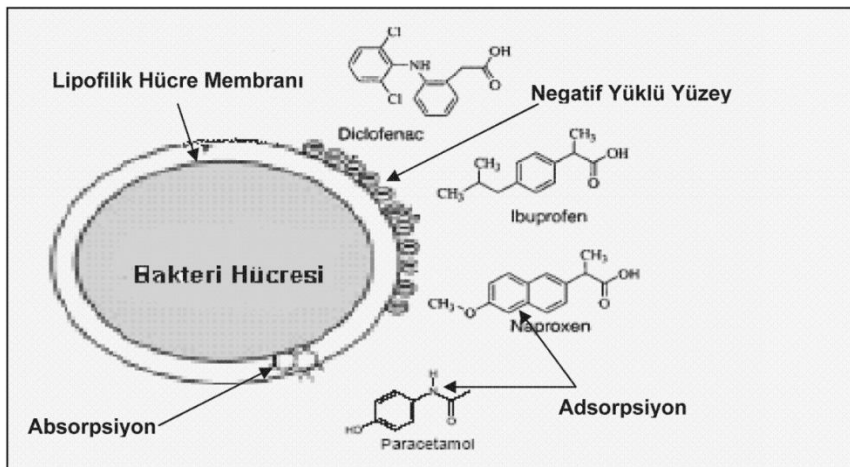
Mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters osmoz içeren membran teknolojileri kompleks su ve atıksu yönetim ihtiyaçları olan programlar için vazgeçilmez bir arıtım seçeneğidir. Membran teknolojisi kullanılarak antibiyotik arıtımı ile ilgili birkaç çalışma vardır. Bazı araştırmacılar, ters osmoz ve ultrafiltrasyonu içeren bir membran sisteminin, atıksudan oksitetrasiklinin geri kazanım uygulaması için son derece etkili olduğunu bulmuştur. Heberer vd. (2002), ters osmozun, oldukça kirlenmiş yüzey sularından çeşitli farmasötiklerin giderilmesi için uygun olduğunu göstermiştir. Koyuncu

vd. (2008), nanofiltrasyon membran sistemi ile tetrasiklin ve oksitetrasiklinin neredeyse tümüyle giderimini sağlamışlardır (Yalap, 2008).

2.5.3. Sorpsiyon

Atıksu arıtma tesislerinde organik mikrokirleticilerin aktif çamura sorpsiyonu iki ana mekanizmaya bağlıdır, bunlar, adsorpsiyon ve absorpsiyondur. Bazı tıbbi ilaçların aktif çamura adsorpsiyonu ve absorpsiyonu Şekil 2.7’de gösterilmiştir. Absorpsiyon bir bileşiğin düz ve halkalı grupları ile mikroorganizmaların lipofilik hücre membranı ve çamurların lipit kısmının hidrofobik etkileşimidir. Adsorpsiyon bir kimyasalın pozitif yüklü grupları ile biyokütlenin negatif yüklü yüzeyi arasındaki elektostatik etkileşimlerdir (Schwarzenbach vd., 2003).

Bir kimyasal ne kadar fazla hidrofobik olursa aktif çamur tarafından adsorpsiyonu o oranda fazla, ne kadar hidrofilik olursa aktif çamur tarafından adsorpsiyonu o oranda az olmaktadır. Sorpsiyon, kirleticiler için sadece faz değişimini içerdiğinden ve biyolojik parçalanma veya dönüşüm içermediğinden arıtma çamurları çevresel açıdan büyük problem teşkil etmektedir. Bu nedenle İsviçre gibi ülkelerde arıtma çamurlarının tarımda kullanılması yasaklanmıştır. Arıtma çamurları bu gibi ülkelerde yakılarak bertaraf edilmektedir. Yasaklamanın asıl nedeni, tıbbi ilaçları da içeren birçok maddenin çevresel ortamlarda ve arıtma çamurlarında tespit edilmesinin yanı sıra, gıda güvenliğindeki endişeler, deli dana hastalığı, topraktaki ağır metal ve çeşitli mikro kirletici konsantrasyonlarının artması sonucunda önleyici tedbirlerin alınmasıdır (Dursun, 2011).



Şekil 2.7. Tıbbi ilaçların biyokütleyle adsorpsiyonu ve absorpsiyonu (Dursun, 2011).

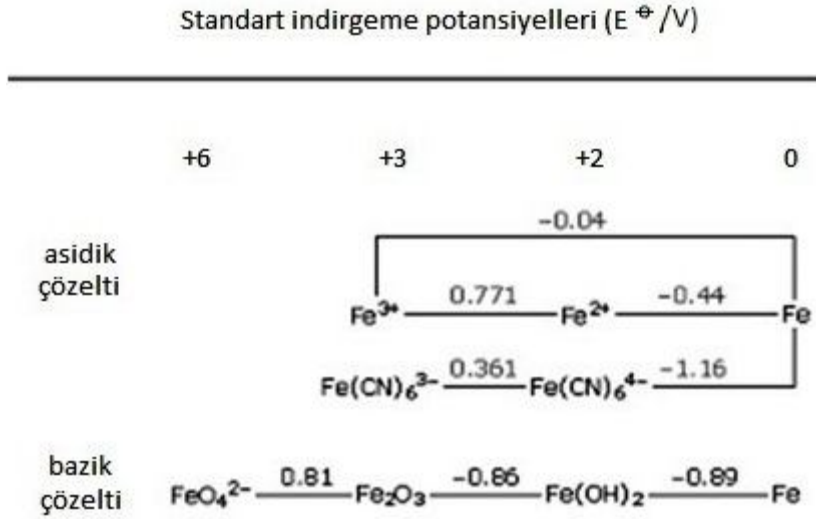
2.5.3.1. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, fiziksel, biyolojik ve kimyasal sistemlerde en doğal gösterge niteliğindedir ve yaygın olarak aktif kömür, sentetik reçineler ile su arıtımı gibi endüstriyel uygulamalarda kullanılır. Bazı araştırmacılar, pH azalmasına bağlı olarak artış sergileyen, doğal zeolit ve silis üzerine antibiyotik adsorpsiyonunun, pH'ya oldukça bağımlı olduğunu bulmuştur. Önemli miktarda enrofloksasinin asidik koşullarda adsorpsiyon ile çözeltiden uzaklaştırıldığı gözlemlenmiştir. Choi vd. (2008), granüler aktif karbon (GAC) filtrasyonunun, koagülasyon ile giderimi zor olan tetrasiklin (TC), doksisisiklin-hiklat (DXC) ve klortetrasiklin-HCl'nin (CTC) gideriminde nispeten etkili bir yöntem olduğunu ve granüler aktif karbon filtrasyon veriminin, % 90'dan daha fazla olduğunu bulmuşlardır. Ayrıca, gözenek hacminin etkili giderim için en önemli faktör olduğunu kanıtlamışlar. Buna ek olarak, çözelti pH'sı 6'dan 4'e hızla düştüğü zaman, Turku vd. (2007), silika üzerine adsorbe olan miktarların hızlı bir şekilde arttığını bulmuşlardır çünkü elektrostatik çekim, asidik koşullarda negatif yüklü silika yüzeyi ve pozitif yüklü tetrasiklin molekülleri arasında meydana gelir (Yalap, 2008).

Belter vd. (1973), daha sonra bir seyreltik asit çözeltisi ile yıkanabilir streptomisini adsorplamak için bir zayıf baz anyon değişim reçinesinin kullanıldığı bir iyon değişim prosesinin patentini almışlardır. Daha sonraki çalışmada, Belter (1985) tekardan farmasötik sularından antibiyotikleri gidermek ve geri kazanmak için iyon değişimini kullanmıştır.

3. MİKRO BOYUTLU SIFIR DEĞERLİKLİ DEMİR (mZVI)

Demir, Fe, 26 atom numarası ile periyodik tablonun 4. periyodunda ve 8B grubunda yer almaktadır. Demir, başlıca dört izotoptan oluşur: $> 3.1 \times 10^{22}$ yıllık yarılanma ömrü ile radyoaktif ^{54}Fe % 5.845, kararlı ^{56}Fe % 91,754, kararlı ^{57}Fe % 2.119 ve kararlı ^{58}Fe % 0.282. Diğer izotop, 1.5 milyon yıllık bir yarılanma ömrüne sahip olan ^{60}Fe 'dir. Elementel formdaki demir çok reaktiftir ve atmosferik şartlarda hemen okside olur. Bu yüzden, manyetit (Fe_3O_4), hematit (doğal cevher) (Fe_2O_3), limonit ya da siderit formunda bulunmaktadır. Şekil 3.1 demir türlerinin standart redüksiyon potansiyellerini özetlemektedir (Üzüm, 2007; Efecan, 2008).



Şekil 3.1. Demir türlerinin standart redüksiyon potansiyelleri (Üzüm, 2007; Efecan, 2008)

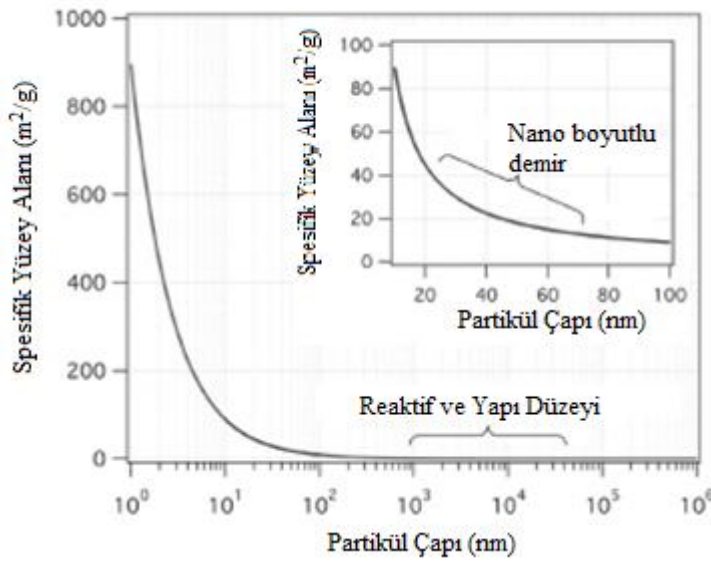
Demir redoks reaksiyonu yoluyla kolayca oksijeni bağlayabildiği gibi hemoglobin ve miyoglobin proteinleri üzerinde oksijen taşımayı kolaylaştırması ile canlı organizmalar için vazgeçilmez bir elementtir. Kandaki düşük demir limitleri, anemiye neden olabilir. Ancak, demirin aşırı miktarı toksik olabilir, çünkü serbest Fe^{+2} , DNA'ya zarar verebilecek serbest radikalleri üretmek için peroksitler ile reaksiyona girer. Toler Edilebilir Demir Üst Alım Sınırı (UL), yetişkinler için 45 mg/gün, on dört yaşın altındaki çocuklar için 40 mg/gün'dür (Efecan, 2008).

Demir, demir cevherinden çıkarılan bir metaldir ve serbest element halinde hemen hemen hiç bulunmaz. Elementel demir elde etmek için, safsızlıklar, kimyasal redüksiyon ile temizlenmelidir. Demir çeliğin ana bileşenidir ve çeşitli metallerin katı çözeltilerinin

veya alaşımlar ile birlikte metal olmayanların özellikle de karbonun üretiminde kullanılmaktadır (Nalçacı, 2007).

Demir yer kabuğunda dördüncü olarak en bol bulunan elementtir, ucuzdur ve nispeten zararsızdır. Çeşitli çalışmalar, sıfır değerlikli demirin, son derece indirgeme karakteri ile kirleticilerin immobilize edilmesinde veya giderilmesinde etkili olduğunu göstermiştir. Bu açıdan, sıfır değerlikli demir (ZVI), geçirgen reaktif bariyer (PRB) teknolojisinde iyi olan reaktif malzemelerden biri olarak önerilmektedir (Çelebi vd., 2007).

Sıfır değerlikli demir nano boyutta sentezlenirse, spesifik yüzey alanı önemli ölçüde artar (Şekil 3.2). Yüzey reaktivitesi bu nedenle 325 mesh demir tozu ile karşılaştırıldığında gelişmiştir. Nano boyutlu demir partiküllerinin, Cr (VI) ve Pb (II) için 30 kat daha yüksek bir iyileştirme oranına sahip olduğu bildirilmiştir (Ponder vd., 2000).



Şekil 3.2. Partikül çapına karşı spesifik yüzey alanı (Tratnyek ve Johnson, 2006)

Son on yılı aşkın süredir, sıfır değerlikli demir (ZVI) ile kirleticilerin uzaklaştırılması üzerine çok fazla araştırma yapılmıştır. Çünkü ZVI, ucuz, bol, üretimi kolay ve toksik değildir. ZVI standart redoks potansiyeline ($E^0 = -0.44$ V) sahip reaktif bir metaldir. Dolayısıyla Cr (VI) gibi oksitlenmiş kirleticilerle reaksiyona girdiği zaman etkin bir indirgeyicidir. ZVI ile kirleticilerle giderim mekanizması, daha sonra toksik olmayan ya da daha az toksik türlere dönüşen kirleticilere ZVI'den yönlü olarak elektron transferi ile ilgilidir. Öte yandan, ZVI, çözünmüş oksijen (ÇO) varlığında organik bileşiklerin bir kısmını parçalayabilir ve oksitleyebilir çünkü ZVI, H_2O_2 üretmek için

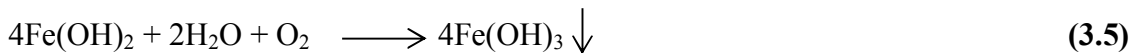
O₂'ye iki elektron transfer eder (Denklem (3.1)). Üretilen H₂O₂ ZVI'den diğer iki elektron transferi ile suya indirgenebilir (Denklem (3.2)). Ayrıca, H₂O₂ ve Fe²⁺ (Fenton tepkimesi olarak da bilinir) kombinasyonu çeşitli organik bileşiklere karşı güçlü bir oksitleme yeteneğine sahip hidroksil radikallerini ([•]OH) üretebilir (Denklem (3.3)) (Fu vd., 2014).



ZVI, klorlu organik bileşikler, nitroaromatik bileşikler, arsenik, ağır metaller, nitrat, boyalar ve fenol ile kirlenmiş yeraltı suyunun ve atıksuların remediasyonu/arıtımı için başarıyla uygulanmaktadır. Yeraltı suyu ve atıksudaki kirleticilerin uzaklaştırılması için ZVI kullanımına artan bir ilgi vardır. Son on yıl içinde ZVI ile arıtılan başlıca kirletici maddelerin trikloroetilen (TCE), nitrat, arsenik, Cr (VI), fenol ve nitrobenzen (NB) olduğu da dikkat çekmektedir (Fu vd., 2014).

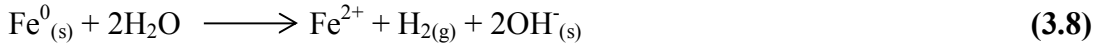
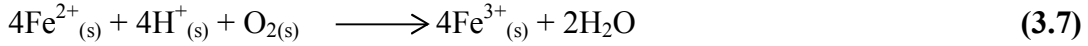
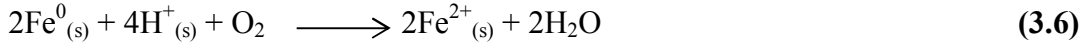
3.1. ZVI Uygulaması Sırasında Fe İyonlarının Serbest Kalması

Fe²⁺, reaksiyon sırasında serbest bırakılabilir (Denklem (3.1) ve (3.2)). Serbest bırakılan Fe²⁺, hidroksil radikallerinin oluşumu ile hızlı bir şekilde kirletici oksidasyonunu tetikler (Denklem (3.3)). Reaksiyonlar (Denklem (3.1) - (3.3)), H⁺ tüketimi ve OH⁻ üretimi nedeniyle pH'nın artmasına neden olur. Fe²⁺ ve OH⁻ konsantrasyonunun artışı ile Fe(OH)₂ ya da Fe(OH)₃ çökmesi meydana gelir (Denklem (3.4) ve (3.5)). Bu yüzden çözünmüş demirin serbest bırakılması daha yüksek pH değerlerinde daha yavaştır (Fu vd., 2014).



3.2. Reaktivite

Sıfır değerlikli demir Fe^0 , Fe^{+2} (hızlı proses) ve Fe^{+3} e (daha yavaş bir proses) okside olduğundan sulu ortamda, korozyona karşı çok hassastır. Doğal sularda, tercih edilen oksidant çözünmüş oksijendir ki onun varlığı, Denklem (3.6)'ya göre hızlı bir korozyonla sonuçlanır. Fe^{+2} , ayrıca daha az çözünen demir hidroksitin (pas) çökmesi ile çözünmüş oksijen ile Fe^{+3} 'e okside olabilir (Denklem (3.7)). Korozyon, oksidant (Denklem (3.8)) olarak su kullanımıyla ve moleküler hidrojen üretimiyle anaerobik koşullar altında da oluşabilir (Tosco vd., 2014):



1990'ların başından bu yana, O'Hannesin ve Gillham'ın (1998) keşfi sayesinde tehlikeli ve toksik bileşikler (çoğunlukla klorlu alifatik hidrokarbonlar) ile kirlenmiş suların temizlenmesinde kimyasal olarak demir korozyonundan faydalanılmıştır (O'Hannesin ve Gillham, 1998). Metalik demir Fe^0 'ın çözünmüş sulu ferrous demir Fe^{2+} 'ye oksidasyon reaksiyonu, Fe^0 'ın kirleticiler maddelerin geniş bir aralığının redüksiyonu için orta derecede güçlü bir indirgeyici madde olduğunu gösteren, -0,440 V'luk, standart bir indirgeme potansiyeli E^0 'a sahiptir (Matheson ve Tratnyek, 1994). Deneysel çalışmalar ve tam boyutlu uygulamaların bir kısmı, çoğunlukla geçirgen reaktif bariyerlerde mikrometrik demir kullanılarak yeraltı suyu iyileştirilmesinde sıfır değerlikli demir korozyonunun büyük ölçüde uygulanabilirliğini göstermiştir (Zanetti ve Fiore, 2005). Nano boyutlu demirin, hem klorlu etenler (Liu vd., 2005), klorlu etanlar (Matheson ve Tratnyek, 1994) ve poliklorlu bifeniller (Lowry ve Johnson, 2004) gibi halojenli organik bileşiklerin redüksiyonunda hem de As (III) (Kanel vd, 2005), As(V) (Jegadeesan vd., 2005), Cr (VI) ve Pb (II)'yi (Ponder vd., 2000) içeren çeşitli metal iyonlarıyla (DeVor vd., 2006) ve pestisitler (Elliott vd., 2003), herbisitler (Joo vd., 2004) polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH) (Chang vd., 2005), azo boyalar (Freyria vd., 2011) gibi diğer kirleticiler ile tepkimede etkili olduğu da kabul edilmektedir. nZVI yüzeyinde ikinci bir soy metalin

varlığının, toplam reaktivite üzerinde önemli şekilde olumlu bir etkiye sahip olduğu bilinmektedir (Sakulchaicharoen vd., 2010).

Sulu korozyon sırasında Fe^0 ve Fe^{+2} , $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , $FeOOH$, $Fe_5HO_8.4H_2O$ ve yeşil paslar gibi çeşitli çökeltilerin ve Fe^{+3} (sulu)'ün, H_2 'nin aktif bir kaynağıdır. Bu bileşikler, korozyon reaksiyonları ve indirgeyici transformasyon ve / veya maruz kalınan kimyasal türlerin fiziksel gideriminden (sorpsiyon veya yapışma) sorumlu olan ürünlerdir. Yüzeyde çökelmiş demir oksit / hidroksit başlangıçta gözeneklidir, madde her iki sorpsiyon (oksit / hidroksit de) ile tepkimenin ilk aşamalarında bir "çekirdek-kabuk" yapısı ortaya çıkarabilir ve kimyasal indirgeme (metalik demir oksit / hidroksit ara yüzü) aynı anda meydana gelebilir. Bununla birlikte, reaksiyon ilerledikçe, korozyon ürünlerinin artan miktarları ve materyalin porozitesindeki orantılı bir düşüş, Fe^0-H_2O/O_2 ve $Fe(0)$ -kirletici madde etkileşimlerini önemli ölçüde doğrudan sınırlayabilir (Noubactep, 2008). Fe^0 oksidasyonunun ilk aşamalarının kinetikleri çok hızlı olduğundan, bu aşamada dikkat edilmesi gereken korozyon, son derece kontrollü koşullar altında bile devam edecektir. Sonuç olarak, bir çevresel sistem için verilen Fe^0 (granüler veya nZVI olarak), zaten sentezden sonra doğrudan edinilen yüzey oksitinin bir filmine sahip olacaktır. Bu nedenle, başlangıçtan itibaren, bu nano-materyalin, metal olarak kabul edilmesine rağmen, her bir partikülün doğal koşullarda ince fakat etrafını çevreleyen yüzey oksit tabakası ile var olduğu anlaşılmalıdır (Crane vd., 2011; Scott vd., 2010).

3.3. Yeraltı Suyu ve Atıksulardan ZVI ile Tehlikeli Kirleticilerin Giderimi

Toksik organik bileşiklerle kirlenmiş yeraltı suları ve toprakların temizlenmesi çevresel olarak önemli bir konudur. Çeşitli reaktif materyallerin kullanıldığı permeabil reaktif bariyerler, arıtım tekniklerine bir alternatif olarak kullanılmaktadır. Özellikle bu yeni uygulamaya olan ilgi son on yılda daha da artmıştır. Permeabil reaktif bariyer olarak sıfır değerlikli metallerin kullanımı daha yaygındır (Choi vd., 2008b).

Permeabil reaktif bariyerler (PRB'ler), organik ve inorganik kirleticiler ile kirlenmiş yeraltı suyunun bir ıslahıdır. PRB'ler granüler bir reaktif malzeme ile doldurulmuş, kirlenmiş olan su ağzına müdahale etmek için toprakaltı kazılan siperlerdir. Örneğin, sıfır değerlikli demir, aktif karbon, zeolit, kompost ya da doğal gradyan altında geçen kirlenmiş yeraltı suyunu arıtan pomza ya da pamuk gibi başka bir malzeme ile sıfır değerlikli demirin bir kombinasyonu gibidir. Granüler sıfır değerlikli demir (ZVI), organik kirletici

maddelerin geniş bir aralığını parçalamada, zararlı metal iyonlarını indirgeme ve immobilize etme yeteneği sayesinde en yaygın olarak kullanılan dolgu malzemesidir. Bugüne kadar, ZVI, klorlu solventlerin parçalanması için, özellikle de dünya çapında yüzlerce PRB'nin yapımında uygulanmıştır (Tosco vd., 2014). Demir PRB'ler ilk olarak ABD ve Kanada'da geliştirilmiştir. Şimdilik, birkaç PRB şekli ticari olarak dünyada mevcuttur (Suresh, 2009).

Sıfır değerlikli demir, Fe^0 (ZVI), indirgen bir ajandır, aynı zamanda ucuz ve üretiminin kolay olmasından dolayı son yıllarda sıfır değerlikli demir (ZVI) mevcudiyetinde organik ve inorganik kirleticilerin indirgenme reaksiyonlarına dair birçok çalışma yapılmıştır (Lin vd., 2008; Wang vd., 2010).

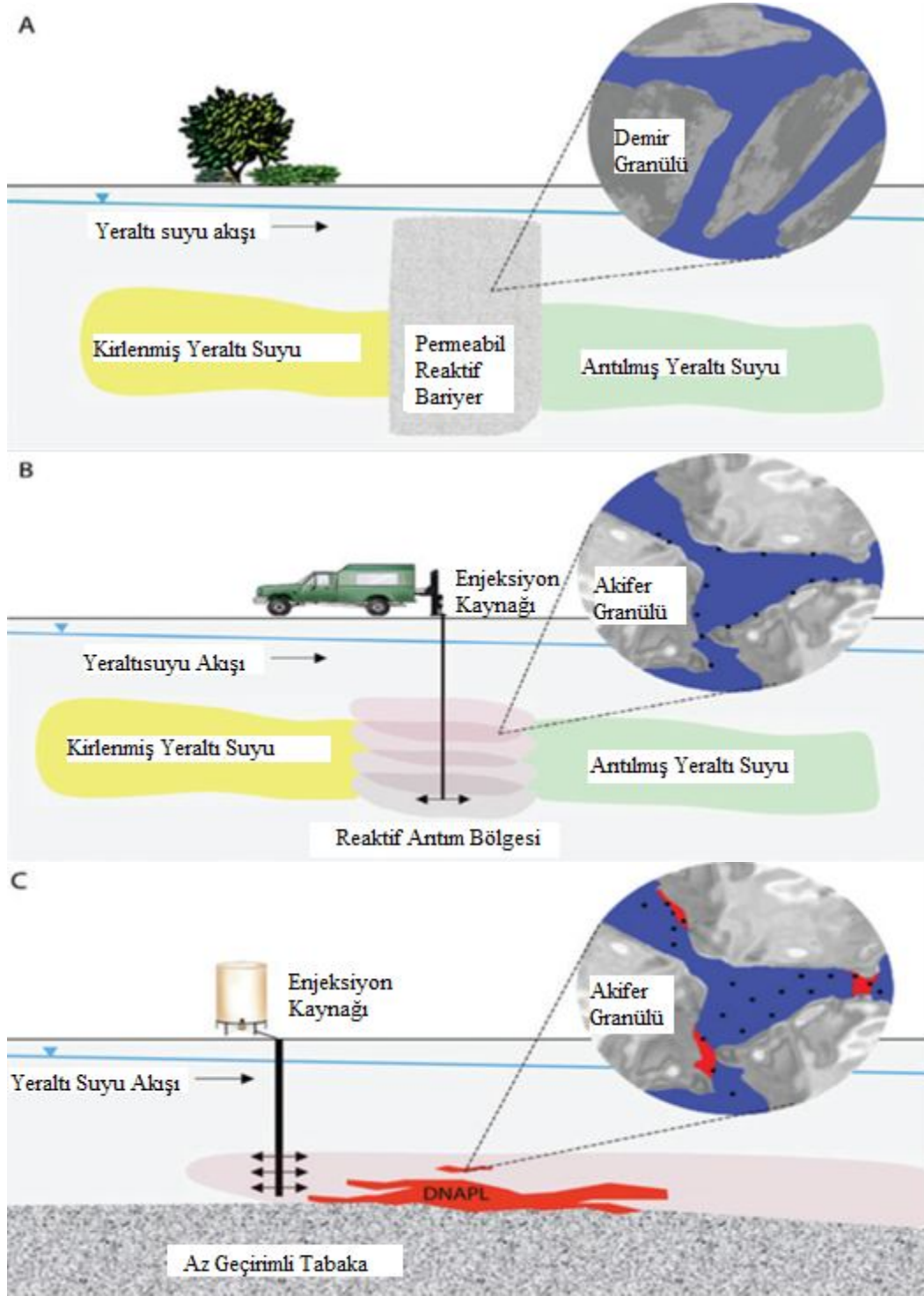
Yeraltı suyundan kirletici maddeleri gidermek için Fe^0 ve Fe^{+2} katı maddelerinin kullanıldığı en tanınmış mekanizma, kimyasal redüksiyon yoluyla ve genellikle adsorbe olmak için kirletici veya demir yüzeyinin yakınlığını (elektronik aralık) gerektirir. Klorlu organikler ve poliklorlu bifeniller gibi organik kirleticilerin arıtımı için, giderim genellikle kimyasalın redüktif parçalanması yoluyla oluşur yani kirlenme fiziksel olarak yok edilir. Buna karşılık, birçok ağır metal ve radyonüklidin arıtımı için giderim tipik olarak immobilizasyon yoluyla gerçekleşir. Kirleticiler, sadece sudan giderilir ve fiziksel yıkım olmadan hareketsiz durumda sıkışıp kalırlar. Ağır metaller ve radyonüklidler yerinde iyileştirildiğinde şunlara dikkat etmek önemlidir, enjekte edilen nanomateryallerin (ilişkili kirletici ile birlikte) geri kazanımı olanaksız olduğunda, kirletici maddeler sistemden ne yok edilir ne de çıkarılır. nZVI enjeksiyonunun neden olduğu önemli jeokimyasal karışıklık göz önüne alındığında, yüzey altı arıtım bölgeleri çoğunlukla büyük ölçüde yarı kararlıdır ve bir enjeksiyon öncesi duruma doğru yeraltı koşullarındaki aşamalı dönüşüm bile, önemli ölçüde yeniden taşınmanın ortaya çıkması için yeterli olabilir. Bu, teknolojinin gelişimini sınırlayabilen önemli bir konudur (Crane ve Scott, 2012).

Yeraltı suyunun yerinde (in situ) arıtım işleminde nanoteknoloji, reaktif geçirgen bariyer (PRB) olarak kullanılır. PRB sistemlerinde bariyer arasından geçen yeraltı suyundaki kirleticiler hareketsiz kalır ve ayrışırlar. Böylece nanomateryal ile birleşerek arıtım sağlanır. PRB sistemlerinde kullanılan nanomateryal türleri;

- Nano boyutlu zeolit,
- Metal oksitler,

- Karbon nanotüpler (CNT),
- Soy (asal) metall r,
- Titanyum dioksit (TiO₂),
- Yüksüz Demir İyonları (ZVI),

Yüksüz demir iyonları (ZVI) kolay hazırlanmaları, ekonomik olması ve toksik özellikte olmaması nedeniyle daha yaygın kullanılırlar. Uygulanabilir kirleticilerin yerinde parçalanmasında genellikle diğ r yaklaşımlara göre daha çok tercih edilir çünkü daha uygun maliyetli olma potansiyeline sahiptir. Ancak, yerinde iyileştirme, kirliliğ  arıtımın gönderilmesini gerektirir ve bunun, yerinde iyileştirme teknolojilerinin daha yaygın olarak gelişmesine önemli bir engel olduğu kanıtlanmıştır. Bu konu ile ilgili olarak, topraklar, sedimentler ve akiferler gibi kirlenmiş gözenekli ortama nano boyutlu (reaktif veya emici) partiküllerin enjekte edilmesinin potansiyel özel bir önemi vardır. Bu şekilde, (i) ya nispeten hareketsiz olan partiküller ile yerinde reaktif bölgeleri; (ii) ya da partiküller, yeterince hareketli ise kirlenmiş bölgelerine geçmesi için reaktif nanopartikül bulutlarını oluşturmak mümkün olmalıdır: (şekil 3.3'de gösterildiği gibi) (Tratnyek ve Johnson, 2006).



Şekil 3.3. Yeryüzü suyunun remediasyonu için Fe partiküllerinin uygulanması için üç yaklaşım: (a) milimetre boyutundaki granüler Fe ile yapılan bir konvansiyonel "geçirgen reaktif bariyer"; (b) yerli akifer materyalinin tanelerine adsorplanan partiküllerin üst üste gelen bölgelerini oluşturmak için nano boyutlu Fe'nin ardışık enjeksiyonu ile meydana getirilen bir "reaktif artım bölgesi"; ve (c) hareketli nanopartiküllerin enjeksiyonu ile sulu olmayan sıvı faz (DNAPL) kirlenmesinin arıtımı. (b) ve (c)'de, nanopartiküller, pembe yayılımlar olarak temsil edilen nanopartiküllerden etkilenen siyah noktalar ve bölgeler ile gösterilir. (b)'de, nanopartiküllerin, gözenekli ortam içinde az hareketliliğe sahip olduğu varsayılır; oysa (c)'de, önemli bir hareket sağlamak için değiştirilmiş nanopartiküller gereklidir. Unutulmamalıdır ki, bu reaksiyon yalnızca ya yeryüzü suyunun çözünmüş halde ya da Fe yüzeyleri ile temas halinde DNAPL'den gelen kirlilik olduğunda ortaya çıkar.

Metal sistemler, dirençli kirleticilerin abiyotik remediasyonu için geniş ölçüde kullanılmaktadır. Tablo 3.1, çeşitli kategorilerdeki kirleticilerin redüktif dönüşümü için sıfır değerlikli metallerin uygulamasının kısmi bir listesini vermektedir (Suresh, 2009).

Tablo 3.1. Çeşitli türdeki kirleticilerin parçalanmasında sıfır değerlikli metallerin uygulanması (Suresh, 2009).

Kirletici Türü	Giderilen Bileşikler	Kullanılan Reaksiyon Sistemi	Reaksiyon Mekanizması	Açıklama
Klorlu aromatikler	Herbisidler Alaklor ve Metolaklor	Fe^0	Klorid ve deklorlu asetanilidlere klorasetil grubunda (alaklor halinde N-dealkilasyon ile takiben) hidrojenoliz	Alaklor ve Metolaklor için birinci dereceden hız sabitleri saat başına 0,12 ve 0,1
	Lindan	Pd^0 ve alkali 2-propanol, aerobik şart	Benzene tam deklorinasyon	2-propanol H_2 kaynağı olarak oluştu; NaOH ile sitokiyometrik reaksiyon katalitik deklorinasyon ile takip edildi
	DDT, DDD ve DDE	Anaerobik sucul sistemde Fe^0 (süfaktanla ve süfaktansız)	Gözlenen DDD, DDOH ve DDMU'ya redüktif deklorinasyon	Dönüşüm hızı spesifik demir yüzey alanından bağımsızdır; DDT'nin kütle transferi ile sınırlanmıştır
	Klorobenzenler, 4-Klorobifenil, Naftalin ve Fenantren	Hidrojene doymuş suda Alumina üzerine Pd^0	Benzene hidrodeklorinasyon dehidroklorinasyon ve (kısmi) hidrojenasyon	Deklорinasyon reaksiyonları hidrojenasyon reaksiyonundan daha hızlıdır
Klorlu alifatikler ve alisiklikler	Klorlu Metanlar	Fe^0	Demirin anaerobik korozyonu ile deklорinasyon	
	Poliklorlu Etanlar	Zn^0	Halojen atomlarının redüktif eliminasyonu	
	Herbisid Triallat	Fe^0 , anaerobik koşullar	Ağırlıklı olarak β -eliminasyon; daha az olarak hidrojenoliz	S-alil-disofrotiltiokarbamet'e tam deklорinasyon
	Trikloroetilen	Fe^0	Su ile Fe 'nin oksidasyonu ile redüktif deklорinasyonu	Eten ve etan son ürünlerdir
	Trikloroetilen	Pd^0 /silika	Hidrodeklорinasyon	Etan son üründür
	Lindan Kloroform Trikloroetilen	Mg^0	Redüktif deklорinasyon	Elde edilen ürünler: benzen ve klorobenzen; metan; etan ve eten
	Trikloroetilen	Fe^0	Redüktif α -eliminasyon ve 1,1-DCA'ya ve az miktarda etan, cis-2-büten, etilen ve iz miktarda 2-büten'e radikal/karbenoid kaplama	
	Trikloroetilen	Zn^0	Redüktif α -eliminasyon ve etana ve 1,1-DCA'ya radikal/karbenoid kaplama	

Tablo 3.1. (devam) Çeşitli türdeki kirleticilerin parçalanmasında sıfır değerlikli metallerin uygulanması (Suresh, 2009).

Kirletici Türü	Giderilen Bileşikler	Kullanılan Reaksiyon Sistemi	Reaksiyon Mekanizması	Açıklama
İnorganikler	Zn, Ni ve Cr	Fe^0	Adsorpsiyonu takiben giderim	
	CrO_4^{2-} , TcO_4^- , UO_2^{2+} ve MnO_4^{2-}	Fe^0	Redüktif çökelme	
	Cr^{6+}	Fe^0	Cr^{3+} e redüksiyon	Atık demir için giderim hızları, ticari demirinkinden daha yüksektir
Tekstil boyası	Azo boyalar (Orange I ve II ve Metil Orange)	Fe^0 , anaerobik koşul	Sülfanilik asid ve yerine geçen gruba bağlı diğer yan ürün için azo bağının redüktif bölünmesi	Fe^0 dozu ve pH parçalanma kinetiklerini etkiledi
	Azo boyalar	Fe^0 , anaerobik koşul	Sülfanilik asid ve aminonaftal için azo bağının redüktif bölünmesi	Deklorizasyon birinci dereceden kinetikleri izledi
	Azo boyalar (Acid orange II, Acid orange IV, Acid orange GG, Acid red 3B ve Orange I)	Fe^0 , anaerobik koşul	Sülfanilik asid ve aminonaftal için azo bağının redüktif bölünmesi	Parçalanma hızları pH ve Fe yüzey alanı ile etkilenir
Nitroaromatikler	TNT ve RDX	Fe^0	Aminlere redüksiyon	

Küresel üretimin, 108 ton/yıl olduğu tahmini ile NB, TNT, 2,4-Dinitrotolun ve 2,6-Dinitrotolun'u içeren NAC'ler bazı farklı sanayi kesimlerinde yoğun olarak kullanılır (Barreto-Rodrigues vd., 2009). Birçok NAC'nin nispeten düşük konsantrasyonlarda toksik ve potansiyel olarak kanserojen olduğu kabul edilir. Çünkü nitro grupları NAC'lerin biyolojik olarak parçalanmasını inhibe eder, geleneksel biyolojik yaklaşımlar NAC atıksuyu arıtımında etkisizdir. ZVI'nin atıksulardan NAC'lerin redüksiyonunda etkili olduğu gösterilmiştir (Yin vd., 2012; Gu vd., 2010). ZVI varlığında, aromatik amin bileşiklerini oluşturmak için nitro gruplarının indirgenmesi, NAC'ler için baskın dönüşüm prosesidir. NB, ZVI ile aniline indirgenmiş olabilir (Dong vd., 2010).

Yeraltı suyunda sık sık bulunan, Arsenit (As (III)) ve arsenat (As(V)) formlarında doğal sularda genellikle mevcut olan arsenik, en toksik ve kanserojen kimyasal elementlerden biridir ve WHO tarafından ilk olarak öncelikli kirleticiler olarak kabul edilir. WHO, içme suyundaki arsenik seviyesini U.S. EPA tarafından 2001 yılında getirilen düzenlenmiş seviye olan 10 µg/L den daha az olacak şekilde tavsiye etmektedir. Son

zamanlarda zor olan içme suyu standartlarını karşılamak amacıyla, arsenik giderimi ve remediasyon için ZVI kullanımı incelenmiştir (Fu vd., 2014).

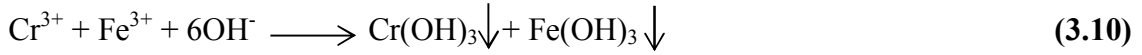
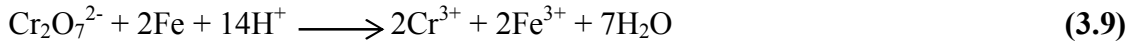
ZVI ile arsenik giderim mekanizması oldukça karmaşıktır çünkü farklı işlemler yer alır. Genellikle ZVI tarafından arsenik uzaklaştırmanın ana mekanizmasının adsorpsiyon, redüksiyon, yüzey çökmesi ve demir / ferrik demir (hidro) oksitler gibi çeşitli korozyon ürünleri ile ortak çökmeyi içerdiği kabul edilmektedir (Mak vd., 2009). Ancak, çalışma koşulları, arsenik uzaklaştırılmasının genel verimliliğini kontrol etmede önemli bir role sahip olabilir. Bu nedenle, genel giderim mekanizmasını daha iyi anlamak için, arsenik giderimi üzerine pH, çözünmüş oksijen, sertlik ve humik asit (HA) gibi anahtar değişkenlerin etkisini analiz etmek tercih edilir. Farklı pH değerlerinde ve çeşitli iyonların mevcudiyetinde arsenit giderim oranları incelenmiş ve sonuçlar, bu parametrelerin arsenit giderimini olumsuz bir şekilde etkilediğini göstermiştir (Biterna vd., 2010). Suna vd. (2011), As (V), ticari ZVI ve asit ile muamele edilmiş ZVI ile reaksiyona girdiğinde anoksik koşullar altında As (V)'in hem adsorpsiyonunun hem de redüksiyonunun hızlı olduğunu, asit ile işlem görmüş ZVI, As (V)'i As (0)'a indirgerken, pH<7'de ticari ZVI'nin, As (V)'i As (III)'e indirgediğini rapor etmiştir.

As (III), As (V)'den daha hareketli ve daha fazla toksiktir ancak As (III)'ün giderimi As (V)'in gideriminden daha zordur. Klas ve Kirk (2013) son zamanlarda ZVI ile As (III)'ün gideriminde kısıtlı havalandırma ve asidik koşulları uygulamıştır. Arsenitin eş zamanlı yüksek redüksiyonu ve giderim oranları, sınırlı havalandırma, yüksek bir yüzey alanı ve redüksiyon gücü sağlayan ZVI yüzeyindeki Fe (II)-katı ara bağının oluşumu için nispeten düşük pH altında gösterilmiştir. Wan vd. (2010), 10 mg/L'lik yüksek As (III) konsantrasyonunu gidermek için biyolojik As (III) oksidasyonu ve ZVI ile As (III) ve As (V)'in giderimini içeren birleşik prosesleri yürütmüşler ve çok yüksek bir As giderim kapasitesi elde etmişlerdir (70 mg As/g Fe'den daha fazla). Katsoyiannis vd. (2008), As (III) oksidasyonunu ve havalandırılan su içinde pH 3-11 de ZVI ile giderim mekanizmasını ve kinetiklerini incelemiştir. As (III)'ün fenton reaksiyonu ile oksitlendiğini ve yeni oluşan sulu demir oksitler ve hidroksil radikalleri üzerine sorpsiyon ile giderimin düşük pH'da As (III) için ana oksidant olduğunu bulmuşlardır.

Organik kirleticilerin aksine ağır metaller biyolojik olarak parçalanabilir değildir ve canlı organizmalarda birikme eğilimindedir. Çoğu ağır metal iyonlarının, toksik ve kanserojen olduğu bilinmektedir. Atıksu arıtımında özellikle endişe verici toksik ağır

metaller, krom, bakır, nikel, cıva, kadmiyum ve kurşunu içermektedir. Son birkaç yılda, ZVI'nin, Cr (VI), Ni²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ ve Zn²⁺ dâhil olmak üzere farklı türde metal iyonlarının etkili bir şekilde giderimini sağladığı bildirilmiştir. ZVI ile ağır metallerin uzaklaştırılması üzerine yapılan çalışmaların çoğu, Cr (VI)'nın giderimine odaklanmıştır (Fu vd., 2014). Bu açıdan, Gheju (2011), Cr(VI) ile kirlenmiş suların arıtımı için ZVI kullanımındaki gelişmeler ve yenilikçi yaklaşımlara ilişkin güncel bilgiler vermiştir.

Cr (VI), metalurji, deri tabaklama ve elektrokaplama sanayisinde sık saptanan bir kirleticidir. Cr (VI), toksiktir, kanserojeniktir ve yüksek yüzey altı hareketliliği çevreye büyük zarar verir (Cissoko vd., 2009). Çin'de, öncelikli çevresel kontrol kirleticilerinden biri olarak kabul edilir. ZVI ile Cr (VI)'nın reaksiyon mekanizmalarının, elektron transferinin gerçekleştiği ve ZVI'nin Fe³⁺'e oksitlenmesi ile Cr (VI)'nın Cr³⁺ e indirgendiği ZVI yüzeyinde Cr (VI)'nın anlık adsorpsiyonunu içerdiği, ardından karışık Cr ve Fe hidroksitlerin çökmesiyle takip edildiği düşünülmektedir (Denklem (3.9) ve (3.10)).



İnorganik kirletici maddeler ile nZVI'nin reaksiyonu inorganik türlerin redoks potansiyeli tarafından kontrol edilir: onun, Fe⁰'ın redoks potansiyelinden önemli ölçüde daha yüksek olması durumunda, bileşik, redüksiyon ve ardından çökme ya da eş çökme yoluyla giderilir; önemli ölçüde daha düşük olması durumunda, o zaman redüksiyon mümkün değildir ve bileşik sadece demir partikülleri üzerine adsorpsiyon yoluyla elimine edilebilir; redoks potansiyeli, orta derecede yüksek ise redüksiyon ve birlikte çökme beraber gözlemlenebilir (Tosco vd., 2014).

O'Carroll vd. (2013), aşağıdaki 5 kategori halinde en yaygın inorganik kirleticiler için baskın giderim mekanizmalarını sınıflandırmıştır:

Redüksiyon: Cr, As, Cu, U, Pb, Ni, Se, Co, Pd, Pt, Hg, Ag

Adsorpsiyon: Cr, As, U, Pb, Ni, Se, Co, Cd, Zn, Ba

Oksidasyon/reoksidasyon: As, U, Se, Pb

Birlikte çökme: Cr, As, Ni, Se

Çöktürme: Cu, Pb, Cd, Co, Zn

Hem yeraltı suyu hem de yüzey sularında nitrat kirliliği hem gelişmiş hem de gelişmekte olan ülkelerde giderek artarak ciddi bir sorun haline gelmiştir. NO_3^- kaynakları, kimyasal gübre, pestisitler, hayvan besleme işlemleri, petrol ürünleri, fırtına ve kentsel yüzeysel akış yoluyla atık bulaşmasını içerir. Nitrat kirliliğine bağlı sağlık sorunları methemoglobinemi, karsinoma, malformasyon ve mutasyon değişiklikleridir. Toksik etkileri nedeniyle, WHO ve ABD EPA, içme suyundaki maksimum nitrat-azotu (NO_3^- -N) konsantrasyonunu 10 mg/L olarak belirlemiştir. Çin'de, NO_3^- -N için içme suyu standardı, 2000'de 20'den 10 mg/L'ye düşürülmüştür. Elektrokimyasal metot, adsorpsiyon ve kimyasal redüksiyon dâhil olmak üzere çok sayıda arıtma prosesi, kirlenmiş sulardan nitratın giderilmesi için geliştirilmiştir. Ancak, bu arıtma proseslerinin, bakımının zor olması, nispeten pahalı olması veya konsantre atıklar üretmesi gibi dezavantajları vardır (Fu vd., 2014).

ZVI ile nitratın kimyasal redüksiyonu 1964'ün ilk zamanlarında rapor edilmesine rağmen, son on yıla kadar popülerlik kazanmış değildir. Son yıllarda, su ve yeraltı suyunda ZVI'nın NO_3^- ı indirgeme yeteneği yoğun bir şekilde çalışılmıştır. Nitrat, NH_3 , N_2 ve NH_4^+ 'e indirgenebilir ve demir, reaksiyon koşullarına bağlı olarak Fe^{2+} , Fe^{3+} , Fe_2O_3 veya Fe_3O_4 'e oksitlenebilir. (Fu vd., 2014).

Granüler ve mikro boyutlu ZVI partiküllerle nitrat indirgenmesi hakkında birçok çalışma yayınlanmıştır ve indirgenme amonyak son ürün olana kadar devam eder (Li vd., 2006):



Suzuki vd. (2012), NO_3^- 'ın Fe^0 ve bir asit ile üretilen bir H_2 ile olmasının yerine doğrudan bir demir korozyon ürün tabakası yoluyla ZVI'den elektron aldığını rapor etmişlerdir. Anlaşılabacağı üzere ZVI ile nitrat redüksiyonu, asidik koşullar altında hızlı bir süreçtir. Örneğin, nitratın % 50 sinden daha azı $\text{pH}>5$ de giderilirken, nitratın % 95 i güçlü asidik koşullar altında ($\text{pH}<2-3$) ZVI ile hızlı bir şekilde uzaklaştırılmıştır. Başlangıç nötr pH 'da ZVI ile nitratın redüktif etkinliği, demir yüzeyi üzerinde elektron transferini tercih eden ve nitrat indirgeyici denitrifikasyon hızını arttıran Fe_3O_4 'ün üretilmesi eşliğinde, Fe^{+2} 'nin eklenmesi ile artmıştır (Xu vd., 2012).

Boyalar yaygın kullanımı, geleneksel aerobik atıksu arıtımı için biyolojik olarak dirençli ve toksik aromatik ara ürünleri nedeniyle büyük endişelere neden olmaktadır. En

çok kullanılan azo ve antrakinon boyaalarının deklorizasyonu ve ağır metal giderimi ile ilgili örnek çalışmalar için geniş bir ilgi görmüş olan anoksik durumdaki ZVI redüksiyonu, Tablo 3.2'de verilmiştir. Ancak anoksik koşullar altında ZVI ile boyaaların redüksiyonu genellikle düşük KOİ giderme yeteneği sağlar. Çeşitli çalışmalar, ZVI'nın oksik koşullar altında güçlü oksidanlar oluşturabildiğini ve boyaaları degrade edebildiğini bildirmiştir. Örneğin, Fenton oksidasyonu ve ZVI / hava işlemi ile Remazol Brilliant Blue R ve Acid Black 1 boyasının parçalanması karşılaştırmalı incelenmiştir. ZVI / hava prosesinin daha hızlı bir şekilde boyaaları deklorize edebildiği ve hem de boyaalar için Fenton oksidasyon ile elde edilene göre önemli ölçüde daha yüksek KOİ gideriminin sağlandığı bulunmuştur. Benzer şekilde, ZVI / hava işlemi, antrakinon 4 Reaktif Mavi ve azo reaktif Black 5'in parçalanmasında ZVI/N₂ işlemi ile karşılaştırıldığında daha yüksek bir renk giderme oranı göstermiştir. Shirin ve Balakrishnan, oksijenli koşullar altında ZVI ile Asit Mavisi 129'un redüksiyonunu incelemişler ve bir genotoksik nihai ürün, 2,4,6-trimetilanilin de dâhil olmak üzere, yeni tepkime ara ürün ve ürünlerini tanımlamışlardır. Wang vd. (2010), ZVI ile üç tip boyanın giderilmesi üzerine ÇO konsantrasyonunun etkisini araştırmıştır. Onlar, artan ÇO konsantrasyonlarının ve gaz akış oranlarının renk giderimi ve KOİ giderimini arttırdığını gözlemlemişlerdir (Fu vd., 2014).

Fenol ve türevleri, petrokimya, kimya, kok tesisleri, petrol rafinerileri ve ilaç sanayii tarafından deşarj edilen yaygın kirleticilerdir. Klorofenol ve poliklorofenoller gibi kanserojen bileşikler, içme suyunun klorinasyon işlemi sırasında üretilebilir. ABD EPA, fenolü öncelikli kirletici olarak listelemiş ve Avrupa Birliği, çeşitli fenollerini öncelikli kirleticiler olarak kabul etmiştir. Fenolik bileşikler içeren sular, birçok akuatik yaşam için son derece toksiktir. Bu nedenle, atıksudan fenol giderme çevresel ilgi konusudur. Çünkü bazı fenol türevleri aynı zamanda klorlu organik bileşik olabilir, klorlu fenoller, bu kısma dâhil değildir (Fu vd., 2014).

Tablo 3.2. ZVI ile boyaların giderilmesi ile ilgili temsili çalışmalar

ZVI Türü	Boya	Başlanbiç boya konsantrasyonu	Çalışma koşulları	Giderim verimi
Mikro boyutlu-ZVI	Acid Orange 7, Reactive Red 120, Acid Blue 9	100 /L	ZVI 30g/L, pH 3	> % 99
Reçine-nZVI	Acid Blue 113	100 mg/L	nZVI/reçine 50 mg/L, 20 g/L reçine, pH 5.6	% 100
Polivinilprolidon stabilizeli ZVI	Brilliant Red K-2G, Reactive Brilliant Blue KN-R, trifenilmetan	300-700 mg/L	ZVI 2 g/L, pH sırasıyla 2.0, 4.2, 7.0	% 95.7-99.2
Bentonit destekli nZVI	Methyl Orange	100 mg/L	B-nZVI 1.0 g/L, pH 3-6	% 99
Rektorit destekli nZVI	Orange II	70 mg/L	Rektorit-nZVI 2.0 g/L, doğal pH	% 100
İleri Fenton/Ultrasound	Reactive Black 5	5.0×10^{-4} M	ZVI 1.0 g/l, pH 3.0, H_2O_2 1.03×10^{-2} M, ultrason gücü 60 kHz'de 120 W/L	% 99
İleri Fenton/Ultrasound	Direct blue15	4.7×10^{-5} M	ZVI 1.0 g/l, pH 3.0, H_2O_2 5.15×10^{-3} M, ultrason gücü 60 kHz'de 120 W/L	% 99

ZVI ile fenol giderimi incelenmiş ve $\bullet OH$ radikallerinin konsantrasyonu, adsorpsiyon / çökelmenin yanı sıra fenton reaksiyonu yoluyla fenol giderimini onaylamak için ölçülmüştür. Fenton Reaksiyonu, özellikle pH 3'te fenol ve toplam organik karbon gideriminden sorumluydu. Homojen ileri oksidasyon işlemlerine dayanan fentonda çözelti içindeki demir iyonu varlığını azaltmak için, nZVI'ye dayanan heterojen foto-elektro fenton ile fenol giderimi de incelenmiştir. Bunun yanı sıra, ultrason ile birleştirilmiş ileri Fenton prosesi, fenolü mineralize etmek için kullanılmıştır. Örneğin, Segura vd. ultrasonik irradyasyonun kısa bir girişinin bağlandığı ileri Fenton prosesinin fenolü başarıyla mineralize edebildiğini bildirmiştir (24 saat boyunca % 90'a kadar mineralizasyon) (Fu vd., 2014).

4. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon, bir fazda bulunan iyon ya da moleküllerin, bir diğer fazın yüzeyinde yoğunlaşması ve birikmesi olarak tanımlanabilir. Bir başka deyişle adsorpsiyon, birbiriyle temas halinde bulunan iki fazdan birinde bulunan moleküllerin diğer faza geçmesidir. Adsorpsiyon işleminde yüzeyde tutulan maddeye “adsorplanan-adsorbat”, yüzeyinde tutan maddeye ise “adsorplayan-adsorban” denir (Sezgin, 2012). Katı örgüsü içinde bulunan iyonlar çekim kuvvetlerince dengelenmiştir. Ancak katı yüzeyindeki atomların dengelenmemiş kuvvetleri, çözeltideki maddeleri katı yüzeyine çekerler ve yüzey kuvvetleri dengelenmiş olur. Bu şekilde çözeltideki maddelerin katı yüzeyine adsorbsiyonu gerçekleşir. Katı yüzeyinde tutunma işleminin gerçekleşebilmesi için, çözünmüş maddenin çözeltiden uzaklaştırılması, çözücünün katı yüzeyden uzaklaştırılması ve çözünmüş maddenin yüzeye tutunması gerekmektedir (Gedik, 2013).

Absorbsiyon ile adsorbsiyon farklı iki olaydır. Absorbsiyon, çeşitli maddelerin bir faz yüzeyinde değil de özümленerek o faza nüfus etmesine denir. Her iki olay yani adsorbsiyon ve absorbsiyon olayının birbirinden ayırımının tam olarak yapılamadığı durumlarda, genel bir terim olan sorbsiyon terimi kullanılır (Gedik, 2013).

Adsorpsiyon prosesinin meydana gelebilmesi için aşağıdaki üç durumun meydana gelmesi gerekmektedir:

1. Adsorbent maddenin yüzeyine tutunacak olan çözünmüş maddelerin öncelikle adsorbent maddenin etrafını çevreleyen çözücü sıvı filmi içerisinde geçmesi gerekmektedir. Bu geçiş film difüzyonu adı verilmektedir.
2. Adsorbent maddenin yüzeyine gelen maddelerin, gözeneklerin iç kısımlarına girebilmesi için partikül difüzyonu adı verilen bir geçiş daha tamamlamaları gerekmektedir.
3. Yukarıdaki iki aşamayı geçen çözünmüş maddenin, adsorbent madde üzerine fiziksel kuvvetlerle bağlanması ile adsorpsiyon prosesinin ön koşulları tamamlanır (Duman, 2012).

Adsorpsiyon birçok fiziksel, kimyasal ve biyolojik işlemlerde önem taşımaktadır. Adsorpsiyon prosesleri; çözücü geri dönüşümü, hava saflaştırması, gaz saflaştırılması, baca gazlarından sülfürün çıkarılması gibi gaz faz uygulamalarının yanı sıra renk giderme ve

içme suyu arıtımında da kullanılmaktadır. Atıksu arıtımında ise kirleticileri sudan uzaklaştırmak amacıyla kullanılmaktadır (Kurniawan vd., 2006).

Hemen hemen tüm katı maddeler az veya çok adsorplama gücüne sahiptirler. Kömür, zeolit ve çeşitli metal filizleri adsorplama gücü yüksek olan doğal katı maddelerdir. Aktif kömür, moleküler elekler (yapay zeolit), silika jeller, metal oksitler, katalizörler ve bazı özel seramikler ise adsorpsiyon gücü yüksek olan yapay katı maddelerdir (Augustine vd., 2007).

4.1. Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyon; fiziksel, kimyasal, biyolojik adsorpsiyon ve değişim adsorpsiyonu olarak dörde ayrılır (Duman, 2012).

4.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Eğer adsorpsiyon bir yüzeydeki dengelenmemiş van der Waals kuvvetleri yardımı ile gerçekleşiyorsa, buna fiziksel adsorpsiyon denir. Bu adsorpsiyon türü katı yüzey ile adsorbat molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri ile gerçekleşir. Çok yaygın olan bu adsorpsiyon türünde, hemen hemen bütün katılar adsorban madde olabildikleri gibi tüm sıvı ve gazlarda adsorplanan olabilirler. Fiziksel adsorpsiyonda adsorbat katının kristal örgüsü içine girmez ve çözünmez fakat katı yüzeyi tamamen kaplar. Düşük sıcaklık aralığında oluşabildiği gibi çok tabakalı ve rejenerasyonu kolay bir adsorpsiyon türüdür. Bu tip adsorpsiyon termodinamik anlamda tersinirdir. Düşük adsorpsiyon ısı ile karakterize edilir ve adsorpsiyonun derecesi yükseldikçe azalır (Alpay, 2013).

4.1.2 Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyonda katı ve adsorplanacak çözünen arasında kimyasal bir reaksiyon oluşur. Bu adsorpsiyon türünde bazı katılar adsorplayıcı, bazı sıvı ve gazlarda adsorplanan olabilmektedir. Çevre Mühendisliğinde kimyasal adsorpsiyon çok az kullanılırken fiziksel adsorpsiyon oldukça yaygın şekilde kullanılmaktadır (Alpay, 2013). Adsorpsiyon tek tabakalıdır, yüzeyde moleküllerin bağlanacağı aktif noktalar bitince adsorpsiyon durur. Bu esnada açığa çıkan aktivasyon enerjisi 40–2000 kcal/mol'dür. Kimyasal adsorpsiyon spesifik olup, fiziksel adsorpsiyondaki kuvvetlerden daha etkili

kuvvetler tarafından gerçekleştirilir. Kimyasal adsorpsiyon genellikle tersinir değildir. Fakat yüksek sıcaklıklara ısıtma ile molekül ayrılması sağlanır (Duman, 2012).

4.1.3 Biyolojik Adsorpsiyon

Son yıllarda önem kazanan biyolojik adsorpsiyon işleminin mekanizması tam olarak açıklanamamıştır. Biyolojik adsorpsiyonda, bir inert madde üzerinde mikroorganizmanın taşınmasına bağlı olarak hem fiziksel adsorpsiyon hem de biyolojik degradasyonun birlikte gerçekleşmektedir. İnert madde üzerinde mikroorganizmanın taşınması adsorpsiyonu hızlandırmakta ve işlemin sürekliliğin sağlamaktadır. İnert maddeler, adsorplama sırasında taşınan mikroorganizmayı toksik maddelerin etkisinden korurken, ayrıca toksik maddenin biyodegradasyonu için gerekli ortamı da sağlamaktadırlar (Duran, 2012).

Mikroorganizmalarla adsorpsiyon kinetiği iki basamaktan oluşur. Birinci basamak fiziksel adsorpsiyon veya iyon değişimidir. Bu basamağa genellikle pasif giderim denir. Bu basamak çok hızlıdır ve mikroorganizma ile kirletici etkileştikten kısa bir süre sonra denge oluşur. Hızlı giderme genellikle yüzey adsorpsiyonu sonucudur. İkinci basamak, kirleticilerin hücre zarından içeri taşınımını da içeren, metabolik aktiviteye bağlı, daha yavaş hücre içi giderim basamağıdır. Bu basamağa aktif giderim denilir (Duman, 2012).

4.1.4 İyonik Adsorpsiyon

İyonik adsorpsiyon, elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisiyle yüzeydeki yüklü bölgelere iyonik özelliklere sahip adsorbatların tutunması olarak tanımlanabilir. Burada adsorplanan ve adsorplayanın iyonik güçleri ve moleküler büyüklükleri önemlidir. Çünkü adsorpsiyon bu değerlere göre seçimli olarak oluşur. İyonlar eş yüklü ise daha küçük olan tercihli olarak yüzeye tutunur. İyon değişimi, katılar ve elektrolit çözelti arasındaki iyonların tersinir değişimidir (Alpay, 2013).

4.2 Adsorpsiyon Kinetiği

Yalancı birinci dereceden reaksiyon hızı Lagergren kinetik eşitliği olarak bilinir ve uygulaması oldukça yaygındır. Bu eşitlik ile adsorpsiyon hız sabiti k_1 bulunmaktadır. Eşitlik, Denklem (5.1)'de verilmiştir.

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_{den} - q) \quad (4.1)$$

q_{den} ve q : dengede ve herhangi bir t anındaki birim adsorban (mZVI) tarafından adsorbe edilen madde miktarı (mg/g), t zaman, k_1 ise adsorpsiyon hız sabitidir (1/dk). Denklem (5.1) yeniden düzenlenirse aşağıdaki Denklem (5.2) haline dönüşmektedir.

$$\log(q_{den} - q) = \log(q_{den}) - \frac{k_1}{2.303} t \quad (4.2)$$

$\log (q_{den}-q)$ ile t arasında grafik çizildiğinde bir doğru elde edilmektedir. Doğrunun eğiminden adsorpsiyon hız sabiti, k_1 değeri bulunmaktadır.

Yalancı 2. dereceden hız denklemi; kimyasal adsorpsiyonun yer aldığı adsorpsiyon proseslerinin tahmininde kullanılan kinetik bir modeldir. Buna göre;

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_{den} - q)^2 \quad (4.3)$$

Denklem 5.3'de q_{den} ve q : sırasıyla denge ve herhangi bir t anındaki bir adsorban tarafından adsorbe edilen madde miktarıdır. k_2 adsorpsiyon hız sabitidir. t/qt ile t arasında grafik çizildiğinde bir doğru elde edilir. Doğrunun eğim ve kesmesinden k_2 değeri hesaplanır. Denklem 5.3'ün integrasyonu alınmış hali Denklem 5.4'de verilmiştir.

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_{den}^2} + \frac{1}{q_{den}} t \quad (4.4)$$

4.3.Adsorpsiyon İzotermi

Genel olarak deneysel adsorpsiyon ölçümlerinin sonuçlarını denge adsorpsiyon izotermi şeklinde ifade etmek mümkündür. Bilinen bir sıcaklıkta dengedeki adsorbat molekülleri tarafından işgal edilen yüzey noktalarının sayısı çözeltinin konsantrasyonuna veya gazın basıncına bağlı olacaktır. Belli bir sıcaklıkta basınçla ya da konsantrasyonla yüzey örtülmesinin değişimi adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılır ve adsorpsiyon izotermi, bir adsorbent yüzeyinde adsorplanan bir adsorbat için denge şartını tanımlar. Düşük konsantrasyonlarda ya da düşük basınçlarda tüm adsorpsiyon izotermi doğrusaldır. Adsorpsiyon prosesi, adsorban yüzeyinde adsorplanan madde miktarı ve adsorplanmadan çözeltide kalan madde miktarı arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Matematiksel olarak bu denge adsorpsiyon izotermi ile açıklanmaktadır.

Adsorpsiyon proseslerini açıklamak için en yaygın kullanılan izoterm; Henry, Freundlich, Langmuir ve BET izotermidir. Bu çalışmada Langmuir ve Freundlich izotermi ile bağıntılar kurularak sonuçlar yorumlanmıştır.

4.3.1. Langmuir İzotermi

Bu izoterm türünde çok sayıda sistemin denge adsorpsiyon davranışını yorumlamak ve katı yüzeylerinin toplam yüzey alanını belirlemek mümkündür. Bu izoterme göre;

- Katı yüzeyinde bir adsorbatın adsorpsiyonu tek tabaka adsorpsiyonu ile sınırlıdır,
- Katı yüzeyi homojendir yani adsorbat molekülü için her bağ noktasına ilgisi aynıdır,
- Adsorplanmış moleküller arası etkileşim söz konusu değildir,
- Adsorplanmış moleküller lokalize olmuştur yani bu moleküller katı yüzeyi etrafında hareket edemezler.

Langmuir modelinde;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_b q_m} \quad (4.5)$$

q_m adsorbentin tek tabaka kapasitesi (mg/g), C_e ; tetrasiklinlerin dengedeki konsantrasyonu (mg/L) ve q_e dengedeki konsantrasyonda birim mZVI için adsorplanan tetrasiklinlerin miktarı (mg/g), K_b bağ alanlarının ilgisine ilişkin Langmuir sabitidir (L/mg).

4.3.2. Freundlich İzotermi

Freundlich izotermi, derişim ve birim miktar adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı arasındaki ilişkiyi inceleyerek, adsorpsiyon kapasitesindeki değişimi gösterir. Freundlich izotermi; Denklem 5.6'da gösterilen bağıntıyla verilmektedir.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4.6)$$

Burada K_F adsorpsiyon kapasitesinin bir indikatörü, n ; adsorpsiyon şiddetinin bir indikatörüdür.

5. MİKRO BOYUTLU SIFIR DEĞERLİKLİ DEMİR (ZVI) İLE İLGİLİ YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

Stieber vd. (2011) tarafından yapılan bir çalışmada, oksijenin varlığında sıfır değerlikli demir ile arıtımın, farmasötiklerin (antibiyotikler, sitostatik ilaçlar) ve tıbbi maddelerin parçalanması için uygun bir proses olup olmadığı incelenmiştir. Çalışmada 0,125-3,00 mm'lik partikül boyutu ve 0,67 m²/g BET yüzey alanına sahip granüler demir kullanılmış ve tüm seçili bileşiklerin konsantrasyonunun demirin uygulanmasıyla etkili bir şekilde azaldığı gözlenmiştir. Reaksiyon hızının, pH'ya, eklenen demir miktarına ve karıştırma hızına güçlü bir şekilde bağlı olduğu fakat sıcaklığın değişimiyle çok fazla etkilenmediği gösterilmiştir. Ayrıca seçili bileşikler yalancı birinci dereceden bir bozunma göstermiş, redüktif ve oksidatif proseslerin gözlenen dönüşümlerden sorumlu olduğuna karar verilmiştir (Stieber vd., 2011).

Cullen vd. (2011), yapmış oldukları bir çalışmada, kirlenmemiş bir toprakta mikrobiyal komüniteden kaynaklanan genel (dehidrojenaz ve hidrolaz) ve spesifik (amonyum oksidasyon potansiyeli, AOP) faaliyetler üzerine nano-boyutlu ve mikro-boyutlu sıfır değerlikli demir (nZVI ve mZVI) partiküllerin etkilerini incelemişler ve deney koşullarıyla müdahale edilen partikül reaktivitesini ve gerçek mikrobiyal etkileri yorumlamışlardır. Kullanılan nZVI ve mZVI'nin ortalama partikül çapı, sırasıyla 12.5 ± 0.3 nm ve 1480 ± 620 nm dir. Yapılan deneylerde, nZVI (çap 12.5 nm; 10 mg/g toprak)'nın AOP'yi inhibe ettiği ve nZVI ve mZVI'nin dehidrojenaz aktivitesini stimüle ettiği fakat hidrolaz aktivitesi üzerinde minimal etki gösterdiği gözlenmiştir. Genel olarak, incelenen prosesler üzerine nZVI veya mZVI'nin hiçbir olumsuz etkisinin olmadığı sonucuna varılmıştır (Cullen vd., 2011).

Choi vd. (2008), 2,4,6-triklorofenol (2,4,6-TCP)'ün indirgeyici deklorinasyonunu, sıfır değerlikli metalleri (ZVM) ve bimetalleri kullanarak incelemişlerdir. Güvenilir bir ekstraksiyonu yöntemi, ZVM'ler veya bimetaller üzerinde fiziksel adsorpsiyon ile gerçekleşen giderimden kimyasal dönüşüm ile giderimi ayırt etmeyi gerektirdiğinden farklı ekstraksiyon metotları denenmiştir. Etil asetat ile üç sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemi, ZVM-klorofenol sistemlerinde yürütülen kütle geri kazanma testleri ile değerlendirilmiş ve asit ilavesi içeren sıvı-sıvı ekstraksiyon metodu, geri kazanımda artış gösterirken, tipik bir sıvı-

sıvı ekstraksiyon, 2,4,6-TCP ve reaksiyon ürünleri için düşük geri kazanımlar göstermiştir. Mg sistemi ilave bir değişikliğe ihtiyaç duymuştur çünkü modifiye ekstraksiyon yöntemi, Mg ve Pd/Mg sistemi üzerinde çalışmamıştır. Fe ve Zn gibi yalın metaller, 2,4,6-TCP için çok daha yavaş bozunma hızları gösterirken, Pd/Fe ve Pd/Zn, daha az klorlu veya kloruz benzer bileşikler üreterek 2,4,6-TCP'nin deklorinasyonu için en yüksek reaksiyon hızını vermiştir (Choi vd., 2008).

Fennelly ve Roberts (1998), yapmış oldukları çalışmada, sıfır değerlikli metaller ve bimetalik redüktantlar ile 1,1,1-trikloro etanın reaksiyonunu incelemiştir. 1,1,1-TCA, etanı ve 1,1-DCA'yı oluşturmak için hızla reaksiyona girmiştir. Yapılan deneyler, 1,1-DCA'nın etanın oluşumunda bir ara ürünü temsil ederek çok yavaş bir şekilde reaksiyona girdiğini göstermiştir. Cis-2-büten, etilen ve 2-büten, demir, nikel/demir ve bakır/demir reaksiyonlarda, önemsiz ürünler olarak gözlenmiş ve ürün oranlarının, çinko ile metal veya bimetalik indirgeyicinin kimliğine bağlı olduğu görülmüştür. Demir ile yürütülen deneylerde, 1,1,1-TCA bir ana ürün olarak çoğunlukla 1,1-DCA'yı (% 67±2 verim), daha az miktarda etan, cis-2-büten, etilen ile birlikte iz miktarda 2-bütene oluşturmak için reakte olmuş ve reaksiyonlar, daha sonraki zamanlarda belirgin bir yavaşlamayla yalancı birinci dereceden bir denklem izlemiştir. Ayrıca 1,1-DCA ile yapılan tamamlayıcı deneyler, bu kloro karbonun, ana ürünler olarak etilen ve etanı oluşturmak için reaksiyona girmesine rağmen, demir ile reaksiyonunun etanın veya etilenin oluşumunda bir ara ürünü temsil eden 1,1-DCA için çok yavaş olduğunu göstermiştir (5g demir yüklemesinde yaklaşık olarak 25 günlük bir yarılanma ömrü ile birlikte) (Fennelly ve Lonn Roberts, 1998).

Lin vd. (2008), nano/mikro boyutlu sıfır değerlikli demir (ZVI) ile sulu çözeltilerdeki AB24 boyasının giderimini araştırmış ve ZVI konsantrasyonu, çözelti pH'sı, sıcaklık, ZVI'nın partikül boyutu gibi sentezlenen ZVI partikülleri ile AB24'ün kimyasal redüksiyonunu etkileyen parametreleri incelemiştir. Sonuçlar, parçalanma verimliliğinin, artan ZVI konsantrasyonu ve sıcaklık ile arttığını, ZVI'nın partikül boyutu ile azaldığını, reaksiyonun yalancı birinci dereceden kinetikleri takip ettiğini, hız sabitinin ZVI konsantrasyonu ile lineer olarak artarken partikül boyutu ile azaldığını göstermiştir. Reaksiyon hız sabiti, pH<6 da azalan pH ile, pH 6 ve 9 arasında artan pH ile artarken pH 9 un üzerinde hızlı bir şekilde azalmıştır. AB24 parçalanma reaksiyonunun, 10-45 °C aralığının üzerinde yüzey reaksiyonunun hızı kontrol ettiğini göstererek 72,3 kJ/mol lük bir aktivasyon enerjisi ile endotermik olduğu görülmüştür ve pH<6 da redüksiyon reaksiyonu

etkiliyken pH 9 da adsorpsiyon gideriminin etkili olduğu şeklinde iki tür boya deklorizasyonu önerilmiştir (Lin vd., 2008).

Velimirovic vd. (2012), yapmış oldukları bir çalışmada, enzimatik bozunma ve yıkama yardımıyla guar gum kaplı mZVI'nın reaktivite geri kazanımını çalışmışlardır. Bu çalışmada, süspansiyondaki mZVI partikülleri, mZVI stabilitesi üzerine pozitif bir etkiye sahip olan fakat klorlu alifatik karbonlara (CAH) karşı partiküllerin reaktivitesini 1-8 kat azaltan yeşil polimer guar gum ile stabilize edilmiş ve Guar gum'un (GG), klorlu bileşikler ve reaktif demir yüzeyi arasındaki etkileşimi inhibe ederek mZVI yüzeyi üzerine adsorbe olduğu bulunmuştur. Piyasada satılan enzimlerin eş zamanlı ilavesi, daha düşük moleküler fragmanlar içerisinde polisakkarid guar gumun bölünmesiyle fakat reaktivitenin gelişmemesiyle sonuçlanmış, guar gum kaplı mZVI'nın reaktivite geri kazanımı demir partiküllerinin aşırı yıkanması sonrasında partiküllerden guar gum parçaları giderilerek sağlanmışır. Son olarak, çalışma, enzimatik bozunma ve yıkama aracılığıyla etkinleştirme sonrasında CAH'ların guar gum stabilizeli mZVI ile verimli bir şekilde arıtılabildiğini göstermiştir (Velimirovic vd., 2012).

Shih vd. (2012), yapmış oldukları çalışmada, dekabromodifenil eterin (BDE-209) parçalanmasında mikro boyutlu sıfır değerlikli demir (mZVI) ve anaerobik çamurun kombine etkilerini incelemişlerdir. Tek tek her bir duruma göre kıyaslandığında, ortak inkübasyon, giderim verimliliğinin % 63 ve % 29 oranında artmasını sağlamıştır. Mikroorganizmalar ilk aşamalarda (<12 saat) mZVI'nın BDE-209'a ulaşabilmesini engellemiş ve giderim verimini azaltmıştır. Mikrobiyal komünite değişiminin analizine göre, mZVI ile ortak inkübasyonun, nitrat veya demir indirgeyen aktivitelere sahip olan heterotrofik mikrobiyal popülasyonların artmasına yol açtığı görülmüş ve mZVI ile mikroorganizmalar arasındaki etkileşimin sinerjik etkiye katkıda bulunduğu sonucuna varılmışır (Shih vd., 2012).

Schaefer vd. (2007), yeraltı suyunda birbirine karışmış olan perklorat, nitrat ve nitramin patlayıcı maddelerinin arıtımı için biyolojik ve abiyotik yaklaşımları, mikrokozmda ve kolon çalışmalarında kıyaslamışlardır. Mikrokozmda, mikro boyutlu sıfır değerlikli demir (mZVI), nano boyutlu sıfır değerlikli demir (nZVI) ve nikel, sırasıyla başlangıç konsantrasyonu 9 ve 1 mg/L olan, 2 saat içerisinde dedeksiyon limitinin (0,02 mg/L) altına düşen RDX ve HMX'in redüksiyonunu katalizlemiştir. mZVI ve nZVI, aynı zamanda nitratı (3 mg/L) 0,4 mg/L nin altına degrade etmiş fakat metal katalizörlerin

hiçbirinin, mikrokozmda perkloratı ($\sim 5\text{mg/L}$) gözle görülür derecede azalttığı gözlenmemiştir. Perklorat kayıpları, mZVI ile uygulama yapılmış akifer topraklarının kolonlarında yaklaşık olarak iki ay sonrasında gözlenmiştir fakat bu azalış, abiyotik redüksiyondan ziyade biyolojik bozunma sonucunda gerçekleşmiştir. Emülsiyon haline getirilmiş bir yağ maddesinin, mikrokozmda nitratın, RDX'in ve perkloratın biyolojik redüksiyonunu etkili bir şekilde arttırmıştır. Nitramin patlayıcı maddeleri için biyolojik redüksiyon hızları, mZVI veya nikel için gözlenenden gözle fark edilir derecede düşük olmasına rağmen nitrat ve perklorat, sonrasında RDX ve sora da HMX çok hızlı bir şekilde biyodegrade olmuştur (Schaefer vd., 2007).

Chao vd. (2012), trikloro etileni (TCE) degrade etmek için yürüttükleri çalışmada redüktant olarak mikro boyutlu sıfır değerlikli demiri, bimetalleri (Fe/Cu, Fe/Ni) ve trimetalleri (Fe/Cu/Ni) kullanmışlar ve parçalanma hız sabitlerini sırasıyla ZVI, Fe/Cu, Fe/Ni ve Fe/Cu/Ni için $0,064\text{ s}^{-1}$, $0,15\text{-}0,064\text{ s}^{-1}$, $0,66\text{-}1,90\text{ s}^{-1}$ ve $1,28\text{-}3,20\text{ s}^{-1}$ olarak bulmuşlardır. Parçalanma hızı, Fe/Cu kullanıldığında % 9,26 lık Cu içeriğinde, Fe/Ni kullanıldığında % 0,25 Ni içeriğinde maksimuma ulaşmıştır. Fe/Cu/Ni kullanıldığı zaman ZVI'ya kıyasla 50 kat daha büyük olan parçalanma hızı elde edildiği için bu trimetalin TCE'nin parçalanması için iyi bir redüktant olduğu görülmüştür. Parçalanma hızları ve kısmen deklorlu bileşiklerin oluşumuna bakıldığında Fe/Cu, daha düşük kısmi deklorlu ürün oluşturan Fe/Cu/Ni'den daha iyidir. Kısmi deklorlu ürünlerin oluşumu şu sırayla artmıştır: Fe/Cu, Fe/Cu/Ni, Fe/Ni ve ZVI. Cu veya Ni'nin ZVI'ya ilave edilmesi, TCE'nin parçalanma hızını arttırmasına rağmen Cu ve Ni'nin reaksiyon sırasında süzülmesi gibi bazı çevresel sorunlara neden olabildiği sonucuna varılmıştır (Chao vd., 2012).

Choi vd. (2009), pH kontrollü sistemde mikro boyutlu ZVI ve Pd/Fe kullanarak redüktif denitrifikasyonu çalışmışlardır. Bu çalışmada, pH kimyasal tampon olmaksızın otomatik olarak kontrol edilmiştir ve pH'nın etkisi incelenmiştir. Düşük pH'nın redüksiyon reaksiyonu için daha uygun olduğu ve çözelti pH'sı ve başlangıç nitrat konsantrasyonu daha düşük olduğu zaman reaksiyon sıfırcı dereceden iken daha düşük pH'da (daha yüksek proton konsantrasyonu) reaksiyonun yalancı birinci dereceden olduğu görülmüştür. Pd/Fe ile maksimum azot oluşumu, reaksiyon koşullarının daha ileri optimizasyonu olmaksızın yaklaşık olarak % 30 civarında bulunmuştur. Demir üzerine kaplanan palladyum, azot seçiciliğini arttırırken parçalanma hızının arttırılmasında etkili olmamıştır (Choi vd., 2009).

Ertugay ve Acar (2013) düşük frekanslı ses üstü dalganın (20 kHz) varlığında Direct Blue 71 (DB71) azo boyasının sonokatalitik parçalanmasını çalışmışlardır. Tekstil atıksularındaki tipik konsantrasyon aralığı içerisinde olan 50 mg/L lik başlangıç boya konsantrasyonu kullanılmış ve kesikli sorpsiyon çalışmalarında, DB71 oksidasyonu üzerine sıfır değerlikli demir dozu (ZVI), pH ve farklı güç (20,50 ve 95 W) seviyelerinin etkisi gibi çeşitli parametrelerin etkileri izlenmiştir. Ses ötesi dalganın varlığında, DB71 oksidasyonu, ZVI başlangıç konsantrasyonu ve ultrasonik gücün artışı ile ve pH'daki azalış ile artmıştır. Renk giderim verimliliği, çözeltinin H_2O_2 miktarıyla doğru orantılı olarak etkilenmiştir. Boyanın % 91,2 renk giderimi ve % 97,2 toplam organik karbon giderimi, 0,3 g/L katalizör, pH 2.5, sıcaklık 25 °C ve süre 20 dk şeklindeki optimum deney koşulları sağlanarak elde edilmiştir. Hibrid çalışmada, % 100 lük renk giderimi, 100 mg/L lik boyar madde konsantrasyonunda US/ZVI/ H_2O_2 kombinasyonu ile sağlanmıştır (Ertugay ve Acar, 2013).

Shin vd. (2012), nötr pH'da 1,4-dioksanın (1,4-D) parçalanması üzerine mikro boyutlu sıfır değerlikli demiri (mZVI) ve nano boyutlu sıfır değerlikli demiri (nZVI) içeren bir açık hava sisteminde (hava sağlanmaksızın) oksidasyon ve sono-fenton prosesleri sırasında partikül boyutunun etkisini incelemişlerdir. 1,4-D parçalanması, H_2O_2 ve iyonik Fe'nin zamana bağlı konsantrasyonları, oksidasyon ve sono-fenton (H_2O_2 ilave edilmeden) sırasında mZVI ve nZVI yüklemesinin bir fonksiyonu olarak ölçülmüştür. 1,4-D parçalanması için optimum mZVI ve nZVI yüklemesi, hem oksidasyon hem de sono-fenton sırasında 0,5 g/L ve 0,2 ile 0,1 g/L şeklinde belirlenmiştir. Hem oksidasyon hem de sono-fentonda optimum mZVI yüklemesi, optimum nZVI yüklemesiyle kıyaslandığında 6 saat için daha iyi 1,4-D parçalanma verimi göstermiştir. nZVI oksidasyonu ve sono-fenton için sırasıyla giderim verimliliği % 47,13 ve 60,98 iken mZVI için bu değerler % 60 ve % 76,65 bulunmuştur. Sonuç olarak, nZVI'nin daha küçük partikül boyutu, nötr pH'da oksidasyon ve sono-fenton sırasında 1,4-D parçalanma verimini arttırmamıştır (Shin vd., 2012).

Ghauch vd. (2010), oksik ve anoksik koşullar altında değiştirilmiş Fe^0 (Me^0 (Fe^0)) ve mikrometrik demir partikülleri (Fe^0) ile diklofenak (DF)'ın sulu giderimini araştırmış ve bimetalik sistemler, Co, Cu, Ir, Ni, Pd ve Sn ile Fe yüzeyi kaplanarak elde edilmiştir. Deneysel sonuçlar, IrFe (oksik) ve SnFe (anoksik) dışında DF'nin giderilmesi için (Me^0 (Fe^0))'ın üstünlüğünü doğrulamış ve anoksik koşullar altında, Pd'nin, Ir, Ni, Cu, Co ve Sn

tarafından takip edilen en çok verimli kaplama elemanı olduğu görülmüştür. Bununla birlikte, oksik koşullar altında, Pd ve Cu, Ni, Co, Sn ve Ir ile takiben DF gideriminde hemen hemen aynı verimliliği göstermiştir. Oksidatif ve redüktif DF dönüşüm ürünleri sırasıyla oksik ve anoksik koşullar altında tespit edilmiş ve bazı sistemlerde (örneğin CoFe ve SnFe oksik / anoksik; PdFe oksik; NiFe anoksik), herhangi bir dönüşüm ürünü, tespit edilememiştir. Bu durum, kaplama elemanının doğasına ve onun, metal korozyon ürünlerinin (MCP) oluşum prosesleri üzerindeki etkisine atfedilmiştir (Ghauch vd., 2010).

Sıfır değerlikli demir (ZVI) ile altı değerlikli kromun (Cr (VI)) redüksiyonu, reaksiyon boyunca ZVI yüzeyindeki yalıtkan Fe (III)-Cr (III) (oksi) hidroksit film tabakaları sebebiyle yakındaki doğal yeraltı sularında kendi kendini inhibe etme etkisine sahip olduğundan Hu vd. (2010), bakır ile ZVI yüzeyini kaplayarak bu eksikliği giderebilmeye çalışmıştır. Bakır kaplama uygulandıktan sonra ZVI ile Cr (VI) giderme oranı önemli ölçüde artmıştır. Cr (VI) gideriminin artırılması için ihtiyaç duyulan bakır yüklemesi, Cr (VI)'nın daha yüksek oksidasyon potansiyeli sebebiyle, klorlu organik bileşikler ya da diğer oksidatif kirletici gideriminin artırılabilmesi için ihtiyaç duyulandan çok daha fazla olduğu görülmüştür. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile elde edilen sonuçlar, ZVI yüzeyindeki kaplama bakırın sadece oksidasyon filmin derinliğini arttırabildiğini değil aynı zamanda filmin demir oksidasyon durumunu arttırabildiğini de göstermiştir. Dolayısıyla ZVI'nın birim ağırlığı başına daha yüksek Cr (VI) giderme kapasitesi elde edilmiştir (Hu vd., 2010).

Lowry vd. (2004), mikro ve nano boyutta sıfır-değerlikli demir tanecikleri ile su-metanol çözeltisinde çözünmüş poliklorlu bifenilin (PCB'ler), klor giderimini incelemiştir. Ürün oluşumuna bağlı olan klor gideriminin hız sabiti yalancı-birinci-dereceden olduğu görülmüştür. Geleneksel mikro boyutlu demir tozları ile 180 günden sonra PCB'den klor giderilmez iken nano boyutlu sıfır değerlikli demir ile 45 gün boyunca yapılan deneyler sonucu PCB etkin şekilde klordan arındırılmıştır (Lowry ve Johnson, 2004).

Kim ve Carraway (2000), tarafından yapılan bir çalışmada, sıfır değerlikli demir ve modifiye sıfır değerlikli demirler ile pentaklorofenol'ün deklorasyonu incelenmiştir. Bimetalik ZVM'ler, sırasıyla, sıfır değerlikli demir ile metallerin asidik çözeltilerinin karıştırılması, 1 saat için çalkalayıcı üzerinde karıştırılması, saf su ve aseton ile yıkanması ve oda sıcaklığında havada kurutulmasıyla sağlanmıştır. Analizlerde, hazırlanan dört değiştirilmiş demir yani Paladyum (Pd/Fe), Platin (Pt/Fe), Nikel (Ni/Fe) ve Bakır (Cu/Fe)

ile kaplanmış demir kullanılmış ve değiştirilmemiş demire göre daha yavaş giderme oranları (yarı ömürleri tahminen 36-43 gün) göstermişlerdir (Kim ve Carraway, 2000).

Wang vd. (2010), ortam sıcaklığında Pd/Fe, Cu/Fe ve Ni/Fe bimetalik katalizörleri ve sıfır değerlikli demirin (ZVI) varlığında 1,2,3,4-tetraklorodibenzo-p-dioksinin redüktif deklorinasyonunu incelemiştir. Pd/Fe'nin 5 saatten fazla yarılanma ömrü ve > % 95'lik dönüşüm ile 1,2,3,4-TCDD'yi hızlı bir şekilde klorsuz dibenzo-p-dioksine (DD) dönüştürdüğü ve Cu/Fe, Ni/Fe ve ZVI'nın 10 dk'dan fazla sürede reaktif olmadığı görülmüştür. Pd/Fe sistemlerinde 1,2,3,4-TCDD'nin deklorinasyonunun, 1,2,3-tri (TrCDD), 1,2-di (DcDD) ve mono-(MCDD) klorodibenzo-p-dioksinler şeklinde düşük konsantrasyonlardaki üç ara ürün, son ve baskın ürün olan DD ile adım adım gerçekleştiği bulunmuştur. 1,2,3,4-TCDD deklorinasyonunun reaksiyon hızı, demir yüzeyi üzerindeki palladyum kaplamasının % 0,0060 molden % 0,0228 mole artmasıyla azalmıştır. Pd/Fe bimetalik materyalleri ile reaksiyonlar, TCDD için nispeten daha yavaş fakat TrCDD'ler ve DCDD'ler için DD ana ürününü oluşturacak şekilde çok daha hızlı olmuştur (Wang vd., 2010).

Velimirovic vd. (2013), standart bir deney prosedürü geliştirmiş ve bu prosedürü, klorlu alifatik hidrokarbonlar (CAH)'ın ve ara ürünlerinin karışımına karşı yeni dizayn edilmiş 12 mikro boyutlu sıfır değerlikli demir partiküllerinin (mZVI) ve iki biyogenik demir sülfidin reaktivitesini değerlendirmek için kullanmışlardır. Karşılaştırma amacıyla, ticari olarak satılan mZVI'lar, nano boyutlu sıfır değerlikli demirler (nZVI'lar), demir sülfidler (FeS) ve granüler sıfır değerlikli demir test edilmiştir. Partiküllerin reaktivitesinin, spesifik yüzey alanını normalize eden reaksiyon hız sabitlerinin (k_{SA}) yanı sıra gözlenen (k_{obs}) ve kütle normalizeli yalancı birinci dereceden parçalanma hız sabitlerine (k_M) dayandığı ve partiküllerin sorpsiyon karakteristiklerinin, kütle denklik verilerine dayandığı görülmüştür. Yeni mZVI'lar arasında önemli farklılıklar gözlenmiş ve en reaktif partikül belirlenmiştir. k_M verilerine bakıldığında, nZVI, çalışılan kirleticileri mZVI'ya göre 1 ile 2 kat daha hızlı olarak degrade etmiştir. Biyogenik demir sülfidler için k_M değerlerinin en az reaktif olan mZVI'lara benzer olduğu ve k_{SA} değerlerinin reaktif mZVI'lar için rapor edilenden 1 ile 2 derece daha büyük olduğu bulunmuştur (Velimirovic vd., 2013).

6. MATERYAL VE METOT

6.1. Sıfır Değerlikli Mikro Boyuttaki Demirin Hazırlanması

Çalışmada kullanılan sıfır değerlikli demir tozu ticari (Aldrich) olarak elde edilmiştir. Daha önceden Huguet ve Marshall (2009) tarafından açıklandığı gibi demir tozu deneylerde kullanılmadan önce asit ile bir ön işleme tabi tutulmuştur. Öncelikle demir granülünün bilinen bir miktarı 6 M HCl çözeltisiyle, beş kez deiyonize su, üç kez etanol ve daha sonra da 3 kez asetonla yıkanarak azot gazı altında kurutulmaya bırakılmıştır. Oksidasyonu engellemek amacıyla deneylerde kullanılıncaya kadar anaerobik poşet içerisinde N₂ altında tutulmuştur. Bu işlem metalin yüzeyinde herhangi bir oksit kalmasını engellemiştir. EDX analizinin sonucuna bakıldığında (Tablo 7.1), oksijenin olmaması herhangi bir oksit tabakanın oluşmadığını göstermektedir.

6.2. SEM ve EDX Analizi

Hazırlanan mikro boyutlu sıfır değerlikli demir partiküllerinin yüzey morfolojilerinin belirlenmesi Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü Elektron Mikroskobu (FÜEM) Laboratuvarı'nda yapılmıştır. SEM ve EDX analizleri Jeol-JSM-7001F (Japonya) marka elektron mikroskobunda gerçekleştirilmiştir. Numune analizden önce altın kaplama ile bir ön işleme tabi tutulmuştur. Buna ilaveten partiküllerin pH'ya bağlı zeta potansiyeli ve yüzey alanı da belirlenmiştir.

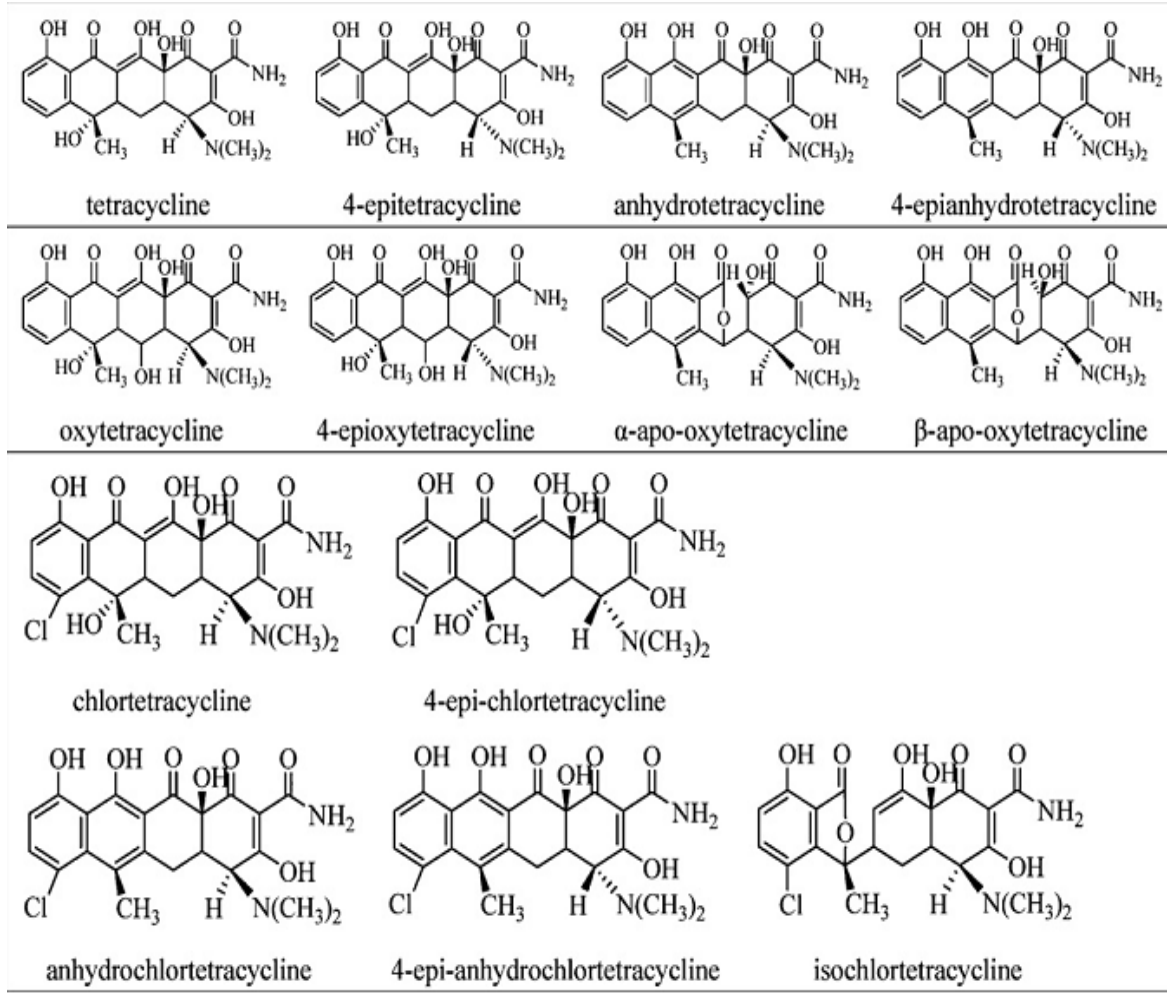
6.3. Kesikli Deney Serileri

Tetrasiklin (TC), oksitetrasiklin (OTC) ve klortetrasiklinin (CTC) indirgenmesi çalışmaları; sentetik olarak hazırlanan çözeltilerde yapılmıştır. Applichem ve Sigma firmalarından temin edilen bu bileşiklerin hidroklorürlerinden, çözeltiler hazırlanmıştır. Çözeltiler hazırlanırken azot gazı geçirilmiş distile su kullanılmıştır. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan bu çözeltilere sıfır değerlikli mikro boyutlu demir eklenmesiyle deney serileri başlatılmıştır. Tetrasiklin bileşiklerinin abiyotik koşullardan oldukça etkilendiği belirtilmiştir (Seifrtova vd., 2009). Bu nedenle ışığın etkisiyle oluşabilecek parçalanmaları engellemek amacıyla süspansiyonların bulunduğu cam şişeler alüminyum folyo ile kapatılmıştır. Ayrıca stok çözeltiler, deneylerde kullanılıncaya kadar +4 °C'de buzdolabında saklanmıştır. Farklı reaksiyon süreleri sonunda alınan örnekler 0.22

µm membran filtrelerden geçirilerek bekletilmeden HPLC'de analizlenmiştir. Çalışmadaki deney serilerinde izlenen aşamalar şu şekildedir;

- i. Farklı başlangıç pH değerleri, 2-9 arasında değişen farklı başlangıç pH değerlerinde giderim verimleri araştırılmıştır.
- ii. Farklı miktarlardaki mikro demir; her tetrasiklin grubu için sabit bir konsantrasyondaki çözeltilere 0.1-1 gr/L aralığında değişen farklı miktarlarda sıfır değerlikli mikro boyutlu demir partikülleri ilave edilerek reaksiyonlar başlatılmıştır.
- iii. Tetrasiklinlerin farklı başlangıç konsantrasyonları; 20-100 mg/L arasında değişen farklı başlangıç konsantrasyonlarında izoterm çalışmaları yürütülmüştür.
- iv. Farklı reaksiyon sıcaklıkları; 30, 45 ve 60 °C aralığında değişen farklı sıcaklıklardaki giderim verimleri araştırılmıştır
- v. Farklı reaksiyon süreleri; partiküllerin maksimum adsorpsiyon kapasitesini, reaksiyon kinetiğini ve izotermelerini belirlemek amacıyla 5 dk ile 480 dk gibi farklı zaman aralıklarında örneklemeler yapılmıştır.

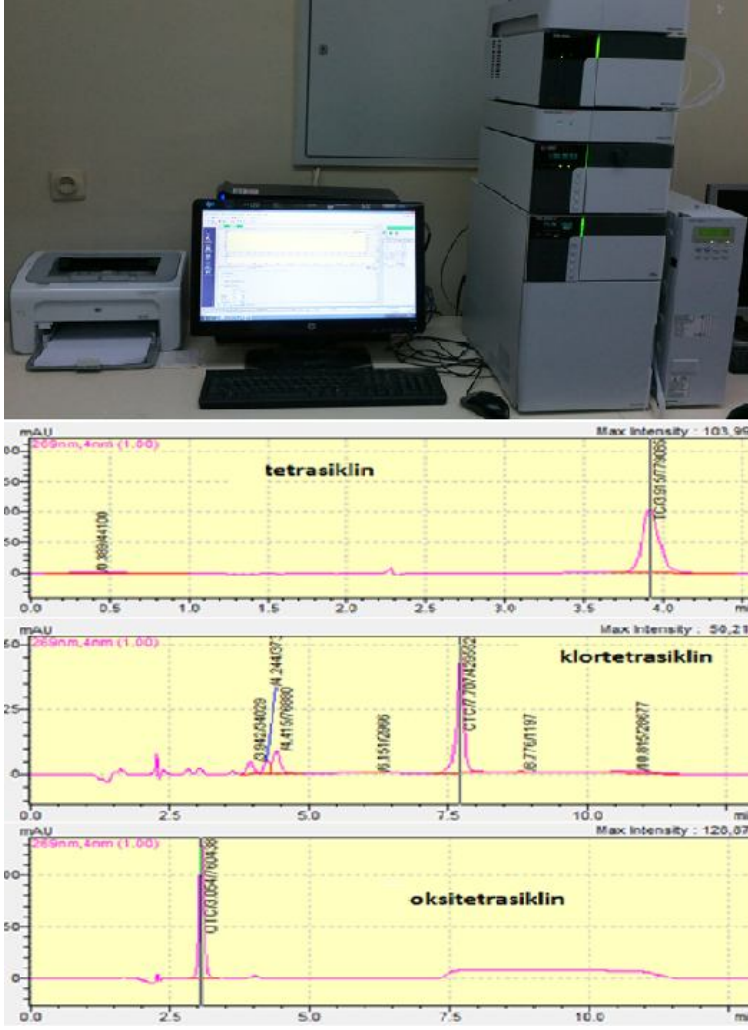
Tetrasiklin için 4-epitetrasiklin (ETC), anhidrotetrasiklin, 4-epianhidrotetrasiklin ara ürünleri, oksitetrasiklin için 4-epioksiteirasiklin (EOTC), α -apo-oksiteirasiklin, β -apo-oksiteirasiklin ara ürünleri ve klortetrasiklin için 4-epi-klortetrasiklin (ECTC), anhidroklortetrasiklin, 4-epi-anhidroklortetrasiklin, isoklortetrasiklin ara ürünleri araştırılmıştır. Tetrasiklinlerin ve parçalanma ürünlerinin kimyasal yapıları Şekil 6.1'de gösterilmiştir.



Şekil 6.1. Tetrasiklinlerin ve parçalanma ürünlerinin kimyasal yapıları (Jia vd., 2009).

6.4. Tetrasiklinlerin Analizi

Tetrasiklinlerin analizi, Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) (Shimadzu) ile gerçekleştirilmiştir. HPLC'deki metot geliştirme denemeleri neticesinde alıkonma süresi olası en küçük değere indirilmiştir. Metotta mobil faz olarak amonyum dihidrojen fosfat/asetonitril (80/20, v/v) karışımı kullanılmıştır. Mobil fazın pH değeri 2.45-2.55 aralığında tutulmuştur. Akış hızı 1,2 mL/dk, dedektör dalga boyu: 269 nm ve örnekleme hacmi ise 100 µL olarak ayarlanmıştır. Kolonun tipi ise AllureBiPh 5µm, 150x4.6 mm idi. Bu metoda göre alıkonma süreleri, tetrasiklin için 3,90 dk, klortetrasiklin için 7,07 dk ve oksitetrasiklin için ise 3,05 dk olarak belirlenmiştir. Tetrasiklinlerin kromotogramları Şekil 6.2'de gösterilmiştir.



Şekil 6.2. Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) ve tetrasiklin (TC), klortetrasiklin (CTC) ve oksitetrasiklin (OTC) kromatogramları

6.4.1. Tetrasiklinlerin Ara Ürünlerinin Analizi

Tetrasiklinlerin ara ürünleri, bölümümüz laboratuvarında mevcut olan LC-MS-MS (Shimadzu) (Şekil 6.3) ile metot geliştirme çalışmaları sonucunda belirlenmiştir. Analizi yapılacak olan tetrasiklinlerin ara ürünlerinden birkaçının alıkonma zamanlarını gösteren kromatogramlar Ek Şekil 6.1’de verilmiştir. Geliştirilen metotta şartlar aşağıdaki gibidir:

Mobil faz A: Su + % 0,1 formik asit

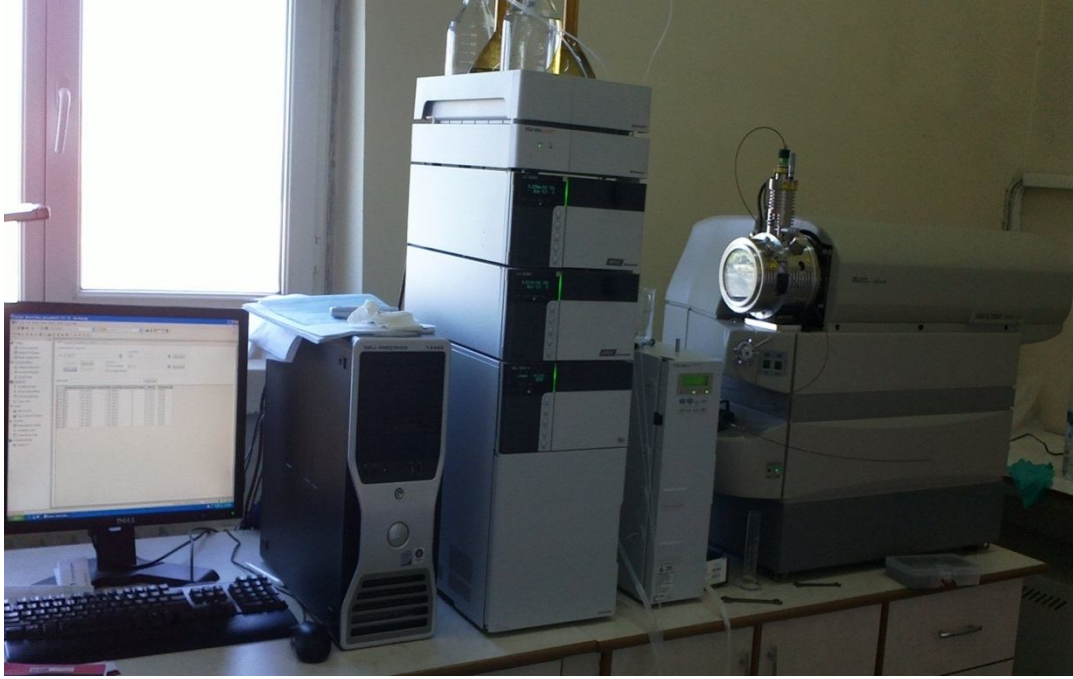
Mobil faz B: Asetonitril + % 0,1 formik asit

Akış hızı: 0,2 mL/dk

Enjeksiyon süresi: 15 dk

Enjeksiyon hacmi: 1000 µL

Kolon sıcaklığı: 40 °C, Kolon Tipi: Venusil XBP C18, (3µm, 100Å, 2,1x50mm)



Şekil 6.3. LC-MS/MS'in çalışır durumdaki görüntüsü

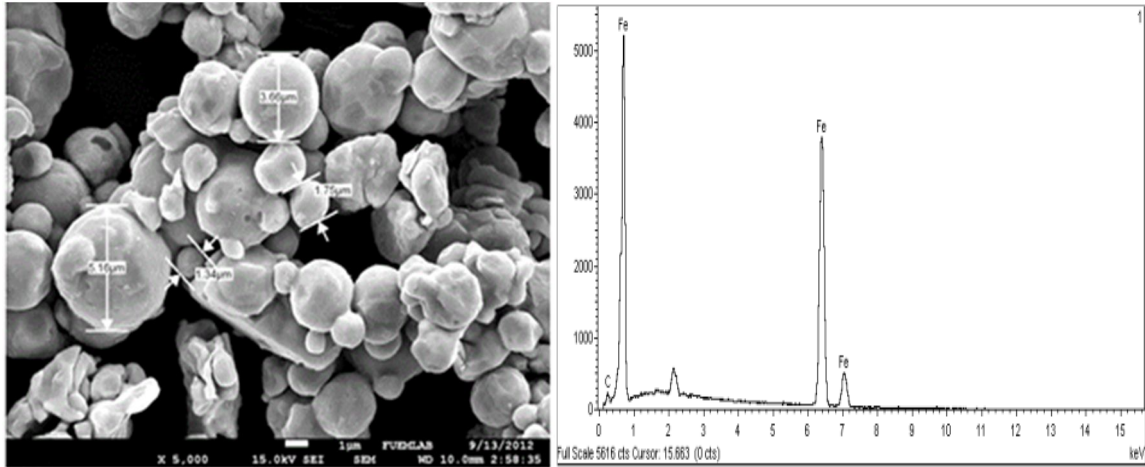
6.5.Diğer Analizler

Tetrasiklin ara ürünlerinin sorplanma durumlarını belirlemek amacıyla alınan 1 mL sıvı örneğe 10 µL konsantre HCl ilave edilerek 3 dk çalkalanmış ve daha sonrasında 20 dk santrifüjlenerek elde edilen supernatant LC-MS-MS'deki analizler için kullanılmıştır (Chen ve Huang, 2010).

7. BULGULAR ve TARTIŞMA

7.1. SEM ve EDX Analiz Sonuçları

Mikro boyutta hazırlanan sıfır değerlikli demirin morfolojisi ve partikül boyutu SEM ile belirlenmiştir. Aynı zamanda EDX analizi yapılarak elementel yapıları belirlenmiştir. Bu veriler mikro ZVI için Şekil 7.1’de sunulmuştur.



Şekil 7.1. Mikro boyutlu ZVI’nin SEM görüntüsü ve EDX grafiği

SEM görüntüleri incelendiğinde mikro boyutlu ZVI’nin morfolojik yapısı çok üniform değildi. Çok az da olsa kümelenmiş yapılar görülmüş ve partiküllerin boyut dağılımları nano boyutlu demir ile kıyaslandığında daha geniş aralıklarda yer almıştır. Mikro boyutlu ZVI için belirlenen partikül boyut büyüklüğü 0.84-5.16 μm arasında belirlenmiştir. Bu değerler önceki çalışmalarda bulunan değerlere göre biraz daha yüksektir. Örneğin; Lin vd. (2008), mikro ZVI’nin 460-615 nm ve ortalama 530 nm boyutunda olduğunu belirlemişlerdir.

Tablo 7.1’de, Şekil 7.1’deki mikro boyutlu ZVI için EDX grafiği ve belirtilen elementlerin ağırlıkça ve atomikçe yüzdeleri verilmiştir. Buna göre mikro boyutlu ZVI için ağırlıkça % 97.07 oranında Fe elementi ve % 2.93 oranında C elementi tespit edilmiştir. Karbonun bulunması analiz esnasında numunenin konulduğu karbon banttıan kaynaklanmıştır.

Tablo 7.1. Mikro boyutlu ZVI için % olarak ağırlıkça ve atomik değerleri

Element	%, Ağırlıkça	%, Atomikçe
C	2.93	12.29
Fe	97.07	87.71
Toplam	100.00	100.00

Bunun yanısıra yüzey alanı ve numunenin pH'ına bağlı zeta potansiyeli analizleri gerçekleştirilmiştir. Tablo 7.2'de SEM ile belirlenen partiküllerin ortalama boyutu, yüzey alanı ve pH_{zpc} değerleri verilmiştir.

Tablo 7.2. mZVI'nın belirlenen fizikokimyasal özellikleri

Materyal	Ortalama boyut (μm)	Yüzey alanı (m^2/g)	pH_{zpc}
mZVI	3	5,2	5,73

Bir oksit üzerindeki yüzey yükü, potansiyel belirleyici iyonların adsorpsiyon yoğunluğu ile belirlenmektedir. Yüzey yükünün sıfır olduğu noktada potansiyel belirleyici iyonun aktifliği, mineralin sıfır yük noktası olarak adlandırılır ve bu noktadaki pH, elektrolit konsantrasyonundan bağımsızdır. Sıfır yük noktası değerinin altındaki pH'larda katının yüzeyi pozitif işaretli, bunun üstündeki pH'larda ise yüzey negatif işaretlidir (Kelly ve Spottiswood, 1982; Doğan, 2001). mZVI'nın pH_{zpc} değeri 5.73 olarak belirlendiğinden $pH < 5.73$ 'de mZVI pozitif yüklü ve $pH > 5.73$ de negatif yüklüdür.

7.2. Mikro ZVI (mZVI) ile Yapılan Deney Serileri

7.2.1. pH'ın Etkisi

Suda sıfır değerlikli demir kullanılarak kirleticilerin giderimini önemli ölçüde belirleyen en önemli faktörlerden biri çözeltinin pH değeridir. Çünkü pH redoks reaksiyonlarını etkiler. Düşük pH, korozyon olayını hızlandırır ve yüksek pH değerleri ise demir yüzeyinin pasivasyonunu artırır (O'Carroll vd., 2013). Korozyon materyalin bulunduğu ortamda materyalin parçalanmasıdır. Metal oksitlerinin oluşturulması enerji girişini gerektirir. Doğal-düşük enerji basamağına dönmek için materyal güçlü bir termodinamik sürücü kuvvetine sahiptir. Bu dönüşüm prosesine korozyon denilir. Demir

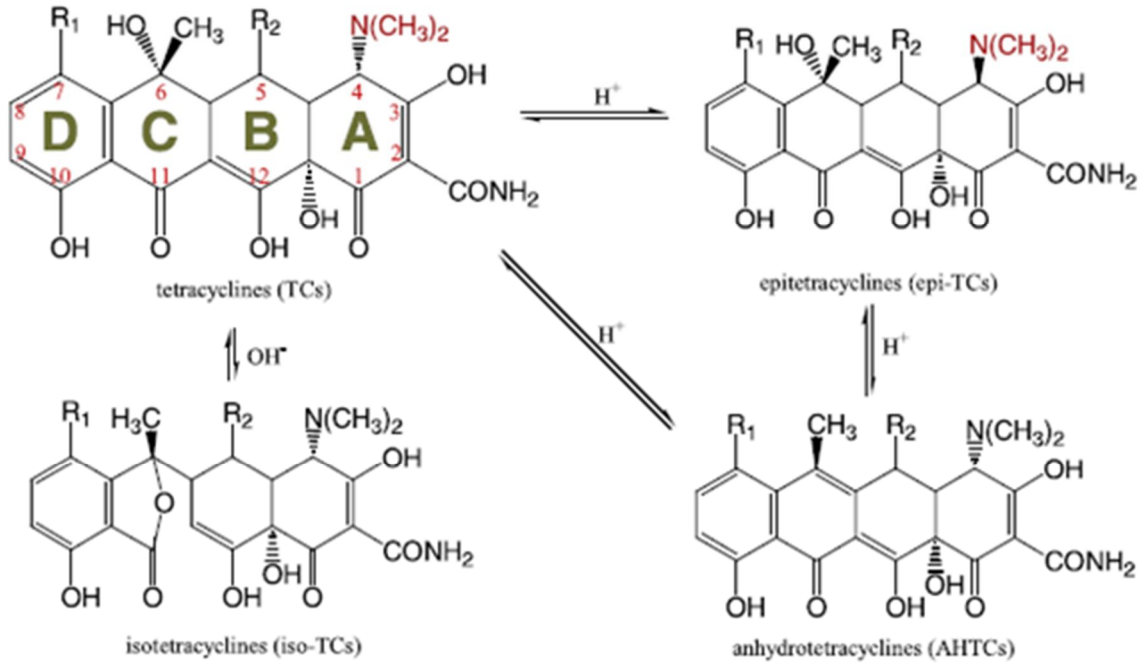
metali korozyona karşı oldukça hassastır. Korozyon reaksiyonunda primer bileşen su ve çözünmüş oksijendir. Bu nedenle demirin korozyonu kaçınılmaz bir durumdur. Korozyon ürünleri Fe(OH)_2 , Fe(OH)_3 , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , FeOOH gibi bileşiklerdir. Her ne kadar materyal metalik olarak belirtilse de doğal şartlarda metalin çevresinde yüzey oksitten oluşan ince bir kapsül tabakası yer almaktadır. Bu ince oksit tabakası aynı zamanda metalin elektron transferine müsaade eder. Korozyon ürünlerinin miktarı materyal porozitesini artırır ve bu durum Fe^0 ile kirletici reaksiyonlarını sınırlandırır.

Çalışmada öncelikli olarak pH 2-9 aralığı gibi geniş bir pH aralığında tetrasiklinlerin giderim verimleri araştırılmıştır. Ayrıca reaksiyon sonunda yine pH değerleri ölçülmüştür. Çünkü demirin oksijensiz ortamda suyla reaksiyonu sonucu açığa çıkan hidroksil iyonları ortam pH'ında değişime neden olmaktadır.

Tetrasiklin bileşikler amino, karboksil, fenol, alkol ve keton gruplarını içeren çeşitli polar/iyonize olabilen gruplara ve farklı pKa değerlerine sahiptir. Tetrasiklinlerin ve ara ürünlerinin yapısı Şekil 7.2'de ve pKa değerleri ise Tablo 7.3'de verilmiştir. Buna göre TC için pKa değerleri; 3.32, 7.78 ve 9.58, OTC için 3.22, 7.46 ve 8.94, CTC için bu değerler 3.33, 7.55 ve 9.33'dür (Chen ve Huang, 2011). Bu nedenle tetrasiklinler asidik şartlarda katyonik, hafif asidik şartlar altında nötr ve alkali şartlar altında anyonik türlere sahiptir.

Tablo 7.3. Tetrasiklinlerin pKa değerleri.

Bileşik	R1	R2	pKa ₁	pKa ₂	pKa ₃
TC	H	H	3.32	7.78	9.58
OTC	H	OH	3.22	7.46	8.94
CTC	Cl	H	3.33	7.55	9.33

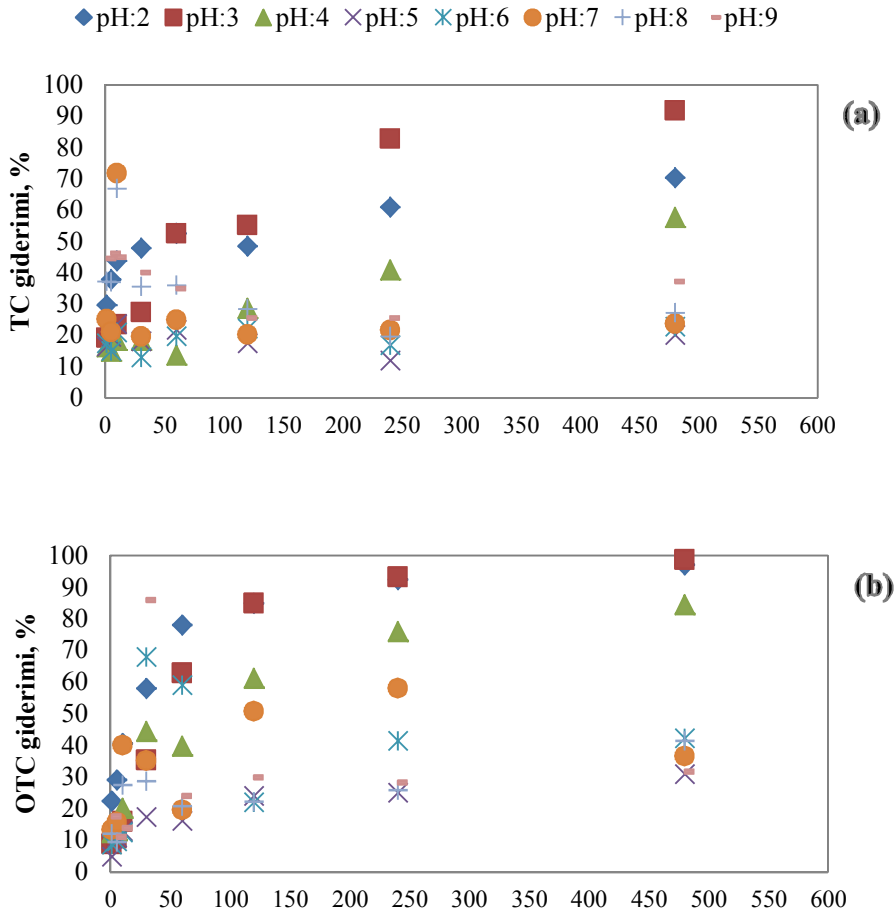


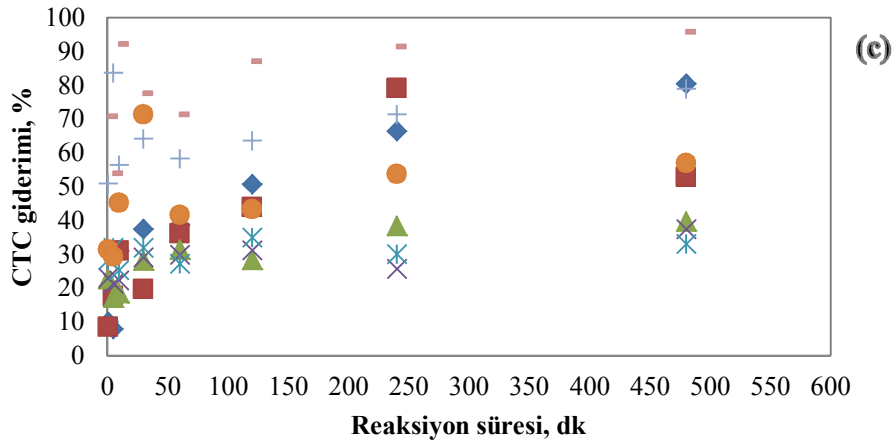
Şekil 7.2. Tetrasiklinlerin yapısı

Şekil 7.3 (a) ve (b)'de gösterildiği gibi başlangıç pH değerinin 5'den 9'a yükseltilmesiyle TC ve OTC gideriminde önemli bir değişiklik görülmemiştir ve pH<4 olduğu zaman bu bileşiklerin giderim yüzdeleri artmıştır. pH 3-7 aralığında TC ve OTC nötr iken ve böylece net elektriksel yüke sahip olmadıklarından, bu durum ZVI ile elektrostatik itme ve çekme durumlarını zorlaştırmaktadır. Diğer taraftan mZVI'nın yükü ise çözelti pH'ına bağlıdır. mZVI'nın pH_{zpc} değeri 5.73 olarak belirlendiğinden pH<5.73'de mZVI pozitif yüklü ve pH>5.73 de negatif yüklüdür. pH:5 ile 9 aralığında TC ve OTC konsantrasyon değerlerinin azalması mZVI ile bu moleküller arasında elektrostatik olmayan bir etkileşimin varlığını düşündürmektedir. Örneğin pH:5 ve pH:8 değerlerinde TC giderimi % 20 ve 27 iken, OTC için % 31 ve 41 olarak belirlenmiştir. pH 3'de ise TC ve OTC giderim verimleri yaklaşık % 100'e ulaşmıştır. Tablo 7.4'de gösterildiği gibi başlangıç pH değerleri 3 olmasına karşın reaksiyon sonunda pH değeri TC için 4.86 ve OTC için ise 4.77'ye yükselmiştir. pH 3'de elde edilen yüksek giderim verimleri metalik demir yüzeylerindeki demir oksitlerin daha fazla asitle yıkanması sonucu mZVI'nın yüzey reaktivitesinin azalmamasına neden olmuştur. Bu durum Yang ve Lee, (2005) tarafından yapılan ZVI ile nitrat indirgenmesi çalışmasında da gözlenmiştir. Aynı zamanda düşük pH değerleri oksit tabakanın çözünmesinden dolayı Fe(0)'den açığa çıkan elektronların

kullanılabilirliği artmaktadır. Sonuç olarak asidik ve hafif asidik pH değerlerinde mZVI ile TC ve OTC giderim verimleri yüksektir.

pH'ın etkisi CTC gideriminde farklı bir durum sergilemiştir. Şekil 7.3 (c)'de gösterildiği gibi CTC giderim verimleri pH 8 ve 9'da sırasıyla % 79 ve % 96 olarak tespit edilmiştir. pH>7.44 iken ortamda anyonik CTC türleri baskındır ve bu pH değerinde mZVI yüzeyi negatif yüklü olduğunda elektrostatik bir çekim olacağı düşünülmaz. Ayrıca pH değeri 7'den büyük olmadığı zaman demir yüzeylerinde demir hidroksitlerin birikmesiyle bir oksidasyon tabakası oluşur ve bu durum mZVI'nin reaktivitesini azaltabilmektedir. Bu durum da dikkate alındığında CTC gideriminde pH'ın etkisi detaylı olarak irdelenmiştir.





Şekil 7.3. TC (a), OTC (b) ve CTC (c) giderimine pH'nın etkisi (mZVI dozajı: 0.4 g/L, $(C_0)_{(TC,OTC,CTC)}$: 60 mg/L, T: 30 °C)

Sıfır değerlikli demirin redoks reaksiyonları çözelti pH'ında karakteristik bir artışa neden olur. Denklem (7.1)'e göre oksijen yokluğunda Fe^0 , Fe^{+2} 'e oksitlenirken H^+ ise H_2 'ye indirgenir. Denklem (7.2)'deki gibi H_2O indirgenmesi ile OH^- oluşur ve bu durum reaksiyon ortamında önemli pH artışlarına neden olmaktadır. Çalışmada bu durum özellikle bütün tetrasiklin grupları için başlangıç pH değeri 2-6 arasındaki deney serilerinde gözlenmiştir. Buna karşın Tablo 7.4'ten görüleceği gibi başlangıç pH>6 olan deney serileri sonunda son pH değerleri bir birim olarak azalmıştır. Yani başlangıç pH değerleri 7, 8 ve 9 olmasına rağmen son pH değerleri 6, 7 ve 8 olarak belirlenmiştir.



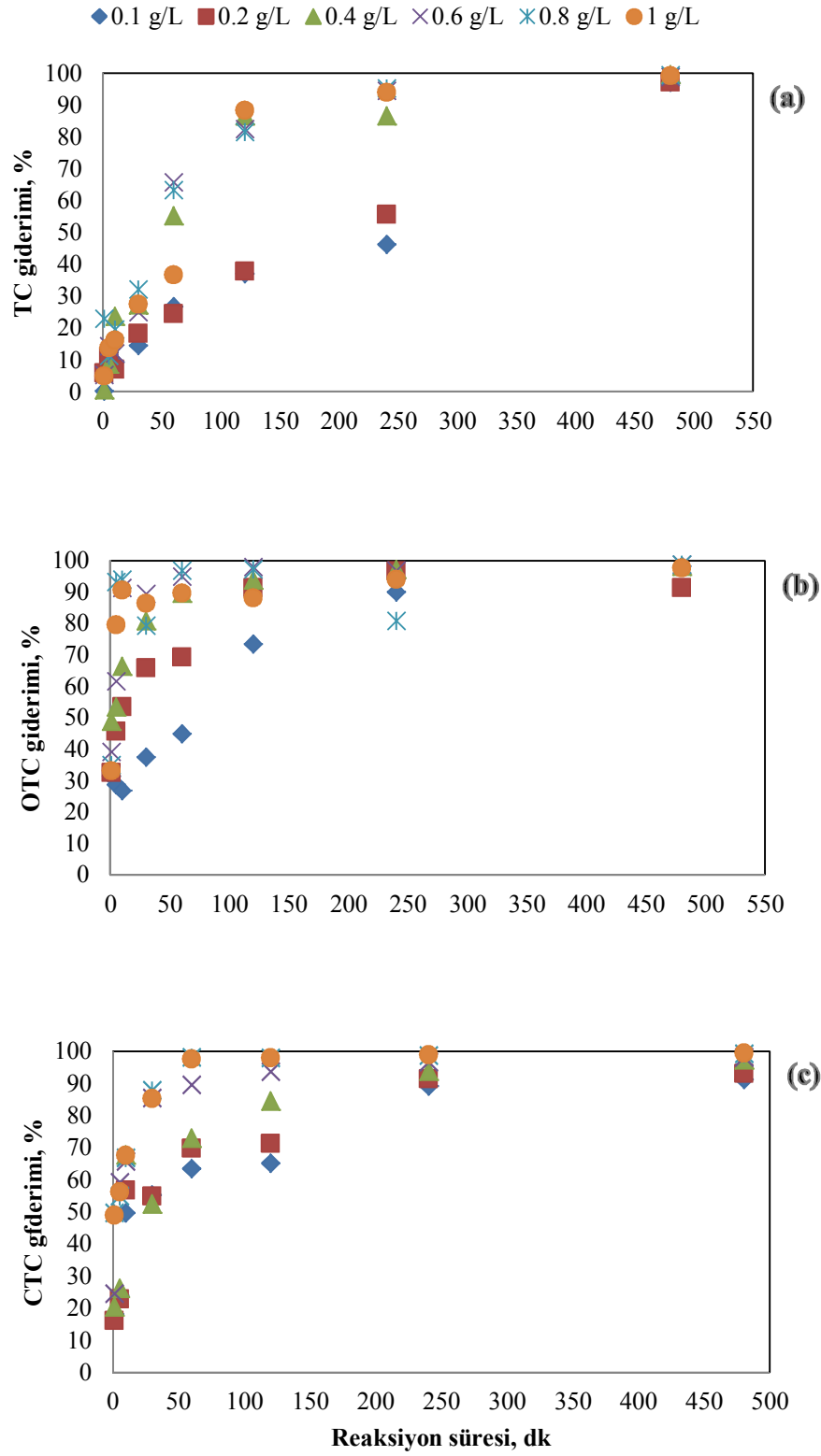
Tablo 7.4. Reaksiyon sonundaki pH değerleri.

Başlangıç pH	Son pH		
	TC	OTC	CTC
2	2,88	2,30	2,48
3	4,86	4,77	5,41
4	4,78	4,59	4,70
5	6,17	6,33	5,74
6	6,64	6,67	6,18
7	7,05	7,18	6,62
8	7,99	8,04	7,19
9	7,96	8,92	7,96

7.2.2.Mikro ZVI Dozajının Etkisi

mZVI'nın tetrasiklinleri giderim verimine pH'ın etkisi belirlendikten sonra 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 ve 1 g/L mZVI dozajlarında 8 saat süre ile çalışmalar yürütülmüştür. 60 mg/L başlangıç konsantrasyonlarında ve 30 °C sıcaklıklarda yürütülen reaksiyon esnasında tetrasiklinlerin konsantrasyonları izlenmiştir. Başlangıç pH'ı TC ve OTC çalışmalarında 3 ve CTC için 9 olarak ayarlanmıştır. Bu değerler bu bileşiklerin gideriminde maksimum giderim verimlerini sağlayan pH değerleridir.

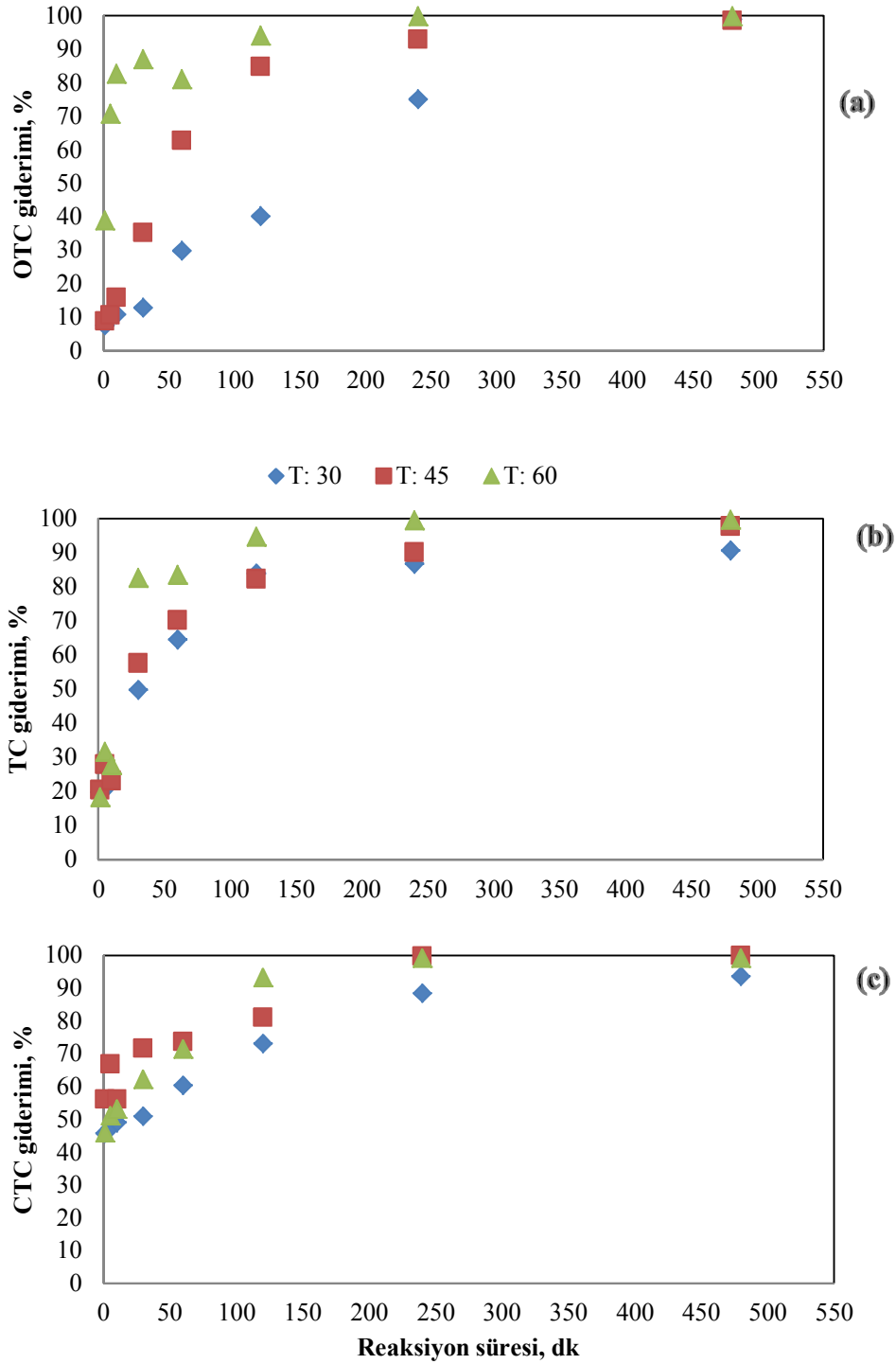
Şekil 7.4 (a-c)'de gösterildiği gibi aynı reaksiyon sürelerinde daha düşük tetrasiklin konsantrasyon değerleri daha yüksek mZVI dozajlarında elde edilmiştir. 0.1 g/L gibi düşük mZVI dozajında TC, OTC ve CTC giderim verimleri 4 saat sonunda yaklaşık olarak sırasıyla % 46, % 90 ve % 89 olarak gözlenirken; 0.6 g/L dozajında giderim verimleri % 95, % 96 ve % 99 olarak tespit edilmiştir. Diğer taraftan 0.4 g/L mZVI dozajında OTC ve CTC giderimi, TC giderimi ile kıyaslandığında daha kısa sürede daha yüksek giderim verimine ulaşılmıştır. Örneğin ilk 10 dk'da TC, OTC ve CTC giderim verimleri % 23, % 66 ve % 68 idi. Bununla birlikte Şekil 6.4'ten görülebileceği gibi 0.8 ve 1 g/L mZVI dozajlarının kullanılması tetrasiklinlerin giderim verimlerinde önemli değişikliklere neden olmadığından daha yüksek dozajların kullanılmasına gerek kalmamıştır. Sonuç olarak, 0.4 ve 0.6 g/L mZVI dozajları tetrasiklinlerin etkili giderimleri için yeterli olmuştur. Lin vd. (2008), mikro boyutlu sıfır değerlikli demir ile AB24 boyar maddesinin giderimini gerçekleştirdikleri çalışmalarında mZVI dozajının 1 g/L'den yüksek olduğu dozajlarda 60 dk temas süresi sonunda boyar maddenin tamamen giderildiğini gözlemlemişlerdir.



Şekil 7.4. TC (a), OTC (b) ve CTC (c) giderimine mZVI dozajının etkisi ($C_{0(TC, OTC, CTC)}$: 60 mg/L, pH: 3 (TC ve OTC), pH: 9 (CTC), T: 30 °C)

7.2.3. Reaksiyon Sıcaklığının Etkisi

Kimyasal reaksiyonlar sıcaklık değişimlerine karşı oldukça hassastırlar. Bu nedenle sıcaklığın reaksiyon kinetiğine, izotermine ve giderim verimlerine etkisini araştırmak amacıyla 30, 45 ve 60 °C'de reaksiyonlar ayrı ayrı yürütülmüştür.



Şekil 7.5. TC (a), OTC (b) ve CTC (c) giderimine sıcaklığın etkisi (C_0 (TC, OTC, CTC) : 60 mg/L, pH: 3 (TC ve OTC), pH: 9 (CTC), mZVI dozajı: 0.4 g/L)

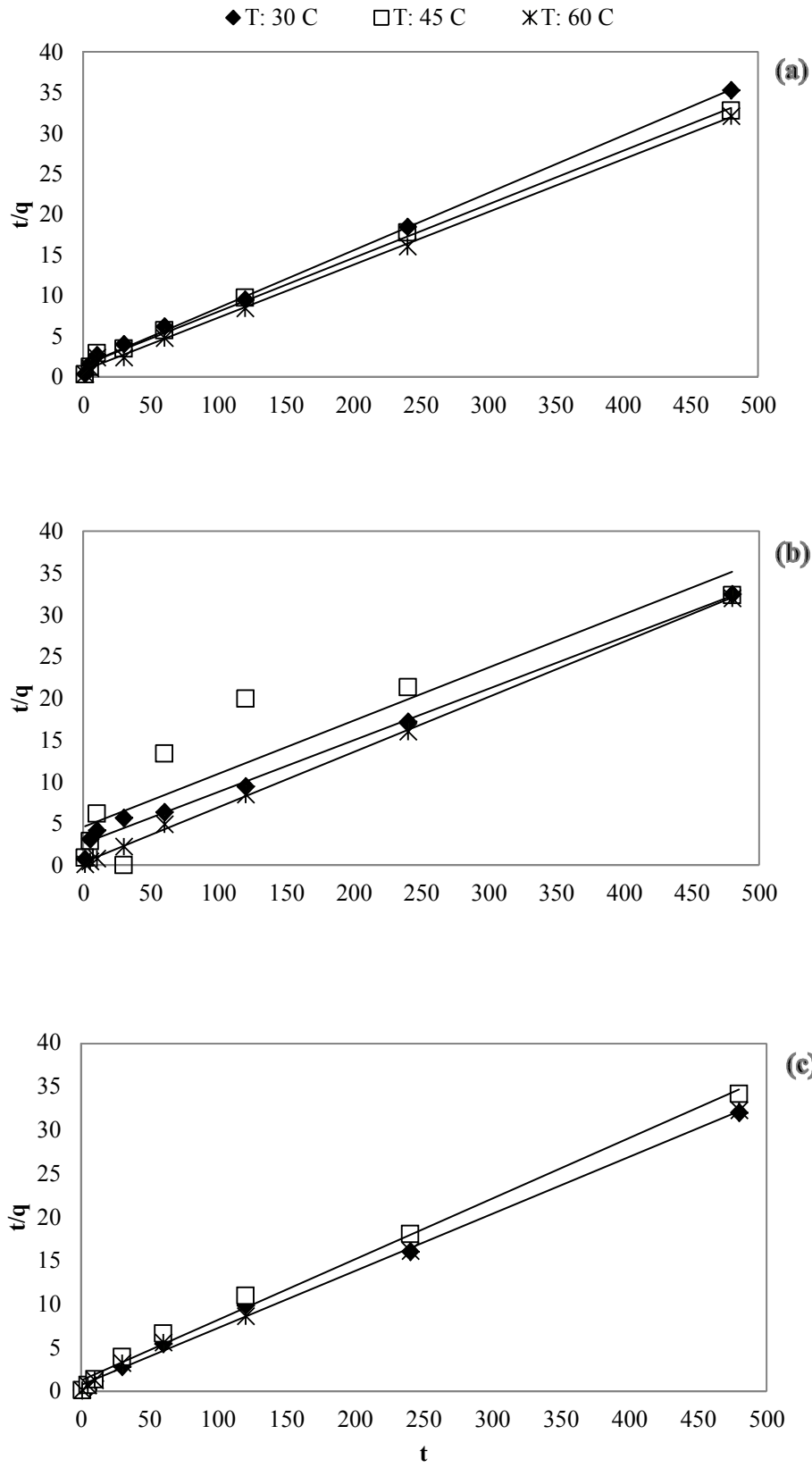
Şekil 7.5 (a-c)'de farklı sıcaklıklarda her üç tetrasiklin bileşiği için elde edilen giderim verimleri verilmiştir. Buna göre reaksiyon sıcaklığının 30 °C'den 60 °C'ye çıkartılması tetrasiklinlerin giderim verimlerini arttırmıştır. Bu durum sıcaklık artışıyla tetrasiklin partiküllerinin mZVI'ya doğru hareketliliğinin artmasıyla açıklanabilir. Buna ilaveten daha yüksek sıcaklıklarda reaksiyon süresi azaltılabilir; çünkü 240 ve 480 dk'lık reaksiyon sürelerinde hesaplanan giderim verimleri hemen hemen aynıdır. Reaksiyonun başlangıç aşamalarında mZVI yüzeyinde tetrasiklin bileşikleriyle reaksiyona girebilecek daha fazla reaktif alan mevcuttur ve zamanla bu reaktif alanlar pasif hale geçebilmektedir. Örneğin reaksiyonun ilk aşamalarında CTC giderim verimi TC ve OTC giderim verimlerinden daha yüksektir. İlk 10 dk da bütün sıcaklıklar için CTC giderim verimi % 45-60, TC giderim verimi % 20-30 arasında iken OTC için bu oran 60 °C'lik sıcaklık hariç % 10-15 olarak tespit edilmiştir.

7.2.4. mZVI ile Kinetik Çalışma Sonuçları

Bölüm 4.2'de anlatılan kinetik hesaplamalara göre mZVI ile TC, OTC ve CTC için reaksiyon hız kinetikleri hesaplanmış ve Tablo 7.5'de ayrıntılı olarak verilmiştir. Tablo 7.5'den de görülebileceği gibi deneysel q_{den} değerleri, 2.derece kinetik eşitliği ile hesaplanan q_{den} değerlerine oldukça yakındır. 1. dereceden kinetik eşitliği reaksiyon kinetiğine uymamıştır. Bu nedenle şekil olarak da gösterilmemiştir. Reaksiyon hız kinetikleri 2.dereceden hız eşitliği için Şekil 7.6'da verilmiştir.

Tablo 7.5. Sıcaklık değişimi ile 1. ve 2.dereceden reaksiyon hız sabitleri

TC'ler	T (C°)	q_{den} deneysel (mg/g)	1.dereceden kinetik model			2.dereceden kinetik model		
			k_1 (1/dk)	q_{den} , hesaplanan (mg/g)	R^2	k_2 (g/mg.dk)	q_{den} hesaplanan (mg/g)	R^2
TC	30	13.59	0.013	9.50	0.925	0.0035	14.10	0.998
	45	14.66	0.0096	9.80	0.930	0.0031	15.13	0.996
	60	14.93	0.025	10.77	0.977	0.0054	15.38	0.998
OTC	30	14.80	0.012	12.86	0.970	0.013	15.12	0.999
	45	14.86	0.0055	14.39	0.968	0.0004	17.67	0.799
	60	14.99	0.027	7.050	0.908	0.013	15.12	0.999
CTC	30	14.98	0.02	9.02	0.871	0.0058	15.24	0.996
	45	14.05	0.004	7.85	0.981	0.0038	14.34	0.993
	60	14.88	0.0096	6.93	0.814	0.006	15.24	0.997



Şekil 7.6. Farklı sıcaklıklarda yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon kinetiği (a: TC, b: OTC, c: CTC)

Bu çalışmaya paralel olarak son yıllarda sulu çözeltilerde tetrasiklinin adsorpsiyon ile giderim çalışmalarında 2.dereceden hız eşitliğine uyduğu belirtilmiştir (Zhang vd., 2011a, b; Zhao vd., 2011; Gao vd., 2012). Adsorpsiyon hız-sınırlayıcı aşama kimyasal sorpsiyon olabilir ve tetrasiklinlerin adsorpsiyonu mZVI spesifik sorpsiyon alanlarındaki yüzey kompleksleşmesinden oluşabilir. Hesaplanan adsorpsiyon kapasite değerleri (q); ikinci dereceden hız kinetiği ile TC için 30, 45 ve 60 °C için sırasıyla 14.1, 15.13 ve 15.38 mg/g olarak hesaplanmıştır. Deneysel q ise 13.59, 14.66 ve 14.93 mg/g olarak tespit edilmiştir. Sorpsiyonun hız sabiti (k) değerleri 30, 45 ve 60 °C'de TC için 0.0035, 0.0031 and 0.0054 g/mg.dk olarak bulunmuştur. Bu değerler TC'nin grafin oksit ile adsorpsiyon çalışması ile elde edilen k değerinden (0.065 g/mg.st) oldukça yüksektir (Gao vd., 2012).

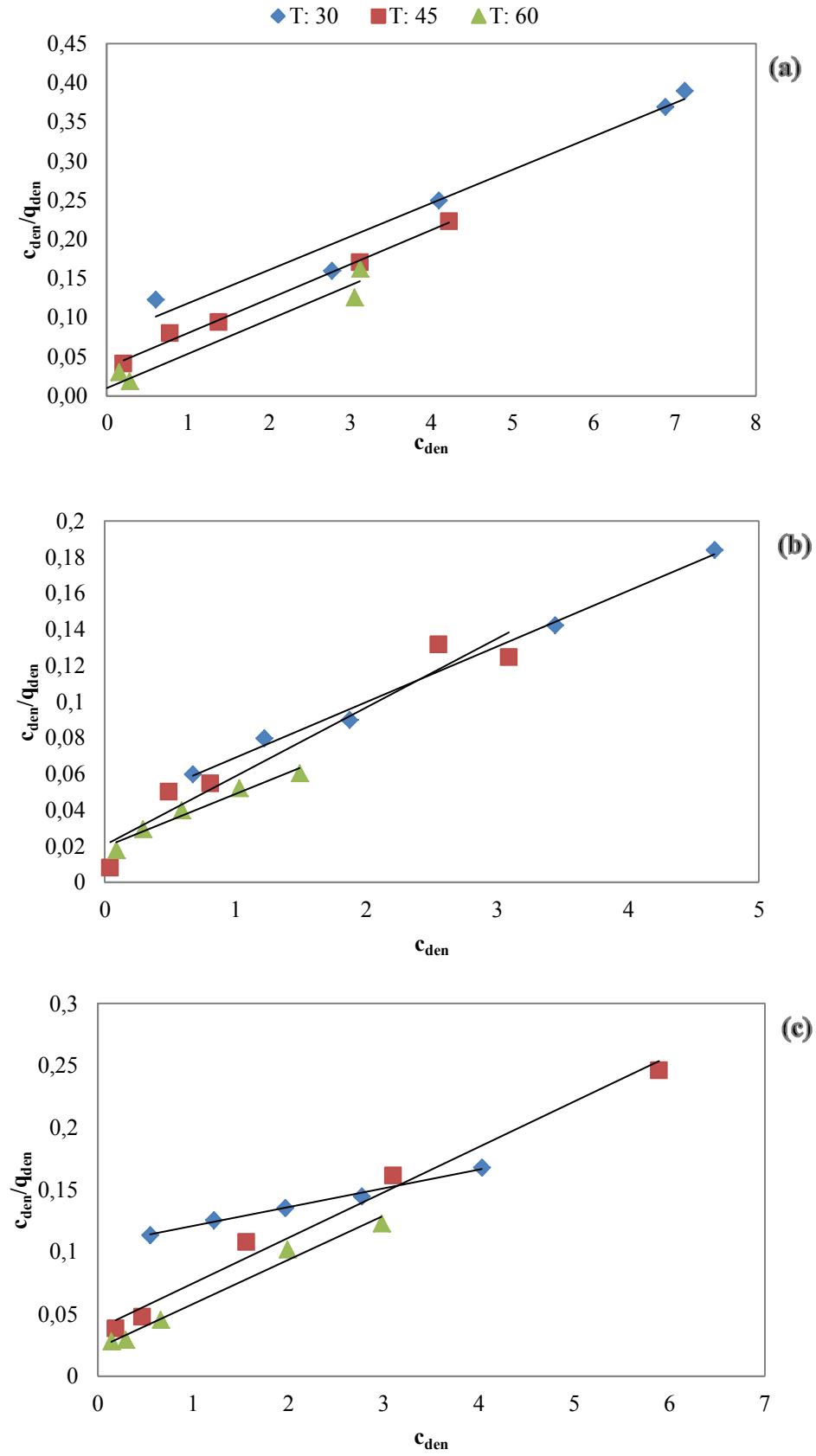
7.2.5.mZVI ile İzoterm Çalışma Sonuçları

ce/qe'ye karşı ce grafiğe geçirilerek Langmuir (Şekil 7.7), ln qe'ye karşı ln ce değerleri grafiğe geçirilerek (Şekil 7.8) Freundlich izoterm sabitleri belirlenmiştir. 30, 45 ve 60 °C'lik sıcaklıklarda tetrasiklinlerin başlangıç konsantrasyonları 20, 40, 60, 80 ve 100 mg/L olacak şekilde izoterm çalışmaları yürütülmüştür.

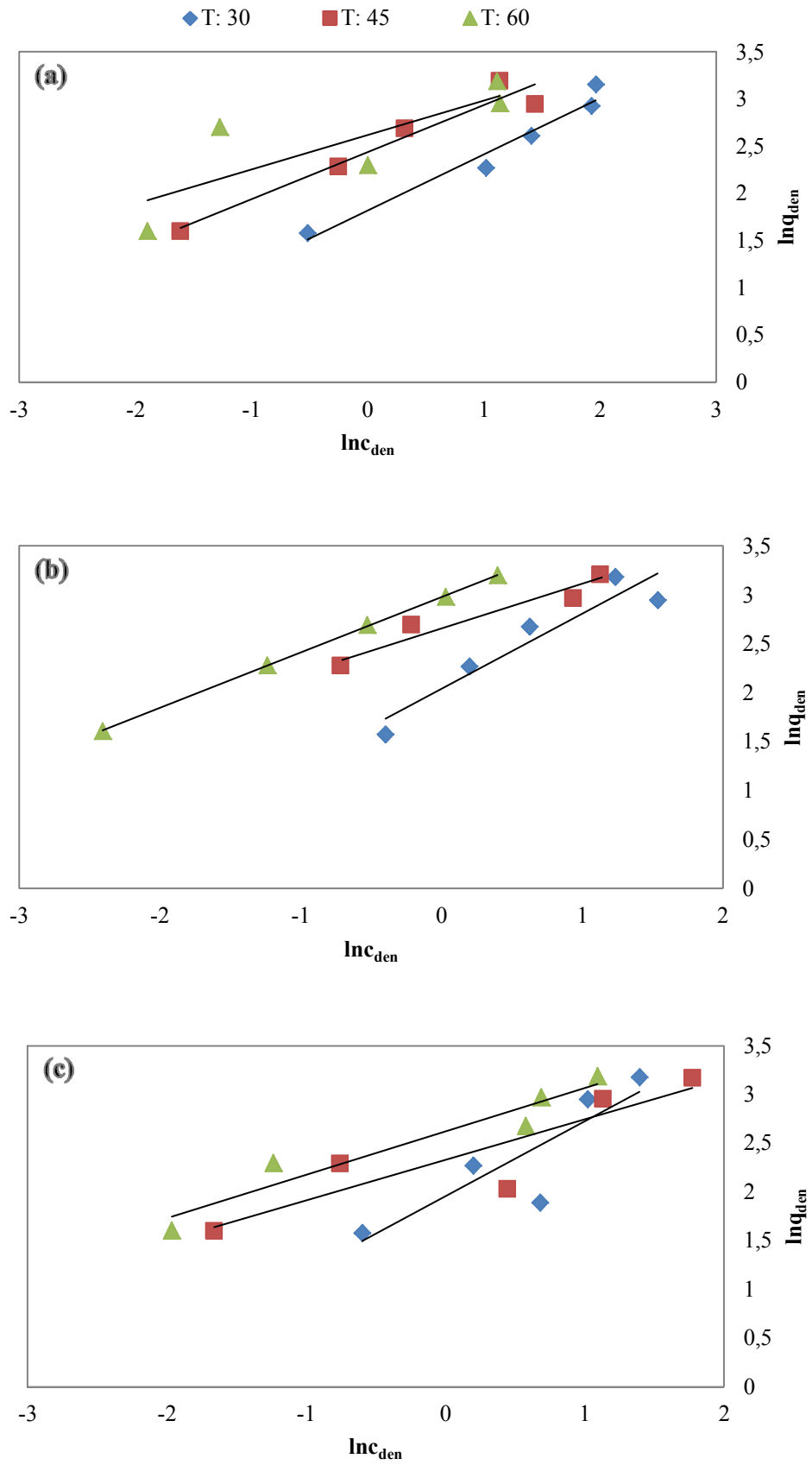
Tablo 7.6. Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri

	T(°C)	Langmuir model			Freundlich model		
		q _{max} (mg/g)	K _b (L/mg)	R ²	K _F (mg/g)	n	R ²
TC	30	23.42	0.567	0.990	6.15	1.68	0.964
	45	22.88	1.198	0.994	11.42	2.00	0.943
	60	23.98	2.690	0.960	13.68	2.71	0.721
OTC	30	32.47	0.80	0.994	7.69	1.30	0.895
	45	26.25	1.85	0.936	14.35	2.32	0.925
	60	34.01	1.51	0.963	19.66	1.77	0.999
CTC	30	25.23	0.37	0.993	7.09	1.30	0.761
	45	27.32	0.96	0.986	10.3	2.40	0.795
	60	28.17	1.58	0.984	13.76	2.24	0.923

Tablo 7.6'da ise izoterm sabitleri ve korelasyon katsayıları verilmiştir. Sonuçlara bakılacak olunursa çalışılan konsantrasyon aralıklarında TC, OTC ve CTC'nin mZVI ile olan adsorpsiyonu Langmuir eşitliği ile uyum sağlamıştır. Buna göre, mZVI üzerinde TC'lerin adsorpsiyonu tek tabaklı adsorpsiyondur. Langmuir eşitliği ile elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla OTC>CTC>TC'dir. Bu eşitliğe göre elde edilen q_{max} değerleri; TC için 23.98, OTC için 34.01 ve CTC için 28.17 mg/g olarak belirlenmiştir.



Şekil 7.7. Tetrasiklinlerin Langmuir adsorpsiyon izotermi (a: TC, b: OTC, c: CTC)



Şekil 7.8. Tetrasiklinlerin Freundlich adsorpsiyon izotermleri (a: TC, b: OTC, c: CTC)

Elde ettiğimiz sonuçlara benzer olarak, Lin vd. (2013) tarafından yapılan çalışmada grafen oksit fonksiyonelleştirilmiş manyetik partiküller ile tetrasiklinlerin giderimi incelendiğinde elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasitelerinin sırasıyla OTC>CTC>TC şeklinde olduğu ve verilerin Langmuir izoterm eşitliğine uyduğu bulunmuştur. Zhang vd. (2011a), klortetrasiklinin magnetit adsorpsiyonunun ve Zhang vd., (2011b), tetrasiklinin çok duvarlı karbon nanotüplerine olan adsorpsiyonunun Langmuir eşitliğine uyduğunu belirtmiştir.

mZVI, ile yapılan deney serilerinin sonunda araştırılan herbir parametre için optimum değerler Tablo 7.7'deki gibi özetlenmiştir. Sıcaklığın etkisini incelemek amacıyla yapılan deney serilerinde 30, 45 ve 60 °C sıcaklıklarda her üç bileşik için çok değişiklik gözlenmediğinden, optimum pH ve dozajlarla yapılan deney serilerinde 30 °C'de yapılan giderim çalışmalarının yeterli olduğu sonucuna varılmıştır.

Tetrasiklinlerin pH'a bağlı olarak adsorpsiyon davranışları kullanılan partiküle göre değişiklik göstermektedir. Örneğin Lin vd. (2013), grafin oksit ile fonksiyonilize olmuş manyetik partiküllerle yapmış oldukları çalışmada tetrasiklinlerin gideriminin pH değişimlerinden etkilenmediğini belirlemişlerdir. Buna karşılık MnO₂ kullanılarak tetrasiklinin hem adsorpsiyon hem de parçalanma reaksiyonlarının nötr pH şartlarında arttığı belirlenmiştir (Chen ve Huang, 2011). Yine Zhang vd (2011a), manyetik nanopartiküller ile CTC adsorpsiyonunun maksimum pH 6.5'da gerçekleştiğini tespit etmişlerdir.

Tablo 7.7. mZVI ile yapılan deney serileri ile belirlenen optimum pH, dozaj değerleri ve denge süresi

Kullanılan Partikül	TC			OTC			CTC		
	pH	Dozaj	Denge süresi	pH	Dozaj	Denge süresi	pH	Dozaj	Denge süresi
mZVI	3	0,4	240	3	0,4	240	9	0,4	240

7.3. Tetrasiklinlerin Parçalanma Ürünleri

Tetrasiklin antibiyotiklerinin belli şartlar altında stabil olmadığı bilinmektedir. Aynı zamanda tetrasiklinlerin uzun süre bekletilmesi ile abiotik dönüşümler; izomerizasyon dehidratasyon, yer değiştirme ve oksijenle etkileşimlerle oluşabilmektedir (Chen ve HuanG, 2010). Tetrasiklinlerin parçalanma ürünlerinin oluşumu, ortam pH'ına ve ışığa

mağruziyete de bağlıdır. pH 3-6.5 aralığında tetrasiklinlerin epimerik formları ve anhidro formları oluşabilir ve nötre yakın ve zayıf alkali şartlarda (pH 6.5-9) ise daha yavaş olarak epimerizasyon gerçekleşebilir (Sorensen vd., 2002). Bu parçalanma ürünlerini belirlemek çevresel risk değerlendirilmesi açısından önemlidir. Chen ve Huang (2010) alüminyum oksidin anhidroklortetrasiklin (ACTC) oluşumunu arttırdığını ve ACTC'nin yüksek sitotoksositeye neden olduğunu belirtmişlerdir. Sorensen vd. (2002), tetrasiklinlerin çoğu parçalanma ürünlerinin çamur ve toprak bakterilerine, aerobik çamur bakterilerine ve mikroalgelere toksik olduğunu belirlemişlerdir.

Bu çalışmada tetrasiklinlerin parçalanma ürünlerini tespit etmek, bu bileşiklerin giderim mekanizmalarını belirlemek için önemlidir. Çalışmada özellikle giderim mekanizmasını açıklamak amacıyla hem ana bileşik hem de ara ürün konsantrasyon değerlerine bakılarak bir sonuca varılmıştır. Bölümümüzde mevcut olan LC-MS-MS cihazında, TC, OTC ve CTC için standartları verilen ara ürün bileşikler belirlenmeye çalışılmıştır. Bunlar önceki çalışmalarda bu ana bileşikler için belirlenmiş baskın ara bileşiklerdir (Sorensen vd., 2002).

Tetrasiklinler için belirlenen ara ürünler ise şunlardır:

Tetrasiklin için 4-epitetrasiklin (4-Epi-TC), anhidrotetrasiklin (ATC), 4-epianhidrotetrasiklin (EATC)

Oksitetrasiklin için 4-epioksitetrasiklin (EOTC), α -apo-oksitetrasiklin, β -apo-oksitetrasiklin

Klortetrasiklin için 4-epi-klortetrasiklin (ECTC), anhidroklortetrasiklin (ACTC), 4-epi-anhidroklortetrasiklin (EACTC).

Bu bileşikler her bir partikül için tetrasiklinlerin giderimini sağlayan optimum işletme şartlarında belirlenmeye çalışılmıştır. Bu şartlar Tablo 7.7'de verilmiştir. Aynı zamanda desorpsiyon çalışması da beraberinde yürütülerek bu ara bileşiklerin sorplanma davranışları araştırılmıştır.

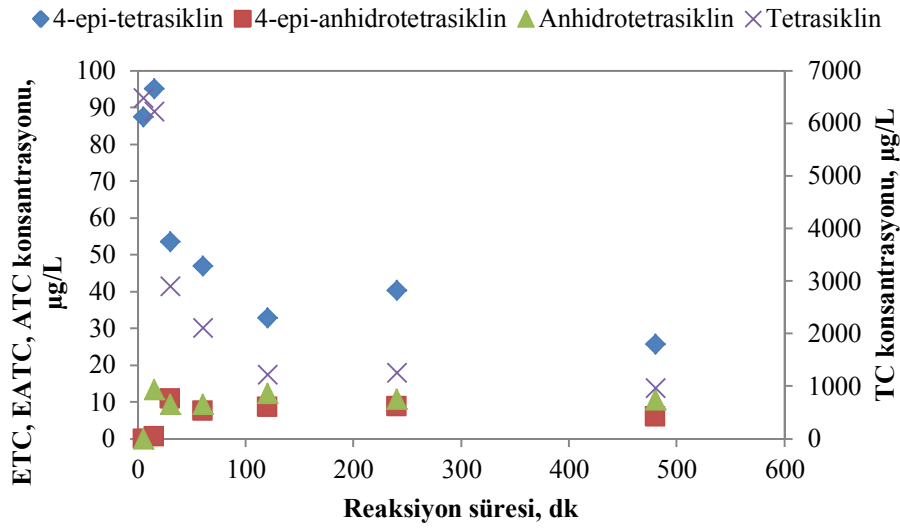
7.3.1. mZVI ile Belirlenen Ara Ürünler

mZVI ile gerçekleşen reaksiyonda TC için 4-epi tetrasiklin ara ürünü diğer ara ürünlere göre çok daha yüksek konsantrasyonlarda belirlenmiştir (Şekil 7.9). Özellikle reaksiyonun başlangıç aşamalarında bu durum belirlenmiştir. Başlangıçta 87-95 $\mu\text{g/L}$ arasında iken reaksiyon süresince bu değer 25 $\mu\text{g/L}$ değerine düşmüştür. Şekillerde aynı zamanda TC, OTC ve CTC'nin reaksiyon süresince ölçülen konsantrasyon değerleri de verilmiştir.

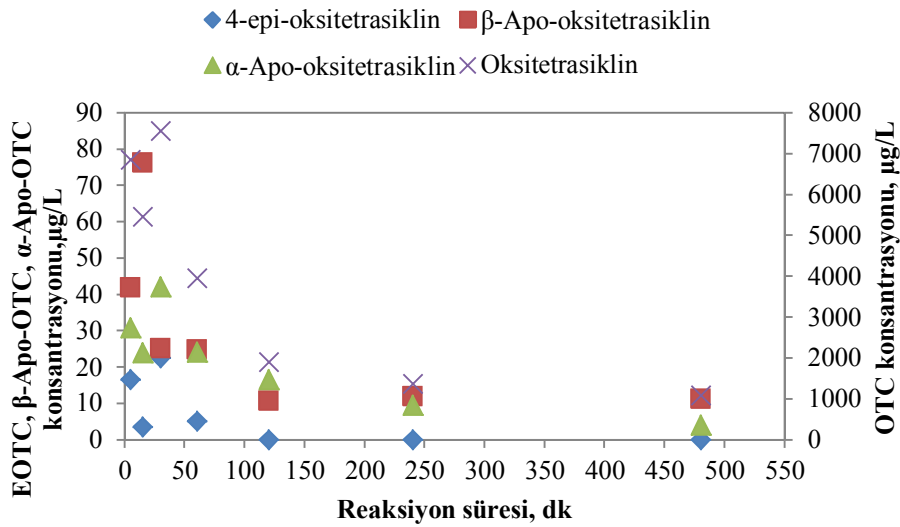
EATC ve ATC konsantrasyon değerleri birbirine yakın bulunmuştur ve ETC'ye göre oldukça düşüktür.

OTC için belirlenen ara ürünlerin konsantrasyon değerleri Şekil 7.10'da verilmiştir. Buna göre EOTC konsantrasyon değerleri düşük ve α -Apo-oksitetrasiklin 4-42 $\mu\text{g/L}$ arasında iken β -Apo-oksitetrasiklin 12-76 $\mu\text{g/L}$ arasında değişmiştir. Bu ürünlerin TC ara ürünlerinde olduğu gibi reaksiyonun sonuna doğru azaldığı belirlenmiştir.

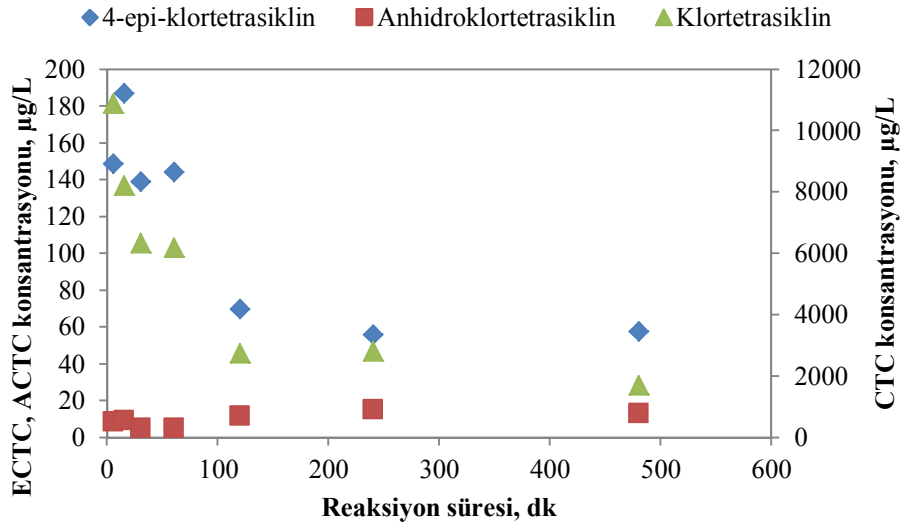
CTC ara ürünleri Şekil 7.11'de gösterilmiştir. 4-epi-anhidroklortetrasiklin belirlenmemiştir. ECTC ilk 60 dk'lık reaksiyon süresinde 140-187 $\mu\text{g/L}$ değerlerinde iken reaksiyon süresince bu değer azalmıştır. Yine reaksiyon süresince anhidroklortetrasiklin değerleri 5-15 $\mu\text{g/L}$ arasında kalmıştır.



Şekil 7.9. mZVI ile TC ara ürünlerinin oluşumu



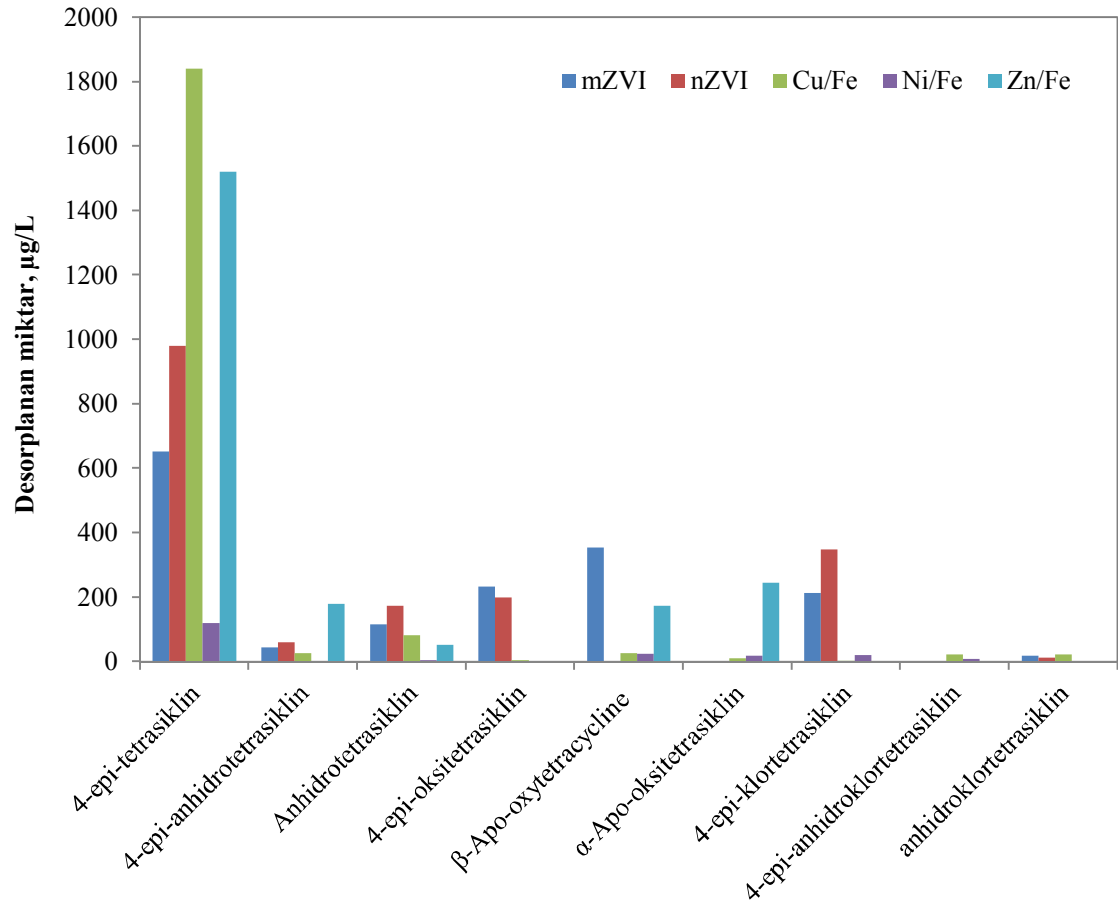
Şekil 7.10. mZVI ile OTC ara ürünlerinin oluşumu



Şekil 7.11. mZVI ile CTC ara ürünlerinin oluşumu

7.4.Desorpsiyon Sonuçları

Çözelti ortamında farklı reaksiyon sürelerinde alınan numunelerde TC, OTC ve CTC ara ürünlerinin konsantrasyon değerlerinin düşük bulunmasından dolayı, reaksiyon sonunda desorpsiyon işlemi yapılarak özellikle ara ürünlerin sorpsiyon davranışları incelenmeye çalışılmıştır. HCl asit işlemi gerçekleştirilen desorpsiyon çalışmasında ara ürünlerin reaksiyon süresince sulu ortamda çok düşük konsantrasyonlarda bulunmasına karşılık özellikle desorpsiyon işlemindeki konsantrasyon değerleri daha yüksek bulunmuştur (Şekil 7.12). Bu nedenle bu bileşiklerin kısmen oluştuğu ve oluşan bu ürünlerin çok kısa zaman aralığında adsorplandığı sonucuna varılmıştır. Benzer sonuçlar Chen ve Huang (2010) tarafından yapılan çalışmada da gözlenmiş sadece ana bileşiklerin değil aynı zamanda ara ürünlerin de adsorplanma özelliğinin yüksek olduğu belirtilmiştir.



Şekil 7.12 Ara ürünlerin desorplanan miktarları

8. SONUÇLAR

Halk sağlığı ve sucul ortamdaki canlıların yaşamı açısından daha sağlıklı su kaynaklarının elde edilmesi ve gelecek nesiller için temiz su kaynaklarının temini ülkemiz açısından büyük önem taşımaktadır. Farmasotik bileşiklerin sucul organizmalara ve içme suyu veya bu bileşiklerle kirletilmiş sularla yetiştirilen sebzelerin veya ürünlerin tüketilmesi sonucunda insanlara potansiyel toksisitesinin olması bu bileşiklerle ilgili en temel endişedir. Bir diğerk önemli husus ise insanlar veya hayvanlar tarafından antibiyotiklerin kullanılması sonucunda çevrede antibiyotiklere dirençli organizmaların gelişmesidir. Farmasotik bileşikleri daha hidrofilik moleküllere metabolize olduklarından, atıksu arıtma tesisinden geçerek alıcı su ortamlarına kolaylıkla girebilirler. Biyolojik parçalanmaya dirençli olan bu bileşiklerin indirgenerek, zararsız hale getirilmesi için biyolojik arıtmadan önce veya sonra uygulanacak alternatif bir arıtımın ortaya konulması gerekmektedir.

Yapılan bu çalışma; yüzeysel ve yeraltı sularından tetrasiklin, oksitetrasiklin ve klortetrasiklin gibi antibiyotik içeren bileşiklerin gideriminde mZVI partiküllerinin kullanımının etkili olacağını göstermiştir. Böylece su kaynaklarının korunması ve içme suyu temin edilecek kaynaklardan bu bileşiklerin uzaklaştırılması ve bu atıksuların yeniden kullanımı mümkün olacaktır. Kullanılacak yöntemin ileri bir arıtma tekniğı olarak ikincil arıtma çıkış sularına uygulanabilmesi ve dolayısıyla tarımsal sulamada kentsel atıksuların daha güvenli olarak yeniden kullanılması yönünden de önemli bir durumdur.

Bu çalışma ile sıfır değerlikli demirin tetrasiklinlerin giderimi için kullanılmasında düşük dozaj uygulamalarında bile etkili olduğu belirlenmiştir. Aynı zamanda bu partiküller kolay temin edilebildiğı ya da kolaylıkla laboratuvar ortamında hazırlandığı için uygulamada ekonomik bir seçenektir.

Bunun yanı sıra nanopartiküllerin olası çevresel etkileri şuan farklı çalışmalarla araştırılmaktadır. Demirin dışındaki diğerk sıfır yüklü metallerin kullanımı toksik etkiye neden olabileceğinden şu an en masum görünen sıfır değerlikli demirdir. Fakat demirin indirgenme özelliğini arttırmak ve demiri oksidasyonuna karşı korumak amacıyla ikinci metalin eklenmesiyle oluşan bimetallikler çevresel açıdan değerlendirilmelidir.

Çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenmiştir;

- Mikro boyutlu sıfır değerlikli demir ile pH 3’de TC ve OTC giderim verimleri yaklaşık % 100’e ulaşmıştır. CTC için % 96 gibi giderim verimi pH 9’da elde edilmiştir. Aynı zamanda reaksiyon sonrası ölçülen pH değerleri incelendiğinde başlangıç pH’nın 7’den büyük olduğu değerlerde son pH değerleri bir birim azalmıştır. Bu durum demirin suyla olan reaksiyonu sonucu açığa çıkan hidroksil iyonlarından kaynaklanmıştır.
- 0,4 ve 0,6 g/L mZVI dozajları ile 8 saat gibi bir reaksiyon süresi tetrasiklinlerin etkili giderimleri için yeterli olmuştur.
- mZVI ile yapılan giderim çalışmalarında reaksiyon sıcaklığının 30 °C’den 60 °C’ye yükseltilmesi tetrasiklinlerin giderim verimlerini arttırmıştır. Fakat yine de çok büyük değişikliklere neden olmamıştır. Sıcaklık artışıyla tetrasiklin partiküllerinin mZVI’ya doğru hareketliliği artmıştır.
- Farklı başlangıç konsantrasyonları ile yapılan izoterm çalışması sonucu adsorpsiyon izotermine Langmuir izotermine uyduğu belirlenmiş ve Langmuir eşitliği ile elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla OTC>CTC>TC idi. Bu eşitliğe göre elde edilen q_{max} değerleri; TC için 23.98, OTC için 34.01 ve CTC için 28.17 mg/g olarak belirlenmiştir.
- Adsorpsiyon proseslerindeki denge süresi en düşük TC, en yüksek ise CTC için belirlenmiştir.
- Tetrasiklinlerin parçalanma ürünlerine giderim mekanizmasına açıklık getirmek için bakılmış ve her üç tetrasiklin için baskın ara ürün epimerizasyon sonucu oluşan 4-epi-tetrasiklin, oksitetrasiklin ve klortetrasiklindir. Diğer ara ürünler çok daha düşük konsantrasyonlarda belirlenmiştir.
- Ara ürünlerin sorptif özelliklerini belirlemek amacıyla desorpsiyon çalışması yapılmış ve desorplanan miktarın çözeltideki miktarlara göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle bu parçalanma ürünlerinin hızlıca oluştuğu ve partiküllere adsorplandığı sonucuna varılmıştır.
- Her üç tetrasiklin bileşiğinin mZVI partikülü ile gideriminin baskın olarak adsorpsiyona dayalı olduğu belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- Akbulut, V.**, 2012. İstanbul Güneybatı Sahili'nden İzole Edilen *Escherichia coli* Suşlarında Antibiyotik Direnç Karakterizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul.
- Akçeşme Özdemir, H.**, 2010. Antibiyotik içeren sulu çözeltilerin fotokatalitik oksidasyonu: TiO_2 , ZnO ve Fe yüklü zeolit ve beydellit katalizörü kullanımı, *Yüksek Lisans Tezi*, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Gebze.
- Alexy, R., Kümpel, T., Kümmerer, K.**, 2004. Assessment of degradation of 18 antibiotics in the closed bottle test, *Chemosphere*, **57**, 505–512.
- Alpay, Ş.**, 2013. Hümik Asit Esaslı Adsorban Maddelerle Ağır Metal Giderimi, *Yüksek Lisans Tezi*, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Bilimleri, Ankara.
- Arslan-Alaton, İ., Doğruel, S., Baykal, E., Gerone, G.**, 2004. Combined chemical and biological oxidation of penicillin formulation effluent, *Journal of Environmental Management*, **73**, 155–163.
- Arslan-Alaton, I., Caglayan, A.E.**, 2005. Ozonation of procaine penicillin g formulation effluent - Part I: Process Optimization and Kinetics, *Chemosphere*, **59**, 31–39.
- Augustine, A.A., Orike, B.D., Edidiong, A.D.**, 2007, Adsorption kinetics and modeling of Cu(II) ion sorption from aqueous solution by mercaptoacetic acid modified cassava (*manihot sculenta* cranz) wastes, *EJEAFChe*, **6 (4)**, 2221–2234
- Aydın, D.**, 2010. Removal of antimicrobial compounds from water by gac and natural minerals, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Üniversitesi Çevre Bilimleri Enstitüsü Çevre Bilimleri Anabilim Dalı, İstanbul.
- Balcioğlu, A.I. and Ötke, M.**, 2002. Oxidative treatment of antibiotics in pharmaceutical effluents, *5th Specialised Conference on small water and wastewater treatment systems*, İstanbul, Turkey, September 24-26.
- Balcioğlu Akmehmet I., Ötke, M.**, 2003. Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O_3 and $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ processes, *Chemosphere*, **50**, 85–95.
- Barreto-Rodrigues, M., Silva, F.T., Paiva, T.C.B.**, 2009. Optimization of Brazilian TNT industry wastewater treatment using combined zero-valent iron and fenton processes, *Journal of Hazardous Materials*, **168**, 1065–1069.

- Belkheiri, D., Fourcade, F., Geneste, F., Floner, D., Ait-Amar, H., Amrane, A., 2011.** Feasibility of an electrochemical pre-treatment prior to a biological treatment for tetracycline removal, *Separation and Purification Technology*, **83**, 151-156.
- Belter, P. A., Cunningham, F.L., Chen, J.W., 1973.** Development of a recovery process for Novobiocin, *Biotechnology and Bioengineering*, **15**, 533-549.
- Belter, P.A., 1985.** Ion Exchange Recovery of Antibiotics. In Cooney, C.L., Humphrey, A.E. (Eds.), *Comprehensive Biotechnology*, Volume 2, The Principles of Biotechnology: Engineering Considerations, 473–480, Pergamon Press Ltd., New York.
- Biterna, M., Antonoglou, L., Lazou, E., Voutsas, D., 2010.** Arsenite removal from waters by zero valent iron: Batch and column tests, *Chemosphere*, **78**, 7–12.
- Blackwell, P.A., Lützhof, H-C. H., Ma, H-P., Halling-Sørensen, B., Boxall, A.B.A., Kay, P., 2004.** Fast and robust simultaneous determination of three veterinary antibiotics in groundwater and surface water using a tandem solid-phase extraction with highperformance liquid chromatography-UV detection, *Journal of Chromatography A*, **1045**, 111-117.
- Boatto, G.; Pau, A.; Palomba, M.; Arenare, L.; Cerri, R., 1999.** Monitoring of oxytetracycline in ovine milk by high-performance liquid chromatography, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, **20**, 321–326.
- Boxall A.B.A., Blackwell P., Cavallo R., Kay P., Tolls J., 2002.** The sorption and transport of a sulphonamide antibiotic in soil systems, *Toxicology Letters*, **131**, 19-28.
- Boxall, A.B.A., Fogg, L.A. Blackwell, P.A., Kay, P., Pemberton, E.J., Croxford, A., 2004.** Veterinary medicines in the environment, *Review Environmental Contamination Toxicology*, **180**, 1-91.
- Boxall, A.B.A., Johnson, P., Smith, E.J., Sinclair, C.J., Stutt, E., Levy, L.S., 2006.** Uptake of veterinary medicines from soils into plants, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **54**, 2288-2297.
- Cengiz, M., 2007.** Çevrede veteriner antibakteriyel ilaçlarının (tetrasiklin ve sulfonamidler) araştırılması, *Doktora Tezi*, Uludağ Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Farmakoloji ve Toksikoloji Anabilim Dalı, Bursa.
- Chang, M.C., Shu, H.Y., Hsieh, W.P., Wang, M.C., 2005.** Using nanoscale zero-valent iron for the remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons contaminated soil, *Journal of the Air and Waste Management Association*, **55**, No. 8, 1200-1207.

- Chao, K-P., Ong S.K., Fryzek, T., Yuan, W., Braida, S., 2012.** Degradation of trichloroethylene using iron, bimetals and trimetals, *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, **47**, 1536-1542.
- Chen, W. R. and Huang, C. H., 2010.** Adsorption and transformation of tetracycline antibiotics with aluminum oxide, *Chemosphere*, **79**, 779-785.
- Chen, W. R. and Huang, C. H., 2011.** Transformation kinetics and pathways of tetracycline antibiotics with manganese oxide, *Environmental Pollution*, **159**, 1092-1100.
- Choi, J-H., Choi, S.J., Kim, Y-H., 2008a.** Hydrodechlorination of 2,4,6-trichlorophenol for a permeable reactive barrier using zero-valent iron and catalyzed iron, *Korean Journal Chemical Engineering*, **25**(3), 493-500.
- Choi, J-H., Choi, S.J., Kim, Y-H., 2008b.** Liquid-liquid extraction methods to determine reductive dechlorination of 2,4,6-trichlorophenol by zero-valent metals and zero-valent bimetals, *Separation Science and Technology*, **43**, 3624-3636.
- Choi, J-H., Shin, W.S., Choi, S.J., Kim, Y-H., 2009.** Reductive denitrification using zero-valent iron and bimetallic iron, *Environmental Technology*, **30**, No. 9, 939-946.
- Christian, T., Schneider R. J., Färber H. A., Skutlarek D., Meyer M. T., Goldbach H. E., 2003.** Determination of antibiotic residues in manure, soil, and surface waters, *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, **31**, 36-44.
- Chui, S.H.L., Green, M.L., Baylis, F.P., Eline, D., Rosegay, A., Meriwether, H., Jacob, T.A., 1990.** Absorption, tissue distribution, and excretion of tritium-labelled ivermectin in cattle, sheep and rat, *Journal Agricultural Food Chemistry*, **38**, 2072-2076.
- Cissoko, N., Zhang, Z., Zhang, J.H., Xu, X.H., 2009.** Removal of Cr(VI) from simulative contaminated groundwater by iron metal, *Process Safety and Environmental Protection*, **87**, 395-400.
- Corcia, Di A., Nazzari, M., 2002.** Liquid Chromatographic-Mass Spectrometric Methods for Analyzing Antibiotic and Antibacterial Agents in Animal Food Products, *Journal of Chromatography A*, 974, 53- 89.
- Costanzo, S. D., Murby, J., Bates, J., 2005.** Ecosystem response to antibiotics entering the aquatic environment, *Marine Pollution Bulletin*, **51**, 218-223.
- Crane, R.A., Dickinson, M., Popescu, I.C., Scott, T.B., 2011.** Magnetite and zero-valent iron nanoparticles for the remediation of uranium contaminated environmental water, *Water Research*, **45**, 2931-2942.

- Crane, R.A. and Scott, T.B.**, 2012. Nanoscale zero-valent iron: Future prospects for an emerging water treatment technology, *Journal of Hazardous Materials*, **211-212**, 112-125.
- Cullen, L.G., Tilston, E.L., Mitchell, G.R., Collins, C.D., Shaw, L.J.**, 2011. Assessing the impact of nano- and micro-scale zerovalent iron particles on soil microbial activities: Particle reactivity interferes with assay conditions and interpretation of genuine microbial effects, *Chemosphere*, **82**, 1675-1682.
- Çelebi, O., Üzüm, Ç., Shahwan, T., Erten, H.N.**, 2007. A radiotracer study of the adsorption behavior of aqueous Ba^{2+} ions on nanoparticles of zero-valent iron, *Journal of Hazardous Materials*, **148**, 761-767.
- Devor, R., Geiger, C.L., Clausen, C.A., Quinn, J., Milum, K.M.**, 2006. Emulsified nanoscale iron particles for environmental remediation of heavy metals, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, S 231, -.
- Diaz-Cruz M.S., Lopez de Alda M.J., Barceló D.**, 2003. Environmental behavior and analysis of veterinary and human drugs in soils, sediments and sludge, *Trends in Analytical Chemistry*, **22**, 340–351.
- Doğan, M.**, 2001. Sulu Ortamda Perlitin Yüzey Yükünün Ve Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- Dong, J., Zhao, Y.S., Zhao, R., Zhou, R.**, 2010. Effects of pH and particle size on kinetics of nitrobenzene reduction by zero-valent iron, *Journal of Environmental Sciences*, **22**, 1741–1747.
- Duman, O.**, 2012. Doğal Nano Killer İle Atıksulardan Zn^{+2} Ve Pb^{+2} Ağır Metallerinin Giderilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Konya.
- Duran, H.**, 2012. Sulu Çözeltilerden Cu(II), Pb(II), Cd(II) Ve Cr(VI) Gideriminde Şarap Üretim Artığı Üzüm Saplarının Kullanılabilirliği, *Yüksek Lisans Tezi*, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Elazığ.
- Dursun, D.**, 2011. Farmasötik Bileşiklerin Biyolojik Yöntemlerle Giderimi, *Bitirme Çalışması*, Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Bursa.
- Efecan, N.**, 2008. Characterization of the adsorption behaviour of aqueous Cd(II) and Ni(II) ions on nanoparticles of zero-valent iron, *Yüksek Lisans Tezi*, İzmir Teknoloji Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, İzmir.
- Elliott, D.W., Cao, J.S., Zhang, W.X., Spear, S.T.**, 2003. Degradation of aqueous hexachlorocyclohexanes by iron nanoparticles, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, **225**, U803-U803.

- Erdinç, A.**, 2009. Sorption and destruction of veterinary antibiotics on natural minerals, *Yüksek Lisans Tezi*, Boğaziçi Üniversitesi Çevre Bilimleri Enstitüsü Çevre Bilimleri Anabilim Dalı, İstanbul.
- Ertugay, N. and Acar, F.N.**, 2013. Sonocatalytic degradation of Direct Blue 71 azo dye at the presence Zero-Valent Iron (ZVI), *Desalination and Water Treatment*, 1-7.
- Fennelly, J.P. and Lynn Roberts, A.**, 1998. Reaction of 1,1,1-Trichloroethane with zero-valent metals and bimetallic reductants, *Environmental Science and Technology*, **32**, 1980-1988.
- Freyria, F.S., Bonelli, B., Sethi, R., Armandi, M., Belluso, E., Garrone, E.**, 2011. Reactions of acid orange 7 with iron nanoparticles in aqueous solutions, *Journal of Physical Chemistry C*, **115**, 24143-24152.
- Fan, J., Guo, Y., Wang, J., Fan, M.**, 2009. Rapid decolorization of azo dye methyl orange in aqueous solution by nanoscale zerovalent iron particles, *Journal of Hazardous Materials*, **166**, 904–910.
- Fu, F., Dionysiou, D.D., Liu, H.**, 2014. The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: A review, *Journal of Hazardous Materials*, **267**, 194-205.
- Gao, Y., Li, Y., Zhang, L., Huang, H., Hu, J., Shah, S. M., Su, X.**, 2012. Adsorption and removal of tetracycline antibiotics from aqueous solution by graphene oxide, *Journal of Colloid and Interface Science*, **368**, 540-546.
- Geçer, B.**, 2006. Pastörize ve UHT sütlerde antibiyotik kalıntılarının HPLC yöntemi ile belirlenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Ankara Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Besin Hijyeni ve Teknolojisi Anabilim Dalı, Ankara.
- Gedik, G.**, 2013. Peptit Bağlı Altın Nanoparçacıklar Kullanarak Bazı Eser Elementlerin Ayrılması, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı, İstanbul.
- Ghauch, A., Assi, H.A., Bdeir, S.**, 2010. Aqueous removal of diclofenac by plated elemental iron: Bimetallic systems, *Journal of Hazardous Materials*, **182**, 64-74.
- Ghauch, A., Tuqan, A., Assi, H.A.**, 2009. Antibiotic removal from water: Elimination of amoxicillin and ampicillin by microscale and nanoscale iron particles, *Environmental Pollution*, **157**, 1626-1635.
- Gheju, M.**, 2011. Hexavalent chromium reduction with zero-valent iron (ZVI) in aquatic systems, *Water Air Soil Pollution*, **222**, 103–148.

- Gu, C., Jia, H.Z., Li, H., Teppen, B.J., Boyd, S.A.,** 2010. Synthesis of highly reactive subnano-sized zero-valent iron using smectite clay templates, *Environmental Science and Technology*, **44**, 4258–4263.
- Gürses, F.,** 2004. Antibiyotik Formülasyon Atıksularının Fenton-Benzeri ve Foto- Fenton-Benzeri İleri Oksidasyon Prosesleri ile Arıtılabilirliğinin İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Halling Sorensen, B., Nors Nielsen, S., Lanzky, P.F., Ingerslev, F., Holten Lützhof, H.C. and Jorgensen, S.E.,** 1998. Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment-A Review, *Chemosphere*, **36**, No.2, 357 – 393.
- Hawkey, P.M.,** 2008. The growing burden of antimicrobial resistance, *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, **62**, (Suppl. 1), i1–i9.
- Heberer, T., Feldmann, D., Reddersen, K., Altmann, H.J., Zimmermann, T.,** 2002. Production Of Drinking Water From Highly Contaminated Surface Waters: Removal Of Organic, İnorganic And Microbial Contaminants Applying Mobile Membrane Filtration Units, *Acta Hydrochimica and Hydrobiology*, **30**, 24–33.
- Heuer, H. and Smalla, K.,** 2007. Manure and sulfadiazine synergistically increased bacterial antibiotic resistance in soil over at least two months, *Environmental Microbiology*, **9**, 657–666.
- Hu, C-Y., Lo, S-L., Liou, Y-H., Hsu, Y-W., Shih, K., Lin, C-J.,** 2010. Hexavalent chromium removal from near natural water by copper–iron bimetallic particles, *Water Research*, **44**, 3101-3108.
- Huber, M.M., Canonica, S., Park, G.Y., Gunten, V.U.,** 2003. Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes, *Environmental Science and Technology*, **37**, 1016–1024.
- Huber, M.M., Gobel, A., Joss, A., Hermann, N., Löffler, D., Mc Ardell, C.S., Ried, A., Siegrist, H., Ternes, T.A., Gunten, U. V.,** 2005. Oxidation of pharmaceuticals during ozonation of municipal wastewater effluents: A pilot study, *Environmental Science and Technology*, **39**, 4290–4299.
- Huguet, M. R., and Marshall, W. D.,** 2009. Reduction of hexavalent chromium mediated by micro- and nano-sized mixed metallic particles, *Journal of Hazardous Materials*, **169**, 1081-1087.
- Ikehata, K., Naghashkar, N.J. and El-Din, M.G.,** 2006. Degradation of Aqueous Pharmaceuticals by Ozonation and Advanced Oxidation Processes: A Review, *Ozone: Science and Engineering*, **28**, 353–414.

- Jegadeesan, G., Mondal, K., Lalvani, S.B.,** 2005. Arsenate remediation using nanosized modified zerovalent iron particles, *Environmental Progress*, **24**, No.3, 289-296.
- Jia, A., Xiao, Y., Hu, J., Asami, M., Kunikane, S.,** 2009. Simultaneous determination of tetracyclines and their degradation products in environmental waters by liquid chromatography–electrospray tandem mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 1216, 4655–4662.
- Joo S.H., Cheng I.F.,** 2006. Nanotechnology for environmental remediation, Springer, USA, p 5.
- Joo, S.H., Feitz, A.J., Waite, T.D.,** 2004. Oxidative degradation of the carbothioate herbicide, molinate, using nanoscale zero-valent iron, *Environmental Science and Technology*, **38**, No. 7, 2242-2247.
- Kanel, S.R., Manning, B., Charlet, L., Choi, H.,** 2005. Removal of arsenic(III) from groundwater by nanoscale zero-valent iron, *Environmental Science and Technology*, **39**, No.5, 1291-1298.
- Karaalp, D.,** 2010. İleri oksidasyon prosesleri ile bazı farmasötiklerin parçalanmasının incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Bilimleri Anabilim Dalı, Bornova-İzmir.
- Karacı, A.,** 2008. Investigation of tetracycline, sulfonamide and fluoroquinolone antimicrobial compounds in manure and agricultural soils in North Marmara Region, *Yüksek Lisans Tezi*, Boğaziçi Üniversitesi Çevre Bilimleri Enstitüsü Çevre Bilimleri Anabilim Dalı, İstanbul.
- Katsoyiannis, I.A., Ruettimann, T., Hug, S.J.,** 2008. pH dependence of Fenton reagent generation and As(III) oxidation and removal by corrosion of zero valent iron in aerated water, *Environmental Science and Technology*, **42**, 7424–7430.
- Kelly, E.G. and Spottiswood, D.J.,** 1982. Introduction to Mineral Processing, p.95. Wiley, New york.
- Kim, Y. and Carraway, E.R.,** 2000. Dechlorination of Pentachlorophenol by Zero Valent Iron and Modified Zero Valent Irons, *Environmental Science and Technology*, **34**, 2014-2017.
- Kim, S., Jensen, J. N., Aga, D. S., Weber, A. S.,** 2007. Tetracycline as a selector for resistant bacteria in activated sludge, *Chemosphere*, **66**, 1643–1651.
- Klas, S. and Kirk, D.W.,** 2013. Advantages of low pH and limited oxygenation in arsenite removal from water by zero-valent iron, *Journal of Hazardous Materials*, **252–253**, 77–82.

- Koyuncu, G.**, 2012. Sulu çözeltilerde amoksisilin ve sefalotin antibiyotiklerinin ileri oksidasyon teknikleri ile arıtılabilirliğinin araştırılması, *Yüksek Lisans Tezi*, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Mersin.
- Kumar, K., Gupta, S. C., Chander, Y., Singh, A. K.**, 2005. Antibiotic use in agriculture and its impact on the terrestrial environment, *Advances in Agronomy*, **87**, 1-54.
- Kurniawan, T.A., Chan, G.Y.S., Lo, W.H., Babel, S.**, 2006. Physicochemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals, *Chemical Engineering Journal*, **118**, 83-98.
- Kümmerer, K., Al-Ahmad, A. And Mersch-Sundermann, V.**, 2000. Biodegradability of some antibiotics, elimination of the genotoxicity and affection of wastewater bacteria in a simple test, *Chemosphere*, **40**, 701-710.
- Kümmerer, K.**, 2001. Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources-A review, *Chemosphere*, **45**, 957-969.
- Kümmerer, K.**, 2003. Significance of antibiotics in the environment, *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, **52**, 5-7.
- Kümmerer, K.**, 2004. Resistance in the environment, *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, **54**, 311-320.
- Kümmerer, K.**, 2008. Pharmaceuticals in the environment, sources, fate, effects and risk, 3rd edn. Springer, Berlin.
- Kümmerer, K.**, 2009. Antibiotics in the aquatic environment – A review – Part I, *Chemosphere*, **75**, 417-434.
- Li, X., Elliott, D.W., Zhang, W.**, 2006. Zero-Valent Iron Nanoparticles for Abatement of Environmental Pollutants: Materials and Engineering Aspects, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, **31**, 111-122.
- Li, K., Yediler, A., Yang, M., Schulte-Hostede, S., Wong, M. H.**, 2008. Ozonation of Oxytetracycline and toxicological assessment of its oxidation by-products, *Chemosphere*, **72**, 473-478.
- Lin, Y.T., Weng, C.H., Chen, F.Y.**, 2008. Effective removal of AB24 dye by nano/micro-size zero-valent iron, *Separation and Purification Technology*, **64**, 26-30.
- Lin, Y., Xu, S., Jia, L.**, 2013. Fast and highly efficient tetracyclines removal from environmental waters by graphene oxide functionalized magnetic particles, *Chemical Engineering Journal*, **225**, 679-685.

- Liu, Y.Q., Choi, H., Dionysiou, D., Lowry, G.V., 2005.** Trichloroethene hydrodechlorination in water by highly disordered monometallic nanoiron, *Chemistry of Materials*, **17**, 5315-5322.
- Liu, F., Ying, G., Tao, R., Zhao, J., Yang, J., Zhao, L., 2009.** Effects of six selected antibiotics on plant growth and soil microbial and enzymatic activities, *Environmental Pollution*, **157**, 1636–1642.
- Lowry, G.V. and Johnson, K.M., 2004.** Congener specific dechlorination of dissolved PCBs by nanoscale zero-valent iron at ambient pressure and temperature. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, **228**, U607-U607.
- Magnussen, J.D., Dalidowicz, J.E., Thomson, T.D., Donoho, A.L., 1991.** Tissue residues and metabolism of avilamycin in swine and rats, *Journal Agricultural Food Chemistry*, **39**, 306-310.
- Mak, M.S.H., Rao, P.H., Lo, I.M.C., 2009.** Effects of hardness and alkalinity on the removal of arsenic(V) from humic acid-deficient and humic acid-rich groundwater by zero-valent iron, *Water Research*, **43**, 4296–4304.
- Matheson, L.J. and Tratnyek, P.G., 1994.** Reductive dehalogenation of chlorinated methanes by iron metal, *Environmental Science and Technology*. **28**, 2045–2053.
- Nalçacı, O.Ö., 2007.** The removal of carbon monoxide by iron oxide nanoparticles in car exhaust, *Yüksek Lisans Tezi*, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, İzmir.
- Noubactep, C.A., 2008.** A critical review on the process of contaminant removal in Fe⁰–H₂O systems, *Environmental Technology*, **29**, 909–920.
- O'Carroll, D., Sleep, B., Krol, M., Boparai, H., Kocur, C., 2013.** Nanoscale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation, *Advances in Water Resources*, **51**, 104- 122.
- O'Hannesin, S.F. and Gillham, R.W., 1998.** Long-term performance of an in situ 'iron wall' for remediation of VOCs, *Ground Water*, **36**, No. 1, 164-170.
- Öztürk, T., 2008.** Aktif çamur biyokütlesi üzerine farklı etken maddelere sahip antibiyotik türlerinin toksisite etkisinin belirlenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Gebze.
- Prado, N., Juan, O., Abdeltif, A., 2009.** Biodegradation by activated sludge and toxicity of tetracycline into semi-industrial membrane bioreactor, *Bioresource Technology*, **100**, 3769–3774.

- Ponder, S.M., Darab, J.G., Mallouk, T.E.,** 2000. Remediation of Cr(VI) and Pb(II) Aqueous Solutions Using Supported, Nanoscale Zero-valent Iron, *Environmental Science and Technology*, **34**, 2564 – 2569.
- Rivero-Huguet, M., Marshall, W.D.,** 2009 Reduction of hexavalent chromium mediated by micro- and nano-sized mixed metallic particles, *Journal of Hazardous Materials*, **169**, 1081–1087.
- Sakulchaicharoen, N., O'Carroll, D.M., Herrera, J.E.,** 2010. Enhanced stability and dechlorination activity of pre-synthesis stabilized nanoscale FePd particles, *Journal of Contaminant Hydrology*, **118**, 117-127.
- Sarmah, A.K., Meyer, M.R., Boxall, A.B.A.,** 2006. A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment, *Chemosphere*, **65**, 725-759.
- Schaefer, C.E., Fuller, M.E., Condee, C.W., Lowey, J.M., Hatzinger, P.B.,** 2007. Comparison of biotic and abiotic treatment approaches for co-mingled perchlorate, nitrate and nitramine explosives in groundwater, *Journal of Contaminant Hydrology*, **89**, 231-250.
- Schenk, F. J. and Callery, P.S.,** 1998. Chromatographic Methods of Analysis of Antibiotics in Milk, *Journal of Chromatography A*, **812**, 99-109.
- Schwarzenbach, R.P., Gschwend, P.M., Imboden, D.M.,** 2003. Environmental Organic Chemistry, *Second Ed. Wiley-Interscience*, ISBN 0-471-35750-2 New Jersey.
- Scott, T.B., Dickinson, M., Crane, R.A., Riba, O., Hughes, G.M., Allen, G.C.,** 2010. The effects of vacuum annealing on the structure and surface chemistry of iron nanoparticles, *Journal of Nanoparticle Research*, **12**, 1765–1775.
- Seifrtova, M., Novakova, L., Lino, C., Pena, A., Solich, P.,** 2009. An overview of analytical methodologies for the determination of antibiotics in environmental waters, *Analytica Chimica Acta*, **649**, 158-179.
- Sezgin, N.,** 2012. Endüstriyel Arıtma Çamurlarından Ağır Metal Gideriminin İncelenmesi, *Doktora Tezi*, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Çevre Mühendisliği Programı, İstanbul.
- Shih, Y., Chou, H-L., Peng, Y-H., Chang, C.,** 2012. Synergistic effect of microscale zerovalent iron particles combined with anaerobic sludges on the degradation of decabromodiphenyl ether, *Bioresource Technology*, **108**, 14-20.
- Shin, J., Lee, Y-C., Ahn, Y., Yang, J-W.,** 2012. 1,4-Dioxane degradation by oxidation and sonication in the presence of different-sized ZVI in open-air system, *Desalination and Water Treatment*, **50**, 102-114.

- Sorensen, B.H., Sengeløv, G., Tjørnelund, J.,** 2002. Toxicity of tetracyclines and tetracycline degradation products to environmental relevant bacteria including selected tetracycline resistant bacteria, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, **42**, 263-271.
- Sözer, Z.P.,** 2009. Ardışık kesikli reaktörlerde organik madde giderimi, *Yüksek Lisans Tezi*, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Gebze.
- Stephen, A., Lee, S., Lee L.S.,** 2005. Sorption of Three Tetracyclines by Several Soils: Assessing the Role of pH and Cation Exchange, *Environmental Science and Technology*, **39**, No. 19, 7452-7459.
- Stieber, M., Putschew, A., Jekel, M.,** 2011. Treatment of pharmaceuticals and diagnostic agents using zero-valent iron kinetic studies and assessment of transformation products assay, *Environmental Science and Technology*, **45**, 4944-4950.
- Suna, F., Osseo-Asare, K.A., Chenc, Y., Dempsey, B.A.,** 2011. Reduction of As(V) to As(III) by commercial ZVI or As(0) with acid-treated ZVI, *Journal of Hazardous Materials*, **196**, 311–317.
- Suresh, S.,** 2009. Reductive remediation of Pollutants using metals, *The Open Waste Management Journal*, **2**, 6-16.
- Suzuki, T., Moribe, M., Oyama, Y., Niinae, M.,** 2012. Mechanism of nitrate reduction by zero-valent iron: Equilibrium and kinetics studies, *Chemical Engineering Journal*, **183**, 271–277.
- Şalcıoğlu, Aşlı Ş.,** 2007. Sorption of tetracycline antibiotics on natural and modified zeolite, *Yüksek Lisans Tezi*, Boğaziçi Üniversitesi Çevre Bilimleri Enstitüsü Çevre Bilimleri Anabilim Dalı, İstanbul.
- Ternes T.A.,** 1998. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers, *Water Research*, **32**, No. 11, 3245 – 3260.
- Ternes, T.A., Stuber, J., Herrmann, N., McDowell, D., Ried, A., Kampmann, M., Teiser, B.,** 2003. Ozonation: A tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater? *Water Resources*, **37**, 1976–1982.
- Thiele-Bruhn, S.,** 2003. Pharmaceutical antibiotic compounds in soils-a review, *Journal Plant, Nutrient, Soil Science*, **166**, 145-167.
- Tosco, T., Papini, M.P., Viggi, C.C., Sethi, R.,** 2014. Nanoscale zerovalent iron particles for groundwater remediation: a review, *Journal of Cleaner Production*, **77**, 10-21.

- Tratnyek, P.G and Johnson, R.L.**, 2006. Nanotechnologies for environmental cleanup, *Nano Today*, **1**, No. 2, 44-48.
- Üzüm, Ç.**, 2007. Synthesis and characterization of clay-supported nanoparticles of zerovalent iron and its application for the removal of aqueous Co^{2+} and Cu^{2+} ions, *Yüksek Lisans Tezi*, İzmir Teknoloji Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, İzmir.
- Velimirovic, M., Chen, H., Simons, Q., Bastiaens, L.**, 2012. Reactivity recovery of guar gum coupled mZVI by means of enzymatic breakdown and rinsing, *Journal of Contaminant Hydrology*, **142-143**, 1-10.
- Velimirovic, M., Larsson P-O., Simons, Q., Bastiaens, L.**, 2013. Reactivity screening of microscale zerovalent irons and iron sulfides towards different CAHs under standardized experimental conditions, *Journal of Hazardous Materials*, **252-253**, 204-212.
- Wan, J., Klein, J., Simon, S., Joulain, C., Dictor, M.C., Deluchat, V., Dagot, C.**, 2010. As^{III} oxidation by *Thiomonas arsenivorans* in up-flow fixed-bed reactors coupled to As sequestration onto zero-valent iron-coated sand, *Water Research*, **44**, 5098–5108.
- Wang, K.S., Lin, C.L., Wei, M.C., Liang, H.H., Li, H.C., Chang, C.H., Fang, Y.T., Chang, S.H.**, 2010. Effects of dissolved oxygen on dye removal by zero-valent iron, *Journal of Hazardous Materials*, **182**, 886–895.
- Wang, X., Ning, P., Liu, H., Ma, J.**, 2010. Dechlorination of chloroacetic acids by Pd/Fe nanoparticles: Effect of drying method on metallic activity and the parameter optimization, *Applied Catalysis B: Environmental*, **94**, 55-63.
- Wang, Z., Huang, W., Peng, P., Fennell, D.E.**, 2010. Rapid transformation of 1,2,3,4-TCDD by Pd/Fe catalysts, *Chemosphere*, **78**, 147-151.
- Wollenberger, L., Halling-Sørensen, B., Kusk, K.O.**, 2000. Acute and chronic toxicity of veterinary antibiotics to *Daphnia magna*, *Chemosphere*, **40**, 723–730.
- Xu, J., Hao, Z.W., Xie, C.S., Lv, X.S., Yang, Y.P., Xu, X.H.**, 2012. Promotion effect of Fe^{2+} and Fe_3O_4 on nitrate reduction using zero-valent iron, *Desalination*, **284**, 9–13.
- Yalap, K.S.**, 2008. Effects of water components on the photocatalytic and ozone oxidation of oxytetracycline antibiotic, *Yüksek Lisans Tezi*, Boğaziçi Üniversitesi Çevre Bilimleri Enstitüsü Çevre Bilimleri Anabilim Dalı, İstanbul.
- Yang, G. C. C. and Lee, H. L.**, 2005. Chemical reduction of nitrate by nanosized iron: kinetics and pathways, *Water Research*, **39**, 884-894.
- Yin, W., Wu, J., Li, P., Wang, X., Zhu, N., Wu, P., Yang, B.**, 2012. Experimental study of zero-valent iron induced nitrobenzene reduction in groundwater: The

effects of pH, iron dosage, oxygen and common dissolved anions, *Chemical Engineering Journal*, **184**, 198–204.

Zanetti, M.C. and Fiore, S., 2005. Evaluation of mutual connections between zero-valent iron reactivity and groundwater composition in trichloroethylene degradation, *Annali di Chimica*, **95**, 779-789.

Zhang, W.X., Wang, C.B., Lien, H.L., 1998. Treatment of chlorinated organic contaminants with nanoscale bimetallic particles, *Catalysis Today*, **40**, 387-395.

Zhang, X., Lin, Y., Chen, Z., 2009. 2-4-6-Trinitrotoluene reduction kinetic in aqueous solution using nanoscale zero-valent iron, *Journal of Hazardous Materials*, **165**, 923–927.

Zhang, D., Niu, H., Zhang, X., Meng, Z., Cai, Y., 2011a. Strong adsorption of chlorotetracycline on magnetite nanoparticles, *Journal of Hazardous Materials*, **192**, 1088-1093.

Zhang, L., Song, X., Liu, X., Yang, L., Pan, F., Lv, J., 2011b. Studies on the removal of tetracycline by multi-walled carbon nanotubes, *Chemical Engineering Journal*, **178**, 26-33.

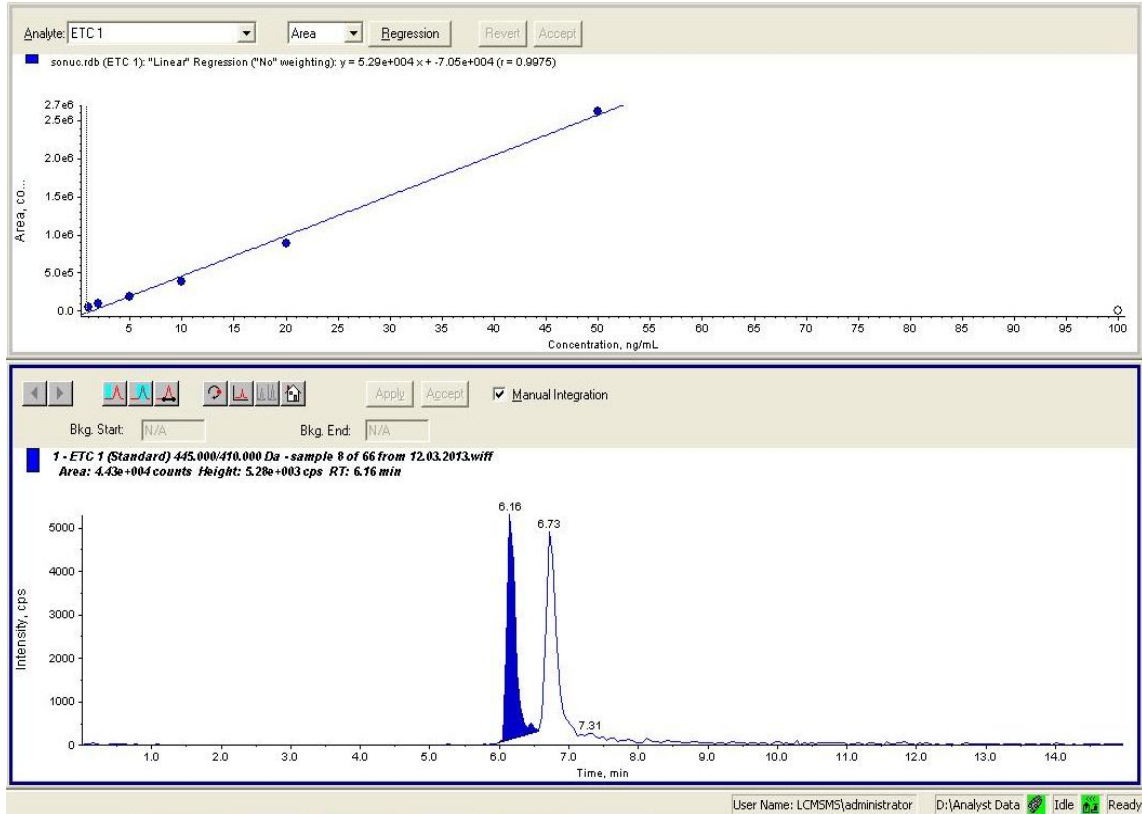
Zhao, Y., Geng, J., Wang, X., Gu, X., Gao, S., 2011. Adsorption of tetracycline onto goethite in the presence of metal cations and humic substances, *Journal of Colloid and Interface Science*, **361**, 247-251.

Zwiener, C., Frimmel, F. H., 2000. Oxidative treatment of pharmaceuticals in water, *Water Research*, **34**, 1881-1885.

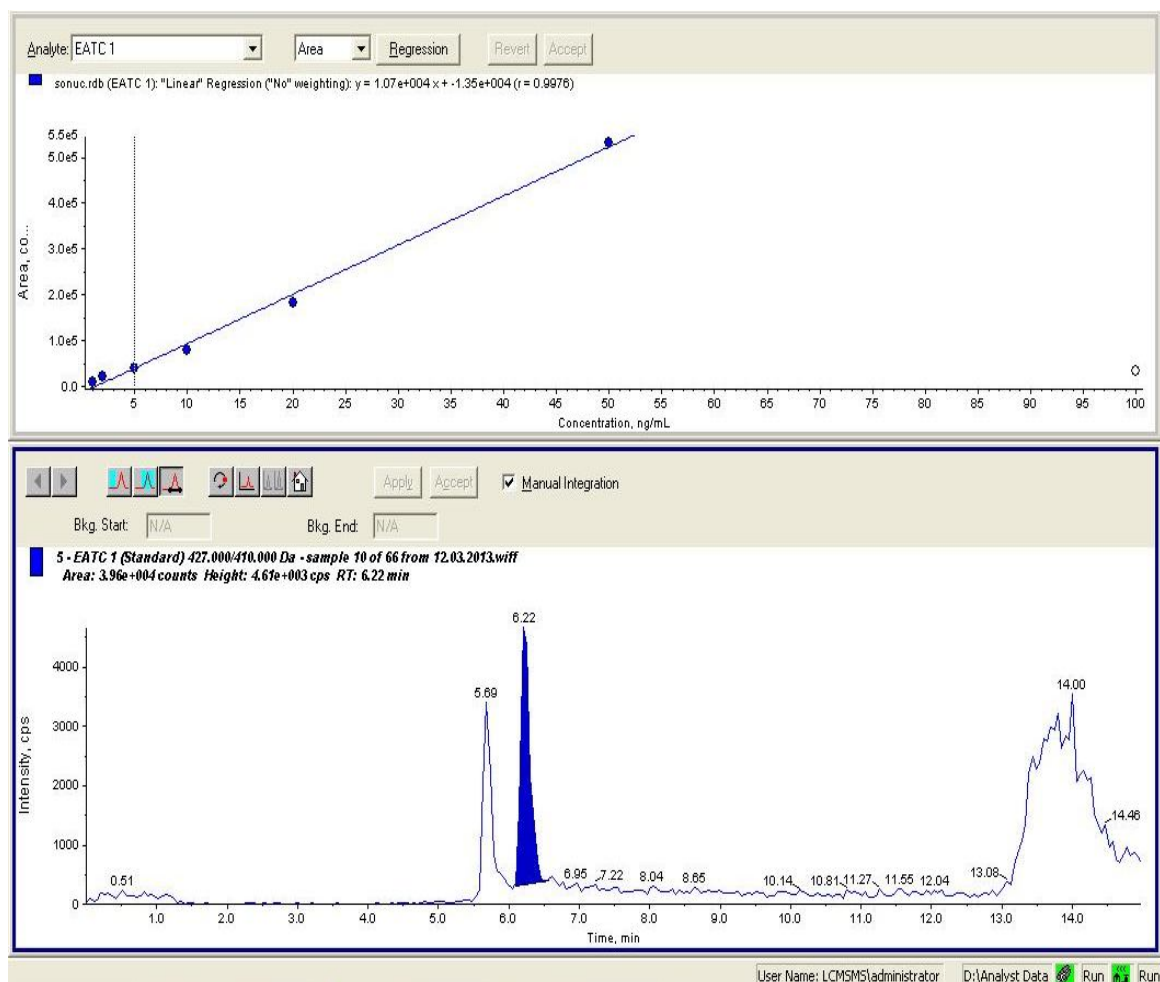
EKLER

Ek Şekil 6.1 Bazı tetrasiklinlerin ara ürünlerinin LS-MS-MS'de belirlenen kromatogramları

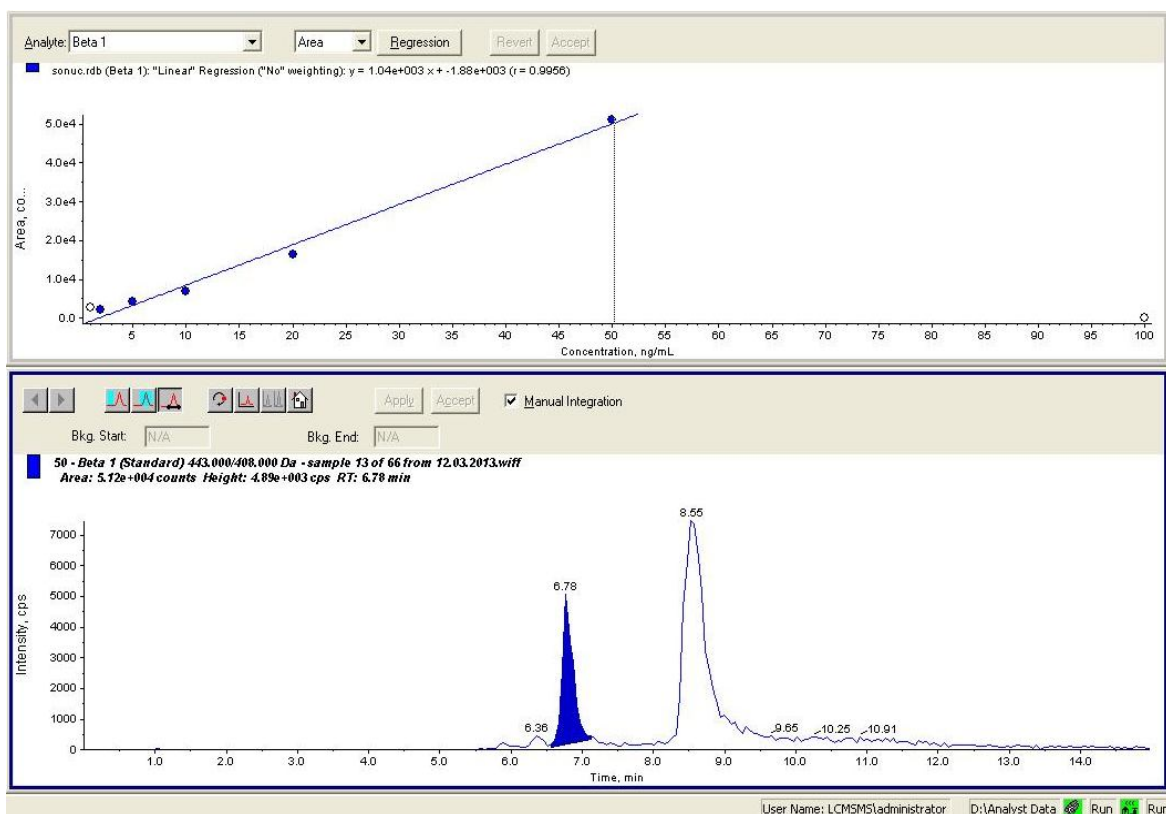
4-epi-tetrasiklin



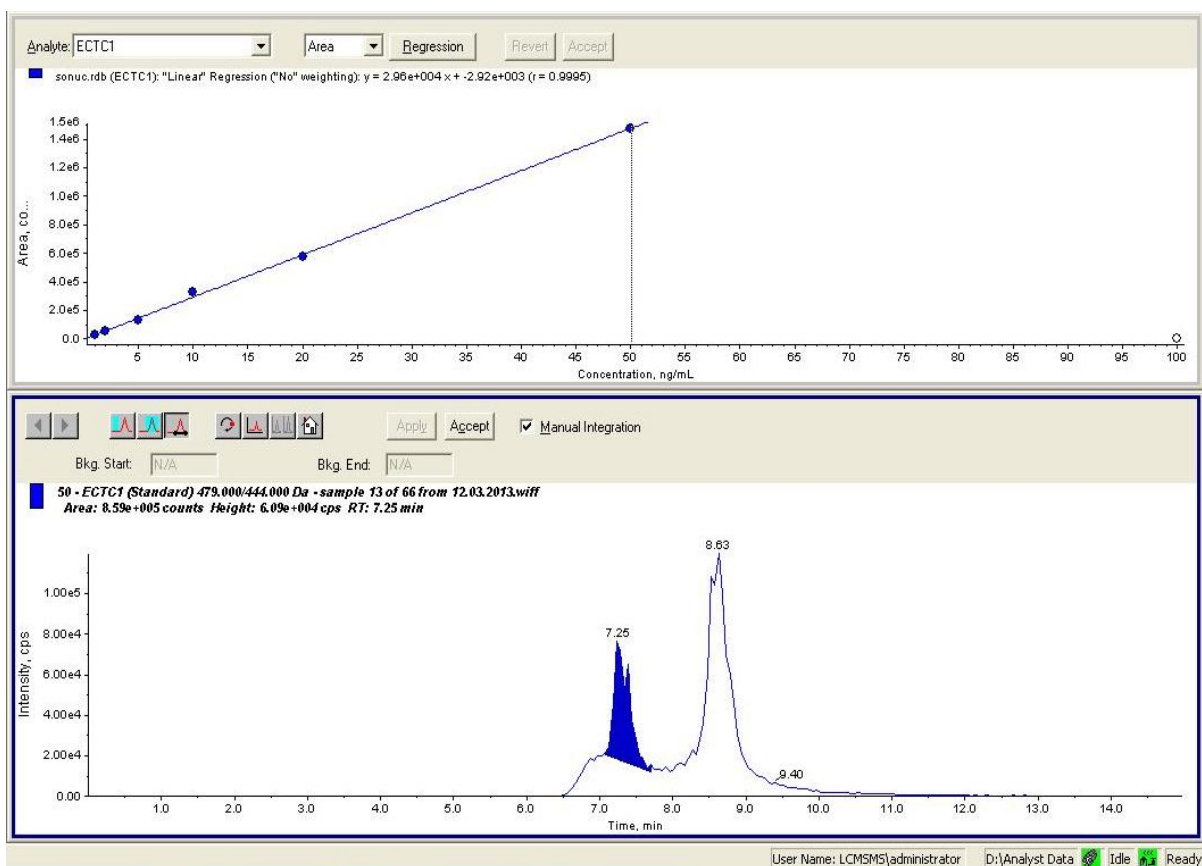
4-epi-anhidrotetrasiklin



β-apo-oksitetrasiklin



4-epi-klortetrasiklin



ÖZGEÇMİŞ

04.11.1988’de Elazığ’da doğan Burçin YILDIZ ilk ve orta öğrenimini bitirdikten sonra lise öğrenimini Elazığ Atatürk Lisesi’nde ve lisans öğrenimini ise Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümünde 2006-2010 dönemlerinde tamamlamıştır. Mezun olduktan sonra 2011 yılında Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Çevre Bilimleri Programı’nda yüksek lisans öğrenimine başlamış olup, öğrenimini 2011- 2014 yılları arasında tamamlamıştır.